

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

серия основана в 1996 г.



Д.М. КУКУЙ
В.А. СКВОРЦОВ
Н.В. АНДРИАНОВ

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В 2 частях

ЧАСТЬ 1. ФОРМОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СМЕСИ

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебника для студентов высших учебных
заведений по специальности «Машины и технология
литейного производства»*

*Рекомендовано
Учебно-методическим центром
«Профессиональный учебник» в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности «Машины и технология
литейного производства»*

Минск
«Новое знание»

Москва
«ИНФРА-М»

2011

УДК 621.74(075.8)

ББК 34.61я73

К89

Рецензенты:

кафедра «Технология и оборудование машиностроительного производства Витебского государственного технологического университета»;

заведующий кафедрой «Машины и технология литейного производства» Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого, кандидат технических наук, доцент *Л.Е. Ровин*

Кукуй, Д.М.

К89 Теория и технология литейного производства : учебник / Д.М. Кукуй, В.А. Скворцов, Н.В. Андрианов. В 2 ч. Ч. 1. Формовочные материалы и смеси. — Минск : Новое знание ; М. : ИНФРА-М, 2011. — 384с. : ил. — (Высшее образование).

ISBN 978-985-475-327-0 (Новое знание)

ISBN 978-5-16-004761-4 (ИНФРА-М, общий)

ISBN 978-5-16-004762-1 (ИНФРА-М, ч. 1)

Рассмотрены сведения о современных материалах для формовочных и стержневых смесей. Описаны теоретические основы и современные технологии приготовления формовочных и стержневых смесей, их составы и свойства. Особое внимание уделено новым технологиям изготовления стержней. Даны подробные сведения о противопопригарных и вспомогательных материалах, а также о технологиях регенерации формовочных песков.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Машины и технология литейного производства», магистрантов и аспирантов. Может быть полезен инженерно-техническим работникам литейного производства.

УДК 621.74(075.8)

ББК 34.61я73

ISBN 978-985-475-327-0 (Новое знание)

ISBN 978-5-16-004761-4 (ИНФРА-М, общий)

ISBN 978-5-16-004762-1 (ИНФРА-М, ч. 1)

© Кукуй Д.М., Скворцов А.В.,
Андрианов Н.В., 2011

© ООО «Новое знание», 2011

Предисловие

В мировом литейном производстве более 80% отливок изготавливают в разовых формах из различных смесей на базе основного наполнителя — кварцевого формовочного песка. Широкое применение технологий формообразования и изготовления разовых стержней обусловлено относительной дешевизной и доступностью исходных компонентов, возможностью обеспечивать технологически необходимые свойства смесей при многократном использовании материалов, изготавливать широкую номенклатуру отливок как в единичном, так и массовом производстве. Перечисленные преимущества разовых форм и стержней позволяют создавать большое разнообразие технологий изготовления отливок как из черных, так и цветных сплавов. Поэтому в большинстве случаев именно материалы и технологии формообразования и изготовления стержней являются основными факторами, определяющими качественные показатели отливок: чистоту поверхности, отсутствие внутренних и внешних дефектов, геометрическую точность и др. Кроме того, в основном формовочные и стержневые материалы формируют экологическую ситуацию как в литейных цехах, так и за их пределами. Все это накладывает большую ответственность на технолога при выборе материалов и технологии изготовления разовых форм и стержней, а также противопригарных покрытий.

С учетом многообразия формовочных и стержневых материалов, а также их значимости при изготовлении конкурентоспособных высококачественных отливок изучение теоретических основ формирования свойств материалов и их взаимодействия с расплавом является основной базой при подготовке инженеров для литейного производства. Именно этим вопросам посвящен данный учебник. В нем в логической последовательности изложены сведения о современных наполнителях и связующих материалах, используемых при приготовлении формовочных и стержневых смесей. Рассмотрены механизмы образования и отверждения органических и минеральных связующих материалов разнообразных типов. Даны подробные сведения о противопригарных и вспомогательных материалах, приведены при-

меры их применения при изготовлении отливок из черных и цветных сплавов. Описаны теоретические основы процессов смешения и приготовления и методы их контроля. Рассмотрены современные технологии приготовления формовочных и стержневых смесей, их составы и свойства. Особое внимание уделено новым технологиям изготовления стержней, отверждаемых как в горячей, так и холодной оснастке. Даны теоретические основы регенерации формовочных песков. Представлены основные технологии регенерации песков и даны рекомендации об областях их применения.

Для целенаправленного изучения изложенного в учебнике материала используются основные положения физической и коллоидной химии, химии полимеров, физики, математики. Кроме того, большинство сведений о фундаментальных основах синтеза формовочных и стержневых смесей, а также противопригарных покрытий базируется на классических трудах таких авторов литейного материаловедения, как П.П. Берг, И.В. Валисовский, Б.Б. Гуляев, С.С. Жуковский, А.М. Лясс.

Материал книги соответствует программе дисциплины «Теория и технология литейного производства» для студентов вузов, обучающихся по специальности I-36 02 01 «Машины и технология литейного производства». Учебник предназначен не только для студентов. Он будет полезен магистрантам и аспирантам, а также инженерно-техническим работникам литейного производства.

Список основных сокращений

АФЛ	—	автоматическая формовочная линия
АФС	—	алюмофосфатная связка
АХФС	—	алюмохромофосфатная связка
БСК	—	бензосульфокислота
БСКМ	—	бензосульфокислота в метаноле
ВГС	—	водорастворимые гидролизные сахара
ВМС	—	высокомолекулярное соединение
ГВС	—	газовоздушная смесь
ДМИА	—	диметилизопропиламин
ДМЭА	—	диметилэтиламин
ЕФС	—	единая формовочная смесь
ЖСС	—	жидкая самотвердеющая смесь
КМЦ	—	карбоксиметилцеллюлоза
КО	—	кубовые остатки
КПД	—	коэффициент полезного действия
ЛСТ	—	лигносульфонат
МДИ	—	метилендифенилдиизоцианат
МСС	—	модифицированное силикатное связующее
НФС	—	наполнительная формовочная смесь
НЧК	—	нейтрализованный черный контакт
ОЖСС	—	органическая жидкая самотвердеющая смесь
ОФС	—	облицовочная формовочная смесь
ПАА	—	полиакриламид
ПАВ	—	поверхностно-активное вещество
ПВБ	—	поливинилбутироль
ПВС	—	поливиниловый спирт
ПГС	—	песчано-глинистая смесь
ПДК	—	предельно-допустимая концентрация
ПК	—	порог коагуляции
ПП	—	противопригарное покрытие
ППП	—	потери при прокаливании
ПСС	—	пластичная самотвердеющая смесь
ПТСК	—	паратолуолсульфокислота
ПФН	—	полифосфат натрия
ПХВСК	—	парахлорбензолсульфокислота

РАС	—	рафинированный алкиларисульфонат
САПР	—	система автоматизированного проектирования
СБ	—	сульфонатная бражка
СВЧ	—	сверхвысокая частота
СДБ	—	сульфитно-дрожжевая бражка
СКТ	—	синтетический каучук термостойкий
СПП	—	самовысыхающее противопопригарное покрытие
ТВЧ	—	токи высокой частоты
ТМА	—	триметиламин
ТЭА	—	триэтиламин
ТЭН	—	термоэлектронагреватель
ФХШ	—	феррохромовый шлак
ХСЛ	—	химически стойкий лак
ХТС	—	холоднотвердеющая смесь
ХТСГ	—	холоднотвердеющая смесь с продувкой газообразным катализатором
ЦПХ	—	цетилпиридиний хлорид
ЭГЭ	—	электрогидравлический эффект
ЭДА	—	этиленгликольдиацетат
ЭДС	—	электродвижущая сила
ЭМА	—	этиленгликольмоноацетат

Введение

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

Из всего объема отливок более 80% изготавливается в так называемых разовых формах, для получения которых ежегодно тратятся огромные количества самых разнообразных формовочных материалов, формирующих в конечном итоге качество отливок. И так было всегда, с первых шагов зарождения одной из древнейших на земле профессий — литейного производства, которое своими корнями уходит в глубокую древность. Изучение древних цивилизаций, существовавших в различных районах земного шара, показало, что литейное дело было известно человеку более 5 тыс. лет назад. Первые отливки изготавливали из бронзы, используя для плавки обычные костры, а литейные формы изготавливали путем выдалбливания в мягких каменных породах (известняк, песчаник и др.) полостей для отливки в них топоров, наконечников стрел, различных украшений. Развитие гончарного дела привело к появлению глиняной формы, что позволило изготавливать достаточно сложные отливки, так как с помощью лепки стало возможным усложнять форму литого изделия и даже украшать его орнаментом. В 3-м тысячелетии до н.э. в Закавказье и долине реки Инд для получения в отливках отверстий и внутренних полостей стали применять стержни, которые также изготавливались из пластичной глины с последующей их прокаткой. Следующим крупным шагом в усовершенствовании литейной формы стало применение восковых моделей, положивших начало современным технологиям изготовления отливок в оболочковых формах.

Изучение жизни и быта древних людей показало, что они были знакомы с литьем бронзы и меди еще во 2-м тысячелетии до н.э. Особого искусства в изготовлении оружия и украшений из бронзы достигли литейщики народов, заселявших в XVI в.

до н.э. территорию Закавказья. Литейщики древнего государства Урарту слыли большими мастерами художественного литья и домашней утвари еще в XI–X вв. до н.э. Большого расцвета достигло литейное ремесло в III–IV вв. до н.э. в Скифском государстве, где особенно широко применялось литье по выплавляемым моделям для получения художественных отливок и украшений. Скифы применяли и постоянные каменные формы для литья наконечников стрел.

Принятие христианства в конце X в. послужило новым толчком в развитии литейного ремесла на Руси. При княжеских дворах, в монастырях появились мастерские, где отливали колокола, кресты, подсвечники и другие предметы церковного обихода. Наряду с этим для защиты феодальных княжеств и монастырей изготавливали оружие (топоры, секиры, ножи, наконечники стрел и копий). С образованием Московского государства получило развитие производство пушек и колоколов. Именно в это время появились шедевры литейного искусства — «Царь-пушка», отлитая А. Чоховым в 1586 г. (масса 40 т, длина 5,34 м, масса ядра 2 т), «Царь-колокол», отлитый отцом и сыном Моториными в 1735 г. (масса 205 т). Процесс изготовления форм для получения этих отливок уже содержал элементы современных технологий, а именно: специальные формовочные и стержневые смеси, выплавляемые модели, формовка по шаблонам с горизонтальной и вертикальной осями вращения и др. Именно это позволило не только получать высокое качество поверхности литых изделий, но и гарантировать требуемое звучание колоколов.

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

В начале XVI в. в Москве отливали чугунные ядра, а при Иване Грозном началось производство чугунных пушек и колоколов. В Петровскую эпоху была создана чугунолитейная про-

мышленность на Урале, в центральных областях России, вблизи Петербурга. В это же время появились первые чугунолитейные мастерские на территории нынешней Беларуси.

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

В историю развития литейного производства XVIII в. вошел не только как качественно новый этап в организации и изготовлении промышленных отливок. Он заложил основы развития крупного статуарного литья, начало которому положил Петр I, уделявший исключительно большое внимание украшению Санкт-Петербурга. Для развития художественного литья он приглашал иноземных мастеров, среди которых были Ф. Шпекле и К.Б. Растрелли. В 1764 г. в Санкт-Петербурге при Академии художеств создается «Литейный дом», где получила образование замечательная плеяда русских мастеров статуарного литья: В. Можалов, И. Баженов, В. Екимов, Н. Бирюков. Василий Екимов был одним из выдающихся мастеров и создал шедевры статуарного литья. Это прежде всего памятник великому русскому полководцу А.В. Суворову, отлитый в 1801 г. по проекту М.И. Козловского, монументальный памятник Минину и Пожарскому по проекту скульптора И.П. Мартоса, установленный в 1818 г. в Москве на Красной площади, статуя Самсона по проекту М.И. Козловского (1801), установленная в Петергофе, и многие другие. Значительное влияние на развитие художественного литья оказал скульптор Э.М. Фальконе — создатель знаменитого «Медного всадника» — конной скульптуры Петра I, над которой он работал в течение 12 лет (1766–1778). Последним талантливейшим скульптором-литейщиком при Литейном доме Академии художеств был П.К. Клодт, создавший множество великолепных скульптур. Среди них памятник Н.М. Карамзину, установленный в Симбирске, скульптурные конные группы на Аничковом

мосту в Санкт-Петербурге, памятник князю Владимиру в Киеве и баснописцу В.А. Крылову в Петербурге и др.

Всемирную известность русские литейщики приобрели в 1900 г., когда на Всемирной выставке в Париже высшую награду получил литой ажурный павильон, изготовленный на Каслинском заводе (Урал). Высота павильона 5 м. Сооружение состоит из 10 тыс. литых деталей, сочетавших мотивы многих национальных искусств. Этот павильон сохранился до сих пор и экспонируется в галерее искусств Екатеринбурга. Уникальными литыми скульптурами и решетками славятся Санкт-Петербург и его окрестности, а также многие города России и Беларуси. Можно привести еще множество подобных примеров, но тем, кто заинтересован в изучении этого вопроса, лучше всего обратиться к весьма интересным литературным источникам [1, 15, 17, 19].

Что касается развития литейного производства на территории Беларуси, то, несмотря на то что еще во II–III вв. здесь производилось кричное железо, по-настоящему литейные технологии получили развитие после Второй мировой войны, когда началось формирование в республике автомобиле- и тракторостроения. Именно в этот период были построены мощные литейные комплексы минских тракторного и автомобильного заводов, Гомсельмаша, Гомельского завода «Центролит» и т.д. Общий объем производства отливок белорусских литейных цехов в 1980 г. превысил 1,2 млн т в год, что вывело республику на одно из первых мест в мире по выпуску отливок на одного жителя. Этот относительный показатель характеризует не только мощность республиканского литейного производства, но и его широкие возможности по изготовлению как литых заготовок, так и самых разнообразных художественных отливок.

В настоящее время производственные мощности более чем 100 литейных участков, цехов и заводов Беларуси находятся на уровне 550 тыс. т отливок в год, в том числе чугунных — около 75%, стальных — около 19%, отливок из цветных сплавов — около 6%. Для того чтобы отливки отечественных производителей были конкурентоспособными не только в СНГ, но и в дальнем зарубежье, необходимо стремиться к повышению их качества и точности. Качество отливок зависит от двух основных параметров — физико-механических свойств сплавов и точно-

сти изготовления формы. Учитывая то, что более 80% отливок изготавливается в разовых песчаных формах с использованием разовых стержней, именно они и материалы, из которых они изготавливаются, определяют многие качественные показатели отливки: чистоту поверхности, отсутствие дефектов, геометрическую точность и др.

Кроме того, именно формовочные и стержневые материалы в основном формируют экологическую ситуацию как в литейных цехах, так и за их пределами, что накладывает большую ответственность за их выбор и использование в составах смесей.

1

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ НАЗНАЧЕНИЕ ЛИТЕЙНОЙ ФОРМЫ И ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В НЕЙ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ

Схема процесса получения отливок в наиболее общем виде представлена на рис. 1.1. Из нее следует, что на качество отливки превалирующее влияние оказывает литейная форма, которая интегрирует все потоки материалов (металлических и неметаллических) и тем самым является объектом концентрации всех физико-химических явлений, формирующих как геометрическую точность, так и свойства будущей отливки. Качество литейной формы, в свою очередь, зависит от параметров компонентов формовочной смеси, их количественного соотношения и технологий смесеприготовления.

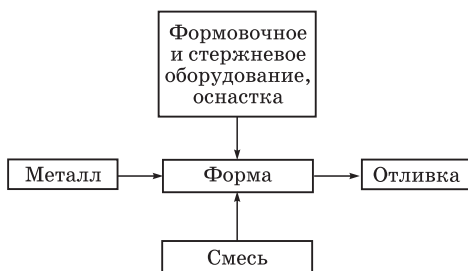


Рис. 1.1. Схема процесса изготовления отливок

Основное назначение литейной формы заключается в обеспечении формирования высококачественной отливки, отвечающей всем требованиям современных стандартов как по качеству поверхности, так и по геометрическим размерам, физико-механическим свойствам и структуре. Для решения этой задачи необходимо гарантировать технологически правильное протекание следующих процессов, связанных с взаимодействием литейной формы и расплава, а затем отливки:

□ взаимодействие формы и расплава. Длительность этого процесса составляет от долей секунды до нескольких секунд;

□ взаимодействие формы и твердой корки, образовавшейся на поверхности кристаллизующейся отливки. Длительность этого процесса колеблется от нескольких секунд до 1...2 мин;

□ взаимодействие формы и затвердевшей, но не остывшей отливки. Длительность этого процесса зависит от габаритных размеров массы отливки, ее формы, вида сплава и может колебаться от минут до часов;

□ взаимодействие формы и отливки в период ее охлаждения, также зависящее от габаритных размеров и массы отливки, ее формы, вида сплава. Длительность этого процесса может достигать нескольких суток.

Очень важным для получения качественной отливки является то, что в течение всего периода ее формирования в литейной форме происходят весьма сложные физико-химические процессы. Но прежде чем более подробно рассмотреть эти процессы с точки зрения требований к формовочным материалам, необходимо остановиться на основных процессах, происходящих с формовочными материалами до соприкосновения с расплавом, т.е. на стадиях смесеприготовления и изготовления форм и стержней.

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

Любая формовочная или стержневая смесь в четырех основных состояниях (при выпуске из смесителя, уплотненная под действием собственной массы, принудительно уплотненная и упрочненная) обладает общими формальными признаками коллоидной системы — многофазностью и дисперсностью. Классический вариант формовочной смеси — трехфазная дисперсная система (рис. 1.2), включающая твердую фазу (наполнитель), жидкую (связующий материал) и газообразную.

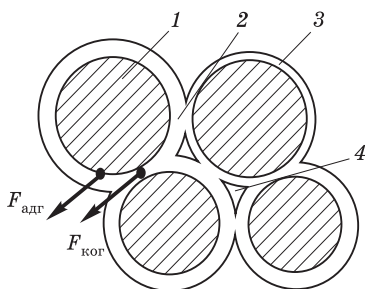


Рис. 1.2. Модель фрагмента формовочной смеси:
 1 — наполнитель (твердая фаза); 2 — стыковая манжета; 3 — пленка связующего материала (жидкая фаза); 4 — поры смеси (газовая фаза);
 $F_{\text{адг}}$, $F_{\text{ког}}$ — силы адгезии и когезии соответственно

Опыт показывает, что важнейшим технологическим свойством смеси является ее прочность, от которой зависит качество отливок, в том числе их размерная точность, образование или предотвращение возникновения многих литейных дефектов. Поскольку литейщики имеют дело с прочностью как при комнатной температуре (в процессах смесеприготовления, формовки, сборки форм), так и при повышенных температурах (в процессах заливки форм, кристаллизации и охлаждении отливок), необходим универсальный подход и анализ формовочных материалов в весьма широком диапазоне температур. При этом надо учитывать, что форма соприкасается с отливкой только формообразующей поверхностью, вследствие чего находится в более благоприятных тепловых условиях по сравнению со стержнями, которые соприкасаются с отливкой всеми своими поверхностями. В связи с этим к стержневым смесям в первую очередь предъявляются повышенные требования как по термостойкости, так и по прочности при высоких температурах. Однако независимо от вида смеси основной целью процесса смесеприготовления является получение такой дисперсной системы, в которой жидкая фаза была бы максимально равномерно распределена по поверхности твердой фазы.

Приготовление формовочной смеси представляет собой процесс образования термодинамически устойчивой скелетной системы коагуляционного типа. При неизменном составе и отсутствии химических взаимодействий она обратима по прочности,

т.е. может многократно разрушаться и восстанавливаться. Следовательно, процесс перемешивания — это непрерывное разрушение и образование коагуляционных контактов, которое сопровождается увеличением площади межфазной поверхности раздела связующее — наполнитель, пропорциональным расходу энергии.

Очевидно, что одним из критериев качества перемешивания может служить количество контактов, образовавшихся в единице объема после уплотнения. Параллельно из отдельных компонентов идет образование связующей композиции (суспензия, эмульсия, коллоидный раствор), из которой формируется оболочка вокруг зерен наполнителя. Образование новых коагуляционных контактов термодинамически намного выгоднее первого, поэтому на качество смеси он влияет в меньшей степени. Сама кинетика образования контактов сильно зависит от вязкости связующей композиции, смачивания на поверхности раздела связующее — наполнитель, расхода энергии E на перемешивание (рис. 1.3).

При использовании маловязких связующих (смолы, жидкое стекло, лигносульфонаты) перемешивание требует небольших затрат энергии и времени, а при использовании вязких (глини-

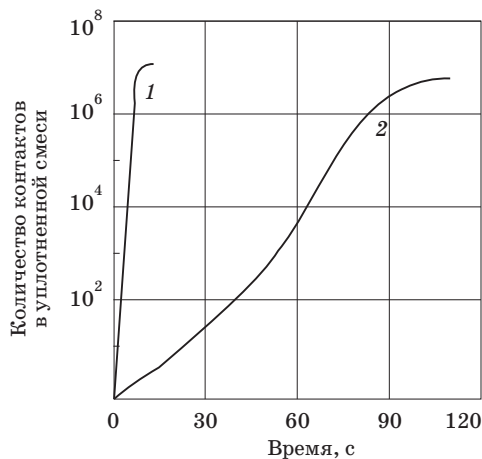


Рис. 1.3. Кинетика образования коагуляционных контактов: 1 — жидкие связующие (скоростной шнековый смеситель; $E = 1,5 \cdot 10^3$ кВт · ч на 1 кг смеси); 2 — глинистая суспензия (катковый смеситель периодического действия; $E = 1,5 \cdot 10^3$ кВт · ч на 1 кг смеси)

стые суспензии) процесс становится высокоэнергоемким и состоит в образовании и «намазывании» глинистой пасты на зерна. Предел прочности коагуляционной структуры после уплотнения обычно не превышает 0,04...0,22 МПа у глинистых связующих и 0,001...0,01 МПа у смесей, не содержащих глин. В последних связующие в исходном состоянии не обладают заметными клеящими свойствами вследствие малых значений адгезионной и когезионной прочности. Смесей с комбинированными связующими, в состав которых входит глина, занимают промежуточное положение.

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

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

Определяющими являются количество и прочность контактов между зёрнами наполнителя и состояние оболочек связующего на их поверхности (см. рис. 1.2). Прочность контактов зависит от размеров и конфигурации стыковой манжеты 2, образованной в зоне контакта соседних зёрен наполнителя, и связанных с этим сил адгезии ($F_{адг}$) и когезии ($F_{ког}$).

Адгезия — это связи, образованные на границе раздела двух и более разнородных фаз (в нашем случае это поверхность зёрна наполнителя и связующий материал). **Когезия** — связи, образующиеся внутри одной фазы (например, в связующем материале и наполнителе). Совершенно естественно, что указанные связи формируют соответственно адгезионную ($\sigma_{адг}$) и когезионную ($\sigma_{ког}$) прочность. В связи с этим прочность любой смеси (σ) в общем виде можно представить следующим образом:

$$\sigma = \sum \sigma_{адг} + \sum \sigma_{ког}^{с.м} + \sum \sigma_{ког},$$

где $\sum \sigma_{адг}$ — суммарная адгезионная прочность контактов связующего и наполнителя; $\sum \sigma_{ког}^{с.м}$ — суммарная когезионная прочность пленки связующего материала; $\sum \sigma_{ког}$ — суммарная когезионная прочность зёрен наполнителя.



Рис. 1.4. Факторы, влияющие на прочность формовочных смесей

Поскольку когезионная прочность наполнителя на порядки превышает когезионную прочность связующего и суммарную адгезионную прочность, этот показатель обычно не рассматривается, а учитываются лишь поверхностные свойства наполнителя, существенно воздействующие на $\sum \sigma_{\text{адг}}$.

Основными факторами, влияющими на адгезионную прочность, являются:

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

Учитывая, что поверхность кварцевого наполнителя всегда «покрыта» гидроксильными группами ($-\text{OH}$) и гидратными оболочками, протекание процесса образования адгезионных связей возможно по схемам, приведенным на рис. 1.5 [10].

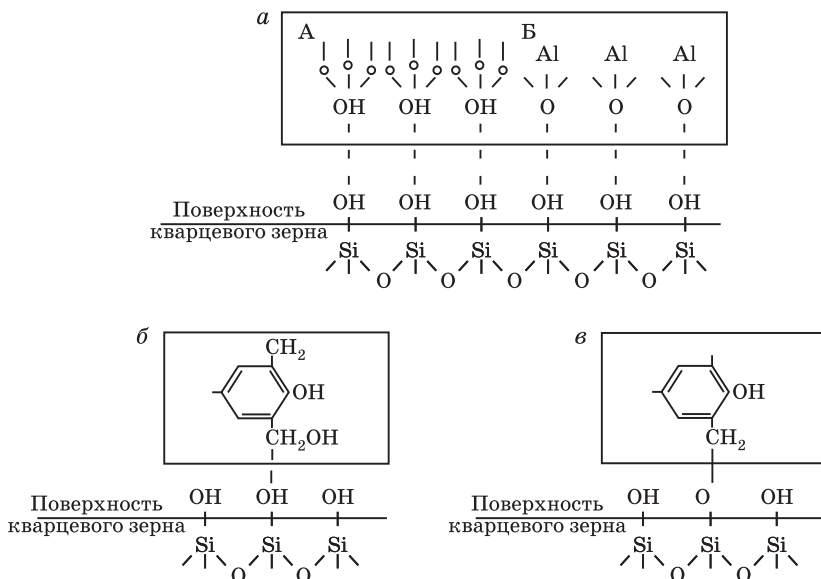


Рис. 1.5. Схемы взаимодействия различных связующих материалов и поверхности кварцевого зерна:

a — глиняный связующий материал (А — кремнекислородные тетраэдры глины; Б — октаэдры с алюминием глины); *б* — синтетический смоляной связующий материал (--- — водородная связь); *в* — синтетический смоляной связующий материал (— — ионная или химическая связь)

Наиболее прочными являются химические связи, образованные по схеме, приведенной на рис. 1.5, *в*. Для их реализации рядом авторов предлагается осуществление так называемого апретирования песка (его предварительной химической активации) с целью придания ему существенно большего химического сродства к связующему материалу. Как это следует из схемы, наряду с наполнителем на процесс формирования адгезионных контактов влияют вид и количество связующего материала, его поверхностные свойства, в первую очередь поверхностное натя-

жение (σ_{12}) и смачиваемость (краевой угол θ). В соответствии с известным уравнением Дюпре адгезия между жидкой и твердой фазами может быть определена из соотношения

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{12} + \sigma_{13} - \sigma_{23}. \quad (1.1)$$

С учетом закона Юнга для условий равновесия спокойно лежащей на твердой поверхности капли

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta,$$

и уравнение (1.1) примет следующий вид:

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{12}(1 + \cos \theta). \quad (1.2)$$

Знак $\cos \theta$ определяют по разности $\sigma_{12} - \sigma_{23}$. Если разность положительна, то $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ и $\cos \theta \leq 1$ (рис. 1.6). Это соответствует условию смачивания поверхности наполнителя жидким связующим. Если разность отрицательна, то смачивание отсутствует, что не обеспечивает эффективность процесса перемешивания компонентов и получение идеальной модели смеси.

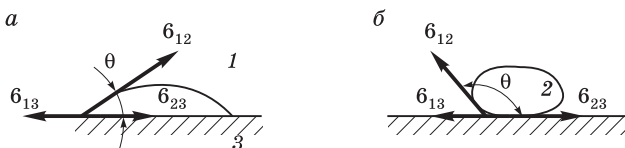


Рис. 1.6. Формы капли связующего на поверхности кварцевого наполнителя:

а — смачиваемые поверхности ($\theta < 90^\circ$); *б* — несмачиваемые поверхности, $\theta > 90^\circ$; 1 — газ (воздух); 2 — жидкость (связующий материал); 3 — твердое тело (поверхность наполнителя)

Согласно формулам (1.1), (1.2) полное смачивание (т.е. когда $\theta = 0^\circ$, а $\cos \theta = 1$) может характеризоваться работой адгезии

$$A_{\text{адг}} = 2\sigma_{12}. \quad (1.3)$$

Это условие соблюдается только в том случае, когда соприкасающиеся фазы однородны, т.е. фактически речь идет о когезионной прочности, а формулу (1.3) можно представить в виде

$$A_{\text{ког}} = 2\sigma_{12}.$$

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

Известно, что для достижения максимальной прочности при минимальном расходе связующего необходима такая оптимальная толщина пленки связующего на зернах наполнителя, чтобы формировалось максимальное количество адгезионных контактов, а в межзерновых пространствах образовывались стыковые манжеты. Для связующих материалов, применяемых в литейном производстве, такая оптимальная толщина пленки находится в пределах 10...30 мкм. На равномерность распределения связующего по зернам наполнителя наряду с поверхностным натяжением и краевым углом смачивания существенное влияние оказывает и вязкость связующего. Чем меньше этот параметр, тем при меньшей толщине пленки образуются стыковые манжеты, что позволяет сокращать расход связующего и обеспечивать максимально возможную прочность смеси. Увеличение толщины пленки связующего, нанесенного на поверхность зерен наполнителя, приводит к возникновению в ней различных напряжений и, как следствие, к снижению адгезионной и когезионной прочности (собственно, прочности смеси).

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

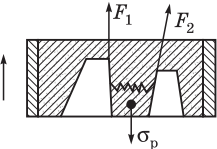
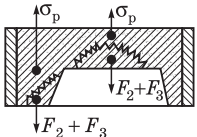
Первым этапом формирования свойств смеси всегда является процесс перемешивания компонентов, в результате чего происходит их равномерное распределение в объеме смеси и формирование на поверхности наполнителя оболочки связующего материала. На этой стадии создается структура, качество которой наряду со свойствами исходных материалов определяют свойст-

ва упрочненной смеси. Более подробно результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния различных параметров на эффективность процесса смесеприготовления изложены в гл. 8.

Очевидным является тот факт, что в разрыхленном состоянии любая формовочная или стержневая смесь сразу после окончания процесса смесеприготовления имеет очень низкую прочность. Однако в процессе уплотнения смеси при изготовлении форм и стержней прочность должна повышаться до такого значения, чтобы обеспечить их качество, транспортировку, сборку без трещин и поломок. Именно на это необходимо ориентироваться при разработке новых смесей или корректировке уже применяемых составов. Для того чтобы квалифицированно представлять, какова же должна быть прочность формы или стержня, необходимо знать, каким нагрузкам они подвергаются в процессе выполнения различных технологических операций (табл. 1.1, 1.2) [10]. В крупносерийном и массовом производстве отливок наиболее опасными при изготовлении форм являются протяжка модели, удары и толчки при кантовке, передаче с позиции на позицию, сборке, динамические нагрузки при разгоне, столкновении собранной формы на конвейер.

Таблица 1.1

Схемы нагружения для форм

Технологическая операция	Схема нагружения	Вид нагружения
Протяжка модели		Растяжение
Разгон или остановка опоки		Растяжение, изгиб

Окончание табл. 1.1

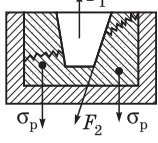
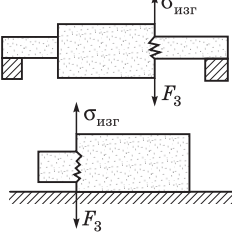
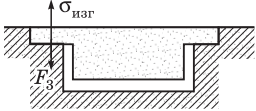
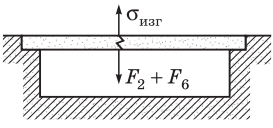
Технологическая операция	Схема нагружения	Вид нагружения
Сборка, кантовка		Растяжение
Протяжка модели с переко- сом		То же
Сборка и транспортировка безопочных форм		Сжатие
Установка стержня		Растяжение
Заливка		То же

Таблица 1.2

Схемы нагружения для стержней

Технологическая операция	Схема нагружения	Вид нагружения
Извлечение из ящика: массовое производство		Растяжение, изгиб

Окончание табл. 1.2

Технологическая операция	Схема нагружения	Вид нагружения
единичное и серийное		Растяжение, сдвиг
Транспортировка стержней		Изгиб
Сборка		То же
Заливка		»

Требования к прочностным свойствам стержней связаны с опасностью их поломки при извлечении из оснастки, транспортировке, сборке и заливке формы расплавом. В отличие от формовочных смесей, подвергаемым в основном сжимающим и растягивающим напряжениям, в стержневых смесях преобладают напряжения изгиба.

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

Таблица 1.3

Прочностные показатели формовочных смесей

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

Столь большая разница в показателях прочности ПГС связана с различиями в физике процессов уплотнения смесей. Так, например, для встряхивающих методов необходимо применять малопрочные ПГС, обладающие минимальной текучестью. В то же время прессовые методы требуют применения высокопрочных смесей, обладающих высокой текучестью. Более подробно различия в механизме уплотнения смесей при использовании того или иного способа уплотнения рассмотрены в гл. 9.

Прочностные показатели стержневых смесей зависят не только от способа изготовления, но и от состава и типа смеси. Так, например, максимальная прочность $\sigma_{сж}$ смеси для CO_2 -процесса после отверждения может достигать 1,2...1,5 МПа. Таков же показатель и для отвержденных стержней из жидких самотвердеющих смесей (ЖСС). В то же время песчано-смоляные холоднотвердеющие смеси (ХТС) могут достигать после отверждения прочности $\sigma_p = 2,5...3,0$ МПа.

Составы формовочных и стержневых смесей и основные закономерности формирования их свойств подробно рассмотрены в гл. 9 и 10.

Наиболее сложные физико-химические процессы в формовочных и стержневых смесях происходят в период заливки сплава в форму, затвердевания и охлаждения отливки. С момента попадания первой порции жидкого металла в форму начинается тепловое взаимодействие отливки и формы, которое сопровождается нагревом формы и массопереносом некоторых составляющих формы или стержня, а также продуктов их тепловой

трансформации. В процессе формирования отливки металл выделяет, а форма и стержень поглощают теплоту: физическую (около 20%), кристаллизации (около 70%) и фазовых превращений (до 5%) [25]. По мере прогрева стенки формы происходят испарение свободной и связанной влаги (при температуре 100...150 °С), выделение кристаллогидратной и конституционной влаги (150...600 °С), деструкция органических и разложение неорганических веществ, полиморфные превращения в кварце и глине, выделение газов при испарении и деструкции связующих, физико-химические процессы взаимодействия расплава и материала формы и стержня, механическое воздействие расплава на поверхностные слои формы и формирование в них напряжений. Протекание всех этих процессов оказывает влияние в первую очередь на качество поверхности отливки.

Принимая соответствующие начальные и граничные условия теплообмена отливки и формы, можно определить тепловые потоки в любой части системы отливка — форма. Исследования показали, что тепловой поток в поверхностном слое формы достигает $8 \cdot 10^6$ ккал/($\text{м}^2 \cdot \text{ч}$). Он определяется главным образом теплофизическими свойствами формовочных материалов, в меньшей степени — толщиной слоя покрытия и не зависит от свойств металла отливки. Следует отметить, что параллельно тепловому происходит и механическое воздействие потока расплава на форму, приводящее к образованию таких дефектов, как засоры, прорезки, обвалы, ужимины, пригар.

При заливке жидкого сплава форма воспринимает ферростатическое давление и гидравлический удар, под влиянием которых возникают отрывающие, срезающие или сжимающие усилия. Значения напряжений среза или отрыва зерна зависят от скоростного напора потока сплава в поверхностных слоях: $\rho v^2/2$, (здесь ρ — плотность сплава, v — скорость потока).

Если $\rho v^2/2 > \sigma_{\text{ср}}^t$ (где $\sigma_{\text{ср}}^t$ — поверхностная прочность формы на срез при высоких температурах), то произойдет отрыв и срыв зерна с поверхности. Чаще всего это происходит при движении сплава в литниковых каналах, где скорости потока максимальны. Аналогичный эффект возможен и в полости формы в тех случаях, когда неправильно сконструирована отливка или литниковая система. Подобное разрушение облицовочных слоев формы может происходить под действием «теплого удара»,

который обусловлен взрывным характером испарения воды, выгорания связующих и добавок смеси и, следовательно, приводит к образованию рыхлой и пористой структуры форм и стержней.

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

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

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

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

Наибольшие проблемы возникают при появлении дефектов, связанных с поверхностным отслоением формы (рис. 1.7), называемых *ужиминами* [22].

При заполнении полости формы расплавом ее верхние и боковые стенки прогреваются за счет теплового излучения и конвекции. В процессе прогрева поверхностные слои нагреваются до высоких температур и теряют влагу. Большая часть паров воды фильтруется в толщу формы, где конденсируется в зоне низких температур. Влажность в ней (W) резко возрастает и значительно превышает начальное значение (W_0). В этой зоне прочность смеси резко падает. Зона повышенной влажности в процессе прогрева перемещается в глубь стенки формы. При этом

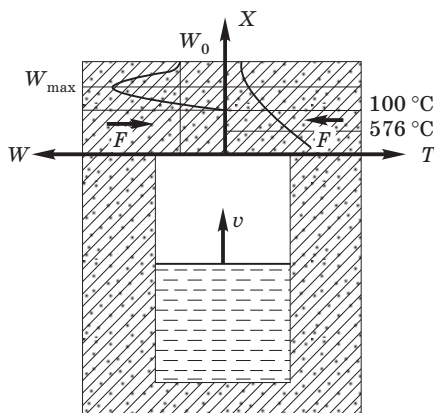


Рис. 1.7. Схема образования ужимин

увеличивается толщина сухого слоя. При прогреве этого слоя происходит его термическое расширение, которое затормаживается более холодными слоями. Поэтому в поверхностном слое возникают сжимающие напряжения. Они особенно велики в слое, прогретом до температур выше $573\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как в нем происходит полиморфное превращение α -кварц \rightarrow β -кварц, сопровождающееся увеличением объема.

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

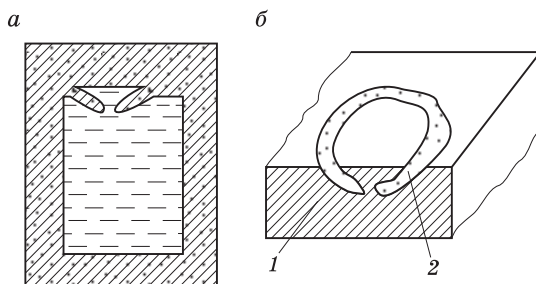


Рис. 1.8. Ужимины:

a — схема образования; b — общий вид:
1 — стенка отливки; 2 — формовочная смесь

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

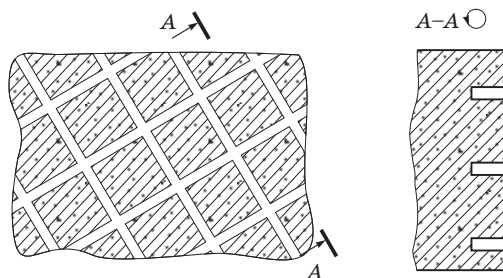


Рис. 1.9. Рифление на поверхности формы

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

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

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

Физико-химические процессы взаимодействия расплава и поверхностных слоев формы приводят к образованию пригара на поверхности отливки. В результате тепловых, механических и физико-химических процессов на границе расплав — форма

на поверхности отливки образуется более или менее прочно связанный с ней пригарный слой, состоящий из прожилок сплава, частиц смеси и продуктов их взаимодействия. Вид брака, связанный с образованием трудноудаляемого пригарного слоя, называется *пригаром*.

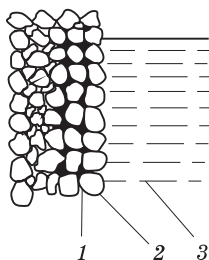


Рис. 1.10. Схема пригарного слоя:

1 — прожилки расплава; 2 — зерна кварца; 3 — жидкий расплав

Схема пригарного слоя на поверхности отливки показана на рис. 1.10. Видно, что пригарный слой состоит из зерен кварца, окруженных прожилками расплава, соединений $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ и др. Механизмы образования пригара различного вида и методы борьбы с этим дефектом отливок более подробно описаны в гл. 5.

2

КЛАССИФИКАЦИЯ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

- 1) основная огнеупорная часть, называемая наполнителем;
- 2) связующие материалы, служащие для придания смесям требуемой прочности;
- 3) вспомогательные материалы (добавки), выполняющие функции отвердителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ), противпригарных и противожиминных материалов, а также компонентов, способных регулировать такие свойства смесей, как пористость, податливость, прилипаемость, текучесть, теплоаккумулирующая способность, выбиваемость и т.д.

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

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

В последующих главах дано подробное описание большого количества формовочных материалов и представлены основные рекомендации по выбору того или иного материала для конкретных технологий изготовления отливок. Более подробная характеристика основных наполнителей формовочных смесей и противпригарных красок дана в гл. 3.

Одним из основных показателей, определяющих области использования наполнителя, является его температура плавления

(огнеупорность). Так, если у кварцевых песков температура плавления находится в пределах 1550...1713 °С (в зависимости от степени чистоты материала), а у оливиновых минералов — 1750...1860 °С, то у цирконовых песков данный показатель превышает 2000 °С. С учетом этого наиболее эффективно использование кварцевых наполнителей в смесях для изготовления малых и средних чугунных отливок, а такие огнеупорные наполнители, как оливиновые и цирконовые пески, — для получения стальных и крупных чугунных отливок. Не менее важным свойством наполнителей с точки зрения протекания процессов кристаллизации отливок являются такие теплофизические характеристики, как теплоемкость, теплопроводность, теплоаккумулирующая способность. Эти и другие свойства наполнителей формовочных и стержневых смесей, а также противопопригарных красок более подробно рассмотрены в гл. 3.

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

Вспомогательные материалы играют весьма существенную роль при формировании свойств смесей, противопопригарных красок и оказывают большое влияние на качество отливок. Учитывая многообразие вспомогательных материалов, их можно классифицировать по областям применения следующим образом:

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

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

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

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

3

НАПОЛНИТЕЛИ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ И ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Классификация наполнителей

3.1. и требования, предъявляемые к ним

Наполнители представляют собой огнеупорную основу формовочных и стержневых смесей, а также противопригарных красок, поэтому они оказывают основное влияние как на качество литейной формы или стержня, так и на саму отливку. Вследствие этого наполнители должны быть прежде всего тугоплавкими, термостойкими, химически инертными, металлофобными (т.е. химически инертными к жидким сплавам).

Поскольку основным свойством наполнителей является их огнеупорность, их можно разделить на три группы (табл. 3.1):

- высокоогнеупорные;
- среднеогнеупорные;
- огнеупорные.

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

Структурная плотность кристаллических решеток является функцией термодинамических условий образования минералов. Вследствие этого минералы, имеющие повышенную структурную плотность, образовались при более высоких температурах и давлениях и во время повторного нагрева способны сохранять свои свойства без изменений. В условиях работы литейной формы такие минералы обладают повышенной огнеупорностью, что видно из табл. 3.1.

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

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

По возрастанию влияния на термическое расширение типы кристаллических структур располагаются в такой последовательности:

- 1) слоистые из замкнутых колец (графит, пирофиллит и др.);
- 2) островные с изолированными группами (кварцевое стекло, циркон и др.);
- 3) координационные с общими гранями (бадделейт), общими ребрами (хромит, рутил, корунд и др.), общими вершинами (кварц);
- 4) координационные, структурные элементы которых расположены линейно во всех направлениях (нитрид титана, галит и т.д.).

Представленные в табл. 3.1 данные по твердости характеризуют не только степень устойчивости минерала, но и его абразивное действие, что немаловажно для организации технологических процессов смесеприготовления и изготовления форм и стержней.

И, наконец, показатель рН позволяет технологу определить, какие компоненты смеси (щелочные или кислые) необходимо применять с тем или иным наполнителем. Так, например, магнезит можно использовать только со щелочными связующими, а дистен-силлиманит — предпочтительно с кислыми. В то же время кварц, имея ярко выраженную нейтральную атмосферу, может успешно применяться как со щелочными, так и с кислыми материалами.

Классификационные характеристики

Огнеупорность наполнителя	Минерал	Температура плавления, °С	Удельная теплоемкость при 100 °С, ккал/(кг·град)	Теплопроводность при 100 °С, ккал/(м·ч·град)
Высокоогнеупорные (температура плавления более 1800 °С)	Магнезит MgO	2800	0,258	37,0
	Циркон $ZrO_2 \cdot SiO_2$	2430...2450	0,190	2,7
	Оливин $MgO \cdot FeO \cdot SiO_2$	1860...1960	0,190	—
	Дистен $Al_2O(SiO_2)$	1860	0,146	7,0
	Силлиманит $AlO(Al, SiO_4)$	1860	0,146	7,0
	Дистен-силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	1840...1880	0,146	7,0
	Графит С	3550	1,980	110
Среднеогнеупорные (температура плавления 1600...1800 °С)	Хромит $FeCr_2O_4$	1780...1800	0,149	7,5
	Шамот $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1690...1800	0,147	7,3
	Кварц SiO_2	1550...1713	0,180	5,5
Огнеупорные (температура плавления 1200...1600 °С)	Тальк $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$	1300...1400	0,149	1,3
	Профилит $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$	1300...1400	0,149	1,3

Таблица 3.1

наполнителей

	Твердость по Моосу, ед.	Структурная плотность, ат/Å ³	Плотность, кг/м ³	pH	Области применения
	5,0...6,0	0,107	3620	9,0...10,0	Формовочные и стержневые смеси для изготовления толстостенных отливок из легированных сталей. Противопригарные краски, облицовочные смеси для стального литья, а также суспензии для оболочек по выплавляемым моделям. Краски, облицовочные смеси для чугунового литья и суспензии для точного титанового литья
	7,0...8,0	0,094	4650...4700	6,5...7,0	
	6,5...7,0	0,095	3200...3500	9,8...10,2	
	4,5...5,0	0,100	3500...3700	5,0...6,0	
	5,0...6,0	0,098	3500...3700	5,0...6,0	
	5,0...6,5	—	3500...3700	5,2...5,9	
	4,0...5,0	0,103	1600...2200	6,5...7,1	
	5,5...7,5	0,098	4100...4300	7,0...10,0	Облицовочные смеси для крупных стальных отливок. Все виды смесей для изготовления отливок из различных сплавов, краски, суспензии для литья по выплавляемым моделям
	6,0...7,0	0,099	2600...3200	7,0...8,5	
	7,0...7,5	0,083	2650	7,0...8,0	
	1,0...1,5	0,083	2700...2800	8,5...8,9	Краски для тонкостенного чугунового литья
	1,0...1,5	0,083	2700...2800	6,0...6,5	

3.2. Высокоогнеупорные наполнители

Как следует из табл. 3.1, для изготовления крупных отливок, особенно из легированных сталей, в индивидуальном и мелкосерийном производстве применяют смеси и противопопригарные покрытия на основе высокоогнеупорных и химически инертных наполнителей.

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

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

Спекшийся металлургический магнезит называют еще «намертво обожженным», так как с водой он реагирует медленно. Получают его после обжига сырья при температуре 1500...1600 °С. При высоких температурах (более 1500 °С) удаляется вся углекислота и материал спекается до полного прекращения усадки с повышением плотности от 3000 до 3620 кг/м³. Спекание магнезита и образование новых кристаллических фаз зависит от температуры и продолжительности обжига. Спекшийся продукт состоит из кристаллов периклаза MgO , магнезиоферрита $MgFeO_4$, монтичеллита $CaMgSiO_4$ и шпинели $MgAl_2O_4$. Основную массу спекшегося продукта составляет периклаз (до 80...85%), представленный зернами изометричных форм, окрашенными обычно

в желтовато-коричневые тона за счет примесей магнезиоферрита в виде твердых растворов. Размер зерен периклаза составляет 0,01...0,10 мм. Поскольку магнезит не вступает в реакцию с оксидами марганца, он является основным материалом для изготовления форм отливок из высокомарганцовистых сталей.

Цирконовые наполнители, в частности *цирконовый песок* $ZrO_2 \cdot SiO_2$, поставляются в литейные цехи в двух видах: *зернистого концентрата* (песка) и *молотого обезжелезенного циркона*. Обезжелезненный циркон получается в результате помола зернистого концентрата на шаровых мельницах с последующей операцией обезжелезения, которую проводят путем обработки его серной кислотой и многократной промывки водой до определенной кислотности.

Цирконовый песок содержит 97...98% циркона, имеет высокие плотность (4650...4700 кг/м³) и температуру плавления (> 2400 °С), превышающую температуру плавления чугуна в 2 раза, а сталь — в 1,7 раза. Он имеет небольшое термическое расширение. Благодаря высокой теплопроводности цирконовый песок можно применять вместо холодильников для создания направленного затвердевания стали. Обладая нейтральной рН, цирконовый песок хорошо совмещается с различными связующими: глиной, жидким стеклом, органическими связующими, синтетическими смолами.

Для приготовления формовочных и стержневых смесей используют молотый обезжелезненный циркон, содержащий не менее 90% $ZrO_2 \cdot SiO_2$ или не менее 60% ZrO_2 и не более 0,1% FeO, или зернистый циркон, содержащий не менее 60% ZrO_3 , 1...6% TiO_2 и незначительное количество примесей. Применяют его при изготовлении крупных стальных отливок. Измельченный циркон используется также в огнеупорных красках и пастах. Форма, изготовленная из цирконовых формовочных смесей, и цирконовые краски не смачиваются жидкой сталью и не вступают с ней в химические реакции (ни с железом, ни с легирующими элементами), а также являются хорошим противопопригарным материалом. В результате отливки получаются совершенно чистыми (без пригара) и имеют более точные размеры. Для облицовки форм и стержней рекомендуется следующий состав: цирконовый песок — 96%, формовочная глина — 2, сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ) — 2...3%.

Учитывая то, что циркон является радиационно опасным элементом, при использовании цирконовых наполнителей следует в обязательном порядке контролировать предельно допустимые концентрации (ПДК) цирконсодержащих пылей в воздухе рабочей зоны, которые не должны превышать 2 мг/м^3 .

Оливин $\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ относится к магнезиальным формовочным материалам. Его огнеупорность находится в пределах $1860\text{...}1960 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность $3200\text{...}3500 \text{ кг/м}^3$, $\text{pH} > 9,8$. Для литейных форм используют оливин, содержащий $46\text{...}50\%$ MgO и $42\text{...}43\%$ SiO_2 .

Применяют оливин для приготовления облицовочных формовочных смесей и противопопригарных покрытий крупного стального литья из высоколегированной стали, в том числе высокомарганцевистой. Оливин не подвержен аллотропическим превращениям, стоек к ошлакованию оксидами железа, однако при изготовлении стальных отливок оливиновый песок не должен смешиваться с кварцевыми песками, поскольку при нагреве они вступают в химическую реакцию, образуя легкоплавкие соединения.

В интервале температур $500\text{...}600 \text{ }^\circ\text{C}$ удаляется кристаллизационная вода из сопутствующих минералов (талька, серпантина и др.) с превращением их в оливин, кордиерит, шпинель, энстатит. При температуре $900\text{...}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит выделение воды и диоксида углерода из примесей карбонатов и лимонита: продукты их разложения оседают на поверхностях и плоскостях скола оливиновых зерен. При температуре около $700 \text{ }^\circ\text{C}$ начинает распадаться фаялит на Fe_2O_3 и SiO_2 с одновременным окислением присутствующего в фаялите Fe_2O до Fe_2O_3 . Цвет песка меняется с серо-зеленого на красно-коричневый. Образовавшийся Fe_2O_3 скапливается на поверхностях скола зерен, а SiO_2 взаимодействует с фарстеритом с образованием энстатита MgSiO_3 . При температуре свыше $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ Fe_2O_3 постепенно восстанавливается в F_3O_4 . Дальнейший нагрев при низком содержании кислорода сопровождается образованием значительного количества низших оксидов железа или даже металлического железа (при температуре $1600 \text{ }^\circ\text{C}$). В течение всего нагрева кодификационные превращения отсутствуют, что обуславливает и существенный недостаток оливиновых формовочных смесей — затрудненную выбиваемость.

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.

Дистен-силлиманитовый концентрат представляет собой природную смесь двух минералов — дистена и силлиманита, имеющих одинаковый химический состав ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). В процессе добычи дистен-силлиманит проходит дробление, сепарацию, обогащение (максимальное удаление примесей) и сушку. При этом содержание основных компонентов должно находиться в следующих пределах: Al_2O_3 — 63,1%, SiO_2 — 36,9%, а содержание примесей не должно превышать: TiO_2 — 1,0%, Fe_2O_3 — 3,0, CaO — 0,2, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — 0,2%. Выпускается материал в виде концентратов двух марок: КДСЗ и КДСЗ-1 Верхнеднепровским горно-металлургическим комбинатом и поставляется литейным цехам в виде порошка с зерновым составом, соответствующим остатку на ситах 02, 016, 01 не менее 90%. Благодаря высокой огнеупорности дистен-силлиманит используют для приготовления формовочных и стержневых смесей, а также противопопригарных покрытий, при получении крупных отливок из высоколегированных сталей, в том числе марганцовистых.

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

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

Графит скрытокристаллический (аморфный) имеет плотность 1600...1960 кг/м³, температуру плавления 3700 °С, рН = 6,7...7,1. Его применяют для покрытия рабочих поверхностей форм и стержней в виде противопопригарных покрытий (должен содержать не более 17% золы). Тонкость помола: остаток на сите 02 — не более 10%. Скрытокристаллический графит Ногинского месторождения, являющийся основным компонентом в составе противопопригарных красок для чугунного литья, представляет собой измельченную горную породу, содержащую до 80% графита. Может использоваться также графит Тас-Казганского месторождения при условии, если он поставляется в виде обогащенного концентрата с содержанием графита не менее 65%.

3.3. Среднеогнеупорные наполнители

Хромит FeCr₂O₄ (*хромистый железняк*) — продукт помола и отсева хромовой руды. Если потери при прокаливании превышают 3%, то руду предварительно обжигают при температуре 900...1000 °С с целью устранения таких вредных примесей, как, например, серпентин 3MgO · 2SiO₂ · 2H₂O и карбонаты кальция и магния (Ca, MgCO₃), которые способствуют образованию в отливках газовых дефектов.

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

Хромит в молотом виде (размер зерен 0,8...1,7 мм) применяют при приготовлении облицовочных формовочных смесей для

крупного стального литья. Отсутствие сродства с оксидами железа и постоянство объема при нагреве обеспечивает получение отливок высокого качества.

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

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

Оксиды железа образуют с хромомагнетитом тугоплавкие и малоподвижные 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 использования хромитового песка.

Основная составляющая **шамотного порошка** (ПШС) — Al_2O_3 . Огнеупорность его 1690 °С. Шамот малоактивен к оксидам железа и марганца. Применяется ПШС для изготовления форм многократного использования и при производстве крупных чугунных и стальных отливок. Высокоглиноземистый шамот используется для изготовления керамических форм при литье по выплавляемым моделям. Химический состав шамотов различный и характеризуется главным образом соотношением SiO_2 и Al_2O_3 . Огнеупорность шамота увеличивается с повышением содержания в нем оксида алюминия. По соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ шамоты разделяются на *кислые* ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 4$), *нормальные* ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2...4$) и *глиноземистые* ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2$). Главным преимуществом шамота по сравнению с кварцевым песком является малое тепловое расширение. При изготовлении форм с более высокой огнеупорностью повышают содержание оксида алюминия. С увеличением содержания Al_2O_3 огнеупорность шамота возрастает до 1800 °С и выше. Применение в формовочных смесях дорогостоящего корунда весьма ограничено. Используется он в противопопригарных покрытиях для предохранения поверхностей форм и стержней от химического взаимодействия с металлом.

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

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

Минералогическую основу формовочного песка составляет кварц SiO_2 . Его свойства представлены в табл. 3.1. По современным воззрениям наиболее часто встречающаяся в природе разновидность кварца — *кремнезем* — представляет собой пространственный неорганический полимер (полисилоксан), состоящий из отрицательно заряженных ионов $(\text{SiO}_4)^{-4}$, сгруппированных в кремнекислородные тетраэдры (SiO_4 -группы), схематически показанные на рис. 3.1.

Кварц обладает сравнительно невысокой структурной плотностью ($\rho = 0,083 \text{ ат}/\text{Å}^3$), что обуславливает образование в его

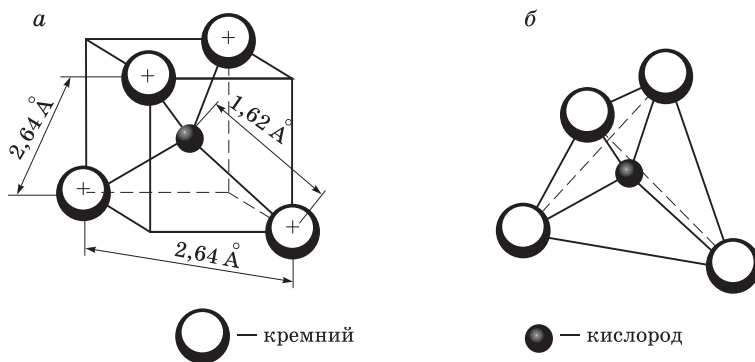


Рис. 3.1. Мономерная SiO_4 -группа (а) и кремнекислородный тетраэдр (б)

структуре пустот и каналов, идущих в нескольких направлениях и достигающих по сечению длины около $1,7...2,3 \text{ \AA}$. В эти каналы и пустоты могут внедряться молекулы воды и других компонентов смеси, а в условиях контакта с расплавом — ионы некоторых металлов, что является одной из причин образования пригара.

Расположение тетраэдров в пространстве может быть весьма разнообразным, что сказывается на физических и химических свойствах диоксида кремния. В настоящее время известно девять его модификаций. Наибольший интерес из них представляют кварц, тридимит и кристобалит. Все три модификации существуют в нескольких формах и различаются взаиморасположением SiO_4 -тетраэдров, соединенных вершинами (рис. 3.2).

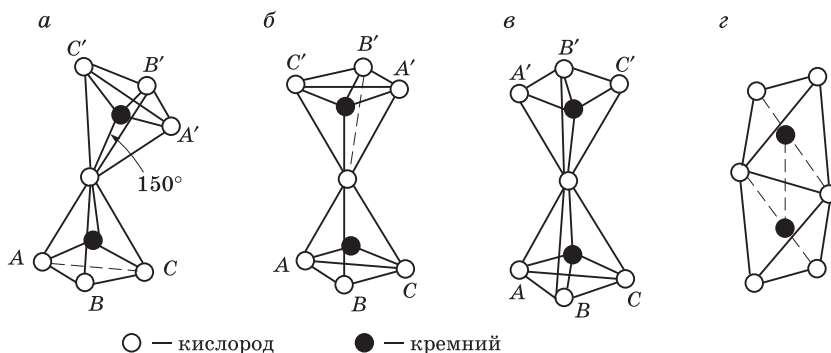


Рис. 3.2. Различные сочленения SiO_4 в модификациях $(\text{SiO}_2)_n$:
 а — α -кварц; б — α -кристобалит; в — α -тридимит; г — волокна модификации кремнезема

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

Таблица 3.2

Объемные изменения диоксида кремния при нагреве

Превращение	Температура, °С	Изменение объема, %	Плотность, кг/м ³
β -кварц	—	—	2650
β -кварц \rightarrow α -кварц	573	+0,82	2530
α -кварц \rightarrow α -тридимит	870	+16,0	2230

Окончание табл. 3.2

Преобразование	Температура, °С	Изменение объема, %	Плотность, кг/м ³
α -тридимит \rightarrow α -кристобалит	1050	+ 15,4	2220
α -кристобалит \rightarrow расплав (кварцевое стекло)	1713	-0,90	—

На термостойкость смеси может повлиять только $\beta \rightarrow \alpha$ -переход кварца при температуре 573 °С, который протекает с большой скоростью. Остальные превращения происходят медленно и не могут оказать заметного влияния на быстротечный процесс термического разрушения формы. Не может также существенно повлиять на свойства формы образование метастабильных форм кремнезема. Так, в смесях после многократных заливок накапливается лишь небольшое количество тридимита. Но вместе с тем изменения плотности и объема сопровождаются возникновением напряжений и трещин в зернах и, как следствие этого, размельчением зерновой структуры кварца.

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

□ полевые шпаты — калиевые ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), называемые ортоклазами, и натрово-известковые: альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Твердость полевых шпатов 6,0...6,5; плотность ортоклаза 2540 кг/м³, альбита 2610, анорита 2760 кг/м³; температура плавления — соответственно 1170; 1100...1250 и 1500...1550 °С, что существенно ниже, чем у кварца;

□ слюды, которые присутствуют в песках в виде блестящих темных или серебристых чешуек, — мусковит — белая калийная слюда ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) и биотит — черная железомagneзиальная слюда ($K_2O \cdot 6(Mg, Fe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$). Твердость слюд по шкале Мооса составляет 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.

Оксиды железа содержат гематит Fe_2O_3 (плотность 5000...6300 кг/м³, температура плавления 1560 °С), магнитный железняк $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (плотность 4900...5200 кг/м³, температура плавления 1540 °С), ильменит $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (плотность 4720 кг/м³). Пески могут содержать также гидраты оксидов железа, например лимонит. В зависимости от содержания воды различают несколько разновидностей гидратов оксидов железа, которые неустойчивы и при нагреве теряют воду, ухудшая свойства песка и способствуя образованию различных легкоплавких силикатных сплавов, вызывающих появление пригара на отливках. Желтая или буроватая окраска песков свидетельствует обычно о наличии на поверхности зерен тонких пленок гидроксидов железа, существенно снижающих качество песка.

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

Таблица 3.3

Характеристика карбонатов, содержащихся в песках

Минерал	Химическая формула	Твердость по шкале Мооса	Плотность, кг/м ³	Температура диссоциации, °С
Кальцит (известковый шпат)	CaCO_3	3,0...3,5	2600...2800	885
Магнезит	MgCO_3	4,0...4,5	2900...3100	525
Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	3,5...4,0	1800...2900	900...950
Сидерит	FeCO_3	3,5...4,5	3700...3900	500...600

Таким образом, все примеси, имеющиеся в песках, являются вредными и способствуют образованию того или иного вида брака отливок. Например, взаимодействие оксидов щелочных металлов, содержащихся в слюдах и полевых шпатах, приводит к образованию таких легкоплавких эвтектик, как $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ (температура плавления 770 °С), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (температура плавления 874 °С), которые способствуют появлению на поверхно-

сти отливки химического термического пригара. В связи с этим для изготовления форм и стержней необходимо использовать кварцевые пески с минимальным содержанием примесей.

Зерновой состав песка определяет гранулометрию как самого наполнителя, так и смесей в целом. При этом совокупность зерен песка, размеры которых превышают 0,02 мм, называют *песчаной основой*. Вне зависимости от химического и минералогического состава все частицы песка, имеющие размер менее 0,002 мм, называют *глинистой составляющей*. Содержание глинистой составляющей в формовочном песке определяется стандартным методом в соответствии с ГОСТ 29234.1–91.

Зерновой состав определяют просеиванием через набор сит. Этот способ называется *ситовым анализом*. Его применяют для разделения песка на фракции по размерам зерен. Основной фракцией песка считается наибольшая сумма остатков на трех смежных ситах. Перед определением зернового состава предварительно отделяют от песка глинистую составляющую. Осуществляют этот процесс отмучиванием, которое происходит следующим образом. Навеску песка или смеси (50 г) высушивают при температуре 105...110 °С, высыпают в литровую стеклянную банку и заливают дистиллированной водой (475 см³) и 1%-м раствором едкого натра NaOH (25 см³). Банку устанавливают в специальный прибор для взбалтывания, на котором она вращается в течение часа со скоростью 60 об/мин. Затем в банку доливают столько воды, чтобы ее уровень находился на высоте 150 мм от дна, и дают взвеси песка в воде отстояться в течение 10 мин. Зерна кварца оседают на дно, а глинистая составляющая вместе с водой удаляется из банки с помощью сифона. Нижний конец сифона должен находиться на расстоянии 25 мм от дна банки и 125 мм от поверхности 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 температуре 105...110 °С и взвешивают. Потеря массы в процентах от первоначальной (50 г) выражает содержание глинистой составляющей.

По форме зерен пески условно разделяются на *округлые*, *полуокруглые* и *остроугольные*. Степень округлости зерен зависит от минералогического состава песка, характера происхождения и величины зерен (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Содержание зерен песка различной формы, %

Диаметр зерен, мм	Форма зерен песка		
	округлая	полукруглая	остроугольная
0,01...0,05	0	9	91
0,05...0,10	6	26	68
0,10...0,25	18	36	46
0,25...0,50	26	37	37
0,50...1,00	30	38	32
1,00...2,00	14	45	41

Средний диаметр зерен песка и коэффициент однородности рассчитывают по данным, полученным в результате определения гранулометрического состава, которое основано на выявлении количественного распределения частиц по крупности рассева на ситах стандартного набора: 2,5; 1,6; 1,0; 0,63; 0,4; 0,315; 0,2; 0,16; 0,1; 0,063 и 0,05 мм; тазик. После определения глинистой составляющей навеску песка помещают на верхнее сито (2,5 мм) и производят рассев в течение 15 мин. После этого остатки песка, образовавшиеся на каждом сите, взвешивают и вычисляют их процентное содержание по отношению к первоначальной массе навески:

$$x = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 [\%],$$

где m_1 , m_2 — масса соответственно исходной навески и остатка песка на сите, кг.

Для определения среднего размера зерна и коэффициента однородности строят интегральную кривую распределения частиц по размерам, для чего по оси абсцисс откладывают в логарифмическом масштабе размер ячеек сита в свету, а по оси ординат — в линейном масштабе количество частиц меньше данного размера (в процентах). Средний диаметр зерна (D_{cp}) соответствует размеру сторон ячеек сетки, через которые проходит не менее 50% песчаной основы.

Для определения коэффициента однородности (О) по интегральной кривой необходимо найти процентное содержание частиц менее $4/3$ и $2/3 D_{\text{ср}}$. Коэффициент однородности вычисляется по интегральной кривой как разность между этими величинами, выраженная в процентном содержании песчаных зерен.

Поверхность зерен песка может быть шероховатой, а также быть полностью или частично покрыта оболочкой из другого вещества, чаще всего глины.

Влажность определяет количество воды в формовочных песках, которая по степени связанности с зернами песка разделяется на два вида: не входящую в состав минералов и входящую в них.

Концентрация водородных ионов рН песка влияет на взаимодействие формовочных и стержневых смесей как в период смешивания, так и во время отверждения. Чистые кварцевые пески имеют показатель рН, близкий к 7, т.е. нейтральный. В зависимости от вида и количества примесей рН может быть выше 7 (щелочная среда) либо ниже (кислая среда). Оба варианта нежелательны в случае применения песка в составах химически твердеющих смесей, так как смещение рН от нейтральной среды оказывает отрицательное влияние на процесс формирования прочности этих смесей.

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

Таблица 3.5

Пористость зерен песка различной формы, %

Диаметр зерен, мм	Форма зерен	
	округлая	остроугольная
0,150	38,4	47,7
0,100	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.

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

Теплоаккумулирующая способность кварцевого песка составляет 1260 Вт·с^{1/2}/(м²·°С), для хромитового — 2240 Вт·с^{1/2}/(м²·°С). Однако состав конкретной смеси и условия изготовления формы (степень уплотнения, размер зерен песка и т.д.) могут оказать на теплоаккумулирующую способность более сильное влияние, чем природа песков.

Согласно ГОСТ 2130–91 формовочные пески на основе кварца 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% глинистой составляющей. Группы кварцевых песков в зависимости от количества глинистой составляющей, диоксида кремния, коэффициента однородности и среднего размера зерна представлены в табл. 3.6–3.9.

Таблица 3.6

Классификация по содержанию глинистой составляющей

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

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

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

Таблица 3.7

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

Таблица 3.8

Классификация по коэффициенту однородности

Группа	Коэффициент однородности, %
О ₁	Свыше 80,0
О ₂	От 70,0 до 80,0
О ₃	От 60,0 до 70,0
О ₄	От 50,0 до 60,0
О ₅	До 50,0

Таблица 3.9
**Классификация
по среднему размеру зерна**

Группа	Средний размер зерна, мм
01	До 0,14
016	От 0,14 до 0,18
02	От 0,19 до 0,23
025	От 0,24 до 0,28
03	Свыше 0,28

Таблица 3.10
**Классификация
по содержанию глины**

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

Таблица 3.11
**Классификация
по содержанию кварца**

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

Таблица 3.12
**Классификация по пределу
прочности при сжатии**

Группа	Предел прочности при сжатии во влажном состоянии, МПа
Ж ₁	Свыше 0,08
Ж ₂	От 0,05 до 0,08
Ж ₃	До 0,05

Обозначение марок кварцевых и тощих песков состоит из обозначений групп по массовой доле глинистой составляющей, массовой доле диоксида кремния, коэффициенту однородности и среднему размеру зерна, например: 2Ж₁О₃02 — кварцевый формовочный песок с массовой долей глинистой составляющей от 0,2 до 0,5%, массовой долей диоксида кремния не менее 99%, коэффициентом однородности от 60 до 70% и средним размером зерна от 0,19 до 0,23 мм.

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

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

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

Таблица 3.13

**Требования
по содержанию влаги**

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

Таблица 14

**Требования
по показателю рН**

Группа	рН
Кислые	До 6,2
Нейтральные	От 6,2 до 7,0
Щелочные	Свыше 7,0

Таблица 3.15

Требования по содержанию вредных примесей

Группа	Массовая доля вредных примесей, %, не более	
	Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (Na ₂ O, K ₂ O, CaO, MgO)	Оксиды железа
Очень низкое	0,4	0,2
Низкое	0,8	0,4
Среднее	1,2	0,6
Высокое	1,6	0,8
Очень высокое	2,0	1,0

Таблица 3.16

**Требования по коэффициенту
угловатости**

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

Таблица 3.17

**Требования по удельной
поверхности**

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

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

Таблица 3.18

**Требования
по газопроницаемости**

Группа	Газопроницаемость, ед., не менее
Очень высокая	550
Высокая	350
Средняя	200
Низкая	100
Очень низкая	30

Таблица 3.19

**Требования по потерям
при прокаливании**

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

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

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.

Транспортируются формовочные пески 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 — ГОСТ 2138–91.

В табл. 3.20 дана характеристика кварцевых песков, наиболее часто используемых в литейных цехах предприятий Беларуси. Более расширенные сведения о песках различных месторождений СНГ представлены в работах [4, 24].

Таблица 3.20

Характеристика формовочных песков

Предприятие	Содержание, %					Газопроницаемость, ед.	Огнеупорность, °С
	глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O	Потери при прокаливании (ППП)		
Гомельский горно-обогатительный комбинат	0,4...0,7	98,5...98,7	0,10...0,20	0,30...0,40	0,10...0,20	250...300	1750
	0,4...0,8	98,0...98,4	0,20...0,40	0,40...0,70	0,10...0,20	230...250	1730
	0,4...0,8	98,0...98,6	0,20...0,40	0,30...0,70	0,10...0,20	180...220	1730
	0,4...1,0	98,5...99,0	0,10...0,20	0,30...0,40	0,10...0,20	125...150	1730
	0,4...1,0	98,0...98,5	0,10...0,40	0,30...0,70	0,10...0,20	100...130	1730
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
Гусаровский горно-обогатительный комбинат	0,8...2,0	97,7...98,7	0,18...0,26	0,42...0,60	0,10...0,34	610...900	1710
	0,7...1,6	97,0...98,5	0,18...0,32	0,38...0,70	0,10...0,40	610...810	1710
	2,1...4,0	97,1...97,8	0,26...0,30	0,66...0,74	0,35...0,40	550...800	1500

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 в составах стержневых смесей с применением связующих на основе смол горячего и холодного отверждения, а обогащенные пески — для формовочных смесей, применяемых на автоматических формовочных линиях при производстве сложных стальных и чугунных отливок.

С учетом содержания вредных примесей, понижающих огнеупорность и противопригарную способность смесей, рекомендуется применять пески следующих групп: для крупных стальных отливок — K_1 , для средних и мелких стальных, а также крупных и средних чугунных — K_2 , для средних и мелких чугунных, а также для отливок из цветных сплавов — K_3 , для мелких несложных чугунных и всех отливок из цветных сплавов — K_4 , K_5 .

Тощие и жирные глинистые пески применяют для изготовления песчано-глинистых формовочных смесей при производстве неотчетственных чугунных отливок. Для изготовления стальных отливок глинистые пески использовать нельзя, так как в них содержится большое количество легкоплавких примесей, приводящих к образованию газовых дефектов, а также пригара на поверхности отливки.

С учетом зерновой структуры песок группы 03 используется для изготовления чугунных и стальных отливок массой свыше 1000 кг, песок группы 02 — мелких и средних чугунных и стальных отливок, песок группы 016 — тонкостенных отливок.

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

(Германия) поставляют пески с содержанием SiO_2 не менее 99,5%, Fe_2O_3 — не более 0,05%.

Наряду с кварцевыми песками в литейных цехах широко применяется молотый кварц — маршалит, который, как правило, получают путем помола кварцевого песка в шаровых мельницах в течение 7...9 ч. Предусмотрены две марки пылевидного кварца: А и Б (табл. 3.21), для которых установлено пониженное содержание примесей. Регламентированы верхние пределы содержания FeO , Al , Ca и ППП. Примеси карбонатов недопустимы.

Таблица 3.21

Требования к пылевидному кварцу

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

Наиболее разведанным и изученным месторождением естественного пылевидного кварца является Болотовское (Урал). Основной показатель качества пылевидного кварца — содержание диоксида кремния SiO_2 , которое в природном пылевидном кварце разных месторождений колеблется от 87 до 93%. В Болотовском месторождении содержание SiO_2 в пылевидном кварце составляет 96...97%. Установлено, что снижение содержания кремнезема сопровождается соответствующим увеличением содержания глинозема, т.е. глинистой составляющей. Важным показателем качества Болотовского пылевидного кварца являются потери при прокаливании. В большинстве образцов этот показатель находится в пределах 0,4...0,7%. При таких потерях применение пылевидного кварца не влечет за собой появление брака при изготовлении отливок. При потерях, превышающих 0,7%, пылевидный кварц имеет повышенное содержание карбонатов или водных алюмосиликатов (глины, полевого шпата или слюды),

что является недопустимым, так как возможен брак отливок по пригару или газовым раковинам. С понижением содержания SiO_2 резко снижается огнеупорность кварцевых материалов и увеличивается брак отливок по пригару.

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

3.4. Огнеупорные наполнители

В соответствии с классификацией, приведенной в табл. 3.1, к **огнеупорным наполнителям** относятся минералы с температурой плавления 1200...1600 °С, используемые в составах противопопригарных покрытий при изготовлении тонкостенных чугунных отливок и разнообразных отливок из цветных сплавов. Эту группу материалов представляют так называемые *слюдopodobные силикаты* — тальк и пиррофиллит.

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

Характерной особенностью слюдopodobных минералов является присутствие гидроксильной группы ОН, нередко вместе с фтором. Из катионов, которые вместе с гидроксильными группами связаны непосредственно со слоями кремнекислородных тетраэдров, кроме Mg^{2+} и Al^{3+} распространены замещающие их ионы Fe^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} , реже Cr^{3+} , V^{3+} . В минералах, в структуре которых тетраэдры SiO_4 частично замещены на AlO_4 , име-

ются дополнительные крупные катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , а также молекулы воды. Все они в виде связующих элементов располагаются между слоистыми пакетами, составленными кремнекислородными слоями и ионами.

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

Цвет талька — бледно-зеленый или белый с желтоватым, буроватым, зеленоватым оттенком. Тонкие листочки прозрачны или просвечивают. Блеск стеклянный с перламутровым отливом. Твердость по шкале Мооса — около единицы. На ощупь тальк жирный. Плотность его 2700...2800 кг/м³. Он плохой проводник теплоты и электричества. Температура плавления 1300...1400 °С. При сильном прокаливании тальк приобретает значительную твердость (около 6 ед.).

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

Основная составляющая плавленного талька — клиноэнстатит. При нагреве до температуры 1400 °С клиноэнстатит переходит в устойчивую высокотемпературную фазу — протоэнстатит.

Соотношение минеральных фаз в плавленном тальке такое: клиноэнстатит и протоэнстатит — 52%, стекло — 40, форстерит — 6, магнетит — 2%.

Пиррофиллит $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2$ или $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ имеет следующий химический состав: Al_2O_3 — 28,3%, SiO_2 — 66,7, H_2O — 5%. Примеси — MgO (до 9%), FeO (до 5%), а также следы Fe_2O_3 , CaO и оксида титана. Распространен в виде пластинчато-лучистых агрегатов или скрыточешуйчатых масс.

Цвет пиррофиллита белый с желтоватым оттенком или бледно-зеленый, блеск стеклянный с перламутровым отливом. Твердость — около единицы. Он жирный на ощупь, тонкие листочки гибки, но не упруги. Плотность 2700...2900 кг/м³.

В процессе нагрева и дегидратации из пиррофиллита удаляются летучие примеси, химически связанная и адсорбированная вода, диоксид углерода, органические примеси. При температуре 665 °С наблюдается эндотермический эффект, вызванный выделением из пиррофиллита конституционной воды, в результате чего силы связи между слоями уменьшаются и он легко послойно расщепляется, что сопровождается уменьшением массы и прочности. Эндотермический эффект (570 °С) вызван выделением конституционной воды с образованием нестабильной фазы метакаолинита, а экзотермический (900 °С) — разложением метакаолинита на муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и кремнезем.

Пиррофиллит может быть стабилизирован путем тепловой обработки до получения муллита. Механическая прочность пиррофиллита, прокаленного при температуре 1100 °С и выше, в несколько раз превышает прочность исходного продукта.

4

СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Классификация связующих материалов и требования, предъявляемые к ним

4.1.

Связующий материал служит для создания адгезионных контактов между зернами наполнителя и придания смеси требуемой прочности как при комнатной, так и при повышенной температуре. Как отмечалось в гл. 1, прочностные характеристики формовочной или стержневой смеси достигаются вследствие наличия у связующих как собственной прочности (когезионной), так и адгезии к наполнителю.

Учитывая основное предназначение связующих материалов, к ним необходимо предъявлять указанные ниже требования. Они должны:

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

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

- иметь минимальную адгезию к материалам модельной и стержневой оснастки, чтобы не допускать прилипания смеси к поверхности оснастки;

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

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

- обеспечивать получение качественной, с высокой геометрической точностью поверхности отливок без пригара, ужимин, газовых раковин и других дефектов;
- гарантировать максимальное разупрочнение смеси после затвердевания отливки для обеспечения податливости форм и стержней и легкой выбиваемости их из отливок;
- обеспечивать возможность эффективной регенерации смеси с целью многократного использования наполнителя;
- обладать минимальной газотворной способностью для недопущения возможности образования в отливке газовых дефектов, а также обеспечения хороших экологических показателей как в самом литейном цехе, так и за его пределами;
- обеспечивать хорошие экономические показатели, обладая низкой стоимостью при высоких прочих показателях.

В настоящее время известно большое количество связующих материалов, отличающихся друг от друга как природой происхождения, так и свойствами. Совершенно естественно, что для наиболее эффективной ориентации в этом «мире» материалов необходима стройная система их классификационных признаков, которые позволили бы выбрать оптимальные варианты связующих композиций для тех или иных технологий изготовления форм и стержней. Наиболее современный подход к выбору таких классификационных признаков осуществлен в работах [20, 23], к основным из которых относятся указанные ниже.

И с х о д н а я х и м и ч е с к а я п р и р о д а: органические и неорганические, в том числе водорастворимые и водонерастворимые.

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

Отмеченные особенности поведения органических и неорганических связующих при нагреве обуславливают некоторые различия в их технологических свойствах. Неорганические связующие более термостойки, менее газотворны и более благоприятны с точки зрения экологической безопасности. Однако они не способны формировать в смесях сухую прочность, сравнимую с этим показателем, придаваемым смесям органическими связующими. Кроме того, большинство неорганических связующих приводит к затруднению выбиваемости стержней из отливок, что повышает трудоемкость изготовления последних.

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 массовой части на 100 массовых частей огнеупорного наполнителя, что в 3–4 раза ниже, чем для неорганических связующих. При этом достигается легкая выбивка смесей из отливок, их облегченная регенерация и во многом нивелируются недостатки, связанные с повышенной газотворностью, ухудшенными санитарно-гигиеническими условиями труда и т.п. За рубежом объем применения органических связующих композиций существенно выше, чем неорганических, несмотря на относительную дешевизну последних.

Химические и физико-химические процессы отверждения:

- поликонденсация (кислотоотверждаемые синтетические смолы);
- полимеризация, в том числе:
 - образование неорганических полимеров (полисиликатов, полифосфатов и др.);
 - одноступенчатая полимеризация некоторых органических связующих (олифы и т.п.) под действием тепловой сушки;
 - ступенчатая полимеризация (например, образование полиуретанов фенолоизоцианатных или алкидно-изоцианатных связующих);
- радикальная полимеризация (отверждение полиэфиров под действием SO_2);
- окислительно-восстановительные реакции с образованием кислых солей (например, железо-, алюмо-, магнийфосфатные системы связующих);

□ гидратация (отверждение цементных связующих, гипсов и т.п.);

□ физические факторы (вакуум, магнитное поле, замораживание, остывание расплавов термопластичных материалов и т.д.).

Способы отверждения:

□ в холодной оснастке под действием жидких или порошковых отвердителей либо катализаторов;

□ в холодной оснастке под действием газовых или парообразных реагентов;

□ в нагреваемой оснастке;

□ вне оснастки путем тепловой обработки;

□ в оснастке с помощью физических методов (вакуум, магнитное поле, замораживание, сверхвысокочастотное (СВЧ) излучение и др.).

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 проковки);

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

□ гравитационный, в том числе в условиях разрежения (вакуумируемые формы).

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

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

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

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

4.2. Неорганические связующие материалы

4.2.1. Вода как фактор, влияющий на прочность смеси

Минеральные формовочные материалы и готовые смеси всегда содержат в том или ином количестве воду, которая является необходимым компонентом, не только формирующим показа-

тели минерала, но и придающим смеси требуемые технологические свойства (прочность, пластичность, текучесть, формуемость и др.).

По принадлежности к исходным материалам смеси вода подразделяется на *входящую* и *не входящую* в состав минералов. Вода, входящая в состав минералов, разделяется на конституционную, кристаллизационную и цеолитную. *Конституционная вода* и *кристаллизационная вода* химически связаны с минералами. Конституционная вода имеет наиболее прочную связь с минералом и находится в точном молекулярном соотношении с другими компонентами химического соединения (например, в каолините $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или тальке $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Начало выделения конституционной воды из минералов наблюдается при температуре 300...350 °С, а полная ее потеря происходит при температуре 700 °С. Процесс выделения конституционной воды из минералов необратим и сопровождается резким изменением свойств минерала, которые не восстанавливаются при последующем увлажнении. Например, удаление конституционной воды из каолина приводит к необратимому образованию нового соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, а сам процесс называется *шамотизацией* глины.

Кристаллизационная вода входит в состав минерала, но ее количество переменное. Оно зависит от условий выделения минерала из раствора, и в формуле соединения кристаллизационную воду обычно обозначают $n\text{H}_2\text{O}$. При нагреве кристаллизационная вода удаляется при более низких, чем конституционная, температурах, но при повторном увлажнении минерала может возвращаться в его состав, сообщая ему исходные свойства.

Примерами минералов, содержащих кристаллизационную воду, могут служить монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.

Цеолитная вода не входит в химический состав минералов (цеолитов), а впитывается внутрь кристаллических решеток (внутрикристаллическое набухание). Основные признаки цеолитной воды — обратимость ее внедрения в кристаллическую решетку и нечеткая температурная граница начала выделения при нагреве. Например, в бентонитовых глинах с высоким содержанием основного минерала (монтмориллонита) количество

цеолитной воды достигает 30%. Цеолитная вода наряду с адсорбированной (пленочной) и капиллярной оказывает основное влияние на формирование физико-механических свойств песчано-глинистых смесей.

К *адсорбированной* относят влагу, поглощенную из воздуха. Ее содержание в смесях обычно не превышает 0,1%. Адсорбированная влага делится на гигроскопическую (прочно связанную с минералами) и осмотическую (рыхлосвязанную). Различают физическую и физико-химическую адсорбцию влаги. Твердые частицы наполнителя во влажной смеси заряжаются отрицательно, покрываясь гидроксильными ОН-группами. За счет водородных связей полярной молекулы воды она взаимодействует с ОН-группами, образуя гидратный слой. При этом между частицами минерала и диполями воды возникают силы взаимодействия, достигающие у поверхности частиц значения в сотни мегапаскалей. Эти силы быстро убывают в зависимости от расстояния, приближаясь к нулю при расстоянии между частицами 0,5 мкм. Удерживаемый данными силами тонкий слой прочносвязанной влаги отличается по своим свойствам от свободной влаги.

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

С в о б о д н а я *в л а г а* подразделяется на *капиллярную* и *гравитационную*. Капиллярная влага располагается в кольцеобразных контактах стыков зерен (манжетах) и на поверхности зерен. Она не стекает из смеси под действием силы тяжести. Капиллярная влага притягивает частицы наполнителя друг к другу за счет сил капиллярного давления, усиливая прочность смеси во влажном состоянии.

Гравитационная влага удерживается в пороках смеси и отделяет зерна наполнителя друг от друга. При ее избытке в смеси она стекает под действием собственной массы (силы тяжести) и тем самым «самоудаляется» из переувлажненной смеси.

4.2.2. Формовочные глины

Разновидности формовочных глин. *Формовочные глины* являются наиболее широко используемым связующим материалом в составах песчано-глинистых (в основном формовочных) сме-

сей. Литейные формовочные глины — это минералы, состоящие из высокодисперсных частиц водных алюмосиликатов, которые обладают связующей способностью, термохимической устойчивостью, что позволяет использовать их в качестве связующего материала формовочных и стержневых смесей.

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

Минералогический состав глин зависит от степени кислотности или щелочности воды, действующей на горные породы. Так, например, в кислой среде образуются главным образом каолинитовые и каолинитогидроослюдистые (огнеупорные) глины, а в щелочной — монтмориллонитовые (бентонитовые). Минералогический состав большинства глин представлен каолинитом, монтмориллонитом и гидроослюдами.

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

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

Кристаллическая решетка каолинита состоит из двух слоев — алюмогидроксильного и кремнекислородного, образующих так называемый пакет (рис. 4.1,в). Ввиду того что отдельные пакеты каолиновой глины соприкасаются плоскостями различных атомов (кислорода и гидроксидов), они образуют достаточно проч-



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

ную водородную связь. Энергия взаимодействия «пакетов» составляет $0,45 \dots 0,61$ Дж/м². При увлажнении каолиновой глины такие пакеты плохо расщепляются и слабо диспергируют. Это объясняется тем, что межпакетное расстояние каолиновой глины — около $2 \cdot 10^{-10}$ м, а радиус молекул воды — $1,45 \cdot 10^{-10}$ м, вследствие чего проникновение воды в межпакетный зазор и расщепление «пакета» затруднены.

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

Гидрослюдистые глины (мусковиты) представляют собой промежуточные продукты разложения от слюд к каолиниту. Структура кристаллической решетки мусковита аналогична структуре монтмориллонита с тем лишь отличием, что вместо молекул воды между «пакетами» расположены ионы калия и каждый четвертый ион кремния в кремнекислородном тетраэдре замещен ионом алю-

миния. В мусковите за счет ионов калия между «пакетами» действует валентная связь, однако она слабее, чем валентная связь внутри «пакета». Межплоскостное расстояние в мусковите составляет около $1,0 \cdot 10^{-10}$ м.

Таким образом, наиболее слабые связи между «пакетами» у монтмориллонита, наиболее прочные — у мусковита, а каолинит занимает промежуточное положение. Прочность связи между «пакетами» обуславливает способность глин к набуханию.

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

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

Около ядра мицеллы, т.е. глинистой частицы, располагаются ионы и возникают адсорбционный (I) и диффузный (II) слои. Вместе они образуют двойной электрический слой (III). Противоионы 3, 4 находятся под действием электрического поля заряженной частицы и теплового движения жидкой фазы. Это при-

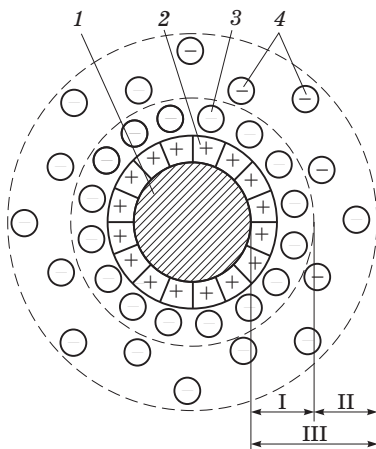


Рис. 4.2. Схема глинистой мицеллы:

I — адсорбционный слой; II — диффузный слой; III — сольватная оболочка (двойной электрический слой); 1 — ядро; 2 — ионы; 3 — противоионы; 4 — подвижные противоионы

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

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

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

Мостиковая связь особенно проявляется в монтмориллонитовых глинах, которые способны сорбировать некоторые катионы и удерживать их в обменном состоянии. Обменными катионами могут быть Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH^+ , H^+ , Na^+ . Они замещают в пределах адсорбционного слоя ионы Al^{3+} . Количество обменных ионов тем больше, чем дисперснее глина, поэтому монтмориллонитовые глины имеют существенно большее количество обменных катионов, чем каолинитовые.

При замене одних ионов другими глины приобретают новые свойства, поэтому свойства глин можно изменять путем их химической обработки. Например, при обработке глин содой ионы Ca^{2+} заменяются ионами Na^+ .

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

Минералогический и химический состав глин. *Каолинит* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — основной породообразующий минерал каолинитовых глин. Это водный алюмосиликат белого цвета, имеющий твердость по шкале Мооса 2,0...2,5, плотность 2580...2600 кг/м³,

температуру плавления 1750...1790 °С. Весьма важно знать те превращения, которые происходят в минерале при его нагреве в широком интервале температур, поскольку каолиновые глины применяют в составах смесей при получении отливок как из цветных, так и из черных сплавов. При нагреве до температуры 100...140 °С каолинит теряет гигроскопическую воду, при температуре 350...570 °С — конституционную и переходит в метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При температуре 900...1050 °С метакаолинит распадается на смесь аморфных Al_2O_3 и SiO_2 . В интервале температур 1200...1280 °С из свободного глинозема Al_2O_3 и кремнезема SiO_2 образуется муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, не обладающий связующей способностью, но имеющий высокую температуру плавления. Именно поэтому каолиновые глины относят к разряду огнеупорных связующих материалов, которые рекомендуется использовать при получении крупных чугуновых и стальных отливок.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Свойства глин. *Влажность* глин, поставляемых в литейные цехи в порошкообразном виде, должна находиться в пределах 6...10%. Более высокая влажность приводит к комкованию глины и затрудняет ее подачу и дозирование в процессе смесеприготовления. Если влажность порошкообразной глины ниже 6%, то ее связующая способность и долговечность, как правило, ниже допустимых пределов, так как при сушке комовой глины происходит так называемый «пережог» с потерей кристаллизационной воды и разрушением кристаллической решетки глиняного минерала.

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

Коллоидальность характеризует способность глин к набуханию в воде с образованием устойчивых коллоидных систем. Сильное влияние на коллоидальность оказывают емкость и состав обменного комплекса глин. В глинах, содержащих в обменном комплексе многовалентные ионы Ca, Mg и других элементов, мелкие частицы скоагулированы в агломераты большего или меньшего размера. Следовательно, чем больше таких ионов содержится в мицеллах глины, тем меньше ее коллоидальность. Если многовалентные ионы в мицеллах глины заменить одновалентными ионами натрия, то можно добиться 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. В случае недостатка диспергатора катионы в обменном комплексе заменяются не полностью и частицы глины продолжают оставаться в виде агрегатов. При избытке диспергатора мицеллы глины перенасыщаются ионами натрия. Это приводит к снижению электрокинетического потенциала системы вода — глина, вследствие чего частицы глины слипаются между собой. Для бентонитовых глин, содержащих в обменном комплексе преимущественно катионы кальция и магния, наилучшим диспергатором является кальцинированная сода Na_2CO_3 .

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

Образование сольватных оболочек на поверхности частиц глинистых минералов происходит с такой силой, что молекулы воды, втягиваясь между пакетами, раздвигают их. Поэтому при поглощении воды, как правило, происходит некоторое увеличение объема глин — *набухание*. Значительное набухание свойствен-

но бентонитам, в которых наблюдается внутрикристаллическое набухание минеральных частиц. Объем некоторых бентонитов может увеличиваться в 10–15 раз.

Явление, обратное набуханию (уменьшение объема при высушивании), называется *воздушной усадкой* или *усушкой*. Чем мельче частицы, тем больше усадка. Для монтмориллонита она достигает нескольких сотен процентов. Набухание и усадка связаны со степенью дисперсности, минералогическим составом и составом обменных катионов. Толщина слоя воды в системе глина — вода определяется общим содержанием воды и степенью дисперсности глинистых частиц.

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

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

Прочность при сжатии во влажном состоянии является одной из основных характеристик песчано-глинистых смесей, применяемых для изготовления сырых форм. На прочность во влажном состоянии наиболее существенно влияют минералогический состав глин, дисперсность глинистых частиц, емкость и состав обменного комплекса. Прочность песчано-глинистой смеси во влажном состоянии обусловлена физическими и физико-химическими силами взаимодействия материала зерновой основы, глины и воды. Основой прочности смеси являются водородные связи, однако в формировании прочности принимают участие

также силы поверхностного натяжения воды, капиллярные силы и силы межмолекулярного взаимодействия. Водородные связи возникают между атомами водорода и атомами наиболее электроотрицательных элементов, в частности кислорода. При наличии мощных водородных связей физические силы взаимодействия обычно отходят на второй план. Водородные связи возникают непосредственно между гидроксильрованными 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 зерен диоксида кремния с монтмориллонитом или другим глинистым минералом. В сырых формах в смеси находятся свободные молекулы воды. Чем больше слоев таких молекул, тем меньше прочность связи между составляющими компонентами и тем меньше прочность смеси во влажном состоянии. Поэтому при приготовлении смесей для сырых форм важным является оптимальное соотношение глины и воды, неодинаковое для глин разной минералогической природы и различного гранулометрического состава. Это соотношение для каждой новой партии глин следует определять опытным путем.

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

о том, что температура сушки никогда не должна быть выше температуры выделения химически связанной воды основного минерала глины.

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

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

Таблица 4.1

Классификация глин

Признак классификации	Норма		
	высокая	средняя	низкая
Содержание Al_2O_3 , % (по массе)	Свыше 33,0	28,0...33,0	23,0...28,0
Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 , % (по массе)	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, %	Свыше 20,0	14,0...20,0	8,0...14,0
Концентрация обменных катионов, мг · экв/100 г сухой глины	Свыше 25,0	15,0...25,0	7,0...15,0

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

По физико-механическим показателям глины должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Физико-механические свойства глин

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

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

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

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

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

4.2.3. Бентонитовые глины

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

Свойства бентонитовых глин можно разделить на *первичные*, определяемые при исследовании самих бентонитов (минерало-

гический и химический состав, состав обменных катионов, пластические свойства), и *вторичные*, проявляющиеся при увлажнении и нагреве глин (связующая способность, термическая устойчивость, или долговечность, склонность к образованию ужимин, характеризующая прочностью в зоне конденсации влаги, и др.).

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

1) с высоким (более 70%) содержанием монтмориллонита и щелочных катионов (натрия и калия). Такие бентониты можно использовать в естественном состоянии без дополнительной активации;

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

3) со средним (50...70%) содержанием монтмориллонита и катионов кальция и магния. Такие бентониты, как и бентониты второй группы, перед использованием в составах формовочных смесей требуют активации содой;

4) с низким (менее 50%) содержанием монтмориллонита и обменных катионов. Эти бентониты требуют активации содой и химическими реагентами.

Качество бентонитов, используемых в литейном производстве, оценивается в соответствии с табл. 4.3 (ГОСТ 28177–89 «Глины формовочные, бентонитовые»).

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

Таблица 4.3

Физико-механические показатели бентонитовых глин

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

Окончание табл. 4.3

Марка	Предел прочности при сжатии, Па (кгс/см ²), не менее	Предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, Па (кгс/см ²), не менее	Термическая устойчивость, единицы, не менее
М1Т ₂	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,275·10 ⁴ (0,028)	0,3
М1Т ₃	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,275·10 ⁴ (0,028)	—
М2Т ₁	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,196·10 ⁴ (0,020)	0,6
М2Т ₂	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,196·10 ⁴ (0,020)	0,3
М2Т ₃	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,196·10 ⁴ (0,020)	—
М3Т ₁	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,147·10 ⁴ (0,015)	0,6
М3Т ₂	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,147·10 ⁴ (0,015)	0,3
М3Т ₃	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,147·10 ⁴ (0,015)	—
М4Т ₁	4,903·10 ⁴ (0,5)	—	0,6
М4 Т ₂	4,903·10 ⁴ (0,5)	—	0,3
М4Т ₃	4,903·10 ⁴ (0,5)	—	—

Для определения прочности при сжатии во влажном состоянии готовят 3 кг смеси, состоящей из 95 частей кварцевого песка и 5 частей глины. Смесь перемешивают в течение 2 мин в лабораторном смесителе и добавляют $(6,5...7,0) \cdot 10^{-5}$ м³ воды. Увлажненную смесь перемешивают в течение 20 мин и в соответствии с ГОСТ 23409.13–89 определяют уплотняемость, которая должна быть не менее 60%. Затем продолжают перемешивать смесь в смесителе с открытой крышкой, через каждые 1...2 мин определяя уплотняемость и прочность при сжатии по мере естественного подсыхания смеси. Испытание прекращают в момент начала снижения прочности смеси. За предел прочности во влажном состоянии принимают среднее арифметическое результатов трех определений, при которых прочность при сжатии будет наибольшей.

Метод *определения предела прочности при разрыве в зоне конденсации влаги* основан на определении сопротивления образца разрыву при одностороннем поверхностном нагреве. При использовании этого метода применяют смесь, приготовленную

так же, как и при предыдущем испытании, с показателем уплотняемости 45...50%. За прочность при разрыве в зоне конденсации влаги принимают среднее арифметическое результатов трех определений.

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

Термическую устойчивость (Т) вычисляют по формуле

$$T = \sigma_1 / \sigma_2,$$

где σ_1 , σ_2 — предел прочности при сжатии во влажном состоянии по результатам испытания соответственно прокаленной и исходной глины, Па.

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

Таблица 4.4

Химико-минералогические показатели бентонитовых глин

Показатель	Норма
Массовая доля монтмориллонита, %, не менее	30
Концентрация обменных катионов, мг·экв/100 г сухой глины, не менее	30
Массовая доля карбонатов в пересчете на CaCO ₃ , %, не более	10
Массовая доля сульфидной серы, %, не более	0,3
Массовая доля железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , %, не более	12
Коллоидальность, %, не менее	10
Водопоглощение, ед., не менее	1,5

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

При суммарном преобладании в обменном комплексе ионов натрия Na⁺ и калия K⁺ природные бентонитовые глины классифицируются как натриевые (Н), а при суммарном преобладании ионов кальция Ca²⁺ и магния Mg²⁺ — как кальциевые (К).

Таблица 4.5

**Классификация формовочных бентонитовых глин в зависимости
от химико-минералогических показателей**

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

По гранулометрическому составу и массовой доле влаги порошкообразные бентонитовые глины должны соответствовать требованиям, приведенным в табл. 4.6.

Таблица 4.6

**Гранулометрический состав и влажность порошкообразных
бентонитовых глин**

Показатель	Норма
Остаток, %, не менее, на ситах с размером ячеек, мм:	
0,40	3
0,16	10
Содержание влаги, % (по массе)	6...10

Метод *определения гранулометрического состава* порошкообразных глин основан на количественном распределении частиц по крупности путем сухого отсева на ситах.

Условное обозначение бентонитовой глины включает ее марку, а также буквенный индекс: А — для порошкообразных активированных глин, Н — для натриевых природных глин, К — для кальциевых природных глин, например П2Т₃А ГОСТ 28177–89.

Применение бентонита той или иной марки определяется требованиями к качеству формовочных смесей, используемых при различных методах формовки (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Общие требования к формовочным смесям

Показатель	Безопасная формовка		Формовка в опоках	
	Невысокая форма	Высокая форма	Невысокие опоки	Высокие опоки
Содержание глинистой составляющей (< 20 мкм), %	10,0...12,0	12,0...13,0	8,0...10,0	12,0...13,0
Содержание активного бентонита, %	6,0...7,0	8,0...10,0	4,5...6,5	7,0...9,0
Содержание углерода (ППП), %	3,0...4,0	4,0...6,0	2,5...3,5	3,5...6,0
Влажность, %	2,8...3,5	3,0...3,5	2,8...3,5	3,2...3,8
Размер зерен песка, мм	0,18...0,24	0,18...0,24	0,20...0,30	0,20...0,25
Уплотняемость, %	35...45	35...40	40...45	40...45
Газопроницаемость, ед.	70...90	80...120	60...80	80...150
Предел прочности при сжатии, МПа	0,10...0,14	0,14...0,20	0,08...0,12	0,12...0,20

В работе [16] достаточно подробно описаны бентониты различных месторождений и установлено, что на их качество влияет главным образом содержание монтмориллонита, а также состав и концентрация обменных катионов. Так, например, с повышением содержания монтмориллонита связующая способность бентонитов увеличивается. Известно, что бентонит месторождения в Вайоминге (США), содержащий более 90% монтмориллонита, имеет прочность на сжатие более 0,12 МПа. Асканский бентонит (Россия) при содержании монтмориллонита около 85% имеет прочность примерно 0,10 МПа, а при содержании монтмориллонита 90...95% — более 0,13 МПа. Статистический анализ позволил установить математическую зависимость между пределом прочности (σ) песчано-бентонитовой смеси и содержанием монтмориллонита в бентоните (A):

$$\sigma = 0,1777 + 0,00973A \text{ [% (по массе)]}.$$

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

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

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

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

$$i = -k\gamma_0(\text{gradu} + \delta\text{grad}t), \quad (4.1)$$

где k — коэффициент влагопроводимости; γ_0 — плотность жидкости; δ — коэффициент термовлагопроводности; gradu — градиент влажности; $\text{grad}t$ — температурный градиент.

Знак «-» в выражении (4.1) свидетельствует как раз о направленности потока влаги от источника теплоты в глубь формы.

Таким образом, тепловое взаимодействие жидкого расплава и литейной формы может быть представлено как процесс мгновенной сушки поверхности формы с направленной миграцией влаги. В результате перераспределения влаги в приповерхностных слоях формы возникают внутренние напряжения, следствием чего может быть растрескивание и отслоение поверхностной корки формы и образование из-за этого литейного брака, называемого ужиминной.

Как указано в работе [18], главную роль в начальном периоде разрушения формы играют глинистые связующие материалы, в первую очередь бентонит, который адсорбирует и поглощает влагу, мигрирующую из зоны контакта металл — форма. В результате этого над приповерхностной отвержденной коркой образуется зона конденсации влаги, являющаяся своеобразным «буфером», релаксирующим напряжения в отвержденной поверхностной корке формы. Поэтому чем выше температура, при которой сохраняется способность бентонита к набуханию, т.е. чем больше предел прочности его в зоне конденсации влаги (стандартное свойство бентонита; см. табл. 4.3), тем больше влаги он может поглотить из мгновенно отверждающейся в процессе заливки корки формы и тем самым способствовать предотвращению образования ужимин.

При выборе той или иной марки бентонита необходимо учитывать его термическую устойчивость, т.е. способность сохранять свои свойства при высоких температурах (500...800 °С). Установлено, что на этот параметр влияет в основном содержание в бентоните железа, увеличение доли которого приводит к снижению термостойкости. Весьма важно, что термостойкость бентонита

не только проявляется при взаимодействии формовочной смеси с расплавленным металлом, но и влияет на характер и температуру фазовых изменений, связанных с взаимодействием отдельных компонентов смеси при высоких температурах.

При смешивании исходных формовочных материалов (песка, бентонита, воды, угля и др.) происходят сложные процессы, когда пленка бентонита покрывает зерна кварца, а частички угля располагаются на пленке связующего вещества или слегка погружаются в него. Под действием теплоты, выделяемой металлом, глинистые пленки с продуктами разложения угля и зёрнами кварца постепенно спекаются, образуя так называемые оолитовые зёрна, поверхность которых пористая, с большим количеством трещин. Это приводит к резкому увеличению влагоемкости формовочной смеси. Оолитизированные зёрна при нагреве меньше расширяются, что обуславливает снижение термических напряжений в поверхностных слоях формы. Благодаря этому смеси, содержащие оолитизированные зёрна, менее склонны к образованию поверхностных дефектов, особенно ужимин, по сравнению со смесями из мономинеральных кварцевых песков.

Процесс оолитизации получает развитие при температуре выше 550 °С. Твердофазные превращения начинаются при различных температурах: в бентонитах с низкой термостойкостью — при температуре 650...680 °С, в бентонитах с высокой термостойкостью — при температуре 750...780 °С. В американском и высокотермостойком греческом бентонитах новые фазы образуются при температуре 780 °С и выше.

Водопоглощение, связующая способность, термическая устойчивость бентонитовых глин связаны с процессами гидратации и регидратации и зависят от обменного комплекса, характеризующего катионообменной емкостью и способностью бентонитов к ионному обмену в водной среде. Суть этого процесса заключается в следующем. Ионы, расположенные на внешних поверхностях «пакетов» глины, имеют менее прочные связи с основной решеткой кристалла, чем ионы внутренних слоев. Поэтому часть внешних ионов при соответствующих условиях может быть замещена другими ионами, находящимися в дисперсионной среде, без нарушения целостности кристаллической решетки. Это явление называют *ионным обменом*.

Ионный обмен схематически можно представить следующим образом:



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

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

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

Таблица 4.8

Сумма обменных катионов, коэффициент щелочности, дисперсность и связующая способность природных бентонитовых глин [24]

Месторождение	Сумма обменных катионов, мг·экв/100 г	Коэффициент щелочности ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) / ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)	Дисперсность, %, при размерах бентонитовых зерен, мкм			Связующая способность	
			> 60	60...1,5	< 1,5	1*	2**
Асканское	101,10	2,73	13,5	12,7	3,8	0,088	1,9
Огланлинское	88,35	18,40	1,6	8,7	9,7	0,090	2,3

Окончание табл. 4.8

Месторождение	Сумма обменных катионов, мг-экв/100 г	Коэффициент щелочности (Na ⁺ + K ⁺) / (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)	Дисперсность, %, при размерах бентонитовых зерен, мкм			Связующая способность	
			> 60	60...1,5	< 1,5	1*	2**
Черкасское	85,09	0,09	20,5	57,3	2,2	0,095	0,7
Гумбрийское	81,86	0,03	65,5	24,5	0,0	0,072	0,5
Горбское	40,50	1,14	26,5	33,2	0,3	0,085	0,6

* Предел прочности при сжатии во влажном состоянии, МПа.

** Предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, кПа.

Таблица 4.9

Химический состав бентонитов, % (по массе)

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

В соответствии с предложенной Ф.С. Квашой методикой комплексной оценки качества бентонитов для литейного производства [16] одним из основных признаков качества бентонита является его *термическая устойчивость (термостойкость)*. С понижением термостойкости бентонитов возрастает интенсивность дегидратации («выгорания» или «омертвления») бентонита при изготовлении одних и тех же отливок, и для того, чтобы исключить накопление в формовочной смеси избытка шамотизированного (неактивного) бентонита, приходится увеличивать количество вводимых в смесь освежающих материалов. При этом следует учитывать факт заметного увеличения количества подлежащей захоронению отвалной смеси. Поэтому при оценке качества бентонита необходимо учитывать затраты как на формовочные материалы, так и на захоронение образующихся отходов формовочной смеси при производстве 1 т годного для промышленного использования литья.

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

Таблица 4.10

Расчетный расход формовочных материалов при использовании бентонитов различного качества

Месторождение	Расход материалов на 1 т годового литья, т			Количество смеси, подлежащей утилизации, кг/т
	Бентонит	Уголь	Песок	
Остров Милос (Греция)	86	29	81	369
Черногорское (Хакасия)	103	29	111	416
Кырджали (Болгария)	125	32	246	575
Черкасское (Украина)	133	33	279	618
Тарн-Варское (Поволжье)	221	37	504	935

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

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

Существуют два основных способа активации бентонитов: «мокрый» и «сухой». При «мокрой» активации готовят пасту или суспензию из бентонита, воды и соды, высушивают смесь, а затем измельчают ее. При этом получают активированный бентонит, в котором в основном произошла реакция ионного об-

мена: ионы Na^+ адсорбировались на поверхности частичек бентонита, а нерастворимые или слаборастворимые соли типа CaCO_3 и MgCO_3 выпали в осадок.

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

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

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

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

Наиболее ярко эффект активации бентонитов проявляется в повышении очень важного параметра формовочных смесей — прочности в зоне конденсации влаги. Так, при содержании в бентоните 50% монтмориллонита этот показатель в результате активации повышается с 0,5 до 2,1 кПа, а при содержании 65%

монтмориллонита — с 0,7 до 3,4 кПа. С увеличением содержания монтмориллонита увеличивается также оптимальное содержание активатора с 2,5 до 4,5%.

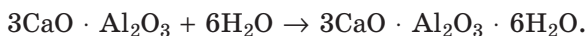
В настоящее время на основе высококачественных бентонитовых порошков создаются комплексные связующие материалы, содержащие в своем составе наряду с бентонитом различные противопригарные, противоужиминные и другие добавки, способные существенно улучшать качество формовочных смесей и отливок. К таким материалам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

4.2.4. Гидратационные связующие материалы

К классу *гидратационных* относятся в первую очередь *цементные связующие*. Цемент получают путем обжига измельченных пород известняка, глины и других минералов при температуре 1300...1450 °С, после чего осуществляется процесс размалывания, совмещаемый с перемешиванием с гипсом и другими добавками. Полученный материал называется *портландцементом*. Его основными минералами являются трехкальциевый силикат (алит) $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и двухкальциевый силикат (белит) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Ориентировочный химический состав портландцемента следующий: CaO — 63% (по массе), SiO_2 — 22, Al_2O_3 — 6, Fe_2O_3 — 3, MgO — 1,5%, другие оксиды (Na_2O , K_2O , TiO_2) — остальное. Кроме указанных силикатов в состав цементов различных марок могут входить трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

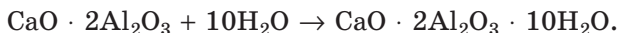
В основе отверждения цементных смесей лежит процесс гидратации минералов при взаимодействии с водой, который заключается в растворении клинкерных фаз и последующем выделении кристаллогидратов из пересыщенного раствора. Выделяющиеся кристаллогидраты срастаются в конгломераты, т.е. происходит своеобразный процесс полимеризации. Наряду с этим имеет место механизм отверждения, основанный на топахимической (гетерогенной) реакции гидратации материалов. Вначале происходит гетерогенная реакция образования кристаллогидрата, а затем — его растворение. На более поздних стадиях гидратация осуществ-

вляется в глубине зерна. Реакции основных минералов с водой с достаточно высокой степенью достоверности можно представить в следующем виде:



Для приготовления смесей вводят 10...12% цемента и около 7...11% воды. Процесс отверждения цементных смесей происходит очень медленно, иногда более трех суток. Через 4 ч прочность составляет 0,10...0,15 МПа.

Значительно быстрее твердеют глиноземистые цементы, содержащие минералы: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (основной минерал). Их гидратация и отверждение идет по реакции



Учитывая то, что скорость отверждения цементных смесей низкая и не всегда отвечает технологическим требованиям, в их состав вводят так называемые ускорители отверждения цемента. К ним относятся оксизан, патока-мелясса, водные растворы гидролизных сахаров — побочных продуктов переработки древесины на целлюлозу сульфатным методом, триполифосфат, гипс, карбонаты щелочных металлов, органические материалы — меламиновые смолы, триэтанолламин и др. Неорганические добавки повышают растворимость клинкерных фаз, а триэтанолламин ускоряет гидратацию, что приводит к возрастанию скорости отверждения цементных смесей. Расход активаторов составляет обычно 5...20% от массы цемента в смеси.

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

Недостатком цементов является снижение активности при длительном хранении во влажной атмосфере из-за образования гидратных оболочек на их частицах. Поэтому цемент следует хранить в сухой атмосфере в мешках или герметичных емко-

стях. Кроме того, цементные связующие не позволяют обеспечивать высокую прочность форм, что резко ограничивает область их применения.

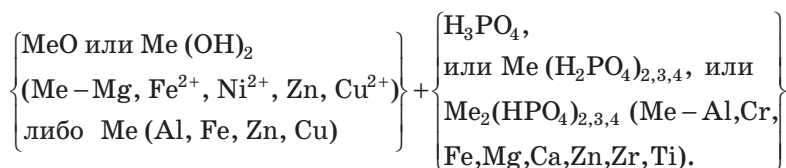
К классу гидратационных вяжущих, используемых в литейном производстве, относится также *полуводный гипс*: строительный ($\beta\text{-CaSiO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) и высокопрочный — супергипс ($\gamma\text{-CaSiO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). В состав смеси наряду с кварцевым песком (90...95%) и гипсом (5...10%) вводится необходимое для его отверждения количество воды. Отверждение происходит вследствие гидратации, сопровождаемой экзотермическим эффектом:



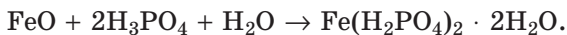
В результате затворения водой гипс в течение нескольких минут образует прочный кристаллический каркас двуводного гипса $\text{CaSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, связывающий зерна песка в единую массу. В процессе заливки формы расплавом кристаллизационная вода $2\text{H}_2\text{O}$ полностью удаляется, а сам минерал разрушается, обеспечивая хорошую выбиваемость смеси из отливки. Следует отметить, что термостойкость песчано-гипсовых смесей недостаточна для использования их при получении отливок из черных сплавов. Поэтому такие смеси можно применять для изготовления отливок только из цветных сплавов. Поскольку песчано-гипсовые смеси значительно уступают по своим физико-механическим свойствам песчано-смоляным смесям, их применение в современном литейном производстве весьма ограничено.

4.2.5. Фосфатные связующие композиции

Фосфатные связующие композиции представляют собой гетерогенные системы, состоящие из двух и более компонентов: оксида или гидроксида с основными свойствами и ортофосфорной кислоты либо водного раствора кислого ортофосфата. Вместо оксида или гидроксида могут использоваться порошки некоторых металлов. Схематически данная система может быть представлена следующим образом [23]:



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



Металлофосфатные связующие на основе оксидов железа и магния твердеют при комнатной температуре и могут использоваться в составах ХТС. Композиции на основе алюминия и хрома твердеют при нагреве до температуры 350...400 °С, приобретая полимерные структуры типа $\text{Me}_n\text{O}_m \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot k\text{H}_2\text{O}$, а после прокаливания — $\text{Me}_n\text{O}_m \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

В практике литейного производства фосфатные связующие композиции изготавливают из различных исходных материалов непосредственно в литейных цехах. Единственным фосфатным связующим массового промышленного выпуска является *алюмохромофосфатная связка (АХФС)*, имеющая химическую формулу $\text{CrAl}_{(4-n)}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, где $n = 1...3$. Мольное соотношение оксидов: Cr_2O_3 — 3,7...4,5% (по массе), Al_2O_3 — 6,5...10,0, P_2O_5 — 35...39%.

Алюмофосфатная связка (АФС) — $\text{Al}_x(\text{H}_{3-x}\text{PO}_4)_3$, где $x = 1...3$, является продуктом взаимодействия глиноземистых материалов и H_3PO_4 с массовым соотношением $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3...4$. Эта связующая композиция может применяться как в составах смесей, отверждаемых при температуре 350...400 °С, так и в составах противопожарных красок. Если к АФС добавить один из металлов (Fe, Cr, Mn, Mg, Ca), то продуктом отверждения при комнатной температуре будут соединения $\text{Me}_n\text{O}_m \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, обладающие высокой адгезионной и когезионной прочностью.

В качестве порошковой составляющей в холоднотвердеющих фосфатных системах находят применение такие оксиды железа и магния, как, например, железорудный концентрат (Fe_2O_3 — 40...50%, FeO — 45...55%), железная окалина (Fe_2O_3 — 57...75%, FeO — 20...29%), порошок магнитный черный (Fe_2O_3 — 92...100%, FeO — 0...8%), металлургическая пыль — продукт обеспыливания дымовых газов от плавильных печей (Fe_2O_3 — 47...86%,

FeO — 2...15, CaO — 1,5...1,8, MgO — 1,0...1,5, SiO₂ — 5...10, Al₂O₃ — 1...13, С — 0,3...2,0%), медеплавильные шлаки цветной металлургии (Fe₂O₃ — 3,5...7,0%, FeO — 30...42,5, CaO — 2...5, MgO — 1...14, SiO₂ — 34,0...42,5, Al₂O₃ — 6,5...8,5%) и др.

4.2.6. Силикатные связующие материалы и их композиции

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

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

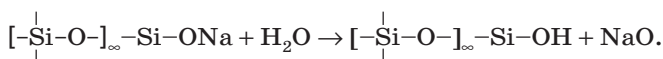
Наиболее широко используется «сухой» способ производства жидкого стекла, осуществляемый в два этапа: первый — производство силикат-глыбы, которое осуществляется на стекольных заводах путем сплавления при температуре 1300...1500 °С кварцевого песка с содой, сульфатом натрия и углем; второй — автоклавное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

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

В жидком стекле содержатся молекулы $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Na_2SiO_3 , эвтектика $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$, а также ионы Na^+ , H^+ , OH^- , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, SiO_3^{2-} , сложные ионы кремниевой кислоты типа $(x\text{SiO}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O})^{2-}$, гидраты оксидов кремния $n\text{SiO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$, гидраты молекул $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$. Эти данные свидетельствуют о том, что жидкое стекло имеет сложный химический состав; его молекулы

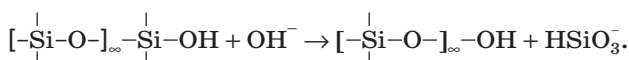
нельзя описать одной химической формулой. Кроме натриевого существует еще *калиевое жидкое стекло*, однако последнее в литейном производстве не применяется.

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



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

Вторая стадия — деполимеризация гидратированного кремнезема поверхностного слоя. На этой стадии за счет образующегося при гидролизе щелочного силиката гидроксил-иона происходит разрушение кремнекислородного каркаса стекла. Гидроксил-ион является катализатором растворения аморфного кремнезема в щелочной среде. Каталитическое действие гидроксил-иона заключается в том, что при его хемосорбции на поверхности кремнезема повышается координационное число поверхностных атомов кремния с четырех до пяти-шести. За счет этого ослабляются, а затем и разрушаются связи поверхностных атомов кремния с атомами кислорода внутренних слоев, а атомы кремния переходят в раствор в виде гидросиликат-ионов HSiO_3^- . Деполимеризация протекает по следующей схеме:



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

Если растворению подвергаются щелочные силикаты с кремнеземным модулем ниже 2, то основная масса кремнезема нахо-

дится в растворе в виде гидросиликат-ионов HSiO_3^- и в меньшем количестве — в виде силикат-ионов SiO_3^{2-} .

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



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



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

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

Известно, что с повышением температуры растворимость силиката натрия улучшается. Так, например, при низких температурах (20...30 °С) в раствор переходит главным образом оксид натрия, а также незначительное количество кремнезема. С повышением температуры увеличивается степень гидролиза щелочных силикатов и скорость перехода кремнезема в раствор. При температуре около 100 °С содержание кремнезема в растворе может достигать значения, близкого к содержанию кремнезема

в стекловидном силикате. Перемешивание реагентов, повышенное давление, уменьшение размеров частиц силикат-глыбы также способствуют усилению растворимости силиката натрия.

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

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

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

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

Предлагается вводить в процессе растворения силикат-глыбы модификаторы, содержащие амидную группу, в частности карбамид и полиакриламид (ПАА), полифосфат натрия и др. В результате длительность процесса растворения сокращается на 30...40%, что объясняется диспергирующим действием (в соответствии с эффектом Ребиндера) данных модификаторов на силикат-глыбу. Известно влияние на процесс растворения некоторых ПАВ (сульфатное мыло, цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) и др.), относящихся к анионо- и катионоактивным классам.

Получаемый в результате растворения силикат-глыбы раствор натриевого силиката представляет собой, как уже отмечалось, исключительно сложную для исследования и поэтому еще недос-

таточно изученную систему. Существуют различные теории строения и состава растворов силикатов натрия. Чаще всего жидкие стекла рассматривают как лиофильные коллоидные системы. В последнее время лиофильные коллоиды считаются истинными равновесными растворами полимеров. Это дает основание рассматривать жидкое стекло как истинный равновесный раствор неорганического полимера. От полимеров органического происхождения стекла отличаются тем, что содержат мономеры (катионы щелочного металла) и полимерные кремнекислородные анионы.

Для изменения свойств жидкого стекла в его состав вводят добавки-модификаторы. Однако в связи с большой ионной силой кремнекислородного аниона жидкого стекла щелочные катионы часто электростатически притягиваются к нему, что приводит к практически полному отсутствию диссоциации и свободных ионов в растворе. Это весьма затрудняет процесс модифицирования готового раствора жидкого стекла. Весьма перспективным является процесс модифицирования в период автоклавного растворения силикат-глыбы, когда осуществляется постоянный перенос в раствор силикатных ионов, способных вступать в реакции взаимодействия с модификаторами, образуя при этом структурированный связующий материал, отличающийся от жидкого стекла своими свойствами, в первую очередь повышенной прочностью.

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

$$m = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Na}_2\text{O}} \cdot 1,0323,$$

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

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

Вязкость жидкого стекла не должна превышать 1000 Па·с, так как в противном случае резко затрудняются условия нанесения

на поверхность наполнителя равномерной пленки связующего материала.

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

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

В соответствии с ГОСТ 13078–81 различают три марки *содового жидкого стекла* (А, Б и В с силикатным модулем соответственно 2,31...2,6; 2,61...3,0; 3,01...3,5) и две марки содово-сульфатного (А и Б с силикатным модулем соответственно 2,31...2,6 и 2,61...3) жидкого стекла. Кроме указанных марок специально для литейного производства выпускают жидкое стекло с модулем, равным 2,0...2,3.

Уровень силикатного модуля связующего целесообразно выбирать в зависимости от назначения смеси: для крупных форм и стержней с многосуточным циклом производства $m = 2,0...2,3$; для форм и стержней с циклом производства, равным 1...2 сут., $m = 2,31...2,6$; для небольших форм и стержней в крупносерийном и массовом производстве $m = 2,61...3,0$.

В летний период при повышении температуры воздуха исходных материалов до 30...32 °С живучесть смесей резко падает. В таких случаях рекомендуется работать с жидким стеклом, имеющим пониженный модуль, достигать которого можно до-

бавлением в жидкое стекло 42...48% -го водного раствора NaOH. Одним из показателей, характеризующих качество жидкого стекла, является порог коагуляции.

Под **порогом коагуляции** (ПК) в коллоидной химии понимают наименьшую концентрацию введенного в коллоидно-дисперсную систему вещества (электролита или неэлектролита), вызывающего быструю коагуляцию системы. Порог коагуляции жидкого стекла — это минимальное количество соляной кислоты, приводящее к мгновенной его коагуляции (или эквивалентное соляной кислоте количество Na_2O).

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

$$\text{ПК} = 3,1VbM/G,$$

где V — объем водного раствора кислоты, израсходованной на титрование жидкого стекла, мл; b — основность кислоты; M — молярность кислоты; G — масса жидкого стекла, г.

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

Известно, что прочность смесей лимитируется, как правило, когезионной прочностью продуктов отверждения жидкого стекла. При этом прочность образующегося при отверждении силикагеля зависит от размера глобул и их упаковки и в первом приближении пропорциональна его удельной поверхности. Исходя из этого для повышения когезионной прочности пленки связующего следует стремиться к измельчению составляющих ее структуры, т.е. к увеличению их удельной поверхности. С учетом химических процессов, протекающих при растворении силикат-глыбы,

такая возможность имеется при введении специальных модификаторов в процессе растворения силикат-глыбы, когда в раствор выделяются активные кремнеземные ионы и происходит формирование структуры жидкого стекла.

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

Известные методы модифицирования основаны, как правило, на введении модификаторов непосредственно в жидкое стекло. Однако для этого связующего материала, представляющего собой концентрированный водный раствор щелочи и частично гидролизованного силиката натрия различной степени конденсации, характерны высокая ионная сила раствора и, как следствие, высаливающий эффект. В связи с этим известные полимерные добавки-модификаторы, имеющие обычно значительно более низкую степень гидратации по сравнению со структурными составляющими жидкого стекла, вследствие высаливания не способны образовывать устойчивый стабильный раствор связующего. Если же добавка-модификатор обладает более высокой по сравнению со структурными элементами жидкого стекла степенью гидратации, то их введение в жидкое стекло вызывает перераспределение сольватной воды, что способствует полимеризации силикат-ионов, коагуляции и резкому снижению живучести связующего материала. Подобные модификаторы относятся к группе высаливающих и не могут быть отнесены к числу перспективных для литейного производства.

Следует иметь в виду, что жидкое стекло не является равновесной системой, а представляет собой (в силу наличия полимеризационного равновесия между гидратированными полимерсиликатными ионами и гидратированными ионами натрия) весьма подвижную систему, подверженную существенным изменениям, часто обусловленным второстепенными причинами (температура, плотность, концентрация CO_2 и т.д.). Кроме того, несмотря

на то что в растворе жидкого стекла установлено наличие силикатных ионов различного состава, степень диссоциации структурных составляющих силикатов весьма низка. Это связано с тем, что полимерный анион обладает настолько высоким свободным зарядом, что катион чисто электростатически препятствует диссоциации. В связи с этим возможность химического модифицирования жидкого стекла, несмотря на его высокую реакционную способность, весьма затруднена, так как практически отсутствуют «свободные» химические вакансии, с помощью которых модификатор мог бы органически «встраиваться» в структуру связующего материала. С учетом этого факта становится очевидным, что наиболее благоприятные условия для осуществления химического модифицирования жидкого стекла возникают в процессе автоклавного (гидротермального) растворения в воде силикат-глыбы, когда происходит непрерывный переход гидратированных щелочных силикатов в раствор и их гидролиз, а также образование полисиликатных анионов и катионов щелочного металла. Именно в этот период существуют термодинамические условия, наиболее благоприятные для «внедрения» модификатора и целенаправленного формирования структуры и свойств силикатного связующего.

Технологические условия получения связующего материал (повышенные температура и давление), а также его необходимые структура и свойства обуславливают следующие основные требования к модификаторам:

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

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

- 1) материалы, способствующие ускорению процесса автоклавного получения связующего материала;
- 2) материалы, способствующие повышению пластичности, адгезионной и когезионной прочности отвержденной пленки связующего материала;

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

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

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

- пластифицирование и структурирование связующего;
- выполнение роли защитного коллоида, препятствующего росту глобул силикагеля или размеров новообразований при отверждении связующего;
- сшивающее действие, выполняя роль мостиков, объединяющих структурные составляющие продуктов отверждения связующего;
- пленкообразование, регулирующее процесс формирования когезионной и адгезионной прочности жидкостекольной пленки.

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

Совместить такие высоко- и низкомолекулярные соединения, какими являются полимерные модификаторы и жидкое стекло, можно только в том случае, если в стабилизированную структуру водного раствора ВМС (модификатор) вводить неорганический

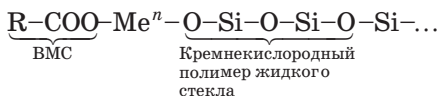
полимер (жидкое стекло). Эта модель наилучшим образом может быть реализована в процессе автоклавного модифицирования жидкого стекла, когда структура органического ВМС насыщена неорганическим полимером (кремнекислородными анионами жидкого стекла) и образуется структура со взаимопроникающими полимерными сетками. Наличие в ВМС амидных, карбоксильных, гидроксильных и других активных функциональных групп приводит в растворе к межмолекулярному взаимодействию за счет образования водородных связей типа



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

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

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



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

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

Создание структуры МСС со взаимопроникающими полимерными сетками позволяет существенно повышать пластичность и снижать величину внутренних напряжений, возникающих в процессе отверждения такого связующего. Это связано с тем, что в процессе отверждения МСС в пленке происходит полимеризация силиката натрия и сшивание структур ВМС с образованием единой наполненной полимерной системы, в которой полимерная матрица силиката армирована сшитым водорастворимым органическим полимером. При этом одна из двух составляющих (силикат натрия) взаимопроникающих полимерных систем отверждается быстрее и обеспечивает необходимую адгезионную связь с подложкой. Второй же компонент (ВМС), находящийся в момент отверждения первого еще в пластичном состоянии, обеспечивает релаксацию возникающих в системе напряжений, что повышает когезионную прочность МСС. Полное обезвоживание ВМС, происходящее в процессе отверждения силикатной основы МСС, приводит к его упрочнению, что также обеспечивает прирост конечной прочности МСС.

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

Основные группы модификаторов жидкого стекла представлены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Основные группы модификаторов жидкого стекла

Модификаторы	Содержание модификатора, % (по массе) от массы силикат-глыбы	Функциональное назначение
Моно- и полисахариды, высокомолекулярные соединения акриловых производных	0,1...0,3	Увеличение скорости растворения силикат-глыбы, повышение прочности смесей после отверждения, улучшение выбиваемости при прогреве до температуры 600...700 °С
Высокомолекулярные соединения, образующиеся при производстве целлюлозы	0,2...0,5	То же при прогреве до температуры 600...700 °С
Технический карбамид и его производные	0,6...1,0	Повышение адгезионной и когезионной прочности смесей

Модифицированные силикатные связующие, полученные в процессе автоклавного растворения силикат-глыбы в водных растворах модификаторов, отличаются от исходного жидкого стекла большинством физико-химических свойств (табл. 4.12), оказывающих влияние как на процессы смесеприготовления, так и на свойства смесей. Следует отметить, что сополимеры акриловых соединений (ПАА) и производные целлюлозы (например, кар-

боксиметилцеллюлоза (КМЦ)) приводят к некоторому улучшению смачиваемости, т.е. уменьшению краевого угла смачивания связующим кварцевой подложки, что облегчает процесс смешивания.

Таблица 4.12

Влияние модификаторов на физико-химические свойства МСС

Модификатор	Молекулярная масса, M , 10^{-3}	Концентрация модификатора в связующем, % (по массе)	Физико-химические свойства МСС				
			Силикатный модуль m	Порог коагуляции, %	Поверхностное натяжение, МДж/м ²	Краевой угол смачивания, град	Прочность пленки на разрыв, 10^2 МПа
Жидкое стекло без модификатора	—	—	2,60	3,41	75,5	44,6	14,3
ПАА	500,0	0,2	2,82	2,09	75,1	39,7	20,4
Na — КМЦ	130,0	0,3	2,56	3,31	75,2	41,3	16,6

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

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

Известно, что когезионная прочность такой системы, как образующийся в результате отверждения под действием CO_2 или пропиленкарбоната гель кремниевой кислоты, зависит от радиуса взаимодействующих глобул, уменьшение которого приводит к росту когезионной прочности.

Таким образом, поскольку автоклавное модифицирование жидкого стекла приводит к получению связующих со значительно более высокой удельной поверхностью продуктов твердения по сравнению с исходным жидким стеклом, это приводит к повышению когезионной прочности пленок отвержденных МСС.

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

Следует отметить, что МСС обладают несколько большей адгезионной прочностью по сравнению с исходным жидким стеклом. В табл. 4.13 представлены некоторые значения этого параметра для связующих, отвержденных углекислым газом, пропиленкарбонатом и феррохромовым шлаком.

Таблица 4.13

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

Модификатор	Величина адгезии (МПа) пленки МСС, отвержденных		
	углекислым газом	пропиленкарбонатом	феррохромовым шлаком
—	10,8	11,3	6,9
ПАА — 0,2 % (по массе)	14,1	15,8	9,8
Na — КМЦ — 0,3 % (по массе)	11,6	13,3	7,9
Карбамид — 1,0 % (по массе)	11,3	13,2	7,7

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

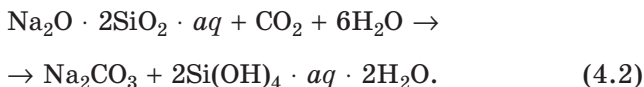
Отвердители жидкостекольных связующих по их агрегатному состоянию можно разделить на три основные группы (табл. 4.14): газообразные, порошкообразные, жидкие.

Таблица 4.14

Основные виды отвердителей жидкостекольных связующих материалов

Группа	Отвердитель	Химическая формула	Агрегатное состояние отвердителя	Рекомендуемый модуль жидкого стекла
Газообразные	Диоксид углерода (углекислый газ)	CO ₂	Газ	2,0...2,5
Порошкообразные	Материалы на основе двухкальциевых силикатов:	Основа — 2CaO·SiO ₂ (C ₂ S)	Порошок	2,0...3,0
	феррохромовый шлак	65% γ-C ₂ S, 5% β-C ₂ S, остальное — шпинели	То же	2,6...3,0
	нефелиновый шлак	80...85% β-C ₂ S	»	2,6...3,0
	доменные, марте-новские и электропечные шлаки	Содержание C ₂ S переменное	»	2,0...3,0
	портландцементы	Основа — алит 3CaO·SiO ₂	»	2,0...2,2
Жидкие	Сложные эфиры, способные к гидролизу в щелочной среде:	R-O-R'	Жидкость	2,3...2,5
	этиленгликольмоноацетат (ЭМА) — быстрого действия (< 60 с)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \end{array}$	То же	2,3...2,5
	этиленгликольди-ацетат (ЭДА) — медленного действия (~ 45 с)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2 \end{array}$	»	2,3...2,5
	пропиленкарбонат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$	»	2,3...2,5

Отверждение при взаимодействии углекислого газа и жидкого стекла проходит по реакции



Удельный расход CO_2 составляет обычно 0,5...1,5 дм³ на 1 г жидкого стекла. Количество CO_2 , необходимое для достижения максимальной прочности смеси,

$$Q_{\text{CO}_2} = A(0,260 - 0,073m),$$

где Q_{CO_2} — количество CO_2 , % от массы смеси; A — содержание жидкого стекла, % от массы смеси; m — силикатный модуль.

Продолжительность продувки (в секундах)

$$\tau = K(320 - 90m),$$

где K — коэффициент, зависящий от содержания жидкого стекла и размера зерен наполнителя (например, для песка $1\text{K}_1\text{O}_2\text{O}_2$ при $A = 5...7\%$ жидкого стекла $K \approx 1$).

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

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

Продукт реакции гидратации (C_2S) и взаимодействия продуктов гидратации с жидким стеклом (гидросиликат $(\text{Na}_2\text{O})_m(\text{CaO})_n \times (\text{SiO}_2)_p(\text{H}_2\text{O})_q$) является основной структурообразующей фазой.

Минералогический состав ФХШ следующий: $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ — 65% (по массе), $\beta\text{-C}_2\text{S}$ — 5, шпинели типа $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ — 20...25%.

Поставляемый ФХШ должен удовлетворять следующим требованиям (ТУ 14-11-95 — 74): $\text{CaO} \geq 48\%$ (по массе), 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 ячейками диаметром $\leq 0,5 \text{ мм}$. При транспортировке

и хранении ФХШ необходимо исключить возможность его увлажнения.

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

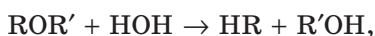
На ряде предприятий в качестве отвердителя используется нефелиновый шлам — побочный продукт производства глинозема из нефелиновых руд, содержащий 80...85% (по массе) β - C_2S , имеющий влажность 2,5...3,0% и удельную поверхность $\geq 7000...9000 \text{ см}^2/\text{г}$.

Антипирен из нефелина по химической природе — комплексный аммонизированный феррифосфат. Согласно ТУ 6-0,8-34 — 76 нетоксичный порошок марки В характеризуется следующими показателями: $P_2O_5 \geq 8\%$ (по массе); pH водной вытяжки 4...5, содержание аммиака $\leq 4\%$, содержание влаги $\leq 1\%$, остаток на сите с отверстиями диаметром 0,056 мм $\leq 3\%$.

Жидкие отвердители сложноэфирного типа — прозрачные маловязкие жидкости от бесцветных до желтого цвета, иногда интенсивно окрашенные специальными красителями, плотностью 1080...1150 кг/м³, с характерным эфирным запахом. Реакция отверждения жидкого стекла включает следующие стадии:

1) диффузия сложноэфирного отвердителя (СЭО) в микрообъемы жидкого стекла;

2) гидролиз СЭО в щелочной среде:



где R — кислотный остаток (ацетат-ион или карбонат-ион); R' — спиртовой радикал (этилен- или пропиленгликоля либо глицерина);

3) нейтрализация образовавшейся кислоты HR (уксусной или угольной):



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

Промышленно производят пропиленкарбонат и его кубовые остатки с содержанием основного продукта (пропиленкарбоната) до 96% (по массе). Пропиленкарбонат — санитарно-гигиеничес-

ки и экологически безопасный материал. Жидкие отвердители силикатных связующих весьма перспективны, так как обеспечивают существенные технологические преимущества по сравнению с порошковыми отвердителями (удобство хранения, транспортировки, дозирования, уменьшение расхода жидкого стекла, улучшение свойств смесей).

4.3. Органические неводные связующие материалы

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

Стержневые смеси и стержни, изготовленные с применением этих материалов, отличаются указанными ниже свойствами.

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

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

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

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

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

6. Связующие обеспечивают возможность применения стержней без противопопригарных покрытий.

Учитывая вышперечисленные преимущества, органические неводные связующие рекомендуют применять в составах смесей

Таблица 4.15

Органические неводные связующие теплового отверждения

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, % (по массе)	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Прочность при растяжении по технической пробе, МПа	Назначение
Льняное масло	Водонерастворимо, $\rho_{20\text{ °C}} = 928...936 \text{ кг/м}^3$, йодное число — не менее 170, содержание неомыляемых веществ — не более 1 %	Песок 1К ₁ О ₂ 02 — 98,5; льняное масло — 1,5; вода — 3,0 (сверх 100%)	200...220	1,0	0,90	В качестве эталона при сравнительных лабораторных испытаниях связующих материалов
Олифа натуральная (продукт переработки льняного масла при температуре 250 °С без доступа воздуха в присутствии сиккативов)	$\rho \geq 930...938 \text{ кг/м}^3$, рН ≤ 6 , продолжительность полного высыхания при 18...22 °С и относительной влажности воздуха 60...70% — не более 24 ч	Песок 1К ₁ О ₂ 02 — 98,5; олифа натуральная — 1,5; вода — 3,0 (сверх 100%)	200...220	1,0	0,80	Изготовление стержней I и II класса сложности, приготовление прогитовпригарных красок
Олифа оксоль (продукт окисления растительных масел с добавлением сиккатива и бензина; В — из льняного масла, СМ — из смеси льня-	рН ≤ 6 , температура вспышки в закрытом тигле $\geq 32 \text{ °C}$, продолжительность высыхания при температуре 18...22 °С и относительной влажности воздуха	Песок 1К ₁ О ₂ 02 — 98; олифа оксоль — 2,0; соль — 2,0; вода — 2,0 (сверх 100%)	200...220	1,0	0,50	То же

ного и конопляного масел, ПВ — из подсолнечного или соевого масла)	60...70% — не более 24 ч (для марки В — не более 20 ч), гарантийный срок хранения — 12 мес	Содержание растворителя (бензина) — не более 47% (по массе), при изготовлении связующего на нефтьопилочной смоле содержание ароматических соединений в растворителе — не более 17,5% (по массе)	Песок 1К ₁ О ₂ 02 — 98; 4ГУ — 2,0; вода — 2,0 (сверх 100%)	200...220	1,0	0,45	»
Связующее 4ГУ (раствор в бензине слава полувысыхающего растительного масла с канфиломерной нефтешополимерной смолы)	Однородная маслянистая жидкость от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, $\rho_{20^\circ\text{C}} = 820...880 \text{ кг/м}^3$, температура застывания 12 °С, вспышки — 33, воспламенения — 45...50 °С	Песок 1К ₁ О ₂ 02 или 1К ₁ О ₁ 02 — 98; связующее П — 2,0; вода — 2,5...3,0 (сверх 100%)	Песок 1К ₁ О ₂ 02 или 1К ₁ О ₁ 02 — 98; КЮ — 2,0; вода — 1,0 (сверх 100%)	230...240	1,5	0,40	Изготовление стержней при производстве отливок из чугуна, стали и цветных сплавов
Связующее КЮ (на основе кубового остатка, получаемого при дистилляции синтетических жирных кислот марок А и Б в бензиновых и керо-	Однородная маслянистая жидкость от коричневого до черного цвета, воды ≤ 0,3% (по массе); $\rho_{20^\circ\text{C}} = 840 \text{ кг/м}^3$, количество растворителя ≤ 56% (по объему), температура	Песок 1К ₁ О ₂ 02 или 1К ₁ О ₁ 02 — 98; КЮ — 2,0; вода — 1,0 (сверх 100%)	Песок 1К ₁ О ₂ 02 или 1К ₁ О ₁ 02 — 98; КЮ — 2,0; вода — 1,0 (сверх 100%)	220...240	0,45...0,60	0,40	Изготовление стержней всех классов сложности (преимущественно мелких) и изготовление форм

Окончание табл. 4.15

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, % (по массе)	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Прочность при растяжении по технологической пробе, МПа	Назначение
синовых фракциях, характеризующихся следующими показателями: температура вспышки в закрытом тигле ≥ 28 °С, перегоняется 98% при температуре ≤ 285 °С)	Хвосты в закрытом тигле 37 °С, температура воспламенения 51 °С					
Связующее УСК-1 (на основе кубового осадка, получаемого при дистилляции жирных кислот марок А, Б и С в бензиновых и керосиновых фракциях с дополнительной активировающей присадкой в виде асфальтосмолистых соединений)	Однородная маслянистая жидкость темно-коричневого или черного цвета, воды $\leq 0,3\%$ (по массе), $\rho_{20} \leq 900$ кг/м ³ , температура вспышки в закрытом тигле 37 °С, температура воспламенения 51 °С	Песок 1К ₁ О ₂ 02 или 1К ₁ О ₁ 02 — 98; УСК-1 — 2,0; вода — 1,0 (сверх 100%)	220...240	0,45...0,60	0,40	Изготовление стержней всех классов сложности (преимущественно мелких) и изготовление форм

при индивидуальном и мелкосерийном производстве стержней I и II класса — наиболее ажурных, с тонкими сечениями, имеющих малочисленные тонкие стержневые знаки.

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

В табл. 4.15 указаны основные представители органических неводных связующих материалов и области их применения.

Органические водорастворимые связующие материалы, отверждаемые тепловой сушкой

4.4.

Водорастворимые (гидрофильные) органические связующие, как и неводные, применяются в основном при изготовлении форм и стержней, отверждаемых тепловой сушкой. Основной функцией этих связующих является придание форме и стержню сухой прочности после отверждения, а также обеспечение технологических свойств, отвечающих необходимым требованиям (высокая текучесть, газопроницаемость, низкая осыпаемость, хорошая выбиваемость из отливок, высокие противопопригарные свойства). Существенным недостатком смесей, содержащих связующие этого класса, является их повышенная гигроскопичность, вследствие чего теряется прочность стержней и увеличивается их осыпаемость при хранении в цехе и при длительном пребывании в собранной сырой форме. В табл. 4.16 дана краткая характеристика основных органических водных связующих, отверждаемых тепловой сушкой.

Таблица 4.16

Органические водорастворимые связующие материалы

Связующие материалы	Характеристика	Состав технологической пробы, % (по массе)	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Прочность при растяжении по технологической пробе, МПа	Области применения
Лигносульфوناتы технические	Водорастворимы (сухих веществ 50...70%), рН = 4,4...4,5, $\rho = 1170 \dots 1200$ кг/м ³	Песок 1К ₁ О ₂ 02 — 91; глина формовочная — 3,0; лигносульфонат — 5,0; вода — 1,0	160...180	1,0	0,12	Изготовление средних стержней и форм в единичном и мелкосерийном производстве отливок
Необессмоленное КВ (упаренная «кислая вода» газогенераторных станций, работающих на древесном топливе)	Водорастворимо, однородная темная жидкость, $\rho = 1270 \dots 1290$ кг/м ³ , содержание сухих веществ $\geq 70\%$ (по массе), содержание нерастворимой смолы $\leq 10\%$ (по массе)	Песок 1К ₁ О ₂ 02 — 94; КВ — 4,0; вода — 2,0	140...160	1,0	$\geq 0,25$	Изготовление стержней III и IV класса сложности, притягивание противопритяжных красок

Палевый и желтый декстрин (продукт неполного гидролиза крахмала при его нагреве с минеральными кислотами)	Водорастворим, содержание влаги $\leq 5\%$, зола $\leq 0,4...0,6\%$ (в пересчете на сухое вещество), растворимость сухого вещества при температуре $20\text{ }^\circ\text{C} \geq 93,5...95,0\%$	Песок 1К ₁ O ₂ 02 — 96,5; связующее — 1,25; вода — 2,25	160...180	1,0	$\geq 0,40$	Изготовление стержней III и IV класса сложности, приготовление клеев и пропиточных покрытий
Кормовая патока — мелясса (отход свекловичного производства)	Густая липкая желто-коричневая жидкость, $\rho = 1300\text{ кг/м}^3$, содержание сухого остатка $\geq 50\%$, зола $\leq 10\%$	Песок 1К ₁ O ₂ 02 — 88; связующее — 2,0; вода — 4,0; глина — 6,0	160...180	1,0	0,15	Изготовление стержней IV и V класса сложности, приготовление пропиточных покрытий

4.5. Смоляные связующие материалы

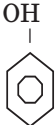
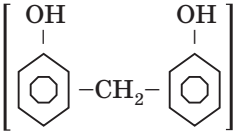
Современные способы изготовления стержней основаны на использовании в качестве связующих материалов синтетических поликонденсационных смол и композиций на их основе. В зависимости от типа отверждения они подразделяются на следующие виды:

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

Большинство смоляных связующих получают в результате реакции поликонденсации между исходными мономерами (табл. 4.17). В общем случае синтез литейных связующих проводят между карбамидом, фенолом или фуриловым спиртом и формальдегидом. Образующиеся метиленовые ($-\text{CH}_2-$) или диметиленэфирные ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) связи являются своеобразными мостиками для формирования структурных звеньев олигомеров (основных продуктов реакции), формирующих адгезионную и когезионную прочность в процессе отверждения стержней, содержащих органические связующие материалы.

Таблица 4.17

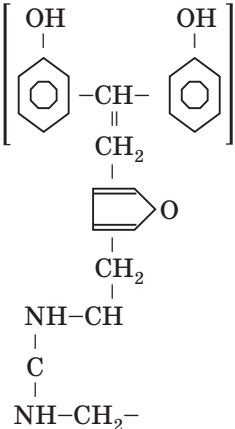
Структурная характеристика смол

Исходные мономеры	Класс смол	Строение структурного звена
Фенол  Формальдегид $\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{H}$	Фенолоформальдегидная (фенольная)	

Продолжение табл. 4.17

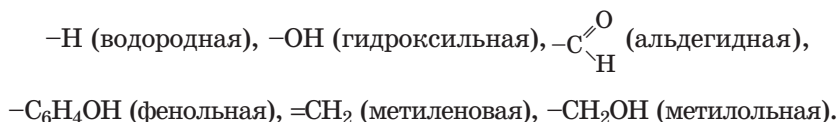
Исходные мономеры	Класс смол	Строение структурного звена
Карбамид $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ Формальдегид	Карбамидоформальдегидная (карбамидная)	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}-\text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{NH}-\text{C}-\text{NH} \end{array}$
Фенол Карбамид Формальдегид	Фенолкарбамидоформальдегидная (фенолокарбамидная)	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad -\text{CH}- \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}-\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}-\text{CH}_2- \end{array} \right]$
Фенол Формальдегид Фуриловый спирт <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 20px;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \end{array}$ </div>	Фенолоформальдегиднофурановая (фенолофурановая)	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad -\text{CH}- \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]$
Карбамид Формальдегид Фуриловый спирт	Карбамидоформальдегиднофурановая (карбамидофурановая)	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}-\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}-\text{CH}_2- \end{array} \right]$

Окончание табл. 4.17

Исходные мономеры	Класс смол	Строение структурного звена
Карбамид Фенол Формальдегид Фуриловый спирт	Карбамидофенол- формальдегиднофу- рановая (карбами- дофенолофурано- вая)	

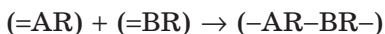
В процессе синтеза смол реакции до конца не доводят, получая продукты сравнительно низкомолекулярной массы (не более нескольких тысяч). Смолы в таком состоянии называют *олигомерами* (или *преполимерами*). Перевод олигомеров в *полимеры* (конечные синтетические продукты, макромолекулы которых имеют молекулярную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

Основным процессом, протекающим при отверждении смол, является полимеризация или поликонденсация. Необходимое (хотя и не единственное) условие этих реакций — наличие в молекулах исходных веществ активных частей — групп атомов (или отдельных атомов), называемых *функциональными*. Из используемых в литейном производстве наиболее часто встречаются следующие функциональные группы:



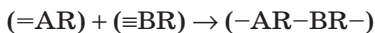
Реакционная способность функциональных групп значительно выше реакционной способности остальной (как правило, углеводородной) части молекул мономера. Число функциональных групп реагирующих молекул определяет тип химического соединения продуктов реакции.

При взаимодействии монофункциональных веществ $-AR$ и $-BR$ (где A, B — функциональные группы, R — углеводородный радикал) образуются простые химические соединения типа $AR-BR$ вследствие насыщения функциональных групп и прекращения реакции. Положение не меняется, когда один мономер является монофункциональным, другой — бифункциональным. Если молекулы реагирующих веществ AR и BR бифункциональны, то в результате реакции



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

При взаимодействии би- и трифункциональных веществ



кроме концевых образуются боковые ненасыщенные связи, которые могут насыщаться как благодаря функциональным группам исходных мономеров, так и за счет взаимодействия с соседними подобными цепями. Происходит как бы «сшивка» цепей между собой. В результате реакции такого типа образуются трехмерные (пространственные) твердые, нерастворимые и тугоплавкие полимеры.

Следовательно, для образования твердой трехмерной структуры макромолекул необходимо, чтобы в реакции участвовал по крайней мере один трифункциональный мономер. При возник-

новении пространственного полимера снижаются текучесть и растворимость получаемого продукта. Если продукт поликонденсации растворяется и течет, то он имеет линейное строение.

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

Как видно из анализа структурных звеньев (см. табл. 4.17), связь отдельных мономеров осуществляется с помощью метиленовых ($-\text{CH}_2-$) мостиков, результатом чего является образование связующих материалов, свойства которых формируются исходными мономерами (табл. 4.18).

Таблица 4.18

Характеристика мономеров и связующих материалов

Свойство мономеров и связующих материалов	Мономер		
	Карбамид	Фенол	Фуриловый спирт
Реакционная способность	Высокая	Средняя	Низкая
Термостойкость	Низкая	Высокая	Высокая
Наличие азота	Есть	Нет	Нет
Прочность	Низкая	Средняя	Средняя
Влагостойкость	Низкая	Высокая	Высокая
Стоимость	Низкая	Средняя	Очень высокая

В настоящее время наиболее широко используются связующие, указанные в табл. 4.17. На их основе формируются различные связующие композиции, отверждаемые способами, указанными в табл. 4.19.

Таблица 4.19

Органические связующие композиции

Связующий материал	Катализаторы отверждения	Класс связующих композиций	Способы отверждения		
			Самоотверждение	Нагрев	Продувка газообразным катализатором
Карбаминоформальдегидный	Органические и неорганические кислоты	Поликонденсационный	++	++	—
Карбаминоформальдегиднофурановый	То же	То же	++	++	+
Фенолоформальдегидный	»	»	++	++	+
Фенолоформальдегиднофурановый	Органические и неорганические соли и кислоты, ангидриды кислот, эфиры, пероксиды	»	++	++	++
Фурановый	То же	»	++	—	+
Фенолоформальдегиднокарбамидный	»	»	+	++	—
Фенолоформальдегиднофурано-вокарбамидный	»	»	++	+	+

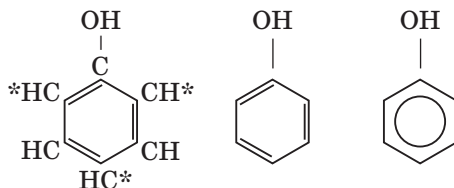
Примечания: 1. «++» — применяется в практике; «+» — показана возможность применения; «—» — не применяется.

2. Отверждение нагревом включает конвективную сушку, применение нагреваемой оснастки, продувку горячим воздухом, обработку в поле СВЧ.

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

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

производное бензола называют фенолом или карболовой кислотой C_6H_5OH . Он имеет следующую циклическую структурную формулу (в разных обозначениях):



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

Альдегидами называют органические соединения, содержащие альдегидную функциональную группу

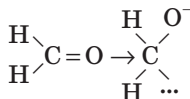


Наименование альдегидов происходит от названия кислот, от которых они были образованы при окислении. Простейшим из альдегидов является муравьиный



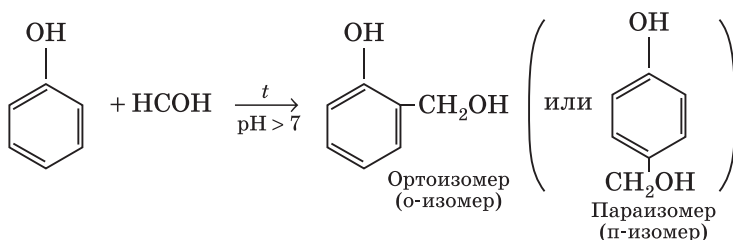
называемый *формальдегидом* (от лат. формиум — муравей).

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

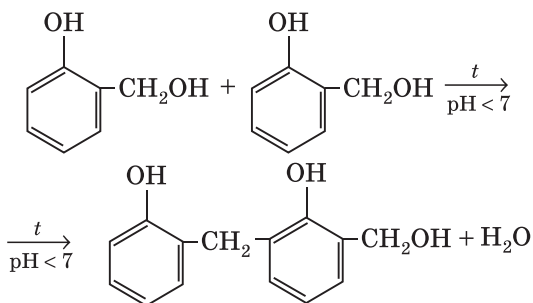


Фенолоформальдегидные смолы по своим свойствам могут быть термопластичными новолачными и терморезистивными резольными, что зависит, во-первых, от среды (кислой или основной), в которой протекает реакция, и, во-вторых, от молекулярного соотношения фенола и формальдегида. Термопластичные новолачные смолы образуются в результате реакции поликонденсации избытка фенола с формальдегидом в кислой среде при нагреве. При этом на 100% (по массе) фенола берут 26...29% формальдегида. В качестве катализатора синтеза применяют соляную, щавелевую и другие кислоты ($\text{pH} < 7$).

Последовательность процесса поликонденсации упрощенно можно представить следующим образом. Сначала взаимодействуют фенол и формальдегид с образованием о- и п-изомеров оксибензилового спирта:

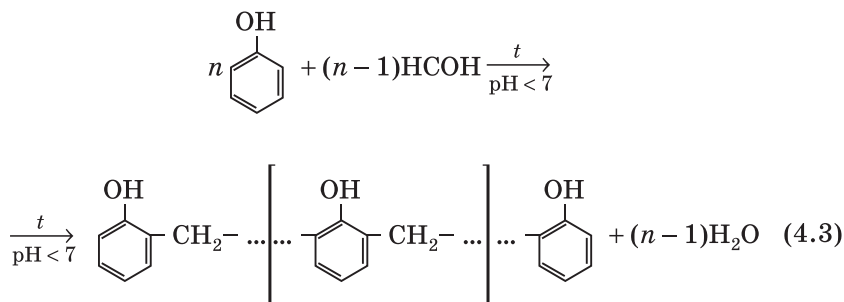


Далее метилольные группы одних молекул о-оксибензилового спирта реагируют с атомами водорода в ортоположении других молекул оксибензилового спирта:



Образовавшиеся макромолекулы полиметилфенола связываются друг с другом метиленовыми мостиками $-\text{CH}_2-$ благода-

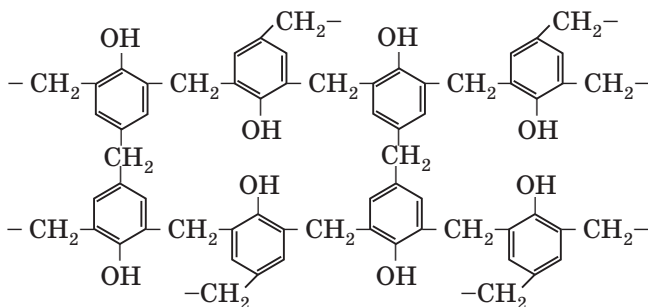
ря взаимодействию атомов водорода ортоположения одних молекул с метиленовыми группами других. Обобщенно эти реакции можно представить в следующем виде:



Результатом всех реакций является смола с линейной структурой.

Терморреактивные резольные смолы получают при избытке формальдегида в процессе нагрева поликонденсацией с фенолом в основной среде ($\text{pH} > 7$). В этом случае на 100% (по массе) фенола берут 37...44% формальдегида и 1,0...1,5% NaOH в качестве катализатора синтеза (иногда используют другие основания). В таких реакциях поликонденсации фенола и формальдегида, протекающих в данных условиях, различают три стадии: *резольную* (начальная стадия А), *резитольную* (промежуточная стадия В) и *резитную* (окончательная стадия С). *Резол* является жидким растворимым полимером со средней молекулярной массой до 1000. *Резитол* не плавится, но немного размягчается при температуре 120...150 °С, частично растворяется или набухает под действием растворителей. *Резит* — хрупкий, твердый неплавкий и нерастворимый продукт поликонденсации. Следовательно, по мере перехода из одной стадии в другую уменьшаются растворимость и плавкость смолы, она постепенно переходит из жидкого состояния через эластичное в твердое, становится прочной и водостойкой.

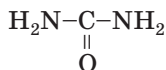
На стадии А полимер приобретает линейное строение, на стадии В — двухмерное, на стадии С — трехмерное пространственное, которое схематически можно представить следующим образом:



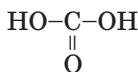
Как видно, в конечной структуре отвержденного полимера наблюдается существенное количество поперечных связей через метиленовые мостики $-\text{CH}_2-$, формирующие пространственную трехмерную структуру. Фенолоформальдегидные смолы обладают повышенной термостойкостью ($400\text{...}800\text{ }^\circ\text{C}$),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

Карбамидоформальдегидными смолами называют продукт поликонденсации формальдегида с карбамидом.

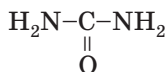
Карбамид (или техническая мочеви́на) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — кристаллическое вещество без цвета и запаха плотностью 1335 кг/м^3 с температурой плавления $132,7\text{ }^\circ\text{C}$. Структурная формула карбамида имеет вид



По химической природе карбамид — это полный амид угольной кислоты:



Угольная
кислота



Карбамид

Имея две активные аминогруппы $-\text{NH}_2$, карбамид является бифункциональным веществом. Он хорошо растворяется в воде, спирте, формалине, жидком аммиаке, гигроскопичен, в услови-

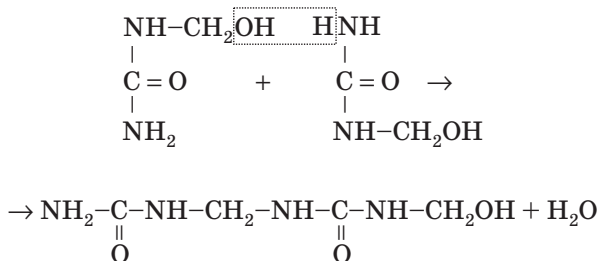
ях повышенной влажности размокает. Водный раствор карбамида является связующим марки М.

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

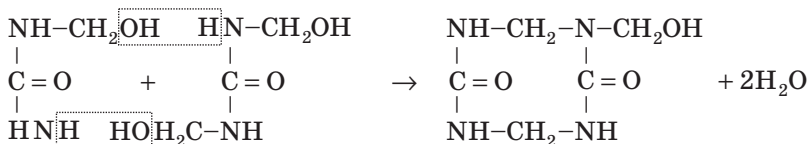
Реакции поликонденсации карбамида и формальдегида протекают по следующей схеме: в слабокислой, нейтральной или щелочной среде (рН = 6...8) карбамид и формальдегид в зависимости от их соотношения по массе и некоторых других факторов образуют моно- и диметилолмочевину:



При взаимодействии молекул метилолмочевины идет процесс поликонденсации:



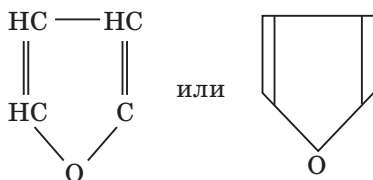
Поликонденсация моно- и диметиллолмочевины может быть представлена следующей реакцией:



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

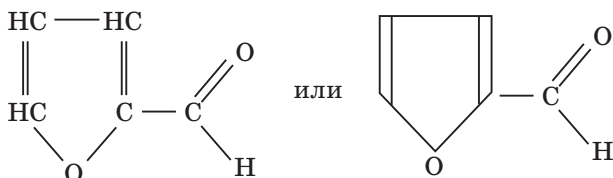
Фурановыми называют смолы, в которых содержатся фурановые кольца. Такими являются смолы, в основе которых лежит фурфурол или фуриловый спирт. К фурановым иногда относят фенолоформальдегидные, аминоформальдегидные и другие смолы, модифицированные фуриловым спиртом.

Фуран (иначе *фурфуран*) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ — бесцветная малорастворимая в воде жидкость, по запаху напоминающая хлороформ, имеющая плотность 937 кг/м^3 , температуру плавления $85,68 \text{ }^\circ\text{C}$, температуру кипения $31,33 \text{ }^\circ\text{C}$. Это неактивное вещество, получаемое из фурфуурола. Структурная формула фурана имеет вид



Фурфурол $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCONH}$ — бесцветная жидкость плотностью 1160 кг/м^3 , имеющая температуру плавления $35,5 \text{ }^\circ\text{C}$, температуру кипения $162 \text{ }^\circ\text{C}$, с запахом свежее испеченного хлеба. Фур-

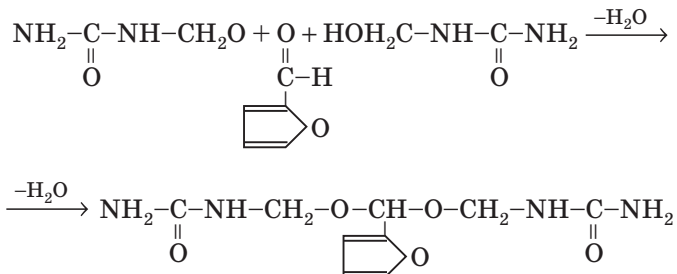
фурул легко осмоляется под действием воздуха и света и приобретает окраску от соломенно-желтой до темно-коричневой (в зависимости от продолжительности хранения), растворяется в воде, спирте, эфире, летуч с водяным паром, горюч. Фурфурол является фурановым альдегидом, имеющим следующую структурную формулу:



Эмпирическая формула фурфурола была установлена при получении его гидролизом из отрубей (от нем. *Furfur*, откуда и произошло его название).

Обычно фурфурол получают из хлопковой шелухи, подсолнечной и овсяной лузги, кукурузных кочерыжек, костры льна и конопли, камыша. Некоторое количество фурфурола получают как попутный продукт спиртогидролизного производства из древесины, а также при производстве кормовых дрожжей.

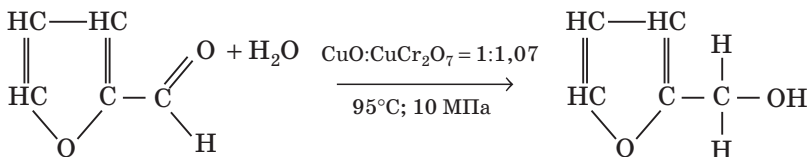
Для литейного производства большое значение имеет также производная фурфурола — фуриловый спирт $C_4H_3OCH_2OH$, получаемый каталитическим гидрированием фурфурола. При гидрировании происходит раскрытие двойных связей альдегидной группы по реакции



Двойные связи фуранового кольца, альдегидная функциональная группа в фурфуроле, гидроксильная группа в фурило-

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

Ниже приводится реакция поликонденсации фурфурола, формальдегида и карбамида, в результате которой образуется карбамидоформальдегиднофурановый связующий материал:



В соответствии с этой реакцией фурфурол связывает гидроксильные группы $-\text{OH}$ метилольных остатков CH_2OH монометилолмочевины, снижая тем самым гигроскопичность связующего материала и повышая его термостойкость, что позволяет с успехом применять такие смолы для изготовления отливок как из цветных сплавов, так и из чугуна и стали.

Возможно использование нескольких вариантов технологии приготовления карбамидофурановой смолы:

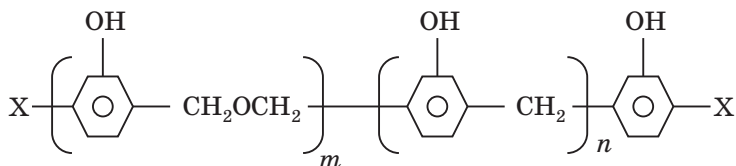
- 1) смешивание готовой карбамидной смолы с фуриловым спиртом (смолы КФ);
- 2) конденсация готовой карбамидной смолы с фуриловым спиртом (смола фуритол-107);
- 3) двух- или трехстадийная конденсация карбамида, формальдегида и фурилового спирта (смола КФ-35-БС-40);
- 4) конденсация карбамида с формальдегидом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

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

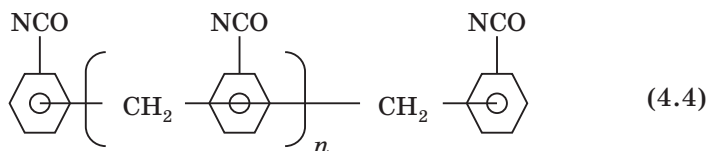
Содержание фурилового спирта в смолах, поставляемых в литейные цехи, может достигать 60...70%. Карбамидофурановые смолы имеют низкую вязкость и стабильны при хранении.

В последние годы все большее применение находят полиуретановые связующие системы Cold-box-amin. Это двухкомпонент-

ная система, состоящая из раствора высокомолекулярного полигидроксильного соединения — компонента А:



где $m = n = \min 2$; X = —Н или CH_2OH , и раствора полиизоцианата — компонента Б:



где $n = 1, 2, 3$.

В качестве компонента А чаще всего используются растворы многоатомных спиртов (полиолов), представляющие собой резольные или новолачные фенолоформальдегидные смолы, но могут быть использованы и другие гидроксилсодержащие соединения с большим молекулярным весом, которые способны хотя бы частично отверждаться путем окисления на воздухе: алкидные смолы, модифицированные высыхающим маслом; различные эфиры ненасыщенных жирных кислот; полиэфиры, модифицированные ненасыщенными жирными кислотами.

В качестве основы компонента А в различное время использовались указанные выше химические материалы, всевозможные их модификации и комбинации.

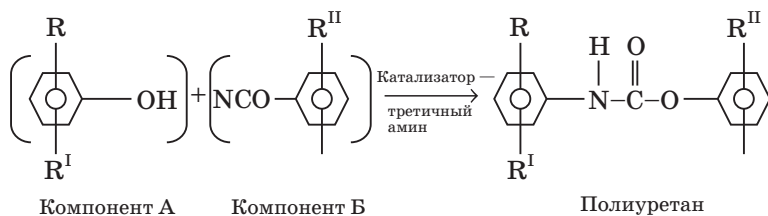
В качестве компонента Б используются *полиуретаны* — вещества, содержащие изоцианатные группы $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Обычно применяются растворы полиизоцианатов ароматического ряда. Из-за повышенной токсичности полиизоцианаты алифатического и циклоалифатического ряда используются реже. Вообще могут быть использованы как циклические, так и ациклические полиизоцианаты, содержащие 2–5 изоцианатных групп. Менее желательно применение полиизоцианатов в виде преполимеров, которые образуются при реакции избытка полиизоцианата с многоатомны-

ми спиртами. Вполне пригодны для применения алифатические полиизоцианаты (гексаметилендиизоцианат, алициклические и ароматические изоцианаты). Однако не все они эффективны в равной мере. Циклические и особенно ароматические полиизоцианаты дают более высокую прочность. Предпочтительно применять полиметилениполифенилизоцианат, дифенилметандиизоцианат (например, 4,4-дифенилметандиизоцианат, трифенилметантриизоцианат и их смеси, так как эти соединения очень реактивны, придают стержням нужные свойства и имеют низкую упругость пара, что сводит к минимуму опасность интоксикации персонала.

Физически компонент А представляет собой прозрачную жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета плотностью 1000...1100 кг/м³ с массовой долей свободных мономеров (фенола и формальдегида) 2,5...7%; рН компонента А — около 4,5, массовая доля основного вещества — 50...80%.

Компонент Б представляет собой прозрачную темно-коричневую жидкость, не содержащую свободный фенол, формальдегид и азот. Кислотность среды компонента Б — 0,2...0,4, массовая доля основного вещества — 50...85%, плотность — 1150...1200 кг/м³.

При комнатной температуре компоненты А и Б реагируют между собой медленно, вследствие чего стержневая смесь имеет достаточно большую живучесть. При воздействии газообразного катализатора (третичного амина) реакция отверждения связующего происходит практически мгновенно. Конечный продукт отверждения — высокоструктурированный, очень стабильный полиуретан. Тип реакции — полиприсоединение (ступенчатая полимеризация):



Как правило, компоненты А и Б связующего вводятся в смесь в таком соотношении, чтобы обеспечить полное взаимодействие изоцианатных групп полиизоцианата и реакционноспособных функциональных групп смолы. Наиболее часто производители

связующих материалов готовят компоненты А и Б таким образом, чтобы при введении их в смесь соблюдались пропорции 50/50 (по массе). В табл. 4.20 указаны основные производители и наименования связующих систем для Cold-box-процессов (1–14) и No-bake (15–27). Следует отметить, что некоторые из этих композиций могут применяться и для Hot-box-процесса.

Таблица 4.20

Основные производители и виды связующих систем

№ п/п	Производитель	Связующие композиции	Катализаторы
<i>Cold-box-amin</i>			
1	ОАО «Уральская химическая компания» (Россия)	Фенолоформальдегидная смола Резамин — компонент А; полиизоцианат Резамин — компонент Б	Третичный амин
2	Hüttenes-Albertus (Германия)	Фенольная смола (до 15 марок), полиизоцианат Aktivator	Третичный амин GN3, GN5
3	Murexin-Fürtenbach (Австрия)	Фенольная смола Friodur 6001A. Полиизоцианат Friodur 2039B	Третичный амин C, DI, DMI
4	Dynea (Швеция)	Фенолоформальдегидная смола Pertahn 2000, 6000, 4000 — компонент А; полиизоцианат Pertahn 2000, 6000, 4000 — компонент Б	Третичный амин Pertahn 300
5	Ashland Chemical Company (США)	Фенолоформальдегидная смола Isocure 308, 315 — компонент А; полиизоцианат Isocure 606, 608, 610, 612 — компонент Б	Третичный амин Isocure 700, 702, 710, 712
<i>SO₂-процесс</i>			
6	Ashland Chemical Company (США)	Акрилово-эпоксидная смола Isoset 4304; эпоксидная смола с органическим пероксидом Isoset 4305	Сернистый ангидрид SO ₂

Продолжение табл. 4.20

№ п/п	Производитель	Связующие композиции	Катализаторы
<i>Betaset-процесс</i>			
7	ОАО «Уральская химическая компания» (Россия)	Фенолоформальдегидная смола ФСМ-Б	Метилформиат
8	НПО «Карбохим» (Россия)	Фенолоформальдегидная смола Карбэктис-1Д	То же
9	Murexin-Fürtenbach (Австрия)	Щелочной резольный полифенолят Betaset В1	Метилформиат ВН 50
10	Ashland Chemical Company (США)	Щелочной резольный полифенолят Novacure	Метилформиат
11	Dynea (Швеция)	Щелочной резольный полифенолят Varoset 540F	То же
<i>CO₂-Resol</i>			
12	Murexin-Fürtenbach (Австрия)	Резольный полифенолят Carbo- set C2, модифицированный специальными добавками	Углекислый газ
13	Dynea (Швеция)	Резольный полифенолят Phen- so, модифицированный специальной добавкой	То же
14	Hüttenes-Albertus (Германия)	Резольный полифенолят Carbo- phen, модифицированный специальной добавкой 5692, 6240, 7170	»
<i>Furan-процесс</i>			
15	ОАО «Уральская химическая компания» (Россия)	Фенолофурановая смола ФФ-65С; карбамидофурановые смолы КФ-90, КФ-65С, КФ-35, КФ-40М, Резоформ ФК-1, ФК-9	Ортофосфорная кислота, бензолсульфо- кислота, паратолуолесульфокислота
16	НПО «Карбохим» (Россия)	Фенолофурановая смола ФФ-65С, карбамидофурановые смолы КФ-90, КФ-65С, КФ-40М	Ортофосфорная кислота, бензолсульфо- кислота, паратолуолесульфокислота

Продолжение табл. 4.20

№ п/п	Производитель	Связующие композиции	Катализаторы
17	ОАО «Тверьхим-волокно» (Россия)	Карбамидофурановые смолы АФ-1С, АФ-3	Ортофосфорная кислота
18	Hüttenes-Albertus (Германия)	Карбамидофурановые смолы Х850, F700, Ха20, TDE20	Кислотный катализатор Kaltharz
19	Murexin-Fürtenbach (Австрия)	Фурановые смолы Furtolit КН91V, FP934, FM503, КН503Р, КН503, FM826, КН500	Кислотный катализатор на основе паратулоульфокислоты, толуолсульфокислоты, ортофосфорной кислоты Harter PKS, PKL, K, L, R 76, R 03

Alpha-Set-процесс

20	ОАО «Уральская химическая компания» (Россия)	Высокощелочная водорастворимая фенолоформальдегидная смола ФСМ-А	Отвердители А-10, А-15, А-20, А-30, А-45Б, А-60
21	НПО «Карбохим» (Россия)	Высокощелочная водорастворимая фенолоформальдегидная смола Карбэктис-3	Комплект отвердителей АМС
22	Hüttenes-Albertus (Германия)	Резольная щелочная фенолоформальдегидная смола Sinotherm 5583	Отвердитель медленный Aktivator 3340, отвердитель быстрый Aktivator 2000
23	Дунеа (Швеция)	Резольная щелочная фенолоформальдегидная смола Dinoform 380С, Alkafen серий APR 4000 и 3000	Отвердители серии АРН1...АРН 90, XLS801...XLS890
24	Murexin-Fürtenbach (Австрия)	Резольная щелочная фенолоформальдегидная смола Alphaset A1	Отвердители серии АН50...АН64

Per-Set-процесс

25	НПО «Карбохим» (Россия)	Раствор новолачный фенолоформальдегидной смолы Литасет А, полиизоцианат в специальном растворителе Литасет Б	Соединения из группы аминов пиридинового класса Литасет К
----	-------------------------	--	---

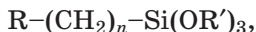
Окончание табл. 4.20

№ п/п	Производитель	Связующие композиции	Катализаторы
26	Hüttenes-Albertus (Германия)	Раствор модифицированной фенолоформальдегидной новолачной смолы Pentex 34211, 34174, 34173 (соответственно быстрый, средний и медленный), модифицированный полиизоцианат Pentex 35212 (быстрый), Pentex 35172 (средний)	Модифицированные соединения пиридина Pentex 36 001 (медленный) ... 36 009 (быстрый)
27	Murexin-Fürtenbach (Австрия)	Раствор модифицированной фенолоформальдегидной новолачной смолы Rapidur 300, модифицированный изоцианат в специальном растворителе Harter 300	Модифицированные соединения пиридина K300

Модифицирование смоляных связующих материалов

4.6.

В целях увеличения адгезии на границе раздела кварцевый наполнитель смеси — связующий материал, а также для уменьшения расхода синтетических смол их подвергают модифицированию. Для этого используют в основном кремнийорганические мономеры, называемые *силанами*, с общей формулой

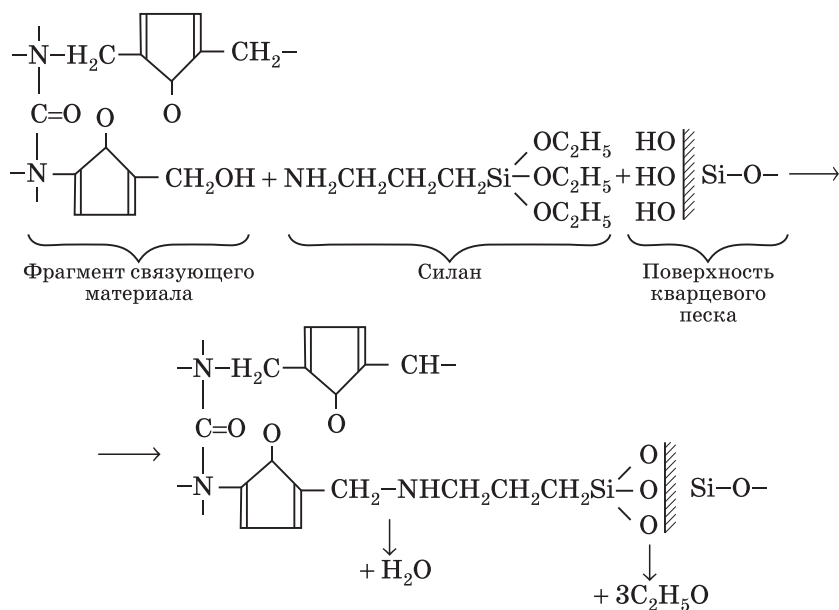


где R — активная функциональная группа (амино-, фенокси-, эпокси-, циано- и др.); R' — алкильные радикалы ($-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$).

Силаны — это обширный класс кремнийорганических соединений, из которого для осуществления эффективного упрочнения

ХТС следует выбирать материалы, содержащие две различные по химической природе группы атомов. Одна из этих групп должна взаимодействовать со смолой, содержащейся в смеси в качестве связующего материала, другая — обладать хорошей адгезией к зерновой основе (за счет взаимодействия с ОН-группами).

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



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

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

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ — тетраэтоксисилан;

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

$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — γ -аминопропилтриэтоксисилан (аминосилан или аппрет АГМ-9) и др.

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

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

Катализаторы и отвердители

4.7. синтетических смол

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

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

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

Катализаторы первой группы представляют собой водные и водно-спиртовые растворы ортофосфорной кислоты, льюисовых кислот или сульфокислот и используются в основном в условиях мелкосерийного и единичного производства. Другая разновидность катализаторов этой группы — растворы сульфокислот в безводных растворителях, а также безводные сульфокислоты, используемые в массовом производстве отливок.

Независимо от технологических признаков ко всем катализаторам предъявляется ряд требований. Они должны:

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

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

В табл. 4.21 представлены характеристики основных катализаторов отверждения синтетических смол для смесей с нормальным циклом отверждения.

Таблица 4.21

**Характеристика катализаторов холодного отверждения
(водные растворы) [11]**

Наименование и химическая формула	Концентрация водного раствора, %	Содержание катализатора в смесях, % от массы смолы	Типы отверждаемых смол
Ортофосфорная (H_3PO_4)	65...85	30...50	Карбамидоформальдегидные, карбамидофурановые

Окончание табл. 4.21

Наименование и химическая формула	Концентрация водного раствора, %	Содержание катализатора в смесях, % от массы смолы	Типы отверждаемых смол
Паратолуолсульфокислота (ПТСК) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ и SO_3H	70...80	40...60	Все смолы
Бензолсульфокислота (БСК) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	65...80	40...60	То же
Парахлорбензолсульфокислота (ПХВСК)	65...80	50...70	»

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

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

Результаты исследований [10, 11] показали, что наиболее активным катализатором является БСК, в присутствии которой смоляные связующие отверждаются на 50...80% быстрее и имеют прочность в 1,5–2 раза более высокую по сравнению со смесями, содержащими ортофосфорную кислоту. Бензолсульфокислота представляет собой полупродукт, получаемый при производстве синтетического фенола и поставляемый в литейные цехи в виде пастообразной массы, которая затем доводится водой до плотности 1260...1300 кг/м³.

Катализаторы в т о р о й г р у п п ы представляют собой более активные материалы, способствующие отверждению ХТС в считанные секунды. Чтобы резко ускорить отверждение смеси, необходимо увеличить концентрацию кислоты в растворе. Однако для водных растворов сульфокислот существует предел растворимости. При повышении концентрации содержание твердых

кристаллов оказывается столь высоким, что они выпадают в осадок. Поэтому в качестве растворителя наиболее эффективными материалами могут быть метанол, H_3PO_4 , глицерин, этиленгликоль. Использование, например, 90% -го раствора БСК в метаноле (БСКМ) дает возможность ускорить процесс отверждения ХТС более чем в 2 раза.

Газообразные катализаторы применяются в основном для ускорения процессов отверждения фенолоизоцианатных и алкидноизоцианатных связующих (полиуретанов). Наиболее эффективные катализаторы для таких смесей (Cold-box-amin) — газообразные третичные амины.

Амин является катализатором реакции образования полиуретана и способствует химическому взаимодействию жидких компонентов смеси за счет образования промежуточного комплекса (полиизоцианат + третичный амин \rightarrow промежуточный комплекс; промежуточный комплекс + компонент А \rightarrow отвержденное полиуретановое связующее + третичный амин). Наиболее часто в литейной промышленности применяют каталитические парогазовые смеси на основе триэтиламина (ТЭА), диметилэтиламина (ДМЭА) и диметилизопропиламина (ДМИА). В качестве газоносителя используется сжатый воздух (чаще всего), азот и углекислый газ.

Применяемые в технологии Cold-box-amin третичные амины различаются своими физическими и реакционными характеристиками (табл. 4.22).

Таблица 4.22

Основные характеристики третичных аминов, используемых при отверждении стержней методом Cold-box-amin

Параметр	Вид катализатора			
	ТЭА (C_2H_5) ₃ N	ДМИА (CH_3) ₂ CHN(CH_3) ₂	ДМЭА C_2H_5 N(CH_3) ₂	ТМА (CH_3) ₃ N
Молекулярный вес, гр/моль	101,2	87,1	73,1	59,1
Температура кипения, °С	89	65	35	3
ПДК	10	25	25	5

Окончание табл. 4.22

Параметр	Вид катализатора			
	ТЭА (C ₂ H ₅) ₃ N	ДМИА (CH ₃) ₂ CHN(CH ₃) ₂	ДМЭА C ₂ H ₅ N(CH ₃) ₂	ТМА (CH ₃) ₃ N
Температура вспышки, °С	11	27	45	65
Температура воспламенения, °С	215	190	190	190
Давление при испарении (20 °С), Па	69	170	580	2200
Растворимость, г/л (20 °С)	133	В воде не ограничена		
Плотность, кг/м ³	730	720	660	630
Порог чувствительности, мг/м ³	0,4	0,04	0,004	—
Предел взрываемости нижний/ верхний, % (по объему)	1,6/9,3	1,0/8,1	0,9/11,2	—
Расход катализатора, теоретический идеализированный/ практический, % от массы наполнителя смеси	0,05...0,06/ 0,09...0,10	0,02...0,03/ 0,05...0,06	0,02 / 0,03...0,04	—

Пары третичных аминов поступают на продувку в виде парогазовой смеси (в смеси со сжатым воздухом, углекислым газом или азотом). На качество стержней тип газа-носителя не влияет. Использование углекислого газа и азота вызвано соображениями уменьшения взрыво- и пожароопасности парогазовых смесей.

Необходимое условие качественного отверждения стержня — присутствие амина по всему объему в момент продувки — достигается помимо обеспечения достаточной вентиляции стержневой оснастки переводом амина в аэрозольное или парообразное состояние.

Скорость реакции и, следовательно, время отверждения стержня по существу зависят от размера молекулы амина. Используемые до последнего времени в качестве катализатора третичные амины (ТЭА, ДМИА, ДМЭА) существуют в виде жидкостей при

комнатных температурах и могут интенсивно испаряться при нагреве в процессе изготовления стержня. При низких температурах возникает вероятность конденсации амина в подводящих трубопроводах или в самих стержневых ящиках.

В последнее время в качестве катализатора системы Cold-box-amin находят применение еще один вид третичного амина — триметиламин (ТМА), имеющий температуру кипения всего 3 °С. Например, фирма Fosco разработала технологию ESHAMINE Plus, предусматривающую использование ТМА в качестве катализатора стержневого связующего в технологии Cold-box-amin. Этот катализатор является наиболее химически активным из всех третичных аминов. Обладая самой низкой температурой кипения, ТМА образует более высокие концентрации газокаталитической смеси, что способствует росту производительности процесса. Стержни, полученные с применением ТМА, обладают наибольшей начальной прочностью. Расход ТМА на отверждение стержня примерно соответствует расходу ДМИА. При этом время продувки катализатором уменьшается на 70...80%, а длительность вторичной продувки воздухом снижается на 54% по сравнению с аналогичными операциями при использовании ДМЭА и ТЭА. Снижение общего времени продувки приводит к сокращению длительности цикла и увеличению производительности стержневой машины более чем на 30%. За счет снижения необходимого количества катализатора достигается экономия на стоимости материала, уменьшаются выделения вредных веществ в окружающую среду. Замеры количества выделений, например на участке хранения стержней, показали, что эмиссия амина снижается на 50% по сравнению с выделениями из отвержденных стержней с использованием ДМЭА или ТЭА. Значительно сокращаются расходы по эксплуатации и обслуживанию оборудования для очистки вентилируемого воздуха от паров амина. Кроме того, в процессе ESHAMINE Plus в результате быстрого и более эффективного механизма отверждения стержни обладают меньшей гигроскопичностью по сравнению с традиционными процессами каталитического отверждения Cold-box-amin.

Все третичные амины, являясь катализаторами, характеризуются однотипным механизмом воздействия на ход химической реакции полимеризации полиуретана и могут быть использованы со всеми марками связующего системы Cold-box-amin. Из

вышеперечисленных катализаторов в отечественной литейной промышленности применяется триэтиламин, ДМЭА и ДМИА.

К газообразным катализаторам относится и сернистый ангидрид SO_2 , используемый для отверждения фенолокарбамидо- или карбамидофурановых смол. В жидком состоянии сернистый ангидрид текуч, бесцветен, имеет температуру кипения 10°C . Продувка стержня осуществляется газовой воздушной смесью SO_2 под давлением $4 \dots 5 \cdot 10^5$ Па. Учитывая токсичность SO_2 , после продувки в обязательном порядке осуществляют нейтрализацию отработанного газа. Механизм действия SO_2 основан на его взаимодействии с входящим в состав смеси пероксидом с образованием H_2SO_4 , являющейся катализатором отверждения смоляного связующего материала.

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

Катализаторы нашли широкое применение не только в составах ХТС, но и в смесях, отверждающихся в нагреваемой оснастке (Hot-box, Warm-box). В табл. 4.23 представлены свойства некоторых катализаторов, используемых для интенсификации отверждения карбамидофурановых связующих материалов.

Таблица 4.23

Свойства катализаторов для карбидофурановых связующих материалов горячего отверждения

Показатель	Марка		
	КЧ-41	КЧ-32	КЧ-51
Химическая природа	Водный раствор технических лигносульфонатов, азотно-кислой меди и карбамида		Водный раствор технических лигносульфонатов, аммиачной селитры, карбамида, модифицированный уротропином
Внешний вид	Подвижная жидкость темно-коричневого цвета		
Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	1300...1380	1120...1200	1240...1280
pH	1,0...1,8	1,2...2,0	6,6...8,5

Окончание табл. 4.23

Показатель	Марка		
	КЧ-41	КЧ-32	КЧ-51
Массовая доля азотно-кислой меди в пересчете на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, %	25...30	13...17	—

Для интенсификации отверждения фенолокарбамидных связующих используются в основном водные растворы карбамида с солями аммония. Например, в состав катализатора М-4 входят: карбамид — 35,0% (по массе); хлористый аммоний — 5,0; хлористый алюминий — 7,0; вода — 53%. Катализатор ЗК кроме этих компонентов содержит еще и надсерно-кислый аммоний, а катализатор ФС-26/6 — бромистый аммоний.

Как отмечалось, в составах ХТС наряду с катализаторами используются и отвердители — компоненты, обеспечивающие отверждение вследствие химического взаимодействия со связующим. Типичными отвердителями являются различные сложные эфиры общего строения RCOOR , используемые в смесях для α -set- и β -set-процессов. Характерным представителем отвердителей такого рода является метилформиат (метилловый эфир уксусной кислоты) $\text{HCOO}-\text{CH}_3$ — прозрачная бесцветная жидкость со сладковатым запахом, плотностью 971 кг/м^3 с температурой кипения $31,5 \text{ }^\circ\text{C}$. При небольшом нагреве в газогенераторе он легко переходит в парообразное состояние. В отличие от газообразных аминов и SO_2 при использовании метилформиата не требуется применения специальных устройств для нейтрализации газов, так как эти газы, во-первых, не являются токсичными, во-вторых, практически полностью расходуются на операцию отверждения связующего материала.

5.1. Разновидности пригара

Одним из самых распространенных дефектов поверхности отливок является пригар, удаление которого значительно увеличивает трудоемкость операций обрубки и очистки. Механизм образования пригара и методы борьбы с ним — это постоянный предмет изучения литейщиками-исследователями различных стран мира. Учитывая то, что образование пригара обусловлено огромным количеством факторов (вид сплава, температура заливки, металлостатическое давление, состав и свойства наполнителя смеси, способ и качество уплотнения форм и стержней и др.), влияющих на процессы как по отдельности, так и в совокупности, предусмотреть их практически невозможно. Поэтому для эффективной борьбы с этим дефектом необходимо применять комплекс специальных мер, которые будут подробно рассмотрены ниже.

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

- 1) механический, в котором цементирующим веществом является металл, проникший в поры формы;
- 2) химический, в котором цементирующим веществом являются жидкие продукты взаимодействия оксидов металла и оксидов формовочных материалов;
- 3) термический, в котором цементирующим веществом являются легкоплавкие составляющие формовочных материалов.

Подобное разделение пригара на разные виды является весьма условным, так как в реальных производственных условиях в пригарной корке всегда наблюдаются признаки всех вышепе-

речисленных видов. Поэтому пригар можно считать комбинированным, и его название зависит от преобладания того или иного вида пригара. В табл. 5.1 представлена качественная оценка различных видов пригара в зависимости от трудоемкости процесса удаления его с поверхности отливки при очистке.

Таблица 5.1

Качественная оценка пригара

Категория пригара	Степень трудности удаления пригара при очистке
Очень сильный	С большим трудом удаляется пневматическим зубилом и только вместе с металлом тела отливки. Поверхность отливки после очистки иссечена зубилом, и на ней остаются полосы прочно пригоревшей смеси
Сильный	С трудом удаляется пневматическим зубилом. Поверхность отливки иссечена зубилом. Местами остаются участки пригоревшей смеси
Средний	Хорошо удаляется пневматическим зубилом. Ручным зубилом тоже может быть удален, но с большим трудом. Поверхность отливки после очистки очень шероховатая
Слабый	Успешно удаляется ручным зубилом. Поверхность отливки после очистки немного шероховатая
Очень слабый	Легко удаляется ручным зубилом. Поверхность отливки после очистки не имеет следов пригара
Пригар отсутствует	Поверхностный слой спекшейся смеси легко удаляется даже без применения ручного зубила ударами молотка. Поверхность отливки после очистки гладкая

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

1) введение противопригарных добавок в смесь. Этот метод наиболее эффективен в случаях борьбы с пригаром на наружной поверхности отливок, изготавливаемых в сырых песчано-глинистых формах;

2) использование противопригарных красок, припылов, обмазок. Этот метод эффективен в случаях борьбы с пригаром на внутренней и наружной поверхностях отливок, изготавливаемых в сухих формах.

Механический пригар образуется вследствие проникновения расплавленного металла в поры формы. Поскольку этот процесс не является механическим, а представляет собой комплекс физико-химического взаимодействия расплава и материалов литейной формы (смачивание, капиллярное взаимодействие и т.п.), профессор И.В. Валисовский [4] совершенно справедливо предложил называть пригар этого вида не механическим, а металлизированным. Однако, учитывая общепринятую терминологию, в дальнейшем мы будем именовать пригар этого вида механическим.

Для того чтобы возник механический пригар, металл должен внедриться в поры формы на глубину не меньше диаметра зерна формовочной смеси. При этом на поверхности отливки возникает сетка из металла и зерен формовочной смеси, удалить которую можно только вырубкой вместе с поверхностным слоем отливки.

Механизм образования механического пригара можно представить следующим образом. Поступая в форму, жидкий металл соприкасается с еще холодными ее стенками и охлаждается с поверхности; в результате на поверхности отливки образуется затвердевшая корка, толщина которой зависит от температуры заливаемого металла, температуры и теплоаккумулирующей способности формы и других факторов. Если отливка сравнительно тонкостенная, то количества теплоты, выделяющейся при последующей кристаллизации всей массы отливки, недостаточно для того, чтобы вновь расплавить первоначально образовавшуюся корку и обеспечить уже более длительный контакт жидкого металла со стенками формы. В этих условиях механический пригар образоваться не может. Если же в аналогичных условиях заливают крупную толстостенную отливку, то образовавшаяся вначале корка вновь расплавится под действием теплоты затвердевающей отливки и жидкий металл войдет в контакт со стенками формы. Однако внедрение его в поры (капилляры) формы начинается не сразу, поскольку формовочные материалы подбирают так, чтобы они не смачивались жидким металлом.

В указанных выше условиях, как известно, возникает капиллярное противодействие p_k , противодействующее внедрению жидкости в капилляры. Кроме того, проникновению металла будет препятствовать сравнительно низкая температура формы. По мере прогревания стенок формы из формовочной смеси выделяются

водяные пары и газы, создающие в порах газовое противодействие p_r , которое также препятствует проникновению металла. Когда же прилегающие к отливке слои формы нагреваются до температуры ликвидуса заливаемого сплава, проникновение неокисленного металла становится возможным. Проникновение металла возможно при достижении значения металлостатического давления p_m , которое должно быть равно сумме капиллярного и газового противодействий или превосходить ее, т.е. для образования механического пригара необходимо выполнение условия

$$p_m \geq p_k + p_r - p_\phi, \quad (5.1)$$

где p_m — металлостатическое давление в форме; p_k — капиллярное противодействие формы; p_r — газовое противодействие формы; p_ϕ — давление газов в форме.

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

$$p_m = h_m \gamma_m g,$$

где h_m , γ_m — соответственно высота столба и плотность расплавленного металла; g — ускорение свободного падения.

Учитывая то, что большинство отливок изготавливается в формах, которые имеют выпоры или открытые прибыли, до минимума снижающие давление газов в форме, этим значением в выражении (5.1) можно пренебречь. Значение p_r также относительно невелико, особенно при изготовлении крупных отливок. В связи с этим условие проникновения расплавленного металла в поры формы может быть представлено в следующем виде:

$$p_m \geq p_k = 2\sigma_{12} \cos\theta / r, \quad (5.2)$$

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

Из уравнения (5.2) видно, что p_k зависит от свойств расплава и формы.

Если давление металла на стенку холодной формы равно критическому, то металл проникает в поры формы на глубину не бо-

лее половины диаметра зерна, т.е. на доли миллиметра. При прогревании поверхности формы металл, находясь под критическим давлением, будет проникать в глубь формы по мере распространения изотермы, соответствующей температуре плавления металла.

Если формовочная смесь смачивается жидким металлом, то последний проникает (всасывается) в поры формы без приложения к жидкому металлу внешнего давления. Проникновению способствует неизбежное окисление металла при выплавке и заливке, поскольку оксиды смачивают формовочный материал. Связано это с тем, что оксиды металлов вступают во взаимодействие с оксидом кремния кварцевого песка с образованием легкоплавких соединений типа фаялита $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, родонита $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, тефроита $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ и др. С возникновением оксидных или силикатных легкоплавких фаз проникновение сплава в поры смеси существенно облегчается, так как повышается смачиваемость взаимодействующих фаз, что значительно увеличивает вероятность проникновения расплава в поры формовочной смеси.

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

Чтобы предотвратить механический пригар, прежде всего следует уменьшить размер пор в поверхностном слое формы. Для этого применяют мелкие пески или в крупные и среднезернистые пески вводят мелкие фракции, в том числе пылевидный кварц. Резко снижает механический пригар на отливках уплотнение формовочной смеси прессованием под давлением порядка 1,0...1,5 МПа. Наблюдаемое при прессовании увеличение плотности уплотненной формовочной смеси с 1400 кг/м^3 (твердость по твердомеру 65 ед.) до 1600 кг/м^3 (твердость 85 ед.) повышает критическое проникновения вдвое.

Для предупреждения механического пригара широко применяют различные покрытия (краски, пасты, натирки), поскольку они также уменьшают пористость поверхностного слоя форм и стержней. В противопригарные краски для стальных отливок рекомендуется добавлять сильные окислители, которые превращают металл, просочившийся между зёрнами формовочной смеси, в легкоотделимые рыхлые оксиды и тем самым предотвращают образование пригара. При получении крупных, преимуществен-

но стальных, отливок для предупреждения образования механического пригара применяют спекающиеся смеси и покрытия из хромистого железняка.

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

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

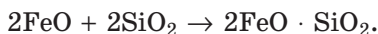
Ниже будут более подробно изложены основные методы борьбы с механическим пригаром на поверхности как чугунных и стальных отливок, так и отливок из цветных сплавов.

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

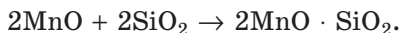
Процесс образования химического пригара условно разделяется на три этапа: окисление поверхности металла; смачивание поверхности формы оксидами металла; образование соединений между оксидами металла и оксидами формы (образование промежуточного соединения, пригарного слоя).

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

Образующаяся на поверхности отливок закись железа FeO имеет температуру плавления 1380°C , поэтому на поверхности даже закристаллизовавшейся стальной отливки она может находиться в жидком состоянии довольно долго. Оксиды железа хорошо смачивают кварцевый песок и под действием капиллярного давления легко проникают в поры литейной формы, вступая в реакцию с кремнеземом:



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



Образующиеся в результате этих реакций легкоплавкие силикаты фаялит и тефроит после затвердевания цементируют зерна песка в слой пригара. Чтобы предотвратить взаимодействие закиси железа и марганца с кремнеземом, на поверхность формы наносят высокоогнеупорные покрытия, инертные к образующимся оксидам металла. Основные пути предупреждения химического пригара:

- предохранение металла в форме от окисления;
- создание между поверхностью отливки и коркой пригара пленки оксидов оптимальной толщины с целью получения легкоотделяемого пригара;
- применение покрытий и формовочных материалов повышенной огнеупорности и химически инертных к металлу и его оксидам.

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

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

Противопригарные добавки в формовочных смесях

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

Согласно другой гипотезе продукты термического разложения углеродосодержащих добавок образуют восстановительную атмосферу на поверхности раздела металл — форма, исключая появление оксидов железа и легкоплавких ферросиликатов и формирование химического и механического пригара. Однако исследованиями установлено, что присутствие даже следов кислорода на поверхности жидкого чугуна поддерживает окислительные условия, несмотря на присутствие значительного количества

восстановительных газов в поверхностном слое полости формы, образующихся в результате сгорания углеродосодержащих добавок. Поэтому образование восстановительной атмосферы на границе раздела металл — форма невозможно. В связи с этим главным фактором чистоты поверхности чугунных отливок является наличие в поверхностном слое полости формы тончайшей пленки «блестящего» углерода (пироуглерода) — продукта термического разложения углеродосодержащих добавок, который служит препятствием образованию ферросиликатов и не смачивается жидким чугуном. Формирование «блестящего» углерода определяется двумя главными факторами: природой летучих углеводородов и температурой их термического разложения. Из исследований, связанных с расщеплением продуктов нефтепереработки, известно, что наибольшей склонностью к образованию «блестящего» углерода обладают высокомолекулярные ароматические углеводороды.

Для оценки противопригарных свойств различных углеродистых материалов используется метод *ускоренного определения выхода «блестящего» углерода* (или пиролитической способности материала). Этот способ основан на определении массы мелкокристаллического углерода, который осаждается из газовой фазы противопригарного материала, нагретого до температуры 850 °С.

Количественное определение выхода углеродистых образований из различных противопригарных добавок и формовочной смеси определяется с помощью специального прибора (рис. 5.1).

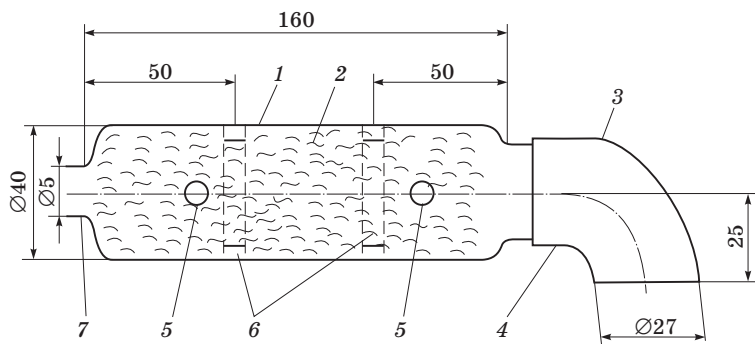


Рис. 5.1. Схема прибора для количественного определения продуктов пиролиза

Прибор состоит из 40-миллиметровой кварцевой трубки 1, заполненной кварцевой ватой 2, и кварцевого тигля 3 для испытуемой навески. С одной стороны трубка соединяется с тиглем с помощью шлифа 4, на другом конце имеется 5-миллиметровое отверстие 7 для выхода газов. Для устранения пристеночного эффекта при движении газов в трубке устанавливаются две кольцевые диафрагмы 6. Для осуществления анализа прибор с навеской помещают в муфельную печь на подставке 5, где он выдерживается в течение 3 мин при температуре 850 °С. Затем прибор охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин при температуре (20±3) °С. Выход «блестящего» углерода из исследуемого материала рассчитывается по формуле

$$Y = \frac{m_2 - m_1}{m_3} \cdot 100 [\%],$$

где m_2 — масса трубки прибора с адсорбированным углеродистым образованием, т.е. после опыта, г; m_1 — масса пустой (до начала опыта) прокаленной трубки, г; m_3 — масса навески анализируемого материала, г (обычно 0,1...0,3 г).

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

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

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

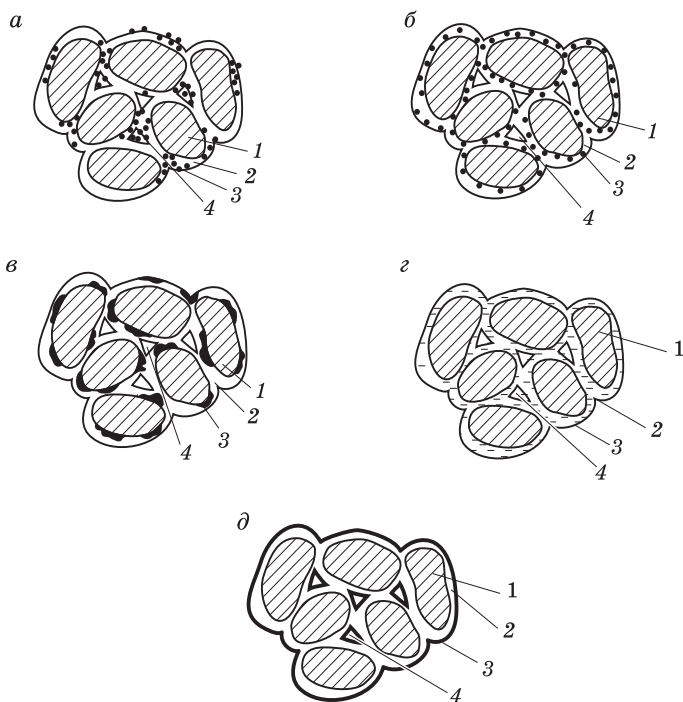


Рис. 5.2. Схема распределения твердых и жидких противопригарных добавок при различном их вводе в формовочную смесь: 1 — кварцевая песчинка; 2 — пленка бентонита; 3 — противопригарная добавка; 4 — газовая пора

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

В настоящее время известно достаточно большое количество противопригарных углеродосодержащих добавок, используемых в составах песчано-глинистых смесей при изготовлении чугуна-

ных отливок (табл. 5.2). Эти добавки обладают высоким выходом «блестящего» углерода. Опыт работы отечественных и зарубежных литейных цехов показал, что наиболее часто применяемой противопригарной добавкой в составе песчано-глинистых формовочных смесей является доступный и эффективный каменноугольный порошок, имеющий сравнительно низкую стоимость.

Таблица 5.2

Свойства противопригарных добавок

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

Как видно из табл. 5.2, при относительно одинаковом количестве летучих выход «блестящего» углерода может быть разным. Это связано с различием структур органической составляющей добавок, а не с их общей газотворностью, так как максимальное количество «блестящего» углерода дают соединения с неопределенной структурой ароматического ряда. При этом выделение «блестящего» углерода происходит, как правило, постепенно, начиная с температуры 250...300 °С, когда из углеродосодержащей добавки выделяется газовая фаза, из которой при температуре более 600 °С образуется «блестящий» углерод, оседающий на поверхности кварцевых зерен в виде тонкой пленки. Благодаря высокой адгезии к зернам кварца и несмачиваемости жидким чугуном «блестящий» углерод предотвращает проникновение расплава в поры формы, а тем самым — и образование пригара.

Количество противопригарной добавки в смеси прямо пропорционально выходу «блестящего» углерода. Так, например,

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

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

Использование каменного угля в тонкоразмолотом (пылевидном) состоянии нерационально, так как при этом ухудшаются физико-механические и технологические свойства формовочных смесей (газопроницаемость, прочность при разрыве в зоне конденсации влаги), а также значительно возрастает скорость газовой выделения. 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 65...85% этих фракций в общем объеме противопригарной добавки. При машинной формовке встряхиванием с подпрессовкой используют угли более тонкого измельчения (0,063...0,2 мм).

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

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

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

Предотвращение пригара не может осуществляться введением в состав смеси углеродосодержащих добавок, так как их использование, во-первых, неэффективно, во-вторых, может привести к науглероживанию поверхностного слоя стальной отливки. Поэтому в случае применения в технологии изготовления стальных отливок сырых песчано-глинистых смесей наиболее эффективными являются окислительные добавки, образующие при соприкосновении с расплавом так называемый *легкоотделяемый пригар*. В качестве таких добавок рекомендуется использовать хлориды, фториды, оксид ванадия, сульфат натрия и алюминия и др. Например, добавка в песчано-глинистую смесь 0,2...0,5% хлористого натрия позволяет не только получать на поверхности отливки легкоотделяемый пригар, но и повышать прочность смеси. К аналогичным результатам приводит использование в качестве окислительных добавок 0,5...0,7% технического сульфата натрия, 0,4...0,5% гематитовой руды, 0,7...0,8% железистого шлака конверторного производства и других оксидных материалов.

Механизм образования легкоотделяемого пригара может быть пояснен с помощью схемы, представленной на рис. 5.3.

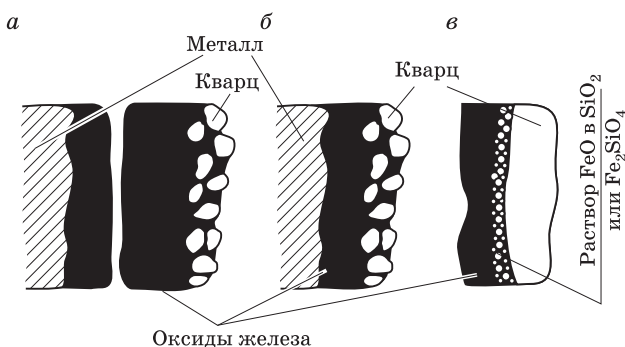


Рис. 5.3. Схемы образования пригара

При наличии между металлом и пригарной коркой слоя оксидов железа толщиной около 100 мкм (рис. 5.3, а) образуется легкоотделимый пригар. Если толщина слоя оксидов меньше оптимальной (рис. 5.3, б), то на поверхности отливки образуется *трудноотделяемый пригар*. На рис. 5.3, в представлена схема перехода от оксидов железа к кварцу за счет образования раствора оксидов железа в кварце, фаялите, шпинелях или других более сложных фазах, очень тонкие пленки которых не всегда удается обнаружить даже путем рентгеновского анализа.

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

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

На практике часто наблюдают, особенно на крупном стальном литье, что с отливки легко снимается толстая металлизированная корка пригара, так как связь ее с поверхностью отливки в результате окисления и усадки разрывается. Следовательно,

если проникшие в поверхность формы прожилки металла окислились полностью, то пригарная корка легко отделяется от отливки.

Скорость образования оксидов железа на поверхности стальной отливки увеличивается при введении в формовочную смесь вышеуказанных окислительных солей (хлоридов, фторидов, сульфатов, карбонатов и т.д.) и оксидов (марганцевой или железной руды, оксида ванадия и др.).

5.3. Противопригарные покрытия литейных форм и стержней

Как уже указывалось, предотвращение пригара на поверхности отливки, изготавливаемой в сырых песчано-глинистых формах, достигается путем введения в состав смесей специальных противопригарных добавок. Этот путь практически не эффективен в случае использования сухих форм и стержней, так как в процессе сушки (особенно тепловой) добавки теряют свою активность. Поэтому на поверхность сухих форм и стержней перед сборкой наносят противопригарные покрытия, которые представляют собой суспензии — дисперсные структуры, состоящие из огнеупорного наполнителя, связующего материала, стабилизатора, растворителя и вспомогательных компонентов (например, разжижители, смачиватели, антисептики и др.) с заданными технологическими свойствами. После нанесения таких покрытий процесс формирования защитного слоя заключается в переходе жидкообразной системы в твердое состояние.

В зависимости от характера отверждения покрытия можно разделить на три основные группы:

1) *водные* (твердеющие при тепловой сушке); в таких покрытиях растворителем является вода;

2) *самовысыхающие*, содержащие органический летучий растворитель и образующие пленки при его естественном испарении;

3) *самотвердеющие* водные системы, упрочнение которых происходит в естественных условиях в результате химических превращений.

На формах (стержнях) покрытия образуют наряду с покровным слоем, проникший в смесь, который обеспечивает поверхностное

упрочнение подложки, уменьшение ее деформации и газопроницаемости. Покрытия, практически не создающие покровного слоя, называют проникающими. Для упрочнения смеси практикуется нанесение проникающих растворов связующих, не содержащих наполнитель.

В отдельных случаях при изготовлении толстостенных отливок используют противопригарные композиции в виде консистентных масс, которые называют *пастами* или *натирками*. С их помощью создают покровный защитный слой толщиной до 5 мм.

Иногда применяют сухие покрытия, представляющие собой тонкодисперсные порошки противопригарных материалов. Эти порошки напыляют на поверхность форм (стержней) или модельной оснастки.

Пасты, натирки, порошки и растворы связующих являются частными случаями противопригарных покрытий, не нашедшими широкого распространения.

Вне зависимости от вида противопригарные покрытия должны отвечать следующим основным требованиям:

- иметь высокие противопригарные свойства;
- обладать высокой седиментационной устойчивостью, т.е. не расслаиваться после перемешивания компонентов и в течение рабочей смены вплоть до применения;
- иметь хорошую кроющую способность, т.е. способствовать покрытию форм и стержней равномерным слоем заданной толщины;
- формировать хорошую адгезионную прочность с поверхностью формы и стержня;
- иметь высокую адгезионную и когезионную прочность, предотвращающую отслаивание и осыпаемость красочного слоя при заливке форм расплавом.

5.4. Материалы противопригарных покрытий

Основной составляющей противопригарных покрытий является *наполнитель*, который должен отвечать следующим требованиям: достаточно высокая огнеупорность, неспособность

смачиваться жидким расплавом, химическая устойчивость при высоких температурах и инертность к расплаву и его оксидам.

На рис. 5.4 приведена классификация наполнителей противопригарных покрытий.

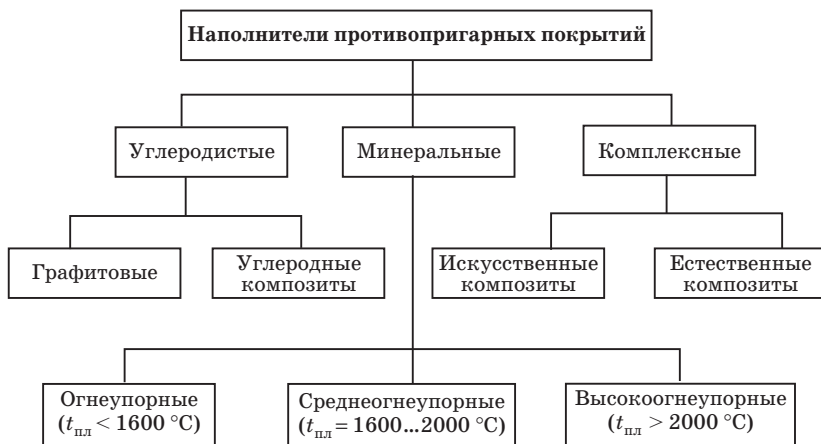


Рис. 5.4. Классификация наполнителей противопригарных покрытий

Углеродистые наполнители. Твердый углерод существует в трех чистых формах: алмаз, графит и карбин; атомы их однородны по валентному состоянию. Кроме того, углерод может находиться в виде продуктов естественной и искусственной карбонизации различных углеродосодержащих исходных веществ. Эти продукты, содержащие в своем составе атомы углерода в разных валентных состояниях, являются переходными формами углерода и характеризуются высоким содержанием углерода, разнообразием и сложностью состава и однотипным строением основных структурных единиц. Углеродистые вещества отличаются друг от друга характером связи основных структурных элементов (углеродные слои и боковые углеродные цепи), природой и составом боковых радикалов, средними размерами и упорядоченностью расположения углеродных слоев. К переходным формам углерода относятся ископаемые угли, сажи, пиро- и стеклоуглерод, кокс и т.д. В качестве самостоятельного наполнителя противопригарных покрытий используется скры-

токристаллический графит. Краски на его основе не всегда обеспечивают получение качественной поверхности крупных и толстостенных чугунных отливок. Поэтому он часто используется вместе с другими углеродистыми материалами — древесным и каменным углем, коксами, кристаллическим графитом. Более подробные сведения о графитовых наполнителях даны в § 3.2.

Минеральные наполнители. К ним относятся огнеупорные безуглеродистые материалы, различающиеся по степени огнеупорности, как указано на рис. 5.4.

В качестве огнеупорных минеральных наполнителей широко используются такие материалы, как *тальк* и *пирофиллит*, подробное описание которых дано в § 3.4.

Среднеогнеупорные наполнители противопригарных красок представлены такими минералами, как *хромит*, *хромомагнезит*, *шамот*, *маршалит* (см. § 3.3).

Высокоогнеупорные наполнители, используемые в составах красок, обычно представлены *магнезитом*, *цирконом*, *оливином*, *дистен-силлиманитом* (см. § 3.2). Кроме этих минералов при изготовлении массивных стальных отливок часто применяют такой наполнитель противопригарных красок, как *корунд* Al_2O_3 — минерал искусственного или естественного происхождения, который в промышленности используется в основном для производства абразивного инструмента. Корунд обладает хорошей устойчивостью как в окислительной, так и в восстановительной среде при нагреве до температуры 1900 °С, является химически инертным материалом по отношению ко многим металлам, его плотность 3800...4000 кг/м³, температура плавления 2050 °С, твердость по Моосу 9.

Комплексные наполнители. К ним относятся композиционные материалы, содержащие минеральные и углеродистые составляющие. Наиболее часто используются *искусственные композиционные наполнители*, в которых минеральные материалы совмещены с углеродистыми (тальк с графитом или коксом, пирофиллит с графитом, шамот с графитом и др.). Такие наполнители позволяют получать необходимые качества противопригарного покрытия для изготовления чугунных отливок, различных по массе и толщине стенки.

К подгруппе *естественных композитов* относятся *шунгиты* — осадочные углеродосодержащие породы. Они

весьма разнообразны по составу, содержат шунгитовую (углеродистую) и минеральную составляющие и представляют собой углерод-силикатную композицию с высокой плотностью и развитым контактом между углеродом и силикатными минералами. При этом в зависимости от разновидности шунгитов содержание углерода в них изменяется от десятых долей до 98%. В качестве наполнителя противопригарных покрытий наиболее эффективно использование шунгитовых пород с силикатной минеральной основой, представляющих собой различные сочетания шунгитового углерода, кремнезема и сложных силикатов. По современной классификации эти породы подразделяются на группы, различающиеся по содержанию углерода и генетическим типам силикатной основы: хемогенные (X), хемогенно-терригенные (X–Т) и терригенные (Т). Размер силикатных частиц в X-породах — менее 10 мкм, X–Т — 50...70, Т — более 70 мкм.

Шунгитовый углерод относится к переходным формам углерода и является продуктом медленной карбонизации, доведенной до предельно высокой стадии. Основная надмолекулярная форма шунгитового углерода — глобулы (т.е. близкая к шаровой, с частицами размером 10...20 нм), которые в породе распределены по поверхности минералов. При нагревании в нейтральной атмосфере шунгиты выделяют пары воды, СО и СО₂, причем большая часть приходится на низкотемпературную область (до 375 °С). Общее количество газоотделения составляет 3...5% от массы образца, при этом содержание воды в составе летучих газов — 66...90%, а Н₂ и углеводородов — менее 1%, что свидетельствует о высокой термической стойкости шунгитового углерода. Наряду с термической стойкостью шунгит обладает химической инертностью к бескислородным кислотам, щелочам, расплавам фторидов и высокой стойкостью к кислороду при высоких температурах.

Для использования в составах противопригарных покрытий наиболее эффективными являются X- и X–Т-породы, содержащие не менее 20% углерода. Усредненный химический состав шунгита этих марок следующий: SiO₂ — 61,0% (по массе); Al₂O₃ — 4,3; TiO₂ — 0,3; FeO + Fe₂O₃ — 2,1; CaO — 0,1; MgO — 0,7; Na₂O — 0,1; K₂O — 1,4%; С — остальное (до 100%). Плотность шунгита 2350...2400 кг/м³. Противопригарные свойства этого минерала, несмотря на относительно небольшое количество углерода, обу-

словлены способностью шунгитового углерода равномерно покрывать поверхность силикатного ядра с образованием сплошных оболочек, препятствующих взаимодействию расплава и силикатной основы шунгита.

Использование в составах противопригарных покрытий того или иного наполнителя зависит в первую очередь от вида сплава, заливаемого в форму (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Области использования огнеупорных наполнителей

Вид сплава	Наполнители				комплексные
	углеродистые	минеральные			
		огнеупорные	среднеогнеупорные	высокоогнеупорные	
Серый чугун	+	0	0	–	+
Высокопрочный чугун	+	0	0	–	+
Ковкий чугун	+	0	0	–	+
Углеродистая сталь	–	0	+	+	0
Легированная сталь	–	0	+	+	–
Алюминиевые сплавы	+	+	–	–	+
Медные сплавы	–	+	0	0	+
Магниеые сплавы	–	–	+	+	0

Примечание. «+» — применимо; «–» — неприменимо; 0 — ограниченно применимо.

Для обеспечения сплошности и способности краски прочно удерживаться на окрашенной поверхности формы или стержня после удаления из нее растворителя, а также для достижения требуемой прочности при заливке форм расплавом в составах красок предусматривается использование связующих материалов. В этом случае применяются органические и неорганические связующие, растворяющиеся в воде или органических растворителях. Достаточно полная информация об этих материалах дана в гл.4.

Учитывая условия работы противопригарных покрытий, к связующим материалам предъявляют следующие требования: мак-

симальное сохранение прочности при высоких температурах (термостойкость); термопластичность при температурах просушки и заливки форм, обеспечивающая предотвращение отслаивания и растрескивание покрытия; минимальная газотворность; негигроскопичность; экологическая безопасность; экономичность.

По механизму отверждения покрытий связующие можно разделить на две основные группы:

- 1) формирующие пленки в результате удаления растворителя при тепловой сушке или естественном испарении (полимеризационные смолы, простые и сложные эфиры, целлюлозы и др.);
- 2) твердеющие вследствие химического взаимодействия в системе (конденсационные смолы, фосфатные связки и т.д.).

Из класса неорганических связующих материалов в водных противопригарных красках наиболее часто используют жидкое стекло. Однако, обладая неоспоримыми преимуществами (невысокой стоимостью, экологической безвредностью, доступностью и др.), этот связующий материал формирует противопригарные пленки с повышенной хрупкостью, что приводит к растрескиванию краски после ее отверждения. Поэтому вместе с жидким стеклом рекомендуется использовать щелочные органические связующие либо добавлять в состав краски бентонитовые порошки, которые способствуют релаксации напряжений, возникающих в противопригарной краске в процессе ее отверждения. Наряду с жидким стеклом в составах противопригарных красок используют и такие неорганические связующие, как этилсиликат, формовочные глины, фосфатные связки (см. § 4.2).

Из органических связующих материалов наиболее часто применяют технические лигносульфаты, пектиловый клей, декстрин, олифу и др. (см. § 4.3, 4.4), которые обеспечивают получение прочностных эластичных пленок при формировании противопригарных покрытий. Однако общим недостатком связующих этого класса является низкая термостойкость (до 400 °С), в связи с чем их проблематично использовать при изготовлении крупных массивных чугунных и особенно стальных отливок. Кроме этих органических связующих иногда в зависимости от специфики производства находят применение фенолоформальдегидные, карбамидные, фурановые связующие материалы (см. § 4.5).

В тех случаях, когда необходима повышенная термостойкость противопригарного покрытия, в качестве связующего следует

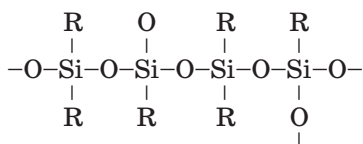
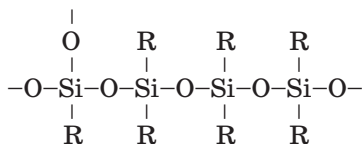
применять неорганические или органоминеральные (кремнийорганические) пленкообразующие вещества.

Кремнийорганические полимеры обладают свойствами органических и неорганических материалов, обеспечивают эластичность и высокую термостойкость отвержденных противопригарных покрытий и используются в основном в составах самовысыхающих красок.

Молекулы кремнийорганических полимеров состоят из чередующихся атомов кислорода и кремния, обрамленных органическими радикалами: метильным ($-\text{CH}_3$), этильным ($-\text{C}_2\text{H}_5$), фенильным ($-\text{C}_6\text{H}_5$).

При синтезе кремнийорганических полимеров образуются молекулярные структуры трех основных типов: линейная структура низкой молекулярной массы, линейная структура высокой молекулярной массы и высокомолекулярная структура с поперечными связями. Полимеры с линейной структурой низкой молекулярной массы используют в качестве масел, гидрофобизирующих жидкостей и пр. Полимеры с линейной структурой высокой молекулярной массы представляют собой силиконовые каучуки. Полимеры с высокомолекулярной структурой с поперечными связями представляют собой силиконовые смолы, которые и могут быть использованы в качестве связующего материала для противопригарных красок.

Структура смол может быть представлена следующим образом:



Органические группы у атомов кремния придают полимерам гибкость, способствуют растворимости в органических раство-

рителях и обеспечивают водоотталкивающую способность будущей краски, что гарантирует предотвращение адсорбции окрашенным стержнем паров влаги из окружающей среды.

В зависимости от отношения R/Si , т.е. от количества органических радикалов, приходящихся на один атом кремния, изменяются свойства полимеров (текучесть, растворимость). При понижении R/Si с 2,0 до 1,0 полимеры постепенно становятся менее текучими и менее растворимыми. При $R/Si = 1,0$ получаются хрупкие и нерастворимые полимеры. Для большинства силиконовых смол, выпускаемых промышленностью, отношение R/Si находится в пределах 1,6...1,2.

Связь кремния с кислородом основной цепи и углеродом радикала отличается высокой устойчивостью к окислению, превышающей устойчивость к окислению связи углерод — углерод, которая является основной для большинства органических полимеров. Поэтому кремнийорганические полимеры отличаются более высокой термостойкостью, чем органические полимеры.

При термоокислительной деструкции полимеров вначале происходит окисление органических радикалов. Температура начала окисления зависит от типа радикала. Наиболее термостойкие полимеры, содержащие фенильные и метильные радикалы, — метилфенилсилоксаны. После окисления и отщепления радикалов на их месте возникает дополнительная кремний-кислородная связь, соединяющая поперечным мостиком цепи молекул. В результате этого создается жесткий кремний-кислородный каркас, уменьшающий скорость разрушения покрытия при высоких температурах.

Наибольшее распространение в качестве связующего красок в литейных цехах получил этилсиликат — одно из первых кремнийорганических соединений. Он представляет собой смесь эфира ортокремниевой кислоты $(C_2H_5O)_4Si$ с полисиликатами. Связующие свойства этилсиликата проявляются при его гидролизе вследствие выделения коллоидного раствора SiO_2 , который переходит при нагреве (сушке) в гель, склеивающий отдельные частички наполнителя. В краски вводят гидролизованые растворы этилсиликата с содержанием до 25% кремнезема.

Из органоминеральных смол наибольшее применение для изготовления противопригарных красок нашли такие кремнийорганические смолы, как К-9, КМ-9К, КО-88, лак ВК1 и др. При

выборе кремнийорганической смолы необходимо учитывать способность ее растворяться в применяемом растворителе, а также температуру и длительность высыхания.

Растворители противопопригарных покрытий предназначены для создания дисперсной среды, в зависимости от вида которой все краски подразделяют на *водные* (требующие подсушки) и *самовысыхающие*. Соответственно дисперсной средой для водных красок является вода, а для самовысыхающих — органические растворители. Выбор того или иного растворителя осуществляется в зависимости от типа связующего материала противопопригарного покрытия, условий отверждения, метода нанесения покрытия на поверхность формы или стержня. Совершенно естественно, что в водных противопопригарных покрытиях в качестве растворителя используется техническая вода.

В последние годы в практике литейных цехов все большее применение получили технологии изготовления стержней и форм из самотвердеющих смесей, поверхности которых покрывают самовысыхающими противопопригарными красками. Практика показала, что для таких покрытий наиболее эффективными являются растворители, время испарения 1 см^3 которых при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 2400...400 с.

По показателю токсичности многие растворители (например, бензол, дихлорэтан, ксилол) неприемлемы для использования в литейном производстве.

Наиболее широкое применение в качестве растворителей противопопригарных красок нашли органические соединения таких классов, как кетоны, бензины, спирты и некоторые другие углеводороды.

Кетоны — класс органических соединений, содержащих карбонильную (CO) группу, связанную с двумя углеводородными радикалами (R–CO–R’).

Низшие алифатические кетоны — подвижные бесцветные жидкости с приятным запахом, смешивающиеся с водой. С повышением молекулярной массы растворимость кетона в воде уменьшается. Все кетоны растворяются в органических растворителях.

Наиболее широко применяется в литейном производстве **ацетон (диметилкетон)** — простейший кетон CH_3COCH_3 , представляющий собой бесцветную жидкость, смешивающуюся с водой.

Ацетон используется в качестве растворителя многих органических веществ (нитро- и ацетилцеллюлозы, ацетилен). Ввиду малой токсичности (ПДК составляет 200 кг/м^3) его применяют как растворитель в пищевой и фармацевтической промышленности. Скорость испарения ацетона — $(8...9) \cdot 10^2 \text{ с}$.

Бензины — низкокипящие фракции прямой перегонки нефти, смесь углеводородов различного строения. Содержание ароматических (токсичных) углеводородов ограничивается 3%, что делает этот материал экологически применимым.

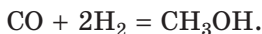
Бензин «калоша» выпускается марок Бр-1 и Бр-2. Это наименее токсичные растворители из всех разновидностей бензинов, отличающиеся высокой скоростью испарения. Несмотря на то что бензины не являются универсальными растворителями, они считаются наиболее пригодными для изготовления самотвердеющих противопригарных покрытий. Скорость испарения бензина «калоша» не превышает $2 \cdot 10^3 \text{ с}$.

Уайт-спирит (бензин-растворитель) — смесь жидких углеводородов, выкипающая при температуре $165...200 \text{ }^\circ\text{C}$, с содержанием ароматических углеводородов не более 16%. Уайт-спирит получают прямой перегонкой нефти, используют в качестве растворителя противопригарных красок, не требующих высокой скорости отверждения, так как при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ он испаряется в течение $(1,5...2,0) \cdot 10^4 \text{ с}$.

Из **углеводородов** наиболее часто в качестве растворителя применяют **толуол** (**метилбензол**) — ароматический углеводород $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Это бесцветная подвижная горючая жидкость. В промышленности толуол выделяют ректификацией из каменноугольной смолы. Он хорошо смешивается с углеводородами, эфирами, ацетоном, этанолом, нерастворим в воде. Толуол служит растворителем в производстве некоторых пластмасс, смол, лаков, типографских красок. Используется как сырье в резиновой промышленности. Толуол обладает слабым наркотическим действием, вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей при концентрации более $0,75 \text{ мг/л}$ при воздействии его в течение $3 \cdot 10^4 \text{ с}$.

Достаточно часто в составах самовысыхающих противопригарных красок используют различные **спирты** (алкоголи) — класс органических соединений, производных углеводородов, содержащих одну или несколько гидроксильных групп $-\text{OH}$ в молекуле.

Метиловый спирт (метанол, карбинол, древесный спирт) — простейший алифатичный спирт CH_3OH . Это бесцветная легкоподвижная жидкость. Основной метод получения метилового спирта — синтез из водорода и оксида углерода:



Скорость испарения метилового спирта не превышает $3 \cdot 10^3$ с.

Этиловый спирт (этанол, метилкарбинол, винный спирт) — важнейший представитель предельных одноатомных спиртов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — бесцветная, легкоподвижная жидкость со жгучим вкусом и характерным запахом. Этиловый спирт хорошо смешивается с водой, спиртами, эфиром, глицерином, бензином, горит бесцветным пламенем. Он может быть получен брожением пищевого сырья (зерна, картофеля и пр.), а также отходов сахарного производства — мелассы (патоки), гидролизом растительных материалов, переработкой сульфитного щелока, гидратацией этилена. Наибольшее значение имеет получение этилового спирта гидратацией этилена и сбраживанием сельскохозяйственного сырья и продуктов его переработки. Этиловый спирт широко применяют в различных областях народного хозяйства, в том числе и в качестве растворителя для смол. Он отличается хорошими экологическими показателями, а также скоростью испарения, не уступающей этому показателю метилового спирта.

Практически такими же свойствами обладают и *пропиловый, изопропиловый спирты* (пропанол, пропанол-2, изопропанол) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — бесцветные жидкости с характерным запахом. Они смешиваются с водой и органическими растворителями в любых соотношениях. Изопропиловый спирт обладает большим наркотическим действием, чем этиловый (его токсичность вдвое выше). Применяется для получения ацетона и в качестве растворителя многих эфирных масел, некоторых синтетических смол.

Кроме указанных спиртов широкое применение в качестве растворителей нашли также *изобутиловые спирты*, которые эффективно растворяют различные лаки, используемые в составах красок.

Из класса *эфиров* наиболее часто применяют этилацетат и бутилацетат.

Этилацетат (уксусно-этиловый эфир) — сложный эфир $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ — бесцветная легколетучая жидкость с приятным

фруктовым запахом. Этилацетат получают в основном этерификацией уксусной кислоты этанолом в присутствии серной кислоты. Он плохо растворим в воде. Пары этилацетата умеренно раздражают слизистую оболочку и могут вызвать дерматиты и экземы. Предельно допустимая концентрация паров в воздухе — 0,2 мг/л. Этилацетат применяют как растворитель для нитроцеллюлозы, целлулоида, алкидных, виниловых, поливинилацетатных смол, хлоркаучука и др.; в смеси со спиртом — для растворения ацетилцеллюлозы.

Бутилацетат (эфир бутилового спирта) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OOCCH}_3$ — бесцветная жидкость с характерным эфирным запахом. Он почти нерастворим в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Получают эфиры путем нагрева бутилового спирта и уксусной кислоты. Бутилацетат растворяет нитроцеллюлозу, гифталевые и полиэфирные смолы, хлоркаучук. Смеси паров бутилацетата с воздухом взрывоопасны. По скорости испарения этот эфир почти в 2 раза уступает этилацетату.

Кроме вышеприведенных органических растворителей в практике литейного производства нашли применение и другие материалы, которые представляют собой либо индивидуально синтезированные для этих целей вещества, либо смеси (например, ароматических углеводородов, кетонов, спиртов и эфиров). Создавая новый растворитель, всегда необходимо помнить о технологической возможности его применения с тем или иным связующим материалом краски, о скорости испарения, токсичности, доступности и стоимости. Только с учетом этих факторов можно создать по-настоящему эффективную противопригарную краску.

С целью равномерного распределения наполнителя в растворителе и повышения седиментационной устойчивости в состав противопригарных красок в обязательном порядке вводятся *стабилизаторы* — материалы, способные образовывать пространственную структуру в дисперсионной среде. При этом седиментационно-устойчивые системы отличаются тем, что на частицах наполнителя формируются адсорбционные оболочки из молекул дисперсионной среды, которые, взаимодействуя с пространственной структурой, образованной стабилизатором, обеспечивают высокую устойчивость краски к расслаиванию.

Наиболее часто в водных красках в качестве стабилизатора используют активированную бентонитовую глину, имеющую коллоидальность не менее 90%. Следует отметить, что бентонит

является эффективным в случае использования наполнителей с небольшой плотностью (например, углеродистых). Применение же минеральных наполнителей, например циркона, имеющих высокую плотность, делает использование бентонита в качестве стабилизатора малоэффективным. В этом случае для повышения седиментационной устойчивости следует применять высокомолекулярные вещества, которые, образуя стабильные плотные структурированные растворы, позволяют предотвращать расслоение краски и оседание наполнителя в течение длительного времени.

Наиболее эффективными высокомолекулярными стабилизаторами водных красок являются:

карбоксиметилцеллюлоза $[C_2H_7O_2(OH)_{3-x}(CH_2COONa)_x]_n$ — эфир целлюлозы, мелкозернистый или порошкообразный продукт белого либо кремового цвета, легко растворяющийся в воде (стабилизаторами могут быть также другие эфиры целлюлозы, например оксиэтиленцеллюлоза, оксипропиленцеллюлоза);

полиакриламид — высокомолекулярный продукт полимеризации акриламида, представляющий собой очень вязкую студнеобразную массу желтовато-зеленого цвета;

альгинат натрия $[C_6H_5O_2(OH)_2OONa]_n$ — природный полимер, содержащийся в морских водорослях; хорошо растворим в воде;

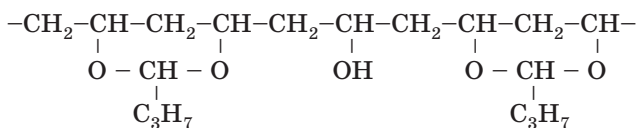
поливиниловый спирт $(CH_2CHOH)_n$ — полимер, имеющий линейное строение, способный растворяться в воде и образовывать студнеобразные системы, повышающие устойчивость водных противопожарных красок;

полимер К-4, получаемый омылением полиакрилонитрила и выпускаемый в виде пасты 12...14% -й концентрации, которая добавляется в состав противопожарной краски для повышения ее стабильности.

Для неводных быстросохнущих красок в зависимости от применяемого в них растворителя также используют различные набухающие добавки. Для спиртовых красок наиболее эффективной добавкой является поливинилбутиральная смола; она же является связующим компонентом краски. Для противопожарных покрытий на основе ацетона наилучшая набухающая добавка — полиметилметакрилат (органическое стекло). Для бензиновых красок наилучшей добавкой для улучшения седиментационной устойчивости являются различные каучуки. К ним относятся полиизобутилен П-20, П-200, бутиловый каучук и термостой-

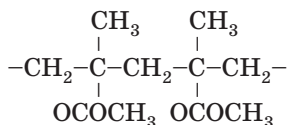
кий синтетический каучук СКТ. Кроме того, в бензиновых покрытиях хорошие результаты получены с применением в качестве стабилизатора клея 45-08 (раствор резиновой смеси 45-08 в бензине «калоша»). Содержание резины в составе клея должно быть 19...21%.

Поливинилбутираль (ПВБ) получают гидролизом поливинилацетата в поливиниловом спирте с последующей конденсацией с масляным альдегидом. Структурная формула ПВБ следующая:



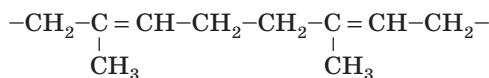
Бутиральная группа обеспечивает сродство ПВБ к ароматическим углеводородам, а гидроксильная — к полярным растворителям. В связи с этим ПВБ хорошо растворяется в спиртовых противопожарных красках.

Полиметилметакрилат (органическое стекло) — метиловый эфир метакриловой кислоты, имеющий следующее строение:



Наличие боковой неполярной группы ($-\text{CH}_3$) придает полиметилметакрилату способность растворяться в неполярных (ацетоны) или малополярных (кетоны) растворителях.

Каучук, как уже указывалось, используют в качестве стабилизатора бензиновых красок. При этом в основном применяют синтетический каучук, получаемый полимеризацией бутадиена, изобутилена, изопрена или стирола. Структурная формула полиизопренового каучука следующая:



Вследствие наличия боковой неполярной группы ($-\text{CH}_3$) каучук хорошо растворим в бензине и бензоле.

Кроме указанных стабилизаторов в составах противопригарных красок могут применяться и другие материалы (например, протеин, канифоль, поливинилацетат и пр.), запатентованные для каждого конкретного состава краски, но не нашедшие столь широкого применения, как все вышеуказанные стабилизаторы.

5.5. Специальные добавки противопригарных красок

Для придания противопригарным краскам технологически необходимых свойств в их состав вводятся *специальные добавки*. В первую очередь к ним относятся материалы, предотвращающие протекание микробиологических процессов в водных красках в период их длительного хранения. В качестве такой добавки-антисептика обычно используют *формалин*, представляющий собой водный раствор 40% формальдегида, 6...15 метилового спирта и 0,02...0,04% муравьиной кислоты. Хорошая консервация водных красок обеспечивается также при использовании 0,15...0,2% сернокислой меди (медного купороса) или 0,5...1,0% борной кислоты.

Для улучшения смачиваемости наполнителя и материала формы жидкой фазой краски в ее состав рекомендуется вводить различные ПАВ. В водных покрытиях обычно используют анионные ПАВ: сульфонол, технические лигносульфонаты и пр., в самовысыхающих — катионные ПАВ: катанин, алкамон ДС и др.

Кроме указанных добавок известно использование в составах красок и других материалов, обеспечивающих придание покрытиям специальных технологических свойств, способствующих повышению эффективности действия противопригарной краски. Так, углеродосодержащие добавки при заливке металла создают в полости формы восстановительную газовую атмосферу. Образующиеся в результате взаимодействия углерода и кислорода воздуха восстановительные газы препятствуют окислению металла и образованию легкоплавких силикатов железа. Некоторые углеродосодержащие материалы в процессе термодеструкции выделяют пиролитический углерод, который осаждается на поверхности отливки и в контактной зоне формы. Плотная пленка пироуглерода защищает поверхность металла от окисле-

ния газами атмосферы формы, предотвращает или тормозит химическое взаимодействие минерального покрытия и отливки, не смачивается жидким металлом.

Одним из таких материалов является *кероген непылящий*, представляющий собой концентрат органического вещества горючего сланца Прибалтийского месторождения, смешанный с мягчителем — нефтяным маслом ПН-6. Кероген непылящий (ТУ 38.10940—75) — порошкообразный однородный продукт коричневого цвета, плотностью 1350 кг/м^3 , содержание масла ПН-6 — $(10 \pm 2)\%$, содержание органического вещества — $(70 \pm 2)\%$. Наибольший эффект при изготовлении чугунных отливок добавка керогена дает в составах покрытий на основе безуглеродных и комплексных наполнителей (тальк, пирофиллит, шунгит и др.); при этом появляется возможность изготовления более крупных и толстостенных отливок с качественной (без пригара) поверхностью.

Аналогичное действие, но с несколько меньшим эффектом оказывает на предотвращение пригара порошок *горючего сланца* Прибалтийского месторождения, содержащий 25...30% органического вещества и 70...75% минеральных составляющих.

В настоящее время в достаточно больших объемах производятся гранулированные покрытия вместо пастообразных. В составы таких покрытий вводятся следующие специальные добавки:

□ техническая соль на основе отходов галургического производства хлорида калия Солигорского калийного комбината (хлорид натрия — 92...96%, хлорид калия — 0,8...3,5, нерастворимый остаток — 0,4...2,5%), способствующая упрочнению гранул, улучшению их растворения в воде, а также повышению прочности и улучшению кроющей способности краски;

□ анионные ПАВ (РАС, КЧНР и др.), значительно ускоряющие растворение гранул за счет снижения поверхностного натяжения растворителя, а также улучшающие кроющую и проникающую способность краски;

□ щелочной сток производства капролактама — побочный продукт Гродненского МП «Азот» (натриевые соли органических моно- и дикарбоновых кислот — 12...16%, свободный едкий натр — 1,5...2,0, водорастворимые смолы — 8...12, вода — остальное), улучшающий растворимость гранул в воде и кроющую способность краски.

5.6. Составы противопопригарных покрытий

Водные противопопригарные покрытия (ПП) поставляются в литейные цехи в виде порошкообразных композиций, содержащих все необходимые компоненты (наполнитель, связующее, суспензирующее вещество, технологические добавки). Для получения готовых к употреблению покрытий эти порошки разводятся в воде до нужной консистенции. В табл. 5.4 представлены марки и нормируемые свойства противопопригарных покрытий.

Таблица 5.4

Противопригарные покрытия для песчаных стержней и форм [7]

Марки покрытий (ТУ)	Влажность порошка, %, не более	Свойства разведенных ПП			
		Плотность, кг/м ³	Вязкость условная, с, не более	Седиментационная устойчивость, %, не менее	Прочность слоя ПП к истиранию, кг/мм, не менее
ГС1М (ТУ 2.043.0224659.007–91)	9,0	1300...1320	25	98	2,0
КГС-1 (ТУ 2.043.0224656.045–93)	4,0	1380...1430	18	97	2,0
ДСК-1 (ТУ 2.043.00224656.070–97)	4,0	1670...1680	25	93	1,5
ЭС-1 (ТУ 2.043-1132–85)	2,0	1810...1910	22	97	1,5
ЭКС-1 (ТУ 2.043.00224656.038–93)	2,0	1940...1980	25	97	2,0
ТС-1М (ТУ 2.043.00224656.042–93)	9,0	1460...1520	25	97	2,0
ТГС-1М (ТУ 2.043.00224656.042–93)	9,0	1340...1380	25	98	2,0

Примечание. Приведены заданные в ТУ значения плотности, которые должны иметь суспензии противопопригарных покрытий после разведения порошков для проведения испытаний.

В табл. 5.5 указаны рекомендуемые области применения покрытий (1 — мелкие, 2 — тонкостенные, 3 — средние, 4 — крупные отливки).

Таблица 5.5

Области применения противопрigarных покрытий

Марка ШП	Наполнитель	Чугунные отливки			Стальные отливки			Отливки из цветных сплавов
		1, 2, 3	3	3,4	1, 3, 4 углеродистая сталь	1, 3	3, 4	
						Углеродистая и легированная сталь		
ГС-1М	Графит	++	++	++	—	—	—	++
КГС-1	Кварц, графит	++	+	—	—	—	—	—
ДСК-1	Дистен-силлиманит	—	(+)	(+)	++	++	+	—
ЭС-1, ЭКС-1	Электрокорунд	—	(+)	(+)	++	++	++	—
ТС-1М	Тальк	++	+	+	—	—	—	++
ТГС-1М	Тальк, графит	++	++	+	—	—	—	++

Примечание. «++» — предпочтительное использование; «+» — возможное применение; «(+）」 — следует использовать в сочетании с противопрigarным покрытием.

В табл. 5.6 приведены составы противопрigarных покрытий некоторых марок.

Таблица 5.6

Составы противопрigarных покрытий

Компонент	Содержание в покрытии, % (по массе)			
	ГС-1М	КГС-1	ТС-1М	ДСК-1
Графит:				
скрытокристаллический	89,0...90,0	62,0...64,0	—	—
кристаллический	3,0...3,5	—	—	—
Кварц молотый	—	27,9...29,4	—	—
Тальк молотый	—	—	92,0...93,0	—
Дистен-силлиманит	—	—	—	93,5...94,2

Окончание табл. 5.6

Компонент	Содержание в покрытии, % (по массе)			
	ГС-1М	КГС-1	ТС-1М	ДСК-1
Глина бентонитовая	3,0...3,2	3,4...3,6	3,0...3,2	1,9...2,2
Связующий материал	—	—	2,5...3,0	—
Крахмалит	1,0...1,2	1,3...1,4	1,5...1,8	—
Лигносульфонат	3,0...3,2	3,4...3,6	—	3,15...3,60
ПАВ	—	—	—	0,65...0,70

Приготавливают водные противопригарные покрытия в лопастных краскомешалках. Наилучшую степень однородности суспензий и сокращение длительности перемешивания обеспечивают мешалки с отражающими перегородками и частотой вращения рабочего вала $120...200 \text{ мин}^{-1}$, где происходит радиально-осевое течение и перемещение массы по всему объему реактора. Отсутствие перегородок приводит к завихрению содержимого реактора и формированию воронки, что существенно снижает эффективность процесса. Кроме того, суспензия может насыщаться воздухом и образовываться пена. При приготовлении покрытий в мешалку сначала заливают воду (60...70% от ее оптимального содержания), а затем при включенном смесителе отдельными порциями (в 2–3 приема) загружают порошкообразный концентрат. Далее эту массу перемешивают в течение 30...60 мин, добавляют воду до необходимой плотности и продолжают перемешивание в течение 40...60 мин. Однородность полученной суспензии оценивают путем ее нанесения на стеклянную пластину, на которой не должны присутствовать выступающие над слоем частицы; при их наличии перемешивание продолжают.

В отличие от водных *самовысыхающие противопригарные покрытия* (СПП) не требуют подсушки, что особенно важно при нанесении их на поверхность холоднотвердеющих стержней.

В табл. 5.7 приведены составы некоторых самовысыхающих красок для стального и чугунного литья, где в качестве связующего и стабилизатора использованы нитролаки 624 и 68, представляющие собой растворы нитроцеллюлозы в органических растворителях типа 646, 647.

Таблица 5.7

Состав и плотность самовысыхающих красок с нитролаками [9]

Вид сплава отливки	Скрытокристал- лический графит	Кристаллический графит	Циркон	Древесный пек	Нитролак 624	Нитролак 68	Растворитель 646	Этиловый спирт	Уайт-спирит	Плотность красок, кг/м ³
	% (по массе)									
Чугун	37	13	—	—	—	37	—	—	13	1250...1300
	30	12	—	—	—	41	17	—	—	1250...1280
	45	5	—	5,5	—	—	—	44,5	—	1250...1280
Сталь	—	—	53	—	10	—	37	—	—	1800...1900

Недостатки самовысыхающих красок — низкая термостойкость и повышенная токсичность. Этих недостатков практически лишены промышленно выпускаемые (разработанные НИИлитмашем) самовысыхающие противопожарные покрытия на основе специального лака (Форлак-4А и Форлак-5А), который представляет собой раствор модифицированного высокополимерного связующего в органическом растворителе антипригарных красок (АПК), состоящий из этилового спирта, ацетона и бензина-растворителя.

Лак совместим с известными противопожарными наполнителями. Для получения стабильной дисперсной системы не требуется суспензирующий компонент, так как полимерная составляющая лака обладает стабилизирующими свойствами. Форлак-4А применяют с наполнителями меньшей плотности (например, с графитом), а Форлак-5А — с наполнителями большей плотности (например, с дистен-силлиманитом). На основе лака и разных наполнителей выпускают СПП в виде готовых к употреблению суспензий. При приготовлении СПП на основе лака в условиях литейного цеха лак смешивают с наполнителем в таком соотношении, чтобы получить технологически требуемую плотность и вязкость. В табл. 5.8 приведены нормируемые свойства стандартных СПП на основе Форлака-4А и Форлака-5А, а в табл. 5.9 — рекомендации по их применению.

Таблица 5.8

Свойства СПП

Свойство покрытий	ПГС-1А	ПДС-1А	ПТС-1А
Вязкость условная, с (по ВЗ–246, сопло диаметром 4 мм), покрытия плотностью, кг/м ³ :			
1050–1100	22...26	—	—
1280–1320	—	28...32	—
1220–1250	—	—	26...30
Седиментационная устойчивость, %, не менее	96	94	96
Время высыхания, с, не более	3600	3600	3600
Внешний вид отвержденного слоя покрытия	Ровный слой без включений		
Прочность слоя к истиранию, кг/мм, не менее	2,5		

Таблица 5.9

Рекомендации по применению СПП (табл.5.8) в зависимости от вида сплава

Марка покрытия	Наполнитель	Чугунные отливки	Стальные отливки	Отливки из цветных сплавов
ПГС-1А	Графит	+	—	+
ПДС-1А	Дистен-силлиманит	+	+	—
ПТС-1А	Тальк	+	—	—

Примечание. «+» — следует использовать в сочетании с СПП на основе графита.

Лак и самовысыхающие покрытия являются легковоспламеняющимися системами, что обусловлено наличием в их составах растворителя АПК, поэтому при их применении необходимо руководствоваться противопожарными правилами и нормами, принятыми при работе с огнеупорными и взрывоопасными растворителями. Используемое оборудование (краскомешалка, средства для нанесения ПП и др.) должно быть герметичным и во взрывобезопасном исполнении. Характеристики горючести компонентов растворителя АПК приведены в табл. 5.10.

Таблица 5.10

Характеристики растворителя АПК

Компонент	Состав, %	Токсикологические характеристики		Характеристики горючести и пожароопасности			
		ПДК, мг/м ³	Класс опасности	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	Предел взрываемости паров в воздухе, %	
						нижний	верхний
Спирт этиловый	66	1000	—	13	404	3,6	19,0
Ацетон	22	200	—	18	465	2,2	13,0
Бензин-растворитель (нефрас)	12	100	—	17	270	1,1	5,4

Улучшение качества

5.7. противопожарных покрытий

Повышение качества противопожарных покрытий обеспечивает также введение в состав красок новых материалов, например галопелитового (глинисто-карбонатно-солевого) шлама, который представляет собой отход производства калийных удобрений, образующийся в результате механического обесшламливания сильвинитовой руды. Он имеет следующий химический состав: глинистые минералы (в основном гидрослюда и монтмориллонит) — 60...70% (по массе), легко растворимые в воде хлориды натрия и калия — 30...40 (KCl — 5...10, NaCl — 25...30%). По гранулометрическому составу галопелитовый шлам представляет собой полидисперсный материал, преобладающая часть которого (75...90%) находится в виде частиц размером меньше 10 мкм. Ежегодно только в производственном объединении «Белорускалий» образуется более 1 млн т указанного шлама, который хранится на поверхности почвы в специальных прудах (отстойниках) и представляет собой водную суспензию (плотностью 1450...1550 кг/м³) вышеуказанных минералов в воде.

Сочетание в галопелитовом шламе глинистых минералов и солей позволяет улучшать кроющую способность и повышать прочность сцепления красочного слоя с поверхностью форм. Составы и свойства противопопригарных красок приведены в табл. 5.11 и 5.12.

Таблица 5.11

Составы противопопригарных красок

Компонент	Содержание, % (по массе) в составе краски				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Углеродосодержащий огнеупорный наполнитель (шунгит, графит)	58,0	58,0	58,0	58,0	58,0
Лигносульфонат	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Галопелитовый шлам	1,5	3,5	5,5	7,5	9,5
Вода	35,0	33,0	31,0	29,0	27,0

Таблица 5.12

Свойства противопопригарных красок

Показатель	Краска				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Прочность красочного слоя, кг/мм	2,1...2,3	2,3...2,5	2,4...2,5	2,4...2,7	2,4...2,6
Прочность сцепления с формой, кг/см ²	0,08...0,11	0,28...0,32	0,37...0,40	0,44...0,47	0,38...0,40
Глубина проникновения краски в форму, мм	0,26...0,28	0,24...0,26	0,22...0,24	0,21...0,23	0,15...0,20
Седиментационная устойчивость, %	97...98	97...98	97...98	98...99	98...99

Противопригарную краску готовят следующим образом. В краскомешалку заливают СДБ, воду, галопелитовый шлам и перемешивают в течение 2...3 мин, после чего загружают огнеупорный наполнитель и продолжают процесс перемешивания 4...5 мин до получения однородной суспензии плотностью 1350...1450 кг/м³. Сушку окрашенных форм или стержней производят 30...35 мин

при температуре 200...250 °С. Разработанная краска значительно экономичнее стандартной краски ГС-1М, так как в ее составе отсутствуют дорогостоящие и дефицитные материалы (например, вместо бентонитовой глины используется дешевый галопелитовый шлам).

Еще один эффективный способ увеличения прочности противопригарного покрытия и улучшения его сцепления с формой — добавление в краску отходов флотационного обогащения силикатных руд, содержащих в основном хлориды щелочно-земельных металлов. В частности, введение их в стандартную краску (например, ГС-1М) в количестве 27...38% от массы твердых продуктов позволяет в 2–3 раза повысить прочность покрытия и в 1,5–2 раза прочность сцепления краски с поверхностью жидкостекольного стержня, что положительно сказывается на качестве поверхности чугунных отливок. Использование в составе краски углеродосодержащих компонентов, способных при термодеструкции выделять пироуглерод, позволяет существенно повышать противопригарные свойства покрытия. В качестве таких добавок весьма эффективно использование 2...5% экстрактов селективной очистки масляных дистиллятов нефти, имеющих следующий состав: парафинонефтяные углеводороды — 8...13% (по массе); смола — 2...3; ароматические углеводороды — 84...90%. В процессе приготовления противопригарной краски экстракт перемешивают в течение 240...300 с в высокоскоростной мешалке с лигносульфонатом до получения раствора светлорыжевого цвета. Затем в мешалку последовательно загружают наполнитель краски, бентонит и воду и продолжают перемешивание до получения однородной суспензии плотностью 1350...1380 кг/м³. Полученная краска наносится на поверхность формы или стержня пульверизатором, кистью либо окунанием, после чего красочный слой подсушивается при температуре 180...220 °С в течение 20...30 мин. Использование такого покрытия позволяет получать чугунные отливки массой до 2 т с толщиной стенок до 50 мм, практически свободные от пригара. При увеличении толщины стенок отливок сверх 50 мм целесообразно применять противопригарные покрытия, содержащие в качестве огнеупорного наполнителя шунгитсодержащий сланец в сочетании с углеродосодержащей добавкой. В качестве угле-

родосодержащей добавки краска может включать, например, отходы переработки сланцевых смол следующего состава: смола — 72% (по массе), зола — 14, вода — 14%. При термодеструкции эти отходы могут выделять до 35% пироуглерода. Такая краска применяется для получения толстостенных чугунных отливок без пригара с шероховатостью поверхности до 105 мкм.

Эффективно введение в состав противопригарной краски (для устранения на поверхности отливок брака по просечкам) отхода химического производства — колчеданного огарка, содержащего: железа — 51,9...52,4% (по массе); кальция — 1,77...1,86; магния — 0,31...0,42; меди — 0,35...0,60; кремния — 11,9...12,6; олова — 0,009...0,012; сульфатов — 0,87...0,95; сульфидов — 0,578...0,63; серы — 0,0014...0,0020%; кислород — остальное. Наличие в нем оксидов указанных металлов оказывает положительное влияние на спекаемость компонентов красочного слоя под действием заливаемого в форму расплава и вызывает образование однородной малодеформируемой корки из алюмоферритов, фаялита и т.п. Это существенно повышает эрозионную стойкость красочного слоя, следствием чего является ликвидация на поверхности чугунных отливок (типа корпуса гидроусилителя) пригара (просечки).

Перспективным способом улучшения свойств противопригарных красок следует признать способ, по которому приготовленная краска подвергается импульсной обработке электрическими разрядами. При этом для достижения максимального эффекта обработку необходимо осуществлять 500–1000 разрядами; энергия каждого из них составляет $(0,5...5,0) \cdot 10^3$ Дж на 1 кг краски плотностью 1350...1450 кг/м³. Обработка водной краски электрическими разрядами приводит к значительному увеличению степени дисперсности наполнителя и бентонита, что способствует их активации. В результате повышаются седиментационная устойчивость краски и прочность красочного слоя, а также улучшаются его противопригарные свойства. Это дает возможность получать массивные чугунные и стальные отливки практически без пригара с шероховатостью поверхности, не превышающей 100 мкм. Аналогичные результаты дает и ультразвуковая обработка красок перед их нанесением на поверхности формы и стержня.

Методы нанесения противопригарных покрытий на поверхности стержня

5.8. и формы

Традиционными методами нанесения покрытий являются окраска кистью и пневматическим распылением. Однако в условиях массового производства отливок эти методы не являются эффективными, в первую очередь с точки зрения производительности и качества. В таком случае наиболее эффективна технология нанесения покрытия окунанием.

На формы и стержни для получения тонкостенных отливок массой до 500 кг краску наносят одним слоем; при изготовлении отливок большей массы следует применять двухразовую окраску, при этом для первого слоя используют покрытия более низкой плотности, чем для второго.

Окраску распылением осуществляют распылителями различных конструкций. Для покрытий вязкостью менее 15 с можно использовать аппараты безвоздушного распыления, сокращающие до 25% потери материала на туманообразование. Для окраски небольших стержней окунанием целесообразно использовать покрытия вязкостью 14...15 с, которые, обладая тиксотропными свойствами, обеспечивают формирование равномерного слоя. При окунании стержни во избежание переувлажнения выдерживают в суспензии не более 5 с.

Тепловую сушку противопригарных покрытий проводят при температуре, не вызывающей деструкцию связующего, поэтому рекомендуемая температура сушки — 150...250 °С. Для повышения эффективности сушки и предотвращения возможного перегрева покрытия сушильные камеры необходимо оборудовать вентиляционными установками (вытяжной и рециркуляционной).

Самовысыхающие покрытия наносятся на поверхность стержня такими же методами, как и водные. Однако с учетом того, что самовысыхающие краски обладают, как правило, хорошей кроющей способностью, их наносят с помощью кисти, не опасаясь разрушения поверхности стержня. Но в условиях массового производства обычно применяют метод окунания либо распыление с помощью аппаратов различных конструкций. При этом

для ускорения отверждения красочного слоя окрашенные поверхности можно обдуть нагретым до температуры 50 °С воздушным потоком.

5.9. Основные свойства противопригарных покрытий

Для достижения максимально высоких результатов по предотвращению пригара все покрытия, используемые для окраски форм и стержней, должны в обязательном порядке подвергаться контролю и соответствовать требованиям технических условий. Основные методы испытания красок для разовых и постоянных форм можно разделить на группы в соответствии с классификацией, представленной на рис. 5.5 [20].

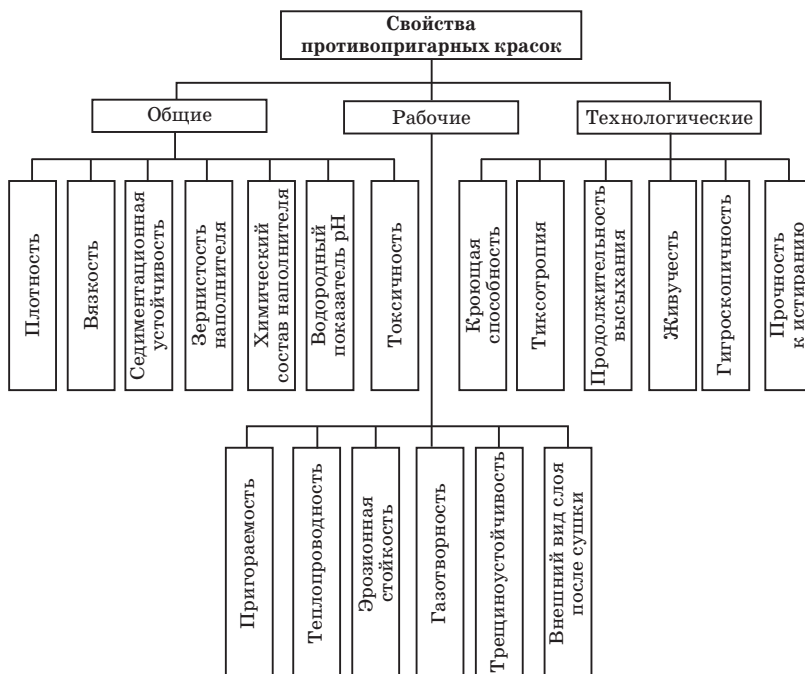


Рис. 5.5. Классификация свойств противопригарных красок

Ниже приводится описание и методика определения наиболее значительных с точки зрения качества свойств противопригарных покрытий.

Плотность — показатель, косвенно характеризующий степень наполнения красочных суспензий твердой фазой, т.е. объемную концентрацию наполнителя в системе. Наименьшая плотность определяется способностью покрытия создавать на стержнях и формах сплошной противопригарный слой минимальной толщины. С ростом плотности повышаются вязкость и седиментационная устойчивость суспензии, ухудшается ее кроющая способность, увеличивается толщина слоя покрытия. Оптимальную плотность водных покрытий подбирают опытным путем с учетом специфики производства. Плотность контролируется двумя методами — взвешиванием или с помощью ареометров.

Весовой метод является более точным и заключается в том, что зафиксированный объем противопригарного покрытия взвешивается на аналитических весах с точностью до третьего знака. Плотность — это отношение массы исследуемого покрытия к его объему. Ареометр (рис. 5.6) представляет собой стеклянную трубку с расширением внизу, часть которой заполнена дробью либо ртутью.

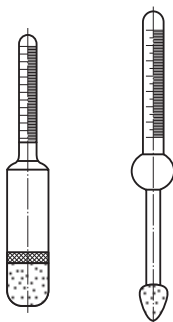


Рис. 5.6. Ареометры

В верхней узкой части ареометра помещена шкала с делениями. Суть метода определения плотности основана на том, что чем меньше плотность жидкости, тем глубже погружается в нее ареометр. Поэтому верхняя часть шкалы соответствует меньшим

значениям плотности, а нижняя часть — большим. Для определения плотности испытуемую противопригарную краску заливают в специальный цилиндр, в который осторожно опускают ареометр так, чтобы он не касался стенок сосуда. При этом плотность измеряется при температуре $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Вязкость характеризует реологические свойства противопригарных покрытий. Значимость ее для практических целей состоит в оценке прочности образующихся в системе пространственных структур и способности суспензии к деформированию в процессе окраски. От вязкости зависят кроющая способность краски, равномерность и толщина создаваемого защитного слоя. Особое место занимает тиксотропное покрытие марки КГС-1 (см. табл. 5.6), структура которого разрушается при перемешивании и самопроизвольно восстанавливается с течением времени. Такое свойство обеспечивает уменьшение потеков при окраске и возможность нанесения покрытия более толстым слоем.

В литейном производстве принято контролировать условную вязкость (по ГОСТ 8420–74), измеряя продолжительность истечения определенного количества суспензии через калиброванное отверстие диаметром 4 мм вискозиметра ВЗ-246. Следует учитывать, что при определении условной вязкости тиксотропных систем может произойти структурирование в вискозиметре с потерей подвижности материала. По этой причине противопригарное покрытие марки КГС-1 контролируют при вязкости не более 18 с. При увеличении плотности суспензии, степени дисперсности и анизодиаметричности зерен наполнителя вязкость повышается. Например, при разведении порошков ТС-1М и ГС-1М из-за пластинчатой структуры талька вязкость суспензии на основе ТС-1М выше, чем на основе ГС-1М.

Более высокая вязкость самовысыхающих покрытий по сравнению с водными обусловлена использованием в их составах высокополимеров.

Необходимо подчеркнуть, что плотность и вязкость — взаимосвязанные исходные эксплуатационные параметры, определяющие технологические свойства противопригарных покрытий, поэтому необходим обязательный контроль этих показателей.

Седиментационная устойчивость характеризует скорость расслоения твердой и жидкой фаз суспензии и зависит от размера и формы зерен, удельной массы наполнителя, склонности

системы к структурированию. Чем больше вязкость, тем меньше расслоение суспензии при ее выстаивании. Оценивается седиментационная устойчивость по высоте образующегося в суспензии с течением времени осветленного слоя (ГОСТ 10772–78) при отстаивании ее в калориметрических цилиндрах вместимостью 50 см³ в течение 7 ч. На практике при использовании данного способа седиментационную устойчивость краски определяют как отношение объема выделившейся из краски жидкости ко всему объему суспензии, выраженное в процентах, при отстаивании в течение 1, 2, 7 и 24 ч.

При достаточно высокой седиментационной устойчивости красок отделения жидкости в первые часы отстаивания не наблюдается. Но поскольку наполнители красок представляют собой полидисперсные порошки, более крупные частицы оседают быстрее. В результате этого концентрация наполнителя в верхних слоях краски уменьшается, а в нижних слоях — увеличивается. Поэтому лучше контролировать седиментационную устойчивость красок по изменению их плотности по высоте при отстаивании. Для этой цели применяют специальный прибор, схема которого показана на рис. 5.7. Прибор представляет собой стеклянную трубку с расположенными по высоте патрубками для отбора проб краски. Нижнее отверстие служит для облегчения промывки трубки.

При определении седиментационной устойчивости в прибор заливают тщательно перемешанную краску. По истечении определенного времени производят отбор ее проб, начиная с верхнего патрубка, и определяют их плотность с помощью ареометра. О степени расслоения краски судят по изменению ее плотности на 1 см высоты, отнесенному к исходной плотности краски. Эту величину называют *коэффициентом расслоения* K_p и определяют по формуле

$$K_p = \frac{\Delta\rho}{\rho_{\text{исх}}l},$$

где $\Delta\rho$ — разность плотностей двух слоев краски, г/см³; $\rho_{\text{исх}}$ — плотность краски в момент приготовления, г/см³; l — расстояние между патрубками, см.

Коэффициент расслоения позволяет сравнивать седиментационную устойчивость красок различного состава.

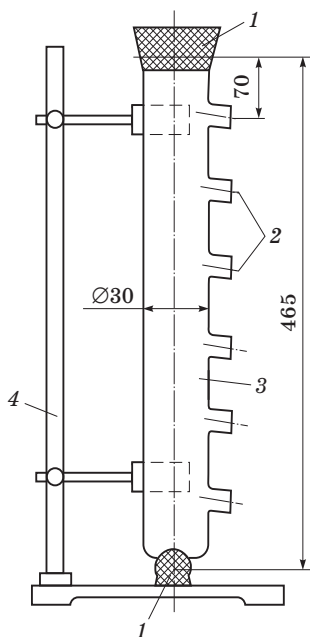


Рис. 5.7. Схема прибора для определения седиментационной устойчивости красок:
1 — пробки; 2 — патрубки; 3 — трубка; 4 — штатив

Остальные из группы общих свойств (см. рис. 5.5) контролируются только в случае производственной необходимости. Например, химический состав определяют в тех случаях, когда необходимо установить причину низкой огнеупорности покрытия и, как следствие этого, его неэффективную противопопригарную работу. Если в состав покрытия входят компоненты, способные ухудшить экономические показатели в цехе и за его пределами, то необходимо тщательно анализировать ПДК этих ингредиентов и не допускать их отклонения от установленных норм.

Технологические свойства противопопригарных покрытий, как и общие свойства, можно подразделить на основные, которые контролируются в обязательном порядке, и факультативные, контролируемые по мере технической необходимости. К основным технологическим свойствам в первую очередь относится *кроющая способность* — способность краски равномерно рас-

пределяться на окрашиваемой поверхности и формировать устойчивые адгезионные контакты, образуя защитный слой требуемой толщины. Для обеспечения этого покрытие должно хорошо смачивать смесь, иметь достаточную подвижность при окраске и в то же время удерживаться на наклонных и вертикальных плоскостях.

Требования к кроющей способности обуславливают способ нанесения покрытия. Так, при окраске кистью необходимо, чтобы суспензия обладала текучестью и ложилась без больших усилий, а кисть не оставляла следов. При использовании распылителей суспензия должна быть слабоструктурированной и равномерно распределяться по площади отпечатка факела, не образуя наплывов. Эти свойства обеспечиваются при значениях плотности водных и самовысыхающих покрытий, указанных в ТУ. При использовании красок большей плотности увеличивается толщина покровного слоя и уменьшается глубина пропитки. При значениях плотности водных и самовысыхающих покрытий, соответствующих ТУ, одноразовая окраска обеспечивает слой толщиной 300...500 мкм, а двухразовая — до 800 мкм.

Кроющую способность оценивают по внешнему виду стандартных цилиндрических образцов, изготовленных из цеховой смеси и окрашенных по заданной технологии. При этом толщину покровного слоя определяют микрометром (после отверждения) по разности размеров образца до и после окраски. Глубину пропитки измеряют, используя бинокулярную лупу с окулярным микрометром.

Тиксотропия — способность коллоидных растворов и высокоуглеродистых суспензий загустевать с течением времени при постоянной температуре и возвращаться в исходное состояние при механическом перемешивании или нагреве. Явление тиксотропии объясняется тем, что в коллоидном растворе или суспензии образуются легкоразрушаемые структуры, которые могут многократно механически разрушаться и восстанавливаться. Для анализа кинетики структурообразования дисперсных систем используют ротационные вискозиметры, с помощью которых можно изучать изменение во времени предельного напряжения сдвига, характеризующего тиксотропность противопригарного покрытия.

Продолжительность высыхания — показатель длительности отверждения самовысыхающих покрытий при их естественном проявлении. Параметр контролируют стандартным методом по ГОСТ 19007–73. Суть его заключается в следующем. Исследуемой краской окрашивают торцы стандартных цилиндрических образцов. По истечении определенного времени на слой краски укладывают кружки диаметром 26 мм из типографской бумаги марки А машинописной гладкости (по ГОСТ 9095–73), а на них — резиновые диски диаметром 22 мм и толщиной 5 мм из резины твердостью 30...40 ед. по ГОСТ 263–75. На резиновые диски устанавливают гири массой по 2 кг, создающие давление 0,5 кгс/см². После выдержки через каждые 60 с гири и резиновые диски снимают с образцов. Если бумажный кружок не прилипает к слою краски и не оставляет следа на площади нагрузки, то время от момента окрашивания до момента испытания считают длительностью высыхания слоя краски данной толщины. В противном случае через некоторое время испытание повторяют на других двух-трех образцах, и так до момента высыхания слоя краски.

Оптимальным принято время высыхания до «степени 3», т.е. время после нанесения покрытия, по истечении которого бумага при снятии нагрузки не прилипает к слою.

Живучесть — это способность красок (в первую очередь самовысыхающих) сохранять свои первоначальные свойства в течение определенного времени. Поскольку в таких красках используются самые разнообразные растворители, их живучесть зависит прежде всего от герметичности тары, в которой хранится краска. Определяется живучесть путем испытания свойств покрытия во времени.

Прочность слоя противопопригарного покрытия к истиранию характеризует как адгезию краски к наполнителю смеси, так и ее когезионную прочность. Учитывая то, что основной вид разрушения покрытия до заливки формы расплавом — это истирание противопопригарного покрытия в процессе кантовки стержней и сборки форм, для оценки прочности применяют метод (ГОСТ 10772–78), основанный на истирании кварцевым стеклом покрытия, нанесенного на кварцевую пластину. Для этого используют приспособление (рис. 5.8), состоящее из воронки 1

вискозиметра ВЗ-246 с комбинированным отверстием диаметром 4 мм и подставки 3, на которой установлено под углом 45° матовое стекло 2. Под ним помещена небольшая электрическая лампочка.

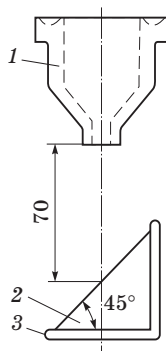


Рис. 5.8. Схема определения прочности противопригарных покрытий на истирание

Стеклянную пластинку с нанесенным покрытием кладут на матовое стекло покрытием вверх так, чтобы расстояние от выходного отверстия сопла вискозиметра до стеклянной пластинки было 70 мм. Через вискозиметр на пластинку с покрытием сыпают песок фракции 02 до тех пор, пока покрытие в месте удара песка сотрется до стекла (диаметр прорыва 2,0...2,5 мм). Весь прошедший через вискозиметр песок высыпают из ящика, находящегося под подставкой, и взвешивают. Масса песка (в граммах), пошедшего на истирание покрытия, является мерой истираемости.

Испытывают две пластинки. На каждой производят три определения. За результат принимают среднее арифметическое этих определений.

Покрытие на стеклянной пластинке получают следующим образом: 50 см^3 краски выливают на пластинку, наклоненную под углом 45° ; после стекания избытка краски пластинку сушат в сушильном шкафу в наклонном положении (при испытании самовысыхающих красок сушку не производят).

Гигроскопичность — способность высушенного противопригарного слоя адсорбировать влагу из окружающей среды, что

сопровождается, как правило, потерей прочности и увеличением газотворности, снижающих эффективность краски. Гигроскопичность покрытий зависит в основном от свойств используемых связующих. Наибольшей гигроскопичностью обладают покрытия с органическими водорастворимыми связующими. По этой причине контроль гигроскопичности покрытий, особенно при длительном выстаивании окрашенных форм и стержней до заливки, приобретает большое значение.

В основу методов определения гигроскопичности покрытий положен контроль изменения массы пробы при выдержке ее в эксикаторе при определенной влажности. Испытание продолжают до установления постоянной массы пробы, т.е. до достижения равновесной влажности. Гигроскопичность определяют по формуле

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100 [\%], \quad (5.3)$$

где m_1 — масса пробы после выдержки в эксикаторе, г; m — масса исходной пробы, г.

Для определения гигроскопичности исследуемую краску наливают в формовочную чашку и при температуре 105...110 °C высушивают в сушильном шкафу. Сухой остаток краски растирают в фарфоровой ступке в порошок и повторно высушивают при той же температуре до постоянной массы. Из приготовленной пробы краски берут навески по 10 г с точностью до 0,0002 г (m) и на фарфоровой подставке выдерживают в эксикаторе над раствором 10%-й серной кислоты в течение определенного промежутка времени (1, 3, 5, 7, 24 ч и более). После этого определяют массу m_1 образцов и по формуле (5.3) вычисляют гигроскопичность противопопригарной краски.

Пригораемость красок определяют в конкретных производственных условиях. Эти испытания можно осуществлять на технологических пробах, имитирующих условия реальной формы. Существует много вариантов технологических проб; в их основе лежат известные теоретические представления о механизме формирования пригара. Однако как бы ни были близки условия, создаваемые с помощью технологических проб, к произ-

водственным, трудно обеспечить всестороннюю оценку противопрigarных свойств (они дают лишь предварительный результат). Поэтому при выборе и оптимизации эксплуатационных параметров краски (плотности, вязкости, количества наносимых слоев при окраске и др.) следует руководствоваться результатами испытаний, проводимых в производственных условиях.

Эрозионная стойкость характеризует частичное или полное разрушение покрытия под воздействием потока жидкого металла. В постоянных формах эрозия многократно используемого покрытия возникает также при удалении отливки из формы. От эрозионной стойкости покрытий зависят качество поверхности отливок, стойкость металлических форм, структура поверхностного слоя отливок и т.д. Эрозионная стойкость определяется прочностью красочного слоя, прочностью сцепления покрытия с поверхностью формы и термостойкостью связующего. Единой методики качественной, а тем более количественной оценки эрозии литейных покрытий до настоящего времени не существует.

При разработке быстросохнущих противопрigarных покрытий в НИИлитмаш была спроектирована ступенчатая проба, с помощью которой изучается размывающее и теплоизлучающее действие жидкого металла на исследуемое покрытие.

Газотворность — это способность противопрigarного покрытия выделять газы в процессе взаимодействия с расплавленным металлом. Определяют этот параметр по стандартной методике, аналогичной методике изучения газотворности формовочной и стержневой смесей. Газотворность краски характеризуется количеством газов, выделяемых 1 г сухого остатка в процессе прокаливании в инертной атмосфере при температуре 1000 °С.

Внешний вид слоя противопрigarного покрытия после сушки — это показатель визуальной оценки качества покрытия, нанесенного на стеклянную пластину и высушенного в соответствии с технологией сушки в производственных условиях. При этом проверяют наличие включений (частиц, выступающих над слоем), а при контроле водных покрытий — их способность создавать сплошной слой без газовых дефектов.

Трещиностойчивость при сушке водных противопрigarных покрытий на подложке из стержневой и формовочной смесей — не нормируемый ТУ показатель, характеризующий влияние

термической деформации на слой противопригарного покрытия в условиях, приближенных к производственным. При проведении испытаний подложкой служат изготовленные из цеховой смеси стандартные цилиндрические образцы, верхняя половина которых выполняется в виде полусферы. Такая проба наиболее чувствительна к деформациям, вызывающим появление трещин. Эти испытания особенно важны при подборе оптимальной плотности противопригарного покрытия, так как с увеличением плотности увеличивается толщина слоя и соответственно повышается угроза появления трещин.

6

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ФОРМОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Материалы, улучшающие свойства смесей на стадиях смесеприготовления, формовки и отверждения

6.1.

Добавки, повышающие живучесть смесей. Повышение живучести смесей способствует снижению их расхода и улучшению технологических свойств. В качестве таких добавок используются крахмалит, каустическая сода, технический хлористый магний и хлористый кальций, алюмоспирты, гликоли.

Как известно, формирование свойств смесей начинается уже на стадии перемешивания ее компонентов, когда требуется равномерное распределение всех ингредиентов по поверхности зерен наполнителя. Для интенсификации этого процесса рекомендуется вводить в состав смесей специальные добавки, снижающие внутреннее трение между зёрнами песка и улучшающие реологические свойства смеси (сыпучесть, текучесть, подвижность и др.).

Для единых песчано-глинистых смесей наиболее эффективные добавки — крахмалит, игетан, а также различные ПАВ (до 0,1%).

Особенно важным является снижение внутреннего трения между зёрнами наполнителя ЖСС. В этом случае в составах ЖСС также используют различные ПАВ, но в больших количествах (0,2...0,5%). При таком расходе ПАВ и дополнительном введении воды в процессе перемешивания компонентов в лопастном смесителе происходит пенообразование, что позволяет переводить смесь в жидкоподвижное состояние, т.е. получать ЖСС. К таким ПАВ относятся следующие материалы:

□ *рафинированный алкиларилсульфонат (РАС)* на основе сульфокислот керосиновых фракций, представляющий собой натриевые соли нефтяных сульфокислот. Однородная прозрачная жидкость полностью растворима в воде, содержание несulфируемых веществ — не более 1,0%, поверхностно-активных

солей сульфокислот — не менее 45, сульфата натрия — не менее 4, соды — не более 3%; не горюч, не взрывоопасен, не токсичен. Из-за избытка в РАС соды при попадании в глаза он может вызвать химические ожоги, поэтому при работе с ним следует пользоваться очками и резиновыми перчатками;

□ *нейтрализованный черный контакт (НЧК)* — 25%-й раствор аммоклеяных солей нефтяных сульфокислот ($\text{pH} = 7...8$). Основное предназначение НЧК — гашение пены в ЖСС и восстановление газопроницаемости смеси. Для этих же целей служит и нейтрализованный контакт Петрова. Содержание таких материалов в ЖСС находится в пределах 10...30% от содержания ПАВ.

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 амминосоединений. Выделения в воздушную среду высокотоксичного фенола при нагреве фенолосодержащих соединений могут быть в значительной степени обезврежены при введении в смеси добавки сильных окислителей (марганцово-кислый калий, персульфат калия, кальциевая селитра).

6.2. Материалы для экзотермических прибылей

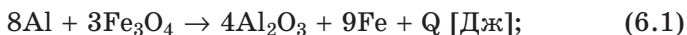
Материалы с особыми теплофизическими свойствами позволяют ограничивать теплопотери жидкого расплава и создавать направленное затвердевание отливок в форме. К ним относятся теплоизоляционные материалы и материалы с повышенной теплоаккумулирующей способностью. Они применяются в виде пластин, втулок, для облицовки прибылей, а также могут быть использованы в порошкообразном виде. Различают *зернистые материалы*, *ячеистые* (аглопоритовый песок, диатомит, трепел, вспученный перлит, шунгизит), *слоистые* (отходы слюды — мусковит и флогопит, а также вспученный вермикулит) и *волокнистые* (кремнеземистые волокна, базальтовое волокно, стекловолокно, высокоглиноземистая вата).

Для утепления прибылей изготавливают теплоизоляционные вкладыши и втулки, используя при этом следующие составы, % (по массе):

- вспученный перлит — 82...88, молотый боксит — 4...7, ортофосфорная кислота — 8...11;
- вспученный перлит — 90, жидкое стекло — 10;
- высокоглиноземистая вата — 60...70, жидкое стекло — 30...40;
- вспученный вермикулит — 75...80, каолинит — 20...25, жидкое стекло — 35...40 (сверх 100%) и др.

Использование теплоизоляционных вкладышей и втулок позволяет повышать эффективность действия прибылей и увеличивать в связи с этим выход годных отливок на 15...20%. Достигается это благодаря тому, что используемые в составах теплоизоляционных смесей материалы обладают низкой теплопроводностью, например вспученный перлит — 0,05...0,07 Вт/(м·°С), высокоглиноземистая вата — 0,04...0,05, стекловолокно — 0,04...0,05 Вт/(м·°С), что обеспечивает снижение теплотерь расплава прибыли и повышение эффективности ее работы как питающего отливку элемента.

Экзотермические смеси эффективны для обогрева литейных прибылей. Из них изготавливают своеобразные оболочки для прибылей. Механизм действия экзотермических смесей основан на использовании выделяющегося при заливке форм расплавом количества теплоты, источником которой является реакция окисления алюминия или кремния, входящего в состав экзотермических смесей:



Для организации протекания таких реакций в составы экзотермических смесей должны входить следующие компоненты:

- окислители (железная окалина, порошкообразные железорудные концентраты);
- окисляемые компоненты (алюминиевый порошок, молотый ферросилиций или силикокальций и др.);
- катализаторы (воспламенители) реакций (6.1) и (6.2) — калийная (KNO_3) или натриевая (NaNO_3) селитра, криолит Na_3AlF_6 ;
- наполнители (кварцевый или цирконовый песок, шамотный порошок и др.);

□ связующие материалы (каолиновая глина, жидкое стекло, синтетические смолы и т.д.).

Как правило, в состав экзотермической смеси вводится 12...15% окислителя, 20...30 окисляемого материала, 3...6 катализатора, 5...10% связующего материала, остальное (до 100%) — наполнитель. Из такой смеси изготавливаются нормализованные стержни-оболочки, которые после отверждения устанавливаются на модельную плиту при формовке и остаются в форме в период ее заливки расплавом. Использование экзотермических прибылей позволяет в 2,5–4 раза уменьшать расход металла на прибыль, повышать выход годных стальных отливок до 75...80%.

Вследствие силового взаимодействия отливки и формы в начальные моменты остывания в затвердевшем металле развиваются внутренние напряжения, которые могут привести к образованию в отливке горячих трещин. Для улучшения *податливости* формы и стержня используют выгорающие добавки (древесная мука, опилки, пенополистироловая крошка и т.п.) или волокнистые и высокопористые молотые материалы (вспученные перлит, вермикулит и т.д.). Для высокотермостойких смоляных связующих материалов, образующих при высоких температурах малоподатливый углеродистый каркас, возможно введение добавок пластификаторов (дибутилфталат, глицерин) или окислителей ($KMnO_4$, $NaNO_3$ и др.). С аналогичной целью возможно введение добавок минеральных солей, образующих при высоких температурах планки, способствующие улучшению податливости стержней.

6.3. Антиадгезионные материалы

К *антиадгезионным материалам* относятся разделительные покрытия, уменьшающие прилипаемость формовочных и стержневых смесей к оснастке. Различают покрытия двух основных видов: *разовые*, наносимые на поверхности моделей и стержневых ящиков после каждого или нескольких циклов (порошки и жидкости), и *многokrратно используемые покрытия* деревянных моделей и стержневых ящиков.

В качестве разовых наиболее часто применяют так называемые *припылы* — тонкодисперсные порошки серебристого гра-

фита, талька, ликоподия, белой сажи, древесного угля. Использование этих материалов позволяет не только предотвращать обрывы форм и стержней при их извлечении из оснастки, но и существенно повышать долговечность моделей и стержневых ящиков.

Указанные цели достигаются с помощью многократно используемых покрытий (*разделительных смазок*) и *полупостоянных покрытий*. В качестве разделительных смазок применяются суспензии серебристого графита в углеводородных или нефтяных растворителях, растворы олеиновой кислоты в нефтяных растворителях, дизельное топливо, керосин, машинное масло.

Основная область применения разделительных смазок — формы из песчано-глинистых смесей, изготавливаемые «по-сырому», а также формы и стержни из ХТС и ЖСС. В справочниках [13, 23] приведено более 20 составов разделительных покрытий для различных технологий изготовления форм и стержней с использованием разнообразной оснастки.

Полупостоянные покрытия защищают оснастку (преимущественно деревянную) от преждевременного износа и одновременно уменьшают прилипаемость смеси к оснастке. Для полупостоянных покрытий используются составы, содержащие нитроцеллюлозные и эпоксидные эмали (НЦ-5123, ЭП-773), химически стойкий лак (ХСЛ), низкомолекулярный силиконовый каучук (СКТН-4) с различными добавками (битумный лак, хлоропреновый каучук, оксиды цинка, магния и др.). Все эти покрытия должны иметь высокие влагостойкость, износостойкость, пластичность, что позволило бы использовать их до 10–30 тыс. съёмов формы или стержня.

6.4. Литейные клеи и замазки

Литейные клеи, применяемые для склеивания стержней, изготавливают из огнеупорных глин, бентонита, лигносульфонатов, дестрина, пылевидного кварца, жидкого стекла, поливинилацетатной дисперсии, полигликоля, кальцинированной соды, молотого известняка, асбеста, талька и других материалов. 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 и склеенных стандартных стержней-восьмерок с последующим испытанием высушенных и охлажденных образцов. В настоящее время известно большое количество разнообразных литейных клеев. Главным принципом при их разработке является химическое сродство связующих материалов смеси, из которой изготавливается стержень, и литейного клея. Только в этом случае может быть обеспечена высокая адгезионно-когезионная прочность склеенного или отремонтированного стержня.

Замазки используются для устранения мелких дефектов форм и стержней при окончательной отделке. Значительные дефекты могут быть исправлены с помощью базовых смесей. Замазки изготавливаются на основе формовочных глин или различных клеев (декстрин, лигносульфонат, пектиновый клей и др.). В качестве наполнителей используются огнеупорные материалы: кварцевый песок, пылевидный кварц, тальк и др. В зависимости от типа сплава в замазки вводятся различные добавки (черный графит — для чугуна, железный сурик — для алюминиевых сплавов и т.п.).

При изготовлении стержней и форм из ХТС для заделки могут применяться рабочие составы ХТС с предварительным нанесением на поврежденное место слоя смолы с применением крепящих шпилек.

Прокладочные жгуты и стержневые фитили

6.5.

Прокладочные жгуты применяются для уплотнения разъемов при сборке форм, а также знаковых частей стержней и литниковых чаш. Особенно важно осуществлять эти процессы при изготовлении массивных отливок с большим количеством стержней (например, станины, корпуса насосов, крупных двигателей и др.). Составы смеси для изготовления жгутов содержат нефтяной битум, минеральное масло или бентонит, тальк, жидкое стекло или молотую глину, кварцевый песок и воду.

Жгуты должны обладать пластичностью, достаточной прочностью на растяжение (0,04...0,05 МПа) и противостоять воздействию жидкого металла. Примеры составов прокладочных жгутов приведены в табл. 6.1. Из этих составов изготавливают прокладочные жгуты диаметром 8...30 мм, длиной (690 ± 10) мм. Расход жгутов — 2,5...4,0 кг на 1 т годных отливок. Достижимое в результате применения жгутов снижение массы заливок составляет 6...12 кг металла на 1 т годных отливок.

Таблица 6.1

Составы прокладочных жгутов, % (по массе)

Компоненты	Номер состава			
	1	2	3	4
Молотая глина	—	—	—	—
Битум нефтяной (БН-П)	50	10...15	Основа	—
Минеральное масло	25	—	20...28	—
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	—

* Сверх 100%.

** Плотность 1340...1360 кг/м³.

При использовании жгутов вместо промазки огнеупорной глиной толщина заливок по знаковым частям и ладу формы уменьшается на 40...50%; выход годного для средних отливок повышается на 1%, для крупных — на 0,3%.

Стержневые фитили предназначены для осуществления облегченного газоотвода из стержней в процессе заливки металла. Рекомендуются следующие составы смесей для фитилей:

□ для стержней, высушиваемых при температуре 220 °С и выше, битум № 5 — 80% (по массе), парафин — 15, петролятум — 5% ;

□ для стержней, высушиваемых при температуре ниже 220 °С, битум № 3 — 80% (по массе), парафин желтый — 20%.

Для стержней из песчано-смоляных ХТС рекомендуется применение капроновых шнуров, представляющих собой упругую трубку диаметром до 7 мм из капроновых моноволокон и хлопчатобумажных нитей, которую размещают в стержне в процессе подачи смеси в стержневой ящик.

Добавки для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей

6.6.

Одним из серьезнейших недостатков жидкостекольных смесей является их затрудненная выбиваемость из отливок, причина которой состоит в том, что при температуре 600...800 °С образуются легкоплавкие силикаты, приводящие при охлаждении к спеканию смеси и резкому повышению ее прочности.

Все добавки, используемые для решения проблемы затрудненной выбиваемости, можно разделить на две группы:

1) добавки, вводимые непосредственно в жидкое стекло, в том числе и в период автоклавного растворения силикат-глыбы. Подобные материалы (модификаторы жидкого стекла) были рассмотрены ранее (см. п. 4.2.4). В дополнение к вышеперечисленным добавкам высокую эффективность показали и их импортные аналоги. Например, такие, как Furtophen-450 (Австрия), представляющий собой фенолоформальдегидную смолу, стабилизированную фуриловым спиртом; Dexil-35 (Великобритания), в состав которого входит 50% декстрина, 25 карбоната кальция и 25% оксида железа. В отечественных литейных цехах для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей достаточно широко используется гидрол — побочный продукт при получении крахмала;

2) добавки, вводимые в жидкостекольную смесь в процессе перемешивания компонентов. Эти материалы, в свою очередь, можно разделить на неорганические, органические и комбинированные.

Механизм действия *неорганических добавок* заключается в том, что при прогреве смеси до температуры 700...1200 °С происходит образование сложных силикатных систем, обладающих повышенной по сравнению с жидким стеклом температурой плав-

ления, что предотвращает спекание силикатной пленки с поверхностью кварцевого наполнителя и способствует тем самым улучшению выбиваемости стержня из отливки. К таким неорганическим добавкам относятся оксид и гидроксид алюминия, алюминиевая пудра, фосфоритная мука, вспученный перлит, содержание которых в смеси должно находиться в пределах 0,5...2,5%. Наиболее эффективно использование этих материалов при изготовлении стальных отливок.

В соответствии с классификацией профессора С.П. Дорошенко [8] по механизму действия на улучшение выбиваемости жидкостекольных смесей *органические добавки* можно разделить на три группы.

1. Вещества, воздействие которых на выбиваемость смеси связано с выделением при нагреве большого количества газов, например древесные опилки с окислителем. Такие добавки эффективны при нагреве смеси до температуры не выше 700...720 °С. При более высокой температуре поры в расплавленной композиции завариваются и выбиваемость не улучшается. Вещества первой группы улучшают выбиваемость только из чугунных отливок.

2. Вещества, которые при нагреве не претерпевают агрегатных изменений и в которых после нагрева до температуры 1200 °С коксовый остаток составляет 90...95%. К веществам данной группы относятся черный и серебристый графит, нефтяной и каменноугольный кокс и др. Эти вещества улучшают выбиваемость в основном из чугунных отливок и лишь незначительно из стальных.

3. Вещества, образующие при нагреве значительное количество сажистого углерода, который, распределяясь в смеси, препятствует спеканию пленки композиции. В зависимости от количества выделяющегося при температуре 1200 °С сажистого углерода вещества третьей группы, в свою очередь, можно разделить на три подгруппы:

□ вещества, выделяющие до 20% сажистого углерода (торф, патока, гидрол и др.), который эффективно улучшает выбиваемость стержней из чугунных отливок при прогреве смеси до температуры 700...720 °С;

□ вещества, которые выделяют 20...30% сажистого углерода (смолы № 74 и 104, древесные опилки и др.). Они значительно улучшают выбиваемость смеси из чугунных отливок и в некото-

рой степени — из стальных (при нагреве ЖСС до температуры не более 1000...1200 °С);

□ вещества, выделяющие более 30% сажистого углерода и эффективно улучшающие выбиваемость жидкостекольной смеси как из чугунных, так и из стальных отливок. К этой подгруппе относятся смолы инден-кумароновая, стирольно-инденовая, каменноугольная, мазут и т.д.

Содержание вышеперечисленных органических добавок в смеси должно находиться в пределах 0,5...2,0%.

Комбинированные добавки представляют собой сочетания в различных пропорциях материалов органического и неорганического происхождения. Наряду с такими искусственно созданными добавками используют некоторые природные материалы, содержащие органическую и минеральную составляющие. Наиболее эффективным из таких минералов является кероген непылящий, представляющий собой однородный порошкообразный концентрат сланца, смешанный с нефтяным маслом ПН-6. Кероген содержит около 70% органических веществ и около 30% — неорганических, представленных в основном известковыми породами (CaCO_3).

Механизм действия керогена как материала, улучшающего выбиваемость, заключается в следующем. При нагреве жидкостекольного стержня до температуры 500...600 °С происходит деструкция органической части керогена с образованием газовой фазы и сажистого углерода, разрыхляющих пленку связующего материала. Дальнейший нагрев приводит к разложению



Образующаяся газовая составляющая продолжает разрыхлять жидкостекольную пленку, а CaO при температурах выше 900...1000 °С образует тугоплавкие системы типа $k\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{CaO}$, сдвигающие температуру плавления силикатной пленки в зону температур выше 1200 °С.

Классификация свойств формовочных и стержневых смесей

7.1.

Формовочные и стержневые смеси, формирующие качество поверхности отливки, должны обладать комплексом заранее заданных свойств, которые определяются следующими основными факторами:

- используемой технологией изготовления форм и стержней;
- условиями функционирования форм и стержней на всех этапах технологического процесса изготовления отливки (начиная от формовки и завершая выбивкой);
- экологическими, определяющими атмосферу как в литейном цехе, так и за его пределами;
- экономическими, определяющими будущую конкурентоспособность отливки.

Учитывая многообразие как стандартных свойств смесей и методов их испытаний, так и оригинальных, используемых в исследовательских целях, а также при проведении поисковых работ, основные свойства формовочных и стержневых смесей можно подразделить на две большие группы (рис. 7.1):

- 1) определяемые при нормальной температуре и влияющие в первую очередь на качество изготавливаемых форм и стержней, производительность труда и трудоемкость этих операций;
- 2) определяемые при высоких температурах и влияющие на формирование свойств и качество будущей отливки, а также на трудоемкость финишных операций (выбивка, обрубка, очистка).

Обе группы включают такие свойства, как поверхностная (осыпаемость) и объемная прочность, газопроницаемость, а также экологические и экономические показатели.

Опыт показывает, что роль технологического контроля при внедрении новых процессов изготовления форм и стержней по-



Рис. 7.1. Классификация основных свойств формовочных и стержневых смесей

стоянно возрастает. Это приводит к увеличению количества методов испытаний формовочных и стержневых смесей, особенно на стадии освоения новых технологий. При этом современные технологические процессы смесеприготовления уже на начальной стадии перемешивания компонентов предусматривают автоматический контроль некоторых свойств смесей (влажность, прочность, текучесть и др.), обеспечивающий гарантированное качество будущих форм и стержней.

Контроль свойств смесей

7.2. при нормальной температуре

Общие требования к методам испытания формовочных материалов и смесей установлены как ГОСТ 23409.00–78, так и стандартами предприятий.

В подавляющем большинстве случаев *влажность* формовочной смеси определяет содержание в ней воды, удерживаемой физико-химической и физико-механической связями. Влажность не одинаково влияет на различные свойства смеси. С повышением влажности одни свойства смеси до определенного значения улучшаются, другие ухудшаются. Это вызывает соответствующие трудности при составлении рецептур смесей и необходимость принятия компромиссного решения, порою ухудшающего некоторые их свойства. Диапазон изменения влажности формовочных смесей, уплотняемых обычными методами (вручную, встряхиванием, прессованием, пескометом), находится в пределах 3...6%, а стержневых — 0,1...4%.

Методы определения и контроля влажности смесей условно разделяются на две группы:

1) *прямые методы* — непосредственное физическое или химическое определение влажности;

2) *косвенные методы*, основанные на измерении свойств формовочных смесей, зависящих от влажности, или на измерении интенсивности протекания в смеси каких-либо процессов, зависящих от влажности, при воздействии какого-либо внешнего фактора.

Наиболее распространенным и простым из прямых методов является метод определения потери массы образца после его воздушно-тепловой сушки при температуре 105 °С. Высушивание производится до постоянной массы образца.

Влажность смеси (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 [\%],$$

где m_1 , m_2 — масса чаши с образцом смеси соответственно до и после высушивания; m — масса образца.

Данный метод является трудоемким, требует тщательного взвешивания образцов и длительного времени испытаний (1...2 ч).

В условиях современного литейного производства наиболее эффективны методы косвенного определения влажности (электрические и электрофизические), которые позволяют осуществлять оперативный (экспрессный) анализ влажности формовочной или стержневой смеси непосредственно в технологическом потоке.

Наиболее перспективными являются методы косвенного контроля, построенные на взаимосвязи диэлектрических свойств смеси и ее влагосодержания. В Белорусском национальном техническом университете разработан влагомер, принцип действия которого основан на том, что при прохождении через смесь микроволнового излучения частотой 10...20 ГГц поглощающая способность воды ($a_{\text{в}}$) достигает 30 ед., в то время как практически все обезвоженные материалы (в том числе входящие в состав песчано-глинистых смесей) имеют нулевой уровень поглощения. Это обеспечивает прямую зависимость между ослаблением микроволнового электромагнитного импульса (N), проходящего через смесь, и ее влажностью:

$$N = 8,68a_{\text{в}}\rho_{\text{см}}LWK_t, \quad (7.1)$$

где $a_{\text{в}}$ — поглощающая способность воды; $\rho_{\text{см}}$ — плотность исследуемой смеси; L — толщина слоя смеси; W — влажность смеси; K_t — температурный коэффициент.

Прибор (рис. 7.2) позволяет практически мгновенно измерять влажность формовочных смесей в диапазоне 2...6% на стандартных цилиндрических образцах или непосредственно на литейной форме. Для этого стандартный цилиндрический (диаметром и высотой по 50 мм) образец 10 исследуемой смеси вставляется в гнездо 2, в котором сосредоточены излучатель и приемник СВЧ. С помощью установочной кнопки 3 заранее задается диапазон измерения влажности. После включения тумблера 7 на цифровом индикаторе 1 в течение 3...5 с высвечивается искомое значение влажности смеси. В случае необходимости такой прибор может быть подключен к любому самописцу или через компьютер к принтеру.

Прилипаемость — свойство, характеризующее способность сырой смеси прилипать к ленте транспортера, стенкам смесителя, бункеров и другого оборудования во время приготовления, транспортировки и хранения, а также к поверхности модели

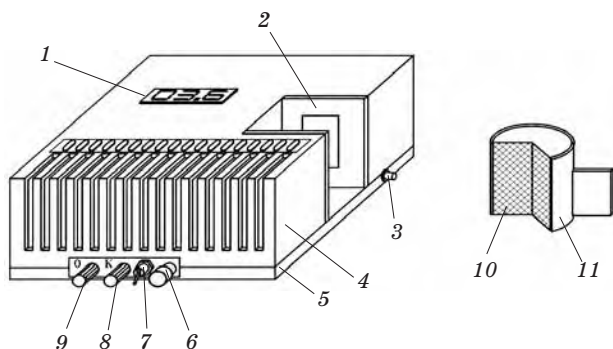


Рис. 7.2. Лабораторный СВЧ-влажнометр:

1 — цифровой индикатор; 2 — установочное отверстие (гнездо); 3 — установочная кнопка; 4 — корпус; 5 — основание; 6 — предохранитель; 7 — тумблер включения; 8 — потенциометр «Крутизна»; 9 — потенциометр «Ноль»; 10 — исследуемый материал; 11 — измерительная гильза

или стержневого ящика при изготовлении форм и стержней. Прилипаетость ограничивает использование транспортных средств, вызывает необходимость частой очистки смесителей, бункеров. Прилипаетость смеси к модельной оснастке ухудшает качество поверхности форм и стержней, снижает производительность труда. Стандартных методов определения прилипаетости не существует. Однако из применяемых нестандартных методов наиболее совершенным признано определение прилипаетости смеси по усилению отрыва основания от образца смеси (рис. 7.3).

Образцы смеси диаметром и высотой по 50 мм заформовываются в специальной гильзе, состоящей из двух частей. В нижней части гильзы устанавливается подвижное основание 3. После уплотнения смеси гильза с образцом устанавливается на стол 5 растягивающего прибора и фиксируется замком 4. Первый этап испытания заключается в определении прилипаетости между подвижным основанием и торцевой плоскостью образца (рис. 7.3, а). При отрыве образца от подвижного основания его положение ограничивается пружинящим штифтом 1. Усилие отрыва характеризует прилипаетость смеси к поверхностям модели, перпендикулярным к направлению движения последней при выемке из формы. На втором этапе испытания определяется сила, необходимая для снятия части гильзы с образца (рис. 7.3, б). Перед этим измерением удаляется штифт 1 и с помощью тянущего уст-

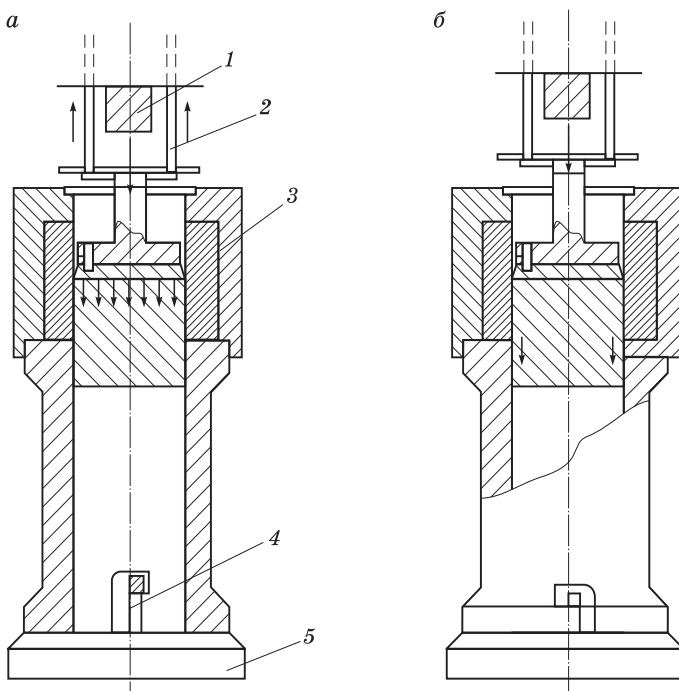


Рис. 7.3. Схема определения прилипаемости смесей

ройства 2 и подвижного основания снимается с образца верхняя часть гильзы. Полученное значение усилия является мерой прилипаемости смеси к стенкам модели.

Пластические свойства смесей являются важными технологическими факторами, определяющими условия изготовления форм и стержней. Для оценки пластических свойств смесей используются различные качественные характеристики: уплотняемость, формуемость, сыпучесть, вязкость, пластичность, текучесть и др. Эти характеристики, будучи в определенной степени взаимосвязанными, дают технологическую оценку смесям.

Текучесть характеризует внутреннее трение или сопротивление сдвигу смеси при ее деформации в направлении, перпендикулярном к направлению приложения нагрузки. Применительно к качеству уплотнения текучесть характеризуется способностью смеси уплотняться с максимальной равномерностью степени уплотнения в объеме формы и стержня.

Соппротивление сдвигу $S_{сд}$ для связносыпучей среды приближенно описывается законом Кулона:

$$S_{сд} = p \operatorname{tg} \varphi + c,$$

где p — нормальное давление; φ — угол внутреннего трения; c — сцепление.

Значение c обусловлено силами адгезионно-когезионного взаимодействия зерен огнеупорного наполнителя, покрытых пленкой связующего, т.е. зависит преимущественно от свойств самого связующего (вязкости, поверхностного натяжения, адгезии к наполнителю, предельного напряжения сдвига).

Угол внутреннего трения (для формовочных смесей находится в интервале $20 \dots 50^\circ$) в большей степени связан с гранулометрией песка, формой зерен, т.е. со свойствами огнеупорного наполнителя.

Наибольшее влияние на текучесть оказывает *сцепление*. О текучести можно судить косвенно по прочности смеси во влажном состоянии. Следовательно, прочность может служить критерием при разделении формовочных и стержневых смесей на жидкие, сыпучие и пластичные. *Жидкие смеси* заполняют форму или полость стержневого ящика под действием гравитационных сил. Эти смеси практически не обладают начальной прочностью. Смеси, имеющие прочность до $0,005 \dots 0,007$ МПа, относятся к *сыпучим*. Для их уплотнения достаточно только вибрации. Смеси большей прочности требуют применения уплотнения с большими затратами энергии (встряхивание, прессование и т.п.).

Для определения текучести песчано-глинистых смесей наиболее широко используется метод, основанный на определении соотношения твердости уплотненной смеси в точках A и B (рис. 7.4).

Текучесть смеси T рассчитывается по формуле

$$T = \frac{H_A}{H_B} \cdot 100 [\%],$$

где H_A, H_B — твердость образца в точках A и B соответственно.

Текучесть ЖСС оценивается по диаметру расплава определенного объема смеси. Для этого применяют металлическую разъемную гильзу 2 (рис. 7.5, а), имеющую внутренний диаметр 100 мм и высоту 150 мм, и отполированную пластину 3 с нанесенными

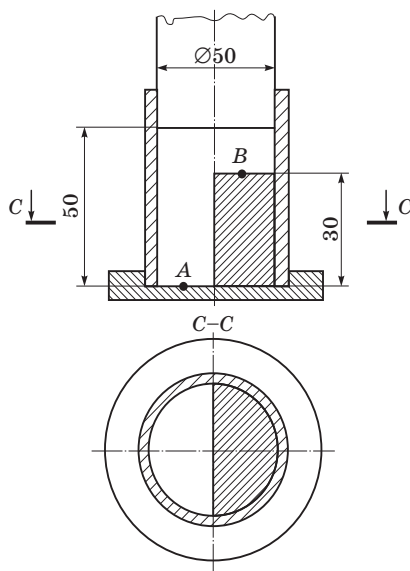


Рис. 7.4. Схема определения текучести смеси при статическом уплотнении

на ней через 2 мм концентрическими окружностями. Перед началом испытания тщательно очищенная от остатков смеси гильза устанавливается в центре чистой пластины 3. После этого гильза полностью заполняется исследуемой ЖСС 1. Избыток смеси линейкой снимается с верхней поверхности. После этого обе половинки гильзы разнимаются по вертикальной плоскости разреза. Испытуемая смесь расплывается по пластине, приобретая конусообразный вид (рис. 7.5, б). Текучесть ЖСС определяется

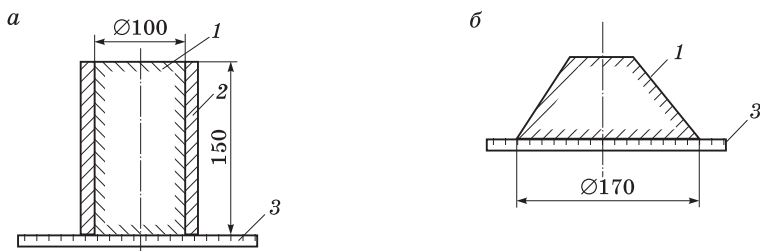


Рис. 7.5. Схема определения текучести ЖСС:
а — начало испытаний; б — конец испытаний

по разности диаметров нижнего основания конуса смеси и внутреннего диаметра гильзы, т.е. $170 - 50 = 120$ мм.

Уплотняемость (Y) — способность смеси уменьшать свой объем в замкнутом пространстве под действием собственного веса или приложенной внешней нагрузки. Она зависит от влажности, содержания глины, размеров и формы зерен песка. Повышение уплотняемости может вызывать вздутие сырых форм. При низкой уплотняемости увеличивается осыпаемость форм и, как следствие, — вероятность образования песчаных раковин и поверхностных дефектов отливок. Метод определения уплотняемости основан на определении изменения высоты материала в гильзе до и после уплотнения. Смесь засыпают в гильзу через воронку с сеткой № 8. При этом расстояние между сеткой воронки и гильзой должно составлять 200 мм. Смесь в гильзе уплотняют стандартным методом. Уплотняемость вычисляют по формуле

$$Y = \frac{h - h_1}{h} \cdot 100 [\%],$$

где h — высота смеси до уплотнения, равная 100 мм; h_1 — высота смеси после уплотнения.

Под *формуемостью* понимается способность смеси сжиматься и изменять свой исходный объем под действием сжимающей силы, которая увеличивается от начального значения до предельной величины. Формуемость характеризует способность смеси уплотняться при заполнении формы свободной засыпкой и изменять свой объем. При оптимальной формуемости (70...80%) обеспечивается равномерная предварительная плотность по объему формы. Методика испытания основана на определении способности смеси просеиваться через сито в стандартном сетчатом барабане, применяемом для определения осыпаемости. Для этого навеску массой 200 г помещают в барабан, который вращается в течение 10 с, после чего прошедшую через сетчатую стенку барабана смесь взвешивают, а формуемость Φ определяют по формуле

$$\Phi = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 [\%],$$

где m_1 — масса исходной навески; m_2 — масса смеси, прошедшей через сито.

Живучесть — свойство, характеризующее длительность сохранения смесью основных свойств. Необходимость учитывать это свойство смеси и выражать его количественно возникла в связи с разработкой формовочных и стержневых смесей, в которых могут самопроизвольно протекать процессы физико-химического взаимодействия составных компонентов (самотвердеющих смесей различного вида) и окружающей среды. Установившихся методов качественной оценки живучести смесей нет. Она может определяться визуально по всем объективным критериям или изменениям насыпной массы в зависимости от времени хранения неуплотненной смеси. Наиболее эффективно живучесть можно определить путем измерения прочности в зависимости от времени выдержки готовой смеси в период от перемешивания до уплотнения через определенные интервалы (например, 180, 300, 600, ... с). За живучесть принимают время выдержки, соответствующее уменьшению прочности смеси более чем на 15%. Аналогично можно контролировать и другие технологически важные параметры смеси (осыпаемость, текучесть, формуемость и др.).

Формовочные и стержневые смеси, будучи пористыми материалами с относительно большой удельной поверхностью, взаимодействуют на различных этапах технологического процесса изготовления отливки с окружающей атмосферой. В одних случаях смеси теряют влагу, в других — впитывают ее из воздуха или контактирующего материала. *Гигроскопичность* смесей оказывает существенное влияние на технологические свойства изготовленных из них форм и стержней, особенно в высушенном состоянии. Остаточное содержание влаги после сушки форм и стержней не должно превышать 0,2%. По мере насыщения влагой из окружающей среды снижается общая и поверхностная прочность стержней, повышается их газотворность. При заливке таких форм жидким металлом возникает опасность образования газовых дефектов. Повышенной гигроскопичностью характеризуются смеси, изготавливаемые на основе органических водонерастворимых связующих материалов. Метод определения гигроскопичности основан на определении массы влаги, поглощенной сухой смесью. Гигроскопичность (Γ) вычисляется по формуле

$$\Gamma = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 [\%],$$

где m — масса сухого образца до испытания, г; m_1 — масса образца после испытания, г.

Для определения гигроскопичности обычно анализируют сорбционную влагоемкость. Для этого образец помещают в эксикатор, заполненный водой. Испытания продолжают до установления постоянной массы образца, контролируя при этом температуру и относительную влажность воздуха в эксикаторе.

Прочность формы, стержня или образца для испытаний — это их способность сопротивляться разрушению или необратимому деформированию под действием внешних статических, динамических нагрузок или температурных напряжений.

В формовочных и стержневых смесях прочность связующего значительно меньше прочности основного материала — огнеупорного наполнителя (предел прочности кварца при сжатии составляет 2280...2800 МПа, при растяжении — 85...120, при изгибе — 92...180 МПа). Поэтому прочность указанных смесей определяется двумя параметрами — индивидуальной прочностью связи между зернами наполнителя в зоне контакта и количеством реализованных контактов, т.е. контактов, которые осуществляются через пленку связующего материала.

Теоретически разрушение единичного контакта может быть *адгезионным* — по границе раздела связующий материал — наполнитель и *когезионным* — по пленке связующего. Реальное разрушение, как правило, бывает *смешанным* с преобладанием адгезионного (для ХТС с органическими связующими) или когезионного (ПГС, жидкостекольные смеси) разрушения. На прочность контакта влияют природа связующего материала, физические свойства поверхности наполнителя, а также структурные факторы — количество контактов, форма и размеры манжет связующего материала, соединяющего зерна. При уменьшении размеров зерен, которые оценивают по среднему диаметру, число контактов увеличивается. При соблюдении условия равенства толщины манжеты увеличение количества контактов приводит к увеличению прочности. Однако даже при значительном росте количества контактов прочность резко падает, если уменьшается толщина манжеты.

С увеличением степени уплотнения прочность растет быстрее, чем плотность, т.е. одновременно с более плотной упаковкой происходит раздавливание манжет с соответствующим увеличением площади склейки. Повышение плотности смеси на 15...20% увеличивает количество контактов на 40...50%, проч-

ность на сжатие для ПГС — в 3–4 раза, для песчано-смоляных ХТС — в 1,5–2 раза.

В формировании прочности смесей, подвергаемых химическому или тепловому упрочнению, значительную роль играют внутренние напряжения, обусловленные усадкой связующей композиции. На их значение влияют природа связующей композиции, ее состав и режим упрочнения. Чем выше скорость упрочнения, тем больше напряжения. Поэтому зависимость прочности от скорости отверждения при самозатвердевании или тепловой обработке, как правило, имеет экстремальный характер.

Прочность смесей должна быть достаточной, чтобы обеспечить изготовление, транспортировку, хранение, сборку форм и стержней без повреждений или разупрочнения. Поэтому формовочные и стержневые смеси подвергаются различным видам испытаний на прочность (ГОСТ 23409.7–78).

Схема механических испытаний образцов во влажном и сухом состоянии представлена на рис. 7.6.

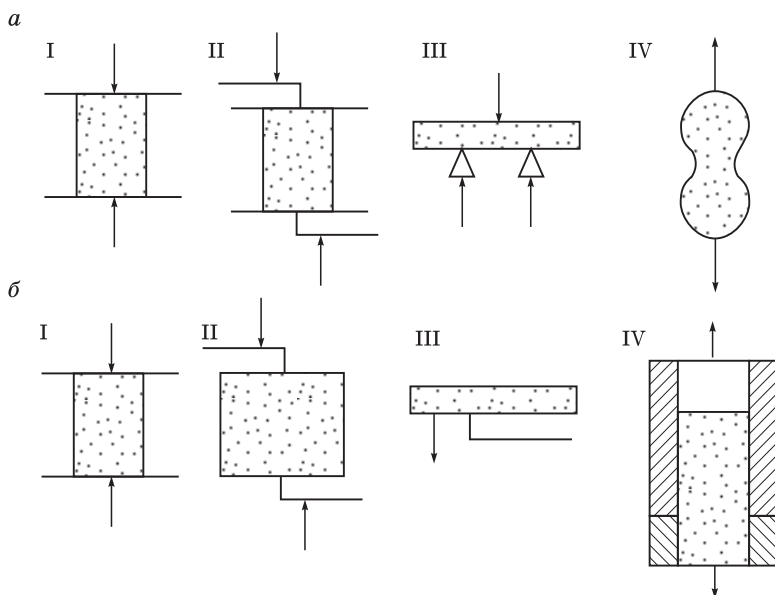


Рис. 7.6. Схема механических испытаний образцов:
а — в сухом состоянии; *б* — во влажном состоянии; I — при сжатии;
II — при срезе; III — при изгибе; IV — при разрыве

Для реализации этих схем с помощью лабораторного копра (рис. 7.7) и оснастки (рис. 7.8) изготавливают стандартные образцы — цилиндры (см. рис. 7.8, а) и восьмерки (рис. 7.8, б), прочность которых испытывается соответственно на сжатие и разрыв с помощью универсального прибора (рис. 7.9, а), который работает по принципу горизонтального гидравлического пресса.

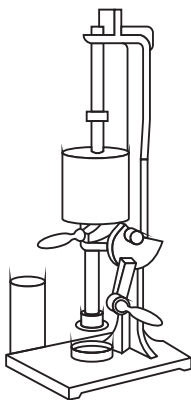


Рис. 7.7. Лабораторный копер для изготовления образцов

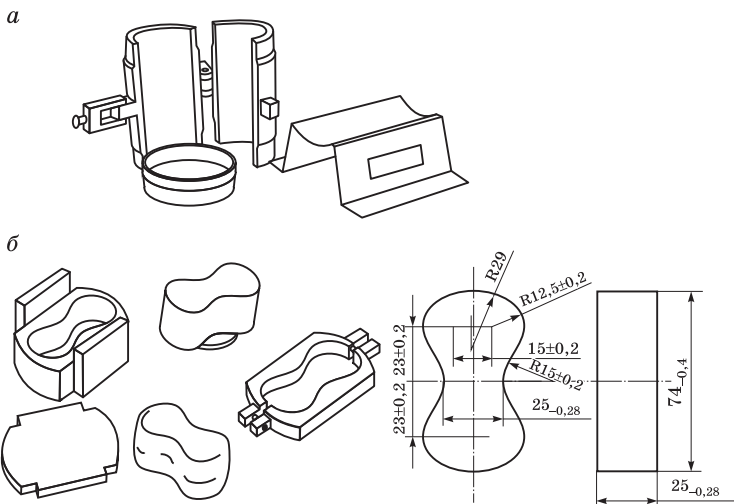


Рис. 7.8. Стержневые ящики для изготовления стандартных образцов:
а — цилиндры; б — восьмерок

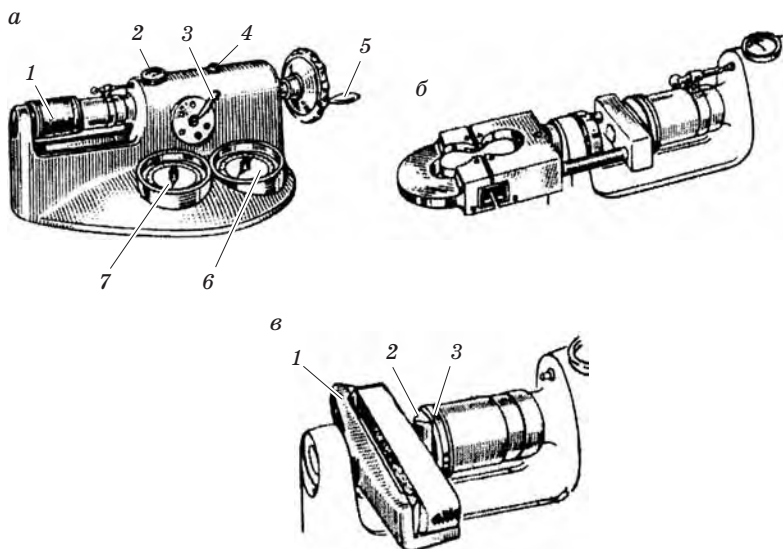


Рис. 7.9. Универсальный прибор для определения прочности смесей на сжатие (а); дополнительное приспособление для испытания на разрыв (б); дополнительное приспособление для испытания на изгиб (в)

В качестве рабочей жидкости используют масло, которое заливают в отверстие 4. При вращении маховика 5 (скорость вращения 1 об/с) давление передается на образец 1 смеси. Прибор имеет две шкалы измерений. При испытании прочных смесей пользуются манометром 7 высокого давления, рассчитанным на усилия 20...260 кгс; при испытании слабых смесей — манометром 6 низкого давления, рассчитанным на усилия до 32 кгс. Указанные усилия поршня позволяют испытывать смеси с пределом прочности до 1,3 МПа (диаметр цилиндрического образца — 50 мм). Для переключения манометров служит кран 3. Индикатор 2 фиксирует деформацию образцов.

При определении прочности смесей на срез опорные площадки прибора на половину поверхности срезают, что позволяет при сжатии образца осуществлять горизонтальный срез. При испытании на сжатие устанавливают дополнительные полушайбы, чтобы давление поршня передавалось на все сечение образца.

Для испытания смесей на разрыв используют дополнительное приспособление (рис. 7.9, б) и образец, имеющий форму вось-

мерки (см. рис. 7.8, б). Для испытания смесей на изгиб используют образцы с квадратным поперечным сечением со стороной 2,24 см и специальное приспособление, приведенное на рис. 7.9, в. Вместо неподвижной опорной площадки устанавливают балку 1 с двумя трехгранными опорными призмами. Расстояние между опорами 150 мм. На подвижной опорной площадке 3 укрепляют трехгранную призму 2, через которую передается на образец давление поршня.

В общем виде предел прочностной смеси определяют по формуле

$$\sigma = P / S,$$

где P — нагрузка, разрушающая образец; S — площадь поперечного сечения образца.

Шкалы монометров 6 и 7 прибора (рис. 7.9, а) градуируются в паскалях или мегапаскалях, что позволяет сразу же после разрушения образца определять его реальную прочность.

Твердость (косвенный показатель прочности) — способность уплотненной смеси сопротивляться деформированию при внедрении в нее шарикового или ножевого наконечника-твердомера (рис. 7.10).

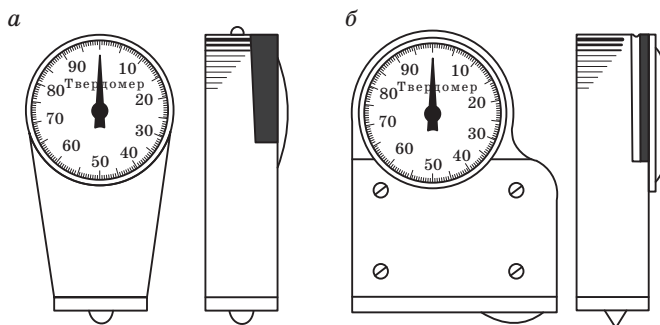


Рис. 7.10. Твердомеры для определения поверхностной твердости литейных форм

Поскольку объемная прочность стандартного образца смеси не полностью характеризует прочность формы или стержня из этой смеси, твердость формы может дать дополнительную информацию для характеристики прочностных показателей смеси.

Установлено, что между прочностью смесей и поверхностной твердостью изготовленных из них форм обычно существует следующая зависимость: чем выше прочность, тем больше твердость. Поэтому прочностные свойства смеси непосредственно в форме можно характеризовать поверхностной твердостью формы.

Твердость форм и стержней во влажном состоянии измеряют прибором, состоящим из шарикового наконечника диаметром 10 мм, пружины и индикатора (рис. 7.10, а). Твердость определяется сопротивлением смеси погружению шарикового наконечника на глубину до 5 мм под нагрузкой 1,96...9,8 Н. Показатели твердости для ПГС обычно находятся в интервале 70...90 ед.

Поверхностную твердость сухих форм и стержней измеряют путем погружения острого диска (ножевого наконечника) (рис. 7.10, б). Твердость определяется сопротивлением смеси погружению ножевого наконечника на глубину до 2,5 мм под нагрузкой 9,8...18,6 Н. При испытании на твердость прибор прижимают к поверхности формы и перемещают на расстояние 85...100 мм.

Осыпаемость определяет склонность смеси поверхностного слоя форм и стержней к разрушению при истирании. Поверхностный слой смеси находится в особых условиях, так как количество контактов огнеупорного наполнителя, формирующих его прочность, значительно меньше, чем у наполнителя внутри смеси. Поэтому на поверхностную прочность, которая характеризуется осыпаемостью, влияют гигроскопичность связующего и время отверждения смесей.

Изменение осыпаемости связано с повышением или понижением влажности поверхностного слоя из-за испарения либо поглощения влаги гигроскопичным связующим. Скорость этих процессов зависит от влажности смеси, воздуха и температуры. У гигроскопичных связующих при относительной влажности воздуха, превышающей 80...85%, влажность смеси в поверхностном слое возрастает, поверхностная прочность падает, появляется значительная осыпаемость. Если связующее высыхает при хранении, то поверхностная прочность зависит от его природы и способа отверждения. Самоотвердеющие смеси с жидким стеклом и смолами при хранении обычно упрочняются. Повышенная осыпаемость этих смесей является признаком того, что форма или стержень изготовлены из смеси, частично потеряв-

шей живучесть. При CO_2 -процессе, особенно при «передуве» или пониженном содержании жидкого стекла, осыпаемость возрастает из-за развития напряжений в высыхающей сетке силикагеля. Осыпаемость формовочных смесей определяют на стандартных цилиндрических образцах диаметром и высотой по 50 мм. Образцы испытывают в сухом или влажном состоянии.

Прибор для определения осыпаемости смесей (рис. 7.11) представляет собой барабан диаметром 110 мм. Стенки барабана изготавливают из сетки с ячейками 4×4 мм (диаметр проволоки — 0,9 мм). Для испытания используют стандартный цилиндрический образец, который помещают в барабан так, чтобы он не соприкасался с торцами барабана. Затем включают двигатель прибора, и барабан начинает вращаться со скоростью 60 об/мин в течение 60 с. При этом боковая поверхность образца трется о сетку барабана. Поверхностная прочность x (осыпаемость) характеризуется потерей массы образца в единицу времени и выражается в процентах к первоначальной массе образца:

$$x = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 [\%],$$

где m , m_1 — масса образца соответственно до и после испытания.

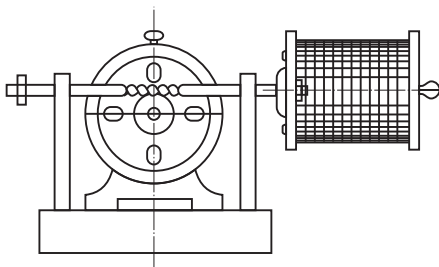


Рис. 7.11. Прибор для определения осыпаемости смесей

Для получения качественной отливки в литейной форме должны быть созданы условия, способствующие удалению газов через поры формовочной смеси, т.е. смесь должна быть газопроницаемой. Газопроницаемость формовочных смесей должна формироваться в зависимости от газотворной способности. При этом необходимо учитывать как общее количество выделяющихся

газов, так и кинетику процесса газовой выделения. Газовый режим литейной формы определяется газотворной способностью формовочных и стержневых смесей, газопроницаемостью форм и стержней. Под *газовым режимом* литейной формы понимается комплекс одновременно протекающих процессов газовой выделения, химических реакций с участием газов, фильтрации газов через поры литейной формы и движения их через жидкий металл.

Получение качественных отливок возможно при условии создания в литейной форме направленного газового потока. Фильтрация газов, образующихся в форме в результате теплового воздействия металла на формовочный материал, при направленном газовом потоке происходит от поверхности отливки через материал форм и стержней в атмосферу. Нарушение направленности газового потока может вызвать образование газовых дефектов. Газопроницаемость формовочных материалов определяется по формуле

$$K = \frac{Vh}{S\Delta p\tau},$$

где V — объем воздуха, проходящего через исследуемый образец смеси, м^3 ; h — высота образца, м ; S — площадь поперечного сечения образца, м^2 ; Δp — перепад давления воздуха перед образцом и за ним, $\text{кг}/\text{м}^2$; τ — продолжительность прохождения объема V воздуха через данный образец, с .

Схематично процесс определения газопроницаемости показан на рис. 7.12.

Воздух из-под калиброванного колокола 12, плавающего в баке 13 с водой, через отверстие 11 и трубку 14 колокола, трубку 15 бака и трехходовой кран 10 поступает в полость 7 в металлической гильзе 6 с исследуемым образцом смеси 5. В зависимости от давления воздуха под колоколом, газопроницаемости образца смеси и диаметра нипселя 9 в полости 7 создается определенное давление p воздуха, измеряемое водяным манометром 1. Манометр сообщается с полостью 7 трубкой 4, прикрытой колпачком 8. Емкость 3 является водяным резервуаром с манометром 1. Вода наливается в резервуар через отверстие, которое при эксплуатации прибора должно быть плотно закрыто пробкой 2. Образцы для испытания на газопроницаемость имеют те же размеры, что

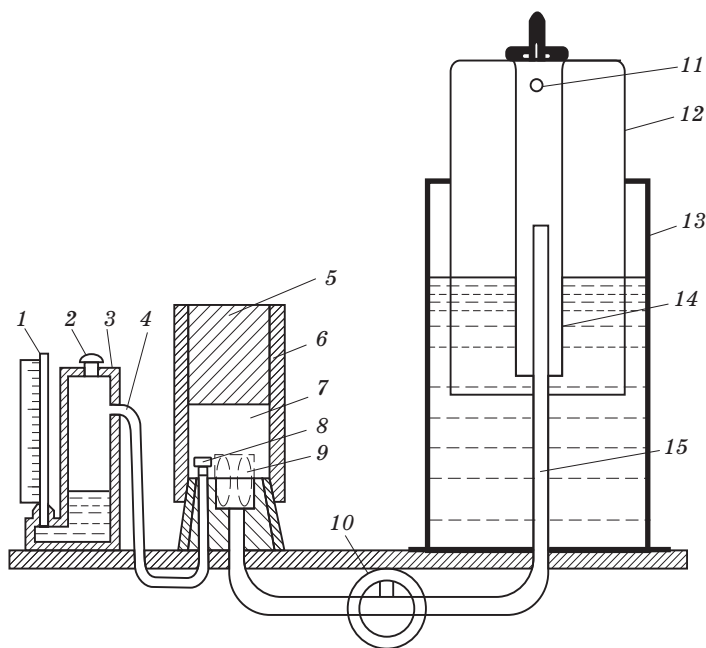


Рис. 7.12. Схема прибора для определения газопроницаемости формовочных и стержневых смесей

и образцы для определения прочности смеси на сжатие, т.е. диаметр ($50 \pm 0,2$) мм и высоту ($50 \pm 0,8$) мм.

В настоящее время в литейных цехах и лабораториях на вышеприведенном принципе основаны как механические (рис. 7.13, а), так и электронные (рис. 7.13, б) приборы для определения газопроницаемости, шкалы которых проградуированы в единицах газопроницаемости.

Экологичность смесей определяется как при комнатной, так и при высоких температурах. Это условный параметр, который характеризует возможность использования смесей без ущерба для окружающей среды и людей как на стадиях смесеприготовления и формовки, так и в период заливки форм и охлаждения отливок. Немаловажен этот параметр при хранении и захоронении отработанных формовочных и стержневых смесей. В основу оценки экологичности смесей положены как различные методы химического анализа, так и современные физико-химические

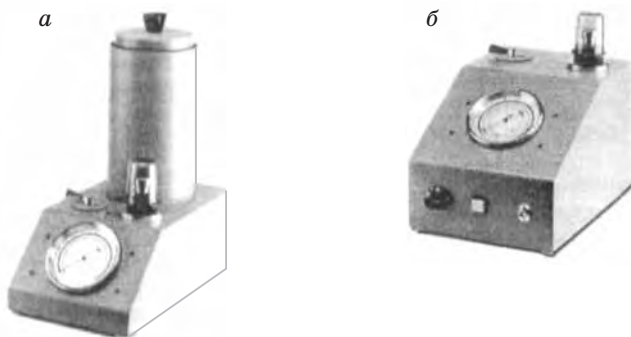


Рис. 7.13. Приборы для определения газопроницаемости формовочных и стержневых смесей:
а — механический; б — электронный

методы (ИК-спектроскопический, хроматографический, ядерно-магниторезонансный и др.). Только после заключения специальных служб, определяющих экологические параметры смесей, их можно использовать для изготовления форм и стержней, а также устанавливать места хранения и захоронения отходов и отработанных смесей.

Экономичность тех или иных составов смесей во многих случаях определяет экономическую конкурентоспособность литейного производства в целом. В связи с этим при выборе того или иного формовочного материала наряду с техническими характеристиками необходимо всегда учитывать его стоимость. Только такой подход позволяет получать высококачественные формы и стержни с минимальными затратами, т.е. оптимизировать соотношение качество — стоимость.

Контроль свойств смесей при высоких температурах

7.3.

При заливке металла стенки формы и стержни подвергаются интенсивному прогреву. Различные участки формы и ее слои прогреваются в разной степени. Поэтому знание закономерностей изменения прочности смесей в нагретом состоянии пред-

ставляет особый интерес, так как они характеризуют поведение смесей в условиях, близких к реальным.

Прочность при сжатии при высоких температурах регламентируется ГОСТ 23409.8–78. При заливке металла стенки формы и стержни подвергаются интенсивному прогреву. При нагреве в смесях протекают различные процессы; одни из них способствуют увеличению прочности, другие — ее снижению. К первым относятся испарение растворителя, некоторые химические процессы, ко вторым — процессы выгорания связующего, расплавления отдельных компонентов смеси. Характер изменения прочности смеси в нагретом состоянии различен для разных смесей. Воздействие высоких температур сказывается прежде всего на поверхностных слоях формы; именно эти слои в период заливки испытывают наибольшие силовые воздействия. Смеси, обладающие повышенной прочностью при высоких температурах, обеспечивают сохранение конфигурации и размеров формы при заливке и во время затвердевания отливки. Повышенная прочность смесей позволяет предотвращать брак по пригару, песчаным раковинам и обвалам. Однако высокая сопротивляемость форм и стержней в период усадки отливки может привести к образованию в них горячих трещин. Метод определения предела прочности на сжатие при высоких температурах основан на определении сопротивления сжатию нагретого образца в процессе приложения к нему нагрузки.

Поверхностная прочность форм и стержней при высоких температурах и связанная с ней осыпаемость — важные критерии оценки качества смесей, так как именно они определяют в первую очередь опасность образования засоров в отливках. К сожалению, на осыпаемость при высоких температурах в производственных условиях смеси почти не испытываются, хотя методы и приборы для этого существуют. На рис. 7.14 представлена схема одного из таких приборов.

Песчаный образец 6 вместе с предварительно установленной металлической втулкой уплотняется тремя ударами копра в гильзе. Втулка необходима для прикрепления образца к столику 7, который с помощью шестерен 8 и 9 вращается вокруг вертикальной оси. После установки образца силитовая печь 4, нагретая до требуемой температуры, которая контролируется термопарой 5 (максимальная температура 1200° С), опускается. Затем

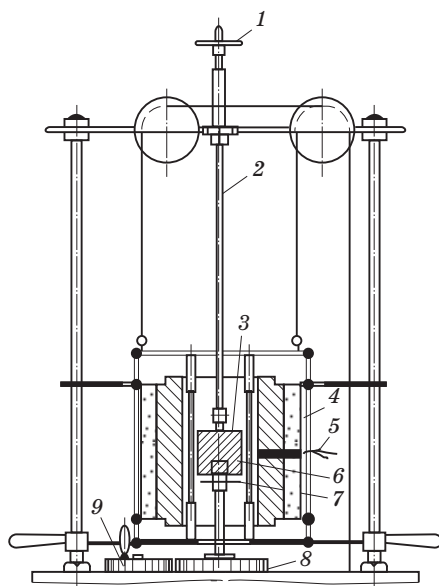


Рис. 7.14. Схема прибора для определения осыпаемости образца смеси при высоких температурах [14]

на образец устанавливается стержень 2 с грузом 1. К стержню через шарнир прикреплена стальная круглая фреза 3 того же диаметра, что и образец. При вращении шестерни 8 фреза удаляет верхний слой образца под давлением, создаваемым грузом 1. Давление составляет $0,025 \text{ кгс/см}^2$, скорость вращения шестерни — 5 об/мин. Температура и время, в течение которого образец находится в печи до испытания, зависят от условий опыта.

Газотворная способность смеси определяет ее возможность выделять газы при нагреве до высоких температур и является основной причиной образования газовых дефектов в отливках. В связи с этим анализ газотворности как исходных материалов, так и смесей в целом является необходимым процессом, особенно при использовании наиболее газотворных песчано-смоляных смесей.

Определение газотворной способности обычно осуществляют с помощью прибора, схема которого представлена на рис. 7.15. Основа этой установки — трубчатая электрическая печь 1 (печь Марса), внутри которой находится кварцевая трубка 2, имеющая внутренний диаметр 18...20 мм. Один конец трубки соеди-

няется с водоохлаждаемой мерной бюреткой 9, а другой закрывается пробкой. Навеску смеси массой 3 г помещают в фарфоровую лодочку 3, которую, в свою очередь, устанавливают в трубку после достижения в ней температуры 1000 °С. Выделяющийся из навески газ поступает в мерную бюретку, вытесняя из нее воду в уравнильный сосуд 7, укрепленный, как и бюретка, на штативе 10. В процессе проведения опытов уравнильный сосуд должен постепенно опускаться, чтобы нивелировать уровень воды в бюретке и уравнильном сосуде. Охлаждающая жидкость через штуцер 8 поступает в бюретку газов.

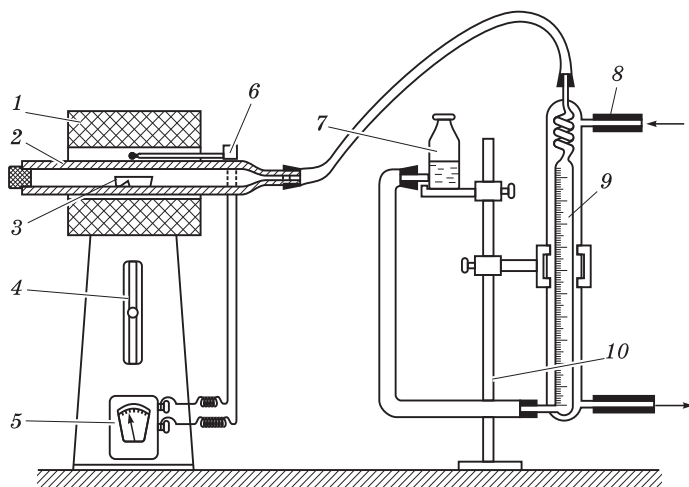


Рис. 7.15. Схема установки для определения газотворной способности формовочных материалов

Температура печи измеряется, как правило, платино-платинородиевой термопарой 6, связанной с гальванометром 5, и регулируется с помощью реостата 4. В процессе испытания смеси количество выделяющегося газа измеряется в мерной бюретке через 15, 30, 60, 90, 120, 180 и 300 с. Если и после этого происходит выделение газов, то измерения продолжают до практически полного их исчезновения. Газотворная способность выражается объемом газов (в кубических сантиметрах), выделяемых 1 г смеси при нагреве ее до температуры 1000 °С.

Термические деформации и напряжения в смесях вызываются линейными и объемными изменениями в них при заливке форм жидким металлом. Величина термических деформаций в форме зависит от теплового расширения формовочных материалов, усадки смеси вследствие ее спекания и испарения влаги, выгорания органических добавок и расплавления связующих, модификационных и минералогических превращений. В результате перечисленных процессов может нарушиться сплошность поверхности формы, что вызовет образование дефектов отливки (ужимины, раковины) и повысит вероятность образования в ней трещин.

Термические напряжения измеряются на цилиндрических образцах различных размеров путем определения нагрузки, которую необходимо приложить для преодоления расширения образцов вдоль оси. Для этой цели служат специальные приборы — дилатометры (рис. 7.16).

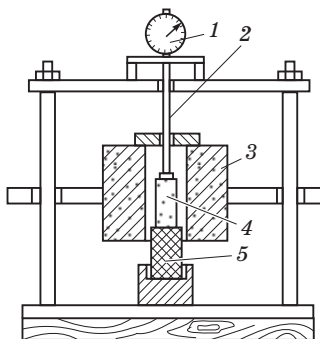


Рис. 7.16. Схема дилатометра

Образец 4 устанавливают на специальную подставку 5 из огнеупорного материала и вводят в печь 3, нагретую до заданной температуры. Деформация образца при нагреве передается через кварцевый шток 2 на индикатор 1. Между опорным концом штока и образцом находится кварцевая прокладка. Подобные дилатометры позволяют изучать влияние на термическую деформацию состава смеси, уплотнения образца, температуры нагрева и т.п.

Возможны два варианта испытаний:

1) образец помещают в печь с заданной температурой, как бы имитируют работу смеси в реальной форме;

2) образец нагревается вместе с печью, и его деформация происходит при более равновесном состоянии.

В современных установках для измерения деформаций образцов смеси предусмотрены автоматическое регулирование температуры в печи и запись деформации на ленту.

Исследуемые на dilatометре образцы испытывают свободные деформации, в то время как деформация реальных форм и стержней происходит под действием тормозящих факторов. Кроме того, образец по сечению прогревается неравномерно, поэтому результаты испытания являются относительными и усредненными.

Огнеупорность — способность материала противостоять, не расплавляясь, действию высоких температур. Для определения этого параметра из испытываемой смеси изготавливают специальные образцы в виде трехгранных пирамидок — пироскопов (рис. 7.17), которые помещают в печь вместе со стандартными пироскопами с известной огнеупорностью.

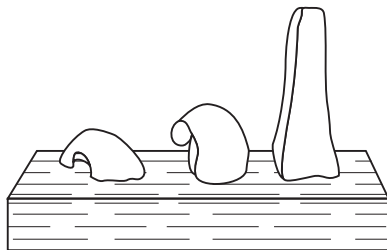


Рис. 7.17. Пироскопы для определения огнеупорности формовочных песков

Температура, при которой вершина испытываемого пироскопа коснется его основания, принимается за огнеупорность смеси. При этом огнеупорность обозначается номером того стандартного пироскопа, одновременно с которым упала испытываемая пирамида.

Термостойкость — это время сохранения смесью прочностных свойств при определенных условиях нагружения и нагрева. Поскольку это свойство зависит в первую очередь от вида связующего материала, необходимость его определения наиболее актуальна для песчано-смоляных смесей, у которых связующее подвергается при нагреве деструкции, приводящей к падению прочности смеси. Определение термостойкости осуществляют

с помощью dilatометра (см. рис. 7.16), в котором образец нагревают до температур 600...1000 °С и нагружают под давлением 0,15...0,45 МПа, имитирующим давление жидкого металла на смесь. В качестве примера в табл. 7.1 приведены значения термостойкости ($\tau_{см}$) песчано-смоляных смесей с карбамидно-фурановым и фенолоформальдегидным связующими материалами.

Таблица 7.1

Термостойкость песчано-смоляных смесей [23]

Температура нагрева образцов, °С	600	800	1000	1200
Термостойкость смеси с карбамидно-фурановой смолой, с	260	137	74	70
Термостойкость смеси с фенолоформальдегидной смолой, с	290	106	28	9

Податливость определяется степенью механического торможения усадки отливки, т.е. способностью нагретой смеси деформироваться под определенным давлением. Сопротивление смеси деформации при охлаждении отливки может вызывать образование в ней горячих трещин. Стандартные методы определения податливости смеси отсутствуют. В качестве ориентировочного критерия податливости может служить прочность смеси при повышенных температурах. Для определения степени податливости смесей в условиях, близких к действительным, используются отливки простой конфигурации, в которых создается торможение усадки со стороны формы или стержня. Однако следует учитывать, что податливость — это комплексное свойство, зависящее от свойств не только смеси (прочность, теплопроводность и т.п.), но и заливаемого расплава (температура и интервал затвердевания, прочность и пластичность металла при высоких температурах и т.д.), условий заливки формы (температура и скорость заливки, температура формы и стержня) и от конструкции отливки. Поэтому, говоря о податливости смеси, необходимо всегда оговаривать вышеперечисленные параметры и условия изготовления отливки.

Долговечность — способность смеси сохранять свои свойства при многократном нагреве. Она зависит от физических и химических свойств отдельных компонентов, входящих в состав смеси.

Процессы, происходящие в формовочных и стержневых смесях при заливке жидкого металла, практически необратимы. Смеси некоторых видов (песчано-глинистые) после ввода в их состав воды частично восстанавливают свои первоначальные свойства. Поскольку именно песчано-глинистые смеси многократно находятся в обороте и все их компоненты претерпевают знакопеременные нагрузки, долговечность этих смесей необходимо регулярно контролировать и регулировать введением новых свежих ингредиентов.

В литейной практике количественная оценка долговечности (Д) определяется по формуле

$$Д = \frac{\sigma_{сж(3)}}{\sigma_{сж}} \cdot 100 [\%],$$

где $\sigma_{сж}$ — среднее арифметическое результатов трех определений предела прочности при сжатии свежеприготовленной смеси, Па; $\sigma_{сж(3)}$ — среднее арифметическое результатов определения предела прочности при сжатии смеси после трехкратного нагрева, Па.

Выбиваемость — степень трудности удаления стержней или частей формы из остывшей отливки. Она зависит от многих факторов и является одним из критериев технологичности смеси. В практике литейных заводов наиболее широкое применение для определения выбиваемости смесей получил метод, разработанный в ЦНИИТМАШ. Выбиваемость смесей оценивают по работе, затраченной на пробивку стандартного образца, изготовленного из исследуемой смеси. Образец предварительно прокаливается в течение 1 ч при заданной температуре и охлаждается вместе с печью. Охлажденный образец вставляется в специальную оправку и на лабораторном копре, оснащенный специальным бойком, пробивается на всю глубину. Работа выбивки определяется по формуле

$$A = nmh,$$

где n — количество ударов, необходимое для пробивки образца; m — масса падающего груза, кг; h — высота падения груза, м.

Следует различать выбиваемость смеси, определяемую на образцах, и выбиваемость реальных стержней и форм. Если в первом случае разрушается образец, равномерно прогретый по всему

объему, то во втором случае стержень в различных его местах имеет неравномерную температуру, зависящую от направления теплового потока. В связи с этим при анализе реальной выбиваемости смеси необходимо знать температуры прогрева стержня по его сечению и именно эти значения использовать при прогреве образцов до начала их испытания на выбиваемость.

Регенерируемость смесей определяет их способность в результате специальной обработки очищать зерна наполнителя от поверхностных пленок связующих материалов, продуктов их термодеструкции, специальных добавок, входящих в состав смеси, и т.д. Так как регенерированными песками можно заменить в смесях значительную часть свежих наполнителей, регенерируемость смесей является весьма важным свойством, в первую очередь с точки зрения их экономичности и экологичности. Более подробно способы регенерации различных смесей и методы контроля качества регенератора рассмотрены в гл. 12.

Теплофизические свойства смесей, к которым относятся теплоемкость, теплопроводность, теплоаккумулирующая способность и температуропроводность, активно влияют на процессы взаимодействия расплава и материала формы, кристаллизацию и охлаждение отливки и зависят от природы огнеупорного наполнителя, состава смеси и степени ее уплотнения. В связи с этим применение формовочных материалов с различными теплофизическими свойствами является одним из наиболее эффективных средств регулирования как качества поверхности, так и структуры и механических свойств отливок.

Основными теплофизическими константами являются коэффициент теплопроводности λ , объемная теплопроводность C ($C = c\gamma$, где c — удельная теплоемкость; γ — плотность), коэффициент теплоаккумулирующей способности b и коэффициент температуропроводности a :

$$b = \sqrt{\lambda c \gamma}; \quad (7.2)$$

$$a = \lambda / (c \gamma). \quad (7.3)$$

В тепловом отношении литейная форма представляет собой анизотропное тело, тепловые свойства которого заметно изменяются при изменении температуры, которой соответствуют вполне определенные истинные значения теплофизических

констант. Значения теплофизических коэффициентов также зависят от температуры и типа заливаемого сплава, толщины стенки отливки.

Коэффициент теплопроводности λ определяется удельным тепловым потоком (количеством теплоты на единицу поверхности), направленным по нормали к поверхности источника теплоты, при изменении температуры на 1°C на единицу длины. Таким образом, теплопроводность характеризует процесс передачи теплоты в исследуемом веществе. Измеряется теплопроводность с помощью специальных приборов, описанных в работе [14].

Теплоемкость измеряется количеством теплоты, которое необходимо сообщить телу для увеличения его температуры на 1°C .

Таким образом, теплоемкость характеризует способность вещества аккумулировать теплоту. Поскольку формовочные смеси, а особенно их наполнители, имеют низкую температуропроводность, в калориметре для определения теплоемкости весьма трудно установить равновесные условия, что делает практически невозможным использование калориметрического метода для изучения теплоемкости формовочных смесей. В связи с этим для определения данного параметра используются косвенные методы, позволяющие вычислять коэффициент теплоемкости по другим (экспериментально найденным) теплофизическим характеристикам.

Теплоаккумулирующая способность b литейной формы является основной физической константой, определяющей интенсивность процесса охлаждения отливки. Изменением значения коэффициента теплоаккумулирующей способности формовочных материалов можно в широких пределах изменять скорость кристаллизации отливки и тем самым эффективно воздействовать на процесс ее формирования. Применение формовочных смесей различных составов позволяет изменять коэффициент теплоаккумулирующей способности от 10 до $55 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot 0,5^\circ\text{C})$.

Коэффициент температуропроводности a формы характеризует температурное поле, поэтому для изучения процесса перераспределения температуры в форме необходимо знать значение коэффициента a .

8

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ СМЕСЕПРИГОТОВЛЕНИЯ И МЕТОДЫ ИХ КОНТРОЛЯ

Формирование структуры и свойств формовочной смеси в процессе

8.1. смесеприготовления

Процесс приготовления смесей для разовых форм и стержней заключается в смешивании твердых (наполнитель) и жидких (связующая композиция) составляющих. При перемешивании компонентов на поверхности частиц наполнителя должны формироваться пленки связующего, объединяющие смежные зерна. Связывание разрозненных зерен наполнителя в единую систему (смесь) обусловлено возникновением сил сцепления между поверхностью зерен и пленкой связующего (адгезией), а также наличием сил связи между частицами самого связующего (когезией).

Применительно к условиям приготовления формовочных и стержневых смесей процесс смесеприготовления может быть условно разделен на собственно перемешивание, обволакивание и активацию, которые в зависимости от режима осуществляются последовательно или одновременно.

Смесеобразованию обычно сопутствуют весьма важные в технологическом отношении физико-химические явления. Так, при смешивании кварцевого песка с водой ее молекулы ориентируются определенным образом по отношению к ионам, расположенным на поверхности зерен кварца, покрывая их слоем «жесткой» воды и образуя водородные связи. При сближении увлажненных зерен водные оболочки вступают в электростатическое взаимодействие, связывая между собой эти зерна.

Еще более сложные процессы происходят при взаимодействии наполнителя и многокомпонентных связующих (бентонитовых, смоляных, жидкостекольных и др.). В идеальном случае при смешивании каждое зерно наполнителя должно быть окру-

жено оболочкой связующего. Интенсивность перемешивания покрытия (обволакивания) и активации определяется физико-химическими свойствами компонентов, конструкцией рабочих органов смесителя и интенсивностью перемешивания (количеством уплотнений и разрыхлений каждого элемента смеси в единицу времени).

В общем случае приготовление формовочной смеси представляет собой процесс образования термодинамически устойчивой скелетной системы коагуляционного типа. При неизменном составе и отсутствии химических взаимодействий она обратима по прочности, т.е. может многократно разрушаться и восстанавливаться. Таким образом, процесс перемешивания есть непрерывное разрушение коагуляционных контактов, сопровождающееся ростом межфазной поверхности раздела связующее — наполнитель за счет более равномерного распределения связующего по объему смеси (увеличение количества контактов) и более полного обволакивания зерен наполнителя (увеличение площади контакта). Параллельно из отдельных компонентов жидкой фазы — дисперсионной среды (связующее, специальные добавки, вода и т.д.) происходит образование связующей композиции (суспензия, эмульсия, коллоидный раствор) и своего рода механическая активация связующего. Образование гомогенной связующей композиции и ее равномерное распределение по объему смеси происходят со значительным опережением процесса образования равномерной пленки связующего на поверхности зерна наполнителя и активации связующего.

Равномерность распределения связующего (рис. 8.1, *а*) определяется с помощью лабораторного СВЧ-влажметра (см. рис. 7.2) по максимальному отклонению от среднего значения уровня поглощения микроволнового сигнала (ΔN) на различных участках исследуемого объема смеси. Оценка степени распределения связующего и момента завершения пленкообразования на поверхности зерен наполнителя осуществляется фиксированием достижения максимальной прочности (σ) смеси (рис. 8.1, *б*). Как видно из рисунка, разница во времени между окончанием распределения связующего по объему смеси и моментом завершения процесса обволакивания связующим поверхности зерен наполнителя характерна для любых смесей и смесителей всех типов. Эта разница тем больше, чем выше вязкость и собственная структурная прочность связующего.

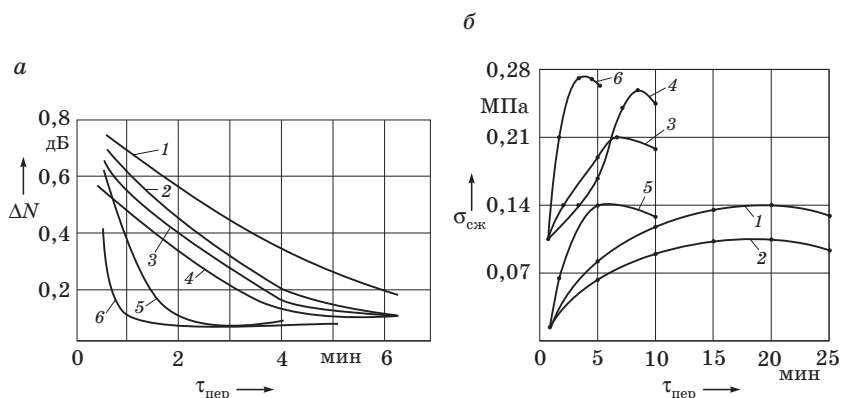


Рис. 8.1. Зависимость процесса смесеобразования от типа смесителя и состава смеси:

a — распределение связующего в объеме смеси (1, 2, 5 — ПГС (содержание бентонита — 8%, влажность — 4%); 3, 4, 6 — жидкостекольная смесь (жидкое стекло — 7,5%)); *b* — достижение максимальной прочности (1, 4 — катковый смеситель; 2, 3 — горизонтальный лопастный; 5, 6 — вертикальный скоростной)

В соответствии с законами термодинамики оба названных процесса, а также увеличение площади межфазной поверхности раздела и образование связующей композиции происходят с поглощением энергии. При этом второй процесс (образование связующей композиции) энергетически существенно менее емкий и в меньшей степени влияет на кинетику смесеобразования. Энергозатраты в процессе перемешивания зависят в первую очередь от реологических характеристик (вязкости) связующей композиции и условий смачивания на поверхности раздела связующее — наполнитель. Одним из критериев качества перемешивания и энергоемкости процесса может служить количество контактов, образовавшихся в единице объема уплотненной смеси (рис. 8.2).

Из рисунка видно, что приготовление ПГС требует существенно больших энергозатрат, чем песчано-смоляных или жидкостекольных, что объясняется низкой структурной вязкостью смоляных и жидкостекольных связующих по сравнению с глинистыми.

При смешивании происходит равномерное распределение отдельных компонентов смеси и формирование на поверхности наполнителя оболочки связующего. На этой стадии создается

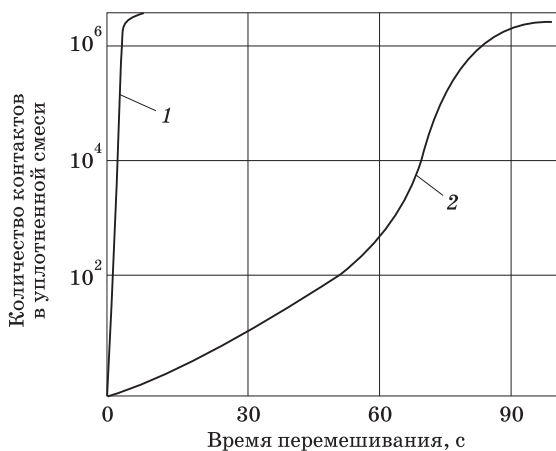


Рис. 8.2. Кинетика образования коагуляционных контактов: 1 — жидкостеклоный связующий материал (скоростной шнековый смеситель); 2 — глинистая суспензия (бегуны периодического действия)

структура, качество которой наряду со свойствами исходных материалов определяют свойства упрочненной смеси.

Силы адгезии и когезии связующего, находящиеся в функциональной зависимости от сил его поверхностного натяжения, оказывают решающее влияние на качество структуры смеси. Все литейные связующие, несмотря на различную природу, обладают адгезией к наполнителям. Наличие этих сил позволяет сформировать вокруг зерна наполнителя оболочку из связующего; в противном случае можно получить только механическую смесь нескольких компонентов с неупорядоченной структурой.

С учетом принципов термодинамического равновесия системы при смачивании наиболее рациональной последовательностью смешивания формовочных материалов является указанная ниже.

Первым после наполнителя вводится твердый порошкообразный материал (глина, нефелиновый шлам, маршалит и др.). При смешивании этот материал вследствие возникновения поверхностного электростатического заряда (трибоэффекта) равномерно распределяется по поверхности наполнителя при минимальных энергозатратах.

Вторым вводится жидкое связующее. Если оно состоит из нескольких компонентов, то первым вводится материал, обладающий меньшим краевым углом смачивания.

Последующее распределение вещества с большим краевым углом смачивания требует меньших затрат энергии, поскольку происходит по слою жидкости, функционирующему как смазка.

При соблюдении указанной последовательности энергозатраты и время перемешивания будут минимальными. Состояние системы приближается к термодинамическому равновесию, что позволяет достигать максимально возможных свойств смеси после ее упрочнения.

Важными технологическими факторами, определяющими как эффективность процесса смесеприготовления, так и качество смеси, является содержание в ней связующего материала, а также длительность перемешивания компонентов. При этом требуется соблюдение оптимальных условий, которые определяются как видом связующего, так и типом смесителя. Говоря об оптимальной длительности перемешивания компонентов, следует иметь в виду, что максимально высокие свойства смесь приобретает только в период равномерного распределения пленки связующего по поверхности зерен наполнителя. Увеличение продолжительности смешивания сверх оптимальной приводит к тому, что получаемая системой энергия начинает расходоваться не на формирование требуемой структуры смеси, а на удаление воды или растворителя из пленки связующего. Это приводит к появлению в связующей системе внутренних напряжений, ослабляющих когезионные и адгезионные связи и, как следствие этого, к падению прочности и других физико-механических свойств приготавливаемых смесей.

Аналогичная зависимость существует между прочностью смеси и содержанием в ней связующего: при малых количествах связующего значительная часть зерен наполнителя не покрывается пленкой связующего, вследствие чего смесь имеет недостаточную прочность. Только при достижении в смеси оптимального количества связующего происходит формирование пленки, равномерно распределенной по поверхности зерен наполнителя (см. рис. 8.2, б), создание межзеренных манжет связующего и, как следствие, приобретение смесью максимально высокой прочности.

8.2. Системы смесеприготовления

Смесеприготовление представляет собой совокупность разнонаправленных деформаций, среди которых можно выделить:

- 1) образование в массе смеси скользящих друг по другу слоев (плоскостей) — сдвиговые деформации (*срезающее смешивание*);
- 2) перемешивание групп (микрообъемов) частиц — *конвективное смешивание*;
- 3) перемена позиций отдельными частицами, переходящими из слоя в слой, — *диффузионное смешивание*;
- 4) рассеяние частиц при соударении или ударах о стенки смесителя — *ударное смешивание*;
- 5) деформация и растирание слоя смеси и отдельных частиц — *измельчение, или разрушающие деформации*.

Деформации первых четырех видов играют положительную роль. Разрушающая деформация является, как правило, следствием несоблюдения оптимальных параметров длительности перемешивания компонентов. Наиболее эффективным является тот процесс смесеприготовления, в котором сочетаются все виды смешивания и исключаются лишь деформации разрушения.

Существующие разнообразные смесители можно классифицировать по виду воздействия рабочего органа на частицы перемешиваемого материала (рис. 8.3).

Одинарные двухкатковые смесители с горизонтальной осью вращения катков и неподвижной чашей. Основой конструкции является жестко связанная с ведущим валом траверса, на которой монтируются катки, скребки и плужки. Привод смесителя, мотор и редуктор обычно монтируются под чашей. Загрузка компонентов формовочной смеси осуществляется сверху через отверстие в крышке чаши. Готовая смесь выгружается через специальный люк, находящийся снизу чаши или сбоку.

В смесителях указанного типа на смесь воздействуют массивные вращающиеся катки. При этом смесь сжимается и частично выдавливается из-под катка, глинистая составляющая под воздействием катка деформируется и распределяется в объеме смеси. Из-под катков смесь попадает на плужки, которые, поднимая ее, вновь подают на каток. Плужки также перемешивают смесь, переворачивая ее и тем самым улучшая распределение

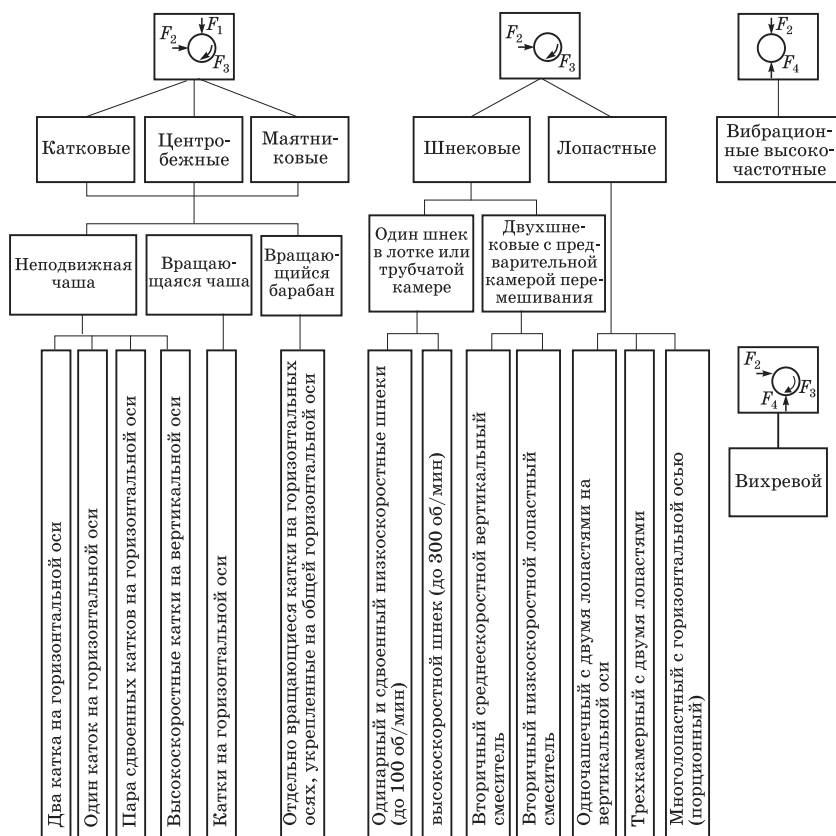


Рис. 8.3. Классификация смесителей по типу воздействия на частицы наполнителя

компонентов во всем обрабатываемом объеме. Большое значение для получения качественной смеси имеет расположение катков и плужков, а также зазор между движущимися частями и чашей. Ряд моделей оснащен регулируемым плужками и специальными пружинами или механизмами, обеспечивающими изменение нагрузки на катки. Смесители данного типа используются для периодического приготовления ПГС как в цеховых лабораториях, так и в крупных смесеприготовительных системах.

Однокатковые смесители с неподвижной чашей. Основная модель этой группы подобна смесителям предыдущей группы,

но траверса имеет другую конструкцию и несет на себе только один каток. На противоположной стороне траверсы находится рычаг, оснащенный скребком и плугом, которые перемешивают смесь и подают ее под каток для последующего перетирания. Конфигурация скребка и плуга меняется в зависимости от типа приготавливаемой смеси. Смесители данного типа более универсальны, их можно использовать для приготовления как ПГС, так и смесей на масляных, силикатных и смоляных связующих.

Сдвоенные смесители с горизонтальной осью вращения катков. Фактически они представляют собой сдвоенные двухкатковые смесители. Их неподвижная чаша в плане имеет вид двух окружностей, образующих восьмерку. Подвижные траверсы, находящиеся в каждой чаше, несут по два вращающихся катка, плуги и скребки. Траверсы вращаются в противоположных направлениях. Компоненты формовочной смеси загружаются в одну чашу, а готовая смесь выгружается из другой. Время нахождения (перемешивания) в чаше регулируется шибберным устройством, расположенным перед люком выгрузки смеси. Увеличивая или уменьшая площадь сечения выпускного отверстия, можно уменьшать или увеличивать время нахождения смеси в смесителе и тем самым варьировать условия перемешивания компонентов в зависимости от типа и количества вводимой в смесь связующей композиции.

Смесители, относящиеся к данной группе, обладают высокой производительностью и предназначены для непрерывного приготовления значительных объемов ПГС в комплексно-механизированных и автоматизированных системах смесеприготовления для высокопроизводительных автоматических линий с часовой потребностью формовочной смеси более 50 т.

Катковые одночашечные смесители (бегуны) с горизонтальной осью вращения катков — пожалуй, самые распространенные в странах СНГ установки для приготовления формовочных смесей. Однако они имеют ряд существенных недостатков: высокая относительная энергоемкость, резкое снижение производительности при приготовлении высокопрочных смесей и др. Главный же недостаток — то, что в них происходит перетирание, дробление и, как следствие этого, изменение зерновой основы смеси и засорение ПГС мелкой фракцией, называемой гли-

нистой составляющей, увеличивающей расход связующего материала и ухудшающей технологические свойства смеси.

Скоростные смесители с вертикальной осью вращения катков. Эти смесители сконструированы таким образом, что вертикальные оси катков закреплены на вращающейся траверсе, на которой смонтированы также плужки. При вращении траверсы катки прижимаются центробежной силой к чаше и за счет трения вращаются. Плужки подхватывают смесь, находящуюся на днище чаши, и направляют ее под катки. Катки и внутренняя вертикальная поверхность чаши имеют резиновое покрытие для снижения износа и предотвращения дробления зерновой основы формовочной смеси. Компоненты смеси загружаются через специальное отверстие в крышке смесителя, а готовая смесь выгружается через боковую дверцу, оснащенную пневмоприводом.

Поскольку смешивающие катки имеют значительные скорости вращения, формовочная смесь в процессе приготовления нагревается. Поэтому в конструкцию смесителей внесены элементы, обеспечивающие охлаждение смеси потоком воздуха, который подается в смеситель вентилятором низкого давления, захватывается элементами вращающейся траверсы и, проходя через разрыхленную смесь, охлаждает ее. Пылевидные частицы смеси, выносимые воздухом, улавливаются зонтом, расположенным над смесителем.

Высокая скорость вращения смешивающих элементов и турбулентность потока смеси позволяют сокращать время, необходимое для придания смеси требуемых технологических свойств. Однако неудобство и сложность обслуживания снижают потребительские качества этих смесителей.

Смесители с вращающимися лопастями и высокоскоростными мешалками при неподвижной чаше. В данную группу входят высокопроизводительные смесители, имеющие трех- или четырехлопастные ножи, которые приводятся во вращение со средней скоростью с помощью специального двигателя и коробки передач, смонтированных на основании смесителя. Вращающиеся от центрального вала лопасти подают смесь на расположенные над ними высокоскоростные мешалки, которые разминают и разрыхляют смесь.

Смесители указанного типа обеспечивают высокие скорости и интенсивность перемешивания, но требуют использования дви-

гателей повышенной мощности. Применяются они для приготовления больших объемов ХТС, а также формовочных смесей с глинистым связующим.

Барабанные смесители с совмещенными катками и мешалками. Они отличаются тем, что смешивание компонентов производится внутри одного вращающего барабана, установленного на ролики. Внутри барабана смонтирован свободно вращающийся длинный каток, что обеспечивает перемещение смеси относительно барабана в зоне выгрузки. Над мешалкой смонтирован скребок, очищающий поверхность барабана. Компоненты смеси подаются с одной стороны барабана, а готовая смесь выгружается с другой. Смесители подобной конструкции обеспечивают как смешивание, так и разрыхление смеси в непрерывном потоке и используются для непрерывного приготовления значительных объемов формовочной смеси при получении ее в механизированных смесеприготовительных системах.

Однолотковые высокоскоростные (до 300 об/мин) шнековые смесители. Такие смесители по сравнению с барабанными имеют большую скорость вращения шнека, что обуславливает необходимость изменения формы и расположения лопастей на шнеке. Распределение связующего в смеси осуществляется под действием ножей шнека, перемешивающих смесь в лотке вперед и в сторону со смещением к разгрузочному концу. Связующее и катализатор вводятся через инжекционные насадки, расположенные сбоку лотка. Высокая скорость позволяет использовать высоковязкие связующие материалы и обеспечивает сокращение длительности процесса смесеприготовления. Смесители данной группы наиболее пригодны для приготовления стержневых смесей с химически твердеющим связующим.

Смеситель с низкоскоростным двойным шнеком отличается от однолоткового конструкцией лотка и смешивающих элементов. В широком лотке размещены два вращающихся в противоположных направлениях шнека, которые перемещают смесь в центр лотка, где она смешивается со связующим. Такой смеситель используется, как правило, для смесей с химически твердеющим связующим при приготовлении как пластичных, так и жидких (самотвердеющих) смесей.

Низкоскоростной шнековый порционный смеситель. Он состоит из лотка с двухсекционным шнеком: одна секция правосто-

ронняя, вторая — левосторонняя. Смесь постоянно перемещается в центр и затем подается снова к периферии. Разрыхление и перемешивание связующего с песком осуществляется за счет перемещения порций смеси навстречу друг другу разносторонними секциями. В течение длительного времени эти смесители использовались для приготовления смесей с масляными связующими. В настоящее время объемы потребления таких смесей резко уменьшились, в связи с чем и применение подобных смесителей ограничено.

Роторные смесители на базе вращающейся чаши. В смесителях данного типа для перемешивания компонентов смеси используются активные смешивающие органы, имеющие самостоятельные приводы. Чаша приводится во вращение с помощью кольцевой шестерни и двигателя с коробкой передач, смонтированных на основании смесителя. На раме над чашей установлены роторы и их приводы. Один ротор представляет собой относительно небольшой высокоскоростной блок лопастного типа, другой ротор, имеющий меньшую скорость, оснащен смешивающими ножами в виде скребков и плужков. Роторы вращаются в противоположном направлении вращения чаши. Смесители данного типа используются для приготовления сырой формовочной смеси в механизированных и автоматизированных смесеприготовительных системах.

Вибрационные смесители. Такие смесители наиболее эффективны для приготовления высококачественных ХТС, имеющих невысокую сырую прочность. Принцип действия вибрационного смесителя основан на том, что его рабочая камера жестко связана с вибрационным столом, который с помощью эластичных несущих штоков крепится к станине. Стол связан с эксцентриковым приводом, обеспечивающим передачу круговых вибрационных колебаний в горизонтальной плоскости столу и закрепленной на нем камере. Частота круговых колебаний составляет $2000...3000 \text{ мин}^{-1}$.

Под действием высокочастотной вибрации каждая частица наполнителя в рабочей смесительной камере получает вращательное и поступательное движение в горизонтальной плоскости, а смесь в целом переходит в псевдооживленное состояние. Для эффективного смешивания жидких добавок с наполнителем используются стационарные лопасти специальной конструкции,

которые установлены вертикально и жестко закреплены в днище смесительной камеры. Основным недостатком таких смесителей является их низкая эффективность при приготовлении ПГС, особенно имеющих высокие прочностные показатели. Поэтому область применения вибрационных смесителей ограничена только приготовлением песчано-смоляных смесей, имеющих низкую сырую прочность.

Высокоскоростные вихревые (турбинные) смесители. В настоящее время они являются наиболее экономичными и высокоэффективными смешивающими агрегатами, из которых можно выделить два основных типа:

1) с неподвижной чашей и вращающимся водилом, на котором размещают одну или две высокоскоростные турбины (рис. 8.4);

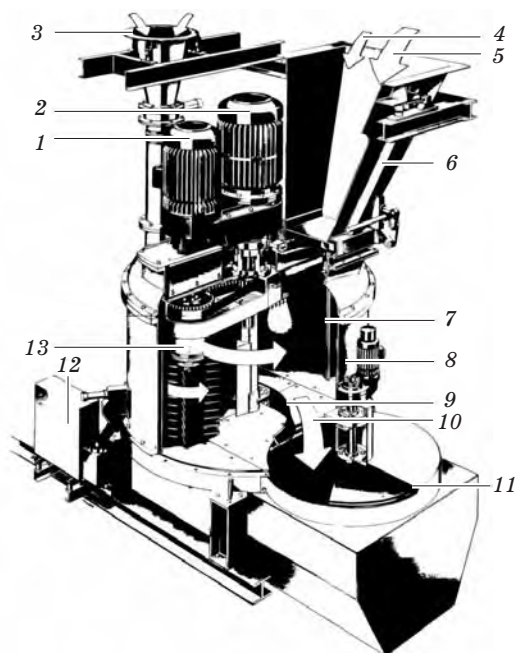


Рис. 8.4. Вихревой смеситель фирмы DISA-GF:

1 — электродвигатели привода; 2 — привод турбины; 3 — бункер с добавками; 4 — бункер свежего песка и оборотной смеси; 5; 7 — скребок; 8 — неподвижная чаша; 9 — плужок; 10 — приготовленная смесь; 11 — разгрузочное окно; 12 — мультиконтроллер; 13 — высокоскоростная турбина

2) смесители с вращающейся чашей и неподвижным водилом, на котором (или непосредственно на крышке смесителя) крепятся высокоскоростная турбина и скребки.

Получаемая формовочная смесь отличается высокой степенью гомогенности и безупречным покрытием каждого зерна пленкой связующего.

Турбинные смесители являются надежными устройствами для получения высококачественной смеси с постоянными характеристиками. Мощная турбина и плужок вращаются с оптимальной скоростью. Турбина снабжена износостойкими легко заменяемыми лопастями. Плужки обеспечивают равномерное перемешивание всего объема смеси. Конфигурация перемешивающих устройств гарантирует интенсивное вращение смеси. При этом каждое зерно покрывается равномерным слоем связующих и добавок. Вода, подаваемая внутрь смесителя, быстро и равномерно распределяется по всему объему, что способствует ее активному взаимодействию с бентонитом и повышению его связующей способности. Последним достижением являются созданные фирмой EIRICH вакуумируемые смесители (рис. 8.5), в которых перемешивание компонентов осуществляется в вакуумируемом пространстве, создаваемом в корпусе 5. Это позволяет не только интенсифицировать процесс смесеприготовления на 20...30%, но и повышать прочностные показатели смеси на 15...20%.

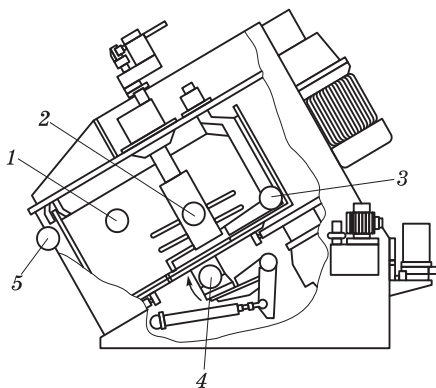


Рис. 8.5. Смеситель EVACTERM фирмы EIRICH:

1 — вращающаяся чаша; 2 — неподвижная высокоскоростная чаша; 3 — плужок; 4 — система разгрузки смесителя; 5 — статичный вакуумно-прочный корпус

Процесс перемешивания в общем виде можно представить уравнением

$$U_{\text{пер}} = \eta(A_{\text{п}}m + A_{\text{ког}}Sm) \tau_{\text{пер}}, \quad (8.1)$$

где $U_{\text{пер}}$ — общая энергия процесса; η — КПД смесителя; $A_{\text{п}}$ — удельная работа перемещения единичной массы смеси; m — масса смеси; $A_{\text{ког}}$ — удельная работа когезии; S — удельная поверхность элементарного объема смеси; $\tau_{\text{пер}}$ — время перемешивания.

Анализ зависимости (8.1) показывает, что энергия, затрачиваемая на смешивание в единицу времени, зависит только от массы смеси и сил когезии. Особенности конструкции смесителя определяют его КПД. Если время $\tau_{\text{пер}}$ понимать как интервал, необходимый для получения смеси требуемого качества, то по значению $U_{\text{пер}}$ можно судить об эффективности того или иного процесса перемешивания. Рассматриваемая зависимость является универсальной, она не только характеризует кинетику процесса перемешивания, но и устанавливает связь между характеристиками смеси и типом смесителя.

Как отмечалось выше, большинство существующих смесителей имеет недостатки. Одни смесители не дают нужной степени однородности, другие экономически невыгодны из-за низкого КПД или быстрого абразивного износа трущихся частей смесителя (лопастей, обечайки, катков и т.д.). Одним из недостатков катковых смесителей является разрушение зерен наполнителя, что приводит к повышению запыленности, а также ухудшению газопроницаемости и формуемости смеси.

Сравнительный анализ энергозатрат ($U_{\text{пер}}$), необходимых для приготовления 1 кг смеси оптимального качества, показал (табл. 8.1), что наиболее эффективным является лопастный смеситель с вертикально расположенным валом. Этот смеситель как раз является моделью вихревого смесителя, приведенного на рис. 8.4.

Если сравнивать процессы приготовления формовочных и стержневых смесей, то из данных, представленных в табл. 8.1, следует, что приготовление формовочных смесей является наиболее энергоемким процессом. Связано это в первую очередь с тем, что в стержневых смесях используются, как правило, жидкие связующие, которые распределяются по поверхности зерен напол-

Таблица 8.1

**Удельные энергозатраты на приготовление смеси
в смесителях различного типа**

Вид смеси	Значение $U_{\text{пер}}$, кДж, для смесителя		
	каткового	лопастного с валом	
		горизонтальным	вертикальным
Песчано-глинистая	96	240	21,6
Пластичная самотвердеющая (ПСС)	72	120	14,4
Жидкостекольная для CO_2 -процесса	96	120	14,4
Формовочная для тепловой сушки	192	240	14,4

нителем значительно легче, чем глиняные связующие. Кроме того, формовочные смеси, особенно единые, содержат в качестве основного наполнителя оборотную смесь, которую до перемешивания с другими компонентами следует подвергать ряду технологических операций, направленных на то, чтобы сделать этот многократно используемый материал кондиционным наполнителем единых формовочных смесей (ЕФС). Учитывая это, алгоритм работы системы подготовки материалов для приготовления ЕФС можно представить так, как показано на рис. 8.6.

Выбитая из опоки смесь попадает на первую операцию — магнитную сепарацию, направленную на отделение крупных металлических включений. Как правило, этот процесс обслуживают ленточные сепараторы, расположенные над транспортером с оборотной смесью и обеспечивающие удаление металлических включений из потока смеси. После этого перемещающаяся по транспортеру смесь подвергается предварительному увлажнению и разрыхлению с помощью дезинтегратора или аэратора, а также окончательной магнитной сепарации. Затем смесь попадает в систему полигональных сит, в которых можно регулировать размер отверстий ситового полотна в соответствии с техническими требованиями.

Все комья смеси, размеры которых превышают требуемые, представляют собой отработанный материал, который поступа-

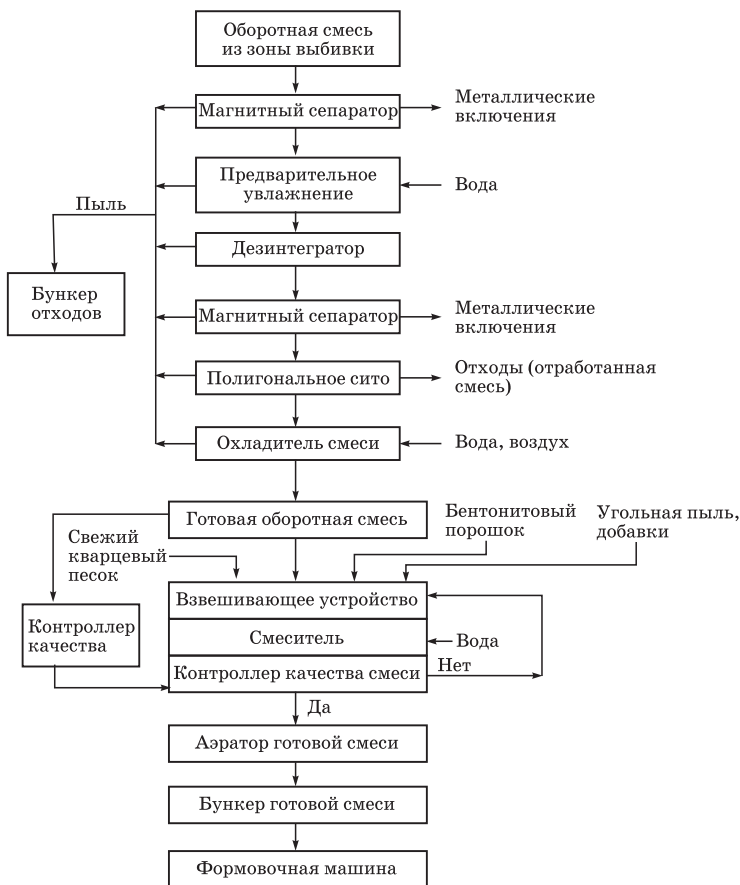


Рис. 8.6. Алгоритм работы системы смесеприготовления

ет в бункер отходов. Заключительные стадии подготовки оборотной смеси — охлаждение и гомогенизация. Как правило, эти операции осуществляются в установках воздушного охлаждения, в которых используют охладитель с псевдоожиженным слоем периодического или непрерывного действия. Следует отметить, что все операции, начиная от магнитной сепарации и включая охлаждение смеси, оснащены централизованной системой отсоса пыли, что делает возможным свести содержание глинистой составляющей в готовой оборотной смеси к минимуму.

После такой подготовки обратная смесь дозируется и подается в смеситель, куда поступают и другие отдозированные компоненты (свежий кварцевый песок, бентонитовый порошок, вода, угольная пыль и технологически необходимые добавки). Обеспечение высокого качества требует постоянного автоматического контроля параметров обратной и приготовленной смесей. Если эти параметры соответствуют требованиям, то приготовленная смесь поступает в установку аэрации (если это необходимо), а затем в бункер готовой смеси. Если же смесь не соответствует заложенным в автоматический контроллер параметрам, то она возвращается в систему дозирования и используется в новом цикле смесеприготовления как обратная смесь.

8.3. Контроль и управление качеством формовочной смеси

Известные методы контроля качества формовочной смеси могут быть разбиты на две группы: методы непосредственного контроля (текучести, осыпаемости, газопроницаемости и т.п.) и методы опосредованного контроля качества смеси по одному или нескольким косвенным параметрам (влажность, температура и т.п.).

Методы непосредственного (прямого) контроля реализуются, как правило, в лабораторных условиях и позволяют осуществлять достаточно полный анализ технологических и физико-механических параметров смеси. Однако полученная этими методами оценка носит лишь констатирующий характер, что не дает возможности оперативно вмешиваться в технологический процесс смесеприготовления и корректировать его. В связи с этим они не исключают возможность попадания некачественной смеси на позицию формовки и получения вследствие этого бракованных отливок, а позволяют лишь проанализировать причины брака. Автоматизация указанных методов контроля качества смеси является весьма сложной и дорогостоящей задачей, требует установки пробоотборников, специальной преобразующей и анализирующей аппаратуры.

Методы косвенного контроля качества формовочной смеси по одному или нескольким параметрам базируются на высокой степени корреляции с важнейшими качественными характеристиками формовочной смеси и отличаются простотой автоматического контроля выбранных параметров непосредственно в технологическом потоке и возможностью управления ими на стадии смесеприготовления. Анализ мирового опыта, накопленного в области создания систем автоматического контроля и управления качеством формовочной смеси, показывает, что чаще всего в качестве основного контролируемого и управляющего параметра выбирается влагосодержание ПГС. Такой выбор обусловлен в первую очередь тем, что влажность при заданном составе ПГС является важнейшим фактором, определяющим ее основные физико-механические свойства: прочность σ , газопроницаемость Γ , текучесть T и т.д. (рис. 8.7).

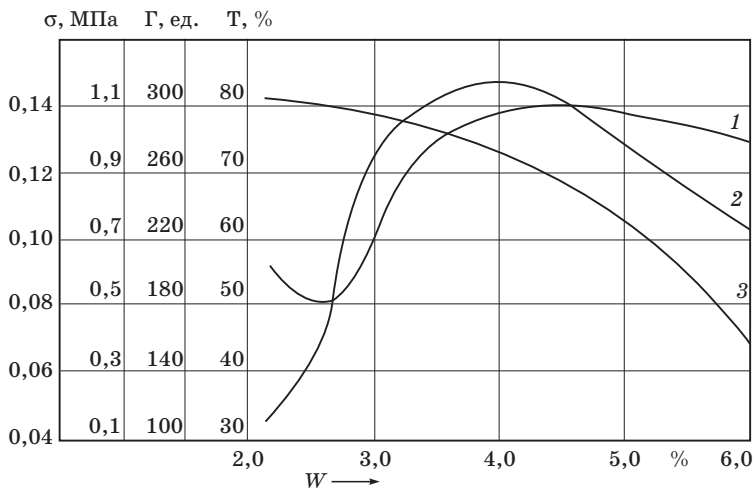


Рис. 8.7. Зависимость физико-механических свойств ПГС от ее влажности:

1 — текучесть; 2 — прочность смеси на сжатие; 3 — газопроницаемость

Связующая композиция ПГС представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из формовочной глины и воды. При фиксированном глиносодержании общее количество связующей композиции и ее собственные характеристики (вязкость, плот-

ность и т.д.) определяются влагосодержанием смеси. Аналогичная ситуация характерна и для ряда смесей, в которых связующей композицией является водный или коллоидный раствор, например в жидкостекольных смесях (рис. 8.8).

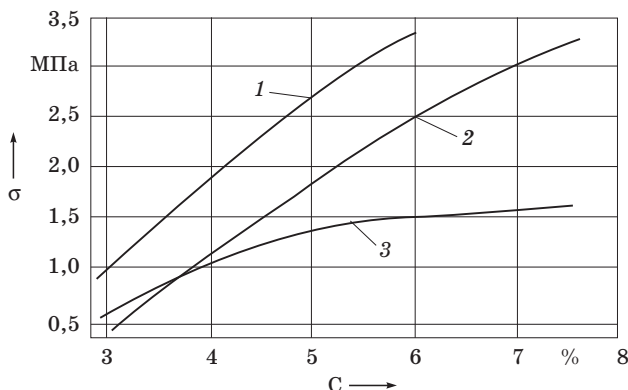


Рис. 8.8. Зависимость прочности смеси от содержания жидкостекольного связующего ($m = 2,7$, $\rho = 1470$ кг/м³):
1 — смесь для тепловой сушки; 2 — ХТС; 3 — смесь, отверждаемая по СО₂-процессу

В большинстве случаев необходимо поддержание колебаний абсолютных значений влажности готовой формовочной смеси в достаточно узком диапазоне ($\pm 0,3\%$). Чтобы уложиться в него, требуется непрерывный текущий контроль и гибкое регулирование влажности смеси.

До последнего времени в литейном производстве с различным успехом использовались *гальванические, кондуктометрические* и *емкостные* приборы экспресс-контроля влажности.

Работа гальванических влагомеров основана на измерении электродвижущей силы (ЭДС), возникающей между двумя заглубленными в формовочную смесь электродами и изменяющейся при колебаниях влажности. С помощью подобных устройств может быть измерена влажность готовой формы либо смеси, находящейся в бункере. Однако на получаемые результаты чрезвычайно большое влияние оказывают малейшие изменения кислотности смеси, примеси солей и оксидов. Это, а также невысокая точность приборов не позволили методу контроля влагосодержа-

ния по изменению ЭДС получить широкое распространение в литейном производстве.

Кондуктометрический метод основан на измерении электросопротивления смеси, которое падает при увеличении влагосодержания (рис. 8.9). Однако в этом случае, как и при использовании гальванических влагомеров, на точность кондуктометрических датчиков существенное влияние оказывают случайные примеси, изменение кислотности песка, введение в смесь специальных добавок и т.п. Так, например, ЕФС, приготовленная на песках Гомельского горно-обогатительного комбината, при влажности 3% имеет сопротивление около 24 кОм, а та же смесь при такой же влажности, но на базе песка Жлобинского ГОК, имеет сопротивление немногим выше 14 кОм. Причиной такого существенного различия являются примеси в формовочных песках, а сам кондуктометрический метод определения влажности смеси теряет свою стабильность.

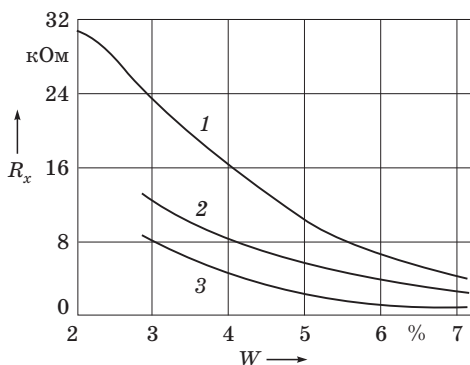


Рис. 8.9. Зависимость электросопротивления R_x различных формовочных смесей от влажности W :

1 — ПГС (8% бентонита); 2 — ПСС (3% бентонита, 5% жидкого стекла, 0,5% СДБ); 3 — ПСС (5% жидкого стекла, 3% бентонита)

Работа емкостных влагомеров заключается в измерении емкости конденсатора, между обкладками которого находится исследуемый материал, и основана на уникальных диэлектрических характеристиках воды в области высоких частот ($10^3 \dots 10^7$ Гц), где ее диэлектрическая проницаемость равна 80 ед., тогда как у большинства сухих материалов она изменяется в пределах

2...5 ед. Установлено, что зерновой состав песка и специальные добавки в смесь не оказывают существенного влияния на показания диэлектрического влагомера. На использовании емкостного метода построены системы контроля и управления качеством формовочной смеси, предлагаемые рядом западных фирм. Однако и этот метод имеет ряд существенных недостатков, главный из которых — значительное снижение точности измерений при низкой влажности смеси ($\leq 2,0...2,5\%$), что объясняется суммированием собственных диэлектрических характеристик элементов, входящих в многокомпонентные системы:

$$\sqrt{\epsilon_{\text{см}}} = W\sqrt{\epsilon_{\text{в}}} + (1 - W)\sqrt{\epsilon_{\text{п}}} + 1, \quad (8.2)$$

где $\epsilon_{\text{см}}$, $\epsilon_{\text{в}}$ — диэлектрическая проницаемость смеси и воды соответственно; W — содержание в смеси воды, % (по массе); $\epsilon_{\text{п}}$ — условно суммарная диэлектрическая проницаемость основных компонентов смеси — песка и глины.

Из выражения (8.2) видно, что при низкой влажности диэлектрическая проницаемость смеси практически полностью определяется свойствами ее твердых компонентов. В связи с этим при контроле смесей с низкой влажностью емкостным методом неизменным условием достижения необходимой точности измерения является стабильность диэлектрических характеристик используемого в смеси наполнителя. Так, для получения точности измерения влажности формовочной смеси в пределах $\pm 0,2\%$ при влагосодержании 1...3% необходимо исключить относительные колебания диэлектрических характеристик наполнителя, превышающие 2...3%, что труднодостижимо в реальных условиях. Кроме того, показания емкостного влагомера достаточно сильно зависят от плотности и температуры смеси.

Известны попытки использования для контроля влажности формовочных смесей электрофизических методов, в частности *метода ядерного магнитного резонанса* (суть которого заключается в измерении уровня поглощения энергии радиочастотного магнитного поля ядрами атомов водорода) и *нейтронного метода* (измерение уровня замедления рассеивания быстрых нейтронов атомами водорода исследуемого материала). Данные методы позволяют контролировать влажность практически любых материалов с высокой точностью; при этом могут контролиро-

ваться сразу большие объемы материала (например, измеряется влажность смеси, находящейся в бункере-накопителе). Несмотря на указанные преимущества, электрофизические методы не нашли широкого применения в литейном производстве, в первую очередь из-за высокой стоимости и сложности измерительной аппаратуры, а также небезопасности метода (необходима надежная радиационная защита).

Для устранения большинства вышеуказанных недостатков на кафедре «Машины и технология литейного производства» Белорусского национального технического университета разработан способ контроля влагосодержания формовочных смесей с помощью *СВЧ-методов*, отличающийся высокой точностью, относительной простотой и дешевизной инструментальной реализации, возможностью бесконтактных измерений и высокой информативностью оценки. Это позволило создать на базе СВЧ-влагомеров (см. рис. 7.2) эффективные системы автоматического контроля технологического процесса смесеприготовления.

Результаты исследований и литературные данные показывают, что в СВЧ-диапазоне концентрация солей, оксидов, наличие случайных примесей практически не влияют на точность работы влагомера. Это также немаловажное преимущество СВЧ-метода перед другими электрофизическими методами определения влажности смесей, включая емкостный.

В СВЧ-влагометрии используются три схемы измерения влажности:

- 1) по уровню поглощения микроволновой энергии;
- 2) по значению фазового сдвига СВЧ-колебаний;
- 3) по параметрам отраженной волны.

Наиболее распространенным является метод контроля влагосодержания по уровню поглощения микроволновой энергии, что связано с его высокой точностью и чувствительностью, простотой приборной реализации, практически полным (от 0 до 100%) диапазоном измеряемой влажности, широким выбором первичных датчиков, позволяющих решать задачи непрерывного контроля влажности непосредственно в технологическом потоке.

На рис. 8.10 приведены некоторые варианты схем, которые используются в СВЧ-влагомерах, работающих по методу поглощения. Измерительным параметром в этих влагомерах являет-

ся ослабление или затухание (N , дБ) СВЧ-энергии в исследуемом материале. В первом приближении уровень ослабления определяется равенством (7.1), из которого видно, что для получения стабильных результатов измерения влажности в СВЧ-влажномерах должны обеспечиваться либо стабильная плотность исследуемого материала (рис. 8.10, а), либо автоматическое измерение текущей плотности и соответствующая корректировка показания (рис. 8.10, б).

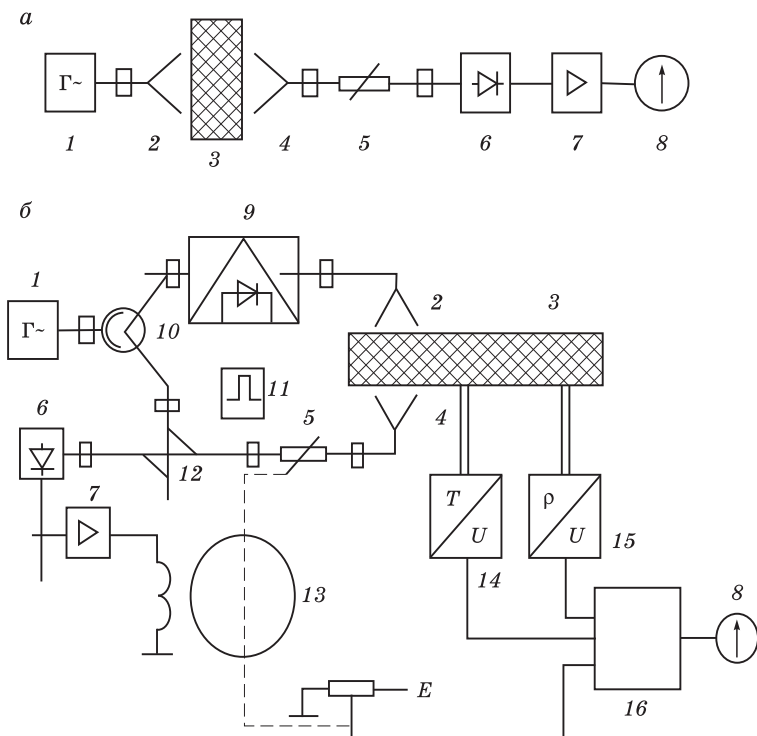


Рис. 8.10. Функциональные схемы СВЧ-влажномеров:

а — простейшего; б — с коррекцией по плотности и температуре; 1 — генератор; 2, 4 — соответственно приемная и передающая антенны; 3 — проба; 5 — аттенуатор; 6 — диодная секция; 7 — усилитель; 8 — индикатор; 9 — диодный переключатель; 10 — циркулятор; 11 — импульсный генератор; 12 — волноводный ответвитель; 13 — двигатель; 14 — датчик температуры; 15 — датчик плотности; 16 — вычисляющее устройство

Принципиальная схема системы автоматического контроля и управления представлена на рис. 8.11. В нее входят три опорных счетчика влажности (влагомеры) 4 и четыре датчика температуры 5, контролирующих текущую влажность и температуру формовочной смеси до смесителя, после него и непосредственно у формовочной машины. Количество используемых приборов контроля влажности и температуры зависит в общем случае от количества смесителей, включенных в единую систему смесеприготовления. Для обеспечения непрерывного контроля движения формовочной смеси по транспортерным лентам 2, а также определения уровня смеси на ленте перед счетчиками влажности устанавливаются датчики наличия материала 3.

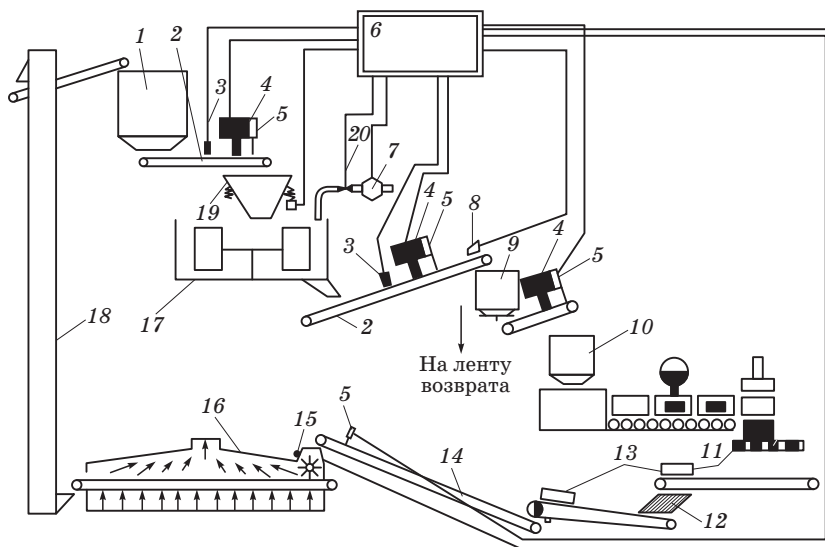


Рис. 8.11. Схема автоматизированного технологического процесса подготовки и приготовления единой формовочной смеси:

1 — бункер — накопитель оборотной смеси; 2 — ленточные питатели; 3 — датчики уровня (наличия) материала; 4 — влагомеры; 5 — датчик температуры; 6 — центральный пульт управления; 7 — дозатор (счетчик) воды; 8 — направляющий плужок; 9 — бункер — усреднитель готовой смеси; 10 — формовочная машина; 11 — выбивная решетка; 12 — сито; 13 — магнитные сепараторы; 14 — лента возврата смеси; 15 — водяные форсунки; 16 — рукав охлаждения и обеспыливания оборотной смеси; 17 — смеситель; 18 — элеватор; 19 — весовой дозатор; 20 — электромагнитный клапан

Количество поданной в смеситель воды или глинистой суспензии контролируется с помощью счетчика воды либо дозатора суспензии. Управление потоком смеси осуществляется приводными направляющими плужками. Стабильность массы замеса обеспечивается использованием весового дозатора оборотной смеси. Корректировка температуры смеси осуществляется путем включения системы дополнительного охлаждения непосредственно в смесителе (если смеситель оборудован системой отсоса) и изменения количества воды, подаваемой на орошение оборотной смеси в рукаве охлаждения и обеспыливания. Информация о протекании технологического процесса (включение и выключение исполнительных механизмов, работа технологического оборудования) и контролируемых параметрах формовочной смеси отрабатывается в центре управления 6, который оснащен ЭВМ, согласующим контроллером и блоком бесперебойного питания.

Оборотная смесь из бункера-накопителя по транспортной ленте-питателю 2 поступает в весовой дозатор 19, проходя между излучающей и приемной антеннами СВЧ-влажмера 4. Информация о влагосодержании и температуре оборотной смеси обрабатывается в центре управления системой, где в соответствии с заданными параметрами готовой формовочной смеси вырабатываются соответствующие управляющие команды для исполнительного механизма дозатора — электоромагнитного клапана 20 и системы охлаждения. Приборы контроля на выходе из смесителя отслеживают параметры готовой формовочной смеси, обеспечивая таким образом контроль технологического процесса перемешивания: срабатывание исполнительных механизмов, точность дозирующих устройств, адекватность работы датчиков, контролирующих параметры оборотной смеси. По показаниям этих приборов можно оценить качество работы смесителя, т.е. однородность приготовленной смеси. Если колебания текущих показаний влажмера превышают заданный интервал (например, $\pm 0,15\%$), то это свидетельствует о неравномерном увлажнении по объему смеси и, следовательно, неудовлетворительной работе смесителя либо о недостаточном времени перемешивания. Если замес, выпущенный из смесителя, не укладывается в заданные параметры готовой смеси (по влагосодержанию или тем-

пературе), то срабатывает исполнительный механизм направляющего плужка 8 и смесь сбрасывается на ленту возврата 14.

Приборы контроля влажности и температуры, установленные в непосредственной близости от формовочной машины 10, отслеживают изменения влажности и температуры формовочной смеси, произошедшие при ее транспортировке от смесителя к формовочной машине, и выполняют функцию гибкой обратной связи, внося необходимые корректировки в работу рассмотренной Системы автоматического контроля и управления и обеспечивая ее самонастройку при изменениях температуры и влажности в цехе.

9.1. Классификация формовочных смесей

К *формовочным смесям* относятся все смеси, используемые для изготовления литейных форм в единичном, серийном и массовом производстве отливок.

Учитывая многообразие формовочных смесей, их можно классифицировать по ряду параметров.

По виду заливаемого в форму сплава:

- для стальных отливок (температура заливки формы расплавом 1480...1550 °С);
- для чугунных отливок (температура заливки формы расплавом 1350...1430 °С);
- для отливок из цветных сплавов (температура заливки формы расплавом ниже 1200 °С).

По характеру использования и объему в опоке:

- единые формовочные смеси;
- облицовочные формовочные смеси (ОФС);
- наполнительные формовочные смеси.

По способу формования:

- для вибрационных способов уплотнения;
- для прессовых способов уплотнения;
- для комбинированных способов уплотнения.

По состоянию формы перед заливкой расплавом:

- смеси для форм, заливаемых во влажном состоянии («по-сырому»);
- смеси для форм, заливаемых в сухом состоянии («по-сухому»).

Наиболее часто применяют сырые песчано-глинистые ЕФС. По данным литературных источников, в мировой практике литейного производства потребление таких смесей превышает 50...60%.

9.2. Единые формовочные смеси

К *единым формовочным смесям* относятся смеси, занимающие при формовке весь объем литейной формы. Как правило, ЕФС применяют в цехах серийного и массового производства отливок при использовании машинных методов уплотнения форм. Основные преимущества сырых песчано-глинистых ЕФС — высокая пластичность и способность в результате уплотнения приобретать требуемую форму, соответствующую конфигурации модели. Кроме того, при формовке ЕФС можно обеспечить непрерывный цикл изготовления форм, как это достигается на автоматических формовочных линиях.

Как правило, в качестве ЕФС обычно применяют песчано-глинистые или песчано-бентонитовые смеси, в которых основным связующим материалом, придающим смеси сырую прочность, является либо каолиновая, либо бентонитовая глина. Выбор того или иного глиняного связующего зависит от типа сплава, из которого изготавливается отливка, ее массы и габаритных размеров, а также от требуемых физико-механических свойств ЕФС, в свою очередь зависящих от вида технологии формообразования. При этом надо учитывать как минимум три взаимосвязанных показателя формовочных смесей: прочность во влажном состоянии, газопроницаемость, влажность. Следует стремиться к достижению технологически необходимой прочности смеси при минимальном расходе глиняного связующего, что обеспечивает максимальную газопроницаемость смеси и организацию в результате этого благоприятного газового режима в литейной форме, предотвращающего появление газовых дефектов в отливках. При этом всегда надо учитывать, что физико-механические свойства ЕФС определяются в первую очередь способом формообразования, что связано с принципиально различными механизмами уплотнения смесей, например вибрационными или встряхивающими и прессовыми способами изготовления форм. Так, например, уплотнение форм встряхиванием происходит под действием сил инерции смеси, которые возникают в результате подъема стола встряхивающей машины с опокой и наполнительной рамкой на высоту $h = 0,05...0,08$ м, последующего его падения и уда-

ра о препятствие. Кинетическая энергия, сообщенная смеси, переходит в работу ее уплотнения. Встряхивание осуществляется при подаче сжатого воздуха через каналы 6 и 7 (рис. 9.1) в нижнюю полость цилиндра 9, в результате чего встряхивающий поршень 5 вместе со столом машины 4 и подмодельной плитой 3 начинает подниматься вверх. При этом выпускной канал 7 перекрывается боковой поверхностью поршня, а нижняя его кромка открывает выхлопные окна 8, в результате чего воздух выходит в атмосферу. Так как давление под поршнем снижается, стол падает на торец цилиндра 9 и при ударе уплотняет формовочную смесь в опоке 2 и наполнительной рамке 1. Происходит это в связи с тем, что скорость стола, а также модельной оснастки в этот момент снижается с 0,5...1,0 м/с до нуля, в то время как формовочная смесь в опоке, продолжая двигаться вниз по инерции, уплотняется. Продолжительность действия уплотняющих сил очень незначительна, и необходимое уплотнение достигается только после 20–80 ударов. Дальнейшее увеличение количества ударов стола приводит к накоплению в объеме смеси пластических и упругих деформаций, перемещению ее из одних участков формы в другие, обтеканию модели, выравниванию

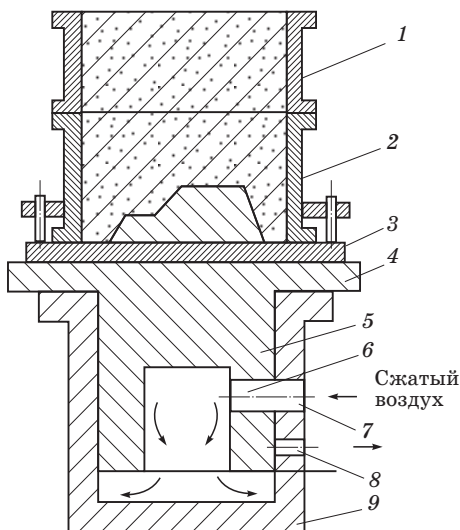


Рис. 9.1. Схема уплотнения формы встряхиванием

структуры смеси, после чего наступает стабилизация уплотнения. Не меньшее влияние оказывает на процесс уплотнения частота ударов. Так, встряхивающие механизмы без амортизации ударов совершают примерно 100–120 ударов в минуту, а с амортизацией — 500–600.

Существенным недостатком встряхивающего метода уплотнения является неравномерная плотность формы: около модельной плиты смесь уплотнена значительно больше, чем в верхней части формы, так как при ударе на нижние слои действует сила инерции всей массы смеси, находящейся в опоке и наполнительной рамке. В связи с этим после уплотнения встряхиванием верхний слой формы обычно доуплотняют одним из следующих способов:

- трамбованием с помощью ручных или пневматических трамбовок;

- помещением в опоку некоторого избытка формовочной смеси (обычно для этого используется наполнительная рамка) для компенсации уменьшения объема смеси при ее уплотнении, а также для создания дополнительного давления;

- нагружением формы (встряхивание с дополнительным грузом);

- подпрессовкой.

Таким образом, исходя из механизма встряхивающего метода уплотнения, следует, что ЕФС, используемые в этом процессе, не должны обладать повышенной прочностью ($\sigma_{сж}$ не должно превышать 0,05...0,07 МПа), поскольку в противном случае за счет действия сил инерции может происходить комкование смеси внутренних слоев формы. Результатом этого является недоуплотнение формы вокруг модели и, как следствие, низкое качество отливки. Кроме того, к таким смесям не предъявляются повышенные требования по текучести, так как в процессе формовки встряхиванием смесь практически не перемещается по объему опоки в горизонтальной плоскости, а происходит лишь некоторое ее движение в вертикальном направлении в соответствии с вектором сил инерции.

При использовании прессовых методов уплотнения, наоборот, под действием силы $P_{пр}$ в начале процесса происходит сильное перенапряжение и переуплотнение объема V_1 смеси над моде-

лью (рис. 9.2), что вызывает деформацию сдвига, и часть смеси перетекает из этого объема в объемы V_2 , где также приходит в состояние предельного равновесия. При продолжающемся сжатии смесь из объемов V_2 перетекает в объемы V_3, V_4 , которые таким образом получают некоторое дополнительное уплотнение к тому, которое создается в них непосредственно от передвижения прессовой колодки.

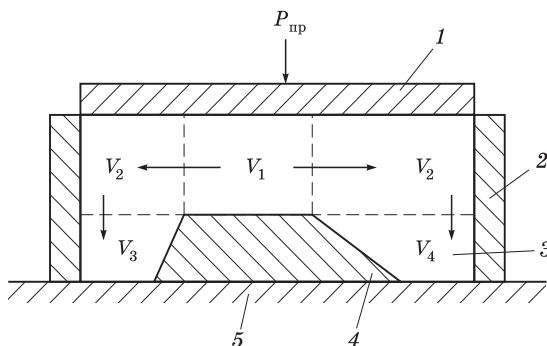


Рис. 9.2. Схема перетекания смеси в процессе ее уплотнения прессованием:

1 — прессовая колодка; 2 — опока; 3 — смесь; 4 — модель; 5 — стол машины

Таким образом, на кинетику процесса прессового уплотнения литейных форм наряду с усилием прессования большое влияние оказывает такой параметр формовочной смеси, как текучесть, к максимальному увеличению которой следует стремиться. Кроме того, учитывая усилия, передаваемые смеси при уплотнении прессованием, к ней следует предъявлять повышенные требования по сырой прочности, которая должна быть не ниже 0,10...0,12 МПа. Известно, что по мере удаления от прессового элемента плотность смеси понижается. При использовании небольших по высоте опок различие плотностей смеси по высоте формы относительно невелико. Однако при использовании больших по высоте опок ($h > 250...300$ мм) неравномерность плотности смеси по высоте формы становится одним из основных факторов, влияющих на рост брака отливок. Поэтому получение форм с равномерной плотностью является весьма важной задачей, во многом решающей проблему изготовления отливок без брака. Так, например,

вследствие переуплотнения и снижения газопроницаемости в объеме V_1 в отливке могут образоваться газовые дефекты. В объеме V_3 , наоборот, из-за недоуплотнения смеси может происходить деформация формы и размыв ее потоком металла. Для достижения равномерной плотности формы рекомендуется как вносить изменения в технологию прессования (повышение давления прессования, использование профильных колодок, гибкой резиновой диафрагмы, вибрации и т.д.), так и использовать специальные высокотекучие и прочные формовочные смеси.

Учитывая различные требования, предъявляемые к ЕФС, при использовании встряхивающих и прессовых способов уплотнения необходимо дифференцировать как составы смесей, так и методы их приготовления.

В составе любой типовой ЕФС в качестве основного наполнителя используется обратная смесь с добавлением свежего формовочного песка, а связующим материалам, придающим смесям требуемую сырую прочность, выступает одна из разновидностей формовочных глин. Кроме этих компонентов смесь в обязательном порядке должна содержать необходимое для набухания глины количество воды и (если это требуется по техническим условиям) специальные добавки (противопригарные, противожиминные и др.).

Как видно из данных, представленных в табл. 9.1, основное отличие ЕФС для прессовых методов формовки заключается в использовании в их составах только высококачественных бентонитовых глин и специальных добавок, обеспечивающих при низкой влажности высокие прочность, текучесть и формуемость. В то же время в составах ЕФС для встряхивающих методов формовки можно применять и каолиновые (огнеупорные) глины, а в качестве добавок использовать только противопригарные материалы (например, молотый уголь, мазут и др.). Каолиновая глина при влажности смеси до 4,5...5,0% позволяет придавать смеси требуемую для встряхивающего метода формовки прочность (0,05...0,07 МПа).

Качество ПГС определяется в первую очередь их огнеупорной песчаной основой, поэтому при создании ЕФС следует применять качественные кварцевые пески с содержанием глинистой составляющей менее 1,0% и влажностью не выше 1,0%. При

этом для получения чугунных отливок следует применять среднезернистые пески (0,18...0,25 мм), а для стальных — крупнозернистые (0,26...0,36 мм). Поскольку в технологическом процессе изготовления отливок оборотная смесь многократного использования (15—20 циклов) подвергается знакопеременным температурным нагрузкам, то происходит дробление отдельных песчинок, их солитизация, вследствие чего дестабилизируются свойства ЕФС и увеличивается брак отливок по засорам, газовым дефектам, пригару и т.д. Для устранения этого недостатка оборотная смесь до попадания в смеситель проходит ряд технологических операций (см. рис. 8.6) и обогащается в результате добавления свежего высококачественного кварцевого песка. Количество свежего песка, как видно из табл. 9.1, колеблется от 2 до 10% и в каждом конкретном случае зависит от ряда причин, основными из которых являются соотношение металл — формовочная смесь в опоке, масса и габаритные размеры отливки, температура заливаемого в форму расплава и др.

Как отмечалось в гл. 5, для предотвращения пригара на поверхности отливок в составы любых ЕФС (вне зависимости от способа формовки и вида сплава отливки) вводятся противопригарные добавки (0,2...1,5%), характеристика которых дана в § 5.4. В смесях, используемых при встряхивающих способах формовки, как правило, не применяются специальные добавки, так как к этим смесям не предъявляются повышенные требования по текучести и формруемости. И наоборот, в случае применения прессовой и пескодупно-прессовой формовки весьма важно иметь смеси с повышенными прочностью и пластическими свойствами (табл. 9.1, смеси 2—4). Чтобы достичь этого, в их составах в качестве связующего материала следует использовать только бентонитовые связующие, которые вводят в смеситель, как правило, в порошкообразном виде, но иногда применяют водно-бентонитовую суспензию, содержащую порошкообразный противопригарный материал (бентонито-угольная суспензия). Для повышения качества отпечатка в состав ЕФС необходимо вводить специальные добавки, стабилизирующие влажность. К таким материалам относятся: порошкообразный крахмалит (модифицированный набухающий крахмал), меласса (кормовая патока), экструзионные крахмалосодержащие реагенты и др. Они улуч-

**Типовые составы и свойства
применяемых при изготовлении**

Но- мер сме- си	Способ фор- мообразова- ния	Масса от- ливки, кг	Состав формовочной смеси, % (по массе)					Специаль- ные добав- ки
			Обо- ротная смесь	Квар- це- вый песок	Глиняный связую- щий мате- риал	Противо- пригар- ный мате- риал		
1	Встряхиwanie с подпрессов- кой	До 50	93...94	6...7	0,5...1,0*	0,5...1,0	—	
		50...200	90...95	5...10	1,2...2,5*	1,0...1,5	—	
2	Прессование	До 50	92...95	5...8	0,5...1,5**	0,5...1,0	0,10...0,25	
		50...300	90...93	7...10	0,7...1,6**	1,0...1,5	0,10...0,5	
3	Пескодувно- прессовый (безопочная формовка)	До 30	93...98	2...7	0,7...1,5**	0,2...1,0	0,05...0,40	
4	Уплотнение воздушным потокком с по- следующим прессовани- ем (Seiatsu- процесс)	До 200	93...96	4...7	0,6...1,4**	0,2...1,0	0,05...0,50	
		200...1000	93...96	4...7	0,6...1,7**	0,4...1,5	0,05...0,50	

* Каолиновая глина.

** Бентонитовая глина.

шают отпечаток модели и несколько повышают прочность смеси во влажном состоянии, а также в зоне конденсации влаги, снижают осыпаемость форм, предохраняют кромки формы от преждевременного подсыхания. С целью улучшения технологических свойств ЕФС (текучести, уплотняемости и формуемости) в их состав вводят такие добавки, понижающие трение между зернами наполнителя, как понизители вязкости (оксил, ПВЛХ, игетан и др.), а также некоторые виды ПАВ. В целом содержание специальных добавок в ЕФС для прессовых и комбинированных методов формовки находится на уровне 0,05...0,5%.

Таблица 9.1

**песчано-глинистых ЕФС,
чугунных отливок**

Физико-механические свойства смеси						
Прочность при сжатии, МПа	Влажность, %	Газопроницаемость, ед.	Текучесть, %	Глинистая составляющая, %	Содержание активной глины, %	Потери при прокаливании, %
0,05...0,07	4,0...5,0	90...100	—	9...12	4...5	3,5...4,5
0,04...0,06	4,0...5,0	90...100	—	10...12	4...6	4,0...5,0
0,15...0,19	3,1...3,5	100...110	75...80	9...12	7...8	3,5...4,5
0,12...0,17	3,5...4,0	100...110	80...85	9...12	6...8	4,0...5,0
0,14...0,21	3,2...3,8	100...120	80...85	10...12	7...8	3,0...4,5
0,14...0,18	3,2...3,8	120...140	75...80	10...12	7...8	3,0...4,5
0,12...0,16	3,2...3,9	120...140	80...85	10...12	6...8	4,0...5,0

В последние годы рядом зарубежных фирм изготавливаются комплексные связующие материалы (на базе высококачественных бентонитовых порошков), в состав которых входит весь комплекс специальных добавок. Эти связующие позволяют не только улучшать качество ЕФС, но и снижать расход формовочных материалов, облегчать условия их автоматического дозирования и подачи в смеситель, а также стабилизировать процесс изготовления высококачественных форм и отливок. Такие комплексные компаундные материалы (*примиксы*) представляют собой механическую смесь всех технологически необходимых для ЕФС компонентов. Выбор того или иного компаунда зависит от двух

основных параметров — способа формовки и вида сплава будущей отливки. Составы 1–4 (табл. 9.2), включающие молотый уголь, предназначены для получения чугунных отливок, а составы 5 и 6 — для изготовления мелких и средних стальных отливок.

Таблица 9.2

Составы порошкообразных компаундов для ЕФС, % (по массе)

Материал	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
Бентонитовый порошок	52...60	56...60	60...64	64...70	92...95	93...96
Каменноугольный порошок	37...45	36...40	32...36	24...32	—	—
Стабилизатор влажности	0,5...1,0	0,5...1,0	0,3...0,8	—	—	1...2
Кальцинированная сода	—	1,5...2,0	2...4	1,5...3,0	3...4	2,5...3,5
Понижитель вязкости	—	—	0,2...0,6	1,3...1,0	0,5...2	—
Пылеподавляющий материал	1...2	1...2	—	1...2	1...2	1...2

Единые формовочные смеси для формовки «по-сырому» применяют в серийном и массовом производстве стальных отливок массой до 500 кг. В этом случае ЕФС должны иметь более высокие по сравнению со смесями, используемыми для изготовления чугунных отливок, огнеупорность и газопроницаемость. Это связано, во-первых, с тем, что температура заливки форм сталью на 200...300 °С выше, чем чугуном, а, во-вторых, расплав стали значительно лучше чугуна растворяет газы, выделяющиеся в процессе заливки форм. Для достижения более высокой огнеупорности ЕФС в их составах необходимо применять каолиновые глины либо высококачественные бентониты. Кроме того, надо стремиться к использованию в составах таких смесей либо высококачественных крупнозернистых кварцевых песков, либо их высокоогнеупорных заменителей (цирконовый, шамотный, магнезитовый пески и др.). Следует помнить, что в соста-

вах ЕФС для изготовления стальных отливок ни в коем случае нельзя применять углеродосодержащие противопопригарные добавки, которые могут осуществить науглероживание поверхностного слоя стальной отливки и тем самым ухудшить ее механические свойства.

Учитывая высокую склонность стальных отливок к образованию горячих трещин, для предотвращения этого дефекта в состав ЕФС вводят до 2,0% древесных опилок, а для повышения текучести и поверхностной прочности форм смесь должна содержать 0,1...0,5% СДБ (КБЖ), УСК-1 или кубовый остаток (КО) и др.

В тех случаях, когда отливки из цветных сплавов (алюминиевые, медные, магниевые) изготавливают в сырых формах, ЕФС должны иметь типовые составы, представленные в табл. 9.3.

Отличительная особенность ЕФС — использование в их составах только мелкозернистых песков (0,063...0,16 мм), что предопределяет низкую газопроницаемость этих смесей. В качестве противопопригарной добавки в смесях для медных сплавов применяют мазут, а смеси для изготовления отливок из алюминиевых сплавов можно использовать без противопопригарных добавок. Фтористые присадки в ЕФС служат для предотвращения окисления и возгорания магниевых сплавов в период заливки их в формы. Такой же эффект защиты металла от окисления достигается и введением в смесь борной кислоты H_3BO_3 . Фтористые присадки, как правило, содержат фторборкислый аммоний NH_4BF_4 , кислый фтористый аммоний NH_4F и средний фтористый аммоний NH_4NF_2 . Повышение качества поверхности отливок из алюминиевых сплавов достигается введением в состав ЕФС пылевидного кварца (6...7%), предотвращающего проникновение расплава в поры формы и исключаяющего тем самым вероятность образования механического пригара.

В случае необходимости получения смесей с повышенной газопроницаемостью (до 100 ед.) при производстве крупных отливок из цветных сплавов кварцевой основой ЕФС являются средне- и крупнозернистые кварцевые пески (0,2...0,315 мм).

В сырых песчано-глинистых формах изготавливают, как правило, чугунные и стальные отливки массой до 500...600 кг. Изготовление более массивных отливок весьма проблематично, так как сырая форма не обладает достаточной прочностью, чтобы противостоять давлению большой массы заливаемого расплава,

результатам чего является разрушение ее отдельных частей и получение бракованных отливок. Кроме того, при взаимодействии ее с расплавом вследствие испарения влаги образуется значительное количество газов, которые «забивают» поры смеси, резко снижая газопроницаемость формы. В результате этого создаются реальные условия проникновения образующихся газов в тело отливки, что приводит к появлению не только газовых дефектов, но зачастую и **вскипов** — дефектов отливок в виде скопления газовых раковин и наростов.

Именно в тех случаях, когда в сырых формах не удастся получить качественные отливки, применяют сухие формы, требующие дополнительных операций сушки.

Основная цель сушки литейных форм состоит в упрочнении смеси, уменьшении ее газотворности и повышении газопроницаемости. Песчано-глинистые смеси, отверждаемые конвективной сушкой, используют при изготовлении форм преимущественно для ответственных и сложных крупных отливок.

Для отливок массой до 1000 кг применяют 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 используют пески повышенной огнеупорности. Высушенные формы имеют высокие прочностные свойства, они способны выдерживать без деформации значительные гидростатические давления сплава и не разрушаться при механических воздействиях (толчки при транспортировке, удары сплава при заливке).

Высокая прочность сухой формы достигается повышенным содержанием в смесях глины и влаги по сравнению со смесями для формовки «по-сырому». Для того чтобы не слишком понизилась газопроницаемость смесей вследствие повышенного содержания глины, для формовки «по-сырому» применяется более крупный песок. Поверхность отливок от этого не ухудшается, поскольку сухие формы окрашиваются противопопригарной краской.

Повышение массовой доли глины, увеличивая прочность, затрудняет усадку отливки, что может привести к появлению горячих трещин. Во избежание этого в смеси для формовки «по-сырому» вводят выгорающие добавки (обычно древесные опилки, торф). Во время сушки форм из опилок или торфа испаряется влага и удаляются летучие вещества, а образующиеся пары по-

Таблица 9.3
Типовые составы единых формовочных ПГС для изготовления отливок из цветных сплавов
(для прессовых методов формовки)

Сплавы	Состав формовочной смеси, % (по массе)							Физико-механические свойства смесей			
	Оборотная смесь	Кварцевый песок	Бентонитовая глина и добавки	Противопригарный материал	Фтористая кислота	Прочность при сжатии, МПа	Влажность, %	Газопроницаемость, ед.	Текущая часть, %		
Алюминиевые	90...92	8...10	2,5...3,0	—	—	0,12...0,15	4,0...5,0	40...50	60...70		
Медные	85...92	8...15	2,5...3,0	1,0...1,5	—	0,08...0,10	4,0...5,0	40...50	60...70		
Магниевые	85...90	10...15	2,5...3,0	—	5,0...8,0	0,08...0,10	4,0...5,0	40...80	60...70		

Таблица 9.4
Типовые смеси для форм чугунных и стальных отливок, заливаемых «по-сухому»

Смесь	Состав смеси, % (по массе)							Физико-механические свойства смеси			
	Оборотная смесь	Кварцевый песок 1К ₁ , 1К ₂ , 2К ₁ , 2К ₂ , 3К ₁ , 3К ₂	Глина П1, П2	Бентонит	Противопригарный материал	Технологические добавки	Прочность при сжатии, МПа	Газопроницаемость, ед., не менее	Влажность, %	Прочность при разрыве (сухая), МПа	
Для крупных чугунных отливок	30...90	10...70	—	2...6	1,5...3,0	До 5,0	0,04...0,06	50	4,5...7	0,1...0,2	
	30...50	50...70	5...15	—	3,0...5,0	До 5,0	0,03...0,06	70	5...9	0,1...0,2	
	40...70	30...60	4...7	2...4	3,0...5,0	До 5,0	0,05...0,06	80	5...8	0,15...0,25	
Для крупных стальных отливок	20...50	50...80	5...10	—	4,0...5,0	До 3,0	0,03...0,05	80	5...8	0,25...0,35	
	40...60	40...60	4...7	2...4	4,0...5,0	До 2,0	0,05...0,06	80	5...7	0,25...0,35	

вышают газопроницаемость формы и придают ей податливость при заливке жидкого металла. Добавка древесных опилок несколько снижает прочность формовочной смеси, поэтому опилочные смеси должны иметь повышенное содержание глины и соответственно воды. Кроме того, для увеличения прочности в смеси используется до 3,5% водорастворимых связующих материалов (например, сульфитно-дрожжевая бражка или лигно-сульфонаты технические).

Типовые составы смесей для форм чугунных и стальных отливок, заливаемых «по-сухому», приведены в табл. 9.4.

Для крупных стальных отливок, особенно из высокопрочных сталей, в качестве наполнителя используют цирконовый песок, магnezит, хромит и графит. Температура и длительность сушки форм из смесей, приведенных в табл. 9.4, зависят в первую очередь от габаритных размеров формы (табл. 9.5).

Таблица 9.5

Режимы сушки форм

Размеры опок в свету, м	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч
От 0,5×0,6 до 1,2×1,8	250...350	6...8
От 1,2×1,9 до 3,0×2,0	250...350	8...12
От 3,5×2,0 до 5,5×3,0	300...350	16...24
От 5,5×3,0 до 5,5×4,0	300...350	24...36
Свыше 5,5×4,0	300...350	36...48

Следует отметить, что формы, содержащие каолиновую глину, обычно сушат при температуре 350...450 °С, а при использовании бентонитовых глин — при температуре 200...250 °С.

Облицовочные и наполнительные 9.3. формовочные смеси

В тех случаях, когда к качеству поверхности отливок предъявляются повышенные требования, литейная форма изготавливается комбинированной, состоящей из облицовочной и наполнитель-

ной смесей. В процессе формовки облицовочная смесь полностью покрывает модель слоем толщиной 20...30 мм, а далее опока заполняется наполнительной смесью, которая выполняет функцию механического наполнителя опоки. Облицовочная же смесь используется для оформления рабочего слоя формы, который контактирует непосредственно с заливаемым расплавом. В связи с этим облицовочная смесь должна обладать низкой пригораемостью, высокой поверхностной прочностью как при комнатной температуре, так и в процессе заливки формы расплавом, низкой газотворной способностью. Исходя из этих требований, облицовочные смеси готовят из высококачественных формовочных материалов и содержат 20...60% свежих материалов (наполнитель, связующий материал) и 40...80% оборотной смеси и специальных добавок, регулирующих и стабилизирующих технологические свойства (табл. 9.6).

Если сравнивать составы ЕФС и ОФС (см. табл. 9.1, 9.4 и 9.6), то кроме различия в количестве свежих материалов (наполнитель и связующее) наблюдается повышенное содержание в облицовочных смесях специальных добавок, обеспечивающих изготовление отливок с поверхностью высокого качества. Следует отметить, что в массовом производстве отливок, особенно на автоматических формовочных линиях (АФЛ), облицовочные смеси, как правило, не применяются. Поэтому в табл. 9.6 приведены типовые составы ОФС только для машинной формовки встряхиванием с подпрессовкой, а не для обычно используемых в автоматических формовочных линиях прессовых машин.

Из класса сухих облицовочных смесей широкое применение нашли не только ПГС, но и ПСС на базе жидкостекольных связующих. Основой технологии изготовления литейных форм с использованием ПСС является двухстадийный процесс приготовления смеси. В центральном смесеприготовительном отделении изготавливается базовая смесь, включающая следующие компоненты: песок кварцевый — 95,5% (по массе); бентонит — 3,0...5,0; молотый уголь — 2,0...3,0, жидкое стекло — 5,0...5,5% (сверх 100%). Эта смесь подается на участок формовки (рис. 9.3) в бункер 6, откуда ленточным питателем дозируется в лопастный смеситель 5 периодического действия, где дополнительно вводится необходимое количество (3,4...4,0%) феррохромового шлака, и все компоненты перемешиваются в течение 60...80 с. После

Типовые составы и свойства

Но- мер смеси	Способ фор- мовки	Масса от- ливки, кг	Состав смеси, % (по массе)				
			Обо- ротная смесь	Кварце- вый пе- сок 1К ₁ , 1К ₂ , 2К ₁ , 2К ₂	Глиняный свя- зующий мате- риал (каолино- вая или бенто- нитовая глина)	Проти- вопри- гарный мате- риал	Специ- альные добавки
1	Встряхива- ние с под- прессовкой («по-сыро- му»)	Более 500 кг (сталь- ные и чу- гунные отливки)	40...50	50...60	4...7	1,5...2,5	1,0...1,5
2	Встряхива- ние с под- прессовкой («по-сухо- му»)	Более 1000 кг (сталь- ные и чу- гунные отливки)	40...50	50...60	6...10	—	3...10

этого готовая ПСС выпускается в ящик 7, находящийся на тележке 8, которая подходит под монорельс 9. Тельфером 4 ящик подается к одной из двух формовочных машин 3, изготавливающих верхнюю и нижнюю полуформы. После нанесения на предварительно смазанную разделительным покрытием модель об-

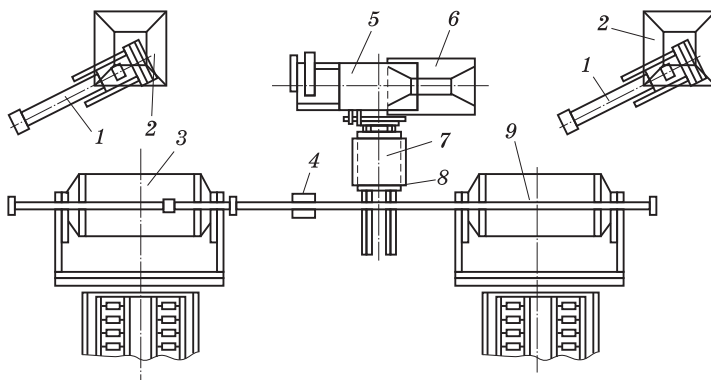


Рис. 9.3. Схема участка изготовления форм из ПСС

Таблица 9.6

облицовочных песчано-глинистых смесей

Физико-механические свойства смеси							
Прочность при сжатии, МПа	Влажность, %	Газопроницаемость, ед.	Общее содержание глинистой составляющей, %, не более	Содержание активной глины, %, не менее	Потери при прокаливании, %	Прочность при разрыве после сушки, МПа	
0,04...0,06	4,0...5,0	130...150	8...10	4...6	4,0...5,0	—	
0,04...0,06	4,0...5,0	100...120	8...12	5...7	—	0,3...0,4	

лицовочной ПСС из бункера 2 поворотным ленточным транспортером 1 в опку подается наполнительная смесь и производится встряхивание. Верхние слои формы доуплотняют пневмотрамбовкой.

Достаточная сырая прочность смеси (0,02...0,03 МПа) позволяет извлекать модель непосредственно после формовки. Готовые полуформы окрашиваются самовысыхающей или водной противопожарной краской. В случае использования водной краски осуществляется подсушка поверхностного слоя формы в проходных печах при температуре 180...220 °С в течение 15...20 мин, что приводит к упрочнению слоя ПСС (прочность на сжатие после сушки достигает 0,6...0,8 МПа).

В последние годы все большее распространение получают ПСС, в которых вместо феррохромового шлака применяют жидкие отвердители типа сложных эфиров. Отличительная особенность этих смесей — пониженный расход жидкого стекла (до 3%) и жидкого отвердителя (до 0,3%), что позволяет получать ПСС, имеющие улучшенную текучесть, высокую прочность и облегченную выбиваемость из отливок. Наиболее перспективными

эфирными отвердителями являются ацетаты этиленгликоля, применение которых в составах жидкостекольных смесей дает возможность использовать их для изготовления как форм, так и стержней и получать следующие прочностные свойства: прочность на сжатие через 30 мин твердения — до 0,5 МПа, через 1 ч — до 1,3, через 24 ч — до 8,5 МПа. Такие прочностные показатели обеспечивают возможность изготовления форм и стержней для производства отливок среднего и крупного развеса. Однако ПСС с ацетатами этиленгликоля имеют весьма низкую живучесть, в связи с чем для их приготовления необходимо применять лопастные быстроходные смесители непрерывного действия, имеющие скорость вращения рабочего вала более 500 об/мин.

Как уже отмечалось, совместно с облицовочными всегда применяются наполнительные формовочные смеси (НФС), которые не контактируют с расплавом, а служат лишь для заполнения опоки и должны обеспечивать манипуляторную прочность формы. Кроме того, НФС должны иметь газопроницаемость, достаточную для пропускания газов, образующихся в ОФС в процессе заливки формы расплавом. Учитывая столь невысокие требования, НФС обычно изготавливают на базе выбитой из опоки смеси с добавлением в ее состав 3...5% свежих компонентов (связующий материал, наполнитель, а если этого требует технология — вода). Обычно прочность на сжатие песчано-глинистой НФС находится на уровне 0,03 МПа, а газопроницаемость — не ниже 80 ед.

Самотвердеющие формовочные и стержневые смеси

9.4.

Самотвердеющие формовочные и стержневые смеси относятся к смесям для формовки «по-сухому» и предназначены для изготовления форм крупных (массой более 500 кг) чугунных и стальных отливок, а также отливок из цветных сплавов.

Наиболее широкое применение для этих целей нашли жидкие самотвердеющие смеси, которые в отличие от традиционных песчано-глинистых смесей заливают в опоки или стержневые ящики, а формирование прочности форм и стержней происходит не в результате уплотнения смеси, а вследствие ее отвержде-

ния непосредственно в оснастке. Основные преимущества этой технологии состоят в следующем: резко уменьшается трудоемкость изготовления форм и стержней; в 3–4 раза повышается производительность труда; отпадает необходимость в длительной сушке форм и стержней; появляется возможность комплексно механизировать и автоматизировать изготовление форм и стержней в условиях индивидуального и мелкосерийного производства; формирование прочности осуществляется по всему объему формы или стержня; повышается точность форм и стержней, что позволяет уменьшать припуски на механическую обработку отливок на 15...20% и снижать брак на 25...30%; в 2–3 раза увеличивается срок службы модельной оснастки; отпадает необходимость в применении громоздких формовочных и стержневых машин; улучшаются санитарно-гигиенические условия труда на участках изготовления форм и стержней.

В табл. 9.7 приведены составы ЖСС, а в табл. 9.8 — их свойства.

Таблица 9.7

Составы жидких самоотвердеющих смесей

Наименование компонента	Содержание компонентов, % (по массе), в смеси		
	облицовочной	наполнительной	стержневой
Песок кварцевый 1,2К _{1,2}	57,0...66,5	58,0...67,0	94,0...96,5
Регенерированный песок	30,0...37,0	30,0...37,0	—
Феррохромовый шлак	3,0...5,0	3,0...5,0	3,0...5,0
Добавка для улучшения выживаемости	0,5...1,0	—	0,5...1,0
Жидкая композиция — жидкое стекло (сверх 100%)	6,0...7,0	4,0...5,0	7,5...8,5
10% -й раствор NaOH	0,2...0,3	0,2...0,3	0,2...0,3
ПАВ (РАС и др.)	0,05...0,1	0,05...0,1	0,05...0,1

Примечание. В состав жидкой композиции вводится вода до плотности 1280...1320 кг/м³.

Таблица 9.8

Свойства жидких самотвердеющих смесей

Параметр смеси	Время отверждения, ч	Физико-механические свойства ЖСС		
		облицовочной	наполнительной	стержневой
Текучесть, мм	—	100...106	90...95	115...120
Устойчивость пены, с	—	360...420	300...360	420...600
Влажность, %	—	4,5...5,0	5,0...5,6	5,0...6,0
Прочность на сжатие, МПа	1	0,09...0,12	0,03...0,05	0,15...0,20
	3	0,25...0,30	0,13...0,15	0,35...0,45
	24	0,45...0,60	0,30...0,35	0,60...1,20
Газопроницаемость, ед.	1	150...200	100...120	200...250
	3	200...230	180...200	300...350
	24	300...340	300...340	400...500
Работа выбивки после прокатки при температуре 800°C, Дж	—	30...45	35...30	40...60

Текучесть смеси обеспечивается введением в состав ЖСС поверхностно-активных веществ, которые в процессе смесеприготовления образуют пузырьки пены, покрывающие зерна песка и снижающие трение между ними. В результате смесь приобретает такое свойство, как текучесть, и ее можно заливать в форму или стержневой ящик.

Как следует из данных, приведенных в табл. 9.8, вскоре после заливки ЖСС в форму или стержневой ящик происходит гашение пены и смесь твердеет на воздухе. При этом постоянно увеличивается прочность (равномерно по всему объему). Отверждение происходит вследствие взаимодействия жидкого стекла и ФХШ (2CaSiO_2), в результате чего образуется сложный гидросиликат $(\text{Na}_2\text{O})_m \cdot (\text{CaO})_n \cdot (\text{SiO}_2)_p \cdot (\text{H}_2\text{O})_q$, являющийся основной структурообразующей фазой. Отличительная особенность ЖСС — высокая газопроницаемость, особенно после отверждения в течение 24 ч, когда из смеси полностью исчезает пена, а образо-

ванные пеной поры являются причиной высокой газопроницаемости смеси.

Подвижность ЖСС характеризуется текучестью, которая зависит от эффективности процесса пенообразования при перемешивании смеси. Поэтому конструктивные особенности агрегатов для приготовления смеси должны обеспечивать не только хорошее перемешивание, но и достаточно интенсивное вовлечение в смесь воздуха. Этим условиям в наибольшей степени отвечают лопастные смесители периодического или непрерывного действия.

В установках периодического действия (рис. 9.4) сухие компоненты (песок и ФХШ) подаются в смежные бункера 1 и 2. Со-

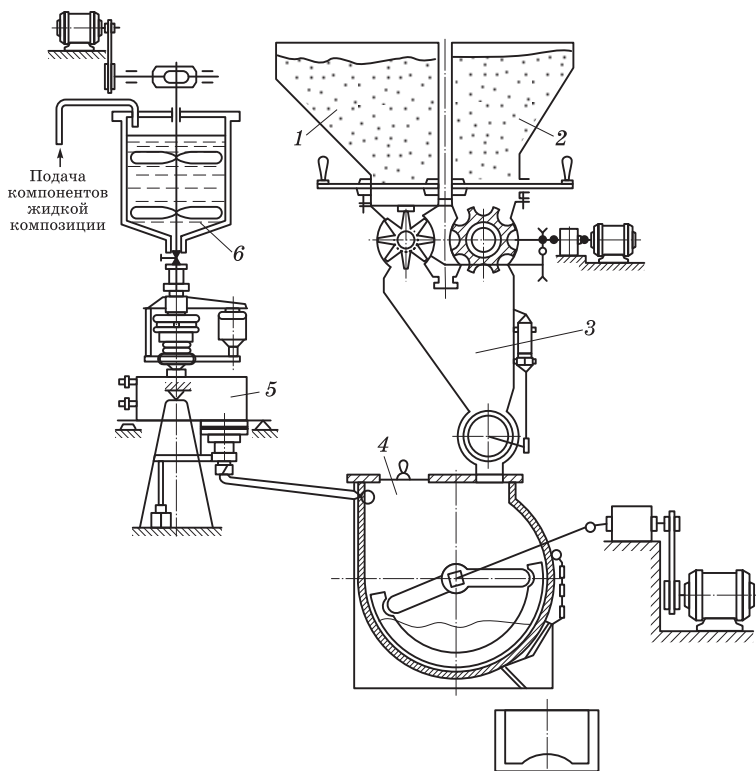


Рис. 9.4. Схема установки периодического действия для приготовления ЖСС

ставляющие жидкой композиции в определенных соотношениях загружаются в мешалку 6 и при работающей установке непрерывно перемешиваются во избежание возможного расслоения жидких компонентов. Из бункеров 1 и 2 песок и ФХШ поступают в приемный бункер автоматического весового дозатора 3, откуда отдозированное количество сухих компонентов выгружается в лопастный смеситель 4, где перемешивается в течение 60...90 с. Из мешалки жидкая композиция поступает в бак-дозатор 5, откуда ее отдозированное количество сливается в смеситель, где происходит окончательное перемешивание всех компонентов для приготовления ЖСС. После этого смесь заливается в стержневой ящик или опоку, которые подаются под смеситель по рольгангам либо приводному конвейеру.

Поскольку жидкая самотвердеющая смесь обладает повышенной прилипаемостью и хрупкостью, при изготовлении стержневой и модельной оснастки необходимо предусматривать повышенные формовочные уклоны, тщательно выполнять галтели и отъемные части, а также уделять особое внимание отделке рабочей поверхности стержневых ящиков и моделей. Для устранения прилипаемости ЖСС к поверхности модельной и стержневой оснастки ее перед соприкосновением со смесью следует покрывать как полупостоянными, так и разовыми разделительными составами. Из полупостоянных покрытий лучшими являются химически стойкий лак (ХСЛ) на основе перхлорвиниловой смолы и полиуретановый лак УР-24. Из разовых разделительных покрытий лучшие результаты дают водные растворы эмульсола в соотношении 1:1, мазута с керосином и серебристым графитом (1:1:0,5), жирового гудрона с керосином или соляной (0,3:1) и др.

Получение стержней и форм из ЖСС сводится к простой операции заливки смеси в стержневой ящик или на модель, находящуюся в опоке. Смесь наливают с избытком для компенсации небольшой усадки, происходящей при отверждении смеси вследствие гашения в ее объеме пены. После начала отверждения излишек смеси срезают и спустя 35...50 мин с момента заливки смеси производят раскрытие стержневых ящиков или из формы извлекают модели. Каркасы устанавливают в стержневые ящики до заливки смеси или погружают в смесь сразу после заполнения ею ящика.

В тех случаях, когда это возможно, стержни из ЖСС следует делать пустотелыми, а при изготовлении форм целесообразно пользоваться профильными опоками или *жакетами*. Средние и крупные формы рекомендуется изготавливать двухслойными, состоящими из облицовочной и наполнительной ЖСС, отличающейся пониженным расходом жидкого стекла.

Для более качественного заполнения жидкоподвижной смесью стержневых ящиков и опок средних размеров следует применять кратковременную (в течение 10...20 с) вибрацию при частоте 10...30 кГц и амплитуде колебаний 0,1...0,5 мм.

Стержни и формы из ЖСС имеют повышенную пористость поверхности, поэтому на них следует обязательно наносить противпригарные покрытия. Если используются водные краски, то необходимо осуществлять подсушку окрашенных форм и стержней при температуре 200...250°C в течение 30...120 мин (в зависимости от их размеров).

Жидкие самоотвердеющие смеси открывают большие возможности для механизации и автоматизации процессов изготовления форм и стержней в единичном и мелкосерийном производстве.

На рис. 9.5 показана схема типовой поточной механизированной линии для изготовления отливок в формах из ЖСС для чугунных станочных отливок массой 500...5000 кг при серийном и крупносерийном производстве. Изготовление форм осуществляется в жакетах размером в свету 600×500 мм, высотой 1300 мм. Линия состоит из участка подготовки модельно-опочной оснастки, устанавливаемой на тележку 1. Форма заполняется ЖСС, приготавливаемой на установке непрерывного действия 2 производительностью 20...30 т/ч.

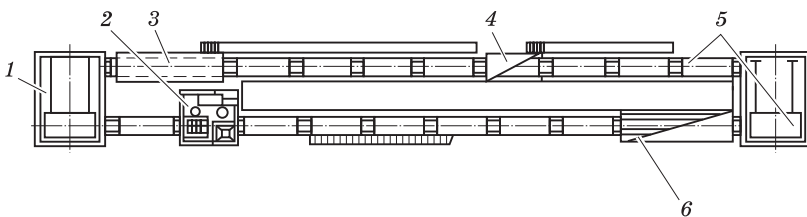


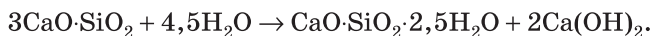
Рис. 9.5. Схема механизированной поточной линии для изготовления отливок в формах из ЖСС

После отверждения смеси и извлечения модели на поверхность формы наносится первый слой водной противопопригарной краски. Окрашенная форма подсушивается в проходном сушиле 6, после чего по конвейеру 5 передается на вторую ветвь, где повторно окрашивается и дополнительно просушивается в проходной сушильной печи 4, после чего собирается, заливается металлом и поступает в охлаждающую камеру 3. После охлаждения форма выбивается на инерционной решетке, а освобожденные опоки устанавливаются на тележку 1 и вновь поступают на формовку в зону работы смесителя непрерывного действия 2.

При изготовлении крупных (массой до 50...70 т) единичных отливок (шестерен, плит, гребных насосов) можно использовать *цементные ПСС*, основой которых является песок, а связующим — цемент.

К преимуществам песчано-цементных форм относятся: возможность получения отливок с повышенной точностью размера; устранение процесса сушки форм; отсутствие необходимости укрепления формы шпильками и гвоздями; уменьшение брака отливок по засорам, обвалам, газовым раковинам и др. Эти преимущества обуславливаются главным образом физико-механическими свойствами смесей: самоотверждением при выдержке на воздухе, высокими прочностью на сжатие, газопроницаемостью и текучестью и др. В составы песчано-цементных смесей входят свежий кварцевый песок (20...50%), оборотная цементная смесь (60...50%), портландцемент (7...10%) и вода (8%). Прочность смеси перед заливкой формы расплавом составляет обычно 0,8...1,5 МПа.

Самоотверждение песчано-цементных смесей обуславливается процессом образования гидрата извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в результате распада дисперсных клинкерных частиц цемента при его соприкосновении с водой. Этот процесс протекает по реакции



Трехкальциевый силикат	Вода	Гидрокальциевый силикат	Гидрат извести
---------------------------	------	----------------------------	-------------------

Основной недостаток цементных смесей — длительность процесса их отверждения (до 2...3 сут.), что не позволяет широко внедрять эти смеси в технологические процессы изготовления

форм и стержней. Для устранения этого недостатка можно вводить в состав цементных ПСС водорастворимые гидролизные сахара (ВГС), которые не только ускоряют процесс отверждения, но и обеспечивают повышение прочностных свойств смесей. Весьма важным положительным свойством цементных смесей в отличие от жидкостекольных является их облегченная выбиваемость из отливок.

Классификация стержней и стержневых смесей

10.1.

Стержни предназначены для формирования внутренней поверхности отливки, поэтому в процессе заполнения формы расплавом они полностью омываются им. Исходя из этого к стержневым смесям предъявляются повышенные требования по прочности, термостойкости, газотворности, податливости и выбиваемости из отливок. Эти требования в равной мере зависят как от технологии изготовления стержней, так и от их класса сложности, который определяется геометрическими размерами и конфигурацией, условиями работы в литейной форме и требованиями к качеству литой поверхности. В зависимости от этих параметров стержни делят на пять классов [21].

К л а с с I (рис. 10.1, *а*) — стержни сложной конфигурации и тонкого сечения, имеющие небольшие узкие элементы, образующие в отливках необрабатываемые внутренние полости, к чистоте поверхности которых предъявляются повышенные требования. Примером стержней этого класса могут служить ленточные стержни для изготовления системы охлаждения отливок корпусов двигателей внутреннего сгорания.

К л а с с II (рис. 10.1, *б*) — стержни, по сложности конфигурации близкие к стержням I класса, обладающие большим количеством узких сложных элементов по сравнению со стержнями I класса, имеющие наряду с массивными частями очень тонкие выступы, ребра и перемычки, образующие в отливках полностью или частично необрабатываемые полости, к чистоте поверхности которых предъявляются повышенные требования. Примером стержней II класса могут быть стержни головки блока автомобилей, авиационных поршневых двигателей, сложные стержни компрессоров и др.

К л а с с III (рис. 10.1, *в*) — центровые стержни средней сложности, не имеющие особо тонких частей, опирающиеся на мас-

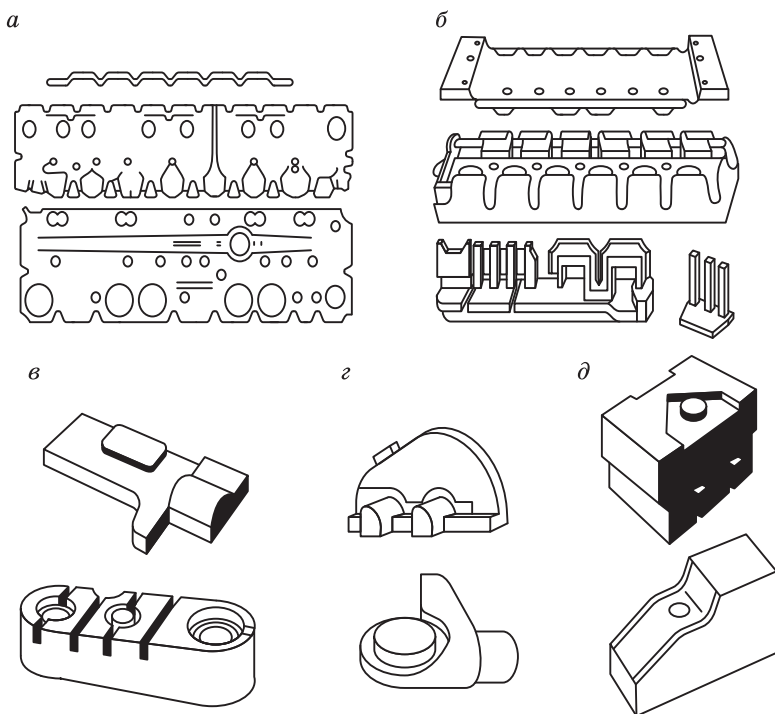


Рис. 10.1. Разновидности литейных стержней

сивные стержневые знаки и формирующие в отливках полости, к чистоте поверхности которых предъявляются достаточно высокие требования. К стержням III класса относятся стержни отливок картеров, рубашек, маслобаков и др.

К л а с с IV (рис. 10.1, з) — стержни простой конфигурации, образующие в отливках обрабатываемые и необрабатываемые поверхности, а также внешние стержни средней и низкой сложности. К чистоте поверхности отливок, образованной этими стержнями, особых требований не предъявляется. Примером стержней IV класса могут быть стержни отливок редукторов, коробок передач и др.

К л а с с V (рис. 10.1, д) — массивные стержни, образующие большие внутренние полости в крупных отливках, например в станинах различных станков.

При изготовлении стержней I класса сложности смесь должна обладать повышенными прочностью и поверхностной твердостью в сухом состоянии, низкой прочностью во влажном состоянии, высокой текучестью, минимальной газотворностью, хорошей податливостью и выбиваемостью из отливок.

Смесь для стержней II класса должна удовлетворять тем же требованиям, но иметь бóльшую прочность во влажном состоянии, чтобы массивные и высокие части стержней не разрушались под собственным весом.

От смеси для стержней III класса требуется повышенная прочность во влажном состоянии, средняя прочность в сухом состоянии, хорошая податливость и легкая выбиваемость.

Смесь для стержней IV и V классов должна иметь высокую прочность во влажном состоянии, относительно небольшую прочность в сухом состоянии и хорошую податливость. Рабочую поверхность крупных стержней для толстостенных стальных и чугунных отливок изготавливают из облицовочной смеси, от которой требуется термостойкость, высокая прочность в сухом и влажном состоянии.

Технологические свойства стержневых смесей определяются соответствующим выбором связующих материалов и технологией изготовления стержней.

В современных литейных цехах используются разнообразные технологии изготовления стержней различных групп сложности, имеющих серийность от единиц до десятков тысяч штук. Общим для большинства технологий изготовления стержней является процесс их отверждения. В табл. 10.1 дана классификация стержневых смесей в зависимости от технологии изготовления стержней, а также от химической природы связующего материала и реологических свойств смесей. Исходя из этой классификации все процессы изготовления стержней из химически твердеющих смесей можно разделить на три основных вида:

- 1) процессы горячего отверждения вне стержневой оснастки (табл. 10.1, смесь № 1);
- 2) процессы горячего отверждения в оснастке (№ 2, 3);
- 3) процессы холодного отверждения в оснастке (№ 4–6).

Таблица 10.1

Классификация химически твердеющих смесей

Номер смеси	Характер отверждения		Химическая природа связующих материалов и реология смесей			
			Органические связующие		Неорганические связующие	
			Пластичные смеси	Сыпучие и жидкоподвижные смеси	Пластичные смеси	Жидкоподвижные смеси
1	Отверждаемые конвективной сушкой вне оснастки		Песчано-масляные (на основе натуральных или искусственных масел)	—	Песчано-жидкостекольные, фосфатные	—
2	Отверждаемые в нагреваемой оснастке	В горячих ящиках	Hot-box-процесс	Оболочковые смеси (Croning-процесс)	—	—
3		В теплых ящиках	Warm-box-процесс	—	—	—
4	Отверждаемые продувкой	Газом	Триэтиламин, диэтиламин, метилформат, CO ₂ , SO ₂	—	CO ₂ -процесс	—
5		Воздухом	Холодный или нагретый воздух	—	Песчано-жидкостекольные	—
6	Самотвердеющие (холоднотвердеющие)		Маложивучие ХТС	ЖСС на синтетических смолах и СДБ	ПСС на жидком стекле, фосфатные смеси, цементные смеси	ЖСС на жидком стекле

Процессы изготовления стержней из ХТС можно разделить на процессы с использованием самотвердеющих смесей (маложивучие ХТС) и процессы холодного отверждения с продувкой

газообразными катализаторами (ХТСГ). Принимая во внимание природу используемого связующего, процессы изготовления стержней из ХТС можно разделить на процессы с использованием неорганических связующих (смеси на основе жидкого стекла, металлофосфатных связок с порошкообразными и (или) жидкими отвердителями) и процессы с использованием органических связующих (смеси на основе различных комбинаций фурановых, карбамидно-фурановых, фенольных, полиуретановых и других смол с жидкими и (или) порошкообразными катализаторами — кислотами, эфирами, аминами и др.).

Процессы изготовления стержней с использованием ХТСГ также можно разделить на процессы с использованием неорганических связующих (жидкостекольные смеси с продувкой CO_2) и процессы с использованием органических связующих (различные методы в зависимости от типа применяемых связующих и катализаторов: Cold-box-amin-процесс, варианты SO_2 - и CO_2 -процессов, β -set-процесс и др.).

Процессы изготовления стержней в горячей оснастке в зависимости от технологических особенностей подразделяются на процессы отверждения стержней в теплой оснастке, горячей оснастке (классическая технология Hot-box) и процесс изготовления оболочковых стержней на основе плакированной смеси (Crowning-процесс).

Процесс горячего отверждения стержней вне оснастки представлен в основном изготовлением стержней на основе масляных и некоторых других связующих с последующей тепловой сушкой.

При выборе способа изготовления стержней исходят из комплекса экологических, технологических и экономических характеристик процессов с учетом специфических особенностей конкретного производства. Как правило, областью применения процессов с использованием маложивучих ХТС является единичное, мелкосерийное, иногда серийное производство. Это объясняется сравнительно невысокой производительностью, присущей данным процессам. В свою очередь, повышению производительности данных процессов препятствует зависимость скорости отверждения от живучести таких смесей. Подобная зависимость, требующая чрезвычайно быстрого использования свежеприготовленной смеси, в значительной мере препятствует организации высокопроизводительных машинных способов изготовления стержней.

Методы изготовления стержней с отверждением их вне оснастки, несмотря на удовлетворительные рабочие характеристики стержней, изготовленных по данным процессам, в последнее время в массовом и крупносерийном производстве используются все реже. Серьезным недостатком, препятствующим развитию этого направления производства стержней, является невозможность точного (гарантированного) получения требуемых геометрических размеров стержней, отверждаемых вне оснастки.

10.2. Стержневые смеси, отверждаемые конвективной сушкой

Основной целью сушки является удаление влаги из стержней для придания им повышенной прочности и газопроницаемости, а также уменьшения газотворной способности. Сушка зачастую удлиняет производственный цикл изготовления стержней, повышает его энергоемкость. В связи с этим сушку следует применять только в тех случаях, когда без нее не обеспечивается высокое качество отливок. Для осуществления сушки стержень извлекается из стержневого ящика и укладывается на металлическую сушильную плиту (драйер), на которой он подается в сушильную печь.

В литейном производстве под *сушкой* понимают тепловую обработку стержней, при которой наряду с удалением влаги происходят и физико-химические процессы, которые условно можно разделить на два этапа. На первом этапе преобладают процессы испарения влаги с поверхности высушиваемого материала. Диффузия влаги к поверхности материала в этот период незначительна. На втором этапе скорость удаления влаги из материала определяется в основном скоростью диффузии влаги из глубоких слоев высушиваемого материала к поверхности. Относительная продолжительность каждого периода зависит от начальной влажности материала. Для материалов влажностью 4...8% продолжительность первого периода практически равна нулю.

Испарение влаги с поверхности стержней зависит от следующих факторов: влажности газовой среды, окружающей стержень; температуры этой среды; скорости движения газов над поверх-

ностью стержня; барометрического давления. Чем ниже влажность, выше температура, больше скорость движения газов и меньше давление, тем интенсивнее идет процесс испарения.

Диффузия влаги из глубинных слоев стержня зависит от зернового состава смеси и содержания влаги в исходном материале. Процесс сушки нельзя ускорить только улучшением условий для испарения влаги с поверхности материала, так как влага из глубинных слоев из-за незначительной скорости диффузии не успевает поступать к поверхности испарения. На поверхности стержня может образоваться корка сухого материала, в которой под действием усадки возникают трещины.

Стержни в сушилах нагревают передачей теплоты от теплоносителей — газов или излучающих элементов-нагревателей путем конвекции либо радиации. Чаще всего применяют сушила, в которых теплота передается конвекцией. Процесс сушки стержней делится на три периода:

1) период прогрева; стержни прогреваются до заданной температуры по всему объему; скорость прогрева зависит от теплофизических свойств высушиваемого материала, а также интенсивности передачи теплоты теплоносителем;

2) период постоянной скорости сушки; протекает при некоторой оптимальной температуре; влага из материала удаляется преимущественно за счет образования паров воды в глубине тела и диффузии к поверхности высушиваемого материала;

3) период охлаждения стержней после сушки; протекает при низкой скорости охлаждения для устранения образования поверхностных трещин; чтобы влага из атмосферы не поглощалась стержнями, их необходимо извлекать при низкой температуре.

Удаление влаги, содержащейся в стержневой смеси, происходит за счет нагрева смеси получаемыми при сгорании топлива газами до температуры парообразования. Пар проходит сквозь поры стержней и удаляется вместе с топочными газами и воздухом. В начале процесса сушки влажность в наружных и внутренних слоях смеси практически одинакова и испарение влаги происходит из поверхностных слоев. Затем влага из внутренних слоев стержней перемещается к наружным слоям и вновь испаряется с их поверхности. Так протекает процесс испарения влаги до окончания сушки стержней.

Процесс удаления влаги ускоряется с повышением температуры сушки. Однако слишком большое и быстрое увеличение температуры сушки, особенно в ее начальный период, приводит к образованию на поверхности стержней плотной сухой корки, препятствующей испарению влаги. Кроме того, под действием давления пара, образующегося внутри стержня, корка растрескивается, что ухудшает качество высушиваемой поверхности. Появление трещин может быть вызвано также неравномерным прогревом тонких и массивных частей стержня. В связи с этим тепловые потоки в печах необходимо организовывать таким образом, чтобы обеспечить достаточно равномерную скорость нагрева всего объема стержня.

В зависимости от способа нагрева и передачи теплоты стержням различают контактный, радиационный и конвекционный способы сушки.

При *контактной сушке* нагретая поверхность соприкасается непосредственно с высушиваемой поверхностью и теплота передается за счет теплопроводности. При сушке таким способом теплота стержням передается от нагретой металлической плиты через сушильную плиту, что обуславливает неравномерность прогрева стержней и ухудшение качества сушки. Этот способ применяют очень редко.

При *радиационной сушке* теплота стержням, находящимся на некотором расстоянии от источника, передается теплоизлучением. В качестве источников теплоты используют электроспираль, электролампы, газовые горелки, керамические панели и т.п. При этом способе сушки хорошо прогреваются лишь открытые поверхности стержней. Радиационную сушку применяют в основном для поверхностной подсушки стержней после их отделки и окраски.

Конвекционная сушка является наиболее предпочтительной. Топочный газ или горячий воздух, обтекая поверхность стержней, быстро нагревает их, в результате чего происходит интенсивное испарение влаги и равномерное высушивание. При этом способе допускается достаточно высокая температура топочных газов. Для улучшения теплопередачи в сушиле повышают скорость движения газов.

Для каждого связующего в зависимости от его природы характерна определенная температура нагрева, при которой дос-

тигаются наилучшие физико-механические свойства стержней. В связи с этим для каждого типа стержневой смеси, а также в зависимости от габаритов, массы и сложности стержней устанавливают вполне определенный режим сушки, который зависит от способа сушки и характеристики сушильного агрегата.

Стержни, содержащие каолиновую глину, сушат при температуре 300...400 °С, а при использовании бентонитовых глин — при температуре 200...250 °С. Смеси на сульфитной бражке (СБ), КО, СДБ сушат при температуре 250...300 °С, а с различными маслами — при 180...230 °С (табл. 10.2). Такая дифференциация температур сушки связана с тем, что для каждого типа связующего характерны только ему присущие процессы, происходящие при повышении температур.

Таблица 10.2

Режим сушки стержней

Связывающие материалы	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч, при массе стержня, кг					
		До 1,5	1,5...20	20...35	35...75	75...150	Более 150
Органические	160...240	0,4...0,8	1,0...2,0	2,0...3,0	3,5...5,0	5,0...6,0	6,0...7,0
Глиняные	300...350	2,0...3,0	4,0...5,0	6,0...7,0	8,0...9,0	10,0...11,0	12,0...24,0
Жидкое стекло	200...250	0,3...0,5	0,75...1,0	0,75...1,0	1,0...2,0	2,0...3,0	2,0...5,0
Термоактивные смолы	250...300	0,3...0,5	0,6...1,0	0,75...1,3	0,7...1,5	0,9...1,8	—

Как следует из таблицы, общим недостатком смесей на основе различных связующих является высокая длительность процесса сушки стержней в сушилах (до 24 ч), что увеличивает производственный цикл, зачастую вызывает коробление стержней и снижает геометрическую точность отливок. Кроме того, сушильные печи занимают большие производственные площади и являются очень энергоемкими. Поэтому данный способ изготовления стержней с каждым годом все меньше используется в литейных цехах. Несмотря на указанные недостатки, все же

около 5...8% стержней в отечественных литейных цехах, особенно в индивидуальном и мелкосерийном производстве, изготавливается с использованием этой технологии. При этом смеси на основе растительных масел (табл. 10.3) применяют для изготовления достаточно ответственных стержней I и II класса сложности, а смеси, содержащие в качестве связующего материала ГТФ, 4ГУ, СДБ, жидкое стекло, — для изготовления стержней III–V классов сложности. Помимо указанных связующих материалов, придающих стержням сухую прочность, в составах песчано-масляных и песчано-жидкостекольных смесей применяют формовочную глину с целью повышения прочности стержней во влажном состоянии и предупреждения их деформации и разрушения после изготовления, извлечения из стержневого ящика и транспортировки в сушильную печь (смеси № 4–7). В тех случаях, когда смесь предназначена для пескодувного или пескострельного процесса изготовления стержней (смеси № 1–3) и к ней предъявляются повышенные требования по текучести, а сырая прочность при этом должна быть минимальной, в ее состав не следует вводить глиняный связующий материал или СДБ. Как правило, в состав смеси № 7 кроме указанных компонентов вводятся специальные добавки, улучшающие податливость и выбиваемость стержней из отливок. Использование в составах смесей фосфатного связующего (смесь № 8) позволяет получать стержни, успешно применяемые для изготовления чугуновых и стальных отливок. При этом наряду с повышенной газопроницаемостью эти стержни имеют достаточно низкую газотворность (менее $8 \text{ см}^3/\text{г}$) и удовлетворительную выбиваемость из отливок. Однако как жидкостекольные, так и фосфатные смеси, а также смеси, содержащие СДБ, имеют существенно более низкую прочность после отверждения, чем песчано-масляные стержни, что не позволяет применять их для изготовления сложных стержней I и II группы.

Таблица 10.3

Типовые составы стержневых смесей для тепловой сушки

Номер смеси	Класс стержней	Составляющие смеси	Содержание, % (по массе)	Свойства смеси				Температура сушки стержней, °С
				Газопроницаемость, ед.	Влажность, %	Прочность, МПа при сжатии $\sigma_{сж}$	Прочность, МПа при растяжении $\sigma_{р}$	
1	I	Кварцевый песок 1К ₁ О ₂ 016, 2К ₂ О ₂ 02 Растительное масло	100 1,0...1,5	2,0...3,0	0,003...0,006	0,6...0,9	200...220	
2	I	Кварцевый песок 1К ₁ О ₂ 02, 2К ₂ О ₂ 016 Олифа	100 2...3	2,0...3,0	0,005...0,007	1,2...2,4	200...220	
3	I, II	Песок 1К ₁ О ₂ 02 УСК1 ГТФ	100 3 3	1,2...1,5	0,005...0,0055	1,0...1,2	200...220	
4	I, II	Песок 1К ₂ О ₂ 02 Глина П2 4ГУ или ГТФ СДБ	97 3 2...4 2...4	3,0...4,0	0,006...0,01	0,5...0,7	(4ГУ)200...220, (ГТФ)180...200	
5	III	Песок 1К ₂ О ₃ 02 Глина П2 СДБ	96...97 4...3 2,5...3,5	3,0...4,5	0,01...0,16	0,30...0,35	220...240	

6	IV, V	Оборотная смесь Песок $2K_2O_3O_2$ Глина П1, П2 СДБ	0...40 56...95 4...5 2...3	70	4,0...5,5	0,015...0,025	0,2...0,3	160...180
7	III-V	Песок $2K_2O_3O_2$ ЖС Глина П1, П2	90...92 5...6 3...4	120	4,5...5,5	0,01...0,02	0,30...0,35	220...260
8	III-V	Песок $1K_1O_2O_2$ Алюмохромфосфатная связ- ка (АХФС) Глина П1, П2	93...95 4...5 1...2	150	1,5...2,0	0,01...0,015	0,02...0,03	150...170

Стержневые смеси, отверждаемые в нагреваемой оснастке

Как указано в табл. 10.1, стержневые смеси, отверждаемые в нагреваемой оснастке, подразделяются на два основных вида:

1) смеси, отверждаемые в горячих ящиках (пластичные — Hot-box-процесс; сыпучие — Croning-процесс);

2) смеси, отверждаемые в теплых ящиках (Warm-box-процесс).

В массовом и крупносерийном производстве стержней I–III групп сложности для отливок из различных сплавов используется Hot-box-процесс. В настоящее время имеется многообразие смесей для изготовления стержней в нагреваемой оснастке, основу которых составляет сухой среднезернистый кварцевый песок, на 100 % (по массе) которого в типовом составе смеси используются: смоляной связующий материал — 1,5...3,0% (по массе); катализатор — 0,2...0,5; специальные добавки — 0,4...2,0%. Выбор типа и количества связующего зависит от многих факторов, основные из которых — вид сплава отливки, геометрические размеры стержня, технологически необходимая скорость отверждения, прочностные показатели стержня и др. Для реализации этой технологии могут быть использованы любые смоляные связующие материалы, описанные в § 4.5. Однако применение каждого из них имеет как положительные, так и отрицательные стороны. Так, смеси, содержащие карбидоформальдегидные связующие, обладают достаточно высокой реакционной способностью, но из-за низкой термостойкости в отвержденном состоянии могут быть рекомендованы для изготовления преимущественно алюминиевых отливок. Вместе с тем использование в качестве исходного мономера меламина ($t_{пл} = 351\text{ }^{\circ}\text{C}$) взамен карбамида ($t_{пл} = 133\text{ }^{\circ}\text{C}$) позволяет значительно повышать термостойкость карбидоформальдегидных связующих и использовать их для изготовления стержней чугунных отливок. Однако наличие в составе смолы большого количества азота не позволяет применять эти смолы для производства стальных отливок.

Фенолоформальдегидные смолы обладают рядом достоинств, главные из которых — высокая термостойкость, отсутствие азота, невысокая стоимость, поэтому они нашли применение для про-

изводства как чугунных, так и стальных отливок. Вместе с тем реакционная способность их по сравнению с карбаминоформальдегидными смолами ниже и, следовательно, время отверждения больше. Из этого класса связующих наиболее часто применяют фенолоспирт, СФ-480, СФ-3042 и др.

Карбаминоформальдегиднофурановые связующие (Фуритол-80, КФ-40, КФ-90, БС-40), как показала практика, являются наиболее реакционноспособными. Стержни, изготовленные на этих связующих, обладают высокой прочностью и достаточно большой гидро- и термостойкостью. Однако из-за наличия азота они применяются в основном для изготовления стержней чугуных отливок.

Фенолкарбаминоформальдегидные смолы являются промежуточными между феноло- и карбаминоформальдегидными, имеют улучшенную термо- и гидростойкость по сравнению с карбамидными и более высокую реакционную способность по сравнению с фенольными. Применяются они для изготовления стержней крупных отливок.

Для придания смесям требуемых физико-механических и теплофизических свойств в их составах используют специальные добавки (табл. 10.4).

Таблица 10.4

Специальные добавки для смесей Hot-box-процесса

Наименование добавки	Назначение
Серебристый графит	Для увеличения теплопроводности
Стеарат цинка или кальция	Для уменьшения прилипаемости стержней к горячей оснастке, увеличения текучести смеси
Этиловый спирт	Для увеличения живучести
Керосин	Для уменьшения прилипаемости смеси к оснастке
Оксиды железа	Для предотвращения образования просечек

Основные виды катализаторов, способствующих ускорению процесса отверждения стержней, приведены в табл. 4.25. Они представляют собой водные растворы солей кислот, устойчивых при нормальных температурах. При повышении температуры эти соли в водном растворе (вода содержится в смоле, песке, ка-

тализаторе) диссоциируют с образованием сильных кислот. Так как все используемые в этой технологии смолы являются поликонденсационными, то процесс поликонденсации олигомеров (отверждения смолы) при повышенной температуре и в присутствии сильной кислоты или смеси кислот ускоряется.

При использовании кислотных катализаторов для отверждения и песчано-смоляных смесей предъявляются особые требования к пескам. Наличие в песке основных оксидов и карбонатов приводит к расходу диссоциированной кислоты, образующейся в результате разложения латентных катализаторов, на нейтрализацию оснований. Использование основных песков ($\text{pH} \geq 7,5$) может привести к неотверждению стержней либо к значительному падению прочности. Требования к химическому составу песка для изготовления песчано-смоляных смесей ограничивают суммарное содержание щелочных примесей значением 0,4%, а показатель pH должен быть равен 6,5...7,5. Кроме того, к пескам предъявляется требование по содержанию глинистой составляющей, которое не должно превышать 0,5% при влажности песка не более 0,1%. Использование песка с указанными параметрами обеспечивает хорошие технологические свойства смеси. В противном случае происходит перерасход связующих и катализаторов, что удорожает технологический процесс, увеличивает время отверждения и приводит к ухудшению санитарно-гигиенических условий труда. Зернистость песков оказывает большое влияние на качество поверхности отливок, а также на расход связующего и катализатора. Практика показывает, что наиболее эффективным является применение песков с зернистостью 016 и 02.

Приготовление смеси осуществляется путем перемешивания компонентов, как правило, в лопастном смесителе. Из-за довольно высокой вязкости связующих предпочтительно производить перемешивание смеси в оборудовании, имеющем скорость вращения вала не более 30 об/мин. Перемешивание в быстроходных смесителях приводит к разогреву смеси, падению прочности, осыпаемости отвержденных стержней. Готовая смесь надувается либо настреливается в нагретую до температуры 200...250 °C стержневую оснастку и отверждается в ней. При этом нагрев стержневых ящиков может быть газовым или электрическим, а в случае применения в оснастке больших съемных частей в виде болванов используют комбинированный (газоэлектрический) нагрев.

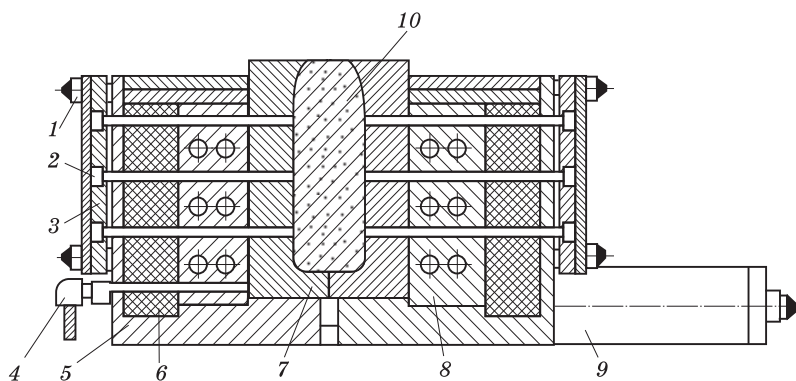


Рис. 10.2. Схема стержневого ящика со встроенными нагревателями

На рис. 10.2 представлена схема стержневого ящика со встроенными нагревателями, состоящего из двух половин 7, закрепленных в корпусах 5, нагревательных элементов 8, плит 3 с толкателями 2 и контртолкателями, изоляционных прокладок 6. Корпуса 5 соединены колоннами 9. Плиты толкателей смонтированы на направляющих 1, обеспечивающих их перемещение без смещения. Температуру ящика регулируют по показаниям термодары 4, вмонтированной в нагревательную плиту. Смесь 10 в таком ящике выдерживается до тех пор, пока не образуется поверхностная корочка, прочность которой достаточна для того, чтобы, не нарушив конфигурацию, извлечь с помощью толкателей 2 стержень из открывшегося ящика. После этого неотвержденная внутренняя часть стержня продолжает отверждаться вне стержневого ящика за счет теплоты, аккумулированной стержнем.

Встроенный электрон нагрев требует значительного усложнения конструкции стержневых ящиков, но он обеспечивает стабильность температурного режима, возможность прямого регулирования рабочей температуры, меньшие затраты энергии вследствие резкого уменьшения тепловых потерь. Для встроенного электроннагрева используют в основном термоэлектронагреватели — ТЭНы, представляющие собой стальные трубки диаметром 8...16 мм, внутри которых находится спираль с высоким электрическим сопротивлением. Пространство между стержнями трубки и спиралью заполнено огнеупорным диэлектрическим

наполнителем, концы спиралей присоединены изолированным контактом. Встраивают ТЭНы непосредственно в стенки стержневого ящика, если он практически постоянно закреплен на машине, или в стенки специальной нагревательной плиты, предназначенной для установки ящика.

Встроенный газовый нагрев обеспечивает наибольшую скорость и равномерность нагрева стержневого ящика, особенно его отъемных частей. Применяют газовые горелки с трубчатými коробчатыми стационарными коллекторами и газовые горелки, встроенные в плиту под толкателем.

В процессе работы на стержневых машинах осуществляют постоянный или периодический контроль и регулирование рабочей температуры стержневых ящиков. Контроль температуры выполняют термopарами, которые передают сигнал на соответствующий регистрирующий пирометрический прибор.

При изготовлении стержней, отверждаемых в нагреваемых ящиках, выполняют указанные ниже операции.

К машине подают электроэнергию, сжатый воздух, воду и включают систему нагрева ящиков. По достижении необходимой температуры производят подготовку ящиков к работе, заключающуюся в очистке и нанесении на рабочую поверхность ящика разделительного покрытия для уменьшения прилипаемости стержней и облегчения их извлечения из ящика. От правильности выполнения этой операции во многом зависит качество стержней, их размерная точность и производительность труда.

Разделительные покрытия должны иметь термостойкость не менее 300 °С, обеспечивать многократность с минимальным усилием съема стержней с оснастки после разового нанесения покрытия, а также незначительное газовыделение, образование минимального нагара, быть недефицитными.

Разделительные покрытия готовят из нефтепродуктов и на основе кремнийорганических полимеров. К первым относят растворы мазута и нефтебитума в керосине, а также озокерит, церезин, минеральные масла и другие материалы. Такие покрытия дают значительный нагар на оснастке, не обеспечивают минимальных усилий съема стержней, требуют смазки ящиков после каждого съема, обладают значительной газотворной способностью. В связи с этим данные разделительные покрытия не на-

шли широкого распространения. Более эффективны разделительные покрытия второго типа на основе кремнийорганических полимеров, к которым относят кремнийорганическую жидкость № 5, жидкости СКТ-2, СКТ-3, СКТ-4 и каучук СКТ (синтетический каучук термостойкий). Наибольшее распространение получило разделительное покрытие СКТ-Р, представляющее собой 3...4% -й раствор каучука СКТ в уайт-спирите.

Расход разделительного покрытия и кратность его нанесения устанавливаются в конкретных условиях в зависимости от качества поверхности и габаритных размеров стержневого ящика. При повторном нанесении расход разделительного покрытия уменьшают в 2 раза (при однократном нанесении он составляет 10...20 см³). После нескольких съёмов стержней ящик необходимо обдуть сжатым воздухом. В случае прилипания частиц смеси к рабочей поверхности их следует удалить, а это место дополнительно смазать разделительным покрытием. Очистку наружных поверхностей оснастки необходимо производить мягкой стальной щёткой.

Заполнение стержневых ящиков и уплотнение смеси осуществляют в основном пескострельным методом. При этом могут использоваться стержневые ящики как с вертикальным разъемом, так и с горизонтальным. Приготовление смесей может осуществляться и в лопастных, и в катковых смесителях.

На рис. 10.3 дана последовательность операций изготовления стержня в нагреваемой оснастке с горизонтальным разъемом. Цикл начинается со сборки нагретого до требуемой температуры ящика 1 (рис. 10.3, а). Распаривающее устройство 3 ящика и устройство нагрева 2 верхней его части передвигаются вперед. При этом пескострельная головка 4 с позиции загрузки смесью переходит на рабочую позицию. Затем осуществляются следующие операции: подъем ящика, поджим пескострельной головки к нему и надув смеси (рис. 10.3, б); подъем головки и опускание ящика (рис. 10.3, в); перемещение верхнего нагревательного и распаривающего устройств на рабочую позицию (рис. 10.3, г); перемещение головки на позицию загрузки смеси, отверждение стержня, раскрытие ящика и выталкивание стержня из верхней половины ящика (рис. 10.3, д); выталкивание стержня из нижней половины (рис. 10.3, е) и удаление готового стержня съёмником с последующей транспортировкой его на покраску, подсушку, склейку, отделку и т.д.

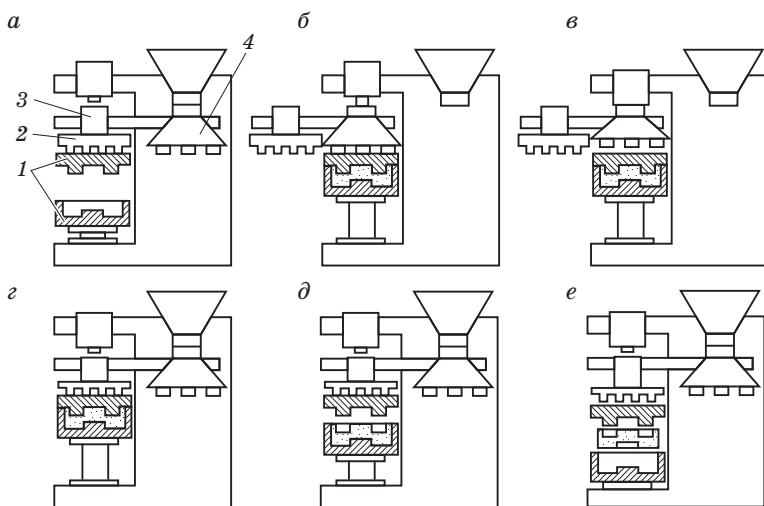


Рис. 10.3. Последовательность операций изготовления стержня в нагреваемой оснастке

Следует отметить, что стержень отверждается в ящике не по всему объему, а лишь до момента образования поверхностной корки, имеющей прочность, достаточную для осуществления манипуляторных операций со стержнем. После извлечения стержня из ящика происходит его объемное отверждение за счет аккумулялированной теплоты. Чтобы сократить расход смеси и ускорить процесс отверждения, стержни часто изготавливают пустотелыми, для чего в ящиках имеются специальные нагреваемые вставки.

Для изготовления стержней в нагреваемой оснастке в настоящее время выпускаются как одно-, так и многопозиционные автоматические и полуавтоматические машины. В СНГ основным производителем такого оборудования является РУП «Институт БелНИИлит».

На *однопозиционных машинах* все операции изготовления стержней (надув, отверждение, разъем ящиков, извлечение стержней) выполняются последовательно на одной позиции. Поэтому время, необходимое для изготовления одного стержня, складывается из продолжительностей выполнения каждой операции. В связи с этим для повышения производительности машин их изготавливают *многопозиционными*. На рис. 10.4 представлена схема

восьмипозиционной автоматической карусельной машины для изготовления стержней в ящиках, нагреваемых в проходной печи 6. На позиции I осуществляется прижим с помощью цилиндра 3 горячего стержневого ящика 2 к пескострельной головке и заполнение его стержневой смесью. Свободная позиция II предусмотрена для переналадок и смены стержневых ящиков. Нагревательная печь располагается на позициях III–VII. На позиции VIII осуществляется раскрытие стержневого ящика, извлечение стержня и выдача его на транспортер или в тару с помощью устройства 1. Стержневые ящики устанавливаются на кронштейны поворотного стола 5, в нижней части которого находится поворотный привод 4, осуществляющий циклический поворот стола.

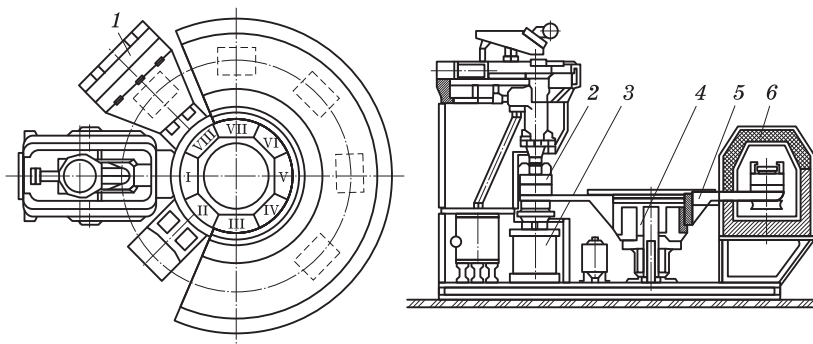


Рис. 10.4. Схема автоматической карусельной пескострельной машины для изготовления стержней в нагреваемой оснастке

Поскольку технологический процесс изготовления стержней по нагреваемой оснастке наиболее эффективен в условиях массового и крупносерийного производства отливок, в стержневых отделениях современных литейных цехов используются не отдельные машины, а комплексно-механизированные линии. Пример организации такого стержневого отделения приведен на рис. 10.5.

Используемые, как уже указывалось, в пескодувном и пескострельном процессах изготовления стержневой смеси для нагреваемой оснастки должны иметь следующие свойства: текучесть — не

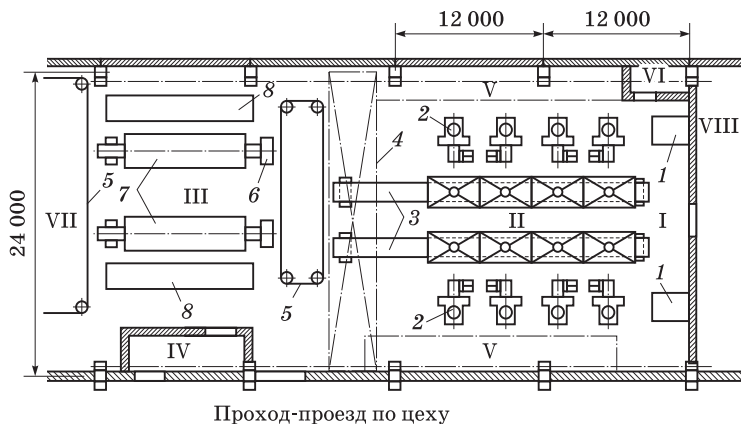


Рис. 10.5. Схема стержневого отделения с комплексно-механизированными линиями для изготовления мелких и средних стержней в нагреваемой оснастке:

I — участок приготовления смеси; II — участок изготовления стержней; III — участок комплектовки стержней; IV — рабочее место мастера; V — склады стержневых ящиков; VI — кладовая вспомогательных материалов; VII — формовочное отделение литейного цеха; VIII — склад формовочных материалов; 1 — смесители; 2 — пескострельные машины; 3 — ленточные конвейеры, оснащенные вытяжными зонтами; 4 — мостовой кран; 5 — подвесные цепные конвейеры; 6 — стеллажи обработки и покраски стержней; 7 — проходные печи для подсушки окрашенных стержней; 8 — склады готовых стержней

менее 65%; прочность на сжатие во влажном состоянии — 0,005... 0,007 МПа; прочность при растяжении после отверждения в горячем состоянии — 0,30...0,50 МПа, в холодном — 1,4...2,6 МПа; газотворная способность — 15...20 см³/г; газопроницаемость — 120...170 ед; осыпаемость — 0,05...0,1%.

Технология изготовления стержней в нагреваемой оснастке имеет следующие основные преимущества:

- высокая производительность оборудования, основанная на высокой скорости отверждения смесей;
- высокие прочность и размерная точность стержней;
- низкая гигроскопичность, позволяющая хранить стержни в течение нескольких суток после их изготовления без потери геометрической точности и прочности;

□ возможность изготовления отливок с высокой геометрической точностью и минимальными припусками на механическую обработку и трудозатратами на процессы очистки отливок.

Наряду с отмеченными преимуществами указанная технология (Hot-box-процесс) имеет и ряд существенных недостатков:

- высокая энергоемкость процесса;
- возможность использования только металлической оснастки, которая вследствие температурных нагрузок зачастую подвергается короблению;
- достаточно высокая газотворность, способная вызывать появление в отливках газовых дефектов, а также загрязнять окружающую среду и ухудшать экологическую ситуацию как в литейном цехе, так и за его пределами.

Процесс изготовления стержней в «теплых» ящиках (Warm-box-процесс) является разновидностью Hot-box-процесса. Его особенности — более низкий уровень температур отверждения (150...170 °С) и, как следствие, снижение энергозатрат и общего количества токсичных выделений. Связующая система Warm-box-процесса основана на применении фенолофурановых или карбамидофурановых смол с высоким содержанием фурилового спирта (более 60%), т.е. смол, применяемых для изготовления стержней из маложивучих кислотоотверждаемых ХТС. Катализаторами могут служить соли сульфоновых кислот. На практике же наибольшее распространение получили тозилаты меди — медные соли паратолуолсульфокислоты. Для этого процесса характерно наличие в связующей системе малого общего количества воды, снижающей активность катализатора и замедляющей отверждение. Требования к пескам и составам смесей в этом процессе такие же, как при Hot-box-технологии. Целесообразность использования Warm-box-процесса связана в первую очередь со снижением расходов на ремонт оснастки, уменьшением затрат на энергию в связи с тем, что температура стержневого ящика существенно ниже, чем в Hot-box-процессе. Это же является причиной снижения при отверждении стержня газовых выделений, что благоприятно сказывается на состоянии экологической ситуации в литейном цехе.

Несмотря на указанные достоинства, Warm-box-процесс не нашел широкого применения в литейных цехах. Это связано

с использованием дорогостоящих связующих материалов и катализаторов отверждения, что делает данный процесс экономически малопривлекательным.

Другой разновидностью процесса изготовления стержней в нагреваемой оснастке является изготовление оболочковых стержней (Croning-процесс) из сухих смесей на основе термореактивных фенолоформальдегидных порошкообразных связующих типа СФ-010, СФ-011, СФ-015, СФП-011Л, содержащих 7...15% уротропина. Типовые составы таких смесей для изготовления отливок из различных сплавов приведены в табл. 10.5.

Таблица 10.5

Составы сыпучих песчано-смоляных смесей для изготовления стержней в нагретой оснастке

Составляющие смесей	Содержание компонентов, % (по массе), для отливок					
	из углеродистой стали		из легированной стали		из серого чугуна	
	1	2	3	4	5	6
Песок:						
1К ₁ О ₁ 02	100	80	70	80	—	—
1К ₁ О ₁ 01	—	—	30	20	—	—
2К ₁ О ₂ 02	—	—	—	—	70	70
2К ₁ О ₂ 01	—	—	—	—	30	30
Смола СФП-011Л	4	5	6	5,5	4,5	5
Карбонат кальция	—	20	—	—	—	—
Оксид марганца	—	—	—	0,75	—	—
Оксид железа	0,75	—	1,5	—	—	0,75
Уротропия	—	—	—	—	0,6	—
Борная кислота	—	—	—	—	0,15	—
Фторборат аммония	—	—	—	—	0,15	—
Стеарат кальция	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Примечание. 1–6 — номер смеси.

Для уменьшения прилипаемости, улучшения текучести и живучести смесей в них вводят стеарат кальция или цинка (0,05...0,2%). Для увеличения теплопроводности и ускорения процесса отверждения смесей в них добавляют до 1,5% оксидов железа и до 0,1...0,2% кристаллического графита. Для уменьшения взаимодействия легированных сталей и смеси с целью предотвращения пригара на поверхности отливки используют добавки в смесь оксидов марганца (до 0,75%).

Для приготовления смесей применяют песок и порошкообразную смолу либо песок, предварительно *плакированный* смолой. Плакированная смесь обеспечивает бóльшую прочность, чем неплакированная. Прочность смеси после отверждения составляет не менее 2,5 МПа на разрыв и не менее 4,0 МПа на изгиб. В первом случае для улучшения перемешивания песка с порошкообразной смолой сначала перемешивают песок, увлажненный керосином или машинным маслом, а затем вводят порошок смолы. При плакировании песка происходит обволакивание его зерен тонкой пленкой смолы.

Наиболее часто используют холодное и горячее плакирование песка. При *холодном плакировании* смолу предварительно растворяют в фурфуроле, спирте или ацетоне, а затем вводят в смеситель для перемешивания с песком. Возможно одновременное перемешивание песка, смолы и растворителя. Растворитель удаляется из смеси продувкой воздухом. При *теплом плакировании* смесь продувают воздухом, нагретым до температуры 100 °С. При *горячем плакировании* песок, нагретый до температуры 150...200 °С, смешивают со смолой, которая при этом плавится и обволакивает зерна песка. Данный способ исключает применение растворителя. Для оболочек толщиной 10 мм отверждение ведут при температуре 220...250 °С в течение 2,0...2,5 мин.

Сухие неплакированные смеси применяются при бункерном способе получения форм, когда смесь из бункера высыпается на подогретую модель. Плакированные смеси пригодны при пескоструйно-пескострельном способе изготовления форм и стержней, когда смесь вдвигается или выстреливается в полость оснастки.

При бункерном способе (рис. 10.6, а) нагретый до температуры 220...250 °С стержневой ящик 1 устанавливают на теплоизоляционную прокладку 2, закрепленную на бункере 3 со смесью.

При повороте бункера на угол 180° (рис. 10.6, б) смесь поступает в полость ящика, где выдерживается до получения оболочкового стержня 4 заданной толщины (6...20 мм в зависимости от требуемой прочности). Затем бункер возвращается в исходное положение (рис. 10.6, в), в него высыпаются остатки смеси из ящика, который после необходимой выдержки (3...5 мин) открывается и из него извлекается стержень 4 (рис. 10.6, г).

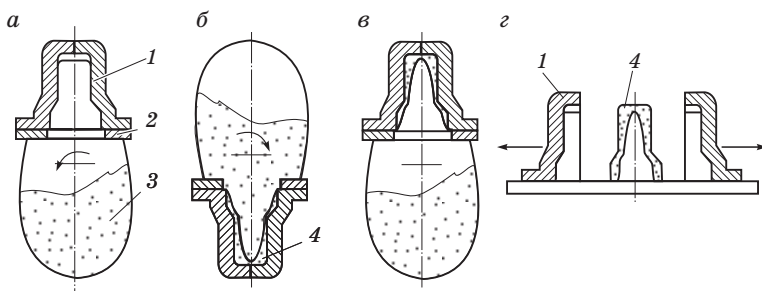


Рис. 10.6. Схема бункерного изготовления оболочкового стержня

Более рациональным и производительным является пескодувный способ изготовления оболочковых стержней.

Надув смеси в ящик осуществляется в основном снизу (рис. 10.7, а), для чего к пескодувному резервуару 4, предварительно заполненному смесью 5, через водоохлаждаемую плиту 3 прижимают пневмоцилиндром 1 нагретый стержневой ящик 2 и под пористую перегородку 6 резервуара впускают сжатый воздух. Смесь под действием сжатого воздуха поднимается и заполняет полость стержневого ящика (рис. 10.7, б). По окончании процесса формирования оболочки 7 необходимой толщины подача сжатого воздуха в резервуар прекращается и избыток смеси попадает обратно в пескодувный резервуар (рис. 10.7, в). После окончательного отверждения стержень извлекается из стержневого ящика.

Для изготовления оболочковых стержней круглого сечения наиболее эффективным является центробежный способ (рис. 10.8).

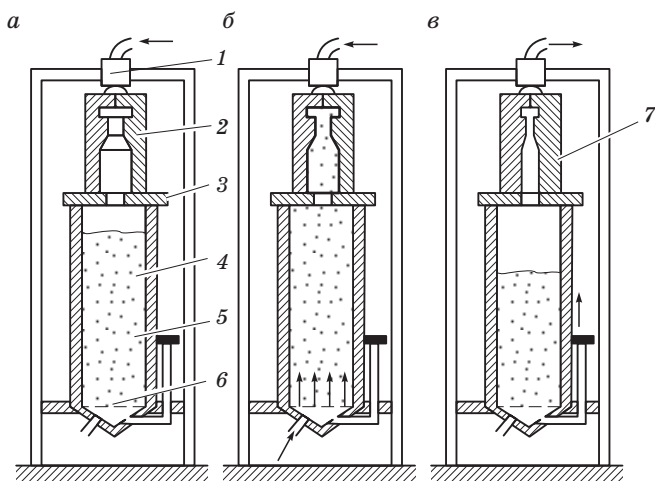


Рис. 10.7. Схема пескоудного изготовления оболочкового стержня

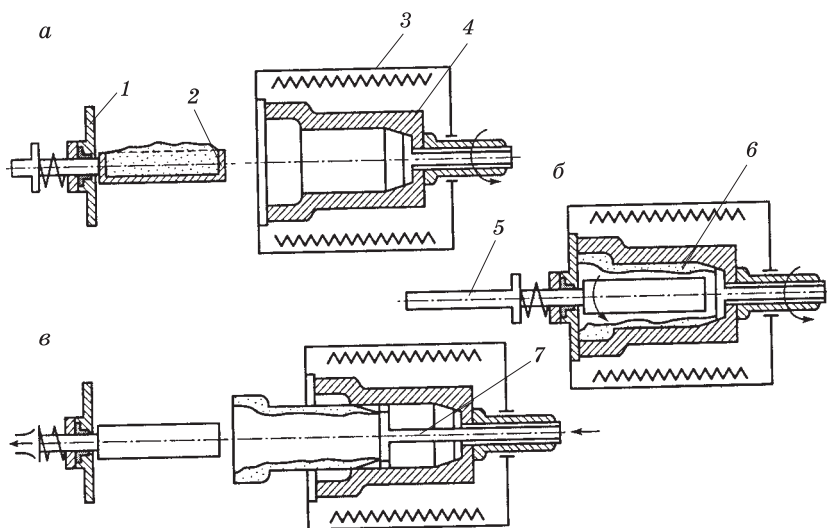


Рис. 10.8. Схема центробежного изготовления оболочкового стержня: а — поджим ящика к бункеру; б — надув смеси в ящик; в — сбор избытка смеси

Процесс изготовления стержня начинают с загрузки дозы смеси специальным опрокидывающимся лотком 2 в ящик 4, находящийся в нагревательной печи 3 (рис. 10.8). Для образования внешнего знака стержня на поворотной оси 5 лотка имеется подпружиненный диск 1, закрывающий знаковую часть стержневого ящика во время загрузки его смесью. После поворота лотка на угол 180° смесь под действием центробежных сил равномерно распределяется по внутренней поверхности вращающегося ящика и уплотняется, образуя оболочковый стержень 6. После этого лоток возвращается в исходное положение. По окончании процесса отверждения стержня и остановки вращающегося ящика стержень с помощью толкателя 7 извлекается из ящика.

При массовом производстве цилиндрических оболочковых стержней используются многопозиционные центробежные машины, работающие в пульсирующем режиме: передвижка на одну позицию, остановка для производства очередной операции, снова передвижка и т.д.

Для предупреждения прилипания смеси к оснастке при любом способе изготовления стержней по нагреваемой оснастке ее поверхность покрывают разделительным покрытием (силиконовая жидкость, минеральные масла и др.), образующим поверхностную пленку, препятствующую формированию адгезионных связей между смесью и поверхностью оснастки.

Стержневые смеси, отверждаемые

10.4. продувкой

Среди технологий изготовления стержней в современных литейных цехах, особенно массового и крупносерийного производства, преобладающее место занимают так называемые «холодные» (Cold-box) технологии изготовления стержней, которые успешно вытесняют процессы, основанные на применении печной сушки и даже нагреваемой оснастки. Так, например, если в 1990 г. в ФРГ производилось около 30% стержней по Hot-box-процессу, 20 — по Croning-процессу, 30% — по «холодным» процессам, то уже в 2007 г. эти цифры выглядели следующим образом: Hot-box-процесс — менее 10%, Croning-процесс — ме-

нее 10, «холодные» процессы — более 80%. Подобная переориентация технологий связана в первую очередь с рядом неоспоримых преимуществ «холодных» процессов изготовления стержней по сравнению с «горячими»:

- возможность применения для изготовления стержней практически любой группы сложности;

- повышение точности стержней и отливок на 1–2 класса вследствие отсутствия термических напряжений, деформаций и коробления стержней при их извлечении из оснастки и хранения;

- облегчение условий труда в стержневых отделениях, улучшение экологической ситуации в литейных цехах и вокруг них;

- возможность использования неметаллических (полимерных, деревянных) материалов для изготовления оснастки;

- возможность полной автоматизации процесса изготовления стержней и установки их в форму;

- уменьшение затрат в литейном производстве за счет снижения расхода энергоносителей, брака стержней, повышения производительности стержневых машин и др.

При использовании холоднотвердеющих смесей с газообразной продувкой наиболее эффективными являются технологии изготовления стержней, указанные ниже.

Компанией Ashland (США) был разработан *Cold-box-amin-процесс*, отличающийся тем, что система связующих состоит из трех компонентов: 1 — фенолоформальдегидная смола; 2 — полимерный изоцианат (от метилена до фенилизотиоцианата), 3 — катализатор амин (см. табл.4.21). Смоляной компонент с целью снижения вязкости предварительно растворяется в летучих органических растворителях: бензоле, толуоле, циклогексаноле или фуриловом спирте 30...40%-й концентрации. Компоненты 1 и 2 вводятся в смесь отдельно в соотношении 1:1 и тщательно перемешиваются с наполнителем, в качестве которого используется кварцевый песок. Влажность песка не должна превышать 0,1%. Общее содержание связующего — 0,9...1,8% (по массе).

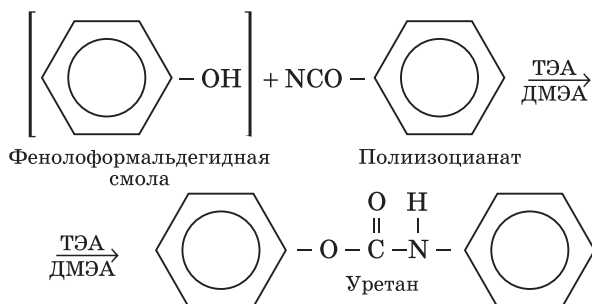
Следует иметь в виду, что в случае преобладания компонента 2 в связующем повышается твердость и хрупкость отвержденной смеси, а при относительном недостатке его улучшаются пластические свойства смеси. Соотношение компонентов 1 и 2 в связующем оказывает влияние и на свойства смесей при высоких

температурах. Состав типовой смеси включает следующие компоненты: кварцевый песок $1K_1O_1016, 020$ — 98...99% (по массе); специальная фенолоформальдегидная смола — 0,5...1,0; полиизоцианат — 0,3...0,8%. Физико-механические свойства смеси: живучесть — 3...4 ч; текучесть — не менее 75%; прочность на сжатие после приготовления — 0,001...0,003 МПа; прочность на растяжение после продувки — 2,5...3,0 МПа; газотворность — 10...12 $\text{см}^3/\text{г}$.

Для облегчения выбиваемости стержней, например из алюминиевых отливок, относительное содержание полиизоцианата в связующем может быть уменьшено, тогда как для улучшения термостойкости смеси при заливке стали оно может быть повышено. Как видно, готовая смесь имеет высокую текучесть и низкую прочность на сжатие в исходном состоянии, что позволяет использовать при изготовлении стержней пескодувный или пескострельный способ уплотнения смеси.

После уплотнения смеси стержень продувается аминовоздушной смесью, в результате чего протекает процесс ступенчатой полимеризации связующего с образованием твердого продукта — полиуретана, обеспечивающего высокие прочностные показатели стержня. Процесс продувки стержня осуществляется в два этапа: 2...10 с — газация, 10...20 с — продувка сжатым воздухом.

Суть механизма отверждения заключается во взаимодействии гидроксильных групп синтетической смолы и изоцианатных групп полиизоцианата при продувке смеси в стержневом ящике газообразным катализатором (например, триэтиламином $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (см. § 4.7) — легкоиспаряющейся жидкостью со щелочными свойствами) с образованием твердой уретановой смолы, связывающей зерна стержневой смеси:



Отличительной особенностью изоцианата — эфира или соли карбаминовой кислоты — является высокая химическая активность, позволяющая реагировать с любыми веществами, содержащими активные атомы свободного водорода, к которым относятся и фенолоформальдегидные смолы.

Реакция уретанообразования катализируется третичными аминами. В отличие от первичных и вторичных аминов, вступающих в реакцию, третичные амины не содержат свободных атомов водорода и являются катализаторами, в качестве которых, как уже отмечалось в § 4.7, могут служить третичные амины двух типов: ТЭА и ДМЭА. Это легкоиспаряющиеся токсичные жидкости, которые перед продувкой стержней переводят в газообразное состояние. При этом ТЭА более пригоден для массового производства, а ДМЭА более реактивен, но выделяет больше вредных газов, имеет более высокое давление испарения и дороже. Расход ТЭА — 1 см^3 на 1 кг смеси.

Продувка заполненных ящиков газовой смесью осуществляется через плиту со вдувными отверстиями, которая закреплена между головкой устройства, создающего избыточное давление, и ладом стержневого ящика.

Существуют различные способы продувки стержней амином.

1. Амин вводится дозами в струю сжатого воздуха с последующей подачей в стержневой ящик. Содержание амина в воздухе — от 4,5 до 35%. После использования этой смеси катализатор извлекается из воздуха, который после очистки поступает в помещение.

2. Струя воздуха продувается через емкость с амином. Для стабилизации содержания амина в устройство встраивается нагреватель для поддержания стабильной температуры амина (около 25°C).

3. Применяются баллоны, в которых под высоким давлением находится смесь жидкого амина с жидким CO_2 . Смесь жидкостей газифицируется, проходя через испарительное устройство. Эффективность продувки может быть повышена, если газ-носитель (воздух или CO_2) нагревать. Для удаления излишков амина стержни в ящике продуваются воздухом, который отводится в скруббер и выпускается в атмосферу после обезвреживающей очистки.

Скорость холодного отверждения существенно возрастает, если амин для продувки смеси подается в виде пара, распределенного в среде газового носителя (CO_2 , азот, воздух), а не в виде

аэрозоля (туман). Преимущества подачи амина в газообразном состоянии заключаются в следующем: гидравлическое сопротивление, оказываемое смесью при продувке газом, меньше, чем при продувке аэрозолем, скорость реакции на поверхности раздела газ — жидкость выше, чем на поверхности раздела жидкость — жидкость. Аэрозоль в массе стержня обычно конденсируется в более крупные капли, последние же (особенно в случае избытка амина) являются растворителем для полиуретана, т.е. могут разупрочнять отдельные зоны стержня.

Как и при использовании фенолоформальдегидных смол в других процессах, возможно появление просечек в отливках. Для борьбы с таким браком в смесь вводится до 2% оксида железа. При этом прочность стержней не снижается. С аналогичной целью возможно снижение давления воздуха при вдуве смеси, а также уменьшение количества связующих в смеси, но в этом случае прочность стержня снижается. В результате деструкции смоляных связующих при заливке металлом выделяется блестящий углерод, улучшающий качество поверхности чугунных отливок, но излишнее количество его приводит к образованию поверхностного дефекта — складчатости. Вероятность появления складчатости повышается при низких температуре и скорости заливки форм расплавом. Меры борьбы — повышение температуры и скорости заливки; введение в смесь наряду с оксидами железа сульфата аммония, а также подсушка стержней при температуре 150°C. Имеет место также появление ситовидной пористости, но причиной ее в этом случае является не азот, а водород, выделяющийся из растворителей. Добавка 2,0...2,5% оксида железа достаточна для ликвидации этого вида брака.

Поскольку система связующих материалов в совокупности с катализатором при продувке и отверждении стержня является экологически опасным объектом, Cold-box-amin-процесс в обязательном порядке требует использования как индивидуальных средств защиты, так и эффективной вентиляции на всех позициях, включая заливку. Газы, содержащие амины, перед выпуском в атмосферу должны быть очищены. Для этого используется несколько способов очистки:

- 1) осуществляется сбор газов и их дожигание;
- 2) отходящие газы поступают в скруббер, наполненный материалом с большой удельной поверхностью, на который разбрызгивается серная или фосфорная кислота, нейтрализующая амин;

3) скруббер заполняется перфорированными пластинами, на которые также подается нейтрализующая жидкость;

4) оставшийся газообразный амин пропускается с большой скоростью через ванну с 7% -м раствором фосфорной кислоты;

5) воздух, содержащий амин, продувается через слой гранулированной ионообменной смолы, извлекающей амин. Недостатком ионообменной очистки является необходимость частой промывки смолы в растворе серной кислоты.

Разновидностью Cold-box-amin-процесса является разработанный в середине 80-х гг. XX в. Cold-box-plus-процесс, основное отличие которого — нагрев оснастки до температуры 70...80 °С. За счет этого достигается снижение расхода третичного амина примерно на 20%, увеличение скорости отверждения более чем в 2 раза, снижение расхода связующего на 20% и улучшение экологической обстановки на рабочем месте.

Основные преимущества Cold-box-amin-процесса:

□ равномерное объемное отверждение стержня в течение нескольких секунд или продувка;

□ высокая прочность, обеспечивающая возможность изготовления стержней самой сложной конфигурации;

□ минимальный суммарный расход связующего;

□ высокая производительность стержневых автоматов, обеспечивающая их использование в массовом производстве отливок;

□ высокое качество отливок;

□ легкая выбиваемость и регенерируемость.

Недостатки процесса:

□ высокая стоимость материалов и оборудования;

□ жесткие требования к качеству песка;

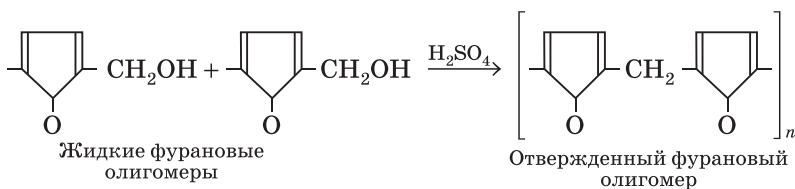
□ токсичность и взрывоопасность катализатора.

В зависимости от вида связующего материала *SO₂-процесс* подразделяется на две технологии: 1) фуран-SO₂; 2) эпокси-SO₂. Общим для обеих технологий является использование в качестве отвердителя связующей системы газообразного SO₂. В состав смеси для фуран-SO₂-процесса входят следующие компоненты: обогащенный кварцевый песок — 96,7...98,1% (по массе); фурановая смола — 1,4...2,2; органический пероксид (см. табл. 4.23) — 0,5...1,1%. В качестве отвердителя вяжущей системы используется газообразный SO₂ (чистый или в смеси с воздухом).

Основные технологические параметры смеси: живучесть — 24 ч; прочность на разрыв после продувки — 1,5...1,8 МПа.

В качестве связующих могут быть использованы такие фурановые смолы, как КФ-65С и ФФ-65С, модифицированные силанами. При приготовлении смеси кварцевый песок вначале перемешивают со смолой, после чего в смеситель вводят органический пероксид (см. табл.4.24). Приготовленная смесь уплотняется в стержневом ящике пескодувным или пескострельным способом и продувается газозвдушной смесью, содержащей 25...40% сернистого ангидрида SO_2 , которая после продувки направляется в нейтрализатор (аналогично Cold-box-amin-процессу), где SO_2 нейтрализуется щелочью с образованием водорастворимых солей — сульфата и бисульфата натрия, которые после разбавления водой можно сливать в канализацию.

Механизм отверждения стержня связан с протеканием двухстадийной реакции, на первой из которых образуется кислота H_2SO_4 , являющаяся катализатором отверждения фуранового связующего материала:



Наиболее эффективна продувка под давлением $4 \cdot 10^5$ Па, что обеспечивает проникновение газозвдушной смеси во все элементы стержня. За операцией продувки обязательно должна следовать операция очистки путем пропускания через стержень осушенного холодного или горячего воздуха и нейтрализации отработанного SO_2 .

Основные достоинства процесса — хорошие технологические свойства смеси и высокая механическая прочность стержня, недостатки — сильное налипание связующего на оснастку, а также токсичность и химическая агрессивность SO_2 .

В середине 80-х гг. XX в. в ФРГ была разработана усовершенствованная технология SO_2 -процесса изготовления стержней, так называемый *эпоксид- SO_2 -процесс*, в составе стержневой смеси

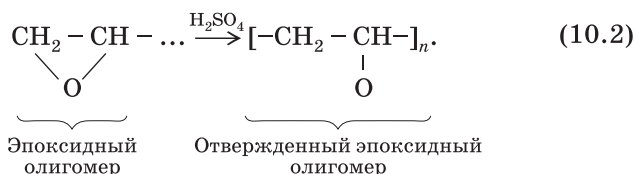
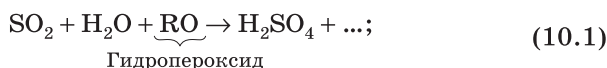
которого в качестве связующего используются не фурановые (как в фуран-SO₂-процессе), а специальные модифицированные эпоксидные смолы. При этом смесь содержит следующие компоненты: обогащенный кварцевый песок — 98,4...98,8% (по массе); модифицированная эпоксидная смола, смешанная с органическим пероксидом, — 0,6...0,8; эпоксидная смола, смешанная с акрилатом, — 0,6...0,8%; газообразный катализатор SO₂, смешанный с воздухом или азотом.

Основные технологические параметры: живучесть — 24 ч, прочность на растяжение после продувки — 2,5...3,0 МПа, текучесть — не менее 85%, газообразная способность — 8...10 см³/г.

Уплотнение смеси, продолжительность продувки газом аналогичны Cold-box-amin-процессу. Газовоздушная смесь (смешанный с сжатым воздухом SO₂) готовится в специальном газогенераторе.

Отличительной особенностью эпоксидных связующих наряду с их высокой удельной прочностью является практически полное отсутствие в их составе азота, в связи с чем использование стержней эпокси-SO₂-процесса практически исключает возможность образования ситовидной пористости в отливках.

Так же, как в фуран-SO₂-процессе, в эпокси-SO₂-процессе отверждение стержня осуществляется по двухстадийной реакции:



По реакции (10.1) в процессе продувки стержня SO₂ гидропероксид распадается с образованием свободных радикалов, являющихся инициаторами отверждения связующего, которое в результате последовательного присоединения олигомеров образует пространственную полимерную систему (10.2) в виде отвержденного эпоксидного олигомера, связывающего зерна наполнителя и придающего стержням высокую сухую прочность. Основные достоинства процесса — отсутствие литейных дефектов (сито-

видной пористости и газовых раковин); низкая газотворность; высокие живучесть и выбиваемость. Недостатки процесса, связанные с применением SO_2 , — токсичность и химическая агрессивность, что требует строгого соблюдения правил техники безопасности.

Betaset-процесс основан на применении в качестве связующего материала фенолоформальдегидной резольной смолы, содержащей в своем составе большое количество щелочи (едкого калия и едкого натра). При этом содержание свободного фенола в смоле — не более 1%, а свободного формальдегида — менее 0,1%. Отвердителем такого связующего служат сложный эфир муравьиной кислоты — метилформиат (см. § 4.7). Благодаря низкой температуре кипения (32 °С) метилформиат легко переводится из жидкого состояния в парообразное. Он является экологически чистым, что позволяет использовать данный процесс без нейтрализации продувочного реагента. Принципиальным отличием газогенераторов для *Betaset*-процесса является необходимость подачи за короткое время большого количества парообразного метилформиата (обычно 20...50% по сравнению с 2...5% амина для *Cold-box-amin*-процесса).

Существуют три основные принципиальные схемы конструкции газогенераторов для *Betaset*-процесса.

1. *«Расходные» генераторы*. Они преобразуют определенную порцию жидкого метилформиата в пар посредством чередования нагрева и разбавления воздухом. После этого газозвоздушную смесь (ГВС) немедленно подают в стержневой ящик. Для дозирования жидкого метилформиата может применяться нагнетательный либо поршневой насос. Генераторы такого типа используются также для *Cold-box-amin*-процесса. *«Расходные» генераторы* обеспечивают отверждение смеси с оптимальным расходом метилформиата, однако они могут обслуживать только одну машину. Для обслуживания нескольких машин требуется применение газогенераторов других типов, позволяющих получать большие объемы газозвоздушной смеси.

2. *«Аккумулярующие» генераторы*. В газогенераторах этого типа относительно большое количество метилформиата преобразуется в пар посредством нагрева. Пар содержится в равновесии с жидкостью в специальной камере (аккумуляторе) под давлением и при температуре выше температуры кипения до тех

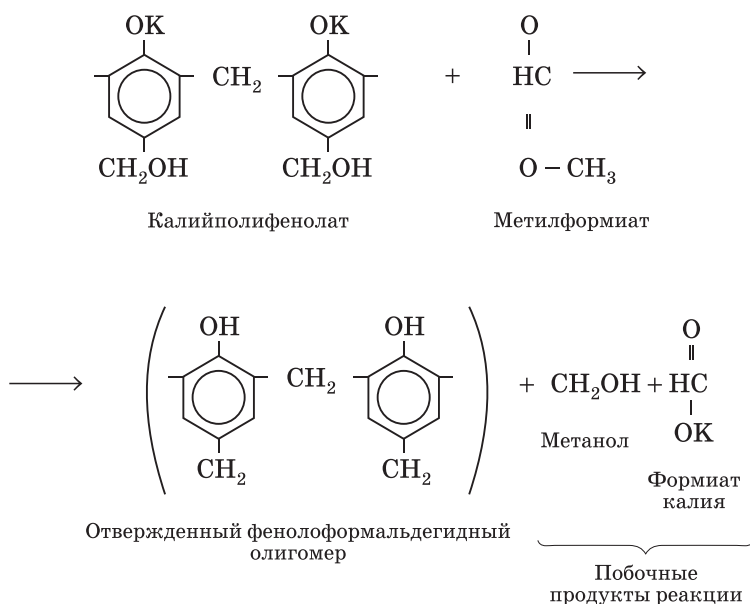
пор, пока не понадобится для продувки. Пар, расходуемый на продувку, возмещается путем интенсивного испарения в аккумуляторе. Определенное количество жидкого эфира поступает из расходного резервуара, и равновесие в системе восстанавливается очень быстро.

3. «*Барботирующие*» газогенераторы. Принцип действия основан на интенсификации испарения метилформиата путем пропускания через его массу потока воздуха или азота. Расход барботируемого газа по возможности изменяется.

Вследствие плохой растворимости метилформиата в смоле, содержащей большое количество воды, отверждение пленки связующего на поверхности песка происходит не мгновенно, а через некоторый промежуток времени (около 0,5 с). Поэтому независимо от типа генератора устройства для продувки газозвдушной смесью должны быть похожи. В соответствии со скоростью реакции между смолой и эфиром, а также в связи с высоким требуемым уровнем расхода метилформиата для полного отверждения стержневой смеси газозвдушная смесь должна медленно проходить через отверждаемую смесь. Обычно продувка управляется системой контроля давления газа-носителя. В ходе продувки давление должно поддерживаться на минимально возможном уровне, при этом не допускается конденсация метилформиата. Обычно давление составляет менее 0,05 МПа. В случае применения низкого давления повышаются требования к устройству вентиляции оснастки для сокращения утечки паров из системы с целью более полного их использования.

В состав смеси для Betaset-процесса входят следующие компоненты: обогащенный кварцевый песок — 97,5...98,5% (по массе); водорастворимая щелочная фенолоформальдегидная смола — 1,5...2,5% (см. табл. 4.21). Смесь готовят в смесителях непрерывного или периодического действия, после чего с помощью пескодувного либо пескострельного способа осуществляют заполнение стержневого ящика, в котором стержень продувают в течение 20...30 с газообразным отвердителем, содержание которого находится в пределах 30% от массы связующего. Основные технологические свойства смеси следующие: живучесть — 3...4 ч, текучесть — более 80%, прочность на растяжение после продувки — 1,2...1,5 МПа.

Отверждение стержня происходит не каталитическим путем, а в результате химического взаимодействия отвердителя (метилформиата) и смоляного связующего материала. Схему реакции взаимодействия этих компонентов можно представить следующим образом:



Поскольку данная технология не позволяет получать высокопрочные стержни, ее используют только для изготовления стержней III, IV класса сложности при получении отливок как из цветных сплавов, так и из черных.

Существует еще ряд технологий (Redset-процесс, Per-set-процесс и др.), которые пока не нашли широкого применения в литейных цехах по ряду причин, основные из которых — недостаточная прочность после отверждения, высокая газотворность и токсичность газообразных катализаторов и др.

Если говорить о снижении токсичности катализатора, то практически полностью лишен этого недостатка *Carbophen (Resol-CO₂)-процесс*, в котором катализатором отверждения щелочной фенолоформальдегидной смолы является углекислый газ. Смесь содержит следующие компоненты: обогащенный кварцевый песок —

97...98% (по массе); модифицированная гидрооксидом калия фенолоформальдегидная смола — 2...3% (см. табл. 4.21); катализатор отверждения — CO_2 , расход которого составляет 40...60% от массы связующего. Основные свойства такой смеси: живучесть — 4...6 ч, текучесть — более 75%, прочность на растяжение после отверждения — 0,9...1,2 МПа, газотворная способность — 10...14 см³/г. Процесс отличается простотой и не требует использования специального продувочного устройства газогенератора и нейтрализатора. Рекомендуется для серийного и единичного производства как альтернатива жидкостекольному CO_2 -процессу. После извлечения стержня из ящика происходит его упрочнение за счет остаточного CO_2 ; при этом процесс можно ускорить подсушкой.

Основные достоинства процесса следующие: связующее не содержит азота, серы и фосфора, содержание свободного фенола и формальдегида — менее 0,1...0,2%, что позволяет получать отливки без дефектов; не используются взрывоопасные, легковоспламеняющиеся и токсичные материалы. Основным недостатком — низкая прочность стержня, что позволяет использовать этот процесс для изготовления стержней только III–V групп сложности.

Механизм отверждения смесей Carbophen-процесса заключается в том, что при продувке их CO_2 происходит переход pH смеси из щелочной в кислую область, что интенсифицирует поликонденсацию фенолоформальдегидного связующего по реакции (4.3).

Некоторые стержневые смеси на основе синтетических смол, как это следует из классификации, приведенной в табл. 10.1, способны отверждаться в результате продувки холодным и нагретым воздухом.

Syncore-процесс основан на отверждении смеси в результате испарения растворителя из смеси, содержащей связующее в летучем растворителе. Отверждение осуществляется при продувке стержня холодным сжатым воздухом или азотом при давлении 0,3...0,6 МПа в течение примерно 15 с (в зависимости от размера стержня). В качестве связующего используется полистирол, а растворитель — смесь хлорированных углеводородов и керосинового дистиллята. Соотношение смолы и растворителя составляет 50:50. Общее количество связующего — 3...5%. При содержании 4% связующего смесь обеспечивает прочность на изгиб 0,20...0,25 МПа, на растяжение — 0,10...0,20 МПа. Данный про-

цесс рекомендуется для изготовления стержней и форм массой 1...80 кг отливок из черных и цветных металлов. Смесь не содержит химического катализатора, ее можно приготавливать в любых смесителях периодического или непрерывного действия.

Преимущества Syncore-процесса — использование холодного воздуха для продувки и высокая размерная точность стержней и форм, недостатки — то, что применение указанных растворителей требует усиленной вентиляции, дорогой оснастки (как и для всех процессов с продувкой), а также низкая живучесть смеси.

Отверждение стержней в оснастке продувкой нагретым воздухом (*W-Z-процесс*) заключается в использовании теплоты для отверждения связующих в оснастке и имеет преимущества, связанные с возможностью применять широкую гамму связующих, которые обеспечивают длительную живучесть смеси при обычной температуре и быстрое отверждение при нагреве. Кроме того, широкий выбор материалов позволяет использовать связующие с низким содержанием или полным отсутствием азота, что предотвращает возможность образования газовых дефектов в отливках. Этот процесс позволяет получать стержни в стержневых ящиках, изготовленных из древесины, пластмасс и металлических материалов. При этом стержневые ящики снабжаются вентилями для прохода горячего воздуха к каждой части отверждаемого стержня, что обеспечивает равномерное распределение свойств по всему его объему.

Время отверждения в зависимости от массы и сложности стержней из смесей на фурановой смоле составляет 20...180 с. Живучесть стержневых смесей зависит от условий уплотнения и отверждения стержней; для данного способа она колеблется от 10 мин до 5 ч. Добавки вводятся в смесь в виде водных растворов. Наполнение и уплотнение стержневой смеси производится пескодувным способом, с помощью вибрации или трамбовкой вручную.

При использовании фенольных смол температура воздуха для продувки должна быть равна 232 °С, время продувки — 10 с, а при использовании фурановых смол — соответственно 149 °С и 20 с.

В состав смеси для W-Z-процесса, как правило, входят следующие компоненты: обогащенный кварцевый песок — 100% (по массе); карбамидно-фурановый связующий материал — 2,2...2,8; хромотрон (специальная добавка) — 0,1...0,4%.

Хромотроны представляют собой отработанные травильные растворы — многотоннажные отходы радиотехнической промышленности, содержащие ряд солей, катализаторов твердения (хлорное и хлористое железо), а также соляную кислоту. Прочность смесей при растяжении после продувки — 0,13...0,18 МПа, влажность — 0,3...0,4%.

Из смесей на основе неорганических связующих, отверждаемых с помощью газообразных реагентов, наиболее известны жидкостекольные смеси для CO_2 -процесса. Эти смеси, примеры составов и свойств которых представлены в табл. 10.6, используются для изготовления как форм, так и стержней.

В состав смеси для изготовления форм допускается вводить вместо песка до 30% оборотной жидкостекольной смеси или 40...60% регенерата. Качественным регенератом в таком же количестве можно заменять песок и в составе стержневой смеси. Молотый уголь вводится в формовочную смесь в качестве противопопригарной добавки, что позволяет в ряде случаев при получении немассивных отливок не окрашивать поверхность формы. Стержни же практически всегда должны подвергаться покраске, в связи с чем необходимость введения в состав стержневой смеси противопопригарных добавок отпадает. Но так как стержни со всех сторон окружены металлом, необходимо, чтобы они обладали хорошей податливостью. С этой целью в состав стержневой смеси вводят асбестовую крошку, древесную муку и другие аналогичные материалы. Для улучшения выбиваемости в стержневую смесь можно вводить разнообразные добавки, выбор которых зависит от преобладающей температуры прогрева стержня.

Как показала практика, наиболее эффективно работающей в широком интервале температур прогрева стержня является добавка сланцевого материала, представляющего собой природный порошкообразный минерал, включающий 30...35% органического вещества и 65...70% минерального, представленного в основном карбонатом кальция. При прогреве стержня до температуры 500...600 °С происходит деструкция органического вещества сланца и разрыхление отвержденной пленки жидкого стекла (это улучшает выбиваемость стержней, прогретых в интервале температур 280...600 °С). Дальнейшее повышение температуры прокалики до 800...900 °С приводит к разложению карбонатов кальция с выделением газовой фазы и оксида кальция,

Типовые составы жидкостекольных

Назначение смеси	Содержание компонентов, %				
	Кварцевый песок 1,2К _{1,2}	Глиняный связующий материал	Уголь молотый	Добавка для улучшения податливости	Жидкое стекло ($m = 2,3...2,5, \rho = 1400...1420 \text{ кг/м}^3$)
Для форм	93...95	4,0...5,0	2,0...3,0	—	5,5...6,0
Для стержней	96...97	—	—	3,0...4,0	4,5...5,0

Примечание. Связующий материал, едкий натрий и добавки вводят в состав смеси сверх 100%.

что также способствует ослаблению прочности пленки связующего материала и, как следствие, улучшению выбиваемости. Для этой же цели Белорусским национальным техническим университетом предложено использовать модифицированное различными материалами жидкое стекло. Лучшие результаты получены при использовании комплексных модификаторов, включающих органическую и неорганическую составляющие, например полиакриламид и полифосфат натрия. Кроме того, использование модифицированного жидкого стекла позволяет сокращать количество связующего в смеси до 3,0...3,5%.

Живучесть смеси для CO_2 -процесса — обычно 3...4 ч, но лучшие результаты достигаются при использовании смеси сразу же после ее приготовления, которое можно осуществлять практически в любых смесителях непрерывного или периодического действия. Теоретическое количество CO_2 для продувки составляет 0,2% на 1% связующего. На практике же это соотношение составляет примерно 1:1. Количество необходимого для отверждения стержня CO_2 зависит от количества и расположения вент в стержневом ящике, давления газа, способа продувки. Углекислота поставляется в виде сухого льда, в баллонах и в жидком виде. Время продувки зависит от размеров стержня, температуры смеси и CO_2 , количества и типа жидкого стекла; обычно оно менее 20 с. Стержни гигроскопичны, и время их хранения сокращается при повышенной влажности воздуха в цехе. Механизм отверждения этих смесей основан на реакции взаимодей-

Таблица 10.6

смесей для CO₂-процесса

(по массе)		Свойства смеси			
10% -й раствор NaOH	Добавка для улучшения выбиваемости	Газопроницаемость, ед.	Влажность, %	Прочность, МПа	
				до продувки CO ₂ на сжатие	после продувки CO ₂ на разрыв
0,4...0,8	—	100	3,5...4,5	0,025...0,04	0,12...0,15
0,4...0,8	0,5...2,0	150	3,2...3,8	0,01...0,02	0,20...0,25

ствия (4.2) жидкого стекла и углекислого газа, в результате чего образуется твердый силикагель $2\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot aq \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. реакцию (4.2)), связывающий зерна наполнителя и придающий стержням и формам сухую прочность.

Операции изготовления форм из жидкостекольных смесей по CO₂-процессу аналогичны традиционным способам формовки, т.е. сам процесс уплотнения смеси может осуществляться либо вручную, либо любым из известных машинных способов. Особенности CO₂-процесса заключаются лишь в подготовке модельной оснастки и продувке смеси углекислым газом.

В связи с тем что жидкостекольные смеси (особенно для CO₂-процесса) обладают повышенной прилипаемостью к модельной оснастке и поверхности стержневых ящиков, их, как правило, окрашивают нитроэмалью, а непосредственно перед началом формовки наносят защитный слой серебристого графита, смоченного в керосине или растворе жирового гудрона в керосине. Кроме того, у моделей и стержневых ящиков, применяемых для изготовления жидкостекольных форм и стержней, следует предусматривать несколько большие, чем обычно, формовочные уклоны.

Как правило, при использовании жидкостекольных смесей для изготовления форм с целью экономии формовочных песков применяют комбинированные формы, состоящие из облицовочной жидкостекольной и наполнительной песчано-глинистой смесей. Облицовочная смесь, как обычно, наносится на модель слоем толщиной 50...60 мм, а остальной объем опоки заполняется на-

полнительной смесью. После уплотнения смеси в опоке осуществляется продувка углекислым газом одним из двух способов: 1) после извлечения модели из формы (рис. 10.9, а, б); 2) до извлечения (рис. 10.9, в).

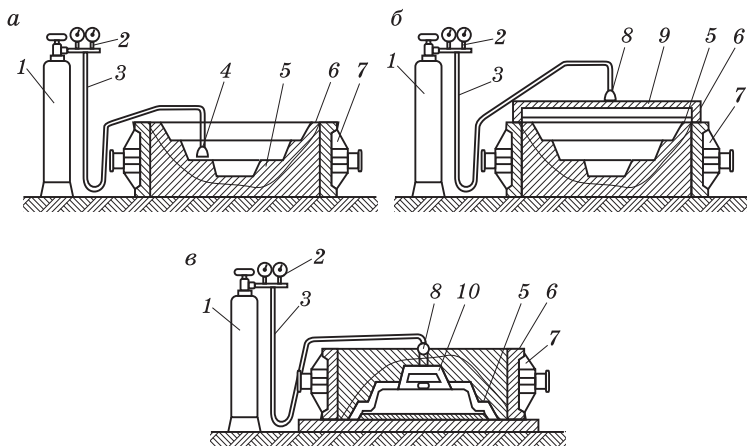


Рис. 10.9. Способы продувки формы углекислым газом:
 1 — баллон с углекислым газом; 2 — редуктор; 3 — шланг; 4 — сопло;
 5 — облицовочная жидкостеклянная смесь; 6 — наполнительная смесь;
 7 — опока; 8 — ниппель; 9 — зонт; 10 — модель

При первом способе форму продувают из специальных сопел через наколы в облицовочном слое или, перекрыв форму зонтом, заполняют всю ее полость газом. В этом случае облицовочные смеси должны иметь высокую прочность для обеспечения процесса извлечения модели из формы без дополнительных затрат на ремонт формы.

При втором способе (рис. 10.9, в) продувку выполняют через полость модели и отверстия в ее стенках. При этом используют смеси с низкой сырой прочностью. Чтобы облегчить извлечение модели из формы после продувки, модель выполняют с отъемными стенками, которые позволяют отказаться от литейных уклонов в крупных отливках и уменьшить припуски на механическую обработку. Длительность продувки зависит от размеров формы, принятого способа подачи газа и состава смеси (1...10 мин). Увеличение длительности продувки приводит к снижению проч-

ности смеси; при этом на ее поверхности возникает белый налет, смесь начинает осыпаться. Это объясняется излишним обезвоживанием и растрескиванием пленок кремнегеля.

Продувку форм углекислым газом производят под давлением 0,5...0,6 МПа, а расход его составляет 10...12 кг на 1 т отливок.

Принудительную фильтрацию углекислого газа через форму можно осуществлять под действием разрежения. Для этого форму помещают в герметичную камеру, из которой откачивают воздух до разрежения не более 50 мм рт. ст. Затем в камеру подают CO_2 , который под действием вакуума хорошо фильтруется по порам уплотненной формовочной смеси, способствуя тем самым равномерному упрочнению форм.

Изготовление стержней из жидкостекольных смесей с последующей продувкой углекислым газом начинают с очистки и смазки стенок стержневого ящика. При этом в зависимости от габаритных размеров стержня изготавливают либо объемными, либо пустотелыми. Уплотнение смеси в ящиках осуществляют вручную, а также на встряхивающих или пескодувных машинах. Специфической операцией, как и при изготовлении форм, является продувка стержня углекислым газом. Эту операцию выполняют различными способами: вручную или на специальных продувочных установках (рис. 10.10).

К наиболее распространенным способам относится продувка стержня углекислым газом через наконечник и наколы (рис. 10.10, а, б). После уплотнения стержневой смеси в ящике вентиляционной иглой диаметром 6...15 мм накалывают отверстия с шагом 80...120 мм на всю глубину, немного не доводя их до нижней стороны ящика. В эти наколы вставляют наконечники соответствующего диаметра, изготовленные из металлических трубок, нижние концы которых защищают, а по бокам просверливают отверстия диаметром 1,0...1,5 мм. Углекислый газ под давлением 0,3...0,6 МПа подают из баллона по шлангу в наконечники. По мере затвердевания стержня наконечники шлангов переставляют в очередные наколы до полного упрочнения всего стержня.

Продолжительность продувки стержней в каждом отдельном случае устанавливают опытным путем в зависимости от габаритных размеров и конфигурации стержня. Продолжительность продувки должна быть такой, чтобы стержень несколько недо-

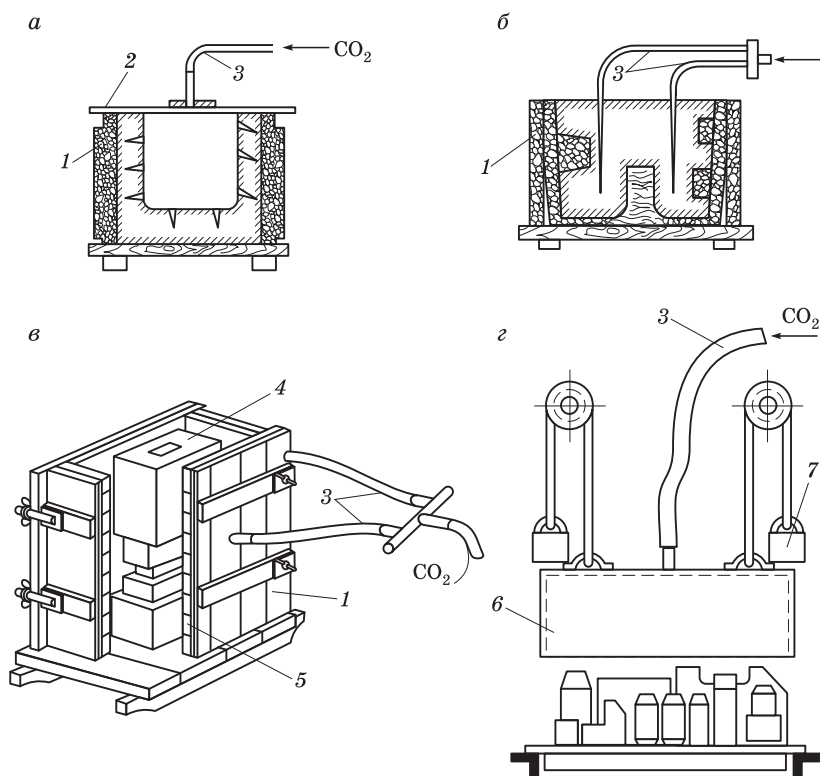


Рис. 10.10. Схемы продувки стержней углекислым газом

твердел, так как переотверждение приводит к уменьшению прочности и появлению осыпаемости стержня.

При изготовлении пустотелых стержней продувку их углекислым газом осуществляют (после удаления из стержня вкладыша для образования пустот) с помощью шланга 3 (рис. 10.10, а) и плиты 2, предотвращающей выход газа из полости стержня. Пустотелые стержни можно также отверждать через боковые стенки 5 ящика 1, не извлекая вкладыш 4 (рис. 10.10, в).

Стержни небольших размеров, как правило, до отверждения извлекают из ящиков и устанавливают на сушильную плиту (рис. 10.10, г), после чего с помощью груза-противовеса 7 на плиту опускается герметичный колпак 6, в пространство которого подается углекислый газ, отверждающий стержни.

Стержни, изготовленные из смесей с уменьшенным содержанием жидкого стекла и предназначенные для стальных отливок, поступают на сборку неокрашенными через 1 ч после упрочнения их продувкой CO_2 . Чтобы повысить поверхностную прочность, увеличить сохраняемость и противопригарность, отвердевшие стержни опрыскивают концентрированным водным раствором поваренной соли плотностью 1200 кг/м^3 или водным раствором жидкого стекла плотностью 1300 кг/м^3 . Опрыскивание производят пульверизатором равномерным слоем до пропитки стержня на глубину примерно 2 мм.

После опрыскивания стержни выдерживают не менее 12 ч до полного высыхания пропитанной поверхности. Обработанная таким образом поверхность стержней становится прочной, имеет низкую осыпаемость и обеспечивает получение более качественных поверхностей стальных отливок из мало- и среднеуглеродистых сталей.

Стержни, изготовленные из смесей с уменьшенным содержанием жидкого стекла и предназначенные для отливок из чугуна, поступают на сборку после продувки их CO_2 и последующей покраски, чтобы предупредить образование пригара на отливках. Краску наносят кистью или пульверизатором; используют как водные, так и самовысыхающие краски. Места, где наблюдается повышенный пригар, окрашивают той же краской несколько раз. Каждый слой водной краски высушивают пламенной ручной горелкой или в специальных сушилах.

В массовом производстве стержни изготавливают по CO_2 -процессу на встряхивающих или пескодувных машинах, которые, как правило, встраивают в состав механизированных или автоматизированных линий.

Так, например, на рис. 10.11 представлена схема участка по изготовлению стержней на базе вибростола 2. Оснастка подается по рольгангу 5 и устанавливается тельфером 1 на стол машины. Смесь поступает в ящиках по рольгангу 3. Стержень после уплотнения на вибростоле и отверждения CO_2 извлекается из ящика и на плите выдается по рольгангу 4 на участок отделки и покраски. Недостатком приведенной схемы является отсутствие полной механизации вспомогательных операций, что не позволяет автоматизировать технологический процесс изготовления стержней.

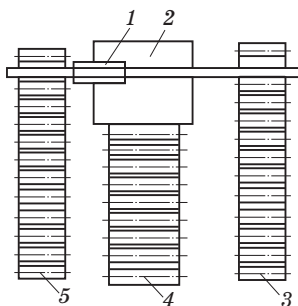


Рис. 10.11. Схема участка механизированного изготовления стержней по CO_2 -процессу

Указанного недостатка лишены автоматические линии изготовления стержней по CO_2 -процессу, созданные на базе пескодувных машин 1 (рис. 10.12). Такие линии включают поворотно-вытяжные машины 4 и установки 3 для продувки стержней углекислым газом. Процесс изготовления стержней осуществляется в зоне I следующим образом: на пескодувной машине происходит уплотнение смеси, после чего стержневой ящик с помо-

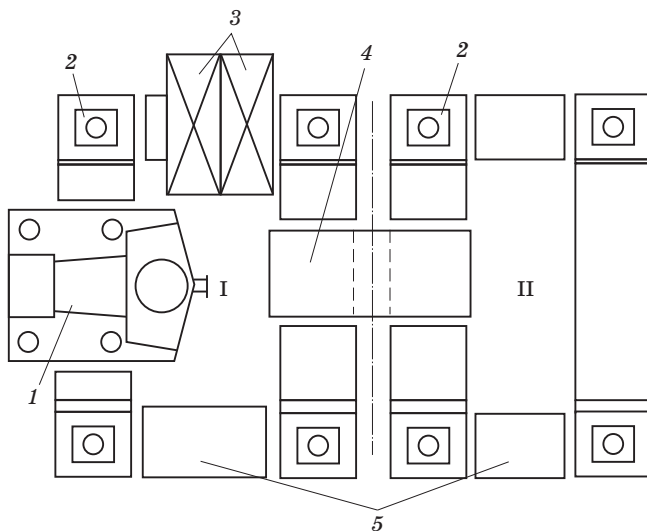


Рис. 10.12. Схема автоматической линии для изготовления стержней по CO_2 -процессу

щью угловой поворотной секции 2 подается в зону действия установки 3, где осуществляется продувка стержня углекислым газом. Затем стержневой ящик с отвержденным стержнем перемещается поворотной секцией на поворотно-вытяжную машину, где осуществляется извлечение стержня из ящика и подача его в зону II (отделки, упрочнения, покраски). Стержневой ящик, не выходя за пределы зоны I, с помощью поворотной секции поступает на приводной рольганг 5, где производится очистка и смазка ящика с последующей подачей его на пескодувную машину.

Основные преимущества CO_2 -процесса — экологическая безопасность, возможность изготовления как форм, так и стержней для отливок из любых сплавов, относительная дешевизна. Недостатки, присущие этому процессу, связаны в первую очередь с невозможностью изготовления сложных ажурных стержней I, II классов сложности из-за более низкой, чем в Cold-box- или Hot-box-процессе, прочности.

10.5. Стержневые самотвердеющие смеси

10.5.1. Маложивучие ХТС

В соответствии с классификацией, приведенной в табл. 10.1, стержневые самотвердеющие смеси можно разделить на следующие группы:

- маложивучие ХТС на основе органических связующих материалов;
- ЖСС на основе органических связующих материалов;
- ПСС на основе жидкого стекла и фосфатных связей;
- ЖСС на основе жидкого стекла.

Маложивучие ХТС (Furan-, Alpha-, Pepset-процессы) применяются для изготовления стержней при получении отливок массой от 0,5 кг до 50 т в индивидуальном и мелкосерийном производстве отливок из черных и цветных сплавов. При этом используются смоляные связующие, описанные в § 4.5 (см. табл. 4.21). Типовые составы и свойства ХТС приведены в табл. 10.7.

Для приготовления ХТС с органическими связующими наилучшим агрегатом является смеситель непрерывного действия

Составы

Назначение ХТС	Связующий материал, % (по массе)				
	Фури-тол-127	БС-40	ОФ-1	ФФ-65С	КФ-90
Формовочные и стержневые смеси для чугунных и стальных отливок	1,7...2,5	—	—	—	—
	—	2,5...3,0	—	—	—
Стержневые смеси для отливок из стали и высокопрочного чугуна	—	—	2,0...2,5	—	—
	—	—	—	1,5...2,5	—
Формовочные и стержневые смеси для цветных и тонкостенных чугунных отливок	—	—	—	—	1,5...2,0

Примечание. Огнеупорная основа смесей для чугунных и цветных отливок — кварцевый песок (100%), для стальных отливок — циркон или дистен-силлиманит (100%).

(рис. 10.13), который, как правило, работает совместно с устройствами для уплотнения, кантовки и протяжки моделей или стержней, транспортировки оснастки и т.д. При использовании такого смесителя песок поступает по закрытому лотку 6 в приемную часть лопастного вала 5, вращающегося от электродвигателя 7. Насосами-дозаторами 1, расположенными внутри основания 2, в приемную часть смесителя подается связующий материал и катализатор отверждения ХТС. При вращении вала 5 происходит интенсивное перемешивание компонентов и перемещение смеси к лотку выдачи 3. Пульт управления 4 смесителя расположен на рукоятке, позволяющей поворачивать смесительный орган на угол, требуемый для заполнения опоки или стержневого ящика.

Иногда в составах ХТС наряду с основными исходными материалами применяют и специальные добавки, предназначенные для улучшения некоторых технологических свойств, например увеличения живучести смеси, улучшения противопригарных

Таблица 10.7

и свойства ХТС

Катализатор, % (по массе)	Прочность на сжатие, МПа, после отверждения через, мин				Живучесть, мин	Продолжительность отверждения в оснастке, мин
	10	60	180	1440		
Ортофосфорная кислота 0,7...1,2	0,3...0,4	1,5...2,0	3,5...4,0	3,5...4,0	3...5	10...15
То же	0,5...0,7	1,5...2,5	5,0...8,0	6,0...9,0	2...3	10...20
БСК 1,2...1,4	0,05...0,1	1,0...1,2	3,0...3,5	3,0...4,0	5...10	20...40
Ортофосфорная кислота 0,7...1,2	0,3...0,4	1,5...2,0	3,5...4,0	3,5...5,0	3...5	10...20
То же, 0,5...1,0	0,3...0,4	1,5...2,0	2,5...3,0	2,5...3,0	3...5	10...20

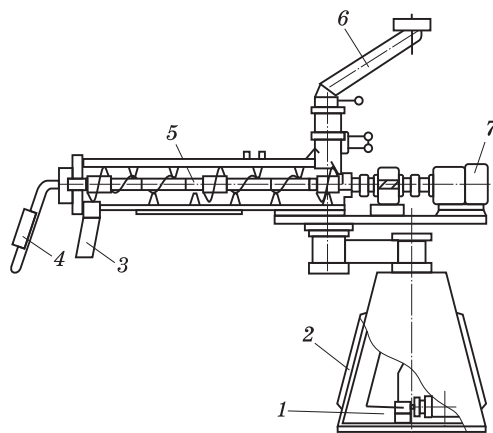


Рис. 10.13. Схема смесителя непрерывного действия

свойств, податливости стержней, предотвращения образования подкорковой газовой пористости, просечек и др. В качестве таких добавок используют, например, соли трехвалентного железа, оксид железа, древесную муку, оксид алюминия, колчеданный огарок.

Основной особенностью ХТС является обратная взаимосвязь скорости отверждения и живучести смеси. Поэтому процесс ее приготовления должен быть максимально кратковременным (3...30 с), после чего смесь следует немедленно использовать для изготовления форм и стержней. Наилучшим образом отвечают этим требованиям шнековые смесители непрерывного действия (см. рис. 10.13).

В крупносерийном и массовом производстве стержней из ХТС можно применять пескострельные машины, отличительной особенностью которых является наличие узла приготовления смеси. При этом возможны два варианта конструкций таких машин (рис. 10.14).

В соответствии с первым вариантом (рис. 10.14, *а*) в смеситель через шнековый дозатор поступает готовая базовая смесь, содержащая наполнитель и катализатор. Здесь в него подается связующий материал, и после перемешивания готовая смесь передается в пескострельный резервуар, а из него — в стержневой ящик. По второму варианту (рис. 10.14, *б*) два вертикальных шнековых смесителя, расположенных над пескострельной головкой, готовят и подают две базовые смеси (отдельно со связующим и с катализатором) в смеситель 4, а затем в пескострельный резервуар. При обоих вариантах приготовление замеса осуществляется на один стержень. При смене стержневого ящика производится переналадка дозирующих устройств на новый объем замеса.

Серьезным недостатком таких установок, во многом сдерживающим их широкое применение, является необходимость работы со смесями, имеющими малую живучесть, что создает определенные трудности при очистке пескострельного резервуара практически после каждого выстрела, опасность отверждения смеси непосредственно в машине при нарушениях в системе автоматического управления.

Технология изготовления стержней из песчано-смоляных ХТС отличается от традиционной технологии (тепловой) в первую

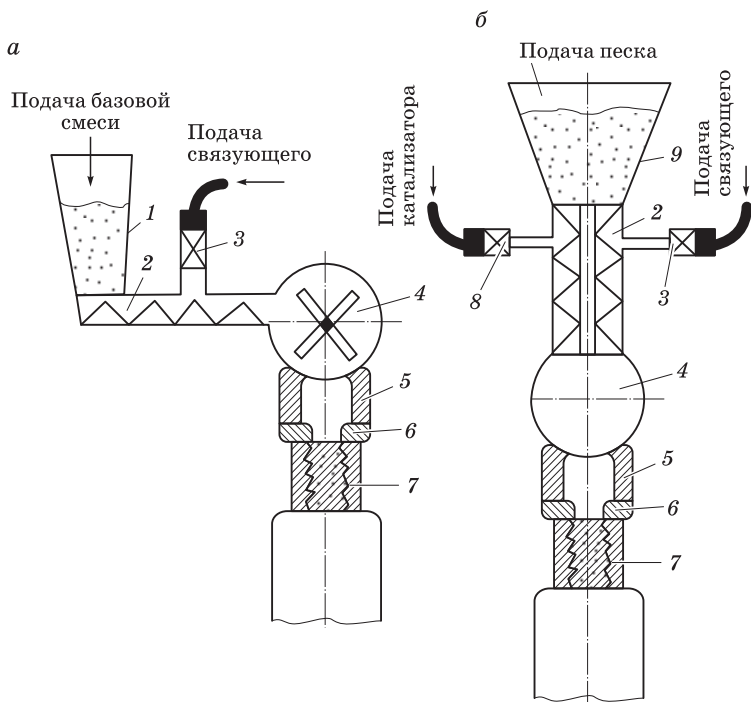


Рис. 10.14. Схема изготовления стержней из ХТС на пескострельной машине:

1 — бункер с базовой смесью; 2 — шнековый дозатор; 3 — дозатор связующего; 4 — смеситель; 5 — пескострельный резервуар; 6 — надувная плита; 7 — стержневой ящик; 8 — дозатор катализатора; 9 — бункер с песком

очередь тем, что уменьшается количество технологических операций и их трудоемкость, отпадает необходимость в ряде транспортных операций и погрузочно-разгрузочных работах.

Как правило, стержневые ящики, особенно для сложных стержней, делают разъемными или вытряхными с отъемными частями, что облегчает извлечение стержней. Поскольку ХТС обладают незначительной прилипаемостью к поверхности стержневых ящиков и моделей, то в качестве разделительных покрытий применяют традиционные составы: смесь серебристого графита с керосином (1:2), 1...2% -й раствор парафина или воска в керосине либо бензине и др. Разделительное покрытие наносят на чистую поверхность ящика или модели тонким слоем, не

допуская натеков (во избежание намокания поверхностного слоя стержня).

Изготавливают стержневые ящики из дерева, металла или пластмассы. При этом смесь обладает наименьшей адгезией к металлическим ящикам.

Смеси, приготовленные в смесителе непрерывного действия, подают в стержневой ящик непрерывно. Перерыв в работе смесителя при изготовлении одного стержня допускается только как исключение на период, не превышающий время живучести смеси.

Уплотнение смеси в стержневом ящике производят вибрацией (вибростол), встряхиванием, ручной или пневматической трамбовкой, пескодувным способом. В местах углублений и поднутрений в стержневом ящике смесь тщательно доуплотняют вручную либо пневмотрамбовкой.

Механизм отверждения ХТС основан на том, что введение в состав смеси кислотного катализатора резко сдвигает рН системы в кислую область, что инициирует протекание поликонденсационных процессов между отдельными олигомерами связующего материала и образование его пространственной структуры, формирующей как адгезионные связи между отдельными зёрнами наполнителя смеси, так и собственную когезионную прочность. Как это было показано в § 4.6, для увеличения адгезионной прочности в состав ХТС можно вводить кремнийорганические мономеры (силаны) в количестве 0,05...0,3% от массы смолы. Механизм их действия основан на резком усилении адгезионного взаимодействия смолы и наполнителя в результате реализации химической реакции (4.4). Добавка силана способствует увеличению прочности ХТС в 1,5–3 раза, что позволяет снижать расход связующего до 0,8...1,2% от массы наполнителя и уменьшать в связи с этим газотворность смеси до 8...10 см³/г.

Разновидностью маложивучих ХТС являются *фенолуретановые смеси (PET-set-процесс)*, которые применяются для изготовления стержней отливок из серого чугуна и стали. Связующая система состоит из трех частей: фенольной смолы в количестве 1,3...2,0% (см. табл. 4.21), полиизоцианата (0,5...0,7%), катализатора. Механизм отверждения связующей системы аналогичен Cold-box-amin-процессу. В качестве катализатора могут быть использованы жидкие третичные амины, пиридин и некоторые соли. Характеристика связующих систем приведена в табл. 10.8.

Таблица 10.8

**Характеристика связующих систем для фенолоуретановых
маложивучих ХТС**

Связывающая система	Класс смолы	Катализатор	Живучесть ХТС, мин	Время отверждения ХТС, мин	Применение		
					Чугун	Сталь	Алюминий
Pepset	Фенольная	Фенилпропилпиридин	4,0...25,0	5...30	+	+	—
Pepset-5000	Полииол	Металлические соли	3,5...4,0	5...60	—	—	+
Pentex	Фенольная	Жидкий амин	0,5...5,0	10...15	+	+	—

Особенностью связующей системы является то, что отверждение начинается не сразу после смешивания, а через некоторый промежуток времени, поэтому после приготовления смесь не теряет текучести. Реакция образования полиуретана протекает равномерно во всем объеме без образования побочных продуктов. Отверждение происходит очень быстро. Практически при времени живучести смеси 5 мин время выдержки в оснастке — 6,5 мин, причем конечная прочность не снижается, если смесь используется даже перед окончанием времени живучести, что выгодно отличает эту систему от всех других ХТС.

В качестве наполнителя используют кварцевые, цирконовые и хромитовые пески с низким содержанием мелких фракций. Эффективным считается применение песков зернистостью 02, 016.

Важным параметром является рН песка. Щелочные пески вызывают ускорение отверждения, кислотные пески замедляют его. Оптимальная температура смеси 27...32 °С. Повышение температуры свыше 32 °С снижает живучесть смеси из-за испарения растворителя. Кроме того, если применяется 4,4 ТМДИ (метилendi-фенилдиизоцианат), то появляется запах изоцианата, что отрицательно сказывается на санитарно-гигиенических условиях труда.

При смесеприготовлении используются порционные смесители непрерывного действия. Обязательным условием является возможность полной выгрузки смеси сразу после остановки смесителя. Жидкие компоненты должны подаваться насосами. Катализатор либо предварительно смешивается со смолой, либо вводится

в песок перед смесеприготовлением. Количество катализатора — 2...10% от массы фенолоформальдегидной смолы. Общее рекомендуемое количество связующего — до 2%.

Соотношение смолы и изоцианата зависит от вида сплава и составляет обычно 50:50; 55:45; 60:40. Смесь обладает хорошей текучестью (более 75%), при уплотнении ее рекомендуется применять вибрацию. Прочность на сжатие через 60 мин после отверждения составляет 3,5...5,0 МПа.

Необходимость нанесения противопопригарных покрытий зависит от вида сплава и конфигурации отливок. Нанесение водных красок рекомендуется сразу после изготовления стержней, что увеличивает их прочность. Спиртовые краски можно наносить не ранее чем через 10 мин после изготовления, в противном случае стержни теряют прочность.

Фенолоуретановые маложивучие ХТС более распространены в США, в Европе их применяют меньше, предпочитая Cold-box-amin-процесс.

В фенолоэфирных ХТС (*Alpha-set-процесс*) в качестве связующего (в количестве 1,3...1,5%) используются специальные щелочные фенольные резольные смолы (см. табл. 4.21). В качестве отвердителя применяются жидкие сложные эфиры (0,3...0,6%), имеющие высокую температуру кипения. В процессе отверждения происходит экзотермическая реакция взаимодействия смолы (содержание — 1,5...2,0%) и отвердителя (0,5...0,7%), в результате которой стержень приобретает сухую прочность на сжатие более 4,0 МПа (через 60 мин отверждения). Этот процесс рекомендуется для получения отливок из различных сплавов, особенно для стальных отливок. Благодаря очень низкому содержанию свободных мономеров в смоле, а также слабому запаху отвердителя значительно улучшается состояние атмосферы на рабочем месте при смесеприготовлении и уплотнении стержней.

Покраска стержней и форм может осуществляться как спиртовыми, так и водными красками. В случае применения водных красок обязательна последующая сушка, при этом прочность стержней повышается.

Основные достоинства процесса — наличие широкой гаммы отвердителей (триацетат глицерина, пропиленкарбонат и др.) — от «медленных» до «быстрых», с низким содержанием азота и серы, которые обеспечивают стабильность процесса в любое время го-

да; низкие требования к содержанию влаги и температуры песка; низкая токсичность. Широкое использование процесса ограничивается относительно невысокой прочностью смеси.

Вне зависимости от вида ХТС время отверждения смеси зависит от ее состава, температуры, исходных материалов и окружающей среды. Заданные свойства смеси обычно обеспечиваются при температуре песка 18...32 °С. Однако в реальных условиях, особенно в зимнее время, трудно выдерживать ее в таких узких пределах. Поэтому применяют устройства для подогрева исходных составляющих и для каждого конкретного случая устанавливают зависимость между температурой песка и количеством вводимого в смесь катализатора. Изменением количества катализатора обеспечивают неизменность живучести, которая, в свою очередь, связана с необходимой выдержкой стержней в ящиках. Соотношение живучести смеси и минимально необходимого времени выдержки стержней в ящиках составляет от 1 : 2,5 до 1 : 5.

Перемещение и хранение стержней осуществляют с использованием специальных деревянных или металлических подставок, тарных ящиков либо плит с отверстиями для вентиляции.

Вследствие того, что при неполном отверждении стержни обладают повышенной прилипаемостью к стенкам стержневого ящика, не допускается преждевременное их извлечение. Не допускается также выдержка стержня в стержневом ящике до полного отверждения, так как в этом случае стержень трудно извлечь из ящика без повреждений. Дальнейшее отверждение стержня происходит на воздухе.

Все операции, связанные с извлечением стержня из стержневого ящика (кантовка, извлечение ребер, вкладышей, отъемных частей), выполняются без резких ударов, толчков и рывков.

Извлечение стержня из стержневого ящика на поточно-механизированных и автоматизированных линиях производится поворотной-вытяжной машиной, а на плацу цеха — вручную или подъемно-транспортными средствами.

Поврежденные участки стержня смазывают клеем и исправляют стержневой смесью. Исправленные участки пришлифовывают и заглаживают соответствующим инструментом.

Высокая эффективность от внедрения ХТС достигается при комплексной механизации и автоматизации всех технологических операций изготовления стержней. С этой целью созданы

типовые комплекты технологического оборудования, позволяющие компоновать участки и линии для изготовления стержней из ХТС в условиях многономенклатурного производства отливок.

На рис. 10.15 приведена схема механизированной линии для изготовления стержней из ХТС. В состав линии входят смеситель непрерывного действия 7, аналогичный тому, что показан на рис. 10.13, рольганг 8, ленточный транспортер возврата пустых ящичков 2, стержневые ящички 1, ленточный транспортер отверждения 6, кантователь 4, электротельфер 3 и вентиляционный зонт 5.

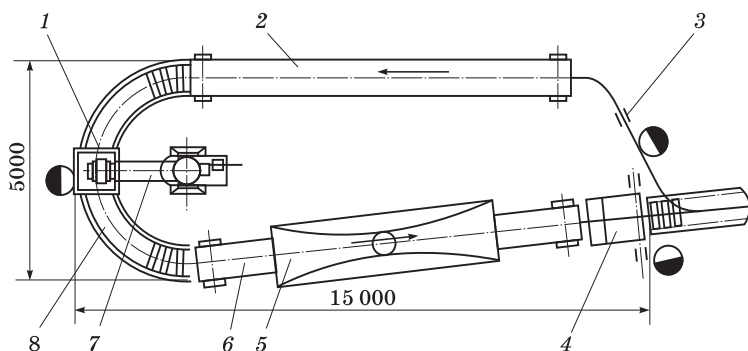


Рис. 10.15. Схема механизированной линии для изготовления стержней из ХТС

Стержни уплотняются в деревянных или полимерных стержневых ящичках. При этом на позиции уплотнения целесообразно применять вибростол. Извлечение стержней из ящичков осуществляется с помощью кантователя, после чего электротельфером ящички подаются на транспортер возврата, где производится их сборка и подготовка к заполнению смесью. Производительность такой линии — до 40 стержней в час.

Работа на линии, схема которой приведена на рис. 10.16, в автоматическом режиме осуществляется в указанной последовательности. После подготовки стержневого ящичка (очистки, смазки) на рольгангах 11 и 9 он перемещается на угловой стол 1, а затем через передаточный рольганг 8 — на вибростол 7. На этой позиции в ящик из смесителя непрерывного действия 6 поступает стержневая смесь, после уплотнения которой ящик по-

ступает на следующий угловой стол *1*, а оттуда — на рольганг *5* участка отверждения стержней. Время отверждения стержня контролируется специальным реле времени, которое включается после того, как ящик сходит с вибростола.

По окончании отверждения стержня ящик с помощью углового стола подается на приемный рольганг поворотной-вытяжной машины *4*, где производится накладывание транспортной плиты, кантовка ящика и извлечение из него отвержденного стержня. После этого ящик поступает на участок подготовки и далее на вибростол.

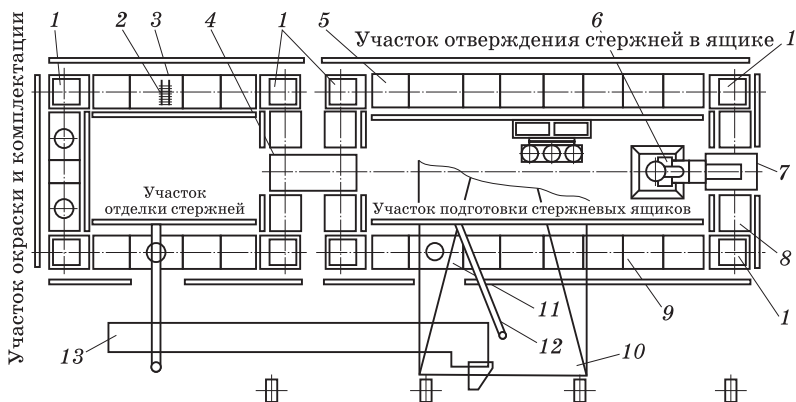


Рис. 10.16. Схема автоматической линии изготовления стержней

Выйдя из поворотной-вытяжной машины, стержень на плите перемещается к угловому столу и движется по рольгангам участка отделки стержней в зону действия камеры отделки стержня и очистки плиты *3*, оснащенную специальными очистными щетками *2*. Отделанный стержень поступает на участок окраски и дальнейшей комплектации, а очищенная плита по системе рольгангов перемещается в зону действия поворотной-вытяжной машины.

Ленточный транспортер *13* служит для передачи отъемных частей с участка отделки стержней на участок подготовки ящиков. Участки комплексной линии для изготовления стержней массой более 40 кг, где подготавливают стержневые ящики, а также участки стержней и съема их с линии оснащены консольно-поворотным краном *12* грузоподъемностью 1 т. Кроме того, линия должна обслуживаться мостовым краном *10*. Места приго-

товления и засыпки смеси, извлечения стержней из ящиков и отделки стержней оборудуются системой приточно-вытяжной вентиляции.

10.5.2. ЖСС на основе органических связующих материалов

Как уже отмечалось в § 9.4, жидкие самотвердеющие смеси на основе жидкого стекла, обладая рядом неоспоримых преимуществ, имеют и серьезные недостатки, ограничивающие их более широкое применение. К ним в первую очередь относятся: повышенная хрупкость, недостаточно высокая прочность после отверждения и затрудненная выбиваемость стержней из отливок.

Во многом лишены указанных недостатков ЖСС на основе органических связующих материалов (ОЖСС), приготавливаемые на основе не жидкого стекла, а органических связующих. Наибольшее применение из таких смесей нашли ОЖСС с лигносульфонатами (СДБ), отверждаемые хромовым ангидридом CrO_3 . Примеры составов таких смесей и их свойства приведены в табл. 10.9 и 10.10.

Таблица 10.9

Типовые составы ОЖСС с СДБ

Компоненты смеси	Содержание компонентов, % (по массе)				
	1	2	3	4	5
Кварцевый песок 02, 0315	97...98	100	97...98	100	100
Глина	2...3	—	2...3	—	—
СДБ ($\rho = 1260 \text{ кг/м}^3$)	5	5	5	5	5
Хромовый ангидрид	0,5...0,6	0,5...0,6	0,5...0,6	0,3...0,4	—
Вода	3,0...3,5	3,0...3,5	3,0...3,5	3,0...3,5	3,0...3,5
ПАВ	0,3...0,5	0,3...0,5	0,3...0,6	0,3...0,6	0,3...0,6
Катализатор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или другой	—	—	—	0,1...0,4	0,2
Феррохромовый шлак	—	—	—	—	0,5...1,0
Персульфат аммония	—	—	—	—	0,6...0,7

Примечание. 1–5 — номера смеси.

Таблица 10.10

Физико-механические свойства ОЖСС с ЛСТ

Показатель	Номер смеси				
	1	2	3	4	5
Текучесть, мм	95...105	104...110	105...108	100...110	100...110
Прочность смеси при сжатии, МПа, через:					
1 ч	0,19...0,22	0,18...0,19	0,16...0,24	0,16...0,24	0,16...0,22
2 ч	0,25...0,30	0,21...0,25	—	—	—
3 ч	—	—	0,35...0,45	0,35...0,45	0,35...0,45
4 ч	0,39...0,45	0,33...0,40	—	—	—
Газопроницаемость, через 1 ч, ед.	180...300	107...300	80...160	180...300	80...160

Процесс приготовления ОЖСС аналогичен процессу получения ЖСС и протекает в две стадии: 1) приготовление жидкой композиции; 2) приготовление ОЖСС (см. рис. 9.4).

Учитывая то, что хромовый ангидрид является высокотоксичным материалом, подготовку жидкой композиции необходимо осуществлять в отдельном специально подготовленном помещении, откуда композиция по трубопроводу подается в отдозированном количестве в смеситель.

Для повышения термостойкости смеси в нее добавляют глину (до 3%). При большом глиносодержании снижается текучесть ОЖСС. Механизм отверждения этих смесей основан на том, что под действием окислителя CrO_3 при его взаимодействии с ЛСТ образуются свободные феноксирадикалы лигносульфатов, которые образуют сетчатую структуру, связывающую зерна наполнителя и придающую смесям прочность после отверждения. Учитывая высокую токсичность и экологическую опасность хромового ангидрида, для уменьшения его количества или полного исключения из состава ОЖСС можно применять другие отвердители. Например, при добавке хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и хлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соответственно 0,1; 0,2; 0,4%) можно снизить содержание CrO_3 в 2 раза. В случае применения в качестве отвердителя смеси персульфата

аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и феррохромового шлака CrO_3 вообще исключается из состава смесей.

Известен еще ряд технологий использования наливных смесей с органическими связующими материалами. Так, в Польше был разработан *Synflo-процесс* с использованием смеси на синтетическом смоляном связующем и ПАВ. Этот процесс сочетает преимущества жидких смесей, не требующих уплотнения, и хорошую выбиваемость смоляных. В одном из вариантов этого процесса используется синтетическая смола, не содержащая фурилового спирта, отвердитель — ортофосфорная кислота. Состав смеси следующий: ортофосфорная кислота — 0,2% (по массе); строительный гипс — 0,5...1,0; ПАВ — 0,1...0,3%; кварцевый песок — остальное. Свойства смеси: текучесть — 120...190 мм, продолжительность отверждения — 10...40 мин; газопроницаемость — 300 ед.; прочность на сжатие через 3 ч тверждения — 0,8...1,2 МПа.

Смесь приготавливается в непрерывных смесителях специальной конструкции, предусматривающей подачу воздуха. Ее заливают в стержневые ящики или опоки. Разъем производится через 2 ч, сборка и заливка форм — через 4...6 ч. Стержневые ящики изготавливают из дерева, пластмассы либо металла и покрывают нитролаками или эпоксидными лаками, но предпочтительно полиэфирными смолами.

В Великобритании в качестве связующих в составах ОЖСС применяются фенольные и фурановые смолы в сочетании с кислотными катализаторами, содержащими ПАВ. Общее количество жидкой композиции — около 4%. Во Франции в смесь вводят 1...2% фурановой смолы, 0,9 катализатора и 1% воды. Французский вариант отличается от британской технологии тем, что самоуплотнение смеси достигается после разрушения пены. Таким способом получают высокую прочность при низком содержании связующего, но это отражается на качестве стержней, имеющих усадку при отверждении. Британская технология основана на использовании специальных смесителей, способствующих вовлечению воздуха в жидкость, что повышает стабильность пены. Смесь заполняет стержневые ящики до начала реакции, снижающей ее жидкоподвижность; усадки при твердении не происходит. Время твердения — не менее 30 мин. При окраши-

вании противопопригарными красками обеспечивается хорошая поверхность отливок. Недостатки — высокая стоимость смесей и медленное отверждение.

Поскольку безазотистые фурановые смолы дефицитны и дороги, предпринимаются попытки использования мочевиноформальдегиднофурановых или фенолоформальдегиднофурановых смол. Для предотвращения снижения прочности смеси в связи с ее низкой плотностью смолы модифицируют силанами (0,3% от массы смолы). Кроме того, максимальное содержание воды не должно превышать 1,75% при сохранении высокой текучести смеси. При невысокой общей прочности поверхностная прочность стержней из жидкоподвижных самотвердеющих смоляных смесей достаточно высокая, что способствует получению отливок с чистой поверхностью.

В состав смеси входят кварцевый песок и два жидких компонента — смола и кислотный катализатор, выполняющий функции ПАВ. Для лучшего вспенивания при смесеприготовлении создаются участки «переувлажнения» (большой концентрации катализатора в песке в одном месте), где инициируется образование пены, а затем во вспененное состояние переходит весь объем смеси, после чего вводится смола.

В готовой смеси жидкой фазой является композиция смола — катализатор в виде пены, распределенной на зернах песка. Жидкоподвижное состояние зависит от устойчивости пены, что особенно важно на стадии заполнения стержневого ящика, когда стабильность пены обуславливает подвижность смеси.

Если смесь не используется сразу после приготовления и остается в смесителе длительное время, пена опадает и смесь теряет текучесть, так как повышается вязкость пленки смолы в процессе ее затвердевания при действии катализатора.

В типичных случаях при времени твердения смеси в ящике 25...30 мин стабильность пены должна быть около 4 мин. Особенности жидкоподвижных песчано-смоляных смесей определяют выбор смесеприготовительного оборудования. Обычные смесители непрерывного действия обеспечивают большую живучесть смеси и соответственно длительное время твердения, поэтому они могут быть использованы только при изготовлении крупных форм и стержней.

В высокоскоростных смесителях периодического действия с вращающейся чашей цикл перемешивания составляет 2,5...3,0 мин. Стержни массой 100...200 кг заливают за 4...5 с. В высокоскоростном смесителе непрерывного действия перемешивание длится менее 5 с при частоте вращения вала 500 об/мин. Производительность смесителя составляет 16 т/ч. Катализатор вводят в начало желоба смесителя, а смолу — в его середину, когда смесь уже перешла в жидкоподвижное состояние.

В соответствии с классификацией, приведенной в табл. 10.1, на основе неорганических связующих материалов изготавливают ЖСС и ПСС с жидким стеклом, а также песчано-цементные и фосфатные смеси, составы и свойства которых, а также особенности форм и стержней рассмотрены в § 9.4.

11.1. Классификация способов регенерации

Под влиянием высоких температур, а также в результате взаимодействия отливки и формы происходят процессы, необратимо изменяющие состав и свойства материалов смеси, прогретых отливкой в достаточно широком диапазоне температур. Так, например, зерна *формовочного кварцевого песка* в зависимости от величины тепловой нагрузки последовательно переходят из одной модификации в другую. Это приводит к расширению кварца, что вызывает появление значительных внутренних напряжений в зернах, их растрескивание, превращение в пыль. Результатом таких процессов является существенное изменение зернового состава формовочной смеси и насыщение ее пылевидной фракцией.

Глина при температуре 600...800 °С теряет связующую способность и превращается в пыль, которая резко уменьшает газопроницаемость и термохимическую устойчивость формовочной смеси.

Органические связующие материалы частично сгорают, а частично коксуются, образуя золу и мелкие частицы углерода. Эти вещества заполняют поры формовочной смеси, снижают ее газопроницаемость и огнеупорность.

Неорганические связующие материалы, например жидкое стекло, при отверждении образуют на поверхностях песчинок прочную пленку твердого геля кремниевой кислоты, которая делает невозможным повторное использование такой формовочной или стержневой смеси. Кроме того, после выбивки отливок формовочная смесь может содержать мелкие брызги металла, формовочные шпильки, крючки, остатки каркасов и т.д.

Толщина слоя формовочной или стержневой смеси, в котором могут происходить необратимые процессы, зависит от температуры заливаемого металла, теплофизических свойств формовочной смеси, толщины стенки отливки, длительности выдержки ее в форме до выбивки. Для средних машиностроительных от-

ливков из чугуна и стали толщина этого слоя составляет 25...30 мм, или около 15% от объема формы. Основная же масса формовочной смеси практически не претерпевает изменений, и свойства ее не меняются. Поэтому после выбивки из опок формовочная смесь, называемая *оборотной*, используется повторно, но для устранения вредного влияния смеси, потерявшей свои свойства, ее подвергают специальной обработке — *регенерации* (от лат. *regeneratio* — восстановление). При этом различают регенерацию смесей и регенерацию формовочных песков.

Под *регенерацией смесей* понимается совокупность операций, направленных на сохранение активности поверхностных пленок наполнителя, т.е. это не что иное, как подготовка оборотной смеси к повторному использованию в составах песчано-глинистых ЕФС, ОФС и НФС (см. гл. 8).

Регенерация формовочных песков в отличие от регенерации смеси предполагает полное удаление поверхностных пленок и получение в результате этого высококондиционного формовочного песка, способного быть полноценным наполнителем формовочных и стержневых (даже химически твердеющих) смесей.

Используя высокоэффективные процессы регенерации, можно в несколько раз сократить расход свежего песка. Это связано с тем, что, например, расход свежего песка при использовании стержней из ХТС достигает 2...3 т на 1 т отливок, а применение ЖСС приводит к увеличению расхода песка до 6...7 т на 1 т отливок.

Операции, которым подвергаются смеси при регенерации песков, делятся на три основных вида:

- 1) подготовка смеси;
- 2) отделение поверхностных пленок от зерен песка;
- 3) удаление пылевидных фракций из зерновой основы песка, т.е. сепарация.

Регенерация формовочного песка подразделяется на следующие виды (рис. 11.1): механическая; термическая; гидравлическая; биологическая; комбинированная, включающая различные комбинации вышеперечисленных методов.

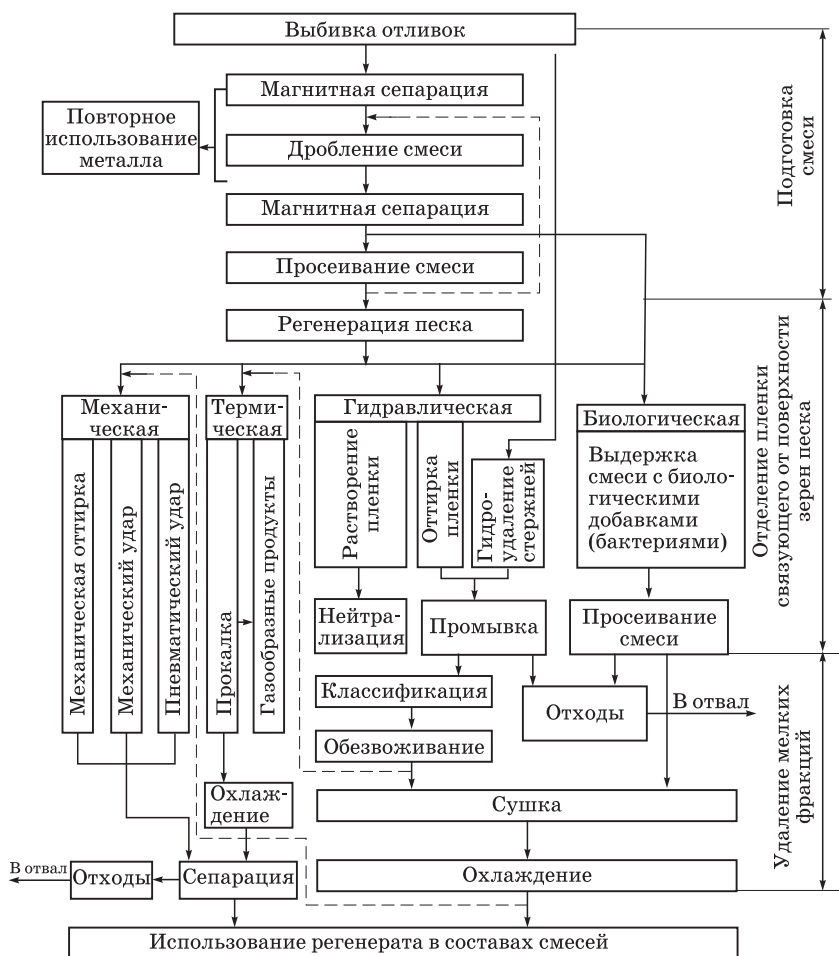


Рис. 11.1. Классификация способов регенерации формовочного песка

11.2. Основные стадии регенерации формовочных песков

Основные процессы при подготовке смеси к регенерации — это ее дробление и удаление металлических включений (всплески, каркасы, крючки и т.д.). При этом операция дробления долж-

на осуществляться таким образом, чтобы не допускать дробления кварцевых зерен. Начальная стадия дробления осуществляется уже при выбивке отливок из форм на выбивных решетках, в выбивных барабанах, дробетных устройствах и гидрокameraх. Для последующего дробления используют аппараты различных конструкций (рис. 11.2) [23].

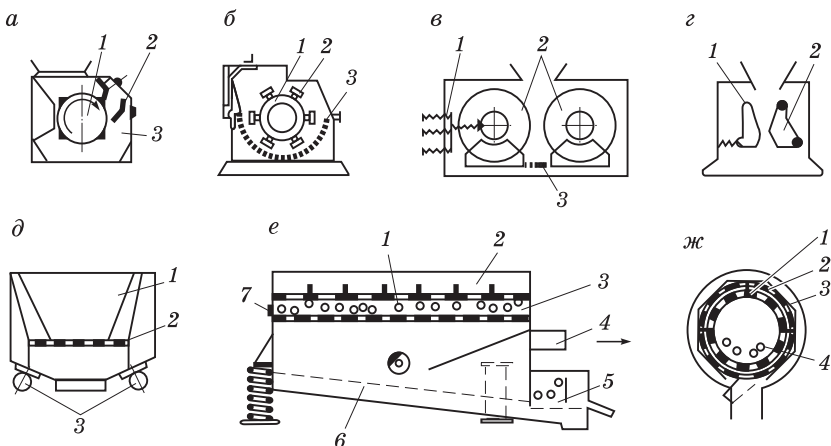


Рис. 11.2. Схемы аппаратов для дробления

В *роторной дробилке* (рис. 11.2, а) вращающийся ротор 1 оснащен билами 3, которые, отбрасывая смесь на отбойные плиты 2, осуществляют ее дробление.

В *молотковой дробилке* (рис. 11.2, б) ударные молотки 2, расположенные на роторе 1, производят разминание смеси через колосниковую решетку 3, размер ячейки которой определяет крупность дробленого материала.

В *валковой дробилке* (рис. 11.2, в) процесс дробления осуществляется в пространстве между вращающимися навстречу друг другу валками 2. При этом один из валков (1) подпружинен, а расстояние между валками регулируется прокладкой 3.

В *щековой дробилке* (рис. 11.2, г) дробимый материал раздавливается между неподвижной 2 и подвижной (качающейся) 1 щеками. Для создания напряжений сдвига и изгиба в перерабатываемом материале поверхность щек делается рифленой.

Вибрационная дробилка (рис. 11.2, *д*) имеет бункер 1, стенки и дно которого снабжены шипами, ребрами, отверстиями. Дробление происходит в результате вибрации бункера от двух вибродвигателей 3, прикрепленных снаружи к нижней части корпуса. Размер отверстий в корпусе или сетке 2 определяет предельную крупность дробления. Сетка может быть расположена на нижней или боковой поверхности бункера. Бункер опирается на пружины либо резиновые амортизаторы. Разгрузка недробимых предметов осуществляется периодически через верх бункера или через окно в его боковой стенке.

Вибрационная дробилка с шаровой загрузкой (рис. 11.2, *е*) имеет бункер 2 с двумя грохотами. На верхнем грохоте 3 располагаются мелющие тела 1. Раздробленный материал после верхнего грохота просыпается на нижний грохот 6. Подрешетный продукт грохота 6 удаляется из дробилки, а надрешетный продукт поступает в камеру окончательного дробления 5 с мелющими телами и ситом. Недробящиеся куски выгружаются через люк 7. Пыль отсасывается через патрубок 4.

Дробление в *барабанной мельнице* (рис. 11.2, *ж*) производится шарами 4, находящимися в корпусе 3, снабженном ситами 1 и 2.

Удаление металлических включений из отработанной смеси осуществляется с помощью магнитных сепараторов различных конструкций: электромагнитный шкив, подвесной электромагнитный сепаратор, мокрый барабанный магнитный сепаратор и др.

Просев (первичная сепарация) смеси производится с помощью вибрационных грохотов и полигональных сит (рис. 11.3).

Второй этап в соответствии с классификацией, приведенной на рис. 11.1, является основным, определяющим качество будущего регенерата. При механической регенерации отделение пленки связующего осуществляется ее механическим разрушением тем или иным способом. Механическая регенерация возможна тогда, когда силы адгезии меньше сил когезии связующего материала, пленка которого должна быть достаточно хрупкой. Если пленка эластичная, то механическая регенерация оказывается малоэффективной.

Отделение пленки связующего при механической регенерации осуществляется механическим перетирианием, механическим ударом и пневмоударом. Механическое перетириание происходит

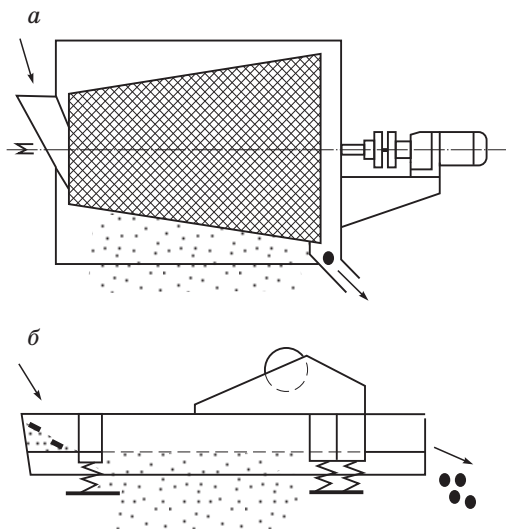


Рис. 11.3. Схемы аппаратов для сортировки смесей по крупности:
а — полигональное сито; б — вибрационный грохот

в установках валкового типа, в обычных бегунах с катками, облицованными резиной, шаровых мельницах и других подобных установках, в которых отделение пленки производится за счет трения частиц смеси между собой и о рабочие органы установок.

Роторные (молотковые) дробилки (рис. 11.4, а), используемые для оттирки пленок, отличаются от роторных дробилок крупного дробления (см. рис. 11.2, а) большим количеством бил 1 на роторе 3, увеличенным количеством отбойных плит 2 и меньшим зазором между билами.

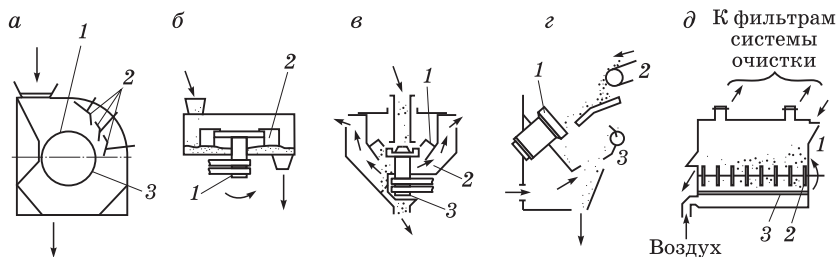


Рис. 11.4. Схемы установок для механического перетирания зерен песка

Регенератор, схема которого показана на рис. 11.4, б, имеет вал 1, вращающийся вокруг вертикальной оси. На валу закреплен двуплечий рычаг, снабженный лопатками 2. При перемещении по дну корпуса материал подвергается ударному и истирающему воздействиям лопаток.

Регенератор, схема которого приведена на рис. 11.4, в, имеет вертикальный вал 3 с лопастным диском 2, который отбрасывает поступающий сверху материал на кольцевой фигурный отбойник 1. Поток материала направлен вниз, а запыленный воздух отсасывается вытяжной вентиляцией.

Регенератор, схема которого приведена на рис. 11.4, г, снабжен шлифовальным кругом 1, закрепленным на наклонном валу. Обрабатываемый материал загружается конвейером 2, сыпается вниз и обеспыливается через патрубок 3 вытяжной вентиляции.

Регенератор «кипящего слоя» (рис. 11.4, д) имеет решетку 3, под которую подается воздух. Над решеткой расположен вал 1 с горизонтальной осью вращения, на котором закреплены лопатки или шлифовальные круги 2, осуществляющие отделение пленок от поверхности зерен песка. Образующаяся пылевидная фракция уносится воздушным потоком в систему фильтров, а регенерированный песок самотеком выходит из установки и направляется для дальнейшего использования в составах формовочных смесей.

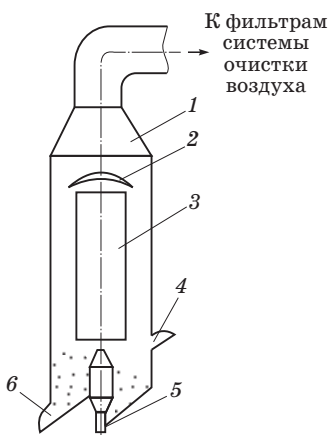


Рис. 11.5. Схема пневморегенератора

Пневморегенератор (рис.11.5) состоит из ряда последовательно соединенных одноподобных камер 1, в нижней части каждой из которой установлено сопло 5 (через него подается сжатый воздух), направляющего диффузора 3, отбойного колпака 2. Регенерируемая смесь поступает в установку по течке 4, захватывается потоком воздуха, выходящего из сопла со скоростью 40...45 м/с, и после разгона в диффузоре ударяется о колпак 2. В результате этого происходит дробление отдельных конгломератов и отделение пленок связующего от зерен наполнителя. Пылевидные частицы отсасываются и направляются в систему очистки, а регенерированный песок после обработки поступает по течке 6 в следующую аналогичную камеру для дальнейшей обработки. На базе подобных регенераторов работают типовые установки пневморегенерации (рис. 11.6).

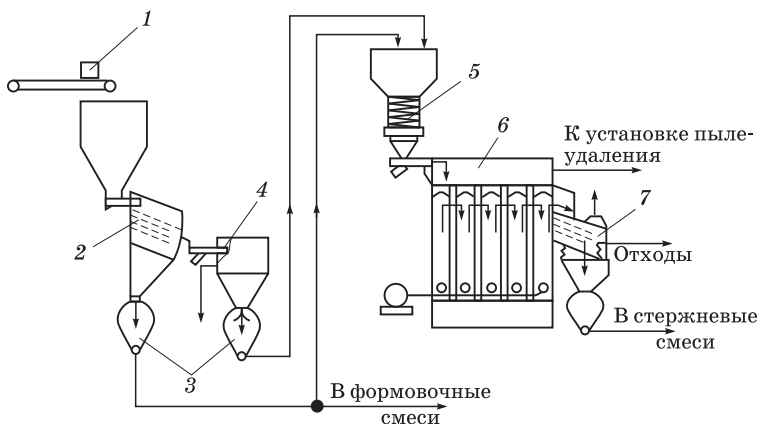


Рис. 11.6. Схема пневматической регенерационной установки:
1 — магнитный сепаратор; 2 — грохот; 3 — камерный насос; 4 — шаровая мельница; 5 — охладитель песка; 6 — многокамерный пневморегенератор;
7 — классификатор

Существенным недостатком пневморегенерационного способа является дробление песчинок и большая запыленность в зоне работы установок пневморегенерации.

Схема установки механической регенерации, работающей на базе вибрационного оттирочного устройства, представлена на рис. 11.7. Установку наиболее эффективно использовать для восстановления зерновой основы песка из песчано-смоляных смесей.

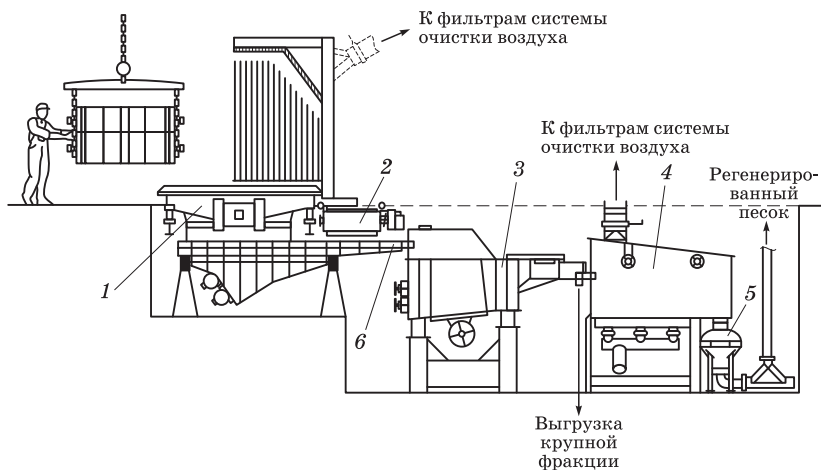


Рис. 11.7. Схема установки механической регенерации песка производства фирмы Omega Foundry Machinery Ltd (Великобритания): 1 — выбивная решетка; 2 — магнитный сепаратор; 3 — оттирочное вибрационное устройство; 4 — охладитель-классификатор песка; 5 — пневмодозатор песка; 6 — наклонный вибрационный питатель

После выбивки сухих стержневых форм на вибрационной выбивной решетке отработанная смесь по наклонному вибрационному питателю перемещается в оттирочное вибрационное устройство. Над вибрационным питателем установлен магнитный сепаратор, осуществляющий отбор металлических включений, содержащихся в транспортируемой на оттирку смеси. Оттирочное вибрационное устройство осуществляет разрушение комьев смеси, просеивание ее через три ряда решеток с ячейками различного размера, а также подъем песка по разгрузочному виброжелобу двумя потоками. Нижний слой песка, прошедший через сито диаметром 5...6 мм и пригодный для дальнейшей переработки, попадает в охладитель-классификатор, а верхний слой песка с комками, не прошедшими через сито, удаляется из вибрационного устройства и подается на повторную обработку. Через разгрузочный желоб песок, пригодный к дальнейшему использованию, попадает в охладитель-классификатор, где за счет интенсивного перемешивания и трения в псевдооживленном потоке отделяется от пленок связующего. Через пневматический дозатор полностью регенерированный песок по пневмотранспорту перемещается в бункер-наполнитель или в систему смесеприготовления.

Установка механической регенерации производства фирмы Sinto Kogio Ltd (Япония) позволяет восстанавливать свойства песка из различных смесей (Cold-box, Hot-box, Croning, ПГС и др.). Установка состоит из двух секций (рис. 11.8). В первую секцию бункера 1 попадает предварительно измельченная регенерируемая смесь, которая затем через шибер 2 поступает в смешительную вращающуюся камеру 5, где под действием центробежных сил прижимается к ее стенкам. Над камерой закреплены керамические ролики 4, создающие дополнительное давление на песок, который, взаимодействуя с корпусом смешительной камеры и с роликами, подвергается интенсивному трению, способствующему

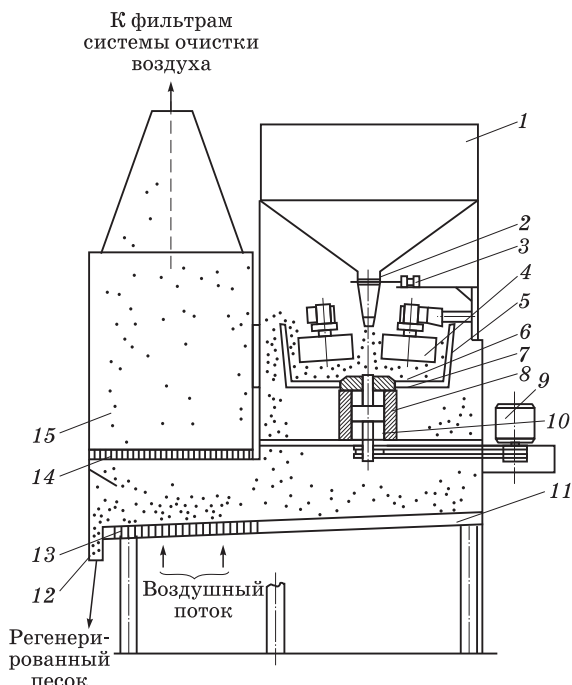


Рис. 11.8. Установка механической регенерации химически связанных и влажных песков:

1 — бункер; 2 — шибер; 3 — привод шибера; 4 — керамические прижимные ролики; 5 — смешительная камера; 6 — механизм вращения смешительной камеры; 7, 10 — вал муфты сцепления; 8 — муфта сцепления; 9 — электродвигатель; 11 — склиз; 12 — воронка выхода регенерированного песка; 13 — отверстия для воздуха; 14 — решетка; 15 — камера обеспыливания

щему отделению поверхностных пленок от зерен песка. По мере заполнения смесительной камеры верхние слои песка под давлением роликов вытесняются за ее пределы, обеспечивая непрерывность процесса.

Песок из камеры 5 просыпается на наклонный склиз 11 и под действием воздушного потока перемещается в зону действия второй секции. Склиз имеет отверстия 13, через которые подается воздух, и поступающая песчаная масса в этой зоне под действием воздушного потока находится во взвешенном состоянии. Мелкие частицы связующих, отделенные от песка, в виде пыли попадают через решетку 14 в камеру 15, связанную с местной системой вентиляции, и удаляются. Более тяжелый регенерированный песок оседает на склиз и скатывается в воронку 12.

Следует отметить, что установки для сухой регенерации характеризуются интенсивным износом рабочих органов и обильным пылевыделением, имеют высокую энергоемкость (до 60 кВт на 1 т регенерата), невысокую производительность, способствуют уменьшению зерновой основы наполнителя на один класс при выходе годного песка 40...60%. К достоинствам способа следует отнести невысокую стоимость и простоту конструкций установок, а также возможность регенерирования песка из смесей с различными связующими материалами.

Термическая регенерация применяется для удаления с поверхности зерен песка пленок органических связующих путем нагрева смесей в окислительной среде при температуре 750...950 °С. Обжиг позволяет удалять более 95% остаточного вещества (в пневморегенераторах удаляется не более половины связующего). Терморегенерация предназначена только для безглинистых смесей, так как при высоких температурах глинистые пленки спекаются с зернами кварца. Выжигание пленок органических связующих производится в печах различной конструкции. Выход регенерата достигает 75%.

Установка термической регенерации (рис. 11.9) состоит из выбивной решетки 1, щековой дробилки 2, вибросита 3, ленточного транспортера 4, элеватора 5, валковой дробилки 6 и установки кипящего слоя 7 для прокалки и охлаждения отработанной смеси. Песчано-смоляную смесь после выбивки подают по транспортеру и элеватору на дробление в валковой дробилке. Крупные куски предварительно измельчают в щековой дробилке. Во

избежание попадания крупных комков в валковую дробилку предусмотрен их просев на вибросите. Размельченные частицы смеси прокаливают при температуре 800...900 °С для удаления остатков оболочки связующего и охлаждают в установке 7. Коксовый остаток после термодеструкции связующего в виде пыли удаляют с помощью вентиляционной системы.

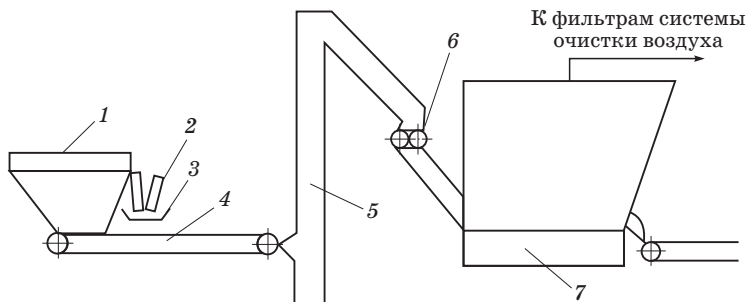


Рис. 11.9. Схема установки термической регенерации

В печь кипящего слоя (7 на рис. 11.9) материал подается по течке 6 (рис. 11.10) и разгружается через течку 2. Регенерация песка осуществляется при температуре 800...900°С в результате трения зерен друг о друга. Этот процесс происходит над решеткой 3 и обеспечивается работой вентилятора-нагнетателя 4, поток воздуха от которого создает над решеткой «кипящий» (витающий) слой регенерируемого материала. Необходимая для регенерации температура (800...900 °С) обеспечивается работой газовых или жидкотопливных горелок 5. Кондиционный регенерат через течку 2 поступает в систему охлаждения, а горячие газы с пылевидной фракцией — в систему фильтров 1.

К недостаткам процесса термической регенерации следует отнести большой расход энергии, невысокую производительность, необходимость очистки отходящих газов и узкую область применения, ограниченную смесями только с органическими связующими. Достоинства процесса — простота конструкции установок, улучшение структуры кварцевого песка в результате его термообработки в ходе регенерации, которое проявляется в повышении физико-механических свойств и газопроницаемости формовочных смесей.

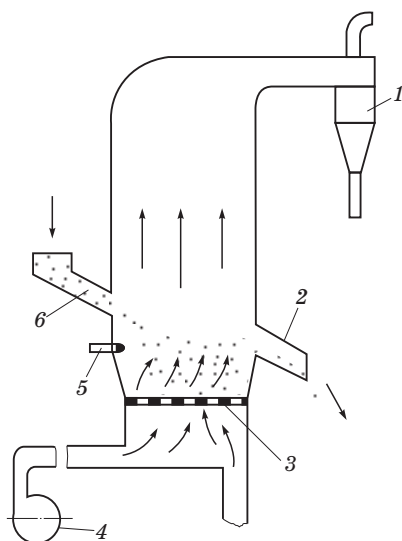


Рис. 11.10. Схема печи кипящего слоя

Принципиальным преимуществом *гидравлической (мокрой) регенерации* перед сухими способами является более высокое по сравнению с воздухом сопротивление сред гравитационному осаждению в воде, создающее благоприятные условия для разделения частиц. Кроме того, данный процесс характеризуется высокой производительностью, хорошими санитарно-гигиеническими показателями. Однако практика ряда зарубежных фирм показывает, что мокрая регенерация более эффективна только для смесей, содержащих водоотделимые или водорастворимые связующие, в первую очередь глинистые и силикатные.

Процессы гидравлической регенерации основаны на использовании в качестве основного технологического узла оттирочных машин для удаления поверхностных пленок связующих материалов. Оттирочные машины могут быть одно- и многокамерными (рис. 11.11), в корпусе которых смонтированы вертикальные валы с импеллерами. При этом импеллеры расположены под наклоном таким образом, чтобы обеспечить трение отдельных зерен друг о друга, что вызывает разрушение поверхностных пленок и их отделение от зерен отработанной смеси.

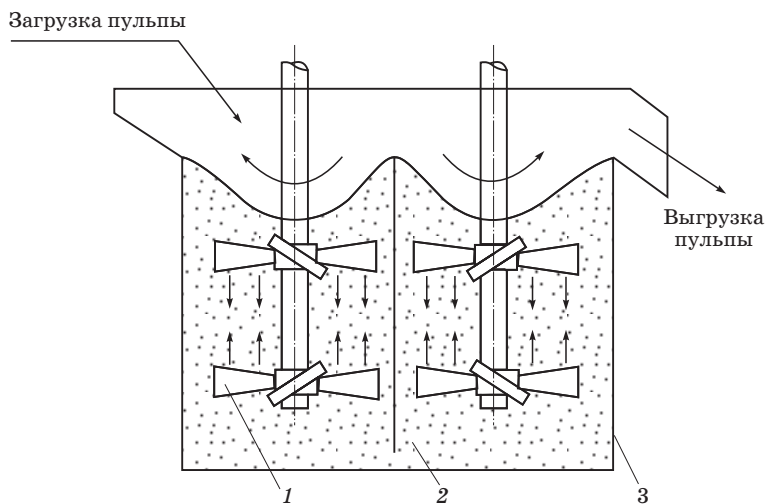


Рис. 11.11. Схема двухкамерной оттирочной машины:
1 — импеллер; 2 — пульпа; 3 — корпус

При осуществлении гидравлической регенерации сухие отработанные смеси собираются на общий ленточный транспортер и подвергаются дроблению, магнитной сепарации, грохочению, перемешиванию с водой и пульпой из установок гидравлической выбивки стержней. Затем производится промывка, оттирка, обезвоживание, сушка и охлаждение регенерата. Сливные воды подвергаются физико-химической очистке и направляются на повторное использование для промывки песка и к гидрокамерам. Шлаки обезвоживаются и сбрасываются в отвал. Оттирка пленок связующих от зерен песка производится в плотной пульпе при концентрации регенерируемого материала в воде до 75%. Применение оттирочных машин в типовых процессах гидрогенерации песка дает возможность увеличить выход регенерата и улучшить его качество, но требует значительных дополнительных капитальных и энергетических затрат (6...8 кВт на 1 т регенерата).

Гидравлическая регенерация используется для песчано-глинистых и жидкостекольных смесей и экономически целесообразна для некоторых смесей с органическими водорастворимыми связующими материалами.

На рис. 11.12 представлена типовая схема установки гидрогенерации формовочных песков, работа которой заключается в

том, что в мешалку 2 из дозатора 1 подается сухая смесь и необходимое количество воды (для оттирочных машин это соотношение составляет примерно 1:1, для электрогидравлической системы — 1:5). Перемешанная с водой в заданной пропорции отработанная смесь (пульпа) прокачивается насосом 9 в технологический узел 10 (оттирочная камера, ультразвуковая или электрогидравлическая установка), откуда после отделения поверхностных пленок поступает в конический классификатор 8 и далее сгущается в спиральном классификаторе 7. Этот процесс совмещается с промывкой регенерированного песка проточной водой. Далее регенерат подается питателем 6 в один из дренажных закрмов 4, откуда после отстаивания транспортируется грейфером 3 на сушку. Высушенный и охлажденный регенерированный песок поступает на смесеприготовительный участок. Шламовые воды из дренажного закрма стекают в отстойник 5, из которого насосом откачиваются в общецеховой узел очистки шламовых вод для фильтрации и осветления.

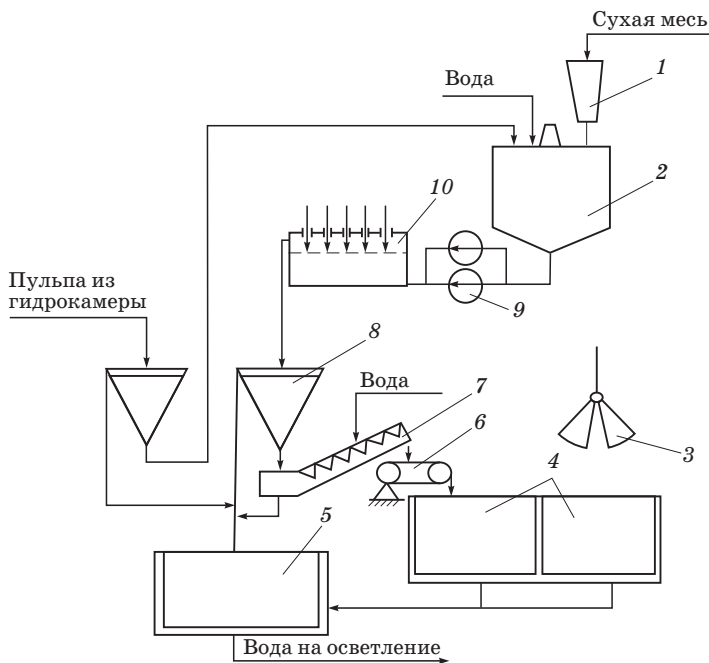


Рис. 11.12. Схема установки гидравлической регенерации

Существенно повысить эффективность гидравлической регенерации позволяет применение электрофизических воздействий (электрогидравлический удар, ультразвук), под влиянием которых интенсифицируются как процессы механического разрушения поверхностных пленок, так и интенсификация их растворения в воде.

Один из способов — это использование высоковольтного импульсного разряда в жидкости, который по сути является взрывом с очень быстрым выделением энергии в образующемся между электродами канале искры.

Принципиальная схема получения импульсного электрического тока представлена на рис. 11.13.

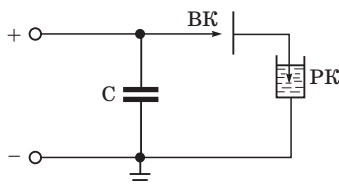


Рис. 11.13. Принципиальная схема получения импульсного электрического тока

При повышении напряжения в разрядном контуре до значения, достаточного для электрического пробоя воздушного промежутка в высоковольтном коммутаторе (ВК), энергия, накопленная на конденсаторе (С), выделяется в рабочем разрядном промежутке камеры (РК).

Появлению в жидкости токопроводящего канала, замыкающего рабочий межэлектродный промежуток, предшествует ее пробой под воздействием приложенного к электродам напряжения. Образующийся при этом токопроводящий канал обладает начальным радиусом и сопротивлением. Значения их определяют процессы, происходящие в разрядной цепи. Существенное влияние на начальные параметры оказывает удельная электропроводность среды и напряженность электрического поля в разрядном промежутке.

Пробой разрядного промежутка под воздействием высокого напряжения (40...50 кВ) происходит в результате образования системы лидеров (стримеров), которые, развиваясь, замыкают

противоположные электроды. На рис. 11.12 в качестве основного технологического узла 10 как раз представлена многоэлектродная импульсная камера.

В практике промышленного использования механического воздействия электрических разрядов на процессы дробления и измельчения различных материалов удельная электропроводность среды, как правило, составляет $0,01 \dots 0,10 \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$. С увеличением ее растет разветвленность короны, образованной стримерами на конце положительного электрода, и возрастает доля энергии, расходуемой на предпробойной стадии. При этом образованию канала сквозной проводимости, замыкающего электроды, предшествует газообразование в межэлектродном промежутке при прохождении предпробойных токов. Вследствие ионного характера проводимости жидкости происходит джоулев нагрев и ее взрывообразное вскипание.

Тепловой механизм пробоя наблюдается также и при низких напряжениях и характеризуется «стеканием» тока в межэлектродном промежутке по газовому «мостику», образовавшемуся между электродами в результате разогрева и испарения воды под воздействием токов проводимости. Особенностью теплового механизма пробоя является небольшая величина пробиваемых промежутков и большая задержка, достигающая нескольких миллисекунд.

Образование токопроводящего канала приводит к главной стадии разряда, когда происходит выделение остатка энергии, запасенной в конденсаторе-накопителе, и расширение канала разряда. Оставшаяся в конденсаторе-накопителе после пробоя жидкости электрическая энергия расходуется на увеличение внутренней энергии плазмы в канале разряда и на работу, совершаемую каналом при его расширении. Эта доля энергии подразделяется на энергию волн сжатия, излучаемую на стадии разряда, и энергию пульсаций парогазовой полости, которая постепенно расходуется на излучение вторичных волн сжатия и разрежения.

Практическое применение электрического разряда в жидкости для обработки материалов основано на использовании энергии ударных волн, пульсаций парогазовых полостей, высокой температуры и светового излучения плазмы канала разряда, импульсного электромагнитного поля и т.д. Электрогидравли-

ческий эффект (ЭГЭ) находит применение в технологических процессах штамповки, калибровки, вырубки, прессования, упрочнения и очистки от окалины поверхности металлических изделий, получения отливок, переработки шлаков, очистки от солевых отложений, обогащения руд, дробления минералов и др.

Широкое практическое применение электрогидравлические установки нашли в литейном производстве для выбивки стержней из отливок. Их использование позволяет автоматизировать этот трудоемкий процесс, сократить цикл очистки и значительно улучшить условия труда на финишных операциях изготовления отливок. Электрогидровывбивка стержней производится в ванне под слоем воды толщиной не менее 0,5 м с помощью одного или нескольких электродов. Выбитая стержневая смесь оседает на дно ванны и удаляется из нее с водой в виде пульпы.

Эксплуатация электрогидравлических установок для выбивки стержней, особенно жидкостекольных, показала, что этот процесс позволяет осуществлять также очистку зерен песка от поверхностных пленок связующего, при которой зерна песка практически не измельчаются. Это связано с тем, что регенерация осуществляется, во-первых, за счет резко выраженной избирательности действия электрогидравлического удара, быстрее разрушающего хрупкие материалы и медленнее — вязкие, а во-вторых, за счет резонансного воздействия электрогидравлического эффекта, тем легче отслаивающегося друг от друга компоненты, имеющие различные собственные частоты колебаний, чем больше разница этих частот. К аналогичным результатам приводит и воздействие ультразвуковых колебаний на водно-песчаную пульпу. Особенно эффективно это происходит в процессе регенерации жидкостекольных смесей, когда под влиянием электрофизических воздействий разрушаются прочные адгезионные связи и ускоряется растворение силикатных пленок в воде. При этом физические явления, сопровождающие электрический разряд в жидкости или ультразвук (ударные волны, кавитация, акустические потоки и т.д.), могут способствовать механическому разрушению поверхностных пленок и интенсификации процессов их растворения в воде, что значительно повышает эффективность гидравлического метода регенерации песка из отработанных жидкостекольных смесей.

В *установках ультразвуковой регенерации* (рис. 11.14) в отличие от электрогидравлической основной технологический узел (см. 10 на рис. 11.12) заменен баком-мешалкой, оснащенным четырьмя магнитострикционными преобразователями 5, размещенными по периметру корпуса 4 и создающими ультразвуковые колебания в водно-песчаной пульпе. Пульпа подается в бак через пустотелый вал 3 с патрубками. Для перемещения пульпы внутри бака в зону действия магнитострикционных преобразователей служит вал 2 с импеллером, получающий вращение от электродвигателя 1.

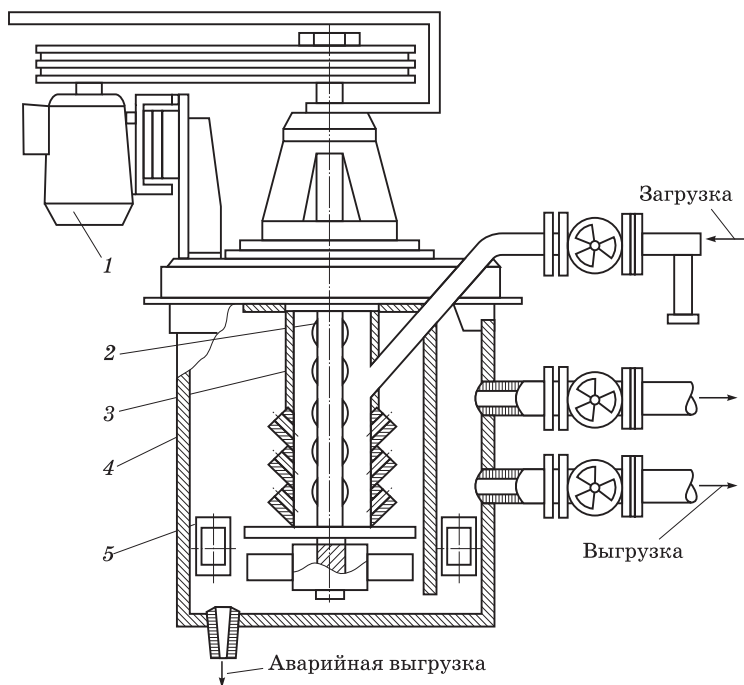


Рис. 11.14. Схема технологического узла ультразвуковой регенерации

В табл. 11.1 представлен химический состав кварцевых песков, полученных из различных жидкостекольных смесей в результате гидравлической регенерации в оттирочной машине (МО-регенерат), электрогидравлической (ЭГ-регенерат) и ультразвуковой (УЗ-регенерат) регенерации.

Таблица 11.1

Химический состав кварцевых материалов, % (по массе)

Материал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	FeO	ППП
Исходный песок марки ЗК ₂ О ₃ О ₂	94,55	0,07	2,03	0,47	0,38	0,20	1,00	0,80	0,20	0,16
Отработанная смесь (СО ₂ -процесс)	93,84	0,04	2,08	0,51	0,37	0,20	1,01	1,39	0,20	0,22
ЭГ-регенерат (СО ₂ -процесс)	94,77	0,03	2,01	0,40	0,30	0,13	0,93	0,78	0,20	0,33
УЗ-регенерат (СО ₂ -процесс)	94,88	0,03	2,04	0,38	0,26	0,14	0,95	0,73	0,20	0,15
МО-регенерат (СО ₂ -процесс)	94,42	0,03	2,05	0,50	0,37	0,20	1,00	0,85	0,20	0,43
Отработанная смесь (ЖСС-процесс)	91,20	0,04	2,33	0,52	2,27	0,47	0,91	1,45	0,25	0,43
ЭГ-регенерат (ЖСС-процесс)	94,30	0,03	2,19	0,45	0,53	0,23	0,87	0,79	0,20	0,28
УЗ-регенерат (ЖСС-процесс)	94,48	0,03	2,07	0,43	0,42	0,21	0,89	0,79	0,20	0,18
МО-регенерат (ЖСС-процесс)	94,42	0,03	2,05	0,50	0,37	0,20	1,00	0,85	0,20	0,24

Из таблицы видно, что регенерированные путем ЭГ- и УЗ-воздействий пески по химическому составу приближаются к исходному песку, т.е. при использовании электрофизических способов обработки водно-песчаных пульп в оптимальных режимах кварцевая основа формовочного песка практически полностью восстанавливается.

Мокрая оттирка отработанных жидкостекольных смесей также приводит к заметному улучшению химического состава регенерируемого песка. Однако в таком регенерате встречаются конгломераты отработанных смесей, не разрушившиеся в процессе оттирки, что свидетельствует о необходимости возможно более полной дезинтеграции комьев отработанных смесей при подготовке их к обработке в оттирочной машине. Кроме того, процесс оттирки характеризуется значительными энергозатратами (6...8 кВт на 1 т регенерата), что в 1,5–2,5 раза превышает затраты энер-

гии на ультразвуковую или электрогидравлическую обработку. Регенерат подвергается мокрой классификации и сушке для достижения остаточной влажности 0,25...0,30% (по массе). При этом в составах ЖСС используются регенераты от ЖСС, а в составах смесей, отверждаемых CO_2 , — регенераты от аналогичных смесей.

Анализ основных физико-механических свойств жидкостекольных смесей, изготовленных на основе УЗ- или ЭГ-регенератов (табл. 11.2), показал, что они практически не уступают аналогичным свойствам смесей на исходных песках, что еще раз подтверждает высокую эффективность электрофизических методов регенерации.

Таблица 11.2

Физико-механические свойства жидкостекольных смесей

Наполнитель на основе марки $\text{ЗК}_2\text{O}_3\text{O}_2$	Прочность, МПа		Осыпae-мость, %	Газопроницае-мость, ед.	Прочность на сжатие после прокалки при температуре 800°C, МПа
	на сжатие	на растяже-ние			
Песок $\text{ЗК}_2\text{O}_3\text{O}_2$	<u>0,68...0,72</u> —	— 0,19...0,23	<u>0,7...0,8</u> 0,4...0,5	<u>430...440</u> 170...180	<u>1,5...2,0</u> 2,4...3,0
Отработанная смесь	<u>0,40...0,43</u> —	— 0,08...0,11	<u>1,3...1,4</u> 3,5...4,0	<u>300...320</u> 90...110	<u>0,2...0,5</u> 0,6...0,8
ЭГ-регенерат	<u>0,70...0,75</u> —	— 0,21...0,23	<u>0,6...0,8</u> 0,4...0,5	<u>430...450</u> 180...190	<u>1,4...1,7</u> 2,8...3,0
УЗ-регенерат	<u>0,68...0,73</u> —	— 0,21...0,25	<u>0,6...0,8</u> 0,4...0,5	<u>420...450</u> 180...190	<u>1,5...1,9</u> 2,8...3,0
МО-регенерат	<u>0,62...0,69</u> —	— 0,18...0,22	<u>0,6...0,8</u> 0,4...0,5	<u>420...440</u> 170...190	<u>1,3...1,7</u> 2,2...2,7

П р и м е ч а н и е. В числителе указаны значения параметров для ЖСС, в знаменателе — для смесей для CO_2 -процесса.

Следует отметить, что электрофизические методы гидрорегенерации имеют большой резерв, так как один из основных «инструментов» регенерации — кавитационные явления — можно значительно интенсифицировать. Одним из таких способов насыщения водно-песчаной пульпы кавитационными пузырьками

является совмещение в едином технологическом процессе регенерации энергии электрогидравлических импульсов и ультразвука. В этом случае создается возможность организации в регенерационном узле дополнительных гидротоков, способствующих соударениям песчинок при перемещении их относительно одна другой, что приводит к повышению эффективности регенерации и позволяет снижать на 20...30% затраты энергии на электро-разрядную обработку.

Кавитационное насыщение водно-песчаной пульпы в процессе ультразвуковой или электрогидравлической регенерации может осуществляться также путем их совмещения с электролизом воды, обеспечиваемым наличием в регенерационном узле встроенных электродов, на которые подается постоянное напряжение, создающее напряженность электрического поля $(5...7) \cdot 10^2$ В/м.

Результаты экспериментов показали, что применение совмещенных электрофизических методов воздействия на водно-песчаную пульпу позволяет не только снижать общие энергозатраты на осуществление процесса регенерации жидкостекольных смесей, но и увеличивать, что очень важно, срок службы изоляции электродов электрогидравлической установки, а также повышать качество регенерата. При этом создается возможность осуществления процесса регенерации не только жидкостекольных, но и песчано-смоляных смесей. В микротрещинах их наполнителей скапливаются, как правило, термообработанные и закоксованные остатки смоляных связующих материалов и катализаторов их отверждения, которые с помощью термической регенерации недостаточно хорошо удаляются с поверхности зерен наполнителя.

Сложность составов стержневых и формовочных смесей, применяемых в литейном производстве, и недостаточная эффективность описанных методов заставляют применять *системы комбинированной регенерации*. Например, примеси бентонита в песчано-смоляных смесях не позволяют в полной мере использовать продукты терморегенерации. Поэтому в подобных случаях целесообразно производить вначале отмывку глины, а затем прокатку смесей с целью удаления остатков органического связующего. Промывка улучшает зерновой состав регенерата, но требует дополнительных затрат энергии на сушку регенерированного песка.

В последние годы в Японии проводятся работы по регенерации жидкостекольных смесей химическим способом. Поверхностные пленки удаляются в процессе их отмывки в растворах щелочей, совмещенной с механическим и термическим воздействием на зерна песка с одновременной обработкой ультразвуком. Кроме того, японские специалисты предлагают совмещать механическую мокрую регенерацию с обработкой в растворах серной или соляной кислоты, а также механическую регенерацию с предварительным либо последующим обжигом.

Комбинированные методы позволяют восстанавливать пески из отработанных смесей любых составов, однако требуют дополнительного оборудования и увеличения энергозатрат.

Говоря о регенерации формовочных песков, следует иметь в виду тот факт, что регенерат практически всегда по своему химическому составу и поверхностным свойствам уступает чистому кварцевому песку. Это необходимо учитывать при использовании регенерата в составах тех или иных смесей. Так, например, практика показывает, что успешно можно применять регенерат ХТС, если до регенерации смесь отверждалась слабой кислотой, а после регенерации — сильной. И наоборот, регенерат нельзя использовать в технологическом процессе со слабым катализатором, если до регенерации смесь отверждалась в присутствии сильного.

Нельзя совместно использовать регенераты жидкостекольной и смоляной смесей, так как они содержат несовместимые кислоты и основания. Песок из песчано-смоляных смесей полностью восстановить невозможно, поэтому в случае применения регенерата для ХТС рекомендуется добавлять 10...20% свежего песка.

Термическая регенерация кварцевого песка минимизирует его расширение. При этом улучшаются технологические свойства песка, и его применение позволяет уменьшать расход связующего, а также брак форм и стержней по трещинам по сравнению с использованием свежего песка.

В табл. 11.3 представлена обобщенная оценка эффективности использования того или иного способа регенерации смесей, имеющих в своем составе различные связующие материалы.

Таблица 11.3

Степень пригодности методов регенерации для различных связующих

Связующие материалы	Регенерация						
	механическая	гидравлическая	термическая	механико-гидравлическая	термомеханическая	гидротермическая	гидротермомеханическая
Глина	УП	П	Н	ХП	П	П	ХП
Цемент	П	П	Н	ХП	УП	УП	ХП
Жидкое стекло	УП	П	Н	ХП	П	П	ХП
Водорастворимые органические	Н	П	УП	ХП	П	ХП	ХП
Эмульсии и суспензии	Н	Н	П	Н	ХП	П	ХП
Затвердевающие масла	УП	Н	П	УП	ХП	П	ХП
Смолы:							
фенольные	УП	Н	П	УП	ХП	П	ХП
фурановые	П	Н	П	УП	ХП	П	ХП

Примечание. ХП — хорошо пригодны; П — пригодны; УП — условно пригодны; Н — непригодны.

Всегда следует учитывать не только техническую, но и экономическую и экологическую целесообразность применения процесса регенерации. Если еще 10–15 лет назад только обсуждалась необходимость осуществления процесса регенерации, то в настоящее время, когда стоимость формовочного песка иногда превышает 50 долларов США за 1 т, а стоимость хранения отработанных смесей в отвалах увеличилась на порядки, с учетом стоимости регенерата не более 5...7 долларов США за 1 т, становится совершенно очевидна экономическая выгода использования регенерата в составах смесей. Что же касается экологических аспектов, то не вызывает сомнения то, что уменьшение количества зачастую токсичных отвальных формовочных смесей может только улучшить экологическую ситуацию как в литейных цехах, так и за их пределами.

Литература

1. *Бартон Р.* Атлас чудес света / Р. Бартон, Р. Кэвендши, Б. Леде-рер. М.: БММ АО, 1995.
2. *Берг П.П.* Формовочные материалы / П.П. Берг. М.: Машгиз, 1963.
3. *Бречко А.А.* Формовочные и стержневые смеси с заданными свой-ствами / А.А. Бречко, Г.Ф. Великанов. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1982.
4. *Валисовский И.В.* Пригар на отливках / И.В. Валисовский. М.: Машиностроение, 1983.
5. *Васин Ю.П.* Формовочные материалы и смеси / Ю.П. Васин, З.М. Васина. Челябинск: ЧПИ, 1980.
6. *Гуляев Б.Б.* Формовочные процессы / Б.Б. Гуляев, О.А. Корнюш-кин, А.В. Кузин. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987.
7. *Давыдов Н.И.* Противопригарные покрытия для песчаных стерж-ней и форм / Н.И. Давыдов // Литейщик России. 2002. № 4. С. 26.
8. *Дорошенко С.П.* Наливная форма / С.П. Дорошенко, К.И. Ващен-ко. Киев: Выща шк., 1980.
9. *Дорошенко С.П.* Получение отливок без пригара в песчаных фор-мах / С.П. Дорошенко. М.: Машиностроение, 1978.
10. *Жуковский С.С.* Прочность литейной формы / С.С. Жуковский. М.: Машиностроение, 1989.
11. *Жуковский С.С.* Формы и стержни из холоднотвердеющих сме-сей / С.С. Жуковский, А.М. Лясс. М.: Машиностроение, 1978.
12. *Кукуй Д.М.* Теория и технология литейного производства / Д.М. Ку-куй, В.А. Скворцов, В.Н. Эктова. Минск: Дизайн ПРО, 2000.
13. *Литейные формовочные материалы. Формовочные и стержне-вые смеси и покрытия: справочник / А.Н. Болдин [и др.]. М.: Машино-строение, 2006.*
14. *Медведев Я.И.* Наливная формовка / Я.И. Медведев, К.И. Ва-щенко. Киев: Выща шк., 1980.
15. *Мир художественного литья : история технологии / Н.И. Бех [и др.]. М.: Металлург, 1997.*
16. *Наседкин В.В.* Бентонит в промышленности России / В.В. На-седкин, Ф.С. Кваша, В.В. Стаханов. М.: ГЕОС, 2001.
17. *Петриченко А.М.* Книга о литье / А.М. Петриченко. Киев: Тех-ніка, 1972.

18. *Петриченко А.М.* Термостойкость литейных форм / А.М. Петриченко, А.А. Померанец, В.В. Парфенова. М.: Машиностроение, 1982.
19. *Рубцов Н.Н.* История литейного производства в СССР / Н.Н. Рубцов. М.: Машгиз, 1962.
20. *Сварика А.А.* Покрытия литейных форм / А.А. Сварика. М.: Машиностроение, 1977.
21. *Степанов Ю.А.* Формовочные материалы / Ю.А. Степанов, В.И. Семенов. М.: Машиностроение, 1969.
22. Технология литейного производства / Б.С. Чуркин [и др.]. Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. проф.-пед. ун-та, 2000.
23. Формовочные материалы и технология литейного производства: справочник / под общ. ред. С.С. Жуковского. М.: Машиностроение, 1993.
24. Формовочные песчано-глинистые смеси / Н.Н. Кузьмин [и др.]. Брянск: БГТУ, 2003.
25. *Цибрик А.Н.* Физико-химические процессы в контактной зоне металл — форма. Киев: Наук. думка, 1977.

Оглавление

Предисловие	3
Список основных сокращений	5
Введение	7
1. Функциональное назначение литейной формы и процессы, происходящие в ней при изготовлении и эксплуатации	12
2. Классификация формовочных материалов	30
3. Наполнители формовочных смесей и противопопригарных покрытий	32
3.1. Классификация наполнителей и требования, предъявляемые к ним	32
3.2. Высокоогнеупорные наполнители	36
3.3. Среднеогнеупорные наполнители	40
3.4. Огнеупорные наполнители	57
4. Связующие материалы	60
4.1. Классификация связующих материалов и требования, предъявляемые к ним	60
4.2. Неорганические связующие материалы	63
4.2.1. Вода как фактор, влияющий на прочность смеси ...	63
4.2.2. Формовочные глины	65
4.2.3. Bentonитовые глины	77
4.2.4. Гидратационные связующие материалы	91
4.2.5. Фосфатные связующие композиции	93
4.2.6. Силикатные связующие материалы и их композиции	95
4.3. Органические неводные связующие материалы	113
4.4. Органические водорастворимые связующие материалы, отверждаемые тепловой сушкой	117
4.5. Смоляные связующие материалы	120
4.6. Модифицирование смоляных связующих материалов	139
4.7. Катализаторы и отвердители синтетических смол	141

5. Противопригарные материалы	149
5.1. Разновидности пригара	149
5.2. Противопригарные добавки в формовочных смесях	156
5.3. Противопригарные покрытия литейных форм и стержней	164
5.4. Материалы противопригарных покрытий	165
5.5. Специальные добавки противопригарных красок	179
5.6. Составы противопригарных покрытий	181
5.7. Улучшение качества противопригарных покрытий	186
5.8. Методы нанесения противопригарных покрытий на поверхности стержня и формы	190
5.9. Основные свойства противопригарных покрытий	191
6. Вспомогательные формовочные материалы	202
6.1. Материалы, улучшающие свойства смесей на стадиях смесеприготовления, формовки и отверждения	202
6.2. Материалы для экзотермических прибылей	203
6.3. Антиадгезионные материалы	205
6.4. Литейные клеи и замазки	206
6.5. Прокладочные жгуты и стержневые фитили	207
6.6. Добавки для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей	209
7. Свойства формовочных и стержневых смесей	212
7.1. Классификация свойств формовочных и стержневых смесей	212
7.2. Контроль свойств смесей при нормальной температуре ...	214
7.3. Контроль свойств смесей при высоких температурах	231
8. Основы процессов смесеприготовления и методы их контроля	241
8.1. Формирование структуры и свойств формовочной смеси в процессе смесеприготовления	241
8.2. Системы смесеприготовления	246
8.3. Контроль и управление качеством формовочной смеси ...	257

9. Формовочные смеси	267
9.1. Классификация формовочных смесей	267
9.2. Единые формовочные смеси	268
9.3. Облицовочные и наполнительные формовочные смеси	280
9.4. Самоотвердеющие формовочные и стержневые смеси	284
10. Стержневые смеси	292
10.1. Классификация стержней и стержневых смесей	292
10.2. Стержневые смеси, отверждаемые конвективной сушкой	297
10.3. Стержневые смеси, отверждаемые в нагреваемой оснастке	304
10.4. Стержневые смеси, отверждаемые продувкой	318
10.5. Стержневые самоотвердеющие смеси	339
10.5.1. Маложивучие ХТС	339
10.5.2. ЖСС на основе органических связующих материалов	350
11. Регенерация формовочных песков	355
11.1. Классификация способов регенерации	355
11.2. Основные стадии регенерации формовочных песков	357
Литература	379

По вопросам приобретения книг обращайтесь:

Республика Беларусь

ООО «Новое знание»
220050, а/я 79, Минск,
пр. Пушкина, д. 15а
Тел./факс: (10-375-17) 211-50-38
E-mail: nk@wnk.biz
[http:// wnk.biz](http://wnk.biz)

Российская Федерация

Отдел оптовых продаж «ИНФРА-М»:
127282, Москва, ул. Полярная, д. 31в, стр. 1
Тел. (495) 380-4260; факс (495) 363-9212
E-mail: books@infra-m.ru
Отдел «Книга—почтой»:
Тел. (495) 363-4260 (доб. 232, 246)

Учебное издание

Высшее образование

Кукуй Давыд Михайлович
Скворцов Валерий Александрович
Андрианов Николай Викторович

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Учебник

В 2 частях

Часть 1. Формовочные материалы и смеси

Ведущий редактор	С.В. Исаенко
Редактор	О.В. Литвинова
Художник обложки	С.В. Ковалевский
Компьютерная верстка	Е.Н. Миночкина
Корректор	Л.К. Мисуно

Оригинал-макет подготовлен ООО «Новое знание»

Подписано в печать 25.12.2010.

Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Школьная.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 24,0. Уч.-изд. л. 20,91.

Тираж 500 экз. Заказ №

Общество с ограниченной ответственностью «Новое знание»

ЛИ № 02330/0133439 от 30.04.2004.

Ул. Шаранговича, 7-2136, 220015, Минск, Республика Беларусь

Почтовый адрес: а/я 79, 220050, Минск, Республика Беларусь

Телефон/факс: (10-375-17) 211-50-38

E-mail: nk@wnk.biz <http://wnk.biz>

Издательский Дом «ИНФРА-М»

127282, Москва, ул. Полярная, д. 31в

Тел.: (495) 380-05-40, 380-05-43. Факс: (495) 363-92-12

E-mail: books@infra-m.ru <http://www.infra-m.ru>