

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ ФОРМОВОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОТЛИВОК, ПОЛУЧАЕМЫХ В РАЗОВЫХ ФОРМАХ

В.Г. Гурлев

ANALYSIS OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES OF STRUCTURE FORMATION OF LIQUID GLASS MOLDING AND CORE MIXTURES IN DISPENSABLE MOLD CASTING

V.G. Gurlev

Одной из основных задач литейного производства является снижение трудовых, материальных и энергетических затрат при получении литых заготовок наряду с повышением качества изделий. Разработка и совершенствование расчётно-экспериментальных методов прогнозирования свойств жидкостекольных связующих композиций для изготовления литейных стержней, форм и противопригарных покрытий на основе изучения закономерностей протекания физико-химических процессов формирования их структуры относятся к наиболее приоритетным и актуальным научно-техническим программам машиностроения. Основной целью работы является создание научно обоснованных рекомендаций и методов по реализации знаний о формировании структуры смесей и взаимодействии форм и стержней с расплавленным металлом в процессе изготовления отливок.

Ключевые слова: литейные стержни, формы и противопригарные покрытия, жидкостекольные связующие композиции, физико-химические процессы, формирование структуры литейных форм и стержней.

Reducing labor, material and energy costs in obtaining castings, along with improving the quality of products is one of the main objectives of foundry engineering. Development and improvement of computational and experimental methods for predicting the properties of liquid glass binding compositions for the manufacture of cores, molds and antiburning coatings based on the study of physical and chemical processes of formation of their structure, are among the most urgent scientific and technical programs of mechanical engineering. The main purpose of the paper is to provide scientific advice and techniques for the implementation of knowledge about the formation of the structure and interactions of molds and core mixtures with the molten metal in the manufacture of castings.

Keywords: foundry rods, shapes and antipenetration coverage, zhidkostekolnye binder composition, physico-chemical processes, structure formation of molds and cores.

Несмотря на большое количество опытных, конструкторских и исследовательских работ, посвящённых формообразованию при использовании жидкостекольного связующего, дальнейшее углубление знаний в этой области позволит расширить использование в литейном производстве жидкого стекла, как наиболее полно удовлетворяющего технологическим, экономическим и экологическим требованиям связующего. Разработка и совершенствование расчётно-экспериментальных методов прогнозирования свойств жидкостекольных связующих композиций для изготовления литейных стержней, форм и противопригарных покрытий на основе изучения закономерностей протекания физико-химических процессов формирования их структуры относятся к наиболее при-

оритетным и актуальным научно-техническим программам машиностроения. В этом случае важное значение приобретает совершенствование технологии приготовления формовочных и стержневых жидкостекольных смесей. Это в первую очередь относится к изготовлению разовых форм, в которых в настоящее время производится основная масса отливок.

Формирование структуры смесей происходит в результате взаимодействия связующего и наполнителя, что сопровождается определёнными процессами массо- и теплообмена, фиксированием новообразований в микрослоях по границам контактов, уплотнением и упрочнением связующего, сближением и уплотнением полидисперсных частиц огнеупорного наполнителя. В результате ана-

лиза физических параметров связующей композиции и оптимального содержания её в смесях установлена взаимосвязь между поверхностным натяжением и толщиной силикатной плёнки на зёрнах огнеупорного наполнителя:

$$C_{\text{ж}} = k_i V_{\text{T}} \rho \frac{\sigma_{\text{жг}}}{\sigma_{\text{тг}}} \text{ или } C_{\text{ж}} = k \rho \delta_{\text{ж}} S_{\text{T}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ж}}$ – количество связующей композиции; k – коэффициент, учитывающий потери; ρ – плотность связующего; $S_{\text{T}} = S_{\text{ж}}$ – площади поверхностей наполнителя (связующего); $V_{\text{ж}}$ – объём связующего, $V_{\text{ж}} = \delta_{\text{ж}} S_{\text{ж}}$, где $\delta_{\text{ж}}$ – толщина оболочки связующего; V_{T} – объём наполнителя, $\bar{V}_{\text{T}} = \frac{4}{3} \pi \bar{R}_{\text{T}}^3$, где \bar{R}_{T} – усредненный радиус зерен наполнителя; $\bar{R}_{\text{T}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n d_i k_i$, где d_i – диаметр i -й частицы наполнителя, k_i – коэффициент, учитывающий число i -х частиц наполнителя; $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностное натяжение жидкости (связующей композиции); $\sigma_{\text{тг}}$ – поверхностное натяжение наполнителя.

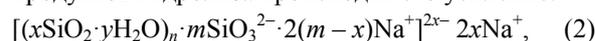
Эффективным направлением в разработке различных составов жидкостекольных смесей с пониженным содержанием связующего является получение связующей композиции с минимальной поверхностной энергией. Исходя из условий термодинамического равновесия системы, процесс смачивания зёрен наполнителя связующим при изготовлении смесей или противопопригарных покрытий протекает при условии, что поверхностное натяжение твёрдого вещества $\sigma_{\text{тг}}$ много больше поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{\text{жг}}$. В этом случае равнозначной прочности различных смесей возможно достичь при меньшем содержании связующего. В качестве модифицирующих добавок выбраны следующие соединения: смола ФСМ-1 модифицированная и триэтанолламин, относящиеся к классу сшивающих добавок и проявляющие свойства ПАВ; сульфат алюминия и сульфат аммония, играющие роль кислых добавок.

Принцип действия сшивающих добавок заключается в том, что они своими функциональными группами связываются с гидроксильными поверхностями группами жидкостекольного связующего, через водородные связи, выполняя, таким образом, функции «мостиков», сшивающих молекулы поликремниевой кислоты. Триэтанолламин из-за наличия трёх функциональных гидроксильных групп сильно интенсифицирует поликонденсационные процессы в жидкостекольном связующем в результате протекания реакции

$$\equiv \text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 \rightarrow \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Смола ФСМ-1, являясь полимерным соединением, в меньшей степени проявляет так называемое сшивающее действие. При отверждении как индивидуально резольной смолы ФСМ-1, так и в композиции с жидкостекольным связующим возникают большие внутренние напряжения. Поэтому проведены исследования по изучению и разработке комплексной органоминеральной модифици-

рующей добавки, в состав которой кроме смолы ФСМ-1 входят водные растворы сульфата аммония и сульфата алюминия. При добавлении водных растворов данных соединений в резольную смолу создаются условия для образования в ней небольшого количества новолачной смолы. Этот процесс возможен благодаря содержанию значительного количества метилольных групп в резольной смоле и наличию свободного фенола (до 0,5 % в ФСМ-1). Создание кислой среды, являющейся необходимым условием получения новолачной смолы, способствует протеканию данной реакции. Образующаяся новолачная смола, относящаяся к классу термопластичных смол, остаётся в органоминеральном комплексе как пластифицирующая добавка. Кроме того, в смоляном комплексе содержатся непрореагировавшие со смолой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, которые, взаимодействуя с водным раствором силиката натрия, способствуют образованию SiO_2 -золя кремниевой кислоты. Используемые соли образованы ионами электролитов различной силы. В водной среде такие соединения гидролизуются и в результате взаимодействия продуктов гидролиза происходит его усиление:



т. е. в данном случае процессы гелеобразования обусловлены взаимным действием сшивающих и кислых добавок.

Для приготовления связующих композиций использовались: водный раствор натриевого жидкого стекла с модулем от $M = 2,60 \dots 3,00$ и плотностью $\rho = 1,40 \dots 1,41$ г/см³; 50...55 %-ный водный раствор триэтанолламина (ТЭА); водный раствор смолы ФСМ-1 плотностью $\rho = 1,07 \dots 1,10$ г/см³; 30...33 %-ный водный раствор сульфата аммония и 9,0...10 %-ный водный раствор сульфата алюминия.

Смачивающая способность связующих композиций (СК) огнеупорного наполнителя определялась по величине угла смачивания кварцевой подложки связующим. Прочностные характеристики плёнки связующего – по величинам внутренних напряжений, возникающих в процессе отверждения в плёнках и по прочности смесей. Кроме того, качество связующей органосиликатной композиции оценивалось по величине её удельной поверхности с определением распределения пор и дефектов по радиусам (метод БЭТ), изучением реологических характеристик при различных температурах, а также по результатам микроскопического анализа плёнок связующего. Опыты проводились по центральному ортогональному композиционному и рототабельному униформ-планированию второго порядка.

После обработки экспериментальных данных на ЭВМ с уровнем значимости $\alpha = 0,05$ (95 % вероятность) получены математические модели исследуемых величин в виде регрессионных уравнений краевого угла смачивания θ и величины внутренних напряжений $\sigma_{\text{вн}}$ связующих композиций. Таким образом, введением в раствор силиката на-

трия выбранных добавок возможно регулировать физико-механические свойства связующих композиций и содержание их в смеси. Наилучшие характеристики смачиваемости ($\theta = 32...35^\circ$) и внутренних напряжений ($\sigma_{\text{вн}} = 15...22$ МПа) связующих композиций убедительно подтверждаются наибольшими значениями прочности смесей на растяжение после тепловой сушки ($\sigma_t = 1,5...2,0$ МПа).

Оценка дефектов поверхности разработанных связующих композиций по методу БЭТ проводилась с оптимизированными составами, которые определены в результате анализа регрессионных моделей. Испытанию подвергались следующие составы связующих композиций: СК-1 – жидкое стекло – 100 %, ФСМ-1 – 4,5...5,5 %, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,0...5,0 %; СК-2 – жидкое стекло – 100 %, ФСМ-1 – 4,5...5,5 %, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 9,0...10,5 %; СК-3 – жидкое стекло – 100 %, ТЭА – 4,5...5,0 %. Произведены исследования по определению величин удельной адсорбции при соответствующей относительной влажности среды. Заданные значения влажности обеспечивались применением водных растворов серной кислоты (H_2SO_4) различных концентраций. Для рассматриваемого интервала монослоя, определяющего величину удельной поверхности, производились расчёты распределения дефектов и пор по радиусам, что подтверждено электронно-микроскопическим анализом структуры плёнок (рис. 1). На микроструктуре пленок связующих композиций хорошо виден результат влияния модифицирующих добавок на процесс качественного изменения структуры жидкостекольного связующего: поликонденсация в виде центров новообразований, распределенных по объему связующего. В этом случае при отверждении возникает более упорядоченная микроструктура.

С применением органосиликатных связующих композиций разработаны и оптимизированы составы стержневых и формовочных смесей. В качестве параметров оптимизации свойств смесей выбраны следующие показатели: прочность на растяжение после отверждения σ_p , МПа и работа выбивки W , Дж (табл. 1).

В настоящее время связующие композиции на основе водного раствора силиката натрия и алюминатов основаны на комплексообразовании алю-

мосиликатных систем. При смешивании раствора щелочи (каустической соды) с активным оксидом $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (γ -глинозёмом) или с гидроксидом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ возможно образование геля алюмината натрия ($2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$). Добавление в водный раствор силиката натрия алюминатных составляющих приводит к связыванию их в алюминаты натрия типа анальцима $[\text{Na}_4(\text{OH}_2)_4] \cdot [\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]$. Известно, что водные растворы алюминатов натрия являются нестабильными и в щелочной среде проявляют коагулирующее действие. Водный раствор рассматривается как соль ($\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) сильного основания NaOH и слабой кислоты HAlO_2 . Электролиты в водной среде гидролизуются с образованием NaOH и HAlO_2 . При смешивании раствора щелочи (каустической соды) с активным оксидом $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (γ -глинозёмом) или с гидроксидом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ возможно образование геля алюмината натрия ($2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$). Добавление в водный раствор силиката натрия алюминатных составляющих приводит к связыванию их в алюминаты натрия типа анальцима $[\text{Na}_4(\text{OH}_2)_4] \cdot [\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]$. При невысоком каустическом модуле ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) частицы гидрооксоалюмината плохо сохраняют свою стабильность, укрупняются, создают центры коагуляции и оказывают сшивающее действие на водный раствор силиката натрия за счёт образования пространственной тетраэдрической сетки, в которой часть ионов Si^{4+} заменена ионами Al^{3+} . Гидрооксоалюминат натрия под воздействием высоких температур подвергается деструкции с образованием $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ и NaOH и последующим их взаимодействием. Образовавшееся соединение 2NaAlO_2 (или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) имеет высокую температуру плавления (около 1650°C) не способствует образованию жидких силикатов и упрочнению формы после её остывания.

Для разработки связующей алюмосиликатной композиции использовалось жидкое стекло с модулем $M = 2,95...3,00$ и плотностью $\rho = 1,40...1,41$ г/см³. Щелочной раствор гидроксида алюминия был получен путём растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ в 45...47%-ном водном растворе щелочи NaOH (соотношение $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{NaOH}$ или $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$ равно 0,25...0,30).

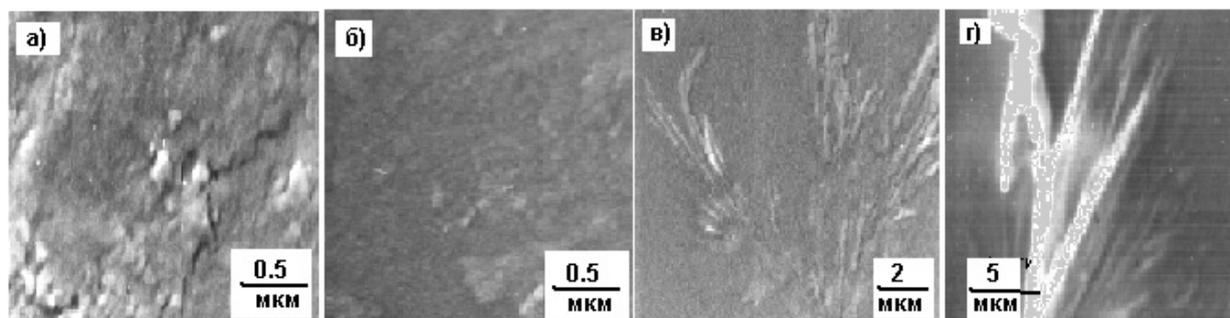


Рис. 1. Микроструктура плёнок связующих композиций: а – исходная СК; б – СК-1; в – СК-2; г – СК-3

Таблица 1

Влияние добавок на свойства связующих композиций и смесей

Вид добавки	Добавка, %	Угол смачивания СК θ , град	Толщина пл. СК δ^* , мкм	Колич. СК в смеси, %	Внутреннее напр. $\sigma_{вн}$, МПа	Колич. силикатной жидкости, %	Прочность смеси на растяжение σ_p , МПа		Работа выбивки образцов W , Дж	
							расч.	эксп.	расч.	эксп.
Смола ФСМ-1	0	53,0	4,5	6,5	27,7	4,2	1,28	1,20	19,5	18,8
			4,0	6,0	29,0	4,0	1,22	1,25	20,7	19,6
	2,0	46,0	4,5	6,5	26,9	4,0	1,32	1,25	20,7	21,0
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3^{**}$	2,0	41,2	4,5	6,5	22,7	3,8	1,48	1,40	13,5	14,0
	8,0									
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3$	3,5	36,0	4,5	6,5	20,4	3,7	1,56	1,49	15,0	14,7
	8,0									
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3$	5,0	30,0	4,5	6,5	18,0	3,6	1,70	1,68	16,6	17,7
	8,0									
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3$	2,0	41,2	4,0	6,0	24,0	3,7	1,43	1,38	10,8	11,7
	8,0									
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3$	3,5	36,0	4,0	6,0	21,6	3,5	1,52	1,49	11,3	12,0
	8,0									
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3$	5,0	30,5	4,0	6,0	19,3	3,4	1,61	1,70	16,0	15,8
	8,0									
ФСМ-1 с $(NH_4)_2SO_4^{**}$	3,0	40,0	4,5	6,5	18,5	3,8	1,62	1,65	13,5	13,9
	5,0									
ФСМ-1 с $(NH_4)_2SO_4$	3,5	37,8	4,5	6,5	18,3	3,7	1,64	1,66	13,0	13,8
	5,0									
ФСМ-1 с $(NH_4)_2SO_4$	3,0	30,8	4,5	6,5	17,7	3,6	1,67	1,72	12,5	13,0
	5,0									
ФСМ-1 с $(NH_4)_2SO_4$	3,0	40,0	4,0	6,0	19,2	3,6	15,5	1,60	11,0	12,0
	5,0									
ФСМ-1 с $(NH_4)_2SO_4$	3,5	37,8	4,0	6,0	18,9	3,6	1,56	1,62	12,3	13,0
	5,0									
ТЭА	2,0	39,6	4,0	6,0	26,8	3,65	1,31	1,35	10,7	11,7
ТЭА	2,0	39,6	4,5	6,5	24,4	3,70	1,41	1,40	11,9	12,3

* Толщина прослоек связующих композиций на зёрнах кварцевого наполнителя при заданном количестве связующего в смесях определена по выражению (1).

** Добавки сульфатов алюминия и аммония в составе ФСМ-1 в % от массы смолы.

Связующая композиция готовилась смешением алюминатного раствора в соотношении 20/80...30/70 с жидкостекольным связующим и добавлением γAl_2O_3 от 1,0 до 6,5 %. С применением алюмосиликатной связующей композиции на первом этапе были разработаны составы стержневых смесей на одном (свежем) кварцевом песке $5K_2O \cdot 2O_3$. В дальнейшем при разработке стержневых и формовочных смесей оксид алюминия (γAl_2O_3) не добавлялся в связующую композицию, а в состав смеси вводили, в одном случае, ниже-увельскую глину (30...35 % Al_2O_3), а в другом – отработанную песчано-глинистую смесь (8...11 % Al_2O_3). После обработки результатов экспериментов на ЭВМ получены математические модели, по которым производилась оценка реализации прочности, осыпaeмости и выбиваемости. В табл. 2 приведены варианты составов и свойств стержневых смесей с алюмосиликатной связующей композицией (АССК).

Водные растворы алюминатов натрия являются нестабильными и в щелочной среде проявляют коагулирующее действие. Водный раствор можно рассматривать как соль ($NaAlO_2 \cdot 2H_2O$) сильного основания NaOH и слабой кислоты $HAIO_2$. Такие электролиты в водной среде гидролизуются с образованием NaOH и $HAIO_2$. В настоящее время связующие композиции в виде водного раствора силиката натрия и алюминатов основаны на комплексобразовании алюмосиликатных систем. При смешивании раствора щелочи (каустической соды) с активным оксидом γAl_2O_3 (γ -глинозёмом) или с гидроксидом алюминия $Al(OH)_3$ возможно образование геля алюмината натрия ($2Na [Al(OH)_4]$). Добавление в водный раствор силиката натрия алюминатных составляющих приводит к связыванию их в алюминаты натрия типа анальцима $[Na_4(OH)_4] \cdot [Al_4Si_8O_{24}]$. Таким образом, выявлены зависимости влияния каждого из компонентов

Таблица 2

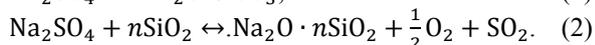
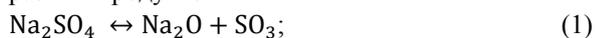
Составы и свойства стержневых смесей с АССК

Код алюмосиликатной смеси (АСС)	Состав смеси				Свойства смесей		
	мас. соотн. Al ₂ O ₃ /NaOH – алюминатный раствор (Ar)	мас. соотн. (Ar)/Gs – связ. композиция (Sv)	кол-во Sv, (% от массы огнеуп. наполн.)	соотношение песок/ОПГС	прочность на растяж. σ_p , МПа	сырая прочность σ_c , кг/см ²	работа выбивки W , Дж
АСС-1,1	0,25...0,30	20/80...30/70	6,0...7,5	45/65...60/40	0,40...0,45	0,07...0,09	2...9
АСС-1,2			7,5...8,5	45/65...60/40	0,40...0,77	0,05...0,07	4...15
АСС-1,3			7,5...8,0	57/43...58/42	0,60...0,65	0,08...0,10	5...6
АСС-2,1			6,0...7,5	50/50...75/25	0,45...0,90	0,10...0,05	4...25
АСС-2,2			7,5...8,5	50/50...75/25	0,60...1,25	0,10...0,05	13...25
АСС-2,3			7,5...8,0	55/45...60/40	0,70...0,80	0,08...0,05	11...12

алюмосиликатного связующего на его свойства. Определены количественные соотношения компонентов алюмосиликатной связующей композиции и технологические приёмы её приготовления. Установлено, что состав АССК, содержащий 20...30 % щелочного алюминатного раствора с соотношением $Al(OH)_3 / NaOH = 0,25...0,30$ и до 6...8% γAl_2O_3 , является оптимальным.

Формирование структуры органосиликатных связующих прослойки между зёрнами термостойкого наполнителя зависит от их температурно-вязкостных свойств и газообразующей способности. Образование пор в силикатных прослойках связующих композиций при воздействии на смесь температуры заливаемого металла является причиной снижения однородности её массы и ослабления прочности смеси после охлаждения отливки. В результате деструкции органических компонентов связующего, в условиях температурных воздействий образуются CO и CO₂-газы. Кроме того, в результате взаимодействия применяемых минеральных добавок с силикатом натрия образуется Na₂SO₄, деструкция которого и взаимодействие с кварцевым огнеупорным наполнителем при температурах свыше 900 °С, также сопровождается выделением газообразных продуктов (SO₂, SO₃, O₂). Вероятность протекания данных процессов проверялась термодинамическими расчётами энергии Гиббса ΔG_T^0 в интервале температур 373...1573 °С и подтверждена термогравиметрическими исследованиями.

В условиях высокотемпературного воздействия от расплавленного металла в плёнках разработанных связующих композиций протекают процессы, сопровождающиеся образованием газообразных продуктов:



Согласно расчётным данным рассматриваемые реакции могут протекать при температурах выше 900...1200 °С. Реакция (2) теоретически возможна при температурах выше 1200 °С. Однако ввиду того, что образовавшиеся системы Na₂SO₄-Al₂O₃-SiO₂ и Na₂O-SiO₂-Na₂SO₄ являются

сложными, то реально протекание реакций возможно и при более низких температурах, что и выявлено при термогравиметрическом анализе. Кроме того, реакция (2) протекает с выделением газов O₂ и SO₂, что приводит к образованию пористой структуры системы, уменьшению теплообмена и увеличению скорости процесса. Выделение газообразных продуктов по реакциям 1 и 2, а также CO и CO₂-газов при деструкции органических составляющих, способствует разрушению массы силикатной прослойки и ослабляет её когезионные связи.

При анализе работ, посвящённых исследованию расширения газовых пузырьков в неограниченной несжимаемой среде, получено дифференциальное уравнение первого порядка

$$\frac{\alpha}{R^3} = P_0 + 4\eta \frac{\dot{R}}{R} + \frac{2\sigma_{жг}}{R}, \quad (3)$$

где $\alpha = P_{i0}R^3$; P_{i0} – давление газа в пузырьке после его образования,

$$P_i = \frac{mN_0kT}{\mu V} = \frac{3mN_0kT}{4\pi R^3\mu} = \frac{\alpha}{R^3}, \quad (4)$$

где m – масса газа в объёме; μ – молекулярная масса газа; N_0 – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; T – температура, К; V – объём газа; P_0 – давление жидкости, равное внешнему давлению воздуха; η – вязкость жидкости; $\dot{R} = \frac{dR}{dt}$, dR – скорость расширения пузырька; R – радиус пузырька; $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение жидкости.

Физический смысл уравнения (3) заключается в том, что процесс образования пор может произойти только тогда, когда максимальное давление газов внутри массы вещества будет больше сил внутреннего и поверхностного натяжения, сдерживающих образование новых поверхностей. То есть, во-первых, для достижения пористой структуры расплавленной массы связующей композиции в процессе нагревания жидким металлом необходимым условием является способность нагретой массы выделять газы в том температурном интервале, когда она способна деформироваться. Вторым условием для эффективного вспучивания расплавленной массы является её соответствующая вязкость в интервале температур, где происходит газообразование. Поэтому результаты по формиро-

ванию пористой структуры могут быть достигнуты при увеличенных температурных интервалах, где масса расплава сохраняет необходимую вязкость.

Дифференциальный закон Бингама предполагает линейную зависимость между развивающимися напряжениями и градиентом скорости сдвига. Испытания проводились статическим методом на установке, принцип действия которой основан на измерении деформации кручения образца, скручивающая часть которого представляет собой цилиндр. Исследовались образцы связующих композиций СК-1, СК-2 и СК-3. Результаты реологи-

ческих исследований представлены на диаграммах (рис. 2). По формам полученных кривых можно заключить, что градиент скорости сдвига при изменении вязкости органосиликатных связующих композиций, является нелинейной функцией напряжений сдвига, развивающихся в процессе нагревания, и изменяющихся по величине в большей степени, чем возрастающие напряжения. В результате анализа параметров нелинейности n и m уравнения Бингама отдано предпочтение следующим откликам: для исходного жидкостекольного связующего – $\tau^{1/2}$ и $j^{1/4}$; для связующей композиции СК-1, СК-2 и СК-3 – τ и $j^{1/2}$.

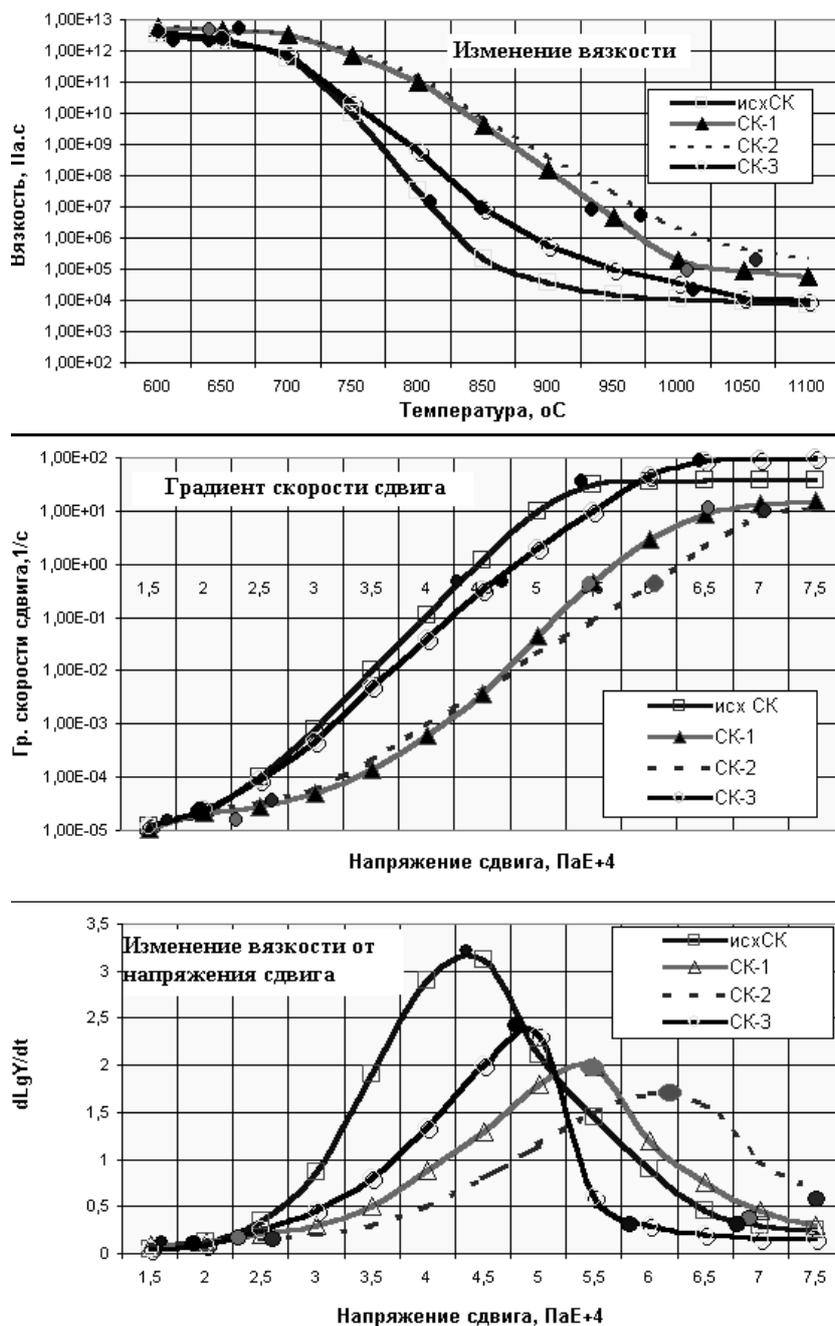


Рис. 2. Реологические диаграммы СК-1, СК-2, СК-3 и исх. СК

В этом случае уравнение Бингама будет иметь вид:

для исходного жидкостекольного связующего

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta j)^{1/4};$$

для связующих композиций СК-1, СК-2 и СК-3

$$\tau = \tau_0 + (\eta j)^{1/2},$$

где τ – действующие напряжения сдвига; τ_0 – предел текучести системы; η – вязкость системы; j – градиент скорости сдвига; $n = 1/2$ и $m = 1/4$ – параметры нелинейности уравнения Бингама.

Таким образом, при проведении термогравиметрических и реологических исследований изучен важный фактор, обеспечивающий вспучивание органосиликатных прослоек, способствующий нарушению целостности и снижению прочности остывших смесей – снижение вязкости силикатных прослоек при увеличении напряжений сдвига в процессе нагревания. Расширение температурного интервала, в котором происходит падение вязкости, затрудняет процесс восстановления структуры.

Наличие алюминатов в составе АССК и смесей может привести к образованию пригара на стальных отливках. Это подтверждено практикой литейного производства при использовании отработанных песчано-глинистых смесей. Поэтому в большинстве случаев при достижении в смесях 15...20 % шамотизированной глины, содержащей 4...6 % активного глинозёма $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, их выбрасывают.

Причиной пригара в этом случае является образование промежуточного слоя из железной шпинели $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, которая имеет одинаковую кристаллическую решётку с магнетитом Fe_3O_4 (теория ориентационного соответствия, принята многими учёными). Кроме того, образующиеся системы, такие как $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ и $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ имеют относительно низкие температуры плавления от 1083 до 1380 °С и, как правило, наибольший пригар в этом случае наблюдается при применении смесей, содержащих оксид алюминия более 30 %. Поэтому считается, что использование отработанных песчано-глинистых смесей нецелесообразно. Но с другой стороны, наличие алюминатных составляющих в жидкостекольных смесях, позволяет улучшить их выбиваемость за счёт снижения образования жидких силикатов и получения разупрочнённой структуры силикатной прослойки в процессе формирования отливки. При термогравиметрическом исследовании алюмосиликатных связующих композиций и смесей было выявлено, что образовавшийся гидроксоалюминат натрия $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ при температуре 615...655 °С подвергается деструкции с образованием $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ и NaOH и последующим их взаимодействием. Образовавшееся соединение 2NaAlO_2 (или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) имеет высокую температуру плавления (около 1650 °С), что не способствует образованию жидких силикатов и упрочнению связующей композиции после её остывания.

В алюмосиликатных связующих при высоких температурах силы межмолекулярного взаимодействия велики и поэтому их расплавы обладают высокой вязкостью и склонностью к стеклообразованию. Такое течение расплавов происходит без полного разрыва массы. Поэтому размягчение расплава алюмосиликатного связующего с повышением температуры в условиях заливки металлом формы затруднено. Это подтверждено сравнением температурных зависимостей вязкости расплавов исходного и алюмосиликатного связующего. Экспериментальные кривые изменения состояния алюмосиликатной связующей прослойки также описываются обобщённым реологическим степенным уравнением. При соотношении параметров нелинейности $n = 2,15$ и $m = 1,05$ в откликах $\tau^{1/n}$ и $\tau^{1/m}$ была достигнута адекватность (для $\alpha = 0,05$) экспериментальных кривых реологических изменений расплава алюмосиликатного связующего. В результате анализа параметров нелинейности отдано предпочтение откликам $\tau^{0,47}$ и $j^{0,95}$. И тогда уравнение Бингама будет иметь вид $\tau^{0,46} = \tau_0 + (\eta j)^{0,95}$.

Для устранения возможного пригара при использовании АССК и смесей необходимо создание условий для окисления проникшего в форму металла и образования промежуточной фазы (силикатов определённого состава), обладающей минимальной адгезией к отливке. По результатам исследований и в соответствии с кристаллохимической теорией образования пригара пригарная корка тем легче отделяется от поверхности отливки, чем больше она содержит стекловидной фазы. Поэтому разработаны противопригарные покрытия с использованием жидкостекольных связующих композиций, содержащих окислительные добавки ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Ввод окислительных добавок возможен как на стадии приготовления жидкого стекла при растворении силикатной глыбы, так и в готовое жидкостекольное связующее. Кроме того, применение соответствующих мелкодисперсных огнеупорных наполнителей (или наполнителей, содержащих мелкодисперсные окислительные добавки), таких как SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и др., сокращает продолжительность окисления прожилок металла.

При температуре выше 890 °С компоненты связующей прослойки и продукты их взаимодействия начинают плавиться, подвергаться деструкции с последующим взаимодействием с зёрнами огнеупорного наполнителя и металлом. Образующиеся (см. уравнения (1), (2)) газообразные продукты – O_2 , SO_2 , SO_3 обладают высокой реакционной способностью к железу, усиливая окислительные процессы. Возникающие легкоплавкие эвтектики за счёт растворения оксидов железа в силикате натрия, способствуют протеканию процесса диффузии расплавов в тело формы, увеличению содержания стекловидной фазы и, в итоге, формированию легкоотделимого пригара. Кроме того, для приготовления противопригарных покрытий

были использованы составы алюмосиликатных связующих композиций. В этом случае образующиеся алюминаты способствуют появлению эвтектической смеси муллита (стехиометрия от $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ до $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), α -тридимита и α -кристобаллита (непрерывная серия твёрдых растворов с высокой 1520...1900 °С температурой плавления) и возникновению хорошей поверхности без пустот и трещин на границе металл – форма. При разработке таких противопопригарных покрытий в качестве огнеупорного наполнителя использовался отход производства синтетического каучука. Учитывалось, что содержание в нём такого компонента связующего как Al_2O_3 (смесь γ , δ , θ и α модификаций) составляет от 75 до 76,5 %. Таким образом, в состав противопопригарного покрытия ПП-3 входят компоненты (алюмосиликатное связующее и алюминатный наполнитель), которые обеспечивают его связующие, противопопригарные и огнеупорные свойства.

При разработке составов противопопригарных покрытий типа ПП-1 и ПП-2 в качестве огнеупорных наполнителей выбраны: пылевидный цирконосодержащий отход абразивного производства (ПЦСО) насыпной плотностью $\rho = 1,546 \dots 1,550 \text{ г/см}^3$ и содержанием «циркона» ZrSiO_4 – 40...60 %; пылевидный кварц (маршалит) SiO_2 марки КП-1 или КП-2. Связующие композиции готовились путём введения в жидкое стекло (плотностью $\rho = 1,40 \dots 1,41 \text{ г/см}^3$ и модулем $M = 2,95 \dots 3,0$) 30...33 %-ного водного раствора сульфата аммония или 10...12 %-ного

раствора сульфата алюминия. Краски готовили введением сухих компонентов в водный раствор жидкостекольных связующих композиций. После обработки результатов экспериментов на ЭВМ получены математические модели составов и свойств противопопригарных покрытий в виде регрессионных уравнений. По полученным моделям удалось оптимизировать составы противопопригарных покрытий для промышленного использования (табл. 3).

Сложность процессов взаимодействия поверхности формы и расплавленного металла предопределяет относительную реальность его описания. Существуют характеристики, которые оказывают наибольшее влияние на ход процесса. Одними из таких характеристик противопопригарных покрытий могут быть вязкость и смачиваемость (краевой угол смачивания) в условиях воздействия высоких температур. Угол смачивания расплавом силиката θ_p смесей и металла позволяет оценить его смачивающую способность в зависимости от температуры и химического состава компонентов смеси. К поверхностно-инактивным добавкам, которые ухудшают смачиваемость расплавов силикатов натрия, относятся SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и др. Выбранные модифицирующие добавки, а также огнеупорные наполнители способствуют ухудшению смачиваемости как металла, так и огнеупорного наполнителя силикатным расплавом, что затрудняет взаимодействие противопопригарного покрытия с металлом в условиях воздействия высоких температур.

Таблица 3

Варианты составов и свойства противопопригарных покрытий

Наименование противо- пригарных покрытий	Состав противопопригарных покрытий									Свойства		
	(вода)	наименование наполнителя					наименование связующего			осыпаемость, отн. ед.	седиментация, %	глубина проникновения, мм
		графит ГЛ-1	ПЦСО	маршалит	ИМ-2201	бентонит (Дашук)	глина (Н/У)	С-1	С-2			
ПП-1(а)	–	90... 100	–	–	6... 12	–	3... 15	–	–	0... 0,35	36... 44	1,9... 2,8
ПП-1(б)	10... 12	90... 100	–	–	6... 80	–	4... 15	–	–	0,2... 0,5	39... 60	1,3... 1,8
ПП-2(а)	–	–	90... 100	–	6... 15	–	–	15... 20	–	0,01... 0,8	30... 50	1,8... 2,4
ПП-2(б)	10... 12	–	90... 100	–	5... 12	–	–	17... 23	–	0... 0,6	27,43	1,5... 1,9
ПП-3(а)	–	–	–	82,5... 88,0	–	12,0... 17,5	–	–	10... 20	0... 0,85	31... 36	2,3... 2,4
ПП-3(б)	–	–	–	92,0... 82,0	–	8,0... 0,0	–	–	8... 18	0,3... 0,75	36... 48	2,0... 3,5
ПП-3(в)	20	–	–	92,0... 82,5	–	8,0... 17,5	–	–	16... 23,5	0,20... 0,85	22... 24	1,0... 1,2
ПП-3(г)	20	–	–	88... 82	–	12,0... 18,0	–	–	16,5... 23,5	0,10... 0,70	28... 33	1,2... 2,3

Краевые углы смачивания определялись теневым способом после остывания капли расплава на подложке. Образцы в виде таблеток диаметром 5...6 мм и высотой 3...4 мм, полученные формованием затвердевшего связующего на пластине-подложке, нагревались в печи (в атмосфере с повышенным содержанием азота) нагревателями в виде галогенных ламп со скоростью 15...20 °С в секунду до заданной температуры.

В качестве подложки использовались пластины из кварца, оксида циркона, корунда и стали 45Л. По полученным моделям производилась оценка влияния температуры на изменения краевого угла смачивания расплавов. В результате анализа параметров нелинейности отдано предпочтение следующим откликам: для исходного жидкостекольного связующего – $\tau^{1/2}$ и $j^{1/4}$; для образцов противопопригарных покрытий (ПП-1, ПП-2, ПП-3) – τ и $j^{1/2}$. Уравнение Бингама будет иметь вид:

для покрытий с исходным жидкостекольным связующим

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta j)^{1/4};$$

для разработанных покрытий со связующими композициями С-1, С-2, АССК (противопригарные покрытия ПП-1, ПП-2, ПП-3)

$$\tau = \tau_0 + (\eta j)^{1/2}.$$

Таким образом, при использовании модифицированного связующего не только увеличивается температурный интервал размягчения противопопригарных покрытий, что способствует уменьшению вязкости расплава в широком температурном интервале и увеличивает его поверхностное натяжение, но что очень важно, увеличивается температура начала течения силикатов, т. е. повышается огнеупорность противопопригарных покрытий. Все это, наряду с окислительной способностью компонентов противопопригарного покрытия, приводит к образованию легкоотделимого пригара за счёт ухудшения условий смачивания силикатом поверхности металла, уменьшения проникновения металла в поры формы, увеличения количества стекловидной фазы в пригарном слое.

Поступила в редакцию 30 января 2012 г.