

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Машины и технология литейного производства»

И. Б. Одарченко, О. Л. Юшкина

ФОРМОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

КУРС ЛЕКЦИЙ

**по дисциплине «Теория и технология литейного
производства» для студентов специальности
1-36 02 01 «Машины и технология
литейного производства»**

Электронный аналог печатного издания

Гомель 2010

УДК 621.742.4(075.8)
ББК 34.612я73
О-40

*Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 7 от 03.06.2008 г.)*

Рецензент: зав. каф. «Материаловедение в машиностроении» ГГТУ им. П. О. Сухого
канд. техн. наук, доц. *И. Н. Степанкин*

Одарченко, И. Б.

О-40 Формовочные материалы : курс лекций по дисциплине «Теория и технология литейного производства» для студентов специальности 1-36 02 01 «Машины и технология литейного производства» / И. Б. Одарченко, О. Л. Юшкина. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2010. – 79 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://lib.gstu.local>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-985-420-896-1.

Приведена общая классификация формовочных и стержневых смесей, рассмотрены технологические свойства формовочных материалов, представлена информация о современных достижениях в области химических связующих и смесей на их основе.

Для студентов специальности 1-36 02 01 «Машины и технология литейного производства».

УДК 621.742.4(075.8)
ББК 34.612я73

ISBN 978-985-420-896-1

© Одарченко И. Б., Юшкина О. Л., 2010
© Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», 2010

Лекция 1

ФОРМОВОЧНЫЕ И СТЕРЖНЕВЫЕ СМЕСИ. ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Качество и стоимость отливок в значительной степени зависят от правильного выбора состава и технологических свойств формовочных и стержневых смесей. Состав смесей зависит от назначения, рода заливаемого сплава, сложности и ответственности отливок, серийности производства, технологии изготовления и сборки форм и стержней, планируемой себестоимости отливок.

По назначению смеси разделяют на формовочные и стержневые, а также на единые, облицовочные и наполнительные. Стержневые смеси в отличие от формовочных должны обладать большей газопроницаемостью, прочностью, податливостью, огнеупорностью и т. д.

По роду заливаемого сплава различают смеси для стального, чугунного и цветного литья. Смеси для стального литья должны выдерживать температуру заливки сплава 1480–1540 °С, для чугуна – 1380–1420 °С и цветных сплавов – ниже 1200 °С.

Единые смеси применяют главным образом при изготовлении мелких и средних форм в условиях автоматизированного производства. При повторном использовании в эти смеси вводится значительное количество свежих материалов для поддержания прочности и газопроницаемости смеси в заданных пределах.

Облицовочные смеси применяются для крупных стальных и чугунных отливок в условиях серийного и единичного производства. Они наносятся вокруг модели слоем 15–20 мм и более, в зависимости от толщины стенки отливки. Для улучшения технологических свойств облицовочных смесей в них могут вводить более 50 % свежих материалов. Облицовочные смеси используют в тех случаях, когда применение единых смесей дает значительный брак отливок по вине формовочной смеси.

Наполнительная смесь наносится поверх облицовочной и занимает остальной объем формы. Наполнительная смесь приготавливается из отработанной смеси с небольшой добавкой свежих материалов или без них и должна обладать высокой прочностью и газопроницаемостью.

Все существующие формовочные и стержневые смеси разделяют на несколько типов или групп, отличающихся характером затвердевания смеси, что в свою очередь определяет область их применения. Классификация по данным признакам приведена в табл. 1.1.

Классификация смесей по типу, виду и характеру твердения

Тип смеси	Вид смеси	Категория смеси (по характеру твердения форм и стержней)	Область применения смеси (ориентировочная)
Песчано-глинистая	Пластичная	Не подвергающаяся твердению	Для форм и стержней (средних и крупных)
		Теплового твердения	
Песчано-жидкостекольная	Пластичная	Воздушного твердения	Для форм и стержней
		Теплового твердения	
		Химического твердения	
		Самотвердеющая	
	Жидкая	Теплового твердения	Для крупных форм и стержней
Самотвердеющая			
Песчано-смоляная	Сыпучая	Теплового твердения	Для оболочковых форм и стержней
		Теплового твердения	Для мелких стержней
	Пластичная	Самотвердеющая	Для мелких, средних и крупных стержней
		Жидкая	Теплового твердения
	Самотвердеющая		
Песчано-сульфитная	Пластичная	Теплового твердения	Для мелких стержней
		Самотвердеющая	Для средних форм
	Жидкая	Теплового твердения	
		Самотвердеющая	
Песчано-цементная	Пластичная	Самотвердеющая	Для крупных форм и стержней
	Жидкая		
Песчано-масляная (стержневая)	Пластичная	Теплового твердения	Для мелких и сред- них стержней

1.1. Песчано-глинистые смеси

Технология изготовления отливок в сырых песчано-глинистых формах является основной в современных автоматизированных чугуно-сталелитейных цехах крупносерийного и массового производства. Доля литья, получаемого в сырых формах, составляет, %: Японии и ФРГ – 40; Англии – 39; Франции – 29; Италии – 30; России > 60.

Формовочные смеси для изготовления сырых форм имеют низкую стоимость и минимальные отходы, т. к. отработанные смеси легко восстанавливаются, что позволяет сократить расход формовочного песка до 0,4 т на 1 т годных отливок.

Максимальная масса отливок из чугуна, полученных в сырых формах из единых песчано-глинистых смесей, составляет 500 кг, а из стали – 400 кг. Опыт отечественных и зарубежных литейных цехов показал, что развитие технологии литья в сырые формы идет в направлении использования высокопрочных смесей с пониженной влажностью, что позволяет получать точные отливки из чугуна и стали массой до 200 кг.

При стальном литье для смесей используют кварцевые формовочные пески с содержанием глинистой составляющей до 1 %, зерновой группы 02, при мелком литье применяют пески с зерновой группой 016, а при массивном – с зерновой группой 0315. Для предупреждения образования трещин в отливках в состав смеси вводят древесные опилки, а для повышения поверхностной прочности форм в смесь вводят водный раствор лигносульфонатов (сульфитно-дрожжевая бражка). Для предупреждения пригара при массивном литье с применением сухих форм в смесь вводят до 20 % пылевидного кварца.

При чугунном литье используют в основном кварцевые и тощие формовочные пески зерновой группы 016. При производстве мелкого литья с повышенной чистотой поверхности могут применяться пески зерновой группы 01, а при производстве крупных толстостенных отливок – зерновых групп 0315 и 04. Для предупреждения образования пригара на отливках в состав смесей вводят каменноугольную пыль. Для улучшения податливости и газопроницаемости сухих форм в смесь вводят добавку древесных опилок.

Характерное отличие смесей для отливок из цветных сплавов состоит в применении мелкозернистых формовочных песков со средним размером зерна 01 и 0063. Для крупных отливок из цветных сплавов применяют пески со средним размером зерен 016 и 02. Содержание глинистой составляющей в формовочных песках может быть значительно больше, чем при литье чугуна и стали. Для предупреждения пригара на отливках из медных сплавов в смесь вводят добавку мазута, а при литье из сплавов на основе магния для защиты металла от окисления вводят добавку борной кислоты или фтористые присадки.

Формовочные смеси, применяемые в современных технологических процессах для автоматических линий, представляют собой многокомпонентные системы. Они должны обладать комплексом свойств (прочностью, газопроницаемостью, огнеупорностью, долговечностью и т. д.), обеспечивающих высокое качество отливок и заданную производительность линии. Особенностью этих смесей является минимальное содержание (до 3 %) высококачественных бентонитов в сочетании с крахмалсодержащими добавками (крахмалит от 0,01 до 0,1 %) и ПАВ (от 0,01 до 0,07 %). Такие смеси при минимальном содержании влаги (от 3,0 до 3,8 %) характеризуются следующими преимуществами:

- повышенной чистотой поверхности отливок за счет образования легкоплавкой силикатной корочки на поверхности формы;
- снижением содержания бентонита, необходимого для получения заданной прочности смесей, в 2–2,5 раза по сравнению с содержанием каолиновой глины, что приводит к увеличению газопроницаемости, огнеупорности и т. д.;
- легкой выбиваемостью отливок из форм;
- повышением податливости форм, что способствует снижению возможности образования ужимин;
- повышением текучести смесей.

1.2. Песчано-жидкостекольные смеси

Песчано-жидкостекольные смеси широко применяются при единичном и серийном изготовлении форм и стержней. Одной из причин широкого использования этих смесей является возможность упрочнения форм и стержней без теплового воздействия. Упрочнение может быть осуществлено выдержкой на воздухе (подвяливание), продувкой углекислым газом или введением в смесь химического реагента, вызывающего аналогично углекислому газу коагуляцию жидкого стекла. Второй причиной является то, что благодаря использованию тепловой сушки продолжительность процесса упрочнения этих смесей значительно меньше, чем песчано-глинистых. Третьей причиной широкого применения данных смесей можно считать относительно низкую стоимость жидкого стекла, простоту его изготовления и нетоксичность этих смесей.

Существенным недостатком песчано-жидкостекольных смесей является плохая выбиваемость и регенерируемость вследствие повышенной спекаемости жидкого стекла с формовочным песком, а также ограниченное использование отработанных смесей в связи с тем, что

в приготовляемых смесях накапливается содержание оксида натрия Na_2O , который снижает огнеупорность смесей.

При изготовлении форм и стержней применяют два вида песчано-жидкостекольных смесей: пластичные и жидкие. Пластичные смеси применяют в качестве облицовочного слоя. Упрочнение готовых форм и стержней осуществляют воздушной сушкой – подвяливанием на воздухе в течение 2–8 ч; тепловой сушкой при температуре 220–250 °С в течение 0,5–1 ч и химическим путем. При химическом упрочнении применяют продувку форм и стержней углекислым газом, вводя в смесь порошкообразные добавки феррохромового шлака или нефелинового шлака, а также жидкие добавки – ацетаты этиленгликоля (АЦЭГ) либо пропиленкарбонат. Время отверждения пластичных самотвердеющих смесей (ПСС) составляет около 40–60 мин, при этом смесь приобретает значение прочности на разрыв в пределах 0,07–0,13 МПа (0,7–1,3 кг/см²), а по прошествии более длительного времени прочность повышается до 0,7 МПа (7,0 кг/см²) и более.

Важное преимущество смесей с продувкой CO_2 и ПСС по сравнению с обычными способами изготовления форм и стержней состоит в том, что упрочнение смесей происходит в контакте с оснасткой, что повышает точность размеров отливок.

Жидкие самотвердеющие смеси (ЖСС). Эти смеси имеют высокую текучесть, так как они подобно жидкости могут быть залиты в опоку или стержневой ящик. Другое важное свойство этих смесей – самозатвердевание. Их применяют при изготовлении средних и крупных по величине форм и стержней, так как в этом случае, ввиду отсутствия операции уплотнения смеси, их использование наиболее эффективно. Перевод в жидкое состояние достигается за счет введения в смесь добавок пенообразователей – поверхностно-активных веществ (ПАВ). Пузырьки пены разделяют зерна песка, уменьшают силы трения, что и придает смеси свойство текучести. Смесь приобретает достаточную прочность через 20–30 мин. Газопроницаемость этих смесей может превышать 1000 ед., прочность на сжатие через 4 ч после заливки составляет 0,2–0,4 МПа (2–4 кг/см²). Применение ЖСС позволяет резко повысить производительность труда, исключить ручной труд при изготовлении форм и стержней, устранить энергоемкую операцию сушки, механизировать производство крупных отливок.

Песчано-жидкостекольные холоднотвердеющие смеси с жидкими отвердителями сложноэфирного типа (ацетаты этиленгликоля,

пропиленкарбонат) обладают высокой сыпучестью и низкой прочностью в исходном (влажном) состоянии – не более 0,003 МПа при сжатии. Эти ХТС содержат 3,5–4,0 % жидкого стекла, легко уплотняются вибрацией и вручную, позволяют получить широкий диапазон значений живучести, имеют высокую прочность и технологичны. Для приготовления смесей применяют жидкое стекло модуля 2,6–3,0, плотностью 1,35 г/см³. Жидкие отвердители составляют 0,3–0,4 %. Живучесть ХТС с жидкими отвердителями при 20 °С составляет 6–15 мин, прочность при сжатии, МПа: через 1 ч 0,5–1,4; 2 ч 1,0–1,85; 4 ч 1,6–2,5; 24 ч 2,5–6,0. Осыпаемость смесей через 24 ч менее 0,1–0,2 %. Газопроницаемость ХТС определяется в основном зерновым составом песка и составляет 150–200 ед.

Ввиду повышенной хрупкости в отвержденном состоянии ХТС, отверждаемые жидкими отвердителями, применяются в основном для изготовления средних и крупных форм. Помимо хрупкости, к недостаткам этих смесей относятся:

- отставание в скорости отверждения внутренних слоев формы (стержня) по сравнению с внешними зонами;
- усадка при отверждении смеси в оснастке и зажим оснастки;
- затрудненная выбиваемость при нагреве смеси выше 700 °С;
- более сложная регенерация и ограниченное повторное использование полученного регенерата (не более 50 %).

1.3. Песчано-смоляные смеси

Связующими материалами в песчано-смоляных смесях являются синтетические смолы. Процесс твердения синтетических смол связан с переводом полимеров с низкой молекулярной массой в полимеры с высокой молекулярной массой. Процессы отверждения синтетических смол, в зависимости от структуры получаемых полимеров, называют полимеризацией или поликонденсацией. В зависимости от типа синтетических смол их твердение может происходить в присутствии катализаторов и без катализаторов, у которых отверждение достигается тепловым воздействием.

ПСС имеют ряд преимуществ перед песчано-жидкостекольными:

- легкое удаление стержней (они высыпаются при выбивке отливок из форм);
- высокая производительность процесса при времени контакта с горячей оснасткой от 15 до 60 с;
- возможность регенерации отработанных смесей.

К недостаткам ПСС относят их токсичность – при заливке форм выделяются вредные вещества, такие, как фурфулол, формальдегид и др., поэтому в литейном цехе необходимо обеспечивать усиленную вентиляцию.

В литейном производстве применяют сыпучие, пластичные и жидкие песчано-смоляные смеси. Сыпучие смеси в исходном состоянии характеризуются отсутствием связи между зернами. Они применяются при изготовлении форм и стержней. Упрочнение смесей осуществляется с помощью тепловой обработки в два этапа: первый этап – в течение 20–30 с – в контакте с модельной или стержневой оснасткой, нагретой до 180–240 °С; второй – в течение 1–4 мин – в печи с температурой рабочего пространства 350–450 °С. При изготовлении сыпучих смесей используют термоактивные фенолоформальдегидные смолы. Применяют плакированные и неплакированные песчано-смоляные смеси. В плакированных смесях смола покрывает тонкой пленкой зерна формовочного песка.

Пластичные песчано-смоляные смеси упрочняют как за счет введения добавок катализаторов, ускоряющих протекание реакций полимеризации смолы, так и тепловой обработки.

Песчано-смоляные смеси, твердение которых осуществляется за счет введения катализаторов, получили название – холоднотвердеющие смеси (ХТС). Изготовленные из них стержни упрочняются непосредственно в стержневых ящиках и не требуют тепловой обработки.

В настоящее время наибольшее распространение получили ХТС, из которых изготавливают стержни различного класса сложности при единичном и серийном производстве отливок. В качестве катализаторов при изготовлении ХТС наибольшее распространение получили бензосульфокислота (БСК) и ортофосфорная кислота (ОК). БСК используется в виде водного раствора плотностью 1200–1250 кг/м³ в качестве катализатора для отверждения смол ОФ-1, ФФ-1Ф и др. ОК в виде водного раствора плотностью 1200–1550 кг/м³ используется в качестве катализатора для отверждения смол КФ-90, УКС-Л и других смол карбамидофуранового класса.

Одной из разновидностей теплового метода упрочнения стержней, изготовленных из песчано-смоляных смесей, является их выдержка в нагретом до определенной температуры стержневом ящике. Этот метод называют процессом изготовления стержней в горячих ящиках. В зависимости от класса применяемых смол температура нагрева ящика составляет от 220 до 280 °С, а выдержка в нем стержня

продолжается в течение 40–70 с. В горячих ящиках изготавливают в основном мелкие стержни сложной конфигурации в условиях массового производства.

Лекция 2 ОГНЕУПОРНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Огнеупорные наполнители в формовочных и стержневых смесях разделяют на кварцевые и не кварцевые. Первые применяют для получения отливок мелкого развеса из чугунов и литейных сталей. Вторые, ввиду более высокой огнеупорности, – для средних и крупных отливок из чугунов, а также отливок любого развеса из легированных сталей.

2.1. Кварцевые формовочные пески

Основу кварцевых песков составляет кварц (SiO_2), его доля в формовочном песке может достигать 98,5 %. Плотность кварца – 2,65 г/см³, твердость по шкале Мооса – 7, температура плавления – 1713 °С. Зерна кварца могут иметь различную окраску, обусловленную малыми количествами примесей. При нагреве кварц претерпевает следующие модификационные превращения:

α -кварц \leftrightarrow 573 °С \leftrightarrow β – кварц \leftrightarrow 870 °С \leftrightarrow β -тридимит \leftrightarrow
 \leftrightarrow 1470 °С \leftrightarrow β -кристаболит \leftrightarrow 1713 °С \leftrightarrow расплав.

Каждое температурное модификационное превращение сопровождается изменением объема соответственно на 2,4; 15,1; 4,7; 0,1 %.

Примесями в кварцевых песках являются:

– полевые шпаты, среди которых различают калиевые полевые шпаты ($\text{K}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2$), ортоклаз, микроклин и натрово-известковые от альбита ($\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2$) до анортита ($\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$). Твердость полевых шпатов 6–6,5, плотность (г/см³): ортоклаза 2,54, альбита 2,61, анортита 2,76; температура плавления (°С) соответственно: 1170, 1100–1250 и 1500–1550;

– слюды присутствуют в песках в виде блестящих темных или серебристых чешуек. Наиболее распространены слюды: мусковит – белая калийная слюда ($\text{K}_2\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) и биотит – черная железомagneзиальная слюда ($\text{K}_2\text{O} \times 6(\text{Mg,Fe})\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Твердость слюд по шкале Мооса 2–3, плотность 2,7–3,2 г/см³, температура плавления 1150–1400 °С.

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

– гидроксиды железа в виде тонких пленок на поверхности зерен, существенно снижающего качество песка и придающего ему желтую или буроватую окраску. Их характеристика приведена в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Характеристика соединений железа, содержащихся в песках

Минерал	Химическая формула	Твердость по шкале Мооса	Плотность, г/см ³	Примечание
Гематит (красный железняк)	Fe ₂ O ₃	5,5–6,5	5,0–5,3	T _{пл} = 1560 °C
Магнетит (магнитный железняк)	FeO × Fe ₂ O ₃	5,5–6,6	4,9–5,2	T _{пл} = 1540 °C
Ильменит	FeO × TiO ₂	5–6	4,72	Перед паяльной трубкой не плавится
Гетит	FeO × OH	4,5–5,5	4,0–4,4	То же
Лимонит	2Fe ₂ O ₃ × 3H ₂ O	1–4	3,3–4,0	–"
Пирит	FeS ₂	6–6,5	4,9–5,2	Разлагается при T = 575 °C

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

– карбонаты, разлагаясь при значительно более низких температурах, чем температура заливаемого металла, выделяют углекислый газ, что может привести к образованию газовых раковин. Их свойства приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Характеристика карбонатов, содержащихся в песках

Минерал	Химическая формула	Твердость по шкале Мооса	Плотность, г/см ³	Температура диссоциации, °C
Кальцит (известковый шпат)	CaCO ₃	3	2,6–2,8	885

Минерал	Химическая формула	Твердость по шкале Мооса	Плотность, г/см ³	Температура диссоциации, °С
Магнезит	MgCO ₃	4–4,5	2,9–3,1	525
Доломит	CaCO ₃ × MgCO ₃	3,5–4,0	1,8–2,9	700–750 900–950
Сидерит	FeCO ₃	3,5–4,5	3,7–3,9	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.

2.2. Свойства формовочных песков

Зерновой состав песка определяет большинство технологических свойств смесей. Зерновой фракцией песка является фракция с размером более 0,02 мм. Фракция с размером менее 0,02 мм относится к глинистой составляющей, которая является вредным балластным материалом в смесях.

Для определения зернового состава песка применяется набор сит. Основной фракцией песка считается наибольшая сумма остатков на трех смежных ситах.

Различают песок округлой, полукруглой и остроугольной формы. Степень округлости (окатанности) зерен зависит от минералогического состава.

Форму зерен определяют просмотром песка под микроскопом по преобладающему количеству частиц той или иной конфигурации.

Поверхность зерен песка может быть гладкой или шероховатой, чистой или покрытой оболочкой другого вещества. Строение, характер сцепления с поверхностью зерен и химический состав оболочки на зернах песка во многом определяют свойства песка и его влияние на технологические параметры смесей, расход связующего. Можно выделить следующие типичные виды оболочек на поверхности песков: глинистые, железистые и переходные между глинистыми и железистыми. Глинистые оболочки являются наиболее распространенными.

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

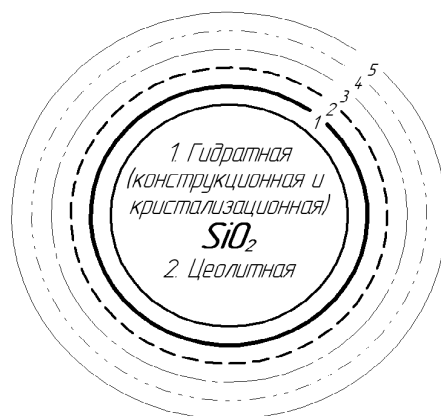


Рис. 2.1. Вода на поверхности и структуре SiO_2 :
 1 – мономолекулярная; 2 – адсорбционная; 3 – пленочная;
 4 – капиллярная; 5 – свободная

Вода, не входящая в состав минералов, располагается на поверхности зерен и в промежутках между ними. Она образует несколько слоев. Мономолекулярный слой воды непосредственно прилегает к поверхности частиц и является прочносвязанной водой. За мономолекулярным слоем располагается слой адсорбированной воды, состоящий из многих рядов молекул. 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, также как и гигроскопическая вода, не передвигается под действием силы тяжести. Удерживается пленочная вода силами молекулярного притяжения к поверхности частиц.

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

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

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

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

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

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

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

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 и определяется по ГОСТу.

Показатель чистоты – важнейший показатель при использовании формовочных песков для приготовления химически твердеющих смесей. Метод его определения 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 фиксажа (раствор NaOH) требуется добавить при титровании до полной нейтрализации вытяжки.

Показатель чистоты для некоторых песков имеет следующие значения: 39,4 для кварцевого песка 1К02; 42,5 для цирконового песка; 41,3 для дистенсиллиманитового песка; 40,4 для рутилового песка; 9,0 для хромитового песка.

Пористость песка – это отношение объема пустот ко всему объему песка. Пористость зависит от формы частиц и их взаимного расположения (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Пористость зерен песка (%) различной формы

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

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

Газопроницаемость рассредоточенных песков ниже газопроницаемости песков однородного зернового состава. Газопроницаемость определяют при естественной или оптимальной влажности по ГОСТу.

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 ГОСТу с помощью стандартных керамических пироскопов. Для формовочных песков главным фактором, определяющим огнеупорность, является минералогический состав. Основой формовочных песков является кварц, температура плавления которого 1713 °С. Примеси других

материалов понижают огнеупорность кварца. Например, композиция из 5,5 % Al_2O_3 и 94,5 % SiO образует эвтектику при 1545 °С, а при наличии третьего оксида и их соотношения $2\text{FeO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ эвтектика образуется уже при 1140 °С. В зависимости от чистоты кварцевых песков их огнеупорность составляет 1500–1770 °С.

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

ЛЕКЦИЯ 3 НЕКВАРЦЕВЫЕ ПЕСКИ

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

В табл. 3.1 приведена характеристика природных материалов, которые используются в качестве огнеупорных наполнителей при приготовлении стержневых и формовочных смесей.

Цирконовый песок представляет собой природный минерал – силикат циркония, встречающийся в россыпях. Основная составляющая ZrSiO_4 , огнеупорность 2430–2450 °С. 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 высоким металлостатическим давлением.

Характеристика природных огнеупорных материалов

Материал	Мас. доля, %		Плотность, г/см ³	Твердость по шкале Мооса	Показатель pH	Огнеупорность, °С
	основных компонентов	примесей, до				
Циркон $ZrO_2 \times SiO_2$	67,1 ZrO_2 32,9 SiO_2	4 CaO 2 Al_2O_3 0,4 TiO_2 0,3 Fe_2O_3	4,6–4,7	7–8	6,5–7	2430–2450
Дистен-силлиманит $Al_2O_3 \times SiO_2$	63,1 Al_2O_3 36,9 SiO_2	1 TiO_2 3,0 Fe_2O 0,2 CaO 0,2 Na_2O + + K_2O	3,5–3,7	5–7	5,7	1880
Оливин $MgO \times FeO \times SiO$	45–50 MgO 40–43 SiO_2 8–12 FeO	2,0 Al_2O_3 + + Cr_2O_3 + + CaO	3–3,5	6,5–7	9,8	1890
Хромшпинелиды $(Mg, Fe^{2+}) \times (Cr, Al, Fe^{2+})_2O_4$	18–62 Cr_2O_3 4–33 Al_2O_3 10–30 Fe_2O_3 2–18 FeO 6–16 MgO	2 TiO_2 1 MnO 0,2 V_2O_3	4–4,8	5,5–7,5	8	1600–2000
Ставролит $Fe(OH)_2 \times 2Al_2SiO_5$	55,9 Al_2O_3 26,3 SiO_2 15,8 Fe 2,0 H_2O	0,5 TiO_2 2,0 Fe_2O_3	3,65–3,74	7–7,5	6	1700

В соответствии с ОСТом 4882 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 %.

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 $Al(Al \times SiO_5)$.

Дистен-силлиманитовый песок применяют при получении крупных отливок из легированных и марганцовистых сталей. Выпус-

кается двух марок КДСЗ и КДСЗ-1, требования к которым приведены в табл. 3.2. Зерновой состав соответствует остатку на ситах 02; 016; 01 не менее 90 %.

Таблица 3.2

Требования к зернистому дистенсиллиманитовому концентрату

Показатель	Марка дистенсиллиманита	
	КДСЗ	КДСЗ-1
Мас. доля, %:		
– оксида алюминия, не менее	57	54
– оксида железа, не более	0,8	0,7
– оксида кальция, не более	0,2	0,2
– оксида магния, не более	0,4	0,4
– диоксида титана, не более	1,5	0,8
– диоксида циркония, не более	–	0,8
Влажность, %, не более	0,5	0,5
Остаток на сите 0315, %, не более	0,5	0,5

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

Оливин представляет собой изоморфную смесь форстерита $2\text{MgO} \times \text{SiO}_2$ и фаялита $2\text{FeO} \times \text{SiO}_2$; добывается в виде кусков, и поэтому для использования в формовочных смесях его необходимо измельчать и классифицировать. Для приготовления формовочных песков следует использовать оливиновые породы с содержанием фаялита до 10 %, так как огнеупорность оливина с увеличением содержания железа понижается. Оливин не имеет аллотропических превращений, стоек к ошлакованию оксидами железа, однако при изготовлении стальных отливок оливиновый песок не должен смешиваться с кварцевыми легкими, 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.

Хромит $\text{FeO} \times \text{Cr}_2\text{O}_3$ относится к группе хромшпинелидов и является широко распространенным природным сырьем. Хромитовый песок получают путем размола и отсева 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. доля, %): 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.

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

Используется хромомагнезитовый песок следующего зернового состава (мас. доля, %): 60–70 остаток на ситах 1,0–0,16; 30–40 остаток на ситах 01–005 и в поддоне.

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

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

Требования для шамота из каолина Новоселийского месторождения по ТУ 14-8-58–72 приведены в табл. 3.3. Шамотный песок получают из кускового шамота путем его размола и отсева на фракции, аналогичные маркам кварцевого песка.

Таблица 3.3

Требования к кусковому шамоту

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

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.

Лекция 4 СВЯЗУЮЩИЕ

Частицы исходных природных песков или молотых огнеупоров практически не образуют механически устойчивых систем. Силы взаимодействия при размерах частиц менее 1 мкм начинают проявляться за счет возникновения двойного электрического слоя на поверхности частицы, сил Ван-дер-Ваальса и адсорбционных сил. Поэтому соединение разрозненных частиц формовочного материала в единую смесь осуществляется связующим.

Для скрепления твердых частиц формовочной смеси необходимо, чтобы связующее находилось в жидком или пластичном состоянии. В литейном производстве в качестве связующих применяют: пластичные вещества, жидкие при комнатной температуре; переходящие в жидкое состояние при растворении их в соответствующих растворителях (таких как вода, ацетон и т. д.); расплавляющиеся и приобретающие свойства жидкости при нагреве (бакелит, формальдегид и т. д.). Таким образом, процесс связывания частиц формовочной смеси можно рассматривать как скрепление твердых тел жидким веществом при определенных условиях.

Прочность связывания зависит от сил когезии и сил адгезии. Если силы когезии превышают силы адгезии – происходит отрыв пленки связующего от поверхности частиц смеси. Превышение сил адгезии над силами когезии вызывает разрушение формовочного материала по пленке связующего. Если силы когезии и адгезии превышают силы внутреннего сцепления частиц зерен огнеупора, то разрушение формовочной смеси будет происходить по зернам смеси. Подобное явление можно наблюдать в случае применения для кварца в качестве связующего жидкого стекла.

Экономическая необходимость многократного использования формовочных смесей требует сохранения гранулометрического состава смеси. Это возможно в том случае, если сила когезии в формовочных смесях превышает силы адгезии.

Адгезия между твердым телом и связующим зависит от многих причин. Основными из них являются следующие:

1. Молекулярные силы, действующие между твердым телом и связующим (силы Ван-дер-Ваальса).
2. Адсорбция связующего на поверхности твердого тела (создание «молекулярного припоя» из поверхностно-активных веществ на подложке).
3. Химические реакции между связующим и подложкой и образование химической связи.
4. Двойной электрический слой, образующийся на границе раздела фаз «связующее – твердое тело».

По данным Б. Б. Гуляева, в песчано-глинистой смеси с 6 % монтмориллонита и 4 % воды силы Ван-дер-Ваальса составляют около 80 % от всех сил взаимодействия.

В отличие от адгезии когезия зависит только от поверхностного натяжения жидкости на границе с газовой фазой.

Между пределом прочности при растяжении и работой сил когезии существует прямая зависимость – чем больше сила когезии, тем выше предел прочности при растяжении. Например, для жидкой пленки

$$p = 2,25A_{\text{ког}} + (0,545 - 0,665) = 4,5\sigma_{12} + (0,545 - 0,665), \quad (4.1)$$

где p – предел прочности при растяжении жидкой пленки, Н/м²; σ – поверхностное натяжение на границе с газовой фазой, Н/м.

Пределы прочности при растяжении жидких пленок связующих приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Предел прочности при растяжении жидких пленок связующих

Связующее	Предел прочности, Мн/м ²
4 ГУ	73,0
Олифа натуральная	79,0
Льняное масло	80,5
ГТФ	80,7
МСБ	83,3
Сульфитно-спиртовая барда ($\gamma = 1280 \text{ кг/м}^3$)	89,7
Жидкое стекло ($\gamma = 1480 \text{ кг/м}^3$)	99,3

Тепловая обработка формовочной смеси со связующим может существенно изменять величину сил адгезии и когезии. Например, испарение растворителя из связующего, а также твердение связующего с изменением объема вызывает появление в нем трещин и может изменить поверхность контакта с твердой фазой. В результате ухудшаются прочностные свойства смеси.

Из коллоидной химии известно, что повышение скорости испарения растворителя или скорости гелеобразования, увеличение исходной толщины пленки, затвердевающей с уменьшением объема, способствуют появлению трещин в твердеющей пленке. Наличие множества разветвленных трещин в пленках связующего снижает величину сил адгезии. Например, по данным А. М. Лясса, при увеличении толщины пленки глинистой составляющей на кварцевой подложке сила адгезии изменяется следующим образом (табл. 4.2).

Силы адгезии

Свойства оболочки	Значение		
Толщина глинистого слоя, мкм	21	105	145
$A_{адг}$, МН/м ²	1,615	1,400	1,177

Оптимальная толщина пленки связующего, затвердевающего с уменьшением объема, зависит от физико-механических свойств связующего. Для связующих, применяемых в литейном производстве, она составляет 10–50 мкм.

Связующая композиция может состоять 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 высокой собственной прочностью (когезионной), 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 CO₂-процессе) или косвенное (путем разложения, например, при гидролизе сложных эфиров в смесях с жидким стеклом) химическое взаимодействие со связующим материалом. Катализатор обеспечивает отверждение связующего в результате изменения рН среды (кислоты для фурановых смол, амины для фенолоизоцианатов). 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. Регуляторы скорости отверждения служат ускорители и замедлители.

К основным классификационным признакам связующих относятся:

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

Органические и неорганические связующие принципиально различаются своим поведением при нагреве. Органические связующие разлагаются в интервале температур 300–700 °С с выделением газо-

вой фазы (СО, СО₂, углеводороды, мономеры и пр.) и образованием твердого коксового остатка (исключением являются этилсиликаты, образующие при разложении диоксид кремния). Неорганические связующие могут претерпевать при нагреве (после испарения воды, в основном заканчивающегося при 300 °С) различные химические изменения, как правило, не сопровождающиеся газификацией и завершающиеся переходом в устойчивую форму оксида или соли. Для ряда неорганических связующих характерно образование при высокотемпературном нагреве плавней с выраженной пластификацией формовочных и стержневых смесей.

Отмеченные особенности поведения органических и неорганических связующих при нагреве обуславливают некоторые общие различия в их технологических свойствах. Неорганические связующие более термостойки, менее газотворны и более благоприятны в санитарно-гигиеническом отношении. Вследствие пластификации при высоких температурах многие неорганические связующие обеспечивают достаточную податливость стержней и форм, что предотвращает образование горячих трещин в отливках. В то же время применение некоторых неорганических связующих создает проблемы с выбиваемостью смесей из отливок и с затрудненной регенерацией возврата.

Важнейшее преимущество органических связующих заключается в их способности отверждаться с образованием прочных структур. В результате этого расход органических связующих составляет 0,8–1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. огнеупорного наполнителя, что в 3–4 раза ниже, чем для неорганических связующих. При этом достигается легкая выбивка смесей из отливок, их облегченная регенерация и во многом нивелируются недостатки, связанные с повышенной газотворностью, ухудшенными санитарно-гигиеническими условиями труда и т. п.

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.

2. Химические и физико-химические процессы отверждения:

а) поликонденсация (кислотоотверждаемые синтетические смолы);

б) полимеризация, в том числе:

– образование неорганических полимеров (полисиликатов, полифосфатов и т. п.);

– одноступенчатая полимеризация некоторых органических связующих (олифы и т. п.) под действием теплоты;

– ступенчатая полимеризация (например, образование полиуретанов и фенолоизоцианатных или алкидно-изоцианатных связующих);

– радикальная полимеризация (отверждение полиэфиров под действием SO_2);

– окислительно-восстановительные реакции с образованием кислых соединений (например, железо-, алюмо-, магний-фосфатные системы связующих): гидратация (отверждение цементов, гипсов и т. п.);

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

3. Способы отверждения:

а) в холодной оснастке под действием жидких или порошковых отвердителей или катализаторов;

б) в холодной оснастке под действием газовых или парообразных реагентов;

в) в нагреваемой оснастке;

г) вне оснастки путем тепловой обработки;

д) в оснастке с помощью физических методов воздействия (вакуум, магнитное поле, замораживание, СВЧ-излучение и т. п.);

е) первичное в оснастке вследствие набухания (бентониты, глины, крахмал и т. п.).

4. Преобладающий тип связи между твердыми частицами огнеупорного наполнителя:

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

– электромагнитный (смеси для магнитной формовки);

– молекулярный (керамическая форма после прокалики);

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

– гравитационный, в том числе в условиях разрежения (песок при использовании газифицируемых моделей; ВПФ-процесс);

– металлический (металлические формы).

При анализе механизма формирования прочности стержней и форм, как правило, основываются на упрощенной шаровой модели, описывающей формовочную смесь как систему шаров одинакового диаметра, связанных манжетами (мостами) связующего. Фактическая протяженность манжет (40–100 мкм) для современных связующих, отверждаемых в оснастке, намного больше их толщины (2–8 мкм); сами манжеты имеют сложную разветвленную форму.

Анализ формирования прочности сложной системы, каковой является отверждаемая формовочная смесь, может носить преимущественно качественный характер и основываться на следующих положениях физико-химической механики дисперсных систем:

- прочность смеси зависит от числа контактов между зернами в единице объема и от прочности указанных контактов;

- прочность контактов зависит от размера и конфигурации манжеты и прочности адгезионно-когезионного комплекса с учетом характера разрушения и внутренних напряжений;

- размер и конфигурация манжеты определяются толщиной пленки связующего, которая, в свою очередь, зависит от содержания в смеси связующей композиции и от удельной поверхности наполнителя;

- число контактов зависит от степени уплотнения и гранулометрии наполнителя.

По характеру разрушения все смеси условно делятся на три типа: песчано-глинистые (сырые) с когезионным механизмом разрушения, смоляные с адгезионным и жидкостекольные со смешанным механизмом разрушения. Для повышения удельной прочности (отнесенной к 1 % связующего, содержащегося в смеси) наиболее эффективным и практически реальным является повышение прочности единичного контакта. Оно может быть достигнуто повышением прочности собственно связующего (когезионной), повышением его адгезии к наполнителю путем изменения природы поверхности наполнителя и введения в связующее добавок – усилителей адгезии. Целесообразно также введение специальных добавок для уменьшения уровня внутренних напряжений в пленках связующего. Определенный эффект может дать увеличение степени уплотнения смеси, однако технологические возможности этого направления ограничены. Прочность смесей прямо пропорционально зависит от толщины пленки связующего и соответственно от размера манжет; чем крупнее зерно, тем быстрее растет прочность при увеличении толщины пленок.

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, превышающем 1 мас. ч. на 100 мас. ч. песка.

Лекция 5 ГЛИНИСТЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

Глины – связующее, применяемое для изготовления песчано-глинистых смесей, качество которого определяет важнейшие физико-механические и технологические свойства, и в первую очередь прочностные.

Повышенное содержание связующего и влаги резко ухудшает практически все физико-механические и технологические показатели смесей. Соответственно, из общепринятых критериев качества формовочных глин (ГОСТ 28177–89) определяющим является связующая способность, так как при получении средних и мелких отливок из чугуна на АФЛ, огнеупорность практически всех от монтмориллонитовых (1150–1250 °С) до каолиновых (1400–1750 °С) обеспечивает приемлемую долговечность связующего, а критерии влагосодержания и гранулометрического состава связаны с условиями хранения, транспортирования, дозирования и диспергирования минерала.

Связующая способность природных формовочных глин различного минералогического состава обеспечивается качественными характеристиками и параметрами минералогической основы. К ним относят: состав и структуру основного порообразующего минерала (химико-минералогическая характеристика); дисперсность (физический параметр), ионно-обменный состав и рН показатель (химическая характеристика). С точки зрения процессов структурообразования достаточной для сравнительной оценки качества формовочных глин можно считать химико-минералогическую характеристику, поскольку именно их структура (рис. 5.1) формирует и отражает основные классификационные признаки глин (ГОСТ 281–77).

Структуры глинистых минералов, применяемых в литейном производстве рассматривают как сочетание перемежающихся слоев различных групп атомов кислорода, кремния, водорода, алюминия, калия и других элементов, образующих пакеты. Их связующие свойства оценивают по совокупности показателей прочности связей таких пакетов

и их дисперсности в гидратированном состоянии. Прочность (P) коагуляционно-дисперсных и конденсационных структур связующего в этом случае обусловлена уровнем адгезии и когезии и зависит от силы взаимодействия частиц минерала в единичном контакте и от числа таких контактов:

$$P = k \cdot F \cdot n^{2/3}, \quad (5.1)$$

где k – константа; F – прочность связи в контакте; n – число контактов.

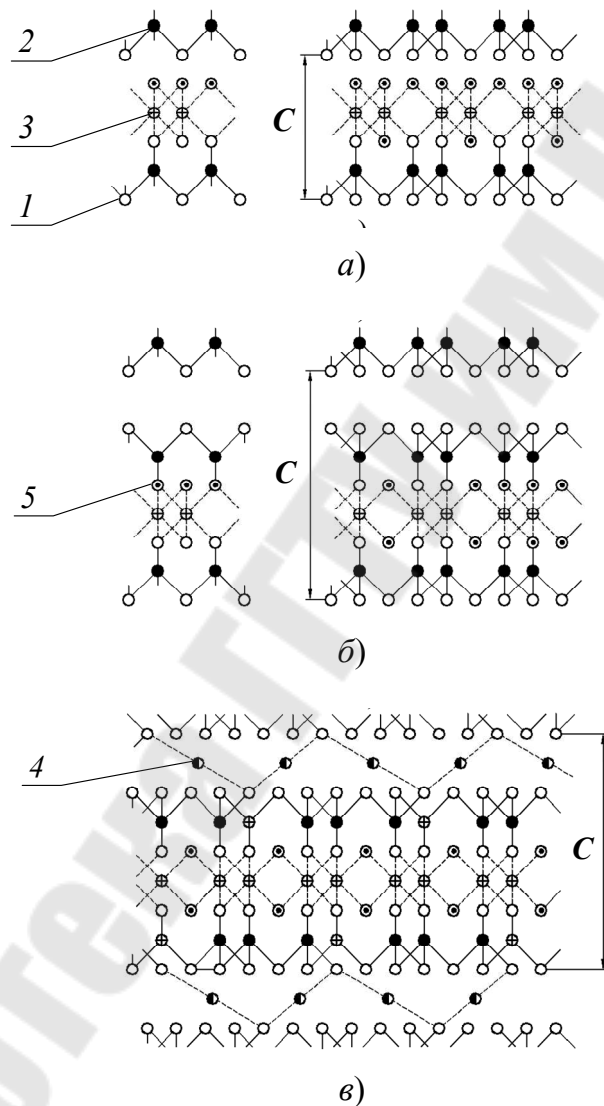


Рис. 5.1. Структура глинистых минералов:
a – каолинит; *б* – монтмориллонит; *в* – суковит;
 — полная валентная связь; - - - 1/2 валентной связи;
C – межпакетное расстояние; 1 – атом кислорода базальной поверхности; 2 – кремний; 3 – алюминий; 4 – калий; 5 – OH

Из выражения (5.1) следует, что повышение качества связующего можно осуществлять тремя способами: увеличивая число контактов n , т. е. осуществляя регулирование дисперсности; изменяя величину F , т. е. регулируя физико-химические силы взаимодействия; комбинируя изменением n и F одновременно.

Связь между частицами смеси в зоне единичного контакта обеспечивается физическими и физико-химическими силами взаимодействия материала зерновой основы, глинистого материала и воды. Основной вклад в формирование прочности (F) вносят водородные связи, возникающие между атомами водорода и атомами наиболее электроотрицательных частиц, в частности, кислорода базальных поверхностей частиц глины и гидроксильированных слоев кварца (рис. 5.1). Физические силы взаимодействия также участвуют в формировании прочностных связей единичных контактов, но в сравнении с H -связями в гораздо меньшей степени влияют на величину P [формула (5.1)]. Их роль более важна при перемешивании компонентов в процессе смесеприготовления. Учитывая все вышесказанное, можно заключить, что прочность связи минеральных компонентов смеси в единичном контакте, в том числе и между пакетами глины – F , можно представить как сумму энергий физико-химического взаимодействия активных элементов структуры и гидратных слоев соседних частиц:

$$F = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k e_{ij} x_{ij}, \quad (5.2)$$

где e_{ij} – энергия физико-химического взаимодействия между элементами i и j соседних частиц; x_{ij} – количество физико-химических взаимодействий, т. е. связей, возникших между элементами i и j в зоне единичного контакта; k – общее количество элементов в зоне контакта.

Литературные источники, как правило, не дают, сравнительной оценки способностей монтмориллонитовых, каолиновых и гидрослюдистых минералов к образованию физических и физико-химических связей в коагуляционно-дисперсных и конденсационных структурах. Однако их структура (рис. 5.1) свидетельствует о различном количестве кислородных позиций (I) на базальных поверхностях. Именно они являются активными центрами для образования физико-химических связей и определяют различие структур в формировании x_{ij} [формула (5.2)]. По этому признаку минералы можно расположить в следующей последовательности, отражающей активность: монтмориллонит (две базальные плоскости), гидрослюда (две плоскости, но часть кислородных позиций связана ионами калия), каолинит (одна базальная плоскость).

Склонность глинистых минералов к диспергированию при гидратации [n в формуле (5.1)] и склонность к принудительному диспергированию под воздействием внешних нагрузок характеризуются прочностью связи агрегатированных частиц минерала. С этой позиции трехслойная структура монтмориллонита ($Al_2O_3 \times 4SiO_2 \times H_2O_x$) формирует наименее прочные межмолекулярные силы взаимодействия между одноименными внешними ионами кремнекислородного тетраэдра (рис. 5.1, б). Соответственно коллоидальность минерала самая высокая.

Более высокая связующая способность бентонитов обусловлена преимуществами их структуры и заключается в потенциально больших возможностях формирования прочности F за счет большего количества возникающих физико-химических связей и в высокой степени дисперсности и коллоидальности минерала (параметр n).

Вместе с тем эксплуатационные свойства формовочных бентонитов колеблются в достаточно широких пределах. Они в большой степени зависят от доли основного породообразующего, от химико-минералогического состава примесей, емкости и состава катионно-обменного комплекса.

Таблица 5.1

Связующая способность глин различной минералогической основы

Группы глин	Предел прочности при сжатии во влажном состоянии, кПа	
	монтмориллонитовых	остальных
Прочносвязующая (П)	Более 130	Более 100
Среднесвязующая (С)	110–130	80–100
Малосвязующая (М)	Более 90	50–80

Лекция 6 СМОЛЫ

6.1. Синтетические смолы кислотного отверждения

Для приготовления холоднотвердеющих смесей (ХТС) в качестве органических связующих холодного отверждения под действием жидких катализаторов и отвердителей наиболее широко применяют синтетические смолы кислотного отверждения, которые обеспечивают высокие физико-механические свойства литейным стержням и

формам из этих смесей, позволяют регулировать продолжительность отверждения и способствуют саморазупрочнению после заливки металлом за счет термодеструкции.

Синтетические смолы кислотного отверждения являются продуктами поликонденсации формальдегида с карбамидом (мочевинной) и/или фенолом и/или фурфуроловым спиртом и включают в себя:

- карбаминоформальдегидные (карбамидные) смолы;
- карбаминоформальдегидофурановые (карбаминофурановые) смолы;
- фенолформальдегидные (фенольные) смолы;
- фенолоформальдегидофурановые (фенолофурановые) смолы;
- карбаминофенолформальдегидные (карбаминофенольные) смолы;
- фенолокарбаминоформальдегидные (фенолокарбамидные) смолы.

Свойства исходных мономеров при синтезе смол кислотного отверждения приведены в табл. 6.1.

В самостоятельную группу следует выделить полифурановые смолы, которые синтезируются автоконденсацией фурфуролового спирта.

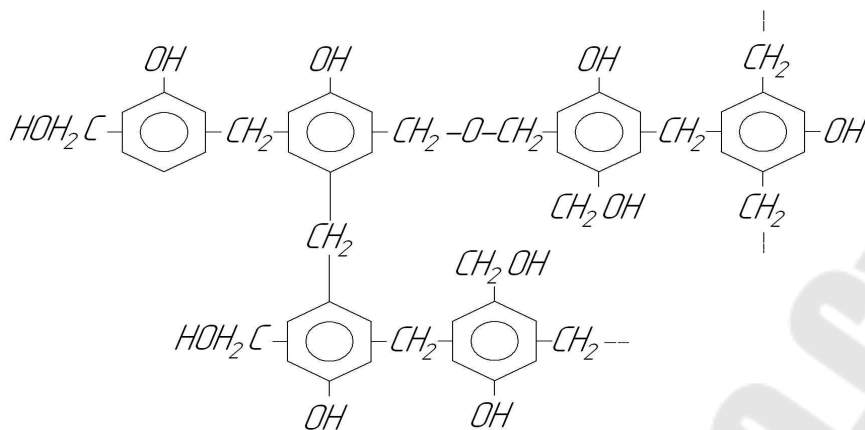
Метиллолфенолы, метиллолмочевины и фурфуроловый спирт, также являющийся метиллолпроизводным фурфуурола, могут индивидуально или совместно конденсироваться в кислой или нейтральной среде с образованием полимерных разветвленных цепочек, элементарным актом образования которых являются реакции получения метиленового $-CH_2-$ мостика.

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.

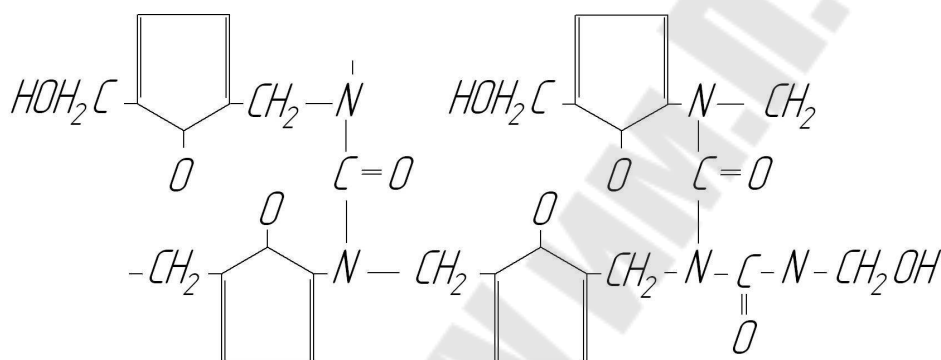
Область применения описываемых смол для получения отливок из различных сплавов дифференцирована в зависимости от термостойкости смол. В табл. 6.2 приведены отечественные марки холоднотвердеющих литейных связующих – синтетических смол кислотного отверждения и их зарубежные аналоги, а также ориентировочные значения 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 °С в течение 7 мин) и показатели валового содержания азота в смолах:

**Свойства исходных мономеров при синтезе смол
кислотного отверждения**

Мономер	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Агрегатное состояние при 20 °С	Температура, °С, при нормальном давлении		Растворимость, г, в 100 г воды
					плавления	кипения	
Карбамид (мочевина, диамид угольной кислоты), ГОСТ 2081–92	(NH ₂) ₂ CO	60,05	1,335 (20 °С)	Твердое	Разлагается при t = 130 °С на CO ₂ и NH ₃	–	104,7 (20 °С)
Фенол (гидроксибензол, карболовая кислота) синтетический технический, ГОСТ 23519–93	C ₆ H ₃ OH	94,12	1,0576 (41 °С)	То же	40,9	181,75	6,7 (16 °С)
Фурфуро-вый спирт технический, ГОСТ 28960–91	C ₅ H ₆ O ₂	98,11	1,12969 (20 °С)	Жидкость	–14,63 для стабильной формы	171	Полная
Формальдегид (муравьиный альдегид)	CH ₂ O	30,03	0,8153 (–20 °С)	Газ	–92	–19,2	–



или карбомидофурановых:



и т. п. со средней молекулярной массой 500–1000.

6.2. Смолы карбаминоформальдегидного класса

Карбаминоформальдегидные (карбамидные) смолы – продукты конденсации карбамида с формальдегидом. Смола марки КФ-Ж по ГОСТу 14231 представляет собой однородную суспензию от белого до светло-желтого цвета без посторонних включений с высокой скоростью отверждения в присутствии кислого катализатора. Основные показатели смолы КФ-Ж приведены в табл. 6.3.

Смолу применяют для изготовления отливок из чугуна и алюминиевых сплавов.

Наряду с этим смолу КФ-Ж используют для приготовления связующих композиций в сочетании с фурфуроловым спиртом, лигносульфонатами техническими (ЛСТ) и другими модификаторами путем механического перемешивания и применяют для изготовления отливок из стали, чугуна и цветных сплавов.

Не рекомендуется использование смолы КФ-МТ ввиду ее низкой связующей способности и неудовлетворительной живучести ХТС.

Таблица 6.2

Коксовые числа и содержание азота для смоляных связующих композиций

Класс смол	Марка смол	ТУ, ГОСТ	Зарубежные аналоги		Катализатор	Мас- совое соотно- шение смола / катали- затор	Коксовое число, мас. доля, %	Мас- совая доля азота в смоле, %	Область применения по типу сплавов
			Марка	Фирма- изгото- витель					
Карбамидо- формаль- дегидные	КФ-Ж М-3 ВК-1	ГОСТ 14231-88 ТУ 6-05-1596-77 ТУ 6-05-1878-79	Серия Koolkat, Chemrez 200, Kaltharz CS14/4, 14/33	Foseco INT LTD. (Англия), Ashland Chemicals (США), Hüttenes- Albertus (Германия), Furtenbach (Австрия)	H_3PO_4 ($\rho = 1,30 \text{ г/см}^3$)	1/0,3	≤ 10	20-24	Цветные сплавы
Карбамидо- фурановые с фурфури- ловым спиртом, % мас.:	КФ-90 БС-40	ТУ 6-05-1785-83 ТУ 6-05-1750-77		То же	H_3PO_4 ($\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$)	1/0,4	22,5-32,5	18-15	Цветные сплавы, серый чугун, низколегиро- ванные чугуны и высокопроч- ный чугун, углеродистые стали
20-30					То же	1/0,4	32,5-40	12-15	
30-40					—	1/0,5	40-45	8-12	
40-60									

Продолжение табл. 6.2

Класс смол	Марка смол	ТУ, ГОСТ	Зарубежные аналоги		Катализатор	Мас-совое соотношение смола/катализатор	Коксовое число, мас. доля, %	Мас-совая доля азота в смоле, %	Область применения по типу сплавов
			Марка	Фирма-изготовитель					
60–80	«Фури-тол-107» КФ-Ж с фурфури-ловым спиртом				H ₃ PO ₄ , БСК или п-ТСК*	1/0,5	45–47	3–8	
>80	КФ-МТ с фурфури-ловым спиртом				БСК или п-ТСК	1/0,5	До 50	0,5–3	
Фенольные	РСФ-3010 СФ-3042	ТУ 64-11-07–87	Серия Foset, серия Koolkat, Снем- rez 400	Foseco INT LTD. (Англия), Ashland Chemicals (США), Hüttenes- Albertus (Германия)	БСК или п-ТСК	1/0,4	45–52,5	–	Стали углеро- дистые и леги- рованные
Феноло- фурановые		ТУ 6-05-1641–86			БСК или п-ТСК	1/0,4	52,5–57,5	–	
Феноло- формальде- гидные		ТУ 6-05-1826–77			–	–	–	–	

Окончание табл. 6.2

Класс смол	Марка смол	ТУ, ГОСТ	Зарубежные аналоги		Катализатор	Мас-совое соотношение смола /катализатор	Коксовое число, мас. доля, %	Мас-совая доля азота в смоле, %	Область применения по типу сплавов
			Марка	Фирма-изготовитель					
Феноло-формальдегидофурановые	«Фуритол-68»	ТУ 59-02-039-87–85	—	—	—	—	—	—	—
Карбамидо-феноло-формальдегидные	КФФ-Л	ТУ 38-10971–83	—	—	—	—	—	—	—
Полифурановые	ПФС	ТУ 59-02-004-62–83	Ecolotec CSR 9500	Foseco, отделение в Германии (г. Боркен)	БСК или п-ТСК	1/0,4	До 60	—	Стали углеродистые и легированные, в том числе для тяжелых отливок
*БСК – бензолсульфокислота кристаллогидратная; п-ТСК – паратолуолсульфокислота.									

Таблица 6.3

Основные показатели смолы КФ-Ж

Показатель	КФ-Ж
Массовая доля, %: сухого остатка, не менее	67 ± 2
свободного формальдегида, не более	0,9
Концентрация водородных ионов, рН	7,5–8,7
Срок хранения, мес.	2

Связующее М-3 (ТУ 6-05-1596–77) – жидкая карбамидоформальдегидная смола, полученная конденсацией карбамида с формальдегидом, стабилизированная аммиаком и модифицированная винакрилом (сополимером винилового спирта и калиевой соли акриловой кислоты).

Связующее ВК-1 (ТУ 6-05-1878–79) – продукт конденсации карбамида с формальдегидом, модифицированный винакрилом и стабилизированный специальной добавкой.

Связующие М-3 и ВК-1 применяют для изготовления песчаных литейных форм и стержней для отливок из алюминиевых и магниевых сплавов, а также для тонкостенных чугунных отливок.

Основные показатели связующих ВК-1 и М-3 приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Основные показатели связующих М-3 и ВК-1

Показатель	М-3	ВК-1
Массовая доля, %: – сухого остатка	50–52	53–54
– свободного формальдегида, не более	0,4	0,6
Условная вязкость при 20 °С по ВЗ-4*, с	4,0–7,0	4,4–10,0
Концентрация водородных ионов, рН	7,2–9,0	7,2–9,0
Срок хранения, мес.	3	6
*Марка вискозиметра.		

Смолы карбамидофуранового класса. Смолы данного класса марок КФ-90 (ТУ 6-05-1785–83) и БС-40 (ТУ 6-05-1750–77) являются продуктами конденсации карбамида с формальдегидом, модифицированы фурфуроловым спиртом, который вводится в готовую карбамидоформальдегидную смолу или в процессе ее конденсации.

Смола марки «Фуритол-107» (ТУ 64-11-W-87) представляет собой продукт конденсации карбамидоформальдегидного олигомера КС-11 с фурфуриловым спиртом, модифицированный фенолоспиртами и карбамидом.

Карбамидофурановые смолы КФ-90, БС-40 – жидкости от светло-желтого до светло-коричневого цвета. Смола марки «Фуритол-107» – жидкость от желтого до темно-коричневого цвета.

Основные показатели карбамидофурановых смол приведены в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Основные показатели карбамидофурановых смол

Показатель	КФ-90	БС-40	«Фуритол-107»
Массовая доля, %:			
– сухого остатка	67–68	65–73	60
– фурфурилового спирта	39–40	35	–
– азота, не более	9,0	12	12
– свободного формальдегида	1,0	0,3	0,3
Условная вязкость при (20 ± 1) °С по ВЗ-4, с	13–17	20–37	30–50
Концентрация водородных ионов, рН	7,0–9,0	6,5–8,4	5,0
Срок хранения, мес.	4	3	6

Основные показатели связующих, получаемых смешиванием смол КФ-Ж и КФ-МТ с фурфуриловым спиртом, приведены в табл. 6.6. Указанные связующие используют при изготовлении отливок из стали, чугуна и цветных сплавов.

Таблица 6.6

Основные показатели связующих, получаемых смешиванием смол КФ-Ж и КФ-МТ с фурфуриловым спиртом

Показатель	КФ-Ж + + фурфуриловый спирт	КФ-МТ + + фурфуриловый спирт
Массовая доля, %:		
– сухого остатка	62–64	66–68
– фурфурилового спирта	39–0	39–40
– азота, не более	12	12
– свободного формальдегида, не более	1,0	0,3

Окончание табл. 6.6

Показатель	КФ-Ж + + фурфуриловый спирт	КФ-МТ + + фурфуриловый спирт
Условная вязкость после изготовления при 20 °С по ВЗ-4, с, не более	45	25
Концентрация водородных ионов, рН	5,6–6,0	5,2–5,8
Срок хранения, мес.	До 8	До 8

Смолы фенолоформальдегидного (фенольного) класса. Смолы данного класса представляют собой продукты конденсации фенола с формальдегидом в присутствии различных катализаторов и специальных добавок.

Смола марки РСФ-3010 (ТУ 6-05-1641–86) представляет собой фенолоформальдегидную смолу орторегулярной структуры, стабилизированную ацетоном.

Смола марки СФ-3042 (ТУ 6-05-1826–77) – продукт конденсации фенола с формальдегидом, полученный в присутствии гидроокиси натрия и полировальной извести, в отличие от связующего РСФ-3010 не содержит в своем составе ацетона.

Смолы РСФ-3010, СФ-3042 представляют собой однородные жидкости от светло-желтого до темно-коричневого цвета.

Основные показатели фенолоформальдегидных смол РСФ-3010 и СФ-3042 приведены в табл. 6.7.

Таблица 6.7

Основные показатели смол РСФ-3010, СФ-3042

Показатель	РСФ-3010	СФ-3042
Массовая доля, %:		
– сухого остатка, не менее	60–85	65
– свободного фенола, не более	15,0	17,0
– свободного формальдегида, не более	2,0	2,0
Условная вязкость при (20 ± 1) °С по ВЗ-4, с, не более	150	70
Срок хранения, мес.	3	3

Смолы фенолоформальдегидофуранового (фенолофуранового) класса. Фенолоформальдегидофурановые смолы – продукты конденсации фурфурилового спирта с фенолоспиртами, стабилизированные фурфуриловым спиртом. Представляют собой прозрачные или слегка мутные жидкости от вишневого до темно-вишневого цвета.

Песчано-смоляные смеси на основе смолы марки «Фуритол-68» (ТУ 59-02-039-87–85) относят к числу термостойких. Смолы данного класса используют для изготовления чугунных и стальных отливок.

Основные показатели смолы «Фуритол-68» приведены в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Основные показатели смолы марки «Фуритол-68»

Показатель	«Фуритол-68»
Массовая доля, %:	
– сухого остатка, не менее	60
– свободного формальдегида, не более	0,8
Условная вязкость при (20 ± 1) °С по ВЗ-4, с, не более	25
Срок хранения, мес.	5

Смолы карбомидофенолформальдегидного (карбомидофенольного) класса. Смола КФФ-Л (ТУ-38-10971–83) представляет собой однородную сиропообразную жидкость от светло-коричневого до коричневого цвета. Основные показатели смолы КФФ-Л приведены в табл. 6.9.

Таблица 6.9

Основные показатели смолы КФФ-Л

Показатель	КФФ-Л
Массовая доля, %:	
– сухого остатка, не менее	65
– свободного фенола, не более	4,5
Условная вязкость при (20 ± 1) °С по ВЗ-4, с, после:	
– изготовления	35–60
– хранения в течение 60 сут., не более	150
Концентрация водородных ионов, рН	8,0–9,0
Срок хранения, мес.	3

6.3. Смолы полифуранового класса

Полифурановые смолы являются продуктами автополиконденсации фурфуроилового 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.

Смола марки ПФС (ТУ 59-02-004-62–83) – продукт автополиконденсации фурфуроилового спирта, катализированный щавелевой кислотой. ПФС представляет собой подвижную жидкость коричневого цвета.

Основные показатели ПФС приведены в табл. 6.10.

Таблица 6.10

Основные показатели смолы ПФС

Показатель	ПФС	
	высшей категории	1-й категории
Массовая доля смоляного продукта в связующем, %, не менее	59,0	59,0
Условная вязкость при $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ по ВЗ-4, с	20–40	40–100
Концентрация водородных ионов, рН	2,7–3,2	
Срок хранения, мес.	6	

6.4. Отвердители ХТС

Холоднотвердеющие смеси с карбамидоформальдегидными, карбамидофурановыми смолами отверждаются водными растворами ортофосфорной кислоты, смеси с фенолоформальдегидными и фенолоформальдегидофурановыми смолами – различными сульфокислотами бензола, толуола или ксилола, применяемыми в виде водных и спиртовых растворов.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (ГОСТ 10678–76 в ред. 1991 г.) выпускается в виде водного раствора 75–78%-ной концентрации. В зависимости от вида применяемых смол кислоту разбавляют водой до требуемых концентраций.

Бензолсульфокислота кристаллогидратная (БСК) выпускается промышленностью по ТУ 6-0204229-25–89 в виде кристаллического продукта темно-серого цвета, хорошо растворима в воде и органиче-

ских растворителях. Перед введением в смесь БСК растворяют в воде до требуемой концентрации.

Применение отвердителей позволяет в широких диапазонах регулировать процессы отверждения литейных форм и стержней во времени.

С целью повышения физико-механических свойств смеси, термостойкости и снижения количества связующего в смеси применяют несколько видов модификаторов. К наиболее распространенным модификаторам относятся силаны.

Фурфуриловый спирт (ГОСТ 28960–91) представляет собой жидкость светло-желтого цвета со слабым запахом, растворим в воде и органических растворителях (спирте, ацетоне и др.), плотность $\rho = 1,129 \text{ г/см}^3$. Применяют для модифицирования смол.

Кремнийорганические мономеры (силаны) добавляют в смолу для увеличения адгезии на границе кварц-смола. В настоящее время применяют аминосилан марки АГМ-9 и феноксисилан, получивший название «Продукт-112-23». Для фенолоформальдегидных смол типа РСФ-3010, СФ-3042 наиболее эффективным модификатором является феноксисилан, а для полифурановых – аминосилан.

Модифицирование связующего 0,1–0,3 % силана увеличивает прочность смеси на 70–100 %, что позволяет снизить расход смолы в 1,5–2,0 раза.

Лекция 7 ЖИДКОСТЕКОВЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

Жидкое стекло является самым распространенным (после глины), дешевым нетоксичным связующим, применяемым для изготовления форм и стержней, особенно в единичном и мелкосерийном производстве. Основным преимуществом жидкостекловых смесей является возможность упрочнения их в контакте с оснасткой при комнатной температуре.

Жидкое стекло представляет собой водный раствор щелочных силикатов переменного состава – $\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$ или $\text{K}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$. Если жидкое стекло содержит силикаты натрия, оно называется натриевым, а если силикаты калия – калиевым. В литейном производстве в основном применяют натриевое (содовое) жидкое стекло, как более дешевое и менее дефицитное, чем калиевое. Жидкое стекло оценивают по модулю и плотности. Модуль жидкого стекла определяют по формуле

$$M = \frac{\%SiO_2}{\%Na_2O} \cdot 1,032, \quad (7.1)$$

где $\%SiO_2$ и $\%Na_2O$ – процентное содержание SiO_2 и Na_2O в жидком стекле; 1,032 – коэффициент отношения молекулярных масс оксидов натрия и кремнезема.

Согласно ГОСТу 13078 жидкое стекло (содовое) выпускается с модулем 2,61–3,0 – низко модульное и 3,01–3,5 – высоко модульное, плотностью 1360–1500 кг/м³.

В литейном производстве применяют жидкое стекло с модулем 2,0–3,1. Чем выше модуль жидкого стекла, тем выше его степень полимеризации и тем больше скорость твердения. Это часто является причиной малой живучести смесей, приводит к быстрому нарастанию прочности в начальные периоды твердения, но является причиной снижения прочности через более длительный период твердения, например через 24 ч. Поэтому модуль жидкого стекла, применяемого для приготовления смесей, снижают добавкой NaOH. Количество щелочи, необходимое для снижения модуля жидкого стекла с M_1 до M_2 , определяют по формуле

$$n = \frac{129,032 \cdot Na_2O \cdot (M_1 - M_2)}{M_2 C}, \quad (7.2)$$

где n – необходимое количество NaOH, г; Na_2O – содержание Na_2O в исходном жидком стекле, г; C – массовая доля добавляемого водного раствора NaOH, %.

Модуль M и плотность ρ жидкого стекла выбирают в зависимости от принятого способа отверждения формовочной смеси (табл. 7.1).

Отверждение форм и стержней с жидким стеклом было впервые осуществлено (50-е гг.) продувкой их CO_2 . Реакция отверждения жидкого стекла по CO_2 -процессу:

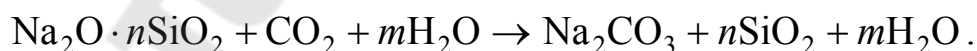


Таблица 7.1

**Рекомендуемые модули и плотность жидкого стекла
в зависимости от способа отверждения смеси**

Способ отверждения	Тип отверждения	M	ρ , кг/м ³
CO_2 -процесс	Углекислый газ	2,0–2,3	1480–1520
ЖСС	Двухкальциевые силикаты (феррохромовый шлак, нефелиновый шлам)	2,7–3,1	>1360

Способ отверждения	Тип отверждения	M	ρ , кг/м ³
ПСС	Двухкальциевые силикаты (феррохромовый шлак, нефелиновый шлак)	2,7–3,1	>1420
		2,4–2,6	>1480
ХТС	Жидкие отвердители – сложные эфиры, комплексный порошкообразный металлофосфат (антипирен из нефелина)	2,3–2,5	>1470

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

$$Q_{\text{CO}_2} = A(0,26 - 0,073M), \quad (7.3)$$

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

Продолжительность продувки смеси, с:

$$\tau = K(320 - 90M), \quad (7.4)$$

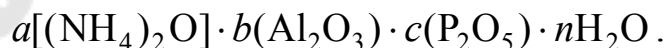
где K – коэффициент, зависящий от содержания жидкого стекла (A) и размера зерен наполнителя (для песка $1\text{K}_3\text{O}_3\text{O}_2$ и $A = 5-7\%$, $K \approx 1$).

В настоящее время отверждение этих смесей, кроме CO_2 , производится также с помощью порошкообразных (феррохромовый шлак, нефелиновый шлак) и жидких отвердителей (эфиров, альдегидов).

Нефелиновый шлак, %: CaO 54–58; SiO_2 28–32; Al_2O_3 2–4; Fe_2O_3 2–4; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2–3 – побочный продукт производства глинозема из нефелиновых руд.

Феррохромовый шлак – саморассыпающийся шлак ферросплавного производства, содержащий более 70 % двухкальциевого силиката. Химический состав, %: CaO 48–54; SiO_2 20–30; Al_2O_3 4–8; MgO 7–12; Cr_2O_3 2–12; FeO 0,1–2.

Антипирен – порошкообразный материал, получаемый при взаимодействии кислых фосфатов с карбамидом и аммиаком типа



Антипирен в сочетании с феррохромовым шлаком в жидкостекольных смесях снижает трудоемкость выбивки и ускоряет затвердение смеси.

Жидкие отвердители сложного типа – прозрачные маловязкие жидкости от бесцветного до желтого цвета, плотностью 1080–1500 кг/м³,

с характерным запахом эфира (этилгликоль, глицериндиацетат, глицеринтриацетат, пропиленкарбонат и др.).

Существенным недостатком жидкого стекла как связующего является плохая выбиваемость смесей из отливок. Причиной является расплавление силикатов натрия при нагреве формы металлом с последующим спеканием формовочной смеси при охлаждении, что приводит к резкому увеличению остаточной прочности. По этим же причинам жидкостекольные смеси плохо поддаются регенерации.

Лекция 8

ДОБАВКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

1. Добавки, снижающие внутреннее трение между частицами песка и улучшающие реологические характеристики смесей (текучесть, подвижность, формуемость, уплотняемость). К таким добавкам относятся поверхностно-активные вещества (ПАВ), в частности, алкиларилсульфонаты (РАС, КЧНР, НБ, НЧЛ и др.).

Рафинированный алкиларилсульфонат (РАС) на основе сульфокислот керосиновых фракций представляет собой натриевые соли нефтяных сульфокислот.

Смачиватель НБ – натриевая соль сульфированного продукта конденсации нафталина с бутиловым спиртом (бутилнафталинсульфонат натрия).

НЧК – 25%-ный раствор аммонийных солей нефтяных сульфокислот нейтральной или слабощелочной реакции.

КЧНР – контакт черный нейтрализованный рафинированный на основе натриевых солей алкилароматических кислот, представляющий собой водный раствор кислого нефтяного гудрона, нейтрализованный и рафинированный от масел, смол и сульфата натрия.

При введении ПАВ в смеси в количествах до 0,1 % улучшается текучесть смесей, что особенно важно при пескодувном и пескострельном способе изготовления стержней. При повышении их расхода до 0,2–0,55 и при дополнительном введении воды они проявляют пенообразующие свойства и позволяют перевести смесь при активном перемешивании в жидкоподвижное состояние (ЖСС).

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: продукты синтеза глюкозы или продукты взаимодействия метиламина и полисахаридов (крахмалит).

4. Добавки, химически связывающие вредные выделения и улучшающие санитарно-гигиенические условия труда. Для связывания паров формальдегида при отверждении песчано-смоляных смесей используют добавки мочевины или других аминсоединений. Выделения высокотоксичного фенола при нагреве фенолсодержащих смол могут быть в значительной степени обезврежены при введении в смеси сильных окислителей (марганцевоокислый калий, персульфат калия, кальциевая селитра).

5. Добавки, улучшающие свойства форм и стержней:

– добавки, улучшающие теплопроводность смеси. Благодаря действию этих добавок повышается скорость теплоотвода от жидкого металла, быстрее формируется его твердая корка в зоне контакта со стержнем (формой). К такого рода добавкам относятся порошки оксидов железа и марганца, металлические порошки (алюминия, железа, ферросилиция), чугунная или стальная дробь и т. д.;

– добавки, препятствующие образованию газовых дефектов в отливках из черных сплавов. При термическом разложении азотосодержащих 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 применяется сурик железный сухой для лакокрасочной промышленности (ТУ 6-10-1216–72) – природный неорганический пигмент красно-коричневого цвета на основе красковых руд Криворожского месторождения;

– противопопригарные добавки. Примерами служат добавки, образующие блестящий углерод в ПГС (каменный уголь, пенополистироловая крошка, специальные масла и др.), добавки фторидов и серы, препятствующие окислению при заливке магниевых сплавов, и многие другие;

– добавки, легирующие поверхностный слой металла. Добавки этой группы вводят, как правило, в состав противопопригарной краски. При контакте с жидким металлом легирующая добавка диффундирует из краски в поверхностный слой отливки, придавая ему требуемые специальные свойства. Например, добавки карбида бора, феррохрома служат для повышения твердости поверхностного слоя отливок из черных сплавов; добавки теллура, свинца, серы, сурьмы, висмута и их

соединений снижают твердость поверхностного слоя металла и улучшают его механическую обрабатываемость;

– добавки для улучшения податливости стержней при высокотемпературном нагреве. Вследствие силового взаимодействия отливки и формы в начальные моменты остывания в затвердевшем металле развиваются внутренние напряжения, которые могут привести к образованию в отливке горячих трещин. Для улучшения податливости формы используют выгорающие добавки (древесную муку или опилки, пенополистироловую крошку и т. п.) или волокнистые и высокопористые молотые материалы (асбест-крошка, вспученные перлит и вермикулит и т. п.). Для высокотермостойких смоляных связующих возможно внедрение добавок пластификаторов (дибутилфтолат, глицерин) или окислителей (KMnO_4 , NaNO_3 и др.).

6. Добавки для улучшения выбиваемости смеси. Кероген непылящий (ТУ 38.10940–75) – однородный порошкообразный концентрат сланца, смешанного со смягчителем – нефтяным маслом ПН-6.

Кероген вводят в составы ЖСС, ПСС и смесей по CO_2 -процессу в количестве 2–3 мас. долей, %.

Диспергатор НФ технический (ГОСТ 6848–79) – нейтрализованный продукт конденсации сульфокислот нафталина с формальдегидом.

НФ жидкий пожаробезопасен, сухой – горючее вещество с температурой самовоспламенения $564\text{ }^\circ\text{C}$; относится к III классу умеренноопасных (по токсичности) веществ. Используется преимущественно в составах смесей по CO_2 -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 ХТС с жидкими отвердителями.

Лекция 9 **ТЕХНОЛОГИИ И СМЕСИ** **ДЛЯ МНОГОНОМЕНКЛАТУРНОГО** **ПРОИЗВОДСТВА ОТЛИВОК**

В европейских странах для многономенклатурных производств отливок широко применяются процессы с использованием холоднотвердеющих смол (фуран-процесс, α -set-процесс и др.), так называемые NO-BAKE-процессы.

В области NO-BAKE-процессов процесс формовки с применением фурановой смолы занимает лидирующее место. Неуклонно рас-

тет тенденция использования фенольных смол в производстве. Значительное влияние на этот процесс оказывает рост цен на фурановую смолу, что и привлекло внимание литейных производств к использованию фенольных смол. Доля формовочной массы для формовки из самотвердеющих химически связанных материалов, применяемых в Германии, характеризуется следующими данными (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Характеристика доли формовочной массы

Процесс	Массовая доля, %
Фурановая холодная смола	>81,5
Фенольная холодная смола	16
Резол-сложный эфир	2
Другие	<0,5

Дополнительная эффективность применения процессов NO-BAKE обеспечивается регенерацией формовочных песков из отработанных смесей.

Среднее количество регенерируемых в литейном производстве Германии формовочных песков в последнее время составляет 95 %. Оставшиеся 5 %, которые вывозились на свалки, в настоящее время используются на предприятиях других отраслей промышленности, в дорожном строительстве и в горных разработках.

Современные NO-BAKE-процессы

Применяют для изготовления стержней и форм в мелкосерийном и серийном производстве отливок из всех видов литейных сплавов. По размерам и сложности ограничений практически нет.

Основная технологическая особенность холоднотвердеющих смесей для технологий NO BAKE – наличие короткого периода живучести. В этот период должны быть выполнены первые технологические операции – засыпка смеси в опоку или стержневой ящик и ее уплотнение. Этот период для смесей разного типа регулируется в интервале от 3–5 до 40–30 мин путем изменения содержания катализатора. Соответственно рост прочности замедляется по мере уменьшения содержания катализатора.

Вторая важная характеристика для ХТС – время набора «манипуляторной» прочности, т. е. прочности, достаточной для извлечения модели из формы или стержня из ящика и последующих операций (окраска, транспортировка и т. д.). Как правило, это время

составляет для мелких и средних стержней и форм 10–20 мин, для крупных – 20–60 мин.

Преимущества процессов NO-BAKE:

- универсальные возможности при изготовлении любых отливок;
- простые методы регулирования технологических свойств; относительно низкие цены на смолы и катализаторы;
- возможности использования несложного технологического оборудования в составе механизированных участков и линий;
- хорошая выбиваемость из отливок;
- хорошие антипригарные свойства, возможность производства особо сложных крупных и уникальных стальных и чугунных отливок при использовании самовысыхающих красок и специальных наполнителей (циркон, хромит);
- высокий (до 80–90 %) выход качественного регенерата при сухой механической регенерации.

Фурановый процесс

Современные фурановые смолы содержат около 0,1 % свободного формальдегида. Чем выше цена смолы, тем ниже содержание формальдегида (до 0 %). Содержание фурилового спирта в связующем может составлять от 55 до 100 %, при этом содержание азота в связующем находится в пределах от 8,6 до 0 %, а расход связующего – 0,7–1,6 %. Такой диапазон варьирования позволяет использовать процесс при литье всех сплавов для любых типов отливок, на любом оборудовании.

Типовых дефектов отливок для данного способа не существует. Это связующее наиболее подходит для производства отливок из чугуна, легких цветных сплавов. Отливки из медных сплавов лучше получать в формах из смесей на фенольном связующем.

При работе с формовочными смесями на фенольной смоле с кислотным катализатором возникают определенные проблемы: прочностные характеристики отвержденной смеси ниже, что требует увеличенного расхода связующего. Фенольные смолы более вязки, что несколько ухудшает текучесть смеси и, следовательно, возникает необходимость уделять больше внимания процессу уплотнения.

Горелая смесь со стержнями на фенольных и фурановых смолах хорошо регенерируется механически, регенерат полностью идет в работу. Низкое содержание свободного формальдегида и низкое содержание свободного фенола в фенольных смолах позволяет иметь малые выделения (ниже от требований норм на 25 %), что в ряде случаев освобождает от обязанностей проведения контрольных замеров.

После заливки крупных форм при деструкции связующего может произойти кратковременное образование бензола. Зажиганием факела на заливаемых формах эта проблема решается.

Процесс с использованием холоднотвердеющих смол, в частности фурановых, является универсальным для производства отливок как в мелкосерийном и индивидуальном, так и в серийном производстве.

Лекция 10 ПРОЦЕСС α -SET

Связующая система Alphaset состоит из двух компонентов – водорастворимого щелочного фенолформальдегидного олигомера и отвердителя – композиции на основе сложного эфира. Применяют отвердители нескольких типов, каждый из которых дает различное соотношение параметров «живучесть/время до извлечения» (ВИ). На западе ВИ называют Strip time (ST). Выбор отвердителя зависит от характеристик песка и типа основного связующего. Западные фирмы, в частности фирма Borden (Великобритания) – разработчик этого процесса, выпускают набор отвердителей для различных условий производства (тип А, тип В и др.).

Данные приведены для температуры 25 °С. Обычно живучесть составляет 20–30 % от ВИ. Смесь содержит 1,3–1,8 % связующего компонента (СК) и 20–30 % (от содержания СК) отвердителя. Ниже приведены прочностные показатели (МПа) смеси (после выдержки) состава, 1,3 % смолы и 20 % (от смолы) отвердителя при 18 °С и относительной влажности смеси 56 %. Состав наполнителя (песок/регенерат), %: А, Б и В – 10/90; 100/0 и 20/80 соответственно (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Динамика прочностных показателей

Время	Прочностный показатель, МПа		
30 мин	1,0	1,2	1,0
60 мин	1,4	1,6	1,5
2 ч	2,2	2,4	2,2
4 ч	2,4	2,8	2,4
24 ч	3,6	3,8	3,7
<i>Примечание.</i> Соотношение живучести, мин, и ВИ, мин, – 5/10.			

Температура песка влияет на скорость реакции и ВИ меньше, чем многие органические связующие системы. Например, для Alphasure 908 ВИ составляет 12; 6 и 2 мин, соответственно, при 4, 24

и 50 °С. При очень больших колебаниях температуры применяют 2–3 типа отвердителей, приемлемых для определенных условий производства. Основные преимущества смеси, изготовленной α -set-процессом:

- слабый запах при смешивании;
- малая токсичность на всех стадиях техпроцесса;
- достаточная прочность стержней и форм;
- возможность применения песков различной химической природы;
- весьма низкая прилипаемость к оснастке;
- возможность очистки оснастки и смесителя водой.

Применяемая в отечественной практике в α -set-процессе смола ТРА-480 содержит до 0,9 % свободного фенола, до 0,1 % свободного формальдегида, до 0,5 % азота, 52 % твердого вещества (сера отсутствует). Плотность смолы – 1220 кг/м³, рН – 12,5, срок хранения (при 20 °С) – до 6 мес. Используемые отвердители серии АСЕ (отечественное производство) – это смеси эфиров, лактонов и карбонатов. Скорость отверждения смеси регулируется составом отвердителей, а не их количеством. Отвердители имеют температуру воспламенения >100 °С, плотность (зависит от номера АСЕ) 1100–1190 кг/м³, температуру замерзания 40 °С; срок хранения 1 год.

Время удаления модели из формы 6–75 мин (в зависимости от номера АСЕ). При работе с формовочными смесями, используемыми в α -set-процессе, меры предосторожности аналогичны мерам при работе с ЖС-смесями. Состав смеси, %:

- 100 песка;
- 20–25 отвердителя АСЕ (от количества смолы);
- 0,9–1,5 (сверх 100 %) смолы (при изготовлении форм);
- 1,1–1,6 (сверх 100 %) смолы (при изготовлении стержней).

Смесь с отвердителем АСЕ-1075 имеет живучесть 20–25 мин; прочность на сжатие через 2 ч – 1,0 МПа; через 24 ч – 3,2 МПа; осыпаемость < 0,13 % (табл. 10.2).

Таблица 10.2

Основные свойства отвердителей АСЕ и В

Свойства смеси	Отвердитель тип АСЕ	Отвердитель тип В
	Состав смеси: смола – 2,0 %, отвердитель – 25 % от смолы	
Живучесть, мин	25	4
Прочность на сжатие, МПа: через 1 ч	0,7–1,0	1,9

Состав смеси	Отвердитель тип АСЕ	Отвердитель тип В
	Состав смеси: смола – 2,0 %, отвердитель – 25 % от смолы	
через 2 ч	1,6	2,4
через 24 ч	3,0	3,2

Формовочный песок должен содержать менее 1 % пыли и глины, в противном случае потребуются большие количества смолы и отвердителя. Зернистость песка 0,2–0,315 мм. Можно использовать другие наполнители (хромит, циркон, дистен-силлиманит). Температура песка (оптимальная 30 °С) слабо влияет на свойства смеси, при соответствующем выборе отвердителя можно работать и при 0 °С. Регенерированный песок должен иметь менее 1 % глинистой составляющей. В этом случае доля регенерата в смеси может достигать при изготовлении стержней до 60 %, форм – до 100 %. Смесь желательно готовить в смесителе непрерывного действия.

Текучесть свежеприготовленной смеси очень хорошая, поэтому уплотнение формы (стержня) осуществляется вручную. Для изготовления крупных форм и стержней и при безопочной формовке требуется небольшая вибрация. Извлечение моделей из полуформ и стержней из ящиков легкое. Стержни и формы можно окрашивать водными и спиртовыми, в том числе и поджигаемыми противопопригарными красками.

При изготовлении самой смеси, форм и стержней газы выделения практически отсутствуют. Во время заливки газы выделяются позднее, чем при ХТС-процессе, поэтому вероятность образования газовых дефектов в отливках минимальная. Так как смола содержит мало свободного формальдегида и фенола, то в процессе формовки они практически не выделяются. Из-за низкого содержания в смеси смолы и отвердителя количество выделяемого в процессе заливки формальдегида и фенола ниже ПДК также отсутствуют и сернистые выделения. Благодаря медленному терморазложению связующего концентрация образующегося угарного газа также ниже ПДК. Отвержденная смола не растворяется в воде, и поэтому свободный фенол из отходов песка не вымывается водой.

По зарубежным данным, α -set-процессом можно изготовить отливки из стали массой до 200 т из чугуна до 50 т. При безопочной формовке наибольшие формы – 20 т.

Лекция 11 ПРОЦЕССЫ PER-SET, RESOL-CO₂

Per-set-процесс

Связующая композиция состоит из трех компонентов: 1 – раствора модифицированной фенолформальдегидной смолы, 2 – раствора полиизоцианата и 3 – амина. Как правило, фирмы производят 3–4 типа катализаторов, что позволяет иметь ВИ (время до извлечения модели или из стержневого ящика) от 1–2 до 15–20 мин.

Суммарное содержание в смеси компонентов 1 и 2 составляет 1,0–1,4 %, их соотношение зависит от вида сплава; для чугуна рекомендуется 55/45, стали 45/40, А1-сплавов 50/50, в соответствии с требованиями к термостойкости смеси.

Каждый из типов катализатора имеет свой интервал регулирования живучести и ВИ изменением его содержания в смеси в интервале 1–10 % от массы компонента 1. Так, три типа катализаторов, выпускаемых фирмой Ashland, США, дают интервалы регулирования ВИ 1–5, 2–10 и 5–20 мин.

Уникальная особенность процесса – соотношение «живучесть/ВИ», близкое к 0,8–0,9, тогда как у традиционных ХТС оно составляет 0,2–0,3. Формирование прочности стержня начинается практически сразу после потери живучести смеси и завершается на 70–80 % в течение 1–2 мин, что дает возможность применять процесс в различных условиях производства при заданных производительности и требованиях к обороту оснастки.

Связующая композиция менее чувствительна к температуре и химсоставу песка, чем кислотоотверждаемые смолы, хорошо сочетается с кварцевыми, алюмосиликатными, цирконовыми и хромитовыми песками.

Для предотвращения некоторых литейных дефектов в смесь вводят добавки черного (Fe_3O_4) или красного (Fe_2O_3) оксида железа, как это принято в технологии «горячих» ящиков.

Смесь Per-set с весьма активным катализатором, обеспечивающим ВИ – 1–2 мин, является основой так называемого ABC-процесса. В этом процессе СК перемешивают с песком в высокоскоростном смесителе, объем одного замеса автоматически устанавливается равным объему стержня, далее смесь передается в пескострельный резервуар машины и осуществляется уплотнение. Автоматы для реализации этой технологии выпускает фирма Beardsley & Piper, США. Как и для других ХТС, можно применять водные и самовысыхающие про-

тивопригарные покрытия с любыми известными наполнителями в соответствии с видом сплава, температурой заливки, конфигурацией отливки.

Преимущество по сравнению с традиционно применяемыми в России смесями кислотного отверждения (с карбамидными, фурановыми и другими смолами) – в отсутствии на стадии изготовления стержней выделений в окружающую среду токсичных компонентов: фенола, формальдегида, фуранового спирта и др. Газовыделения как при изготовлении стержней и форм из Per-set-смесей, так и при заливке, охлаждении и выбивке отливок в 1,5–1,7 раза ниже, чем при использовании кислотоотверждаемых ХТС в связи с меньшим общим содержанием связующей композиции.

При переходе на новую технологию действующие системы очистки полностью обеспечивают выполнение установленных требований вентиляции и газоочистки. В связи со значительным снижением общего объема газовыделения снижаются и расходы на эксплуатацию системы газоочистки и оплату возможных санкций за превышение установленных норм.

Per-set-процесс обладает следующими преимуществами:

- пригоден для изготовления стержней и пакетных форм при производстве отливок из чугуна, стали и цветных сплавов. Применительно к конкретным видам сплавов производится соответствующая корректировка состава смеси;

- позволяет в широком диапазоне регулировать параметры процесса изготовления стержней;

- менее чувствителен к качеству песка, температуре и влажности воздуха;

- смеси обладают повышенной текучестью, вследствие чего обеспечивается высокая степень уплотнения стержней и форм при минимальных затратах энергии;

- позволяет использовать в качестве наполнителей не только кварцевый песок, но и хромит, циркон, дистен-силлиманит;

- смеси при затвердевании не выделяют побочных продуктов (влаги, токсичных веществ), затвердевание идет одновременно по всему объему стержня или формы;

- смеси обладают высокой термостойкостью и антипригарными свойствами;

- вследствие низкого содержания связующей композиции в 1,5–2 раза снижается объем газовыделений токсичных продуктов при

заливке, охлаждении, выбивке отливок, уменьшается вероятность образования газовых дефектов в отливках;

– по данным наших исследований и материалам западных фирм, процесс в экологическом отношении существенно превосходит другие варианты применения ХТС.

Resol-CO₂ (Carbophen)-процесс

Связующим для процесса Resol-CO₂ является высокощелочная водорастворимая фенолоформальдегидная смола, содержащая незначительное количество свободного фенола и формальдегида.

Она обеспечивает высокий уровень технологических свойств, оптимальный уровень прочности, высокую скорость отверждения, отличную выбиваемость, хорошие экологические показатели. Связующее не содержит серы, фосфора, азота.

Отвердителем для процесса является углекислый газ.

Процесс отверждения проходит по следующей схеме: модифицированная фенольная смола (водный раствор) + CO₂ и далее отвержденная смола + гидроксид калия – карбонат калия.

Модифицированная смола содержит инициатор – гидроксид калия, которая при высоком значении рН неактивна. Углекислый газ в этом водном растворе создает кислую среду, вследствие чего проходит начальная стадия конденсации олигомера и формирование прочности смеси, достаточной для извлечения стержня из ящика. Дополнительный рост прочности достигается при последующей выдержке на воздухе за счет остаточного СО (значения прочности, МПа после продувки в течение 30 и 60 с).

Полное отверждение можно ускорить подсушкой стержня в сушиле или микроволновой печи, что обеспечивает значительное поверхностное упрочнение.

Сразу после продувки.....	1,2
30 с.....	1,5
60 с.....	2,0
После 24 ч.....	3,0/2,4*

*В числителе – при влажности 55 %, в знаменателе – при 95 %.

На практике процесс с CO₂ в массовом и крупносерийном производстве не используется из-за невысокой прочности в момент извлечения стержня.

Производственные замеры содержания вредных веществ (бензола, фенола, СО и др.) в воздухе рабочей зоны, выполненные на ряде

литейных цехов ФРГ, показывают, что их концентрации не превышали ПДК.

Опыт литейных цехов, применяющих этот процесс, показывает, что он может конкурировать с Cold-Box-Amin и MF-процессами при изготовлении компактных несложных стержней. Преимущества процесса Resol-CO₂:

- связующее не содержит азота, серы, фосфора;
- содержание свободного фенола и формальдегида < 0,1–0,24;
- отсутствуют такие дефекты, как блестящий углерод, ситовидная пористость, просечки, горячие трещины;
- газовыделения при изготовлении стержней, заливке, выбивке незначительны;
- запах при смесеприготовлении отсутствует, условия на стержневом участке приемлемы;
- нет проблем, связанных с токсичностью отвердителя;
- можно использовать как водные, так и спиртовые краски;
- трудоемкость очистных операций снижается;
- взрывоопасные и легковоспламеняющиеся материалы не используются.

В табл. 11.1 приведены основные характеристики рассмотренных процессов.

Таблица 11.1

Сравнительные данные технологий

Показатель	Фуран-процесс	Альфасет	Пепсет
Состав смеси	100 % песка, 0,8–1,2 % фурановой смолы, 0,3–0,5 % сульфоновой или ортофосфорной кислоты	100 % песка, 1,2–1,4 % фенольной смолы, 0,2–0,5 % эфира МФ	100 % песка, 0,5–0,6 % фенольной смолы, 0,5–0,8 % полиизоционата, 0,5–3,0 % катализатора
Прочность на изгиб, МПа	3–6	2–3	2,5–5
Манипуляционное время для заполнения формы и уплотнения смеси, мин	5–15	3–6	5–10

Показатель	Фуран-процесс	Альфасет	Пепсет
Время для удаления модели из формы, мин	20–60	10–20	5–10
Время готовности для заливки, мин	40–120 (системы до 6 ч)	30–60	20–40 (системы до 1 ч)
Допустимые краски	Спиртовые, водные	Спиртовые	Спиртовые, реже водные
Регенерация термически прогретых остатков смеси	Механическая, термическая, использование регенерата в смеси более 90 %	Механическая, использование регенерата в смеси не более 80 %	Механическая, возможна термическая, использование регенерата в смеси более 90 %
Применение	Сплавы на основе Al, Cu; СЧ, ВЧ, сталь. Различные серии. Мелкое и крупное литье	СЧ, ВЧ, сталь, сплавы Al, Cu. Быстродействующая система. Любое литье	Сплавы на основе Al, Cu; СЧ, ВЧ, сталь. Быстродействующая система. Мелкое литье
Характеристики системы	Универсальное применение, 2-компонентная система. Сильнокислая реакция	Отличные показатели экологии. Отличная выбиваемость. Щелочная реакция	Возможен вариант системы с 2 компонентами для Al литья. Слабокислая реакция

Лекция 12 ПРОЦЕССЫ ДЛЯ МАССОВОГО И КРУПНОСЕРИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА СТЕРЖНЕЙ

В массовом и крупносерийном литейном производстве процессы изготовления литейных стержней в «холодной» оснастке основаны на отверждении стержней продувкой их газообразным катализатором или отвердителем непосредственно в оснастке. Сразу после продувки, которая продолжается несколько секунд, достигается прочность, достаточная для извлечения стержня из ящика, проведения других технологических операций и транспортирования.

Название процессов и их краткие характеристики приведены в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Краткие характеристики процессов производства стержней

Процесс	СК1	СК2	Катализатор, отвердитель	Живучесть, ч	Прочность на изгиб через 30 с / 24 ч
Полифам-1 (Россия), Cold-Box-Amin (ФРГ), Pertahn (Швеция), Isocure (США), Friodur (Австрия)	Фенольная смола 0,6–0,8 %	Изоцианат 0,6–0,8 %	Триэтиламин, диметилэтиламин	3–4	1,5–2,5 / 3,0–4,0
Эпокси-SO ₂ (Россия), FRS (США)	Эпоксиринлатная композиция 0,6–0,8 %	Эпоксидная смола с органическим пероксидом 0,6–0,8 %	Сернистый ангидрид (SO ₂)	24	1,6–2,8 / 3,0–4,0
MF-процесс (Россия), Betaset (Англия), Varoset (Швеция)	Фенольная смола 0,7–1,0 %	–	Метилформиат	24	0,7–0,9 / 2,0–3,0
ФС-CO ₂ (Россия), Carbophen (Германия), Novanol (США), Phenco (Швеция)	То же 1,0–1,25 %	–	Углекислый газ	5–6	0,5–0,7 / 1,6–2,0
Redset (Германия), Novaset (США)	–" 0,7–0,8 %	Кислота	Диметоксиметон	24	2,4–3,6 / 3,0–4,0
<i>Примечание.</i> Существуют и другие варианты названий. Каждая фирма-производитель присваивает связующим композициям собственные коммерческие названия.					

Таблица 12.2

Преимущества процесса Cold-Box перед Hot-Box

Показатель	Hot-Box	Cold-Box
Коробление стержней при изготовлении	1,0–1,5	Нет
Возможность изготовления моноблоков стержней (точность сборки стержней в моноблок ОД – 0,3 мм)	Нет	Да
Брак стержней при изготовлении и сборке, %	10–15	2–3
Затраты на изготовление нового комплекта стержневой оснастки, %	100	70–80
Производительность, съёмов/ч (блочные стержни), %	100	120

Показатель	Hot-Box	Cold-Box
Размер припусков на механообработку, %	100	60–70
Потери от брака отливок, %	100	50
Затраты на связующие и вспомогательные материалы, %	100	110
Объем токсичных газовыделений на операциях заливки и выбивки, %	100	50–60
Затраты на захоронение отходов стержней (4-й кл. опасности), %	100	12

Данные взяты из опыта работы на КамАЗе, где процесс изготовления полного комплекта стержней блока цилиндров в «холодной» оснастке (SO_2) используется несколько лет, а также из обобщения данных литейных предприятий Германии и США.

Практическое применение методов для получения стержней газовой продувкой в промышленно развитых странах характеризуется следующими данными: Cold-Box-Amin – 75 %; SO_2 – 4 %; MF – 3 %; FC-CO_2 – 5 %; ЖС- CO_2 – 13 %.

Cold-Box-Amin-процесс разработан в США фирмой Ashland. Стержневая смесь содержит, %: 100 кварцевого песка и 0,6–0,8 фенольной смолы с 0,6–0,8 полиизоцианата (связующая композиция). После уплотнения смеси в ящике пескодувным или пескострельным способом стержень продувается смесью паров низкокипящей жидкости – третичного амина (триэтиламина, диметилэтиламина) с воздухом, стержень приобретает начальную прочность, которая составляет 60 % конечного ее значения. Время продувки 2–5 с, далее 10–20 с стержень продувают воздухом для его очистки от паров амина. Расход катализатора <1,5 г на 1 кг стержневой смеси. В результате взаимодействия компонентов связующего в присутствии катализатора (амин) образуется твердый полимер – полиуретан, который и обеспечивает высокую прочность стержня. Для подготовки, дозирования и подачи амина применяют специальные газогенераторы, которые испаряют амин, смешивают его с воздухом и подают в стержневой ящик.

Смесь амина с воздухом после прохода через стержневой ящик направляется в нейтрализатор, где полностью нейтрализуется разбавленной серной кислотой с образованием водорастворимой соли – сульфата аммония. Степень очистки воздуха в этой системе близка к 100 %. Таким образом, весь тракт подачи амина полностью гермети-

зирован, что обеспечивает безопасность процесса. При необходимости готовые стержни окрашивают противопожарной краской.

В России разработаны и производятся все необходимые для Cold-Vox-Amin-процесса материалы, которые прошли экспертные испытания в ФРГ, по качеству они не уступают продукции ведущих европейских и американских производителей, таких как Huttenes Albertus (ФРГ), Ashland (США), Furtenbach (Австрия) и др.

Газовыделение из стержней Cold-Vox-Amin отливок блоков СЧ (данные ф. Лаемре):

Всего летучие органические компоненты...0,235 кг/ т отливок из СЧ

Всего токсичные компоненты.....0,155 кг/ т отливок из СЧ

Всего гидрокарбонаты.....0,47 кг/ т отливок из СЧ

Вещества, выделяющиеся во время заливки, охлаждения и выбивки отливок с использованием стержней Cold-Vox-Amin (кг/т отливок из СЧ): бензол – 0,07; толуол – 0,017; фенол – 0,008; ацетат – 0,0025; этилбензол – 0,001; анилин – 0,046; нафталин – 0,011; *m-p*-ксилол – 0,008; *o*-ксилол – 0,0012.

Лекция 13

ЭПОКСИ-SO₂. ВЕТАСЕТ-ПРОЦЕСС.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫБОРА ПРОЦЕССА

Эпокси-SO₂-процесс разработан и освоен в 1983 г. в США и ФРГ. Стержневая смесь для данного процесса содержит, %: 100 кварцевого песка; 0,6–0,8 – модифицированной эпоксидной смолы, смешанной с органическим пероксидом; 0,6–0,8 – эпоксидной смолы, смешанной с акрилатом. После уплотнения стержни продувают газообразным SO₂, смешанным с воздухом или азотом, который после продувки направляется в нейтрализатор, как и в амин-процессе. Продолжительность продувки и последующей очистки воздухом, прочностные показатели смеси аналогичны амин-процессу. Однако живучесть смеси практически не ограничена, по этому показателю смесь с эпокси-акрилатным связующим выгодно отличается от смесей других типов. В нейтрализаторе SO₂ нейтрализуется щелочью с образованием водорастворимых солей – сульфата натрия и бисульфата натрия, которые разбавляют водой до разрешенной концентрации и сливают в промканализацию.

По техническим параметрам и достигаемым преимуществам эпокси SO₂-процесс близок к процессу с продувкой амином.

Кислый характер отработанных стержневых смесей SO₂-процесса более ярко выражен по сравнению с системой Cold-Vox-Amin. Подача больших количеств отработанной и механически регенерированной стержневой смеси в поток песчано-глинистой формовочной смеси влияет отрицательно на качество бентонита.

Метод SO₂ имеет самую плохую экологию по сравнению со всеми остальными процессами с газовой продувкой. ПДК SO₂ (стандарт Германии) – всего 5 мг/м³ воздуха или в 8 раз ниже, чем ПДК триэтиламина. Кроме этого, на различных стадиях технологического процесса выделяются токсичные газы: фурфуроловый спирт, СО, толуол, ксилол, комплексные органические соединения, а также бензол и фенол.

Чтобы уменьшить долю загрязнения рабочей атмосферы стержневого автомата, продувают газовыми смесями типа SC₂ + N₂ или SO₂ + CO₂.

Betaset-процесс (MF-процесс) – процесс изготовления стержней с отверждением метилформиатом. Разработан в Великобритании в 1984 г. В США этот процесс называют фенольноэфирным (Phenolic Ester Cold-Vox).

В состав стержневой смеси входят, %: 100 кварцевого песка, 1,5–2 водорастворимой щелочной фенольной смолы. После уплотнения стержень продувают смесью воздуха с парами жидкого эфира – метилформиата. Метилформиат испаряют в специальном газогенераторе, и т. к. он не является катализатором, а представляет собой компонент протекающей в смеси реакции образования полимера, его расход – 20–40 % от массы смолы, а продолжительность продувки – 20–30 с. Прочность стержневой смеси после продувки ниже, чем в процессах Cold-Vox-Amin в Эпокси-SO₂.

MF-процесс применяют для изготовления стержней с несложной конфигурацией, например, для арматурного литья или для получения стержневых форм.

Основное преимущество этого метода по сравнению с амин-процессом – меньшая токсичность (ПДК для метилформиата по нормам Германии – 250 мг/м³ воздуха, для триэтиламина – 40 мг/м³ воздуха). Применение нейтрализатора не требуется. Во время заливки и охлаждения отливки выделяется комплексная газовая смесь, которая не содержит паров органических растворителей. Но такие вещества, как СО, фенол, бензол, формальдегид присутствуют в атмосфере, что не позволяет полностью отнести процесс к «экологически чистым».

Основной технологический недостаток процесса – экономически невыгодна регенерация песка. Доля усвоения регенерата не выше 80 %, а стержни MF, получаемые с добавлением регенерата, несколько теряют начальную прочность.

Щелочной характер отработанных песков MF дает возможность применять их в качестве освежителя в потоке песчано-глинистой смеси (в тех случаях, когда имеется формовочный участок песчано-глинистой формовки).

13.1. Выбор процесса для производства стержней

Выбор процесса для конкретных производственных условий следует начинать с анализа следующих факторов:

– технологического – включает основные свойства смесей: прочность, текучесть, живучесть, выбиваемость, вероятность образования дефектов;

– экономического – включает стоимость смесей и стержней, брак стержней и отливок, возможность экономии металла за счет повышения точности, снижения толщины стенок отливок, стоимости и стойкости оснастки и т. д.;

– экологического – включает объем газовыделения в «холодной» стадии процесса и при заливке, охлаждении и выбивке, возможность и стоимость захоронения отходов, утилизации кубового остатка в нейтрализаторах и т. д.

Процесс Cold-Vox-Amin для изготовления стержней предпочтительней по следующим соображениям:

– процесс применяется в промышленных масштабах более 20 лет. Детально изучен, сделан ряд важных технологических усовершенствований, практически все проекты реконструкции действующих литейных цехов и вновь вводимые мощности основаны на применении именно этого процесса;

– в последние годы разработано более 10 модификаций связующих композиций, предназначенных для различных условий производства с учетом вида сплава и конструкции отливок, требований по качеству, специфики отдельных производств; из известных «холодных» процессов он является самым экономичным. По всему комплексу технологических свойств процесс не уступает конкурирующим вариантам и хорошо зарекомендовал себя на производстве отливок из стали, чугуна и цветных сплавов;

– качество получаемых отливок соответствует высоким требованиям автомобильной и тракторной промышленности и требованиям международной сертификации литейных производств и отливок;

– в процессе не используют компоненты, вызывающие коррозию оборудования. В связи с этим стоимость его ниже, чем при работе с SO_2 ;

– по экономическим параметрам процесс соответствует принятым нормам и санитарно-гигиеническим правилам при соблюдении правил эксплуатации и вентиляции производственных помещений.

Важным является выбор технологии с точки зрения ожидаемого влияния ее на качество отливок. Ориентировочные данные по дефектам приведены в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Ориентировочные данные по дефектам

Показатель	Cold-Box-Amin	Эпокси- SO_2	MF-процесс
Эрозия	2	1	1
Просечки	3	3	2
Чистота поверхности	2	3	3
Газовые дефекты	1	1	1
Образование блестящего углерода	3	1	1
Выбиваемость	3	1	4

Сравнение процессов проведено по пятибалльной системе, где 1 – отлично, 5 – плохо.

Выбиваемость. В связи с хорошей выбиваемостью смесей с эпокси-акрилатным связующим они зарекомендовали себя при производстве алюминиевых отливок. Для амин-процесса усовершенствованы связующие композиции, в результате чего снижена остаточная прочность. В настоящее время выпускают его специальные модификации, предназначенные для производства отливок из Al-сплавов. В этом случае при использовании стержней для кокильных отливок (головки блока, коллекторы и т. д.) обеспечивается хорошая выбиваемость и, одновременно, высокая термостабильность смесей в области температур нагретого кокиля – 300–320 °С, что исключает «горячую» деформацию стержня. При эпоксидном процессе деформация стержня в горячем кокиле вероятнее, и его применение требует предварительных испытаний в производственных условиях.

Для экономической оценки используются данные США о стоимости изготовления разными процессами 1 т стержней (в дол. США), представленные в табл. 13.2.

Таблица 13.2

Стоимость изготовления 1 т стержней

Состав смеси	Cold-Vox-Amin	Эпокси-SO ₂	MF-процесс
Песок	25	25	25
Связующее	31,3	44,0	30,1
Катализатор и очистка	4,2	3,5	17,7
Суммарная стоимость 1 т стержней	60,5	72,5	72,8

Сравнить процессы с отверждением газообразными катализаторами по экологическим показателям можно только условно, поскольку в производстве действуют специфические факторы, такие как устройство вентиляционной системы, условия прогрева стержней в формы, составы стержневой и формовочной смесей. Для условной оценки используют лабораторные данные о газовой выделении по фиксированной для данных испытаний методике или по результатам анализа воздушной среды в промышленных условиях также с указанием условий замеров.

Общее преимущество «холодных» процессов перед «горячими» – отсутствие выделений в окружающую среду токсичных компонентов – фенола, формальдегида, метанола (на стадии изготовления стержней). Объектом периодического контроля является только наличие в воздухе триэтиламина – в зонах, окружающих стержневую машину и первичного хранения стержней. Показательным является сравнение токсичности (ПДК) газовой выделений при «горячем» и «холодном» процессах (табл. 13.3).

Таблица 13.3

Данные о газовой выделении

Процесс	Газовые выделения	Значения, мг/м ³
Hot-Vox-процесс	Фенол	0,1
	Формальдегид	0,05
	Метанол	5
Cold-Vox-Amin-процесс	Триэтиламин	10

Объем газовыделений как при изготовлении стержней, так и при заливке, охлаждении и выбивке отливок при «холодных» процессах в 1,5–1,7 раза ниже, чем при «горячих», в связи с меньшим общим содержанием связующей композиции.

На «холодной» стадии процесса изготовление наиболее безопасны процессы с продувкой метилформиатом, диметоксиметаном и CO₂ однако, с учетом всего комплекса технологических параметров и стоимости, область их применения ограничена. Объем газовыделений при заливке и охлаждении форм при «холодных» процессах существенно ниже, чем при «горячих». Некоторые сведения о номенклатуре и допустимых концентрациях компонентов газовых смесей, образующихся при заливке, охлаждении и выбивке, приведены в табл. 13.4.

Таблица 13.4

Номенклатура и допустимые концентрации компонентов газовых смесей, образующихся при заливке, охлаждении и выбивке

Процесс	Газовые выделения	Допустимые значения, мг/г ³ в смену
Cold-Box-Amin	Окись углерода	20
	Ароматические изоцианаты	0,5
	Фенол	0,1
	Формальдегид	0,05
Эпокси-SO ₂	Окись углерода	20
	Диоксид серы	10
	Фенол	0,1
	Акриловая кислота	–
	Гидроксиакрилат	–
MF-процесс	Окись углерода	20
	Фенол	0,1
	Формальдегид	0,05
«Hot-Box»-процесс	Метанол	5,0
	Формальдегид	0,05
	Фурфурол	0,05
	Фуриловый спирт	0,05
	Фенол	0,1
	Аммиак	20,0
	Цианиды	0,3
	Окислы азота	23,0
	Бензол	0,1

Анализ приведенных данных и опыт работы западных и российских фирм показывает, что при переходе от «горячих» ящиков к любому из «холодных» процессов расходы, связанные с вентиляцией, газоочисткой, санкциями органов экологического контроля существенно снижаются.

Холодные процессы по газовыделениям при заливке и охлаждении форм принципиально мало различаются, что следует из приводимых в табл. 13.5 данных по скорости выделения газов (1 г газа на 1 г связующей композиции); в числителе – Cold-Box-Amin, в знаменателе – Эпокси-SO₂-процесс.

Таблица 13.5

Скорости выделения газов

Время наблюдений, мин	Формальдегид	Ароматические изоцианаты	Фенол	Ароматические углеводороды	Акриловая кислота	Гидроксиэтилкрилат	Диоксид серы
0–15	0,016/–	0,028/–	1,58/2,45	2,2/7,8	–/0,33	–/0,25	–/0,15
16–30	0,015/–	0,044/–	3,19/3,36	4,7/7,5	–/0,47	–/0,27	–/0,13
31–45	0,01/–	0,069/–	3,89/4,35	5,6/6,5	–/0,34	–/0,27	–/0,18
46–60	0,01/–	0,054/–	3,08/4,01	4,7/ 5,0	–/0,37	–/0,30	–/0,08

Как видно, из этих двух процессов Cold-Box-Amin-процесс в экологическом плане предпочтительнее.

Лекция 14 ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕРЖНЕЙ

14.1. Процессы для мелкосерийного производства стержней

Традиционные процессы изготовления стержней в серийном и единичном производстве из смесей с синтетическими связующими, применяемые в отечественной промышленности, основаны на использовании карбомидных, фенольных и фурановых смол и их комбинаций.

Carbophen (ФС-СО₂). Процесс разработан в 1985–1987 гг. в ФРГ и США. Стержневая смесь состоит из кварцевого песка и 2,8–3,0 % модифицированной гидроокисью калия фенольной смолы. При продувке смеси СО₂ формируется кислая среда, в которой активно происходит отверждение. Расход СО₂ составляет 5–6 л/мин при избыточном давлении 0,3–0,5 атм. Процесс упрочнения завершается при выдержке на воздухе за счет СО₂ воздуха.

Процесс создан как альтернатива СО₂-процессу, поскольку решает проблему выбиваемости и при этом не требует токсичного отвердителя. Однако из-за относительно невысокой прочности его применяют в основном для стержней несложной конфигурации. Используется на Металлическом заводе (г. Санкт-Петербург).

Процесс отверждения проходит по схеме: модифицированная фенольная смола (водный раствор) + СО₂, отвержденная смола + гидроокись калия + карбонат калия.

Модифицированная смола содержит инициатор – гидроокись калия, которая при высоком значении рН активна. Углекислый газ в этом водном растворе создает кислую среду, вследствие чего проходит начальная стадия конденсации олигомера и формирование прочности смеси, достаточной для извлечения стержня из ящика. Дополнительный рост прочности достигается при последующей выдержке на воздухе за счет остаточного СО₂.

Полное отверждение можно ускорить подсушкой стержня в сушиле или микроволновой печи, что обеспечивает значительное поверхностное упрочнение.

Сразу после продувки....	1,0–1,2
30 с.....	1,5
60 с.....	2,0
Через 24 ч.....	3,0/2,4*

*В числителе – при влажности 55 %; в знаменателе – при 95 %. Значения прочности в МПа. Данные получены при 2,8 % связующей композиции, давлении продувки 0,35 атм и скорости продувки 6 л/мин.

Считается, что общий цикл отверждения примерно равен циклу процесса Cold-Vox-Amin, принимая во внимание время на продувку стержня воздухом от остатков амина. Однако на практике процесс с СО₂ в массовом в крупносерийном производстве не используется, в том числе из-за невысокой прочности в момент извлечения стержня.

Опыт литейных цехов, применяющих этот процесс, показывает, что он может конкурировать с Cold-Vox-Amin- и MF-процессами при

изготовлении компактных несложных стержней, а также взамен ЖС-СО₂-процесса и процессов с сушкой. При этом следует принять во внимание ряд аргументов:

- фенольное связующее не содержит азота, серы, фосфора;
- содержание свободного фенола и формальдегида < 0,1–0,2 %;
- отсутствуют такие дефекты, как блестящий углерод, ситовидная пористость, просечки, горячие трещины;
- газовыделения при изготовлении стержней, заливке, выбивке незначительны;
- запах при смесеприготовлении отсутствует, условия на стержневом участке приемлемы;
- нет проблем, связанных с токсичностью отвердителя;
- можно использовать как водные, так и спиртовые краски;
- трудоемкость очистных операций снижается;
- взрывоопасные и легковоспламеняющиеся материалы не используются.

14.2. Направления развития процессов изготовления стержней

Новейшие разработки ведущих производителей связующих показывают, что в настоящее время идет активный поиск в области создания «экологически чистой» системы для изготовления разовых литейных стержней.

Производители оборудования для литейного производства всечески поддерживают новаторство в области литейной химии и сами участвуют в различных автономных проектах по созданию «экологически чистых» связующих.

Так, например, фирма Laetpre поставляет газогенераторы для всех процессов с газовым отверждением, в том числе и для MF, для дозировки и кондиционирования газообразного СО₂, разработала новый тип газогенератора для три метиламина, который дозирует катализатор в газообразном состоянии, а также доставляет ТМА в контролируемом узком интервале давления и температуры, совместно с концерном Peugeot проводит работы по адаптации процесса получения стержней и форм методом замораживания на пескострельных автоматах. Намечается внедрение принципиально нового процесса в производственных условиях автомобилестроения.

Несмотря на положительное развитие в области литейной химии, в течение следующих 10 лет можно ожидать:

– динамическое развитие экологических версий амин-процесса, как самого производительного и обладающего несравнимым комплексом технологических свойств;

– дальнейший спад развития методов SO_2 и MF за счет соответственно амин-процесса и процесса CO_2 : на основе фенольных смол (оба метода имеют критические свойства – для SO_2 это экология, для MF – плохая регенерационная способность);

– появление новых, экологически чистых связующих на неорганической основе для специального применения, и особенно для получения отливок из алюминиевых сплавов;

– резкое уменьшение доли классического процесса Hot-Box за счет отдельных процессов в ненагреваемой оснастке, как, например Cold-Box (экологические версии) или CO_2 на основе фекальных смол (для более простых отливок).

Тенденции развития при производстве оборудования для изготовления стержней по мнению исследователей Германии следующие:

– разработка специального периферийного оборудования для приготовления смесей с «новыми» характеристиками, для концентрирования всех возможных катализаторов и отвердителей, а также для автоматизации процессов сборки стержней в пакет;

– адаптирование пескострельных автоматов к специфическим условиям данного процесса отверждения стержней;

– дальнейшее развитие автоматизированных и роботизированных систем для контроля качества стержней, для съема и очистки комплектов модельной оснастки, а также для складирования и транспортирования стержней.

Лекция 15

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕРЖНЕЙ

Eshamine-Plus (Эшамин-плюс)

Этот процесс предложила фирма Fosco.

Основная особенность этого процесса – продувка триметиламином (ТМА), представляющим третичный амин с точкой кипения $3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Каталитическое отверждение с этим амином происходит практически мгновенно.

Технологические преимущества системы:

– уменьшение общего расхода амина для отверждения стержневой смеси (около 50–70 % в сравнение с триэтиламином (ТЭА));

- увеличение производительности машины на 20–50 % за счет уменьшения времени продувки;
- не образуется конденсат аминов в стержне;
- более высокая начальная прочность, что делает тонкостенные стержни особенно устойчивыми в условиях низких температур в высокой влажности атмосферы хранения;
- уменьшается доля связующего в рецептуре смеси;
- значительно уменьшается прилипаемость к модельной оснастке.

Ecocure (Экокюр)

Под наименованием Ecocure 30/60 фирма Ashland разработала новое поколение экологических систем для процесса Cold-Box-Amin.

Основная особенность системы:

- содержание органических составляющих значительно уменьшено (по бензолу – на 20 %, по ксилолу – на 35 %, по толуолу – на 60 %, отсутствуют ароматические растворители);
- стабильность против повышенной влажности гораздо выше, чем при применении обычных систем;
- уменьшенная прилипаемость к модельной оснастке;
- увеличена термическая стабильность системы, а газовыделение в результате деструкции смолы начинается при более высоких температурах;
- увеличена реакционная способность системы (полимеризация требует на 25–50 % меньше аминов);
- за счет высокой начальной прочности возможно уменьшить долю связующего в рецептуре смеси на 10 %, а количество амина – на 40 %.

Isomax (Айзамакс)

Разработка фирмы Ashland.

Особенности системы:

- отличная живучесть – 10–48 ч;
- высокие прочностные характеристики даже на основе песков с повышенным содержанием глинистых составляющих;
- реакция отверждения с участием аминов в образовании полимера;
- уменьшенный цикл отверждения (до 25 % в сравнении с обычными системами);
- содержание изоцианата в системе уменьшено в два раза;
- отсутствие фенола и формальдегида;
- отличная подвижность смеси при заполнении модельной оснастки.

Gasharz (Газхарц)

Фирма Huttenes-Albertus предлагает своим клиентам экологически усовершенствованную версию классической системы Gasharz.

Классические ароматические растворители заменены эфирами масел растительного происхождения (рапса).

Преимущества предлагаемой системы следующие:

- растительные эфиры имеют: природоестественное происхождение, высокую температуру кипения (около 300 °С), низкую вязкость, низкое парциальное давление паров (во время хранения и транспортирования выделяется минимальное количество паров), почти нейтральный запах, эфиры не горят – транспортирование и хранение проблематично;

- общая доля летучих компонентов системы уменьшена примерно в два раза, это приводит к значительному уменьшению запахов, особенно на участках заливки и выбивки;

- высокая реакционная способность системы за счет полярности химической связи, что дает возможность уменьшить расход аминов во время продувки;

- улучшенная термическая стабильность.

Новые связующие для процесса Cold-Vox-Amin

В 1996 г. в литейной промышленности появились новые, более экологичные системы Cold-Vox-Amin (система-комплекс применяемых химических веществ и процесс), которые, наряду с уменьшением выделения запахов при изготовлении стержней, а также уменьшением ВТХ-параметра (выделения бензола, толуола и ксилола) после заливки, обладают значительными технологическими преимуществами перед классическими системами:

- очень хорошее отделение стержня от оснастки (низкая прилипаемость);

- минимальное нарастание пленки связующего на поверхностях оснастки;

- снижение расхода катализатора;

- повышение производительности;

- уменьшение дефектов отливок из-за эрозии или просечек;

- высокая термостойкость;

- повышение размерной точности отливок.

В новых системах применяется смола и отвердительная композиция на основе метиловых эфиров растительного масла вместо ранее

применявшегося ароматического гидрокарбоната с высокой температурой кипения.

Метилловые эфиры растительного масла обладают свойствами, позволяющими им быть идеальными растворителями для связующего системы Cold-Vox-Amin:

- высокая температура кипения;
- низкая вязкость;
- отсутствие запахов.

Более того, эти материалы безопасны для работы, негорючи и просты в хранении и транспортировке. Технологические преимущества заключаются в различной полярности сложных метиловых эфиров растительного масла по сравнению с обычными растворителями. Полярность растворителя значительно влияет на свойства и параметры производства стержней: скорость реакции, расход амина, развитие прочности.

Эти три параметра определяются характером распространения амина, т. е. взаимодействием между амином и растворителем, что определяется диффузией амина.

Полярность связующей системы увеличивает стабильность стержней при их хранении в сырой атмосфере и применении антипригарных красок на водной основе.

За последние 3 года более 50 литейных заводов перешли на применение новых систем Cold-Vox-Amin с положительными производственными результатами. В дополнение к исследованиям во время изготовления стержней и форм были измерены выделения после заливки форм (термического нагружения), исследованы качество отливок и влияние на оборотную формовочную смесь.

Отношение форма/металл на многих литейных заводах находится в пределах 4/1–10/11, а количество стержневой смеси, попадающей в оборотную формовочную смесь, составляет 2–7 %.

Измеренное количество (остаточное) метиловых эфиров растительного масла в формовочной смеси составляло:

- для чугуновых отливок 0,003–0,015 %;
- для алюминиевых отливок 0,020–0,015 %.

По опыту литейных заводов до настоящего времени не выявлены различия во влиянии новой и классической систем Cold-Vox-Amin на свойства формовочной смеси.

Замена ароматических гидрокарбонатов на метиловые эфиры растительного масла ведет к уменьшению выделений в стержневых участках за счет уменьшения летучих органических соединений. Из-

за высокой точки кипения около 300 °С испарение растворителя в стержнях настолько низкое, что запах растворителя не ощущается при изготовлении или хранении стержней.

Положительные результаты нашли подтверждение и для алюминиевого литья. Использование таких систем приводит к увеличению прочности стержней, большей скорости реакции отверждения, снижается склонность стержней к прилипанию и уменьшается загрязнение оснастки. Экономические показатели также улучшаются за счет сокращения расхода амина и увеличения производительности.

Исследования в чугунолитейных цехах показали уменьшение ВТХ – параметра (выделений бензолтолуолксиленов) до 25–40 %.

Работы по замещению ароматических растворителей более экологичными аналогами еще не завершены; продолжается дальнейшее совершенствование.

В настоящее время классические и новые связующие системы Cold-Vox-Amin содержат от 4 до 7 % свободного фенола. Исследования, проводимые компанией Huttene-Albertus, имеют целью снижение содержания фенола в связующих смолах.

Результаты этих работ весьма обнадеживающие. Начинается производство материалов с содержанием свободного фенола менее 1 %. Новое связующее (исследования еще не завершены) должно привести следующие преимущества:

1. Не потребуются сертифицировать, смолы не будут более считаться опасными материалами, что также упрощает и удешевляет их транспортирование и хранение.
2. Уменьшение прилипаемости стержневой смеси к оснастке.
3. Увеличение термостойкости.
4. Уменьшение выделений фенола.
5. Уменьшение содержания свободного фенола в формовочной смеси.
6. Дальнейшее снижение выделений бензола, толуола, ксилола после заливки.

В последнее время крупные автомобильные компании активно внедряют литье блоков цилиндров и головок блоков в пакетных формах из стержней, изготовленных по процессу Cold-Vox-Amin. Участки изготовления пакетных форм представляют собой полностью автоматизированные комплексы стержневых автоматов и роботов, обеспечивающих дообработку стержней, их покраску, подсушку и сборку в пакетную форму без участия человека.

Лекция 16 ТРЕБОВАНИЯ К СОВРЕМЕННЫМ ФОРМОВОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ

16.1. Песчано-глинистые (бентонитовые) смеси

Формовочные кремнеземные пески

Требования к пескам изложены в табл. 16.1.

Таблица 16.1

Свойства кремнеземных песков

Показатель	Значение
Минералогический состав: SiO ₂ , %	не менее 98,0
Fe ₂ O ₃ , %	не более 0,2
Глинистые частицы, %	не более 0,5
Окислы щелочных металлов, %	не более 0,8
Потери при прокаливании, %	не более 0,2
Свойства:	
– зернистость	0,16–0,2
– форма зерен	желательно круглая
– коэффициент однородности, %	более 60
– массовая доля влаги, %	менее 6
– огнеупорность, °С	более 1700
– рН, ед.	6,2–7,3

Формовочные бентонитовые глины

Требования к бентонитовым глинам изложены в табл. 16.2.

Таблица 16.2

Свойства бентонитовых глин

Свойства	Значение
Содержание монтмориллонита, %	не менее 75
Прочность на сжатие во влажном состоянии, кгс/см ²	более 1,0
Прочность при разрыве в зоне конденсации влаги, кгс/см ²	не менее 28
Термостойкость, ед.	не менее 0,9
Влажность, %	не более 10
Коллоидальность, %	не менее 80

Уголь гранулированный

Требования к углю гранулированному приведены в табл. 16.3.

Таблица 16.3

Свойства угля гранулированного

Показатель	Значение						
	Размер стороны ячейки сита, мм	1,00	0,630	0,315	0,2	0,1	0,063
Остаток на сите	0	< 3	35–50	20–30	< 25	< 15	

«Крахмалит»

Требования к «Крахмалиту» изложены в табл. 16.4.

Таблица 16.4

Свойства «Крахмалита»

Показатель	Характеристика и нормы
Внешний вид	Порошок кремового цвета
Влажность, %	не более 12
Набухаемость в холодной воде, мг/г	13–16
Насыпная масса, г/см ³	0,25–0,35
Крупность помола (остаток на сите 0,5)	не более 15

Комплексная литейная формовочная добавка «Литакарб»

Требования к литейной формовочной добавке «Литакарб» изложены в табл. 16.5.

Таблица 16.5

Свойства добавки «Литакарб»

Показатель качества	Значение
Содержание серы, %	0,45–0,55
П.П.П., %	75–90
Летучие, %	37–40
Выход блестящего углерода, %	10–12
Содержание золы, %	5,0–6,0
Газотворность, см/г	11,0–11,5

16.2. Смоляные холоднотвердеющие смеси

Формовочные кремнеземные пески

По гранулометрическому и химическому составу пески не отличаются от используемых при «сырой» формовке, однако содержание глинистых частиц не должно превышать 0,05 % (во избежание перерасхода дорогостоящих смол), т. е. пески должны быть обогащенными. Песок должен иметь округлую форму, нейтральный рН, влажность не более 0,25 %, температуру от +18 до +30 °С.

Связующие для NO-BAKE-процесса

Смоляное связующее выбирают с учетом допустимого содержания азота в холоднотвердеющих смесях, 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. Предел прочности при растяжении образца, отвержденного в течение 1 ч – не менее 0,2 МПа.

Связующие для Alphaset-процесса: обычно в формовочную смесь вводят 1,2–1,6 % смолы, а в стержневую смесь 1,3–1,8 % от количества песка; количество отвердителя – 30 % от массы смолы; прочность смеси на сжатие на чистом кварцевом песке через 1; 4; 24 ч соответственно составляет 0,16; 0,28; 0,38 МПа.

Связующие для Per-Set-процесса: соотношение фенольной смолы и изоционата – 50/50 при общем количестве связующего 0,7–1,5 %; катализатор вводят непосредственно в смесь или предварительно в фенольную часть в количестве 5–10 % от ее массы; прочность на разрыв при живучести 10–16 мин через 1 ч составляет соответственно 0,8–1,3 МПа, а через 24 ч – 1,9–2,5 МПа.

Связующие для Cold-box-процесса

Cold-box-amin-процесс: прочность при разрыве при 1,25 % связующего сразу после продувки 1,0–1,2 МПа (моторные отливки – 0,7–1,0), через 24 ч – 2,0–2,1 МПа; живучесть – 4–5 ч; расход амина – 1–1,3 г на 1 кг смеси.

Эпокси-SO₂-процесс: содержание связующего – 1,2 % от массы смеси, расход газа на 1 т смеси – 6–12 г; прочность при разрыве в конце продувки – 1,5–2,0 МПа; через 4 ч – 4–5 МПа.

Resol-CO₂-процесс: содержание связующего – 2,8–3,0 % от массы смеси, расход углекислого газа 40–60 % от массы связующего; прочность на разрыв через 1 ч после продувки – более 0,6 МПа.

Ветасет-процесс: содержание смолы обычно составляет 1,6–1,8 % от массы смеси; расход метилформиата – 20–30 % от массы связующего; прочность смеси при разрыве составляет 0,6–0,8 МПа.

16.3. Вакуумно-пленочная формовка

Формовочные кремнеземные пески

Песок должен быть с малым содержанием пылевидной фракции. В данное время имеется тенденция к применению мелкозернистого песка при формовке без окраски и к применению сравнительно крупнозернистого песка для формовки с последующей окраской. Обычно применяется кварцевый песок со средним размером зерна 0,16–0,2 мм.

Литература

1. Бречко, А. А. Формовочные и стержневые смеси с заданными свойствами / А. А. Бречко, Г. Ф. Великанов. – Ленинград : Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1982. – 216 с.

2. Гуляев, Б. Б. Формовочные процессы / Б. Б. Гуляев, О. А. Корнюшкин, А. В. Кузин. – Ленинград : Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1987. – 264 с.

3. Кукуй, Д. М. Теория и технология литейного производства / Д. М. Кукуй, В. А. Скворцов, В. Н. Эктова. – Минск : Дизайн ПРО, 2000. – 416 с.

4. Степанов, Ю. А. Формовочные материалы / Ю. А. Степанов, В. И. Семенов. – Москва : Машиностроение, 1969. – 157 с.

5. Технологические процессы и оборудование для модернизации литейного производства в машиностроении (формы и стержни) : сб. руководящих техн. материалов по соврем. эффективным технолог. процессам формообразования точ. отливок для деталей в машиностроении. – Москва : ИТЦМ «Металлург», 2002. – 285 с.

6. Формовочные материалы и технология литейной формы : справ. / под общ. ред. С. С. Жуковского. – Москва : Машиностроение, 1993. – 432 с.

Содержание

Лекция 1. Формовочные и стержневые смеси.	
Общая классификация.....	3
1.1. Песчано-глинистые смеси.....	4
1.2. Песчано-жидкостекольные смеси.....	6
1.3. Песчано-смоляные смеси.....	8
Лекция 2. Огнеупорные наполнители.....	10
2.1. Кварцевые формовочные пески.....	10
2.2. Свойства формовочных песков.....	12
Лекция 3. Некварцевые пески.....	16
Лекция 4. Связующие.....	20
Лекция 5. Глинистые связующие.....	27
Лекция 6. Смолы.....	30
6.1. Синтетические смолы кислотного отверждения.....	30
6.2. Смолы карбамидоформальдегидного класса.....	33
6.3. Смолы полифуранового класса.....	41
6.4. Отвердители ХТС.....	41
Лекция 7. Жидкостекольные связующие.....	42
Лекция 8. Добавки специального назначения.....	45
Лекция 9. Технологии и смеси для многономенклатурного производства отливок.....	47
Лекция 10. Процесс α -set.....	50
Лекция 11. Процессы Per-Set, Resol-CO ₂	53
Лекция 12. Процессы для массового и крупносерийного производства стержней.....	57
Лекция 13. Эпокси-SO ₂ . Betaset-процесс. Технологические основы выбора процесса.....	60
13.1. Выбор процесса для производства стержней.....	62
Лекция 14. Тенденции развития процессов изготовления стержней..	66
14.1. Процессы для мелкосерийного производства стержней. ...	66
14.2. Направления развития процессов изготовления стержней.....	68
Лекция 15. Перспективные направления развития процессов для изготовления стержней.....	69
Лекция 16. Требования к современным формовочным материалам ..	74
16.1. Песчано-глинистые (бентонитовые) смеси.....	74
16.2. Смоляные холоднотвердеющие смеси.....	76
16.3. Вакуумно-пленочная формовка.....	77
Литература.....	78

Учебное электронное издание комбинированного распространения

Учебное издание

**Одарченко Игорь Борисович
Юшкина Ольга Леонидовна**

ФОРМОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Курс лекций
по дисциплине «Теория и технология литейного
производства» для студентов специальности
1-36 02 01 «Машины и технология
литейного производства»**

Электронный аналог печатного издания

Редактор *Н. В. Гладкова*
Компьютерная верстка *Н. Б. Козловская*

Подписано в печать 01.03.10.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Ризография. Усл. печ. л. 4,88. Уч.-изд. л. 4,91.

Изд. № 176.

E-mail: ic@gstu.by
<http://www.gstu.by>

Издатель и полиграфическое исполнение:
Издательский центр учреждения образования
«Гомельский государственный технический университет
имени П. О. Сухого».

ЛИ № 02330/0549424 от 08.04.2009 г.
246746, г. Гомель, пр. Октября, 48.