

ТЕХНОЛОГИЯ
ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА
ФОРМОВОЧНЫЕ И СЕРЖНЕВЫЕ
СМЕСИ

Брянск
2003

Технология литейного производства: Формовочные и стержневые смеси // Под ред. С.С. Жуковского, А.Н. Болдина, А.И. Яковлева, А.Н. Поддубного, В.Л. Крохотина. Учебное пособие для вузов. - Брянск: Изд-во БГТУ, 2002. - 470 с.

ISBN 5-89838-066-3

Авторы

Сергей Семенович Жуковский, Александр Николаевич Болдин, Анатолий Никифорович Поддубный, Анатолий Иванович Яковлев, Владимир Леонидович Крохотин, Николай Николаевич Кузьмин, Татьяна Николаевна Кирюхина, Сергей Дмитриевич Тепляков, Николай Иванович Давыдов

Даны физико-химические основы учения о свойствах формовочных материалов, формовочных и стержневых смесей. Описаны методы определения свойств формовочных материалов, критерия выбора формовочных и стержневых смесей.

Предназначено для студентов вузов, обучающихся по специальности "Машины и технология литейного производства" а также инженерно-технических работников литейного производства.

Ил 110, табл 167, библиогр -118 назв

Рецензенты: кафедра "Литейные технологии" Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, д-р техн. наук, президент Российской ассоциации литейщиков, заслуженный металлург РФ, проф. Дибров И.А.

ISBN 5-89838-066-3

© Брянский государственный
технический университет, 2002
© Московский государственный
индустриальный университет,
2002

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	9
<i>Глава 1 Исходные материалы для песчано-глинистых формовочных смесей</i> (Николтай Николаевич Казьмин Татьяна Николаевна Кирючина Александр Николаевич Ботдин Анатолий Иванович Яковлев, Анатолий Никифорович Поддубный)	11
1 1 Формовочные пески	11
1 1 1 Образование песков	11
1 1 2 Химико-минералогический состав песков	12
1 1 3 Свойства песков	14
1 1 4 Требования к формовочным пескам	22
1 2 Огнеупорные глины	33
1 2 1 Стросние глин	34
1 2 2 Свойства глин	36
1 2 3 Классификация глин	39
1 3 Бентонитовые глины	43
1 3 1 Активация бентонитовых глин	48
1 3 2 Контроль качества бентонитовых глин	56
1 3 3 Активная глина и методы ее определения	64
1 4 Противоужиминные добавки	67
1 5 Вода как важнейший компонент формовочных смесей	76
1 5 1 Активация воды	82
1 6 Оптимизация контроля качества формовочных материалов	84
1 7 Безразмольная технология получения обогащенного активированного бентонита	91
1 7 1 Мокрое обогащение бентонитового сырья	91
1 7 2 Мокрая активация бентонита	97
1 8 Составы и свойства песчано-глинистых смесей	102
1 8 1 Смеси для формовки по-сырому	103

1 8 2	Требования к ПГС в зависимости от способа уплотнения	128
1 8 3	Смеси для формовки по-сухому	139
1 9	Безводные органобентонитовые формовочные смеси	152
1 10	Механическая активация материалов	158
1 10 1	Некоторые сведения по механохимии	159
1 10 2	Активация огнеупорных порошкообразных материалов	162
1 10 3	Приготовление механоактивированных композиций	166
1 10 4	Активация кварцевого песка	169
1 11	Дезинтеграторная обработка компонентов формовочных смесей	171
1 11 1	Материалы для песчано-глинистых смесей	174
1 11 2	Материалы для жидкостекольных смесей	176
1 11 3	Материалы для смоляных смесей	179
1 11 4	Регенерация отработанных формовочных смесей	181
	Контрольные вопросы по главе 1	182
<i>Глава 2</i>	<i>Связующие композиции (Сергей Дмитриевич Тепляков, Владимир Леонидович Крохотин)</i>	183
2 1	Классификационные признаки связующих композиций	183
2 2	Неорганические связующие композиции	188
2 2 1	Связующие композиции на основе жидкого стекла	188
2 2 2	Кислые металлофосфатные связки и образующие их материалы	204
2 2 3	Гидратационные вяжущие (цементы, гипсы) материалы	212
2 3	Органические связующие композиции	215
2 3 1	Органические связующие композиции холодного отвердевания под действием жидких катализаторов и отвердителей	215

2 3 1 1	Синтетические смолы кислотного отверждения	215
2 3 1 2	Двухкомпонентные связующие на основе гидроксисодержащих олигомеров и полиизоцианатов, отверждаемые жидкими аминами	243
2 3 1 3	Щелочные полифеноляты, отверждаемые жидкими сложными эфирами и лактонами	252
2 3 1 4	Прочие варианты органических жидкофазных связующих систем холодного отверждения	255
2 3 2	Органические связующие композиции холодного отверждения в оснастке при контакте с газовыми реагентами	258
2 3 2 1	Cold-box-amin- процесс	263
2 3 2 2	SO ₂ – процесс	271
2 3 2 3	Free-radikal (FRC) – процесс	275
2 3 2 4	BETA- SET- процесс	276
2 3 2 5	Resol- CO ₂ (Феноху- CO ₂) процесс	279
2 3 3	Органические связующие композиции, отверждаемые в нагреваемой оснастке	282
2 3 4	Связующие теплового отверждения вне оснастки	294
	Контрольные вопросы по главе 2	304
Глава 3 Песчаные смеси с применением различных связующих композиций (Сергей Дмитриевич Тепляков)		305
3 1	Смеси, отверждаемые конвективной сушкой	305
3 2	Смеси, отверждаемые в нагреваемой оснастке	313
3 3	Холоднотвердеющие и самотвердеющие смеси	316
3 3 1	Смеси, отверждаемые в холодной оснастке жидкими и порошкообразными отвердителями или катализаторами	316

3 3 1 1	Холоднотвердеющие смеси с кислотнотверждаемыми смолами	316
3 3 1 2	Самотвердеющие фосфатные смеси	323
3 3 1 3	Жидкие самотвердеющие смеси (ЖСС)	326
3 3 1 4	Пластичные самотвердеющие смеси (ПСС)	329
3 3 1 5	Цементные самотвердеющие смеси (ЦСС)	330
3 3 1 6	Жидкостекольные холоднотвердеющие смеси с жидкими отвердителями	331
3 3 1 7	Холоднотвердеющие смеси по ALPHA-SET –процессу	334
3 3 1 8	Холоднотвердеющие смеси по PEP-SET-процессу	335
3 3 2	Смеси отверждаемые продувкой газами и аэрозолями	336
3 3 2 1	Смеси по Cold-boch-amin- процессу	338
3 3 2 2	Смеси по Epoxy SO ₂ -процессу	339
3 3 2 3	Смеси по Free-radikal (FRC) -процессу	340
3 3 2 4	Смеси по BETA- SET -процессу	340
3 3 2 5	Смеси по Resol- CO ₂ (Epoxy- CO ₂)-процессу	340
3 3 2 6	Смеси по CO ₂ -процессу на жидком стекле	341
	Контрольные вопросы по главе 3	344
	<i>Глава 4 Вспомогательные материалы</i> (Сергей Дмитриевич Тепляков)	345
4 1	Припылы, разделительные смазки и покрытия для литейной оснастки	345
4 2	Литейные клеи	350
4 3	Замазки	351

4 4	Материалы для исправления дефектов отливок и металлических форм	352
4 5	Прокладочные жгуты	354
4 6	Стержневые фитили	355
4 7	Экзотермические смеси для разогрева металла в литейных формах	355
4 8	Теплоизоляционные материалы и смеси	360
4 9	Добавки специального назначения	366
	Контрольные вопросы по главе 4	373
Глава 5 Технологические свойства смесей и методы их испытаний (Сергей Семенович Жуковский)		
	Контрольные вопросы по главе 5	374
	Контрольные вопросы по главе 5	408
Глава 6 Противопригарные покрытия (Николай Иванович Давыдов)		
	(Николай Иванович Давыдов)	409
6 1	Общие положения	409
6 2	Свойства покрытий и методы их контроля	410
6 2 1	Технологические свойства	411
6 2 2	Защитные свойства при нормальной температуре	417
6 2 3	Защитные свойства при высокотемпературном нагреве	420
6 3	Компоненты покрытий	424
6 3 1	Наполнители	424
6 3 2	Связующие	433
6 3 3	Суспензирующие вещества	438
6 3 4	Растворители	439
6 3 5	Поверхностно- активные вещества	441
6 3 6	Антисептики	443
6 4	Составы покрытий	443
6 4 1	Покрытия, твердеющие при тепловой сушке (водные покрытия)	445
6 4 2	Самотвердеющие покрытия	449

6.4.3. Самовысыхающие покрытия.....	450
6.4.4. Пасты.....	451
6.4.5. Припылы.....	452
6.5. Приготовление покрытий.....	452
6.6. Нанесение и сушка покрытий.....	456
6.6.1. Окраска кистью.....	456
6.6.2. Окраска распылением.....	457
6.6.3. Окраска окунанием.....	457
6.6.4. Окраска обливом.....	458
6.6.5. Окраска в электростатическом поле.....	458
6.6.6. Сушка водных покрытий.....	460
Контрольные вопросы по главе 6.....	461
<i>Список использованной и рекомендуемой литературы</i>	462

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технология изготовления отливок в разовых формах является доминирующей в литейном производстве и не теряет своего значения в ближайшем будущем.

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

Процесс получения отливок в формах постоянно совершенствуется. Эта тенденция нашла отражение в данном учебном пособии.

В главе 1 «Песчано-глинистые смеси» приведены сведения о применяемых для приготовления песчано-глинистых смесей (ПГС) исходных материалах и их свойствах, о составах и свойствах ПГС для формовки по-сырому и по-сухому.

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

В главе имеется ряд разделов с материалами, ранее не встречавшимися в других изданиях.

Так, впервые, применительно к условиям литейного производства, описан метод оптимизации контроля качества формовочных материалов, что в настоящее время является актуальным в связи с освоением системы качества ISO-9002.

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

Приведены сведения по механической активации и результатах ее применения для улучшения качества компонентов ПГС, в том числе при их обработке в дезинтеграторе.

В работах, выполненных во ВНИИЛИТМАШ, принимали участие В. А. Комиссаров, Э. Л. Отрошенко, В. А. Сафронов.

В главе 2 «Связующие композиции и песчаные смеси с их применением; вспомогательные материалы» большое внимание уделено ли-

тейным связующим материалам, используемым при изготовлении стержней и безолочных форм, приведена их классификация.

Рассмотрены примеры связующих материалов, начиная с наиболее употребляемого в прошлом жидкого стекла и вплоть до разнообразных типов современных синтетических смол и других продуктов органической химии.

Описаны технологические процессы изготовления стержней и форм, в основу которых заложено применение строго определенных систем связующих материалов. При этом основной упор сделан на современных технологиях, основанных на использовании холоднотвердеющих смесей (в производстве отливок от единичного до серийного) и смесей, быстро отверждаемых в холодной оснастке при продувке газовыми реагентами (в производстве отливок от серийного до массового). Выявлены ведущие тенденции развития современных связующих материалов и базирующихся на их применении технологий.

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

В главе 3 «Технологические свойства смесей и методы их испытаний» отражены основные существующие методики определения технологических свойств формовочных и стержневых смесей, рассмотрены вопросы сравнения существующих методов испытаний, даны расчетные формулы, описан ряд новых методик, в частности текущесть для песчано-смоляных смесей.

В главе 4 «Противопрigarные покрытия» приведены общие сведения о противопрigarных покрытиях, подробно рассмотрены их свойства и методы испытаний. Рассмотрены противопрigarные наполнители и некоторые компоненты покрытий, примеры составов покрытий, основы технологии их изготовления и нанесения на литейные формы и стержни. Содержится информация о промышленно выпускаемых покрытиях, в том числе на базе новых разработок. Даны рекомендации, касающиеся области применения покрытий.

В главе 5 описаны технологические свойства формовочных и стержневых смесей и методы их испытаний. Рассмотрено лабораторное оборудование различных производителей.

Особое внимание в главе 6 уделено противопрigarным покрытиям форм и стержней. Рассмотрены свойства покрытий и методы их контроля. Описаны технологические процессы приготовления и нанесения покрытий.

ГЛАВА 1. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ (ПГС)

К исходным материалам для песчано-глинистых формовочных смесей относятся связующие, наполнители, специальные добавки.

В главе приведены стандарты и классификация формовочных песков и глин, а также требования к ним и их маркировка. Уделено внимание качественным характеристикам формовочных глин — химико-минералогическому составу, дисперсности, ионно-обменному составу; дается понятие активной глины в формовочных смесях, описаны методы ее определения.

1.1. Формовочные пески

Формовочный песок - основной материал при производстве формовочных и стержневых смесей.

Пески являются результатом разрушения горных пород, содержащих кварц и классифицируются по генетическим признакам, т. е. по условиям их образования, которые существенно отражаются на их качестве.

1.1.1. Образование песков

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Элювиальные пески образуются в результате выветривания на месте разрушения горных пород; их свойства зависят от сложения и состава горных пород. Пески эти в большинстве случаев бывают глинистыми, мелкозернистыми, разнозернистыми.

1.1.2. Химико-минералогический состав песков

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

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

Полевые шпаты являются примесями в кварцевых песках и близки по химическому составу и физическим свойствам.

Различают калиевые полевые шпаты ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), ортоклаз, микроклин и натрово-известковые от альбита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) до

анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Твердость полевых шпатов 6-6,5, плотность (т/м^3): ортоклаза 2,54, альбита 2,61, анортита 2,76; температура плавления соответственно - 1170; 1100-1250 и 1500-1550°C.

Слюда присутствует в песках в виде блестящих темных или серебристых чешуек. Наиболее распространены слюды: мусковит – белая калийная слюда ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и биотит – черная железомagneзиальная слюда ($\text{K}_2\text{O} \cdot 6(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Твердость слюд по шкале Мооса 2-3, плотность 2700-3200 кг/м^3 , температура плавления 1150-1400°C.

Характеристика соединений железа приведена в табл. 1.

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

Таблица 1

Характеристика соединений железа, содержащихся в песках

Минерал	Химическая формула	Твердость по шкале Мооса	Плотность, кг/м^3	Примечание
Гематит (красный железняк)	Fe_2O_3	5,5 - 6,5	5000 - 5300	Температура плавления 1560°C
Магнетит (магнитный железняк)	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	5,5 - 6,5	4900 - 5200	Температура плавления 1540°C
Ильменит	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	5 - 6	4720	Перед паяльной трубкой не плавится
Гетит	$\text{FeO} \cdot \text{OH}$	4,5 - 5,5	4000 - 4400	Перед паяльной трубкой не плавится; начало выделения воды - при 250°C
Лимонит	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1 - 4	3300 - 4000	
Пирит	FeS_2	6 - 6,5	4900 - 5200	Разлагается при 575°C

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

Пирит (FeS_2) является наиболее вредной примесью в песках, приводящей к образованию пригара на отливках, присутствует в некоторых песках на Урале и в Закавказье.

Характеристика карбонатов представлена в табл.2. Карбонаты, разлагаясь при значительно более низких температурах, чем температура заливасмого металла, выделяют углекислый газ, что может привести к образованию газовых раковин.

Таблица 2

Характеристика карбонатов, содержащихся в песках

Минерал	Химическая формула	Твердость по шкале Мосса	Плотность, кг/м^3	Температура диссоциации, $^{\circ}\text{C}$
Кальцит (известковый шпат)	CaCO_3	3	2600-2800	885
Магнезит	MgCO_3	4 - 4,5	2900-3100	525
Доломит	$\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$	3,5 - 4	1800-2900	700-750 900-950
Сидерит	FeCO_3	3,5-4,5	3700-3900	500-600

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

1.1.3. Свойства песков

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

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

Зерновой состав определяют просеиванием через набор сит. Этот способ называется *ситовым анализом*; его применяют для разделения

песка на фракции по размерам зерен. *Основной фракцией песка* считается наибольшая сумма остатков на трех смежных ситах. Перед определением зернового состава предварительно отделяют глину, входящую в состав песка, от зерен кварца отмучиванием

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

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

Пески условно разделяются по форме зерен на округлые, полуокруглые и остроугольные. Степень округлости зерен зависит от минералогического состава песка, характера происхождения и величины зерен (табл.3.)

Таблица 3

Количество зерен песка (%) различной формы

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

Поверхность зерен песка может иметь шероховатость, а также быть полностью или частично покрыта оболочкой из другого вещества, чаще всего глины. Поверхностная оболочка зерен может иметь различ-

ное строение. Состояние поверхности в значительной степени влияет на свойства песка и формовочной смеси. Можно выделить следующие типичные виды оболочек на поверхности песков: глинистые, железистые и переходные между глинистыми и железистыми.

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

Тальк 1	Ортоклаз 6
Гипс 2	Кварц 7
Кальцит . . . 3	Топаз 8
Флюорит . . 4	Корунд 9
Апатит 5	Алмаз 10

Влажность. Вода в формовочных песках по степени связанности с зернами песка разделяется на два вида: не входящую в состав минералов и входящую в них.

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

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

Капиллярная вода располагается в порах песка и удерживается молекулярными силами, но более слабыми, чем у гигроскопической или пленочной воды. Она может передвигаться в любом направлении, в том числе вверх (против действия силы тяжести), однако высота подъема этой воды ограничивается максимальной растягивающей силой ме-

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

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

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

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

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

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

Влажность формовочных песков характеризуется содержанием в них механически примешанной воды и гигроскопической влаги; выражается в процентах, определяется по ГОСТ 23409.5—78. Сущность метода состоит в определении потери массы навески песка (50 г) после высушивания при 105—110 °С до постоянной массы. Первое взвешивание проводят после 30 мин сушки, а последующие — через каждые 15 мин. Масса песка считается постоянной, если разность результатов двух последующих взвешиваний не превышает 0,02 грамма.

Концентрация водородных ионов pH. Вода диссоциирует по уравнению $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Величину $[\text{H}^+]$ $[\text{OH}^-]$ называют ионным произведением воды, которое составляет 10^{-14} . Пользуясь ионным произведением воды, можно выразить любую реакцию среды на основе концентрации только водородных ионов. В нейтральном растворе концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы и равны 10^{-7} . В кислом растворе концентрация H^+ будет увеличиваться, а в щелочном — уменьшаться.

Количественное обозначение реакции среды выражается водородным показателем рН, который представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов, т. е. $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Тогда нейтральная среда будет характеризоваться $\text{pH} = 7$, кислая $\text{pH} < 7$, а щелочная $\text{pH} > 7$.

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

Концентрацию водородных ионов определяют по ГОСТ 23409.22—78 с помощью рН-метра. Навеску песка массой 20 г помещают в стаканчик, наливают 100 см^3 дистиллированной воды, взбалтывают в течение 10 мин и дают отстояться в течение 10 мин. Затем раствор, не взмучивая осадка, переносят в специальный стаканчик вместимостью 50 см^3 , опускают в него электрод рН-метра и снимают показание прибора.

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

В 50 г песка вводят 50 см^3 дистиллированной воды и 50 см^3 0,1 н. раствора соляной кислоты, взбалтывают в течение 5 мин и титруют водную вытяжку 0,1 н. раствором едкого натра по метилоранжу. Пригодным в отношении условий отверждения смеси является наполнитель, титр которого (показатель чистоты) составляет 35—45 см^3 раствора едкого натра. Этот метод может использоваться для контроля качества наполнителей в производственных условиях. Показатель чистоты для некоторых песков имеет следующие значения: 39,4 для кварцевого; 42,5 для цирконового; 41,3 для дистенсиллиманитового; 40,4 для рутилового; 9,0 для хромитового; 0 для магнезитохромитового.

Пористость песка — это отношение объема пустот ко всему объему песка. Пористость зависит от формы частиц и их взаимного расположения (табл.4).

Таблица 4

Пористость зерен песка (%) различной формы

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

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

Газопроницаемость рассредоточенных песков ниже газопроницаемости песков однородного зернового состава. Ее определяют при естественной или оптимальной влажности по ГОСТ 23409.6—78.

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

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

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

Огнеупорность — это свойство материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур; определяется по ГОСТ 4069—69 с помощью стандартных керамических пироскопов. Для формовочных песков главным фактором, определяющим огне-

упорность, является минералогический состав. Основой формовочных песков является кварц, температура плавления которого 1713 °С. Присутствие других материалов понижает огнеупорность кварца. Так, композиция из 5,5% Al_2O_3 и 94,5% SiO_2 образует эвтектику при 1545°С, а при наличии третьего оксида и их соотношении $2FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ эвтектика образуется уже при 1140 °С. В зависимости от чистоты кварцевых песков их огнеупорность составляет 1500—1770 °С.

Теплоаккумулирующая способность b_f обуславливает получение качественной поверхности отливок и условия их затвердевания. Для кварцевого песка величина b_f составляет 1260 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 величину b_f более сильное влияние, чем природа песков.

Классификация песков. Формовочные пески на основе кварца в соответствии с ГОСТ 2138-91 в зависимости от массовой доли глинистой составляющей (частиц глинистых материалов и обломков зерен кварца и других минералов размером менее 0,02 мм) подразделяют на кварцевые (К), тощие (Т) и жирные (Ж).

Кварцевые и тощие формовочные пески подразделяют на группы в зависимости от массовой доли глинистой составляющей, диоксида кремния, коэффициента однородности и среднего размера зерна, жирные - от предела прочности при сжатии во влажном состоянии и среднего размера зерна.

Кварцевые пески содержат до 2,0% глинистой составляющей.

Группы кварцевых песков приведены в табл. 5 – 8.

Тощие пески содержат от 2,0 до 12,0% глинистой составляющей.

Группы тощих песков приведены в табл. 7 – 10.

Жирные пески содержат от 12,0 до 50,0% глинистой составляющей. Группы жирных песков приведены в табл. 8 и 11.

Таблица 5

Классификация по содержанию глины

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

Таблица 6

Классификация по содержанию кварца

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

Таблица 7

Классификация по коэффициенту однородности

Группа	Коэффициент однородности, %
О ₁	Св. 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 8

Классификация по среднему размеру зерна

Группа	Средний размер зерна, мм
О1	До 0,14
О16	От 0,14 до 0,18
О2	От 0,19 до 0,23
О25	От 0,24 до 0,28
О3	Св.0,28

Таблица 9

Классификация по содержанию глины

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

Таблица 10

Классификация по содержанию кварца

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

Таблица 11

Классификация по пределу прочности при сжатии

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

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

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

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

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

1.1.4. Требования к формовочным пескам

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

По массовой доле влаги, концентрации водородных ионов водной вытяжки (рН), массовой доле вредных примесей и форме зерен кварцевые пески должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 12-15.

Таблица 12

Требования по содержанию влаги

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

Таблица 13

Требования по показателю рН

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

Таблица 14

Требования по содержанию вредных примесей

	Массовая доля вредных примесей, %, не более	
	Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2O , K_2O , CaO , MgO)	Оксиды железа (111), (Fe_2O_3)
Очень низкое	0,4	0,2
Низкое	0,8	0,4
Среднее	1,2	0,6
Высокое	1,6	0,8
Очень высокое	2,0	1,0

Таблица 15

Требования по коэффициенту угловатости

	Коэффициент угловатости, ед, не более
Округлая	1,10
Полукруглая	1,25
Угловатая	1,40

По теоретической удельной поверхности и газопроницаемости кварцевые и тощие пески должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 16 и 17.

Таблица 16

Требования по газопроницаемости

	Газопроницаемость, $\text{м}^3/\text{Па}\cdot\text{с}$, не менее
Очень высокая	550
Высокая	350
Средняя	200
Низкая	100
Очень низкая	30

Таблица 17

Требования по удельной поверхности

	Газопроницаемость, м ³ /Па·с. не менее
Высокая	15
Средняя	10
Низкая	5

По массовой доле потери массы при прокаливании формовочные пески должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 18.

Таблица 18

Требования по потерям при прокаливании

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

Массовая доля сульфидной серы в кварцевых формовочных песках не должна превышать 0.05% (определяют при геологической разведке новых месторождений).

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

Формовочные пески транспортируются насыпью всеми видами транспорта в соответствии с правилами перевозки грузов. Обогащенный песок влажностью до 0.5% транспортируется в цементовозах или вагонах-хопперах.

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

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

В табл. 19 приведена характеристика добываемых в стране формовочных песков.

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

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

Формовочные пески высшего сорта рекомендуется использовать для стержневых смесей с применением связующих на основе смол горячего и холодного отверждения при массовом производстве отливок. Обогащенные пески целесообразно использовать для формовочных смесей, применяемых на автоматических формовочных линиях при производстве сложных стальных и чугуновых отливок.

Таблица 19

Характеристика формовочных песков

Предприятие	Содержание, %				Потери при прокаливании (ППП)	Газопроницаемость, ед.	Огнеупорность, °С
	Глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO+Na ₂ O+K ₂ O			
Балашейский горно-обогатительный комбинат	0,0-0,2	98,5-99,1	0,08-0,2	0,26-0,4	0,08-0,2	300-400	1760
	0,1-0,5	98,0-98,7	0,12-0,3	0,38-0,7	0,15-0,3	300-400	1760
	0,0-0,2	98,6-98,8	0,1-0,2	0,3-0,4	0,1-0,2	200-330	1760
	0,1-0,5	98,0-98,6	0,12-0,3	0,34-0,6	0,1-0,3	200-310	1760
	0,02-0,1	98,6-99,2	0,06-0,18	0,26-0,38	0,15-0,25	300-490	1760
	0,04-0,1	98,5-99,0	0,1-0,18	0,3-0,39	0,1-0,2	200-320	1760
	0,2-0,9	97,3-98,0	0,12-0,4	0,44-0,76	0,2-0,3	300-440	1760
	0,2-0,9	96,8-97,8	0,2-0,4	0,38-0,8	0,2-0,4	300-440	1750
Чаадасевский карьер	1,2-2,0	96,9-98,0	0,2-0,4	0,4-0,8	0,2-0,35	200-300	1750
	0,8-2,0	97,1-97,8	0,25-0,35	0,55-1,85	0,26-0,38	350-500	1750
Басьяновское карьеро-управление	1,0-2,0	97,1-97,3	0,3-0,38	0,74-0,82	0,10-0,26	280-330	1750
	0,08-0,5	98,0-98,4	0,2-0,24	0,38-0,50	0,18-0,3	240-340	1760
	0,5-1,0	97,1-97,9	0,22-0,34	0,42-0,66	0,24-0,50	200-250	1760
	0,2-0,5	98,0-98,3	0,20-0,24	0,38-0,50	0,18-0,30	190-250	1760
	0,2-0,5	97,1-97,9	0,22-0,32	0,42-0,66	0,24-0,50	170-250	1760
Бурцевское карьеро-управление	0,4-1,4	97,0-97,6	0,24-0,32	0,42-0,68	0,28-0,66	130-210	1760
	0,1-0,4	98,0-98,1	0,22-0,24	0,48-0,75	0,16-0,30	220-250	1740
	0,1-0,5	98,0-98,1	0,22-0,24	0,48-0,75	0,16-0,30	200-220	1740
	0,2-0,5	97,5-98,5	0,24-0,26	0,50-0,60	0,14-0,24	150-160	1730
	0,1-0,7	97,0-97,8	0,24-0,28	0,54-0,80	0,20-0,34	100-140	1710
	0,1-0,5	97,0-97,7	0,24-0,28	0,58-0,84	0,20-0,40	90-110	1710
	0,2-0,5	97,0-97,6	0,25-0,30	0,80-0,80	0,20-0,40	150-170	1710
Велико-дворский горно-обогатительный комбинат	0,1-0,4	97,1-97,8	0,24-0,30	0,50-0,78	0,20-0,65	130-150	1710
	0,3-0,9	97,2-98,0	0,20-0,30	0,5-0,8	0,2-0,4	250-330	1760
	0,3-0,9	96,2-96,5	0,30-0,40	0,7-0,8	0,3-0,4	250-330	1760
	0,2-2,0	97,0-98,1	0,14-0,40	0,5-0,9	0,2-0,3	250-300	1760

Предприятие	Содержание, %				Потери при прокаливании (ППП)	Газопроницаемость, ед	Огнеупорность °С
	Глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+ +MgO+ +Na ₂ O+ +K ₂ O			
Басьяновское карьероуправление	0,9-1,3	96,3-96,9	0,34-0,37	0,62-0,75	0,38-0,68	130-170	1750
	2,0-8,0	91,1-96,4	0,30-0,42	0,66-1,10	0,56-1,52	120-160	1750
Гомельский горнообогатительный 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
Гусаровский горнообогатительный 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
	0,8-2,0	96,8-97,6	0,30-0,60	0,50-1,20	0,40-0,80	550-850	1700
	0,7-1,6	96,5-97,4	0,30-0,62	0,50-1,20	0,40-0,80	550-800	1700
	2,1-4,0	97,1-97,8	0,26-0,30	0,66-0,74	0,35-0,40	550-800	1500
	2,2-4,0	96,1-97,0	0,28-0,40	0,54-1,50	0,30-0,65	550-650	1500
Дарбазинское карьероуправление	0,9-1,8	96,1-96,7	0,40-0,48	0,60-0,92	0,26-0,44	130-160	1710
	0,4-2,0	97,0-97,3	0,32-0,35	0,58-0,74	0,34-0,40	120-150	1710
	2,3-3,6	94,4-96,3	0,48-0,50	1,18-1,25	0,30-0,58	120-140	1700
Кичигинский горнообогатительный комбинат	0,6-1,0	97,0-98,0	0,26-0,40	0,60-0,85	0,25-0,40	650-810	1740
	0,6-1,0	97,0-98,0	0,26-0,4	0,60-0,85	0,25-0,4	630-710	1740
	0,9-2,0	96,6-96,8	0,33-0,46	0,66-0,86	0,30-0,42	490-630	1740
	1,0-2,0	96,6-96,8	0,33-0,46	0,66-0,86	0,30-0,42	480-500	1740
	2,3-4,0	96,1-96,4	0,38-0,72	0,74-1,25	0,50-1,02	440-500	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	0,7-0,76	1,56-1,68	0,2-0,68	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
Жлобинское карьероуправление	0,1-0,3	95,0-95,5	0,75-0,80	0,85-2,35	0,50-0,68	160-200	1730
	0,1-0,4	96,0-96,8	0,44-0,60	0,85-1,50	0,20-0,45	100-190	1720
	0,1-0,4	95,1-96,4	0,42-0,84	0,94-1,94	0,28-0,65	100-190	1720
	0,1-0,4	95,2-95,8	0,40-0,84	0,90-1,90	0,30-0,70	230-260	1730
	0,3-0,6	95,0-95,8	0,40-0,80	0,92-1,94	0,32-0,68	160-205	1720
	0,2-0,4	94,9-95,7	0,42-0,82	0,90-1,88	0,30-0,68	150-185	1720

Предприятие	Содержание, %				Потери при прокаливании (ППТ)	Газопроницаемость, ед	Огнеупорность °С
	Глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO+Na ₂ O+K ₂ O			
Карасорский горно-обогатительный комбинат	0,1-0,6	97,3-98,0	0,26-0,32	0,52-0,72	0,10-0,44	410-610	1750
	0,1-0,6	96,2-96,8	0,10-0,80	1,20-1,60	0,10-0,20	410-610	1720
	0,2-0,6	97,5-98,0	0,26-0,32	0,58-0,70	0,10-0,30	320-420	1750
	0,2-0,6	96,2-96,8	0,10-0,80	1,20-1,60	0,10-0,20	320-420	1720
	0,1-1,4	97,2-97,9	0,26-0,30	0,54-0,80	0,15-0,44	110-180	1750
	0,1-1,4	96,1-96,6	0,10-0,60	1,00-2,00	0,40-0,50	110-180	1720
	0,1-1,1	97,0-97,9	0,26-0,35	0,50-0,80	0,20-0,30	120-160	1750
	0,1-1,1	96,3-96,8	0,20-0,40	1,10-1,30	0,10-0,40	120-160	1720
Лужский горно-обогатительный комбинат	0,3-0,6	98,4-98,5	0,20-0,26	0,49-0,65	0,18-0,25	140-190	1750
	0,4-0,8	97,0-97,4	0,32-0,38	0,65-0,80	0,20-0,30	120-160	1750
	0,2-1,2	97,0-98,0	0,25-0,40	0,65-0,80	0,10-0,40	200-220	1750
Лужский горно-обогатительный комбинат	0,2-1,6	97,5-98,4	0,18-0,28	0,60-0,70	0,20-0,50	180-200	1750
	0,2-1,8	97,5-98,4	0,20-0,28	0,60-0,75	0,20-0,40	120-180	1740
	0,1-0,7	97,0-98,0	0,21-0,28	0,64-0,80	0,20-0,40	100-140	1740
Струго-Красненский карьер	0,2-0,8	96,5-97,1	0,28-0,32	0,94-1,15	0,38-0,44	390-550	1730
	0,1-1,0	97,0-97,3	0,28-0,32	0,80-0,94	0,34-0,40	260-470	1730
	0 1-1,0	96,1-96,8	0,30-0,48	0,80-1,35	0,40-0,60	260-470	1720
	0,1-1,0	94,4-95,7	0,34-0,62	0,86-1,60	0,48-1,16	260-470	1710
	0,1-1,0	92,1-93,1	0,58-0,65	1,52-1,73	0,80-1,08	260-470	1710
	0,3-0,5	96,5-97,1	0,30-0,45	0,95-1,20	0,50-0,75	220-300	1720
	0,1-0,7	96,1-96,8	0,30-0,46	0,80-1,35	0,40-0,60	275-300	1720
	0,1-0,7	94,4-95,7	0,34-0,62	0,86-1,60	0,48-1,16	275-300	1710
	0,1-0,7	92,1-93,1	0,58-0,65	1,52-1,73	0,80-1,08	275-300	1710
Луховицкое карьеро-управление	0,2-0,6	97,2-98,1	0,20-0,24	0,42-0,68	0,18-0,24	190-250	1760
	0,1-0,8	97,2-98,1	0,20-0,40	0,52-0,74	0,10-0,35	260-350	1740
	0,2-0,5	97,0-97,5	0,40-0,60	0,60-0,80	0,15-0,30	200-220	1740
	0,2-0,8	97,0-97,5	0,40-0,60	0,60-0,80	0,15-0,30	160-170	1740
	0,5-0,8	97,0-97,2	0,20-0,40	0,50-0,75	0,10-0,35	220-310	1740
	0,2-0,9	96,0-96,8	0,10-0,40	0,90-1,20	0,30-0,50	160-250	1730
	0,2-1,0	96,0-96,8	0,10-0,40	0,90-1,20	0,30-0,50	130-180	1730
	0,2-1,2	96,0-96,5	0,20-0,40	1,00-1,10	0,40-0,60	60-110	1730
	0,2-1,2	96,0-96,5	0,20-0,40	1,00-1,20	0,40-0,60	60-90	1730
	0,3-0,9	96,0-96,5	0,2-0,40	1,00-1,20	0,4-0,60	100-130	1730

Предприятие	Содержание. %				Потери при прокаливании (ППП)	Газопроницаемость ед	Огнеупорность. °С
	Глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO+Na ₂ O+K ₂ O			
Луховицкое карьероуправление	0,1-0,2	98,3-98,5	0,20-0,30	0,50-0,55	0,10-0,12	340-530	1760
	0,2-0,5	98,3-98,5	0,20-0,30	0,60-0,65	0,24-0,30	320-440	1760
	0,2-0,5	97,2-98,1	0,20-0,24	0,42-0,68	0,18-0,24	225-280	1760
Люберецкий горнообогатительный комбинат	0,1-0,3	98,0-98,8	0,1-0,24	0,40-0,52	0,1-0,24	230-290	1760
	0,1-0,3	98,0-98,5	0,14-0,26	0,42-0,60	0,15-0,30	230-290	1760
	0,1-0,5	97,5-98,4	0,18-0,28	0,46-0,64	0,18-0,38	210-260	1740
	0,2-1,0	97,0-98,0	0,18-0,28	0,46-0,65	0,18-0,46	120-230	1740
Миллеровский горнообогатительный комбинат	0,2-1,0	97,2-98,2	0,12-0,16	0,46-0,56	0,10-0,30	250-400	1770
Ореховское карьероуправление	0,1-0,5	98,0-98,5	0,16-0,26	0,38-0,60	0,12-0,50	160-200	1760
	0,1-0,5	98,0-98,5	0,16-0,26	0,38-0,60	0,12-0,50	120-150	1760
	0,2-0,9	97,6-98,0	0,20-0,52	0,58-0,76	0,20-0,48	140-190	1750
Староверовское карьероуправление	0,02-0,5	98,0-98,5	0,20-0,30	0,40-0,60	0,15-0,30	300-380	1710
	0,02-0,5	98,1-98,4	0,20-0,26	0,40-0,65	0,15-0,34	260-360	1710
	0,10-1,0	97,0-97,8	0,22-0,26	0,50-0,54	0,28-0,30	240-360	1700
	16,0-19,0	91,4-94,5	0,72-0,84	0,86-1,08	0,65-2,76	Прочн на сжатие 0,45-0,95	1650
Тамбовское карьероуправление	0,3-0,9	97,0-97,5	0,26-0,36	0,62-0,80	0,24-0,40	150-200	1740
	0,3-0,9	97,0-97,5	0,26-0,36	0,62-0,80	0,24-0,40	130-170	1740
	0,6-1,3	96,3-96,6	0,30-0,40	0,66-1,00	0,30-0,60	130-190	1730
	1,0-1,5	96,4-96,5	0,35-0,40	0,75-0,85	0,20-0,40	110-140	1730
Воронежский карьер	0,8-1,0	97,2-97,7	0,30-0,35	0,65-0,80	0,20-0,45	390-420	1730
	0,1-1,6	97,2-97,8	0,26-0,30	0,58-0,70	0,12-0,26	130-200	1730
Таманский комбинат формовочных материалов	0,2-1,5	97,2-97,8	0,26-0,30	0,58-0,70	0,12-0,26	110-160	1730
	0,8-1,5	97,2-97,4	0,25-0,36	0,58-0,80	0,22-0,34	80-120	1710
	0,5-1,2	97,2-97,4	0,25-0,36	0,58-0,80	0,22-0,34	80-120	1710
Ахтанизовское месторождение	0,5-1,9	97,3-97,9	0,2-0,28	0,50-0,75	0,1-0,20	210-270	1740
	0,5-1,8	97,3-97,9	0,2-0,28	0,50-0,75	0,1-0,20	190-250	1740
	0,4-1,9	97,1-97,9	0,26-0,30	0,58-0,80	0,10-0,28	140-190	1730
	0,8-1,7	97,2-97,7	0,28-0,32	0,60-0,86	0,15-0,30	110-150	1730
	2,2-6,4	95,2-96,4	0,38-0,44	0,82-0,88	0,52-0,75	90-130	1720

Предприятие	Содержание, %				Потери при прокаливании (ППП)	Газопроницаемость, ед	Огнеупорность °С
	Глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO+Na ₂ O+K ₂ O			
Толмачевский карьер	0,5-0,9	98,2-98,7	0,16-0,22	0,46-0,58	0,16-0,24	220-300	1740
	0,5-0,9	97,7-98,0	0,18-0,24	0,46-0,58	0,18-0,32	190-220	1740
Чапурниковское карьеро-управление	0,3-0,5	98,0-98,2	0,14-0,20	0,46-0,53	0,12-0,18	200-240	1720
	0,2-0,4	97,7-98,2	0,14-0,22	0,44-0,60	0,10-0,20	130-200	1720
	0,1-0,8	97,7-98,2	0,13-0,22	0,44-0,65	0,10-0,22	100-120	1720
	0,3-0,9	97,7-98,2	0,14-0,22	0,44-0,65	0,10-0,22	130-200	1710
	0,3-0,9	98,1-98,2	0,14-0,15	0,44-0,46	0,10-0,12	130-180	1710
	0,4-0,9	97,5-98,2	0,14-0,20	0,44-0,60	0,10-0,12	90-130	1710
	0,1-0,9	97,5-98,2	0,14-0,20	0,44-0,60	0,10-0,24	80-100	1710
	0,2-1,2	97,5-98,0	0,14-0,24	0,44-0,62	0,10-0,26	100-200	1720
	0,2-0,8	97,8-98,1	0,15-0,20	0,50-0,58	0,12-0,20	70-90	1700

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

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

За рубежом практически все отливки изготавливают с применением только кварцевых песков с повышенным содержанием кремнезема и пониженным содержанием посторонних примесей. а тощие пески в основном используют в качестве сырья для производства кварцевых формовочных песков Фирма *Wedron Silica Kompany* (США) предъявляет жесткие требования к качеству песков содержание SiO₂ не менее 99%. Fe₂O₃ — не более 0,02%, глинистой составляющей — не более 0,1% Японским стандартом предусматриваются пески с содержанием SiO₂ не менее 98,5%, глинистой составляющей — не более 0,2% Заводы *Quarzwерke* (Германия) поставляют пески с содержанием SiO₂ не менее 99,5% и Fe₂O₃ - не более 0,05%

Широко используются на иностранных заводах и природные формовочные пески, причем в разных странах объем их потребления определяется состоянием природных ресурсов В Японии применяют пять марок кварцевых природных песков с содержанием SiO₂ 90—98%. в Германии— три марки песков с содержанием SiO₂ 90—97%

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Дистен-силлиманитовый песок получают на основе природного алюмосиликата в результате выделения его из смеси минералов. Дистен-силлиманит состоит из двух минералов — дистена (кианита) $Al_2O_3(SiO_4)$ и силлиманита $Al(AlSiO_5)$.

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

В марке КДСЗ-1 при увеличении массовой доли оксида алюминия выше 54% на каждый процент роста допускается повышение массовой доли диоксида титана на 0,2%. Концентрат марки КДСЗ поставляется навалом в крытых железнодорожных вагонах, обитых внутри дегтевой бумагой по ГОСТ 515—77, в цементовозах, цистернах или мягких контейнерах по ОСТ 680—80.

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

Оливин представляет собой изоморфную смесь форстерита $2MgO \cdot SiO_2$ и фаялита $2FeO \cdot SiO_2$; добывается в виде кусков, и поэтому для использования в формовочных смесях его необходимо измельчать и классифицировать. Для приготовления формовочных песков следует применять оливиновые породы с содержанием фаялита до 10%, так как огнеупорность оливина с увеличением содержания железа понижается. Оливин не имеет аллотропических превращений, стоек к ошлакованию оксидами железа, однако при изготовлении стальных отливок оливиновый песок не должен смешиваться с кварцевыми песками, поскольку при нагревании они вступают в химическую реакцию, образуя легкоплавкие соединения.

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

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

Хромит $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ относится к группе хромшпинелидов и является широко распространенным природным сырьем. Хромитовый песок получают путем размола и россева руды хромистого железняка. Если потери при прокаливании превышают 3% , то руду предварительно обжигают при 900—1000 °С.

Для литейного производства рекомендуется использовать хромиты с содержанием (мас. %): Cr_2O_3 не менее 45, Fe_2O_3 не более 26, SiO_2 не более 8 и CaO не более 2,5. Хромитовые пески на ситах 1,6—01 имеют остаток 60—70%, на ситах 0063, 005 и в тазике — 30—40%.

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

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

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

Оксиды железа образуют с хромомагнетитом тугоплавкие и 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.

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

Требования для шамота из каолина Новоселицкого месторождения по ТУ 14-8-58—72 приведены в табл. 20. Шамотный песок получают из кускового шамота путем его размола и отсева на фракции, аналогичные маркам кварцевого песка.

Таблица 20

Требования к шамоту

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

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

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

1.2. Огнеупорные глины

Литейными формовочными глинами называются горные породы, состоящие из тонкодисперсных частиц водных алюмосиликатов и обладающие связующей способностью и термохимической устойчивостью, что позволяет использовать их в качестве связующего для приготовления прочных и не пригорающих к отливке формовочных смесей. Различают глины первичные — оставшиеся на месте образования и вторичные — перенесенные с места образования. Первичные глины образовались в результате разложения горных пород или при выпадении из водных растворов, содержащих кремнезем и глинозем. Минералогический состав таких глин зависит от состава материнских пород и от степени кислотности воды. В кислой среде образуются каолиновые, а в щелочной — монтмориллонитовые глины. Вторичные гли-

ны образовались в результате размывания и отложения глинистых продуктов коры выветривания. Они отличаются от первичных четко выраженным пластообразным залеганием и тем, что не находятся в прямом соотношении с подстилающей их коренной породой.

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

1.2.1. Строение глин

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

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

Монтмориллонит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) является основным порообразующим минералом бентонитовых глин. Химический состав монтмориллонита непостоянный. Это мягкий материал белого, розового, синеватого или зеленоватого цвета; при нагреве до 100°C он выделяет 18% адсорбционной воды, в интервале 500 — 700°C теряет конституционную воду и способность набухать в воде. При 735 — 850°C происходит разрушение кристаллической решетки и превращение материала в аморфное вещество.

Пакет монтмориллонита состоит из двух кремнекислородных тетраэдрических слоев, расположенных на внешних плоскостях, и од-

ного внутреннего алюмокислородного с ОН-группами октаэдрической упаковки. Межплоскостное расстояние составляет $(9,2-9,4) \cdot 10^{-10}$ м. В каждом пакете монтмориллонита, как и в пакете каолинита, ионы связаны между собой прочными валентными связями. Связь между пакетами в монтмориллоните осуществляется межмолекулярными силами между одноименными внешними ионами кремнекислородного тетраэдра. Эта связь более слабая, чем в каолините, поэтому вода может легко проникать между пакетами, увеличивая межплоскостное расстояние до $21,4 \cdot 10^{-10}$ м, а объем - в 10 - 15 раз.

Мусковит ($K_2O \cdot 3Al_2O_5 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) относится к двухслойным алюминиевым гидрослюдам. Гидрослюдистые глины представляют собой промежуточные продукты разложения от слюд к каолиниту. Структура кристаллической решетки мусковита аналогична структуре монтмориллонита с тем лишь различием, что вместо молекул воды между пакетами расположены ионы калия и каждый четвертый ион кремния в кремнекислородном тетраэдре замещен ионом алюминия. В мусковите за счет ионов калия между пакетами действует валентная связь, однако она слабее, чем валентная связь внутри пакета. Межплоскостное расстояние в мусковите составляет около $10 \cdot 10^{-10}$ м. Таким образом, наиболее слабые связи между пакетами у монтмориллонита, наиболее прочные — у мусковита, а каолинит занимает промежуточное положение. Прочность связи между пакетами обуславливает способность глин к набуханию.

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

Кварц (SiO_2) содержится практически во всех глинах в количестве от долей процента до 60%, как правило, в виде значительно 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: содержатся в виде калийной слюды мусковита, биотита и других разновидностей. Даже наиболее простые по составу и чистые каолинитовые глины содержат гидрослюды, а в глинах Часов-Ярского месторождения количество слюды достигает 30%.

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

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

Гидраты оксидов железа гетит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и лимонит ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) окрашивают глины в цвета от светло-желтого до бурокрасного; находятся в тонко распыленном состоянии, в виде примазок или отдельных скоплений.

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

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

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

1.2.2. Свойства глин

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

Зерновой состав глин характеризует их степень дисперсности и наличие в них крупнозернистых включений. О степени дисперсности можно судить по содержанию глинистой составляющей (т. е. частиц размером менее 0,02 мм), которая определяется путем отмучивания по ГОСТ 3594.9—77. Для большинства глин содержание глинистой составляющей находится в пределах 75 - 99%. Оставшаяся после отмучивания часть глины относится к песчаной фракции, чаще всего состоящей из кварцевых зерен. Для оценки степени дисперсности глинистой составляющей целесообразно определять фракции частиц размером менее 0,001, 0,001—0,005 и 0,005—0,02 мм. Дисперсность глин оказывает существенное влияние на их прочностные свойства.

Коллоидальность характеризует способность глин к набуханию в воде. Степень набухания является важным показателем глин, особенно при использовании их в составе суспензий и противопригарных покрытий. Коллоидальность глин определяется по ГОСТ 3594.10—77. 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. При недостатке диспергатора катионы в обменном комплексе заменяются не полностью и частицы глины продолжают оставаться в виде агрегатов. При избытке диспергатора мицеллы глины перенасыщаются ионами натрия, что приводит к снижению электрокинетического потенциала системы вода - глина, и частицы глины слипаются между собой. Для бентонитовых глин, содержащих в обменном комплексе преимущественно катионы кальция и магния, наилучшим диспергатором является кальцинированная сода (Na_2CO_3).

Прочность при сжатии во влажном состоянии является одной из основных характеристик песчано-глинистых смесей, применяемых для изготовления сырых форм. В условиях производства этот показатель зависит от многих факторов, поэтому для оценки прочности глин разработаны условия проведения испытания (ГОСТ 3594.7—77). Указанный стандарт позволяет дать сравнительную оценку глин различных месторождений и различного качества. На прочность во влажном состоянии наиболее существенное влияние оказывают минералогический состав глин, дисперсность глинистых частиц, емкость и состав обменного комплекса. Прочность песчано-глинистой смеси во влажном состоянии обусловлена физическими и физико-химическими силами взаимодействия материала зерновой основы, глины и воды. Основой прочности смеси являются водородные связи, однако в формировании прочности принимают участие также силы поверхностного натяжения воды, капиллярные силы и силы межмолекулярного взаимодействия. Водородные связи возникают между атомами водорода и

атомами наиболее электроотрицательных элементов, в частности кислорода. Сочетание атомов водорода и кислорода наблюдается на базальных поверхностях частиц глины и в поверхностных слоях диоксида кремния и других оксидов, служащих материалом зерновой основы. При наличии мощных водородных связей физические силы взаимодействия обычно отходят на второй план. Водородные связи возникают непосредственно между гидроксильными слоями частиц наполнителя, а также между ними и слоями атомов базальных поверхностей глинистых частиц.

В процессе перемешивания и уплотнения смеси происходит разрыв одних водородных связей и образование других. Аналогично может быть представлено взаимодействие между зернами диоксида кремния и монтмориллонитом или другим глинистым минералом. Представленная схема характеризует состояние смеси, когда большая часть молекул воды испарилась. В сырых формах в смеси находятся свободные молекулы воды. Чем больше слоев этих молекул, тем меньше связь между составляющими компонентами и тем меньше прочность смеси во влажном состоянии. В связи с этим при приготовлении смесей для сырых форм важным является оптимальное соотношение между глиной и водой, которое различно для глин различной минералогической природы и гранулометрического состава. Это соотношение для каждой новой партии глин следует определять опытным путем.

Прочность при сжатии в сухом состоянии является основной характеристикой песчано-глинистых смесей, применяемых для изготовления сухих форм. Она формируется в процессе сушки форм вследствие возникновения новых водородных связей при испарении воды. Для получения максимальной прочности смесей в сухом состоянии требуется большее содержание воды, чем во влажном. Это обусловлено необходимостью обеспечения более равномерного распределения глинистой оболочки по поверхности зерен наполнителя. В процессе сушки удаляется сначала капиллярная вода, затем рыхлосвязанная и, наконец, прочносвязанная. При этом одновременно происходит усадка смеси, которая может привести к образованию как макро-, так и микротрещин и к снижению прочности смеси в высушенном состоянии. Следовательно, для получения максимальной прочности сухих форм необходимо правильно установить режим сушки для каждой смеси с учетом габаритов опок или стержней. Предел прочности при сжатии в сухом состоянии определяется по ГОСТ 3594.6—77.

Долговечность является важным параметром формовочных глин, характеризующим их способность сохранять связующие свойства в процессе многократного использования. Метод испытания глин на долговечность по ГОСТ 3594,8—77 основан на определении потери прочности при сжатии во влажном состоянии после трехкратного нагрева образца смеси. Показатель долговечности глин характеризует их термическую устойчивость при многократных заливках смесей жидким металлом. Следовательно, долговечность глин зависит от их огнеупорности. Каолиновые глины имеют огнеупорность 1400 - 1750 °С, гидрослюдистые – 1200 - 1350 °С, а монтмориллонитовые — 1150 - 1250 °С. К огнеупорным относятся глины, имеющие огнеупорность не ниже 1580°С.

1.2.3. Классификация глин

В соответствии с ГОСТ 3226-93 "Глины формовочные огнеупорные" глины классифицируют в зависимости от химических и физических показателей (табл. 21).

Таблица 21

Классификация глин

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

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

По физико-механическим показателям глины должны соответствовать указанным требованиям (табл. 22.)

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 соответственно 3,0 и 10%;
- массовая доля влаги 6,0-10,0%.

Таблица 22

Физико-механические свойства глин

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

Примечания: П - прочная, С - среднепрочная, М - малопрочная, 1 - высоко-связующая; 2 - среднесвязующая; 3 - малосвязующая. Марка глины, например П3, означает, что эта глина прочная при сжатии во влажном состоянии и малосвязующая по прочности в сухом состоянии.

Характеристика глин. Огнеупорные глины (табл.23) добывают в основном предприятия огнеупорной и керамической промышленности. Многие огнеупорные глины удовлетворяют требованиям ГОСТ 3226—93 на формовочные глины и используются в литейном производстве, как правило, для сухих форм.

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

Молотые (порошкообразные) глины упаковывают в многослойные бумажные мешки по ГОСТ 2226—88 вместимостью 50 кг или в мягкие специальные контейнеры по ОСТ 6-19-80—80 вместимостью 2000 кг. Молотую глину можно также перевозить насыпью в цементовозах или крытых автотранспортных средствах. Порошкообразную глину необходимо хранить отдельно по маркам в крытых складских помещениях и бункерах, защищенных от влаги. Мягкие контейнеры можно хранить на открытых площадках без навеса, но не более одного месяца.

В формовочную смесь глину целесообразно вводить в виде суспензии. При приготовлении суспензии комовую глину предварительно

замачивают, а затем разводят водой до требуемой консистенции в глиномешалке. Однако применение суспензии возможно только в том случае, если общее содержание воды, имеющейся в оборотной смеси и вводимой с суспензией, не превышает допустимого содержания воды для данного состава смеси.

Таблица 23

Характеристика некоторых глин

Месторождение	Марка (по ТУ поставщиков)	Содержание, %		Огнеупорность, °С, не менее	Потери при прокаливании, %, не более
		Al ₂ O ₃ , не менее	Fe ₂ O ₃ , не более		
Белкинское (ТУ14-8-262-78)	БК1	37	2,5	1730	17
	БК2	33	3,5	1690	17
	БК3	28	5,5	1670	17
	БКУ	28	3,5	1670	25
Боровичско- Любытинское (ТУ14-8-218-76)	БЛСО, БЛПСО	40	2,5	1750	16
	БЛС1, БЛПС1	37	2,5	1730	16
	БЛС2, БЛПС2	32	4,0	1710	16
	БЛС3, БЛПС3	28	5,0	1670	18
	БЛП1	35	3,0	1710	15
	БЛП2	32	4,0	1670	15
	БЛП3	28	5,0	1610	16
	БЛПК1	23	3,0	1610	12
	БЛПК2	18	5,0	1580	12
Кировоградское (ТУ 14-8-125-74)	К0	44	1,3	1770	16
	К1	41	1,5	1750	16
	К2	38	2,0	1710	НН
	К3	35	2,0	1710	НН
	КПК	26	2,0	1670	НН
Кумакское (ТУ 14-104-1-72)	КУО	34	2,5	1690	-
	КУР	30	3,5	1670	-
	КУПК	25	6,5	1580	-
Латненское (ТУ 14-8-152-75)	ЛТО	39	1,5	1730	15
	ЛТ1	37	1,5	1730	18
	ЛТ2	33	2,0	1690	20

Месторождение	Марка (по ТУ по- ставщиков)	Содержание, %		Огнеупорность, °С, не менее	Потери при прокалива- нии, %, не более
		Al ₂ O ₃ , не менее	Fe ₂ O ₃ , не более		
Латненское (ТУ 14-8-152-75)	ЛТЗ	28	2,5	1670	20
	ЛТПК1	23	НН	1670	14
	ЛТПК2	17	НН	1670	12
	ЛТУ	28	3,5	1670	35
Нижне-Увельское (ТУ 14-8-336-80)	НУ1	32	3,5	1690	14
	НУ2	28	4,5	1670	14
	НУПК	23	5,0	1670	12
Новорайское (ТУ-14-8-183-78)	ДНО	33	1,3	1710	-
	ДН1	32	1,6	1690	-
	ДН2	30	2,3	1670	-
	ДН3	28	3,0	1630	-
	ДНПК1	20	НН	1580	-
	ДНПК2	13	НН	1580	-
Положское (ТУ 14-8-121-74)	ПЛГ1	37	1,65	1750	-
	ПЛГ2	33	2,0	1730	-
	ПЛГ3	28	2,2	1670	-
	ПЛГПК	22	3,0	1670	-
Пятихатское (ТУ 14-8-126-74)	ПГ0	37	1,6	1730	14
	ПГ1	36	1,8	1730	14
	ПГ2	35	2,0	1690	НН
	ПГ3	33	3,0	1670	НН
	ПГЗЖ	29	4,5	1670	НН
Суворовское (ТУ-14-8-216-76)	С0	41	2,0	1750	15
	С1	38	2,5	1730	15
	С2	33	3,5	1710	15
	С3	29	4,5	1670	15
	С4	34	9,0	1580	17
	С5	30	9,0	1580	28
	СПК1	23	4,5	1670	12
	СУ	33	3,0	1670	28
Троицко-Байновское (ТУ14-8-48-72)	ТБ1	39	2,0	1730	15
	ТБ2	37	2,5	1730	15
	ТБ3	33	3,0	1690	15
	ТБ4	28	5,5	1670	15

Месторождение	Марка (по ТУ поставщиков)	Содержание, %		Огнеупорность, °С. не менее	Потери при прокаливании %, не более
		Al ₂ O ₃ не менее	Fe ₂ O ₃ не более		
Троицко-Байновское (ТУ14-8-48-72)	ТБПК	23	5,5	1670	13
	ТБУ	28	3,5	1670	25
Часов-Ярское (Ту 14-8-162-75)	Ч0	33	1,3	1710	-
	Ч1	32	1,6	1690	-
	Ч2	30	2,3	1670	-
	Ч3	28	3,0	1630	-
	ЧПК1	20	НН	1580	-
	ЧПК2	13	НН	1580	-

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

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

1.3. Бентонитовые глины

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

Присущие бентонитам специфические свойства обуславливаются строением кристаллической решетки минералов, входящих в состав этих глин: монтмориллонита (Al₂O₃·4SiO₂·nH₂O), сапонита (Al₂O₃[MgO]4SiO₂·nH₂O), нонтронита (Al₂O₃ [Fe₂O₃] 4SiO₂·nH₂O), бейделита (Al₂O₃·3SiO₂·nH₂O) и некоторых других, содержащихся в бентонитовых глинах в количестве от 45 до 95% и определяющих ионообменную способность глин.

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

При гидратации монтмориллонита в пределах связанной воды одновалентные катионы остаются фиксированными в гексагональных ячейках слоев, нейтрализуя заряд и ослабляя силу притяжения, а двухвалентные (трехвалентные) мигрируют от ядра и входят в структуру связанной воды. В данном случае решающим фактором миграции катионов является их радиус (A°): 1,34 для K^+ ; 1,01 для Na^+ ; 1,05 для Ca^{2+} ; 0,78 для Mg^{2+} ; 0,55 для Al^{3+} ; 0,67 для Fe^{3+} . Катионы, имеющие радиус менее $0,85 A^\circ$, регидратируют необратимо при температуре около $350^\circ C$, а катионы с радиусом более $0,85 A^\circ$ регидратируют при температуре $560 - 600^\circ C$. Межслоевое набухание бентонитовых глин с различным составом обменных катионов обратимо только до определенного температурного уровня, определяющего термическую устойчивость бентонитовых глин.

В диффузном слое частиц природных бентонитов в зависимости от условий их образования (табл.24) почти всегда содержатся обменные катионы как щелочных, так и щелочно-земельных металлов.

Водопоглощение, связующая способность, термическая устойчивость бентонитовых глин связаны с процессами гидратации и регидратации и зависят от состава обменного комплекса. Водопоглощение и термическая устойчивость выше у бентонитов, содержащих в обменном комплексе преимущественно ионы щелочных металлов. Определяющим фактором высокой связующей способности бентонитовых глин, в частности предела прочности в зоне конденсации влаги, является преобладание щелочных катионов ($Na^+ + K^+$) в обменном комплексе (табл.25). Характеристика некоторых отечественных и зарубежных бентонитов приведена в табл.26.

Таблица 24

Содержание монтмориллонита, объем и состав обменного комплекса бентонитов

Месторождение или страна	Содержание монтмориллонита, %	Объем и состав обменных катионов. мг экв/100 г глины				
		Сумма	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Аз-Камарское	52,80	77,30	48,25	3,25	23,75	2,05
Асканское	76,75	101,00	21,15	5,88	71,53	2,38
Бикляньское	55,20	56,52	22,10	12,40	28,12	1,00
Горбское	46,90	40,50	42,50	11,00	3,95	1,05
Гумбрийское	66,85	81,86	66,62	12,54	1,50	1,20
Дарбазинское	61,35	64,90	10,35	27,25	23,25	4,10
Дашсалахлинское	75,00	92,10	70,00	6,03	4,10	2,01
Курцевское	62,90	92,80	74,30	9,30	6,40	2,80
Нальчикское	46,14	49,40	17,00	6,00	22,77	3,63
Ноемберьянское	61,12	61,52	41,70	5,12	12,82	1,88
Нурлатское	64,68	75,00	43,20	22,80	7,20	1,80
Огланлинское	57,88	78,40	37,00	4,50	25,80	1,10
То же	68,25	88,35	3,80	0,70	80,20	2,62
Саригюхское	62,83	81,64	28,42	8,32	42,75	2,15
Смышляевское	53,20	55,44	14,50	8,43	26,20	6,11
Таганское	88,70	69,19	25,35	2,05	40,00	1,64
Таль-Юрахское	73,15	66,17	38,50	2,85	22,50	2,76
Ханларское	66,50	83,02	58,25	4,82	17,34	1,38
Черкасское	63,00	93,70	56,00	28,00	5,60	4,10
То же	60,50	82,55	43,32	31,26	5,40	2,57
//-//	60,50	85,09	41,57	34,07	6,00	1,09
Болгария	73,55	64,90	41,00	8,00	14,90	1,00
То же	71,80	60,00	40,00	10,00	8,00	2,00
Венгрия	62,80	66,22	48,50	5,25	10,62	1,85
Греция	75,00	91,25	24,50	9,25	54,50	3,00
Италия	61,00	62,40	13,00	14,00	34,00	1,40
Польша	64,60	77,50	21,10	11,90	42,50	2,00
США	83,55	76,65	47,62	8,06	19,70	1,27
Югославия	69,50	75,00	8,00	7,00	58,50	1,50

Таблица 25

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

Месторождение	Сумма обменных катионов, мг экв/100 г	Коэффициент щелочности ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)	Дисперсность, %			Связующая способность	
			>60 мкм	60-1,5 мкм	<1,5 мкм	2	3
Асканское	101,1	2,73	13,5	12,7	73,8	0,088	1,9
Дашсалахлинское	92,10	0,08	26,5	49,8	23,4	0,095	0,7
Огланлинское	88,35	18,40	1,6	8,7	89,7	0,090	2,3
Черкасское	85,09	0,09	20,5	57,3	22,2	0,095	0,7
Гумбрийское	81,86	0,03	65,5	24,5	10,0	0,072	0,5
Саригюхское	81,64	1,22	7,5	19,3	73,2	0,090	2,4
Аз-Камарское	77,30	0,50	10,5	85,2	4,3	0,085	1,1
Горбское	40,50	1,14	26,5	33,2	40,3	0,085	0,6

Примечания: 1 - прочностные характеристики смесей с 5% бентонита;

2- предел прочности при сжатии во влажном состоянии, МПа;

3- предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, кПа.

Таблица 26

Химический состав бентонитов, %

Месторождение или страна	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	SO _{3,одн}
Аз-Камарское	58,90	16,62	5,53	2,27	2,31	3,41	1,09
	55,03	17,90	5,48	0,72	2,63	5,26	-
Асканское	54,74	17,83	4,2	2,01	2,03	3,74	0,19
	56,10	18,00	3,26	1,20	3,90	4,27	0,17
Бикляньское	46,20	24,59	7,47	1,16	1,95	1,90	0,16
	53,12	21,51	9,12	1,90	2,21	2,63	-
Горбское	55,92	22,44	9,08	0,45	0,52	0,59	0,10
	52,70	25,01	11,40	0,38	0,68	1,02	-
	60,88	20,35	7,60	1,02	1,05	2,10	-
Гумбрийское	62,60	15,31	5,43	2,56	3,91	0,27	-
	58,60	14,67	2,98	1,60	2,00	0,34	0,15
Дарбазинское	62,42	18,83	4,12	0,75	2,82	3,60	1,08
	59,64	19,91	4,30	1,23	3,05	3,82	0,68
Дашсалахлинское	57,20	16,19	4,60	1,93	2,78	2,46	0,40
	59,14	15,74	4,52	2,03	2,81	2,32	-

Продолжение табл. 26

Месторождение или страна	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O +K ₂ O	SO ₂ общ
Келесское	53,24	15,85	6,41	1,04	3,68	3,55	0,31
Курцевское	51,85	16,14	2,84	3,11	3,65	0,52	0,17
Нальчикское	49,50	17,60	2,47	5,70	3,86	0,86	-
Ноемберянское	62,30	14,52	2,26	1,54	3,13	3,45	-
Нурлатское	56,30	21,89	7,62	2,11	3,00	2,46	-
	49,64	18,23	7,57	1,72	2,64	2,70	0,58
Огланлинское	68,10	11,91	3,67	1,10	2,10	1,38	0,12
	54,80	15,31	2,41	4,37	2,18	1,76	0,04
	71,76	13,37	1,55	2,04	2,90	2,42	-
Саригюхское	51,88	15,64	6,76	4,78	0,02	4,70	0,06
	60,76	14,41	5,12	3,99	2,56	3,40	-
Смышляевское	52,02	16,85	6,47	1,44	2,99	2,70	0,16
	54,30	16,69	7,27	0,74	2,72	2,64	0,16
Таганское	52,30	20,60	1,74	1,02	3,36	1,50	0,16
	59,17	25,85	2,00	1,03	3,18	0,60	0,89
	57,80	15,12	5,58	0,90	2,80	1,12	0,13
Таль-Юрахское	62,40	14,18	2,82	1,90	2,13	2,30	0,24
Ханларское	53,64	16,40	2,73	2,12	4,32	1,96	-
Черкасское	61,82	18,65	7,60	1,75	1,57	0,38	0,15
	54,70	18,11	7,11	1,68	1,26	0,90	-
	60,40	19,30	7,75	1,20	1,56	0,41	0,08
	57,10	15,40	6,06	1,22	1,95	0,15	-
Болгария	65,25	12,35	1,13	3,12	2,06	1,43	0,08
	58,79	13,89	2,96	5,82	3,75	2,17	0,13
	68,30	12,00	1,11	2,00	1,37	1,36	0,44
	60,72	15,13	5,12	5,90	2,54	2,19	0,26
Венгрия	65,00	15,93	3,92	2,90	3,43	1,99	0,56
	66,00	11,30	1,75	0,53	2,23	0,92	-
Германия	60,40	14,51	3,17	1,07	2,64	1,16	-
Греция	71,00	15,28	2,32	1,65	1,70	2,98	0,60
	62,12	20,17	2,80	0,95	2,70	5,32	0,62
Италия	74,06	12,80	2,40	1,55	3,40	0,78	-
	65,70	13,31	2,03	2,97	2,12	2,54	-
Польша	65,14	16,58	2,92	2,50	3,10	3,26	0,22
	61,50	12,91	2,56	4,00	2,99	2,50	-

Месторождение или страна	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O +K ₂ O	SO _{2обш}
США	63,07	21,80	3,25	0,65	2,67	2,57	-
	57,60	20,13	3,76	0,90	1,90	2,30	0,30
Чехословакия	72,59	14,68	2,42	2,37	2,75	0,49	-
	67,92	16,89	2,86	2,80	1,44	1,16	-
Югославия	60,70	15,01	3,89	1,72	5,26	2,50	-
	61,00	16,28	4,72	3,00	3,60	4,53	0,47
Япония	65,94	13,42	0,84	2,58	0,42	2,46	-

1.3.1. Активация бентонитовых глин

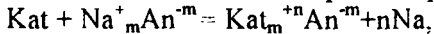
При необходимости состав обменного комплекса можно искусственно изменить и путем замещения катионов регулировать свойства бентонитов. Под влиянием натриевых солей и оснований щелочно-земельные бентониты приобретают свойства, близкие свойствам щелочных бентонитов. Резкое изменение свойств бентонитов наступает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

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

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

Экспериментально установлены оптимальные соотношения между щелочными и щелочно-земельными катионами в бентонитах различных месторождений с содержанием 55—80% монтмориллонита. Максимальный предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги соответствует смесям на основе активированных бентонитовых глин, содержащих в обменном комплексе около 55% щелочных катионов

(рис. 1). На основании установленного соотношения можно рассчитать оптимальное количество натрийсодержащего реагента для активации.



где Кат — многовалентный катион (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ...); n — валентность катиона; Ан — анион натрийсодержащего активирующего реагента; m — валентность аниона.

Количество реагента в процентах от бентонита:

$$M (\%) = \mathcal{E} (0,55\Sigma - \text{Na}^+) 0,001,$$

где \mathcal{E} — эквивалент реагента, г/(г-экв); Σ — сумма обменных катионов природного бентонита, мг-экв/100 г; 0,55 — оптимальная доля щелочных катионов; Na^+ — количество щелочных катионов в природном бентоните, мг-экв/100 г; 0,001 — коэффициент перевода мг в г.

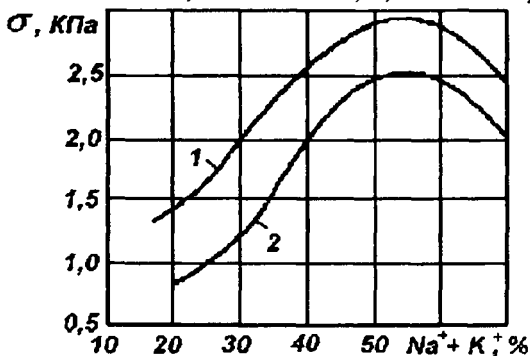


Рис. 1. Зависимость прочности смесей в зоне конденсации влаги от содержания щелочных катионов в бентоните: 1 - 80%, 2 - 55% монтмориллонита

В качестве активирующего реагента должно быть использовано растворимое в воде соединение, которое в процессе реакции катионного обмена образует труднорастворимые в воде соединения Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} (табл. 27).

Таблица 27

Произведение растворимости труднорастворимых в воде соединений, моль/л

Катион	Активирующий реагент		
	NaOH	Na_2CO_3	Na_3PO_4
Ca^{2+}	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-29}$
Mg^{2+}	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Р
Fe^{2+}	$4,8 \cdot 10^{-16}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Fe^{3+}	$4,0 \cdot 10^{-38}$	Р	Р
Al^{3+}	$1,9 \cdot 10^{-38}$	Р	Р

Примечание: Р- хорошо растворимые соединения.

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

Наиболее сильный эффект активации бентонитов проявляется в повышении очень важного параметра формовочных смесей - прочности в зоне конденсации влаги (рис.2).

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

Добавка реагента в смешивающие бегуны не даст достаточного эффекта ввиду неоднородного распределения реагента в объеме смесей.

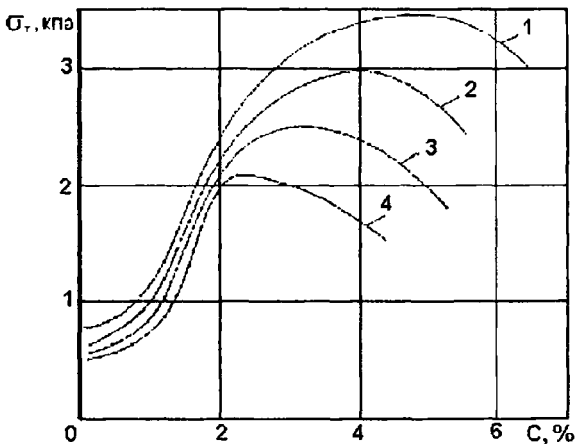


Рис. 2. Зависимость прочности смесей в зоне конденсации влаги от содержания соды и монтмориллонита: 1, 2, 3 и 4 — соответственно 65, 60, 55 и 50% монтмориллонита

Эффективность процесса активации предопределяется способом введения активирующих добавок. Известно несколько способов улучшения прочностных свойств песчано-бентонитовых смесей. Сухой способ активации, осуществляемый перемешиванием сухих компонен-

тов (бентонита и активирующего реагента), предусматривает, что интенсивные обменные реакции будут проходить в дальнейшем в смешивающих бегунах в процессе приготовления формовочных смесей.

Активация в процессе перемешивания бентонитовой суспензии с реагентом дает умеренный эффект по той причине, что в данном процессе участвуют сравнительно малые силы механического воздействия глинистых частиц друг с другом.

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

Для получения оптимального соотношения щелочных и щелочно-земельных катионов природные бентонитовые глины обрабатывают активирующими реагентами (табл.28).

Таблица 28

Составы обменных катионов бентонита, активированного различными методами

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

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

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

Зарубежные фирмы по производству активированных бентонитовых порошков используют как метод «сухой» активации, т. е. интенсивное перемешивание бентонитового порошка (6—14% воды) с сухим активирующим реагентом, так и метод «мокрой» активации: перемешивание и перетиравание компонентов при влагосодержании бентонитовой массы 26—45%.

Более широко распространен метод «мокрой» активации, позволяющий изготавливать активированные бентониты с более высокими прочностными характеристиками и со значительно меньшей склонностью к переувлажнению. Метод «мокрой» активации обеспечивает и более высокую прочность при растяжении в зоне конденсации влаги.

Активированные бентониты, полученные «мокрым» способом, производятся в США, Италии, Германии, Болгарии, Югославии и других странах.

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

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

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

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

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

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

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

Применяемая в качестве активирующего реагента кальцинированная сода складывается в сухом закрытом помещении, куда исключается попадание атмосферной влаги.

Кальцинированная сода загружается в приемные бункера и по системе шнековых питателей и дозаторов подается в смесители (глиномешалки, глинорастиратели) в количестве $(3,5 \pm 0,5)\%$ от массы глины в пересчете на сухое вещество. Процесс активации осуществляется в смесителях типа БСМ-30 и в глинорастирателях типа СМ-1241 Б путем перемешивания и перетираания влажной глины с реагентами.

Глина в виде комьев размером 20—50 мм подается в сушила типа СБ 3500x2700 при температуре топочных газов на выходе из сушила до 150°C. Температура глинистой массы на выходе из сушил не должна превышать 110°C, а влагосодержание должно быть не более 15%. Глинистая масса влажностью до 15% измельчается в роторной дробилке типа СМД-147 до кусков размером не более 12 мм.

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

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

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

Активированные бентонитовые глины по сравнению с природным бентонитом характеризуются улучшенными прочностными характеристиками (рис. 3). Прочность песчано-бентонитовых смесей при сжатии определяется температурой потери адсорбированной воды, а прочность при разрыве в зоне конденсации влаги и термическая устойчивость - температурой потери внутрикристаллической влаги.

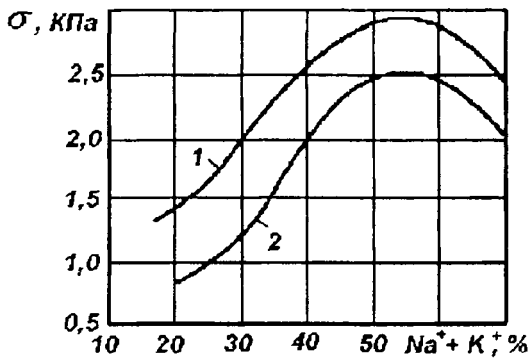


Рис.3. Зависимость прочности в зоне конденсации влаги от содержания активированного реагента песчано-бентонитовых смесей, содержащих 10 мас % (1) и 5 мас % (2) активированного черкасского бентонита

Природные щелочные и активированные бентониты теряют кристаллическую воду при более высокой температуре, чем щелочноземельные разновидности бентонитовых глин (рис. 4).

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

Для приготовления формовочных смесей бентонит чаще всего используется в порошкообразном виде. Хотя с технологической, санитарно-гигиенической и экономической точек зрения этот вариант не является наиболее предпочтительным. Приготовление порошкообразного бентонита связано со значительными затратами на сушку и помол. В процессе сушки возможен пережог части бентонита с ухудшением его технологических свойств.

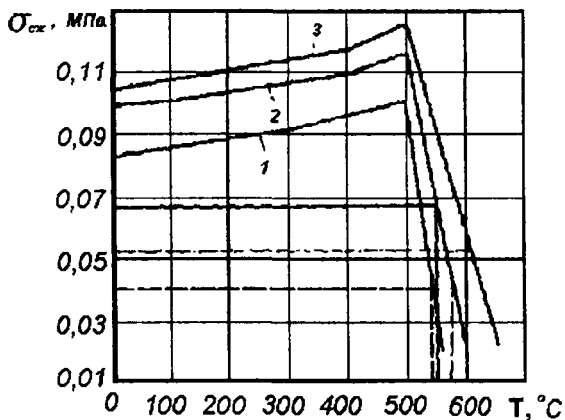


Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии от температуры нагрева бентонитов:

1 - черкасского природного; 2 - активированного; 3 — югославского активированного

Помол бентонита приводит к снижению его долговечности в той большей степени, чем выше дисперсность порошка, что видно из рис.5.

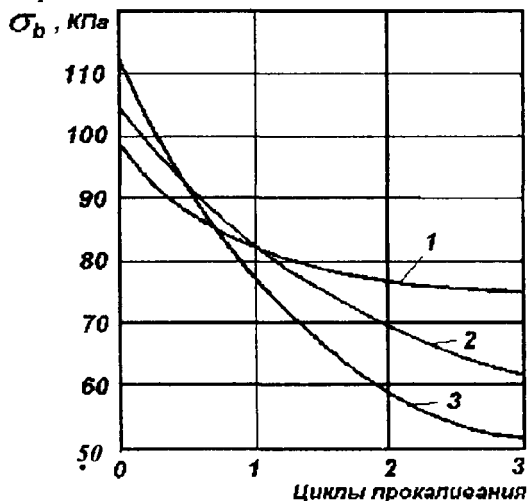


Рис. 5. Изменение прочности смесей в зависимости от числа циклов прокаливания и степени дисперсности бентонита

и ухудшению санитарно-гигиенических условий на рабочих местах, поэтому наиболее целесообразно использовать бентонит в виде суспензии, полученной из комового бентонита.

Хотя прочность во влажном состоянии несколько повышается с увеличением степени измельчения, однако резко снижается долговечность бентонита. Кривым 1, 2 и 3 на рис. 5. соответствуют бентонитовые порошки с остатками на сите 016, равными 82, 63 и 12 мас%, а долговечность этих бентонитов составляет соответственно 73, 54 и 45%. Производство и применение порошкообразного бентонита связаны со значительным пылением, что приводит к потерям бентони-

1.3.2. Контроль качества бентонитовых глин

ГОСТ 28177—89 предусматривает оценку качества бентонитовых глин по следующим показателям: пределу прочности при сжатии во влажном состоянии; пределу прочности при разрыве в зоне конденсации влаги; термической устойчивости; влагосодержанию и гранулометрическому составу (для порошкообразных бентонитовых глин).

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

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

ГОСТ (28177-89) регламентирует бентонитовые глины со следующими техническими требованиями (табл. 29): предел прочности при сжатии во влажном состоянии (П — прочная, С — среднепрочная, М — малопрочная); предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги (1 — высокосвязующая, 2 — связующая, 3 — среднесвязующая, 4 — малосвязующая); термическая устойчивость (Т1 — высокоустойчивая; Т2 — среднеустойчивая; Т3 — низкоустойчивая). Указанные характеристики бентонитовых глин контролируются систематически на предприятии-поставщике и предприятии-потребителе.

Связующую способность (предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги) бентонитовых глин оценивают следующим образом. Глину в порошкообразном виде, отобранную для испытаний, предварительно сушат на противне слоем не более 10 мм при температуре 105—110°C в течение 3 ч. Далее готовят 3 кг песчано-бентонитовой смеси, состоящей из 95 частей песка и 5 частей глины, перемешивая ее в течение 2 мин в лабораторных смесителях. Затем добавляют 66—70 см³ воды, закрывают смеситель крышкой и перемешивают увлажненную смесь в течение 20 мин, после чего отбирают образец смеси для определения ее уплотняемости, которая должна быть выше 60%. Затем продолжают перемешивать смесь в смесителях с открытой крышкой. через каждые 1—2 мин определяя показатели

уплотняемости и прочности смеси при сжатии. Испытание прекращают с момента снижения прочности при сжатии. За предел прочности принимают среднее арифметическое результатов трех определений, при которых прочность при сжатии образцов будет наибольшей.

Таблица 29

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

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

Марка	Предел прочности при сжатии, кПа, не менее	Предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, кПа, не менее	Термическая устойчивость, ед, не менее
M1T ₃	50	2,8	-
M2T ₁	50	2	0,6
M2T ₂	50	2	0,3
M2T ₃	50	2	-
M3T ₁	50	1,5	0,6
M3T ₂	50	1,5	0,3
M3T ₃	50	1,5	-
M4T ₁	50	-	0,6
M4T ₂	50	-	0,3
M4T ₃	50	-	-

В процессе указанного испытания определяют также предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, для чего отбирают пробу смеси с показателем уплотняемости 45—50%.

Для оценки связующей способности бентонитовых глин используют приборы для определения прочности при сжатии во влажном состоянии и приборы для определения прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, укомплектованные специальными гильзами для изготовления образцов.

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

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

Термическую устойчивость вычисляют по формуле

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

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

σ'' — предел прочности при сжатии во влажном состоянии по результатам испытания исходной глины, Па.

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

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

По гранулометрическому составу и массовой доле влаги порошкообразные бентонитовые глины должны соответствовать требованиям, указанным в табл.30.

Таблица 30

Требования к порошкообразным бентонитовым глинам по гранулометрическому составу и влажности

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

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

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

где m_1 — масса остатка на соответствующем сите, г;

m_2 — масса навески, г.

Испытания проводят с использованием двух навесок. За результат испытаний принимают среднее арифметическое двух определений.

Кроме упомянутых показателей, имеются показатели бентонитовых глин (табл.31), испытания по которым рекомендуется проводить периодически, но не реже 1 раза в квартал.

Таблица 31

Химико-минералогические показатели бентонитовых глин

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

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

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

где m — масса навески глины до высушивания, г;

m_1 — масса навески глины после высушивания, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений.

Классификационные признаки бентонитовых глин в зависимости от химико-минералогических показателей приведены в табл. 32. Указанные показатели контролируют с применением методик, предусмотренных ГОСТ 28177—89.

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

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

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

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

прочность при разрыве в зоне конденсации влаги. Операцию повторяют до момента снижения прочности при разрыве. Испытания проводят на трех образцах, и смесь всех разрушенных образцов возвращается в смеситель.

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

В качестве оперативного метода контроля активированных бентонитовых порошков используется показатель водопоглощения, характеризующий степень активации и количество введенной кальцинированной соды. Тарировочный график показан на рис. 6 для валовой пробы черкасского бентонита.

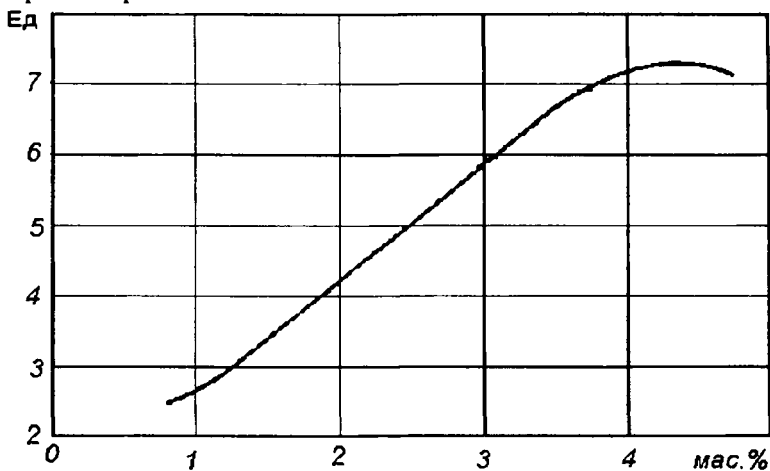


Рис. 6. Зависимость водопоглощения от содержания соды

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

Имеется прямая зависимость коэффициента водопоглощения от содержания монтмориллонита в бентоните. Чем выше содержание монтмориллонита, тем выше коэффициент водопоглощения и большее количество соды требуется для оптимальной активации бентонита рис. 7.

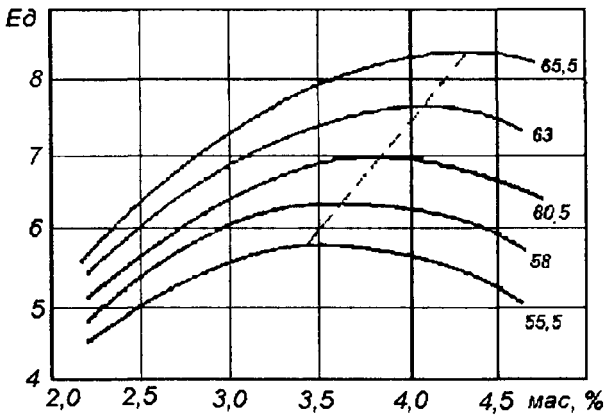


Рис. 7. Зависимость водопоглощения от содержания соды при разном содержании монтмориллонита (показано цифрами у кривых в процентах)

Зависимость прочности в зоне конденсации влаги от коэффициента водопоглощения для активированных бентонитов с различным содержанием монтмориллонита приведена на рис. 8.

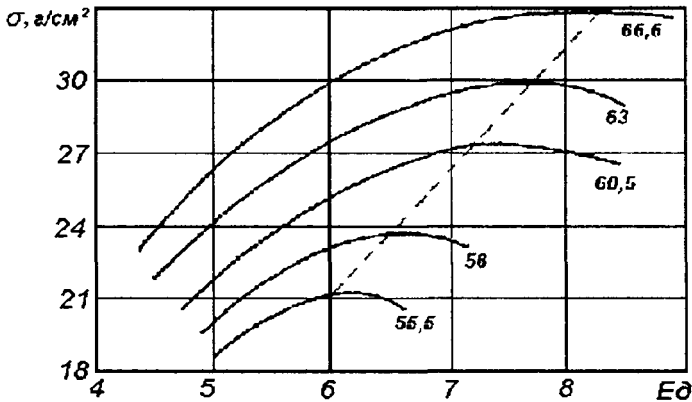


Рис. 8. Зависимость прочности в зоне конденсации влаги от водопоглощения. (Цифры у кривых – содержание монтмориллонита, %)

Требуемая прочность в зоне конденсации влаги может быть получена только при активации бентонитов с достаточно высоким содержанием монтмориллонита. При снижении содержания в бентоните монтмориллонита прочность в зоне конденсации влаги также снижается независимо от содержания соды. Снижение прочности в зоне конденсации влаги после достижения максимальной величины означает переактивацию бентонита.

Таким образом, коэффициент водопоглощения хорошо коррелирует с прочностью в зоне конденсации влаги и количеством введенной соды, т.е. отвечает требованиям контролирующего параметра.

1.3.3. Активная глина и методы ее определения

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

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

Существует определенный предел содержания активной глины в формовочной смеси, при котором данная смесь сохраняет оптимальные физико-механические свойства. Он неодинаков для различных случаев и зависит:

- от марки применяемого формовочного песка;
- марки используемой глины;
- содержания и качества добавок, а также изготавливаемых отливок.

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

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

Каждая кривая (рис.9) отвечает заданному содержанию бентонита. Точки на каждой прямой соответствуют разному числу ударов копра и различной влажности (при заданном содержании глины).

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

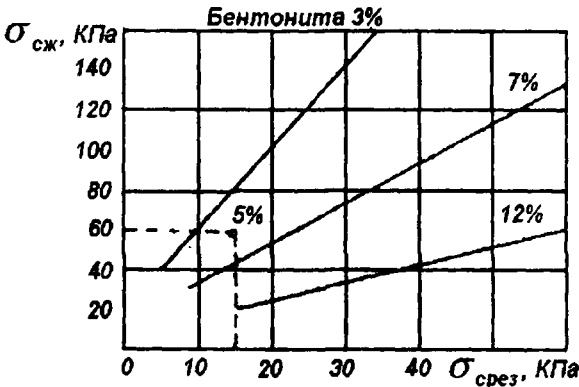


Рис. 9. Взаимосвязь между прочностью смесей на сжатие и на срез при различном содержании бентонита

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

$$\rho = \frac{160}{19,63H} \text{ г/см}^3.$$

(19,63 см² - площадь сечения стандартного образца).

Содержание активной глины в смеси определяется по графику (рис.10).

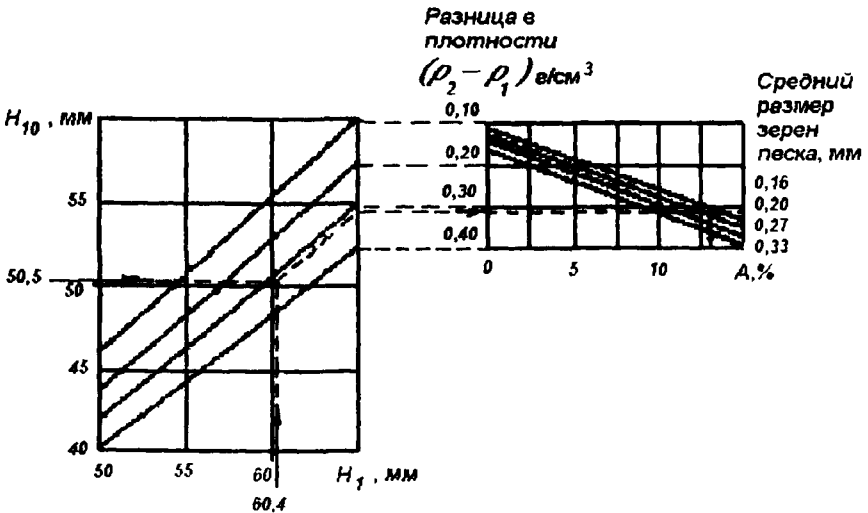


Рис. 10. График для определения содержания в смесях активной глины

При построении градуировочных кривых следует учитывать добавки и примеси в формовочной смеси, а также желательно брать различное соотношение между активной и шамотизированной глиной.

3. Адсорбционный метод. Основан на способности глинистых минералов к адсорбции органических красителей и изменению окраски в зависимости от относительной прочности связи катионов основных красителей с поверхностью глинистых частиц. Для этого в 10 г формовочной смеси заливается 150 см³ раствора метиленового голубого. После взбалтывания и центрифугирования 5 см³ отцентрифугированного раствора отливается в мерную колбу емкостью 100 мл и доводится дистиллированной водой до уровня заданной метки. Полученный разведенный раствор просматривается в 1-мм кювете фотоэлектрического колориметра при светофильтрах с заданной длиной монохроматического света λ . Далее на графике строятся прямые зависимости оптической плотности от концентрации метиленового голубого в растворе для светофильтров с заданной длиной волны. По этому графику определяется содержание в смеси активной глины А (рис. 11).

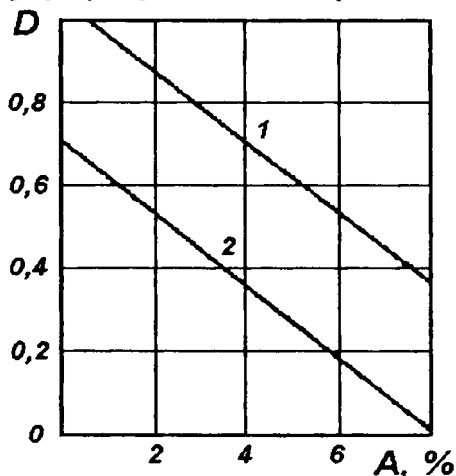


Рис. 11. Зависимость содержания активной глины в смеси от оптической плотности раствора D: 1 — 0,24%-ный раствор, $\lambda = 610$ мкм; 2 — 0,16%-ный раствор, $\lambda = 610$ мкм

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

4. Ускоренный метод. Для ускоренного определения активной глины в формовочной смеси можно использовать титрование метиленовым голубым в присутствии серной кислоты. Для этого предвари-

тельно строят тарировочный график зависимости объема V поглощенного красителя (метиленового голубого) от процентного содержания активной глины A (рис. 12).

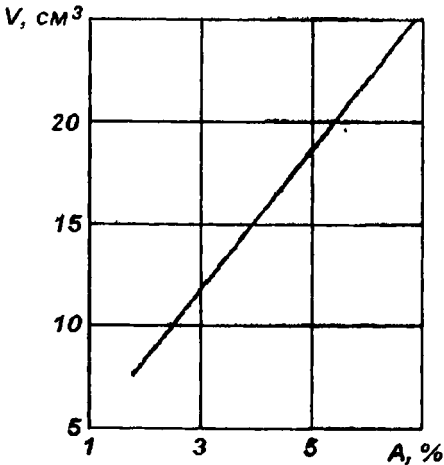


Рис. 12. Зависимость объема поглощенного красителя от содержания глины

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

1.4. Противоужиминные добавки

В производстве отливок на автоматических линиях в составах формовочных смесей в качестве стабилизатора влажности и противоужиминной добавки используются крахмалсодержащие материалы, из которых наиболее широкое применение получил экструзионный крахмал-содержащий реагент (ЭКР). Механизм действия ЭКР заключается в том, что сухой ЭКР, введенный в формовочную смесь, отбирает на себя имеющийся в смеси избыток влаги, давая возможность глинистому связующему, в частности бентониту, развить максималь-

ную связующую способность так как избыточная влага снижает прочность смеси. Влияние ЭКР на свойства формовочных смесей при использовании различных бентонитов содержание которых составило 5 мас % приведено в табл 33 и на рисунках 13, 14 и 15

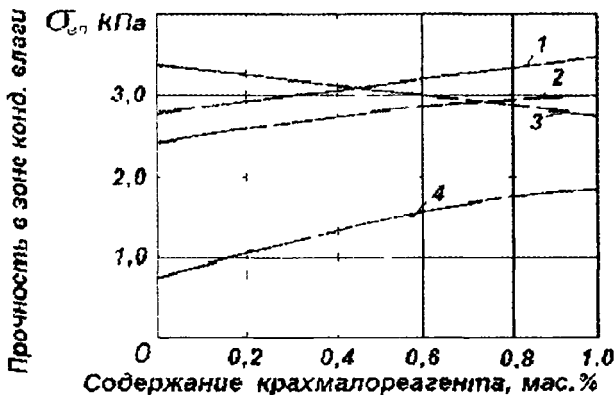


Рис 13 Изменение прочности в зоне конденсации влаги от содержания крахмалореагента бентониты 1-черкасский активированный, 2-асканский, 3-болгарский активированный, 4-черкасский неактивированный

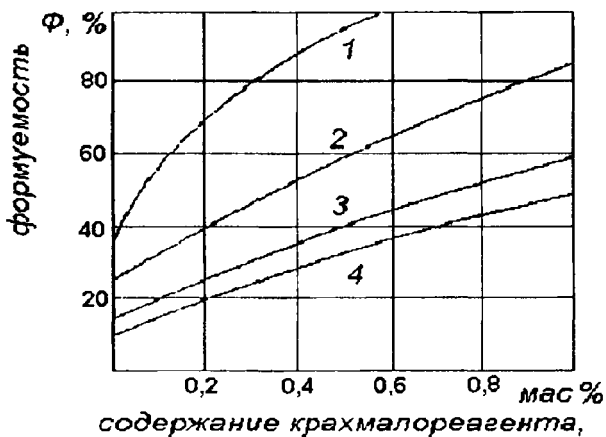


Рис 14 Изменение формуемости от содержания крахмалореагента бентониты 1- болгарский активированный 2- асканский 3- черкасский неактивированный 4- черкасский активированный

Остатки и свойства единых формовочных смесей с ЭКР

Этонит использованный в меси	Содержание крахмало- материала, %	Показатели свойств смесей							
		Влаж- ность, %	Проч- ность на сжатие, кПа	Прочность в зоне конденса- ции, кПа	Уплотня- емость, %	Теку- честь, %	Форму- емость, %	Осыпа- емость, %	Газопро- ницае- мость, ед
Лашуковский активированный	0	2.1	44	0.7	64	41	15	0,51	175
	0.2	2.2	45	0.9	60	51	20	0.32	180
	0,5	2.2	46	1,2	59	52	42	0.26	180
	1.0	2,2	46	1,65	58	53	60	0,20	210
Лашуковский активированный	0	2.2	54	2.8	57	50	10	0.35	180
	0.2	2,3	54	2,8	58	49	13	0,53	182
	0,5	2.2	60	3,1	53	51	32	0,86	210
	1.0	2.2	50	3,4	60	47	50	0,97	210
Лашуковский активированный	0	1.85	58	0.5	61	45	29	1,13	193
	0,2	1,8	63	0.75	58	55	65	0,95	200
	0,5	1.85	56	1.2	56	53	80	0,77	208
	1,0	1.9	48	1,4	58	43	74	0,51	218
Лашуковский	0	2,2	44	2,5	56	45	26	0,79	190
	0.2	2,2	48	2.6	57	48	35	1,44	188
	0.5	2.2	48	2,8	57	48	55	0,39	180
	1.0	2,2	46	3.0	51	50	86	0,40	210

Содержание использованный в месн	Содержание крахмало- материала, %	Показатели свойств смесей							
		Влаж- ность,%	Проч- ность на сжатие, кПа	Прочность в зоне конденсац ии, кПа	Уплотня- емость,%	Теку- честь, %	Форму- емость,%	Осыпа- емость,%	Газопро- ницае- мость, ед.
олгарский активированный	0	2,25	64	3,3	63	43	35	0,5	190
	0,2	2,2	74	3,3	60	50	72	0,6	220
	0,5	2,15	83	3,1	49	56	98	0,6	212
	1,0	2,2	82	2,9	40	56	100	1,2	206
олгарский активированный	0	1,8	63	3,0	57	51	92	1,6	208
	0,2	1,8	98	2,9	46	54	99	2,1	215
	0,5	1,9	90	2,9	41	61	100	2,3	212
	1,0	1,9	84	2,8	32	62	100	3,5	202
орбский активированный	0	1,8	56	0,6	46	60	90	7,12	200
	0,5	1,8	56	0,9	44	58	100	1,97	175
орбский активированный	0	1,7	71	1,8	44	59	95	3,56	198
	0,5	1,7	71	2,1	44	64	100	1,73	188

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

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

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

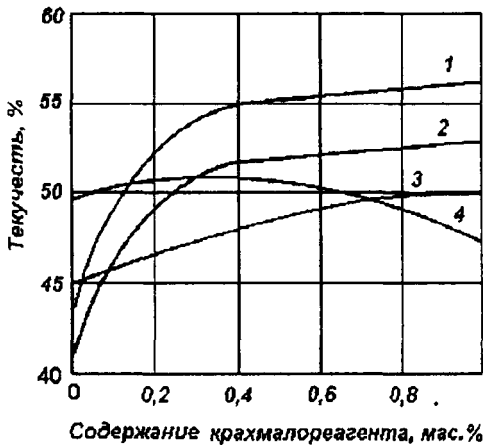


Рис. 15. Изменение текучести от содержания крахмалореагента: бентониты: 1- болгарский активированный; 2- черкасский неактивированный; 3- асканский; 4- черкасский активированный

Оптимальная уплотняемость для единых формовочных смесей должна находиться в пределах $40 \pm 5\%$. Производственный опыт показал, что более целесообразно сравнивать формовочные смеси при одинаковой уплотняемости. Так, смесь на болгарском активированном бентоните (табл. 33) без ЭКР имеет уплотняемость 63%, а с 1%

ЭКР - 40%, при этом осыпаемость этих смесей имеет показатели соответственно 0,5 и 1,2%. Эти смеси можно привести к одинаковой уплотняемости (63%) добавлением влаги в смесь с 1% ЭКР, тогда и осыпаемость этой смеси значительно снизится. Характерны в этом отношении примеры смесей на горбском бентоните. При одинаковой уплотняемости (44-46%) смеси с ЭКР имеют значительно ниже (в 2-3 раза) осыпаемость, чем без него, как на активированном, так и на неактивированном бентоните. У смесей на активированных и неактивированных бентонитах при введении ЭКР улучшаются показатели формуемости, текучести и уплотняемости. Как уже отмечалось, наиболее целесообразно использовать бентонит в виде суспензии. В этом случае ЭКР с целью упрощения технологического процесса предпочтительно также вводить в суспензию.

Влияние предварительного замачивания ЭКР водой на свойства формовочных смесей по сравнению с использованием его в сухом виде показано в табл.34. Суспензию готовили из расчета содержания в смеси 0,5% ЭКР и 1,7-1,8% воды с временем выдержки 0; 3, 6 и 24 часа.

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

Из данных табл. 34 следует, что ЭКР может быть использован в любом из опробованных вариантов, так как его эффективность действия в повторных замесах практически не ухудшается. Некоторое увеличение осыпаемости смесей после второй и третьей сушек связано со снижением уплотняемости этих смесей по сравнению с исходными, что возможно при использовании ЭКР как в сухом виде, так и в виде суспензии.

В производственных смесях отношение бентонита к ЭКР может составлять от 5 до 25 в зависимости от развеса отливок и вида сплава. В суспензиях на неактивированном бентоните введение ЭКР в указанных отношениях не оказывает отрицательного влияния на вязкость суспензий. Введение ЭКР в суспензии на активированных бентонитах приводит к их несущественному загущению при сохранении текучести суспензии. Применение НТФ (нитрилтриметилфосфоновой кислоты) или других понизителей вязкости позволяет получить 25% - ные суспензии на активированных бентонитах при одновременном содержании в них необходимого количества крахмалореагента.

Свойства смесей при различных способах введения ЭКР

способ размещения КР	Время выдержки суспензии, ч	Показатели свойств смесей							
		Влаж- ность, %	Газопроницае- мость, ед.	Проч- ность на сжатие , кПа	Прочность в зоне конденсац ии влаги, кПа	Теку- честь, %	Уплотняемость, %	Форму- емость, %	Осыпае- мость, %
сухой		1,8	220	65	0,9	56	46	98	2,2
суспензия	Без выдержки	1,8	240	60	1,6	58,6	47	98	1,3
	3	1,8	225	62	1,2	55	42	98,5	1,6
	6	1,8	220	62	1,15	52,8	45	99	1,8
	24	1,7	250	60	1,1	53,4	41	100	1,65
После первой сушки									
сухой		1,8	210	70	0,95	56	47	96	1,2
суспензия	Без выдержки	1,7	210	66	1,4	58	43	98	1,6
	24	1,7	205	66	1,0	60	42	100	2,75
После второй сушки									
сухой		1,7	215	76	1,0	65	38	100	3,5
суспензия	Без выдержки	1,7	210	72	1,2	61	43	100	3,2
	24	1,7	210	76	1,0	71	30	100	5,7
После третьей сушки									
сухой		1,7	205	84	1,2	67	32	100	5,2
суспензия	Без выдержки	1,7	210	76	1,2	65	38	100	4,6
	24	1,8	210	70	0,95	62	40	100	3,6

Снижение склонности смесей к ужиминообразованию можно оценить по времени появления трещин на образцах при мгновенном нагреве. Образцы с полусферической (радиус 25 мм) поверхностью набивают 10 ударами груза на лабораторном копре. Количество ударов увеличено по сравнению с набивкой стандартных образцов с целью создания более жестких условий испытания. При испытании образцы помещаются в предварительно нагретый до 900°C дилатометр и выдерживаются до появления на их поверхности первых трещин. Это время характеризует устойчивость той или иной смеси против ужиминообразования. Смесей содержали масс. %: кварцевый песок -95, черкасский бентонит -5, воду - 2,7 без добавки или с добавкой 0,5% крахмалореагента.

Результаты испытаний приведены в табл.35.

Таблица 35

Склонность формовочных смесей к трещинообразованию

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

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

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

ЭКР является пищевым продуктом, так как он получается из кукурузного зерна. Это вызывает определенные сложности при его хра-

нении и использовании. Поэтому литейщики стремятся использовать в качестве противоужиминных добавок непищевые материалы – агримус, древесную муку, асбест и т.п.

На практике наиболее хорошо зарекомендовал себя в качестве противоужиминной добавки целлолигнин формовочный, который получается при переработке дубового сырья после извлечения из него экстракта дубового дубильного (химзавод г. Шумерля, Чувашия). По ТУ 2.043.0224659.032 – 92 к целлолигнину предъявляются следующие требования:

внешний вид – однородная, волокнистая масса темно-коричневого цвета;

массовая доля влаги – не более 52,0%;

массовая доля золы – не более 2,0%.

Целлолигнин можно вводить в смесь в исходном состоянии (влажность около 50%), в высушенном (влажность около 6%) и в виде водной суспензии. Свойства смесей при различных способах введения целлолигнина приведены в табл. 36. Для сравнения даны также смеси без добавки и с добавкой 0,5% ЭКР.

Таблица 36

Свойства смесей с добавками ЭКР и целлолигнина (ЦЛ) при различных способах его введения

Свойства смесей	Смесь без добавок	ЭКР в сухой песок (0,5%)	Исходный ЦЛ в сухой песок (0,75%)	Исходный ЦЛ в составе воды (0,75%)	Высушенный ЦЛ в сухой песок (0,5%)
Влажность, %	1,7	1,7	1,7	1,7	1,75
Газопроницаемость, ед.	180	196	195	198	190
Прочность на сжатие, кПа	79	88	90	92	90
Прочность в З.К.В., кПа	0,65	0,86	0,86	0,85	0,85
Уплотняемость, %	49	42	45	47	48
Насыпной вес, г/см ³	148	164	158	152	150
Текучесть, %	55,4	67	65	69	63,7
Формуемость, %	60	100	95	98	98
Осыпаемость, %, сразу	3,7	3	2,6	2,9	2
Осыпаемость, %, через 30 мин.	14	9,2	9	8,4	9,4

Количество целлюлогина в смеси установлено из расчета его одинакового с ЭКР содержания по сухому веществу. Количество вводимой добавки -0.5% принято, исходя из максимального содержания ЭКР в смесях для чугунных отливок. Независимо от способа введения целлюлогина, в том числе в суспензию, его действие на технологические свойства смесей аналогично действию ЭКР, а именно: как и ЭКР целлюлогин в той или иной мере повышает газопроницаемость, прочность на сжатие и прочность в зоне конденсации влаги, текучесть и формуемость, улучшает уплотняемость и снижает осыпаемость формовочных смесей. Целлюлогин обеспечивает более высокую, чем ЭКР устойчивость смесей к образованию трещин как на неактивированном (54 и 58 с), так и на активированном (70 и 75 с) бентонитах (табл. 35), что объясняется, по-видимому, волокнистой структурой целлюлогина, которая обеспечивает лучшую связность между песчинками при высокой температуре.

1.5. Вода как важнейший компонент формовочных смесей

Вода является одним из важнейших компонентов песчано-бентонитовых смесей, поэтому к ее качеству должны предъявляться высокие требования. Структура воды (H_2O) обусловлена строением молекулы воды (рис. 16), в которой три ядра образуют равнобедренный треугольник с двумя протонами (ядра H) в основании.

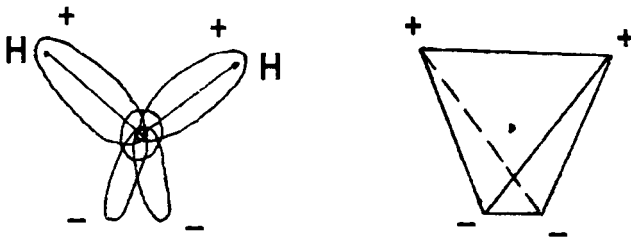


Рис. 16. Модель молекулы воды

Три ядра окружены десятью электронами, два из которых движутся вблизи ядра кислорода. Состояние остальных восьми электронов может быть описано как движение по четырем вытянутым эллиптическим орбитам. Оси двух из этих орбит направлены вдоль связей $O-H$, и, таким образом, угол между ними близок тетраэдрическому. Оси двух других орбит лежат приблизительно в плоскости, проходящей через ядро кислорода и перпендикулярной плоскости HOH .

Угол между направлениями этих двух орбит также близок к тетраэдрическому, так что оси четырех эллиптических орбит направлены к вершинам тетраэдра, с центром в центре молекулы воды. Электроны движутся по орбитам попарно с протонами (H), находящимися внутри двух орбит, связано два полюса положительных электрических зарядов в периферической части молекулы воды. Электроны, движущиеся по двум другим орбитам, образуют так называемые уединенные пары, которые обуславливают два полюса отрицательных зарядов молекулы воды.

Полярные молекулы - диполи - характеризуются величиной дипольного момента.

$$M=e \cdot r,$$

где e - абсолютная величина заряда, сосредоточенного на конце диполя;

r - расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов диполя.

В неполярной молекуле центр тяжести всех положительных и центр тяжести всех отрицательных зарядов совпадает. В полярной молекуле центры тяжести зарядов не совпадают. Общий дипольный момент сложной молекулы складывается из отдельных групповых моментов, как это показано на рис.17 для метилового спирта (CH_3OH).

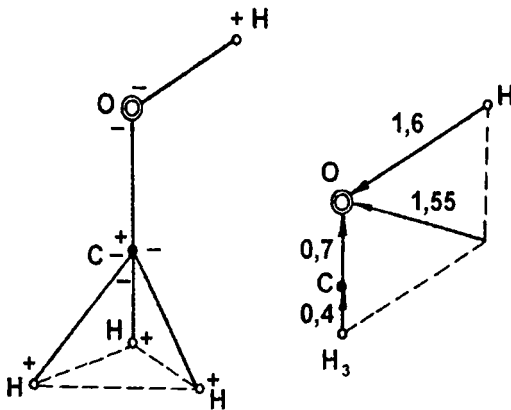


Рис. 17. Сложение общего дипольного момента метилового спирта (CH_3OH) из групповых дипольных моментов

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

Полярность молекулы воды и наличие двойного электрического слоя на мицеллах глинистого связующе-

го обуславливают формирование прочности сырых песчано-глинистых смесей. Коллоидные кварцевые частицы в щелочной среде бентонита также имеют двойной электрический слой.

Строение коллоидной мицеллы кварца представлено на рис. 18.

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

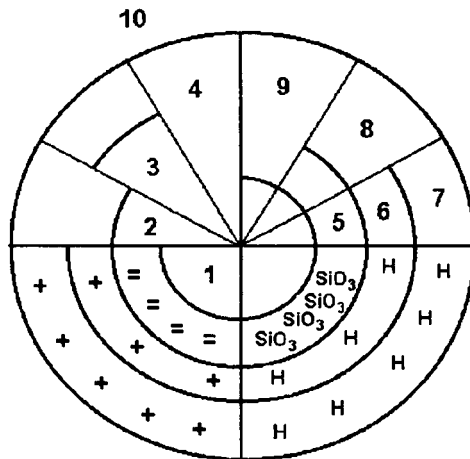


Рис. 18. Строение коллоидной мицеллы кварца

гранула вместе с неподвижным слоем компенсирующих ионов называется частицей. Число отрицательных зарядов у частицы (без учета ионов в диффузионном слое) превышает число положительных, поэтому частица имеет отрицательный заряд.

Величина зарядов пропорциональна электрокинетическому потенциалу и определяется разницей между числом зарядов у частицы и у гранулы. Чем больше диффузионный слой, тем выше заряд частицы. Вообще, число положительных и отрицательных зарядов в мицелле одинаково, т.е. она является электрически нейтральной. Диффузионный слой ионов и соответственно электрокинетический потенциал по-

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

Ядро мицеллы вместе с потенциалопределяющими ионами называется гранулой,

являются только во влажной среде, например в суспензиях, сырых формовочных смесях. Если смесь высыхает, то ионы диффузионного слоя переходят в неподвижный слой, а соприкасающиеся частицы могут соединиться друг с другом.

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

Толщина пленки прочно связанной (ориентированной или адсорбированной) воды на поверхности частиц (коллоидов) составляет 10-25 Å, что соответствует 4-10 молекулярным слоям. Радиус молекулы воды (половина расстояния между ближайшими молекулами) составляет 1,4 Å. У натриевого монтмориллонита пленка ориентированной воды может достигать 100 Å, т.е. 35-40 молекулярных слоев, а у кальциевого она равна лишь 15 Å.

Притяжение воды поверхностными молекулами частиц вызывается силами Ван-дер-Ваальса. На рис. 19 представлено расположение молекул воды вблизи поверхности коллоидов и ионов.

Молекулы воды непосредственно у поверхности располагаются строго ориентированно, при этом чем больше отдиссоциированных катионов, тем больше гидратация. Второй слой состоит из хорошо ориентированных молекул и, частично, из слабо ориентированных, что объясняется ослаблением действия сил притяжения. Строгой границы между первым и вторым слоями нет. Третий слой также содержит ориентированные молекулы, но ориентация их менее строга. Рыхлосвязанная вода образует водный слой поверх прочносвязанной воды и удерживается слабее, чем прочносвязанная вода. Приведенные физико-химические представления хорошо объясняют ряд процессов, происходящих при изготовлении литейных форм. В суспензии (глинистой или бентонитовой) слипание в агрегаты обусловлено ван-дер-ваальсовыми силами притяжения молекул поверхности частиц.

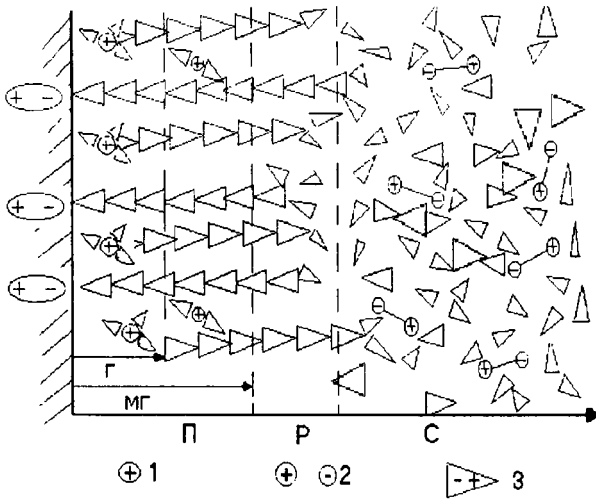


Рис. 19. Расположение молекул воды на поверхности коллоидных частиц: Г - гигроскопическая вода; МГ - максимальная гигроскопическая вода; П - прочносвязанная вода; Р - рыхлосвязанная вода; С - свободная; 1 - поглощенные катионы; 2 - анионы и катионы солей; 3 - молекулы воды

Эти силы быстро уменьшаются с удалением частиц друг от друга (например, в разбавленных суспензиях). Для слипания необходимо расстояние между частицами порядка тысячных долей микрона. Этому препятствуют ионные и молекулярные слои на поверхности частиц, которые обладают расклинивающим действием. В условиях высокой концентрации частицы суспензии оказывают друг на друга значительные удельные контактные давления, в результате чего ионные и молекулярные слои не могут достаточно эффективно защищать частицы от слипания. При этом образуются коагуляционные (по классификации П.А.Рибиндера) структуры (рис.20).

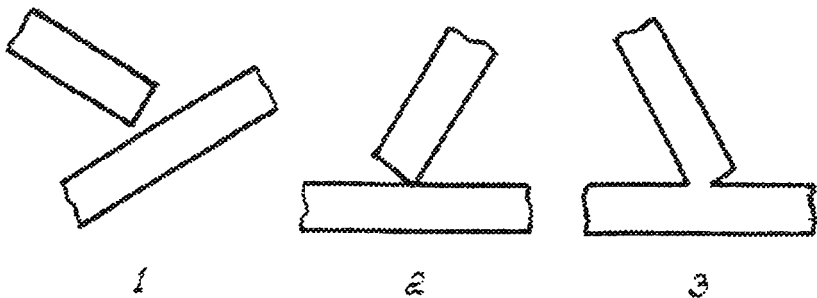


Рис. 20. Виды контактов в дисперсных структурах: 1- коагуляционные; 2- точечные; 3- фазовые

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

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

С точки зрения изложенных представлений, можно несколько по-иному подойти к объяснению известного действия мостиковых связей, а именно: не «бентонит - мостиковая связь - бентонит», а «бентонит - мостиковая связь - кварцевое зерно», что более соответствует механизму формирования прочности сырых песчано-бентонитовых форм (рис. 21).

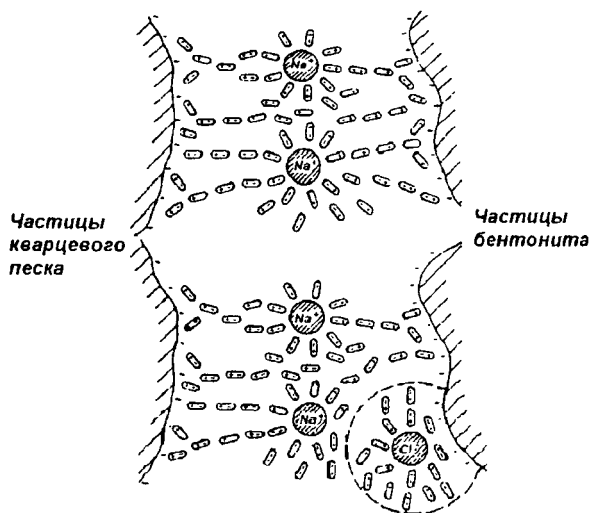


Рис.21. Мостиковые связи между частицами бентонита и кварца

Для повышения качества или изменения свойств воды применяют различные методы её активации, в том числе связанные с особенностями строения молекулы воды.

Но и при этой версии мостиковых связей качество применяемой воды для формовочных смесей должно строго контролироваться. Так, анионы хлора обычной поваренной соли, попадая в интермицеллярную зону, нарушают ориентацию диполей воды (рис.21) и снижают прочность формовочной смеси в зоне конденсации влаги.

1.5.1. Активация воды

В последние годы появились сведения о применении активированной воды в различных технологических процессах. При изготовлении керамических форм по выплавляемым моделям предлагается разбавлять жидкое стекло водой, подвергнутой электролитической активации. В воду предварительно вводят 0,01-0,1 мас.% хлорида натрия, заливают ее в устройство, схема которого показана на рис.22, и подвергают электролитической активации в течение 5-25 мин, при величине постоянного тока 1-10 А и напряжении 6-60 В.

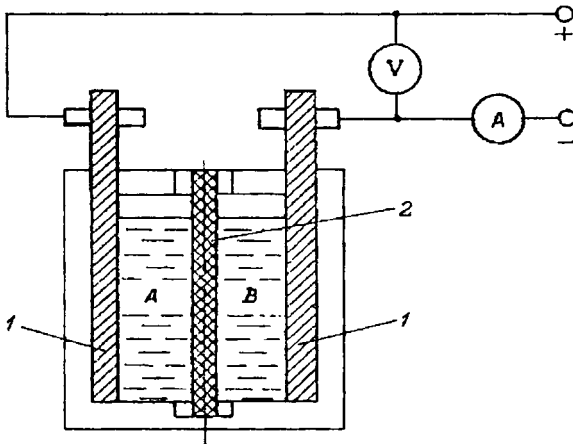


Рис. 22. Схема установки для электролитической активации

Ток подводится через графитовые электроды I. При этом на катоде выделяется газообразный H_2 , а на аноде Cl_2 и O_2 . Мембрана 2 из брезента разделяет емкость на секции A и B, препятствуя смешиванию катодной и анодной воды. У катода накапливаются ионы H^+ , и вода приобретает потенциал, равный 800-1200 мВ, а у анода электродный потенциал составляет (-800) - (-1200) мВ. Обычная техническая вода с рН, равном 7, имеет потенциал 120-200 мВ. Таким образом, в данном случае степень активации воды оценивается по электродному потенциалу, измеренному на приборе рН- 121. Хотя при данном способе активации происходит также изменение и рН воды, однако оценивать степень активации по этому показателю нельзя, так как понижение или увеличение показателя водородных ионов воды (рН) путем добавления кислоты или щелочи не приводит к заметному изменению электродного потенциала.

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

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

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

Состав жидкой самотвердеющей смеси, мас. %: технический лигносульфонат (плотностью $1,16-1,18 \text{ г/см}^3$) 5,5-6,5; бихромат калия 0,42-0,45; перманганат калия 0,05-0,06; электрохимически активированная вода (с показателем рН 1,2-1,4) 2,4-2,8; огнеупорный зернистый материал на основе кремнезема - остальное.

При изготовлении отливок из цветных и благородных сплавов используют наливные смеси на основе гипса. Важной проблемой этих смесей является повышение текучести и замедление скорости отверждения высокопрочных сортов гипса при сохранении требуемой прочности. Для решения указанной проблемы предложено для затворения гипса использовать воду, предварительно активированную в зоне положительного электрода униполярного электроактиватора до рН 2,5 - 2,8. Такая вода способствует снижению растворимости гипса-полугидрата и тем самым замедлению процесса его схватывания, а также нейтрализует щелочные окислы, присутствующие в виде примесей в кремнеземистом наполнителе.

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

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

Известна магнитная обработка воды и суспензии в условиях работы автоматической линии (в устройстве с постоянными магнитами, создающими магнитное поле интенсивностью 1700 - 3400 Гс). Отмечено улучшение формемости, эффективности смешивания и качества поверхности отливок, а также повышение прочности смеси на растяжение, что позволило снизить содержание бентонита в смеси на 30%.

1.6. Оптимизация контроля качества формовочных материалов

Очевидно, что многие параметры, характеризующие как свойства исходных материалов, так и свойства формовочных смесей, могут быть взаимосвязаны, поэтому установление оптимального количества контролируемых показателей качества является важной практической задачей. Одним из способов их определения является метод корреляционного анализа зависимости показателей качества по значениям коэффициентов парной корреляции между отдельными показателями качества продукции.

Оптимальное число показателей должно отвечать следующим требованиям:

- отражать основные характеристики качества продукции;
- гарантировать качество продукции по всем показателям в соответствии с требованиями нормативно-технической документации;
- обеспечивать снижение затрат на технический контроль.

Значения показателей качества, зависящих от определяемых показателей, могут контролироваться косвенным путем по графикам зависимости. Основой для определения коэффициентов парной корреляции служат статистические данные показателей качества продукции.

Статистические данные показателей качества представляются в виде матрицы

$$Y = \begin{matrix} Y_{11} & Y_{12} & \dots & Y_{1K} \\ Y_{21} & Y_{22} & \dots & Y_{2K} \\ Y_{31} & Y_{32} & \dots & Y_{3K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ Y_{N1} & Y_{N2} & \dots & Y_{NK} \end{matrix}$$

где Y - исследуемые показатели качества,
 K - число определяемых показателей,
 N - число исследованных партий.

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

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

Средняя арифметическая \bar{Y} , определяемая по формуле:

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y_i}{N},$$

где Y_i - численное значение отдельного показателя качества продукции

Среднее квадратическое отклонение σ_Y , определяемое по формуле:

$$\sigma_Y = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{N-1}}.$$

Коэффициент парной корреляции $r_{Y1-k} \cdot Y_{k-1}$, рассчитываемый по формуле:

$$r_{Y1-k} \cdot Y_{k-1} = \frac{\sum (Y_{1-k} - \bar{Y}_{1-k})(Y_{k-1} - \bar{Y}_{k-1})}{\sqrt{\sum (Y_{1-k} - \bar{Y}_{1-k})^2 \sum (Y_{k-1} - \bar{Y}_{k-1})^2}},$$

где Y_{1-k} , Y_{k-1} - показатели качества, между которыми определяется корреляционная зависимость;

Y_{1-k} , Y_{k-1} - соответственно их среднеарифметические значения.

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

Полученные коэффициенты парной корреляции представляются также в виде матрицы типа:

$$r_{Y_1-k} Y_k-1 = \begin{matrix} Y_1 & Y_2 & Y_3 & \dots & Y_m & \dots & Y_k \\ Y_1 \times & r_{12} & r_{13} & \dots & r_{1m} & \dots & r_{1k} \\ Y_2 \times & & r_{23} & \dots & r_{2m} & \dots & r_{2k} \\ Y_3 & & & \dots & r_{3m} & \dots & r_{3k} \\ \dots & & & & & & \\ Y_k & & & & & & x \end{matrix}$$

Интерпретацию значений $r_{Y_1-k} Y_k-1$ можно представить в следующем виде.

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

Из данных матрицы $r_{Y_1-k} Y_k-1$ выбирают коэффициенты парной корреляции, которые по абсолютной величине превышают значение порога значимости. При выборке статистических данных не менее 50 партий предлагается порог значимости 0,6, так как в данном случае с большей уверенностью можно утверждать, что между показателями качества существует линейная функциональная связь.

По результатам исследования значимости коэффициентов парной корреляции строится граф, где вершины означают соответствующие показатели качества, а линии связи между вершинами показывают взаимосвязь показателей между собой. Если значение коэффициента парной корреляции по абсолютной величине выше порога значимости, т.е. $r_{Y_1-k} Y_k-1 \geq |0,6|$, то вершины соединяются прямой линией, если ниже - линия связи отсутствует.

Из зависимых показателей для контроля выбирают тот, который имеет:

- минимальные материальные затраты,
- минимальное время на проведение анализа,
- более точную и надежную методику.

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

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

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

где B_0 , B_f - коэффициенты регрессии, которые рассчитываются методом наименьших квадратов;

Y_ϕ - значение показателя, определенное аналитическим методом;

Y_p - показатель качества, определяемый расчетным путем.

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

$$\bar{Y}_\phi = \frac{\sum Y_{i\phi}}{N}, \quad \bar{Y}_p = \frac{\sum Y_{ip}}{N}$$

и среднеквадратическое отклонение

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (Y_{i\phi} - Y_{ip})^2}{N-1}}$$

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

Сокращение числа контролируемых показателей качества должно быть согласовано с потребителем продукции. Изготовитель обязан гарантировать соответствие всех показателей предъявляемым требованиям и в паспорте на продукцию указывать значения всех тре-

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

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

Из данных матрицы (табл. 37) следует, что коэффициенты парной корреляции имеют плюсовые и минусовые значения, определяющие направления изучаемой зависимости (прямое или обратное).

Таблица 37

Матрица коэффициентов парной корреляции

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	X	0,0511	0,1665	0,4651	-0,0856	-0,2714	0,2431	0,2998
2	0	X	0,5575	0,0374	-0,2038	-0,5079	0,2766	0,2708
3	0	1/2	X	0,4056	-0,7201	-0,5885	0,8269	0,7949
4	1/2	0	1/2	X	-0,2897	-0,3723	0,4516	0,4060
5	0	0	-1	0	X	0,3568	-0,7686	-0,7486
6	0	-1/2	-1/2	0	0	X	-0,7033	-0,7080
7	0	0	1	1/2	-1	-1	X	0,9840
8	0	0	1	1/2	-1	-1	1	X

Примечания: 1-Предел прочности при сжатии во влажном состоянии

2-Предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги.

3- Водопоглощение

4-Концентрация водородных ионов (рН).

5-Содержание катионов кальция

6-Содержание катионов магния.

7-Содержание катионов натрия и калия

8-Количество активирующего реагента (Na_2CO_3).

Интерпретируются значения коэффициентов следующим образом: величины от +0,7 до +1 и от -0,7 до -1 считаются линейной сильной прямой или обратной связью, а величины от +0,4 до +0,7

и от $-0,4$ до $-0,7$ - линейной слабой прямой или обратной связью. По результатам исследования значимости коэффициентов построен граф (рис.23), где вершины означают соответствующие показатели качества активированных бентонитовых порошков, а линии связи между вершинами указывают на взаимосвязь показателей между собой.

В данном случае для оптимизации контроля качества принят порог значимости $0,4$, т.е. значения коэффициентов ниже порога значимости указывают на отсутствие линий связи, и в левой части матрицы

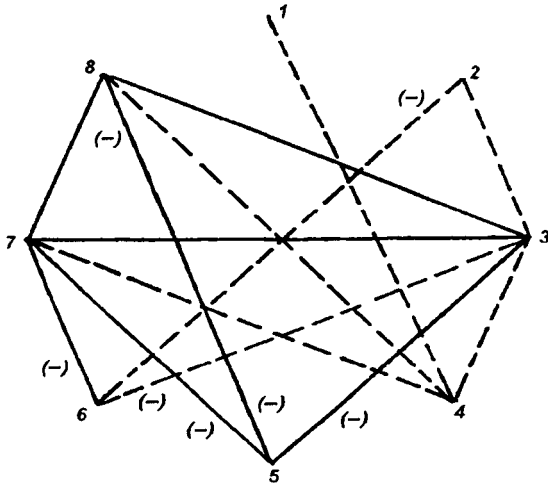


Рис. 23. Граф корреляционной матрицы

щелочно-земельных металлов (5,6) наблюдается сильная обратная взаимосвязь (-). Наличие слабой прямой взаимосвязи между водопоглощением (3) и пределом прочности при разрыве в зоне конденсации влаги (2) дает указание на возможность контроля качества активированного бентонита по любому из указанных показателей. Аналогичная функциональная связь предполагает возможность судить об уровне прочности при сжатии во влажном состоянии (1) по концентрации водородных ионов (4).

Для определения степени активации и качества активированных бентонитовых порошков обязательному контролю должен подвергаться показатель водопоглощения (3), имеющий сильные и слабые прямые и обратные взаимосвязи со всеми исследованными параметрами качества активированного бентонита, кроме предела проч-

коэффициентов они заменены нулем. Там же сильные связи обозначены I, а слабые - 1/2.

Данные взаимосвязей показателей качества активированных порошков, представленные графом (рис. 23), дают основание утверждать, что изменение состава обменных катионов (5,6,7) находится в функциональной связи с количеством реагента-активатора (8) и водопоглощением (3), причем в отношении катионов

ности при сжатии во влажном состоянии. Следует учесть, что показатель водопоглощения (3) имеет сильную прямую взаимосвязь с количеством реагента, вводимого в бентонит для активации, что предопределяет строгое соблюдение режимов активации и гарантирует качество активированных бентонитовых порошков.

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

Графики зависимости между вводимым в бентонит количеством реагента-активатора, коэффициентом водопоглощения и пределом прочности при разрыве в зоне конденсации влаги приведены на рис.24.

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

$$\bar{Y} = Y + r \frac{\sigma_Y}{\sigma_X} * (\bar{X} - X),$$

где Y, X - показатели качества, между которыми определена корреляционная зависимость;

\bar{Y}, \bar{X} - соответственно их среднеарифметические значения;

r - коэффициент парной корреляции;

σ_Y, σ_X - среднеквадратические отклонения.

При введении активатора-реагента в бентонитовую глину в количестве от 2 до 4% возможно прогнозировать предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, используя уравнение:

$$Y = 26,82 + 0,5575 \frac{3,4445}{1,4609} (X - 6,67) = 26,82 + 1,3144(X - 6,67),$$

где Y - предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги;
 X - коэффициент водопоглощения.

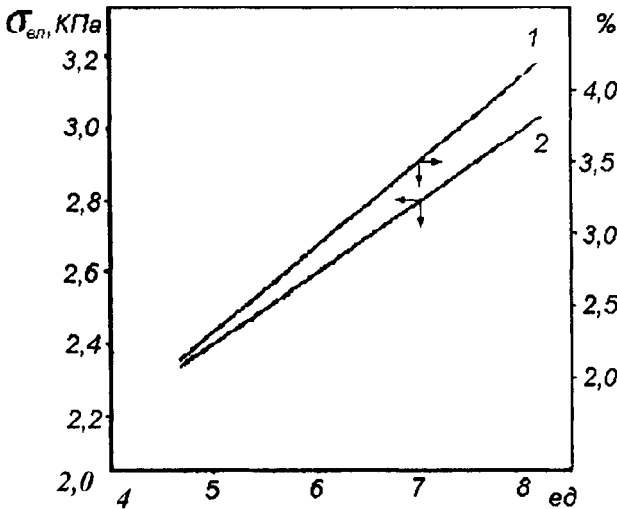


Рис. 24. Функциональная зависимость между количеством реагента — активатора, водопоглощением и прочностью при разрыве в зоне конденсации влаги

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

1.7. Безразмольная технология получения обогащенного активированного бентонита

Изготовление ответственных отливок на современных автоматических линиях требует использования высококачественных формовочных материалов, в частности бентонита. Однако часто бентонитовые глины в природном виде имеют значительное количество посторонних примесей, таких как песок, карбонаты, органические включения и т.д., которые распределены неравномерно по всему объему сырья в виде отдельных скоплений. Эти неглинистые включения разубоживают сырье, снижают качество получаемого из него бентонита и соответственно качество формовочных смесей и отливок.

1.7.1. Мокрое обогащение бентонитового сырья

Для улучшения качества бентонитового сырья применяют мокрый способ разделения монтмориллонитовых фракций от посторонних включений. Технологическая схема производства обогащенного бентонита предусматривает следующие операции: замачивание комового

бентонита в воде при соотношении твердой фазы к жидкой 1:2, выдержки в течение суток, приготовление 10-20%-ной суспензии при тщательном перемешивании в лопастной мешалке. После этого суспензия перемешивается и выдерживается в отстойнике, где происходит выделение наиболее тяжелых и крупных примесей. Окончательная очистка суспензии производится в гидроциклонах или центрифугах.

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

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

Значительное повышение скорости оседания твердой фазы бентонитовой суспензии может быть обеспечено применением флокулянтов. В качестве флокулянтов используют полиэлектролиты - полимеры с ионогенными группами. Добавка таких высокомолекулярных веществ в количестве 2-50г на 1 м^3 очищаемой суспензии ускоряет процессы коагуляции и седиментации, т.е. значительно сокращает время расслаивания суспензии на осадок и отстой.

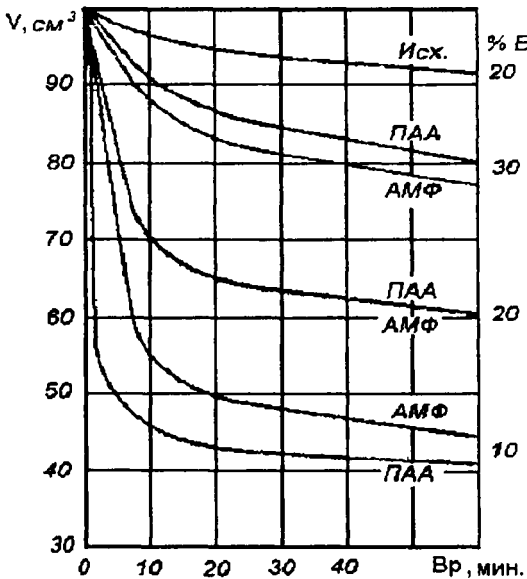
Полиэлектролиты подразделяются на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Примером пространственно сшитых полиэлектролитов являются ионнообменные смолы. Для растворов полиэлектролитов характерна зависимость вязкости от pH среды.

Наиболее распространенными коагулянтами являются полиакриламид (ПАА), который используется также при осветлении сливных вод на регенерационных установках в литейном производстве, и амифлок (АМФ).

ПАА - это продукт полимеризации моноакриламида, функциональными группами ПАА являются группы CONH_2 .

АМФ - это сополимер метакриламида и диэтиламинметилметакрилата. Функциональными группами АМФ являются $\text{CONH}_2 : \text{NR}_4$ в соотношении 0,75:0,25.

На рис. 25 показано изменение объема осадка во времени для исходной 20%-ной суспензии бентонита и для суспензий 10,-20 - и 30%-ной концентрации при использовании в качестве флокулянтов ПАА и АМФ в количестве 0,2% от содержания бентонита.



флокулянта в суспензии для АМФ приведено на рис.26.

Рис. 25. Изменение объема осадка во времени для исходной суспензии и с добавкой 0,2% флокулянтов – полиакриламида и амифлока для суспензий с концентрацией бентонита 10, 20 и 30%

Объясняется это тем, что при малых концентрациях АМФ число его макромолекул оказывается недостаточным, чтобы охватить все твердые частицы суспензии. С увеличением концентрации АМФ достигается оптимальное его содержание, когда все частицы твердой фазы суспензии связаны в отдельные агрегаты, которые имеют возможность свободно выпадать в осадок. При дальнейшем увеличении содержания АМФ в суспензии макромолекулы АМФ образуют сплошную сетку, которая затрудняет оседание скоагулированных твердых частиц, и объем выпавшего осадка начинает уменьшаться.

Схематически этот механизм коагуляции суспензии представлен на рис.27 применительно к экспериментальным данным, приведенным на рис.26.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при концентрациях бентонита в суспензии до 20% более эффективным флокулянт является ПАА, а при концентрациях бентонита более 20% лучшие результаты имеет АМФ. При содержании 20% бентонита эффективность обоих флокулянтов одинакова.

Очевидно, что для целей мокрого обогащения бентонита желательно иметь более концентрированные суспензии. Оптимальное содержание

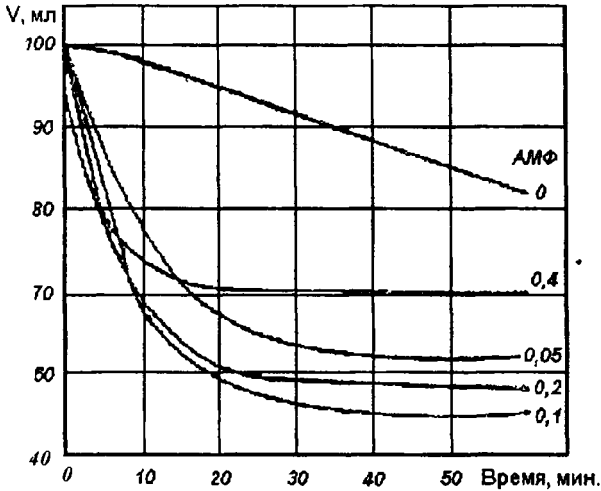


Рис. 26. Зависимость объема сгущенной суспензии от времени для различного содержания амифлока

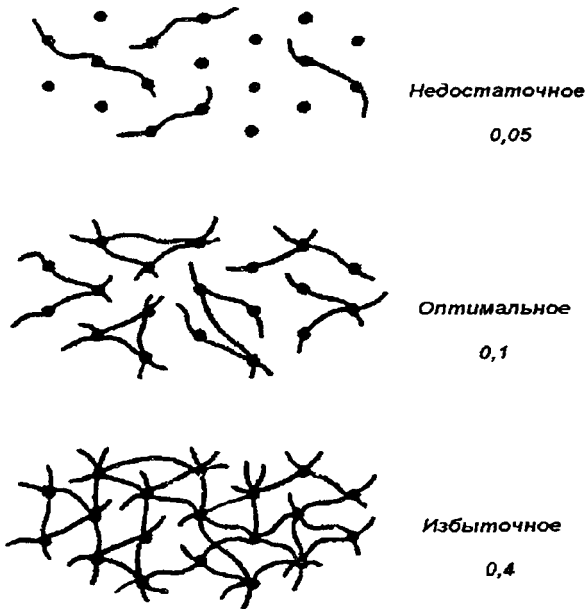


Рис. 27. Схематическое представление механизма коагуляции суспензий при различном содержании в ней флокулянта (АМФ)

Центробежный способ сгущения суспензии осуществляется в емкости цилиндрической формы диаметром 120 мм и длиной 150 мм. Скорость вращения вокруг продольной оси изменяется от 200 до 600 об/мин. При увеличении скорости вращения и увеличении времени вращения для постоянного числа оборотов толщина оседаемого слоя увеличивается (табл.38).

Изменение толщины осевшего слоя бентонита в зависимости от режимов центрифугирования

Продолжительность вращения, мин	Толщина слоя, мм, при скорости вращения, об/мин		
	200	400	600
2	1,5	3,5	7
5	4	8	11

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

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

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

Преимущество седиментационного способа сгущения суспензии с добавкой флокулянта по сравнению со сгущением без химических реагентов особенно четко проявляется при сравнении скоростей образования осадков этих суспензий, показанных на рис.28.

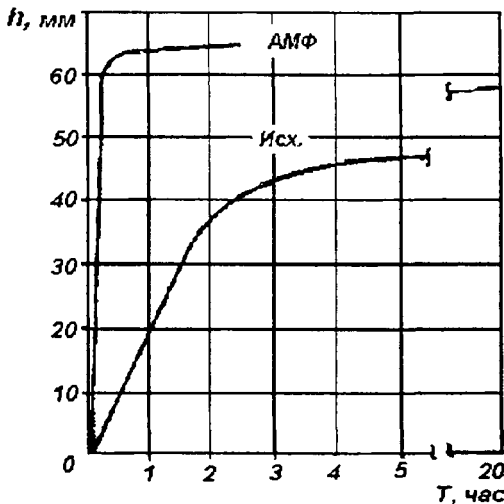


Рис. 28. Зависимость высоты h осветленной части исходной суспензии и суспензии с добавкой амифлока от времени выдержки

ства формовочной смеси, что видно из приведенных в табл.39.

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

При этом введение в бентонит АМФ в количестве 0,05-0,2% практически не оказывает влияния на свой-

экспериментальных данных,

Таблица 39

Свойства формовочных смесей на исходном бентоните и на бентоните с 0,2% АМФ

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

Примечание. Смесь содержит в мас. %: бентонита - 5, воды - 2, АМФ - 0,01 и кварцевый песок - остальное.

1.7.2. Мокрая активация бентонита

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

На рис.29 показано изменение емкости обменных катионов кальциево-магнезиевого бентонита в зависимости от количества добавляемой соды. Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания соды снижается содержание ионов кальция и магния и

мг. экв.
на 100г

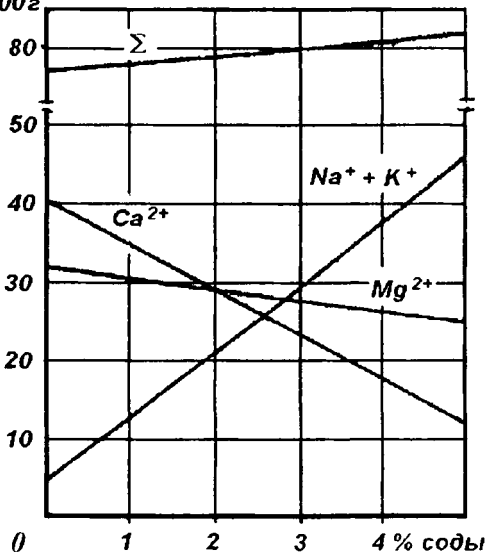


Рис. 29. Изменение емкости обменных катионов бентонита в зависимости от содержания соды

увеличивается содержание ионов натрия и калия в основном за счет ионов натрия. Эффект активации следует оценивать снижением содержания ионов кальция и магния, поскольку эти ионы выводятся из раствора в виде нерастворимых осадков (CaCO_3 и MgCO_3). Более легко происходит замещение ионов кальция. Из рис.29 видно, что при экстраполяции линии кальция при содержании соды около 7% количество ионов кальция будет равным нулю. Однако лучшие результаты по свойствам смесей получаются, когда соотношение щелочно-земельных и щелочных катионов составляет соответственно 45-50 и 50-55%. Активирование бентонита следует осуществлять после его мокрого обогащения, при этом соду следует вводить в количестве 3-5% как в исходную суспензию, так и в сгущенную методом седиментации.

Результаты экспериментов приведены в табл. 40.

Свойства исходного, обогащенного и активированного щелочно-земельного бентонита

Бентонит	Содержание обменных катионов в мг-экв/100г				Коллоидальность, %	Водопоглощение	Содержание в бентоните, %			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Сумма			монт-мориллонита	CO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Исходный	37,51	28,72	6,23	72,52	20	1,4	59,4	1,46	59,36	9
Обогащенный	39,59	30,7	7,22	76,51	28,4	2,3	66,0	0,75	57,14	8
Обогащенный и активированный, 3% соды в исходной суспензии	25,74	28,72	26,86	81,32	51,4	2,8	-	-	-	-
Обогащенный и активированный, 5% соды в исходной суспензии	10,89	22,87	47,36	81,12	100	6,3	-	-	-	-
Обогащенный и активированный, 5% соды в сгущенной суспензии	22,77	29,71	29,06	81,54	73,3	3,6	-	-	-	-

Из табл. 40 видно, что в результате мокрого обогащения увеличивается содержание обменных катионов и монтмориллонита путем удаления грубых неглинистых и посторонних включений. Наиболее важным результатом мокрого обогащения является значительное (почти в 2 раза) снижение содержания карбонатов. Содержание окислов железа после мокрого обогащения уменьшается незначительно. Это свидетельствует о том, что они находятся главным образом в мелкой фракции бентонита или в его кристаллической решетке и не могут быть выделены осаждением.

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

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

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

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

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

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

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

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

Для активации бентонита могут быть использованы также некоторые отходы химических производств, в частности кубовая жидкость, образующаяся в процессе экстракции при производстве натрийкарбосиметилцеллюлозы очищенной и отход производства оксиэтилцеллюлозы. Кубовая жидкость не токсична, не горюча, не взрывоопасна, характеризуется следующими показателями, мас. %:

содержание хлористого натрия	- 9-13,
содержание гликолята натрия	- 7-10,
содержание карбоната натрия	- 0,8-2,8,
содержание сухого остатка	- не менее 18,
водородный показатель pH	- не менее 10.

В бентонит или в формовочную смесь кубовую жидкость вводят в пересчете на сухой остаток. Оптимальное содержание кубовой жидкости в смеси составляет 0,1-1,0 мас. %.

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

Схема линии для опытного производства обогащенного активированного бентонита производительностью около 1,5 т в смену представлена на рис.30.

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

Куски исходного бентонита для данной линии не должны превышать 70 мм, содержание твердой фазы в суспензии приемного бака составляет 25-30%, в баке перед гидроциклоном - 5-7%, а в баке перед распылительной сушкой - 30-40% с обязательным введением понизителя вязкости.

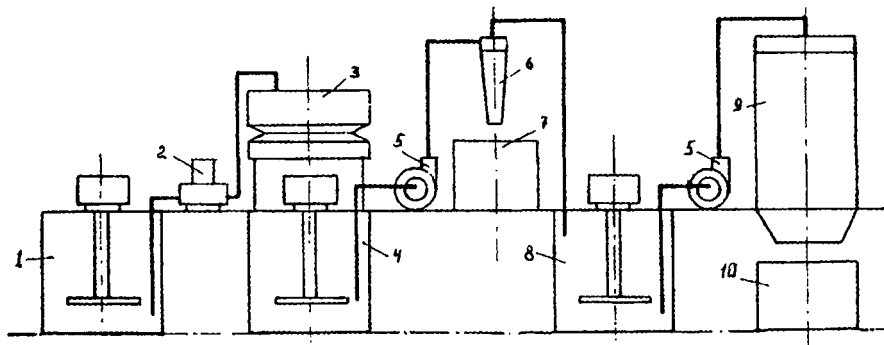


Рис. 30. Схема мокрого обогащения и активации бентонита

1- приемный бак емкостью 1,8 м³ с пропеллерной мешалкой диаметром 500 мм; 2 - двоянный мембранный насос типа ОМ938; 3 - подвесное инерционное сито с размерами ячеек 1 мм; 4 - бак для суспензии бентонита, очищенной от крупных неглинистых включений; 5 - центробежный насос (давление 2,5-3 атм); 6 - гидроциклон диаметром 70 мм; 7 - короб для песчаной фракции; 8 - бак для сгущения и активации обогащенной суспензии; 9 - распылительная сушилка; 10 - сборник обогащенно-го активированного порошкообразного бентонита

Чертеж и размеры гидроциклона приведены на рис. 31.

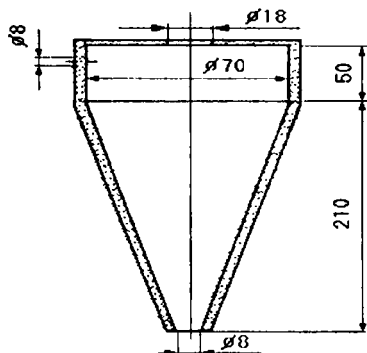


Рис. 31. Гидроциклон для обогащения бентонита (производительность 3000 – 4000 л/час

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

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

Готовый бентонит получается в виде рыхлых, сыпучих практически не пылящих гранул, легко распускающихся в воде и хорошо смешивающихся в бегунах при сухом дозировании. Применение обо-

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

На рис.32 для сравнения приведена схема традиционного технологического процесса производства активированного бентонита с сушкой и помолом сырья.

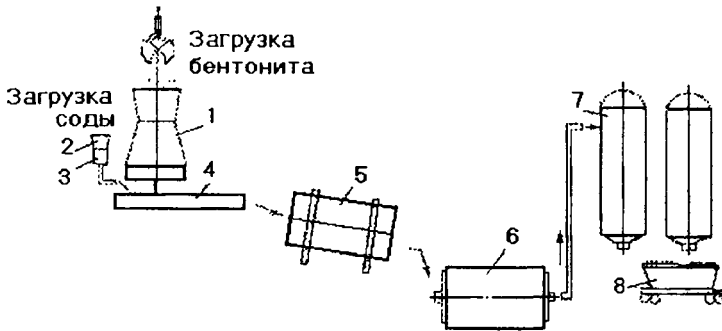


Рис. 32. Схема производства активированного бентонита с помолом: 1 - глинорезательная машина; 2 - бункер для соды; 3 - дозатор соды; 4 - глиномешалка; 5 - сушило; 6 - мельница; 7 - силосные банки; 8 - вагон-хоппер для готового продукта

1.8. Составы и свойства песчано-глинистых смесей

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

В процессе изготовления отливок формовочная смесь подвергается воздействию различных факторов, изменяющих ее состав. Общие потери при прокаливании изменяются в зависимости от содержания кокса и каменноугольной пыли, а общее глиносодержание определяется суммарной массой шамотизированного и активного бентонита. Потери бентонита и каменноугольной пыли зависят от исходного содержания этих компонентов в смеси и от количества теплоты, передаваемой смеси жидким металлом. Снижение процентного содержания активных компонентов формовочной смеси под влиянием теплового

воздействия жидкого металла зависит от количества смеси, приходящейся на единицу массы жидкого металла, т. е. от отношения металл : форма.

1.8.1. Смеси для формовки по-сырому

При формовке по-сырому имеют значение три взаимосвязанных показателя качества песчано-бентонитовых формовочных смесей: прочность при сжатии во влажном состоянии, газопроницаемость и влажность. Литейщики стремятся к получению заданной прочности смеси при минимальном количестве бентонитовой глины, что обеспечивает достаточно высокую газопроницаемость, так как при заливке сырой формы выделяется значительное количество паров воды, которые должны удаляться через форму. Решение этой задачи возможно при постоянстве свойств исходных компонентов смеси и параметров процесса их смешивания. Задача усложняется при использовании единых синтетических составов, содержащих оборотную смесь.

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

Следует строго контролировать и поддерживать на заданном уровне параметры, определяющие качество формовочной смеси: степень увлажнения бентонита (соотношение вода : бентонит), содержание активного бентонита, содержание активной углеродосодержащей добавки, режимы перемешивания смеси, общее содержание влагопоглощающих частиц мелкой фракции, учитывая, что на каждый ее процент необходимо вводить в среднем около 0,3% дополнительной воды, что неблагоприятно сказывается на свойствах формовочной смеси и качестве отливок. С учетом этих соображений практическое содержание мелкой фракции в единых формовочных смесях в зависимости от специфики производства отливок должно составлять 9—12%.

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

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

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

Свойства единых формовочных смесей во влажном состоянии являются функцией содержания воды и бентонита в их составе. Учитывая, что единые формовочные смеси - многокомпонентные системы, по абсолютному содержанию воды в смесях нельзя сравнивать их свойства, так как различные компоненты требуют различного количества воды.

Необходимое количество воды, вводимой в бегуны при изготовлении единой формовочной смеси, определяют из расчета: до 0,5% — на смачивание песчаной основы смеси, около 0,3% — на каждый один процент шамотизированных частиц и каменноугольной пыли суммар-

но, а также количества воды, необходимого для наиболее эффективного использования связующей способности активного бентонита, определяемого при входном контроле поступаемого в производство связующего материала. При этом учитываются влажность исходного бентонита и оборотной формовочной смеси и температура последней. Рекомендуется избегать применения оборотной смеси с температурой выше 30 °С, так как это вызывает необходимость введения свободной воды и приводит к дестабилизации процесса смесеприготовления и свойств единой формовочной смеси.

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

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

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

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

Оптимальное состояние гранулометрического состава песчаной основы формовочных смесей поддерживают введением свежего песка, так как в процессе многократных оборотов смеси под воздействием высоких температур происходит разукрупнение песчаной основы, оолитизация зерен кварцевого песка, что приводит к дестабилизации свойств формовочной смеси и увеличению пригара на отливках. Уровень освежения единой формовочной смеси для каждого конкретного случая различен и зависит от соотношения металл : форма, от развеса, толщины и конфигурации отливок, от температуры заливаемого металла, среднего диаметра основной массы зерен применяемого песка, формы зерен и количества вредных примесей в виде оксидов железа и оксидов щелочно-земельных металлов. Сказанное определяет тенденцию к использованию в единых формовочных смесях кварцевых пес-

ков, характеризующихся улучшенными параметрами, поскольку они являются огнесупорным наполнителем формовочных песчано-бентонитовых смесей.

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

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

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

Состав суспензии определяется количеством бентонита, необходимого для обеспечения заданной прочности смеси, и ее влажностью. На современных автоматических формовочных линиях применяются единые формовочные смеси с низкой влажностью и высокими прочностными характеристиками, что связано с необходимостью использования высококонцентрированных бентонитовых суспензий на основе щелочных или активированных щелочно-земельных бентонитов. Однако суспензии таких бентонитов уже при содержании 10—12 мас.% твердой фазы образуют высоковязкие структуры, что практически не позволяет вести их перекачку по трубопроводам, т. е. в этом отношении они не технологичны. Поэтому для получения высоких прочностных показателей смеси в производственных условиях наряду с применением бентонитовой суспензии в смешивающие бегуны дополнительно вводят порошкообразный бентонит, что затрудняет дозирование компонентов формовочной смеси, нарушает стабильность ее технологических показателей.

Реологические свойства водных бентонитовых суспензий зависят от соотношения одно- и двухвалентных катионов в обменном комплексе бентонита, а также от применения модификаторов поверхности

частиц бентонитов, позволяющих повысить подвижность бентонитовых суспензий путем понижения прочности их структуры.

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

$$P = KF n^{2/3},$$

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

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

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

По зависимости предельного напряжения сдвига P_T от концентрации C суспензии на основе различных бентонитов установлены две критические концентрации структурообразования (ККС) для каждого бентонита (рис.33).

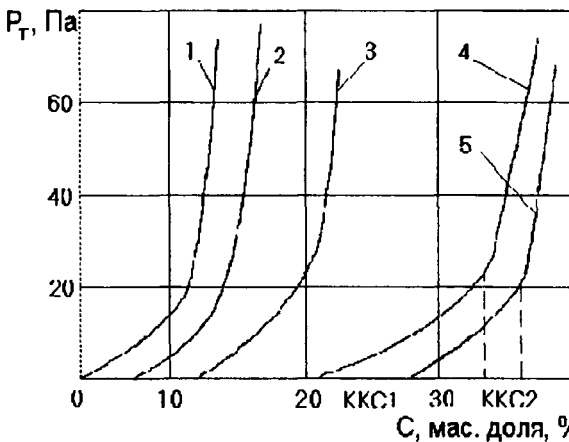


Рис.33. Зависимость прочности структуры суспензий от концентрации и типа бентонита:

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

$ККС_1$ соответствует началу образования коагуляционной структуры в суспензиях, когда с увеличением концентрации бентонита наблюдается незначительный рост P_T и суспензии седиментационно не

устойчивы. ККС2 соответствует началу резкого упрочнения структуры, когда значительное увеличение P_T происходит в узком диапазоне увеличения концентрации и текучесть суспензии снижается. Интервал концентраций между ККС1 и ККС2 характеризует диапазон, при котором суспензия того или иного бентонита является технологичной для использования ее в составе единых формовочных смесей. При этом суспензии натриевого природного и активированных кальциевых бентонитов являются технологичными (подвижными) в области более низких значений концентраций, чем суспензии на основе природных кальциевых бентонитов. Для природных кальциевых бентонитов диапазон концентрации подвижных суспензий находится в области 20 - 35 мас. % твердой фазы.

Активация кальциевых бентонитов резко меняет реологические свойства суспензий на их основе, смещая диапазон технологичной концентрации суспензии в область меньших значений. Для увеличения концентрации природных натриевых и активированных кальциевых бентонитов в суспензии необходимо модифицировать бентонитовые частицы с целью разрушения образующейся структуры и повышения устойчивости системы против коагуляции. Поверхность частиц бентонитов в суспензиях модифицируют с помощью понизителей вязкости, снижающих прочность структуры и повышающих подвижность суспензии. Действие понизителей вязкости заключается в дефлокуляции, разрушении ассоциаций частиц бентонита, блокировании вследствие адсорбции активных участков на поверхности бентонитовых частиц, а также в создании защитного слоя модификаторов на поверхности частиц, обеспечивающего снижение сил притяжения между частицами.

К понизителям вязкости относят ряд реагентов на основе лигносульфонатов, таких, как сульфитно-спиртовая барда (ССБ), при введении которой в количестве 1 - 3 мас.% эффективно снижаются вязкость и статическое напряжение сдвига (СНС), однако ССБ имеет кислую реакцию ($pH \approx 5,6 - 5,7$), и ее применение возможно только с щелочью. Суспензии из натриевого бентонита при введении ССБ коагулируют, сильно густеют, а из кальциевого - хорошо разжижаются.

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

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

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

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

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

Эффективное применение сулькора и полифенола лесотехнического (ПФЛХ) проявляется только при сильнощелочных реакциях ($pH = 9-11$) бентонитовой суспензии, что вызывает необходимость ее подщелачивания, однако и расход этих реагентов несколько выше и составляет соответственно 0,3-0,5 и 0,4-0,5 мас.%. При использовании этих реагентов одновременно с понижением вязкости и СНС наблюдается незначительное вспенивание бентонитовой суспензии, что нежелательно по технологическим соображениям. На рис.34 показано изменение условной вязкости бентонитовых суспензий при обработке некоторыми реагентами.

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

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

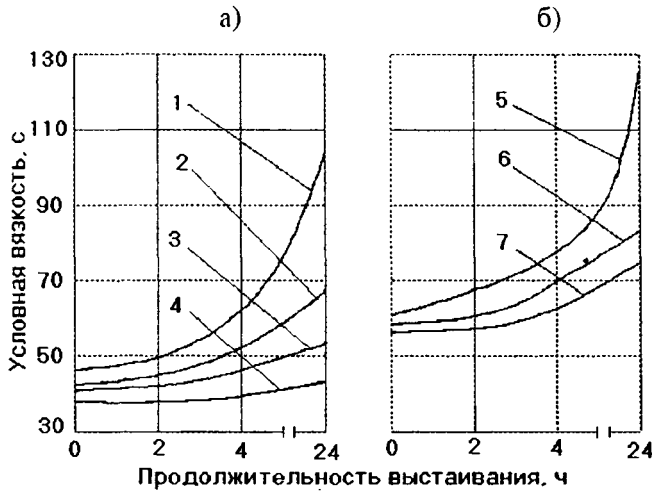


Рис. 34. Изменение во времени условной вязкости суспензий на основе бентонитов: а- $\rho=1,08 \text{ г/см}^3$; б- $\rho=1,23 \text{ г/см}^3$;

- 1- черкасский активированный;
- 2- черкасский активированный с оксидом;
- 3- черкасский активированный с игетаном;
- 4- черкасский активированный с нитролигнином;
- 5- смышляевский природный натриевый;
- 6- смышляевский природный натриевый с игетаном;
- 7- смышляевский природный натриевый с нитролигнином

Понизители вязкости на основе комплексонов эффективны при практическом применении как бентонитовых суспензий, так и бентонитоугольных (рис.35).

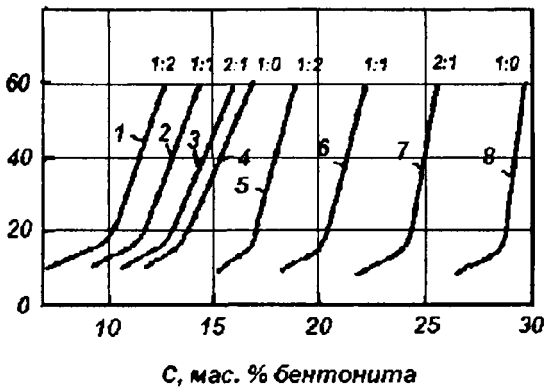


Рис.35. Влияние понизителя вязкости (ПВ), концентрации черкасского активированного бентонита и молотого угля на прочность структуры бентонитоугольной суспензии:

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

Без понизителя вязкости при небольшом количестве молотого угля (соотношение 2 : 1) реологические свойства бентонитоугольных суспензий близки к свойствам чисто бентонитовой суспензии (1:0), и с увеличением содержания молотого угля в суспензии (1:1, 1:2) эффективная вязкость суспензии возрастает, а кривые смещаются в сторону меньшей концентрации твердой фазы. При использовании понизителя вязкости реологические свойства бентонитоугольных суспензий, содержащих различное количество молотого угля, и свойства чисто бентонитовой суспензии имеют существенное различие, причем тенденция к увеличению эффективной вязкости суспензии с повышением содержания молотого угля сохраняется. Введение 1,0 мас.% понизителя вязкости позволяет существенно повысить содержание твердой фазы в суспензиях, при этом с увеличением относительного содержания бентонита эффективность действия понизителя вязкости возрастает. Критическая концентрация структурообразования (ККС2) для суспензий на основе черкасского активированного бентонита с соотношением бентонит : уголь 1:2 увеличивается с 10 до 17%, а с соотношением 2:1 - с 13 до 24%. Аналогичная тенденция сохраняется и для других видов бентонитов — как активированных кальциевых, так и природных натриевых (табл.41).

Действие одного и того же понизителя вязкости на различные виды бентонитов неодинаково, и, как следствие, поведение бентонитоугольных суспензий изменяется не только от соотношения бентонит : уголь, но и от типа бентонитов.

Таблица 41

Изменение критической концентрации структурообразования (ККС2) для суспензий с различным соотношением бентонит : уголь

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

Введение понизителя вязкости несколько эффективнее при изготовлении бентонитоугольных суспензий на основе активированных кальциевых бентонитов, нежели при применении природных натриевых бентонитов.

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

Практикуется использование специальных участков механизированного приготовления суспензии (до 100 т/ч). Бентонитовую глину через решетку с ячейками 300x300 мм и промежуточный бункер подают на зубчатые двухвалцевые дробилки для измельчения кусков до размера 50x50 мм и менее. Глина поступает в глиномешалку, оборудованную краном для приема воды (температура 60—70 °С) и краном для взятия пробы готовности суспензии. Затем суспензию подают в промежуточные емкости, где она барботируется и насосами через систему трубопроводов подается к смесеприготовительному оборудованию. В течение 30—45 мин перемешивания получают бентонитовую суспензию плотностью 1,15—1,23 г/см³.

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

На крупных предприятиях при массовом изготовлении отливок в условиях механизированного и автоматизированного производств эксплуатируются установки для приготовления суспензии из порошкообразных бентонитов, например установка фирмы *Musso* (Италия), ис-

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

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

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

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

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

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

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

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

$$Re_{ц} = \rho n d_m^2 / \mu,$$

где ρ — плотность суспензии, г/см³;

n — частота вращения, 1/с;

d_m — диаметр мешалки, м;

μ — динамический коэффициент вязкости, с/м².

При $Re_{ц} > 10\,000$ поток в смесительном аппарате турбулентный. При значениях $Re_{ц}$ в пределах 10—10000 находится область, в которой поток не является ламинарным, но и не сформировался как турбулентный. Чисто ламинарный поток формируется при значении $Re_{ц} < 10$. Для приготовления бентонитовых суспензий обычно применяют низкоскоростные мешалки с передачей через редуктор; однако для быстрого диспергирования зачастую используют высокоскоростные мешалки. При первоначальном перемешивании компонентов суспензии поток в мешалке должен быть турбулентным, т. е. $Re_{ц}$ должен быть более 10 000. Практическое использование различных типов мешалок, предназначенных для получения бентонитовых суспензий, позволяет сделать вывод, что суспензию желательно готовить двукратным перемешиванием в мешалках, работающих при частотах вращения соответственно 19—29 и 5,8—7,0 об/с.

Анализ гидромеханики перемешивания бентонитовых суспензий и типового оборудования для смешивания глинистых взвесей дает основание рекомендовать при проектировании узла перемешивания использование двух-трех эффективных мешалок, работающих с различными скоростными параметрами перемешивания. Рекомендуется использовать в начальной стадии перемешивания наклонно установленную высокоскоростную пропеллерную мешалку, гарантирующую эффективность процесса диспергирования бентонита. После предварительного перемешивания суспензию следует переправить в наполнительный бак-мешалку окончательного перемешивания, снабженный вертикальными низкооборотными пропеллерными мешалками. Аналогичное решение узла перемешивания бентонитовой суспензии осуществлено на Волжском автомобильном заводе. При эксплуатации установок для приготовления бентонитовых суспензий целесообразно использовать воду, нагретую до температуры 50—70 °С, в случае применения как комового, так и порошкообразного бентонита.

Принципиальные схемы установок (рис.36 и 37) предусматривают возможность получения бентонитовых и бентонитоугольных суспензий различной концентрации (табл. 42).

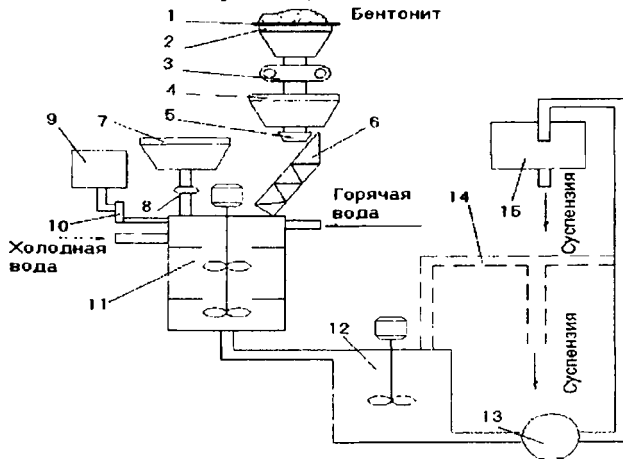


Рис. 36. Принципиальная схема установки для приготовления бентонитовой суспензии из комового бентонита:

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

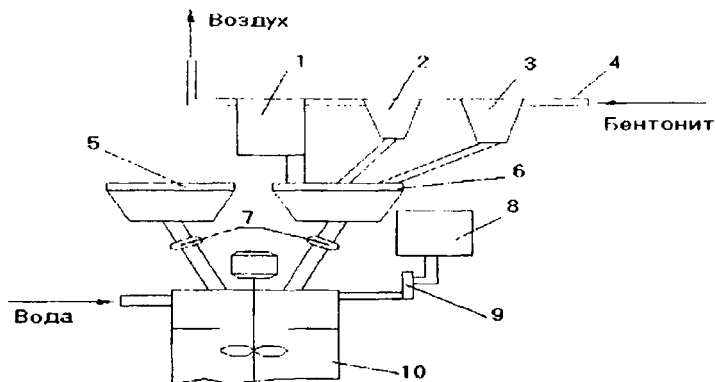


Рис.37. Принципиальная схема узла загрузки исходных компонентов для приготовления суспензии из порошкообразного бентонита:

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

В составе формовочных песчано-бентонитовых смесей применяют различные добавки, улучшающие физико-механические и технологические свойства формовочных смесей, интенсифицирующие процесс их приготовления, способствующие более качественному формообразованию, повышающие качество поверхности отливок.

Таблица 42

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

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

Для улучшения товарного вида отливок и уменьшения пригара в составе формовочных смесей используют углеродсодержащие материалы, такие, как молотый уголь, каменноугольная пыль, битум, кероген и другие органические вещества (табл.43), к которым предъявляются следующие основные требования: максимальный выход «блестящего углерода»; оптимальный выход летучих; оптимальные температуры термического разложения; наличие пластических свойств; технологическая совместимость с другими формовочными материалами, входящими в состав смеси; технологичность; соответствие нормам санитарно-гигиенических условий производства.

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

Противопригарное действие каменного угля связывают с образованием пиролитического (блестящего) углерода при разложении угля в момент контакта формы с расплавленным металлом.

Таблица 43

Характеристики некоторых углеродсодержащих противопригарных материалов

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

Газифицирование угольной пыли, начинающееся при температуре около 100 °С, развивается вначале медленно, а затем, по достижении точки размягчения, очень быстро, что приводит к образованию

восстановительной атмосферы в поверхностном слое формы. В интервале температур размягчения уголь вспучивается и вследствие большого объемного расширения проникает в поры смеси, обволакивая зерна песчаной основы полукоксом. Из углеводородов, содержащихся в газовой фазе, при температуре свыше 600 °С выделяется пиролитический углерод, оседающий в виде тонкой пленки на поверхности кварцевых зерен, находящихся в зоне интенсивного прогрева формы металлом. Он благодаря высокой прочности сцепления с зернами кварца и незначительной смачиваемости металлом уменьшает проникновение металла в поры формы. Высокое содержание летучих в составе углей гарантирует высокий выход пироуглерода при уменьшенном выходе кокса.

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

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 25—35% летучих и выходом пироуглерода — не менее 10%. Гранулометрический состав каменноугольной добавки должен примерно соответствовать зерновой структуре применяемого кварцевого песка.

Использование каменного угля в тонкоразмолотом (пылевидном) состоянии неэкономично, так как при этом ухудшаются физико-механические и технологические свойства формовочных смесей (газопроницаемость, прочность при разрыве в зоне конденсации влаги), а также значительно возрастает скорость газовыделения. По зерновому

составу применяемый каменный уголь должен соответствовать песчаной основе смеси. Для работы на автоматических линиях целесообразно применять угли с размером зерна 0,16—0,315 мм при содержании этих фракций в общем объеме противопригарной добавки 65—85%. При машинной формовке встряхиванием с подпрессовкой используют угли более тонкого измельчения (0,063—0,2 мм).

К недостаткам каменноугольной противопригарной добавки следует отнести низкий выход пироуглерода, накопление в процессе оборота смеси мелочи, снижение газопроницаемости смеси при использовании мелкодисперсного молотого угля, ухудшение санитарно-гигиенических условий работы. Для устранения этих недостатков практикуют применение композиций из углеродсодержащих материалов (жирного или коксующегося каменного угля, пека, битума, керогена, торфа и др.). Используют также твердые продукты переработки нефти — асфальтовые продукты, нефтяной кокс и битум взамен молотого угля. Эффективность их применения обусловлена высоким выходом пироуглерода — более 40%.

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

Содержание противопригарных добавок составляет: природного молотого каменного угля 3,0—6,0%, синтетических композиций 1,6—2,0%, жидких углеродсодержащих материалов 0,75—2,0%.

В качестве стабилизатора влажности песчано-бентонитовой смеси, а также для повышения ее пластичности и улучшения качества отпечатка формы используют злаковые добавки в виде порошков, крахмалит (модифицированный набухающий крахмал), мялясу (кормовую патоку), экструзионные крахмалсодержащие реагенты, продукты переработки растительного сырья и их разнообразные композиции. В за-

висимости от содержания в этих технологических добавках крахмалистых соединений и назначения песчано-глинистых формовочных смесей их содержание в смесях находится в пределах для чугунных отливок 0,1—0,5%, для стальных отливок 0,3—1,0%

В зарубежной практике получили широкое распространение комплексные добавки - *премиксы*, или компаунды, стабилизирующие свойства песчано-бентонитовых смесей, снижающие расход формовочных материалов, улучшающие условия автоматического дозирования компонентов смеси в бегуны, снижающие дефекты форм и отливок. Они представляют собой механическую смесь компонентов формовочной смеси, состав которой и количественные соотношения между компонентами определяются назначением смеси (табл. 44). Премиксы, используемые при приготовлении формовочных смесей, предназначенных для получения чугунных отливок, содержат бентонит, молотый уголь, крахмалосодержащие добавки, различные ПАВ. При изготовлении стальных отливок применяют премиксы без углеродсодержащих материалов.

Таблица 44

Примерные составы (%) компаундных порошков

Материал	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
Молотый бентонит	52-60	56-60	60-64	64-70	92-95	93-96
Молотый уголь	37-45	36-40	32-36	24-32	-	-
Крахмалосодержащий материал	0,5-1,0	0,5-1,0	0,3-0,8	-	-	1-2
Кальцинированная сода	-	1,5-2,0	2-4	1,5-3	3-4	2,5-3,5
Понизитель вязкости	-	-	0,2-0,6	0,3-1	0,5-2	-
Пылеподавляющий материал	1-2	1-2	-	1-2	1-2	1-2

Приготовление формовочных смесей и влияние их свойств на качество форм и отливок. Технологический процесс приготовления песчано-бентонитовых смесей включает операции дозирования сыпучих и жидких компонентов, их смешивания и разрыхления перед выдачей на формовку.

Для дозирования сыпучих материалов используют объемные и весовые дозаторы, пылевидные материалы дозируют большей частью шнековыми дозаторами, а жидкие компоненты смесей — объемными. Для обратной смеси, как правило, применяют ленточные, коробчатые и бункерные объемные дозаторы. Материалы в бегуны подают в такой последовательности: подача сухих компонентов (обратная смесь, пе-

сок, уголь, бентонит). подача жидких компонентов смеси (вода, бентонитовая суспензия), подача технологических добавок (крахмалистые, ПАВ), затем окончательно смешивают все компоненты, продолжительность чего зависит от состава смеси и типа смесителя

Рекомендуемая продолжительность процесса приготовления песчано-бентонитовых смесей для формовки по-сырому приведена в табл 45

Таблица 45

Продолжительность (минут) процесса приготовления песчано-бентонитовых смесей

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

Примечание В числителе для смесей с прочностью до 0,07 МПа, в знаменателе - до 0,2 МПа

Важнейшим параметром песчано-бентонитовых смесей, определяющим основные физико-механические и технологические свойства смесей, является влажность, регламентируемая ГОСТ 23409 5—78. Изменение влажности бентонитовых смесей сильно влияет на их свойства. Оптимальная влажность смесей определяется по зависимости газопроницаемости от влажности, а именно выбирается смесь с максимальной газопроницаемостью.

Для восполнения потерь влажности смеси в процессе транспортировки и изготовления форм вода добавляется в таком количестве, чтобы после изготовления формы смесь имела влажность в соответствии с диаграммой (рис 38).

Составы песчано-бентонитовых формовочных смесей приведены в табл 46 и 47.

Повышенное содержание влаги в формовочной смеси снижает прочностные характеристики смесей, увеличивает их газотворность, приводит к оолитизации зерен песчаной основы, вызывает пригар и повышение шероховатости отливок. Заниженное содержание влаги в формовочной смеси увеличивает ее осыпаемость и снижает прочностные свойства. Достаточная степень однородности формовочной смеси при перемешивании компонентов обеспечивается в условиях более низкого влагосодержания смесей, т. е. на нижнем уровне оптимально-

го соотношения системы вода : бентонит для каждой разновидности бентонитовой глины. При формовке по-сырому для смесей, уплотняемых прессованием, рекомендуется влажность в пределах 3-4%.

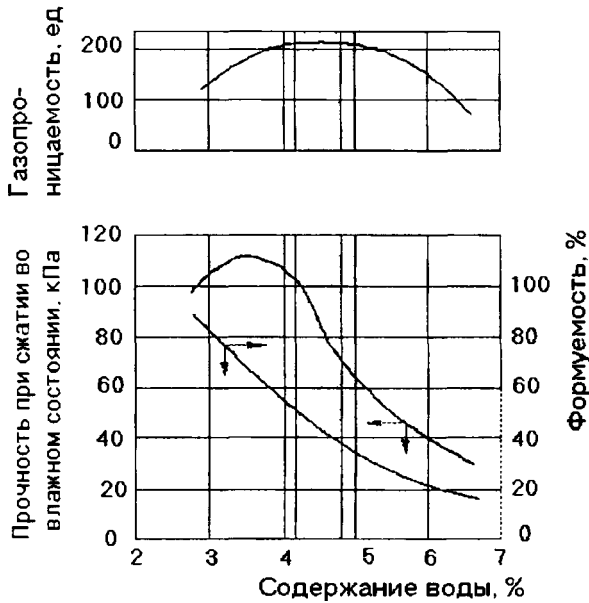


Рис. 38. Влияние влажности бентонитовой смеси на газопроницаемость, прочность при сжатии во влажном состоянии и формуемость

поверхности отливки вследствие проникновения жидкого металла в поры формы.

Оптимальная газопроницаемость устанавливается экспериментально с учетом специфики производства и обеспечивает условия для качественного перемешивания и равномерного распределения тонкодисперсных компонентов формовочной смеси.

Предел прочности при сжатии во влажном состоянии регламентируется ГОСТ 23409.78. Этот параметр песчано-бентонитовых смесей является функцией многих факторов и зависит от влажности смеси, содержания в ней активного бентонита, зернового состава (содержания мелочи) и степени уплотнения. Недостаточная прочность при сжатии приводит к разупрочнению форм, их деформации, что .

Для смесей, уплотняемых встряхиванием или применяемых при ручной формовке, влажность обычно составляет 4,0-6,0%.

Показатель газопроницаемости формовочных смесей, регламентируемый ГОСТ 23409.6 - 78, определяется составом смеси и степенью ее уплотнения. Низкая газопроницаемость приводит к появлению, вскипев, газовых раковин, взрывного пригара.

Применение смесей, характеризующихся завышенным уровнем газопроницаемости, ухудшает качество

Таблица 46

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

Смесь и способ формообразования	Отливки	Состав формовочной смеси, мас. %					Физико-механические и технологические свойства смесей					
		Оборотная смесь	Кварцевый песок	Бентонит	Молотый уголь или замена	Добавки	Прочность при сжатии, Мпа	Влаго-содержание, %	Газопроницаемость, %	Общее содержание мелочи, %	Содержание активного бентонита, а, %	Потери при прокаливании, %
Единая для автоматических пескодувно-прессовых линий безопасной формовки типа Дизаматик	Мелкие	93 - 98	2 5 - 6	0.2 - 1.0	0.1 - 1.2	0.02-0.06 крахмалы	0.17 - 0.21	3.2- 4.0	100	11 - 13	7-8	3.5 - 5.0
Единая для автоматических линий формовки прессованием	Мелкие	91 - 96	3 - 7	Бентонитово-угольная суспензия 1.2-3.0		0.02-0.04 крахмалы	0.15- 0.19	3.1 - 3.5	100	9 - 12	6 - 7	3 0 - 4.0
Единая для автоматических линий формовки прессованием	Мелкие и средние	88 - 93	6 - 10	0.5 - 1.5	0.5 - 1.0	0.01-0.03 ПАВ	0.09- 0.14	3.5 - 4.0	120	9 - 12	6 - 7	3.5 - 4.5

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

Таблица 47

Типовые песчано-бentonитовые смеси, применяемые для формовки по-сырому при изготовлении стальных отливок

Смесь и способ формообразования	Отливки	Состав формовочных смесей, мас %				Физико-механические и технологические свойства смесей				
		Оборотная смесь	Кварцевый песок	Бентонит	Добавки	Прочность при сжати, МПа	Влажность, %	Общее содержание мелочи, %	Содержание активного бентонита, %	Газопроницаемость, не менее
Единая для пескодувно-прессовых линий безопочной формовки типа Дизаматик	Мелкие	92 - 95	5 - 8	1,2 - 2,0	0,05 - 0,1 крахмалистые	0,17 - 0,21	3,1 - 3,5	11,0 - 13,0	7,0 - 8,0	100
Единая для автоматических линий формовки прессованием	Мелкие и средние	82 - 92	6 - 12	3,0 - 6,0	0,05 - 0,1 крахмалистые, 0,01 - 0,03 ПАВ	0,09 - 1,3	3,5 - 4,5	10,0 - 12,0	5,5 - 7,0	120
Единая для машинной формовки встряхиванием с подпрессовкой	Мелкие и средние	88 - 92	5 - 7	2,5 - 4,0 бентонитовая суспензия	0,04 - 0,08 крахмалистые	0,05 - 0,07	3,5 - 5,0	8,0 - 10,0	4,5 - 5,5	120
Облицовочная для машинной формовки встряхиванием с подпрессовкой	Мелкие	40 - 80	16 - 53	6 - 10	0,01 - 0,03 ПАВ	0,04 - 0,06	3,5 - 4,0	8,0 - 11,0	4,5 - 5,5	100
	Средние	40 - 75	20 - 52	8 - 12	0,5 - 1,2 ССБ	0,04 - 0,07	4,0 - 5,0	10,0 - 13,0	5,0 - 6,5	120
	Крупные	40 - 60	33 - 51	10 - 13	1,0 - 1,5 ССБ	0,05 - 0,07	4,5 - 5,5	12,0 - 14,0	5,5 - 7,0	130

зачастую является следствием нарушения оптимальности состава формовочной смеси и неудовлетворительной степени перемешивания ее компонентов.

Это вызывает ухудшение качества поверхности отливок (подутость, механический пригар), а также способствует появлению земляных раковин и засоров в отливке. В условиях ручной и машинной формовки рекомендуется использовать песчано-бентонитовые смеси, характеризующиеся прочностью при сжатии во влажном состоянии в пределах 50—80 КПа. При изготовлении отливок на автоматических линиях этот показатель должен быть 90-210 КПа (верхний предел соответствует условиям безопадной формовки). Формуемость определяется ГОСТ 23409.15 - 78 и характеризует вязкость (сыпучесть) смесей в неуплотненном состоянии, т. е. способность формовочной смеси хорошо распределяться по высоте и площади опоки. Формуемость зависит от влажности смеси: чем ниже влажность, тем выше формуемость. При формуемости 75-85% смесь приобретает оптимальные свойства, гарантирующие равномерную плотность формы по объему. Формуемость, характеризующая состояние воды в смеси, имеет постоянное значение при сохранении постоянного соотношения вода : бентонит в песчано-бентонитовой смеси. При заниженных показателях формуемости затрудняется процесс перемешивания компонентов и равномерность их распределения в объеме смеси, увеличивается оолитизация зерен песчаной основы, что приводит к дефектам на поверхности отливок.

Влагосодержание формовочной смеси определяет уровень ее насыпной плотности и уплотняемости, что в значительной степени влияет на эффективность и качество процесса формообразования (рис.39).

Показатель насыпной плотности формовочных смесей, определяемый ГОСТ 23409.4 -78, характеризует степень однородности плотности смеси по объему формы. Повышение насыпной плотности способствует выравниванию плотности смеси в процессе формообразования, но в ряде случаев может привести к снижению точности отливок. Заниженная насыпная плотность формовочной смеси вызывает оолитизацию зерен песчаной основы, механический и химический пригар.

Для песчано-бентонитовых смесей, уплотняемых прессованием, рекомендуется насыпная плотность 900-1000 кг/м³, а при уплотнении встряхиванием и при ручной формовке – 600- 900 кг/см³. Уплотняемость формовочной смеси регламентируется ГОСТ 23409.13- 78.

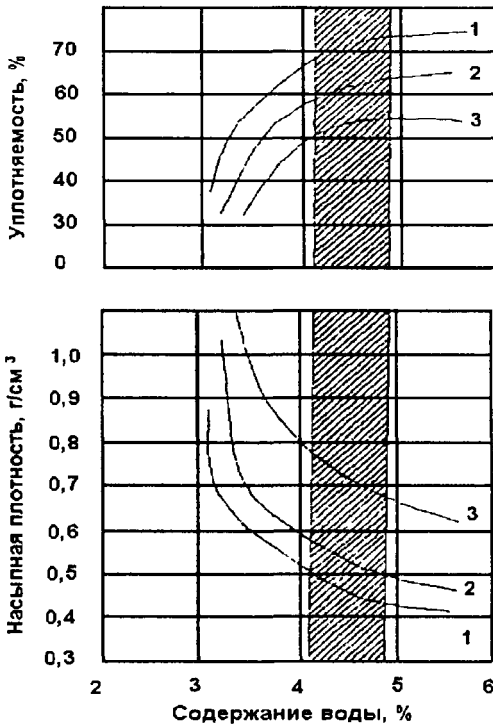


Рис. 39. Влияние влажности на уплотняемость и насыпную плотность смесей при содержании бентонита 8, 10 и 12 мас. % - кривые 1, 2 и 3

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

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

Уровень уплотняемости зависит от влажности песчано-бентонитовой смеси, размеров и формы зерен песчаной основы и содержания бентонита. Завышенный уровень уплотняемости приводит к вздутию форм, а при низкой уплотняемости повышается осыпаемость формы, появляются земляные раковины и другие дефекты отливок.

При формовке по-сырному для автоматических линий рекомендуется поддерживать уровень уплотняемости в пределах 35-45%, а в условиях машинной (встряхивание) и ручной формовки - 40-60%.

Одной из важных характеристик песчано-бентонитовых смесей является прочность при разрыве в зоне конденсации влаги.

1.8.2. Требования к ПГС в зависимости от способа уплотнения

Отливка и ее качество суть результат взаимодействия системы «форма-металл». В табл. 46 и 47 представлены основные типовые составы формовочных смесей. Анализ таблиц позволяет сделать два вывода:

1) с переходом от машинной формовки к автоматическому процессу формообразования (автомат или полуавтомат) требования к влажности и прочностным характеристикам формовочной смеси изменяются (влажность уменьшается, а прочностные характеристики смеси увеличиваются), жесткость модельной оснастки (деревянные модели заменяются металлическими) и опок увеличивается, а плотность монтажа моделей на подмодельной плите уменьшается;

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

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

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

Деформация формовочной смеси в процессе ее уплотнения является проявлением процессов, протекающих в смеси под действием поля напряжений, создаваемого внешней нагрузкой. Напряжения вызывают перемещения структурных агрегатов и отдельных частиц, из которых состоит смесь, сопровождающиеся изменением их взаимного расположения и даже частичным разрушением. Все деформации могут быть разделены на две группы: объемные деформации сжатия, при которых частицы смеси преимущественно сближаются, укладываются более плотно, и деформации сдвига, сопровождающиеся смещением

частиц с изменением взаимного их расположения. Преимущественный характер деформирования зависит от параметров и характера нагрузки. В зависимости от параметров и характера внешней нагрузки в толще деформируемой смеси (хотя и сама толща зависит от параметров и характера внешней нагрузки) могут происходить следующие виды перемещений: 1) взаимные смещения структурных агрегатов и отдельных частиц смеси с разрушением удерживающих их связей, сопровождающиеся их более плотной укладкой и изменением ориентации глинистых частиц; 2) обжатие и разрушение структурных агрегатов, обычно связанное с уплотнением смеси; 3) выжимание свободной воды и воздуха из пор смеси, сопровождающее более плотную укладку структурных агрегатов и частиц, приводящее к уменьшению пористости смеси; 4) сжатие и выжимание пленок адсорбированной воды в точках контакта. Роль каждого из этих явлений в общем процессе деформирования зависит от зернового состава, типа связующего, влажности смеси и определяется напряжениями, возникающими в смеси под действием внешней нагрузки. Напряжения преодолевают связи, существующие в точках контакта между отдельными частицами и структурными агрегатами и вынуждают их перемещаться в новое, более устойчивое положение, соответствующее внешней нагрузке. Некоторые из указанных выше деформаций являются необратимыми, другие часто восстанавливаются при удалении нагрузки, т. е. являются упругими. Особенность упругих деформаций смеси - замедленность их протекания. Необратимые деформации смеси называют обычно пластическими, хотя это не вполне соответствует понятию, вкладываемому в этот термин в строительной механике, где к категории пластических относят только необратимые деформации изменения формы тела при сохранении постоянного объема. В литейной практике существует большое количество разнообразных методов определения пластических свойств смесей, особенно текучести, однако общепризнанных способов контроля пока нет. На наш взгляд, это обусловлено многообразием способов уплотнения, в которых деформирование смеси определяется прежде всего параметрами и характером внешней нагрузки, например, известная проба на текучесть Г.М. Орлова для статического уплотнения. Учет параметров и характера внешней нагрузки позволит более объективно оценивать поведение смеси в процессе ее уплотнения.

Текучесть смеси и ее переход в уплотненное состояние определяется как свойствами самой смеси, так и величиной и временем дейст-

вия внешней нагрузки. При этом принципиальное значение имеет характер приложения нагрузки, поскольку это определяет технологические возможности процесса формирования свойств формы. характеризует параметры оборудования и оснастки. Обобщая существующие способы динамического уплотнения по характеру приложения внешней нагрузки, их можно разделить по следующим признакам:

- 1) по числу и форме приложения динамических воздействий на смесь;
- 2) интенсивности (величин) действующих воздействий (нагрузок);
- 3) длительности действующих динамических воздействий (нагрузок);
- 4) наличие или отсутствие внешней статической нагрузки (динамико-статические или статико-динамические способы уплотнения).

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

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

Последние по своей природе являются поличастотными.

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

- интенсивные нагрузки, имеющие высокие удельные напряжения на смесь, выше пороговой - $P > P_2$ (импульсное уплотнение, ВСП);
- средней интенсивности, имеющие значения, не превышающие пороговых значений; $P_1 < P < P_2$ (встряхивание, импульсно-прессовый метод);
- малой интенсивности, имеющие значения значительно меньших пороговых значений $P < P_0$ (вибропрессование, вибрация), где P_0 - давление (напряжение), развиваемое в смеси в процессе динамического воздействия, не превышающее предел упругости смеси;

P_1 - давление (напряжение), развиваемое в смеси, превышающее предел упругости смеси;

P_2 - пороговое давление (напряжение), развиваемое в смеси в процессе воздействия, выше которого пластические деформации в смеси не происходят.

По длительности действующих динамических нагрузок:

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

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

Деление по наличию внешней нагрузки по числу и форме, интенсивности и длительности в начале процесса связано либо с уплотнением только динамическим воздействием (газо-импульсная, воздушно-импульсная формовка), либо с уплотнением формы с применением динамического и статического воздействия (встряхивание с одновременным прессованием, вибропрессование, импульсно-прессовый процесс). Так, на основе рассмотренных принципов процесс уплотнения встряхиванием, широко применяющийся в современном литейном производстве, характеризуется многократными динамическими ударно-инерционными воздействиями, имеющими периодический характер, в зависимости от структуры встряхивающих механизмов характеризуется средней интенсивностью и малой длительностью воздействий, а также часто применяется в сочетании со статическим внешним воздействием (встряхивание с одновременным прессованием).

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

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

Как показано выше, процесс уплотнения, его эффективность существенным образом зависит от параметров нагружения и свойств формовочной смеси. С точки зрения математического моделирования целесообразно выделить преимущественный характер деформаций, это диктуется и особенностями физико-химических явлений, проте-

кающих в смесях и, в первую очередь, непрерывным изменением свойств.

При этом в зависимости от параметров нагружения и свойств смеси, очевидно, будет изменяться и преимущественный характер деформирования, обусловленный прежде всего характером сил трения с точки зрения общей теории деформирования и характером описания: реологическим или математическим. С точки зрения процессов, происходящих при уплотнении, условно разделим общий цикл процесса уплотнения на 3 стадии. Из известных данных, на первой наблюдается переукладка составляющих, так как для этой стадии характерно случайное расположение зерен и воздушных пор, неполный контакт частиц между зернами и конгломератами. Такое строение с позиций физико-химических и реологических свойств можно классифицировать как систему с неустойчивой структурой и преимущественным влиянием сил сухого трения. Под действием динамической нагрузки система легко переходит во вторую стадию путем перестройки случайной структуры системы в устойчивую в результате переукладки и взаимной ориентации зерен и консолидации слоев. Создаются условия, когда систему можно представить в виде набора частиц со смазкой. На этом этапе преобладают силы вязкого происхождения, и смесь приобретает свойства текучести и способность к формообразованию. Третья стадия - стадия уплотнения, на которой достигается незначительное приращение плотности в результате удаления воздушных включений.

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

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

- Способ с использованием периодических динамических воздействий малой интенсивности и длительности - *вибрация*.

Анализ процесса. Вибрация вызывают непрерывное изменение взаимного расположения частиц и увеличивают вероятность возник-

новения комбинаций их расположения, благоприятных для уплотнения смеси, процесс протекает послойно, при этом верхние слои формы недоуплотнены. Ряд исследователей (С. И. Фомченко, П. П. Евстафьев и др.) установили наличие порога текучести у жидкостекольных смесей.

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

- Способ с использованием периодических динамических воздействий средней интенсивности и длительности - *встряхивание*.

Анализ процесса. При встряхивании происходит ударное торможение и отскок стола с модельной плитой и опокой, а частицы, элементы и слои уплотняемой формовочной смеси нагружаются в силу указанных процессов движения оснастки в соответствии со своими свойствами, свойствами соседних и нижележащих частиц, элементов и слоев, при этом верхние слои формы недоуплотнены. Процесс протекает послойно, весь процесс уплотнения смеси по источнику нагружения является ударным, а элементы объема смеси реализуют свои инерционные свойства. Более правомерным представляется термин «ударно-инерционное нагружение», а импульс, возникающий в конкретных местах формы, называть «импульсом ударно-инерционного нагружения» (импульс нагружения). Протекание процесса характеризуется многократными динамическими воздействиями на смесь, имеющими периодический характер, а в зависимости от структуры встряхивающих механизмов (ВМ) - средней или малой длительностью воздействий. Не предъявляет особых требований ни к формовочной смеси, ни к модельно-опочной оснастке. Однако имеет большой недостаток – шум ≥ 85 дБа. В 90-х годах в ФРГ – крупнейшем производителе литейного оборудования – введены новые требования по шуму (≤ 85 дБа), что привело к широкой замене формовочных машин с опоками площадью $> 1\text{м}^2$ на процессы с использованием ХТС нового поколения, а для более малых форм – широкому применению импульсно-песовых способов уплотнения.

- Способ с использованием интенсивных динамических воздействий, длительных и одноразовых - *импульсное уплотнение*.

Анализ процесса. При подаче ударной волны газа в замкнутое пространство над смесью из-за перепада давлений и скоростного фильтрующегося потока воздуха смесь начинает уплотняться. При

движении газового потока сверху вниз давление газа на верхней границе любого элементарного слоя смеси больше давления на нижней границе того же слоя, в слоях возникают напряжения, которые суммируются по мере удаления от контрлада. Процесс уплотнения в указанных способах протекает послойно, верхние слои формы при этом недоуплотнены.

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

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

В зависимости от условий создания ударного воздействия газов различают способы уплотнения смеси: воздушно-импульсный (холодный) - импульсом сжатого воздуха (ВИФ), газо-импульсный (горячий) - импульсом сжигаемого газа. Патентная заявка по ВИФ датируется 1953 г., по ГИФ - 1962 г. Анализ числа (в %) патентов по импульсной формовке показывает, что ВИФ занимает приоритетное место.

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

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

При ВИФ основным является создание быстрооткрывающихся клапанов истечения с большими поперечными сечениями, которые

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

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

Эффект уплотнения затрудняется, если не удастся обеспечить заданные параметры импульса, тогда приходится совмещать импульсное уплотнение с прессованием (импульсно-прессовая формовка (ИПФ)). ИПФ относится к процессам 1-й группы и требует установки вент на модельную плиту. Это требуется и для процессов 3-й группы, применяемых в СНГ. Сформулированы основные технологические требования к ИПФ: градиент нарастания давления $\sim(70...100)10^5$ Па/с, площадь сечения вент $\sim 0,45...0,65$ площади клапана вдува. В дальнейших работах было продолжено исследование процесса ИПФ и уточнен ряд параметров. ИПФ применяется и в разработках фирмы Синтокогио (Япония) примерно с аналогичными параметрами.

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

При ВИФ 1-й группы правильно выбранное отношение V_k / V_{on} позволяет получать необходимые параметры импульса.

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

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

Содержание, %:

пылевидного материала.....	13...14
активной глины.....	8,5...9,5

П. п. п.:

смеси.....	4,4...4,8
песка (оборотной смеси)	1,8...2,3

Содержание влаги, %3...3,5

$\sigma_{сж}$, кПа.....190...205

$\sigma_{ср}$, кПа40...47

Отношение прочности при протяжке (раздавливании)

$\sigma_{разд}$ к $\sigma_{сж}$ по-сырому.....0,16...0,18

Газопроницаемость, ед.95...110

Уплотняемость, % (по Фишеру)28...43

Специальными требованиями к смесям, характерными для импульсного уплотнения, являются высокие: начальная степень разрыхления смеси ($\rho \leq 0,75$ г/см³), текучесть смеси, уплотняемость, требования к содержанию влаги и активного бентонита в смеси и п.п.п. Оптимальной считается влажность 3,2%. Если значения содержания влаги и п.п.п. больше указанных выше, то возникает опасность проникновения ударной волны в глубь формы. Это может привести к ра-

уплотнению смеси и разрушению участков формы, в первую очередь болванов и прилегающих к ним зон, что неминуемо отразится на качестве отливки. Уплотняемость смеси $>45\%$ может привести к недостаточному уплотнению у стенок опоки. Для ГИФ вводится дополнительная характеристика: отношение $\sigma_{\text{разд}}/\sigma_{\text{сж}} = 0,16...0,18$.

Требования импульсных способов к свойствам смеси обуславливают повышенное внимание к системам приготовления и транспортирования смеси.

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

Технологическая проба при импульсном уплотнении

Прочность в сыром состоянии, как таковая, определяемая при 3-х ударах копром, не всегда является удовлетворительным показателем качества уплотнения смеси в форме. Часто ее величина может привести к ошибочным выводам, т.е. формовочные смеси приводятся в соответствии с изменяющимися условиями формообразования, а методы испытаний остаются старые.

Испытания смесей при 9-ти ударах копром, что в какой-то степени (максимальная степень уплотнения), приближает к уплотнению, которое имеет место в форме при импульсном методе уплотнений.

Технологические требования к формовочной смеси при импульсном уплотнении

Последние исследования как отечественных, так и зарубежных исследователей показали, что важнейшим показателем формовочных смесей для импульсного уплотнения является содержание бентонита и отношение вода/бентонит. Для импульсных способов содержание бентонита содержание бентонита не менее 6-7% при соотношении вода/бентонит 1/0,3...0,35.

Требования к модельно-опочной оснастке при импульсном уплотнении. Для успешного применения импульсных способов уплотнения 1-й группы важен правильный выбор опоки $h_{\text{оп}}$ и наполнительной рамки $h_{\text{р}}$. Оптимальной считается $h_{\text{оп}} = 200...400$ мм, $h_{\text{р}}$ должна быть $\geq 2/3h_0$. При импульсном уплотнении давление смеси на модельную плиту достигает 0,7...1 МПа, а на стенки опоки $\sim 0,6$ МПа. Это предъявляет повышенные требования к жесткости опоки по сравнению с традиционным встряхивающе-прессовым способом: необходима опока коробчатого типа повышенной жесткости и чистоты по-

верхности (не ниже 5-го класса точности, $R_z 2,5$) для обеспечения плотного контакта между опокой и пусковым импульсным устройством (клапаном при ВИФ, камерой при ГИФ) Усилие прижатия опоки к пусковому импульсному устройству значительно и зависит от площади опоки. Расчет требуемого усилия прижима ведется, как для динамических процессов с необходимым для динамики запасом.

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

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

Направления развития импульсных способов уплотнения 2-й группы. Основными направлениями их совершенствования являются также регулирование параметров импульса, например, крутизны спада давления по определенному закону, чаще линейному, или в зависимости от состояния смеси и сложности формы повторное нагружение импульсом (Impast-Plus). С этой целью применяют устройства для регулирования давления, обеспечивающие изменение крутизны спада импульса при достижении атмосферного давления по линейному закону. Это позволяет обеспечить условие неразрушения верхних слоев смеси, уменьшить высоту наполнительной рамки и снизить расход смеси.

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

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

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

1.8.3. Смеси для формовки по-сухому

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

Основная цель сушки литейных форм состоит в упрочнении смеси, уменьшении ее газотворности и повышении газопроницаемости. Песчано-глинистые смеси, отверждаемые конвективной сушкой, применяют преимущественно при изготовлении форм для ответственных и сложных крупных отливок.

Для отливок массой до 1000 кг используют обычно смеси на основе кварцевых песков группы 02, для отливок массой свыше 1000 кг - пески групп 0315 и 04. При изготовлении отливок из легированных сталей применяют пески повышенной огнеупорности.

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

Ниже рассмотрены основные параметры, определяющие связующие свойства глин.

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

Снижение сортности глин оказывает значительное отрицательное влияние на свойства формовочных смесей (табл. 48).

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

Таблица 48

Зависимость прочности формовочных смесей от сорта глин

Месторождение и сорт глины	Содержание Al_2O_3 , %, (не менее)	Коллоидальность, %	Прочность смеси при сжатии, КПа	
			во влажном состоянии	в высушенном состоянии
Дружковское:				
ДН2	30	23	81	310
ДН3	28	21	67	280
ДНПК1	20	19	47	245
ДНПК2	13	16	27	190
Суворовское:				
С2	33	26	120	190
С3	29	21	87	150
СПК1	23	17	67	135
Нижне-Увельское:				
НУ1	32	23	117	255
НУ2	28	22	82	240
НУПК2	23	19	44	220

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

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

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

Результаты химической активации некоторых низкосортных глин различными солями натрия приведены в табл. 49.

Активаторы (соли натрия) вводили в смесь в количестве 5% к массе глины в виде растворов в воде, исходное содержание которой в формовочной смеси составляло: при определении прочности во влажном состоянии 3,5%, а при определении прочности в высушенном состоянии - 7%.

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

В связи с большим разнообразием минералогического состава природных глин эффективность применения одного и того же активатора может значительно отличаться. Поэтому в литературе при изложении результатов изучения глин, как правило, указываются их марки и месторождение.

Таблица 49

Влияние активаторов на прочность смеси

Марка глины	Прочность смеси на сжатие во влажном и высушенном состоянии, кПа, с активатором						
	Без активатора	Кальцинированная сода(КС)	Бура (Б)	Тринатрий фосфат (ТНФ)	Пирофосфат натрия (ПНФ)	Триполифосфат натрия (ТПНФ)	Гекса-мета-фосфат натрия (ГМФН)
Смеси во влажном состоянии							
ДНПК1	47	73	59	48	38	47	50
ЧПК1	41	63	63	49	53	52	41
СПК1	67	63	73	59	47	50	55
ЛТПК1	31	40	31	37	25	42	34
НУПК2	44	57	54	49	39	48	47
ТБ4	54	75	61	67	65	76	52
ПЛТЗ	59	67	57	49	49	47	60
Смеси в высушенном состоянии							
ДНПК1	245	480	380	440	500	630	650
ЧПК1	195	350	450	420	580	650	610
СПК1	130	320	390	360	360	520	500
ЛТПК1	148	260	230	310	430	520	490
НУПК2	225	240	310	340	410	480	470
ТБ4	150	300	260	330	400	490	520
ПЛТЗ	150	260	330	380	460	540	610

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

Наиболее значительное повышение сухой прочности смесей на глинах всех марок обеспечивают активаторы ТПНФ и ГМФН. При этом абсолютные приращения прочности в высушенном состоянии для различных глин неодинаковы, а характер наращивания прочности при увеличении содержания активатора - ТПНФ для разных глин различен (рис.40).

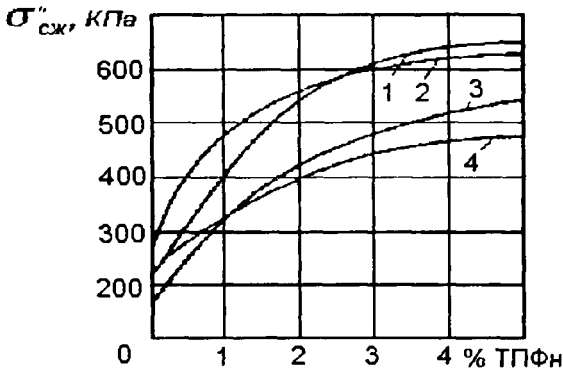


Рис. 40. Зависимость прочности смесей на сжатие в высушенном состоянии от количества активатора — ТПФН для глин: 1 - ЧПК1; 2 - ДНПК1; 3 - ПЛГЗ; 4 - НУПК2

Эффективным наращивание прочности для смесей на всех марках глин происходит до содержания около 3,5% активатора к массе глины. При таком содержании активатора прочность для различных смесей составляет примерно 85-95% от максимальной величины. С точки зрения минимального расхода активатора при его максимальной эффективности оптимальным является содержание 3-4 мас.% активатора к глине. При необходимости повышения прочности только в 2 раза достаточно ввести лишь 1 мас.% активатора при использовании глин ЧПК1, ДНПК1, ПЛГЗ. Таким образом, количеством вводимого активатора можно в широких пределах регулировать прочность формовочной смеси в высушенном состоянии в зависимости от развеса получаемых отливок.

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

На рис.41. показано изменение прочности на сжатие во влажном (σ') и сухом (σ'') состояниях при совмещении глины ДНПК1 с бентонитом Асканского месторождения (кривые 1) и глины ДНПК2 с бентонитом Черкасского месторождения (кривые 2), а также при дополнительной химической активации триполифосфатом натрия (кривая 3).

Положение о непропорциональном увеличении прочности при смешивании глин справедливо только для прочности в высушенном состоянии. При этом как величина максимальной прочности, так и оптимальное соотношение смешиваемых глин для получения этой прочности различны для различных пар смешиваемых глин.

Эффективное наращивание прочности для смесей на всех марках глин происходит до содержания около 3,5% активатора к массе глины. При таком содержании активатора прочность для различных смесей составляет примерно 85-95% от максимальной величины. С точки зрения минимального расхода активатора при его максимальной эффективности оптимальным является содержание 3-4 мас.% активатора к глине. При необходимости повышения прочности только в 2 раза достаточно ввести лишь 1 мас.% активатора при использовании глин ЧПК1, ДНПК1, ПЛГЗ. Таким образом, количеством вводимого активатора можно в широких пределах регулировать прочность формовочной смеси в высушенном состоянии в зависимости от развеса получаемых отливок.

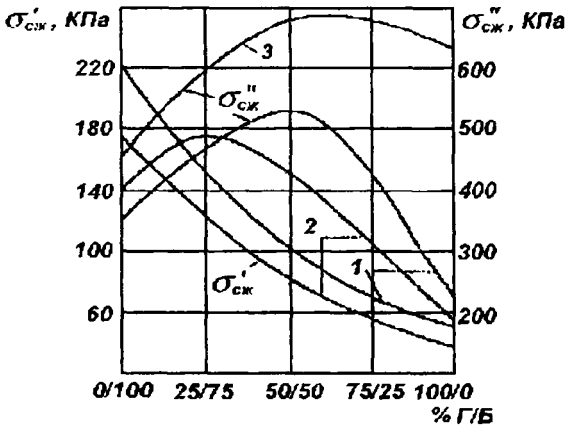


Рис. 41. Изменение прочности смесей на сжатие во влажном (σ^I) и в высушенном (σ^{II}) состояниях в зависимости от соотношения глина:бентонит: 1-асканский бентонит с глиной ДНПК1; 2-черкасский бентонит с глиной ДНПК2; 3-вариант 1 с добавкой 5% мас. ТПФН

Максимальная прочность 530 КПа для пары ДНПК - асканский бентонит обеспечивается при их соотношении 1:1, а максимальная прочность 485 КПа, для пары ДНПК - черкасский бентонит - при их соотношении 1:3. Введение в комбинированное глинисто-бентонитовое связующее (ДНПК1 - асканский бентонит)

химического активатора -ТПФН увеличивает прочность смеси в высушенном состоянии в тем большей степени,

чем больше в комбинированном связующем содержится глины.

Прочность смеси на комбинированном глинисто-бентонитовом связующем во влажном состоянии равномерно понижается от максимальной при использовании одного бентонита до минимальной - при использовании одной глины. В этом случае эффекта непропорционального увеличения прочности при смешиваний двух видов глин не наблюдается (рис.41). Однако этот прием оправдывает себя и при изготовлении сырых форм, поскольку технологические свойства единых смесей существенно улучшаются по сравнению с использованием одной глины, особенно низкого качества.

Влияние количества воды в смеси. В табл. 50 приведены составы и свойства смесей содержащих в качестве связующего активированную и неактивированную кумацкую полукислую глину.

Содержание воды в смесях, приведенных в таблице, установлено по формуле:

$$W_{опт} = 0,17 \text{ gr} + 0,03 \text{ гп},$$

где gr, гп - содержание глины и песка в смеси, %.

Свойства формовочных смесей с Кумакской глиной

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

Примечание. ^x Активированная

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

Из табл. 50 следует, что сухая прочность смеси с 15% глины меньше, чем смеси с 10% глины. Недостаточное количество воды не позволяет получить равномерную оболочку глины на зернах песка, вследствие чего сухая прочность снижается, а осыпаемость увеличивается. При добавлении воды сверх оптимального (для сырых форм) количества прочность в сухом состоянии увеличивается, а осыпаемость снижается.

Оптимальное количество воды, необходимое для достижения максимальной сухой прочности смеси, зависит от минералогического строения глин. Огнеупорные глины, характеризующиеся меньшей дисперсностью, чем бентониты, требуют введения в смесь воды в 1,5-2 раза меньше, чем бентониты.

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

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

На рис 42 показано изменение прочности смесей на сжатие во влажном (σ^I) и высушенном (σ^{II}) состояниях, а также удельной поверхности (S) от продолжительности помола глин ДНПК1 (кривые 1) и ПЛГЗ (кривые 2)

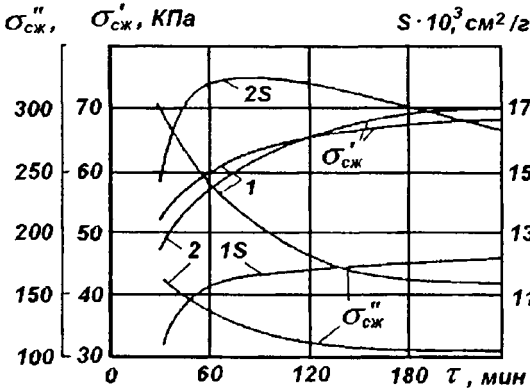


Рис. 42. Изменение прочности смесей на сжатие во влажном (σ^I) и в высушенном (σ^{II}) состояниях и удельной поверхности (S) глин от продолжительности их помола 1 — ДНПК1; 2 — ПЛГЗ

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

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

Таким образом, с точки зрения изготовления сырых форм увеличение длительности помола огнеупорных глин является целесообразным. При изготовлении сухих форм следует применять глинистые суспензии, полученные непосредственно из комовой глины, а при необходимости размла глины следует устанавливать минимально возможное время ее измельчения. Как следует из рис. 42, удельная поверхность при помолу глины увеличивается только в первые 1-1,5 ч помола, а затем она либо незначительно повышается (кривая 1), либо начинает уменьшаться (кривая 2) из-за явления слипания частиц.

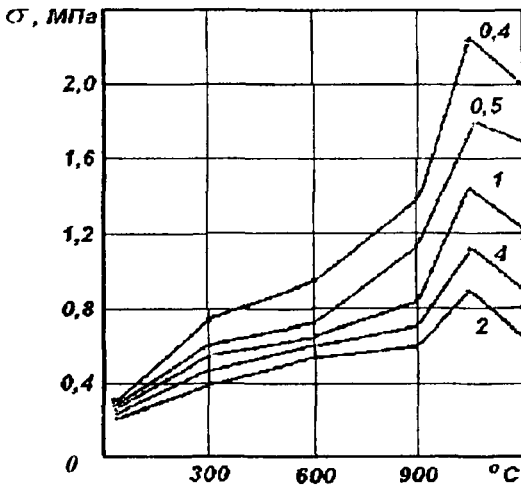


Рис. 43. Изменение прочности смесей на глине ДНПК1 в зависимости от температуры при различной длительности помола

соответственно 0,95 и 0,52 МПа, а при 1200°C наблюдается еще более значительная разница в прочности - 2 и 0,65 МПа соответственно. При этом прочность резко падает при увеличении времени помола до 2 часов, а затем она стабилизируется около величины прочности, соответствующей 2 часам помола.

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

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

Максимальный эффект разжижающего действия ГМФН достигается при его содержании в суспензии в количестве 0,2% (рис 44). Дальнейшее увеличение содержания ГМФН не приводит к снижению вязкости (η).

Из рис 43 видно, что влияние степени измельчения на прочность при высоких температурах проявляется в еще большей степени (цифрами у кривых показано время измельчения в шаровой мельнице, в часах).

Если при комнатной температуре прочность смесей, приготовленных на суспензии комовой глины ДНПК1 (без измельчения) и на измельченной в течение 2 часов глине, составляет соответственно 0,3 и 0,2 МПа, то при 600°C прочность этих смесей -

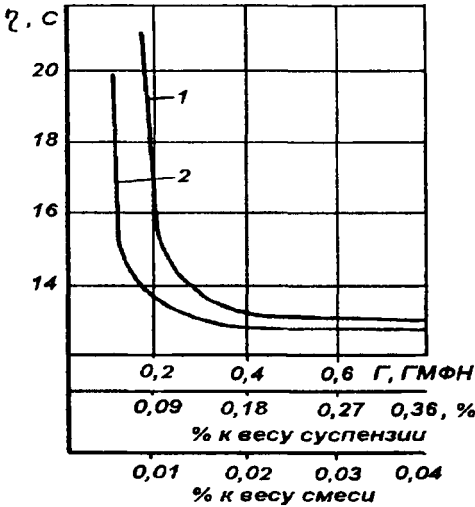


Рис. 44. Зависимость вязкости (η) суспензии от содержания гексаметафосфата натрия (ГМФН): 1 – 100% глины; 2 – соотношение глина : бентонит = 7 : 1

СДБ-ГМФН-глинистое связующее. ГМФН в отличие от СДБ не ухудшает разжижающего действия и при введении его в уже приготовленную суспензию. ГМФН не только разжижает суспензию, но и способствует диспергированию комков глинистого связующего. Эффект разжижающего действия понизителей вязкости сохраняется в течение технологически необходимого времени (более двух суток).

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

Для расчета содержания глинистого связующего в суспензии удобно пользоваться следующими зависимостями:

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

где γ_c - плотность суспензии, г/см³;

P_1, P_2 - масса жидкой и твердой составляющей суспензии, г;

γ_1, γ_2 - плотности жидкой и твердой составляющей суспензии, г/см³

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

При совместном введении СДБ и ГМФН их оптимальное соотношение в суспензии составляет 1,2 и 0,05% соответственно.

На вязкость суспензий оказывает влияние порядок введения составляющих компонентов. Более целесообразно вводить компоненты в следующем порядке: вода-

Ниже приведены значения плотности суспензии для глинистого связующего плотностью $2,5 \text{ г/см}^3$ при различных соотношениях глина : вода.

Мас.%воды	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Мас.%глины	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Плотность суспензии, г/см^3	1	1.06	1.14	1.22	1.32	1.43	1.56	1.72	1.92	2.17	2.5

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

При необходимости установить количественное содержание в процентах P_1 или P_2 суспензии известной плотности можно воспользоваться следующими формулами:

$$P_1 = \frac{\gamma_2 - \gamma_c}{\gamma_2 - \gamma_1} \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_c} \cdot 100; \quad P_2 = \frac{\gamma_1 - \gamma_c}{\gamma_1 - \gamma_2} \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_c} \cdot 100.$$

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

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

Составы песчано-глинистых смесей для сухих форм и стержней. Рекомендуемые типовые составы формовочных смесей для сухих форм при изготовлении чугуновых и стальных отливок приведены в табл. 51. Применение сухих форм не ограничено развесом и сложностью отливок. Для улучшения чистоты поверхности отливок в смеси вводят противопригарные добавки (кокс, древесный пек, шамот и т.д.), а формы окрашивают противопригарными красками. Податливость смесей регулируется добавками опилок или асбестовой крошки.

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

На рис.45 показано влияние добавки в смесь сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) в комплексное глинисто-бентонитовое связующее (нижне-увельская глина - асканский бентонит).

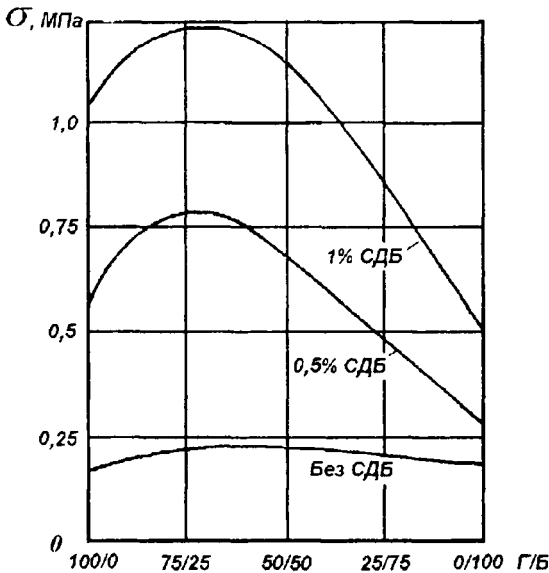


Рис. 45. Изменение прочности смесей на сжатие в высушенном состоянии в зависимости от соотношения глина/бентонит при различном содержании СДБ

достигается при совмещении глины с бентонитом в соотношении 3:1. Это позволяет получить при уменьшении (на 20%) их содержания такую же прочность смеси, как на одной глине или одном бентоните с вытекающими из этого известными положительными последствиями, связанными с пониженным общим глиносодержанием смеси. Совместное введение в песчано-бентонитовую смесь сульфитно-дрожжевой бражки и гексаметафосфата натрия обеспечивает повышение сухой прочности смеси при определенных оптимальных количествах этих компонентов. Рекомендуется следующий состав смеси для сухих форм при изготовлении крупных стальных и чугунных отливок, мас. %:

огнеупорный наполнитель	- 92-98,
глина и бентонит в соотношении от 3:1 до 7:1	- 2-8
сверх 100%:	
лигносульфонатное связующее	- 0,3-1,0,
гексаметафосфат натрия	- 0,002-0,008,
вода	- 5-8.

Введение в смесь 0,5-1 мас. % СДБ значительно увеличивает прочность смеси в высушенном состоянии. При этом совмещение СДБ только с глиной более эффективно, чем совмещение СДБ только с бентонитом: прочности смесей по первому варианту примерно в два раза выше, чем по второму.

Высокоэффективным средством повышения прочности высушиваемых смесей является введение дополнительных связующих. Однако максимальная прочность смесей с добавкой СДБ достигается

Типовые смеси для форм чугунных и стальных отливок, залваемых по-сухому

Смесь	Состав смеси, мас. %						Свойства смеси			
	Оборотная смесь	Кварцевый песок	Глина	Бентонит	Противо-пригарные добавки	Технологические добавки	Прочность при сжатии влажн., кПа	Газопроницаемость, ед., не менее	Влажность, %	Прочность при разрыве сухая, кПа
Для крупных чугунных отливок	30 - 90	10 - 70	-	2 - 6	Уголь, кокс, до 3, ДП до 1,5	Опилки до 5	40 - 60	30	4,5 - 7	100 - 200
	30 - 50	50 - 70	5 - 15	-	Уголь, кокс, до 5, ДП до 3	Опилки 3 - 10, СДБ до 3	30 - 60	50	5 - 9	100 - 200
	40 - 70	30 - 60	4 - 7	2 - 4	Уголь, кокс, до 4	Опилки, асбест 2 - 4, СДБ до 2	50 - 60	60	5 - 8	150 - 250
Для крупных стальных отливок	20 - 50	50 - 80	5 - 10	-	Асбестовая крошка 4 - 5	СДБ до 3	30 - 50	60	5 - 8	250 - 350
	40 - 60	40 - 60	4 - 7	2 - 4		СДБ до 2	50 - 60	60	5 - 7	250 - 350

При указанных соотношениях глины, бентонита, лигносульфонатного связующего и гексаметафосфата натрия при их минимальном содержании в смеси достигается необходимая прочность в высушенном состоянии (1,0-1,5 МПа). При приготовлении смеси следует иметь в виду, что нижнему пределу содержания глинистобентонитового связующего должен соответствовать нижний предел содержания гексаметафосфата натрия, а верхнему - верхний. В качестве лигносульфонатного связующего могут использоваться сульфитно-дрожжевая барда по ОСТ 81-79-74 и сульфитно-спиртовая бражка по ТУ 81-04-419-76.

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

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

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

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

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

1.9. Безводные органобентонитовые формовочные смеси

Получение качественных отливок ответственного назначения из цветных сплавов связано со значительными трудностями из-за пористости, рыхлости и других дефектов, характерных для отливок из этих сплавов. Указанные дефекты в большой степени зависят от состава смеси и содержания в ней влаги. Повышение качества отливок из

цветных сплавов может быть достигнуто применением безводных формовочных смесей, в которых в качестве связующего используется органophilный бентонит, а средой набухания является углеводородная жидкость.

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

Органобентонит получают путем обработки бентонита четвертичными аммониевыми солями (олеофилизаторами), в частности алкилбензилдиметиламмонийхлоридом, относящимся к катионным поверхностно-активным веществам. В процессе обработки бентонита олеофилизатором катионы натрия замещаются органическими радикалами и органобентонит приобретает способность набухать в органических средах и образовывать тиксотропные коагуляционные структуры, придающие формовочным смесям пластичность и связность.

Техпроцесс получения органобентонита включает следующие операции: приготовление разбавленной водной композиции бентонита и катионоактивного вещества, выдержка этой композиции при перемешивании в течение суток, отделение жидкой фазы на пресс-фильтре, высушивание пастообразной массы органобентонита, измельчение сухого органобентонита до порошкообразного состояния. Органобентонит изготовлен по этой технологии во ВНИИБТ на опытной установке ГОСНИИХлорпроект. В качестве углеводородной жидкости используются продукты переработки нефти, различные минеральные и растительные масла. Оценку характера взаимодействия органобентонита и углеводородной среды можно дать по структурной прочности, которая определяется на ротационном вискозиметре РВ-8.

Результаты исследований суспензий органобентонита различной концентрации в дизельном топливе, трансформаторном масле и экстракте селективной очистки масел приведены на рис. 46. Наиболее высокой структурной прочностью обладает суспензия органобентонита в экстракте селективной очистки масел, а наименьшей - в трансформаторном масле.

Свойства смесей с использованием различных углеводородных сред представлены в табл. 52.

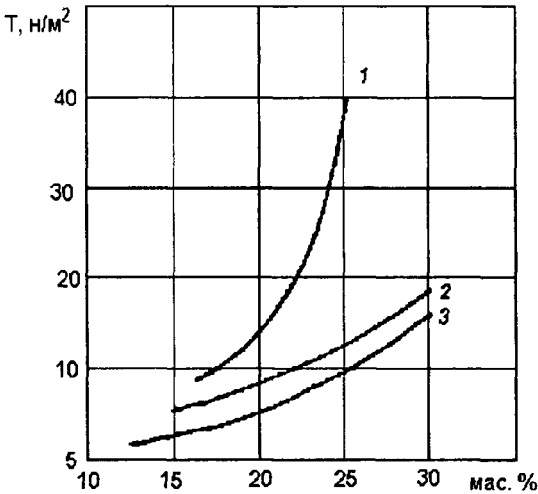


Рис. 46. Зависимость предела текучести суспензий от концентрации органобентонита: 1 - экстракт селективной очистки масел; 2 - дизельное топливо; 3 - трансформаторное масло

Формовочные смеси содержали 95 мас.% кварцевого песка и 5 мас.% органобентонита, при этом содержание экстракта селективной очистки масел и трансформаторного масла составляло 2,5 мас.%, а дизельного топлива - 3,6 мас.%

Наилучшие свойства получены с применением в составе смеси экстракта селективной очистки масел, что находится в соответствии с данными по структурной прочности суспензий (рис.46).

Результаты испытания смесей с применением экстракта селективной очистки масел и с органобентонитами, полученными из различного природного сырья, приведены на рис. 47.

Таблица 52

Свойства безводных смесей на различных жидких средах

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

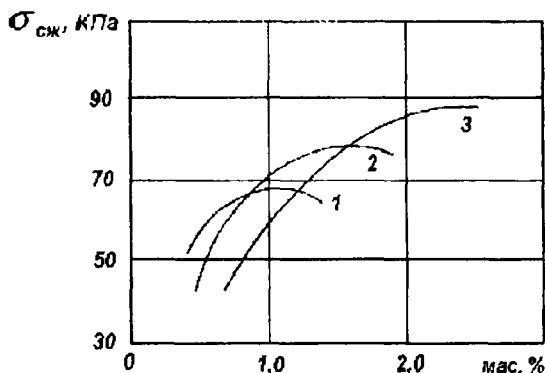
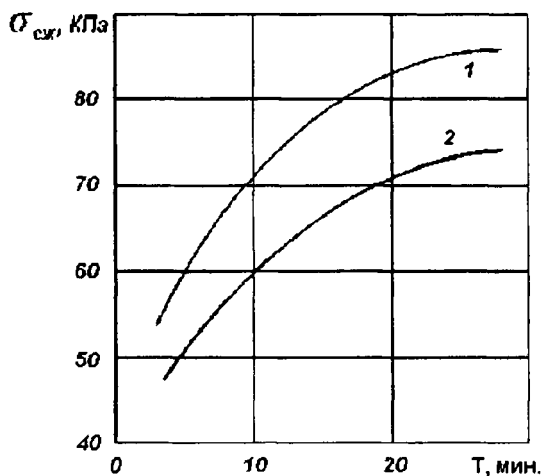


Рис. 47. Зависимость прочности смеси от содержания углеводородной жидкости: 1, 2 и 3 - содержание монтмориллонита 55, 60 и 70% соответственно

бентоните монтмориллонита с 55 до 70% увеличивается максимальная прочность смеси с 65 до 85 КПа при соответственном увеличении содержания углеводородной жидкости с 1,0 до 2,5%.

Прочность безводных смесей зависит также от степени перемешивания и природы углеводородной жидкости (рис.48). Чем больше вязкость применяемой жидкости (кривая 2), тем более длительное время перемешивания требуется для достижения максимальной прочности. При этом у смесей с менее вязкой углеводородной жидкостью показатель максимальной прочности больше (кривая 1).



Из рис.47 следует, что характер изменения и максимальная прочность смеси зависят от исходного сырья, использованного для приготовления органобентонита, при этом каждому виду органобентонита соответствует свое оптимальное содержание углеводородной среды.

С увеличением содержания в исходном

бентоните монтмориллонита с 55 до 70% увеличивается максимальная прочность смеси с 65 до 85 КПа при соответственном увеличении содержания углеводородной жидкости с 1,0 до 2,5%.

Прочность безводных смесей зависит также от степени перемешивания и природы углеводородной жидкости (рис.48). Чем больше вязкость применяемой жидкости (кривая 2), тем более длительное время перемешивания требуется для достижения максимальной прочности. При этом у смесей с менее вязкой углеводородной жидкостью показатель максимальной прочности больше (кривая 1).

Рис. 48. Влияние времени перемешивания смеси на прочность при использовании углеводородных сред различной вязкости: 1 и 2 - вязкость соответственно 4 и 8 сПз

Время перемешивания (в лабораторных бегунах) безводных смесей для достижения максимальных показателей прочности должно составлять 20-25 мин (рис.48).

При изготовлении образцов из безводной смеси методом прессования (кривые 3 и 4 рис.49) обеспечиваются более высокие прочности, чем при набивке копром (кривые 1 и 2).

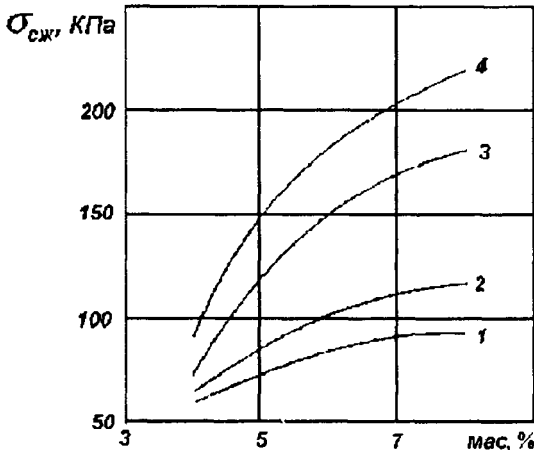


Рис.49. Изменение прочности безводной смеси в зависимости от содержания органобентонита при различных способах уплотнения: 1 и 2 - уплотнение тремя и шестью ударами копра; 3 и 4 - уплотнение под прессом с усилием 1 и 2 МПа

Увеличение усилия прессования с 1 до 2 МПа и числа ударов копра с 3 до 6 не приводит к значительному дополнительному повышению прочности. При выборе способа уплотнения безводной смеси предпочтение следует отдать уплотнению прессованием.

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

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

Во ВНИИЛИТМАШ разработаны составы безводных смесей с оптимальными физико-механическими и технологическими свойствами. Использование таких смесей позволяет получать отливки с

толщиной стенки 1,5-2,0 мм, полностью устранить газовые и песчаные раковины. Поскольку в этих смесях отсутствует вода, то исключается ее каталитическое влияние на процессы взаимодействия металла с формой; склонность к образованию ужимин и просечек минимальна - практически таких дефектов на отливках не возникает.

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

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

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

Состав и свойства смеси приведены в табл. 53

Осыпаемость смеси через сутки не увеличивается, что характерно для безводных смесей. При необходимости прочность безводной смеси может быть повышена путем увеличения содержания органо-бентонита и оптимального уплотнения до величины 120-150 КПа.

Таблица 53

Состав и свойства безводной смеси

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

Цеховую смесь приготавливали в бегунах каткового типа. Объем замеса - 500 кг. Сухие составляющие перемешивали в течение 2,0 мин. После загрузки углеводородной жидкости перемешивание продолжали в течение 10 мин.

Формовка велась в опоках с размерами 1600x1200x350/450 мм на встряхивающей машине с поворотным столом. Количество смеси в форме составляло 800 кг, металлоемкость по магниевому сплаву - 56 кг. После уплотнения твердость набивки форм находилась в пределах 60-70 единиц по ладу, на вертикальных поверхностях формы твердость была в пределах 55-65 единиц. Стержни для формы изготавливались из холоднотвердеющей смеси. Заливка производилась из ковша емкостью 0,2 т при температуре 750-800°C. После выдержки не менее 2-х часов форма выбивалась. Выбивка отливок не представляет трудностей, поскольку смесь не упрочняется при нагреве, не пригорает к отливке. Потери смеси с отливкой минимальны. Выбитая смесь с остатками стержней отправлялась в смесеприготовительное отделение для использования в качестве оборотной. Отливка после обрезки литников проходила рентгенографию и другие контрольные операции согласно технологии.

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

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

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

1.10. Механическая активация материалов

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

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

Возможность активации веществ мощными механическими импульсами была установлена и впоследствии развита в СКТБ "Дезинтегратор" (г.Таллин). Важнейшим достоинством особого состояния вещества, достигаемого активацией мощными механическими импульсами, является то, что это состояние у многих веществ без особо заметных изменений сохраняется в течение некоторого времени.

Так, у обработанного в дезинтеграторе кварцевого песка за месяц хранения на воздухе снижения активности не наблюдается, спустя два месяца активность снижается примерно на 10% и исчезает полностью за шесть месяцев. Активное состояние ряда полимеров (полиэтилена, полистирола) через десять месяцев хранения на воздухе снижается лишь на 10-20%. Активность цемента сохраняется в течение шести-восьми месяцев. Это означает, что активацию ряда веществ можно проводить задолго до начала основного технологического процесса.

1.10.1. Некоторые сведения по механохимии

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

По своей природе механические воздействия можно классифицировать следующим образом.

1. Вальцевание, перетиранье, экструзия и другие низкочастотные механические воздействия с приложением преимущественно сдвиговых усилий.
2. Дробление, тонкое измельчение и другие виды механического удара при диспергировании, характеризующиеся сравнительно высокочастотным механическим воздействием.
3. Ультразвуковые воздействия в жидких и твердых средах.
4. Давление набухания и осмотическое давление.

5. Электрогидравлический удар в жидких средах.
6. Высокие и сверхвысокие давления в замкнутом объеме или с наложением сдвига.
7. Ударные волны взрыва.
8. Фазовые превращения, например замораживание (криолиз).
9. Прочие виды воздействий, включая такие элементарные, как одноосное растяжение и т. д.

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

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

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

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

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

В качестве последствий первичных и вторичных процессов механического воздействия могут происходить следующие изменения: надмолекулярной организации, прочности и реологических свойств, диэлектрических свойств, электропроводности, растворимости и набухаемости, цвета, адсорбционных и каталитических свойств, электрохимических свойств, адгезии, поверхностной активности и др.

При механической активации материалов могут образовываться следующие активные центры:

- свободные радикалы, возникающие при разрыве ковалентных связей в макромолекулах;

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

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

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

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

- V-центры - положительные ионные вакансии решетки;

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

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

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

- прочие типы активных центров и состояний.

На рис. 50 на примере кристаллической решетки NaCl показана схема структуры дефектов - активных центров.

В зависимости от молекулярного строения вещества механическое воздействие на него может привести к прямо противоположным результатам.

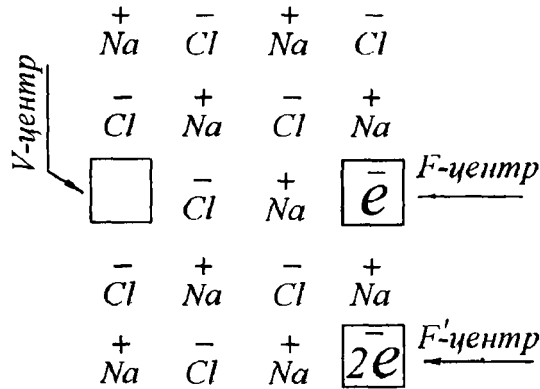


Рис. 50. Схема структуры дефектов активных центров кристалла NaCl

Так, в результате механического воздействия вязкость раствора желатина, имеющего разветвленную молекулярную структуру, снижается, в то время как у казеина, имеющего компактную молекулу, вязкость растворов повышается. В первом случае происходит разрыв разветвленных цепей молекул и соответственно снижение вязкости, а во

втором случае - разрыхление свернутых в клубок молекул с увеличением вязкости. Эти особенности механического воздействия, как и других видов активации, следует иметь в виду при разработке технологических процессов, связанных с использованием процессов активации.

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

Результаты механической активации при измельчении руд и концентратов свидетельствуют о возможности прямого механохимического восстановления металлов, что позволяет говорить о зарождении новой отрасли - механометаллургии. Так, при диспергировании медными шарами киновари HgS в медных барабанах планетарной мельницы ЭИ-2х150 получена ртуть в результате реакции $2Cu + HgS = Cu_2S + Hg$. Показана также возможность прямого получения железа в результате механоактивации процесса взаимодействия бурого угля с оксидом железа при их совместном диспергировании.

1.10.2. Активация огнеупорных порошкообразных материалов

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

При активации частиц с измельчением появляется второй источник увеличения внутренней энергии за счет увеличения поверхностной энергии. Количественно механоактивация равна изменению свободной энергии системы под действием механических сил. Для оценки активности материалов можно использовать коэффициент электрических свойств $K_{эл}$.

$$K_{эл} = K_p + K_3 + K_{t_{гδ}}$$

где K_p , K_3 , $K_{t_{гδ}}$ - отношение значений удельного объемного электросопротивления p , диэлектрической проницаемости z , тангенса угла диэлектрических потерь $t_{гδ}$ материалов после активации к их исходным значениям.

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

Механоактивацию можно осуществить в аппаратах ударного, истирающего и ударно-истирающего действия, а также в ультразвуковых и гидродинамических аппаратах. Для активации формовочных материалов предложен специально разработанный универсальный активатор-смеситель (рис.51).

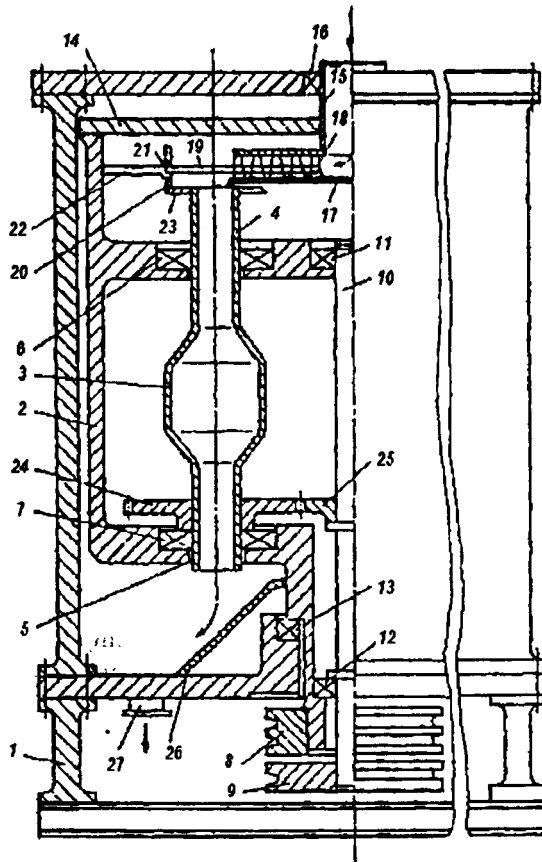


Рис. 51. Активатор - смеситель

Активатор-смеситель планетарного типа состоит из корпуса 1, водила 2, рабочих камер 3 с загрузочными и разгрузочными горловинами 4 и 5, закрепленными в водиле 2 посредством подшипников 6 и 7. Для передачи вращения от приводов установлены шкив 8 на хвостовик водила 2 и шкив 9 на вертикальный вал 10. Последний опирается на подшипник II в верхней части водила и подшипник 12 в нижней его части. Водило 2 сопрягается с корпусом I в нижней части посредством подшипника 13, а в верхней - через крышку 14 водила 2 и центральный загрузочный патрубок 15 - посредством подшипника 16. Загрузочное устройство состоит из центрального загрузочного патрубка 15, соединенных с ним же сообщающихся с его внутренней полостью горизонтальных ради-

альных желобов 17, внутри которых смонтированы шнеки 18 с хвостовиками 19, которые жестко соединены с вертикальным конусным кольцом 20, имеющим вращающуюся опору 21, соединенную с осью 22, другой конец которой прикреплен к вертикальной стенке водила 2. Кольцо 20 конусной поверхностью взаимодействует с конусной поверхностью горизонтального кольца 23, жестко посаженного на горловину 4. Все рабочие камеры 3 размещены симметрично центральной оси водила 2. Вращение рабочим камерам передается сателлитными шестернями 24, взаимодействующими с центральной шестерней 25, смонтированной на валу 10. В нижней части корпуса расположен кольцевой неподвижный сборник 26 с патрубком 27 для сбора и отвода обработанного материала.

После включения приводов обрабатываемый материал подается через центральный загрузочный патрубок 15 при помощи вращающихся шнеков 18 через горизонтальные радиальные желоба 17 в рабочие камеры 3. В рабочих камерах обрабатываемый материал приобретает сложное механическое движение, в результате которого происходит взаимное истирание частиц материала между собой и о стенки рабочей камеры с эффектом активации, измельчения или перемешивания в зависимости от установленного режима обработки. Обработанный материал из рабочих камер через разгрузочные горловины выходит в кольцевой сборник и из него через патрубок 27 отводится наружу. Процесс обработки материала осуществляется непрерывно.

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

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

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

Само покрытие приготавливалось также в мельнице планетарного типа, но при энергетической нагрузке 25g. Процесс активации компонентов и приготовления покрытия может осуществляться в одной и той же мельнице последовательно.

С целью максимального использования эффекта активации предлагается на внутреннюю поверхность собранной литейной формы противопригарное покрытие наносить в потоке газа через ее литниковую систему, при этом помол огнеупорного материала производить непосредственно перед нанесением покрытия в газовой среде. Размеры частиц исходного материала могут составлять 0,2-10,0 мм. В качестве защитной газовой среды может использоваться технический азот, углекислота, аргон. Если применяются невзрывоопасные материалы, может быть использован сжатый воздух.

На рис. 52 показано устройство, с помощью которого приготавливается и наносится противопригарное покрытие на рабочую поверхность литейной формы.

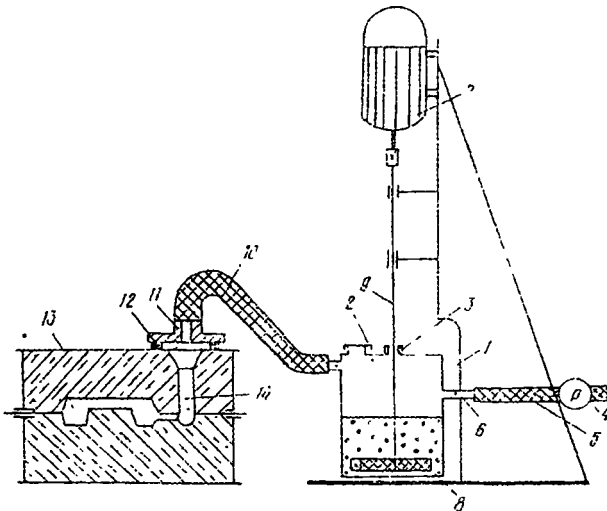


Рис. 52. Схема устройства для приготовления и нанесения активированного покрытия на рабочую поверхность литейной формы

В этом устройстве реализуется принцип использования свежобразованной активной поверхности дисперсных частиц, в результате чего может быть получено покрытие толщиной до 5 мм при глубине проникновения в поры смеси до 4 мм. В практических условиях для получения чистой поверхности отливок достаточно значительно меньших толщин противопопригарного слоя.

Устройство содержит емкость I, имеющую загрузочное отверстие с взрывным клапаном 2 и герметичное уплотнение 3. В емкость загружают исходный материал и производят продувку защитным газом через редуктор 4, шланг 5, штуцер 6. С помощью привода 7 абразивный круг 8, укрепленный на валу 9, вращается со скоростью 2890 об/мин в среде огнеупорного покрытия (например, в смеси кварцевого песка со смолой ПК-104). При этом происходит интенсивное истирание частиц исходного материала до образования аэрозольной композиции. При давлении 0,1 атм подается газ и покрытие по шлангу 10, фланцу 11 с уплотнением 12 поступает в полость собранной формы 13 через литниковую систему 14. При отсутствии в противопопригарном покрытии растворителя исключается операция сушки и улучшается качество поверхности отливок. Улучшаются санитарно-гигиенические условия труда, так как весь процесс приготовления и нанесения покрытия осуществляется в замкнутом пространстве.

1.10.3. Приготовление механоактивированных композиций

Приготовление различных композиций для литейного производства в высокоэнергонапряженных устройствах обеспечивает их высокое качество и стабильность технологических свойств. Например, высокоскоростная активация бентонита содой в присутствии ПАВ, осуществляемая в противоточной струйной мельнице, схема которой приведена на рис. 53.

Рекомендуемый способ активации бентонита позволяет снизить расход свежих материалов на 17-30%. Одновременно с процессом активации в этой же мельнице происходит приготовление компаундного порошка для единых формовочных смесей. Компаундные порошки имеют текучесть в 4-5 раз лучшую, чем чисто бентонитовые, кроме того, они не слеживаются при хранении и не расслаиваются при пневмотранспортировании, а их использование позволяет повысить на 9-15% показатели свойств и стабилизировать качество готовых смесей.

Противоточная струйная мельница МСП-0,05 (конструкции НИИ цементной промышленности, г.Москва) работает следующим образом.

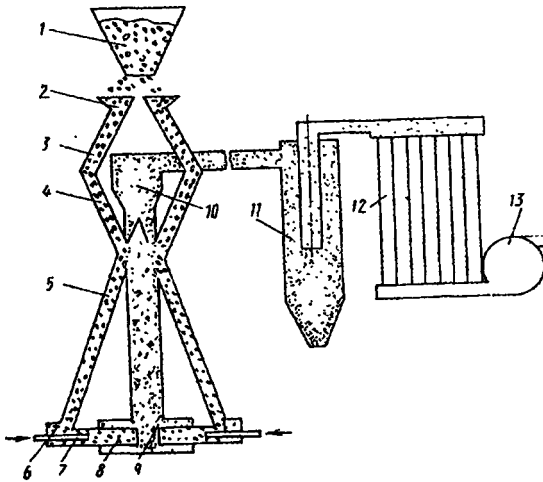


Рис. 53. Схема противоточной струйной мельницы МСП-0,05

Из бункера I предварительно смешанные компоненты в виде порошка с размером частиц до 4 мм подаются вибропитателем 2 по трубопроводам 3, 4, 5 в эжекторные камеры 6. Сжатый воздух через сопла 7 эжектирует материалы, ускоряет их в разгонных трубах 8 до скорости 170-220 м/с и сталкивает в помольной камере 9. Вентилятор 13 отсасывает молотый продукт через сепаратор 10 в циклон-разгрузитель 11, а чистый воздух после рукавных фильтров 12 выбрасывается в атмосферу. Частицы, не прошедшие сепаратор, по трубопроводам 5 возвращаются на дополнительный помол. Кратность помола в среднем равна пяти.

Для приготовления компаундных порошков использовали неактивированный бентонит Черкасского месторождения, кусковой каменный уголь марки Г6 (ГОСТы 8182-78, 8152-73, 8164-69), кальцинированную соду (ГОСТы 5100-85Е, 10689-75), поверхностно-активное вещество ПФЛХ, диспергатор НФ ГОСТ 6848-79), крахмалит.

В табл. 54 приведены составы компаундного порошка, освежительной и единой смеси, отвечающие трем стадиям приготовления формовочной смеси для чугунных отливок.

Разработаны составы и технология централизованного производства с использованием процессов механоактивации, покрытий в порошкообразном и гранулированном виде, которые перед употреблением разводятся водой до получения суспензий с необходимой плотностью (табл. 55).

Составы компаундного порошка и смесей

Стадии смеси-приготовления	Содержание компонентов, %							
	Отрабо-танная смесь	Песок	Бенто-нит	Уголь	Крах-малит	Сода	ИФЛХ	ИФ
1. Компаундный порошок	-	-	62	34	0,5	3	0,24	0,17
2. Освежительная смесь	-	87,6-76,6	7,7-14,5	4,2-8	0,06-0,12	0,37-0,7	0,03-0,056	0,021-0,04
3. Единая смесь	90-97	2,3-8,8	0,23-1,42	0,12-0,78	0,0018-0,011	0,011-0,07	0,0009-0,005	0,0006-0,004

Композиции ЭС-1, ЦС-1М и ДС-2М изготавливаются в виде порошков, а ГКГ-3 - в виде гранул размером до 5 мм.

Особенностью технологии приготовления указанных покрытий являются взаимосвязанные адсорбционные и механо-химические процессы, обеспечивающие тщательное диспергирование компонентов и стабильные свойства полуфабрикатов. Для снижения пылеобразования порошков в них вводятся ингибиторы пыления.

Таблица 55

Характеристика противопопригарных покрытий

Показатель	ЭС-1	ЦС-1М	ДС-2М	ГКГ-3
Наполнитель	Электрокорунд	Циркон	Дистенсил-лиманит	Графит
Влажность поставляемого продукта, %, не более	2,5	3,0	3,0	5,0
Эксплуатационная плотность, г/см ³	1,8-2,0	1,9-2,1	1,6-1,7	1,35-1,4
Условная вязкость, с, не более	22	25	25	20
Седиментационная устойчивость суспензии покрытия, %, не менее	97	97	94	97
Прочность высушенного слоя покрытий на истирание, МПа, не менее	15	20	15	15
Предприятие-изготовитель	Юргинский абразивный завод	Гусаровский ГОК		Балашейский ГОК

1.10.4. Активация кварцевого песка

Зерна природных формовочных песков, как правило, покрыты тонкими пленками различных примесей, оказывающих отрицательное влияние на свойства формовочных и стержневых смесей. Виброакустическая обработка песка обеспечивает удаление примесей всех видов.

Воздействие низкочастотных акустических колебаний на жидкую среду вызывает в ней изменение давления. При достижении критических (знакопеременных) амплитуд давления в среде возникает интенсивная кавитация, ядрами которой являются главным образом частицы твердой фазы. При образовании парогазовых пузырьков и их схлопывании формируются микроударные волны, служащие одним из факторов промывки и очистки кварцевых песков. Кавитация приводит к дегазации воды и насыщению ее парогазовыми пузырьками. Трехфазная среда в этом случае находится в виброкипящем состоянии, что усиливает движение фаз и компонентов среды, при этом главным является относительное движение частиц твердой и жидкой фаз.

Сложное турбулентное движение интенсифицирует взаимное трение и соударение частиц твердой фазы, что также улучшает очистку песка. Специальными приемами в обрабатываемой среде создаются мощные вибрационные затопленные струи и направленное вибрационное перемещение суспензии. Формирование и последующее торможение струй повышает эффективность виброакустического воздействия.

Оптимальная очистка песка происходит при значении колебательного ускорения, равном $2g$, соотношении твердого к жидкому - 1:1 и продолжительности воздействия 2 мин (данные для лабораторного стенда Московского горного института).

Результаты обработки песка приведены в табл. 56.

В результате виброакустической обработки получен песок высокого качества, пользующийся большим спросом у литейщиков. Предполагается создать экспериментальную виброакустическую установку для очистки песка производительностью 15-20 т/ч.

В практике литейного производства стержни из отливок часто выбиваются с использованием электрогидравлического удара. При этом происходит также очистка поверхности зерен песка от пленок связующих материалов. Установлено, что обработка песка ультразвуком обеспечивает более высокие результаты.

Пульпу из кварцевого песка и воды в соотношении 1:(4-6) подвергали обработке ультразвуком в течение 60-540 с при частоте колебаний 18-24 кГц и амплитуде 4-10 мкм. В результате значительно уменьшает-

ся содержание глинистой составляющей и оксидных включений, улучшаются технологические свойства стержневых смесей с различными связующими материалами. Содержание глинистой составляющей и оксидных включений при обработке ультразвуком (при указанных выше режимах) в 1,5-2 раза ниже, чем после электрогидравлической обработки.

Таблица 56

Сравнительная характеристика песков

Состояние песка	Исходный	Обработанный
Содержание в песке, %		
глинистой составляющей	5,5	0,46
SiO ₂	89,2	98,6
Na ₂ O	следы	-
K ₂ O	1,42	0,25
CaO	0,32	0,11
MgO	0,5	-
Fe ₂ O ₃	2,8	0,26
Газопроницаемость, ед	60	129

Кроме механических методов обработки формовочных песков, часто используются методы обработки, изменяющие химические свойства поверхности зерен. Так, песок, предназначенный для изготовления жидкостекольных смесей, рекомендуется подвергать следующей обработке.

Глинистый песок на основе диоксида кремния плакируется водным раствором хлорида алюминия плотностью 1,27-1,29 г/см³ в количестве 0,16 - 1,40% от массы песка и подвергается термообработке при 600-700К. Аллюмохлорид, смешиваясь с глинистой составляющей, образует пленку вокруг зерен песка, которая при заливке формы металлом разрушается, приводя к улучшению выбиваемости жидкостекольных смесей.

Для кардинального изменения свойств материала проводят обработку отмытых и высушенных песков раствором, содержащим соль титана, например хлорид или сульфат титана, и перекись водорода в молярном соотношении 10:(0,5-1) с последующей термообработкой песков при 600 - 800°С.

В результате такой обработки на зернах песка образуется пленка диоксида титана в рутильной модификации, что повышает огнеупорность песков, особенно легкоспекаемых кварцеполевошпатовых.

При использовании хлорида титана термообработку проводят при 600°C, а сульфата титана - 800°C. Оптимальным соотношением песка и реакционного раствора является 3:1, при котором происходит полное смачивание песка раствором с выходом на поверхности песчаных зерен 3-10 мг титана на 1 г песка. На поверхности песка образуется тонкослойное покрытие из диоксида титана (TiO_2), имеющего температуру плавления 1825°C, что придает песку более высокие противопригарные свойства.

1.11. Дезинтеграторная обработка компонентов формовочных смесей

В дезинтеграторах механическая активация обеспечивается благодаря мгновенному (10^{-2} - 10^{-5} с) приложению к каждой отдельной частице обрабатываемого материала большой кинетической энергии соударения, скорость которого может достигать 400 м/с. Эти мощные высокочастотные механические импульсы вызывают структурные изменения как на поверхности частиц, так и в объеме материала вплоть до молекулярного и атомарного уровней.

Конструктивно дезинтегратор представляет собой два дисковых ротора, снабженных несколькими рядами пальцев, вращающихся в противоположных направлениях (рис.54).

Ряды пальцев одного ротора располагаются между рядами пальцев другого ротора. Материал поступает в центр междуроторного пространства через загрузочную воронку. Частицы обрабатываемого материала, получив удар от пальцев первого от центра ряда и приобретя соответствующую этому ряду скорость, центробежной силой выбрасываются на движущийся навстречу второй ряд пальцев. Получая удар от пальца второго ряда, они отскакивают от него, меняя вектор скорости, и отбрасываются на третий ряд пальцев и т.д. Пальцы роторов расположены в рядах так, что частица вещества, обрабатываемого в дезинтеграторе, не может проскочить через зону данного ряда без ударного воздействия на нее. Степень дисперсности измельчаемого в дезинтеграторе вещества зависит от конструкции роторов и режимов, при которых производится измельчение, числа рядов пальцев, скорости удара, величины воздушного потока, свойств материала. Применение того или иного типа роторов зависит от свойств обрабатываемых материалов и требований к получаемому продукту. Как правило, применяются простые в конструктивном отношении типы роторов с круглыми и прямоугольными пальцами.

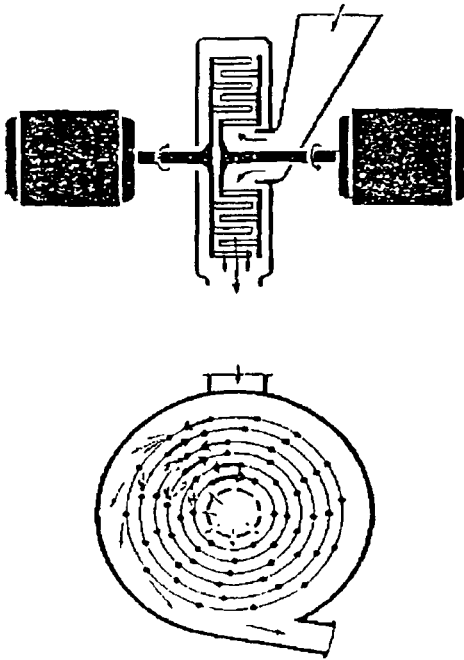


Рис. 54. Схематическое изображение и принцип работы дезинтегратора

В СКТБ "Дезинтегратор" (Таллин) разработаны десятки конструкций дезинтеграторов, предназначенных для измельчения и активации самых различных твердых и жидкообразных веществ. Они отличаются друг от друга габаритами, производительностью, линейными скоростями удара, а также особым назначением, например позволяющие вести обработку материала в вакууме или под давлением в газовой среде заданного состава. Благодаря своей широкой универсальности применения (измельчение, гомогенизация, селективный помол и т.д.) и получаемому эффекту активации дезинте-

гратор стал более известен как универсальный дезинтегратор - активатор-(УДА).

Дезинтегратор УДА-30 был внедрен на Дашуковском комбинате бентонитовых глин для измельчения и активации бентонита.

Технические данные УДА 30:

Производительность, т/ч	- 20
Максимально допустимый размер кусков исходного материала, мм	- 10
Установленная мощность, кВт	- 273
Максимальный диаметр роторов, мм	- 1200
Число рядов пальцев у ротора	- 2
Габаритные размеры, мм:	
- длина в рабочем положении	- 2880
-длина при открытой рабочей камере	- 3495
- ширина	- 1910
- высота	- 1910
- масса, кг	- 7000

"УДА-30" используется в качестве дополнительного помольного аппарата возврата из шаровой мельницы, который при традиционной схеме помола возвращается снова в шаровую мельницу. Размер частиц возвращаемого на домол бентонита составляет 0,5-3,0 мм. Перевод возврата на дезинтегратор позволяет разгрузить шаровую мельницу и повысить ее производительность без ухудшения качества готовой продукции.

ВНИИЛИТМАШем совместно с СКТБ "Дезинтегратор" были проведены широкие исследования по активации целого ряда формовочных материалов на лабораторном дезинтеграторе "УДА-лабор 10".

Техническая характеристика дезинтегратора "УДА-лабор 10":

1. Максимальный размер частиц исходного материала, мм		
а) при использовании ударных (лопастных) роторов		3
б) при использовании пальцевых роторов		0,6
2. Производительность, кг/ч		10-15
3. Изменение скорости вращения роторов, об/мин		плавное от 1200 до 24000
4. Число дозаторов, шт.		1
5. Емкость бункера дозатора, л		1,4
6. Емкость приёмника обработанного материала, л		1,4
7. Охлаждение двигателей	водяное	
8. Расход охлаждающей воды, л/ч	200	
9. Электропитание	3x380в, 50 Гц	
10. Потребляемая мощность, кВт	14	
12. Габаритные размеры, мм		
дезинтегратор с арматурным столом	910x745x1260	
преобразователь	1250x485x580	
пульт управления	700x400x1655	
12. Масса, кг		
дезинтегратор со столом	420	
преобразователь	290	
пульт управления	280	

Режим активации можно менять путем изменения скорости вращения и конструкции роторов. Для обработки твердых материалов используется, как правило, четырехрядный лопастной ротор, а для суспензий и жидких материалов - шестирядный пальцевый. Варьирование числа рядов и шага пальцев роторов, а также скорости удара позволяет регулировать степень измельчения, активации и гомогенизации.

1.11.1. Материалы для песчано-глинистых смесей

На рис.55 показана зависимость удельной поверхности (S) Дружковской глины ДНПК-1 от скорости соударения частиц при обработке ее в дезинтеграторе (1), а также изменение S от времени помола глины в шаровой мельнице (2).

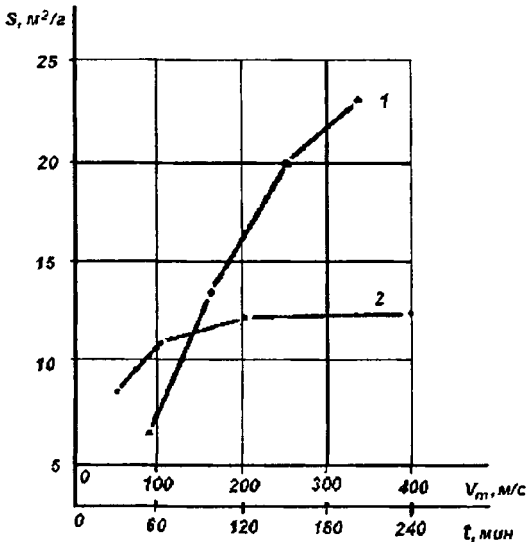


Рис. 55. Изменение удельной поверхности глины ДНПК1 при измельчении: 1 – в дезинтеграторе; 2 – в шаровой мельнице

в шаровой мельнице (2).

Как видно, для получения глины с удельной поверхностью 12 000 см²/г в шаровой мельнице требуется 2 часа, тогда как в дезинтеграторе такое же количество глины с удельной поверхностью 23000 см²/г получается в течение 10-15 минут.

Свойства формовочных смесей на глине ДНПК 1, обработанной в дезинтеграторе и в шаровой мельнице на различных режимах, приведены в табл. 57. Обработывались глины после измельчения в щековой дробилке до размера частиц не более 3 мм. В числителе приведены данные для глины, обработанной в дез-

интеграторе, а в знаменателе - в шаровой мельнице. С увеличением энергетической нагрузки повышается прочность формовочной смеси во влажном состоянии как при обработке глины в дезинтеграторе, так и в шаровой мельнице с одновременным снижением прочности в высушенном состоянии.

Максимальные значения удельной поверхности и коллоидальности глины, обработанной в дезинтеграторе, выше, чем обработанной в шаровой мельнице. Из данных таблицы следует важный для практики вывод о том, что увеличение дисперсности глин может значительно повысить сырую прочность смесей, но при этом существенно снижается сухая прочность. Следовательно, с точки зрения заливки в сырые формы увеличение дисперсности глин является целесообразным и в плане улучшения выбиваемости смеси. С другой стороны, максимальные зна-

чения сухой прочности достигаются для ненарушенной структуры глин, поэтому при заливке в сухие формы следует применять глинистые суспензии, полученные непосредственно из комовой глины, а при необходимости размола глины следует устанавливать минимально возможное время ее измельчения.

Таблица 57

Свойства формовочных смесей на активированной в дезинтеграторе и в шаровой мельнице глине ДНПК1

Свойства формовочных смесей и глины	Показатели свойств смесей на глине ДНПК1, активированной в дезинтеграторе и в шаровой мельнице, об/с/мин			
	85/30	170/60	250/120	330/240
Предел прочности на сжатие во влажном состоянии, кПа	48/52	53/56	66/60	72/68
Влажность, %	3,2/3,1	3,0/3,0	2,9/3,0	3,0/3,1
Газопроницаемость, ед	120/120	120/110	110/116	120/112
Формуемость, %	65/80	92/83	61/69	78/80
Текучесть, %	47/27	34/38	49/40	48/53
Уплотняемость, %	55/56	52/51	45/50	42/46
Насыпной вес, г	149/145	160/160	181/163	190/177
Осыпаемость, %	0,27/0,37	0,68/1,05	1,22/0,82	1,12/0,99
Предел прочности при сжатии в высушенном состоянии, кПа	260/300	240/253	210/183	126/162
Удельная поверхность, см ² /г	8110/9400	13200/11200	18500/11800	25100/12200
Коллоидальность, %	26/29	31/36	34/32	37/26

В шаровой мельнице получают порошки с более низкими значениями удельной поверхности (рис.55), что обусловлено известным явлением слипания мелких частиц в процессе длительного помола в таких мельницах. В дезинтеграторе механическое воздействие на частицы глины ограничивается определенным числом ударов, после чего измельченный продукт удаляется из зоны обработки, что исключает возможность слипания уже измельченных частиц в аппарате.

Преимуществом дезинтегратора как измельчающего агрегата является также возможность плавного регулирования степени помола и соответственно сырой прочности, а также отсутствие потерь механической энергии на повторное разделение слипшихся частиц в процессе их измельчения.

Глинистые суспензии после обработки в дезинтеграторе сильно загущаются и плохо распределяются в смеси. Введение в суспензию триполифосфата натрия позволяет сохранить исходную вязкость суспензии после ее обработки в дезинтеграторе. При этом существенно увеличивается прочность смеси по-сырому, достигая 900 КПа.

При обработке в дезинтеграторе черкасского бентонита получены примерно такие же зависимости, как и для глин - прочность во влажном состоянии с увеличением энергетической нагрузки увеличивается, а в высушенном - снижается, однако эти изменения менее значительны, чем у низкосортной глины. Активированная бентонитовая суспензия также несколько повышает прочность по-сырому по сравнению с неактивированной.

1.11.2. Материалы для жидкостекольных смесей

Обработка в дезинтеграторе феррохромового шлака резко повышает его активность А(мин), а также значительно повышает удельную поверхность (табл. 58).

Таблица 58

Изменение активности феррохромового шлака при разных режимах его обработки в дезинтеграторе

Время выдержки на воздухе, суток	Без обработки S уд	Скорость вращения роторов, об/с							
		100		150		200		260	
		А	S уд	А	S уд	А	S уд	А	S уд
0	3240	90	3690	46	4270	30	4620	5	4560
2	3230	95	3610	50	4260	30	4460	5	4300
4	3165	110	3360	70	4115	32	4200	12	4050
7	3150	115	3340	92	4100	35	4180	25	3950

Исходная активность феррохромового шлака - 130 мин.

Из табл. 58 видно, что с увеличением энергии активации в большей степени сохраняется активность шлака в процессе его хранения. Активность шлака возрастает значительно быстрее, чем удельная поверхность. Наибольшей стабильностью при хранении обладает шлак, обработанный при 200 об/с - она изменяется всего лишь на 5 мин (с 30 до 35 мин) в течение 7 суток.

Заметная потеря активности шлака наступит после двухсуточного хранения, однако и после 7 суток выдержки шлак, обработанный при 200-260 об/с. имеет достаточно высокую активность.

Обработка в дезинтеграторе жидкого стекла также приводит к изменению его свойств, которые приведены в табл. 59.

Растворы жидкого стекла представляют собой истинные водные растворы щелочных силикатов с двойственной природой: по плотности они ведут себя как растворы электролитов, а по вязкости - как растворы органических полимеров. К строению жидких стекол можно подойти с точки зрения растворов неорганических полимеров.

Таблица 59

Свойства жидкого стекла, обработанного в дезинтеграторе на разных режимах

Свойства жидкого стекла	Без обработки	Скорость вращения роторов, об/с			
		85	180	250	350
Вязкость, с	61	44	36	160	Стекло скоагулировалось
Через 1 сутки	-	45	-	105	
Через 2 суток	-	-	-	75	
Через 4 суток	-	59	-	-	
Плотность, г/см ³	1,54	1,43	1,37	1,36	
Через 1 сутки	-	1,43	-	1,43	
Через 4 суток	-	1,46	-	1,52	
Показатель рН	9,25	12,0	9,8	9,9	

Такой подход позволяет объяснить специфику свойств жидких стекол наличием в них гидратированных мономер-катионов щелочного металла и разветвленностью полимерных кремнекислородных анионов.

На рис.56 представлена схема строения жидкого стекла (Na_2SiO_3) по В.В.Тарасову.

Снижение вязкости жидкого стекла при его обработке со скоростью вращения роторов до 180 об/с происходит в результате измельчения кремне-кислородных цепочек и увеличения за счет этого их подвижности. Повышение вязкости с дальнейшим увеличением энергетической нагрузки связано, по-видимому, с коагуляцией жидкого стекла. Отмечено, что у жидкого стекла, обработанного при скорости 85 об/с, не образуется поверхностная пленка в течение нескольких дней выдержки на воздухе. Оптимальными скоростями обработки жидкого стекла можно считать интервал 100-200 об/с.

Свойства жидких самотвердеющих смесей на активированном жидком стекле приведены в табл. 60.

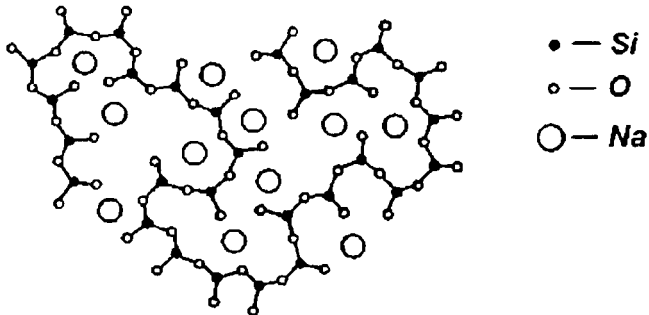


Рис. 56. Схема строения жидкого стекла (Na_2SiO_3)

Таблица 60

Свойства ЖСС на активированном жидком стекле

Скорость обработки, об/с	Предел прочности при сжатии, кПа, через		
	1 час	2 часа	24 часа
Без обработки	380	620	960
85	520	650	890
180	480	1010	1600
250	610	780	1000

В качестве отвердителя использовался феррохромовый шлак в количестве 4%. Сверх 100% кварцевого песка смесь содержала 6% жидкого стекла, 2% воды и 0,1% РАС. Влажность смеси 5%.

Обработка жидкого стекла в дезинтеграторе повышает скорость отверждения смеси (повышение прочности в начальный период твердения), а при скорости 180 об/с значительно повышается и конечная прочность (через 24 часа).

Использование активированного жидкого стекла (85 об/с) и активированного феррохромового шлака (260 об/с) позволяет получить нормально твердеющие жидкие смеси при пониженном содержании указанных компонентов - 4 и 2% соответственно, при этом прочность через 1; 2 и 24 часа составила соответственно 180; 240 и 380 КПа. Без активации жидкого стекла и шлака смесь такого состава вообще не отверждается.

Образцы из смеси, содержащей 100% песка, 4,5% жидкого стекла и 1% раствора щелочи (10 %-ного), приготовленной на неактивиро-

ванном и активированном жидком стекле, после тепловой сушки имели прочность на разрыв соответственно 1300 и 1650 КПа.

После 20 мин прокалки при температуре 900°C образцы на активированном жидком стекле имели прочность в 2 раза выше, чем на неактивированном. Это свидетельствует о целесообразности активации жидкого стекла при использовании его для приготовления противопожарных красок, футеровок, оболочек для литья по выплавляемым моделям и т.п.

Обработка в дезинтеграторе Д 6926 гранулированной силикат-глыбы для варки жидкого стекла до удельной поверхности 1600 см²/г обеспечило снижение продолжительности варки в автоклаве в 3 раза.

Дезинтегратор Д 6926 полупромышленный имеет производительность до 1 т/ч, скорость вращения роторов до 3000 об/мин, максимальный диаметр роторов - 660 мм, потребляемую мощность - до 50 кВт. Габариты 2645x1070x2500 мм. В этом дезинтеграторе используются три типа роторов: самофутерующиеся, ударные и круглопальцевые. Число рядов пальцев от двух до восьми.

Наиболее стойкие к абразивному износу самофутерующиеся роторы, так как в них на рабочих поверхностях ударных элементов (лопастей) образуется защитный слой из обрабатываемого материала.

1.11.3. Материалы для смоляных смесей

В табл. 61 приведены свойства смесей на мочевиноформальдегидной смоле ВК-I, обработанной в дезинтеграторе.

Таблица 61

Свойства смесей на смоле ВК-I, обработанной в дезинтеграторе

Скорость вращения роторов, об/с	Живучесть, мин	Предел прочности на сжатие, кПа, через						Осыпаемость, %, через	
		15	30	1	2	4	24	1	4
		мин	мин	час	часа	часа	часа	час	часа
Без обработки	8	71	158	303	720	1185	1990	0,27	0,95
60	11	56	140	360	773	1200	1695	0,34	0,35
85	25	0	34	192	408	879	2486	0,27	0,28
165	9	69	138	334	822	1014	1610	0,23	0,21

Обработка смолы ВК-I в дезинтеграторе повышает живучесть смеси, особенно при скорости 85 об/с, при этом в начальный период времени после приготовления смеси скорость ее твердения ниже, чем

на необработанной смоле. Однако с течением времени прочности выравниваются, а через 24 часа прочность смеси на активированной при 85 об/с смоле уже существенно превышает прочность смеси на неактивированной смоле. Четко проявляется эффект стабилизации осыпаемости смеси на активированной смоле - после 4 часов выдержки образцы смесей для всех режимов обработки имеют осыпаемость в 2,5-4 раза ниже, чем у смеси на необработанной смоле.

Прочность смеси на обработанной фенолоформальдегиднофурановой смоле ФФ-1Ф в начальный период твердения несколько ниже, чем на необработанной, но уже через 1 час выдержки и до 24 часов прочность образцов на активированной смоле превышает прочность образцов на необработанной смоле.

На смоляные связующие в наибольшей степени оказывает влияние активация песка, используемого для приготовления смеси. Песок активировали при скорости вращения роторов 25 об/с, которая не вызывает дробления зерен песка. Результаты для смесей на смолах ВК-1 и ФФ-1Ф приведены в табл. 62.

Таблица 62

Прочность смесей на активированном песке

Смеси	Предел прочности смесей на сжатие, кПа, через				
	15 мин	30 мин	1 час	2 часа	24 часа
Смола фф-1ф на песке:					
неактивированном	111	237	510	830	1640
активированном	282	410	1045	2064	2800
Смола ВК-1 на песке:					
неактивированном	104	228	384	687	933
активированном	79	216	454	764	1290

При использовании активированного песка для песчано-глинистых смесей существенного повышения их прочности не происходит.

Активированный цемент повышает прочность смеси после 24-часовой выдержки на воздухе в 2-2,5 раза, хотя через 1-2 часа прочность смеси на этом цементе значительно ниже, и только при высоких скоростях активации она сравнивается с прочностью смеси на неактивированном цементе.

Обработкой в дезинтеграторе можно восстановить активность лежалого цемента, что дает возможность его использовать в составе ЖСС. Результаты применения активированного при различных режимах цемента в составе ЖСС с оксизаном и сульфитной бардой приведены в табл. 63.

Таблица 63

Свойства смесей на активированном цементе

Условие отверждения	Прочность на сжатие, кПа, при скорости обработки, об/с				
	без обработки	85	170	250	300
Через 1 час	12	5	7,5	10	13
Через 2 часа	60	16	25	50	80
После 15 мин сушки при 140-150 °С	680	950	700	800	700
После 24 часов выдержки на воздухе	180	350	400	280	450

1.11.4. Регенерация отработанных формовочных смесей

В качестве очищаемой смеси использовали жидкостекольную типа ПСС и стержневую смесь для горячих ящиков на смоле КФ-90. Отработанные смеси в дезинтеграторе обрабатывались четырехрядным лопатным ротором при линейных скоростях от 8,5 до 100 м/с с подачей материала около 75 г/мин.

В табл. 64 приведены данные о характере изменения зернового состава отработанной смеси в зависимости от скорости вращения роторов, где зерновой состав представлен в виде двух фракций - крупной (01 и более) и мелкой (менее 01 без учета глины).

Таблица 64

Изменение зернового состава отработанных смесей при их обработке в дезинтеграторе

Фракция	Содержание фракций, %, при скоростях обработки м/с, об/мин							
	0/0	8,5/500	17/1000	34/2000	50/3000	67/4000	85/5000	100/6000
Отработанная ПСС								
Крупная	99,56	99,24	98,94	94,70	95,32	83,90	76,70	66,66
Мелкая	0,42	0,70	0,98	5,28	4,66	15,60	21,18	33,06
Отработанная смесь на КФ-90								
Крупная	98,56	96,72	96,56	96,04	86,54	80,36	78,06	64,20
Мелкая	1,41	1,34	1,08	3,94	8,98	19,30	21,58	33,40

При обработке отработанной ПСС при скорости 67 м/с (4000 об/мин) происходит значительное измельчение зерен, а для отработанной смеси на смоле КФ-90 такое измельчение происходит при 50 м/с, т.е. эти скорости для регенерации указанных смесей являются предельными.

Результаты химического анализа, приведены в табл.65.

Изменение химического анализа отработанных смесей при их обработке в дезинтеграторе

Скорость обработки, м/с	Содержание CaO, %	Содержание Na ₂ O+K ₂ O, %
0	1,17	0,55
8,5	1,06	0,53
17	0,71	0,39
34	0,58	0,38
50	0,43	0,29
67	0,49	0,31
85	0,52	0,38
100	0,95	0,41
Оттирочная машина	0,50	0,20
Роторная дробилка	0,74	0,44

Максимальная степень очистки отработанной ПСС достигается при обработке со скоростью 50 м/с, свыше которой происходит дробление зерен, и степень очистки песка от вредных составляющих снижается.

Контрольные вопросы по главе 1

1. Перечислите, какие бывают формовочные пески? Назовите их основные свойства. Дайте классификацию песков и их область применения.
2. Назовите, какие бывают формовочные глины, перечислите их свойства и дайте классификацию глин.
3. В чем заключаются основные отличия бентонита от огнеупорных глин?
4. В чем заключается сущность активации бентонита и какие бывают виды активации?
5. Какие бывают противожиминные добавки и каков механизм их действия?
6. Что такое система оптимизации качества и в каких случаях целесообразно ее применять?
7. Расскажите, в чем сущность мокрого обогащения бентонитового сырья?
8. Назовите особенности смесей для формовки по-сырому.
9. Какие преимущества имеет технология изготовления смесей с применением бентонитовых или глинистых суспензий?
10. Назовите отличия в составах и свойствах смесей для формовки по-сырому при изготовлении чугуновых и стальных отливок.
11. Что такое механическая активация?

ГЛАВА 2. СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ

Связующая композиция состоит из собственно связующего, отвердителя или катализатора отверждения, а также может включать специальные модифицирующие добавки для достижения определенных служебных характеристик самого связующего или песчаных смесей на его основе.

Связующее является основой композиции, образуя при затвердевании мосты между зернами песка и обладая как высокой собственной прочностью (когезией), так и адгезией* к наполнителю. Связующие композиции теплового отверждения зачастую являются однокомпонентными, т. е. состоящими из одного связующего материала. Отвердитель, или катализатор — компонент, который вызывает отверждение связующего, но сам при этом не обладает связующими свойствами. Отвердитель вступает в прямое (углекислый газ в CO_2 -процессе) или косвенное (путем разложения, например, при гидролизе сложных эфиров с выделением карбоновой или угольной кислоты в смесях с жидким стеклом) химическое взаимодействие со связующим материалом. Катализатор обеспечивает отверждение связующего в результате изменения pH среды (кислоты для фурановых смол, амины для феноло-изоцианатов). В некоторых системах компоненты сочетают функции связующего и отвердителя (например, цемент и вода в цементных смесях, оксид и ортофосфорная кислота в фосфатных и др.), в подобных случаях следует говорить о двухкомпонентном связующем. Регуляторами скорости отверждения служат ускорители и замедлители.

2.1. Классификационные признаки связующих композиций

К основным классификационным признакам связующих относятся:

I. Исходная химическая природа: органические и неорганические, в том числе водорастворимые и неводорастворимые.

Органические и неорганические связующие принципиально различаются своим поведением при нагреве. Органические связующие разлагаются в интервале температур 300—700 °С с выделением газовой фазы (CO , CO_2 , углеводороды, мономеры и пр.) и образованием твердого коксового остатка (исключением являются этилсиликаты,

* Адгезия — прилипаемость; в данном случае — способность к установлению химической или физико-химической связи между жидкофазным связующим и поверхностью наполнителя

Когезия — собственная прочность связующего в отвержденном состоянии

образующие при разложении диоксид кремния). Неорганические связующие могут претерпевать при нагреве (после испарения воды, в основном заканчивающегося при 300 °С) различные химические изменения, как правило, не сопровождающиеся газификацией и завершающиеся переходом в устойчивую форму оксида или соли. Для ряда неорганических связующих характерно образование при высокотемпературном нагреве плавней с выраженной пластификацией формовочных и стержневых смесей.

Отмеченные особенности поведения органических и неорганических связующих при нагреве обуславливают некоторые общие различия в их технологических свойствах. Неорганические связующие более термостойки, менее газотворны и более благоприятны в санитарно-гигиеническом отношении. Вследствие пластификации при высоких температурах многие неорганические связующие обеспечивают достаточную податливость стержней и форм, что предотвращает образование горячих трещин в отливках. В то же время применение некоторых неорганических связующих создает проблемы с выбиваемостью смесей из отливок и с затрудненной регенерацией возврата.

Важнейшее преимущество органических связующих заключается в их способности отверждаться с образованием прочных структур. В результате этого расход лучших органических связующих составляет 0,8—1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. огнеупорного наполнителя, что в 3—5 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.

За рубежом объем применения органических связующих композиций существенно выше, чем неорганических, несмотря на относительную дешевизну последних.

Нередко упоминаются органоминеральные связующие, например жидкое стекло + сахара, портландцемент + патока-мелясса, синтетические смолы + ортофосфорная кислота и т. д. Однако в большинстве подобных случаев собственно связующее легко классифицируется исходя из его общей химической природы (например, жидкое стекло и портландцемент как неорганические, синтетические смолы как органические), а второй компонент следует рассматривать как модифицирующую добавку либо как отвердитель. Исходя из этого, нет необходимости выделять так называемые органоминеральные связующие в самостоятельный класс.

II. Химические и физико-химические процессы отверждения.

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

III. Способы отверждения:

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

IV. Преобладающий тип связи между твердыми частицами огнеупорного наполнителя:

- химический (смоляные, масляные, жидкостекольные, цементные, фосфатные и прочие смеси, отверждаемые при нормальной температуре или под действием теплоты);
- электромагнитный (смеси для магнитной формовки);
- молекулярный (керамическая форма после прокалки);
- металлический (металлические формы);
- комплексный физико-химический, включающий капиллярные, молекулярные, магнитные и ионно-электростатические типы связи (песчано-глинистые смеси "по-сырому");

- гравитационный, в том числе в условиях вакуумирования (песок при использовании газифицируемых моделей, ВПФ⁷-процесс);

При анализе механизма формирования прочности стержней и форм, как правило, основываются на упрощенной шаровой модели, описывающей формовочную смесь как систему шаров одинакового диаметра, связанных манжетами (мостами) связующего. Фактическая протяженность манжет (40—100 мкм) для современных связующих, отверждаемых в оснастке, намного больше их толщины (2—8 мкм); сами манжеты имеют сложную разветвленную форму.

Анализ формирования прочности сложной системы, каковой является отверждаемая формовочная смесь, может носить преимущественно качественный характер и основываться на следующих положениях физико-химической механики дисперсных систем:

- прочность смеси зависит от числа контактов между зернами в единице объема и от прочности указанных контактов;
- прочность контактов зависит от размера и конфигурации манжеты и прочности адгезионно-когезионного комплекса с учетом характера разрушения и внутренних напряжений;
- размер и конфигурация манжеты определяются толщиной пленки связующего, которая, в свою очередь, зависит от химической природы связующего, его вязкости, адгезии к наполнителю, а также от содержания в смеси связующей композиции и от удельной поверхности наполнителя;
- число контактов зависит от степени уплотнения и гранулометрии наполнителя.

При этом прочность адгезионно-когезионного комплекса в условиях изменения работы адгезии и когезии от первоначальных значений (сразу после перемешивания) до конечных (по завершении процесса отверждения) пока не удастся определить экспериментально.

По характеру разрушения все смеси условно делятся на три типа: песчано-глинистые (сырые) с когезионным механизмом разрушения, смоляные с адгезионным и жидкостекольные со смешанным механизмом разрушения.

Для повышения удельной прочности отнесенной к 1% связующего, содержащегося в смеси, наиболее эффективным и практически реальным является повышение прочности единичного контакта. Оно может быть достигнуто повышением прочности собственно связующего (когезионной), повышением его адгезии к наполнителю путем из-

⁷ ВПФ - вакуумно-пленочная формовка

менения природы поверхности наполнителя и введения в связующее добавок — усилителей адгезии. Целесообразно также введение специальных добавок для уменьшения уровня внутренних напряжений в пленках связующего. Определенный эффект может дать увеличение степени уплотнения смеси, однако технологические возможности этого направления ограничены. Прочность смесей прямо пропорционально зависит от толщины пленки связующего и соответственно от размера манжет; чем крупнее зерно, тем быстрее растет прочность при увеличении толщины пленок (рис. 57 и 58).

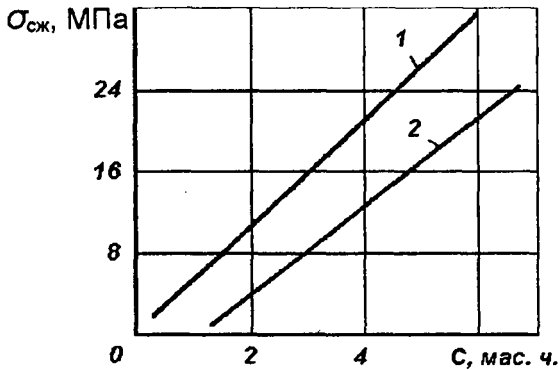


Рис. 57. Зависимость прочности ХТС от расхода связующего (корундовый песок с размером частиц 0,1 мм ($S_{уд} = 287 \text{ см}^2/\text{г}$); C — расход связующего; $\sigma_{сж}$ — прочность через 24 ч): 1 — смола ФФ-1Ф, 2 — жидкое стекло

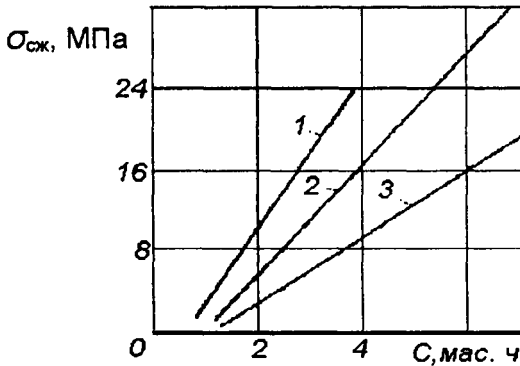


Рис. 58. Зависимость прочности ХТС от расхода связующего (корундовый песок различных фракций на жидкостекольном связующем): 1 — размер зерна 0,4 мм ($S_{уд} = 88 \text{ см}^2/\text{г}$); 2 — размер зерна 0,25 мм ($S_{уд} = 135 \text{ см}^2/\text{г}$); 3 — размер зерна 0,16 мм ($S_{уд} = 212 \text{ см}^2/\text{г}$)

Таким образом, к современным связующим материалам предъявляется широкий комплекс разнообразных требований — от низкой вязкости и длительного срока годности при хранении до высокой удельной прочности, термостойкости и малотоксичности. Лучшие

представители связующих имеют условную вязкость менее 30 с, срок годности не менее 6 мес., удельную прочность на разрыв 1,5 МПа и более при минимизированном расходе, не превышающем 1 мас. ч. на 100 мас. ч. песка.

2.2. Неорганические связующие композиции

Преимущественное применение в литейном производстве находят следующие неорганические связующие: водные растворы щелочных силикатов — жидкие стекла; кислые металлофосфатные связки или материалы, их образующие; гидратационные вяжущие (цементы, гипсы, алюминатные спеки и т. п.).

К неорганическим связующим относятся также растворы алюминатов натрия, алюмосиликатные растворы, гидроксонитраты и гидроксохлориды алюминия, циркона, хрома, кремнезоли, молибдатные и вольфраматные связки и др.; некоторые из них используются в процессах точного литья и здесь не рассматриваются.

2.2.1. Связующие композиции на основе жидкого стекла

Жидкие стекла (ЖС) получают из водорастворимых силикатов натрия (ГОСТ 13079—81), калия или смешанных калиево-натриевых и натриево-калиевых силикатов путем автоклавного растворения твердой силикат-глыбы в воде при давлении 0,4—0,8 МПа или «мокрым способом» путем автоклавного взаимодействия материалов на основе кристаллического или аморфного кремнезема с водным раствором едкого натра при давлении 1,0—2,5 МПа.

ЖС является коллоидным или истинным (в зависимости от силикатного модуля и плотности) водным раствором неорганических полимеров с гидратированными катионами (натрия или калия) и кремнекислородными анионами в мономерной и полимерной формах, находящихся между собой в состоянии концентрационного равновесия. Для натриевого ЖС, употребляемого в литейном производстве (силикатный модуль ≥ 2 , плотность $\geq 1,30$ г/см³), характерна форма коллоидного раствора.

Полисиликатные ионы образуются на базе исходного кремнийкислородного мономер-аниона, который приобретает способность к конденсации с образованием димеров, тримеров и т.п. посредством активных гидроксильных групп, возникающих в процессе гидролиза растворимого силиката в водо-щелочной среде.

Структурообразование в ЖС включает стадии:

- полимеризации мономера с образованием на базе иона-октамера коллоидных частиц;
- роста сферических коллоидных частиц вследствие осаждения на их отрицательно заряженной поверхности ионов-мономеров;
- связывания коллоидных частиц сначала в разветвленные цепочки, затем в сетки, распространяющиеся на всю жидкую среду и уплотняющие ее в гель.

Основной показатель ЖС — силикатный модуль — определяется из выражений:

- для натриевого ЖС

$$M = \frac{SiO_2}{Na_2O} 1,032;$$

- для калиевого ЖС

$$M = \frac{SiO_2}{K_2O} 1,568;$$

- для натриево-калиевого или калиево-натриевого ЖС

$$M = \frac{SiO_2}{0,97Na_2O + 0,64K_2O},$$

где SiO_2 , Na_2O и K_2O — массовые содержания (%) оксидов в ЖС.

Поскольку калиевые ЖС не имеют особых преимуществ как литейные связующие по сравнению с натриевыми ЖС, в литейном производстве используются менее дорогие и более доступные натриевые ЖС. Основные свойства натриевых ЖС, называемых содовыми, согласно ГОСТ 13078—81 приведены в табл. 66.

ЖС обладает составом и плотностью, которые могут изменяться в относительно широком интервале в зависимости от требований используемого технологического процесса (табл. 67).

³⁾ Симметричный полиион (условно «куб»), сформированный восемью атомами кремния

Основные свойства натриевых ЖС

Показатель	Норма для содового ЖС (для литейного производства)
Внешний вид	Густая жидкость желтого или серого цвета без механических включений и примесей, видимых невооруженным глазом
Мас. доля, %:	
SiO ₂	30,8—31,9
Na ₂ O	11,0—12,1
Fe ₂ O ₃ и Al ₂ O ₃ , не более	0,25
CaO, не болес	0,20
SO ₃ , не более	0,15
Силикатный модуль, <i>M</i>	2,6—3,0
Плотность ρ , г/см ³	1,47—1,52

Таблица 67

Требования технологических процессов к показателям *M* и ρ

Процесс (способ отверждения ЖС)	Тип отвердителя	Показатели ЖС:	
		<i>M</i>	ρ , г/см ³ , не менее
СО ₂ -процесс	Углекислый газ	2,0—2,3	1,45
ЖСС (жидкие самоотвердеющие смеси)	Материалы на основе двухкальциевых силикатов	2,7—3,1	1,32
ПСС (пластичные самоотвердеющие смеси)	То же	2,7—3,1	1,45
ХТС (холоднотвердеющие смеси)	Жидкие отвердители — сложные эфиры	2,3—2,5	1,45

К признакам химического состава натриевого (содового) ЖС относятся массовые содержания (%) SiO₂, Na₂O, силикатный модуль *M*, водосодержание *W*. Плотность ЖС ρ связана с указанными показателями и ими определяется. Массовые содержания SiO₂ и Na₂O (%) устанавливаются методами химического анализа, регламентированными ГОСТ 13078-81, после чего расчетным путем определяются *M* (формула для его вычисления приведена выше) и *W*:

$$W(\%) = 100 - Na_2O (1 + 0,969M).$$

Плотность ЖС ρ определяется экспериментально с помощью ареометра или весовым методом (путем точного взвешивания единицы объема ЖС). Связь ρ с химическим составом ЖС видна из следующего выражения:

$$\rho = \frac{100 + 0,684Na_2O (1 + 0,095M)}{100 - 0,609Na_2O (1 + 0,936M)}$$

ЖС поступает к потребителю с $M = 2,6 \dots 3,1$. В литейной практике иногда возникает необходимость в снижении M ЖС, что достигается введением в него раствора едкого натра (каустической соды, каустика), расход которого определяют расчетным путем:

$$Q_{NaOH} = \frac{7076,18 (1,225\rho - 1) (M_1 - M_2)}{M_2 C (M_1 + 1,032)}$$

где Q_{NaOH} - расход водного раствора едкого натра, кг, на 100 кг ЖС;

ρ - плотность исходного ЖС, кг/дм³;

M_1 - модуль исходного ЖС;

M_2 - заданный модуль ЖС ($M_2 < M_1$);

C - концентрация водного раствора едкого натра, мас. доля (%).

Показатель рН ЖС, употребляемых в литейном производстве, находится в пределах 11,5—13,0 и в указанном интервале тем выше, чем выше содержание Na_2O .

Количество воды (ΔW , мас. ч. на 100 мас. ч. ЖС), необходимос для разбавления ЖС с ρ_1 водой до ρ_2 ($\rho_2 < \rho_1$),

$$\Delta W = \frac{100(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_2 - 0,816}$$

Вязкость ЖС связана с концентрацией экспоненциальной зависимостью

$$\eta = e^{\frac{B}{W_M - W_0}}$$

где η — динамическая вязкость, Па·с;

W_M — молярное водосодержание в ЖС (число молей воды на 1 моль силиката);

B и W_0 — коэффициенты, зависящие от M (табл. 68).

Коэффициенты B и W_0 в зависимости от модуля M ЖС

M	B	W_0
1,027	33,138	3,98
1,661	42,658	4,01
2,109	49,747	4,57
2,507	55,878	6,38
3,088	53,499	11,67
3,502	52,619	19,65
3,883	51,541	25,80

Молярное водосодержание в ЖС (W_M) определяется из массового водосодержания (W) в ЖС:

$$W_M = \frac{W(62 + 60M)}{18(100 - W)}$$

Зависимость динамической вязкости η от ρ и M ЖС приведена на рис. 59.

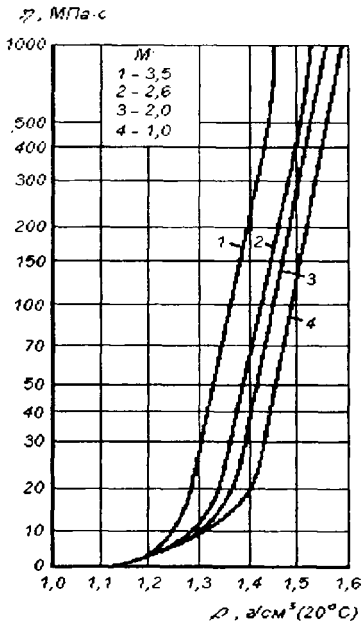


Рис.59. Зависимость динамической вязкости η натриевого ЖС от ρ и M

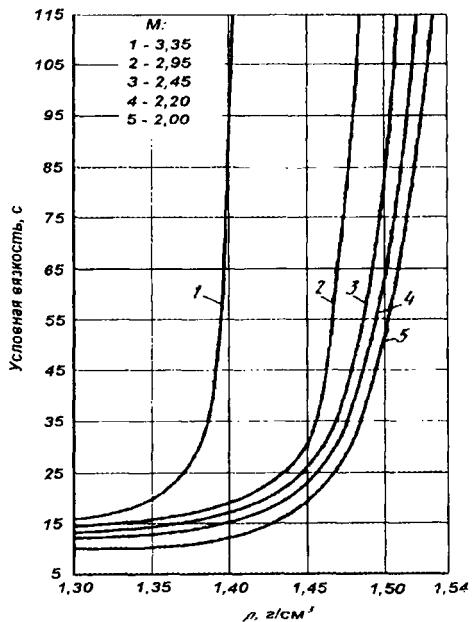


Рис.60. Изменение условной вязкости натриевого ЖС в зависимости от ρ и M

Предельное значение η для ЖС, используемого в литейном производстве, не должно превышать 500 МПа·с, что обеспечивает нормальные условия дозации ЖС и его равномерное распределение в смеси при перемешивании.

Условная вязкость ЖС определяется с помощью воронки ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при 20 °С по времени истечения ЖС в секундах. Характер изменения условной вязкости в зависимости от ρ и M ЖС (рис.60) аналогичен характеру изменения η , жесткая корреляция между ними может быть установлена экспериментально для конкретного ЖС с постоянными показателями M и ρ . Предельно допустимое значение условной вязкости для ЖС как литейного связующего составляет 70—80 с.

Динамическая вязкость η ЖС с $M = 1,75—2,95$ при снижении температуры с 20 до 15°С повышается на 30—35%; ниже 15°С наблюдается ее дальнейшее нарастание. Ввиду этого целесообразно термостатирование ЖС в холодное время года.

Температура кипения ЖС в зависимости от его состава (M , ρ) находится в интервале 100,5—102,0 °С.

Температура замерзания ЖС разной концентрации и разного модуля находится в пределах от -2 до -11 °С.

Замерзшие растворы даже при очень низких температурах представляют собой желеобразную загустевшую массу. При нагреве замерзшего ЖС и при равномерном его перемешивании свойства растворов ЖС полностью восстанавливаются.

Поверхностное натяжение ЖС (σ) зависит от его M и ρ и находится в интервале 76—80 Н/см. При использовании ПАВ (РАС, сульфонол, полиакриламид и др) σ может быть снижено до 50-55 Н/см.

Электропроводность ЖС, употребляемых в литейном производстве ($M = 2-3$, $\rho = 1,35-1,50$), составляет 30-60 мСм/см.

Модификаторы жидкого стекла. К модификаторам ЖС относятся добавки неорганической или органической природы, способные растворяться в нем с образованием растворов, стабильно сохраняющих свое агрегатное состояние при нормальных условиях в течение технологически необходимого времени (от нескольких суток до нескольких месяцев). По функциональному назначению добавки-модификаторы могут быть регуляторами скорости отверждения и упрочнителями жидкостекольных смесей, стабилизаторами конечной прочности (антигигроскопического действия), пенообразователями, разупрочнителями после высокотемпературной обработки (с целью улучшения выживаемости).

Растворимость добавок в ЖС, как правило, существенно улучшается при снижении M ЖС с 2,7—3,0 до 2,0—2,5.

В табл. 69 приведен перечень некоторых добавок с указанием их функционального назначения.

Таблица 69

Характерные добавки для модифицирования ЖС

Добавки-модификаторы ЖС	Содержание модификатора на 100 мас. долей (%) связующего, мас. доля, %	Функциональное назначение модифицирующей добавки
Моно- и полисахариды, технические (нпищевые) продукты на их основе (патока-меясса, зеленая патока, сульфитный щелок, гидролизные сахара при сульфатной переработке древесины на целлюлозу)	10—25	Повышение живучести смесей (CO_2 -процесс, ЖСС, ХТС) и прочности форм и стержней, улучшение выбиваемости при прогреве до 600—700 °С
Триполифосфат натрия или другие водорастворимые щелочные фосфаты, полифосфаты натрия	1—7	Повышение живучести смесей (ХТС, CO_2 -процесс), улучшение выбиваемости после высокотемпературного прогрева форм и стержней (>700°С)
Ощелаченные лигносульфонаты технические	До 10	Повышение устойчивости пены (ЖСС), улучшение удаляемости отработанной смеси при гидровывивке
ПАВ (паста РАС, КЧНР, некаль, контакт Петрова нейтрализованный и др. ¹⁾)	До 0,6	Пенообразование и получение ЖСС, улучшение подвижности сыпучих смесей

¹ Подробнее о ПАВ см. п. 4.9.

Добавки, предназначенные для повышения скорости растворения твердой силикат-глыбы в воде при получении ЖС (мочевина, тио-мочевина, полиакриламид, полифосфаты натрия), вводят в шихту в количестве 2—3% ее массы, что позволяет сократить продолжительность автоклавного процесса в 1,5—2 раза.

Отвердители. При отверждении ЖС реализуется один из следующих механизмов:

- кислотно-основное взаимодействие — понижение щелочности растворов путем частичного отбора Na_2O из исходного силиката и связывания в натриевую соль с образованием высокомолекулярных форм натриевых силикатов, конденсирующихся в кремнегель при одновременной дегидратации;

- образование силикатов поливалентных металлов (образование гетерополимеров);

- высаливание щелочных силикатов (перераспределение гидратационной воды);

- связывание воды (увеличение концентрации растворов ЖС и увеличение степени полимерности силикатных анионов);

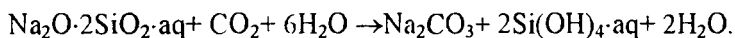
- сшивание кремнекислородных олигомеров органическими реагентами (образование гетерополимеров, увеличение степени полимерности);

- гидролиз кремнийсодержащих соединений (увеличение концентрации силикатных ионов в растворе и увеличение модуля ЖС).

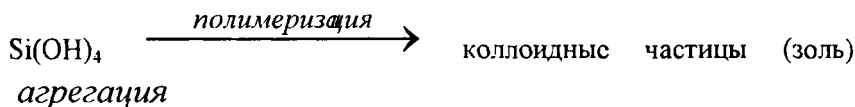
Отвердители жидкого стекла приведены в табл. 70.

Наибольшее практическое значение имеют отвердители CO_2 , сложные эфиры, материалы на основе C_2S .

Углекислый газ (CO_2) — бесцветный газ, тяжелее воздуха. Для отверждения форм и стержней по CO_2 -процессу используют технический продукт по ГОСТ 8050—85. Реакция отверждения ЖС:



При этом процесс образования кремнегеля может быть представлен следующим образом:



трехмерный пространственный скелет из агрегированных частиц кремнекислоты.

Отвердители жидкого стекла

Отвердитель	Химическая формула	Агрегатное состояние отвердителя	Рекомендуемый МЖС
Диоксид углерода (углекислый газ)	CO_2	Газ	2,0-2,5
Сложные эфиры, способные к гидролизу в щелочной среде	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	Жидкости	2,3-2,5
Тетраэтоксисилан и продукты его конденсации (силоксаны)+ катализатор (амин)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Жидкости	2,0-3,0
Материалы на основе двухкальциевых силикатов: -феррохромовый шлак -нефелиновый шлак -доменные, мартеновские и электропечные шлаки	Основа - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) 65% $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 5% $\beta\text{-C}_2\text{S}$, остальное - шпинели 80 - 85% $\beta\text{-C}_2\text{S}$ Содержание C_2S - переменное	Порошки	2,0-3,0
Портландцементы	Основа — алит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$		2,0-2,2
То же, с замедлителями твердения — фосфатами	То же		2,6-3,0
Гипс-ангидрид (с регуляторами скорости отверждения — добавками буры, фосфатов или без них)	α и β — CaSO_4 безводный		Порошки

Отвердитель	Химическая формула	Агрегатное состояние отвердителя	Рекомендуемый МЖС
Материалы на основе трехкальциевых алюминатов: -синтетические безводные; -синтетические кристаллогидратные («гидралюм»)	Основа — 3CaO $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A})$		
	$\approx 55\% \text{C}_3\text{A}$		2,0-2,2
	50—70% C_3A		2,0-2,2
Комплексный аммонизированный алюмоферрифосфат (антипирен из нефелина)	Общее содержание P_2O_5 не менее 48%		2,3-2,4
Силикофторид натрия	Na_2SiF_6	Порошок или водный раствор	2,0-2,5
Кремний, ферросилиций, силикокальций	Si , Fe—Si , Si—Ca	Порошок	2,0-2,2

Удельный расход CO_2 составляет обычно 0,5—1,5 см³/г ЖС. 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 ЖС, % от массы смеси;

M — силикатный модуль, а продолжительность продувки, с, определяется из выражения:

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

где K — коэффициент, зависящий от содержания ЖС (A) и размера зерен наполнителя (для песка 1К02 и $A = 5-7\%$ ЖС, $K \approx 1$).

На рис. 61 приведена прочность смесей сразу после продувки CO_2 (с различной продолжительностью).

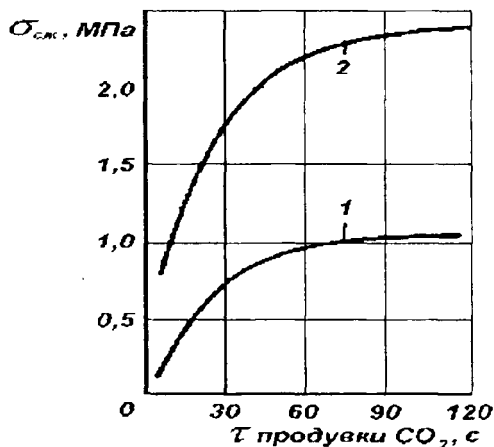


Рис. 61. Прочность смесей по CO_2 -процессу при различной продолжительности продувки CO_2 , с

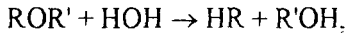
В одном случае используется обычное низко модульное жидкое стекло (кривая 1), в другом — современное модифицированное жидкостеклянное связующее *Siltek-2000*, поставляемое фирмой *Fosoco* (Англия) (кривая 2), причем расход последнего составляет всего 3,5 мас. ч. на 100 мас. ч. песка.

Основные тенденции развития CO_2 -процесса:

- использование модифицированных ЖС-связующих с содержанием в смеси 3—4 мас. доли, %, обеспечивающих стабильное сохранение повышенной прочности (см. рис. 61) стержней и форм при их длительной выдержке в условиях высокой относительной влажности воздуха;
- сокращение времени продувки CO_2 , подача CO_2 в виде газовой смеси (до 1:10), импульсный способ продувки;
- нагрев воздушно-углекислотной смеси (с концентрацией CO_2 0,5—7,0%) до температуры 80—320 °С с созданием ее принудительной фильтрации через полуформу в результате разрежения со стороны контрлада порядка 5—50 кПа.

Жидкие отвердители сложнэфирного типа — прозрачные маловязкие жидкости от бесцветных до желтого цвета, иногда интенсивно окрашенные специальными красителями, плотностью 1,08—1,15 г/см³, с характерным эфирным запахом. Реакция отверждения ЖС включает стадии:

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



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

- нейтрализации образовавшейся кислоты HR (уксусной или угольной):



- повышения M ЖС $\left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} 1,032 \right)$ в результате связывания Na_2O (NaOH), вследствие чего наблюдаются дестабилизация ЖС и его отверждение в виде высокомолекулярного ($M > 4$) силиката натрия.

Различная активность отвердителей данного типа связана, главным образом, с различной скоростью протекания первой стадии их взаимодействия с ЖС: чем менее растворим эфирный отвердитель в водо-щелочной среде, тем с меньшей скоростью происходит его диффузия в микрообъемы ЖС.

В табл. 71 приведены характеристики сложных эфиров, используемых в составах СЭО.

Таблица 71

Сложные эфиры в составах СЭО для ЖС

Сложный эфир	Качественная характеристика по скорости взаимодействия с ЖС	Зарубежный аналог, в состав которого входит данный эфир
Этиленгликоль-моноацетат (ЭМА)	Очень быстрого действия (1 мин)	Серия Flodur (Польша)
Этиленгликоль-диацетат (ЭДА)	Медленного действия (45 мин)	Серия Flodur (Польша), Carset 555R (Англия), Carset 600 (Англия)
1,3-Глицеринди-ацетат (1,3-Диацетин)	Быстрого действия (3,5 — 4 мин)	Серия Carset 500 (Англия), серия Esterol (Чехословакия), серия Gisacodur (Германия)
Глицеринтриацетат (Триацетин)	Очень медленного действия (90 мин)	То же
Пропиленкарбонат	Быстрого действия (4—6 мин)	Veloset (Англия)

Активность СЭО определяют по времени начала гелеобразования при перемешивании в химическом стаканчике 50 г ЖС ($M = 2,45$, $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$) с 6 г отвердителя. Для определения служит прибор LCZ из комплекта лабораторных приборов фирмы *Wadap*, Польша (рис. 62).

С образованием геля возрастает сопротивление на смешивающем валу прибора, вал останавливается, время с начала перемешивания до остановки вала автоматически фиксируется на приборной шкале.

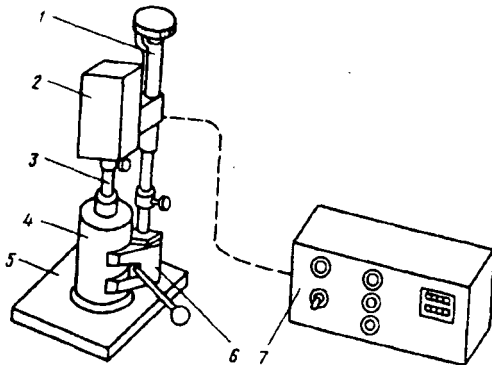


Рис. 62. Схема прибора LCZ для определения активности отвердителей по времени гелеобразования ЖС: 1 — штатив; 2 — привод; 3 — смешивающий вал; 4 — химический стакан; 5 — основание; 6 — зажим; 7 — блок управления с реле времени

При производстве серий СЭО на основе приведенных в табл. 71 индивидуальных эфиров совмещают в требуемых пропорциях реагенты медленного (триацетин, ЭДА) и быстрого (1,3-диацетин, ЭМА, пропиленкарбонат) действия, получая СЭО с различной активностью и соответственно ХТС с различной живучестью (рис. 63). Другой способ получения серии СЭО заключается в активации реагента медленного действия добавками гликолей или глицерина. Некоторые из промышленно выпускаемых за рубежом серий СЭО указаны в табл. 71.

В России с 1991 г. освоено промышленное производство отвердителей различной активности (марок 1Б, 2СБ, 3СМ, 4М, 5М) на основе ацетатов этиленгликоля. В ограниченных объемах производился также пропиленкарбонат (перечислены разработки ЦНИИТМАШ).

Расход СЭО составляет обычно 10—12% массы ЖС; в зависимости от содержания ЖС в составе ХТС определяется и расход СЭО на 1 т смеси. Жидкие СЭО обеспечивают существенные технологические преимущества по сравнению с порошковыми отвердителями (удобство хранения, транспортирования и дозирования, уменьшение расхода ЖС, повышение физико-механических показателей форм и т.д.).

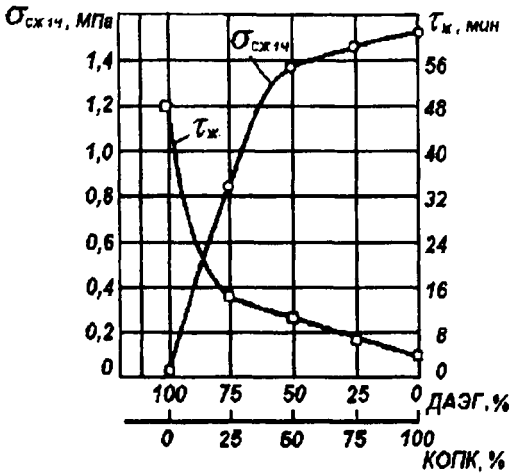


Рис. 63. Изменение активности отвердителя путем сочетания реагентов быстрого и медленного действия (0,4 мас. ч. отвердителя на 3,5 мас. ч. ЖС; $M = 2,45$; $\rho = 1,45$ г/см³; $\tau_{ж}$ —живучесть, мин; $\sigma_{сж1ч}$ — прочность на сжатие через 1 ч твердения, МПа); отвердитель: диацетат этиленгликоля, реактив (ДАЭГ) + кубовые остатки при производстве пропиленкарбоната (КОПК)

Отвердителями на основе двухкальциевых силикатов (C_2S) являются побочные продукты производства: феррохромовый шлак (ФХШ), нефелиновый шлак, электропечные, доменные, мартеновские шлаки.

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

Отвердители на основе C_2S используют в составах ЖСС для изготовления форм и стержней и в составах ПСС для изготовления форм.

В литейном производстве наибольшее распространение получил ФХШ (поставщики — Челябинский электрометаллургический комбинат, Серовский ферросплавный завод). Минералогический состав ФХШ, мас. доля, %: $\gamma - C_2S - 65$, $\beta - C_2S - 5$, шпинели — 20-25.

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

На рис. 64. показано изменение прочности во времени для типичных составов ЖСС (кривая 1) и ПСС (кривая 2) при использовании отвердителя ФХШ.

Поставляемый ФХШ должен удовлетворять следующим требованиям: массовая доля $CaO \geq 48\%$; влажность $\leq 1,5\%$; удельная поверхность $\geq 1800-2000$ см²/г. Для освобождения от посторонних примесей (корольков металла, шлаковых кусков) ФХШ должен быть просеян на заводе-потребителе через сито с размером ячейки $\leq 0,5$ мм. Транспор-

тирование и хранение ФХШ должны исключать возможность его увлажнения.

Активность ФХШ определяют с помощью прибора Вика с иглой диаметром 1,1 мм. Состав технологической пробы на активность: ЖС + ФХШ = 1 : 1 (по массе). Тщательно смешанную пробу помещают в кольцо прибора, погружая в нее с интервалом 3—5 мин иглу прибора. Концу затвердевания соответствует время, когда игла погружается в затвердевшую пробу на 1—2 мм. Оценка ФХШ по активности:

Время твердения пробы, мин ≤ 30 $> 30—\leq 80$ > 80

Оценка активности ФХШ Повышенная Средняя Пониженная

Антипирен из нефелина марки В по химической природе — комплексный аммонизированный феррифосфат, характеризуется следующими показателями: массовая доля общего $P_2O_5 \geq 48\%$, водорастворимого $P_2O_5 \leq 4\%$; рН водной вытяжки 4—5, содержание аммиака $\leq 4\%$, содержание влаги $\leq 1\%$, остаток на сите с диаметром отверстий 0,056 мм $\leq 3\%$. Данный материал изготавливался Гомельским химзаводом (в настоящее время не производится).

Реакция отверждения ЖС связана, вероятно, с отбором из силиката натрия Na_2O , расходуемого на замещение в антипирене аммонийного иона; последний выделяется в воздушную среду в виде аммиака.

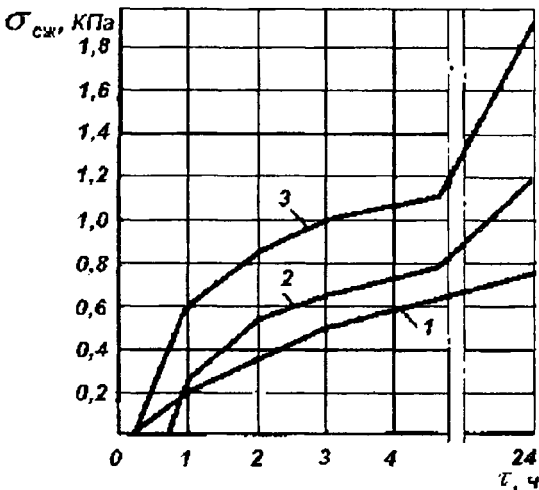


Рис. 64. Кинетика отверждения жидкостекольных смесей при использовании порошкообразных отвердителей.

1 — ЖСС с феррохромовым шлаком (ФХШ); 2 — ПСС с ФХШ; 3 — самотвердеющая смесь с отвердителем антипирен из нефелина

Прибор «Игла Вика» заимствован из практики стройматериалов, где применяется для определения сроков схватывания цементных растворов.

Антипирен из нефелина находил применение в составах стержневых и формовочных самотвердеющих смесей, занимающих промежуточное положение между ПСС и ХТС. В варианте ЖСС антипирен из нефелина использовался в качестве добавки к ФХШ. Для определения активности антипирена используют прибор Вика при массовом соотношении ЖС: антипирен в пробе 4,5 : 1.

Преимущества этого отвердителя по сравнению с отвердителями на основе C_2S состоят в уменьшенном расходе (20—25% массы ЖС) и в лучшей выбиваемости; недостаток — в выделении запаха аммиака при отверждении.

Изменение прочности во времени для типичной самотвердеющей смеси с отвердителем — антипирен из нефелина — показано на рис. 64 (кривая 3).

Ниже кратко рассмотрены прочие отвердители.

В роли жидких отвердителей ЖС могут выступать *тетраэтоксисиланы* и *этилсиликаты* при условии использования минимальных доз катализаторов аминного типа, ускоряющих гидролиз силоксанов в щелочной среде с выделением кремнекислоты. При этом происходит повышение M ЖС, его дестабилизация и весьма эффективное отверждение. Недостаток описываемого варианта связан с резким запахом растворяющей среды силоксанов, напоминающим запах составных растворителя, а также с токсичностью аминного катализатора.

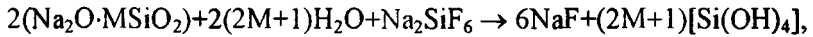
Портландцементы содержат $\geq 50\%$ алита — $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S), вызывающего чрезмерно быстрое схватывание ЖС с $M = 2,6 — 2,9$, однако они могут использоваться как отвердители при уменьшении M до 2,0 — 2,2. В частности, известен опыт их применения в этом качестве в одном из крупных литейных цехов Германии.

Описана возможность использования в качестве отвердителя ЖС *гипс-ангидрита*. Гипс-ангидрит промышленно не производится, но может быть получен из строительного гипса путем термической обработки последнего при 600 — 700°C. Так же, как и портландцемент, не имея принципиальных преимуществ по сравнению с C_2S -отвердителями, гипс-ангидрит не нашел практического применения как самостоятельный отвердитель.

Материалы, содержащие свыше 50 мас. долей, % *трехкальциевого алюмината* (C_3A), способны отверждать ЖС. Однако глиноземистые и высокоглиноземистые цементы малодоступны, а промышленный выпуск C_3A -материалов из доступных побочных продуктов переработки глиноземсодержащего сырья не налажен.

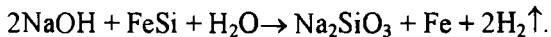
Во всех описанных вариантах применения материалов на основе C_2S , C_3S , C_3A первой стадией отверждения ЖС является гидратация материала и его гидролиз с выделением $Ca(OH)_2$; последняя активно взаимодействует с ЖС с образованием смешанных кальций-натриевых силикатов сложного состава.

Силикофторид натрия (Na_2SiF_6) используется как отвердитель ЖС в составах кислотоупорных цементов и бетонов. Их взаимодействие протекает по схеме:



т.е. наблюдается разложение ЖС с выделением кремнекислоты в качестве структурообразующей фазы. Рекомендации по применению порошка Na_2SiF_6 в составах жидкостекольных самотвердеющих смесей (25% массы ЖС) практического применения в литейном производстве не нашли не только по причине недостаточной доступности этого материала, но и ввиду выделения при высокотемпературном нагреве токсичной газовой фазы SiF_4 . Это же обстоятельство ограничивает возможность применения разбавленного (8%-ного) водного раствора кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 — отхода при производстве трифторида алюминия, рекомендованного в качестве жидкого отвердителя в составах ЖСС.

Молотый ферросилиций (ГОСТ 1415—78) предложен в качестве отвердителя жидкостекольных смесей в Японии (Нишияма, или N-процесс). $FeSi$ активно взаимодействует со щелочью ЖС:



Экзотермичность реакции способствует дегидратации и твердению ЖС. Реакция идет тем интенсивнее, чем выше щелочность ЖС, т.е. чем ниже его M ; обычно M выбирается равным 2,0—2,2. Выделение водорода, создающее взрывоопасность, может быть снижено путем введения в смесь окислителя, например перманганата калия. Процесс не получил широкого распространения ввиду недостаточной доступности $FeSi$ и высокой остаточной прочности смесей.

2.2.2. Кислые металлофосфатные связки и образующие их материалы

Фосфатные связующие используются в составах ХТС и смесей теплового отверждения.

Холоднотвердеющие фосфатные связующие — гетерогенная система, состоящая, как минимум, из двух компонентов: оксида или

гидроксида с основными свойствами и ортофосфорной кислоты или водного раствора кислого ортофосфата. Вместо оксида или гидроксида в тех же целях могут использоваться порошки некоторых металлов.

Фосфатные связующие теплового отверждения представляют собой водный раствор кислого ортофосфата (одного или нескольких) или систему из ортофосфорной кислоты и оксида или гидроксида с нейтральными или кислыми свойствами.

В любом случае продуктами кислотно-основного взаимодействия являются гидраты замещенных ортофосфатов общей формулы $[(Me_2O_m)_x(P_2O_5)_y(H_2O)_z]_n$, образующие неорганический полимер, который обладает собственной прочностью и адгезией к наполнителю в затвердевшем состоянии.

Фосфатные связующие характеризуются мольным или массовым соотношением P_2O_5/Me_2O_m или Me_2O_m/P_2O_5 в сочетании с показателем общей концентрации растворенных веществ (или содержанием воды). Потенциальное число связующих систем фосфатного типа велико, однако их практическое применение в литейном производстве ограничено сравнительно узкой группой технически доступных материалов, перечень которых приведен ниже.

Ортофосфорная кислота (H_3PO_4) термическая I и II сорта (ГОСТ 10678) — бесцветная прозрачная жидкость $\rho=1,56-1,57$ г/см³ с концентрацией раствора 74—75 мас. доля, %, содержание примесей $\leq 0,4$ мас. доля, %. Не рекомендуется использование экстракционной H_3PO_4 в связи с примесями в ней карбоната кальция.

Алюмохромфосфатная связка (АХФС). Химическая формула $Cr_nAl_{(4-n)}(H_2PO_4)_2$, где $n = 1-2$. Имеются две марки АХФС со следующими показателями свойств:

Мас. доля, %:	Цвет	Темно-зеленый	
	Cr_2O_3	3,7-4,5	3,5-4,5
	Al_2O_3	8-10	6,5-9,0
	P_2O_5	36-39	35-39
	SO_4 -ион	$\leq 0,5$	-
	формальдегид (как восстановитель, исключаящий присутствие токсичного иона Cr^{6+})	0,2	-
	потери при прокаливании, мас. доля, %	47-55	-
	плотность, г/см ³	1,55-1,65	1,60-1,75

Алюмофосфатная связка (АФС). Химическая формула $Al_x(H_{3-x}PO_4)_3$, где $x = 1-3$. Продукт взаимодействия глиноземистых материалов (преимущественно технического гидроксида алюминия) с H_3PO_4 . Как правило, алюмофосфатные растворы имеют массовое соотношение $P_2O_5/Al_2O_3 = 3-4$, что отвечает молярному составу $Al_2O_3 (2,5 - 3,0) P_2O_5 \cdot nH_2O$. Такие связующие готовят растворением $Al(OH)_3$ в 65%-ной H_3PO_4 при температуре кипения реакционной массы. Готовый продукт представляет собой прозрачную, вязкую и клейкую жидкость — концентрированный водный раствор фосфата алюминия.

Недостатком АФС является необратимое образование осадка при хранении. Устойчивость раствора АФС повышается при модифицировании борным ангидридом. Алюмоборфосфатный концентрат (АБФК) представляет собой вязкую жидкость без механических включений, плотностью $1,5-1,7 \text{ г/см}^3$, $pH \geq 0,1$, массовые содержания, %: Al_2O_3 8 — 9; P_2O_5 36 — 39; B_2O_3 1,3 — 2,0.

В качестве порошковой составляющей в холоднотвердеющих фосфатных системах практическое применение находят оксиды железа и магния. В табл. 72 приведен перечень технических материалов на основе оксидов железа, преимущественно отходов производства, и указан их химический состав.

Среди материалов для холоднотвердеющих фосфатных систем могут быть названы железные порошки, промышленно изготавливаемые для специальных целей, а также некоторые отходы (колчеданный огаок, сепарированные отходы обработки отливок из черных сплавов в дробебетных камерах и др.).

Лучшие результаты обеспечивает применение крокуса, трифолина, ЖРК и окалины; однако последняя требует трудоемкой подготовки (сбор, термообработка с целью обезмасливания, домол, классификация). Железофосфатные связующие системы рекомендуются для изготовления стержней и форм чугунных отливок.

В табл. 73 приведены примеры практического использования фосфатных систем в литейном производстве.

Материалы на основе оксида магния (MgO) образуют в порядке убывания своей химической активности при взаимодействии с ортофосфорной кислотой (H_3PO_4) следующий ряд: металлургический магнезит, плавленый магнезит, магнезитохромит, хромомагнезит.

Активность оксидных порошков зависит от содержания MgO и степени его пассивации, удельной поверхности порошка и концентрации H_3PO_4 .

Материалы на основе оксидов железа для феррифосфатных связующих систем

Технические материалы на основе оксидов Fe	Химический состав, мас. доля, %									Примечания
	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ + FeO	Fe	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C	
Железорудный концентрат (ЖРК) молотый	57-75	20-29	86-95	—	—	—	1,5-10,0	—	—	Размер зерна 0,020-0,074 мм. Содержание Fe по валу 58,0-68,5%
Железная окалина (прокатная, кузнечная)	40-50	45-55	90-97	—	—	—	—	—	—	Содержание Fe по валу 66-71%. Требуется обезмасливание путем термообработки и домола до S _{уд} =1000-1500 см ² /г
Порошок магнитный черный технический	92-100	0-8	До 100	—	—	—	—	—	—	—
Крокус - отход анилино-красочной промышленности	80-90	10-20	До 100	—	—	—	—	—	—	—
Трифолин — продукт переработки отходов анилинокрасочной промышленности	62-75	25-38	До 100	—	—	—	—	—	—	Порошок с фракцией (40-60 мас. доля, %), проходящей через сито 005. Назначение - протравка семян
Металлургическая пыль-продукт обеспыливания дымовых газов от плавильных печей	47-86	2-15	60-90	—	1,5-8,0	1,0-15	5-10	1-13	0,3-2,0	Может содержать также 3—15% MnO
Ваграночная гарь - продукт мокрой очистки ваграночных газов	—	—	30-42	2-12	8-12		12-18	—	16-20 кокс	Влагосодержание 6—8 мас. доля, %
Пыль обдирки отливок из черных сплавов	—	—	54-86	—	До 0,1	До 2	2-15	12-28	До 3	—
Медьплавильные шлаки	3,5-7,0	30-42,5	37-46	—	2-5	1-14	34,0-42,5	6,5-8,5	—	Содержание сульфидной серы 0,6—1,6 мас. доля, %

Примеры фосфатных связующих систем, используемых в литейном производстве

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

Компоненты фосфатных связующих систем				Примечания
H ₃ PO ₄ или кислый ортофосфат	Расход, мас. ч., на 100 мас. ч. песка	Материалы на основе оксидов Fe или Mg	Расход, % от массы H ₃ PO ₄ или ортофосфата	
60-75%-ная H ₃ PO ₄	3—4	Металлургический магнезит	110-115	Жидкая композиция содержит 94 мас. % H ₃ PO ₄ и 6 мас. % лимонной кислоты или отхода ее производства
	2,0—2,2	Плавильный магнезит	60	
	5—6	Магнезито-хромит	120	
АФС, модифицированная В ₂ O ₃	2—4	MgO	50—100	Рекомендация фирмы <i>Ashland</i> (США)
АХФС*	3,5	—	—	250 °С, 15 мин.
АХФС+ глиcerin	(2,0-2,3) + (0,5-1,0)	—	—	
АХФС*	3—6	Зола — унос ТЭЦ	35—65	
H ₃ PO ₄ *	8,5—10,5	Боксит молотый	250—300	250 °С, 15 мин.

* Тепловое отверждение.

Металлургический магнезит — продукт обжига природного или каустического магнезита при 1500°С. Однако ввиду чрезмерно высокой активности при взаимодействии с H₃PO₄ он требует пассивации путем дополнительной термообработки (900°С) или химической обработки при домоле. Возможна также частичная нейтрализация H₃PO₄ путем предварительного растворения в ней Al₂O₃, CuO, ZnO или мочевины. Предпочтительно использовать H₃PO₄ с концентрацией 60—70% и более. Фирма *Ashland* (США) рекомендует вместо H₃PO₄ применять в паре с MgO водный раствор алюмофосфата, модифицированного В₂O₃.

* Домалывается до удельной поверхности 3600-5400 см²/г.

Металлургический магнезит (порошок) имеет состав, мас доля, %: MgO 85—95; CaO 2,5—5; SiO_2 2 — 5; потери при прокаливании (п.п.)— не более 0,6; максимальный размер зерен 3—10 мм. Могут использоваться следующие технические продукты:

- порошок магнезитовый (периклазовый) для высокотемпературного мертеля марки ПММ-1;
- порошок магнезитовый для производства сводовых магнезито-хромитовых изделий марки МСВ;
- порошок магнезитовый электропечной марки МПЭ;
- порошок магнезитовый (периклазовый) обмасленный заправочный марки ПМОЗ.

Металлургические порошки являются крупногранулированными материалами и требуют домола до $S_{уд} = 3000—4000 \text{ см}^2/\text{г}$.

Магнезитохромит и хромомагнезит содержат меньше MgO , вследствие чего расход связующей композиции в формовочной смеси повышен до 15% массы песка.

В качестве магнезитохромита и хромомагнезита используются продукты помола до $S_{уд} \geq 2000 \text{ см}^2/\text{г}$ отработавших огнеупорных изделий. К этой же группе материалов относятся порошки магнезито-хромитовые и хромомагнезитовые для торкретирования стен и откосов сталеплавильных печей марок ПМХТ и ПХМТ, а также порошок хромитопериклазовый для литейных форм марки ПХПЛФ.

Активность композиции $MgO + H_3PO_4$ может быть определена по технологической пробе путем затворения в 10 г H_3PO_4 плотностью $1,24 \text{ г/см}^3$ при перемешивании 10 г MgO и отсчету времени до момента схватывания массы, который фиксируется визуально.

Продуктом твердения системы $MgO + H_3PO_4$ является гидратированный фосфат магния $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

Плавленный магнезит содержит до 95 мас доля, % MgO имеет температуру плавления ~ 2000°C . Порошок плавленого магнезита выпускается марок ППМВИ-96, ППМВИ-95, ППМОИ-95, ППМОИ-93. В аналогичных целях возможно использовать продукт тонкого помола плавленого кускового магнезита (периклаза) марок МПК-95 и МПК-93.

Магнийфосфатные связующие системы рекомендуются для изготовления стержней и форм преимущественно стальных, в т.ч. крупных стальных отливок.

Примеры реализации феррифосфатных и магнийфосфатных связующих систем приведены на рис. 65 и 66.

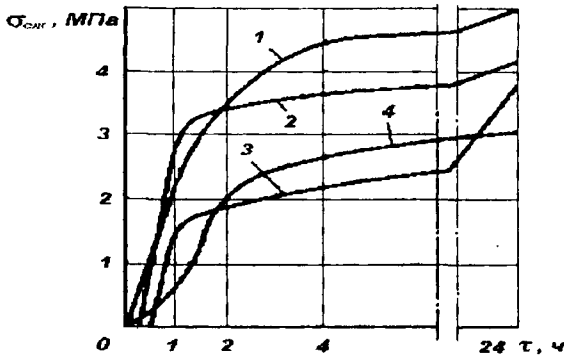


Рис. 65. Примеры само-
твердеющих смесей с
различными системами
феррифосфатных
связующих:

1 — крокус (9,6 мас. доля, %) + 60%-ная H_3PO_4 (6,4 мас. доля, %) + кварцевый песок (остальное); 2 — трифолин (7 мас. доля, %) + 60%-ная H_2PO_4 (6 мас. доля, %) + кварцевый песок (остальное); 3 — трифолин (4,5 мас. доля, %) + 60%-ная H_3PO_4 (3,5 мас. доля, %) + кварцевый песок (остальное); 4 — окалина железная обезмасляная и домолотая до $S_{уд} \geq 2000 \text{ см}^2/\text{г}$ (2,5 мас. доля, %) + 60%-ная H_3PO_4 (4,0 мас. доля) + кварцевый песок (остальное)

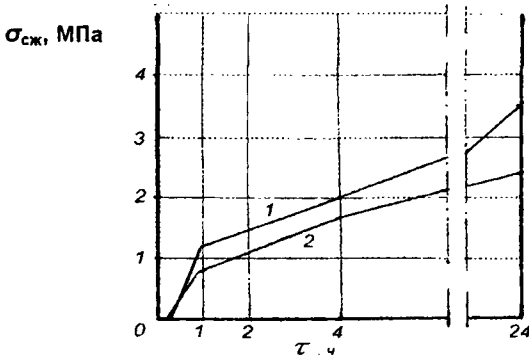


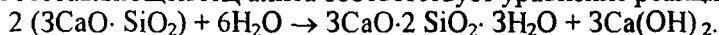
Рис. 66. Примеры само-
твердеющих смесей с
различными системами
магнийфосфатных свя-
зующих:

1 — порошок дисперсностью 0,08 мм, обожженный при 1100 °С в течение 1 ч, полученный с электрофильтров при производстве периклазовых порошков ПППл с содержанием оксида магния 93,5-96,5 мас. доля, %, — 2,5 мас. доля, %; H_3PO_4 , ($\rho = 1,526 \text{ г/см}^3$) — 5,0 мас. доля, %; щавелевая кислота (предварительно растворяется в H_3PO_4) — 0,12 мас. доля, %; кварцевый песок — остальное; 2 — металлургический магнетит электропечной (МПЭ) с содержанием оксида магния не менее 80 мас. доля, % и оксида кальция, не более 3-4 мас. доля, %, домолотый до $S_{уд} = 3600-5400 \text{ см}^2/\text{г}$ — 3,5 мас. доля, %; жидкая композиция в виде 94 мас. доля, %, H_3PO_4 , ($\rho = 1,42 \text{ г/см}^3$) и 6 мас. доля, %, лимонной кислоты или отхода ее производства — 4,0 мас. доля, %; кварцевый песок — остальное

Большой вклад в их изучение и внедрение внесли ЦНИИТМАШ, ГипроНИИцемент (г. Санкт-Петербург) и ЦЗЛ Ижорского завода.

2.2.3. Гидратационные вяжущие (цементы, гипсы) материалы

Среди применяемых в литейном производстве гидратационных вяжущих наибольшее практическое значение имеют портландцементы (ПЦ) низших и средних марок (ПЦ 300—400). Отверждение ПЦ при растворении водой связано с его гидратацией с образованием кристаллического сростка кальциевых и кальциево-алюминатных гидросиликатов. Основными материалами в составе ПЦ являются алит (C_3S - преобладает), белит (C_2S), трехкальциевый алюминат (C_3A) и четырехкальциевый алюмоферрит (C_4AF). Гидратации основной минералогической составляющей ПЦ алита соответствует уравнение реакции:



Согласно ГОСТ 10178—85 ПЦ должен удовлетворять следующим требованиям: влажность $\leq 0,5$ мас. доля, %, $S_{уд} > 2500$ см²/г, содержание $C_3A \geq 7$ мас. доля, %, глиноземный модуль

$$GM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \geq 1,2$$

На практике ПЦ используют с различными ускорителями затвердевания, такими, как оксизан, патока-мелясса, водные растворы гидролизных сахаров — побочных продуктов переработки древесины на целлюлозу сульфатным методом, полиметафосфат (ГОСТ 20291-80) или триполифосфат (ГОСТ 1349—85) натрия, фосфорнокислые соли натрия или кальция, хлориды кальция или алюминия, гипс строительный (ГОСТ 125—79) или высокопрочный (супергипс) или намертво обожженный (гипс-ангидрит), карбонаты щелочных металлов, алюминат натрия, и др. Расход активаторов составляет обычно 5—10% массы ПЦ. Для сахаросодержащих добавок (патока-мелясса, оксизан, гидролизные сахара и др.) расход существенно выше (40—50% массы ПЦ).

Патока-мелясса крахмальная (ГОСТ 5194—91) представляет собой побочный продукт свеклосахарного производства, содержащий водные растворы сахарозы и характеризующийся следующими показателями свойств: плотность (20°C) $\geq 1,3$ г/см³; водосодержание ≤ 50 мас. доля, %; содержание золы ≤ 10 мас. доля, %; содержание сахаров ≥ 42 мас. доля, %; водорастворимость — полная; прочность на разрыв по технологической пробе $\geq 0,3$ МПа, признаки брожения — не допускаются. При наличии брожения (пены) в патоку следует добавить 1 мас. долю кальцинированной технической соды, предварительно растворенной в воде в массовом соотношении 1:3, тщательно перемешать и прогнать.

Наряду с патокой используется также связующее оксизан — упаренная при 105—110°C растворимая древесная смола — продукт «мягкого» термоллиза древесного сырья. Оксизан характеризуется следующими свойствами: внешний вид — жидкость темного красновато-коричневого цвета, плотность (20°C) 1,27—1,30 г/см³, объемная доля нерастворимой смолы ≤9%, массовая доля сухих веществ ≥65%, прочность на разрыв в сухом состоянии по технологической пробе ≥0,8 МПа. Примеры ЦЖСС с оксизаном и патокой-меляссой приведены на рис. 67.

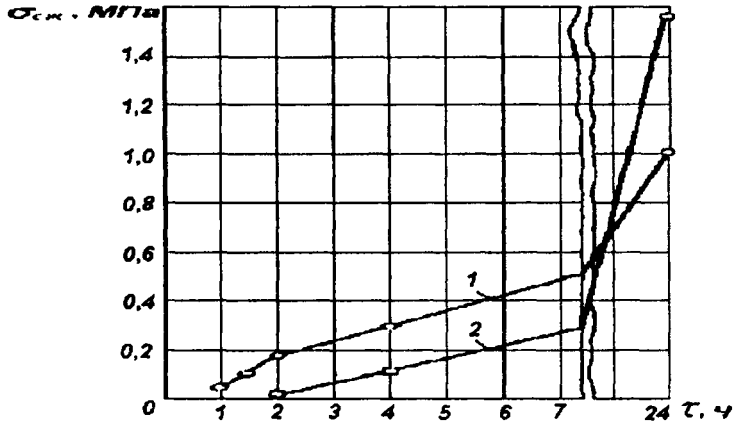


Рис. 67. Примеры ЖСС (из практики Ульяновского завода тяжелых и уникальных станков):

1 - для стержней: 90-92 мас. ч. кварцевого песка, 8-10 мас. ч. ПЦ марок 300-400, 2-4 мас. ч. оксизана, 1-1,5 мас. ч. жидкого лигносульфоната технического, 0,3 мас. ч. ПАВ (типа некаль марки НБ), 3,5 мас. ч. воды; 2 - для крупных и кесонных форм: 90 мас. ч. кварцевого песка, 10 мас. ч. ПЦ марок 300-400, 3 мас. ч. патоки-меляссы, 0,3 мас. ч. ПАВ (некаль), 2,5 мас. ч. воды

К числу относительно доступных сахарсодержащих технических материалов относятся также водорастворимые гидролизные сахара (ВГС) — продукт полного гидролиза древесины или торфа сульфатным методом, выпускаемый в виде водного раствора с концентрацией сухих веществ до 25%, в том числе порядка 80% редуцирующих веществ (сахаров), однако для применения ВГС необходима их дополнительная упарка до концентрации сухих веществ 40—50%.

Продолжительность схватывания ПЦ, в том числе и с добавками-ускорителями (хлорид кальция), определяется на приборе Вика по методике, описанной выше, водоцементное отношение в пробе выбирают в пределах 0,3—0,5.

В варианте использования ПЦ в ЖСС в состав смеси вводят также жидкие технические лигносульфонаты, которые облегчают перевод смеси в жидкоподвижное состояние и повышают конечные прочностные показатели.

К преимуществам ПЦ, определяющим целесообразность их применения прежде всего для крупных и кесонных форм, относятся дешевизна, экологическая и санитарно-гигиеническая безопасность и удовлетворительные технологические свойства, в том числе термостойкость.

Гидравлические вяжущие с повышенным содержанием трехкальциевого алюмината (C_3A) — глиноземистые (или алюминатные) и высокоглиноземистые цементы — позволяют повысить прочность и сократить сроки затвердевания песчано-цементных смесей.

В качестве связующего находит применение полуводный гипс: строительный (β - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) (ГОСТ 125—79) или высокопрочный (супергипс) (γ - $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$). При затворении водой в течение нескольких минут образуется прочный кристаллический сросток двухводного гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). При последующей термической обработке (св. $300^\circ C$) кристаллизационная вода может быть полностью удалена. Ввиду недостаточной термостойкости песчано-гипсовые смеси рекомендуются только для литья цветных сплавов. Известен также опыт использования полуводного гипса для изготовления литейных моделей.

Удовлетворительную прочность при отверждении и легкую выбиваемость обеспечивает связующая система «гидралом (синтетический продукт на основе C_3A из отходов при переработке боксита) + жидкие технические лигносульфонаты», однако для ее применения требуется промышленное производство гидралома.

Мы рассмотрели основные системы неорганических связующих, и наиболее подробно среди них - жидкое стекло. Это неслучайно, так как жидкое стекло сыграло очень заметную роль в развитии литейных технологий: первая научно-техническая революция в технологии изготовления стержней и форм (средних и крупных) конца 40-х - начала 50-х годов XX века, была связана именно с жидким стеклом, когда впервые была обеспечена возможность химического отверждения смесей в холодной оснастке (CO_2 -процесс).

Свое скромное, но исторически законное место заняли цементные связующие - в технологии изготовления особо крупных и кесонных форм.

Странно сложилась судьба фосфатных связующих. Большой объем исследований ферри- и магнийфосфатных систем (в 70-90-х годах прошлого века) воплотился в сфере производства всего на 2-3

предприятиях. "Фосфатный парадокс" объясняется тем, что эта группа связующих возникла "слишком поздно" - когда в литейном производстве уже была представлена широкая группа весьма совершенных органических связующих, конкурировать с которыми было тяжело.

В целом, подводя итог разделу "неорганические связующие", мы должны констатировать: эта группа материалов постепенно уходит в прошлое — может быть, в меньшей степени в России, но, безусловно в большей степени в технически развитом зарубежном литейном производстве.

2.3. Органические связующие композиции

Различают следующие органические связующие композиции по типу их отверждения:

- холодного отверждения в оснастке под действием жидких катализаторов или отвердителей;
- холодного отверждения в оснастке под действием газовых реагентов;
- отверждения в нагреваемой (горячей или теплой) оснастке;
- теплового отверждения вне оснастки (конвективная сушка, ИК-излучение и пр.).

Использование органических связующих нетрадиционных способов отверждения основано, как правило, на физических методах воздействия на связующий материал в составе песчаной смеси: пропускании электрического тока, воздействии электромагнитных полей, микроволнового (СВЧ) излучения, ультразвука, создании бескислородной среды вследствие вытеснения воздуха инертным газом (азотом), вакуумировании и т. п. Упомянутые варианты мало реализованы на практике, поэтому здесь они не рассматриваются. Также не упоминаются широко распространенные органические связующие для специальных способов получения точных отливок: этилсиликатные для оболочковых форм по выплавляемым моделям, пульвербакелитные для плакирования песков по Стронинг-процессу, лигносульфонатно-пульвербакелитные для гидромеханического способа изготовления стержней в нагреваемой оснастке и т. п.

2.3.1. Органические связующие композиции холодного отверждения под действием жидких катализаторов и отвердителей

Связующие этой группы наиболее распространены при изготовлении стержней, а также средних и крупных форм из ХТС в единичном, мелкосерийном и серийном производстве отливок и включают:

- синтетические смолы кислотного отверждения;
- двухкомпонентные связующие на основе гидроксилсодержащих олигомеров и полиизоцианатов, отверждаемые жидкими аминами;

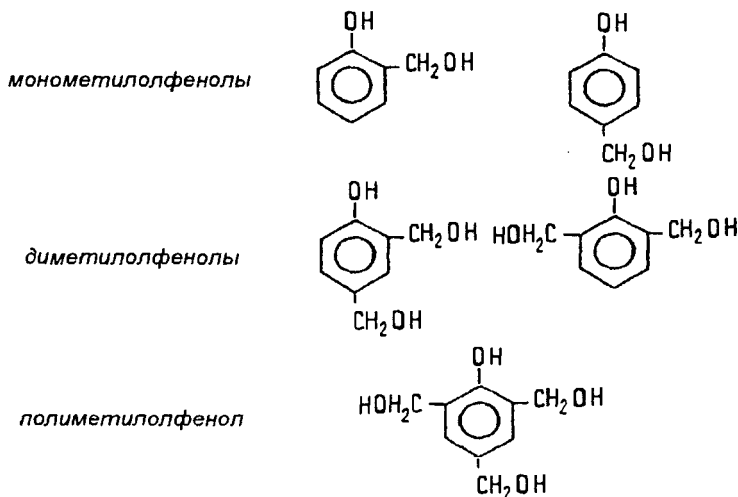
- щелочные полифеноляты, отверждаемые жидкими сложными эфирами и лактонами;
- прочие варианты органических жидкофазных связующих систем холодного отверждения.

2.3.1.1. Синтетические смолы кислотного отверждения

Они являются продуктами поликонденсации формальдегида с карбамидом (мочевинной) и/или фенолом и/или фурфуроловым спиртом и включают:

- карбаминоформальдегидные (карбамидные) смолы;
- карбаминоформальдегидофурановые (карбаминофурановые) смолы;
- карбаминофенолоформальдегидные (карбаминофенольные) смолы;
- фенолокарбаминоформальдегидные (фенолокарбамидные) смолы;
- фенолформальдегидные (фенольные) смолы;
- фенолоформальдегидофурановые (фенолофурановые) смолы.

В основе синтеза рассматриваемых термореактивных смол (за исключением полифурановых) и их последующего отверждения заложены однотипные механизмы. Первая стадия синтеза включает перевод исходных мономеров (фенола, карбамида) в активную форму метиллолпроизводных путем взаимодействия с формальдегидом (последний - в виде 37%-ного, реже 50%-ного водного раствора - технического формалина). Так, при взаимодействии фенола с формальдегидом в щелочной среде и при молярном избытке формальдегида образуются:



В самостоятельную группу следует выделить полифурриловые (полифурановые) смолы, которые синтезируются автоконденсацией фурфурилового спирта.

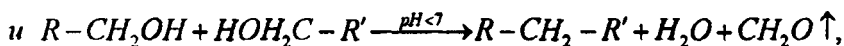
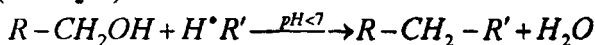
Свойства исходных мономеров при синтезе смол приведены в табл. 74.

Смесью метилолфенолов являются, в частности, фенолоспирты, которые находили ранее применение как связующие теплового отверждения.

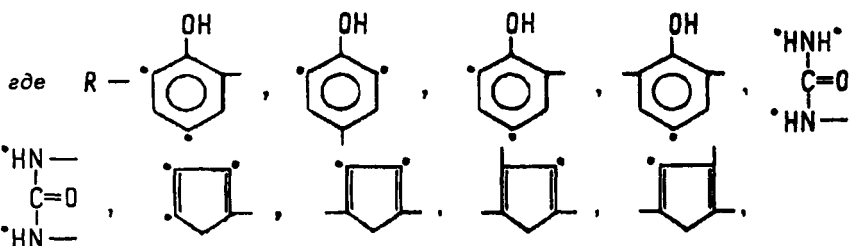
Также при взаимодействии карбамида с формальдегидом образуются:



Метилолфенолы, метилолмочевины и фурфуриловый спирт, также являющийся метилолпроизводным фурфура, могут индивидуально или совместно конденсироваться в кислой или нейтральной среде с образованием полимерных разветвленных цепочек, элементарным актом образования которых являются реакции получения метиленового ($-\text{CH}_2-$) мостика:



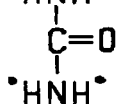
где:



а R' — любой из приведенных выше R с реакционноспособными

атомами водорода (отмечены точками), а также фенол  или кар-

кар-  амид

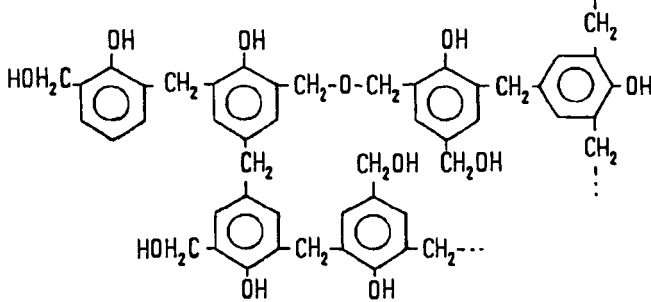


Свойства исходных мономеров при синтезе кислотно-отверждаемых смол

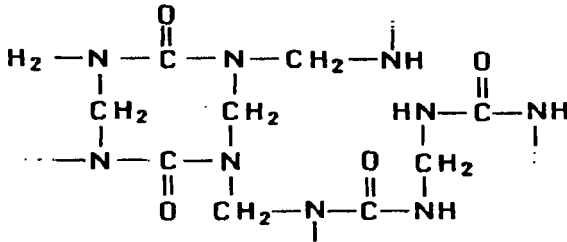
Мономер	Химическая формула	Структурная формула		Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Агрегатное состояние при 20°C	Температура		Растворимость, г, в 100 г воды
		полная	сокращенная				плавления при нормальном давлении	кипения при нормальном давлении	
Карбамид (мочевина, диамид угольной кислоты), ГОСТ 2081—75	NH ₂ CONH ₂		—	60,05	1,335 (20°C)	Твердое	Разлагается при температуре ≥130°C на CO ₂ и NH ₃	—	104,7 (20°C)
Фенол (гидроксибензол, карболовая кислота) синтетический технический, ГОСТ 23519—79	C ₆ H ₅ OH			94,12	1,0576 (41°C)	То же	40,9	181,75	6,7 (16°C)
Фурфуриловый спирт технический, ГОСТ 28960-91	C ₄ H ₃ OCH ₂ OH			98,11	1,1296 (20°C)	Жидкое	-14,63 для стабильной формы	171	∞
Формальдегид (муравьиный альдегид)	CH ₂ O		—	30,03	0,8153 (-20°C)	Газ	-92	-19,2	37-50%-ный раствор в воде — формалин (со стабилизатором — метанолом)*

*Формалин технический (37,0±0,5) %-ный с содержанием метанола 5—11 % по ГОСТ 1625—89.

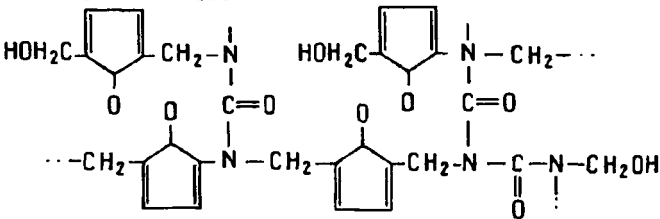
Побочным продуктом реакций являются вода и формальдегид. Многократное повторение этих реакций приводит к образованию и росту разветвленных цепочек и получению олигомерных продуктов — смол, например резольных фенолоформальдегидных:



карбаминоформальдегидных:



или карбаминофурановых:



и т. п. со средней молекулярной массой 500—1000. Однотипный характер поликонденсации (образование метиленовых мостиков) для метиллолфенолов, метиллолмочевин и фурфуролового спирта обуславливает возможность их совмещения в любых соотношениях и получения «смешанных» карбаминофурановых, фенолофурановых, фенолокарбамидных, фенолокарбаминофурановых и т. п. олигомеров.

В последней из приведенных структурных схем фурфуроловый спирт является равноправным участником поликонденсации. Однако в современных способах получения фурановых смол синтез протекает несколько иначе: сначала получают фенолоформальдегидный или кар-

бамидоформальдегидный олигомер (см. выше первую и вторую структурные схемы), доводят его до требуемого молекулярного веса, а затем вводят избыток фурфурилового спирта, используя последний как растворитель (разбавитель) для указанных олигомеров. В этих случаях фурфуроловый спирт вступает в химическую реакцию с олигомером только на стадии образования трехмерной сшивки в процессе кислотного отверждения, реализуемого в ХТС.

Таким образом, уникальность фурфурилового спирта как основного и важнейшего компонента фурановых смол заключается, с одной стороны, в его способности выступать в двойной роли - участника со-конденсации и растворителя (разбавителя) образующегося олигомера, и, с другой стороны (как это будет показано ниже), - в его высокой термостойкости, то есть в способности к образованию компактного коксового скелета при высокотемпературном нагреве с минимальным выходом газообразных продуктов термодеструкции.

По мере синтеза смолы и повышения степени сшивки радикалов метиленовыми мостиками увеличивается ее вязкость и уменьшается водорастворимость. Синтез ведут до вязкости смолы, не превышающей 40—50 с (по вискозиметру ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм, 25°C).

При длительном хранении готовых смол процессы поликонденсации (повышения степени сшивки метиленовыми мостиками) протекают в них самопроизвольно, что приводит к росту их вязкости и потере связующей способности. Поэтому срок годности готовых смол обычно ограничен в пределах двух — шести месяцев. Кондиционность смоляных связующих, поступающих на литейное предприятие, оценивается в соответствии с ТУ или ГОСТ на данный продукт, включая приготовление технологических проб ХТС фиксированного состава для оценки кинетики их отверждения, т.е. изменения прочностных показателей при различном времени выдержки стандартных образцов. Основными требованиями к связующим являются пониженная вязкость и ее стабильное сохранение при колебаниях температуры цеховой среды. В табл. 75 приведены показатели условной вязкости при разных температурах для смоляных литейных связующих.

Следовательно, должны быть обеспечены условия хранения и применения смол при температуре не менее 10°C. Поскольку изменение вязкости смолы отражается на точности ее непрерывного дозирования, рекомендуется использовать термостатированные расходные баки, обеспечивающие постоянную температуру дозируемой в смеситель смолы в интервале 25—30°C.

Таблица 75

Условная вязкость (ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм), с, смоляных связующих в зависимости от температуры

Температура, °С	БС-40	КФ-56С	ФФ-65	КФ-90
30	38	32	27	24
20	69	42	36	29
10	89	69	60	42
0	143	106	100	68

Катализаторами отверждения смол в составах ХТС являются ортофосфорная кислота (H_3PO_4), водные и неводные растворы ароматических сульфокислот (АСК): бензолсульфокислота (БСК), паратолуолсульфокислота (п-ТСК), ксилолсульфокислота (КСК) и другие кислоты. H_3PO_4 , или АСК выполняют функцию катализаторов отверждения, а не отвердителей, так как сами в реакцию отверждения не вступают, но оказывают решающее влияние на pH реакционной среды.

Сравнительная реакционная способность смол в присутствии кислых катализаторов может быть оценена на пластометрах различных систем по изменению во времени деформации предельного напряжения сдвига композиции «смола + катализатор». Для этой же цели пригоден прибор LCZ из комплекта приборов WADAP (Польша) для литейных испытаний (схему прибора см. на рис. 62). В химический стаканчик заливается 50 г смолы, добавляется заранее обусловленное количество катализатора (как правило, 30—50% массы смолы) и осуществляется автоматическое смешивание композиции до ее желатинизации. Время «холодной» ($20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$) желатинизации, фиксируемое автоматически прибором, служит показателем реакционной способности смолы с выбранным катализатором.

Выделение воды как побочного продукта реакций имеет важные последствия для отверждения стержней и форм. Накопление «реакционной» воды во внутренних зонах стержня (формы) замедляет в них формирование прочности по сравнению с внешними зонами, в которых создаются условия для испарения избыточной влаги. При высокой относительной влажности воздуха ($\geq 75\text{—}80\%$) процесс испарения избыточной влаги затруднен, что приводит к наблюдаемой на практике зависимости прочности смоляных ХТС от относительной влажности воздуха (рис. 68).

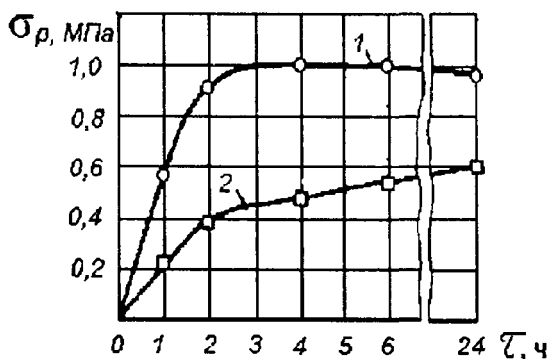


Рис.68. Влияние относительной влажности воздуха W_v на кинетику отверждения ХТС состава (мас. ч.): песок 1К02Б — 100, смола КФ-65С—1,2, H_3PO_4 ($\rho = 1,57$ г/см³) — 1,0; кривые 1 и 2 — W_v 40 и 80% соответственно

Область применения описываемых смол для получения отливок из различных сплавов дифференцирована в зависимости от термостойкости смол. В табл. 76 приведены интервалы ориентировочных значений коксовых чисел (условия определения: отверждение смол кислотным катализатором, выдержка до полного отверждения, измельчение в порошок, прокалка в алундовом тигле под слоем графита при температуре 850°C в течение 7 мин), а также показатели валового содержания азота в смолах.

В табл. 77 приведен марочник холоднотвердеющих смол рассматриваемых классов, промышленно выпускаемых у нас, а также некоторых зарубежных аналогов.

По мере прогрева отвержденной смолы сначала газифицируются легколетучие компоненты (влага, мономеры), затем свыше 300—400°C начинается термическое разложение смолы (термодеструкция), сопровождающееся разрушением метиленовых связей, выделением газообразных продуктов термодеструкции и образованием коксового остатка. Состав и количество газовой фазы и соответственно величина коксового остатка зависят от скорости, длительности и температуры нагрева, состояния среды (окислительная, восстановительная и промежуточная — в атмосфере «собственных» газов), степени предварительного отверждения смолы и природы катализатора, содержания сухого вещества в смоле и т. п. Однако при прочих равных условиях можно получить сравнительные характеристики термостойкости отвержденных смол по величине их коксового остатка: чем больше коксовый остаток и чем меньше соответственно газифицируемая часть, тем выше термостойкость смолы.

Коксовые числа и содержание азота для смоляных
связующих композиций

Класс смол		Катализатор	Массовое соотношение смола/катализатор	Коксовое число, мас. доля, %	Содержание азота в смоле, мас. доля, %	Область применения по типу сплавов
Карбамидные		H_3PO_4 ($\rho=1,30$ г/см ³)	1/0,3	≤ 10	20—24	Цветные сплавы
Карбамидофурановые с содержанием фурфуролилового спирта, мас. доля, %:	20-30	H_3PO_4 ($\rho=1,57$ г/см ³)	1/0,4	22,5-32,5	18-15	Цветные сплавы и серый чугун
	30-40	То же	1/0,4	32,5-40	15-12	
	40-60	То же	1/0,5	40-45	12-8	Серый чугун, низколегированные чугуны
	60-80	H_3PO_4 или БСК или п-ТСК ¹	1/0,5	45-47	8-3	Серый, ковкий и высокопрочный чугуны, углеродистые стали
	>80	БСК или п-ТСК	1/0,5	До 50	3-0,5	Высокопрочный чугун и углеродистые стали
Фенольные ²		БСК или п-ТСК	1/0,4	45-52,5	0	Стали углеродистые и легированные
Фенолофурановые			1/0,4	52,5-57,5	0	
Полифурановые			1/0,4	До 60	0	Стали углеродистые и легированные, в т. ч. для тяжелых отливок

¹ Водный раствор концентрации 70—75%

² Фенолоккарбамидные смолы занимают промежуточное положение между фенольными и карбамидными в зависимости от соотношения в них фенольной и карбамидной составляющих

Марочник холоднотвердеющих литейных связующих —
синтетических смол

Класс смол	Марка смол	ГОСТ, ТУ	Зарубежные аналоги	
			марка	фирма-изготовитель
Карбамидные	КФ-Ж	ГОСТ 14231-88	—	—
Карбамидофурановые	БС-40 КФ-65С (силанизированная)	ТУ 6-05-1750-77 ТУ6-06-5751766-88	Серия KOOLKAT, CHEM—REZ 200, KALTHARZ CS14/4, 14/33	FOSECO INT. LTD. (Англия), ASHLAND Chemicals (США), HÜTTENES-ALBERTUS (Германия), FURTENBACH (Австрия)
Фенольные	РСФ-3010 (ОФ-1) СФЖ-3042	ТУ 6-05-1641-86 ТУ 6-05-1826-77	Серия FOSET, серия KOOLKAT, CHEM-REZ 400	FOSECO INT. LTD (Англия), ASHLAND Chemicals (США), HÜTTENES ALBERTUS (Германия)
Фенолофурановые	ФФ-65 ФФ-65С (силанизированная)	ТУ 6-05-1985-85 ТУ6-06-5751766-88	Серия KOOLKAT, серия FU-ROTEC, KALTHARZ XA 20	FOSECO (Англия), HÜTTENES-ALBERTUS (Германия), FURTENBACH (Австрия)
Карбамидофенольные	КФФ-Л	ТУ 38-10971-83	—	—
Полифурановые	ПФС	ТУ 59-02-004-62—83	ECOLOTEC CSR 9500	FOSECO, отделение в Германии (г. Боркен)

Недостаточная термостойкость смолы ответственна за дефекты отливок типа пригара, просечек, размыва струей металла и засоров. Смолы повышенной термостойкости могут служить источником горя-

чих трещин в стальных отливках. Азот в смоле может служить источником подкорковой газовой (ситовидной) пористости в отливках из стали и чугуна.

Карбамидоформальдегидные (карбамидные) связующие холодного отверждения по сравнению с другими классами смол наименее термостойки, наиболее насыщены азотом, обладают относительно низкой связующей способностью, в то же время наиболее дешевы и доступны. Область применения холоднотвердеющих карбамидных смол — стержни и формы отливок из Al- и Mg-сплавов. Применение этих смол для чугунных отливок «в чистом виде» не рекомендуется.

К КФС относится смола КФ-Ж (табл. 78). Не рекомендуется использование смолы КФ-МТ ввиду ее низкой связующей способности и неудовлетворительной живучести ХТС. Применяются также смолы марок М-3 и ВК-1.

Таблица 78

Карбамидные связующие холодного отверждения

Показатель	КФ-Ж (ГОСТ 14231—88)
Химическая природа	Продукт конденсации карбамида с формальдегидом
Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без посторонних включений
Мас. доля, %: сухого остатка свободного формальдегида, не более	67 ± 2 1,0
Условная вязкость [ВЗ-1, диаметр сопла 5,4 мм (20 ± 1)°С], с	15—60 (через 60 суток 90—180)
Концентрация водородных ионов рН	7,0—8,5
Прочность, МПа, по технологической пробе	На сжатие: 1 ч 0,4—0,6; 3 ч 0,8—1,0; 24 ч 1,8—2,0
Состав технологической пробы, мас. ч	Песок кварцевый 100; КФ-Ж 2,5—3,0; Н ₃ Р ₀ ₄ (45—50%-ная) 0,5—0,7
Срок хранения, месяцы	2

Модифицирование КФС фурфуриловым спиртом (путем механического смешивания) переводит их в класс карбамидофурановых смол. Катализаторами холодного отверждения КФС служат разбавленная до $\rho = 1,30—1,35 \text{ г/см}^3$ H_3PO_4 как индивидуально, так и в варианте совмещения с борной кислотой или уротропином, водный раствор хлорного железа ($\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$), алюмохромфосфатная связка (АХФС), подкисленная H_3PO_4 в массовом соотношении (5—9): 1.

Карбамидные смолы водорастворимы, смешиваются с водой в любых соотношениях, не горючи.

Ввиду недостаточной связующей способности, расход смолы в составах ХТС нередко составляет до 3,5—4,0 мас. на 100 мас. ч. кварцевого песка, что неблагоприятно отражается на газотворности смеси.

Карбамидоформальдегидофурановые (карбамидофурановые) связующие по объему применения в литейном производстве значительно опережают прочие смолы кислотного отверждения, что связано с их высокой технологичностью, высоким качеством стержней, форм и отливок и возможностью удовлетворительного решения экологических вопросов.

В зависимости от содержания в смоле фурфурилового спирта подразделяются на смолы «низшей» (20—40% фурфурилового спирта), «средней» (40—70%) и «высшей» ($\geq 70\%$) категорий. Чем выше содержание фурфурилового спирта и категория смолы, тем выше ее связующая способность и термостойкость (рис.69) и тем меньшее количество ее может быть введено в ХТС. Смолы средней и высшей категорий могут быть силанизированы (модифицированы микродобавками силанов), что обеспечивает дальнейшее упрочнение ХТС, снижение расхода смолы до 1,0—1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. песка и менее (рис.69, а) и улучшение санитарно-гигиенических показателей ХТС. Повышению категорийности смол данного класса соответствует снижение в смоле валового содержания азота (рис. 69, б) и расширение области возможного применения по номенклатуре сплавов (табл. 76), однако одновременно с этим существенно возрастает стоимость смолы.

В табл. 79 приведены характеристики карбамидофурановых смол.

В том случае, когда смола БС-40 не обеспечивает качество отливок, следует воспользоваться более термостойкой и низкоазотистой смолой КФ-65С. Для ответственных отливок применяют более термостойкие и низкоазотистые смолы (фенолофурановые и фенолоформальдегидные).

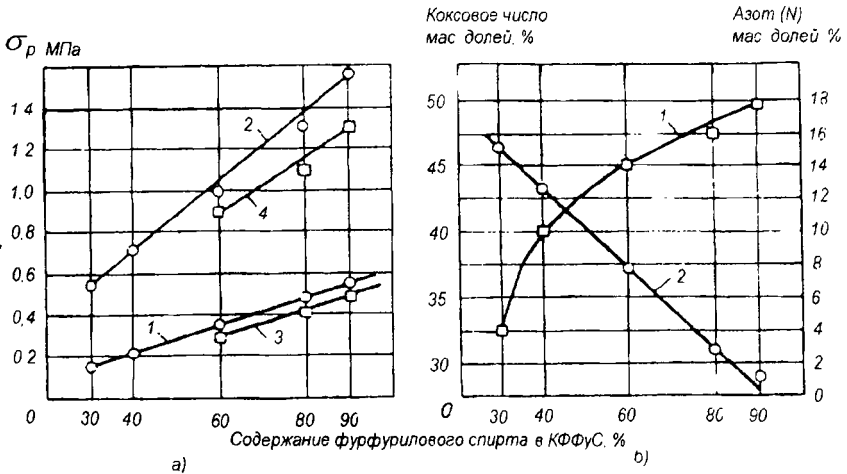


Рис. 69. Связующая способность (а), коксовое число и азотсодержание (б) карбамидофурановых смол в зависимости от содержания в них фурфуролового спирта:

а: 1 и 2 — σ_p , МПа, через 1 и 4 ч [1,8% смолы в ХТС, катализатор H_3PO_4 , $\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$ (30, 40, 60% фурфуролового спирта) и $\rho = 1,71 \text{ г/см}^3$ (80 и 90% фурфуролового спирта)]; 3, 4 — то же (1,2% силанизированной смолы в ХТС, катализатор H_3PO_4 , $\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$ (60% фурфуролового спирта) и $\rho = 1,71 \text{ г/см}^3$ (80 и 90% фурфуролового спирта)); б: 1 — коксовое число отвержденных смол, мас. доля, % (катализатор H_3PO_4 , $\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$ (30, 40, 60% фурфуролового спирта) и БСК $\rho = 1,27 \text{ г/см}^3$ (80 и 90% фурфуролового спирта)); 2 — содержание азота в смоле, мас. доля, %.

При двухслойном нанесении водных красок возможно применение смолы КФ-65С для получения качественных стальных отливок массой до 1 т и при средней толщине стенок не более 40 мм.

К достоинствам смол с содержанием фурфуролового спирта 30—65% относится возможность их отверждения с помощью технической H_3PO_4 ($\rho = 1,56—1,59 \text{ г/см}^3$) и регулирования расходом кислоты скорости отверждения в широких пределах (от 5 — 6 до 35 — 40 мин). Для смол более высокой категорийности катализаторами отверждения служат H_3PO_4 повышенной плотности (1,70—1,72 г/см^3 — реактив) или водные растворы ароматических сульфокислот (БСК, п-ТСК) с концентрацией $\geq 60\%$.

При отборе проб смол из бочек для проведения анализов и лабораторных испытаний необходимо привести содержимое бочки в однородное состояние.

Карбомидофурановые холоднотвердеющие связующие

Показатель/марка	БС-40 (ТУ 6-05-1750-77)	КФ-65С (ТУ6-06-5751766-88)	Koolkat 764R («Фосико», Англия)
Химическая природа	Продукт трехстадийной поликонденсации карбамида, формальдегида и фурфуроливого спирта	Силанизированный продукт модифицирования фурфуроливым спиртом карбамидоформальдегидного олигомера	Продукт конденсации карбамида и формальдегида, модифицированный фурфуроливым спиртом
Внешний вид	Жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Допускается присутствие взвеси и осадка	Подвижная жидкость от светло- до темно-коричневого цвета	Подвижная жидкость желтого цвета
Мас. доля, %: сухого остатка свободного формальдегида, не более	65—73	—	—
азота, не более	1,7	1,0	1,0
фурфуроливого спирта	12,0	8,0	11,0
Плотность (20°C), г/см ³	38—39	60—65	Около 40
Условная вязкость [ВЗ-246, (20±1)°C, диаметр сопла 4 мм], с	1,22—1,24	1,22	1,21 (25 °C)
Концентрация водородных ионов рН	20—37	≤30	35 (25 °C)
	6,5—8,4	≥8,5	—

Показатель/марка	БС-40 (ТУ 6-05-1750-77)	КФ-65С (ТУ6-06-5751766-88)	Koolkat 764R («Фосико», Англия)
Прочность на растяжение, МПа, по технологической пробе	1 ч 0,15—0,20	1 ч $\geq 0,3$	1 ч 0,2—0,4 24 ч 1,0—1,2
Состав технологической пробы, масс. ч	Песок 1К016А-1К0315Б 100; БС-40 2,0; Н ₃ Р ₀ ₄ ($\rho=1,56-1,59$ г/см ³) 1,0—1,2	Песок 1К016А—02Б 100; КФ-65С 1,2; Н ₃ Р ₀ ₄ ($\rho = 1,56$ г/см ³) 1,0	Песок 1К016А—100; Смола 1,6—1,8; Н ₃ Р ₀ ₄ ($\rho=1,56-1,57$ г/см ³) 0,6—1,0
Горючесть	Горит при внесении в открытое пламя		
Температура, °С: -воспламенения	—	104	—
-самовоспламенения	409	—	—
Срок хранения, мес.	3	4	9 (20 °С)
Растворимость в воде	Растворима	Ограниченно растворима	Растворима

Смолы склонны к расслоению при хранении. В связи с этим баки и цистерны для хранения смол, а также промежуточные емкости для подачи смолы к смесителям непрерывного действия должны быть обеспечены системами автоциркуляции или активного барботажа.

Фенолоформальдегидофурановые (фенолофурановые) смолы применяют для стержней и форм стальных и ответственных чугуновых (СЧ, КЧ, ВЧ, легированные чугуны) отливок. Смолы отличаются повышенной термостойкостью и низким содержанием азота (табл. 80).

Катализаторами отверждения служат водные растворы АСК (БС, ТС К). Использование технической Н₃Р₀₄ ($\rho = 1,56—1,57$ г/см³) возможно, но нежелательно, так как при этом прочность ХТС с ФФ-65, ФФ-65С на всех этапах отверждения снижастся более чем в 2 раза.

Фенолоформальдегидные (фенольные) смолы обладают высокой термостойкостью и не содержат азота. Область применения — стержневые ХТС для стальных отливок. Эти смолы дешевле фенолофурановых смол, однако обладают повышенной

токсичностью, в связи с выделением паров фенола. Согласно теоретическим положениям химии фенолоальдегидных олигомеров эффективное кислотное отверждение резолов возможно лишь при наличии в них избытка свободного фенола (≥ 15 мас. доля, %).

Таблица 80

Фенолофурановые холоднотвердеющие связующие

Показатель	ФФ-65 (ТУ 6-05-1985—85)	ФФ-65С (ТУ 6-06-5751766-88)
Химическая природа	Фенолокарбамино-формальдегидный олигомер, модифицированный фурфуроловым спиртом	То же силанизированная
Внешний вид	Подвижная жидкость красноватого цвета	Подвижная жидкость от желтого до темно-коричневого цвета
Мас. доля, %:		
-свободного фенола	$\leq 1,0$	$\leq 1,0$
-свободного формальдегида	$\leq 2,0$	$\leq 2,0$
-азота	$\leq 3,0$	$\leq 2,0$
Плотность (20°C), г/см ³	1,21	1,21
Условная вязкость [ВЗ-246, (20 ± 2) °С, диаметр сопла 4 мм], с	≤ 30	≤ 30
Прочность на растяжение, МПа, по технологической пробе	1 ч $\geq 0,18$; 2 ч $\geq 0,45$; 24 ч $\geq 1,00$	1 ч $\geq 0,4$; 24 ч $\geq 1,2$
Состав технологической пробы, мас. ч	Песок 06 1К02 100; ФФ65 1,5; Н ₃ Р0 ₄ техническая 0,6	Песок 06 1К02 100; ФФ-65С-1,0; водный раствор БСК ($\rho = 1,26$ г/см ³) 0,4-0,5
Температура, °С:		
-вспышки	102	102
-воспламенения	104	104
Срок хранения, мес.	4	4
Водорастворимость	Малорастворима	

С помощью силанизации этого вида смол их расход в ХТС может быть снижен до 1,2—1,3 мас. ч. (на 100 мас. ч. песка), однако эффект силанизации сохраняется только в течение 2—3 суток; что вынудит вводить силан в смолу непосредственно в литейном цехе, т. е.

существенно усложняет технологию. Свойства промышленно выпускаемых и применяемых в литейном производстве кислотоотверждаемых фенольных смол приведены в табл. 81.

Таблица 81

Фенолформальдегидные резольные холоднотвердеющие связующие

Показатель	Раствор фенолформальдегидной смолы РСФ-3010* (ТУ 6-05-1641-86)	СФЖ-3042 (ТУ 6-05-1826-77)
Химическая природа	Продукт резольной поликонденсации фенола и формальдегида в присутствии катализатора синтеза оксида магния, стабилизированный ацетоном	Продукт резольной поликонденсации фенола и формальдегида в присутствии катализатора синтеза оксида кальция
Внешний вид	Однородная жидкость от желтого до красно-коричневого цвета	
Мас. доля, %:		
-сухого остатка	60—85	≥65
-свободного фенола, не более	15	17—19
-свободного формальдегида, не более	2	2
-валового азота	0	0
Условная вязкость [ВЗ-246, (20 ± 2)°С, диаметр сопла 4 мм], с:		
-сразу после изготовления,	150	70
-через 3 месяца хранения,	300	—
Прочность на сжатие, МПа, по технологической пробе, не менее	1 ч 0,8; 3 ч 1,5; 24 ч 2,5	—
Состав технологической пробы, мас. ч.	Песок кварцевый 100 РСФ-3010 2; Водный раствор БСК ($\rho = 1,265 \text{ г/см}^3$) 1,2	—
Срок хранения, месяцев	3	—
Горючесть	Горит при внесении в открытое пламя	—
Водорастворимость	Не растворима	

*Взамен ранее принятой маркировки ОФ-1.

Катализаторами отверждения служат ароматические сульфокислоты: у нас водные или водо-гликолевые растворы БСК ($\rho = 1,26—1,30 \text{ г/см}^3$), за рубежом — водные и водно-спиртовые растворы п-ТСК ($\rho = 1,22—1,25 \text{ г/см}^3$). С учетом жестких ПДК на пары фенола ($0,05 \text{ мг/м}^3$) обеспечение нормальных условий труда при использовании ХТС с фенольными смолами требует специальных мер.

Полифурановые (полифуриловые) смолы являются продуктами автополиконденсации фурфуролового спирта в кислой среде. Они наиболее термостойки в рассматриваемой группе смол, не содержат азота, могут быть эффективно силанизированы, но являются наиболее дорогостоящими. Область применения — стержни ответственного назначения стальных, в том числе тяжелых и крупных отливок. Свойства этих смол приведены в табл. 82. Катализаторами отверждения для ПФС служат растворы БСК или ТСК.

Таблица 82

Полифурановые холоднотвердеющие связующие

Показатель	ПФС (ТУ 59-02-004-62—83)	
	Высшей категории	Первой категории
Химическая природа	Продукт автополиконденсации фурфуролового спирта, катализированный щавелевой кислотой	
Внешний вид	Подвижная жидкость коричневого цвета	
Мас. доля смоляного продукта в связующем, %, не менее	59,0	
Условная вязкость [ВЗ-246 (20 ± 1)°С, диаметр сопла 4 мм], с	20—40	40—100
pH	2,7—3,2	
Прочность на сжатие, МПа, по технологической пробе, не менее	2 ч - 0,8; 24 ч - 2,5	
Состав технологической пробы, мас. ч.	Песок 1К02Б, 1К016А 100; ПФС2; БСК водный раствор ($\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$) 0,6	
Срок хранения, мес.	6	
Температура хранения	Не ниже -30 °С, не выше $+45$ °С	

Кислотные катализаторы холодного отверждения синтетических смол. К кислотным катализаторам холодного отверждения предъявляются следующие общие требования:

- обеспечение заданной скорости отверждения ХТС применительно к конкретным условиям организации и производительности стержневых и формовочных участков;

- технологичность на операциях приема, хранения, подготовки и применения, например отсутствие, по возможности, операции растворения у потребителя, жидкая консистенция и низкая вязкость, стабильность при хранении в широком температурном интервале, обратимость свойств при застывании и последующем расплавлении в связи с условиями зимней транспортировки и т. д.

По технологическому признаку катализаторы подразделяются на две группы: для смесей с нормальным циклом отверждения (20—40 мин) и ускоренным циклом отверждения (5 — 10 мин).

Характеристика катализаторов холодного отверждения приведена в табл. 83.

Техническая H_3PO_4 ($\rho = 56—1,59 \text{ г/см}^3$) используется для отверждения фурановых связующих низшей и средней категорий (БС-40, КФ-65С). Согласно ГОСТ 10678—76 кислота ортофосфорная термическая должна содержать не менее 73 мас. долей, %, основного вещества (H_3PO_4). Регулирование скорости отверждения ХТС достигается изменением расхода H_3PO_4 , что иллюстрируется примером ХТС с БС-40 (рис.70).

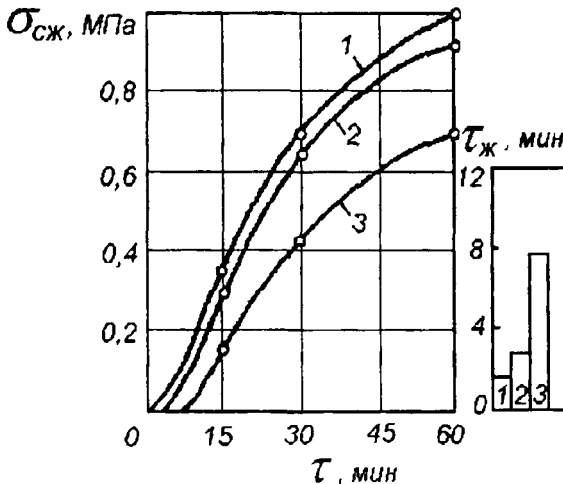


Рис.70. Регулирование скорости отверждения (живучести, $\tau_{ж}$ и прочности на сжатие в течение 1 ч при выдержке образца в гильзе) ХТС со смолой БС-40 расходом технической H_3PO_4 (100 мас. ч. песка К016А, 1,8 мас. ч. БС-40):

1 — 1,3 мас.ч. H_3PO_4 ; 2 — 1,0 мас. ч. H_3PO_4 ; 3 — 0,65 мас. ч. H_3PO_4 (20 °С)

Таблица 83

Кислотные катализаторы для ХТС

Катализатор	Химическая формула (по основному веществу)	Концентрация водного раствора по основному веществу, мас. доля, %	Плотность ρ , г/см ³	Расход, % массы смолы	Классы отверждаемых смол	Примечания
Ортофосфорная кислота ГОСТ 10678 - 76):						—
-термическая	H_3PO_4	73,9—76,7	1,56—1,59	35—85	Карбамидофурановые и фенолофурановые смолы с содержанием фурфурилового спирта не более 65 мас. %	
-термическая разбавленная	H_3PO_4	32,8—45,9	1,20—1,30	15—30	Карбамидные смолы	Разбавляется водой у потребителя
-экстракционная, неупаренная	H_3PO_4	48—50	1,320-1,335	15—30	То же	То же
Алюмохромфосфатная связка (ТУ 6-18-166—83)	$Cr_nAl_{(4-n)}(H_2PO_4)_2$, где $n = 1-3$	45—53	$\geq 1,60$	30—35	Карбамидные смолы	—

Катализатор	Химическая формула (по основному веществу)	Концентрация водного раствора по основному веществу, мас. доля, %	Плотность ρ , г/см ³	Расход, % массы смолы	Классы отверждаемых смол	Примечания
Бензолсульфокислота техническая (БСК) (ТУ 6-36--0204229--25—89)	$C_6H_5SO_3H$	60—80	1,225-1,300	30—60	Карбамидофурановые и фенолофурановые с содержанием фурфурилового спирта более 65 мас. %, фенолформальдегидные и полифурановые смолы	Поставляется в твердом виде. Водных растворов приготавливаются на заводах-потребителях
Толуолосульфокислота (смесь пара, орто- и мета-изомеров) (ТУ 6-14-144—76)	$CH_3C_6H_4SO_3H$	До 70	1,20—1,23	30—60	То же	Приготавливается на заводе-потребителе путем растворения твердой ТСК в воде

За рубежом в качестве АСК чаще всего применяют паратолуолсульфоокислоту (п-ТСК) или смесь изомеров ТСК; известны также примеры использования ксилолсульфоокислоты (КСК). Названные катализаторы готовят фирмы-поставщики в виде устойчивых водных или водоорганических растворов: при поставке на литейные предприятия они не требуют дополнительной подготовки.

В литейном производстве нашей страны используется преимущественно бензолсульфоокислота кристаллогидратная (БСК) — полупродукт, получаемый при производстве синтетического фенола; поставляется в виде твердой массы в железных оцинкованных барабанах и требует приготовления рабочих растворов катализатора непосредственно в литейных цехах. В ограниченных объемах в виде технического продукта изготавливалась смесь изомеров ТСК (преимущественно, пара- и орто-ТСК). Основные свойства технических АСК приведены в табл. 85.

Таблица 85

Свойства технической АСК

Показатель АСК	БСК техническая (ТУ 6-0204229-25—89)	ТСК техническая (ТУ 6-14-144—76) Сорт А
Химическая природа	Продукт сульфирования бензола концентрированной H_2SO_4 (кристаллогидрат)	Продукт сульфирования толуола концентрированной H_2SO_4 (кристаллогидрат)
Внешний вид	Твердая темная масса парафинообразной консистенции в виде монолита или кусков	Твердая кристаллическая масса
Мас. доля, %:		
-моносulfата кристаллогидратного (основного) продукта	≥ 91	≥ 88
-свободной H_2SO_4	2,5—3,5	≤ 4
-свободного бензола	$\leq 0,1$	—
-свободного толуола	—	≤ 3
-сульфонов	Остальное до 100%	Остальное до 100%
Срок годности, мес.	6	6

Для растворения твердых АСК (БСК, ТСК сорта А — см. табл. 85) используют установки барботажного типа из коррозионно-стойкого материала (рис.71). Предварительно отрезается днище барабана или бочки с АСК и пробиваются отверстия диаметром 20—40 мм в боковых поверхностях, после чего барабан опускают в установку растворения, вытравливая кислоту с помощью пара и одновременно растворяя ее в горячей воде.

*Сжатый
воздух*

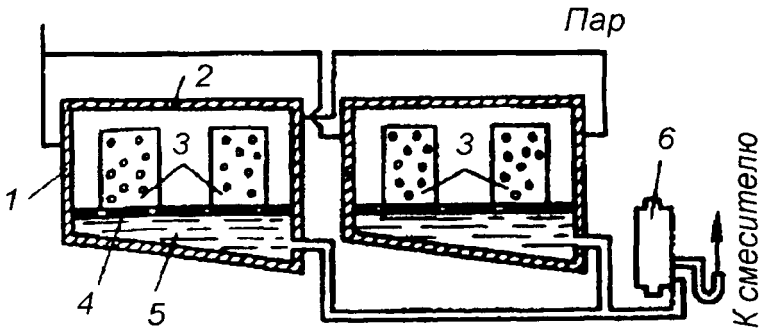


Рис.71. Схема установки для растворения твердой сульфокислоты: 1 — баки из коррозионно-стойкой стали; 2 — съемные крышки; 3 — барабан с твердой кислотой (в барабане пробиты отверстия); 4 — сетка или решетка; 5 — готовый раствор; 6 — насос подачи готового катализатора

Контрольным показателем при растворении служит плотность получаемого раствора. Для расчета плотности БСК по ее концентрации (и наоборот) используют эмпирическую формулу, полученную для технической БСК: $s = 230(\rho - 0,96)$, где s — концентрация раствора БСК, мас. доля, %; ρ — плотность получаемого раствора, г/см³.

Поставке готовых растворов АСК в жидком, готовом к употреблению виде (как это делается за рубежом) долгое время препятствовала необходимость использования дефицитной тары из коррозионно-стойких сталей. В настоящее время, ввиду распространения тары из высокоплотного полиэтилена, положение существенно изменилось: производители АСК готовы рассмотреть вопрос о поставке АСК в жидком виде при наличии спроса на такой продукт.

Плотность водного раствора БСК различных концентраций при температуре раствора 20—22 °С изменяется следующим образом:

Концентрация (с)
водного раствора
БСК технического,

мас.доля, %.....	60	65	70	75	80
ρ , г/см ³	1,225	1,245	1,265	1,285	1,300

Условная вязкость водного раствора БСК ($\rho = 1,262$ г/см³)
изменяется мало: 12,8 с при 30 °С и 14,0 с при 0 °С.

Растворы БСК или ТСК высоких концентраций перед употреблением во избежание выделения осадка рекомендуется постоянно перемешивать и по возможности термостатировать с поддержанием температуры в диапазоне 28—30 °С.

Стойкость готовых растворов БСК и ТСК против выделения осадка (на основе труднорастворимых сульфонов) заметно повышается, а температура замерзания снижается до -30°С благодаря применению водоорганических растворителей, например воды и этиленгликоля, взятых в массовом соотношении 2:3, при концентрации АСК в растворе 70%.

Максимум коррозионной активности водного раствора БСК наблюдается при концентрации 50% (табл. 86).

Таблица 86

Коррозионная активность 50%-ного водного раствора БСК

Сталь	Увеличение глубины коррозии П ¹ , мм/год, в течение 150 ч 50%-ного водного раствора БСК на сталь:
18Х2Н4М	От 0,645 до 1,6
38ХС	от 0,31 до 1,20
10	0,06
Ст3	0,02

¹ П = 8,76 К/ρ, где К — потеря массы, г/(м² · ч); ρ — плотность металла.

Сталь 10 и Ст3 рекомендуются для изготовления емкостей хранения концентрированных растворов БСК (ТСК), а также для металлической модельно-стержневой оснастки.

БСК и ТСК по сравнению с Н₃Р₀4 обеспечивают в 1,5—2,0 раза более высокий уровень прочности ХТС с фурановыми (≥65% фурфуролового спирта) смолами на всех этапах отверждения и сообщают меньшую чувствительность ХТС к влаге воздуха.

Применительно к регенерации отработанных ХТС БСК и ТСК предпочтительнее, чем H_3PO_4 , так как при термодеструкции они разлагаются, а H_3PO_4 накапливается в обороте в виде трудноудаляемой P_2O_5 . Однако высокая степень разложения БСК и ТСК при нагреве приводит к выделению в воздух заливочных участков SO_2 , H_2S и сероорганических соединений и ухудшению санитарно-гигиенических условий труда. Поэтому регулирование скорости отверждения ХТС путем повышения содержания БСК или ТСК нежелательно. При необходимости скорость отверждения может быть повышена путем применения растворов БСК и ТСК более высокой концентрации (рис.72), что достигается подбором соответствующего растворителя (вместо воды — спирты или H_3PO_4).

Существует ли опасность насыщения поверхностного слоя отливки серой (в случае использования АСК) или фосфором (когда используется H_3PO_4)? Из расчетов следует, что валовое содержание S и P в ХТС составляет соответственно 0,06-0,09 и 0,13-0,20 мас. %, причем S и P находятся в химически связанном состоянии.

При определении "выхода" S и P в процессе термодеструкции указанные цифры следует уменьшить еще в 2-3 раза, что даст 0,02-0,05% S и 0,04-0,10% P. Для большинства черных сплавов опасность встречи с подобными количествами S и P представляется малосущественной, но ее всё же следует учитывать при заливке низкоуглеродистых сталей и некоторых специальных сплавов.

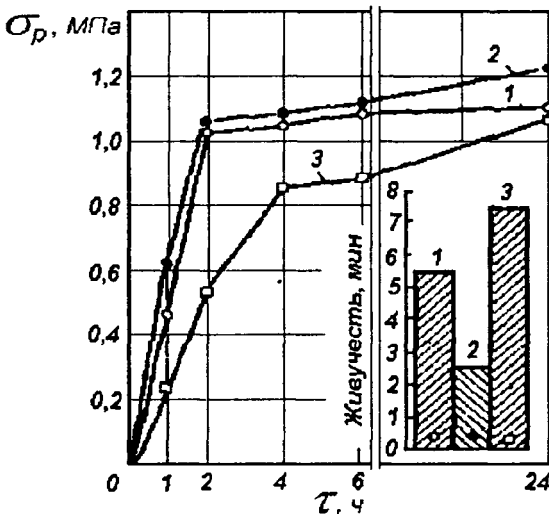
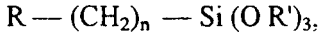


Рис.72. Регулирование скорости отверждения путем изменения активности катализатора (смесь с 1,2 мас. ч. смолы ФФ-65С):

1 — 70%-ный водный раствор БСК (0,4 мас. ч.); 2 — 80%-ный раствор БСК в этиленгликоле (0,3 мас. ч.); 3 — H_3PO_4 , $\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$ (0,7 мас. ч.)

Модифицирующие добавки силанов. Кремнийорганические модификаторы силаны—мономеры с общей формулой:



где R — активная функциональная группа (амино, фенокси-, эпокси-, циано-, меркапто- и др.); R'—алкильные радикалы ($-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$).

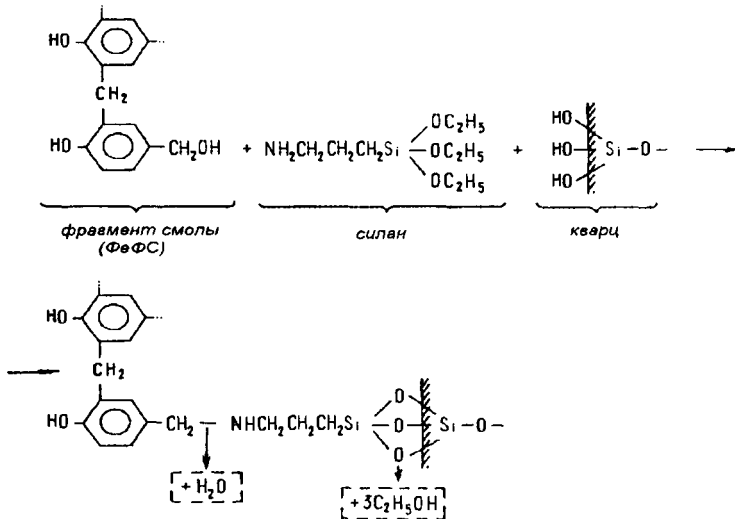
Силаны применяются как модификаторы для смол следующих типов: карбамидофурановых средней и высшей категории, фенолофурановых, полифурановых и фенолоформальдегидных.

Механизм действия силанов основан на резком усилении адгезионного взаимодействия смолы с наполнителем. Прочность адгезионного взаимодействия наполнителя со смолой значительно ниже когезионной прочности отвержденных пленок смолы, что обуславливает адгезионный механизм разрушения ХТС со смолами этого типа.

Техническая эффективность и целесообразность силанизации смолы оцениваются:

- достигаемым повышением прочности ХТС на всех этапах отверждения;
- продолжительностью сохранения эффекта силанизации, т. е. упрочняющего эффекта.

Схема химического взаимодействия силана со смолой (на примере фенолоформальдегидных смол) и кварцевым песком показана ниже:



Первый фактор определяется природой смолы и активной функциональной группы силана, второй — водосодержанием в смоле. В табл. 87 приведена ориентировочная количественная оценка обоих факторов для рассматриваемых классов смол.

Таблица 87

Эффективность силанизации различных классов смол

Класс холодно-твердеющих смол	Марки-представители	Водосодержание в смоле, мас. доля, %	Эффект упрочнения ХТС, %	Длительность сохранения упрочняющего эффекта	Примечание
Карбамидные	КФ-Ж, М-3, ВК-1	≥ 20	0	0	—
Карбамидофенольные	КФФ-Л	≥ 20	10—20	менее 1 суток	Силанизацию не проводят ввиду незначительности упрочняющего эффекта
Карбамидофурановые категорий: -низшей -средней	БС-40, КФ-90 КФ-65С	≥ 15 ≤ 5	10—20 40—50	То же До 6 месяцев	То же Возможна силанизация на химическом предприятии изготовителе
-высшей	—	≤ 3	До 100	Более 6 месяцев	То же
Фенолофурановые	ФФ-65, ФФ-65С	≤ 5	>100	То же	То же

Класс холодно-твердеющих смол	Марки-представители	Водосодержание в смоле, мас. доля, %	Эффект упрочнения ХТС, %	Длительность хранения упрочняющего эффекта	Примечание
Фенолформальдегидные	ОФ-1, СФ-3042	≥15	100—150	менее 3—4 суток	Силанизацию проводят у потребителя
Полифурановые	ПФС	<1	>100	более 6 месяцев	Возможна силанизация на химическом предприятии-изготовителе

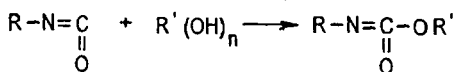
Для сохранения долговременного эффекта силанизации водосодержание в смоле должно быть ≤5%. Расход силана составляет, как правило, 0,2—0,4% массы смолы. Широкое применение получил γ -аминопропилтриэтоксисилан $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ (технический продукт АГМ-9). Для модифицирования фенолформальдегидных смол выпускался в опытно-промышленных партиях γ -феноксипропилтриэтоксисилан $\text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ (технический продукт 112—23).

2.3.1.2. Двухкомпонентные связующие на основе гидроксилсодержащих олигомеров и полиизоцианатов, отверждаемые жидкими аминами

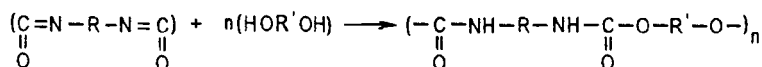
В 60-х годах XX века в США была разработана технология "Cold-box-amin", основанная на применении двухкомпонентного связующего: полиспиртов (полиолов) и полиизоцианатов в сочетании с продувкой смеси в холодной оснастке парами третичных аминов, после чего стержень в течение нескольких секунд приобретал высокую манипуляторную прочность. Технология оказалась чрезвычайно эффективной и быстро распространилась на Западе в цехах массового и крупносерийного изготовления отливок, прежде всего автомобильно-строительной отрасли.

В 70-х годах были разработаны ХТС (применительно к единичному, мелкосерийному и серийному изготовлению отливок), в которых использовалась принципиально та же система связующих, но вместо газообразного амина в качестве отвердителя применялся жидкий амин с температурой кипения, как правило, выше 150°C. Эта технология, названная "PEP-SET-процесс", получила относительное распространение в литейном производстве западных стран как конкурентоспособная по отношению к ХТС на фурановых смолах.

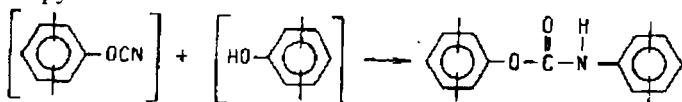
"PEP-SET" связующие представляют собой продукты взаимодействия полиизоцианатов (начиная с диизоцианатов) с полиспиртами или ненасыщенными полиэфирами, имеющими не менее двух активных гидроксиллов, с образованием полиуретанов:



Примером получения полиуретанов могут служить реакции взаимодействия дииаоцианатов и гликолей:



или полиизоцианатов ароматического ряда с растворами фенолформальдегидных (бензил-эфирных) смол, имеющих активные гидроксильные группы:



Реакция двух активных компонентов (гидроксилсодержащего и полиизоцианата) с образованием связанной структуры полиуретана воспроизводится в стержневых и формовочных смесях.

Взаимодействие резко ускоряется в присутствии катализаторов отверждения аминного типа, создающих щелочную среду.

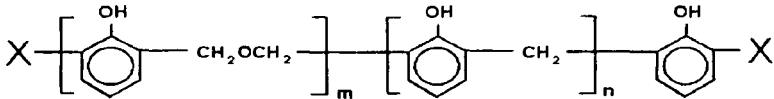
За более чем 30-летний период развития связующая система PEP-SET, так же как и близкая к ней связующая система Cold-box-amin, претерпела множество усовершенствований и новаций. По сложившейся традиции компонентом № 1 PEP-SET-связующего считается материал на основе гидроксилсодержащего олигомера типа полиспир-

* Коммерческое название системы связующего и процесса PEP-SET дается в соответствии с наименованием, присвоенным первичным разработчиком - фирмой Ashland, США. В технической периодике и каталогах встречаются и другие обозначения указанной системы связующих Pentex (фирма Hüttenes-Albertus, Германия), Sigma Set (фирмы Acme/Borden, Англия), Rapidur (фирма Furtenbach, Австрия) и др.

тов, а компонентом № 2 - материал на основе полиизоцианата. Составы компонентов 1 и 2 включают нередко до 5-6 самостоятельных материалов, которые по их функциональному назначению можно классифицировать на собственно связующий материал, его растворители и добавки специального назначения.

Как уже отмечалось, основой компонента 1 является гидроксилсодержащий олигомер (50-65 мас. долей, % от компонента 1). В качестве такового при производстве чугунных отливок выступает бензилэфирная смола, а при производстве цветного литья - менее термостойкая и легче разупрочняемая на операции выбивки полиэфирная смола.

Бензил-эфирная смола (БЭС) представляет собой низкомолекулярный фенолформальдегидный олигомер, в котором наряду с метиленовыми связями (- CH₂ -) реализуются также диметиленэфирные связи (- CH₂OCH₂ -), а общая структурная формула имеет вид:



где $m+n =$ минимум 2, $m/n =$ минимум 1:1, а X - H или CH₂OH.

К принципиальным особенностям БЭС относятся:

- практическое отсутствие воды (менее 1%);
- преимущественное расположение связей по ортоположениям фенольных ядер (ближайшим к группе OH ядра), что достигается применением в синтезе катализаторов-ортоориентантов, например ацетата цинка;
- введение в синтез спиртовых растворителей типа метанола или бутанола, что снижает вязкость БЭС в 2,5-3 раза и повышает ее реакционную способность путем этерификации OH-групп.

Готовая смола обязательно подвергается дополнительному растворению в полярных растворителях типа эфиров гликолей (целлозольвацетат, бутилцеллозольв, бутилкарбитол). Просматривается тенденция к применению в качестве растворителей БЭС метиловых эфиров растительных масел (льняного, рапсового и др.) или алкилэфиров жирных кислот совместно с полярными растворителями типа диметилвых эфиров дикарбоновых кислот: при этом улучшается экологическая обстановка на заливочных участках и снижается прилипаемость смесей к оснастке.

В группу добавок специального назначения могут входить:

- антиадгезивы, снижающие прилипаемость смеси к оснастке, например растительные масла (льняное, оливковое, соевое и др.);

- пластификаторы, препятствующие образованию ужимин и горячих трещин в отливках, например алкилпроизводные фталатов, цитратов, стеаратов;

- стабилизаторы влагостойкости смеси, препятствующие разрушению стержней при их выдержке в условиях высокой относительной влажности воздуха, например добавка 48%-ного водного раствора фтористоводородной кислоты (HF) в количестве не более 0,3 мас. долей, %, на компонент 1;

- упрочнители смеси - силаны с активными функциональными группами (амино, уреидной, глицидной и др.) - механизм действия силанов был рассмотрен выше; содержание силана обычно составляет 0,2-0,5 мас. долей, %, на компонент 1;

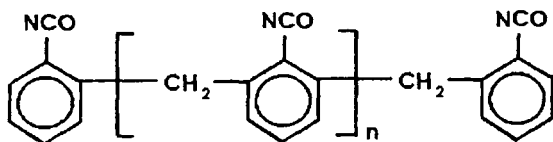
- стабилизатор живучести смеси - карбоновая кислота (лимонная, молочная, щавелевая и др.) в количестве 0,4-2,0 мас. долей, %, на компонент 1.

Компонент 1 поставляется зарубежными фирмами в готовом к употреблению виде с различными маркировками, в частности, фирмами Ashland (США) и Ashland-Südchemie-Kernfest (Германия) поставляется продукт PEP-SET с соответствующим цифровым индексом, например PEP-SET 1505, PEP-SET 2590 и др.

При изготовлении отливок из цветных сплавов в качестве связующей основы в компоненте 1 выступают полиэфиры полигликолей, например продукт синтеза пропиленоксида с триметилпропаном, имеющий гидроксильный индекс порядка 400 и взятый в виде раствора в триэтиленгликоле с вязкостью 85-100 сп. Примером компонента 1 при изготовлении отливок из легких сплавов служит продукт PLURACOL POLYOL TP-440 (фирма BASF, США).

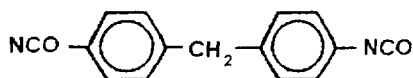
Основными производителями компонента 1 в Европе являются немецкие фирмы Hüttenes-Albertus, Bakelit, Ashland-Südchemie Kernfest, английские Borden и Fosco, австрийская Furtenbach.

Основой компонента 2 являются полиизоцианаты (ПИЦ), отвечающие общей формуле:



где $n =$ от 0 до 3, а содержание NCO-групп в ПИЦ должно быть не менее 30%.

Чаще всего, в силу доступности и технической эффективности в качестве ПИЦ находит применение дифенилметан-4,4'-диизоцианат:



Наиболее известным производителем ПИЦ в Европе является фирма BAYER AG (Германия), в частности, она производит дифенилметан-4,4'-диизоцианат как продукт марки "MONDUR MR".

В России промышленно выпускаемый ПИЦ (согласно ТУ 6-03-375-75) представляет собой смесь дифенилметандиизоцианата и полиизоцианатов большей молекулярной массы в виде темной жидкости со специфическим запахом, плотностью (20 °С) 1,22—1,25 г/см³, с температурой вспышки 202 °С и воспламенения 220 °С, с упругостью паров при 20 °С ниже 0,13 Па и со следующими физико-химическими показателями (табл. 88).

Таблица 88

Свойства полиизоцианатов марок А и Б

Показатель	Марка А		Марка Б	
	Высший сорт	1-й сорт	Высший сорт	1-й сорт
Содержание дифенилметандиизоцианата, мас. доля, %	65—75	65—75	50—60	50—60
Содержание изоцианатных (NCO—) групп, мас. доля, %, не менее	31	30	30	29,5
Условная вязкость [ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм, (20+1) °С], с, не более	60	210	60	210
Содержание фенилизоцианата, мас. доля, %, не более	0,03	0,05	0,03	0,05

При температуре ниже 10 °С ПИЦ кристаллизуется.

ПИЦ—токсичный, горючий материал. По степени воздействия на организм человека относится к веществам 2-го класса опасности (ГОСТ 12.1.007—76), т.е. является высокоопасным веществом. Горьковским институтом труда и гигиены профзаболеваний рекомендована ПДК ПИЦ в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м³.

ПИЦ чрезвычайно чувствителен к влаге: вода легко вступает во взаимодействие с NCO-группами и тем самым дезактивирует ПИЦ как

реагент связующего. Даже влага, содержащаяся в воздухе, представляет для ПИЦ серьезную опасность. В этой связи не вызывает удивления факт поставки продукта фирмой BAYER в герметичной таре, в которой ПИЦ хранится в атмосфере азота.

Устойчивость ПИЦ существенно повышается при его использовании совместно со специально подобранными растворителями, одновременно достигается и снижение вязкости продукта.

Все перечисленные фирмы, поставляющие компонент 1, в комплекте с ним поставляют и компонент 2, который включает собственно ПИЦ (70-85 мас. долей, %, на компонент 2), растворители и технологические добавки.

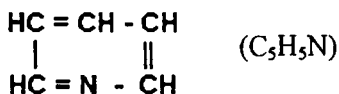
ПИЦ хорошо растворяется в неполярных растворителях, таких как углеводороды ароматического ряда - этилбензол, ксилол и т.п. Нередко к ним добавляют в небольшом количестве углеводородные растворители алифатического ряда типа керосина. Типичный состав компонента 2 в этом случае включает 73-80 мас. долей, %, ПИЦ, 18,0-18,5 мас. долей, %, этилбензола и 2,0-2,5 мас. долей, %, керосина.

Неблагоприятные аспекты экологии при разложении ароматики с выделением бензола, толуола и т.п. в воздушную среду заливочных участков побудили к замене растворителей ароматического ряда другими неполярными растворителями - более благоприятными в плане экологии. К таковым относятся монометиловые эфиры растительных масел (рапсового, льняного и т.п.) или бутиловые и октил-дециловые эфиры таллового масла.

Важную роль играют в компоненте 2 добавки, называемые двойко: ингибиторы ПИЦ и стабилизаторы живучести смесей (0,2-0,6 мас. долей, %, на компонент 2). Их действие основано, во-первых, на защите функциональных групп ПИЦ от следов влаги и, во-вторых, на ограничении преждевременного взаимодействия ОН-групп компонента 1 с NCO-группами компонента 2. К их числу относятся трихлоридфосфат (оксихлорид фосфора) POCl_3 , полифосфорилхлориды $[\text{Cl}_2\text{PO}_2]_n$ при $n = 2-4$, дихлорид изофталевой кислоты (фталоилхлорид) $\text{ClOCC}_6\text{H}_4\text{COCl}$, 75%-ный раствор фенолфосфорной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO}(\text{OH})_2$ в бутаноле и, наконец, самовысыхающие масла на основе глицеридов жирных кислот. Прилипаемость смеси к металлической оснастке существенно уменьшается при введении в компонент 2 4-5 мас. долей, %, касторового масла.

Примером компонента 2 служит выпускаемый фирмой Ashland продукт PEP-SET 2590.

Катализатором отверждения служат жидкие амины с возможно более высокой температурой кипения и с показателем щелочности $pK_b = 7-11$; высокая температура кипения служит известной гарантией, позволяющей ограничить выделение токсичных паров амина в воздушную среду. В наибольшей степени этим условиям отвечают производные пиридина - гетероцикла с атомом азота в замкнутой углеводородной цепи:



В табл. 89 перечислены некоторые представители производных пиридина, употребляемые в PEP-SET-процессе.

Твердые при комнатной температуре производные пиридина используются в виде растворов в ароматических растворителях.

Жидкий аминный катализатор вводят в компонент 1 в количестве 1,25-5,00 (в среднем - 3,00) мас. долей, %, на компонент 1. Эту операцию осуществляют в литейном цехе.

Примерам жидких аминных катализаторов служат выпускаемые фирмой Ashland продукты PEP-SET 3500 и 3595 и продукт DABCO 33 LV (Air Products Comp., США).

Соотношение компонентов 1 и 2 в составах ХТС близко к 1:1 по массе с возможными небольшими отклонениями ($\pm 10\%$). Обычно исходят из принципа эквивалентности содержания ОН-групп в компоненте 1 и NCO-групп в компоненте 2. Суммарный расход компонентов 1 и 2 в ХТС составляет 1,2-1,6 мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка.

Предпочтительно использовать песок с температурой 20—30 °С и влажностью не более 0,2%. Наряду с кварцевым могут использоваться хромитовые и оливиновые пески.

Преимущества PEP-SET-процесса:

- высокая текучесть смесей;
- более быстрый рост прочности сразу после потери смесью живучести (живучесть составляет 75% от общего времени выдержки стержня или формы до извлечения из оснастки), чем у других известных типов ХТС;
- одновременность затвердевания всей массы смеси в объеме стержня;
- легкая выбиваемость;
- меньшая, чем для ХТС с фурановыми смолами, чувствительность к температуре песка;

Недостатки:

- более высокая чувствительность к качеству песка и влаги в песке;
- недостаточная термостойкость и эрозионная стойкость;
- сложность обеспечения оптимальных санитарно-гигиенических условий труда на рабочих участках.

Таблица 89

Катализаторы на основе производных пиридина

Соединение	Общая химическая формула	Агрегатное состояние при 20 °С	Температура, °С	
			плавления	кипения
2-изопропилпиридин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N}$	ж	—	159
4-изопропилпиридин	то же	ж	—	178
4,4'-дипиридил	$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	тв	114 (безводный)	305
Дипиридин (никотирин)	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$	тв	108	280-290
4-фенилпропилпиридин	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N}$	тв	—	200
N-метилимидазол	$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$	ж	-6	197-199
2-фенилпиридин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	ж	1	270
3-фенилпиридин	то же	ж	1	270
4-фенилпиридин	то же	тв	78	275
1,3-ди-4-пиридилпропан	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{C}_3\text{H}_7$	тв	-	200
Дибензопиридин (акридин)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{NC}_4\text{H}_4$	тв	108-111	346
Пиридазин	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	ж	-8	208
4-метоксипиридин	$(\text{OCH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	ж	-	191
2-бензилпиридин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	тв	139	276
3-бензилпиридин	то же	тв	34	286
Хинолин	$\text{C}_4\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	ж	-15	238

Область применения — для отливок из алюминиевых сплавов или чугуна.

Мы уделили столь пристальное внимание связующей системе PEP-SET по той причине, что она, в принципе, идентична связующей

системе для Cold-box-amin-процесса, а последний является мировым лидером в массовом производстве отливок и, несомненно, со временем получит широкое распространение в нашей стране. Что касается перспектив PEP-SET-процесса, то они менее очевидны из-за наличия альтернативных технологий (ХТС на фурановых смолах, ХТС по ALPHA-SET-процессу - см. ниже), высокой стоимости материалов и проблем, связанных с экологической безопасностью. Впрочем, по последней технической информации выпуск системы связующего для PEP-SET-процесса начат и в России: предлагается к реализации фенольно-изоцианатная композиция "Полисет-1" (разработчик и производитель - ТОО "Полион").

В варианте LINO-CURE-процесса, предложенном фирмой *Ashland*, связующим является алкидная смола, а полиизоцианатный компонент выполняет функцию отвердителя с расходом преимущественно 20—50% массы алкидной смолы. Суммарный расход последней обычно составляет 1—2 мас. ч. на 100 мас. ч. песка.

Алкидные смолы — продукт синтеза многоатомных спиртов (глицерина, пентаэритрита) с фталевой, терефталевой, изофталевой кислотами (или ангидридами этих кислот) и самовысыхающими маслами.

Полиизоцианаты, применяемые в LINO-процессе, описаны выше (см. PEP-SET-процесс).

Ускорителями (катализаторами) отверждения являются нафтены кобальта, меди или свинца, дибутиллаурат олова, органические гидроперекиси (перекись этилметилкетона и др.); расход их составляет в среднем 5% массы связующего. С этой же целью могут использоваться амины (гексаметилендиамин, триэтаноламин и др.).

Преимущества связующей системы по LINO-SET-процессу:

- хорошая сыпучесть смесей и легкая уплотняемость в оснастке;
- одновременность затвердевания всей смеси в объеме стержня;
- малая чувствительность к качеству зерновой основы песка;
- невысокая общая газотворность (в среднем 5 см³/г);
- низкое содержание азота в связующем; источником азота могут служить преимущественно аминные катализаторы отверждения, однако их расход не превышает 15% массы связующего;
- высокая податливость смеси, в связи с чем предотвращается образование горячих трещин в стальных отливках; легкая выбиваемость.

Недостатки:

- большая чувствительность к влажности песка;

- относительная замедленность отверждения;
- желательность тепловой подсушки для повышения прочности и термостойкости поверхностного слоя стержня (формы);
- недостаточная эрозионная стойкость относительно потока заливаемого металла;
- токсичность полиизоцианата; большой объем выделения оксида углерода (СО) на участках заливки и остывания форм.

Область применения — ответственные отливки из сталей, в том числе средне- и высоколегированных, что связано с уникальной способностью смеси предотвращать образование горячих трещин в стальных отливках. Недостаточная термостойкость связующего (400 °С) при получении толстостенных стальных отливок компенсируется применением облицовок на хромитовом песке и тщательным окрашиванием стержней и форм цирконовыми водными красками с последующей тепловой подсушкой.

Зарубежные аналоги материалов для LINO-SET-процесса представлены на внешнем рынке продукцией фирмы *Raschig* (Германия) следующей номенклатуры; связующие на основе алкидных смол LINO-FIX с различными индексами, обеспечивающих время твердения ХТС до достижения манипуляторной прочности соответственно от 30—45 мин до 3—4 ч, полиизоцианатный отвердитель VERNETZER с содержанием NCO-групп 30%, динамической вязкостью (20 °С) 350 МПа·с, плотностью (20 °С) 1,24 г/см³ и устойчивостью при хранении до +5 °С. Ускоритель отверждения содержится в составе связующих LINO-FIX.

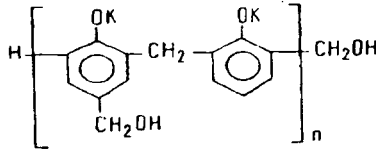
Фирма *Ashland* производит и поставляет алкидные компоненты LINO-CURE A с различными цифровыми индексами, полиизоцианатный компонент LINO-CURE C и органометаллический ускоритель LINO-CURE B.

2.3.1.3. Щелочные полифеноляты, отверждаемые жидкими сложными эфирами и лактонами

Эта связующая система, лежащая в основе так называемого AL-PHA-SET-процесса, была разработана английской фирмой *Borden*; первые посвященные ей публикации появились в конце 1979 года.

Описываемый вариант представляет собой, по существу, возврат к фенолформальдегидным связующим резольного типа на новой основе: использован оригинальный механизм отверждения, а уровень токсичности олигомера снижен в десятки раз. По химической природе

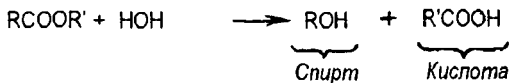
связующее является жидким фенолформальдегидным олигомером резольного типа с молекулярной массой 800-1200, причем олигомер вследствие избытка щелочи (чаще всего едкого калия) переведен в форму полифенолята следующего строения:



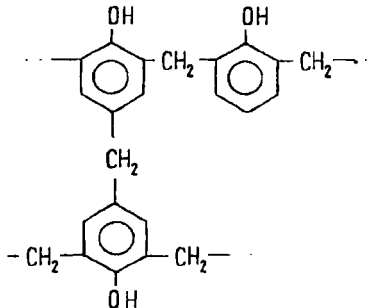
Смола синтезируется при молярном соотношении фенола и формальдегида, равном 1:(1,8... 2,1), и гидроокиси калия и фенола, равном (0,7... 1,0):1. Содержание сухого остатка в смоле составляет 50-60 мас. долей, условная вязкость готовой смолы (ВЗ-246, сопло 4 мм) - 25-70 с.

В полифенолят для повышения его связующей способности добавляют до 0,5% γ -аминопропилтриэтоксисилана. Полифенолят является устойчивой формой, не склонной к автоконденсации при длительной выдержке, массовая доля свободного фенола не превышает 0,5%; свободного формальдегида — не более 0,5%.

Отвердителями служат сложные эфиры общего строения RCOOR' (триацетат глицерина, γ -бутиролактон, пропиленкарбонат и их смеси). Сложный эфир, гидролизуясь в щелочной среде по схеме,



выделяет кислоту (в рассматриваемом случае — уксусную или γ -оксимасляную или угольную); последняя нейтрализуется ионом калия в фенолятных группах (---OK), превращая их в гидроксильные (---OH). При этом фенолформальдегидный олигомер переходит из фенолятной в нормальную форму и приобретает способность к структурированию в результате образования дополнительных метиленовых связей:



Реакционная способность связующего зависит от молярного соотношения фенола и формальдегида, типа и относительного количества щелочи, степени конденсации смолы (ее молекулярного веса). В зависимости от состава отвердителя (соотношения в нем реагента замедленного действия - триацетата глицерина и реагента быстрого действия - гамма-бутиролактона или пропиленкарбоната) скорость отверждения ХТС регулируется от 3-4 мин до 30-60 мин. Расход связующего в зависимости от качества песка 1,5-2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. песка, расход отвердителя 25-30% массы связующего.

Связующие поставляются английской фирмой Foseco (система Fenotec), американскими фирмами Ashland (система Novanol) и Acme Resin Corp., немецкой Hüttenes Albertus, шведской Perstorp Chemitec.

Ниже в соответствующем параграфе мы рассмотрим вариант отверждения полифенолятов путем продувки смеси в оснастке парообразным эфиром - метилформиатом - в токе инертного носителя (воздуха или CO_2), что составляет суть так называемого BETA-SET-процесса с механизмом отверждения, аналогичным описанному выше.

Преимущества связующей системы по ALPHA-SET-процессу:

- быстрое объемное отверждение, что позволяет заливать формы металлом через 2—3 ч после приготовления смеси;
- малые объемы выделений паров свободного фенола, формальдегида и метанола (по сравнению с кислотоотверждаемыми фенолформальдегидными и фурановыми смолами) на стержневых и формовочных участках;
- практическое отсутствие выделений диоксида серы и сероорганических соединений на участках заливки, остывания и выбивки форм, характерных для ХТС с фурановыми смолами, отверждаемыми ароматическими сульфокислотами;
- меньшая чувствительность к влаге по сравнению с ХТС на фурановых смолах и особенно ХТС на феноло-изоцианатных связующих;
- пониженная склонность к науглероживанию поверхности стальных отливок, исключение насыщения поверхности отливок серой, отсутствие азота и связанной с ним газовой пористости в отливках;
- сочетание высокой термостойкости и определенной податливости форм и стержней при высокотемпературном прогреве, что снижает (хотя и не исключает полностью) вероятность возникновения дефектов отливок типа просечек и горячих трещин;
- универсальность в отношении сплавов для отливки - возможно производство как чугунных, так и стальных отливок.

Недостатки:

- несколько меньшая прочность, особенно прочность кромок стержней и форм, по сравнению с ХТС на фурановых смолах средней и высшей категорийности (с содержанием фурфуролового спирта в смоле 60% и более) и ХТС на феноло-изоцианатном связующем при большем расходе связующего (1,5-2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. песка, тогда как в упомянутых ХТС суммарный расход связующего составляет 1,2-1,6 мас. ч.);

- более сложный процесс регенерации отработанных смесей, требующий, помимо традиционных методов механической обработки возврата его химической нейтрализации для избавления от повышенной щелочности с последующей термообработкой при температуре 700°С.

За рубежом процесс ALPHA-SET используется рядом производителей отливок, хотя нельзя говорить о его глобальном распространении, что объясняется наличием других конкурентоспособных технологий. Примерами импортных материалов являются связующее CHEM-REZ 600 и серия отвердителей CHEM-REZ 6000 (Ashland, США). В России производство материалов для ALPHA-SET-процесса осуществлено предприятием ООО "ЭКТИС-2" (г. Дзержинск) совместно с ОАО «НИИЛИТМАШ»: изготавливаются связующее Термэко-01 (ТУ 2477-007-00224656-01) и отвердители К-3Б, К-3С, К-3М (ТУ 2332-008-00224656-01).

Экологические преимущества, возможность получения качественных отливок и универсальность литейных сплавов, свойственные ALPHA-SET-процессу, дают основание предполагать, что с возрождением литейной заготовительной базы в России эта технология займет достойное место как при изготовлении стержней, так и жакетных (безопочных) форм.

2.3.1.4. Прочие варианты органических жидкофазных связующих систем холодного отверждения

Эпоксидные олигомеры отверждаются на холоду полиэтиленполиамином. Для пластификации отверждаемой системы используют дибутилфталат. Примером эпоксидного олигомера служит смола ЭД-20 (ГОСТ 10587—84) — продукт конденсации эпихлоргидрина и дифенилолпропана. Расход отвердителя (полиэтиленполиамин) составляет 20 —25% массы эпоксидной смолы. Эпоксидные олигомеры как связующие для ХТС не обеспечивают принципиальных

технологических преимуществ по сравнению с фурановыми, обладая при этом более высокой стоимостью и расходом.

Водный 5% -ный раствор поливинилового спирта (ПВС) отверждается на холоде борной кислотой или бурой, или боратами кальция (магния) в присутствии спиртов. Такая связующая система рекомендовалась для производства отливок из цветных сплавов, однако ее практическое применение сдерживается высокой стоимостью и недостаточной доступностью ПВС.

Лигносульфонатные системы, отверждаемые соединениями шестивалентного хрома. *Лигносульфонаты технические (ЛСТ)* — дешевые и доступные связующие материалы; получают из сульфитного щелока — побочного продукта при сульфитной варке целлюлозы, после биохимической переработки щелока с целью извлечения из него сахаров, перерабатываемых на кормовые дрожжи. Согласно ТУ 13-0281036-029—94 ЛСТ характеризуются следующими свойствами (табл. 90).

Таблица 90

Свойства лигносульфонатов технических

Показатель	Марка							
	А	Б	В	Д	Е	Ж	П	Т
Мас. доля, %:								
-сухих веществ, не менее;	47,0	47,0	47,0	46,0	47,0	47,0	47,0	76,0
-зола к массе сухих веществ, не более;	18,0	25,0	22,0	5,0	—	5,0	—	18,0
-рН раствора ЛСТ, не менее	4,4	6,0	4,5	4,0	4,5	—	4,5	4,5
Прочность на растяжение после сушки, МПа, не менее	0,6	—	0,4	0,54	—	—	—	0,4

Примечания: Вязкость условная (ВЗ-246, диаметр сопла 6 мм) регламентируется для марок А (≤ 320 с) и П (≤ 300 с). Массовая доля редуцирующих веществ к массе сухих веществ регламентируется для марки П (≤ 12 %).

Марки жидких лигносульфонатов идентифицируются следующим образом:

марка А — натриевые или кальций-натриевые с улучшенными связующими свойствами для формовочных и стержневых смесей в литейном производстве и производстве огнеупоров;

марка Б — натриевые нейтрализованные, для производства технического углерода (используются также в литейном производстве);

марка В — натриевые или кальций-натриевые или аммониевые общего назначения, в том числе для литейного производства;

марки Д, Е, Ж, П предназначены для применения в других технических отраслях;

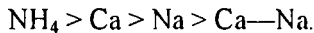
марка Т — ЛСТ натриевые твердые.

Состав технологической пробы, мас. ч.: сухой кварцевый песок 1К02Б или 1К016А—97; глина формовочная марок КП1Т₁, КП1Т₂, КП2Т₁, КП2Т₂ — 3; вода — 1; лигносульфонат — 5.

Время перемешивания в лабораторных бегунах, мин: сухих — 2, воды — 1, лигносульфоната — 7, всего — 10. Температура сушки стандартных образцов 160—180 °С в течение 1 ч.

Обычно для достижения приемлемой вязкости используются ЛСТ, разбавленные водой до плотности 1,17—1,20 г/см³, что соответствует примерно концентрации 34—37% сухих веществ в растворе.

Основой сухого остатка ЛСТ являются натриевые, кальциевые, натриево-кальциевые, аммонийные или магниевые соли лигносульфоновых кислот. Прочность смесей в зависимости от вида основания ЛСТ изменяется в последовательности:



Основной областью применения ЛСТ (характерной для литейного производства в основном во времена существования СССР) было использование их в качестве эмульгаторов для других органических связующих, отверждаемых при конвективной сушке (см. ниже соответствующий параграф); применению ЛСТ как самостоятельных связующих препятствовал низкий уровень физико-механических характеристик стержней. Кроме того, ЛСТ в виде добавки служебного назначения вводили в состав самотвердеющих смесей с портландцементами; в самотвердеющих смесях с трехкальциевым алюминатом (материалом "гидралом") ЛСТ выполняли роль самостоятельного компонента связующей системы.

В условиях характерного для литейного производства СССР дефицита качественных связующих типа фурановых смол ЛСТ нашли ограниченное применение как самотвердеющие связующие для ЖСС и ПСС. Отличительной особенностью этих смесей при низкой общей прочности была сильно выраженная упругопластичность (резиноподобность), что давало возможность изготавливать стержни и формы без поломок. Относительно невысокая термостойкость смесей ограни-

чивала область их применения производством чугунных отливок. В настоящее время эти смеси в производстве практически не используются.

Отвердителем ЛСТ служили хромовый ангидрид CrO_3 или надсерникоксильный аммоний (персульфат аммония) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. При взаимодействии окислителя [CrO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$] с ЛСТ в молекулах последних образуются свободные реакционноспособные феноксильные радикалы, обеспечивающие поперечную, а затем и трехмерную сшивку макромолекул, т. е. общее затвердевание системы.

Как сильный окислитель CrO_3 должен храниться в условиях, исключающих контакт с горючими веществами (ветошь, керосином, ацетоном и др.). Использовался в виде 33%-ного раствора в воде (на 1 мас. ч. CrO_3 , 2 мас. ч. воды). Операция растворения сухого CrO_3 в воде требует тщательного соблюдения мер безопасности из-за токсичности CrO_3 ; содержание CrO_3 в воздухе не должно превышать ПДК 0,01 мг/м³.

Как правило, содержание CrO_3 в составах смесей составляло 0,5—0,6 мас. доля, % при массовом соотношении между содержанием сухих веществ в ЛСТ и количеством CrO_3 5 : 1. При увеличении этого соотношения скорость отверждения снижается, при уменьшении — увеличивается.

Снижение CrO_3 вдвое (до 0,3 мас. доля, %) достигается при введении кристаллогидратного хлорида или сульфата меди либо хлорного железа.

Исключение CrO_3 возможно путем замены его легко растворимым в воде $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии активаторов — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,2 мас. ч.) и феррохромового шлака либо портландцемента. Однако расход $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ повышен до 0,6—0,7 мас. ч.

2.3.2. Органические связующие композиции холодного отверждения в оснастке при контакте с газовыми реагентами

Начиная с 70-х гг. фирмы *Ashland* (США), *Borden* (Англия) и другие разрабатывают органические связующие системы, быстроотверждаемые при комнатной температуре в результате контакта с газовыми (парообразными) реагентами. Технология, основанная на быстром холодном отверждении смеси в оснастке при продувке газовыми катализаторами, послужила импульсом к дальнейшему развитию изготовления стержней при массовом и крупносерийном производстве

отливки и получила быстрое распространение за рубежом, существенно потеснив и ограничив область применения технологии изготовления стержней по горячим ящикам.

Токсичный характер некоторых газовых реагентов обуславливает требование к герметизации оснастки и необходимости нейтрализации отработавших газов. Это требование было полностью выполнено в отношении таких высокотоксичных реагентов, как пары аминов и сернистый ангидрид: конструкция оснастки, коммуникаций и нейтрализатора практически исключала попадание указанных реагентов в воздушную среду рабочих участков. В результате технология в холодных ящиках, вопреки своей потенциальной токсикологической опасности, стала первой по-настоящему безопасной стержневой технологией с органическими связующими. Санитарно-гигиенические характеристики существующих вариантов Cold-box-процесса оказались просто не сопоставимы с таковыми в технологии "горячие ящики": настолько весомо и зримо они изменились в лучшую сторону.

Перечень процессов холодного отверждения путем продувки газовыми реагентами (кроме CO_2 -процесса на жидком стекле, описанного выше) приведен в табл. 91, а присущие этим процессам признаки обобщены в табл. 92.

Активные газовые реагенты в исходном состоянии представляют собой газы (SO_2 , CO_2) или жидкости (амины, метилформиат) с температурой кипения в интервале 2,5—90 °С, что позволяет относительно легко перевести их в парообразное состояние. Следовательно, необходимо специальное устройство для приготовления газовых смесей с возможностью точного регулирования дозы реагента в газе-носителе. Важно, чтобы парообразный реагент не конденсировался в жидкость ни в трубопроводах подачи, ни в оснастке к моменту реакции со связующим.

Для этого необходимо, чтобы был обеспечен подогрев труб, соединяющих газовую установку (генератор) с газопроводящей плитой; температура газовой смеси была выше точки кипения активного реагента; концентрация пара в газе-носителе не должна быть чрезмерно высокой, чтобы избежать снижения его температуры ниже точки росы; песок следует подогреть до 30—40 °С; в стержневом ящике должно быть поддержано противодавление, т. е. площадь сечения впускного отверстия для газа должна быть больше площади сечения вент.

Процессы холодного отверждения путем продувки
газовыми реагентами

Торговое наименование процесса и связующей системы	Компоненты связующего	Газовый реагент и инертный газ-носитель
COLD-box-amin-процесс (связующие ISOCURE)	Раствор бензил-эфирной смолы; полиизоцианат (дифенилметандиизоцианат) в виде раствора	Амины: триэтиламин (ТЭА) $(C_2H_5)_3N$, диметилэтиламин (ДМЭА) $(CH_3)_2NC_2H_5$ в токе N_2 или CO_2 или в токе воздуха + продувка N_2 , CO_2 или воздуха
COLD-box-plus	То же, что для COLD-box-amin, с дополнительным нагревом оснастки до 70—80 °С	То же, что для COLD-box-amin
SO_2 -процесс (Hardox, Sapic, So-Fast, Instadraw 1)	Фурановая смола; органический гидропероксид, например пероксид метилэтилкетона	SO_2 (15—20%) в токе сухого воздуха или N_2 или CO_2 , (80-85%) + продувка N_2 или CO_2 или сухим воздухом
Эпоxy- SO_2 -процесс (Rütapox, Instadraw 2)	Эпоксидная смола; органический гидропероксид	То же, что для SO_2 - процесса (см. выше)
Free-Radical, FRC/ISOSET	Акриловая или эпоксиакриловая смола	SO_2 (1—5%) в токе N_2 или CO_2 (95-99%) + продувка N_2 или CO_2
Beta-set, COLD-box-M (Novacure)	Щелочной резольный полифенолят (молярное отношение $KOH/фенол$ — 0,6...1,0)	Метилформиат $HCOO-CH_3$ (30—40% массы смолы) в токе сухого воздуха + продувка воздухом
CO_2 -Resol; Fenoxy- CO_2 (Carbophen, Ecolotec)	Резольный полифенолят, модифицированный спецдобавкой	CO_2 (до 1,0% от массы стержневой смеси) под избыточным давлением 0,1-0,4 МПа

Признаки, присущие процессам холодного отверждения путем продувки газовыми реагентами

Торговое наименование процесса или связующей системы	Нейтрализация отработанного газового реагента	Наличие элементов, неблагоприятно влияющих на качество отливок				Запах			Стоимость связующей системы, условные единицы	Область применения по виду литейных сплавов
		N	S	P	C	Приготовление смеси	Изготовление стержня	На заливке		
COLD-box-amin	В H_3PO_4 или H_2SO_4	Содержится	Нет	Нет	Много	Органического растворителя	Паров амина (следы)	Резкий	1	Чугунное и цветное
COLD-box-plus	В H_3PO_4 или H_2SO_4	То же	Нет	Нет	То же	То же	То же	То же	1	То же
SO ₂ -процесс	В растворе щелочи	Нет	Содержится	Нет	Мало	Фурфурилового спирта, формальдегида	SO ₂ (следы)	То же	1,3	Чугунное и стальное
Ероху-SO ₂ -процесс	В растворе щелочи	Нет	Содержится	Нет	Умеренно	Эпоксидной смолы	SO ₂ (следы)	Резкий	1,5-2,0	Чугунное и стальное
Free-Radical	В растворе щелочи	То же	Мало	То же	Нет	Акриловой смолы	SO ₂ (следы)	То же	1,5-2,0	То же

Торговое наименование процесса или связующей системы	Нейтрализация отработавшего газового реагента	Наличие элементов, неблагоприятно влияющих на качество отливок				Запах			Стоимость связующей системы, условные единицы	Область применения по виду литейных сплавов
		N	S	P	C	Приготовление смеси	Изготовление стержня	На заливке		
Beta-set	Не требуется, остатки метилформиата удаляются местной вытяжной вентиляцией	Нет	Нет	Нет	Мало	Умеренный фенола и формальдегида	Паров метилформиата (слабое наркотическое действие)	Умеренный	0,8	То же
CO ₂ -Resol (Феноху-СО ₂)	Не требуется	Нет	Нет	Нет	Мало	Умеренный фенола и формальдегида	СО ₂	То же	1	То же

2.3.2.1. Cold-box-amin-процесс

Двухкомпонентное связующее, включающее компонент 1 с вязкостью 100-150 сп на основе бензил-эфирной смолы, растворителей и специальных добавок и компонент 2 на основе полиизоцианата (дифенилметан-4,4'-диизоцианата), растворителей и специальных добавок, описано выше в параграфе, посвященном PEP-SET-процессу. Суммарный расход связующего составляет 1,2-1,8 мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка при массовом соотношении компонентов 1 и 2 от 55:45 до 50:50.

Перечень аминов, применяемых в Cold-box-amin-процессе, и их основные свойства приведены в табл. 93.

Точная дозировка испаряемого в нагревательном устройстве амина и продувка стержня парогазовой смесью (пары амина в газеносителе) под давлением 0,03 — 0,30 МПа осуществляется с помощью пневмоиспарительного генератора. Затем стержень продувают осушенным воздухом с целью очистки от отработавшего амина путем подачи последнего в нейтрализатор.

Каталитическая активность амина повышается с ростом его концентрации в газовой смеси (амин + инертный носитель). Когда в качестве носителя используют осушенный воздух (напомним, что влага в любой форме противопоказана данному процессу), то концентрация амина по соображениям взрывобезопасности ограничивается 1,5-2%. Использование в качестве носителей CO_2 или N_2 существенно дороже, но позволяет повысить концентрацию амина до 10-12% (для ТЭА) и до 20% (для ДМЭА и ТМА) и благодаря этому резко усилить активность катализатора, что обеспечивает сокращение времени продувки и всего цикла изготовления стержня. Так, по опыту французской фирмы Pont-a-Mousson переход от реагента "осушенный воздух + ТЭА" к реагенту " CO_2 + ДМЭА" позволяет сократить время продувки с 15-30 до 1 с, для стержней менее 1 кг - до 0,2 с.

Очень важным показателем является температура кипения амина (см. табл. 93).

Просматривается четко выраженная тенденция перехода к аминам с возможно более низкой температурой кипения: от ТЭА - к ДМИА, от ДМИА - к ДМЭА, а в самое последнее время от ДМЭА - к ТМА. Переход к ДМЭА и в особенности к ТМА позволяет заменить систему "аэрозоль амина + носитель" системой "пар амина + носитель", то есть превращает каталитический реагент в истинно газовую смесь.

Номенклатура и свойства аминов для Cold-box-амин-процесса

Свойство	Номенклатура аминов			
	триэтиламин (ТЭА)	диметилизо- пропиламин (ДМИА)	диметил- этиламин (ДМЭА)	триме- тиламин (ТМА)
Химическая формула	$(C_2H_5)_3N$	$(CH_3)_2CHN(CH_3)_2$	$C_2H_5N(CH_3)_2$	$(CH_3)_3N$
Молекулярный вес, г/моль	101,2	87,1	73,1	59,1
Плотность, г/см ³ (20 °С)	0,73	0,72	0,66	0,63
Растворимость в воде, г/л	15,0	Легко раств.	То же	То же
Температура, °С:				
- плавления;	-114,8	Нет сведений	То же	-124,0
- кипения;	89,5	64-65	35-36	2,9
- воспламенения;	-11	-16	-45,5	-65
- вспышки	215	190	190	190
Давление пара, мбар (20 °С)	69	170	580	2200
ПДК, мг/м ³ и класс опасности (по ГОСТ 12.1.005-88)	10; III	Нет сведений	То же	5; III
ПДК, нормы Германии, ppт*	10	25	25	5
Порог чувствительности на запах, мг/м ³	0,008	0,040	0,004	менее 0,004
Взрывоопасность смеси с воздухом (в % по объему)	1,6-9,3	1,0-8,1	0,9-11,2	2,0-11,6
Расход амина, %, на массу связующего (комп. 1 + комп. 2)	5-10	5-8	2-5	1-3

* ppт – количество массовых частей вещества на 10⁶ массовых частей воздуха.

Применение низкокипящих аминов обеспечивает достижение целого комплекса преимуществ:

- давление при продувке снижается в среднем в 2 раза, сокращается время продувки и время дополнительной продувки воздухом для удаления амина из стержня в нейтрализатор;
- исключается жидкофазная конденсация амина в коммуникациях подачи и в стержневой смеси, благодаря чему отпадает необходимость подогрева парогазовой смеси в генераторе и в коммуникациях;
- облегчается диффузия газового катализатора во все элементы стержня;
- снижается остаточное количество амина в готовом стержне и, соответственно выделение амина из открытого стержня в воздушную среду;
- повышается каталитическая активность газовой смеси и за счет этого - скорость отверждения и прочность сразу после продувки;
- снижается удельный расход амина на массу смеси, что дает экономические и санитарно-гигиенические преимущества;
- уменьшаются расходы на утилизацию амина, возрастает срок службы нейтрализаторов.

Изменение реакционной способности при переходе к низкокипящему амину иллюстрируется сравнительными прочностными свойствами смесей:

Прочность на изгиб, МПа:

	сразу после продувки	через 1 час выдержки	через 24 часа
ДМЭА	1,20	1,75	2,60
ТМА	1,75	1,90	2,60

При использовании ТМА отмечается возрастание влагостойкости стержней.

В настоящее время наиболее употребимым амином в зарубежной практике является ДМЭА. Переход к ТМА сдерживается необходимостью переоборудования генераторов (так как ТМА при 20°C газ, а не жидкость) и более сильно выраженным запахом ТМА.

В лабораторных условиях расход амина составляет 0,05-0,10 г/кг стержневой смеси, в производственных - в зависимости от массы и конфигурации стержня - 0,2-1,5 г/кг смеси (0,3-1,0 см³/дм³ смеси). Предварительный нагрев воздуха до 40-65°C способствует повышению каталитической активности газового реагента.

Нейтрализация отработавших аминов происходит чаще всего в растворе серной кислоты с образованием экологически безопасной соли сернокислого аммония.

Амины легко воспламеняются, к средствам их тушения относятся вода и CO_2 . Будучи щелочами, амины разъедают медь, алюминий, цинк, олово и их сплавы. Поэтому вся арматура для подачи и удаления амина выполняется из сталей.

Связующие для Cold-box-amin-процесса выпускаются всеми ведущими фирмами мира, обслуживающими литейное производство, причем их марочная номенклатура насчитывает много наименований. Так, фирмой Ashland выпускается по 5-6 компонентов 1 и 2 марок "Isocure" с различными цифровыми индексами (например, Isocure 308, 315 - компонент 1, Isocure 606, 608, 610, 612 - компонент 2, Isocure 700, 702 - аминные катализаторы, соответственно ТЭА и ДМЭА), фирмой Hüttenes Albertus (Германия) выпускается до 12 марок связующих.

В России ТОО "Полион" освоено производство двухкомпонентного связующего "Полифам-1", в качестве каталитического реагента используют смесь паров ТЭА с осушенным воздухом, причем ТЭА применяют в виде технического продукта по ГОСТ 9966-88.

Согласно производственному опыту, накопленному в США, к кварцевому песку предъявляются следующие требования: глиносодержание не более 0,6%, коэффициент угловатости зерен менее 1,4, влажность не более 0,2%, рН водной вытяжки из песка 6,5-7,0 (соответствует содержанию в песке оксидов щелочных и щелочноземельных металлов не более 0,2-0,3%). Французские специалисты фирмы Poupin-a-Mousson предъявляют к песку еще более жесткие требования: глиносодержание не более 0,3%, влажность не более 0,1%. Температура песка не должна быть более 25-30°C, иначе возникают дополнительные проблемы с живучестью смесей. Наряду с кварцевыми песками возможно использование цирконовых, хромитовых, дистенсиллиманитовых зернистых концентратов с влажностью не более 0,2%.

Для предупреждения образования ситовидной пористости и ужимин в отливках в смесь вводят 0,1-0,7% оксида железа Fe_2O_3 , например, в виде железистоокисного пигмента.

К вспомогательным материалам для Cold-box-amin-процесса относятся клей-расплав для склейки отдельных частей стержней, разделительное покрытие для оснастки и средство для очистки стержневых ящиков.

Комплекс оборудования для изготовления стержней включает смесеприготовительный агрегат; систему раздачи готовой смеси в приемные бункера над стержневыми машинами; пескострельные или пескодувные машины; систему осушки и подачи сжатого воздуха для настрела (наддува) смеси в стержневой ящик с одновременным ее уплотнением, первичной продувки стержня (когда воздух является носителем амина) и вторичной продувки стержня для удаления амина в нейтрализатор; генератор для подготовки воздушно-аминной или газоаминной смеси; коммуникации для газового реагента; скруббер для нейтрализации отработавшего газа.

Песчаную смесь готовят, как правило, в смесителях непрерывного действия или в быстроходных смесителях лопастного типа. С учетом несколько ограниченной живучести смеси (2-3 часа) целесообразно приготавливать не слишком крупные разовые порции смеси, компенсируя это большей частотой смесеприготовления (2-3 раза в смену). Раздача смеси в приемные резервуары пескострельных машин производится автоматически с помощью закрытых кубелей.

Как уже отмечалось выше, для ограничения попадания токсичных аминов в воздушную среду герметизируется вся технологическая цепочка изготовления стержней: генератор - коммуникации - пескострельный резервуар - стержневой ящик - коммуникации - нейтрализатор.

Давление наддува смеси в оснастку составляет 0,2-0,3 МПа; более высокое давление наддува неприемлемо, так как будет сопровождаться сильным ударом смеси о стенку ящика, что приведет к частичному переходу связующего на стенку и соответственно к прилипанию смеси к оснастке. В качестве разделительных смазок, наносимых на металлическую оснастку, рекомендуются растительные масла.

Длительность продувки каталитическим реагентом составляет от 2-15 (для ТЭА в сухом воздухе) до 0,2-2,0 с (ДМЭА или ТМА в N_2 или в CO_2). Продувку каталитическим реагентом осуществляют через коллектор, переходящий в нагнетательные трубки, которые должны быть расположены над участками самых глубоких секций стержня. Чем больше масса стержня, тем больше должен быть диаметр нагнетательных трубок; так, для стержня массой 9 кг диаметр трубки должен быть не менее 16 мм. При формировании стержней узкого длинного профиля хорошие результаты дают щелевидные нагнетательные отверстия в сечении контакта коллектора и стержня. Вообще, чем больше площадь входа газа, тем лучше. Площадь выходного коллектора должна быть

не более 70% от площади входа газа. Необходимо обеспечить герметизацию при соединении двух половин стержневого ящика, а также в местах примыкания к ящику входного и выходного коллекторов, что достигается с помощью мягких уплотнений из специально подобранных инертных материалов.

Продувка смеси в оснастке осушенным воздухом позволяет распределить амин по всему объему стержня и затем удалить его в нейтрализатор. Продувку производят под давлением 0,20-0,28 МПа, длительность продувки 5-20 с. Целесообразен подогрев воздуха до 40-65°C, что способствует повышению прочности стержня и более полному освобождению его от амина.

Сразу после первичной продувки каталитическим реагентом стержень приобретает 60-70% конечной прочности, причем отверждается одновременно по всему объему, что исключает его коробление и деформацию при извлечении из оснастки. Удельная скорость отверждения определяется как частное от деления массы стержня на время его отверждения (первичное) и составляет: для компактных объемных стержней 3-16 кг/с, для тонких плоских стержней 1,4-3,0 кг/с.

Общий цикл изготовления стержня от момента подачи смеси в ящик до извлечения стержня из оснастки зависит от массы и сложности стержня и типа каталитического реагента. Так, по данным начала 80-х годов, цикл изготовления стержней картера V-образного 8-цилиндрового двигателя в 9-местных стержневых ящиках на автоматах Shalco System составлял 55 с (по опыту Ford Motor Co., Кливленд, США). Дальнейший прогресс в области технологии обусловил существенное сокращение цикла: так, при получении жакетных полуформ размером 760×1020×180 мм с использованием каталитического реагента "ДМЭА + N₂" при температуре продуваемого воздуха 65°C цикл изготовления составил всего 36 с (из литейной практики США). По данным фирмы Ashland стержень массой 230 кг (типа колокола) отверждается газовой смесью "ДМЭА + азот" в течение 15 с, стержень массой 34 кг (для картера коробки передач) - за 10 с.

Максимальный размер стержневого ящика составляет 1200×1200 мм, масса стержней - от 1-2 до 250-300 кг.

Технология обеспечивает возможность высокоточного изготовления стержней сложной конфигурации с тонкими ажурными сечениями, например для водяных рубашек блока цилиндров и коллекторов легковых автомобилей, корпусов гидроаппаратуры, рабочих и направляющих колес погружных насосов и т.п., в т.ч. изготовления мо-

ноблоков стержней. При этом отклонения от чертежных размеров не превышают 0,3 мм.

После извлечения стержня из ящика, помимо общей очистки ящика, необходима операция очистки его вент - сжатым воздухом под давлением до 0,7 МПа. Стержни окрашивают, для чего применяют как водные, так и самовысыхающие противопожарные покрытия. Эта операция желательна для усиления эрозионной стойкости стержней при заливке чугуна.

Гладкая поверхность чугунных отливок достигается путем выделения в зоне контакта "металл - стержень" тонкого слоя блестящего углерода, основным источником которого являются продукты термодеструкции компонента 2 (полиизоцианата). С другой стороны, блестящий углерод иногда приводит к образованию дефекта типа складчатости на поверхности отливок - в этом случае выход блестящего углерода ограничивают путем введения в смесь добавок Fe_2O_3 .

Введение в жидкий металл нитридообразующих добавок (на основе Ti и Zr) снижает опасность появления ситовидной пористости в отливках. В этом же направлении действует и упомянутая добавка в смесь Fe_2O_3 , например в виде железистоокисного пигмента.

Определенную проблему представляет выбивка стержней по Cold-box-amin-процессу из цветного литья. Решение этой проблемы, помимо возможности использования в качестве основы компонента 1 менее термостойкой полиэфирной смолы, заключается в снижении общего содержания связующего до 1%, доведении массового соотношения компонентов 1 и 2 до 60:40, пропускании сжатого воздуха через остывающий стержень в отливке и термообработке алюминиевой отливки вместе со стержнем при температуре не менее 370°C.

К преимуществам Cold-box-amin-процесса (по сравнению с технологией "горячие ящики") относятся:

- повышение точности отливок на 1-2 класса и соответственно уменьшение припусков на обработку на 10-20%;
- высокое качество литых поверхностей;
- возможность полной автоматизации изготовления стержней;
- снижение на 20-30% потерь от брака отливок;
- снижение расхода энергии более чем в 10 раз;
- улучшение экологической обстановки и условий труда в стержневых отделениях.

С другой стороны, эта высококлассная технология требует исключительной четкости организационных решений, высокой культуры

производства и больших капитальных вложений для ее осуществления. Еще раз укажем на необходимость безоговорочного выполнения таких требований, как высокое качество песка, минимизация влагосодержания песка в сжатом воздухе, высокая точность дозировок - особенно это касается соблюдения заданной концентрации паров амина в газе-носителе.

Некоторые "узкие места" процесса, такие как ограниченная живучесть смеси (2-3 часа), разупрочнение стержней при хранении в условиях высокой относительной влаги воздуха, потенциальная опасность возникновения дефектов чугуновых отливок типа "черных пятен" (по вине блестящего углерода), просечек и ситовидной пористости, недостаточно легкая выбивка стержней из цветного литья, - успешно преодолеваются по мере дальнейшего развития технологии. Показателем высокой оценки Cold-box-amin-процесса является тот факт, что в литейных цехах Европы и США массового, крупносерийного и серийного производства от 60 до 80% литья изготавливают со стержнями, выполненными по этой технологии. Ясно обозначена тенденция привлечения данного процесса для изготовления жакетных форм.

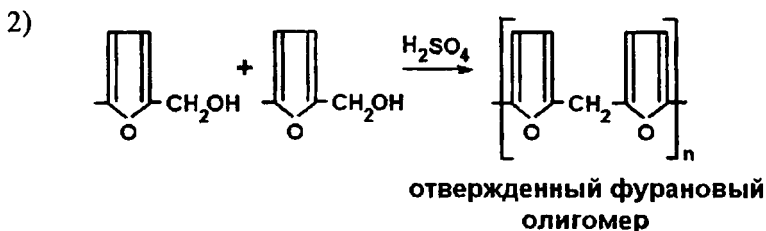
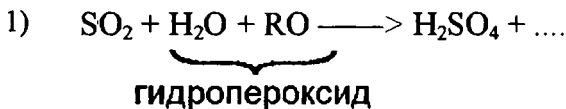
В России предприятиями, внедрившими Cold-box-amin-процесс, являются ОАО "ГАЗ", ОАО "Заволжский моторный завод", ОАО "Протон - Пермские моторы", литейный завод концерна "Зингер" (г. Подольск); существует надежда, что в близком будущем этот перечень возрастет.

Комплексную поставку оборудования со сдачей процесса "под ключ" осуществляет в России немецкая фирма "LAEMPE", то же в отношении материалов российского производства и всех аспектов технологии входит в компетенцию отечественных фирм ТОО "Полион" и ТОО "Дистен". Капитальные затраты могут быть существенно снижены при переоборудовании российских автоматов для технологии "горячие ящики" под Cold-box-amin-процесс - этими вопросами занимаются АО "НИИТавтопром-НИЦ" (г. Москва) и БелНИИЛит (г. Минск, Республика Беларусь).

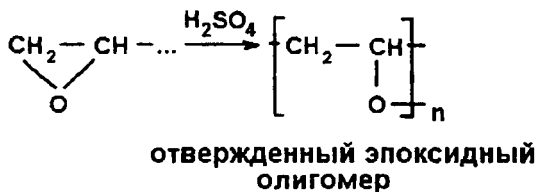
Модификацией описанного выше процесса является COLD-box-plus-процесс, предусматривающий нагрев оснастки до 70—80 °С, что повышает стабильность стержней в условиях высокой влажности, увеличивает их поверхностную прочность и снижает склонность к образованию ужимин.

2.3.2.2. SO₂ – процесс

Процесс основан на отверждении фурановой или эпоксидной смолы под действием H₂SO₄ в момент ее образования после продувки уплотненной смеси в оснастке сернистым ангидридом (SO₂). Образование H₂SO₄ происходит вследствие окисления SO₂ пероксидом по схеме:



или



Подобно отдувке амина из стержней, как это делается в Cold-box-amin-процессе, непрореагировавший SO₂ посредством продувки смеси в оснастке сжатым воздухом удаляется из стержня и направляется в нейтрализатор, где, попадая в щелочной раствор, превращается в сульфит натрия или калия. Однако образующаяся в стержне H₂SO₄ из стержня не отгоняется; в процессе термодеструкции с ее участием происходит образование сероорганики и сероводорода, загрязняющих воздушную среду заливаемого и выбивного участков.

Примерами органических гидропероксидов являются пероксид этилметилкетона, гипериз (табл.94), пероксид бензоила и др. Пероксид водорода (H₂O₂) использовался только на начальной стадии развития SO₂-процесса, так как с его применением не удастся получить живучесть смеси свыше 2—3 ч.

Характеристика пероксидов

Показатели состава и свойства	Пероксид этилметилкетона (ТУ 6-01-465—80)	Гипериз (ТУ 38-10293—82)
Химическая природа	Смесь гидропероксидов $C_8H_{18}O_4$, $C_8H_{18}O_5$, $C_8H_{16}O_4$, $C_8H_{18}O_6$ с преобладающей формой $C_8H_{18}O_6$ в среде дибутилфталата	Гидропероксид изопропилбензола технический— промежуточный продукт в производстве фенолацетона
Молярная масса для основного продукта, г/моль	210	152
Внешний вид	Бесцветная маслянистая жидкость с резким запахом	Прозрачная маслянистая жидкость желтого цвета с запахом, напоминающим озон
Плотность (20 °C), г/см ³	1,060±0,010	1,062
Массовая доля основного гидропероксида, %	—	≥89
Массовая доля активного кислорода, %	9,1 — 9,3	—
Показатель преломления (рефракции) (20 °C)	1,4620 — 1,4670	≥1,5235
Водородный показатель	≥4,2	—
Общая характеристика пожаро- и взрывоопасности	Горючая, легковоспламеняющаяся и взрывоопасная жидкость (категория А по противопожарным нормам, класс В-1а по взрывоопасности)	Группа взрывоопасных смесей по ГОСТ 12.1.011—78—Т3
ПДК, мг/м ³	45	1,0

Показатели состава и свойства	Пероксид этилметилкетона (ТУ 6-01-465—80)	Гипериз (ТУ 38-10293—82)
Температура, °С: -вспышки -воспламенения -самовоспламенения -начала экзотермического разложения	45 — 130 50	80 82—113 (разлагается); 226 —
Взрывоустойчивость, °С	—	≤ 120
Упаковка и транспортировка	Полиэтиленовые бутылки вместимостью 30 л по ТУ 6-01-637—71 в барабанах из листовой оцинкованной стали	В ж/д цистернах мод. 15—1404 без нижнего слива вместимостью не более 45 м ³ , в бочках вместимостью не более 250 дм ³ и контейнерах до 6 м ³ (коррозионно-стойкая сталь), в полимерных бутылках и бидонах в специализированных стальных коробах

Наиболее эффективна продувка под давлением около 0,4 МПа с превращением жидкого (баллонного) SO₂ в газ, который продувается через смесь в оснастке в токе носителя — сухого сжатого воздуха, подаваемого под тем же давлением. В жидком состоянии сернистый ангидрид (техническая марка 2213 по ГОСТ 2918—79) текуч, бесцветен, имеет температуру кипения — 10°С и резкий неприятный запах. Вследствие высокой скорости диффузии (превышает скорость диффузии воздуха в 30 раз и ТЭА или ДМЭА — в 5 раз), «разбавленный» SO₂ легко проникает во все элементы стержня. За операцией продувки обязательна операция очистки путем пропускания через стержень осушенного холодного или горячего воздуха и нейтрализации отработавшего SO₂.

Расход гидропероксида 30 — 50% массы смолы.

В качестве связующего используют фурановые смолы с содержанием до 5 мас. доля, % азота (отливки из чугуна и медных сплавов) и до 8 мас. доля, % азота (алюминиевые отливки); связующее реко-

мендуется использовать в силанизированном виде. В процессе приготовления смеси пероксид предварительно смешивают со смолой.

Преимущества SO_2 -процесса на фурановых смолах: высокая пескоудувная текучесть смесей; длительная (свыше 24 ч) живучесть смесей; высокая термостойкость; легкая выбиваемость отливок из легких сплавов.

Недостатки SO_2 -процесса: быстрая загрязняемость пескострельных резервуаров и оснастки характерным «черным» налетом; проблемы, связанные с использованием SO_2 (токсичность, запах, коррозионная активность). Исключение загрязнения оборудования и оснастки достигается заменой фурановой смолы модифицированной эпоксидной (Е р о х у - SO_2 - п р о ц е с с).

В настоящее время Ероху- SO_2 -процесс практически вытеснил первоначальный вариант процесса на фурановых смолах - за исключением немногочисленных случаев изготовления стальных отливок массового и крупносерийного производства.

Примером модифицированного эпоксидного связующего является Isoset 6004, гидропероксида — Isoset 6005 (Ashland, США), которые совмещают в массовом соотношении 1,3:0,7 при общем расходе 1,6 мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка. Продолжительность продувки SO_2 1 с, продувки воздухом 10 с. Изменение живучести (по падению прочности) и кинетика прочностных изменений при твердении для смеси указанного выше состава приведены на рис. 73.

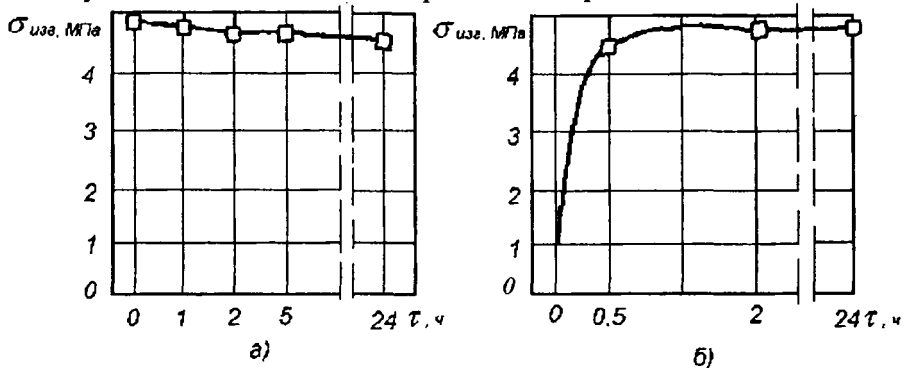


Рис. 73. Изменение живучести (а) и прочности (б) смеси по Ероху- SO_2 -процессу: 100 мас. ч. кварцевого песка, 1,6 мас. ч. связующего (65% Isoset 6004 + 35% Isoset 6005) с продувкой SO_2 в течение 1 с; а – время выдержки готовой смеси до изготовления образцов, τ, ч; б – время отверждения образцов, τ, ч.

Ероху-SO₂-процесс получил определенное распространение в США, в Европе его применяют мало; в целом он встречается примерно в 10 раз реже, нежели Cold-box-amin-процесс. Между тем, по ряду технологических параметров процесс, основанный на продувке SO₂, превосходит аминный процесс, в частности:

- нет проблем с живучестью смесей, последняя составляет по меньшей мере 24 часа;
- стержни обладают более высокой прочностью и более влагостойки;
- выбиваемость стержней по Ероху-SO₂ из чугунных отливок лучше, чем по Cold-box-amin;
- смеси не содержат азота.

Причина недостаточной распространенности описываемого процесса коренится в трех его очевидно неустраняемых недостатках:

- опасности обращения в литейном цехе с гидропероксидами - пожаро и взрывоопасными продуктами;
- опасности коррозии агрегатов и коммуникаций, рабочие поверхности которых контактируют с SO₂;
- неблагоприятной экологической обстановке на заливочных и выбивных участках, ввиду выделения в воздух сероорганических соединений и сероводорода.

Характерно, что первым внедренным в России процессом холодного отверждения с органическими связующими под воздействием газового реагента был Ероху-SO₂-процесс: во 2-й половине 80-х годов эта технология была освоена в литейном цехе основного производства ОАО "КАМАЗ", где она успешно используется и по настоящее время. Первичная разработка технологии применительно к условиям отечественного литейного производства была осуществлена ВНИИЛИТМАШ, затем ТОО "Дистен"; связующее "Эпак-1" выпускает ТОО "Полион". Но этот опыт остается у нас пока единственным.

2.3.2.3. FREE-RADICAL (FRC)-процесс

Процесс FREE-RADICAL (FRC) применяется преимущественно в США наряду с Ероху-SO₂-процессом, ниже мы ограничимся его кратким описанием.

Разработан фирмой *Ashtand* в 1983 г. и основан на быстрорадикальной полимеризации ненасыщенных полимеров (акриловая или эпоксиакриловая полиэфирная смола или олигомеры винил-

ненасыщенного уретана со связями $\begin{matrix} | & | \\ -C = & C- \end{matrix}$); при этом SO_2 в отличие от ранее описанного SO_2 -процесса служат инициатором радикальной полимеризации.

Компоненты 1 (эпоксиакриловая смола) и 2 (гидропероксид) реагируют друг с другом только в присутствии SO_2 . С учетом их низкой вязкости, пониженного содержания (1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. песка) и отмеченной инертности в отношении друг к другу текучесть смеси очень высокая, а давление ее наддува в оснастку невелико — 0,20-0,35 МПа. По изложенным причинам живучесть смеси практически не ограничена (более 96 ч), исключаются потери смеси по вине просроченной живучести. Ввиду взаимодействия компонентов только в среде SO_2 температура песка не оказывает существенного влияния на живучесть и может находиться в диапазоне 15-38 °С без ущерба для производительности и технологичности.

В процессе кратковременной (0,5-5,0 с) продувки SO_2 смесь затвердевает почти мгновенно, при этом отсутствуют побочные продукты реакции отверждения, что обеспечивает отсутствие загрязнений на рабочих поверхностях оснастки и высокую скорость возврата ящика для осуществления следующего цикла.

Воздух для наддува смеси в ящик и для вытеснения SO_2 из стержня в нейтрализатор должен быть осушен, так как влага приводит к падению прочности.

Примерами связующих по FRC-процессу являются выпускаемые фирмой Ashland компоненты: компонент 1 ISOSET 4304 и компонент 2 (гидропероксид) ISOSET 4305.

2.3.2.4. BETA-SET-процесс

BETA-SET-процесс, разработанный фирмой *Borden* (Англия) в начале 80-х гг., основан на быстром отверждении смеси в холодной оснастке при продувке парами метилформиата.

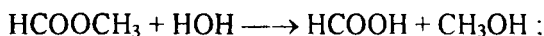
Связующее — щелочной резольный полифенолят — аналогично применяемому в описанном выше ALPHA-SET-процессе.

Используемый для продувки реагент — метилформиат (метиловый эфир муравьиной кислоты) $HCOOCH_3$ - прозрачная бесцветная жидкость со сладковатым эфирным запахом, ρ (20°C) = 0,975 г/см³, температуры, °С: плавления -99, кипения 31,5, вспышки -19, давление паров (20°C) = 476,4 мм рт. ст., растворимость в воде (20°C) = 30,4%,

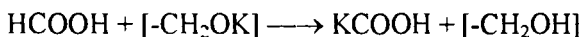
устойчив на воздухе, легко воспламеняется, обладает слабо выраженным общенаркотическим действием. Граница взрывоопасности в смеси с воздухом 5-23 об. %.

ПДК на пары метилформиата (МФ) в воздухе рабочей зоны в России не установлены, что свидетельствует не столько о его малотоксичности, сколько о невостребованности вплоть до последнего времени в качестве основного продукта большой химии. При расчете общеобменной вентиляции можно исходить из ПДК, установленных для близкого к МФ по своей химической природе метилацетата (100 мг/м^3). В США норма содержания паров МФ составляет 100 ppm, что также соответствует значению 100 мг/м^3 .

Химизм процесса отверждения аналогичен таковому в ALPHA-SET: сначала МФ подвергается гидролизу в водощелочной среде с образованием муравьиной кислоты и метанола:

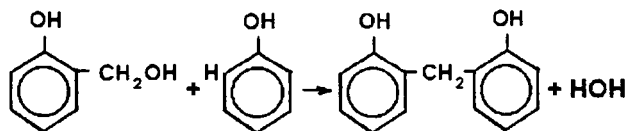


далее муравьиная кислота нейтрализует фенолятные группы фенольных ядер, превращая их в реакционноспособные метилольные, а сама переходит в форму соли - формиата калия:

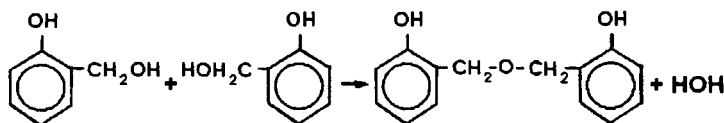


где $[-\text{СН}_2\text{ОК}]$ - фенолятная группа, образовавшаяся в процессе синтеза смолы с участием фенола, формальдегида и избытка гидроокиси калия, а $[-\text{СН}_2\text{ОН}]$ - метилольная группа.

Метилольные группы взаимодействуют с активными атомами водорода в орто- и пара-положениях фенольных ядер или друг с другом, обеспечивая сшивку ядер.



или



Окончательными продуктами реакции являются сшитые макромолекулы смолы, метанол (в виде жидкости или пара) и формиат калия (в виде твердой инертной соли).

Содержание связующего составляет 1,5-2,5 мас. ч. на 100 мас.ч. кварцевого песка; живучесть такой смеси (до продувки) составляет в среднем 4 часа.

Расчетная доза жидкого МФ при нагреве в пневмоиспарительном генераторе легко переходит в состояние пара и подхватывается потоком сжатого воздуха; данную паро-газовую смесь используют для продувки стержневой смеси в оснастке.

Стержневая смесь в оснастку может подаваться пескострельным или пескодувным способом, но может производиться и свободной засыпкой с последующим уплотнением вибрацией или трамбовками.

Паро-воздушная смесь содержит обычно по объему 60% паров МФ, остальное - воздух; допускается применение неосушенного сжатого воздуха. Время продувки в зависимости от массы стержня составляет, как правило, от 10 до 30 с. Для достижения оптимальных прочностных результатов скорость и давление паро-воздушной смеси не должны быть чрезмерными: давление не может превышать 0,05-0,075 МПа, а длительность контакта МФ со связующим в микрообъемах смеси должна быть не менее 0,5 с. Реальный расход МФ почти всегда превышает теоретический (25-30% на массу связующего), составляя в некоторых случаях до 50%. Желательно использовать стержневые ящики с плотно закрывающимся разъемом, что позволяет сократить потери МФ и время продувки. Также желательна дополнительная продувка смеси воздухом для удаления из нее избытка МФ, так как последний при длительном контакте может привести к размягчению стержня или формы.

Малотоксичность МФ избавляет от необходимости полной герметизации газового потока, подобно тому, как это происходит при продувке аминами или SO_2 . Но, с другой стороны, это приводит к большому объему выделений МФ в воздушную среду стержневого участка и к его безвозвратным потерям. Для поддержания условной нормы, безопасного содержания МФ в воздухе рабочей зоны (не более 100 мг/м^3) должны использоваться средства приточно-вытяжной и общеобменной вентиляции. С учетом изложенного масса стержней по ВЕТА-SET-процессу ограничена 10-12 кг, максимум 20 кг.

Уровень достигаемой прочности в 1,5-2 раза ниже, чем в процессах с продувкой аминами или SO_2 .

К достоинствам описываемой технологии относятся хорошее качество литых поверхностей (сталь, чугун, цветные сплавы), отсутствие N и S в связующем, незначительное термическое расширение смеси,

относительная влагостойкость, более легкая (по сравнению с Cold-box-amin и Ероху-SO₂) выбиваемость и возможность достижения экологически благоприятных условий на формовочных и стержневых участках.

Устанавливая область применения BETA-SET-процесса, следует исходить из положения, что для массового и крупносерийного изготовления стержней технологии Cold-box-amin, Ероху-SO₂ и FRC находятся вне конкуренции - прежде всего по уровню достигаемой сразу после продувки и окончательной прочности при одновременности отверждения стержня по всему его объему. Однако это очень дорогостоящие технологии, и для относительно небольших серий стержней их применение становится уже экономически неоправданным - это естественным образом определяет область рационального существования рассматриваемого процесса.

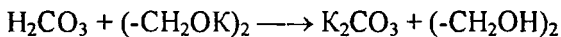
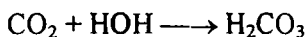
Примерами импортных материалов по BETA-SET-процессу служат смола BETA-SET В 1 и метилформиат BETA-SET ВН 50 (Furtenbach, Австрия).

В России материалы для данной технологии производятся и поставляются фирмой 000 "ЭКТИС-2" (г. Дзержинск). Предприятием, внедрившим BETA-SET-процесс, является ЗАО "Армагус" (г. Гусь-Хрустальный, Владимирской обл.).

2.3.2.5. Resol-CO₂ (Феноху-CO₂)-процесс

Этот процесс разработан в США и в Германии сравнительно недавно - в 1987г., а его практическое освоение приходится уже на 90-е годы.

Связующее представляет собой глубоко ощелаченную резольную фенолоформальдегидную смолу - принципиально того же типа, что и в процессах ALPHA- и BETA-SET. Отверждение происходит путем продувки через смесь в оснастке углекислого газа (CO₂). Очевидным является также принципиальное сходство в механизмах отверждения Resol-CO₂ и, например, BETA-SET-процессов: в последнем метилформиат, гидролизуясь, выделял муравьиную кислоту, которая нейтрализовала фенолятные группы фенольных ядер, превращая их в активные метилольные; в Resol-CO₂-процессе нейтрализация фенолятных групп происходит за счет образующейся при продувке CO₂ угольной кислоты:



В результате нейтрализации угольной кислотой показатель pH смолы изменяется с 14 до 10.

При отмеченном принципиальном сходстве щелочных полифенолятов, применяемых в Resol-CO₂ и в ALPHA- и BETA-SET-процессах, они всё же имеют довольно существенные качественные и количественные отличия:

Молярные отношения:	Resol-CO ₂	BETA-SET
фенол/формальдегид	1:2,3	1: (1,9-2,0)
КОН/фенол	2:1	(0,6-0,8):1
pH смолы	14	12,5-13,0

В состав щелочного полифенолята в Resol-CO₂-процессе входят специальные добавки, без которых невозможно получить приемлемые показатели прочности смесей: 9-10% (на массу связующего) комплексобразователя, в качестве которого чаще всего выступает бура Na₂B₄O₇·10H₂O, 2-5% (на массу связующего) модификатора в виде алкилэфира гликолей, чаще всего моно- или диметилкарбитола. Иногда в связующее добавляют спиртовой растворитель (метанол, этанол, сорбитол и др.).

Примерами связующих по описываемой технологии являются смолы Ecolotec (Foseco, Англия), Novanol (Kernfest Südchemie Ashland, Германия), Carbophen (Hüttenes Albertus, Германия). Английское связующее Ecolotec характеризуется следующими показателями:

- вязкость (25°C) - 400-650 сп
- плотность (20°C) - 1,4 г/см³ (нехарактерный для резолов высокий удельный вес связан с избытком КОН в составе смолы)
- содержание, мас. %:
- свободного фенола - менее 0,1
- свободного формальдегида - менее 0,3
- срок хранения - 6 месяцев

Стержневая смесь содержит 2,5-3,0 мас. ч. смолы на 100 мас. ч. кварцевого песка. Она может подаваться в оснастку как пескострельно-пескодунным способом, так и свободной засыпкой с последующим механическим уплотнением.

СО₂ как отвердитель давно уже освоен литейным производством (смеси на жидком стекле). Важнейшее преимущество СО₂ - его практическая нетоксичность; СО₂ может причинить неприятность для здоровья лишь как вытеснитель кислорода во вдыхаемом воздухе, что происходит, например, в замкнутых пространствах при отсутствии

вентиляции. Во всяком случае ПДК на CO_2 в России отсутствуют, в США существует норма 9000 мг/м^3 , в Англии - 5000 мг/м^3 при действии в течение 8 часов и $10\,000 \text{ мг/м}^3$ при действии в течение 10 мин.

Как свидетельствует практика, важнейшую роль для Resol- CO_2 -процесса играют способы и режимы продувки CO_2 . Прежде всего, для нормальной фильтрации CO_2 сквозь объем песчаной смеси необходима оптимальная степень ее уплотнения, достигаемая при настреле или наддуве смеси в оснастку: одинаково плохо как недо-, так и переуплотнение. Оптимум давления при подаче смеси в оснастку должен составлять $0,2-0,5 (0,35) \text{ МПа}$.

CO_2 должен пройти через весь объем стержня. Нельзя допустить, чтобы газ прошел кратчайшим путем и вышел из ящика прежде, чем какие-то объемы смеси успеют вступить с ним в реакцию. В связи с этим очень важно технологически правильное размещение вент - на участках оснастки, наиболее удаленных от вдувного отверстия на плите (по ладу ящика), и в углублениях ящика. Избыточное количество вент вредно, так как CO_2 будет быстро уходить через них в воздух.

Для эффективного протекания быстрого отверждения продувка CO_2 должна быть медленной, а давление подаваемого газа - невысоким. В зависимости от массы стержня время продувки составляет 15-60 с, давление продувки $0,10-0,15 \text{ МПа}$, расход CO_2 от 20 до 140 л/мин (расходная масса CO_2 обычно составляет $0,35-0,85\%$ на массу стержня). При отверждении стандартного цилиндрического образца (диаметром и высотой 50 мм) достаточно давления продувки $0,035 \text{ МПа}$ при расходе CO_2 6 л/мин и времени продувки 30-60 с. Отверждающее действие CO_2 усиливается, когда температура продуваемого газа составляет $25-30^\circ\text{C}$.

Практическая отработка процесса доказала эффективность следующего способа продувки: CO_2 медленно вытесняет воздух из стержня и заполняет его межзерновой объем, после чего смесь в оснастке выдерживается под статическим давлением CO_2 . Для осуществления данного способа стержневой ящик со смесью ставят в сборный рессивер, объем свободной полости которого (после установки стержневого ящика) должен составлять 50-100% от объема рабочей полости стержневого ящика. Рессивер снабжен системой выпускных труб с клапанами соленоидного типа. Время продувки CO_2 (вытеснения воздуха) и время выдержки стержня под статическим давлением CO_2 соотносятся примерно как 1:3; например, время продувки 5-15 с, время выдержки под статическим давлением $0,07-0,14 \text{ МПа}$ - 15-45 с.

Согласно другому способу применяют оснастку без вент, стержневой ящик накрывают плитой с форсунками, которые снабжены клапанами, автоматически закрывающимися и открывающимися в зависимости от газового давления. CO_2 нагнетают в ящик под небольшим избыточным давлением, перекрывают клапана и выдерживают стержневую смесь под статическим давлением, далее открывают клапана и выпускают CO_2 наружу. Важно при этом, чтобы в стержне не было "мертвых зон" с недостаточным поступлением CO_2 .

Resol- CO_2 -процесс обеспечивает получение чугунных и стальных отливок с хорошим качеством литых поверхностей (в смеси отсутствуют N, S, P) и облегченной выбиваемостью смеси из отливок.

Из-за сравнительно невысокой прочности (порядка 2,0 МПа на сжатие) процесс применяют для стержней несложной конфигурации с массой от нескольких до 150 кг, а также для средних опочных форм.

Верхняя граница возможного распространения Resol- CO_2 -процесса соприкасается с областью применения BETA-SET-процесса. Resol- CO_2 несколько уступает BETA-SET по уровню прочности, но зато CO_2 гораздо дешевле, чем метилформиат, и совсем нетоксичен (напомним, что по данным США ПДК составляют: на метилформиат - 100 мг/м³, на CO_2 - 9000 мг/м³). Что касается нижней границы, то конкурентоспособность Resol- CO_2 с ХТС на жидких отвердителях представляется в недалеком будущем весьма реальной - при условии, если будут найдены решения по усилению прочностных характеристик стержней после продувки CO_2 . Уже сегодня (по зарубежным данным) Resol- CO_2 -процесс повсеместно заменяет CO_2 -процесс на жидком стекле. Resol- CO_2 - процесс молод и, без сомнения, еще будет усовершенствован. Решающим для дальнейшего распространения этой перспективной технологии будет критерий практики.

2.3.3. Органические связующие композиции, отверждаемые в нагреваемой оснастке

Процесс изготовления стержней в нагреваемой оснастке (за рубежом - Hot-box-процесс) в 60-х годах XX века революционизировал сферу массового и крупносерийного производства стержней, дав мощный импульс к дальнейшему развитию литейно-заготовительной базы автомобилестроения, тракторостроения, производства гидроаппаратуры и т.п. В настоящее время в технически развитых странах Hot-box-

процесс уходит в прошлое, будучи существенно потеснен процессами, основанными на очень быстром отверждении смеси в холодной оснастке. "Холодные" процессы обеспечивают достижение более высокой производительности (цикловой и общей), сокращение брака отливок, снижение энергозатрат и обладают несравненно более высокой экологической безопасностью; в итоге выпуск отливок по "холодной" и "горячей" технологиям соотносится там как 5:1, и это соотношение неуклонно возрастает.

В России процесс по горячим ящикам остается пока преобладающим в массовом и крупносерийном производстве отливок, однако и у нас будущее, несомненно, за "холодными" процессами.

В качестве связующих используются синтетические смолы — продукты конденсации формальдегида с карбамидом и/или фенолом и/или фурфуроловым спиртом.

Ускорителями горячего отверждения служат кислые соли преимущественно латентного действия, т. е. с низкой каталитической активностью (кислотностью) при нормальной температуре и с повышенной — при нагреве в условиях отверждения в горячей оснастке. Особенности процесса:

- Связующее должно обеспечивать прочность горячему стержню, необходимую для его извлечения из нагретой оснастки в заданное время и без деформации; для стержней сложной конфигурации «горячая прочность» как правило, должна быть не менее 0,2 МПа при растяжении.

- Процесс доотверждения связующего осуществляется на воздухе после извлечения стержня из нагретой оснастки и сопровождается ростом прочности стержня. В зависимости от конфигурации и условий использования «холодная прочность» должна находиться в пределах 1,8—2,5 МПа при растяжении.

Перечень основных смоляных связующих горячего отверждения и рекомендуемых для них катализаторов приведен в табл. 95.

Смола КФ-90 — основное связующее при изготовлении стержней чугунных отливок на заводах автомобильной промышленности.

Для производства ответственных отливок из алюминиевых сплавов и бронзы применяют смолы КФ-35, КФ-40, БС-40. Характеристика смолы БС-40 была приведена выше (см. табл. 79), а смол КФ-90, КФ-35, КФ-40 — в табл. 96.

Смоляные связующие и катализаторы горячего отверждения

Смоляное связующее		Катализаторы горячего отверждения			Область применения	Примечание
Смола	Марка (ГОСТ или ТУ)	Наименование или марка	Химическая природа	Содержание, % массы связующего		
Карбамидофурановая	КФ-90 (ТУ 6-05-1785—83)	КЧ-41 (ТУ 6-05-1950—83)	Водный раствор азотнокислой меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (25-30%), лигносульфоната технического (кальций-натриевого) и карбамида	20—25	Отливки из чугуна	КЧ-41 может поставаться комплектно с КФ-90
Карбамидофурановая	КФ-40М	КЦ-32 (ТУ 6-05-1950-83)	Водный раствор азотнокислой меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13-17%), лигносульфоната технического (кальций-натриевого)	25—30	Отливки из алюминиевых сплавов и тонкостенные чугунные отливки	КЦ-32 может поставаться комплектно с КФ-40М
Карбамидофурановая	КФ-35	КЦ-51 (ТУ 6-05-1950-83)	Водный раствор аммиачной селитры, лигносульфоната технического (кальций-натриевого), карбамида и уротропина	25-30	Отливки из алюминиевых сплавов	На ОАО «ВАЗ» используют катализатор собственного приготовления в виде водного раствора азотнокислой меди

Смоляное связующее		Катализаторы горячего отверждения			Область применения	Примечание
Смола	Марка (ГОСТ или ТУ)	Наименование или марка	Химическая природа	Содержание, % массы связующего		
Карбамидофурановая	БС-40 (ТУ 6-05-1750 - 77)	КЦ-32 (ТУ 6-05-1950 - 83)	См. выше	8-12	Отливки из алюминевых сплавов	КЦ-32 может поставляться комплектно с БС-40
Фенолформальдегидная	СФ-480 (ТУ 6-05-1813—77)	М-1 (ТУ 6-05-1813-77)	Карбамид — 30%, хлористый аммоний — 10%, хлорный хром (CrCl_3) - 10%, вода — 50%	20	Отливки из чугуна и стали	М-1 поставляется комплектно с СФ-480
Карбамидоформальдегидная	КФ-МТ, КФ-Ж (ГОСТ 14231—88) МЗ (ТУ 6-05-1596 -77)	Водный раствор NH_4F или водный раствор щавелево-кислого аммония Борная кислота Водный раствор щавелевой кислоты Борная кислота	Концентрация 0,5- 10% или 0,5-2,4%	3,5-20	Отливки из алюминевых сплавов	Катализаторы отверждения приготавливает потребитель
			H_3BO_3	5	То же	То же
			Концентрация 9,0-9,5%	8,0-12	То же	То же
			H_3BO_3	3,0-5,0	То же	То же
Фенолкарбамидоформальдегидная	ФПР-24 (ТУ 6-05-1507 - 76) На АО ВАЗ ФПР-24 вводят в песчаную смесь совместно с КФ-90	ФС 26/6 (ТУ 6-05-1950-83)	Водный раствор карбамида, хлористого и бромистого аммония и уротропина	25—30	Отливки из чугуна (блок цилиндров и коллекторов двигателей и т д)	ФС 26/6 поставляется комплектно с ФПР-24

Смоляное связующее		Катализаторы горячего отверждения			Область применения	Примечание
Смола	Марка (ГОСТ или ТУ)	Наименование или марка	Химическая природа	Содержание, % массы связующего		
То же	СФ-411 (ТУ 6-05-031-516—76)	М (ТУ 6-05-031-513—75)	Карбамид — 42%, хлорид аммония 10%, тиокарбамид-3%, вода - 45%; рН катализатора 6,15-6,35 содержание азота в катализаторе до 24%	24—28	Отливки из чугуна	Катализатор М поставляется комплектно с СФ-411
Фенолоккарбамидоформальдегидная	Смесь фенолоспирта марки Б (ТУ 6-05-116175) и карбамидоформальдегидной смолы (КФ-МТ или КФ-Ж) (ГОСТ 14231-78)	АМ	Карбамид— 18,3%, хлористый аммоний 15,4%, хлористый алюминий (AlCl ₃ ·6H ₂ O)-4,8%, вода -61,5%	10	То же	Комплексное связующее и комплексный катализатор готовится потребителем
То же	Смесь фенолспирта марки Б и карбамидоформальдегидной смолы	АМ + хлорное железо (FeCl ₃)	Карбамид — 30%, хлорид аммония — 5%, хлорное железо 9%, шестиводный хлористый алюминий 10%, вода — 46%	6-20	Отливки из чугуна	Связующее и комплексный катализатор готовит потребитель

Фенол-формальдегидная	Фенолоспирты марки Б (ТУ 6-05-1161—75)	АМ (см. выше) или водный концентрированный раствор хлорного железа FeCl_3 плотностью 1,40—1,55 г/см ³	—	10—20	Отливки из чугуна и стали	Отвердители готовит потребитель. В качестве связующего можно использовать 20%-ный раствор карбамида в фенолоспиртах
-----------------------	--	---	---	-------	---------------------------	---

Лучшими катализаторами являются растворы нитрата или хлорида меди. На основе нитрата меди выпускаются катализаторы горячего отверждения марок КЧ-41 и КЦ-32 (см. табл. 97). Водный раствор нитрата меди (ТУ 6-09-3757—74) приобретает рядом предприятий для приготовления катализатора собственными силами. Так, при использовании связующего в виде композиции смол КФ-90 и ФПР-24 готовят катализатор состава, мас. доля, %: 53—54 водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 1,37 - 1,41$ г/см³); 30 карбамида; 16—17 лигносульфонатов технических ($\rho = 1,14 - 1,16$ г/см³). Зависимость концентрации водного раствора нитрата меди от его плотности ρ приведена на рис. 74.

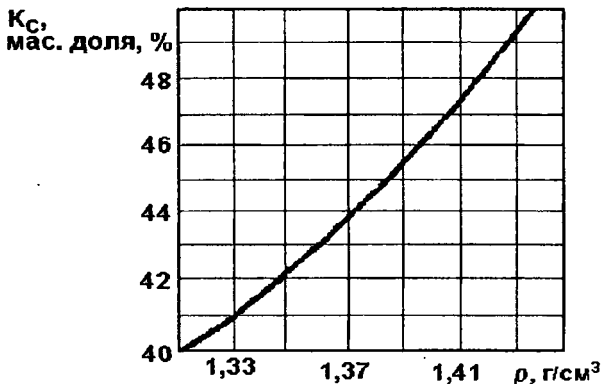


Рис. 74. Зависимость концентрации K_c водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ от его плотности ρ

Свойства карбамидофурановых смоляных связующих горячего отверждения

Показатели смол (ТУ 6-05-1785-83)	Марка		
	КФ-90	КФ-35	КФ-40М
Химическая природа	Продукт конденсации карбамида с формальдегидом, модифицированный фурфуроловым спиртом		
Внешний вид	Подвижная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета		
Мас. доля, %:			
сухого остатка	67—68	80—82	72—73
фурфуролового спирта	30—40	27—30	23—24
азота, не более	9,0	12,0	14,0
свободного формальдегида, не более	2,3	3,0	2,7
Условная вязкость [(20±1)°С, ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм], с	13—17	≤25	25—45
Концентрация водородных ионов рН	7,0—9,0	7,8-9,0	7,8—9,0
Состав технологической пробы, мас. ч.	Песок 06К02-100; смола 2,5; отвердитель КЧ-41 0,9	Песок 06К02-100 смола 2,0; отвердитель КЦ-51 0,4	Песок 06К02-100; смола 2,5; отвердитель КЦ-32 0,45
Температура, °С:			
-вспышки;	102	—	104
-воспламенения	110	—	108
Прочность на растяжение МПа, для технологической пробы, не менее ¹ :			
отверждение в течение 10 с при 220 °С:			
-в горячем состоянии;	0,19	0,18	0,16
-в холодном состоянии	0,88	1,96	1,18
отвержденных в течение 30 с при 220 °С:			
-в горячем состоянии;	0,36	0,31 ²	0,31
-в холодном состоянии	1,96	2,35 ²	2,35
Срок хранения, месяцев	4	4	3

¹ Допускается снижение показателей до 5% от нормы.

² Отверждение в течение 20 с.

В табл. 97 приведены свойства промышленно выпускаемых катализаторов горячего отверждения для смол, указанных в табл. 96.

Таблица 97

Свойства катализаторов для карбамидофурановых связующих горячего отверждения

Показатели катализаторов (ТУ 6-05-1950-83)	Марка		
	КЧ-41	КЦ-32	КЦ-51
Химическая природа	Водный раствор технических лигносульфонатов (с кальциево-натриевым основанием), азотнокислой меди и карбамида	Водный раствор технических лигносульфонатов (с кальциево-натриевым основанием), аммиачной селитры, карбамида, модифицированный уротропином	
Внешний вид	Подвижная жидкость темно-коричневого цвета		
Условная вязкость [(20±1)°С, ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм], с	10-20	9-15	10-20
Плотность, г/см ³	1,30-1,38	1,12-1,20	1,24-1,28
Концентрация водородных ионов рН	1,0-1,8	1,2-2,0	6,5-8,5
Мас. доля азотно-кислой меди в пересчете на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, %	25—30	13—17	—
Гарантийный срок хранения, мес.	6	6	6

Преимущества катализаторов, включающих нитраты (хлориды) меди, заключаются в оптимальном сочетании живучести и «горячей» прочности смесей. Прочие варианты катализаторов (на основе нитратов и хлоридов алюминия, аммония и особенно подкисленных ортофосфорной кислотой лигносульфонатов) уступают с этой точки зрения солям меди:

В массовом производстве отливок, помимо фурановых смол, применяют фенолокарбамидоформальдегидные смолы ФПР-24 и СФ-411. Смола ФПР-24 используется как индивидуально, так и совместно со смолой КФ-90 (в массовом соотношении 1 : 1,5); в последнем случае добавление смолы ФПР-24 способствует повышению скорости горячего отверждения, росту «горячей» прочности и производительности стержневых автоматов.

Свойства фенолокарбаминоформальдегидных смол горячего отверждения приведены в табл. 98, а составы и свойства катализаторов горячего отверждения, применение которых предусмотрено для смол, указанных в табл. 98, - в табл. 99.

К фенолокарбаминоформальдегидным (карбаминофенольным) связующим горячего отверждения относятся также композиции карбаминоформальдегидных смол (КФ-МТ и др.) с фенолоспиртами. Недостаток такого варианта связан со сложностью обеспечения двумя видами связующих с ограниченным сроком годности каждого при хранении. В известной мере это же относится к составной связующей композиции 20%-ного раствора карбамина в фенолоспирте, которая должна готовиться у потребителя.

Таблица 98

Фенолокарбаминоформальдегидные связующие горячего отверждения

Показатель	Марка	
	ФПР-24 (ТУ6-05-1507—76)	СФ-411 (ТУ 6-05-031-516—76)
Химическая природа	Продукт конденсации фенола, карбамина и формальдегида в щелочной среде, модифицированный небольшим количеством фурфуролилового спирта	Продукт одностадийного синтеза фенола, карбамина и формальдегида (в молекулярном отношении 1:0,4—0,5:3,5) в щелочной среде
Условная вязкость [ВЗ-246, (20±1)°С], с: диаметр сопла 4 мм	—	45—120
Диаметр сопла 6,4 мм: - в момент изготовления; - через 45 суток хранения	35—66 ≤ 150	— —
Мас. доля, %: - свободного фенола; - свободного формальдегида; - азота	Не указано То же ≤ 8,0	≤ 7,0 ≤ 8,0 ≤ 8,0
Время желатинизации при 150°С, с	—	250-330
Температура оснастки, °С	220—240	220—240

Показатель	Марка	
	ФПР-24 (ТУ6-05-1507—76)	СФ-411 (ТУ 6-05-031-516—76)
Прочность на растяжение, МПа, технологической пробы: 220°С, 10с		
- в горячем состоянии	≥0,24	0,14
- в холодном состоянии	≥1,76	1,08
220 °С, 30 с:		
- в горячем состоянии	≥0,44	0,37
- в холодном состоянии	≥1,96	2,16
Состав технологической пробы, мас. ч.	Песок 061 К02-100; смола 2,2; отвердитель ФС26/6-0,575	Песок 1К02Б-016А 100; смола 2,5; отвердитель М 0,5—0,6
Гарантийный срок хранения	45 суток	2 месяца

Таблица 99

Катализаторы горячего отверждения для фенолокарбамидных связующих

Состав и свойства катализаторов литейных связующих	Марка катализатора	
	ФС-26/6 (ТУ 6-05-1950-83)	М (ТУ 6-05-031-513-75)
Марка связующего	ФПР-24	СФ-411
Состав катализатора, мас. доля, %:		
- карбамид	44	45
- хлористый аммоний	4,9	10
- бромистый аммоний	3,2	—
- вода	47,9	45
Внешний вид катализаторов	Жидкость светло-желтого цвета	Жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета
Мас, доля азота, %, не более	24	24

Примечание. Регламентированы: условная вязкость (ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм) — для катализатора ФС 26/6 (10—13 с), плотность — для катализаторов ФС 26/6 (1,160—1,185 г/см³) и М (1,150—1,160 г/см³), показатель рН—для катализатора ФС 26/6 (6,4—7,2) и М (6—8)

В массовом и крупносерийном производстве стальных отливок для стержневых смесей, отверждаемых в нагреваемой оснастке, используют безазотистые фенолформальдегидные связующие СФ-480, СФЖ-305 резольного типа, фенолоспирты. Вполне возможно с этой же целью использование холоднотвердеющих фенолофурановых смол ФФ-65 и ФФ-65С (табл. 100).

Таблица 100

Фенолформальдегидные связующие горячего отверждения

Показатель	Марка		
	СФ-480 (ТУ 6-05-1813 - 77)	СФЖ-305 (ГОСТ 20907—75)	Фенолоспирты марки Б (ТУ 6- 05-1164—75)
Химическая природа	Жидкий продукт резольной конденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов — оксида магния и едкого натра, модифицированный 2—3% фурфуролилового спирта	Жидкий продукт резольной конденсации фенола и формальдегида в присутствии едкого натра	Первичные продукты резольной конденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов-оснований, содержащие около 50% воды
Внешний вид	Жидкость красновато-коричневого цвета		Прозрачная жидкость темно-красного цвета
Мас. доля, %:			
- сухого остатка;	—	≥60	48—52
- свободного фенола (методом отгонки с водяным паром);	≤3,0	≤7,0	≤3,0
- свободного формальдегида;	≤5,0	≤3,0	≤4,0
- ацетона;	—	2—12	—
- щелочи	—	—	≤1,4

Показатель	Марка		
	СФ-480 (ТУ 6-05-1813 -77)	СФЖ-305 (ГОСТ 20907—75)	Фенолоспирты марки Б (ТУ 6- 05-1164—75)
Условная вязкость, с [ВЗ-246 (20±1)°С, ди- аметр сопла 4 мм]	≤40	—	Низковязкие
Растворимость в водопроводной во- де при 20 °С в те- чение срока гаран- тийного хранения	—	—	≥1: 3
Концентрация во- дородных ионов рН	7,0—8,5	Не нормируется	
Гарантийный срок хранения, месяцев	3	3	2
Прочность на рас- тяжение, МПа, по технологической пробе (270°С, 35 с): - в горячем со- стоянии; - в холодном со- стоянии	0,38	0,22 *	—
	1,80	1,50 *	—
Состав технологи- ческой пробы, мас. ч.	Песок 1К02А/Б 100; СФ-480 2,5, катализатор М-1 0,5—0,6	Песок 1К02А/Б 100; СФЖ-305 2,5, катализатор М-1 0,5-0,6	—
Общая санитарно- гигиеническая оценка	Трудно горючий продукт (темпе- ратура вспышки после испарения воды 122 °С), токсичен		Не горючи, не взрывоопасны, токсичны

Для повышения прочности возможно введение в СФЖ-305 20—25 мас. до-
ля, % карбамида.

Катализатор М-1 представляет собой водный раствор карбамида,
хлористого аммония и хлорного хрома и имеет следующие показатели:
плотность 1,165 — 1,175 г/см³; рН = 2,0 — 3,5; мас. доля азота 20%,
срок хранения 6 месяцев.

В качестве катализатора горячего отверждения фенолоспиртов используют сильнокислые соли, например насыщенный водный раствор хлорного железа (FeCl_3) или сочетание FeCl_3 с отвердителем АМ.

Чисто карбамидные связующие находят ограниченное применение при производстве отливок из магниевых и алюминиевых сплавов.

Развитие за рубежом получил Warm-box-процесс (процесс «теплые ящики»), предусматривающий быстрое отверждение в оснастке смесей с фурановыми или фенолформальдегидными смолами, причем температура оснастки снижена до 150 — 180 °С, соответственно снижаются энергозатраты, затраты на амортизацию оснастки, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда. Примером связующего является карбамидофурановая смола, содержащая 70% фурфуролового спирта, менее 0,5% воды, менее 2,5% азота и менее 0,4% свободного формальдегида, которую вводят в смесь в количестве 1,0 — 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. песка. Высокая скорость отверждения стержней в условиях умеренного нагрева обеспечивается подбором специальных катализаторов, например растворов солей п а р а - т о л у о л с у л ь ф о к и с л о т ы (п-ТСК.) с катионом двухвалентной меди. Расход катализатора составляет 20 — 30% массы смолы. Подобный реагент может быть получен непосредственно в процессе смесеприготовления путем перемешивания с песком водометанольных растворов п-ТСК или БСК или метансульфокислоты и соли, например карбоната меди (или карбонатов NH_4 , Na, K, Ca, Ba, Ni, Al). Дальнейшее повышение скорости отверждения в теплой оснастке достигается при создании разрежения в объеме стержня посредством отсоса воздуха через венты в оснастке. При этом температура оснастки может быть снижена до 80 — 120 °С.

2.3.4. Связующие теплового отверждения вне оснастки

Технология, основанная на применении связующих теплового отверждения, достигаемого путем конвективной сушки стержней или форм, извлеченных из оснастки, была преобладающей вплоть до конца 40-х годов XX века, пока ей на смену не пришли разнообразные варианты химического отверждения смесей в холодной оснастке. Лучшие представители связующих теплового отверждения обеспечивали достижение удельной прочности на разрыв свыше 0,7-0,8 МПа, низкую гигроскопичность, достаточную термостойкость и податливость стержней, легкую выбиваемость.

В табл. 101 приведен перечень сохраняющих в России актуальность связующих теплового отверждения.

Связующие теплового отверждения

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, мас. ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении, МПа	Назначение	Примечание
Льняное масло (ГОСТ 5791—81)	Неводорастворимо; $\rho_{20}^{\circ\text{C}} = 0,928-0,936 \text{ г/см}^3$; йодное число не менее 170; содержание неомыляемых веществ не более 1%	Песок 1К02 98,5; льняное масло 1,5; вода 3,0	200-220	1	0,9	В качестве эталона при сравнительных лабораторных испытаниях связующих материалов	—
Кормовая патока-мяксы (отход свекловичного производства)	Густая липкая желто-коричневая жидкость, $\rho = 1,30 \text{ г/см}^3$, содержание сухого остатка — $\geq 50\%$, золы $\leq 10\%$	Песок 1К02 100; связующее 2; глина 6; вода 4	160 - 180	60 мин	0,15	Изготовление стержней 4 - 5 классов сложности, приготовление противопригарных красок	Заводы по переработке кормовой свеклы

Связующий материал	Характеристика	Состав техно-логической пробы, мас. ч.	Темпе-ра-тура суш-ки, °С	Про-дол-жи-тель-ность суш-ки, ч	Удельная проч-ность при ра-тяжении, МПа	Назначени-е	При-мечание
Связующее 4ГУ ("в" или "п") (раствор в бензине сплава полувывсыхающего растительного масла с канифолью или нефтеполимерной смолы в бензине) (ТУ 6-10-1317-76)	Водонерастворимо; содержание растворителя (бензина) не более 47 мас. доля, %, горючее вещество	Песок 1К02 100; 4ГУ (в) 2; вода 2	200-220	1	"в" -0,65 "п" -0,45	Изготовление стержней 1 и 2 классов сложности для всех видов литья	Производство связующего ограничено
Олифа натуральная (продукт переработки льняного или конопляного масла при 250 °С без доступа воздуха в присутствии сиккативов) (ГОСТ 7931—76)	Неводорастворима; $\rho \geq 0,930 - 0,938$ г/см ³ ; йодное число - не более 6-7; продолжительность полного высыхания при 18—22 °С и относительной влажности воздуха 60—70% не более 24 ч	Песок 1К02 98,5; олифа натуральная 1,5; вода 3,0	200-220	1	0,8	Изготовление стержней 1 и 2 классов сложности, приготовление противопригарных красок	Применение ограничено, т. к. сырьем для получения связующего служат пищевые продукты

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, мас. ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении, МПа	Назначение	Примечание
Олифа оксоль (продукт окисления растительных масел с добавлением сиккатива и бензина: В - из льняного масла, СМ - из смеси льняного и конопляного масел, ПВ — из подсолнечного или соевого масел) (ГОСТ	Водонерастворима; кислотное число ≤ 6 ; температура вспышки в закрытом тигле ≥ 32 °С; продолжительность высыхания при 18- 20 °С и относительной влажности воздуха 60- 70% - не более 24 ч (для марки В - не более 20 ч)	Песок 1К02 98; олифа оксоль 2; вода 2	200-220	1	0,5	Изготовление стержней 1 и 2 классов сложности для всех видов литья	Применение ограничено, сырьем для получения связующего служат пищевые продукты
Палевый и желтый декстрин (продукт неполного гидролиза крахмала при его нагревании с минеральными кислотами) (ГОСТ 6034—74)	Водорастворим; содержание влаги $\leq 5\%$, золы $\leq 0,6\%$ (на сухое вещество); кислотность 0,1-М раствора NaOH или КОН на 100 г абсолютно сухого декстрина $\leq 50\%$; растворимость сухого вещества (20°С) $\geq 93,5-95,0\%$	Песок 1К02 100; связующее 1,25; вода 2,25	160-180	60 мин	$\geq 0,4$	Изготовление стержней 3-4 классов сложности, приготовление клеев и противопожарных покрытий	Изготовители декстриновые и крахмало-паточные предприятия

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, мас. ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении МПа	Назначение	Примечание
Связующее П (раствор окисленного петролятума в бензине) (ТУ 38.001316—79)	Водонерастворимо; однородная маслянистая жидкость от светло-коричневого до темно-коричневого цвета; $\rho_{20}^{\circ\text{C}} = 0,820-0,880 \text{ г/см}^3$; число омыления, мг КОН/г ≥ 57 ; температура, °С: застывания - 12, вспышки >33 , воспламенения 45-50. Горюче. Гарантийный срок хранения 2 года	Песок 061 К02А— 02Б или 1К02 А или Б 100; связующее П 2; вода 2,5-3,0	230-240	1,5	0,40	Изготовление стержней при производстве отливок из чугуна, стали и цветных сплавов	-
Крепитель СКТ-10 (70%-ный раствор госсиполовой смолы* ¹ в уайт-спирите)	Неводорастворим; однородная маслянистая жидкость от темно-коричневого до черного цвета; условная вязкость (20 °С, ВЗ-4 с диаметром сопла 4 мм) 100-270 с; $\rho = 0,90-0,94 \text{ г/см}^3$; кислотное число, мг КОН/г ≥ 33 ; содержание влаги <2 мас. доля, %	Песок 1К02Б 100; СКТ-10 2	220 ± 5	1	$\geq 0,5$	То же	-

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, мас. ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении МПа	Назначение	Примечание
Крепитель СКТ-11 (раствор госсиполовой смолы ^{*1} в уайт-спирите)	Водонерастворим; однородная маслянистая жидкость от темно-коричневого до черного цвета; условная вязкость (20 °С, ВЗ-4 с диаметром сопла 4 мм) 50—60 с; $\rho_{20}^{\circ\text{C}} = 0,87—0,92 \text{ г/см}^3$; кислотное число, мг КОН/г ≥ 40	Песок К02Б 98; СКТ-11 2	220 ±5	1	$\geq 0,55$	Изготовление стержней при производстве отливок из чугуна, стали и цветных сплавов	-
Крепитель ККС-12 (раствор госсиполовой смолы ^{*1} в дизельном топливе)	Неводорастворим; однородная маслянистая жидкость от темно-коричневого до черного цвета.	Песок К02Б 100; ККС-12 2	220 ±5	1	0,50	То же	-
Пектиновый клей (отход переработки жома плодов и овощей в присутствии разбавленных кислот с последующими фильтрацией и упариванием)	Водорастворим; темно-коричневая жидкость плотностью $1,30 \text{ г/см}^3$, содержание сухих веществ $\geq 85\%$, золы $\leq 15\%$	Песок 1К02 100; связующее 2,5 вода 4,0	160 — 180	60 мин	$\geq 0,4$	Вместо декстрина при изготовлении стержней 4 класса сложности, клеев и противопригарных покрытий	-

Связующий материал	Характеристика	Состав техно-логической пробы, мас. ч.	Тем-пе-ра-тура суш-ки, °С	Про-дол-жи-тель-ность суш-ки, ч	Удель-ная проч-ность при растя-жении, МПа	Назначение	При-ме-ча-ние
Связующее КО (на основе кубового остатка, получаемого при дистилляции синтетических жирных кислот марок А и Б в бензиновых и керосиновых фракциях, характеризующихся показателями: температура вспышки в закрытом тигле ≥ 28 °С, перегоняется 98% при температуре ≤ 285 °С) (ТУ 38.1071277-80)	Водонерастворимо; однородная маслянистая жидкость от коричневого до черного цвета; мас. доля воды $\leq 0,3\%$; $\rho_{20^\circ\text{C}} = 0,84$ г/см ³ ; кислотное число, мг КОН/г ≥ 23 ; количество растворителя, об. доля, % ≤ 56 ; температура вспышки в закрытом тигле 37 °С; температура воспламенения 51 °С; пределы взрываемости паров в смеси с воздухом 1,4- 6,0 об. доля, %. Горючее	Песок 061КО 2А или 1КО2Б (влажность $< 0,5\%$) КО 2	220 — 240	45— 60 мин	0,40	Изготовление стержней всех классов сложности (преимущественно мелких) и изготовление форм	-
Необесмоленное KB (упаренная «кислая вода» газогенераторных станций, работающих на древесном топливе) (ТУ 81-05-114-77)	Водорастворимо; однородная гемная жидкость; $\rho = 1,27-1,29$ г/см ³ ; содержание сухих веществ ≥ 70 мас. доля, %; содержание нерастворимой смолы ≤ 10 мас. долей, %	Песок 1КО2 100: KB 4	140- 160	1	\geq 0,25	Изготовление стержней 3-4 классов сложности, добавка в формовочные краски и смеси для сырой формовки	-

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, мас. ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении, МПа	Назначение	Примечание
Связующее УСК-1 (на основе кубового остатка, получаемого при дистилляции жирных кислот марок А, Б или С в бензиновых и керосиновых фракциях с дополнительной активировающей присадкой в виде асфальтосмолистых соединений) (ТУ 38.1071277-80)	Водонерастворимо; однородная маслянистая жидкость от коричневого до черного цвета; мас. доля воды $\leq 0,3\%$; $\rho_{20^\circ\text{C}} \leq 0,90 \text{ г/см}^3$; кислотное число, мг КОН/г ≤ 50 ; температура застывания 4°C ; температура вспышки в закрытом тигле 37°C ; температура воспламенения 51°C ; пределы взрываемости паров в смеси с воздухом 1,4—6,0 об. доля, %. Горюче	Песок 061К02А или 1К02Б (влажность $\leq 0,5\%$) 100; УСК-1 2	220-240	45-60 мин.	0,40	Изготовление стержней всех классов сложности (преимущественно мелких) и изготовление форм	-
ТОП (талловый пек + керосин)	Неводорастворим; раствор таллового пек в керосине в соотношении (65:35), однородная жидкость от темно-коричневого до черного цвета. Условная вязкость [ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм, 20°C] 41 с; плотность (20°C) $0,92 \text{ г/см}^3$	Состав технологической пробы, мас. ч.: песок 1К02А 92; связующее ТОП 6; глина огнеупорная 2	220	30-40	0,3-0,35	Изготовление средних стержней наибольшей и средней серийности	-

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, мас. ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении, МПа	Назначение	Примечание
Пектол (ТУ ОП 13-028112 5-89—87)	Водонерастворим; раствор таллового пека в легком талловом масле в соотношении (1,0-4,0) : 1,0; однородная жидкость темно-коричневого цвета; мас. доля воды, %, — следы; кислотное число, мг КОН на 1 г продукта, не менее 55; Температура вспышки 196 °С ; температура воспламенения 324°С	Рекомендуется к применению в комплексном эмульсионном связующем типа СБ взамен снятой с производства сланцевой смолы ГТФ. Эмульсия темно-коричневого цвета; условная вязкость (ВЗ-246) 15—90 с; плотность 1,11— 1,18 г/см ³ . Состав технологической пробы: эмульсионное связующее 6,0; глина формовочная 2,0; песок 061К02А или 1 К02Б—остальное (до 100%)	200-220	60 мин	0,17	Изготовление средних стержней небольшой и средней серийности	-

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, мас. ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении, МПа	Назначение	Примечание
Лигносульфонаты технические (ТУ 13-0281036-05—89)	Водорастворимы (характеристику см. в табл. 90)	Применяются, как правило, в сочетании с другими, в частности, неводорастворимыми органическими связующими, эмульгируя их, а также с растворителями углеводородного ряда (керосин и др.)	160-180	1	0,12	То же	Изготовители целлюлозобумажные комбинаты, использующие сульфитный метод переработки древесины на целлюлозу

¹ Госсиполовая смола (хлопковый гудрон) — кубовые остатки при дистилляции жирных кислот из хлопкового соапстока следующего состава, мас. доля, %: неомыляемые вещества 10—22, истинные жирные кислоты 50—65, окисленные жирные кислоты 16—31.

Однако принципиальные недостатки технологии, основанные на конвективной сушке стержней, привели к вытеснению ее (за исключением особых случаев) из практики литейного производства технически развитых стран.

Недостатки:

- необходимость получения смеси, обладающей прочностью в сыром состоянии $\geq 0,015—0,020$ МПа (на сжатие), что усложняет смешеприготовление и формообразование;
- деформация и потеря размерной точности стержней при транспортировке их в сыром состоянии в сушила;
- пережог «верха» и недосушка «низа» стержней при конвективной сушке;
- высокие энергозатраты.

Связующие теплового отверждения могут быть водонерастворимыми и водорастворимыми, большая часть их претерпевает необратимые структурные изменения при тепловом отверждении.

Контрольные вопросы по главе 2

1. Какие виды связующих композиций Вы знаете?
2. Чем отличаются органические связующие от неорганических?
3. Как получают «жидкое стекло»?
4. Перечислите модификаторы и отвердители жидкого стекла.
5. Расскажите о современных органических связующих, используемых совместно с жидкими отвердителями в составах ХТС.
6. Что такое фосфатные связующие и способы их применения?
7. Что Вам известно об органических связующих, быстроотверждаемых при продувке газовыми реагентами?
8. Какие факторы учитываются при выборе органических связующих для получения отливок из сталей, чугунов и цветных сплавов?
9. Назовите передовые и перспективные технологии при изготовлении стержней в единичном, мелкосерийном и серийном производстве отливок.
10. Чем отличаются связующие теплового отверждения в оснастке и теплового отверждения вне оснастки?

ГЛАВА 3. ПЕСЧАНЫЕ СМЕСИ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СВЯЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

Масштабы применения технологических процессов изготовления массовых, крупносерийных и серийных стержней из смесей, отверждаемых под воздействием жидких катализаторов, газовых и аэрозольных реагентов, быстро растут. Одновременно с этим все еще сохраняется значимость таких способов изготовления стержней, как отверждение в нагреваемой оснастке и тепловая сушка. Постоянно совершенствуются связующие композиции, способы отверждения, стабилизация свойств стержней, утилизация отходов.

3.1. Смесы, отверждаемые конвективной сушкой

Свойства и составы типовых песчано-масляных смесей приведены в табл. 102.

Таблица 102

Свойства и составы песчано-масляных смесей

Показатель	Номер состава смесей					
	1	2	3	4	5	6
Содержание глинистой составляющей, %	≤1,0	≤2,0	≤2,0	2,0-5,0	0,5-1,0	0,5-1,0
Влажность, %	1-3	1-3	2-3	2-4	2,5-3,5	1,6
Газопроницаемость, ед.	130-150	130-150	>120	>100	170-180	—
Прочность при сжатии в сыром состоянии, МПа	0,003-0,005	0,003-0,006	0,004-0,007	0,006-0,010	<0,005	0,003-0,0045
Прочность при разрыве в сухом состоянии, МПа	0,7-1,0	0,7-1,0	1,2-1,5	1,0-1,3	1,3-1,5	1,7-1,9

Примечание. Содержание компонентов (мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка):

Состав 1: 1,5-2,5 растительного масла или олифы.

Состав 2: 1,5-2,5 связующего 4ГУ.

Состав 3: 2,5-3,0 связующего 4ГУ и 1,5-3,0 технического лигносульфоната.

Состав 4: 2,0-4,0 связующего 4ГУ, 2,0-3,0 технического лигносульфоната, до 3,0 формовочной глины.

Состав 5: 0,5 связующего 4ГУ, 5,0 технического лигносульфоната, 0,5 формовочной глины, 0,7 кубовых остатков производства поливинилпирролидона, 0,05 натриевых солей жирных карбоновых кислот.

Состав 6: 1,0-1,5 растительного масла или олифы, 0,1-0,7 лака ХВ-784 (аэрозоль поливинилхлорида в композиции дибутилфталата и ксилола).

Смеси готовят в бегунах или лопастных смесителях. Температура сушки 180-220 °С.

Смеси 1-3 (см. табл. 102.), а также 5 и 6 предназначены для пескоструйно-пескострельного изготовления стержней, 4 - для ручной или машинной набивки. При этом смесь 5 не является песчано-масляной, так как связующее 4ГУ, используемое в минимальной степени, является скорее модифицирующей добавкой. Смеси 1-3 могут использоваться для стержней I класса сложности.

Газотворность песчано-масляных смесей 8-12 см³/г.

В табл. 103 приведены составы и свойства смесей теплового отверждения на неводных синтетических связующих.

Смеси 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10 используют для массового изготовления стержней на пескоструйных машинах с последующей сушкой на драйерах, смеси 3, 6, 7, 11, 12, 13 — для ручного или машинного изготовления стержней. Высокотекучие смеси (с прочностью в сыром состоянии 0,008 — 0,010 МПа) могут быть пластифицированы путем добавки глины: при этом их прочность в сыром состоянии возрастает до 0,01—0,02 МПа и более, но одновременно существенно (в 2 раза и более) снижается прочность в сухом состоянии. ЛСТ является хорошим эмульгатором для неводных связующих УСК-1, КО, СКТ-10 и других, способствует их лучшему распределению по массе наполнителя, повышению термостойкости смесей, позволяет повысить температуру сушки и этим повысить производительность сушил. Смесь 5 применяют при производстве стальных отливок. Смесь 13 служит полноценным заменителем смесей со связующим СБ (ЛСТ+ генераторная сланцевая смола ГТФ).

В табл. 104 приведены составы и свойства стержневых смесей, в которых связующее (чаще всего комплексное) является полностью водным (водорастворимым), причем в большинстве случаев одним из компонентов связующего является ЛСТ. Смеси со связующим КВ, а также с АХФС относятся к быстросохнущим. Смесь 1 позволяет получить стержни I класса сложности, 2—II класса, 3—II и III классов, 4—III и IV классов, 5 и 6 - IV и V классов. Смесь 14 предназначена для изготовления стержней с высокой прочностью в сухом состоянии для производства литых секций котлов.

Появление фосфатных связующих привело к производству смесей теплового отверждения с указанными связующими, отличающихся низкой газотворностью и удовлетворительной выбиваемостью.

Таблица 103

Содержание компонентов смесей¹ (мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка) на неводных синтетических связующих и свойства этих смесей

Компоненты и характеристики смесей	Номер состава смесей					
	1	2	3	4 ²	5 ³	6
Связующее КО	3,1-3,9	—	1,9-5,4	2,25	1,5	2,5-3,5
Связующее УСК-1	—	3,0	—	—	—	—
Связующее СКТ-10	—	—	—	—	—	—
Лигносульфонаты технические ЛСТ, $\rho \geq 1,20 \text{ г/см}^3$	1,9-2,3	3,0	2,0-5,5	2,83	5,4	4-5
Формовочная глина	—	—	0,8-2,7	0,6	—	3-5
Галловый пек сульфатный	—	—	—	—	—	—
Уайт-спирит или керосин	0,2-0,4	—	0,6-1,1	0,5	0,5	—
Влажность, %	1,8-2,3	2,5-3,0	2,0-3,4	2,6-3,0	2,4-3,0	2,5-3,5
Газопроницаемость, ед., не менее	100	75	70-90	60	90	100
Прочность, МПа: при сжатии в сыром состоянии	0,006- 0,008	0,008- 0,010	0,005- 0,018	0,0065- 0,0075	0,0065- 0,0090	0,011- 0,017
при разрыве в сухом состоянии	1,0-1,7	0,8	0,8-1,3	0,8-1,2	0,8-1,2	0,4-1,0
Температура сушки, °С	220- 240	240- 250	220-240	360-380	360- 380	240- 280
Осыпаемость, %	<0,1	<0,1	—	—	—	<0,5
Газотворность, см ³ /г	8-9	8-9	—	—	—	—

Компоненты и характеристики смесей	Номер состава смеси						
	7 ⁴	8 ⁵	9 ⁶	10	11	12	13 ⁷
Связующее КО	—	—	—	—	—	—	—
Связующее УСК-1	4,1-4,5	1,3	—	—	—	4,0	—
Связующее СКТ-10	—	—	1,0-4,0	—	—	—	—
Лигносulfонаты технические ЛСТ, $\rho > 1,2 \text{ г/см}^3$	4,1-4,5	3,5	0,4-3,0	—	3,0	4,0	4,8-5,1
Формовочная глина	1,3-1,4	—	0,5-2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Талловый пек сульфатный	—	—	—	4,2	3,1	—	—
Уайт-спирт или керосин	—	—	—	1,8	1,4	—	—
Влажность, %	3,2-3,4	2,5	2,0-3,0	2,0-3,0	2,0-3,0	3,2-3,8	До 3,0
Газопроницаемость, ед.	115-120	140	—	150-200	150-200	—	100-150
Прочность МПа: при сжатии в сыром состоянии	0,011-0,013	0,007	0,005-0,007	0,006-0,010	0,023-0,026	0,011-0,022	0,013-0,016
при разрыве в сухом состоянии	1,05-1,50	2,3	1,0-1,2	1,5-1,7	1,6-1,8	0,6-1,2	0,8-1,0
Температура сушки, °С	290-320	250	220	220-250	240-250	240-250	200-220
Осыпаемость, %	—	0,01	—	<0,1	<0,1	—	≤0,1
Газотворность, см ³ /г	—	11	—	—	—	—	—

¹ Добавляется вода до получения требуемой влажности.

² Дополнительно содержит 0,21 мас. ч. связующего РСМ (эмульсии глициринового гудрона в воде), $\rho = 1,25-1,32 \text{ г/см}^3$

³ Дополнительно содержит 0,54 мас. ч. связующего РСМ, 0,5 мас. ч. асбест-крошки и 0,2 мас. ч. азотно-кислого натрия.

⁴ Дополнительно содержит 8,2-10,5 мас. ч. древесной муки марки 180.

⁵ Дополнительно содержит 0,7 мас. ч. гудрона — кубовых остатков дистилляции жирных кислот при производстве мыла и жиров.

⁶ Дополнительно содержит 0,1-0,5 мас. ч. отхода от регенерации медно-никелевого катализатора, применяемого при гидрировании растительных жиров.

⁷ Дополнительно содержит 0,9-1,2 мас. ч. пектола — раствора таллового сульфатного пека в легком талловом масле.

Компоненты и характеристики смесей	Номер состава смесей						
	8 ⁹	9 ¹⁰	10 ¹¹	11	12	13 ¹²	14 ¹³
Кварцевый песок	87-95	84-92	95	98	98	97	94-96 ⁵
Натриевая селитра	—	—	—	—	0,75-1,00	—	—
ЛСТ ($\rho=1,22-1,24$ г/см ³)	1-3	2-4	4,00-4,75	6	6	2,5	2-4
Формовочная глина	1-5	1-2	—	2	2	3	—
Влажность, %	1,2-1,4	3,5-4,5	—	3,0-3,5	3,0-3,5	2,2-2,5	2,0-3,0
Газопроницаемость, ед.,	60-100	80-120	140-150	100	100	120-140	100
Прочность, МПа: при сжатии в сыром состоянии	0,023-0,041	0,035-0,055	0,0042-0,0047	0,010-0,016	0,010-0,016	0,014-0,017	—
при растяжении в сухом состоянии	0,47-1,03	0,2-0,3	1,20-1,25	0,22	1,1-1,2	0,78-0,85	2,0-3,0
Температура сушки, °С	180-200	≥200	250-270	≥200	≥200	≥200	≥200
Осыпаемость, %	—	<1,5	до 0,14	—	—	0,02	—

¹ Добавляется вода до получения требуемой влажности.

² Смесью дополнительно содержит 0,5 об. ч. мазута; содержание прочих компонентов дано в объемных частях.

³ 1К0315

⁴ В том числе 10 мас. ч. полужирного песка.

⁵ 1К02А.

⁶ К0315Б.

⁷ Смесью дополнительно содержит 1,5 мас. ч. асбестовой крошки.

⁸ Смесью дополнительно содержит 1,8-2,7 мас. ч. АХФС (алюмохромофосфатной связки) и 0,45-0,9 мас. ч. связующего КО.

⁹ Смесью дополнительно содержит 3-5 мас. ч. АХФС.

¹⁰ Смесью дополнительно содержит 5-10 мас. ч. молотого ваграночного или маргеновского шлака основностью 0,8-1,8.

¹¹ Смесью дополнительно содержит 0,25-1,0 мас. ч. кубовых остатков производства поливинилпирролидона, $\rho=1,14$ г/см³.

¹² Смесью дополнительно содержит 0,5 мас. ч. карбамида и 0,5 мас. ч. пульвербакелита.

¹³ Смесью дополнительно содержит 2 мас. ч. поливинилацетатной эмульсии и 0,2-0,8 мас. ч. карбамида.

Основной областью применения жидкостекольных смесей теплового отверждения остаются подсушиваемые облицовочные составы для крупных форм. Для облегчения выбиваемости жидкостекольных смесей теплового отверждения используют известные добавки. Примеры смесей теплового отверждения с неорганическими связующими приведены в табл. 105.

Таблица 105

Содержание компонентов смесей (мас. ч.) теплового отверждения с неорганическими связующими и их свойства

Компоненты и характеристики смесей	Номер смеси					
	1	2	3	4	5	6
Кварцевый песок	100	100	100	100	100	95-97
Оборотная смесь	—	—	—	—	—	—
Хромомагнетит или хромистый железняк (хромит)	—	—	—	—	—	—
Формовочная глина	—	1	—	0,9-1,0	—	3-5
Алюмохромфосфатная связка (АХФС)	3,5	5	2,0-2,3	2,2-3,0	3,0-3,5	—
Жидкое стекло	—	—	—	—	—	5-6
Водный раствор едкого натра 10-20%-ный	—	—	—	—	—	0,5-1,5
Температура сушки, °С	250	150	150-160	150-155	200-210	200-220
Прочность, МПа: при сжатии в сыром состоянии	≤0,005	0,01-0,015	≤0,005	0,016-0,019	0,008-0,012	0,01-0,02
при растяжении в сухом состоянии	1,75-2,25	0,5-0,8	1,50-1,95	1,75-2,25	2,4-2,8	≥1,5
Газопроницаемость, ед., не менее	—	150-180	275-300	275-315	160-170	>150
Осыпаемость, %	≤0,1	—	0,2-0,3	—	0,01-0,03	—

Окончание табл. 105

Компоненты и характеристики смесей	Номер смеси					
	7	8	9	10	11	12
Газотворность, см ³ /г	≤4,5	4	—	—	—	—
Влажность (до сушки), %	3,0-3,5	1,0-1,5	0,5-1,0	1,2-1,4	0,5-1,0	3,0-4,5
Кварцевый песок	50-70	97-98	98	—	100	100
Оборотная смесь	30-50	—	—	—	—	—
Хромомагнетит или хромистый железняк (хромит)	—	—	—	100	—	—
Формовочная глина	—	—	2-4	—	1,0-2,0	—
Алюмохромфосфатная связка (АХФС)	—	—	—	—	—	—
Жидкое стекло	5-6	4,5-5,5	4-5	6,0-6,5	3-4	2-6
Водный раствор едкого натра 10-20%-ный	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5	1,5-2,0	0,8-1,0	—
Температура сушки, °С	200-220	200-220	200-220	200-220	200	200-220
Прочность, МПа: при сжатии в сыром состоянии	0,012-0,025	0,005-0,007	0,01-0,015	≥0,015	0,015-0,030	0,015-0,040
при растяжении в сухом состоянии	≥1,5	≥1,5	≥1,5	≥2,0	1,8-2,3	0,8-1,8
Газопроницаемость, ед., не менее	80	150	150	80	—	—
Осыпаемость, %	—	—	—	—	0,01	0,2
Газотворность, см ³ /г	—	—	—	—	—	—
Влажность (до сушки), %	3,5-4,5	3,0-4,0	2,5-3,0	4,5-6,0	2,3-2,5	5,0-7,5

Смесь 1 дополнительно содержит 2,5 мас. ч. воды.

Смесь 3 дополнительно содержит 0,5-1,0 мас. ч. глицерина.

Смесь 4 дополнительно содержит 0,5-1,3 мас. ч. полиглицеринов — побочных продуктов при производстве синтетического глицерина.

Смесь 5 дополнительно содержит 0,3-0,7 мас. ч. полиглицеринов и 0,05-0,15 мас. ч. полиэтиленполиамина.

В смесь 6 для облегчения выбиваемости отливок из чугуна и цветных сплавов рекомендуется вводить 1,5-3,0 мас. ч. древесных опилок, древесного пека, угля и т.п.

Смесь 7 применяется для форм при производстве стальных и чугунных отливок.

Смесь 8 дополнительно содержит 2-3 мас. ч. молотого боксита и 0,5-1,5 мас. ч. древесных опилок, древесного пека, угля и т. п. Область применения — стержни при производстве преимущественно стальных отливок.

Смесь 9 применяется для стержней при производстве преимущественно чугунных отливок. Для облегчения выбиваемости рекомендуется вводить 1,5-2,0 мас. ч. битума, растворенного в керосине.

Смесь 10 используется для облицовок форм при производстве крупных стальных отливок.

Смесь 11 дополнительно содержит 1,0-2,0 мас. ч. триполифосфата натрия.

Смесь 12 дополнительно содержит 0,3-2,3 мас. ч. хлорида натрия, 0,8-4,2 мас. ч. тринатрийфосфата и 2,9-9,7 мас. ч. воды.

3.2. Смеси, отверждаемые в нагреваемой оснастке

Применение обогащенных кварцевых песков для этих смесей является предпочтительным.

Стержневую смесь приготавливают в смешивающих бегунах с последующей транспортировкой в коробах на стержневые участки, где она распределяется по стержневым автоматам. Подобная схема требует повышенной живучести смеси (в идеальном случае — до 24 ч). Возможны более гибкие схемы с расположением смесеприготовительных агрегатов, обслуживающих группу стержневых автоматов, непосредственно на стержневых участках. При этом живучесть смесей может быть ограничена 3-4 ч, что создает предпосылки для использования более сильных катализаторов и повышения скорости отверждения стержней в нагреваемой оснастке.

Текучесть смесей с учетом повсеместно используемых способов пескоструйно-пескострельной подачи их в оснастку должна быть не менее 75 %.

В связи с тем, что преобладающим вариантом в массовом и крупносерийном производстве отливок является сочетание формовки по-сырому и стержней, полученных в нагреваемой оснастке, важную роль играет способность стержней не насыщаться влагой в собранной форме и не терять высоких эксплуатационных характеристик, то есть иметь пониженную гигроскопичность – не более 20%. Гигроскопичность смесей с карбамидно-фурановой смолой КФ-90, а также при сочетании смол КФ-90 и ФПР-24 не превышает 20%.

Свойства смесей, отверждаемых в нагреваемой оснастке, приведены в табл. 106.

Таблица 106

Свойства и составы смесей, отверждаемых в нагреваемой оснастке

Свойства смесей	Номер состава смесей						
	1	2	3	4	5	6	7
Текучесть, %, не менее	60-65	70	60	—	—	—	—
Температура отверждения, °С	220-240	220-240	220-240	220-240	220-240	220-240	220-240
Прочность при растяжении, МПа:							
в горячем состоянии:	0,28-0,5	—	—	—	—	—	—
через 15 с	—	0,2	0,22	0,33 ¹	0,18 ¹	0,21 ¹	0,25 ¹
» 30 с	—	0,35	0,38	0,39	0,61	0,42	0,77
» 60 с	—	0,60	0,70	—	0,86	—	1,0
в холодном состоянии:	1,4-2,6	—	—	—	—	—	—
через 15с	—	0,8	0,8	1,72 ¹	1,65 ¹	1,53 ¹	2,41 ¹
» 30 с	—	1,0	1,1	2,19	3,30	2,73	4,11
» 60 с	—	2,0	2,1	—	2,5	—	3,0
Область применения по типу сплавов	СЧ	Цветные сплавы	СЧ	СЧ,	СЧ	—	—

Свойства смесей	Номер состава смесей						
	8	9	10	11	12	13	14
Текучесть, %, не менее	—	92	—	—	—	—	—
Температура отверждения, °С	220-240	220	240-260	260	270	240-260	220-240
Прочность при растяжении, МПа:							
в горячем состоянии:							
через 15 с	0,14 ¹	0,6 ²	—	—	0,24	—	—
» 30 с	0,37	—	—	—	0,33	—	—
» 60 с	—	—	—	—	0,58	0,58-0,65	—
в холодном состоянии:							
через 15с	—	—	—	—	—	—	2,2-3,2
» 30 с	1,08 ¹	3,9 ²	—	2,57 ²	1,23	—	—
» 60 с	2,16	—	—	—	2,25	—	—
	—	—	2,3-2,5	3,80	2,03	4,0-4,5	—
Область применения по типу сплавов	СЧ	Цветные отливки, мелкие тонкостенные отливки СЧ			Стальные отливки		СЧ, сталь

¹Через 10 с.²Через 20 с.

В составы смесей на 100 мас. ч. сухого среднезернистого обогащенного кварцевого песка входят:

1) смола КФ-90 2,35, катализатор КЧ-41 0,50, спирт изопропиловый 0,15, стеарат кальция 0,05, сурик железный марки А или Б или пигмент железооксидный 0,4-2,0;

2) смолы КФ-35 и КФ-40 (1:1) 2,4, катализатор на основе нитрата меди 0,8-1,0, моноэтаноламин 0,04, бегхаузная пыль 0,5;

3) см. смесь 2 плюс 0,4 мас. ч. смолы ФПР-24;

4) 2,5 мас. ч. смолы КФ-90 и 0,5-0,6 катализатора КЧ-41;

5) 1,9 мас. ч. смолы КФ-90, 0,6 мас.ч. смолы ФПР-24 и 0,5 мас. ч. катализатора КЧ-41;

6) 2,2 мас. ч. смолы ФПР-24, 0,6 мас. ч. катализатора ФС 26/6, 0,1 мас. ч. ПАВ «Прогресс» и 0,6 мас. ч. сурика железного;

- 7) 1,5 мас. ч. смолы КФ-90, 1,5 мас. ч. смолы ФПР-24, 0,6 мас. ч. катализатора КЧ-41;
- 8) 2,5 мас. ч. смолы СФ-411, 0,5-0,6 мас. ч. катализатора М;
- 9) 2,6 мас. ч. смолы М-3, 0,4 мас. ч. ЛСТ, 0,14 мас. ч. масла «Лапрол 25-02-2-70»;
- 10) 2,17 мас. ч. смолы КФ-МТ, 0,29 мас. ч. водного раствора бишофита, 0,72 мас. ч. фенолоспирта, 0,19 мас. ч. автотракторного масла АК-15;
- 11) 2,1 мас. ч. смолы М-3, 0,3 мас. ч. катализатора АМ, 0,9 мас. ч. фенолоспирта, 0,1-0,3 мас. ч. низковязкого минерального масла;
- 12) 2,5 мас.ч. смолы СФ-480, 0,5 мас. ч. катализатора М-1;
- 13) 4,0 мас. ч. фенолоспирта, 0,5 мас. ч. водного раствора хлорного железа $\rho=1,47 \text{ г/см}^3$;
- 14) 3-4 мас. ч. 20%-го раствора карбамида (мочевины) в фенолоспирте, 0,15-0,4 мас. ч. катализатора АМ;
- Газотворная способность смесей по нагреваемой оснастке, как правило, не превышает 10-12 г/см³.

3.3. Холоднотвердеющие и самотвердеющие смеси

К ним относятся смеси, отверждаемые в холодной оснастке за счет химических реакций, проходящих между связующим (например смола, жидкое стекло) и жидким или порошкообразным отвердителем или газообразным реагентом.

3.3.1. Смесы, отверждаемые в холодной оснастке жидкими и порошкообразными отвердителями или катализаторами

Наиболее распространенные холоднотвердеющие смеси (ХТС) на основе жидкого стекла и синтетических смол, для отверждения которых применяются как жидкие, так и порошкообразные отвердители.

3.3.1.1. Холоднотвердеющие смеси с кислотноотверждаемыми смолами

Содержание связующего в ХТС - основной показатель состава, определяющий уровень прочностных характеристик стержней и форм, качество отливок, санитарно-гигиенические характеристики процесса и его технико-экономическую эффективность.

Следует стремиться к минимальному расходу смолы с учетом достижения достаточной общей и поверхностной прочности. Мини-

мально возможный расход связующего определяется в первую очередь качеством применяемого песка. Желательно применение обогащенных (мытых и классифицированных) песков с содержанием глинистой составляющей не более 0,5% и с зернистостью не менее зернистости песка марки 1К02А. Это требование особенно актуально для высококачественных силанизированных фурановых смол (типа КФ-65С, ФФ-65С), расход которых на обогащенном песке составляет 1,0-1,2 мас. ч. для стержней и 0,8-1,0 мас. ч. для облицовок крупных форм (рис.75.).

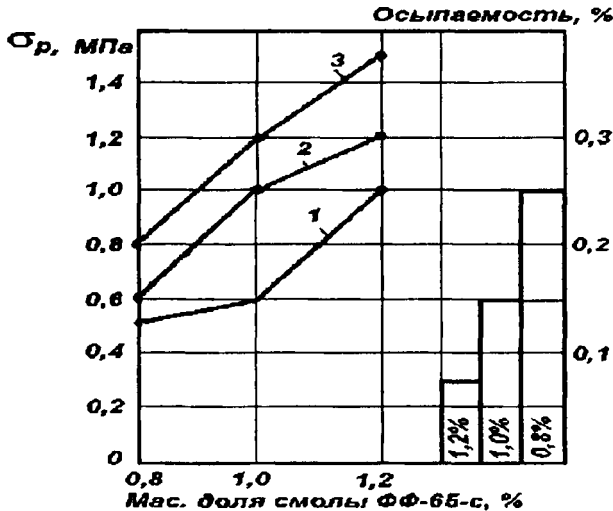


Рис.75. Зависимость прочности при разрыве и осыпаемости (через 24 ч) ХТС от содержания (мас. долей, %) смолы ФФ-65С:

1- через 1 ч; 2- через 4 ч; 3- через 24 ч (катализатор отверждения – водный раствор БСК, $\rho=1.265 \text{ г/см}^3$, 33% массы смолы)

Применение небогатенных песков с глиносодержанием более 0,7-0,8%, особенно мелкозернистых (1К016Б, 1К01А, Б), приводит к существенному падению прочности на всех этапах твердения, в первую очередь - на начальном этапе (рис.76); для компенсации потерь прочности расход смолы вынужденно повышается в 1,2-1,5 раза, одновременно возрастают затраты на дорогостоящее связующее и ухудшаются санитарно-гигиенические показатели процесса.

Типовые составы ХТС со смолами и их основные свойства приведены в табл. 107.

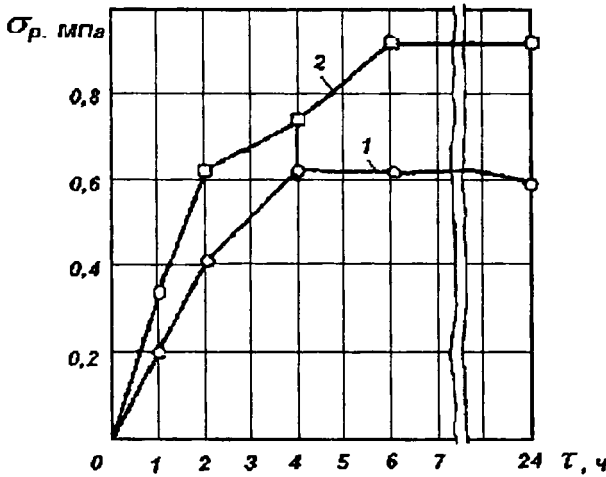


Рис.76. Влияние качества кварцевого песка на отверждение ХТС с фурановой смолой (100 мас. ч. песка, 1,0 мас. ч. КФ-65С, 0,8 мас. ч. H_3PO_4 , $\rho=1,59$ г/см³):
песок Люберецкий 2К016А; 2- песок 1КРК (основные фракции 0315, 02;)

Для получения толстостенных стальных отливок ответственного назначения используют ХТС с наполнителями повышенной огнеупорности и с минимальными объемными изменениями при высокотемпературном нагреве: зернистыми концентратами циркона, хромита, диспен-силлиманита и др. При этом содержание смоляного связующего и кислотного катализатора на 100 мас. ч. наполнителя уменьшается (по сравнению с составом на кварцевом песке) в $\rho_{н.л.о}/\rho_{к.п}$ раз, где $\rho_{н.л.о}$ и $\rho_{к.п}$ - объемные массы соответственно наполнителя повышенной огнеупорности и кварцевого песка (2,655 г/см³).

ХТС на смолах обладают высокой сыпучестью и соответственно малой прочностью в сыром состоянии ($\leq 0,003$ МПа при сжатии) и легко уплотняются вибрацией.

Живучесть ХТС изменяется в интервале 1-2 мин (для смесей ускоренного отверждения) до 5-10 мин и зависит от расхода и концентрации кислоты и температуры внешней среды.

Скорость отверждения зависит от живучести, температуры среды и компонентов, а также заданного уровня манипуляторной прочности (для форм таковой является 0,15-0,20 МПа, для стержней - 0,6-0,7 МПа при сжатии при выдержке цилиндрического образца в оснастке). Скорость отверждения регулируется от 5-6 до 30-40 мин в основном в результате изменения расхода катализатора отверждения.

При отверждении прочность в первую очередь формируется во внешних слоях стержней и форм, контактирующих с воздухом. «От-

ставание» в формировании прочности внутренних слоев стержня или формы является временным и нивелируется в течение 1,5-2 ч.

Типичная кинетика отверждения ХТС с современными фурановыми смолами (КФ-65С, ФФ-65С) показана на рис. 77.

ХТС с карбамидными (КФ-Ж) и карбамидно-фурановыми смолами низшей категории (БС-40) гигроскопичны и при выдержке в течение суток в условиях повышенной относительной влажности воздуха разупрочняются в 1,5-2 раза. Для ХТС с карбамидно-фурановыми смолами средней и высшей категории, а также с фенолофурановыми и фенолоформальдегидными смолами гигроскопичность менее характерна.

Газопроницаемость ХТС определяется содержанием связующей композиции и гранулометрией наполнителя: как правило, она бывает не ниже 200 ед.

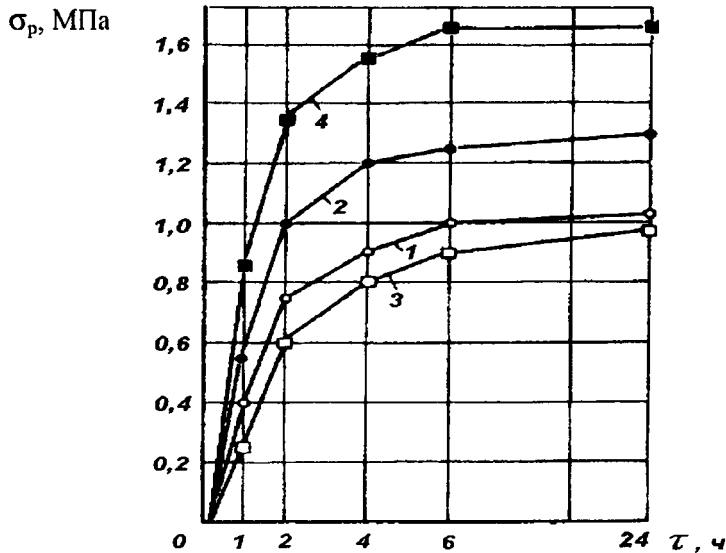


Рис.77. Кинетика отверждения ХТС с фурановыми смолами КФ-65С и ФФ-65С: 1, 2- 1,2 мас. ч. карбамидно-фурановой смолы, 0,8 мас. ч. H_3PO_4 , $\rho=1,59 \text{ г/см}^3$: (1- без силана, 2- 0,3% аминсилана в смоле), 3, 4- 1,2 мас. ч. фенолфурановой смолы, 0,3 мас. ч. БСК, $\rho=1,29 \text{ г/см}^3$ (3- без силана, 4- 0,3% аминсилана в смоле)

Таблица 107

Составы и свойства ХТС с кислотнo-отверждаемыми смолами

Марка смолы	Расход смолы, мас. ч. на 100 мас. ч. песка	Отвердитель	Расход отвердителя, мас. ч.	Прочность при растяжении, МПа,			Осыпae-мость через 24 ч., %	Газо-творность, см ³ /г	Живучесть, мин	Минимальное время отверждения в оснастке, мин	Назначение	Область применения
				1 ч	4 ч	24 ч						
КФ-Ж	3,0-3,5	H ₃ PO ₄ 45-50%-ная	0,6-1,25	>0,10	0,3-0,4	0,4-0,6	≤0,3	≥25	4-5	30	Стержни, средние формы	Цветные сплавы
КФ-Ж	3,0-5,0	Хлорное железо (раствор в воде)	0,3-0,6	>0,15	0,4-0,5	0,5-0,6	≤0,3	≥25	3-4	20-25	Стержни	То же
БС-40	1,6-1,7	H ₃ PO ₄ (ρ=1,56-1,58 г/см ³)	1,0-1,3	>0,2	0,6-0,7	0,7-0,8	0,03-0,06	До 16	2-3	До 10	Средние стержни (изготовление смеси в скоростных смесителях)	СЧ
БС-40	1,8-2,0		1,1-1,5	>0,2	0,5-0,7	0,7-1,0	0,02-0,06	До 20	До 2	6-7	Мелкие стержни	СЧ
ФФ-65	1,7-1,8	БСК (ρ=1,27 г/см ³)	0,55-0,60	0,6-0,8	1,2-1,4	1,5-1,8	<0,1	До 15	5-6	До 40	Стержни, формы	СЧ, сталь

Марка смолы	Расход смолы, мас. ч. на 100 мас. ч. песка	Отвердитель	Расход отвердителя, мас. ч.	Прочность при растяжении, МПа,			Осыпаемость через 24 ч., %	Газотворность, см ³ /г	Живучесть, мин	Минимальное время отверждения в оснастке, мин	Назначение	Область применения
				1 ч	4 ч	24 ч						
БС-40	1,8-2,0	Н ₃ Р ₀ ₄ (ρ=1,56-1,58 г/см ³)	0,8-1,0	>0,2	0,6-0,7	0,8-1,0	0,02-0,06	До 20	2,5-3,5	До 10	Средние стержни	СЧ
БС-40	1,8-2,0		0,6-0,8	0,15-0,20	0,6-0,7	0,8-1,0	0,02-0,06	До 20	5-10	До 40	Крупные стержни	СЧ
БС-40	1,3-1,5		0,4-0,9	0,10-0,15	0,4-0,5	0,4-0,5	<0,3	До 14	5-8	До 20	Средни и крупные формы ¹	СЧ
КФ-65С	1,0-1,2		0,6-0,8	0,2-0,3	0,5-0,7	1,0-1,4	<0,1	До 12	6-10	До 30	Крупные стержни	СЧ, ВЧ
КФ-65С	1,0-1,2		1,1-1,6	0,3-0,6	0,5-1,0	0,8-1,2	<0,1	До 12	1,5-2,5	6-10	Средние и мелкие стержни	СЧ, ВЧ
ФФ-65С	1,0-1,2	БСК (ρ=1,275 г/см ³)	0,3-0,5	0,9-1,0	1,2-1,3	1,3-1,5	<0,1	До 10	5-6	До 40	Стержни, формы	СЧ, ВЧ, сталь
РСФ-3010 (ОФ-1)	2,0-2,2	БСК (ρ=1,27 г/см ³)	1,0-1,2	0,8 ²	1,5 ²	2,5 ²	<0,2	До 16	5-6	До 40	То же	То же

Марка смолы	Расход смолы, мас. ч. на 100 мас. ч. песка	Отвердитель	Расход отвердителя, мас. ч.	Прочность при растяжении, МПа.			Осыпность через 24 ч., %	Газотворность, см ³ /г	Живучесть, мин	Минимальное время отверждения в оснастке, мин	Назначение	Область применения
				1 ч	4 ч	24 ч						
РСФ-3010 + 0,5% силана 112-23	1.3-1.4	БСК ($\rho=1,27$ г/см ³)	1.1-1.3	1,4 ²	2,5 ²	5,0 ²	<0.1	До 12	4-5	До 20	Стержни, формы	СЧ. ВЧ. сталь
СФ-3042	2,0-2,5		0.9-1,6	>0,2 ²	>0,55 ²	>0,7 ²	<0,2	До 16	4-7	До 40	То же	То же
ПФС	2,0-2,5		0.6-0,9	>0,3 ²	>0,8 ²	>2,5 ²	<0,2	До 10	5-15	До 60	То же	То же

¹ 25-50 мас. ч. песка и 50-75 мас. ч. регенерата

² При сжатии

Газотворная способность изменяется от 11-12 см³/г (ХТС на смолах ПФС, ФФ-65С, СФ-3042 с силаном) до 20-25 мг/см³ (для наименее термостойких ХТС на карбамидных смолах типа КФ-Ж).

Смоляное связующее выбирают с учетом допустимого содержания азота в ХТС, составляющего не более 0,15-0,25% при производстве отливок из СЧ, не более 0,06-0,10% при производстве отливок из ВЧ и из низколегированных чугунов; не более 0,03% массы смеси для стальных отливок и отливок из высоколегированных чугунов.

Для повышения связующей способности смолы типа РСФ-3010 (ОФ-1) и ФФ-1Ф модифицируют аминсиланом (АГМ-2, АГМ-9) или феноксисиланом 112-23 в количестве 0,1-1,0% от массы смолы.

При модифицировании силанами прочность смесей после суточного твердения повышается в 1,8-2,5 раза, что дает возможность снизить в смеси содержание связующего. Относительно низкая термостойкость ХТС с синтетическими смолами на основе кварцевого песка позволяет применять их для стальных отливок с толщиной стенок до 60-80 мм. Для отливок с большей толщиной стенок в составах ХТС кварцевый песок необходимо заменить высокоогнеупорными наполнителями: цирконом, дистен-силлиманитом и др.

Смеси с высокотермостойкими смолами, имеющими повышенный выход кокса при термодеструкции, могут служить источником образования горячих трещин в стальных отливках. Повышение податливости смесей достигается введением в связующее или непосредственно в смесь добавок-пластификаторов (молотой силикат-глыбы, боратов или хлоратов с температурой плавления 600-800 °С и др.), выгорающих добавок (древесные опилки или мука, пенополистироловая крошка и др.), демпфирующих добавок (вспученные перлит или вермикулит и др.), выполнением опустошений в малоподатливых частях стержня.

В большинстве случаев стержни и формы из смоляных ХТС окрашивают противопопригарными покрытиями.

3.3.1.2.Самотвердеющие фосфатные смеси

Газотворность феррифосфатных смесей определяется преимущественно парами воды, входящими в состав ортофосфорной кислоты, и значит от содержания в смеси ортофосфорной кислоты.

Типовые составы самотвердеющих смесей с *феррифосфатной системой* связующего приведены в табл. 108.

Таблица 108

Содержание компонентов (мас. ч.) и свойства железифосфатных (феррифосфатных) самотвердеющих смесей

Компоненты и свойства	Номер смеси			
	1	2 ¹	3 ²	4
Кварцевый песок	87	100	84-88	92
Окалина железная (кузнечная или прокатная) обезмасляная и домолотая	7	2-3	—	—
Крокус	—	—	3,6-4,8	—
Трифолин	—	—	—	4,5
H ₃ PO ₄ 60%-ной концентрации	6	3,5-4,5	7,2-9,6	3,5
Живучесть, мин	10	До 20	7-15	20
Прочность при сжатии, МПа: через				
1 ч	2,5	0,3-0,4	0,15-0,4	1,5
4 ч	3,0	1,8-2,0	0,8-1,5	2,2
24 ч	3,2	3,5	2,0-2,6	3,9
Осыпаемость через 24 ч, %	0,30	0,2	≤0,01	0,15
Газотворность, см ³ /г	≤10	≤7	≤14	≤7

¹ Смесь дополнительно содержит 0,2-0,3 мас. ч. лимонно-кислого аммония, который предварительно вводят в ортофосфорную кислоту.

² Смесь дополнительно содержит 1,2-1,6 мас. ч. лигносульфонатов технических, которые предварительно вводят в ортофосфорную кислоту.

Феррифосфатные смеси интенсивно разрушаются при нагреве (остаточная прочность после прогрева до 800-1000 °С составляет 0,03-0,08 МПа при сжатии), в связи с чем обеспечивают облегченную выбиваемость из отливок. Недостаточная термостойкость, огнеупорность и склонность к пригарообразованию позволяют рекомендовать их только для чугунных и цветных отливок. Смесей являются экологически чистыми и практически не выделяют вредных веществ в воздушную среду.

Область применения *магнийфосфатных самотвердеющих смесей* — преимущественно стержни и формы стальных отливок, что обусловлено достаточной термостойкостью, огнеупорностью и податливостью указанных смесей (табл. 109). При этом смесь 1 используется при получении крупных массивных стальных отливок с толщиной стенок ≥300 мм.

Таблица 109

Содержание компонентов (мас. ч.) и свойства магнийфосфатных самотвердеющих смесей

Компоненты и свойства смесей	Номер смеси			
	1	2	3	4
Кварцевый песок	—	92,5	92,38	90-92
Цирконовый зернистый концентрат	100	—	—	—
Материал на основе оксида Mg	1,1-1,3 ¹	3,5 ²	2,5 ⁴	8-10 ⁶
Ортофосфорная кислота ($\rho=1,58-1,60$ г/см ³)	2,0-2,2	4 ³	5,12 ⁵	4-5
Живучесть, мин	до 35	8-10	14-16	10-15
Прочность при сжатии, МПа:				
через 1 ч	0,7-0,8	0,8	1,2	2,5-3,0
2 ч	1,2-1,3	1,1	1,5	3,0-3,5
4 ч	2,5-2,8	1,7	2,0	—
24 ч	5,0-5,6	2,4	3,5	5,0-5,5
Осыпаемость через 24 ч, %	0,1	0,1	0,1	0,1
Газотворность, см ³ /г	6	8	10	10

¹ Плавленный молотый магнезит.

² Металлургический магнезит электропечной с содержанием MgO не менее 80 мас. доля, %, домолотый до $S_{уд} = 3600-5400$ см²/г.

³ Жидкая композиция состава (в пересчете на 100 мас. доля, %): 94% H₃PO₄ ($\rho=1,42$ г/см³) и 6% лимонной кислоты или отхода ее производства.

⁴ Порошок дисперсностью 0,08 мм, обожженный при 1100 °С в течение 1 часа, полученный с электрофильтров при производстве периклазовых порошков ПППл с содержанием MgO 93,5-96,5 мас. доля, %.

⁵ Жидкая композиция из 5,0 мас. доля, % H₃PO₄ и 0,12 мас. доля, %, шавелевой кислоты.

⁶ Хромомагнезит с 55-65% мас. доля, %, MgO ($S_{уд} = 2000$ см²/г).

Газотворность магнийфосфатных смесей определяется количеством в них воды, внесенной в составе ортофосфорной кислоты. Смеси являются экологически чистыми.

Распространение магнийфосфатных самотвердеющих смесей сдерживается необходимостью трудоемкой предварительной подготовки технического материала, содержащего оксид магния, в частности домолом.

Фирмой Ashland (США) рекомендуется связующее в виде водного раствора борированного алюмофосфата (с массовым содержанием

В 2% на 100% Al); отвердителем служит химически чистый высокодисперсный порошок MgO, используемый в виде 53% - ной суспензией в керосине. Живучесть смеси 10 мин, время отверждения 35-40 мин, прочность при разрыве, МПа: через 2 ч 0,53; через 4 ч 0,74; через 6 ч 0,98 и через 24 ч 1,20.

3.3.1.3. Жидкие самотвердеющие смеси (ЖСС)

Принципиальным отличием жидких или жидкоподвижных самотвердеющих смесей от обычных смесей является их способность при низкой влажности (не более 5,0-5,5%) в процессе перемешивания переходить в жидкоподвижное состояние, что позволяет изготавливать стержни и формы машинным способом заливки смеси без применения трудоемкого ручного или машинного их уплотнения. Жидкие самотвердеющие смеси называют также *наливными*.

Перевод смеси в жидкоподвижную консистенцию достигается с помощью небольших количеств поверхностно-активных пенообразующих веществ, которые при перемешивании смеси образуют мельчайшие пузырьки пены, разобшающие зерна песка и облегчающие их скольжение относительно друг друга. Введение в смесь отверждающих реагентов обеспечивает ее самозатвердевание на воздухе при комнатной температуре.

Основные преимущества ЖСС:

1. Трудоемкость изготовления стержней и форм снижается в 3-5 раз путем устранения операции уплотнения.
2. Производительность стержневых и формовочных работ повышается в 2-3 раза.
3. Увеличивается выпуск литья на существующих площадях на 20-30%.
4. Создаются возможности комплексной механизации стержневых и формовочных работ в мелкосерийном производстве.
5. Снижается численность рабочих на 20-30%.
6. Улучшаются санитарно-гигиенические условия труда работающих и основные экологические показатели.

Основным связующим является жидкое стекло, отверждаемое двухкальциевым силикатом в виде феррохромового шлака.

Сразу после приготовления жидкие смеси практически не имеют газопроницаемости. Они восстанавливаются в процессе твердения в результате самопроизвольного разрушения пузырьков пены.

Живучесть ЖСС регулируется устойчивостью пены, определяемой составом пенообразователя и величиной индукционного периода твердения. Скорость твердения соответственно, - количеством и величиной удельной поверхности отвердителя, а также модулем жидкого стекла. Текучесть определяется плотностью и расходом жидкой композиции, состоящей из жидкого стекла, воды и ПАВ.

Основной задачей применительно к ЖСС является достижение определенного оптимума текучести и устойчивости пены смеси, с одной стороны, и скорости отверждения, а также кинетики восстановления газопроницаемости, - с другой. Оптимизация осуществляется путем выбора соответствующего пенообразователя или пары «пенообразователь+пеногаситель» и регулированием их расхода. Если устойчивость пены меньше индукционного периода отверждения (живучести) ЖСС, развиваются процессы усадки смеси, проявляющиеся в проседании смеси в оснастке, а также в поднутрениях стержневых ящиков; при этом нередко наблюдается отслоение затвердевшей корки поверхностного слоя стержня. В том случае, если устойчивость пены существенно превосходит индукционный период отверждения, газопроницаемость ЖСС восстанавливается медленно и абсолютная величина ее занижена. Для быстрого восстановления газопроницаемости может быть использована тепловая подсушка. При правильно выбранном соотношении индукционного периода отверждения и устойчивости пены, а именно: при их примерном соответствии, стержни и формы из ЖСС обладают высокой газопроницаемостью.

Выбиваемость ЖСС на жидком стекле затруднена, особенно при изготовлении стальных отливок, тогда как применительно к ОЖСС и ЦЖСС она удовлетворительна.

Составы и свойства ЖСС, ОЖСС и ЦЖСС показаны в табл. 110.

Повышенная пористость, невысокая прочность форм и стержней из ЖСС обуславливают их хорошую податливость при высокотемпературном прогреве, что позволяет избежать образования горячих трещин в стальных отливках, но в то же время может служить причиной снижения точности массивных отливок. Ввиду повышенной пористости отвержденной ЖСС обязательны меры по предотвращению пригара на отливках, особенно крупных, что достигается тщательным двухразовым окрашиванием стержней и форм.

Технология ЖСС была разработана в первой половине 60-х годов в ЦНИИТМАШ и получила широкое распространение в литейном производстве СССР.

Свойства ЖСС, ОЖСС и ЦЖСС

Свойства смеси	Номер смеси						
	1	2	3	4	5	6	
Текучесть, мм ¹	—	—	115-120	90-110	95-105	115-120	
Устойчивость пены, мин	3-20 ¹	3-20	7-8	6-9	—	10-20	
Прочность при сжатии, МПа:							
	через 1 ч	0,2-0,5	0,2-0,5	0,15-0,30	0,15-0,2	0,15-0,25	—
	3 ч	0,4-0,8	0,4-0,8	—	0,35-0,50	0,25-0,30	0,08-0,15
24 ч	0,8-1,3	0,8-1,3	0,5-1,2	—	0,40-0,45 ³	≥1,5	
Газопроницаемость, ед.:							
	через 1 ч	200-250	70-80	200-300	100-120	180-300	70-100
24 ч	400-500	300-50	500-800	150-170 ²	≥300	≥150	

Примечания:

¹ По диаметру распыла конуса; ² Через 3 ч; ³ Через 4 ч.

Содержание компонентов, мас. ч.:

- 1) кварцевый песок 95-97, жидкое стекло (ЖС) ($M=2,6-3,0$, $\rho=1,45-1,50$ г/см³) 6-7, феррохромовый шлак (ФХШ) ($S_{уд}=2000-2500$ см²/г) 3-5, ПАВ – нейтрализованный контакт Петрова 0,5 и мылонафт 0,15, вода 1,5-2,0.
- 2) кварцевый песок 95-97, ЖС (то же) 6-7, ФХШ (то же) 3-5, ПАВ – РАС или смачиватель НБ 0,10-0,15, вода 1,5-2,0.
- 3) кварцевый песок 95-97, ЖС 6-7, ФХШ 3-5, мазут или инден-кумаровая смола 0,5-1,0, ПАВ – РАС или смачиватель НБ 0,1 и НЧК 0,01-0,07, вода 1,5-2,0.
- 4) кварцевый песок 95, ЖС 8, ФХШ 5, кероген 1,5-2,0, ПАВ – КЧНР 0,15, вода 2.
- 5) кварцевый песок 97-98, лигносульфонаты технические (ЛСТ) ($\rho=1,24-1,26$ г/см³) 5, хромовый ангидрид 0,5-0,6, формовочная глина 2-3, ПАВ – КЧНР 0,3-0,5, вода 3,0-3,5.
- 6) кварцевый песок 90, поргландцемен (ПЦ 400) 10, патока-меясса кормовая 3, ПАВ – смачиватель НБ 0,3, вода 2,5. Смесь №6 – пример ЦЖСС.

Оценка ее "с позиций сегодняшнего дня" однозначна: это технология, позволяющая добиться большого валового выпуска отливок при их весьма посредственном качестве. Повышенный процент брака отливок, высокая трудоемкость финишных операций (выбивки и очистки отливок), непрезентабельность товарного вида отливок - все эти присущие технологии ЖСС недостатки во многом перечеркивали ее достоинства на операции формообразования. Неслучайно попытки распространить технологию ЖСС за рубежом оказались в итоге тщет-

ными, поскольку в технически развитых странах критерий качества изготавливаемого литья всегда оставался приоритетным. В настоящее время объем применения ЖСС в литейном производстве России существенно сократился, что связано как с кризисными явлениями в экономике и соответственно спадом производства отливок, так и с переходом на более прогрессивные технологии (ХТС).

3.3.1.4. Пластичные самотвердеющие смеси (ПСС)

В составы ПСС входит, как правило, формовочная глина (2-5% на массу смеси), придающая смеси пластичность и достаточную прочность в исходном («сыром») состоянии (0,013—0,025 МПа).

Свойства ПСС приведены в табл. 111.

Таблица 111

Свойства и составы пластичных самотвердеющих смесей (ПСС)

Свойства смесей	Номер состава смесей		
	1	2	3
Живучесть, мин	50—80	15—20	40—50
Влажность, %	3,5—4,0	3,5—4,0	3,6—4,5
Прочность при сжатии, МПа:			
исходная (в сыром состоянии)	0,013-0,020	0,017-0,028	—
через 1 ч	0,04-0,05	0,07-0,09	0,18-0,35
2 ч	0,07-0,09	0,12-0,15	—
3 ч	0,12-0,14	0,18-0,22	0,45-0,70
4 ч	0,17-0,19	0,22-0,28	—
12 ч	0,4-0,5	0,45-0,55	—
24 ч	—	—	0,92-1,23
Осыпаемость, 24 ч, %	—	—	0,22-0,42
Газопроницаемость, ед.	100-150	100-150	—

Примечание. Содержание компонентов, мас. ч:

1) кварцевый песок марки 1-2 КРК с глиносодержанием до 0,6% 62—63, регенерат 30, формовочная глина 5, молотый каменный уголь 2,5, жидкое стекло (ЖС) ($M=2,3$, $\rho=1,38-1,42$ г/см³) 5,5, феррохромовый шлак (ФХШ) 0,8-1,2;

2) то же, ФХШ 2,5-3;

3) кварцевый песок марки 1К016А с 0,8-0,9 % глины 98-99, ЖС (M и ρ те же) 6-6,5, ФХШ 1-2;

Смеси 1 и 2 (табл. 111) отражают опыт завода «Станколит» по применению ПСС для крупных форм пескочетной формовки (1) и средних форм машинной формовки (2) при производстве чугуновых отливок. Предусматривается двухстадийное приготовление смеси: сначала в бегунах получают базовую смесь (песок+регенерат+глина

+уголь+жидкое стекло+водный раствор едкого натра), которую подают в установленный на формовочном участке шнековый смеситель, где добавляется феррохромовый шлак. Живучесть ПСС регулируется изменением расхода феррохромового шлака или добавлением раствора едкого натра.

Смесь 3 отражает производственный опыт по применению ПСС в качестве облицовок форм при изготовлении тяжелых стальных отливок (уплотнение ПСС — пескочетным способом).

ПСС не содержат дорогих и дефицитных материалов и используются в основном для средних и крупных форм, обеспечивая удовлетворительное качество внешних поверхностей отливок. Недостатки ПСС связаны с необходимостью уплотнения смеси в оснастке, с применением пылящего порошкообразного отвердителя и с относительно невысоким качеством поверхности отливок.

3.3.1.5. Цементные самотвердеющие смеси (ЦСС)

ЦСС имеют ограниченное распространение в России. За рубежом применяются более широко, главным образом при изготовлении форм крупных и массивных чугуновых (реже стальных) отливок.

Свойства ЦСС приведены в табл. 112.

Таблица 112

Свойства и составы цементных самотвердеющих смесей (ЦСС)

Свойства смесей	Номера составов смесей			
	1	2	3	4
Живучесть, мин	>90	85	35	40
Прочность при сжатии, МПа: в исходном состоянии через 1 ч	—	—	—	0,007
» 2 ч	—	—	—	0,03
» 3 ч	—	0,05	0,7	—
» 4 ч	—	—	—	0,07
» 24 ч	0,1-0,2	0,7	1,1	—
» 48 ч	2,0-2,5	3,0	4,0	1,2
	—	—	—	1,6

Примечания: Содержание компонентов, мас. ч.:

1) кварцевый песок 100, портландцемент (ПЦ 400, $S_{уд} = 2500-5000 \text{ см}^2/\text{г}$) 8-12, патока-меясса 2,5-3,0, вода 2,5-3,0;

2) кварцевый песок 92,33, «ПЦ 400» 3,90, водорастворимые гидролизные сахара (ВГС) - водный раствор с концентрацией сухого вещества 30-50% (продукт полного гидролиза древесины сульфатным методом) 3,77;

3) кварцевый песок 88,69, «ПЦ 400» 7,54, ВГС 3,77;

4) кварцевый песок 100, «ПЦ 400» 10, хлорид кальция 0,5, вода 7.

В смеси, содержащие ВГС (2,3), вода вносится вместе с ВГС. В смесях без сахаросодержащих добавок (4) оптимальное водоцементное отношение составляет 0,7-0,8. Газопроницаемость смесей в зависимости от гранулометрического состава песка находится в пределах 100-130 ед. При необходимости отверждение смесей может быть интенсифицировано тепловой сушкой при температуре не более 150°C. Смесь 4 желательно подсушивать ввиду повышенного влагосодержания. Крупные формы для ответственных отливок подсушивают в течение 1 – 3 суток. Общий цикл изготовления крупных форм из ЦСС без ускорителей отверждения составляет 3 – 6 суток.

Деформация ЦСС при нагреве значительно ниже, чем жидкостекольных смесей, а усадка начинает проявляться только при 800°C, что на 200°C выше, чем для жидкостекольных смесей, и становится ощутимой лишь при 1200 °C.

Выбиваемость облегченная: остаточная прочность (на сжатие) при нагреве смеси до 800°C с последующим остыванием на воздухе составляет <0,1 МПа, однако при нагреве до 1200°C она существенно возрастает.

Незначительная деформация и более легкая выбиваемость ЦСС позволяют применять их для изготовления крупных ответственных отливок в единичном и мелкосерийном производстве, например сушильных барабанов бумагоделательных машин.

3.3.1.6. Жидкостекольные холоднотвердеющие смеси с жидкими отвердителями

Самотвердеющие жидкостекольные смеси с жидкими отвердителями сложнэфирного (СЭ) типа обладают высокой сыпучестью и низкой прочностью в исходном («сыром») состоянии - не более 0,003 МПа при сжатии. ХТС с СЭ содержат уменьшенное количество жидкого стекла (3.5-4,0 мас. ч. на 100 мас. ч. песка), легко уплотняются вибрацией или вручную, позволяют получить широкий диапазон значений живучести (в зависимости от температуры песка и окружающей среды), имеют высокую прочность, весьма технологичны, свободны от азота, фосфора, серы, которые могут неблагоприятно влиять на качество отливок. Кроме того, они обеспечивают достижение благоприятных санитарно-гигиенических условий труда.

Ввиду повышенной хрупкости в отвержденном состоянии основной областью применения ХТС с СЭ являются средние и крупные формы. Ограничения для стержней связаны с возможностью трещи-

ноообразования в них при транспортировке за подъемы, в связи с чем рекомендуется изготавливать стержни только простой конфигурации. Помимо хрупкости, к недостаткам ХТС с СЭ относятся:

- отставание в скорости отверждения внутренних слоев формы (стержня) по сравнению с внешними зонами;
- усадка при отверждении смеси в оснастке и зажим оснастки;
- затрудненная выбиваемость при нагреве смеси свыше 700°C ;
- более сложная по сравнению с песчано-смоляными смесями регенерация отработанной смеси и ограниченное повторное использование полученного регенерата (как правило, не более 50%).

Зажим модели не наблюдается на ранней стадии отверждения ($\sigma_{сж}$ не более 0,2 - 0,3 МПа), однако к этому моменту внутренние слои формы практически не отверждены и возможна просадка смеси по ладду полуформы. Для исключения этого оснастка должна иметь повышенные формовочные уклоны (до 8°), а протяжка и кантовка полуформы должны проводиться после объемного отверждения смеси с помощью автоматических поворотно-протяжных устройств.

Для ХТС с СЭ используют жидкое стекло ($M = 2,3-2,5$). Производства, применяющие этот технологический вариант, должны быть оснащены установкой для подготовки исходного жидкого стекла, имеющего $M = 2,6-3,0$, с целью доведения M до требуемых значений. При снижении ρ жидкого стекла от 1,46-1,50 до $1,35 \text{ г/см}^3$ и менее наблюдается повышение скорости отверждения, конкретно выражаемое в том, что отвердитель медленного действия начинает вести себя как отвердитель быстрого действия (рис. 78).

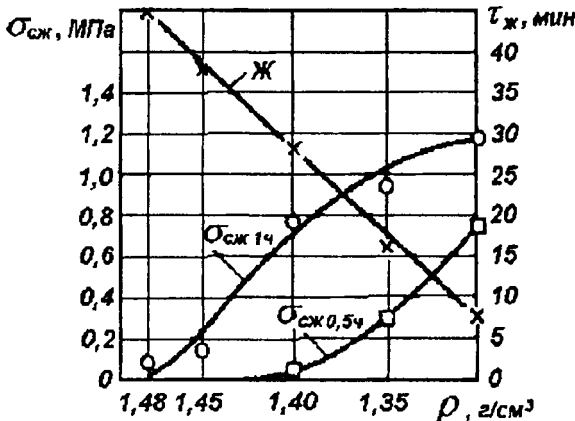


Рис. 78. Влияние плотности ρ жидкого стекла на живучесть $\tau_{ж}$ и начальную прочность при сжатии ($\sigma_{сж 0,5ч}$, $\sigma_{сж 1ч}$) ХТС с 3,5 мас. ч. жидкого стекла и 0,4 мас. ч. отвердителя медленного действия.

Это является дополнительным резервом регулирования скорости отверждения ХТС.

Технологически необходимая живучесть (в диапазоне 5 - 30 мин и более) обеспечивается благодаря сочетанию в требуемой пропорции отвердителей быстрого и медленного действия, например пары диацетин и триацетин, или пары пропиленкарбонат (или кубовые остатки его производства) и триацетин или диацетат этиленгликоля, или пары активированный и неактивированный диацетат этиленгликоля. Газопроницаемость ХТС с СЭ определяется в основном зерновым составом песка и составляет 150-200 ед.

Вода разупрочняет поверхность формы или стержня, поэтому применение неводных противопопригарных красок в случае жидкостекольных ХТС предпочтительнее, нежели водных. При необходимости использования водных красок следует наносить их методом распыления.

Конечная прочность (через 24 ч) для ХТС с одним и тем же СЭ может изменяться от 2,0-2,5 до 7-8 МПа (при сжатии). На величину σ_{24} наибольшее влияние оказывает относительная влажность воздуха.

Остаточная прочность ($\sigma_{ост}$), определяющая выбиваемость смесей, пропорциональна конечной прочности (σ_{24}) и в соответствии с широким диапазоном возможных значений σ_{24} также изменяется в широких пределах.

Газотворность ХТС с СЭ определяется испарением воды, вносимой в составе жидкого стекла, и газообразными продуктами термодеструкции СЭ и составляет 15-17 см³/г. Составы и свойства смесей приведены в табл. 113.

С жидкостекольными ХТС на СЭ связывались большие надежды как за рубежом, так и в нашей стране - с учетом их экологической чистоты и относительной дешевизны, однако следует констатировать, что эти надежды в основном не оправдались. Причины заключаются, во-первых, в ограниченной области применения данной технологии из-за повышенной хрупкости, присущей формам и стержням (при их высокой общей прочности!), и, во-вторых, в том, что вопросы получения отливок высокого качества удачнее и проще решаются технологиями, базирующимися на применении синтетических смол.

Свойства жидкостекольных ХТС с жидкими отвердителями

Составы и свойства смесей	Содержание компонентов, мас. ч., в составах:					
	1	2	3	4 ¹	5	6
Кварцевый песок 1К016А-02Б	100	100	100	100	100	100
Жидкое стекло	3,0	3,5	4,0	2,75 ²	3,5	3,5
Жидкие отвердители	0,3	0,35	0,4	0,25	0,4	0,4
Живучесть (20°C), мин	6-7	6-7	6-7	15	35-40	7-9
Прочность при сжатии, МПа через:						
1 ч	0,85	1,25	1,40	0,5-0,6	0,07-0,12	0,85-0,95
2 ч	1,10	1,60	1,85	0,7-0,9	0,8-1,0	1,2-1,4
4 ч	1,65	2,25	2,5	1,4-1,6	1,6-1,8	1,9-2,1
24 ч	2,3	2,9	3,8	2,5-3,0	5,0-6,0	3,0-4,0
Осыпаемость через 24 ч, %	≤0,2	≤0,2	≤0,2	0,2-0,3	≤0,1	≤0,2

¹ Для жакетной формовки.

² $\rho=1,35 \text{ г/см}^3$; для всех остальных вариантов $\rho \geq 1,45 \text{ г/см}^3$; модуль ЖС составляет 2,35...2,45.

Примечания: 1. В качестве жидких отвердителей использовались: в составах 1-3- пропиленкарбонат; в составе 4-пропиленкарбонат (0,025 мас. ч.) и технический триацетин (0,225 мас. ч.); в составе 5- технический диацетат этиленгликоля; в составе 6- технический диацетат этиленгликоля активированный.

3.3.1.7. Холоднотвердеющие смеси по ALPHA-SET-процессу

ХТС по ALPHA-SET-процессу успешно конкурируют (преимущественно в Западной Европе) с ХТС на фурановых смолах, несколько уступая им по уровню прочности стержней, но превосходя их по термостойкости, отсутствию N, S и P в своем составе, высокому качеству литья поверхностей и уровню достигаемой экологической безопасности. Процесс универсален, то есть может применяться с использованием одних и тех же связующих материалов как при производстве чугунных, так и стальных отливок.

Сведения о природе связующего и отвердителя и о составах смесей по ALPHA-SET-процессу были приведены в 2.3.1.2.

Отверждение ХТС количественно иллюстрируется данными, полученными с применением материалов фирмы Furtenbach (Австрия).

Состав смеси, мас. ч.: обогащенный кварцевый песок 02-0315 - 100; связующее ALPHA-SET A1 - 2,0; отвердитель ALPHA-SET AH 53- 0,4.

Параметры отверждения при температуре воздуха 22°C и относительной влажности 50%: живучесть 7-8 мин; время выдержки до разбега оснастки -12-15 мин; прочность на разрыв, МПа, через: 1 ч - 0,3-0,4, 2 ч - 0,4-0,5, 24 ч - 0,8-1,0. Применяя другие отвердители марок ALPHA-SET AH 50, 51, 52, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, можно изменять скорость отверждения (по времени выдержки до разбега оснастки) от 10 мин до 4 часов.

3.3.1.8. Холоднотвердеющие смеси по PEP-SET-процессу

Эта третья разновидность ХТС применяется за рубежом (более всего – в США) наряду с ХТС на фурановых смолах и по ALPHA-SET-процессу.

Особенности двухкомпонентного связующего на основе бензил-эфирной смолы и полиизоцианата с растворителями и специальными добавками в сочетании с жидким катализатором из класса производных пиридина были подробно описаны ранее - см. 2.3.1.2.

Данная технология обеспечивает при минимальном расходе связующего (1,2-1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. песка) достижение максимального уровня прочностных характеристик стержней. В то же время затраты на материалы по данной технологии выше, чем для других типов ХТС (в связи с существенно более высокой стоимостью материалов); особо жесткие требования предъявляются к качеству и степени осушки кварцевого песка.

Отверждение ХТС иллюстрируется количественными данными, полученными с применением материалов фирмы Ashland (США).

Состав смеси, мас. ч.: обогащенный кварцевый песок 02-0315 с влажностью не более 0,1-0,2% - 100; бензил-эфирная смола с растворителями и модификаторами (компонент 1) PEP-SET 5110 - 0,75; полиизоцианат с растворителями и модификаторами (компонент 2) PEP-SET 5230 - 0,75; жидкий катализатор на основе производных пиридина PEP-SET 3500 - 2,5% на массу компонента 1.

Катализатор предварительно вводят в компонент 1 и тщательно с ним перемешивают. В лабораторный смеситель лопастного или каткового типа к кварцевому песку добавляют компонент 1 с предварительно растворенным в нем катализатором и перемешивают 1 мин, далее вводят компонент 2 и перемешивают еще 1 мин, после чего выгружа-

ют смесь и приготавливают из нее стандартные образцы-восьмерки, уплотняя их с помощью лабораторного копра.

Параметры отверждения при температуре воздуха и песка 24°C и относительной влажности воздуха 50%: живучесть - 5 мин; время выдержки до разъема оснастки - 6,5 мин; прочность на разрыв, МПа, черз: 1 ч - 2,1, 3 ч - 2,4, 24 ч - 2,6.

Из представленных данных видно, что, помимо очень высокого уровня прочности, данная технология обеспечивает также минимальный интервал между сроком живучести смеси и временем, позволяющим извлечь стержень из оснастки (в данном случае - всего 1,5 мин).

Применяя другие марки компонента 1 (PEP SET 5125, 5230, 1505), компонента 2 (PEP SET 2590) и катализатора (PEP SET 3595) можно получать ХТС с живучестью в интервале 45 с-18 мин и с временем первичного отверждения 1-25 мин.

Технология используется преимущественно при производстве чугунного и цветного литья; в последнем случае в состав компонента 1 вместо бензил-эфирной смолы входит алкилполиэфирная смола, обеспечивающая более эффективное разупрочнение смеси на операции выбивки. Изготовление стальных отливок возможно, но с известными ограничениями, ввиду наличия в компоненте 2 и в катализаторе малых количеств азота.

3.3.2. Смеси, отверждаемые продувкой газами и аэрозолями

В массовом и крупносерийном производстве отливок данные типы смесей являются наиболее динамично развивающимися. Постоянно совершенствуются связующие композиции, способы отверждения, стабилизация свойств стержней, утилизация отходов.

Согласно данным фирмы Ashland, в США, Мексике и странах Азии наблюдается следующее соотношение (в % от общего производства стержней массовых, крупных и средних серий) применимости процессов, основанных на отверждении газообразными реагентами (для середины 90-х годов):

- Cold-box-amin – 86,0
- Ероху-SO₂ и FRC - 7,5
- Фуран- SO₂- 1,5
- ВЕТА-SET – 1,0
- Прочие – 4,0

По данным ассоциации литейщиков Германии в 1997-1998 годах массовое, крупносерийное и серийное производство отливок в Германии базировалось на применении следующих процессов (в % от производства стержней):

Cold-box-amin - 57

Горячие и теплые ящики - 16

SO₂-процесс - 6

BETA-SET - 2

Resol-CO₂ - 4

CO₂ на жидком стекле - 5

прочие - 10

Эти сведения дают достаточное представление о сравнительном распространении описанных технологических процессов в мировом литейном производстве.

При выборе того или иного варианта технологии для конкретной номенклатуры отливок следует учитывать возможность образования специфических литейных дефектов. По материалам фирмы Ashland (из американской технической периодики и докладов на конференциях) приведена качественная оценка различных технологий по технологическим пробам, принятым для оценки склонности смесей к образованию литейных дефектов (см. табл. 114). Данные являются ориентировочными и подлежат уточнению при производственных испытаниях.

Таблица 114

Склонность к образованию литейных дефектов при использовании различных технологий изготовления стержней

Дефект	Процесс			
	Cold-box-amin	Ероху-SO ₂ и FRC	BETA-SET	CO ₂ на жидком стекле
Эрозия	2	3	1	1
Просечки	3	2	2	2
Чистота поверхности	2	2	3	4
Газовые раковины	2	1	1	2
Проникновение металла	2	2	3	3
Образование блестящего углерода	3	2	1	1
Выбиваемость	3	2	1	5

Оценки: 1 – отлично, 2 – хорошо, 3 – удовлетворительно, 4 – плохо, 5 – очень плохо

3.3.2.1. Смеси по Cold-box-amin-процессу

Эта технология, являющаяся ведущей в мировом производстве отливок массового и крупносерийного выпуска, была подробно описана выше - см. 2.3.2.1.

Здесь мы ограничимся иллюстрацией составов и физико-механических свойств смесей по данным ведущих мировых фирм, поставляющих материалы для Cold-box-amin-процесса. Следует принять во внимание некоторую относительность в показателях уровня прочностных характеристик, так как последние зависят слишком от многих факторов, в том числе от качества и расхода связующего, составов газовой смеси и режимов ее продувки и т.д.

Составы и изменения прочностных свойств смесей по Cold-box-amin-процессу на связующих материалах фирмы Furtenbach (Австрия) приведены в табл. 115.

Таблица 115

Cold-box-amin-процесс на материалах фирмы Furtenbach

Наименование компонентов и вида прочностных испытаний	Содержание компонентов, мас. ч., и показатели прочности для смесей №			
	1	2	3	4
Кварцевый песок F 32 (AFS58)	100	100	100	100
Компонент 1:				
Фриодур 73А	0,6	-	-	-
Фриодур 75А	-	0,6	-	-
Фриодур 81А	-	-	0,6	-
Фриодур 83А	-	-	-	0,6
Компонент 2:				
Фриодур 73В	0,6	-	-	-
Фриодур 75В	-	0,6	-	-
Фриодур 81В	-	-	0,6	-
Фриодур 83В	-	-	-	0,6
Режимы продувки	"ДМИА ¹ + азот" = 0,3 с, 1 бар (0,05-0,20% на массу образца); воздух = 5 с, 1,5 бар			
Температура и относительная влажность воздуха	22°C, 50%			
σ _{изгиба} , МПа, через:				
0 с	1,6	1,8	1,5	1,9
10 мин	3,0	3,2	2,5	3,1
24 ч	4,3	5,0	3,8	4,5

1 ДМИА – диметилизоамин

По данным фирмы Ashland:

Состав смеси, мас. ч.: кварцевый песок озерный - 100; Isocure 308 (компонент 1) - 0,75; Isocure 11-606 (компонент 2) - 0,75.

В качестве амина используется материал Isocure 702 (ДМЭА), расход амина 8% от связующего. Прочность на разрыв, МПа: 1 мин - 0,77, 1ч-1,40, 2 ч - 1,75, 24 ч - 2,03.

Представление о живучести смеси дает изменение показателей σ_r через 1 мин и через 24 ч при различной выдержке готовой смеси (до продувки) при температуре 21°C и относительной влажности воздуха 40%:

выдержка готовой смеси, ч	0	1	2	3	4	5
σ_r , МПа, через:						
1 мин	0,77	0,63	0,49	0,42	0,35	0,28
24 ч	2,17	1,47	1,26	1,05	0,91	0,84

Если принять за показатель живучести интервал времени выдержки, при которой прочность падает на 30%, то по "первичной" прочности (через 1 мин) живучесть составляет чуть менее 2 ч, а по конечной (через 24 ч) - не более 1 ч.

Влагостойкость смеси оценивалась путем суточной выдержки образцов на воздухе при температуре 21°C и при относительной влажности воздуха от 0 до 100%:

относительная влажность воздуха, %:	0	50	75	85	100
σ_r , через 24 ч, МПа	1,82	1,86	1,89	1,05	0,24

Из приведенных данных видно, что критическая относительная влажность воздуха составляет 85% и более, при этом наблюдается резкое разупрочнение образцов.

3.3.2.2. Смеси по Ероху-SO₂-процессу

Технология была описана выше (см. 2.3.2.2.). Ниже будут приведены состав и прочностные характеристики смеси с отечественными связующими материалами, выпускаемыми фирмой ТОО "Полион".

Содержание связующего "Эпак-1" 1,2-1,6 мас. ч., содержание гидропероксида 0,6-0,8 мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка.

После уплотнения пескодувным способом смесь отверждают продувкой SO₂ (0,5-1,0 с), остатки SO₂ удаляют из стержня продувкой осушенным сжатым воздухом (5-20 с). Прочность стержней на разрыв, МПа, через: 30 с - 1,4, 24 ч - 2,0.

3.3.2.3. Смеси по FREE-RADICAL (FRC)-процессу

Описание процесса и материалов - см. 2.3.2.3.

По данным фирмы Ashland смесь содержит, мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка 0,78 компонента 1 (ISOSET 4304) и 0,42 компонента 2 (гидропероксид ISOSET 4305). Перед введением на песок компоненты 1 и 2 смешивают друг с другом. Отверждение - кратковременной продувкой 100%-ным SO_2 с последующей продувкой осушенным воздухом. Прочность стержней на изгиб, МПа, через: 30 с - 1,6-2,8, 24 ч - 3,0-4,0.

3.3.2.4. Смеси по BETA-SET-процессу

Описание процесса и материалов, в нем применяющихся - см. 2.3.2.4. Составы и прочностные свойства приводятся по данным фирмы Furtenbach. Смесь содержит, мас. ч.: кварцевый песок F 32 (AFS 58) - 100, смола BETA-SET B-1 - 2,0.

Свойства смолы: $\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$, содержание свободных фенола и формальдегида соответственно менее 3% и менее 0,1%.

Песок смешивают со смолой в течение 1-2 мин в любом типе смесителя. Живучесть смеси - до 4 ч.

Отвердитель - метилформиат, поставляется фирмой в виде жидкого при нормальной температуре продукта BETA-SET BH 50. В генераторе при нагреве метилформиат переводится в состояние пара и подается в оснастку со смесью в токе сжатого воздуха (без осушки последнего). Расход BETA-SET BH 50 - свыше 30% на массу смолы, время продувки - от 5 до 30 с.

Прочность на изгиб, МПа, через: 0 с - 0,55, 10 мин - 1,7, 1 ч - 1,9, 24 ч - 2,2.

3.3.2.5. Смеси по Resol- CO_2 (Феноху- CO_2) – процессу

Процесс был подробно описан выше - см. 2.3.2.5; здесь же он иллюстрируется данными фирмы Fosco (Англия).

Результаты испытаний приведены в табл. 116.

Основой связующего является ошелаченная фенолоформальдегидная смола, которая синтезируется при молярных отношениях: фенол/формальдегид = 1:2,3, фенол/гидроокись калия (KOH, в пересчете на сухое вещество) = 1:2. KOH используется в виде 50%-ного водного раствора.

Свойства смесей по Resol-CO₂-процессу

Параметр испытаний	Связующее содержит мас. ч.:								
	монометил-карбитол - 2			диметил-карбитол - 2			без алкил-карбитола		
Время продувки CO ₂ , с	30	60	120	30	60	120	30	60	120
$\sigma_{сж}$, МПа: сразу после продувки	1,83	2,14	2,45	1,73	1,96	2,11	1,38	1,59	1,88
через 3 суток на воздухе (температура 18-20 °С, относ. влаж- ность 40-45%)	3,10	3,27	3,36	2,76	3,38	2,89	2,07	2,13	2,05
через 3 суток на воздухе (температура 24-26 °С, относ. влаж- ность 75-80%)	3,00	2,94	2,94	2,61	3,03	2,83	2,03	2,03	2,03

Примечание: для облегчения сравнения прочностных данных, иллюстрирующих различные процессы с продувкой газовыми реагентами, можно использовать следующие приближенные зависимости:

$$\sigma_{сж}, \text{ МПа} = (3,9-4,1)\sigma_{изг}, \text{ МПа} = (6,3-6,5)\sigma_p, \text{ МПа}$$

$$\sigma_{изг}, \text{ МПа} = (0,24-0,26)\sigma_{сж}, \text{ МПа} = (1,5-1,7)\sigma_p, \text{ МПа}$$

$$\sigma_p, \text{ МПа} = (0,15-0,16)\sigma_{сж}, \text{ МПа} = (0,62-0,64)\sigma_{изг}, \text{ МПа}$$

Связующее содержит, мас. ч.: ошелоченную смолу - 89,24, буру (Na₂B₄O₇·10H₂O) - 8,18, гамма-аминопропилтриэтоксисилан - 0,58, алкилэфир диэтиленгликоля (моно- или диметилкарбитол) - 2,0 (итого - 100 мас. ч. связующего).

Состав смеси, мас. ч.: песок Chelford 60 (AFS 62) - 100, связующее - 3,0. Температура воздуха 19-20°С.

Цилиндрический образец (диаметром и высотой 50 мм) продувается CO₂ под давлением 0,035 МПа с расходом CO₂ бл/мин при времени продувки от 30 до 120 с.

3.3.2.6. Смеси по CO₂-процессу на жидком стекле

Смеси содержат на 100 мас. ч. песка 3-7 мас. ч. жидкого стекла с модулем 2,0-2,6 и с плотностью 1,45-1,52 г/см³. При изготовлении форм вводят дополнительно 3-5 мас. ч. формовочной глины, что обеспечивает прочность в сыром состоянии (до продувки CO₂) 0,015-0,03 МПа (на сжатие).

Для сохранения пластических свойств смесей и снижения их обсыхаемости при хранении, а также снижения осыпаемости и чувствительности к перепродувке CO_2 снижают модуль жидкого стекла путем введения в смесь раствора едкого натра (см. 2.2.1).

Основное влияние на прочность смесей, продутых CO_2 , оказывают модуль жидкого стекла и режимы продувки.

При изготовлении средних и крупных стержней большое значение имеет прочность при долговременном хранении – в этом случае используют жидкое стекло с пониженным модулем (2,0-2,3).

При изготовлении мелких и средних стержней крупносерийного производства требуются повышенные показатели прочности сразу после продувки – в этом случае применяют жидкое стекло с модулем 2,4-2,8. Недостатками смесей с высокомодульным жидким стеклом являются снижение прочности при хранении, повышенная осыпаемость и чувствительность к перепродувке. Для устранения этих недостатков используют упрочняющие добавки – акриловые и метакриловые полимеры, бораты и фосфаты натрия, некоторые синтетические смолы, декстрин, глюкозу, технические сахара, многоатомные спирты. Многие из этих добавок одновременно улучшают выбиваемость. Примером комплексной добавки, способствующей упрочнению и снижению выбиваемости, служит крахмальный гидролизат с декстрозным эквивалентом 0,5 в сочетании с натрийметаборатом (заимствовано из практического опыта Чехии). При введении в относительно высокомодульное жидкое стекло (в соотношении 1:1) данная добавка обеспечивает $\sigma_{\text{сж}}$ сразу после продувки 1,7 МПа, после хранения 24 ч при влажности воздуха 50% - 5,5 МПа, при влажности воздуха 90% - 1,7 МПа.

Упрочняющее и стабилизирующее действие оказывает добавка синтетической фенолоформальдегидной смолы в жидкое стекло (1 мас. ч. на 3 мас. ч. ЖС с $M=2,4$): прочности возрастают в 1,8-3 раза.

Упрочнение обеспечивают также монофосфат натрия и полифосфаты натрия различной молекулярной массы.

Удовлетворительными режимами продувки CO_2 , являются давление продувки 0,05-0,1 МПа при расходе 2-20 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Экономия CO_2 и предотвращение «передува» достигаются продувкой смесью CO_2 и воздуха. Оптимальное содержание CO_2 в газовой смеси составляет 40—60%. При этом длительность продувки возрастает.

Прочность образцов из смеси с 6 мас. ч. жидкого стекла с $M=2,0$ и 2,8 и плотностью 1,48 $\text{г}/\text{см}^3$ при хранении на воздухе с $w_{\text{отн}}=50-70\%$ приведена в табл. 117.

Смеси, продутые CO_2 , гигроскопичны, так как продукты отверждения - карбонаты и силикагель - гидрофильны и частично растворимы в воде. Введение гидрофобизаторов должно способствовать стабилизации прочности при хранении стержней и форм, особенно при повышенной влажности. Для этого пригодны анионоактивные и неионогенные ПАВ, в частности алкиларилсульфонаты и алкилсульфаты, щелочные соли фосфатных эфиров, из неионогенных - оксалаты спиртов жирного ряда, этоксилированные спирты, сложные эфиры, этоксилаты этилендиаминов и др. Применение ПАВ не исключает модифицирования жидкого стекла упрочняющими и разрушающими добавками; целесообразно применять эти материалы в комплексе. Применение ПАВ препятствует также обсыханию смеси, одновременно повышает ее живучесть, что важно при изготовлении крупных отливок, наличии длинных трактов передачи смеси в цехах. Из ПАВ, выпускаемых у нас, хорошо зарекомендовали себя паста РАС и дибутилнафталинсульфонат.

Таблица 117

Прочность образцов, продутых смесью воздуха и CO_2

Концентрация CO_2 в газовой смеси, %	$\sigma_{сж}$, МПа, после выдержки, ч									
	M=2,0					M=2,8				
	0	24	48	120	240	0	24	48	120	240
20	0,6	1,4	3,9	7	6,4	0,6	1,5	1,9	2,1	2,1
40	0,9	5,5	6,7	7	5,8	1,2	1,3	1,5	1,2	0,5
60	1,1	3,8	4,2	4,1	3,6	1,0	0,7	0,5	0,2	0,2
80	1,2	3	3,3	3	2,3	0,9	0,5	0,4	0,3	0,3
100	1,2	4,1	4,4	4,3	3,4	1,1	0,9	0,7	0,6	0,4

Прочность смесей после продувки зависит от влажности воздуха. Упрочняющие и гидрофобизирующие добавки снижают разупрочнение во влажной среде.

Для улучшения выбиваемости, снижения остаточной прочности смесей с жидким стеклом применяют органические и неорганические добавки. Первые более эффективны, если смесь прогревается до температур, не превышающих $500-600^\circ\text{C}$, вторые - при прогреве до $700-800^\circ\text{C}$ и выше. Соответственно первые используют, как правило, для чугунных отливок, вторые - для стальных. Универсальное связующее может содержать оба вида разрушающих добавок или комбинацию разрушающей и упрочняющей добавок.

Органические добавки выделяют при деструкции сажистый (блестящий) углерод, другие - газообразные и конденсированные продукты, которые препятствуют образованию прочного конгломерата из связующего и песка. Примеры таких добавок были приведены выше. Содержание их в смесях составляет 1-1,5 мас. ч.

Из неорганических продуктов, улучшающих выбиваемость, применяют (1-5 мас. ч.) каолиновые глины, карбонаты натрия и кальция, алюминаты, бораты, хлориды, сульфат алюминия, перлит, вермикулит, пирофиллит, триполифосфат, другие виды фосфатов.

Контрольные вопросы по главе 3

1. Расскажите о ХТС, отверждаемых жидкими и порошкообразными отвердителями или катализаторами.
2. Расскажите о ХТС, отверждаемых аэрозолями или газовыми реагентами.
3. Расскажите о жидкостекольных смесях.
4. Какие добавки улучшают выбиваемость жидкостекольных смесей?
5. Какие способы изготовления стержневых смесей Вы знаете?
6. Назовите передовые и перспективные технологии при изготовлении стержней в единичном, мелкосерийном и серийном производстве отливок.
7. Назовите передовые и перспективные технологии при изготовлении стержней в крупносерийном и массовом производстве отливок.
8. Как влияет на прочность стержня способ его изготовления?

ГЛАВА 4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К вспомогательным материалам и составам относятся припылы, разделительные смазки и полупостоянные покрытия для оснастки, клеи для ремонта и склейки стержней и форм, замазки для заделки дефектов форм, стержней и отливок, прокладочные жгуты (шнуры) для форм, фитили для образования вентиляционных каналов в стержнях, экзотермические смеси для элементов литейных прибылей с целью подогрева металла прибыли, теплоизоляционные материалы и составы, в том числе в виде засыпок на зеркало металла в ковшах и в виде элементов прибылей, огнеупорные материалы для литейно-металлургического припаса (керамические элементы для литниковых систем, сетки для фильтрования металла, материалы для футеровки разливочных ковшей и т.п.). Кроме того, в составах формовочных и стержневых смесей используются многочисленные добавки служебно-го назначения для улучшения или достижения некоторых специальных свойств.

4.1. Припылы, разделительные смазки и покрытия для литейной оснастки

В качестве припылов используются тонкодисперсные порошки серебристого графита, талька, ликоподия и др.

Графит кристаллический литейный (графит серебристый, ГОСТ 5279—74) применяют для покрытия рабочих поверхностей форм и стержней при получении чугунных отливок сложной конфигурации с поверхностью повышенного качества; в качестве припыла при получении отливок средней сложности; в качестве припыла при получении отливок, требующих высокого качества поверхности.

Тальк порошкообразный и микротальк (ГОСТ 21234—75, ГОСТ 21235—75, марка ТП) - минерал $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Сажка белая (ГОСТ 13797—84).

Ликоподий - порошок из спор растения плауна. Не смачивается водой. В практике применяется также искусственный ликоподий КС, представляющий собой мелкоизмельченный мрамор, плакированный стеарином. Припыливание ликоподием рекомендуется проводить из мешочка, нанося его тонким и ровным слоем.

Древесный уголь - содержит не более 1,5% золы; влажность не выше 5%, объемная масса 0,3 — 0,4 г/см³. При просеивании через сито 016 остаток должен быть не более 5%.

Высокие антифрикционные свойства обеспечивает порошок дисульфида молибдена (MoS_2). Для удержания его на вертикальных поверхностях моделей рекомендуется выполнять поверхности слегка шероховатыми. При этом возможно использование моделей, не имеющих литейных уклонов.

Разделительные смазки. Уменьшение адгезии (прилипаемости) смеси к оснастке и снижение износа оснастки достигается при применении разделительных смазок и полупостоянных покрытий.

Перечень составов разделительных смазок для оснастки приведен в табл. 118.

Таблица 118

Разделительные смазки для оснастки

Компонент	Содержание компонентов в смазке, мас. доля, %	Область применения
1. Машинное масло Графит серебристый (ГОСТ 5279—74)	85 — 90 10 — 15	Формы ПГС по-сырому
2. Антифрикционная модельная смазка ОК-72 - раствор олеиновой кислоты в керосине	Концентрация 5 — 10%	Формы ПГС по-сырому (для деревянной и металлической оснастки)
3. Связующее КО Осветительный керосин	50 — 75 25 — 50	Формы ПГС по-сырому, формы и стержни из жидкостекольных смесей (для деревянной и металлической оснастки)
4. Связующее УСК-1 Осветительный керосин или уайт-спирит	60 — 70 30 — 40	Формы и стержни из жидкостекольных смесей, в том числе ЖСС
5. Разделительное покрытие РТС: талловое масло сырое или легкое (ТУ 81-05-100-76) или талловое масло лиственных пород (ТУ ОП 61-77) Осветительный керосин	20 80	Формы ПГС по-сырому, формы и стержни из жидкостекольных смесей, стержни и формы из смоляных ХТС

Продолжение табл. 118

Компонент	Содержание компонентов в смазке, мас. доля, %	Область применения
6. Связующее КО Подмыльный щелок Керосин	10 — 37 1 — 20 Остальное	Формы ПГС по-сырому
7. Канифоль (ГОСТ 19113-84) Керосин	1:10 по массе до плотности 0,82-0,84г/см ³	Формы и стержни ЖСС на жидком стекле
8. Масло индустриальное общего назначения (ГОСТ 20799—88)	—	Протирка металлических стержневых ящиков
9. Экстракт селективной очистки масляных дистиллятов Керосин	5 — 15 85 — 95	Автоматические линии формовки по-сырому
10. Дизельное топливо или керосин Побочный продукт переработки нефти-гачи	80 — 90 10 — 20	—
11. Керосин Отход рафинации хлопкового масла	65 — 88 12 — 35	Автоматические линии формовки по-сырому
12. Хлорпарафин Керосин	5 — 15 Остальное	Формы ПГС по-сырому
13. Парафин Дизельное топливо	12 — 25 75 — 88	Формы и стержни ЖСС (на жидком стекле)
14. Серебристый графит Машинное масло Хозяйственное мыло Вода	10 — 15 4,5 — 6,5 4 — 5 Остальное	Формы ПГС по-сырому
15. Метаупон (продукт конденсации на основе жирных кислот животного происхождения) Модельная композиция на основе высокомолекулярных углеводородов (МВС-3А) Керосин	0,4 — 0,7 5 — 7 92,3 — 94,6	Жидкостекольные смеси в алюминиевой оснастке

Компонент	Содержание компонентов в смазке, мас. доля, %	Область применения
16. Серебристый графит Побочный продукт ректификации таллового масла (талловый пек) Отход производства ланолина Керосин	5 — 15 18 — 38 7 — 17 Остальное	Стержни теплового отверждения (на ЛСТ)
17. Лигносульфонаты технические (ЛСТ) Вода Сульфонол	10 — 30 55 — 85 5 — 15	Формы ЖСС (на жидком стекле)
18. Насыщенный водный раствор хлористого кальция	$\rho = 1,15 — 1,17 \text{ г/см}^3$	Жидкостекольные смеси, в том числе ЖСС
19. Водный раствор эмульсола	Концентрация 50%	ЖСС на жидком стекле
20. Смесь мазута с керосином	1:1	ЖСС на жидком стекле
21. Полиизобутиленовый каучук (М до 30 000) Бензин или керосин или уайт-спирит	0,1 — 5,0 95,0 — 99,9	ХТС на смолах (стержни, формы), стержни по SO ₂ -процессу
22. Смазка предохранительная СП-3: смазка 59Ц (ГОСТ 5702—75); серебристый графит	До получения сметанообразной консистенции	Стержни из смоляных ХТС (практика завода «Станколит», г. Москва)
23. Смазка СКТ-Р (ТУ 38 103694—89) — 3%-ный раствор синтетического термостойкого каучука марки СКТ в уайт-спирите	—	Для нагреваемой (190 — 250 °С) оснастки (термостойкость покрытия 300 °С)
24. Кремнийорганическая водная эмульсия КЭ-60-09 (ТУ 6-02-258—74) или КЭ-10-01 (ТУ 6-02-587—75)	Каучук разбавлен дистиллированной водой в соотношении 1:15	Для нагреваемой (190 — 250 °С) оснастки

Основная область применения разделительных смазок — формы из ПГС, изготавливаемые по-сырому, а также формы и стержни из ЖСС.

Разовые разделительные покрытия в виде суспензий серебристого графита в углеводородных или нефтяных растворителях обладают высокими антифрикционными свойствами, однако графит загрязняет модельную оснастку, скапливаясь в углах впадин моделей и в местах сочленения моделей с плитами и может служить источником науглероживания поверхности отливок. Лучшие результаты обеспечиваются с помощью смазок, представляющих собой растворы олеиновой кислоты в нефтяных растворителях.

Полупостоянные покрытия. Защищают оснастку (преимущественно деревянную) от преждевременного износа и одновременно уменьшают прилипаемость смеси к оснастке. Перечень составов употребляемых полупостоянных покрытий приведен ниже.

1. Нитроцеллюлозная эмаль НЦ 5123 (ГОСТ 7462—73). Широко употребляемое покрытие. Его недостатки — невысокая влагостойкость и в связи с этим необходимость использовать разовые смазки на основе углеводородов, предохраняющих эмаль от водопоглощения: относительная недолговечность.

2. Нитроцеллюлозная эмаль НЦ 5123+ 3-5% битумного лака. Введение битумного лака частично устраняет недостатки, свойственные эмали НЦ 5123.

3. Эпоксидная эмаль ЭП-773 (ТУ 610-1152-71). Влагостойкое покрытие. Его недостатки — хрупкость, невысокая износостойкость и дороговизна.

4. Покрытие состава, мас. доля, %: химически стойкий лак (ХСЛ; ГОСТ 7313—75) — раствор перхлорвинилового смолы в растворителе Р-4 - основа; форполимер полиуретанового каучука — продукт взаимодействия полифурига (M=1350 - 1500) и 2,4-толуилеидиизоцианата 2—12; сшивающий агент — 45%-ный раствор 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана в ацетоне 0,8 - 4,5. Время высыхания лака 15 - 40 мин. Недостаток — относительно низкая износостойкость (до 1000 съемов).

5. Покрытие состава, мас. ч.: эпоксидная смола ЭД-5 100; дибутилфталат 10 — 15; полиэтиленполиамин 10 — 20; химически стойкий лак ХСЛ 100. Область применения — металлическая и деревянная оснастка при изготовлении стержней из ЖСС на жидком стекле и феррохромовом шлаке. Срок службы деревянной оснастки повышается в 2 — 3 раза. Отпадает необходимость в использовании разовых разделительных смазок.

6. Покрытие состава, мас. доля, %: низкомолекулярный силиконовый каучук 37 — 41; бензин «Калоша» (ГОСТ 443—76) 39 — 53; этилсиликат-40 (ГОСТ 26371—84) 8 — 18; отвердитель — аминосилан АГМ-9 (ТУ 6-02-724—77) или кубовые остатки его ректификации АБК-2 (ТУ 6-22-1250—83) — 1,5 — 2,5. Износостойкость 30 000 съёмов. Прочность на истирание до 6 МПа.

4.2. Литейные клеи

Назначение — склеивание стержней. Клей должен иметь хорошую кроющую способность при нанесении на склеиваемые поверхности, обеспечивать требуемую прочность склеивания, обладать минимальной гигроскопичностью. Примеры составов для склеивания стержней приведены в табл. 119.

Таблица 119

Составы (мас. доля, %) для склеивания стержней

Компонент	Номер состава							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Огнеупорная глина	50	20-30	10-20	—	18-28	—	15-40	—
Технические лигно-сульфонаты ($\rho=1,24-1,25\text{г/см}^3$)	50	—	64-82	—	60-65	—	—	—
Декстрин	—	—	—	1-10	—	—	—	—
Пылевидный кварц	—	Ос-нова	—	Ос-нова	—	—	10-25	—
Жидкое стекло	—	30-40	—	20-55 ⁴	—	20-50	30-55	56,7-61,6
Поливинилацетатная дисперсия	—	2-4	—	—	—	—	—	—
Полигидрокси	—	—	8-16	—	—	—	—	—
Гипан ¹	—	—	—	—	12-17	—	—	—
Стиромаль ²	—	—	—	—	—	—	0,2-0,7	—
Бентонит	—	—	—	—	—	10-15	—	—
Молотый известняк (0,02-0,10 мм)	—	—	—	—	—	10-40	—	—
Асбест	—	—	—	—	—	—	—	1,7-2,1
Кальцинированная сода	—	—	—	—	—	—	—	2,8-3,2
Тальк	—	—	—	—	—	—	—	30,2-36
Вода	20 ³	0-20	—	8-10	—	—	2-15	2,8-2,9

¹ Продукт омыления полиакрилонитрила гидроксидом натрия.

² Сополимер стирола и малеинового ангидрида (ТУ 6-01-402-75).

³ Сверх 100%; ⁴ Модуль 2,8-3,0, $\rho=1,49-1,51\text{ г/см}^3$.

Прочность клеевого соединения определяют при растяжении предварительно распиленных по минимальному сечению склеенных стандартных стержней-восьмерок с последующим испытанием высушенных и охлажденных образцов.

При производстве стержней в горячей оснастке на КамАЗе использовали самотвердеющий клей состава, мас. доля, %: смола ФПР-24 48; пылевидный кварц 52; катализатор ФС 26/6 11,9 — 13,3 (сверх 100%); изопропанол 2,6 — 1,3 (сверх 100%).

4.3. Замазки

Назначение: заделка поверхностных дефектов стержней (швов, трещин, сколов) при их окончательной отделке. Составы для заделки дефектов стержней приведены в табл. 120.

Таблица 120

Составы (мас. доля, %) для заделки дефектов поверхности стержней и форм

Компонент	Номер состава								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кварцевый песок	—	47,6	60	30	—	—	—	—	—
Черный графит	65,9	—	25	—	—	—	—	—	—
Бентонит	8,57	3,9	—	—	—	—	—	10	—
Формовочная глина	—	—	15	40	—	—	6-10	—	—
Пылевидный кварц	—	—	—	30	—	—	—	—	—
Полужирный песок	—	—	—	—	34-26	60	—	90	36-38
Тальк	25,4	20,0	—	—	63-70	30	94-90	—	63-60
Железный сурик	—	—	—	—	—	10	—	—	—
Декстрин	—	—	—	—	—	—	—	—	1-2
Пектиновый клей	—	—	—	—	1-2	—	—	—	—
Техническиелигн о-сульфонаты	—	—	—	2 ¹	2	—	—	—	1-2* ¹
Крахмалит или ЭКР	—	4,3	—	—	—	—	—	—	—
Кристаллический едкий натр	—	0,6	—	—	—	—	—	—	—
Вода	60 ¹	23,6	30 ¹	13 ¹	30-40 ¹	30-35 ¹	20-30 ¹	20-30 ¹	30-40 ¹
Область применения по типу сплава	Сч	сплавы Al и Cu	Сч, сплавы Cu	Стал	Алюминиевые сплавы				

¹ Сверх 100%.

Примечания: 1. Для приготовления состава № 2 NaOH (кристаллический) отдельно смешивается с водой, нагретой до 50 °С и с крахмалитом.

2. Состав 1 - по данным АвтоВАЗа.

Для сохранения пластичности замазку хранят в закрытой таре.

Замазки должны иметь хорошую пластичность, после подсушки не должны давать трещин и отслаиваться от стержней.

При изготовлении стержней и форм из ХТС для заделки могут использоваться рабочие составы ХТС с предварительным нанесением на поврежденное место слоя смолы или жидкого стекла и с применением крепящих шпилек.

4.4. *Материалы для исправления дефектов отливок и металлических форм*

Замазки и шпатлевки для исправления дефектов отливок приведены в табл. 121. Замазки и шпатлевки для исправления дефектов металлических форм приведены в табл. 122.

Таблица 121

Замазки и шпатлевки для исправления дефектов отливок

Компонент	Номер состава			
	1	2	3	4
	Мас. ч.	Мас. доля, %		
Эпоксидная смола ЭД-5	100	Основа	4,5 - 9,0	Основа
Смола полиэфирная ПН-1	—	9 — 16	—	—
Инден-кумароновая смола	—	—	3,0-17,5	—
Дибутилфталат	30 - 40	—	—	—
Канифоль	—	—	0,5 - 2,0	—
Ацетон	—	—	11,0-55,0	—
Порошок Fe ₂ O ₃ (железный сурик) или порошок феррохрома	20 - 300	9 - 16	Основа	—
Алюминиевая пудра	—	9 - 24	—	—
Бегхаузная пыль или феррохромовый шлак	—	—	—	38 — 62
Полиэтиленполиамин	10 - 15	6 - 16	2,0 - 7,0	—
Дицианэтилдидиэтилентриамин	—	—	—	5,7 - 6,2

Материалы для исправления дефектов отливок методом пропитки под давлением и при разрежении. Отливки с пористостью, подвергающиеся испытаниям на герметичность (например, в компрессорном и холодильном машиностроении и т. п.) пропитываются жидкими герметиками (жидким стеклом и композициями на его основе, бакелито-

вым лаком и др.), как правило, путем вакуумирования в автоклаве. Наиболее эффективным жидким герметиком является метакрилат полиэтиленгликоля.

Таблица 122

Составы замазок и шпатлевок (мас. доля, %) для исправления дефектов металлических форм

Компонент	Номер состава	
	1 ¹	2
Хромомагнетитовый порошок	72 — 76	—
Тальк	—	20 — 25
Огнеупорная глина	8 — 10	3 — 5
Чугунная пыль	—	15 — 20
Поваренная соль	—	5 — 10
Жидкое стекло ($M = 2,6 - 3,0, \rho = 1,48 - 1,50 \text{ г/см}^3$)	7 — 10	5 — 10
Едкий натр (водный раствор, $\rho = 1,43 - 1,45 \text{ г/см}^3$)	2 — 3	—
Вода	Остальное	Остальное

¹ Отверждение покрытия: сушка 20 — 30 ч при 20 °С и 2 — 3 ч при 80 — 90 °С. Огнеупорность покрытия 1900 °С. Эксплуатационная стойкость кокилей повышена в 2 раза (до 510 — 525 съемов).

Анаэробный герметик Анатерм-1 (ТУ 6-01-2-300—72) благодаря низкой вязкости и капиллярному эффекту позволяет герметизировать отливки простым нанесением кистью. Стадии процесса: пассивирование отливок, сушка при 100 — 120 °С, обезжиривание ацетоном или бензином «Калоша», сушка для удаления растворителя (80 — 100 °С), нанесение герметика кистью 2 — 3 раза через 15 — 30 мин с наружной и по возможности с внутренней стороны отливки, естественная сушка 12 — 24 ч или тепловая (80 — 100 °С, 1 — 1,5 ч). Температура эксплуатации отливок, пропитанных герметиком Анатерм-1, от -193 до +150 °С.

Наиболее эффективным способом исправления газовых и усачных пор открытого и закрытого типа в отливках ответственного назначения с одновременным улучшением их пластичности и прочности является метод горячего изостатического прессования, заключающийся в обработке отливок (в том числе стальных) в среде аргона при температуре 1400 °С под давлением 150 — 200 МПа.

4.5. Прокладочные жгуты

Назначение: уплотнение разъемов при сборке форм, а также знаков стержней и литниковых чаш. Жгуты должны обладать пластичностью, достаточной прочностью на растяжение (0,04 — 0,05 МПа) и противостоять воздействию жидкого металла. Примеры составов масс для прокладочных жгутов приведены в табл. 123.

Таблица 123

Составы (мас. доля, %) масс для прокладочных жгутов

Компонент	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
Молотый асбест	60-80	—	—	—	—	65
Молотая глина	—	50	10-15	Основа	—	—
Битум нефтяной (БН-П)	10-20	25	—	20-28	—	16
Минеральное масло	10-20	—	—	—	—	—
Индустриальное масло И-40А	—	—	—	—	—	19
Бентонит	—	—	—	—	35-40	—
Тальк	—	—	—	—	10-12	—
Жидкое стекло	—	—	—	—	48-55 ²	—
Кварцевый песок	—	—	85-90	—	—	—
Хлорид кальция или магнезия	—	—	—	23-32	—	—
Вода	—	25	20-25 ¹	8-10	—	—

¹ — Сверх 100%

² — Плотность 1,34-1,36 г/см³

Составы масс 2, 3, 4, 5 готовят непосредственно в литейном цехе, составы 1 и 6 изготавливались централизованно. Из состава 6 изготавливали прокладочные жгуты диаметром 8 — 30 мм, длиной (690 ± 10) мм — согласно ТУ 2-043-588—84 со сроком годности жгутов не менее 6 месяцев. Расход жгута 2,5 — 4,0 кг/т годных отливок. Достижимое в результате применения жгутов снижение массы заливок составляет 6 — 12 кг металла/т годных отливок. При использовании жгутов взамен промазки огнеупорной глиной толщина заливок по знаковым частям и ладу формы сокращается на 40 — 50%, выход годного для средних отливок повышается на 1%, для крупных — на 0,3%; достигается экономия на 1 т годных отливок.

4.6. Стержневые фитили

Предназначены для облегчения газоотвода из стержней в процессе заливки металла. Рекомендуемые составы смесей для фитилей приведены ниже.

А. Для стержней, высушиваемых при температуре 220 °С и выше, мас. доля, %: битум № 5 80; парафин 15; петролятум 5.

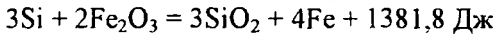
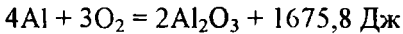
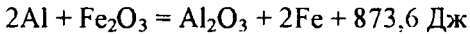
Б. Для стержней, высушиваемых при температуре ниже 220 °С, мас. доля, %: битум № 3 80; парафин желтый 20.

Для стержней из песчано-смоляных ХТС рекомендуется применение капроновых шнуров, представляющих собой упругую трубку диаметром 7 мм из капроновых моноволокон и хлопчатобумажных нитей, которую размещают в стержне в процессе подачи смеси в стержневой ящик.

4.7. Экзотермические смеси для разогрева металла в литейных формах

Экзотермические смеси используют для обогрева литейных прибылей с целью повышения эффективности питания отливок, сокращения массы прибылей и повышения выхода годных отливок.

Источником выделяющейся теплоты служит реакция окисления алюминия (в виде порошка, стружки или крупки), а также кремния (в составе ферросилиция, силикокальция и др.):



Составы экзотермических смесей включают следующие пять групп компонентов:

- окислители (железородные молотые концентраты, железная окалина, концентраты марганцевых и хромитовых руд, натриевая и калиевая селитра и др.);

- окисляемые компоненты (алюминий, ферросилиций, силикокальций и др.);

- катализаторы, снижающие температуру воспламенения термитной смеси (фториды щелочных металлов, криолит);

- наполнители (кварцевый песок, шамотный порошок и др.);

- связующие (огнеупорная глина, жидкое стекло, ЛСТ, декстрин, синтетические смолы и др.).

Основные требования, предъявляемые к экзотермическим смесям:

- низкая температура воспламенения;
- стабильное горение смеси с небольшой скоростью;
- увеличение общего времени затвердевания прибыли с экзотермическими смесями по сравнению с неутепленными прибылями;
- достаточная тепловая изоляция смеси (огарка) после завершения экзотермического процесса, отсутствие химического взаимодействия между металлом прибыли и смесью, а также обильного газовыделения при сгорании смеси, а также отсутствие пироэффетов;
- обеспечение требуемой формуемости и прочности на всех стадиях процесса;
- отсутствие механического пригара и деформаций;
- высокая газопроницаемость;
- применение недефицитных компонентов смесей;
- удовлетворительные санитарно-гигиенические условия труда при использовании смесей.

Из экзотермических смесей встряхиванием или прессованием изготавливают оболочки для открытых или закрытых прибылей. Примеры составов современных экзотермических смесей приведены в табл. 124, а рскомсидации по тонкости помола основных компонентов экзотермических смесей — в табл. 125.

Отдельные заводы используют смеси с малым содержанием алюмо-термитной части (1,5 — 3,0% алюминиевого порошка плюс 1,5 — 4,5% ферросилиция и 1,6 — 6,5% материала на основе оксидов железа) и с большим содержанием инертных наполнителей. Такие смеси дешевы, обеспечивают длительную теплоизоляцию прибыли, но имеют низкую теплоотдачу. Расход экзосмесей согласно табл. 124 на 1 т отливок составляет 60 — 70 кг. Масса прибыли снижается в 2,5 — 4 раза (по сравнению с необогреваемыми прибылями), выход годных отливок возрастает до 75 — 80%, достигается снижение себестоимости 1 т годных отливок из углеродистых сталей.

При изготовлении крупных стальных отливок с открытыми прибылями и особенно слитков для ограничения теплопотерь через зеркало металла и разогрева прибыли в ряде случаев используют экзотермические засыпки, например состава, мас. ч.: алюминиевый порошок АПВ 10, железная руда 4, марганцевая руда 3, криолит 3, шамотный порошок 80. Использование такой смеси для засыпки прибылей слитков массой 5 т позволяет повысить выход годного металла на 3 - 5%.

Составы экзотермических смесей

Показатель	Назначение и номер смеси							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Стальные отливки, закрытые прибыли диаметром до 200 мм	Стальные отливки, открытые и закрытые прибыли диаметром >200 мм	Стальные отливки	Стальные отливки	Высоколегированная сталь 12Х18Н9ТЛ	Высокопрочный чугун	Серый и высокопрочный чугуны	Отливки из медных и алюминиевых сплавов
Мас. доля.%: алюминиевого порошка АПВ (ТУ 48-01-73-71)	23	23	19-23	12-25	—	20-25	15-20	—
алюминиево-магниево-крупки (3,5-15% MgO)	—	—	—	—	—	—	—	13,5-18,5
сплава Si-Mg -Ca-Al	—	—	—	2-6	—	—	—	—
ферросилиция (ФС-75)	—	—	—	—	21	—	—	—
силикокальция	—	—	—	—	28	—	—	—
марганцевой руды (флотоконцентрат марганцевой руды по ТУ 14-9-50-73)	4	4	3-5	—	—	4-6	—	40-52
хромитовой руды	—	—	—	20-45	—	—	—	—
криолита Na ₃ AlF ₆ (ГОСТ 10561-80)	6	6	4-6	—	—	6-8	2-4	—
фтористого натрия (плавикового шпата)	—	—	—	0,3-0,4	—	—	—	0,5-1,5
натриевой селитры	—	—	—	2-6 ²	7	—	—	0,5-6,0
калиевой селитры	—	—	—	—	—	2-8	—	—

Показатель	Назначение и номер смеси							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Стальные отливки, закрытые прибыли диаметром до 200 мм	Стальные отливки, открытые и закрытые прибыли диаметром >200 мм	Стальные отливки	Стальные отливки	Высоколегированная сталь 12Х18Н9ТЛ	Высокопрочный чугун	Серый и высокопрочный чугуны	Отливки из медных и алюминиевых сплавов
материалов на основе оксидов железа (молотые рудные концентраты, напр. гематитовый по ТУ 14-9-53-73, или железная окалина)	12	12	10-15	—	26	6-14	8-16	—
технических лигносульфонатов синтетической смолы	—	—	—	—	8 (сверх 100%)	—	—	—
огнеупорной глины	10	12	55	1 - 15	18	7 - 10	7-10	4,0- 6,5
древесных опилок	—	—	—	2 - 10	—	—	—	—
керамзита	—	—	—	1 - 8	—	—	—	—
декстрина	4	—	3-5 ¹	—	—	4 - 6	4-6	—
кварцевого песка	—	—	—	—	—	—	—	10 - 25
графита	—	—	—	—	—	—	0,5-4,0	—
жидкого стекла	—	10 - 12 св 100%	—	10- 20	—	—	—	4 - 6
воды	5 - 6	—	—	—	—	—	—	—

Показатель	Назначение и номер смеси							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Стальные отливки, закрытые прибыли диаметром до 200 мм	Стальные отливки, открытые и закрытые прибыли диаметром >200 мм	Стальные отливки	Стальные отливки	Высоколегированная сталь 12X18H9ТЛ	Высокопрочный чугун	Серый и высокопрочный чугуны	Отливки из медных и алюминиевых сплавов
порошкообразного шамота	41	43	—	1 - 15	—	Остальн. ³	Остальн. ³	—
прочность на сжатие, МПа: - в сыром состоянии	≥0,035	0,03-0,04	0,03-0,04	—	—	—	—	—
- в сухом состоянии температура, °С: - воспламенения	≥2	4 - 6	2,0- 2,5 590-	—	—	—	—	—
- горения	500-700	650 - 750	600 1480-	840- 860	—	600- 800	500- 800	603- 634
- теплота сгорания, кДж/кг	≥1450	1300 - 1400	1500 —	2102- 2247	—	1300- 1400	1100- 1300	—
выход годных отливок, %	—	—	75-80	2184- 2436	—	—	2310- 2520	1900- 2564 79-85

¹ Или жидкое стекло, или смола, или ЛСТ.

² Или калиевая силитра.

³ Или кварцевый песок.

Таблица 125

Тонкость помола основных компонентов экзотермических смесей

Ингредиент	Основа, мас. доля, %	Остаток на ситах, мас. доля, %			
		1,6— 0,63	0,4— 0,1	0,063— 0,05	<0,05
Железная руда гематитовая молотая	$\geq 95\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$	1 — 5	30- 40	25 — 35	22- 27
Концентрат магнети- товый железорудный (ТУ 14-9-53—73)	$\geq 95\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$	1 - 2	3 - 5	13 - 18	75 - 80
Марганцевая руда молотая (ГОСТ 4418—75)	$\geq 66\% \text{ MnO}_2$	0 - 1	35- 45	35 - 45	18 - 22
Флотоконцентрат марганцевой руды (ТУ 14-9-50-73)	$\geq 66\% \text{ MnO}_2$	2 - 3	7 - 15	70 - 80	12 - 18
Шамотный порошок (ТУ 14-8-90—74)	$\geq 35\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ $\geq 60\% \text{ SiO}_2$	35 - 45	45- 55	0 - 3	0 - 5
Молотый бой шамот- ных изделий	$\geq 30\% \text{ Al}_2\text{O}_3$	5 - 8	25 - 35	20 - 30	25 - 35
Мертель	До 30% Al_2O_3	2 - 5	30- 40	30 - 40	23 - 26

4.8. Теплоизоляционные материалы и смеси

Композиции теплоизоляционных материалов используют в виде пластин, втулок для облицовки литейных прибылей с целью ограничения теплотерь жидкого металла в прибыли и увеличения длительности ее работы, а также в качестве засыпок на зеркало металла в ковшах, открытых прибылях и в изложницах при получении слитков с целью снижения теплотерь через зеркало металла.

В табл. 126 приведен перечень и характеристика исходных теплоизоляционных материалов, используемых в литейном производстве. Наибольшее распространение в технологических процессах литейного производства в качестве теплоизоляционного материала получил вспученный перлит в силу его доступности, дешевизны и высоких эксплуатационных характеристик. Ниже приведены также составы смесей № 1 — 14 для изготовления теплоизоляционных вкладышей и втулок для утепления прибылей.

Составы теплоизоляционных смесей, мас. доля, %:

- 1) высокоглиноземистая вата 25 — 30, ЖС ($M = 2,0 — 2,2$, $\rho = 1,48 — 1,50 \text{ г/см}^3$) 5 — 6, вода 64 — 70;
- 2) вспученный перлит 82 — 88, молотый боксит 4 — 7, ортофосфорная кислота 8 — 11;
- 3) вспученный перлит 100, ЖС 10 (сверх 100 %);
- 4) высокоглиноземистая вата 60 — 70, ЖС ($M = 2,6$, $\rho = 1,1 — 1,3 \text{ г/см}^3$) 30 — 40;
- 5) вспученный перлит 81, каолин 19, ЖС 40 (сверх 100%);
- 6) кварцевый песок — основа, древесные опилки 5 — 30, молотый кокс 5 — 30, ЖС 10 — 35, едкий натр 10%-ный 0,5 — 1,5;
- 7) измельченный керамзит 42,5, древесные опилки 2,2, асбест 12,8, ЖС 6,5, вода 33,5, ФХШ 2,5;
- 8) измельченный керамзит (фракций 0,15 — 2,00 мм) 65 — 90, ЖС 10 — 35;
- 9) ваграночный шлак 85 — 95, ЖС 5 — 15;
- 10) вспученный перлит 10 — 50, измельченный керамзит 10 — 80, ЖС 4 — 35, едкий натр 10%-ный 0,5 — 1,5 (для прибылей чугуновых отливок);
- 11) высокоглиноземистая вата 10 — 20, поливинилацетатный клей 5 — 15, вода 65—85 (для прибылей отливок из высокопрочных чугунов);
- 12) вспученный перлит 4,5 — 5,5, шамот 27 — 33, асбест 40 — 50, ЖС 11,5 — 12,5, вода 7—9;
- 13) вспученный перлит 100, АФС 12 — 13 (сверх 100%);
- 14) вспученный перлит 94, молотый боксит 6, ортофосфорная кислота ($\rho = 1,50 \text{ г/см}^3$) 10 (сверх 100%).

Объемная масса смесей 1, 4, 13 и 14 составляет соответственно, г/см^3 : 0,39 — 0,41; 0,50 — 1,00; $\leq 0,50$ и 0,40 — 0,42.

Огнеупорность смесей 1, 4 и 11 ($^{\circ}\text{C}$): 1760, 1500 — 1800 и 1760. Теплопроводность смесей 1, 4, 11 и 14 ($\text{Вт/м}\cdot^{\circ}\text{C}$): 0,38 — 0,41 (1100°C), 0,46 — 0,47, 0,16 — 0,19 (1100°C) и 0,61. Теплоаккумулирующая способность смеси 2 $0,76 \text{ кВт с}^1/(\text{м}^2\cdot^{\circ}\text{C})$.

Одной из важных проблем является повышение термостойкости теплоизоляционных элементов прибылей, уменьшение их усадки при 1000 — 1100 $^{\circ}\text{C}$, сопровождающейся уплотнением смеси и ухудшением ее теплоизоляционных характеристик. Состав № 13 в результате высокой термостойкости связующего обеспечивает отсутствие деформации и уплотнения смеси при 1000 — 1100 $^{\circ}\text{C}$. Фосфатную связку получали растворением молотого боксита в H_3PO_4 при 100 — 110 $^{\circ}\text{C}$. Состав № 14 иллюстрирует упрощенную технологию получения алюмофосфатной связки непосредственно в смеси.

Характеристика теплоизоляционных материалов

Теплоизоляционные материалы	Природа материала	Химический состав, мас. доля, % :						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO
Зернистые и ячеистые Аглопоритовый песок (ГОСТ 9757-90)	Осадочная порода из раковин диатомитовых водорослей	72 -95	1,5-11	0,3 -0,5	—	0,1- 1,1	0,7-3,2	—
Диатомит (инфузорная земля, ТУ 36-388-77; кизельгур)	Кремнистые опаловые породы (диатомит) с примесями глинистых и песчаных материалов	77 -90	—	0,6 -1,3	—	0,4-1,0	1,3-2,7	—
Трепел	Пористая опаловая осадочная горная порода, рыхлая или сцементированная (пористость 60 -64%)	78 -80	7-10 (с TiO ₂)	0,2 -1,0	—	1,0-1,5	3,5-5,6	—
Вспученный перлит (ГОСТ 10832-83): зернистый или фильтр-порошок	Зернистый пористый материал, получаемый путем термической обработки измельченных вулканических пород типа обсидана, перлита	68 -75	11 -18	1,1 -2,2	—	До 0,1	1,2-2,4	—
Керамзит (песок и гравий, ГОСТ 9757—90)	Искусственные пористые материалы, получаемые путем вспучивания при обжиге силикатных пород (глин, трепела, сланцев) или золы - отхода ТЭЦ	55 -67	20 -24	1,5 -2,5	—	1,5-3,5	До 6,9	—
Шунгизит	Продукт вспучивания измельченных сланцевых шунгизитовых пород. Свойства шунгизитового гравия регламентируются требованиями ГОСТ 9757—90 на керамзитовый гравий. Шунгизитовый песок с размером зерен до 5 мм получают дроблением	33,5 -40	12,5 -18	36,5 - 45	3,2 -3,8	3,4 -4,2	0,4 -1,3	—

Теплоизоляционные материалы	Природа материала	Химический состав, мас. доля, % :						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO
Волокнистые Хризотилковый асбест (ГОСТ 12871-83) марок: 7-300 7-370 7-450 7-520	Продукт обогащения асбестовых руд. Приблизительно соответствует теоретической формуле 3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O Плотность 2400 — 2600 кг/м ³ Влажесодержание 12 — 13,5 мас. доля, %	40-44	0,5-1,3			40-43	1—4	0,5—2
Кремнеземистые волокна		45-50	10-20	11,5—20	—	5,5-10	12,5-17,5	—
Базальтовое волокно		44-47	15-17	12—14	10-12	—	До 3	4,5-6,5
Стекловолокно		54,5-57	10-12	8—10		3,5-5,0	9,5-11,5	—
Высокоглиноземистая вата		45,7	42,3	0,78	—	—	0,15	—
Слоистые Отходы слюды:		—	—	—	—	—	—	—
мусковит	Природные алюмосиликатные минералы слоистой структуры	44—46,5	37,5-39,5	—	—	—	—	—
флогопит		39—45	11-17			21,5 -30		До 9
Вспученный вермикулит (ГОСТ 12865-67) марок: 100, 150, 200	Продукт обжига при 900 — 1000 °С минерала из группы гидрослюд, увеличивший свой объем в 15 — 25 раз	37—42	10 - 13	До 0,8	14 - 23	4,5-5,5	1 — 3	До 0,5

Теплоизоляционные материалы	Химический состав, мас. доля, %			Свойства			
	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Размер зерна, мм	Объемная масса, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Температура плавления, °С
Зернистые и ячеистые Аглопоритовый песок (ГОСТ 9757-90)	До 1,0	До 4,0	До 0,15	0,3 — 8,0	300 — 500	0,12— 0,17	1000 —1300
Диатомит (инфузорная земля, ТУ 36-388-77; кизельгур)	Суммарно 0,8 — 1,3		2,3 — 8,8	—	500	0,108 (25 °С); 0,120 (125°С); 0,160 (300 °С)	1000
Трепел	Суммарно 0 — 0,2		—	—	500— 1270	—	—
Вспученный перлит (ГОСТ 10832-83): зернистый или фильтр-порошок	3,3 — 6,5	—	—	0,16—2,5 0,01— 0,16	110—250 25—150	0,060— 0,075 0,05—0,06	900— 1050
Керамзит (песок и гравий, ГОСТ 9757— 90)	1,5 — 3,5	—	—	До 10	250 — 400	0,12— 0,16	1250—1300
Шунгизит	—	—	—	0,1 — 5,0	200 — 400	0,10— 0,14	1100—1250
Волокнистые Хризотилковый асбест (ГОСТ 12871-83)							
марок:	—	—	—	—	300	—	1150—1200
7-300	—	—	—	—	370	—	
7-370	—	—	—	—	450	—	
7-450	—	—	—	—	520	0,1108	
7-520	—	—	—	—			

Теплоизоляционные материалы	Химический состав, мас. доля, %			Свойства			
	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Размер зерна, мм	Объемная масса, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Температура плавления, °С
Кремнеземистые волокна	—	—	—	—	100 — 125	0,043— 0,050	1200
Базальтовое волокно	—	—	До 0,7 До 0,7	—	80 —140 80 —140	0,04—0,045 0,04—0,045	1000—1100 1000—1100
Стекловолокно	—	—	1,10	—	100 — 120	0,042— 0,048	1000
Высокоглиноземистая вата	3,55	Остальное — примеси		—	—	—	—
Слоистые							
Отходы слюды:							
мусковит		10 —12	—	До 8,0	150 — 350	0,058—0,12	1300—1400
флогопит		7 — 10,5	До 2,5	0,1 — 0,6	—	—	900—1500
Вспученный вермикулит (ГОСТ 12865-67) марок:	—	—	—	—			
100,					100	0,064; 0,151 ¹	—
150,					150	0,070; 0,157 ¹	—
200					200	0,076; 0,163 ¹	—

¹ При 325 °С

Примечание. К теплоизоляционным материалам относятся также древесные опилки (отходы поперечной резки древесины) с объемной массой 180 — 250 кг/м³ (в сухом состоянии) и 300 — 400 кг/м³ (при влажности 20 — 25%), обладающие теплопроводностью (в сухом состоянии) 0,039 — 0,047 Вт/(м·°С), и древесная мука (ГОСТ16361—87), обладающая объемной массой 100 — 200 кг/м³.

Путем теплоизоляции прибылей достигается повышение выхода годных отливок в среднем на 10%.

Для прибылей отливок из алюминиевых сплавов рекомендуется состав, мас. доля, %: измельченная пемза или пумицит 15 — 35; отходы слюды 1,5 — 25,0; хризотил-асбест 0,5 — 18,0; отходы бумажного производства (бумажная пульпа — отход при производстве сульфитной целлюлозы) 2 — 15; жидкое стекло — остальное.

Для составов с высоким водосодержанием отверждение изделий проводится путем удаления влаги при вакуумировании с последующей сушкой при 150 — 200 °С в течение 6 — 8 ч. Прочность смесей на сжатие в сыром состоянии 0,02 — 0,07 МПа, на растяжение в сухом состоянии 0,12 — 0,25 МПа, газопроницаемость в сухом состоянии 120 — 200 ед.

Для теплоизоляции зеркала металла открытых прибылей стальных отливок можно рекомендовать засыпку ваграночного выноса или двухслойную засыпку из разделительного слоя легкоплавкого жидкотекучего шлака (ваграночный вынос + железная руда) и второго слоя (ваграночный вынос, древесный или каменный уголь, кокс). Засыпка асбеста не рекомендуется ввиду шлакования при контакте с металлом с образованием твердой корки, не позволяющей доливать металл в прибыль. Засыпка ваграночного выноса создает на поверхности жидкого металла небольшой слой маловязкого шлака, сохраняющегося в жидком состоянии до полного затвердевания прибыли. Химический состав ваграночного выноса, мас. доля, %: 40 — 50 С, 27 — 34 SiO₂, 2 — 4 CaO, 8 — 17 Fe₂O₃, 4 — 9 FeO, 2 — 3 прочее. При оптимальной толщине засыпки удельное количество металла, затвердевшего в прибыли за 1 ч, уменьшается в 10 раз по сравнению с применением неизолированной прибыли. Оптимальная толщина слоя засыпки составляет (0,08 — 0,12) D_{пр}, где D_{пр} — диаметр прибыли.

4.9. Добавки специального назначения

Добавки для улучшения свойств смесей на стадии формовки и отверждения

1. Добавки, снижающие внутреннее трение между частицами песка и улучшающие реологические характеристики смесей (сыпучесть, подвижность и т.п.). В числе их должны быть названы ПАВ, в частности алкиларилсульфонаты (РАС, КЧНР и др.). При их минимальном расходе ($\leq 0,1\%$) улучшается сыпучесть смесей, что особенно

важно в случае пескодувно-пескострельного изготовления стержней. При повышении их расхода до 0,2-5% и при дополнительном введении воды они проявляют пенообразующие свойства, что позволяет перевести смесь при перемешивании в жидкоподвижное состояние (ЖСС).

Рафинированный алкиларилсульфонат (РАС) (ТУ 38-10764-75) на основе сульфокислот керосиновых фракций представляет собой натриевые соли нефтяных сульфокислот. Однородная прозрачная жидкость полностью растворима в воде, содержание несulфируемых веществ не более 1,0%, содержание поверхностно-активных солей сульфокислот — не менее 45%, содержание сульфата натрия — не менее 4%, содержание соды — не более 3%. Не горюч, не взрывоопасен, не токсичен. Из-за наличия избытка соды при попадании в глаза может вызвать химические ожоги. Поэтому при работе с РАС следует пользоваться очками и резиновыми перчатками.

Смачиватель НБ (ГОСТ 6867-77) — натриевая соль сульфированного продукта конденсации нафталина с бутиловым спиртом (бутилнафталинсульфонат натрия).

Поставляется в виде пасты от серого до коричневого цветов с содержанием сухого вещества более 60 %; хорошо растворим в воде; рН = 9 — 10.

РАС и смачиватель НБ являются сильными пенообразователями, обеспечивающими длительную устойчивость пены ЖСС и медленное восстановление газопроницаемости. Практика показала эффективность их использования в сочетании с «мягкими» пеногасителями — низкомолекулярными пенообразователями, обладающими низкой устойчивостью пены и сравнительно высокой пенообразующей способностью, к числу которых относятся нейтрализованный контакт Петрова (производится в ограниченном количестве в виде кислого, требующего нейтрализации в литейном цехе, продукта) и нейтрализованный черный контакт (НЧК).

НЧК — 25 %-ный раствор аммонийных солей нефтяных сульфокислот нейтральной или слабощелочной реакции. Содержание минерального масла в НЧК не более 7 %. Преимущество НЧК как пеногасителя заключается в том, что, понижая устойчивость пены до технологически необходимых пределов (4 — 8 мин), он повышает текучесть ЖСС. Добавкой НЧК можно быстро восстановить газопроницаемость даже при низкой (3 — 5 °С) температуре воздуха.

Количество вводимого НЧК по отношению к РАС составляет 10 — 30%, к смачивателю НБ 50 — 70%. Применение НЧК исключает необходимость тепловой сушки стержней и форм с целью восстановления газопроницаемости. Для предотвращения коагуляции жидкого стекла необходимо перед вводом в него разбавить НЧК 5 - 10-кратным количеством воды. Недостаток НЧК — резкий запах аммиака.

Специально для нужд литейного производства поставляется пенообразователь КЧНР — контакт черный нейтрализованный рафинированный (ТУ 38-3022-74) — на основе натриевых солей алкилароматических кислот, представляющих собой водный раствор кислого нефтяного гудрона, нейтрализованный и рафинированный от масел, смол и сульфата натрия. Оптимальными свойствами обладает жидкая композиция в виде 1,25 — 1,50 %-ного раствора КЧНР в жидком стекле, $\rho = 1,31 — 1,32 \text{ г/см}^3$.

Пенообразователи РАС, контакт Петрова, КЧНР, НЧК выпускаются ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», смачиватель НБ — химкомбинатом в г. Рубежное.

При использовании недостаточно охлажденных песков (до 60 °С) для приготовления ЖСС рекомендуется добавлять биологически мягкий пенообразователь соапсток — отход щелочного рафинирования растительного масла (подсолнечного, хлопкового и др.), называемый на масложировых комбинатах мыльно-щелочным раствором. В литейном производстве соапсток применяется в виде 20%-ного раствора омыленных жиров в воде в количестве 0,15% массы песка (при наличии основного пенообразователя РАС). Применение дополнительной добавки соапстока целесообразно при температуре песка не менее 40 °С; при меньшей температуре смесь имеет пониженную газопроницаемость и прочность. Если формы и стержни подвергают тепловой обработке, соапсток можно вводить при температуре песка не ниже 30 °С.

Недостатком перечисленных пенообразователей, широко применявшихся в литейном производстве СССР, является их бионеразлагаемость, что может привести к загрязнению водных стоков пеной и к накоплению ее.

К биологически разложимым ПАВ относятся альфа-олефинсульфонаты натрия с числом атомов углерода в цепи 5 — 20, предпочтительнее 10 — 13, опытно-промышленный выпуск которых освоен Опытным заводом ВНИИПАВ в г. Шебекино.

Существуют также антифрикционные добавки, которые улучшают сыпучесть смесей, снижают их прилипаемость к оснастке, уменьшают комкуемость и слеживаемость смесей при хранении, например керосин, уайт-спирит, автотракторное масло ВИ-4 (в песчано-смоляных смесях по нагреваемой оснастке), стеараты кальция и цинка.

2. Добавки для повышения живучести готовой смеси: для жидкостекольных смесей используют водные растворы едкого натра, для песчано-смоляных — добавки аминоспиртов, гликолей.

3. Добавки для повышения прочности смесей, устранения разупрочнения смесей при хранении. Патентованные добавки (например, продукты синтеза глюкозы или декстрозы с малеиновым ангидридом и борной кислотой или продукты взаимодействия метиламина и полисахаридов) повышают общую прочность жидкостекольных смесей по CO_2 -процессу и предотвращают их разупрочнение при выдержке в условиях повышенной относительной влажности воздуха.

4. Добавки, химически связывающие вредные выделения и улучшающие санитарно-гигиенические условия труда. Для связывания паров формальдегида при отверждении песчано-смоляных смесей используют добавки мочевины или других аминосоединений. Выделения в воздушную среду высокотоксичного фенола при нагреве фенолсодержащих соединений могут быть в значительной степени обезврежены при введении в смеси добавки сильных окислителей (марганцовокислый калий, персульфат калия, калиевая селитра).

Добавки для улучшения свойств стержней (форм) и повышения качества отливок на стадиях заливки и выбивки

1. Добавки, улучшающие теплопроводность смеси. Благодаря действию этих добавок повышается скорость теплоотвода от жидкого металла, быстрее формируется его твердая корка в зоне контакта со стержнем (формой). К такого рода добавкам относятся порошки оксидов железа (см. ниже) и марганца, металлические порошки (алюминия, железа, ферросилиция), чулунная или стальная дробь и т. д. Добавки противоположного назначения уменьшают скорость теплоотвода от жидкого металла, благодаря чему достигается требуемая структура в поверхностном слое отливки.

2. Добавки, препятствующие образованию газовых дефектов в отливках из черных сплавов. При термическом разложении азотсодержащих смол выделяются азот и водород, служащие причиной образования пористости и раковин в металле. Эффективным средством

предупреждения газовых дефектов является введение тонкодисперсных порошков оксида железа или диоксида марганца. Эти же добавки препятствуют насыщению поверхности отливки углеродом (науглероживанию), что актуально при получении отливок из низкоуглеродистой стали.

В качестве материалов на основе оксидов железа применяются:

-сурик железный сухой для лакокрасочной промышленности (ТУ 6-10-1216-72) — природный неорганический пигмент краснокоричневого цвета на основе красковых руд Криворожского месторождения (республика Украина). Технические требования указаны в табл. 127.

- сурик (порошкообразный оксид железа) марок А и Б выпускается также по ГОСТ 8135—74, а железоксидный пигмент — согласно ТУ 6-10-602—77.

Еще эффективнее применение пигмента желтого железоксидного (ГОСТ 18172-80) с содержанием Fe_2O_3 84-86%.

На отдельных предприятиях по аналогичному назначению используется добавка бегхаузной пыли — пылевого побочного продукта дуговой или конвертерной плавки черных сплавов с общим составом, мас. доля, %: 50 — 68 Fe_2O_3 ; 8 — 23 FeO , 8 — 30 SiO_2 ; 2 — 6 MgO ; 1 — 5 CaO ; дисперсность 0,1—1,0 мкм. Преимущества этой добавки заключаются в дешевизне и доступности, недостатки — в нестабильности состава и относительно невысоком содержании оксидов Fe.

3. Противопрigarные добавки. Примерами служат добавки, образующие блестящий углерод в ПГС (каменный уголь, пенополистироловая крошка, специальные масла и лр.), добавки фторидов и серы, препятствующие окислению при заливке магниевых сплавов, и многие другие.

4. Добавки, легирующие поверхностный слой металла. Добавки этой группы вводят, как правило, в состав противопрigarной краски. При контакте с жидким металлом легирующая добавка диффундирует из краски в поверхностный слой отливки, придавая ему требуемые специальные свойства. Так, добавки карбида бора, феррохрома служат для повышения твердости поверхностного слоя отливок из черных сплавов; добавки теллура, свинца, серы, сурьмы, висмута и их соединений снижают твердость поверхностного слоя черных сплавов и улучшают его механическую обрабатываемость.

Технические требования к сурику железному сухому

Марка	Г	АК	Э	К
Назначение	Грунто- вые краски	Антикор- розионные краски	Эмали	Тертые краски и шпатлевки
Содержание, %:				
-Fe ₂ O ₃ , не менее	73	70	70	63
-влаги, не более	2	2	2	2
-веществ, растворимых в воде, не более	0,5	0,5	1	1
-соединений хлора (в пересчете на ион хлора), не более	0,03	0,1	0,15	0,3
-соединений серы (в пересчете на SO ₄), не более:				
-общей серы	0,1	0,1	Не опреде- ляется	Не опре- деляется
-сернокислых и сернистых солей	Отсутст- вуют	Отсутст- вуют	Не опреде- ляется	Не опре- деляется
Остаток после мокрого просева, %, не более, на сите с сеткой	Отсутствует 0,5			
-№016				
-№ 0056				
рН водной вытяжки	6,5 — 7,5			

5. Добавки для улучшения податливости стержней при высоко-температурном нагреве. Вследствие силового взаимодействия отливки и формы в начальные моменты остывания в затвердевшем металле развиваются внутренние напряжения, которые могут привести к образованию в отливке горячих трещин. Для улучшения податливости формы используют выгорающие добавки (древесную муку или опилки, пенополистироловую крошку и т. п.) или волокнистые и высокопористые молотые материалы (асбест-крошка, вспученные перлит и вермикулит и т. п.). Для высокотермостойких смоляных связующих, образующих при высоких температурах малоподатливый углеродистый каркас, возможно введение добавок пластификаторов (дибутилфталат, глицерин) или окислителей (KMnO₄, NaNO₃ и др.). С аналогичной целью возможно введение добавок минеральных солей, образующих при высоких температурах плавни.

6. Добавки для улучшения выбиваемости смеси, которые вводят при смесеприготовлении для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей.

В табл. 128 приведен краткий перечень других добавок для улучшения выбиваемости.

Таблица 128

Добавки (зарубежные и отечественные) для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей

Добавки	Изготовитель	Область применения
Dexil 11 и Dexil 11F - порошкообразная смесь твердой фенолформальдегидной смолы, оксида железа и графита	Фирма <i>Fosesco</i> (Англия)	СО ₂ -процесс, смеси теплового отверждения на жидком стекле
Dexil 35: 50% декстрина + 25% карбоната кальция + 25% оксида железа или диоксида марганца	Фирма <i>Fosesco</i> (Англия)	СО ₂ -процесс, смеси теплового отверждения на жидком стекле
Furtophen 450 - жидкая фенолформальдегидная смола, стабилизированная фурфуриловым спиртом	Фирма <i>Furtenbach</i> (Австрия)	СО ₂ -процесс, ХТС с жидкими отвердителями (на жидком стекле)
Водная паста дифенилсульфона — побочного продукта при сульфировании бензола или толуола (концентрация сухого вещества 50 – 70 мас. долей,%)	Чехия	То же
Poliset: 40% полистироловой крошки + 25% керосина + 35% ксилола (однородный раствор)	Япония	СО ₂ -процесс, смеси теплового отверждения на жидком стекле
Битум + 0,5% катионоактивного ПАВ (полиамин карбоновой кислоты)	Болгария	То же
50%-ный раствор битума в уайт-спирите	Россия	СО ₂ -процесс, смеси теплового отверждения на жидком стекле
Водно-щелочные растворы полиакрилата натрия	Россия	То же

Добавки	Изготовитель	Область применения
Патока зеленая ¹ (ТУ 18-8-44—83) — побочный продукт производства гидратной кристаллической глюкозы, вырабатываемой кислотным и кислотнo-ферментативным способами [мас. доля сухих веществ — не менее 50%, редуцирующих веществ в пересчете на сухое вещество 76 — 83% (марка А), 78 — 83% (марка Б), рН = 3,5 — 4,5, внешний вид — непрозрачная сиропообразная жидкость, допускается выпадение кристаллов]	Россия	ЖСС, ПСС, СО ₂ -процесс, ХТС на жидком стекле

¹ Взамен снятого с производства гидрола — ДС.

Кероген испыляющий — однородный порошкообразный концентрат сланца, смешанного с мягчителем — нефтяным маслом ПН-6.

Кероген вводят в составы ЖСС, ПСС и смесей по СО₂-процессу в количестве 2 — 3 мас. доля, %.

Диспергатор НФ технический (ГОСТ 6848—79) — нейтрализованный продукт конденсации сульфокислот нафталина с формальдегидом, смесь полимерных соединений разной молекулярной массы; применяется как вспомогательное вещество в производстве синтетического каучука, в резиновой, текстильной, кожевенной промышленности. НФ жидкий, пожаробезопасный, относится к III классу умеренно опасных (по токсичности) веществ. Используется преимущественно в составах смесей по СО₂-процессу после дополнительного концентрирования до содержания активного вещества 60 — 65% на сухой продукт. Позволяет уменьшить содержание жидкого стекла до 3 — 4 мас. ч. на 100 мас. ч. песка. Возможно использование в жидкостекольных ХТС с жидкими отвердителями.

Контрольные вопросы по главе 4

1. Какие виды вспомогательных материалов Вы знаете?
2. Как повысить термостойкость теплоизоляционных элементов прибылей?
3. Расскажите о добавках специального назначения в составах стержневых и формовочных смесей.

ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ И МЕТОДЫ ИХ ИСПЫТАНИЙ

Прочность формы, стержня или образца для испытаний — это их способность сопротивляться разрушению или необратимому деформированию под действием внешних статических или динамических нагрузок или температурных напряжений. *Прочностью формовочной смеси* называют предел прочности при разрушении стандартного образца при выбранном виде нагружения. Факторы, определяющие формирование прочности, приведены на рис. 79.

Прочность определяется двумя параметрами — индивидуальной прочностью связи между зернами наполнителя в зоне контакта и числом реализованных контактов, т. е. контактов, которые осуществляют через пленку связующего. В силу неопределенности геометрии зерен и неоднородности их размеров обе названные величины могут оцениваться только статистически. Теоретически разрушение единичного контакта может быть адгезионным — по границе раздела связующее—наполнитель и когезионным — по связующему. Реальное разрушение, как правило, бывает смешанным с преобладанием адгезионного (ХТС с органическими связующими) или когезионного (песчано-глинистые смеси, ХТС с жидким стеклом). На прочность влияют свойства связующего, поверхности наполнителя, а также структурные факторы — число контактов N , форма и размеры манжет, связующего, соединяющего зерна. При уменьшении размеров зерен, которые оценивают по d_{cp} , число контактов увеличивается. Для монофракционных песков имеем:

Dcp, мм	0,1	0,16	0,2	0,315	0,4
$N \cdot 10^{-5}$, 1/см ³	37,8	9,2	4,7	1,4	0,5

Однако при неизменной эффективной толщине пленки связующего на зернах, т. е. при соблюдении условия

$$\delta = V_{уд} / S_{уд} = const,$$

где $V_{уд}$ — удельный объем связующей композиции, см³/г смеси; $S_{уд}$ — удельная поверхность песка, см²/г.

Одновременно с N изменяется геометрия манжет и плотность упаковки. Последняя снижается с уменьшением d_{cp} .

С увеличением степени уплотнения прочность растет быстрее, чем плотность, т. е. одновременно с более плотной упаковкой происходит деформация (раздавливание) манжет с соответствующим увеличением площади склейки.



Рис. 79. Факторы, влияющие на прочность формовочных смесей

Повышение плотности смеси на 15—20% увеличивает N на 40—50%, а $\sigma_{сж}$ для песчано-глинистых смесей — в 3—4 раза; песчано-смоляной ХТС — в 1,5—2 раза, вакуумированной формы — в 2—2,5 раза. Из структурных факторов наибольшее влияние на прочность оказывает геометрия манжет, зависящая в основном от δ . Даже при значительном увеличении N прочность резко падает, если уменьшается δ .

В формировании прочности смесей, подвергающихся химическому или тепловому упрочнению, значительную роль играют внутренние напряжения, обусловленные усадкой связующей композиции. На их значение влияют природа связующей композиции, ее состав, режим упрочнения. Чем выше скорость упрочнения, тем больше напряжения. Поэтому зависимости прочности от скорости отверждения при самозатвердевании или тепловой обработке, как правило, имеют экстремальный характер (рис. 80). Уплотненная смесь может вести себя под нагрузкой как пластичный или хрупкий материал в зависимости от состава. Упрочненные смеси, например ХТС, разрушаются при весьма малых относительных деформациях порядка $(5—20)10^3$, в первом приближении они подчиняются закону Гука вплоть до разрушения.

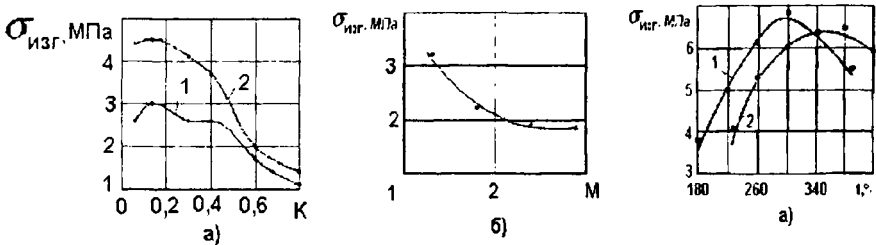


Рис. 80. Влияние факторов, ускоряющих отверждение, на прочность смесей: а — песчано-смоляные ХТС, катализатор БСК (k — отношение содержания катализатора к смоле): 1 — 2,5 мас. ч. связующего ОФ-1; 2 — 2,5 мас. ч. связующего ФФ-1Ф, б — смесь, продутая CO_2 , 6 мас. ч. жидкого стекла; в — смеси горячего отверждения, 5,5 мас. ч. связующего СФ-015: 1 — выдержка 2,5 мин; 2 — выдержка 1,5 мин

Прочность должна быть достаточной, чтобы обеспечить получение, транспорт, хранение, сборку форм и стержней без повреждений или разупрочнения. Примерные показатели минимальной прочности форм приведены в табл. 129.

Прочность форм

Тип смеси	Производство	$\sigma_{сж}$, МПа
Песчано-глинистые для сырой формовки	Массовое	0,06-0,2
	Единичное и серийное	0,06-0,1
ХТС или смеси с тепловой сушкой	Единичное и серийное	1-2 (облицовочная); 0,05 -0,8 (наполнительная)

Для стержней средней сложности из ХТС или смесей с тепловой сушкой массой до 40; 40-250; 250-1000 кг (единичное и серийное производство) оптимальные показатели σ_p составляют соответственно 0,8-1,0; 1,2-1,5; 1,3-1,8 МПа. Для стержней, отверждаемых в нагреваемой оснастке (массовое производство), «горячая прочность» σ_p должна быть не менее 0,25-0,30 МПа, σ_p «холодная прочность» $\sigma_{p=}$ 1,6-2,0 МПа.

Основными технологическими факторами, влияющими на прочность, являются состав и свойства связующей композиции, состав и гранулометрия наполнителя, степень уплотнения. На рис. 81 и 82 приведены зависимости прочности песчано-глинистых смесей от содержания глины, влажности, работы уплотнения.

Схемы определения прочности формовочных смесей и номенклатура приборов, выпускаемых у нас и за рубежом, приведены в табл. 130 и 131.

В табл. 132 и 133 приведены данные о влиянии на прочность аналогичных смесей содержания фурилового спирта в смоле, содержания смолы в смеси и гранулометрии песка. Методы испытаний технологических свойств смесей изложены в ГОСТ 23409.0—78—ГОСТ 23409.26—78.

Для стандартных испытаний уплотнение образцов из сырых песчано-глинистых смесей проводится тремя ударами копра (масса груза 6,35 кг, высота падения груза 50 мм). В лабораторной практике для уплотнения может применяться лабораторный пресс с давлением 1—2 МПа или устройство для комбинированного уплотнения — встряхивания с одновременным или последовательным прессованием.

Образцы из ХТС уплотняются вручную, из ЖСС — затвердевают без специального уплотнения или под постоянным давлением, которое выбирают в зависимости от целей испытания. Образцы для определения прочности смесей, отверждаемых в нагретой оснастке, изготавливают на лабораторных стендах с пескодупным уплотнением (мод. 4735а).

Показатели прочности ХТС должны сопровождаться указанием времени выдержки образцов от изготовления до испытания, обычно 1, 2, 3, 4, 24 ч. Прочность ХТС, отверждаемых продувкой SO_2 , аминами, CO_2 и другими реагентами, определяют первый раз через 30—60 с после продувки и далее через заданные интервалы времени.

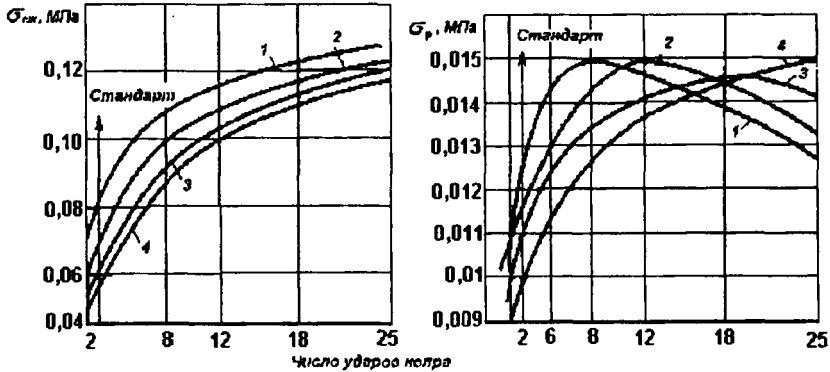


Рис. 81. Зависимость $\sigma_{сж}$ и σ_p песчано-глинистых смесей от степени уплотнения при влажности: 1 — 2,4%; 2 — 2,8%; 3 — 3,2%; 4 — 4,4%.

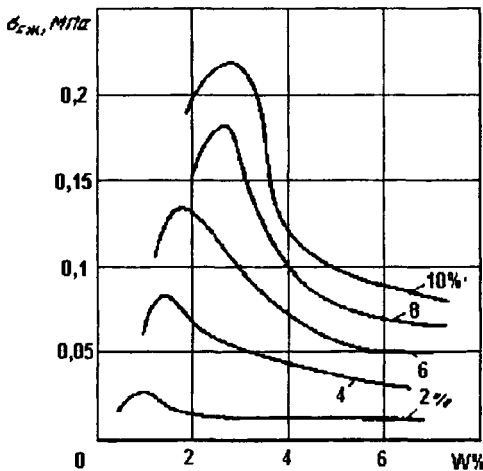
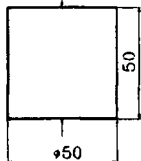
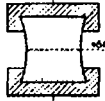
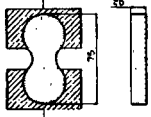
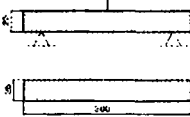
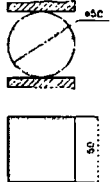
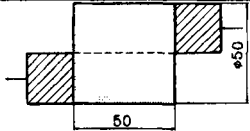


Рис. 82. Влияние влажности и содержания бентонита на прочность формовочных смесей

Схемы определения прочности формовочных смесей

Вид испытания	Размеры образца	Смеси
Сжатие		Сырые песчано-глинистые ХТС Отверждаемые тепловой сушкой
Растяжение		Сырые песчано-глинистые
Растяжение		Отверждаемые тепловой сушкой.
Изгиб		ХТС. Отверждаемые в нагретой оснастке
Раздавливание		Сырые песчано-глинистые
Срез		Сырые песчано-глинистые смеси ХТС

Для полной характеристики процесса отверждения, т. е. зависимости прочности от времени выдержки, необходимо не менее 8—10 образцов. Их готовят в многоступенчатых пресс-формах, как правило, с ручным уплотнением. При определении прочности образцов желательно фиксировать условия хранения образцов, температуру и влажность воздуха.

Приборы для измерения прочности

Модель	Изготовитель	Виды испытания	Пределы измерений, МПа
04116	УЗЛО	Сжатие	0,6-3,0
		Растяжение	0,6-3,0
04116А	УЗЛО	Сжатие	0,06-0,3
		Изгиб	1,4-7,0
		Срез	0,01-0,1
04116Б	УЗЛО	Сжатие	0,006-0,03
1035	ЗИЛ		0-0,1
		Сжатие	0-0,2
			0-0,3
PFG с приспособлением РМД	G. Fischer (Швейцария)	Сжатие	0-0,3
		Срез	0-0,25
		Сжатие	0-0,06
PHD		Сжатие	0-26
PZV		Растяжение	0-1,25
			0-5,20
PQS		Срез двойной	0-0,15
PBV		Изгиб	0-12,5
			0-52,0
PVF		Уплотняемость	0-50%
	Сжатие	0-1,1909	
	Срез двойной	0-1,1999	
	Раскалывание	0-0,1999	
	Изгиб	0-74,9	
Lru	Wadap (Польша)	Сжатие	0-2/1
		Срез	0-1/56
		Растяжение	0-2/6
		Изгиб	0-33-6
		Сжатие	0-5,0
LruE			0-4,0
		Срез	0-6,5
			0-85
84M2	УЗЛО	Сжатие	0-1,0
		Растяжение	0-4,0
		Изгиб	0-25

Окончание табл. 131

Модель	Изготовитель	Виды испытания	Пределы измерений, МПа
№ 405	Wadap (Польша)	Сжатие	0-3,6
		Растяжение	0-4,3
		Срез	0-2,8
		Изгиб	0-16,5
		Раскалывание	0-0,36

Таблица 132

Влияние содержания фурилового спирта на прочность ХТС

Содержание в смоле, %		$\sigma_{\text{гн}}$, МПа, через 24 ч *1	
фурилового спирта	Воды	65% -ная ПТСК	70% -ная H_3PO_4
38	22,5	1,5	1,1
54	13,6	2	1,6
59	13,8	2,1	1,8
67	11,1	2,15	2,1
75	8,3	2,4	2,2
35	2,1	2,6	2,3

*1 Содержание смолы - 1 мас. ч, катализатора - переменное, соответствующее максимальной прочности.

Таблица 133

Влияние содержания силанизированной фурановой смолы и модуля мелкости песка на прочность ХТС

Содержание смолы, мас. ч	$\sigma_{\text{гн}}$ через 24 ч, МПа, при модуле мелкости	
	40 ($d_{\text{cp}}=0.36$ мм)	70 ($d_{\text{cp}}=0.2$ мм)
0,8	1,9	4,8
1,0	3,5	6,3
1,2	4,6	7,8
1,4	5,1	8,5
1,6	6,2	9,7
1,8	7,0	10,1
2	7,7	10,9

К прочностным свойствам ХТС относится скорость отверждения. Показатель скорости устанавливается в зависимости от характера производства. Им может быть прочность через 1-2 ч (единичное и мелкосерийное производство), 5—15 мин (крупносерийное производство).

Полную информацию о скорости отверждения дает зависимость прочности от времени выдержки в виде графика или таблицы в интервале от 0,5—1 до 24 ч.

Для смесей, отверждаемых в нагретой оснастке (процесс «горячие ящики»), определяют прочность на растяжение на образцах-восьмерках толщиной 10 мм сразу после извлечения из оснастки — «горячая прочность» $\sigma_{гор}$ и после охлаждения образцов — «холодная прочность» $\sigma_{хол}$. Показатели прочности приводят с указанием продолжительности выдержки образцов и температуры оснастки. Для смесей с фурановыми и фенольными смолами температура испытаний обычно составляет 220 °С, время выдержки 7—60 с. $\sigma_{гор}$ является также характеристикой скорости отверждения.

Соотношение между разными видами прочности неоднозначно. Для песчано-бентонитовых смесей оно зависит от состава, степени уплотнения, прочности (см. рис. 81, 82). Исключения составляют (σ_p и $\sigma_{разд}$), которые связаны соотношением $\sigma_{разд} = 0,66\sigma_p$.

Прочность различных ХТС приведена в табл. 134.

Твердость — свойство уплотненной смеси сопротивляться деформированию при внедрении в него индентора. Она является косвенным показателем прочности и под влиянием технологических факторов изменяется в том же направлении, что и прочность. Определение твердости на поверхности формы или стержня позволяет без разрушения качественно оценить прочность путем сравнения с критериями, выработанными практикой для данного технологического процесса.

Твердость форм из сырых песчано-глинистых смесей определяют прибором мод. 04412А. Индентором является шарик, который вдавливается на глубину 0—5 мм, зависящую от жесткости пружины и твердости формы. Шкала прибора имеет 100 делений. В зависимости от вида сплава, массы отливки и других факторов твердость должна быть в интервале 70—90 ед.

Аналогичный твердомер модели LTwA выпускает фирма *Wadap* (Польша). Этой фирмой выпускается также твердомер модели LTwC для определения твердости форм, изготовленных прессованием под высоким давлением со шкалой 65—100 ед.; индентором в нем является конус с углом 120°. Для определения твердости прочных форм служит прибор мод. 04421. Индентором является острый диск, глубина погружения которого 0—2,5 мм, число делений шкалы 100. При испытании прибор прижимают к поверхности образца или формы и перемещают на расстояние 85—100 мм.

Прочность холоднотвердеющих смесей (ХТС)

Состав связующей композиции мас. ч на 100 мас. ч песка	Прочность, МПа * ¹				
	$\sigma_{сж}$		σ_p		$\sigma_{изг}$
	1 ч	24 ч	1 ч	24 ч	24 ч
Жидкое стекло 6; NaOH (10%) 1	1,4	1,7	0,5%	0,54	1,27
Жидкое стекло 3,5; пропилен- карбонат 0,35	1,0	6,2	0,18	1,3	2,78
Жидкое стекло 6; феррохромо- вый шлак 5;	0,26	1,42	0,09	0,17	0,41
Вода 2; ДС-РАС 0,2	0,52	2,35	0,12	0,24	0,92
MgO 2; H ₃ PO ₄ 0,6	0,86	3,14	0,20	0,81	2,05
ОФ-1 2; БСК-1,2	1,12	1,82	0,21	0,34	0,90

¹ Образцы 1 ч выдерживали в оснастке, далее на воздухе

Прибор мод. РКН фирмы O. Fischer измеряет твердость прочных форм и стержней по глубине погружения фрезы, которая вкручивается в смесь под действием пружины. Прибор имеет три сменные фрезы для трех интервалов твердости.

Прибор мол. PVP той же фирмы с электронным цифровым отсчетом измеряет твердость по усилию внедрения на единицу площади сечения индентора — тонкого цилиндра. Усилие при постоянной глубине погружения 9,2 мм измеряется тензодатчиком. Прибор отградуирован в значениях $\sigma_{сж}$ от 0 до 0,35 МПа на основе соотношения $\sigma_{сж}/\sigma_{п} = 31,8$, найденного для данной конструкции; $\sigma_{п}$ — давление индентора на смесь.

Хрупкость, так же как и обратная ей величина — пластичность, характеризует способность формы или стержня деформироваться под нагрузкой без разрушения. Формовочные смеси являются преимущественно хрупкими материалами, плохо сопротивляются растяжению и ударам, чувствительны к местным напряжениям. При повышении хрупкости на операциях извлечения стержней из ящиков и протяжки моделей, других динамических нагрузках возникают систематические поломки. Для оценки хрупкости могут служить следующие показатели.

1. Соотношение $\sigma_{сж}/\sigma_p$. Для сырых песчано-глинистых смесей оно может колебаться в интервале 4—12. Чем выше этот критерий, тем меньше хрупкость. Наименьшее число дефектов форм наблюдается при $\sigma_{сж}/\sigma_p > 10—12$.

Для ХТС $\sigma_{сж}/\sigma_p$ понижается по мере отверждения: смесь с ростом прочности превращается из пластичной в хрупкую. Для песчано-смоляной ХТС с фенольной смолой $\sigma_{сж}/\sigma_p$ составляет через 1, 2 и 4 ч соответственно 5,0; 3,25; 2,45.

2. Предельная деформация разрушения при изгибе стандартного образца. Она измеряется для смесей, имеющих $\sigma_{сж} > 0,5$ —1 МПа. Сравнительные данные для различных типов ХТС приведены в табл. 135.

Таблица 135

Деформация разрушения при изгибе образцов для различных типов ХТС

Связующая композиция	Время, ч	
	4	24
Смола БС-40 + H_3PO_4	0,59	0,22
Жидкое стекло + CO_2	0,24	0,18
Жидкое стекло + эфир	0,24	0,10
Жидкое стекло + шлак + ПАВ (ЖСС)	0,20	0,16
$MgO + H_3PO_4$	0,14	0,07
$MgO + H_3PO_4 + PVC$	0,32	0,23

Для испытаний пригоден любой лабораторный пресс, снабженный системой регистрации деформаций.

3. Ударная вязкость, определяемая на маятниковом копре на стандартных образцах изгиба. У песчано-смоляных ХТС она находится в интервале 0,05—0,1 Дж/см².

4. Shatter-index для сырых песчано-глинистых смесей. Для его определения фирма G. Fischer выпускает прибор мод. PST. Стандартный цилиндрический образец сбрасывается с высоты 183 см на сетчатую наковальню с размером ячейки 13,2 мм. Размер кусков разбитого образца зависит от хрупкости (пластичности). Остаток разбитого образца, не прошедший через сетку, является мерой пластичности.

Осыпаемость — склонность смеси к разрушению поверхностного слоя при истирании. Для ее определения служат приборы мод. 406631 PMT (G. Fischer), представляющие собой сетчатый барабан диаметром 100—110 мм с размером ячейки 2,5 мм и частотой вращения 60 об/мин. Осыпаемость определяют как потерю массы в % при истирании цилиндрического образца в течение 1 мин. Образцы для определения осыпаемости ХТС желательно уплотнять тремя ударами копра. Изменение осыпаемости связано с повышением или понижением влажности поверхностного слоя из-за испарения или поглощения

влаги гигроскопичным связующим. Скорость этих процессов зависит от влажности смеси, воздуха и температуры. У гигроскопичных связующих при относительной влажности воздуха, превышающей 80—85% , влажность смеси в поверхностном слое растет, поверхностная прочность падает, появляется значительная осыпаемость. В производственных условиях для стабильной технологии она не должна превышать 0,1—0,2%. Если связующее высыхает при хранении, то поверхностная прочность зависит от его природы и способа отверждения. Самотвердующие смеси с жидким стеклом и смолами, как правило, упрочняются при хранении. У этих смесей повышенная осыпаемость является признаком того, что стержень или форма изготовлены из смеси, частично потерявшей живучесть. При CO_2 - процессе особенно при «передув», или пониженном содержании жидкого стекла осыпаемость растет из-за развития напряжений в высыхающей сетке силикагеля. Поверхностная прочность песчано-глинистых смесей при хранении частично снижается, так как в поверхностном слое оптимальное соотношение глина—вода нарушается.

Живучесть — максимальное время хранения готовой смеси без частичной потери общей и поверхностной прочности стержня или формы по сравнению с прочностью, которую имеет смесь, уплотненная сразу после приготовления.

Этим свойством обладают смеси, в которых при хранении могут самопроизвольно протекать процессы физико-химического взаимодействия компонентов друг с другом и с окружающей средой — ХТС, ЖСС, смеси для «горячих ящиков» и др.

Различают несколько методов определения живучести.

1. Определяют прочность в зависимости от времени выдержки готовой смеси в период от перемешивания до уплотнения через определенные интервалы (например 3, 5, 10 мин и т. д.). За живучесть принимают время выдержки, соответствующее падению прочности через 4 или 24 ч не более чем на 15—30%. Если о живучести судят по увеличению осыпаемости, то за максимально допустимое ее значение следует принимать 0,15—0,2% .

2. Определяют уплотняемость смеси по изменению высоты образца после уплотнения тремя ударами копра при постоянной массе навески 160 г. Живучесть находят по точке перегиба на кривой зависимости уплотняемости от времени выдержки, что соответствует потере прочности не более чем на 20—30% . Для упрощения испытаний уплотняемость измеряют последовательно на одной порции смеси в плоском кювете 600×100×90 мм копром с наконечником 60×100 мм.

3. На приборе конструкции ЦНИИТМАШ фиксируют изменение характеристик тока при постоянном вращении ротора в неуплотненной смеси. Сила тока, потребляемая на вращение, пропорциональна изменению тормозящего момента вследствие физико-химических превращений в связующем (рис. 83).

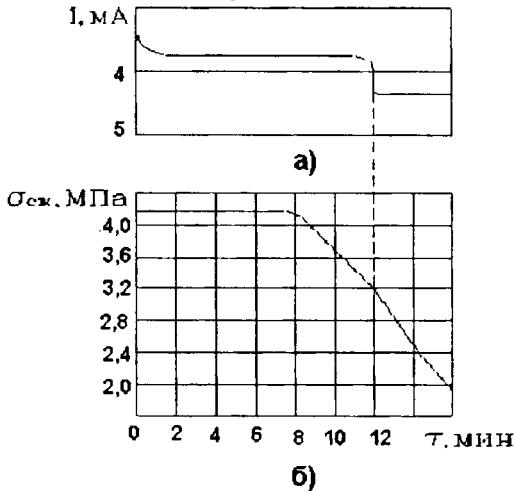


Рис. 83. Определение живучести жидко-стеклянных ХТС с отвердителем — сложным эфиром:

а — по току на приводе ротора,
б — по изменению прочности

4. Определяют изменение насыпной массы или формуемости в зависимости от времени выдержки неуплотненной смеси: живучесть находят по точке перегиба на полученной кривой.

Текучесть применительно к физической модели уплотнения формовочных смесей характеризует внутреннее трение или сопротивление сдвигу смеси при ее деформации в направлении, перпендикулярном к приложению нагрузки. Применительно к качеству уплотнения текучесть характеризуется способностью смеси уплотняться с максимальной равномерностью степени уплотнения в объеме формы или стержня.

Сопротивление сдвигу S для связно-сыпучей среды описывается приближенно законом Кулона:

$$S = p \operatorname{tg} \varphi + c,$$

где p — нормальное давление;

φ — угол внутреннего трения;

c — связность, или сцепление.

Величина c обусловлена силами адгезионно-когезионного взаимодействия зерен, покрытых пленкой связующего, т. е. зависит преимущественно от свойств самого связующего — вязкости, поверхностного натяжения, адгезии к кварцу, предельного напряжения сдвига.

Угол внутреннего трения (для формовочных смесей он находится в интервале 20—50°) в большей степени связан с гранулометрией песка, формой зерен, т. е. со свойствами наполнителя.

Наибольшее влияние на текучесть оказывает сцепление. О нем можно судить косвенно по прочности смеси во влажном состоянии. Следовательно, прочность может служить критерием при разделении формовочных и стержневых смесей на так называемые сыпучие и пластичные. Смесей с прочностью до 0,005—0,007 МПа относят к сыпучим. Для их уплотнения достаточно только вибрации. Смесей с большей прочностью требуют применения уплотнения с большими затратами энергии (встряхивание, прессование и др.).

Для определения текучести песчано-глинистых смесей наиболее распространены два метода.

1. Метод Орлова, предложенный для уплотнения статическим прессованием, основан на определении отношения величин твердости уплотненной смеси в точках *A* и *B* (рис. 84). Уплотнение образца проводят тремя ударами копра или под прессом. Текучесть $\Gamma = (HA/HB) 100$, где *HA* и *HB* - твердость в точках *A* и *B*.

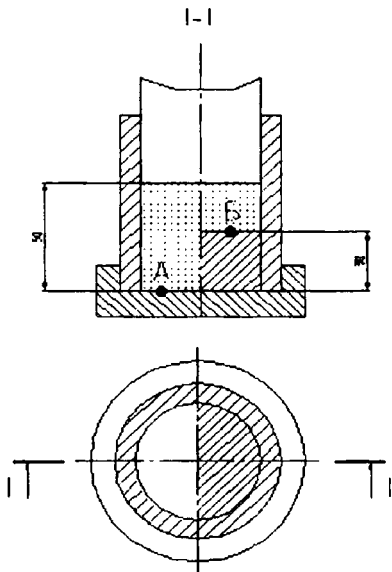


Рис. 84. Схема определения текучести при прессовании

щего от 1 до 2,5 мас. ч, формуемость изменяется от 95 до 55%.

Для определения текучести песчано-смоляных смесей рекомендуется использовать методику и прибор, разработанные на АМО ЗИЛ (рис. 85).

2. Метод, рекомендуемый фирмой *G. Fischer* (прибор мод. PFB), заключается в выдавливании используемой смеси из цилиндрической гильзы диаметром 50 мм в кольцевую полость высотой 8 мм между гильзой и основанием. О текучести судят по осадке в % смеси в гильзе в процессе уплотнения тремя ударами стандартного копра. Для ХТС и других сыпучих смесей в качестве технологической оценки, характеризующей силы сцепления,

может служить определение формуемости. У песчано-смоляных ХТС при изменении содержания связующего

Навеска смеси 100 г. засыпается в воронку, установленную на приборе для определения текучести. Далее раздвигается шибер прибора и смесь под собственным весом падает на стол. Текучесть смеси определяют по формуле:

$$T = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \cdot 100,$$

где G_0 — вес первоначальной навески смеси, г

G_1 — вес смеси, оставшейся в трубе.

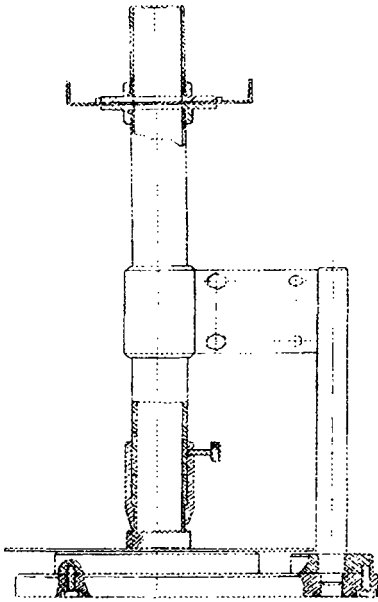


Рис. 85. Прибор для определения текучести песчано-смоляных смесей

Уплотняемость характеризует способность смеси повышать объемную массу при заданной работе уплотнения. В свою очередь, это есть способность смеси к формированию прочности в результате уплотнения. Как технологическое свойство она используется в основном применительно к сырым песчано-глинистым смесям. При заданном составе смеси уплотняемость линейно зависит от влажности.

Поэтому на практике она используется как параметр контроля готовности смеси перед выпуском ее из смесителя. В автоматизированном производстве для контроля уплотняемости применяют специальные устройства, схемы работы которых приведены на рис. 86.

Для лабораторного контроля смесью заполняют гильзу диаметром 50 мм и высотой 100 мм и уплотняют ее тремя ударами копра. Далее вычисляют уплотняемость, %: $y = (H - H_1)/H \cdot 100$,

где $H = 100$ мм; H_1 — высота смеси после уплотнения.

Подвижность жидкой самотвердеющей смеси (ЖСС) характеризует ее способность заполнять полости при изготовлении стержней и форм.

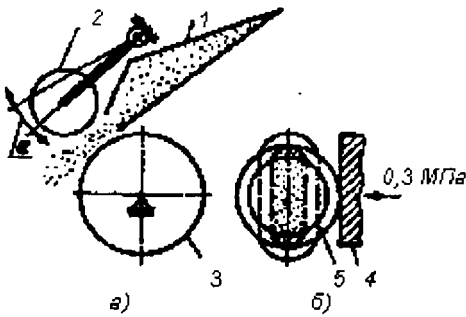


Рис. 86. Схемы определения уплотняемости:

а — по сыпучести смеси; б — по деформации образца; 1 — бункер со смесью; 2 — подвижный ролик; 3 — неподвижный ролик; 4 — пуансон, 5 — эластичная гильза

Один из методов определения подвижности основан на определении диаметра расплава определенного объема смеси. Для испытаний применяют металлическую или пластмассовую гильзу с внутренним диаметром 100 мм и высотой 150 мм. Гильзу устанавливают на пластину диаметром 300 мм с нанесенными на ней (с интервалом 2 м) концентрическими окружностями.

Смесь заливают в гильзу, избыток счищают, затем гильзу быстро и плавно поднимают и определяют диаметр расплава.

Другой метод заключается в определении глубины погружения в смесь плоского ножа под действием собственной массы. Масса ножа со штоком по стандарту составляет 95 г, длина 230 мм, толщина 1 мм, рабочий ход 200 мм.

Подвижность определяют по величине предельного напряжения сдвига

$$\theta = \frac{980 \cdot m}{2 \cdot b \cdot l},$$

где θ — предельное напряжение сдвига, Па; m — масса ножа со штоком, г; b — ширина ножа, см; l — глубина погружения, см.

Формуемость — это способность формовочной смеси уплотняться при заполнении формы свободной засыпкой. Близким по смыслу к термину «формуемость» является термин «сыпучесть». Так же как и уплотняемость, формуемость смеси заданного состава зависит от влажности. Чем больше влажность, тем выше уплотняемость и ниже формуемость. В первом приближении эти два свойства обратно пропорциональны друг другу. Формуемость также может использоваться для контроля готовности смеси перед выпуском ее из смесителя. В автоматизированном производстве для контроля формуемости используют специальный прибор — Moldability controller, разработанный фирмой «Дитерт».

Его схема приведена на рис. 87. Для лабораторного контроля формуемость определяют путем просеивания смеси в сетчатом барабане, применяемом для определения осыпаемости. Навеску смеси массой 200 г вращают 10 с. Формуемость в % $\Phi = (m_1/m)100$, где m — масса исходной навески; m_1 — масса смеси, прошедшей через сито.

В приборе мод. LOP фирмы *Wadap* определение формуемости проводится путем сбрасывания навески 150 г с высоты 814 мм на сито с размером ячейки 6,3×6,3 мм. Формуемость вычисляют по доле смеси, прошедшей через сито.

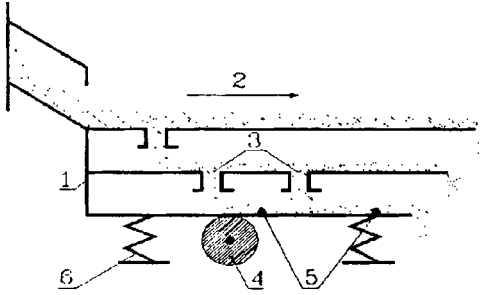


Рис. 87. Схема определения формуемости по Дитерту:

1 — корпус контроллера; 2 — направление потока формовочной смеси; 3 — щелевые отверстия; 4 — вибратор; 5 — фотоэлементы; 6 — виброопоры

Газопроницаемость — эта способность уплотненной формовочной смеси пропускать через себя воздух, по которой судят о способности формы или стержня пропускать через себя газы и пары, образующиеся при взаимодействии отливки и формы. От газопроницаемости зависит вероятность образования газовых дефектов в отливках. На газопроницаемость влияют гранулометрия смеси, степень уплотнения, содержание связующего. Особенно резко снижается газопроницаемость при наличии в смеси пылевидных частиц. Снижение газопроницаемости наблюдается при увеличении доли отработанной смеси. Газопроницаемость увеличивается при высушивании или поверхностной подсушке. Смеси, затвердевающие в холодной и горячей оснастке, имеют высокую газопроницаемость, поэтому на практике ее измеряют только для исследовательских целей. Определение газопроницаемости проводится преимущественно для смесей, содержащих глину, и смесей специального назначения.

Для измерения газопроницаемости имеются приборы мод. 04314, 04315 УЗЛО, мод. PDU и PED фирмы С. *Fischer* и мод. LPiR-I или LPiLR-I (с регистрацией показаний) фирмы *Wadap* (Польша). В приборе мод. PED воздух нагнетается вентилятором, в остальных — опусканием колокола.

Газопроницаемость K определяют по формуле Дарси

$$K = \frac{Qh}{F\Delta p\tau}$$

где Q - объем воздуха, проходящий через исследуемый образец смеси, см³;

h - высота образца, см;

F - площадь поперечного сечения образца, см²;

Δp - перепад давления воздуха перед образцом и за ним, $\cdot 10^{-2}$, Па;

τ - продолжительность прохождения объема воздуха Q через образец, мин.

Возможны два метода испытаний — нормальный и ускоренный. При нормальном используется приведенная выше формула: измеряют давление перед образцом и время прохождения воздуха через образец. Единица газопроницаемости, определяемой нормальным методом, представляет собой объем газа, проходящий через 1 см² поверхности образца, имеющего высоту 1 см, за 1 мин при перепаде давлений 98 Па. При ускоренном методе

$$K = \frac{\sqrt{p - p_0}}{p_0} c_x h,$$

где p — давление воздуха под колоколом;

p_0 — давление воздуха под образцом, фиксируемое манометром;

c_x — коэффициент, который регулируют специальными насадками-ниппелями;

Для смесей с $K > 50$ используют ниппель с диаметром 1,5 мм, при $K < 50$ — ниппель с диаметром отверстия 0,5 мм. Соответствующие шкалы имеются на приборах.

Уплотнение образца для испытаний проводится в гильзе диаметром 50 мм и высотой 120 мм тремя ударами копра. При испытаниях через образец пропускают 2000 см воздуха под давлением 980,7 Па (10 см водяного столба). При ускоренном испытании нет необходимости пропускать весь объем воздуха. Поэтому время проведения испытаний сокращается. Однако для исследовательских работ и ответственных анализов более надежен нормальный метод.

Влажность определяется содержанием воды, которая в формовочных смесях может быть самостоятельным компонентом связующей композиции (песчано-глинистые, цементные смеси) или входить в состав одного из ее компонентов как растворитель (жидкое стекло, водорастворимые синтетические смолы, технические лигносульфонаты и др.).

В смесях первого типа влажность влияет практически на технологические свойства, в том числе прочность, уплотняемость, формемость, текучесть, прочность в зоне конденсации, высокотемпературные свойства. Влажность влияет и на прочность высушенных песчано-глинистых смесей (табл.136).

Оптимальному для этого технологического процесса уровню технологических свойств соответствует оптимальная влажность. Отклонение от оптимального значения влажности более чем на 10—15%, особенно в автоматизированном производстве, приводит к появлению дефектов форм и отливок.

Таблица 136

Влияние влажности на прочность песчано-глинистых смесей после сушки

Влажность, %	$\sigma_{сж}$ после сушки, МПа	
	Каолиновая глина	Активированный Na – бентонит
2,5	0,29	0,22
3	0,41	0,3
3,5	0,56	0,48
4	0,65	0,79
4,5	0,70	1,1
5	0,74	1,3

Примечание. Содержание глины 10%, температура сушки 230 °С.

В смесях второго типа содержание воды характеризует главным образом концентрацию собственно связующего или катализатора и влияет прежде всего на скорость упрочнения и прочность, а также на многие другие технологические свойства. Влажность оказывает определяющее влияние на газотворность формовочных смесей обоих типов, не подвергаемых тепловой обработке.

Существуют три вида связи влаги с твердыми компонентами формовочных смесей.

1. Химическая связь (гидратная вода). Образуется при кристаллизации из растворов, т. е. образовании кристаллогидратов. Для удаления гидратной воды необходимо прокаливание при 400 - 500 °С.

2. Адсорбционная связь (связь влаги в гидратных оболочках). В песчано-глинистых смесях образуется при набухании глины вследствие внедрения воды в межслоевые пространства.

3. Капиллярная связь, обусловленная капиллярными силами, смачиванием, образуется при формировании гелей (например, при

СО₂-процессе, поликонденсации смол), поглощении воды из влажного воздуха и ее капиллярной конденсации.

Адсорбционные и капиллярные связи разрушаются при низкотемпературном высушивании (105—110 °С). Поэтому в понятие влажности, определяемой методом высушивания, входит содержание влаги, связанной адсорбционными и капиллярными силами. Для определения полной влажности требуется прокаливание.

Для лабораторного определения влажности применяют высушивание в сушильном шкафу. Навеску смеси 50 г помещают в предварительно высушенную и взвешенную емкость, сушат в сушильном шкафу при 105—110°С в течение 30 мин и взвешивают. Влажность в % определяют по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m}$$

где m_1 — масса емкости с навеской до высушивания; m_2 — то же, после высушивания; m — масса навески, г.

Для сокращения продолжительности испытаний сушку проводят инфракрасной лампой. Для этого выпускаются приборы мод. 062М2 УЗЛО, мод. LAr фирмы *Wadap*, мод. PJT фирмы *G. Fischer*. Продолжительность сушки под лампой составляет 10—

15 мин, расстояние от навески до источника света 4—5 см.

Для автоматизированного производства прямой метод определения влажности не пригоден. В этих случаях применяют косвенные методы: электрические, основанные на измерении электрических свойств влажной смеси, или физические, основанные на регистрации процессов, проходящих в смесях при воздействии на них радиоактивного излучения.

В смесеприготовительном оборудовании, выпускаемом зарубежными фирмами, часто используют автоматическую систему контроля и регулирования влажности фирмы *P. Lippke* (Германия). Влажность оборотной смеси определяется в бункере над бегунами емкостным методом; предусмотрена поправка на температуру смеси. В зависимости от показаний влагомера регулируется подача воды в бегуны по специальной программе.

Гигроскопичность — способность формовочной смеси поглощать влагу из воздуха с соответствующим изменением технологических свойств — прочности, влажности, газотворной способности и др. Поглощение влаги происходит вследствие наличия у связующего сорбционной способности, которой обладает большинство литейных

связующих. Наиболее гигроскопичны гидрофильные связующие — карбамидные и карбамидно-фурановые смолы, технические лигно-сульфонаты, полиуретановые композиции, отверждаемые аминами. Все они содержат значительное количество легко гидратирующихся функциональных групп — CH_2OH , OH , CNO , NH_2 . Повышенной гигроскопичности связующих способствуют недостаточное отверждение при упрочнении, слишком высокая скорость отверждения, при которой пористая структура полимера получается более рыхлой.

Смеси с гидрофобными связующими медленно насыщаются влагой, с гидрофильными — быстрее (рис. 88). Прямое измерение гигроскопичности осуществляют, помещая стандартные образцы в герметизированный эксикатор, частично заполненный серной кислотой. Перед началом эксперимента образцы взвешивают, часть из них испытывают на прочность.

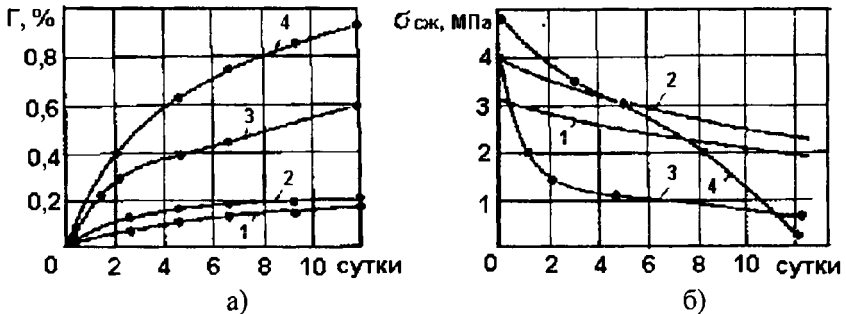


Рис. 88. Гигроскопичность Γ (а) и прочность (б) при хранении смесей: 1 — с фенолоформальдегидной смолой; 2 — с фенолофурановой смолой; 3 — с карбамидно-фурановой смолой; 4 — с ЛСТ и глиной (тепловая сушка)

В эксикаторе устанавливают необходимую по условиям эксперимента относительную влажность выбором определенной концентрации серной кислоты:

Концентрация раствора H_2SO_4	10	20	25	35	40	50
W_0 при 20°C	95,0	88,1	82,2	68,0	57,0	45,9

После выдержки в течение заданного времени определяют увеличение массы аналитическим взвешиванием и прочность после влагонасыщения.

Другим методом является выдержка образцов для определения прочности на изгиб или растяжение непосредственно в закрытой форме из сырой песчано-глинистой смеси. Желательно, чтобы толщина

образца была не более 10 мм. После выдержки через заданные интервалы времени (15, 60 мин и т. д.) образцы испытывают на прочность.

Термические напряжения измеряются на цилиндрических образцах различных размеров путем определения нагрузки, которую необходимо приложить для преодоления расширения образца вдоль оси. Для этой цели могут служить дилатометры мод. 753 фирмы *Dieterl* и мод. РНТ фирмы *G. Fischer*. Напряжения зависят от вида и гранулометрии наполнителя поведения связующего при нагреве, режима нагрева, степени уплотнения, размеров образца.

Поэтому сравнение напряжений для тех или иных типов смесей правомерно при одинаковой методике. Изменение условий проведения экспериментов дает представление о влиянии термомеханической схемы нагружения на напряжения и позволяет исследовать роль таких факторов, как скорость нагрева, скорость приложения нагрузки, распределение температур по сечению образца.

Образование поверхностных дефектов связано с процессами, протекающими в пограничном слое стержня или формы толщиной до 20—30 мм, поэтому для определения термомеханических свойств температурный интервал должен составлять 450—1200 °С; наиболее напряженные условия в тонком слое определяются температурами 1000—1200 °С. Скорость нагрева этого слоя может колебаться в интервале 500—3000 °С/мин.

Основными факторами, влияющими на напряжения, являются a наполнителя и gt — деформация нагретой смеси. Свободное тепловое расширение песков в зависимости от температуры нагрева приведено на рис. 89.

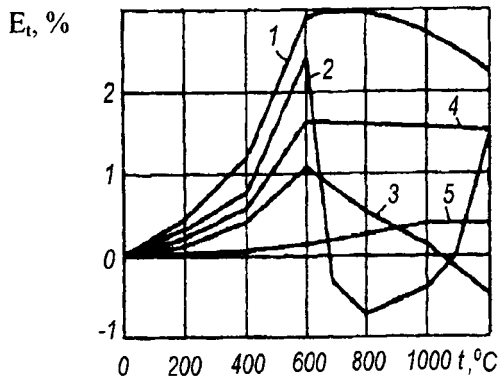


Рис. 89. Свободная термическая деформация смесей: 1 - песчано-глинистая; 2 - жидкостеклянная (6% жидкого стекла); 3 - ЖСС (6% жидкого стекла); 4 — песчано-бентонитовая (5% бентонита); 5 - цирконо-бентонитовая (5% бентонита)

По свободному расширению можно судить о склонности соответствующих смесей к термическим напряжениям и связанным с ним дефектам. Свободная тепловая деформация смесей с различными связующими материалами приведена на рис. 90. Характер кривых свидетельствует об одновременной деформации наполнителя и манжет связующего.

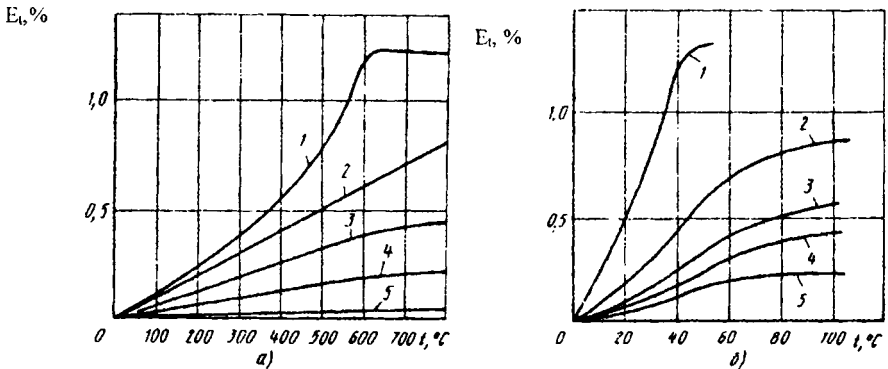


Рис. 90. Тепловое расширение песков: *а* — нагрев с печью: 1 — кварц; 2 — оливин; 3 — хромит; 4 — циркон; 5 — плавненный кварц; *б* — термоудар, 1000°C: 1 — кварц; 2 — оливин; 3 — хромит; 4 — шамот; 5 — циркон

Максимальная величина σ_t зависит от скорости нагрева образцов (табл. 137). Для смесей с жидким стеклом, продутых CO_2 , σ_t при 400, 600 и 700 °C составляют соответственно 1,2; 1,5; 1,3 МПа. Значения термических напряжений σ_t для ряда песчано-смоляных смесей в интервале температур 20—500 °C приведены на рис. 91.

Таблица 137

Влияние скорости нагрева на термические напряжения

Связующее	Температура печи, °C	Время достижения σ_t max: min	$\sigma_{t \text{ max}}$, МПа	t , °C, в центре образца
Смола	1100	1,5/1	0,19/0,08	640/480
	800	2,5/2	0,53/0,15	530/450
Жидкое стекло (продувка CO_2)	1100	1,5	1,64	640
	800	2,5	1,31	530
	500	5	1,85	500

Примечание. В числителе для смеси с КФ-90; в знаменателе - для смеси с ОФ-1

Результирующая деформация при данной температуре зависит от знака и абсолютного значения этих двух составляющих. Начиная с определенного момента, абсолютное значение усадки манжет в направлении, перпендикулярном к поверхности раздела отливка — форма больше, чем расширение наполнителя. Это характерно для смесей с жидким стеклом, смолами и, в меньшей степени, с глиной.

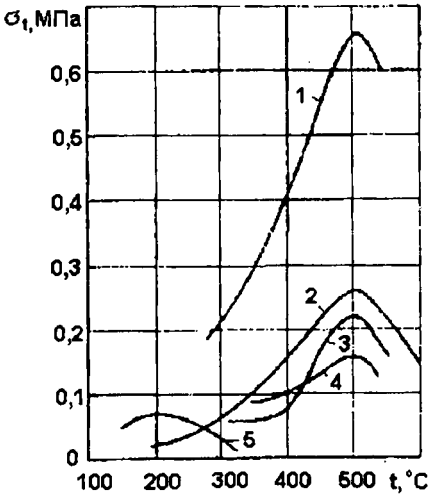


Рис. 91. Термические напряжения в смесях:

1 — 2,5 мас. ч. КФ.90 и 0,7 мас. ч. H_3PO_4 ; 2 — 5 мас. ч. ПК-104; 3 — 2,5 мас. ч. КФ.90 и 0,7 мас. ч. ЛСФА; 4 — 2,5 мас. ч. ФПР-24 и 0,75 мас. ч. H_3PO_4 ; 5 — 2,5 мас. ч. УКС-Л и 0,35 мас. ч. 10% ного раствора щавелевой кислоты

Термические напряжения являются непосредственной причиной дефектов расширения. В качестве критерия трещиностойкости R_t может быть принято отношение прочности к термическим напряжениям в области критических температур (его называют также «индекс термопрочности»):

$$R_t = \frac{\sigma'}{\sigma_t} = \frac{\sigma' \cdot (1 - \mu)}{E_t \alpha (t - t_0)}$$

В этом выражении σ' / σ_t является мерой пластичности материала. Очевидно, что прочность при высокой температуре и термические напряжения сами по себе не определяют склонность смесей к трещинам и соответственно образованию пригара, просечек. Снизить R_t можно заменой кварцевого песка наполнителем с меньшим α (циркон, хромит и др.).

Трещиностойкость можно определять при одностороннем нагреве. Один из методов состоит в регистрации резкого изменения воздухопроницаемости образца в момент образования в нем трещины.

Косвенная оценка (σ' и Rt проводится по изгибу и времени до появления трещины заземленного одним концом образца $115 \times 25 \times 6$ мм при одностороннем нагреве газовой горелкой. На нижней поверхности образца температура в течение нескольких секунд достигает (1200 ± 50) °С, а на верхней растет медленно, со скоростью около $200^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Влияние на деформацию и время до разрушения содержания смол, катализатора, соотношения в нем H_3PO_4 и ПТСК, а также других параметров по указанной методике приведено на рис. 92.

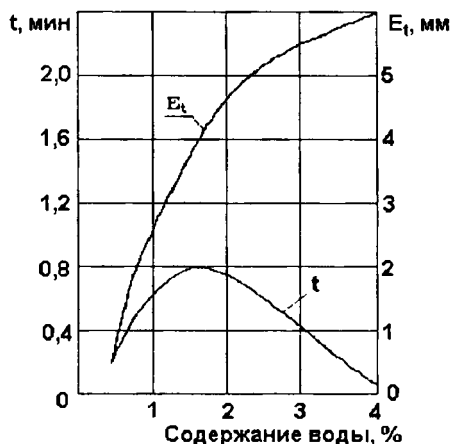


Рис. 92. Термические деформации ϵ_t и время t до разрушения песчано-смоляной смеси:

с фурановой смолой (95% фурилового спирта) и 0,3% ПТСК

Трещиностойкость выше при более высоком содержании смолы и ниже при увеличении содержания катализатора.

При анализе условий образования дефектов расширения могут быть необходимы данные о модуле упругости нагретой смеси E_t . Статический модуль упругости определяют на dilatометрах по «горячей» прочности образцов на сжатие или изгиб и соответствующей ей предельной деформации разрушения.

Для ряда смесей значения E_t , полученные на образцах диаметром 11 мм и высотой 20 мм, приведены в табл. 138.

Термостойкость τ_t — это время сохранения смесью прочности при определенных условиях нагружения и нагрева; горячая прочность σ' — абсолютное значение прочности также при определенных условиях нагружения и нагрева. Оба эти свойства при измерении на образцах являются в основном функцией термостойкости связующей композиции и теплофизических свойств песка.

Можно в равной мере сравнивать по τ_i или по σ^i склонность смесей к образованию поверхностных дефектов отливок. Однако термостойкость как свойство, имеющее для формовочных смесей размерность времени, удобнее применять в тех случаях, когда анализируют кинетику образования дефекта, сопоставляя определенные стадии затвердевания и охлаждения отливки с поведением смеси.

Таблица 138

Модуль упругости формовочных смесей при нагреве

Состав связующей композиции, мас. ч	E_t , МПа, при T , °С		
	300	600	900
Глина 20: ПСТ 1.5	72,5	150	117,8
Жидкое стекло 5 (продувка CO_2)	285,7	64,2	0
Жидкое стекло 7* (продувка CO_2)	264,2	64,2	0
Смола	200	71,4	0
ФФ-1Ф-3.5; БСК-0.8			
Смола	314,2	78,5	42,8
ФФ-1Ф-3.5*; БСК-0.6			

* Наполнитель - дистен-силлиманит, остальное - кварцевый песок

Понятие термостойкости возникло в связи с появлением песчано-смоляных смесей, у которых связующее подвергается при нагреве деструкции со значительной потерей массы. О термостойкости смесей можно судить, применяя методы термического анализа затвердевшей связующей композиции — полимера. Критерием являются коксовое число и термогравиметрическая кривая, полученная для собственно полимера или смеси.

Термостойкость определяют на dilatометрах путем выдержки образца при температуре 600—1000 °С и нагрузке 0,15—0,45 МПа, имитирующей условно давление жидкого металла. Зависимость τ_i смесей от температуры печи понятна из следующего (при нагрузке 0,4 МПа):

t печи, °С,	600	800	1000	1200
τ_i , с (карбамидно-фурановая смола)	260	137	74	70
τ_i , с (фенольная смола)	290	106	28	9

Для ряда смесей термостойкость, измеренная на образцах диаметром 11 мм и высотой 20 мм при нагрузке 0,35 МПа и температуре 1000 °С, приведена в табл. 139.

Для создания при исследовании термостойкости газовой среды, близкой к реальной, т. е. состоящей из газообразных продуктов деструкции, образец диаметром 300 мм и высотой 50 мм заформовывают в жидкостскольную оболочку толщиной 10 мм из смеси, продутной CO_2 . Оболочка при температуре определения термостойкости 1000 °С не имеет собственной прочности, поэтому мало влияет на механику разрушения основного образца.

При содержании смолы в смеси 1—2% значения τ_i равны соответственно для ОФ-1—210—375 с, ФФ-1Ф—250—355 с, ВС-40—230—320 с.

В восстановительной или слабоокислительной атмосфере τ_i сильно увеличивается.

Таблица 139

Термостойкость песчано-смоляных ХТС

Связующее	Связующее фурилового спирта, %	τ_i , с
Карбамидно-фурановое	28	24
	34	50
	43	185
	47	167
	52	170
Фенолфурановое	33	135
	37	140
Фенолоформальдегидное	-	107

Горячую прочность определяют после выдержки образца при заданной температуре. Продолжительность выдержки устанавливают равной времени прогрева центра образца до температуры печи или другой заданной температуры. Соответственно зависимость продолжительности полного прогрева образца от температуры печи является характеристикой данного прибора; для дилатометров она иногда приводится в инструкции. Для органических связующих время выдержки желательно выбирать меньшим, чем τ_i ; в противном случае прочность всегда будет близка к нулю. Смеси с неорганическими связующими можно испытывать при полном прогреве.

Данные, приведенные на рис. 93 для двухслойных образцов из песчано-смоляных и жидко-стекольных смесей (1000 °С, 0,35 МПа), показывают, что через 3—4 мин прочность стабилизируется и не меняется в течение 12—15 мин, пока не начнется выгорание кокса.

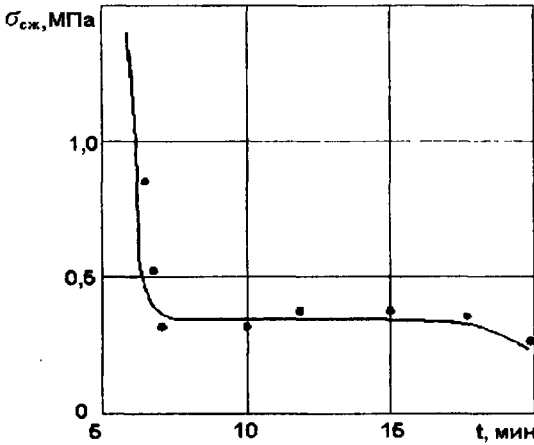


Рис. 93. Прочность ХТС, содержащей 2 мас. ч. смолы ОФ-1, в зависимости от времени выдержки двухслойного образца при 1000°С

Кроме свойств связующего и наполнителя к факторам, влияющим на σ_t , относятся состав газовой атмосферы, предварительное нагружение, имитирующее давление расплава, плотность набивки (рис. 94).

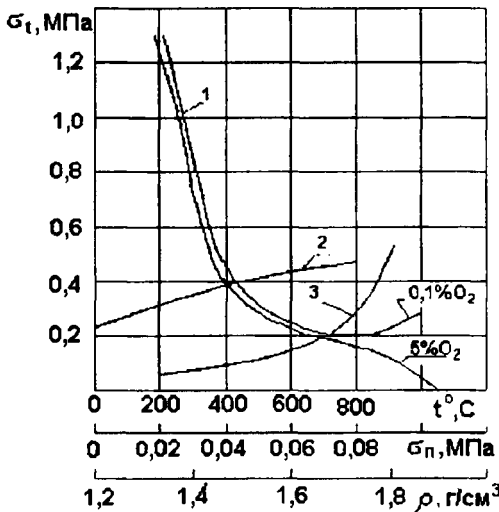


Рис. 94 Влияние технологических факторов на горячую прочность:

1 — температура и содержание кислорода в газовой атмосфере; 2 — предварительное нагружение $\sigma_{п}$; 3 — степень уплотнения образца (ρ); испытывали смесь, содержащую 1% фурановой смолы и 0,6% ПТСК

Образец имел диаметр 11 мм и высоту 20 мм, температура печи 1000°С, время выдержки до достижения заданной температуры в центре образца определяли по следующей характеристике (дилатометр фирмы G.Fischer):

Продолжительность нагрева образца, °С	12	24	38	55	95
t - центра образца, °С	200	400	600	800	1000

Податливость — способность нагретой смеси деформироваться под определенным давлением. Она определяет в одних условиях вероятность образования горячих трещин, в других — размерную точность отливки по внутреннему и наружному контурам. Деформационная способность является определяющей для нарушения геометрии сырой формы, так как сжатие формы начинается сразу же в период заливки и мало связано с физико-химическими превращениями в смесях. Для прочных форм и стержней — сухих и холоднотвердеющих — деформационная способность связана в основном с торможением усадки и, следовательно, образованием горячих трещин или возникновением напряжений. В период, пока металл способен оказывать ферростатическое давление, деформируя смесь, потеря ее прочности происходит в тонком слое, абсолютная деформация которого мала и практически не влияет на качество отливки. При определении высокотемпературных деформаций имитируют давление металла и температурное поле в поверхностном слое формы, используют объемный или односторонний нагрев. При исследовании жесткости форм измеряют перемещения стенки формы при заливке и затвердевании на технологических пробах. Используют также различные специальные методики и косвенные методы оценки податливости по технологическим пробам. При разработке и исследовании смесей удобнее пользоваться прямыми измерениями деформаций, а для подбора составов в конкретных производственных условиях — технологическими пробам.

С помощью технологической пробы о податливости судят по наличию трещины или ее размерам. Пример оценки податливости смесей по трещинообразованию на кольцевой пробе дан в табл. 140 (большой балл соответствует большому размеру трещины).

Таблица 140

Склонность ХТС к торможению усадки

№ смесей	Коксовое число связующей композиции, %	$\sigma_{сж}$, МПа за 24 ч	Оценка трещин в баллах
1	24	1,3	1
2	30	1,8	1
3	36	1,7	1,3
4	44	3,6	3,6
5	48	5,6	4,3
6	60	1,0	3,3
7	60	7,6	5
8	Нет	0,7	1

Примечание. Смесей 1-5 содержат карбамидное связующее с добавкой фурилового спирта в количестве соответственно 20, 30, 40, 50, 60 %; 6 - ОФ-1 и БСК; 7 - модифицированную силаном 112-23 и БСК; 8 - жидкое стекло, продукт CO_2 .

Одним из методов определения деформаций сырых песчано-глинистых смесей является вдавливание в образец пуансона диаметром 48 мм, нагретого до 1200 °С (рис. 95).

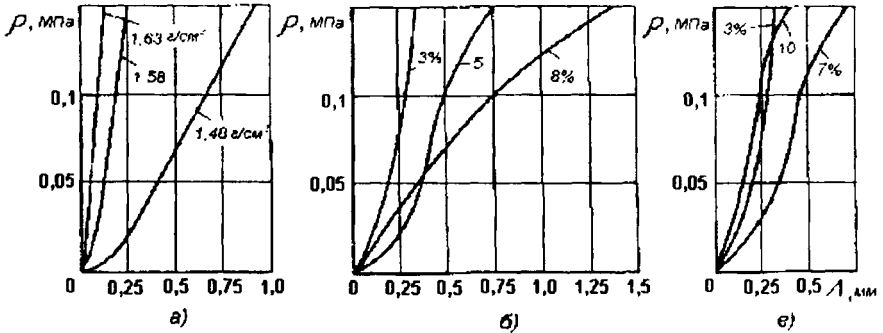


Рис. 95. Влияние технологических факторов на деформацию песчано-бентонитовых смесей; а — плотность смеси; б — влажность; в — содержание бентонита

Для определения деформаций на dilatометрах используют разные методики. Начальный период взаимодействия формы и отливки характеризуют нагружение образца давлением 0,1—0,3 МПа сразу после надвигания печи с заданной температурой с записью деформаций до разрушения образца. Это метод «термошока». Для имитации высокотемпературных деформаций в более глубоких слоях формы в интервале 500—700 °С образцы после установки в печь нагружают, например, до 0,3 МПа и через 15 мин начинают повышать нагрузку на 0,3 МПа каждые 2 мин. Нагрузку и интервалы времени выбирают в зависимости от решаемой задачи. В табл. 141 даны результаты подобных измерений для смесей с жидким стеклом.

Таблица 141

Деформация (%) жидкостекольных смесей при нагреве

Состав связующей композиции, мас. ч. на 100 мас. ч. песка	Нагрузка, МПа			
	0,05	0,1	0,2	0,5
Жидкое стекло 2,5; ацетат глицерина 0,25	<u>0,3</u> 3	<u>1,3</u> —	<u>2,8</u> —	—
Жидкое стекло 3,5; ацетат глицерина 0,35; силикагель I	<u>0,2</u> 0,9	<u>0,4</u> 1,9	<u>0,7</u> 4,0	<u>1,5</u> —
Жидкое стекло 6; феррохромовый шлак 2,5	<u>0,6</u> 1,9	<u>1,0</u> 5,0	<u>1,6</u> 17	<u>3,4</u> —

Примечание. В числителе - деформация при 575°С, в знаменателе - при 650 °С.

Прочерк - образец перешел в пластическое течение.

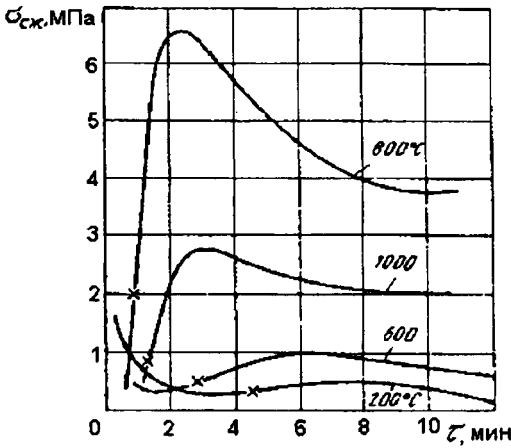


Рис. 97. Остаточная прочность при различных температурах выдержки образцов

Разнообразие применяемых способов выбивки стержней и форм пневматическим молотком, гидромонитором, на встряхивающих решетках, в галтовочных барабанах, дробью, с помощью электрогидравлического эффекта и различные условия прогрева не позволяют в методах определения остаточной прочности отразить реальный процесс разрушения смеси. По-видимому, в этих условиях наиболее простым, надежным и воспроизводимым показателем является прочность стандартного образца на сжатие или изгиб. Для сравнительной характеристики смесей, примерной предварительной оценки трудоемкости выбивки этот показатель является достаточным. Принято считать, что при σ° до 1,5—2 МПа смесь выбивается удовлетворительно, при σ° более 3 МПа — плохо.

Полной характеристикой σ° смеси должна быть зависимость прочности от температуры в интервале 200—1000 °С. Однако иногда ограничиваются более узким интервалом или определенной температурой, отражающей особенности смеси (например, 800 °С для жидкостеклянной смеси, продутой CO_2 , при которой наблюдается максимальная прочность смеси) или особые условия прогрева для заданной номенклатуры отливок.

В каталогах зарубежных фирм, производящих жидкостеклянные связующие с добавками для улучшения выбиваемости, указывают остаточную прочность на сжатие или изгиб после прогрева до температур 400, 600, 800 и 1000 °С и медленного охлаждения с печью.

Следует различать выбиваемость смеси, определяемую на образцах, и выбиваемость реальных стержней и форм. Если в первом случае разрушается изотропный образец, то во втором — механические свойства меняются по направлению теплового потока в соответствии с распределением температур. Для анализа распределения прочности по стержню или форме необходимо иметь данные о температуре прогрева

по сечению. Это может быть поле максимальных температур за период охлаждения отливки или поле температур в момент выбивки. Для получения температурной зависимости прочности смеси следует использовать dilatометр или испытывать прочность на образцах, прогреваемых в печи.

Пример фактического распределения прочности смесей, содержащих 5—7% жидкого стекла, в стержнях и формах стальных отливок в зависимости от расстояния x/R от поверхности раздела отливка—форма внутри формы в обобщенных координатах приведен на рис. 98.

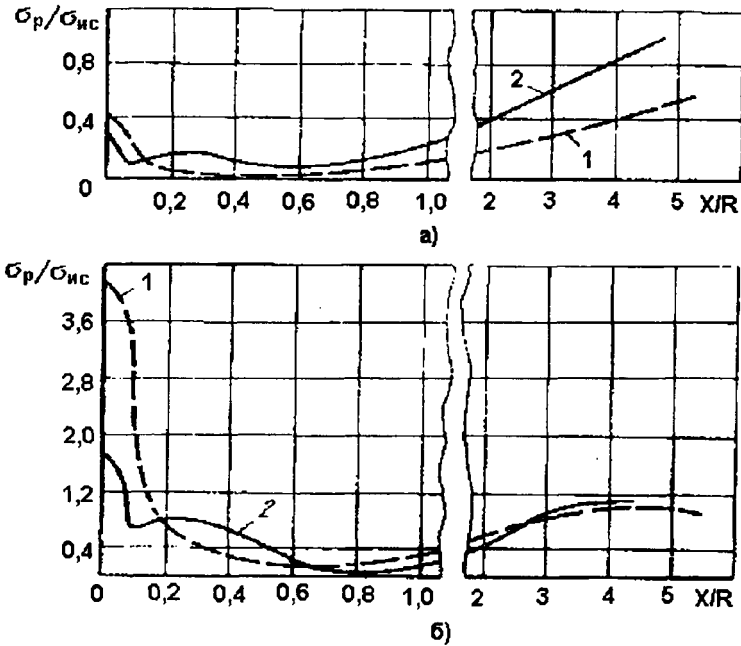


Рис. 98. Распределение остаточной прочности в стержне (1) и форме (2) в зависимости от расстояния x/R : а — стержень; б — форма

Газотворность — способность формовочной смеси выделять газы при нагреве вследствие испарения свободной и связанной влаги и образования газообразных продуктов термической деструкции связующего. Газообразование в смесях характеризуется такими параметрами, как общий объем Q_r образовавшихся газов за определенный период, скорость газообразования v_r , химический состав газов. Данные о критерии M , характеризующем вероятность образования газовых дефектов из-за формовочных смесей, приведены в табл. 142.

Газотворность и газопроницаемость формовочных смесей

Состав связующей композиции, мас. ч	Газотворность Γ , см ³ /г	Газопроницаемость K , ед.	$M = \Gamma/K$
ОФ 1-2; БСК 1,2	12,4	260-280	0,046
ФФ-ІФ 2; БСК 0.9	11,3	260-280	0,042
КФ-90 2; Н ₃ РО ₄ 1	17,8	260-280	0,066
БС-40 2; Н ₃ РО ₄ 1	16,6	260-280	0,061
Жидкое стекло 8; Феррохромовый шлак 5	60,0	300-400	0,17
Жидкое стекло 6 (продувка СО ₂)	31,0	150-200	0,18
ЛСТ 6 (сушка)	36,4	120-150	0,27

Газотворность, как правило, определяют для смесей с органическими связующими. Однако в связи с широким внедрением песчано-смоляных и других ХТС, обладающих относительно низкой газотворностью и высокой газопроницаемостью, измерения в лабораторной и производственной практике делают редко, в основном для исследовательских или специальных целей.

Методы определения газотворности делятся на косвенные и прямые. Косвенные основаны на определении объема газов, выделившихся из смеси при ее нагреве в печи до заданной температуры в заданной атмосфере. Для определения газотворности выпускаются приборы мод. 04315 УЗЛО, мод. PGD фирмы *G. Fischer*. Все они работают по общему принципу. Образец смеси массой 2—3 г помещают в трубчатую печь, нагретую до 1000—1200 °С, и фиксируют путем наблюдения или автоматической записи изменение объема или давления выделившихся газов в течение 5—10 мин. Газотворность определяют как отношение общего объема выделившихся газов к массе навески. Чтобы судить о кинетике газификации, результаты опытов представляют в виде кривой в координатах $V_2 - t$, $Q_2 - t$, $p - t$ (рис. 99).

Прямые методы основаны на измерении параметров газовой выделенной из стержня или формы при непосредственном контакте с жидким металлом с использованием специальной технологической оснастки.

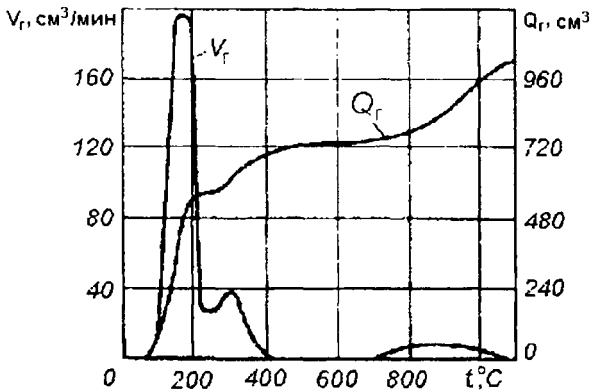


Рис. 99. Газовыделение смесей с карбамидной смолой

Данные, полученные на соответствующих технологических пробах, зависят не только от свойств смеси, но и от ряда технологических факторов — температуры металла, геометрии опытной отливки, материала и размера образца смеси. Их интерпретация вызывает определенные трудности, по-

этому в лабораторной практике подобные методы не используются.

Контрольные вопросы к главе 5

1. Дайте определение прочности формы, стержня или образца для испытаний.
2. Дайте определение прочности формовочной смеси.
3. Перечислите факторы, влияющие на прочность формовочных смесей.
4. Нарисуйте схему определения прочности формовочных смесей.
5. Дайте определение твердости, хрупкости, осыпаемости, живучести, текучести, уплотняемости.
6. Перечислите методы определения живучести.
7. Дайте определение газопроницаемости, влажности, гигроскопичности, термическим напряжениям, трещиностойкости, горячей прочности и податливости.
8. Каким испытаниям подвергают формовочные песчано-глинистые смеси, а каким стержневые?
9. Что характеризуют остаточная прочность, газотворность?

ГЛАВА 6. ПРОТИВОПРИГАРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Противопригарные покрытия в основном представляют собой суспензии — дисперсные структуры, включающие огнеупорный наполнитель (основу), связующее, суспензирующее вещество, растворитель (воду или органическую жидкость) и вспомогательные компоненты, обеспечивающие получение систем с заданными технологическими свойствами (например, разжижители, смачиватели, антисептики). После нанесения таких покрытий процесс формирования защитного слоя заключается в переходе жидкообразной системы в твердое состояние.

6.1. Общие положения

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

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

На формах (стержнях) покрытия образуют, наряду с покровным, слой, 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 (припылы), представляющие собой тонкодисперсные порошки противопригарных материалов. Указанные порошки напыляют на поверхность форм (стержней) или модельной оснастки. В последние годы практикуется использование специальных порошкообразных покрытий, которые наносят методом трибостатического распыления (см. п. 6.6.5).

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

На рис. 100 представлена классификация покрытий с учетом рассмотренных основных отличительных признаков.



Рис. 100. Классификация противопригарных покрытий

6.2. Свойства покрытий и методы их контроля

Основным критерием пригодности покрытий является их способность предотвращать образование пригара на отливках. Вместе с тем покрытия, представляющие собой в исходном состоянии суспензии, после отверждения должны иметь достаточную прочность при нормальной температуре, чтобы защитить формы и стержни от механических повреждений и сохранить сплошность слоя до заливки.

Выполнение указанных требований зависит от технологических характеристик исходных суспензий: плотности, вязкости, седиментационной устойчивости, кроющей способности.

В целом свойства покрытий подразделяются на две основные группы, а именно: технологические и защитные.

6.2.1. Технологические свойства

Плотность косвенно характеризует степень наполнения суспензии твердой фазой, прежде всего объемную концентрацию наполнителя, и зависит от плотности отдельных компонентов и их соотношения.

Наименьшее значение плотности покрытия обусловлено его способностью создавать на формах и стержнях сплошной противопригарный слой минимальной толщины; при максимальном ее значении покрытие приобретает консистенцию пасты.

С увеличением плотности повышаются вязкость и седиментационная устойчивость суспензии, ухудшается ее кроющая способность, увеличивается толщина слоя покрытия.

Плотность можно определить расчетным методом

$$\rho = \frac{k_1 + k_2 + \dots + k_i}{k_1 / \rho_1 + k_2 / \rho_2 + \dots + k_i / \rho_i},$$

где k_1, k_2, \dots, k_i — доля компонентов в покрытии;

$\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_i$ — плотность компонентов, кг/м^3 .

В лабораторных условиях плотность измеряют взвешиванием, а в производственных — применяют ареометрический метод. Последний дает приближенный результат и для исследовательских работ не пригоден. При сравнении данных, полученных этими двумя способами, разница значений плотности в некоторых случаях достигает 20%. Такое явление особенно характерно для тиксотропных суспензий.

Плотность определяют взвешиванием мерного цилиндра известной массы (лучше с градуировкой 1—10 мл), заполненного до верхней отметки контролируемой суспензией. В этом случае

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V},$$

где m_1, m_2 — соответственно масса пустого и заполненного мерного цилиндра, кг;

V — объем покрытия в цилиндре, м^3 .

За рубежом плотность покрытий часто указывают в градусах Боме ($^\circ\text{Be}$), и для перевода указанной единицы измерения в метрическую систему следует использовать формулу

$$\rho(\text{кг/м}^3) = \frac{145}{145 - ^\circ\text{Be}}.$$

При контроле плотности любым методом недопустимо наличие пены в суспензии контролируемого покрытия, поскольку присутствие пузырьков воздуха существенно снижает значение плотности.

Оптимальную рабочую плотность для каждого покрытия устанавливают в конкретных производственных условиях с учетом способа окраски и требований к защитному слою, создаваемому на формах (стержнях). В табл. 143 приведены наиболее распространенные значения рабочих плотностей для покрытий с традиционными наполнителями.

Таблица 143

Ориентировочная рабочая плотность покрытий, кг/м³

Огнеупорный наполнитель	Водные покрытия	Самовысыхающие покрытия
Графит	1250—1350	1050—1150
Циркон	1900—2100	1700—1900
Дистен-силлиманит	1650—1680	1280—1320
Электрокорунд	1800—1950	1400—1500
Тальк	1300—1350	1100—1250

Вязкость — показатель, характеризующий способность суспензий к деформациям в процессе окраски. От этого показателя в значительной степени зависят кроющая способность покрытий, равномерность и толщина создаваемого защитного слоя.

Покрытия в большинстве случаев содержат компоненты, образующие в состоянии покоя пространственные структуры, обуславливающие сложный характер течения суспензий в зависимости от скорости и напряжения сдвига. Для деформации таких систем необходимо приложить напряжение сдвига, которое превышало бы предел текучести.

Находят применение тиксотропные покрытия, структура которых легко разрушается при перемешивании и восстанавливается с течением времени. Это свойство обеспечивает уменьшение потеков при окраске и обуславливает возможность нанесения покрытия более толстым слоем.

Наиболее полную информацию о структурно-механических свойствах суспензий получают в результате построения реологических кривых течения (рис.101), выражающих зависимость степени разрушения структуры от скорости деформации $\dot{\epsilon}$, или напряжения сдвига P . Эти кривые позволяют выявлять в динамических условиях измене-

ние эффективной вязкости $\eta_0 > \eta > \eta_m$ от наибольшей вязкости η_0 практически неразрушенной структуры до ее наименьшего значения η_m , соответствующего разрушенной структуре. Точки перегиба таких кривых характеризуют начало изменения состояния системы, и им соответствуют границы (условные) P'_r практически неразрушенной структуры и P'_m структуры предельно разрушенной.

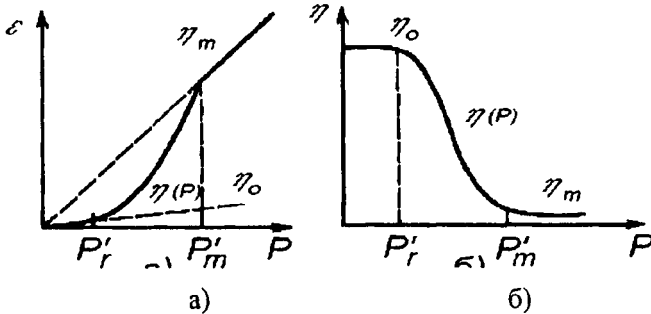


Рис. 101. Кривые течения структурированных систем:
 а - зависимость скорости деформации от напряжения сдвига
 б - зависимость вязкости от напряжения сдвига.

Поскольку ослабление структурных связей является необходимым условием перераспределения дисперсных фаз и достижения наибольшей однородности системы, реограммы могут служить основанием при выборе оптимальных рецептур покрытий и параметров смеси для их приготовления.

Тиксотропные свойства суспензий оценивают путем определения кинетики восстановления структуры дисперсной системы после ее разрушения.

Для определения реологических характеристик и степени тиксотропности покрытий следует использовать ротационный вискозиметр, который отличается широкими пределами измерений и высокой воспроизводимостью результатов.

В производстве ограничиваются контролем условной вязкости путем измерения продолжительности истечения (в секундах) определенного объема суспензии через калиброванное отверстие. Для этого используют вискозиметр ВЗ-4 (или ВЗ-246) вместимостью 100 мл с соплом диаметром 4 мм. На рис. 102 представлена номограмма ориентировочного перевода условной вязкости в единицы абсолютной вязкости.

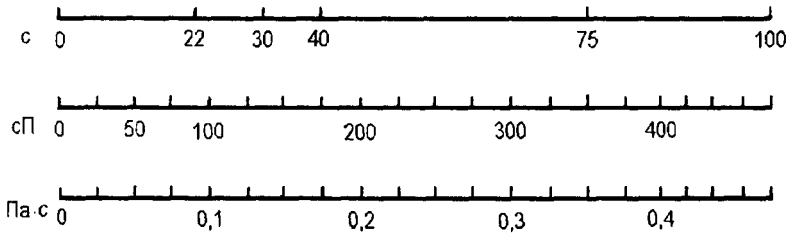


Рис. 102. Номограмма перевода условной вязкости (в с) в единицы абсолютной вязкости (в сП, Па·с)

Условная вязкость суспензий зависит от факторов, определяющих процесс структурообразования. С увеличением плотности покрытия, степени дисперсности и анизодиаметричности зерен наполнителя вязкость повышается. Так, при одной и той же объемной концентрации наполнителя суспензии с твердыми частицами пластинчатой формы обладают большей вязкостью. Значительное влияние на вязкость покрытий оказывают концентрация и молекулярная природа суспензирующего вещества, связующего, технологических добавок. Так, при использовании в качестве суспензирующего компонента высокополимеров вязкость увеличивается и тем больше, чем выше их молекулярная масса и больше содержание. Введение поверхностно-активных веществ может привести к существенному уменьшению вязкости.

Условная вязкость недостаточно характеризует реологические свойства суспензий, склонных к структурообразованию. Кроме того, структурирование тиксотропной системы может произойти в вискозиметре в процессе испытаний, а также в объеме отобранной пробы за время между двумя контрольными измерениями.

Плотность и вязкость являются исходными эксплуатационными параметрами, предопределяющими остальные технологические свойства покрытий, и при оценке суспензий необходим обязательный контроль обоих показателей.

Седиментационная устойчивость покрытий характеризует скорость расслоения твердой и жидкой фаз суспензий. Она зависит от размера, формы зерен и удельной массы наполнителя, плотности и вязкости дисперсионной среды, физико-химических процессов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Большое влияние на устойчивость суспензий оказывает их склонность к структурированию, поскольку в таких системах частицы наполнителя находятся внутри разветвленных

пространственных структурных сеток и оседают медленнее. Чем больше вязкость суспензий, тем меньше их склонность к расслоению.

Седиментационную устойчивость суспензий регулируют подбором жидкой композиции с соответствующими свойствами; в покрытия вводят суспензирующие компоненты (набухающие в растворителе), различные загустители, поверхностно-активные вещества.

Седиментационную устойчивость покрытий определяют в мерном цилиндре с градуировкой 0 — 250 мл. Цилиндр заполняют контролируемой суспензией и через 3 ч измеряют верхний осветленный слой, после чего определяют седиментационную устойчивость в %:

$$C = \frac{(V_1 - V_2) 100}{V_1},$$

где V_1 , V_2 — соответственно общий объем столба покрытия в цилиндре и объем верхнего осветленного слоя, мм.

Суспензию считают достаточно устойчивой, если C не менее 90%.

Указанный способ контроля седиментационной устойчивости субъективен, поскольку граница осветленного слоя оценивается визуально, и определить однозначно эту границу не всегда возможно. Кроме того, этот метод не показывает характер распределения частиц наполнителя по высоте цилиндра.

Простым и удобным является метод отбора проб на разных уровнях столба суспензии с последующим измерением их плотности. Он основан на изменении концентрации наполнителя по высоте контролируемого объема покрытия с течением времени. Для этого можно использовать седиментометр, представляющий собой цилиндр диаметром 40—60 мм, высотой 350—450 мм с патрубками, делящими его на несколько равных объемов (например, на четыре части). Для сравнительной количественной оценки свойств покрытий рассчитывают коэффициент седиментационной устойчивости:

$$K = \frac{\Delta\rho}{\rho_{исх} h \tau},$$

где K — коэффициент седиментационной устойчивости, 1/(м·ч);

$\Delta\rho$ — разница плотностей крайних уровней (верхнего и нижнего), кг/м³;

$\rho_{исх}$ — плотность суспензии при заполнении седиментометра, кг/м³;

h — высота столба суспензии в седиментометре, м;

τ — длительность выдержки суспензии в седиментометре, ч.

Чем меньше K , тем лучше седиментационная устойчивость покрытия. Малорасплаивающиеся суспензии технологичны и при нанесении образуют качественное покрытие.

Кроющая способность (молярные свойства). Под кроющей способностью покрытий подразумевают поведение суспензий при нанесении на формы (стержни), в основном их способность равномерно распределяться по окрашиваемой поверхности с образованием ровного и проникшего слоев.

Степень смачиваемости характеризуют косинусом краевого угла смачивания θ и определяют путем нанесения капли контролируемого материала (жидкой композиции или готового покрытия) на подложку, представляющую собой в зависимости от условий эксперимента либо слой наполнителя, либо стандартный цилиндрический образец, изготовленный из смеси, для которой подбирают покрытие. Эту каплю проецируют на экран, освещая ее сбоку сильным источником света, и определяют угол θ , образуемый каплей с твердой поверхностью. Чем меньше угол θ , тем лучше жидкость смачивает подложку.

Смачиваемость материала формы зависит не только от свойств смеси (ее компонентов), но и от природы разделительных покрытий, нанесенных на модельную оснастку. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности форм (стержней), могут изменять физико-химический характер поверхности, например превратить гидрофильную подложку в гидрофобную и тем самым ухудшить кроющую способность водных покрытий.

Глубина пропитки увеличивается с ростом пористости смеси и степени дисперсности огнеупорного наполнителя.

Кроющая способность во многом зависит от реологических свойств наносимых суспензий. Они должны быть достаточно подвижными при окраске, чтобы создавать сплошной защитный слой, но в то же время удерживаться на наклонных и вертикальных поверхностях. Такими свойствами обладают тиксотропные системы.

Большое влияние на кроющую способность оказывают плотность и вязкость. С их ростом увеличивается толщина покровного слоя и уменьшается глубина пропитки.

Способ нанесения покрытий обуславливает требования к кроющей способности. В частности, при окраске кистью необходимо, чтобы покрытие обладало текучестью и ложилось без больших усилий, а кисть не оставляла штрихов. В случае использования распылителя покрытие должно быть слабоструктурированным и равномерно распре-

деляться по площади отпечатка факела, не образуя наплывов. При окраске окунанием суспензия должна обладать явно выраженными тиксотропными свойствами и не сползать с подложки.

Кроющую способность покрытий оценивают по внешнему виду окрашенных стандартных цилиндрических образцов. Толщину покровного слоя определяют микрометром (после отверждения покрытия) по разнице размеров образца до окраски и после. Глубину пропитки измеряют с помощью микроскопа или бинокулярной лупы с окулярным микрометром.

6.2.2. Защитные свойства при нормальной температуре

Прочность и упрочняющее действие. Прочность покрытий независимо от характера их отверждения обусловлена клеящими свойствами связующих, а также суспензирующих компонентов, если последние обладают свойствами пленкообразующих веществ. Для получения прочного слоя необходимо, чтобы жидкая фаза имела хорошую адгезию к зернам огнеупорного наполнителя и материалу формы, а в отвержденном состоянии достаточную когезионную прочность (сцепление между молекулами, ионами и т. д.).

Основным видом разрушения покрытий до заливки является истирание в процессе кантовки стержней и сборки форм. Для оценки прочности применяют метод (ГОСТ 10772—78), основанный на истирании нанесенного на стеклянную пластину покрытия кварцевым песком, сыпавшимся через вискозиметр ВЗ-4 (или ВЗ-246 — сопло диаметром 4 мм). Пластины устанавливают под углом 45° так, чтобы ее участок, подвергающийся истиранию, находился на расстоянии 70 мм от выходного отверстия вискозиметра. Песок предварительно отмучивают, высушивают и просеивают через сита № 063 и 0315. Используют песок, оставшийся на последнем сите. По полученным данным определяют приведенную (удельную) прочность на истирание (в кг/мм):

$$R = \frac{m}{l_1 - l},$$

где m — масса песка, пошедшего из истирание, кг;

l — толщина стеклянной пластины, мм;

l_1 — толщина стеклянной пластины с покрытием, мм.

Параметры l и l_1 измеряют микрометром, на участках пластины, куда сыпают песок.

Прочными считают покрытия, у которых $R \geq 1,5$ кг/мм. Этот метод дает удовлетворительную воспроизводимость результатов. Однако получаемый показатель лишь косвенно характеризует прочность покрытий, поскольку он не отражает свойства защитного слоя в реальных условиях. Кроме того, вследствие проникновения покрытия в смесь важно знать его действие на подложку.

Для определения сравнительной прочности по толщине покрытия и подложки можно использовать установку, показанную на рис. 103.

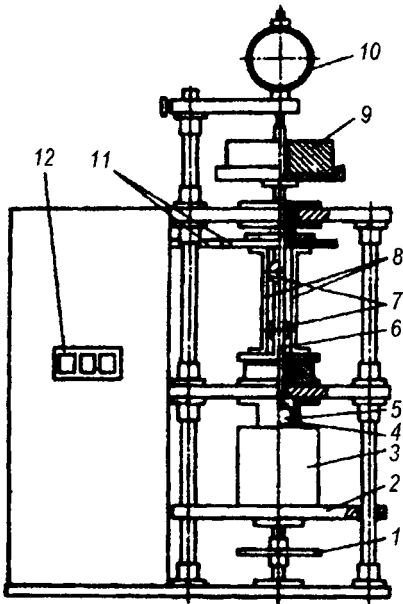


Рис. 103. Схема прибора для определения прочности поверхности образцов смеси при нормальной температуре

лена фреза, а на другом — площадка с грузом 9. При вращении фреза под действием груза погружается в образец, шток опускается и индикатор показывает величину этого перемещения. Для ускорения эксперимента в зависимости от прочности покрытия используют грузы разной массы. Чем выше прочность, тем меньше глубина проникновения фрезы.

При проведении испытаний стандартный цилиндрический образец 3 с предварительно окрашенной торцевой поверхностью помещают на подвижной платформе 2 и с помощью винтового устройства 1 прижимают к корпусу фрезы 4. При таком положении образца режущие кромки фрезы 5 касаются окрашенной поверхности. На индикаторе 10 устанавливают нуль, фиксируют исходные показания счетчика числа оборотов 12 и включают электродвигатель, который через шестеренчатую передачу 11

приводит во вращение две направляющие планки 8 вокруг разделяющей их оси. Направляющие планки, упираясь в подшипники 7, передают крутящий момент штоку 6, на одном конце которого установ-

На образцах из различных типов смесей, окрашенных покрытиями, обладающими прочностью на истирание более 1 кг/мм, наблюдается скачкообразное изменение характера разрушения на границе покровного и проникшего слоев (рис. 104). Погружные фрезы на каждом участке можно представить в виде линейной функции $h = f(n)$.

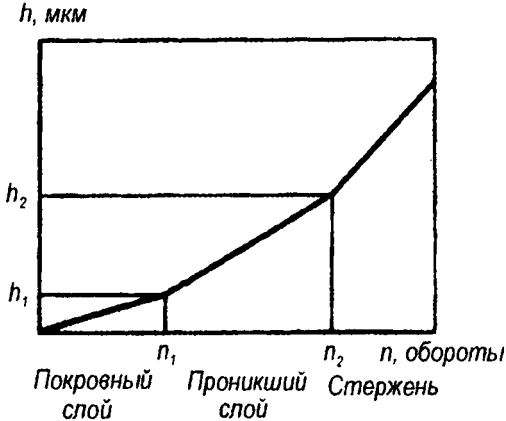


Рис. 104. Пример изменения характера разрушения окрашенного образца по мере погружения фрезы

По результатам экспериментов определяют коэффициенты прочности покровного слоя, слоя смеси, пропитанного покрытием, и исходной смеси.

$$K_0 = \frac{n_0 P}{h_0}; K_1 = \frac{n_1 P}{h_1}; K_2 = \frac{(n_2 - n_1) P}{h_2 - h_1},$$

где K_0 , K_1 , K_2 — соответственно коэффициенты прочности исходной смеси покровного и проникшего слоев, об·кг/ммк;

h_0 — глубина проникновения фрезы в исходную смесь;

h_1 — толщина покровного слоя (глубина проникновения фрезы на первом участке), ммк;

h_2 — суммарная толщина покровного и проникшего слоев (общая глубина погружения фрезы), ммк;

n_0 — число оборотов смеси при погружении в исходную смесь;

n_1 — число оборотов фрезы при прохождении покровного слоя;

n_2 — общее число оборотов фрезы;

P — масса груза, кг.

Чем больше K , тем больше прочность.

Указанный метод испытаний позволяет определить упрочняющее ($K_2 > K_0$) или разупрочняющее ($K_2 < K_0$) действие покрытия на смесь.

Гигроскопичность. Минимальной гигроскопичностью обладают гидрофобные материалы, максимальной — гидрофильные, например водные покрытия имеют большую склонность к адсорбированию влаги, чем самовысыхающие.

При насыщении влагой прочность покрытий уменьшается и увеличивается их газотворная способность. Негигроскопичные покрытия сохраняют во времени свои свойства и предохраняют от влагопоглощения гидрофильные смеси.

Наряду с атмосферной влагой покрытие может насыщаться влагой, находящейся в форме или в стержне (особенно при использовании сырых смесей).

Гигроскопичность покрытий определяют по количеству поглощенной влаги при их выдержке в эксикаторе. Для этого на дно эксикатора диаметром 250 мм наливают 200 см³ 10%-ного раствора серной кислоты плотностью 1070 кг/м³. Затем на фарфоровой подставке в эксикаторе устанавливают бюксы (открытые) с навесками контролируемого покрытия, которое предварительно отверждают по принятой для этого покрытия технологии и растирают в фарфоровой ступке. Пробы выдерживают в эксикаторе в течение пяти дней, после чего бюксы взвешивают. Гигроскопичность покрытия характеризуется приростом массы (%):

$$W = \frac{G_1 - G}{G} 100,$$

где G — масса образца до испытаний, г;

G_1 — масса образца после испытаний, г.

Гигроскопичность можно контролировать при нанесении покрытия на стеклянную пластину. Для этого пластину взвешивают до окраски, после отверждения образующегося слоя, а затем после заданной длительности выдержки в эксикаторе. Желательно, чтобы величина W не превышала 1%.

6.2.3. Защитные свойства при высокотемпературном нагреве

При заливке форм металлом происходят деструктивные и фазовые превращения в материалах, входящих в состав, а также линейные и объемные изменения, которые приводят к возникновению напряжений и деформаций в защитном слое. Вместе с покрытием прогревается

смесь, и термические изменения в подложке вызывают деформацию в противоположном слое. Все это обуславливает возможность отслоения, нарушения сплошности и разрушения покрытий. Поэтому важным является контроль процессов, происходящих в покрытиях при нагревании.

Газотворная способность. Свойства покрытий при высоких температурах и их эффективность в значительной степени определяются склонностью защитного слоя к деструкции, которая сопровождается газовыделением. Источниками газов могут служить процессы, связанные с испарением свободной воды, оставшейся в слое, горением органических компонентов, входящих в состав покрытия, деструкцией веществ, происходящей в среде собственных газов, выделением воды и газов из минералов, химическими реакциями в газовой фазе (например, диссоциация воды, углеводородов и др.).

При оценке возможного влияния газотворности покрытия на качество отливок обычно используют косвенный метод. Он основан на способе, сущность которого заключается в нагреве предварительно отвержденного и измельченного образца покрытия в специальной трубчатой печи. При этом в условиях постоянного давления газы собирают в бюретке и фиксируют изменение их объема. Для проведения сравнительных анализов рассчитывают отношение объема выделившихся газов к массе образца и получают показатель массовой газотворности (Γ , $\text{см}^3/\text{г}$).

По указанному способу можно определить общий объем выделившихся газов и температуру или температурные интервалы деструкции материала. В первом случае испытания проводят в печи, предварительно нагретой до температуры 1000—1200 °С, во втором — образец нагревают вместе с печью, измеряют объем выделившихся газов при различных температурах и строят кривую термодеструкции материала.

Термопрочность. Под термопрочностью покрытия обычно подразумевают его трещиностойчивость при термической деформации и способность противостоять эрозионному воздействию жидкого металла.

Чем меньше высокотемпературные изменения в защитном слое, меньше разница коэффициентов термического расширения этого слоя и подложки, тем больше вероятность сохранения покрытием сплошности при нагреве.

Трещиностойчивость покрытий контролируют методом термодара. Для этого используют образцы высотой 50 мм, выполненные в виде полусферы радиусом 25 мм на цилиндрическом основании высотой 25 мм и диаметром 50 мм. Такая проба наиболее чувствительна к деформациям, вызывающим появление трещин. При проведении испытаний окрашенные образцы с отвержденным слоем покрытия помещают в печь, предварительно нагретую до 950 — 1000 °С, и выдерживают в ней заданное время. Это время устанавливают в соответствии с длительностью заливки форм, для которых предназначено покрытие.

За критерий трещиностойчивости обычно принимают время с момента начала термической обработки образца до появления первой трещины.

При эрозионном воздействии металла возможен размыв противопригарного слоя, что может служить причиной образования засоров, пригара и получения отливок с повышенной шероховатостью и плохим товарным видом.

Эрозионную стойкость следует определять с использованием метода, основанного на разрушающем действии струи кварцевого песка, ссылаемого через вискозиметр ВЗ-4 (или ВЗ-246 — сопло 4 мм) на окрашенную подложку, помещенную в печь. Для этого применяют круглую шахтную печь, на крышке которой имеются отверстия для сыпания песка и наблюдения за состоянием поверхности образца. На предварительно прокаленную (и охлажденную) керамическую трубку наносят покрытие, которое отверждают по принятой технологии. Затем измеряют толщину образующегося слоя, и трубку в горизонтальном положении на специальной подставке помещают в печь, нагретую до 850 — 900 °С. В печи трубку с покрытием выдерживают в течение 2 мин, после чего на нее с высоты 140 мм направляют струю кварцевого песка. Использованный песок через отверстие в днище печи попадает в приемную чашу. За меру эрозионной прочности принимают массу песка, пошедшую на истирание покрытия, отнесенную к толщине слоя:

$$R_t = \frac{m}{l_1 - l},$$

где m — масса песка, кг;

l — толщина трубки, мм;

l_1 — толщина трубки с покрытием, мм.

Следует отметить, что до настоящего времени отсутствуют достаточно объективные данные, позволяющие установить оптимально необходимые значения эрозионной прочности для покрытий в зависимости от условий их применения. Обычно более эффективными являются покрытия, у которых $R_t > 0,5 \text{ кг/мм}$, особенно при окраске участков форм, расположенных у литниковых систем.

Влияние покрытия на деформацию. Для определения деформации (свободного расширения) смеси, используют кварцевый дилатометр (рис. 105), состоящий из кварцевой рамы 1, индикаторного штока 5 и индикатора деформации 6. На раме устанавливают кварцевые опорные диски 2 и образец 3. Для ускорения прогрева и уменьшения перепада температур образцы следует изготавливать полыми. Образцы помещают в печь 4, нагретую до 1000°C , и фиксируют показания индикатора через 10, 20, 30 с и т.д. По полученным экспериментальным данным определяют термическую деформацию ($\Delta H, \%$) и средний коэффициент линейного расширения ($\alpha, 1/^\circ\text{C}$).

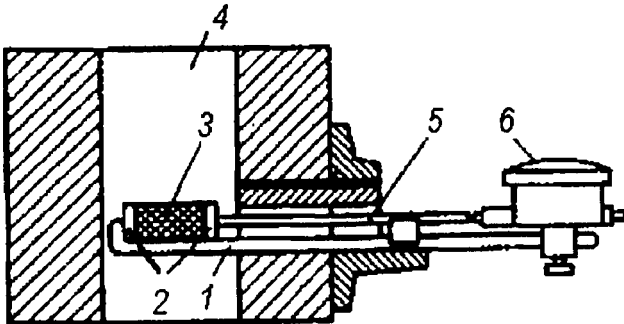


Рис. 105. Схема определения термической деформации

Противопрigarные свойства. Противопрigarные свойства покрытий оценивают на технологических пробах. Существует много вариантов технологических проб, в основе которых лежат известные теоретические представления о механизме формирования пригара.

НИИЛИТМАШ предложена технологическая проба, которая позволяет определить противопрigarные свойства покрытий в сочетании с формовочной и стержневой смесью в условиях интенсивного прогрева и металлостатического напора. Схема заливки технологической пробы приведена на рис. 106. Металл через стояк 3 и питатель 2 поступает в полость формы 1 и, омывая поверхность стержня 4, через канал 5 собирается в земляной ванне 6. По истечении установленного

времени заливку прекращают и по состоянию поверхности получаемой цилиндрической отливки судят об эффективности покрытия.

Толщину стенки a , высоту H , время заливки пробы подбирают с учетом массивности и длительности заливки реальных отливок.

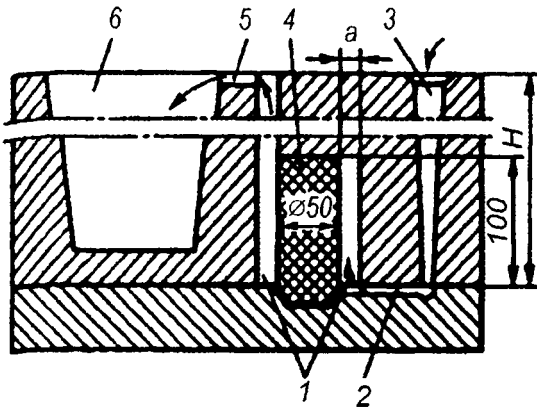


Рис. 106. Схема заливки технологической пробы

Как бы ни были близки условия, создаваемые с помощью технологических проб к условиям реальной формы, трудно обеспечить с их помощью всестороннюю оценку противопригарных свойств покрытий — они дают лишь предварительный результат. Поэтому при выборе покрытий следует руководствоваться результатами испытаний, проводимых в производственных условиях.

6.3. Компоненты покрытий

В покрытиях следует использовать наполнители с частицами менее 100 мкм, причем преобладающий размер частиц должен находиться в пределах 20 — 50 мкм. При более тонком помоле увеличивается расход связующего и ухудшаются реологические свойства покрытий. Грубодисперсные наполнители уменьшают седиментационную устойчивость и проникающую способность суспензий.

6.3.1. Наполнители

Наполнители являются противопригарной основой покрытий. Они представляют собой порошкообразные полидисперсные материалы. От дисперсности наполнителей, их гранулометрического состава во многом зависят свойства покрытий.

В табл. 144 приведены примеры гранулометрического состава отдельных проб наиболее распространенных (промышленно выпускаемых) наполнителей.

Зерновой состав наполнителя контролируют методом мокрого отсева (под струей воды) на ситах с сетками №016, 0063, 005 (по ГОСТ 6613—86) с последующим взвешиванием остатков на указанных ситах и расчетом каждой фракции в процентах от массы исходной навески.

Таблица 144

Гранулометрический состав наполнителей (по данным НИИЛИТМАШ)

Наполнитель	Остаток на ситах, %			Количество наполнителя, проходящего через сито № 005, %	Распределение частиц менее 50 мкм (частиц, прошедших через сито № 005), %		
	№ 01	№ 0063	№ 005		30-50 мкм	10-30 мкм	менее 10 мкм
Графит скрытокристаллический	1,2	5,4	6,4	87,0	56,0	21,0	23
Графит кристаллический	13,4	9,2	3,9	73,5	83,5	9,0	7,5
Цирконовый концентрат	0,2	1,2	8,3	90,3	31,0	41,0	28,0
Дистенсиллиманитовый концентрат	0,1	0,4	1,7	97,8	23,0	56,0	21,0
Пылевидный кварц	2,1	6,7	9,8	81,4	51,0	35,0	14,0
Тальк	8,4	16,0	11,2	64,4	75,0	17,0	8,0

Иногда определяют удельную поверхность наполнителей, т. е. суммарную поверхность частиц, отнесенную к их массе. Этот параметр зависит не только от размера, но и от формы зерен. Удельную поверхность обычно контролируют с помощью прибора типа ПСХ. Сущность метода заключается в определении воздухопроницаемости слоя порошка, спрессованного при определенном давлении. Метод позволяет определить открытую поверхность частиц без учета пор и трещин.

Наполнители способны к сорбированию влаги, присутствие которой снижает их сыпучесть, приводит к комкованию, затрудняет процесс диспергирования во время изготовления покрытий. Кроме того, влажные порошки могут вызвать коагуляционные явления в неводных растворах связующих (суспензирующих) компонентов, например в растворе поливинилбутираля. Поэтому необходимо контролировать влажность используемого наполнителя, а его хранить в сухих помещениях.

Графит — одна из полиморфных модификаций углерода. При обычных температурах графит химически инертен, однако при нагревании выше 300—500 °С окисляется с образованием CO_2 и CO . Создавая восстановительную атмосферу, обладая плохой смачиваемостью чугуном и оксидами железа, графит является эффективным противопригарным материалом при изготовлении чугунных отливок (табл. 145)

Таблица 145

Физико-химические свойства графитов

Показатель	Скрытокристаллический графит (по ГОСТ 5420—76)			Кристаллический графит (по ГОСТ 5279—74)		
	ГЛС-1	ГЛС-2	ГЛС-3	ГЛ-1	ГЛ-2	ГЛ-3
Зольность, %, не более	13	17	22	13	18	25
Гранулометрический состав - остаток на сетке, %, не более:						
№ 02	1	1	1	—	—	—
№ 016	—	—	—	40	40	40
№ 0071	10	10	10	—	—	—
Влажность, %, не более	1	1	1	1	1	1

В составах покрытий используют скрытокристаллический (аморфный) и кристаллический графиты.

Скрытокристаллический графит получают путем размола графитовых руд. Основу его составляет разупорядоченная структура мелкокристаллического углерода. Плотность графита 2100—2250 кг/м^3 , удельная поверхность 5800—6100 $\text{см}^2/\text{г}$.

Кристаллический графит имеет явно выраженную кристаллическую структуру. Его получают из природных руд и доменных скрапов. Плотность графита 2100 — 2300 кг/м³, удельная поверхность 2000 — 2500 см²/г.

Для приготовления покрытий следует использовать графиты с низким содержанием золы, в частности скрытокристаллический графит марок ГЛС-1, ГЛС-2 и кристаллический марок ГЛ-1, ГЛ-2. По сравнению с кристаллическим скрытокристаллический графит обеспечивает получение покрытий с лучшими технологическими свойствами. В то же время первый обладает меньшей реакционной способностью при нагревании и его деструкция, вызванная горением углерода и сопровождающаяся потерей массы, завершается при более высокой температуре (рис. 107). Для расширения температурного интервала окисления наполнителя в покрытиях иногда используют одновременно обе разновидности графитов.

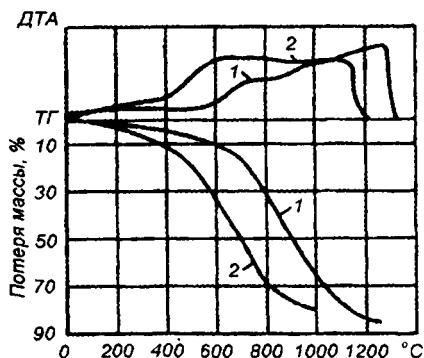


Рис. 107. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализ графитов: 1 — кристаллический графит; 2 — скрытокристаллический графит

Шунгит — природный материал, содержащий углерод. В покрытиях следует использовать шунгит на силикатной основе с содержанием углерода 25 — 35%. Усредненный химический состав указанного шунгита следующий, мас. доля, %: SiO₂ — 61,0; Al₂O₃ — 4,3; TiO₂ — 0,3; FeO + Fe₂O₃ — 2,1; CaO — 0,1; MgO — 0,7; Na₂O — 0,1; K₂O — 1,4; C — 30

Плотность шунгита составляет 2350 — 2400 кг/м³.

Противопригарные свойства этого материала, несмотря на относительно малое содержание углерода, обусловлены способностью шунгитового углерода равномерно распределяться по поверхности силикатных зерен с образованием оболочек, препятствующих взаимодействию расплава с силикатной основой.

Шунгит рекомендуется использовать в сочетании с графитом.

Циркон — минерал класса силикатов ($Zr[SiO_4]$). Его плотность составляет 4500 — 4700 кг/м³. В составах покрытий применяют порошкообразный цирконовый концентрат марок КЦП и КЦПТ, получаемый путем помола обогащенных цирконовых песков. По физико-химическим свойствам концентрат должен соответствовать нормам, указанным в табл. 146.

Удельная поверхность КЦП — 4000 — 4500 см²/г, а КЦПТ — 5500 — 6500 см²/г.

Цирконовый концентрат обладает высокой огнеупорностью ($t_{пл} \approx 2600^\circ\text{C}$), имеет низкий коэффициент линейного расширения ($5,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$), хорошую теплопроводность. Преимуществом материала является его химическая инертность.

Таблица 146

Физико-химические свойства цирконового концентрата
(выписка из ТУ У-14-10-015-98)

Показатель	Марка	
	КЦП	КЦПТ
Содержание веществ, %:		
сумма оксидов циркония и гафния, не менее	65,0	60,0
оксидов железа (Fe_2O_3), не более		Не нормируется
оксида титана (TiO_2), не более	0,3	То же
оксида алюминия (Al_2O_3), не более	1,8	»
торий и уран (суммарно), экв. % тория, не менее	0,1	0,1
Остаток на сетке, %, не более:		
№ 0315	Отсутствует	Не нормируется
№ 0,063	3,0	То же
Влажность, %, не более	0,5	0,5

Высокая теплопроводность циркона способствует ускорению охлаждения металла и кристаллизации отливок.

Дистен-силлиманит относится к природным алюмосиликатам с общей формулой $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Плотность материала 3200—3500 кг/м³. В покрытиях используют дистен-силлиманитовый концентрат марки КДСП, получаемый при переработке циркона и рутила. По физико-химическим свойствам концентрат должен соответствовать нормам, указанным в табл. 147.

Удельная поверхность концентрата 4500 — 5500 см²/г.

При 1500 — 1700 °С дистен-силлиманит переходит в муллит с огнеупорностью 1810 °С.

Наряду с дистен-силлиманитом к природным огнеупорным алюмосиликатным минералам относятся также кианит (дистен) и андалузит, известные как эффективные противопопригарные материалы. Указанные минералы различаются в основном кристаллографическим строением частиц и формой зерен. Применение кианита и андалузита в покрытиях не нашло распространения из-за отсутствия их промышленного производства в виде порошкообразных продуктов.

Таблица 147

Физико-химические свойства дистен-силлиманитового концентрата (ТУ У14-10-017-98)

Показатель	Марка КДСП
Содержание веществ, %:	
оксида алюминия (Al_2O_3), не менее	57,0
оксида железа (Fe_2O_3), не более	0,8
оксида кальция (CaO), не более	0,2
оксида магния (MgO), не более	0,4
оксида титана (TiO_2), не более	2,0
Остаток на сетке № 005, %, не более	3,0
Влажность, %, не более	0,5

Электрокорунд представляет собой глинозем α -модификации ($\alpha-Al_2O_3$), получаемый путем плавления бокситов (нормальный электрокорунд) или технического глинозема (белый электрокорунд). Его огнеупорность 2050 °С, плотность 3800 — 4000 кг/м³, коэффициент линейного расширения $8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Электрокорунд является эффективным противопопригарным материалом. Однако вследствие дефицитности и высокой стоимости товарный продукт не нашел распространения в составах покрытий. В литейном производстве используют электрокорундовый порошок марки ПЭЛ-1, получаемый из шламов — отходов производства шлифзерна и шлифпорошка. По физико-механическим свойствам ПЭЛ-1 должен соответствовать нормам, указанным в табл. 148.

Пылевидный кварц получают при помолу кварцевого песка. Плотность 2700 кг/м³, температура плавления 1713 °С. При температуре 575 °С претерпевает полиморфные превращения (β -кварц → α -кварц), сопровождающиеся резким увеличением объема.

Пылевидный (молотый) кварц выпускают в соответствии с требованиями, приведенными в табл. 149.

Удельная поверхность кварца, молотого в шаровой мельнице, 3000—3500 см²/г.

Тальк — магнизиальный силикат (3MgO·4SiO₂·H₂O). Он характеризуется чешуйчатым (пластинчатым) строением частиц. Его плотность около 2700 кг/м³, огнеупорность 1200 °С.

Таблица 148

Физико-химические свойства электрокорундового порошка (ТУ 2-043-992-85)

Показатель	Норма
Содержание веществ, %:	
оксида алюминия (Al ₂ O ₃), не менее	85,0
оксида железа (Fe ₂ O ₃), не более	2,7
Остаток на сетке, %, не более:	
№ 016	0,5
№ 01	4,0
Влажность, %, не более	1,0

Таблица 149

Физико-химические свойства пылевидного кварца (ГОСТ 9077-82)

Показатель	Марка	
	А	Б
Содержание веществ, %:		
оксида кремния (SiO ₂), %, не менее	98,0	98,0
металлического железа Fe _{мет} , %, не более	0,05	0,25
оксида железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	0,05	0,15
оксида алюминия (Al ₂ O ₃), %, не более	0,5	1,0
оксида кальция (CaO), %, не более	0,05	0,15
Потери при прокаливании, %	0,1—0,15	0,1—0,2
Остаток на сетке, %:		
№ 016, не более	1,0	1,0
№ 010, не более	2,5	2,5
№ 0063, не более	10,0	10,0
Проходит через сетку № 005, не менее	85,0	82,0
Влажность, %, не более	2,0	2,0

В покрытиях в основном применяют тальк марок ТМК-28 и ТМК-27. Свойства талька должны соответствовать нормам, указанным в табл. 150.

Удельная поверхность талька 2500 — 3500 см²/г.

Физико-химические свойства талька (ГОСТ 21234-75)

Показатель	Марка	
	ТМК-28	ТМК-27
Содержание веществ, %:		
оксида магния (MgO), не менее	28	27
железа (в пересчете на Fe ₂ O ₃), не более	5	6
оксида кальция (CaO), не более	0,5	0,8
Потеря массы при прокаливании, %, не более	6	7
Остаток на сетке № 014, %, не более	2	2
Влажность, %, не более	1	1

Наряду с указанным, можно применять тальк марки ТП (ГОСТ 21235-75), который выпускают двух разновидностей: тонкомолотый и среднемолотый. В покрытиях следует использовать среднемолотый тальк со следующими свойствами:

Потеря массы при прокаливании, %, не более	8
Остаток на сетке № 009, %, не более	2
Влажность, %, не более	1

Хромистый железняк, хромит, хромомагнезит, магнезит применяют в составах покрытий и паст при изготовлении крупных, массивных стальных отливок.

Эти материалы промышленность не выпускает в виде порошка необходимой дисперсности; для использования в качестве наполнителя их размалывают в условиях потребителя.

Хромистый железняк представляет собой горную породу, включающую хромшпинелиды переменного состава. Плотность 4100 — 4300 кг/м³. Примеси пустой породы снижают температуру плавления и ухудшают противопригарные свойства материала.

Хромит — хромшпинелид, не содержащий примеси магния и алюминия. Чистый хромит имеет температуру плавления 2180 °С. При использовании хромистого железняка (хромита) необходимо иметь в виду, что в смеси с кварцем он дает пригар, поэтому покрытия на его основе следует наносить на формы pulverизатором во избежание смешивания создаваемого защитного слоя с формовочной смесью.

Хромомагнезит — огнеупорный материал с температурой плавления 2000 °С и плотностью 4300 кг/м³. В покрытиях обычно применяют отходы печной футеровки, размолотые до порошкообразного состояния.

Магнезит (металлургический) получают путем обжига природного магнезита. Он преимущественно состоит из периклаза (MgO) и имеет температуру плавления $2800^\circ C$. Плотность магнезита 3580 кг/м^3 .

Примеси кремнезема значительно снижают огнеупорность хромомagneзита и магнезита; в присутствии кремнезема при температуре $1300\text{—}1400^\circ C$ некоторые составляющие хромомagneзита образуют жидкую фазу.

Комбинированные наполнители. Практикуется применение комбинированных наполнителей комплексного действия, включающих материалы разной природы. Так, при изготовлении чугунных отливок для борьбы с пригаром в тепловых узлах форм иногда необходимо использовать покрытия на основе огнеупорных оксидов, в частности цирконового концентрата или электрокорунда. Однако такие покрытия образуют на поверхности отливок шероховатый неметаллический слой, который не удаляется полностью даже при дробеметной очистке. Формирование такого слоя объясняется смачиваемостью частиц наполнителя жидким металлом. В этом случае в покрытия вводят 10 — 50% (от массы наполнителя) скрытокристаллического графита, что обеспечивает уменьшение смачиваемости защитного слоя расплавом и создание в форме восстановительной атмосферы.

Кроме того, при производстве отливок из чугуна получил распространение наполнитель, состоящий из графита и пылевидного кварца. Покрытия на основе таких композиций обладают более высокой трещиностойкостью в сравнении с традиционными составами, включающими лишь графит. Это связано с повышением химического сродства защитного слоя с кварцевой основой формы (при введении пылевидного кварца) и уменьшением разницы значений термической деформации покрытия и подложки. Для средних и крупных отливок содержание пылевидного кварца не должно превышать 40% от массы графита: большее его количество приводит к ухудшению качества отливок. По данным НИИЛИТМАШ, для массивных отливок эффективным является комбинированный наполнитель, включающий, мас. долей %: 60 скрытокристаллического графита, 10 кристаллического графита и 30 пылевидного кварца.

При изготовлении отливок из цветных сплавов в тальковые покрытия вводят графит, что обеспечивает уменьшение шероховатости и улучшение товарного вида литых изделий.

В табл. 151 приведена область применения рассмотренных наполнителей.

Таблица 151

Рекомендуемая область применения наполнителей
(в составах покрытий)

Наполнитель	Сплав изготавливаемой отливки					
	Чу- гун	Сталь			Мед- ные спла- вы	Алю- мини- евые сплавы
		угле- роди- стая	мар- ганцо- вистая	хромо- никеле- вая		
Графит (скрытокристаллический и кристаллический)	+	—	—	—	+ ²	+ ²
Шунгит	+	—	—	—	+	—
Цирконовый концентрат	+ ¹	+	+	+	—	—
Дистен-силлиманитовый концентрат	+ ¹	+	+ ³	+ ³	—	—
Электрокорунд	+ ¹	+	+	+	—	—
Пылевидный кварц	+ ¹	+	—	—	—	—
Хромистый железняк (хромит)	—	+	+	+	—	—
Хромомагнезит	—	—	+	+	—	—
Тальк	+	—	—	—	—	+

¹ В сочетании с графитом.

² Преимущественно в сочетании с тальком.

³ Мелкие и средние отливки.

6.3.2. Связующие

Связующие (пленкообразователи) — важнейшие компоненты покрытий, от правильного выбора которых во многом зависит способность создаваемого защитного слоя сохранять сплошность и прочность сцепления с подложкой. Связующие должны растворяться в используемом растворителе и формировать пленки по заданному режиму отверждения.

Под *пленкообразованием* понимают процесс перехода материала из жидкого или вязкотекучего состояния в твердое с образованием слоя, обладающего адгезией к подложке.

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

- твердеющие вследствие химического взаимодействия в системе (конденсационные смолы, фосфатные связки и др.).

- формирующие пленки в результате удаления растворителя при тепловой сушке или естественном испарении (полимеризационные смолы, простые и сложные эфиры целлюлозы и др.);

Характеристики некоторых связующих приведены в табл. 152.

Таблица 152

Связующие для приготовления покрытий

Связующее (ГОСТ или ТУ)	Характеристика связующего	Некоторые свойства	Транспортная тара	Срок хранения, мес	Область применения	Примечания
Декстрин (ГОСТ 6034—74)	Продукт термической обработки крахмала в присутствии катализатора	Порошок белого, палевого или желтого цвета. Влажность - не более 5%	Мешки	12	Водные покрытия	Обладает суспензирующими свойствами
Карбоксиметилцеллюлоза (ТУ 6-55-221-1453-96)	Натриевая соль целлюлозогликолевой кислоты (продукт переработки целлюлозы)	Волокнистый или порошкообразный материал от белого до кремового цвета. Мас. доля воды - не более 12% Растворимость в воде - 98%.	Мешки	12	То же	Обладает суспензирующими свойствами
Натрия триполифосфат (ГОСТ 13493—86)	Продукт переработки термической ортофосфорной кислоты	Порошок белого цвета. Водородный показатель (рН) 1 %-ного водного раствора - 9,7-9,8	Мешки	Не ограничен	Водные покрытия	—

Связующее (ГОСТ или ТУ)	Характеристика связующего	Некоторые свойства	Транспортная тара	Срок хранения, мес	Область применения	Примечания
Лигносульфонаты технические, марка А (ТУ 13-0281036-029-94)	Кальциевые, натриевые, аммониевые или кальциево-натриевые соли лигносульфонových кислот (продукт переработки целлюлозы)	Жидкость темно-коричневого цвета. Мас. доля сухих веществ - не менее 47%. Водородный показатель (рН) 20%-ного водного раствора - не менее 4,4. Плотность - не менее 1230 кг/м ³	Цистерны, бочки	12	Водные покрытия	Обладает свойствами ПАВ (улучшает смачиваемость наполнителя, служит понизителем вязкости и др.)
Натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078—81)	Водный раствор силикатов натрия	Вязкая жидкость желтого или серого цвета. Плотность - 1300-1500 кг/м ³ . Силикатный модуль - 2,5—3,0	Цистерны, бочки	12	Водные, в том числе самотвердеющие покрытия	—
Алюмохромофосфатное связующее АХФС (ТУ 6-18-166—78)	Водный раствор кислых фосфорнокислых солей алюминия и хрома (трехвалентного)	Вязкая жидкость темно-зеленого цвета. Потери при прокаливании - 47—55%. Плотность 1600-1750 кг/м ³ . Водородный показатель (рН) - менее 1	Бочки, барабаны (с полиэтиленовыми мешками-вкладышами)	Не ограничен	Водные самотвердеющие покрытия	—

Связующее (ГОСТ или ТУ)	Характеристика связующего	Некоторые свойства	Транспортная тара	Срок хранения, мес	Область применения	Примечания
Дисперсия поливинилацетатная - ПВА (ГОСТ 18992—80)	Продукт полимеризации винилацетата в водной среде	Вязкая жидкость белого цвета. Мас. доля сухих веществ 50—53%	Цистерны, бочки, фляги	6	Водные в том числе самотвердеющие покрытия	—
Смолы фенолоформальдегидные (ГОСТ 18694—80)	Продукт поликонденсации фенолов (или их фракций) и формальдегида	Порошок или крошка от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Мас. доля свободного фенола (не более): марка СФ-011-5%, марки СФ-015 и СФ-015М - 4%	Бочки, мешки, контейнеры	6	То же	Применяют смолы марок СФ-011, СФ-015, СФ-015М
Смола К-9 (ТУ 6-02-907—79)	Продукт конденсации метил- и фенилсиланов из соответствующих силанхлоридов	Твердый продукт от светло-желтого до коричневого цвета. Мас. доля оксида кремния 52—55 %. Водородный показатель (рН) неводного раствора - 6-7	Бочки	6	Самовысыхающие покрытия	—

Связующее (ГОСТ или ТУ)	Характеристика связующего	Некоторые свойства	Транспортная тара	Срок хранения, мес	Область применения	Примечания
Поливинилбутираль - ПВБ (ГОСТ 9439 - 85)	Продукт взаимодействия поливинилового спирта и масляного альдегида	Порошок белого цвета. Влажность - не более 3 %	Мешки	12	Самовысыхающие покрытия	Обладает суспензирующими свойствами
Лак: Форлак-4А (4С), Форлак-5А (5С) (ТУ 4191-003-00224656-00)	Раствор полимера в растворителе АПК (4А, 5А) или этиловом спирте (4С, 5С)	Жидкость, массовая доля сухого остатка: Форлак-4А (4С) - 4%, Форлак-5А (5С) - 5%. Вязкость условная (по ВЗ-246, сопло 2 мм): Форлак-4А (4С) - 65-75 с, Форлак-5А (5С) - 76-85 с.	Бочки	6	То же	Обладает суспензирующими свойствами

Наибольшее распространение получили органические связующие, которые обеспечивают создание прочных эластичных пленок. Общим недостатком таких связующих является их низкая термостойкость. Так, декстрин и лигносульфонаты технические при температуре 400 °С практически полностью теряют способность связывать частицы наполнителя и удерживать их на подложке, поэтому покрытия на основе указанных материалов не всегда обеспечивают защиту от пригара, особенно при изготовлении массивных отливок. В таких случаях следует использовать неорганические и органоминеральные пленкообразующие вещества.

В водных покрытиях в качестве неорганического связующего преимущественно применяют натриевое жидкое стекло. Однако, обла-

дая ценными свойствами (невысокой стоимостью, доступностью, практической безвредностью), оно имеет недостаток — создаваемые им пленки при отверждении склонны к растрескиванию. Поэтому его надо вводить в сочетании с органическими связующими. С жидким стеклом готовят водные теплового отверждения и самотвердеющие покрытия. Для ускорения отверждения следует использовать высоко-модульное жидкое стекло (с силикатным модулем 2,7—3,0).

Из органоминеральных пленкообразующих веществ известны кремнийорганические смолы, например К-9, КМ-9К. Эти связующие обладают свойствами органических и неорганических материалов и обеспечивают эластичность образующихся связей, сохраняющуюся в широком интервале температур. Указанные вещества применяют в составах самовысыхающих покрытий.

В пастах (натирках) в качестве связующего используют огнеупорную глину (например, ТУ 14-8-152-75 или ТУ 14-8-216-76).

6.3.3. Суспензирующие вещества

Для предупреждения быстрого расслаивания суспензий и образования трудноразмешиваемых осадков в составы покрытий вводят суспензирующий компонент, обеспечивающий кинетическую (седиментационную) и агрегативную устойчивость наполнителя. С этой целью используют набухающие материалы.

В водных суспензиях эффективной суспензирующей добавкой является бентонитовая глина — бентонит (ГОСТ 28177—89). Основной породообразующий минерал бентонита — монтмориллонит. В покрытиях следует использовать натриевый бентонит с коллоидальностью не менее 80% (коллоидальность контролируют по ГОСТ 28177—89). Устойчивость бентонитовой суспензии зависит от водородного показателя:

Значения рН	Состояние бентонитовой суспензии через 24 ч:
7,0 —	однородный гель;
4,8 —	расслоение;
3,9 —	частичная коагуляция;
2,0 —	полная коагуляция.

Наряду с суспензирующими свойствами бентонит оказывает упрочняющее действие при высокотемпературном нагреве.

Бентонит следует вводить в количестве 2 — 4% . Большее его содержание может привести к растрескиванию слоя покрытия при тепловой сушке.

Некоторые связующие материалы, являющиеся высокополимерами, обладают суспензирующими свойствами (см. табл. 152), и при их использовании отсутствует необходимость добавлять стабилизирующий компонент.

6.3.4. Растворители

Растворители — это низкокипящие, летучие жидкости, используемые в составах самовысыхающих покрытий. Они должны отвечать химико-технологическим и экологическим требованиям, а именно: иметь хорошую растворяющую способность, оптимальную скорость испарения и минимальную токсичность.

Если один растворитель не удовлетворяет необходимым требованиям, используют смеси — комбинированные растворители.

В табл. 153 приведена растворимость некоторых связующих.

Таблица 153

Растворимость связующих

Связующее	Растворители			
	Спирт	Ацетон	Растворитель 646	Растворитель АПК
Поливинилбутираль	+	+	+	+
Фенолформальдегидные смолы	+	+	—	+
Кремнийорганические смолы	—	+	+	---

В табл. 154 приведены свойства некоторых растворителей, применяемых в литейном производстве.

Скорость растворения связующего определяется скоростью диффузии (проникновения) растворителя в вещество. В ряде случаев этот процесс происходит очень медленно, и для получения однородного раствора необходимо длительное время (до 24 ч). Для ускорения процесса используют мешалки с интенсивным перемешиванием и другие технологические приемы.

Активность растворителей по отношению к конкретному связующему можно оценивать путем осаждения растворенного в них пленкообразователя. Для этого в растворы вводят фиксируемые количества разбавителя, не растворяющего данное связующее; раствори-

тель, к которому можно добавить больше разбавителя, считают более активным, т. е. обладающим лучшей растворяющей способностью.

Таблица 154

Свойства растворителей

Наименование (ГОСТ или ТУ)	Плотность при 20 °С, кг/м ³	ПДК _{р.з.} мг/м ³	Темпера- тура вспышки (в закры- том тиг- ле), °С	Темпера- тура кипе- ния, °С	Ско- рость испа- ре- ния, мин	Состав, мас. доля, %
Этиловый техни- ческий спирт (ГОСТ 17299—78, ГОСТ 18300—87)	790- 800	1000	13	78- 78,3	71	—
Изопропиловый спирт (ГОСТ 9805—84)	814- 819	10	14	81-84	78	—
Ацетон (ГОСТ 2768—84)	730	200	-18	55-56	14	—
Нефрас - бензин - растворитель (ГОСТ 443-76)	730	300	-17	88- 110	31	—
Комбинированные растворители						
Растворитель 646 (ГОСТ 18188—72)	820- 845	—	—	—	180	Бутилацетат - 10; этил- целлозольв - 8; ацетон - 7; бутиловый спирт - 15; этиловый спирт - 10; толуол 50
Растворитель ан- типригарных кра- сок АПК (ТУ 2- 043-677-78)	750	—	—	55- 140	—	Ацетон - 22; нефрас - 12; этиловый спирт - 66

Примечание. Скорость испарения определяли, фиксируя время испарения 1 см³ растворителя, помещенного на часовое стекло диаметром 90 - 100 мм при 20 °С.

Растворители — физиологически активные вещества, в различной степени оказывающие вредное влияние на организм человека. Наименее токсичным из приведенных в табл. 154 растворителей является этиловый спирт (ПДКр.з= 1000 мг/м³).

Кроме того, растворители представляют собой горючие, легковоспламеняющиеся жидкости, они делятся на три разряда (табл. 155).

Таблица 155

Характеристики горючести и пожароопасности растворителей

Компонент	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	Предел взрываемости в воздухе, %	
			нижний	верхний
Спирт этиловый	13	404	3,6	19,0
Ацетон	-18	465	2,2	13,0
Бензин (растворитель)	-17	270	1,1	5,4

Ацетон и бензин обладают повышенной опасностью и их обычно используют в составах комбинированных растворителей. Для обеспечения безопасных условий работы необходимо соблюдение установленных правил обращения с огнеопасными и взрывоопасными веществами.

6.3.5. Поверхностно-активные вещества

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) вводят для улучшения смачиваемости наполнителя и материала формы жидкой фазой покрытия, что способствует получению однородных седиментационно устойчивых суспензий и обеспечивает увеличение проникающей способности покрытия в смесь. Кроме того, некоторые из этих веществ используют в качестве понизителей вязкости систем. Свойства ПАВ обусловлены асимметричной (дифильной) структурой их молекул, содержащих, наряду с одной или несколькими полярными группами, неполярные углеводородные радикалы. В основе действия ПАВ лежат процессы адсорбции этих молекул на границе жидкой и твердой фаз с изменением свойств последней. Так, с помощью ПАВ поверхность наполнителей, плохо смачиваемых водой, можно сделать гидрофильной.

В табл. 156 на примере водного кварц-графитового покрытия (связующее — декстрин) показано изменение краевого угла смачивания θ песчано-смоляной смеси от содержания некоторых ПАВ различных классов, а на рис. 108 — изменение степени смачивания ($\cos \theta$) и толщины проникшего слоя ($\delta_{пр}$) указанного покрытия при различном содержании моющего средства «Прогресс».

Таблица 156

Влияние ПАВ на изменение краевого угла смачивания
(при отсутствии ПАВ $\theta = 84$)

Класс и наименование ПАВ	θ при содержании ПАВ, %								
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
<i>Анионные</i>									
Моющее средство «Прогресс»	69,0	48,5	27,0	22,0	20,0	Пена	—	—	—
Сульфенол	72,5	65,5	42,0	26,0	Пена	—	—	—	—
<i>Катионные</i>									
Катапин	75,0	69,5	58,0	55,0	47,5	35,0	32,5	29,5	29,0
Алкамон ДС	82,0	78,0	77,5	72,5	68,0	66,5	65,0	52,5	47,0
<i>Неноногенные</i>									
ОП-10	64,0	35,5	Пена	—	—	—	—	—	—
ОП-7	66,5	38,5	—	—	—	—	—	—	—

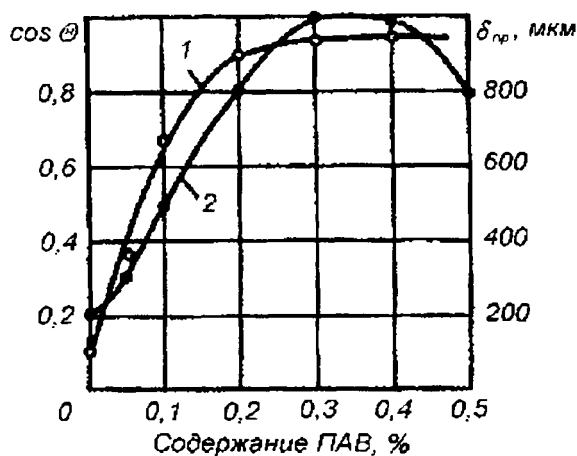


Рис. 108. Изменение степени смачивания и толщины проникшего слоя при различном содержании ПАВ (моющего средства «Прогресс»):

1 — $\cos \theta$; 2 — $\delta_{пр}$

В водных покрытиях обычно используют наиболее доступные анионные ПАВ: сульфонол (ТУ 6-01-1043—86), моющее средство «Прогресс» (ТУ 38-10-719—92), технические лигносульфонаты (см. табл. 152).

При введении ПАВ необходимо соблюдать дозировку, поскольку избыток этих веществ приводит к образованию устойчивой пены. В случае появления пены для ее ликвидации в суспензию следует добавить 0,5—2,0% изопропилового спирта или 0,05—0,5% кремнийорганического пеногасителя.

6.3.6. Антисептики

Для предупреждения микробиологических процессов в некоторые водные покрытия добавляют антисептики. Указанные вещества необходимы при изготовлении суспензий, содержащих декстрины, карбоксиметилцеллюлозу и другие материалы, растворы которых при хранении подвержены микробиологическому воздействию.

В качестве антисептика получил широкое распространение формалин (40%-ный раствор формальдегида), который вводят в количестве 0,02 — 0,05%. Однако в летнее время действие этой добавки при таком содержании недостаточно. Однако повышение эффективности формалина путем увеличения его концентрации недопустимо вследствие ухудшения санитарно-гигиенических условий труда.

Хорошая консервация покрытий обеспечивается при введении 0,15 — 0,2%-ной сернокислой меди (медного купороса) или 0,5 — 1,0%-ной борной кислоты.

6.4. Составы покрытий

При подборе состава покрытия основными исходными данными должны являться вид сплава, масса изготавливаемых отливок, особенности формовочных или стержневых смесей.

Организационно-технические возможности и санитарно-гигиенические условия литейных цехов обуславливают выбор способа отверждения создаваемого защитного слоя и технологии окраски. Так, водные покрытия наиболее эффективны в сочетании со смесями, отверждаемыми путем термообработки. Однако они получили широкое распространение при использовании различных типов ХТС, что связано либо с трудностями организации работ с самовысыхающими по-

крытиями, либо с необходимостью дополнительного упрочнения смесей, которое происходит в процессе тепловой сушки покрытий.

Учитывая многообразие факторов, определяющих требования к противопопригарным материалам, оптимальные варианты покрытий следует устанавливать опытным путем, исходя из наиболее очевидных предпосылок.

В частности, сплав изготавливаемых отливок обуславливает выбор огнеупорного наполнителя, а их масса — связующей системы. Чем крупнее отливка и толще ее стенки, тем большую термopрочность должно иметь покрытие.

На песчано-смоляных стержнях и формах покрытия прежде всего должны обеспечивать повышение термической прочности и уменьшение термической деформации поверхности.

В случае использования неуплотняемых жидкостекольных смесей (ЖСС) необходимо, чтобы покрытия обладали хорошей проникающей способностью, сокращали пористость поверхностного слоя. Жидкостекольные смеси с отвердителями сложноэфирного типа при увлажнении разупрочняются, и это надо учитывать при подборе покрытия.

Для стержней со слабо развитыми знаками, выполняющими внутренние полости отливок, следует использовать покрытия с низкой газотворной способностью.

В условиях массового производства при изготовлении ответственных литых изделий (например, блок-цилиндров) практикуется окраска стержней окунанием. В этом случае применяют покрытия, реологические свойства которых обеспечивают получение равномерного по толщине защитного слоя.

Сырые формы обычно окрашивают растворами связующих с малым содержанием наполнителя, поскольку прежде всего преследуется цель упрочнения поверхности формы (создания проникшего слоя).

Целесообразно применять покрытия, поставляемые потребителям централизованно специализированными предприятиями. В этом случае отсутствует необходимость создания на предприятиях собственного производства противопопригарных материалов.

При изготовлении покрытий в литейных цехах обеспечивается возможность в большей степени учитывать специфику конкретных производственных процессов.

6.4.1. Покрытия, твердеющие при тепловой сушке (водные покрытия)

Водные покрытия, выпускаемые централизованно, поставляют в виде порошкообразных композиций (в основном) и паст, которые содержат необходимые компоненты (наполнитель, связующее, суспензирующее вещество, технологические добавки). Для получения покрытий, готовых к употреблению, эти полуфабрикаты разводят водой до необходимой плотности.

В табл. 157 представлены марки и некоторые свойства поставляемых покрытий, а в табл. 158 приведены рекомендации по их применению.

Таблица 157

Водные покрытия, поставляемые централизованно

Марка (ТУ)	Наполнитель	Состояние поставляемого покрытия		Рекомендуемая плотность при разведении, кг/м ³	Технические требования к покрытиям, разведенным до рекомендуемой плотности		
		Выпускная форма	Влажность, %, не более		Вязкость (условная), с, не более	Седиментационная устойчивость, %, не менее	Прочность на истирание, кг/мм (г)
ГС-1М (ТУ 2.043.0224659.00 7-91)	Графит	Порошок	9,0	1300-1320	25	98	2,0
ГКС-1М (ТУ 2.043.0224659.00 7-91)	Графит, кварц пылевидный	То же	7,0	1300-1350	25	96	2,0
ТС-1М (ТУ 2.043.00224656.0 42-93)	Тальк	То же	9,0	1330-1350	25	97	2,0

Марка (ТУ)	Наполнитель	Состояние поставляемого покрытия		Рекомендуемая плотность при разведении, кг/м ³	Технические требования к покрытиям, разведенным до рекомендуемой плотности		
		Выпускная форма	Влажность, %, не более		Вязкость (условная), с, не более	Седиментационная устойчивость, %, не менее	Прочность на истирание, кг/мм (г)
ТГС-1М (ТУ 2.043.00224656.042-93)	Тальк, графит	То же	9,0	1340-1380	25	97	2,0
ДСК-1 (ТУ 2.043.00224656.070-97)	Диспенсиллиманитовый концентрат	То же	4,0	1670-1680	25	93	1,5
ЭС-1 (ТУ 2-043-1132-85)	Электрокорунд	То же	2,0	1810-1910	22	97	1,5
ЦС-1М (ТУ 2.043.0224659.026-91)	Цирконный концентрат	То же	4,0	1900-2100	25	98	2,0
КСП-1 (ТУ 2-043-504-76)	Кварц пылевидный, графит	Паста	27,0	1380-1420	15	85	1,0 (0,1)
КСТ-1 (ТУ 2.043-504-76)	Тальк	То же	32,0	1380-1410	15	85	1,0 (0,1)

В литейных цехах изготавливают водные покрытия с использованием различных исходных материалов. В табл. 159, приведены примеры составов указанных покрытий, а в табл. 160 – рекомендуемая область их применения.

Рекомендуемая область применения централизованно поставляемых водных покрытий

Марка покрытия	Чугунные отливки			Стальные отливки			Отливки из цветных сплавов
	мелкие и тонкостенные, средние	средние	средние и крупные	мелкие, средние и крупные из углеродистой стали	мелкие и средние из углеродистой и легированной сталей	средние и крупные из легированной и углеродистой сталей	
ГС-1М	++	++	++	-	-	-	++
ГКС-1М	++	++	++	-	-	-	-
КСП-1	++	+	-	-	-	-	-
ТС-1М	++	+	+	-	-	-	++
КСТ-1	++	+	-	-	-	-	++
ТГС-1М	++	++	+	-	-	-	++
ДСК-1	-	(+)	(+)	++	++	+	-
ЭС-1	-	(+)	(+)	++	++	+	-
ЦС-1М	-	(+)	(+)	++	++	++	-

Примечание: + - возможно применение; ++ - предпочтительное использование; (+) следует использовать в сочетании с графитовым покрытием.

Таблица 159

Примеры составов водных покрытий

Компонент	Содержание компонентов (в мас, %)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Графит скрытокристаллический	95,0	67,0	-	-	-	-	-	58,0	-
Дистенсиллиманитовый концентрат	-	-	91,0	-	-	-	-	-	-
Цирконовый концентрат	-	-	-	92,0	-	-	-	-	-
Электрокорунд	-	-	-	-	91,0	-	-	-	90,0
Хромит	-	-	-	-	-	-	85,0	-	-

Компонент	Содержание компонентов (в мас. %)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тальк	-	-	-	-	-	92,0	-	-	-
Кварц пылевидный	-	24,5	-	-	-	-	-	25,0	-
Бентонит	3,5	3,5	4,0	4,5	3,5	3,5	3,5	2,0	-
Декстрин	-	1,5	1,5	1,0	1,0	1,5	-	-	3,0
Карбоксиметилцеллюлоза	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Лигносультфонаты технические	-	3,5	3,5	2,5	4,5	3,0	11,5	-	-
Жидкое стекло	-	-	-	-	-	-	-	8,0	7,0
Мочевина	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-
Едкий натрий	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-
Вода до рекомендуемой плотности	1270-1320	1300-1400	1600-1670	1900-2100	1800-2000	1350-1400	1650-1850	1250-1300	1850-1950

Таблица 160

Рекомендуемая область применения водных покрытий

№ состава покрытия в соответствии с табл. 159	Чугунные отливки			Стальные отливки			Отливки из цветных сплавов
	мелкие и тонкостенные, средние	средние	средние и крупные	мелкие, средние и крупные из углеродистой стали	мелкие и средние из углеродистой и легированной сталей	средние и крупные из легированной и углеродистой сталей	
1	++	++	++	-	-	-	++
2	++	++	++	-	-	-	-
3	-	(+)	(+)	++	++	+	-
4	-	(+)	(+)	++	++	++	-
5	-	(+)	(+)	++	++	+	-
6	++	+	+	-	-	-	++
7	-	-	-	++	++	++	-
8	+	++	++	-	-	-	-
9	-	-	(+)	++	++	+	-

Примечание: + - возможно применение; ++ - предпочтительное использование; (+) - следует использовать в сочетании с графитовым покрытием.

6.4.2. Самотвердеющие покрытия

Водные самотвердеющие покрытия образуют пленки нестабильного отверждения и создают угрозу образования в отливках газовых дефектов. Это обусловлено спецификой их отверждения, а именно: формирование защитного слоя независимо от характера процесса сопровождается гидратацией, и вода частично в этом слое остается (преимущественно в связанном виде). Длительность отверждения таких покрытий в основном регламентируется скоростью удаления свободной влаги и в значительной степени зависит от температуры и влажности окружающей среды. Однако, несмотря на указанные недостатки, в определенных условиях самотвердеющие покрытия обеспечивают необходимый эффект. Такими условиями прежде всего являются хорошая вентиляция окрашенных форм (стержней) при их выстаивании, высокая газопроницаемость и низкая газотворная способность смесей.

В табл. 161 приведены примеры составов самотвердеющих покрытий.

Таблица 161

Примеры составов самотвердеющих покрытий

Компоненты и некоторые свойства	Номера составов		
	1	2	3
Скрытокристаллический графит	33,0	—	—
Дистен-силлиманитовый концентрат	—	74,0	44,0
Пылевидный кварц	45,0	—	—
Алломохромофосфатное связующее (АХФС)	21,4	25,4	—
Жидкое стекло	—	—	48,0
Сульфонол	0,6	0,6	—
Нейтрализованная ортофосфорная кислота (рН > 6)	—	—	8,0
Вода — до плотности (рекомендуемой), кг/м ³	1460— 1470	2200— 2300	2100— 2250
Живучесть, ч	>12	>12	8
Скорость отверждения (при 20 °С), ч	2,0—2,5	1,5—2,0	0,5

6.4.3. Самовысыхающие покрытия

Самовысыхающие покрытия, изготавливаемые централизованно, выпускают в виде готовых к употреблению суспензий с разными противопригарными наполнителями (по ТУ 4191-004-00224656-00). В табл. 162 приведены марки и технические характеристики указанных покрытий.

Таблица 162

Самовысыхающие покрытия, поставляемые централизованно

Марка	Наполнитель	Технические требования к покрытиям				Рекомендуемая область применения
		Вязкость (условная), с (при плотности, кг/м ³)	Седиментационная устойчивость, %, не менее	Время высыхания, мин, не более	Прочность на истирание, кг/мм	
ПГС-1 АПГС-1С	Графит	22-26 (1050-1100)	96	60	2,5	Чугунные отливки и отливки из цветных сплавов
ПДС-1 АПДС-1С	Дистенсиллиманитовый концентрат	28-32 (1280-1320)	94	60	2,5	Стальные отливки, чугунные отливки (в сочетании с графитовым покрытием)
ПТС-1 АПТС-1С	Тальк	26-30 (1220-1250)	96	60	2,5	Отливки из цветных сплавов, чугунные отливки

Примечания:

- 1) покрытия изготавливают на основе "Форлака" (см. табл. 152),
- 2) в обозначениях марок покрытий буква А (после цифры) указывает на использование лака на основе растворителя АПК, буква С - спирта этилового.

При изготовлении самовысыхающих покрытий в литейных цехах наибольшее распространение получили составы на основе поливинилбутираля. В табл. 163 приведены варианты указанных покрытий.

Таблица 163

Примеры составов самовысыхающих противопожарных покрытий

Компонент	Содержание компонентов (в мас, %)			
	1	2	3	4
Графит	45,0	-	-	-
Дистен-силлиманитовый концентрат	-	52,0	-	-
Цирконовый концентрат	-	-	58,0	-
Тальк	-	-	-	42,0
Поливинилбутираль	2,5	2,0	1,5	2,5
Растворитель АПК или спирт этиловый	52,5	46,0	40,5	55,5
Плотность покрытия, кг/м ³	1100-1200	1350-1450	1750-1850	1080-1150
Рекомендуемая область применения	Чугунные отливки, отливки из цветных сплавов	Стальные отливки	Стальные отливки	Отливки из цветных сплавов, чугунные отливки

Для повышения термостойкости покрытий с поливинилбутиралю практикуется введение в их составы 2-5% (по массе) кремнийорганической смолы (например, смолы К-9).

6.4.4. Пасты

Пасты (натирки) применяют при изготовлении форм и стержней, изготавливаемых по-сухому или из ХТС. Их обычно наносят вручную на поверхности несложной конфигурации, подвергающихся в наибольшей степени разрушающим воздействиям жидкого металла. Примеры составов паст приведены в табл. 164.

Примеры составов паст (натирок)

Компонент	Содержание компонентов (в мас. %)		
	1	2	3
Электрокорунд	70		
Цирконовый концентрат		69	—
Скрытокристаллический графит	—	—	31
Тальк	—	—	22
Огнеупорная глина	7	7	10
Технические лигносульфонаты	6	8	—
Вода	17	16	37
Рекомендуемая область применения	Стальные отливки		Чугунные отливки

6.4.5. Припылы

Припылы (порошкообразные покрытия) обычно наносят на формы, изготавливаемые по-сырому. В качестве припыла используют кристаллический графит, цирконовый концентрат, электрокорунд, тальк.

6.5. Приготовление покрытий

Свойства покрытий зависят не только от рецептуры покрытий, но и от технологии их приготовления - смешения (совмещения) исходных материалов. Изготовление покрытий является не просто механическим распределением компонентов, а представляет собой взаимосвязанные адсорбционные и механо-химические процессы.

Необходимая интенсивность смешения определяется экспериментально с учетом склонности исходных материалов к агрегированию при хранении и на стадии их совмещения с жидкими веществами, в частности с растворителем, а сам процесс смешения наряду с распределением компонентов должен сопровождаться диспергированием, т. е. разрушением отдельных агрегатов.

Диспергирование следует осуществлять при возможно меньшем содержании растворителя (наиболее эффективно в пастообразной среде). Если покрытие содержит два компонента, сыпучих в исходном состоянии, и более, то сначала следует вводить вещества, обладающие меньшей склонностью к агрегированию. Длительность перемешивания можно сократить, предварительно смешав твердые составляющие, а

также подготовив композиции материалов с большим содержанием вещества, заложенного в рецептуре в малом количестве.

В литейных цехах для приготовления покрытий, а также при разведении централизованно поставляемых противопригарных композиций, обычно применяют краскомешалки, основные типы которых рассмотрены в табл. 165. Наилучшее качество перемешивания обеспечивают лопастные мешалки с отражательными перегородками и частотой вращения рабочего вала 100—200 об/мин. Применение таких аппаратов позволяет существенно сократить длительность процесса приготовления покрытий. Рекомендуется использовать краскомешалку, показанную на рис. 109, с соотношением геометрических параметров в соответствии с табл. 166.

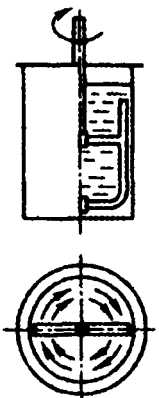
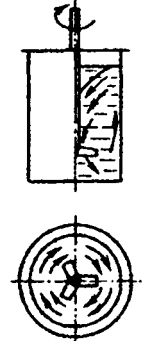
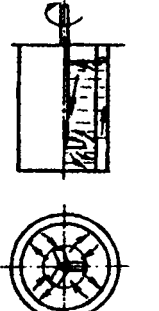
Иногда применяют барботажные аппараты, в которых перемешивание обеспечивается сжатым воздухом, пропускаемым через слой суспензии. Однако данный способ малоэффективен, приводит к насыщению покрытия пузырьками воздуха.

При разведении централизованно выпускаемых водных покрытий в мешалку следует сначала заливать воду (30—60% от ее оптимального содержания), а затем отдельными порциями загружать поставляемый концентрат (порошок или пасту). Массу перемешивают в течение 30—60 мин, выдерживают 60—120 мин, перемешивают снова 30—60 мин и добавляют воду до необходимой плотности.

Однородность полученной суспензии можно оценить путем нанесения на стеклянную пластину; на пластине не должны присутствовать агрегаты, выступающие над слоем покрытия.

При изготовлении покрытий из отдельных компонентов рекомендуется сначала готовить жидкую композицию, т. е. раствор связующего, суспензирующего и других веществ, образующих истинные или коллоидные растворы. Рецептуру этой композиции необходимо рассчитать таким образом, чтобы содержание в ней растворителя было на 20—30% меньше того количества, которое требуется для получения суспензии с заданной плотностью. Затем в жидкую систему вводят наполнитель, тщательно перемешивают и добавляют остальной растворитель. Эту технологию можно осуществить с использованием одной или двух краскомешалок. В первом случае обеспечивается наиболее экономичная технология, поскольку покрытия готовят путем последовательного введения компонентов в один смесительный аппарат.

Основные типы краскомешалок и их особенности

Мешалка	Режим перемешивания	Назначение
Рамная или якорная $(n = 30 \dots 60 \text{ об/мин})$		Тангенциальное течение. Перемешиваемая масса совершает преимущественно круговое движение в горизонтальной плоскости. Перемещения в вертикальном и радиальном направлениях незначительные
Лопастная $(n = 60 \dots 100 \text{ об/мин})$		Тангенциально-осевое течение. Происходит завихрение массы с появлением воронки. Радиальные перемещения незначительны
Лопастная с отражательными перегородками $(n = 100 \dots 300 \text{ об/мин})$		Радиально-осевое течение. Перемещения по всему объему

Перемешивание готовых покрытий при их хранении (промежуточная мешалка)

Совмещение легкоразмешиваемых (легкорастворимых) компонентов, приготовление жидкой композиции

Разведение централизованно поставляемых покрытий

Таблица 166

Соотношения геометрических параметров краскомешалки

D/d	1,6 - 3,0
D/b_1	10,0 - 12,0
d/h_2	1,0 - 6,0
d/b_3	5,0 - 10,0
H/D	1,0 - 1,3
H/h_1	1,2 - 1,4
b_1/b_2	5,0 - 8,0

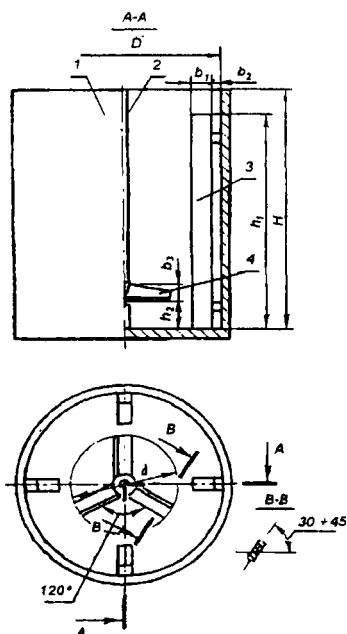


Рис. 109. Краскомешалка для изготовления покрытий:

1- реактор смесителя; 2- вал смесителя; 3- отражающая перегородка; 4 - лопасть смесителя

при использовании компонентов, для растворения которых требуется длительное время (несколько часов), например в случае применения поливинилбутирала.

Водные покрытия можно готовить в два этапа. На первом этапе осуществляют совмещение компонентов с получением пастообразной массы. Для этого используют чашечный смеситель (бегуны). На втором этапе пасту разводят водой до необходимой плотности. Обработку компонентов в бегунах целесообразно осуществлять в такой последовательности: загрузка и предварительная гомогенизация — смешение сыпучих материалов и введение веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами (например ЛСТ), введение воды, остальных составляющих и доведение массы до пастообразного состояния.

Покрытия, изготавливаемые по данной технологии, отличаются более высоким качеством, поскольку в чашечном смесителе наряду со

Однако при получении самовысыхающих покрытий целесообразно предварительно готовить жидкую композицию (лак) с содержанием растворителя, позволяющую при совмещении этой композиции с соответствующим количеством наполнителя создавать суспензию необходимой плотности. Такая технология обеспечивает сокращение операций, связанных с дозированием летучих растворителей, и получила распространение

сдвиговым обеспечивается раздавливающее воздействие, а тем самым — эффективное диспергирование.

Для получения паст можно использовать и другие типы смесителей, например двухвальные смешивающие установки с Z-образными лопастями. Противопригарные пасты и натирки обычно готовят в смешивающих бегунах в той же последовательности, что и покрытия.

6.6. Нанесение и сушка покрытий

Нанесение противопригарных покрытий является важной технологической операцией изготовления форм и стержней, поскольку от качества формируемого защитного слоя в значительной степени зависит качество отливки.

Традиционными методами, широко используемыми в литейных цехах, являются окраска кистью и пневматическим распылением. В условиях массового производства широкое распространение получила технология нанесения покрытия окунанием.

На формы и стержни для тонкостенных отливок массой до 300—500 кг покрытия обычно наносят одним слоем; при производстве отливок большей массы следует применять двухразовую окраску. В последнем случае для первого слоя надо использовать покрытие с более низкой плотностью, чем для второго слоя.

При применении традиционных покрытий, например покрытий, выпускаемых централизованно, с плотностью и вязкостью в соответствии с табл. 157 одноразовая окраска обеспечивает создание слоя толщиной 300—500 мкм, а двухразовая — до 800 мкм (имеется в виду толщина отвержденного покровного слоя).

Водные покрытия, в том числе самотвердеющие, наносят кистью, распылением, окунанием; самовысыхающие — обычно кистью. Перед окраской покрытие должно быть тщательно перемешано и (при необходимости) отфильтровано.

6.6.1. Окраска кистью

С помощью кисти покрытия наносят в условиях единичного и мелкосерийного производства. Этот метод отличается простотой, обеспечивает возможность качественной окраски форм и стержней сложной конфигурации, хорошую адгезию противопригарного слоя к подложке благодаря втиранию суспензии в смесь.

Для окраски можно использовать малярные кисти и флейцы, также самодельные кисти из кудели (льна или пеньки). Последние обычно изготавливают с длиной волокон 200—300 мм.

Во время окраски (во избежание разрушения смеси) кисть не следует водить по одному и тому же участку формы (стержня). При

создании двух или более слоев покрытия каждый последующий слой следует наносить после отверждения предыдущего.

6.6.2. Окраска распылением

Для пневматического распыления используют распылители различных конструкций. Эффективность распылителей характеризуют следующие параметры: вязкость распыляемой суспензии, расход сжатого воздуха, форма факела и размеры его отпечатка, потери наносимого материала на туманообразование.

Конструкция распылителя должна обеспечивать отдельный подвод сжатого воздуха и суспензии к распылительной головке, возможность регулирования подачи покрытия, формы и размера факела.

Сжатый воздух, подаваемый к распылителю, следует очищать от примесей (влаги, масла и др.) с помощью масловодоотделителя. С повышением давления воздуха существенно растут потери на туманообразование и ухудшаются санитарно-гигиенические условия труда.

Метод безвоздушного распыления, основанный на дроблении суспензии без участия сжатого воздуха, обычно применяют при нанесении покрытий с вязкостью менее 15 с. Аппараты для безвоздушного распыления включают распылитель и гидравлический насос, обеспечивающий подачу покрытия под высоким давлением. В этом случае потери материала на туманообразование сокращаются на 20—25%.

В процессе окраски краскораспылитель следует держать перпендикулярно к окрашиваемой поверхности на расстоянии 250—350 мм в зависимости от вязкости покрытия (чем больше вязкость, тем меньше расстояние).

По окончании работы распылитель необходимо промыть для удаления остатков покрытия.

6.6.3. Окраска окунанием

Окунанием наносят водные покрытия на небольшие стержни сложной конфигурации преимущественно в условиях массового и серийного производства. Для осуществления данного способа необходимо использовать специальные (тиксотропные) покрытия и тщательно отработать технологию. В противном случае защитный слой будет неравномерным по высоте стержня, образуются потеки, значительные утолщения в карманах и на наклонных плоскостях. Важнейшими параметрами при окраске окунанием являются скорость погружения-подъема стержней и продолжительность их выдержки в погруженном состоянии.

При окунании во избежание переувлажнения подложки стержни следует выдерживать в суспензии не более 10 с. Положение стержней при окраске должно обеспечивать возможность свободного стекания с окрашиваемой поверхности излишков покрытия: покрытие не должно скапливаться в углублениях (карманах).

6.6.4. Окраска обливом

Нанесение покрытия обливом практикуется в зарубежной практике литейного производства. Этот способ обычно рекомендуют для отделки крупных стержней простой конфигурации, поскольку в данном случае трудно регулировать толщину создаваемого защитного слоя. Недостатком метода является повышенный расход покрытия.

6.6.5. Окраска в электростатическом поле

Перспективным является способ нанесения покрытий в электростатическом поле с использованием трибоэффекта (за рубежом известный, как "Tribonol" - процесс, в России - разработанный "НИИ-ЛИТМАШ" метод трибоокраски с применением специального покрытия ТЭС-1). В данном способе привлекает внимание прежде всего отсутствие необходимости использования в составе покрытия растворителя, высокая производительность, возможность автоматизации процесса.

Сущность указанного способа окраски заключается в электризации частиц порошка, находящегося в аэрозольном состоянии, за счет трибоэффекта и их осаждении на противоположно заряженной подложке, то есть в данном случае используются энергия сжатого воздуха и энергия заряженных частиц. При трибоэлектрическом принципе заряд частиц происходит вследствие трения материала при движении в распылительном устройстве по трубопроводу, изготовленному из специального вещества, являющегося диэлектриком.

Для данной технологии применяют покрытия, представляющие собой порошковые многокомпонентные дисперсные системы, состоящие из противопригарного наполнителя, полимера, способного к электризации, и технологические добавки. В качестве полимера используется вещество, которое в случае необходимости может формировать прочную пленку при нагреве.

Наиболее важными технологическими характеристиками этих покрытий являются их склонность к псевдооживлению, электризуемость, распыляемость.

Способность к псевдооживлению и созданию "кипящего" слоя обеспечивает возможность перевода покрытия под действием сжатого воздуха в аэрозольное состояние для его подачи к распылителю.

Степень заряда частиц прежде всего зависит от размера и формы частиц, диэлектрической проницаемости порошка, удельного объемного сопротивления, от материала трубопровода распылительного устройства, скорости потока к нему аэрозоля.

Используемое для трибоокраски покрытие сохраняет заряд во время движения к окрашиваемому объекту и медленно разряжается, находясь на его поверхности. Это обеспечивается благодаря высокой степени электризации порошка и значительного удельного объемного сопротивления материала.

Для нанесения покрытия используют специальную установку (см. рис. 110), включающую бачок-дозатор 1 с днищем из пористого материала, эжектор 2, распылитель 3, узел распределения подачи воздуха 4 в бачок, эжектор и пульверизатор. Покрытие загружают в бачок-дозатор, под пористое дно которого подводится сжатый воздух, создающий "кипящий" слой порошка. С помощью эжектора аэрозоль подается к распылителю. При движении частицы покрытия заряжаются, приобретая положительный заряд (за счет трения), и после распыления оседают на противоположно заряженной подложке (на форме).

Данная технология обеспечивает формирование равномерного слоя покрытия, в том числе на труднодоступных участках формы, причем, благодаря электростатическому эффекту "схватывания", покрытие имеет хорошее сцепление с подложкой и удерживается на ней даже при воздействии сжатого воздуха.

При необходимости создания прочного защитного слоя покрытие подвергают кратковременной термообработке. В данном случае в основе формирования слоя лежит способность полимера, входящего в состав порошка, переходить в вязкотекучее состояние и сплавлять частицы материала в монолитную пленку, которая за счет адгезии сцепляется с подложкой.

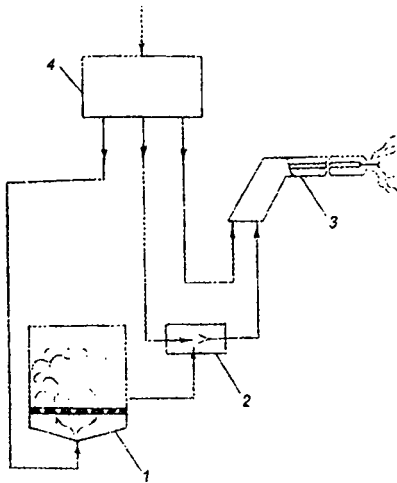


Рис. 110. Схема установки для нанесения порошковых противопригарных покрытий с использованием трибостатического метода зарядки частиц

Исследования, проведенные "НИИЛИТМАШ", показали, что применение данной технологии наиболее перспективно при изготовлении сырых форм на автоматических линиях, где использование традиционных противопопригарных покрытий проблематично вследствие специфики производственного процесса.

6.6.6. Сушка водных покрытий

В табл. 167 приведены наиболее распространенные дефекты и основные причины их появления.

Таблица 167

Возможные дефекты слоя покрытия и основные причины их появления

Возможные дефекты	Причины появления
При нанесении формируется толстый покровный слой, кисть оставляет следы	Суспензия имеет высокую плотность и вязкость
При нанесении образуется тонкий покровный слой	Суспензия сильно разбавлена (имеет низкую плотность и вязкость)
Плохая смачиваемость формочной или стержневой смеси покрытием	В покрытии отсутствует (или недостаточное количество) ПАВ. Для модельной оснастки использовано разделительное покрытие, ухудшающее смачиваемость смеси
В образующемся слое покрытия присутствуют агрегаты	Покрытие недостаточно перемешано при приготовлении (разведении). Использован грубодисперсный наполнитель. Загрязнена краскомешалка или емкость для хранения готового покрытия. Разрушается поверхностный слой формы (стержня) в процессе окраски
При отверждении слой покрытия растрескивается	Толстый слой покрытия. Высокая температура сушки. Растрескивается подложка

Тепловая сушка водных покрытий должна осуществляться при температуре, не вызывающей деструкцию связующего. Покрытия с органическими связующими (крахмалитом, декстрином и др.) следует сушить при 200—250 °С.

При работе с покрытиями иногда возникают трудности получения качественного защитного слоя.

Для повышения эффективности сушки и предотвращения возможного перегрева покрытия (с органическим связующим) сушильные камеры надо оборудовать вентиляционными установками (вытяжной и рециркуляционной).

Контрольные вопросы по главе 6

1. Что представляют собой противопожарные покрытия?
2. Перечислите виды покрытий.
3. Перечислите свойства и методы контроля покрытий.
4. Назовите компоненты покрытий.
5. Расскажите о приготовлении покрытий.
6. Расскажите о способах нанесения и сушки покрытий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов: Изд. АН СССР.-М., 1957.
2. Кротова Н.А. О склеивании и прилипанию: Изд. АН СССР.-М., 1956.
3. Горбунов Н.И. Почвенные коллоиды: Изд. АН СССР.-М., 1957.
4. Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Журнал экспериментальной и теоретической физики. -1945.-Т.15.-VII.
5. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур: АН СССР. -М., 1966.
6. Бснш Д. Обессоливание воды как фактор улучшения свойств смесей и качества отливок //Giesserei.-1979.-66.-№11.- с. 334-344.
7. А.С. СССР 1038056. Способ приготовления жидкостекольного связующего: Авт. Васин Ю.П., Логиновский А.Н., Лонзингер В.Н. и др.
8. А.С. СССР 1498585. Жидкая самотвердеющая смесь для литейных форм: Авт. Гриднев Ю.Г., Фетисова Т.Д. и др.
9. А.С. СССР 1323204. Смесь для приготовления форм по выплавляемым моделям: Авт. Кремнев О.А., Пиевский И.М. и др.
10. Slevarenstvi. - 1983. - 31. - № 4. - с. 179 - 183.
11. Васин Ю.П., Васина З.М. Научная и инженерная классификация свойств формовочных смесей: Сб. тр. ЧПИ. - Челябинск. 1979.
12. Рекомендации по установлению количества контролируемых показателей качества продукции МР6-30-2-80.-М., МИНХИПРОМ. 1980.
13. Отчет ВНИИЛИТМАШ по теме 17-87/51 Исследование, разработка, производственные испытания и внедрение единых формовочных смесей с использованием новых материалов.- М., 1988.
14. Натура Е.П., Мальцев П.М. Ускоренное осаждение бентонитовой суспензии флокулянтами.-М., 1965.- 19 с.
15. Фролов Ю.Г., Курс коллоидной химии.-М., Химия. 1982, - 400с.
16. Сафронов В.А., Кузьмин Н.Н., Титова К.А., Отрошенко Э.Л. Новые процессы производства и применения бентонитовых связую-

- щих в формовочных смесях для массового производства отливок: Доклад на 55-м МКЛ, 11-16 сент.-М., - 1988.-с.11.
17. А.С. СССР 1115833. Смесь для изготовления литейных форм: Кузьмин Н.Н., Комиссаров В.А., Калашникова Н.Я. и др.
18. А.С. СССР 1214308. Смесь для изготовления литейных форм: Комиссаров В.А., Кузьмин Н.Н., Давыдов Н.И. и др.
19. Инструкция по гидроциклонному обогащению глин и бентонитов. Фарфор, Фаянс.- Л., 1965
20. Кузьмин Н.Н., Комиссаров В.А., Родин В.А. Повышение текучести глинистых суспензий //Литейное производство.-1987,-№7,- С.10-11.
21. Комиссаров В.А., Кузьмин Н.Н., Завальнюк Н.П. Повышение связующей способности низкосортных глин //Литейное производство.- 1994.- 13.- С.16.
22. А.С. СССР 1224088. Смесь для изготовления литейных форм: Авт. Кузьмин Н.Н., Комиссаров В.А. и др.
23. А. С. СССР 1600120. Смесь безводная для изготовления литейных форм: Авт. Петров Б.Н., Кузьмин Н.Н., Сафронов В.А. и др.).
24. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. -М: Химия, 1978. -360 с.
25. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н., Активация минералов при измельчении.-М: Недра, 1988.- 208с.
26. Мамина Л.И., Ковригина В.И., Денисов В.А., Саначева Г.С. Электрофизический метод оценки механоактивированных формовочных материалов //Литейное производство.- 1988.- № 5.- С.19.
27. А. С. СССР 1250382. Активатор-смеситель: Авт. Дьяконов Н.Г.
28. Болдырев В.В., Мамина Л.И., Козлов В.И., Лукьянова Т.А. Применение механоактивированного скрытокристаллического графита в литейном производстве //Физическая химия и технология дисперсных порошков.- Киев, 1984.- С. 134-136.
29. А. С. СССР 1447521. Противопригарное покрытие для металлических форм: Авт. Винокурова О.Б., Лукьянова Т.А., Мамина Л.И. и др.
30. А. С. СССР 818722. Способ окраски литейных форм: Авт. Субботин Н.А.
31. Позднев Ю.Д., Гаврилов А.С., Кузьмин В.В. Компаундные порошки и их влияние на качество отливок //Литейное производство.- 1988.- № 9.- С.20-21.

32. Давыдов Н.И., Ильин В.В., Анпилогов Р.И. Водоразбавляемые порошкообразные и гранулированные противопригарные покрытия //Литейное производство.- 1989.- № 4.- С. 9-10.

33. Ямщиков В.С., Шульгин А.И., Дремин С.А. Очистка кварцевых песков виброакустическим воздействием //Литейное производство.- 1988.- № 6.- С. 13-14.

34. А. С. СССР I368105. Способ приготовления смеси для литейных форм и стержней: Авт. Кукуй Д.М., Клышко А.А., Тарлецкий Н.П. и др.

35. А. С. СССР I2I7554. Способ подготовки формовочных песков для изготовления жидкостекольных литейных форм и стержней: Авт. Васин Ю.П., Касаткин В.И., Лозингер В.А. и др.

36. А. С. СССР I3I0095. Способ обогащения формовочных и стержневых песков литейного производства: Авт. Василевский В.А., Черняк Е.А., Коренбаум В.С. и др.

37. А. С. СССР 1742265. Способ активации бентонитовых глин: Авт. Сафронов В.А., Кузьмин Н.Н., Отрошенко Э.Д.

38. Григорьев Н.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. -М.: Промстройиздат, 1956.

39. Исследование технологических процессов механической активации формовочных материалов: Отчет ВНИИЛИТМАШ по теме 01.9.40.81. 1982. Рук. Комисаров В.А., Кузьмин Н.Н.

40. Исследование и экспериментальная проработка безразмольной технологии производства обогащенного активированного бентонита: Отчет ВНИИЛИТМАШ по теме 01.6.11.84.1985. Рук. Кузьмин Н.Н.

41. Бетехтин А.Г. Минералогия. -М. Госгеоллиздат, 1950.- С. 956.

42. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. - М.: Мир, 1967. С. 216.

43. Гуляев Б.Б., Корнюшкин О.А., Кузин А.В. Формовочные процессы. -Л.: Машиностроение, 1987.- С.264.

44. Мерабишвили М.С. Бентонитовые глины. -Тбилиси.: Мецниереба, 1979.- С. 308.

45. Осипов В.И. Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. -М.: МГУ, 1979. -С. 232.

46. Рязанов Я.А. Справочник по буровым растворам. -М.: Недра, 1979. -С. 215.

47. Туманский А.Л. Формовочные пески. -М.: Машгиз, 1956.- С. 235.

48. Формовочные материалы: Каталог.: Сост. И.М. Распопин, Е.Л. Лукьянов, Н.А.Волынцев и др. -М.: ВНИИТЭМР, 1989. -С. 64.
- 49.Марков В.А. Разработка концепции интегрального механизма формирования свойств, состава песчано-глинистых смесей и смесе-приготовительного оборудования: Дис. д-ра техн. наук. Барнаул, 1996. -С. 376.
- 50.Формовочные материалы и технология литейной формы: Справ. (С.С. Жуковский, Г.А. Анисович, Н.И. Давыдов и др; Под общ. ред. С.С. Жуковского). -М.: Машиностроение, 1993. – 432 с.
- 51.Сафронов В.А., Кузьмин Н.Н., Отрошенко Э.Л. Активация формовочных материалов. -М., 1990, - 56 с. (Машиностроит. пр-во. Сер. Технология и оборудование литейного пр-ва. Обзорная информ. ВНИИТЭМР. Вып.6).
- 52.Болдин А.Н. Теоретические основы технологии уплотнения формовочных материалов в условиях автоматизированного многономенклатурного производства. – М.: Компания Спутник +. 2001. – 65 с.
- 53.Boenisch D. Daume K. Formstoffe, Formmaschinen und Formstoffprüfung zur Optimierung der Impulsverdichtung. // Giesserei.- 1985.- №10.
- 54.Современные установки фирмы Айрих для приготовления формовочного песка // Труды V съезда литейщиков России. – М. 2001.. 21-25 мая.
- 55.Григорьев П. Н., Матвеев М. А. Растворимое стекло -М., Промстройиздат, 1950.-443 с.
- 56.Барвинок Г. М., Корнеев В. И. и др. Модифицирование жидкого стекла органическими реагентами // Журнал прикладной химии.- 1983.- № 2.- С. 407-409.
- 57.Данилов В. В., Корнеев В. И. и др. Классификация добавок – регуляторов свойств жидкостекольных связующих // Журнал прикладной химии.- 1987. № 2.- С. 331.
- 58.Лясс А. М. Быстротвердеющие формовочные смеси. -М.: Машиностроение, 1965.- 332 с.
- 59.Борсук П. А., Лясс А. М. Жидкие самотвердеющие смеси. -М., Машиностроение, 1979.- 255 с.
- 60.Рыжков И. В., Толстой В. С. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. -Харьков: Вища школа, 1975.- 139 с.
- 61.Дорошенко С. П., Ващенко К. И. Наливная формовка. -Киев: Вища школа, 1980.- 124 с.

62. Кукуй Д. М., Мыльникова Н. Д. и др. Модифицирование жидкого стекла фосфорсодержащими неорганическими полимерами // Литейное производство.- 1988.- № 1. -С. 17-18.

63. Сварика В. А. Формовочные материалы и смеси: Справ.- Киев: Техніка, 1983.- 144 с.

64. Сафронов В. А., Тепляков С. Д. и др. Жидкие отвердители бинарного состава для жидкостекольных ХТС // Литейное производство.- 1989.- № 7. -С. 7-8.

65. Борсук П. А. Экологически чистые ХТС с улучшенной выбиваемостью // Литейное производство.- 1993.- № 12.- С. 43.

66. Кузнецов В. Г., Борсук П. А. Технологические особенности применения формовочных смесей на основе портландцемента //Литейное производство.- 1981.- № 1.- С. 15-17.

67. Сычев М. М. Неорганические клеи. -Л.: Химия, 1986.- 152 с.

68. Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976.- С. 47-55.

69. Жуковский С. С., Юнович Ю. М. и др. Фосфатные ХТС для производства стальных и чугунных отливок // Литейное производство.- 1987.- № 4.- С. 19-20.

70. Юнович Ю. М., Жуковский С. С. и др. Холоднотвердеющие смеси со связующими кислотно-основного типа // Литейное производство.- 1979.- № 1.- С. 12-14.

71. Туркина Л. И., Судакас Л. Г. Использование металлургического магнезита в магнезифосфатных формовочных смесях. // Литейное производство.- 1986.- № 6.- С. 12-13.

72. Минченков А. В. и др. Ресурсосберегающие фосфатные связующие материалы // Литейное производство, 1995, № 4-5. С. 39-40.

73. Туркина Л. И. Новое в технологии фосфатных ХТС // Литейное производство.- 1995.- № 4-5.- С. 32-33.

74. Семик А. П., Артемьев В. В. Улучшение качества литья, получаемого в разовые формы со связующими материалами на основе технических лигносульфонатов.- Киев, Общество «Знание УССР», 1988.- 20 с.

75. Борсук П. А., Корнеев В. И. и др. Самотвердеющие смеси на основе алюминатного цемента и сульфитно-дрожжевой бражки // Литейное производство.- 1982.- № 8.- С. 22-23.

76. Жуковский С. С., Лясс А. М. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей.- М.: Машиностроение, 1978.- 224 с.

77. Жуковский С. С. Прочность литейной формы.- М.: Машиностроение, 1989.- 287 с.
78. Судариков А. С., Овечко Л. Т. и др. Разработка и применение самотвердеющих смесей на заводе «Станколит» // Литейное производство.- 1983.- № 1.- С. 19-20.
79. Сафронов В. А., Тепляков С. Д. и др. Развитие технологических процессов изготовления форм и стержней из ХТС // Литейное производство.- 1988.- № 9.- С. 18-19.
80. Бречко А. А., Великанов Г. Ф. Формовочные и стержневые смеси с заданными свойствами.- Л.: Машиностроение, 1982.- 216 с.
81. РТМ 2 Н83-31-84. Технологические процессы, оснастка и оборудование для изготовления стержней из песчано-смоляных холоднотвердеющих смесей.- М.: ВНИИЛИТМАШ, 1984.
82. Carey P., Lott M. Отверждаемое эфиром щелочно-фенольное связующее // Foundry Manag. and Technol.- 1995.- 123,- № 10.- С. 21-25.
83. Сб. «Литейные технологии начала XXI века».-М.: ИТЦМ «Металлург», 2000.- С. 35-36.
84. Исаев Г. А., Милов С. В. Изготовление стержней в холодных ящиках // Литейное производство.- 1997.- № 4.- С. 11.
85. Strezel R., Henzler K. Экологический и экономический прогресс в производстве стержней (Резол-CO₂) // Giesserei.- 1999.- № 6.
86. Ellinghaus W., Löchte K. Резол-CO₂-процесс // Cast. Plant and Technol. Int.- 1996.- 12.- № 1.- С. 12, 14, 16, 17.
87. Колпаков А. А., Покаякина Л. Ф. и др. Изготовление стержней на ОАО «ГАЗ» // Литейное производство.- 1997.- № 1.- С. 10.
88. Пономарев И. Н., Синохин А. В., Жуковский С. С. Современные процессы изготовления стержней. Перспективы для литейного производства России // Литейное производство.- 1997.- № 4.- С. 8-10.
89. Попов А. Изготовление стержней и форм по процессам Cold-box и Beta-set // Литейное производство.- 1994.- № 2.- С. 22-25.
90. Фишкин Ю. Е., Крысанов Н. В. Технология изготовления стержней в холодной оснастке (Эпокси-SO₂-процесс) // Литейное производство.- 1997.- № 4.- С. 12.
91. Информационные бюллетени ЗАО ИЦТМ «Металлург», М.: 1994, № 19; 1997, № 46, 47; 1997, № 48, 49; 1997, № 56, 57; 1998, № 58, 59; 1998, № 10 (69); 1999, № 3, 4 (74, 75); 1999, № 5 (76); 1999, № 10 (81); 2001, № 1, 2 (94, 95); 2001, № 10 (103); 2001, № 11, 12 (104, 105).

92. Формовочные материалы и технология литейной формы. Справ.: С. С. Жуковский, Г. А. Анисович, Н. И. Давыдов, и др.; Под общ. ред. С. С. Жуковского. - М.: Машиностроение, 1993. - 432 с.
93. Борсук П. А., Лясс А. М. Жидкие самотвердеющие смеси. - М.: Машиностроение, 1979. - 255 с.
94. Варисовский И. В. Пригар на отливках. - М.: Машиностроение, 1983. - 192 с.
95. Григорьев П. Н., Матвеев М. А. Растворимое стекло. - М.: Промстройиздат, 1950. - 443 с.
96. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. - М.: Мир, 1967. - 216 с.
97. Дорошенко С. П., Дробязко В. Н., Ващенко К. И. Получение отливок без пригара в песчаных формах. - М.: Машиностроение, 1978. - 208 с.
98. Жуковский С. С., Лясс А. М. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей. - М.: Машиностроение, 1978. - 224 с.
99. Жуковский С. С. Прочность литейной формы. - М.: Машиностроение, 1989. - 287 с.
100. Жуковский С. С., Юнович Ю. М., Невская О. Е. Фосфатные ХТС для производства стальных и чугунных отливок // Литейное производство. - 1987. - № 4.
101. Калашникова А. Я., Галкин Г. П. Формовочные материалы Формовочные материалы и смеси для прогрессивных процессов изготовления форм и стержней. - М.: НИИМАШ, 1976. - 60 с.
102. Калашникова А. Я., Кузьмин Н. Н. и др. Совершенствование песчано-глинистых формовочных смесей // Технология и оборудование литейного производства. - М.: НИИМАШ, 1983. - С. 1-12.
103. Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов. - М.: Химия, 1976. - С. 47-55.
104. Лясс А. М. Быстротвердеющие формовочные смеси. - М.: Машиностроение, 1965. - С. 332.
105. Мерабишвили М. С. Бентонитовые глины. - Тбилиси: Мецниереба, 1979. - 308 с.
106. Просяник Г. В., Бобряков Г. И., Соколова В. А. и др. Изготовление стержней по нагреваемой оснастке. - М.: Машиностроение, 1970. - 216 с.
107. Сафронов В. А., Тепляков С. Д., Задов А. Е. и др. Жидкие отвердители бинарного состава для жидкостекольных ХТС // литейное производство. - 1989. - № 7. - С. 7-8.

108. Судариков А. С., Овечко Л. Т., Ортенберг В. Ш. и др. Разработка и применение самотвердеющих смесей на заводе «Станколит» // Литейное производство. - 1983. - № 1. - С. 19-20.

109. Тепляков С. Д. Состояние и перспективы разработки и использования жидкостекольных ХТС для изготовления стержней и форм. - М.: НИИМАШ, 1984. - 48 с.

110. Варисовский И.В. Пригар на отливках. - М.: Машиностроение, 1982. - 192 с.

111. Дорошенко С.П., Дробязко В.Н., Вашенко К.И. Получение отливок без пригара в песчаных формах. - М.: Машиностроение, 1978. - 208 с.

112. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1975. - 512 с.

113. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Справочное пособие. - Л.: Химия, 1988. - 208 с.

114. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. - М.: Химия, 1988. - 272 с.

115. Медведев Я.И., Валисовский И.В. Технологические испытания формовочных материалов. - М.: Машиностроение, 1973. - 312 с.

116. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Польша, 1974: Пер. с польск; Под ред. И.А. Шупляка - Л.: Химия, 1975. - 384 с.

117. Слемзин Б.В. и др. Зарядка порошковых полимерных композиций с помощью трибоэлектрического эффекта. - Приборы и системы управления. - 1980. - № 9. - С. 36-37.

118. Яковлев А.Д. Порошковые краски. - Л.: Химия, 1987. - 216 с.

Сергей Семенович Жуковский, Александр Николаевич Болдин,
Анатолий Никифорович Поддубный, Анатолий Иванович Яковлев,
Владимир Леонидович Крохотин, Николай Николаевич Кузьмин, Татьяна
Николаевна Кирюхина, Сергей Дмитриевич Тепляков,
Николай Иванович Давыдов

Технология литейного производства:

Формовочные и стержневые смеси

Редактор издательства
Компьютерный набор

Т.И. Королева
О.С. Дюкова

Темплан 2002 г., п. 14

Подписано в печать с оригинал-макета 05.10.02.
Формат 60 x 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 27,44. Уч.-изд. л. 26,14. Тираж 800 экз. Заказ 8715.

Брянский государственный технический университет
241035, Брянск, бульвар 50-летия Октября, 7, 55-90-49

Отпечатано в Брянской областной типографии
241019, г. Брянск, пр-т Ст. Дмитрова, 40