

Міністерство освіти і науки України
Криворізький національний університет
Гірничо-металургійний факультет
Кафедра металургії чорних металів і ливарного виробництва

Пояснювальна записка
до випускної атестаційної роботи магістра

зі спеціальності 136 – Металургія
ОП «Ливарне виробництво чорних та кольорових металів і сплавів»

на тему:

**Аналіз рецептур холоднотвердіючих сумішей для сучасних
процесів лиття високоякісних виливків**

Виконав: студент групи ЛВ-24-1м
Керівник випускної роботи

Нормоконтролер

Завідувач кафедри

Прозоров М.А.
Чубенко В.А.

Чубенко В.А.

Савельєв С.Г.

Кривий Ріг
2025 р.

ВІДОМОСТІ ОБСЯГУ МАТЕРІАЛІВ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ МАГІСТЕРСЬКОЇ РОБОТИ

Формат	Зона	Поз.	Позначення	Назва	Кіл.	Примітка
				<u>Документація</u>		
A4		1	КНУ.РМ.136.25.500с-13 ПЗ	Пояснювальна записка		
				<u>Графічні матеріали</u>		
A4		2	КНУ.РМ.136.25.500с-13 ПР	Презентація		
A4		3				
A4		4				
A4		5				

					КНУ.РМ.136.25.500с-13 ВМ		
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ВІДОМІСТЬ		
Розроб.		Прозоров М.А.					
Перевір.		Чубенко В.А.					
					Літ.	Арк.	Акрушіє
						2	1

ВСТУП

На сучасних ливарних виробництвах широко застосовуються процеси виготовлення форм і стрижнів за технологіями cold-box (затвердіння піщано-смоляної суміші під дією газоподібних каталізаторів) і no-bake (затвердіння за участю рідких каталізаторів). У разі налагодженої технології такі процеси дають змогу суттєво підвищити продуктивність, точність виливків і якість їхньої поверхні.

Лабораторні випробування відіграють ключову роль у виборі придатних пісків і сполучних матеріалів, а також у пошуку та підтриманні оптимальних умов протікання технологічних процесів. Проте через обмежене застосування окремих традиційних методів формоутворення деякі усталені підходи до оцінювання властивостей сумішей уже не відповідають сучасним вимогам виробництва.

В умовах активного міжнародного обміну технологіями особливо важливо знати, за якими методиками проводяться випробування ливарних матеріалів у різних країнах, а також розуміти відмінності між українськими, європейськими та американськими стандартами. Така порівняльна інформація дає змогу підвищити точність оцінки матеріалів, коректно інтерпретувати супровідну технічну документацію та впроваджувати нові методики контролю якості у формувальних лабораторіях.

У зв'язку з цим актуальним є аналіз сучасних способів випробувань піщано-смоляних сумішей (ПСС) та оцінка можливості адаптації зарубіжних методик до умов українського ливарного виробництва.

Мета роботи

Метою роботи є дослідження впливу складу сполучних речовин на основі сульфату магнію на міцність і термостабільність ливарних формувальних сумішей та визначення оптимального складу сполучного для забезпечення високих експлуатаційних властивостей матеріалу.

Ціль роботи

Ціллю є розроблення та наукове обґрунтування складу сполучного на базі сульфату магнію з додаванням сульфату натрію та фосфатів магнію, що забезпечує підвищену міцність і термостійкість формувальних сумішей при литті чавунних і сталевих виливків.

Завдання роботи

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

1. Дослідити вплив вмісту води у сполучних речовинах на основі сульфату магнію на міцність формувальних сумішей.
2. Визначити оптимальні температурні режими сушіння сумішей та утворення моногідрату сульфату магнію.
3. Оцінити вплив добавки сульфату натрію на міцність і термостабільність сполучного.
4. Дослідити ефективність введення фосфатів магнію до складу сполучного для підвищення міцності та термостійкості матеріалу.
5. Встановити оптимальний склад багатокомпонентного сполучного (сульфат магнію — сульфат натрію — фосфат магнію), який забезпечує максимальні фізико-механічні показники та стабільність при підвищених температурах.

1. СУЧАСНІ МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ ФОРМУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ І ПІЩАНО-СМОЛЯНИХ СУМІШЕЙ

1.1 Процедури контролю властивостей матеріалів

Для виготовлення ливарних форм і стрижнів необхідно контролювати властивості матеріалів поділяється на дві великі групи: визначення властивостей вихідних матеріалів (зернової основи і сполучних) і, безпосередньо, формувальних сумішей.

Однією з основоположних характеристик формувального піску є його зерновий склад, тому безсумнівною є необхідність у проведенні ситового аналізу.

Формувальні піски, що застосовуються в смоляних процесах, повинні по можливості містити мінімальну кількість глинистої складової для виключення тенденції до зниження механічних властивостей формувальної суміші та збільшення витрат зв'язувальних. Згідно з численними рекомендаціями, під час роботи з формувальними сумішами, що хімічно тверднуть, вміст глинистої складової не має перевищувати 0,5%. У Європі та США ливарні виробництва прагнуть працювати на піску з вмістом глинистої складової менше 0,2%. Цим і пояснюється той факт, що обов'язкове перед ситовим аналізом відокремлення глинистої складової зазвичай не проводиться, а наважка (100 г) піску у вихідному вигляді поміщається на верхнє сито. У разі ж випробувань піску, що містить більш значну глинисту складову, процедуру її відокремлення недоцільно виключати, як з погляду достовірності та повноти результатів аналізу піску, так і з технічного погляду - з метою запобігання засміченню сит. У Європейських країнах широко застосовується експрес-метод визначення глинистої складової, заснований на кип'ятінні; у США, як і в Україні, частіше проводять відмучування. Експрес-метод часто прийнято вважати менш достовірним, що, однак, не відповідає нашим даним, отриманим під час проведення відповідних порівняльних тестів. Результати визначення вмісту глинистої складової за різними методиками добре узгоджуються один з одним.

Як добавку, що сприяє відділенню глинистої складової, в Україні заведено застосовувати 1% розчин їдкого натру NaOH. У зарубіжних аналогах методу додають потрійний нашатирний спирт (35% NH_3). У зв'язку з вищою агресивністю розчину NaOH у рідкісних випадках за високих концентрацій глинистих частинок може відбуватися утворення пластівців при проведенні процедури кип'ятіння.

Повний комплект сит, який використовується в США і Європі, варіюється за кількістю сит і розмірами комірок. Один з найбільш поширених комплектів, зокрема, використовуваний у лабораторній практиці Ashland, складається з 10 сит із сітками з нержавіючої сталі з квадратним перетином комірки. Розміри осередків застосовуваних сит (d , мкм): 1000/710/500/355/250/180/150/125/90/63/тазик, що відповідає таким номерам сит за AFS стандартом: 16/22/30/44/60/85/100/120/170/240/тазик. Очевидно, що на відміну від зазвичай застосовуваного в Україні комплекту сит (ГОСТ 29234.3-91) унеможлиблюється поділ фракцій із розміром понад 1 мм, що

дещо знижує детальність ситового аналізу в області великих фракцій. З експлуатаційного погляду залишок піску трохи важче зняти зі сталевोї сітки, ніж з більш м'якої латунної, але довговічність і розмірна стабільність таких сит вища. Розрахунок середнього розміру зерна d_{cp} прийнято проводити за формулою:

$$d_{cp} = (1180m_{1000} + 850m_{710} + 600m_{500} + 425m_{355} + 300m_{250} + 212m_{180} + 160m_{150} + 135m_{125} + 106m_{90} + 75m_{65} + 38m_{тазик}) / 100, \quad (1)$$

де m_i - маса залишку на відповідному ситі. У сукупності з відмінністю в наборах сит такий спосіб усереднення призводить до невеликої відмінності середнього розміру зерна від визначеного графічним методом за ГОСТ 29234.3-91 (рис. 1).

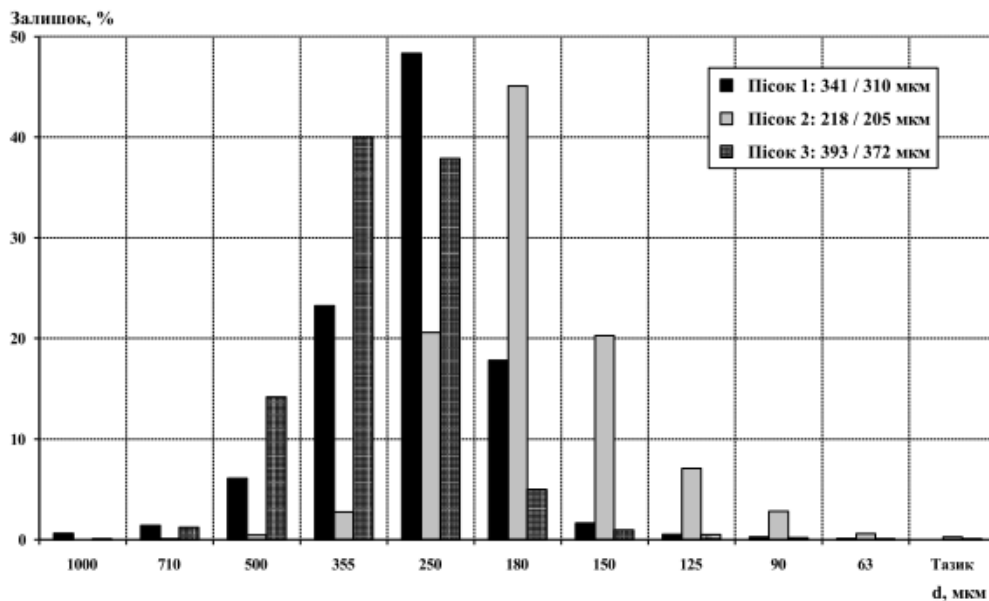


Рис. 1. Результати ситового аналізу для декількох пісків; вказано результати визначення середнього розміру зерна: чисельник - за формулою (1) / знаменник - графічний метод

Дані про зерновий склад піску дають змогу зробити перший крок до оцінки успішності його застосування в смоляному процесі. За припущення про нормальний розподіл зерен за розмірами в разі розосередженого гранулометричного складу піску знижується густина ймовірності, що характеризує зерновий склад, збільшується дисперсія, отже, нижчою стає стабільність характеристик піску, а отже, і властивостей стрижнів і форм, виготовлених на такому піску. Наявність розосередженої зернової структури здатна негативно вплинути на газопроникність. У разі роботи з піском, основна маса зерен якого (>70%) залишається на двох або одному ситі, можуть з'явитися проблеми з ущільнюваністю. У більшості випадків

рекомендують використовувати пісок, ситовий аналіз якого показує 70% на трьох ситах.

У деяких випадках використання крупного або дрібного піску може бути обумовлено технологічними особливостями виготовлення виливків. У загальному ж випадку, коли працювати доводиться з пісками із середнім розміром зерна 0,2-0,3 мм, надлишок дрібних фракцій - це не "дрібниці" (умовно можна прийняти 0,125 мм і менше) - може призвести до катастрофічного падіння міцності ПЗЗ аж до нульових значень за типових і навіть завищених концентрацій сполучної речовини, зниження газопроникності та інших ефектів, пов'язаних з тенденцією до розвитку питомої поверхні піску, підвищеною пористістю та звивистістю капілярів у тілі стрижня, а високий вміст крупних фракцій призведе до погіршення чистоти поверхні. Однозначної відповіді на питання про критичний вміст дрібних і великих фракцій не існує, адже він варіюється у зв'язку із середнім розміром зерна. Однак, низка наближених оцінок є. Наприклад, якщо середній розмір зерна близько 0,20-0,25 мм, то максимальний вміст "дріб'язку", який не призводить до вельми істотної деградації властивостей суміші, обмежується в районі 6%, причому з них залишок у тазику не більше 1%. Для дрібного піску допустимий вміст "дрібниці" трохи зростає, а якщо пісок великий, то на критичний вміст "дрібниці" накладаються більш жорсткі обмеження. У будь-якому разі, під час роботи за смоляними процесами слід прагнути до максимально низького вмісту "дріб'язку" в піску, що в кілька разів нижчий за критичні значення.

Результати традиційного ситового аналізу не позбавлені певних похибок, багато з яких пов'язані з особливостями стану аналізованого матеріалу [5]. Ситовий аналіз піску, механічно регенованого з ПСС, ускладнюється схильністю до злипання зерен, виникненням електростатичних сил. Найчастіше може не приділятися уваги наявності залишкової вологи в регенераті, тому як обов'язкову процедуру рекомендується проводити його сушку перед ситовим аналізом. Термообробку, безумовно, не можна використовувати, оскільки в цьому разі регенерат перейде в інший стан, але слід зазначити, що і цей захід не позбавить, зокрема, електростатичної взаємодії між зернами піску і ситами.

На тлі всіх наявних недоліків традиційного ситового аналізу у вигідному світлі постають прилади для оптичного контролю розмірів частинок, що дають змогу зробити точний і малотрудомісткий аналіз зернового складу. Такі прилади вельми дорогі і застосування в лабораторіях формувальних матеріалів поки не знайшли.

Вивчення результатів ситового аналізу, а також їхнього графічного представлення дасть змогу, на додачу до зазначеного вище, відстежити можливі проблеми, що виникли в системі транспортування піску - наявність незрозумілих піків може свідчити про небажаний перерозподіл фракцій піску, перемішування пісків різних марок тощо.

Оцінка форми зерен важлива з точки зору прогнозу ущільнюваності, витрачання смоли. Результати контролю форми зерен розумно розглядати в сукупності з даними про зерновий склад піску. Визначення форми зерен може бути особливо важливим у разі роботи з пісками з нових родовищ, а регулярний поточний контроль на виробництві, в сукупності з ситовим аналізом, допоможе відстежити появу проблем у системах підготовки та подачі піску як у постачальника, так і на самому ливарному виробництві.

Визначення форми зерен зводиться до їх вивчення та фотографування під мікроскопом. За ГОСТ 2138-91 розрізняють округлі, напівокруглі та незграбні зерна, причому це найбільшою мірою характеризує наявність або відсутність гострих виступів на поверхні зерен. Повніша характеристика форми зерна [6] охоплює як ступінь його сферичності, так і схильності до гострокутності (рис. 2).

Сферичність ↓	Высокая угловатость	Угловатые	Приближенные к угловатым	Приближенные к округлым	Округлые	
0,9						Высокая сферичность
0,7						Сферичные
0,5						Средняя сферичность
0,3						Низкая сферичность
Угловатость →	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	

Рис. 2. Класифікація зерен піску за формою

На питання про кількісну оцінку питомої площі поверхні (ПЩП) піску покликаний відповісти тест, що ґрунтується на вимірі тривалості фільтрації повітря через стовп ущільненого випробовуваного піску. Стандартний тест [3] проводять за допомогою спеціального апарату, конструкція якого (рис. 3) і принцип роботи вельми подібні до описаного в ГОСТ 23409.21-78.

Наважку піску (50 г) поміщають у бюретку (встановлена по центру), ущільнюють постукуванням по її стінці олівцем, після чого за міткою фіксують об'єм піску в бюретці. З однієї зі сполучених трубок відкачується повітря для порушення рівноважного стану двох стовпів робочої рідини (гас), потім апарат перемикається в такий режим, коли поповнення відкачаного об'єму відбувається через шар піску в бюретці. Фіксується тривалість переміщення дзеркала робочої рідини від верхньої до нижньої мітки. Виходячи з часу фільтрації та обсягу піску в бюретці, знаходять питому площу поверхні. У російському стандарті передбачено математичне

опрацювання результатів експерименту, у західному - ППП визначається за готовими номограмами (таблицями).

Результат такого непрямого дослідження УПП піску слід визнати великою мірою наближеним. Визначення газопроникності або пористості за допомогою апарату подібної конструкції виглядало б більш логічним. Однак, випробовуючи різні піски в незмінних умовах тесту, можна розраховувати на створення певної порівняльної бази знань. До того ж ні знання пористості, ні знання газопроникності піску не допоможуть виразно відповісти на питання про ефективність розподілу смоли між зернами піску, та й про газопроникність самої ПСС після заливки розплаву в міру прогріву форми або стрижня можна судити також приблизно.



Рис. 3. Апарат для вимірювання питомої площі поверхні піску

Визначення ППП піску є хорошим доповненням до дослідження зернового складу і форми зерен, дає змогу отримати комплексну характеристику, за допомогою якої виявляють ступінь впливу негативних чинників, наприклад, надлишок дрібних фракцій і несприятливу форму зерен. Важко встановити прямий зв'язок між УПП, визначеною показаним вище методом, і даними ситового аналізу разом із результатами контролю форми зерна. На значення УПП можуть вплинути й особливості зернової основи, що не виявляються згаданими методами контролю. Тому цілком можливо отримати відмінні значення для вельми схожих за зерновим складом і формою пісків. УПП може по-різному трансформуватися у випадку з регенератом. Якщо поверхня зерен свіжого піску була шорсткою, то після механічної регенерації, ПППШ може іноді й знижуватися, оскільки залишки сполучного заповнили мікронерівності на поверхні піску. Можливий і зворотний варіант - залишки зв'язувального, що налипли на раніше гладку округлу поверхню зерен, спричиняють підвищення ВРП. Безумовно, на УПП регенерату впливає і зміна зернового складу порівняно зі свіжим піском.

З урахуванням усіх можливих застережень (ППШ дрібного піску ніколи не буде низьким, мала ППШ для крупного піску зовсім не означає відсутності проблем у зв'язку з його невдалою формою або засміченням дрібними фракціями) зазвичай кажуть, що ППШ низька, якщо не перевершує $100 \text{ см}^2/\text{г}$, помірні значення в найзагальнішому разі $100\text{-}140 \text{ см}^2/\text{г}$, потім йдуть високі значення.

Згідно з вихідною інструкцією [3] слід передувати визначенню питомої поверхні відділенням глинистої складової. Цей припис видається спірним, адже в результаті його виконання ППШ дещо знизиться, причому для кожного піску її зміна проявлятиметься різною мірою. Якщо в апарат завантажувати позбавлені глинистої складової піски, то інформація про вплив на ГВП різного її вмісту, притаманного різним піскам, буде загублена. З огляду на припущення про те, що пісок, який бере участь у випробуваннях, повинен по можливості максимально відповідати тому, що застосовується на виробництві, якщо це не шкодить якості аналізу з технічних чи інших причин, в інструкції Ashland з даного лабораторного випробування цей припис скасовано.

Розглянуті вище тести дають змогу прояснити структурно-морфологічні особливості зернової основи формувальної суміші та проаналізувати пов'язані з цим закономірності взаємодії сполучної речовини із зернами піску. Безумовно, необхідно доповнити дані такого роду і результатами хімічного контролю піску, що дасть змогу оцінити принципову сумісність випробовуваного піску зі смолами різного складу та зробити первинні висновки про можливі ускладнення хімічної природи за необхідності роботи за тим чи іншим смоляним процесом.

Одним із популярних і нескладних тестів, що дають змогу оцінити забруднення піску легкоплавкими неорганічними та органічними речовинами, є визначення втрати маси піску під час прожарювання (ВПВ) у печі за високої температури. Неорганічні шкідливі домішки можуть бути присутніми як на поверхні зерен піску, так і міститися у вигляді дискретних частинок, що особливо характерно для цирконових і хромітових пісків. Найпоширенішими домішками в кварцовому піску є слюди, польові шпати, карбонати, сполуки заліза, причому далеко не всі ці речовини нестабільні за температур проведення тесту на ППП. Встановлення ППП ускладнюється ще й тим, що деякі домішки здатні реагувати з киснем і/або вуглекислим газом, що впливає на результат тесту і не дає змоги точно оцінити вміст нестабільної за високих температур домішки.

Так, під час розкладання карбонату, наприклад, $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ у присутності вуглецю (блискучого вуглецю, що особливо типово під час прожарювання механічно регенованого піску) протікають взаємодії: $\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{FeO} + \text{CO}_2$. При прожарюванні піску можливе утворення фаяліту $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 1/2\text{O}_2$ та інші взаємодії.

Для хромітових пісків у зв'язку з їхнім окисленням і зовсім можуть бути

зареєстровані негативні ППП.

Згідно з одним із варіантів методики [3], поширеним у США та Європі, прожарюванню за 900°C протягом 90 хв підлягає наважка піску масою близько 10 г, потім фіксується маса після виїмки з печі та охолодження в ексикаторі, обчислюється відсоток втрати маси. Згідно з ГОСТ 29234.13-91 необхідно витримати наважку масою 1 г протягом 60 хв при температурі 1000°C , охолодити, зважити і далі проводити прожарювання по 10 хв до досягнення постійної маси.

До основних відмінностей методик відносяться відчутні розбіжності за масою наважок і дещо різняться температури прожарювання t_n . Більша кількість піску буде розігріватися до максимальної температури дещо довше, видалення летких продуктів термодеструкції відбуватиметься з дещо меншою ефективністю. Теплопровідність пухкої засипки зерен низька, тому тривалість розігріву збільшеного шару піску в тиглі до рівномірної температури може бути відчутною по відношенню до всього часу проведення тіста. За допомогою теплового розрахунку показали (рис. 4), що шар кварцового піску масою 10 г стає рівномірно прогрітим до максимальної температури за час близько 12-15 хв, тому говорити про будь-яку нестабільність температурного режиму в товщі піску протягом тривалого часу в масштабах загальної тривалості експерименту хибно. Велика маса наважки є скоріше позитивним фактором з точки зору забезпечення точності результату, оскільки знижується вплив похибок, пов'язаних із процедурами перенесення проби, зважування.

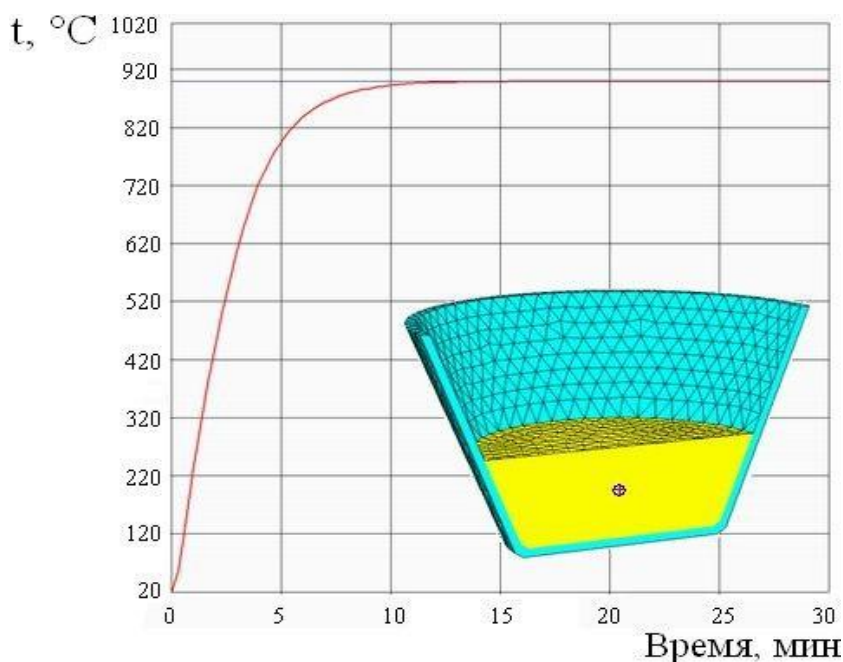


Рис. 4. Зміна температури t в середній ділянці наважки піску масою 10 г, що нагрівається в тиглі з кварцового скла в печі з температурою 900°C

Основна кількість плавких домішок, які зазвичай присутні в тій чи іншій кількості на поверхні формувальних пісків, розкладається при температурах до 750-950°C. Для дослідження динаміки змін ППП у міру підвищення температури прожарювання проводили серію тестів для трьох випадковим чином обраних свіжих пісків. Температуру прожарювання наважки піску в 10 г змінювали в межах 750-1200°C. Результати випробувань наведено на рис. 5.

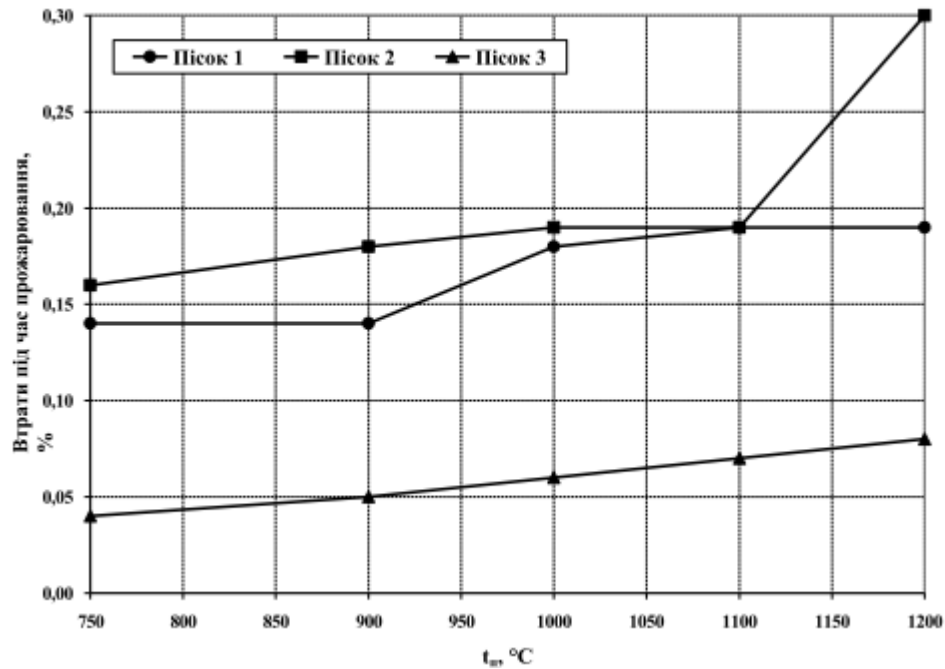


Рис. 5. Зміна втрат під час прожарювання зі збільшенням температури прожарювання

Для всіх випробуваних пісків показали відносно слабке зростання ВПП зі збільшенням температури, зокрема, в рамках зазвичай заданих під час проведення тесту температурах (900, 1000°C). Для піску 2 зареєстрували різке збільшення ППП при температурі 1200°C, що свідчить про високий вміст домішки, нестабільної при температурах від 1100 до 1200°C. Водночас, для інших пісків істотного приросту ППП у цьому інтервалі температур немає. Очевидно, для деяких пісків існує ймовірність і в діапазоні температур 900-1000°C отримати значну зміну ППП. Під час аналізу результатів тестів, отриманих з тих чи інших джерел, необхідно брати до уваги температури, за яких визначалися ППП.

Прийнятні значення втрат при прожарюванні за 900°C зазвичай становлять до 0,3% для свіжого піску. Для механічно регенованого піску (фуран, фенольна смола ефірного затвердіння) типово 2-3% - цей, і навіть вищий, рівень ВПП цілком прийнятний під час заливки кольорових сплавів і чавуну. Для сталей бажано підтримувати ППП не більше 2%, щоб уникнути вуглецювання поверхневого шару виливків, чому, втім, можна протидіяти введенням оксиду заліза в суміш.

Визначення рН піску фактично дає змогу оцінити вміст домішок, розчинних у нейтральному середовищі. Прийнято вважати, що для сумішей, які хімічно тверднуть, найкраще підходять піски з рН, близьким до нейтрального [7]. У загальному випадку це вірно, проте не слід забувати про можливі вигідні сторони взаємодії пісків, що містять невеликі кількості домішок лужного або кислотного характеру, з окремими смоляними системами. Відсутність домішок, розчинних у нейтральному середовищі, абсолютно не гарантує відсутності таких, що розчиняються в кислому середовищі, вміст яких встановлюється за допомогою визначення потреби в кислоті (див. нижче) та є вельми важливим під час оцінки ефективності роботи піску в таких процесах, як, наприклад, фурановий або cold-box-амін. У роботі [8] різними способами змінювали вміст природних домішок на поверхні вихідного кварцового піску у відносно невеликих межах варіювання, які, вочевидь, не виходять за рамки тих, що трапляються в природному середовищі. Крім усього іншого, контролювали рН, який за рахунок відмивання піску в дистильованій воді завжди залишався нейтральним. Під час взаємодії зі смолами такий пісок з одними показував поліпшення властивостей, з іншими - катастрофічне їх падіння.

Загальна тенденція така, що під час використання пісків з лужним рН, приміром, з фурановими смолами кислотного затвердіння відбувається уповільнення швидкості затвердіння суміші; слід розраховувати на те, що в cold-box-амін процесі живучість суміші буде знижена; проблем під час затвердіння фенольної смоли ефірного затвердіння виникати не буде. Кислий рН, навпаки, не створить проблем під час роботи з фурановими смолами; під час затвердіння суміші за cold-box дещо знизиться швидкість затвердіння, зросте споживання аміну; під час взаємодії з фенольною смолою ефірного затвердіння можливе зниження швидкості затвердіння тощо.

Питання про особливості взаємодії пісків зі смолами слід розглядати набагато ширше, і найменшою мірою можна дати на нього відповідь, оперуючи лише знанням про рН, адже в кожному випадку домішки, що містяться в зерновій основі, різні. Так, на деяких ливарних виробництвах для виготовлення стрижнів за cold-box успішно використовують механічно регенований пісок, який працював у фурановому процесі (рН такого регенерату 2,0-3,0), з 50% добавкою свіжого піску. При цьому швидкість затвердіння трохи нижча за типові середні значення, використовується трохи більше аміну, але необхідно вказати на те, що фенольно-уретанова смола для cold-box і сама слабокисла.

Під час роботи за фурановим процесом використання піску, для якого встановлено лужний рН, може також не призводити до суттєвих проблем, що пов'язано з природою лужних забруднень. У деяких випадках домішки лужного характеру під час взаємодії з кислотами здатні призводити до появи зони буферної дії, що спричиняє проблеми під час затвердіння в разі повторного використання такого піску після механічної регенерації.

Використання слабокислих пісків (аж до $\sim 5,0$ рН) з фенольними смолами ефірного затвердіння не обов'язково буде пов'язано з виникненням скільки-небудь відчутних проблем. Так, у разі переходу ливарних виробництв з фуранових смол на фенольні ефірного затвердіння, як зернову основу може використовуватися механічно регенований пісок, що працював у фурановому процесі, з 50% добавкою свіжого піску.

Важливо вказати на варіації в методиках визначення рН за [3] і ГОСТ 29234.6-91. Згідно з [3] слід узяти наважку піску масою 100 г, прилити 100 мл дистильованої води і визначати рН у шарі води над піском безпосередньо в процесі перемішування розчину за допомогою магнітної мішалки. Російський стандарт визначення концентрації водневих іонів водної витяжки наказує до 20 г піску додавати 100 мл дистильованої води, перемішувати 10 хв і визначати рН розчину після перенесення його в окрему склянку з умовою не збовтування осаду.

Очевидні відмінності як за масою зразка, так і за способом пробопідготовки. Для перевірки ступеня впливу одного й іншого фактора на кінцевий результат проводили серію тестів, у яких варіювали масу піску m_n , а рН визначали і в процесі перемішування, і після відстоювання та перенесення в окрему ємність. Для експерименту брали два формувальних піски, що видобуваються на території України. Результати наведено на рис. 6.

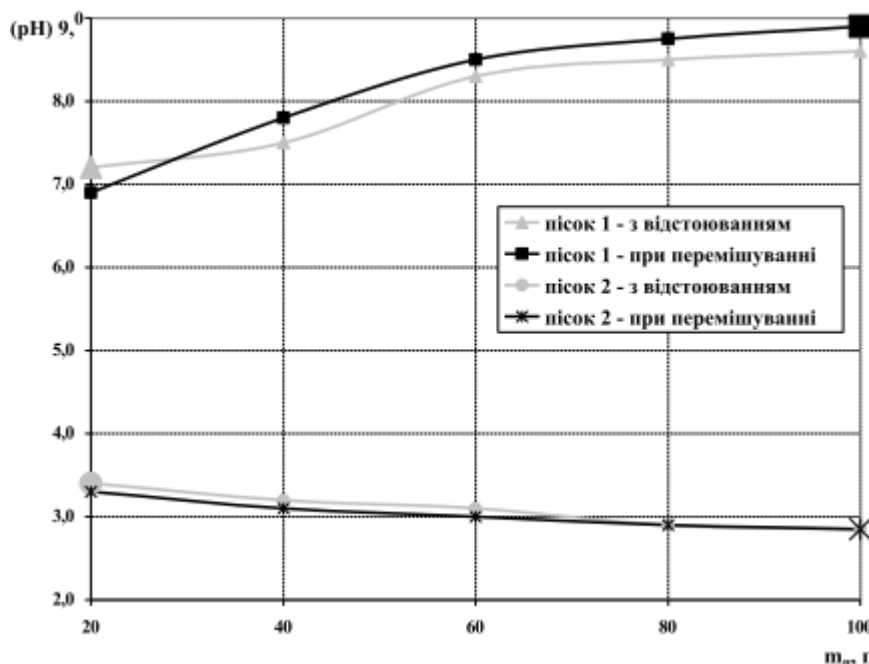


Рис. 6. Зміна рН водного розчину в міру збільшення маси наважки піску m_n в умовах різних способів пробопідготовки

Розбіжності водневих показників у зв'язку з їхнім визначенням у процесі перемішування і після відстоювання, як і очікувалося, вельми невеликі і становлять 0,1-0,3 рН. Під час перемішування з'являється можливість вимірювати рН у шарі, що безперервно гомогенізується, але до

несприятливих факторів можна віднести вплив піщинок на електрод і обмеженість глибини занурення електрода.

Зафіксовано принципову зміну рН при збільшенні наважки. Пісок 1 за методикою має нейтральний рН, а за іншою визнається лужним. Пісок 2 в обох варіантах - кислий, але зниження рН у міру збільшення маси наважки також очевидне. Підвищення маси наважки призводить до збільшення кількості продуктів гідролізу піску, що, зрештою, визначає результат вимірювань. У разі вмісту в такому розчині компонентів, що чинять буферну дію, слід очікувати відносно слабкої зміни рН при збільшенні маси наважки (пісок 2). У разі відносно низької буферної ємності розчину рН здатний змінюватися досить відчутно (пісок 1). Очевидно, споживачам і постачальникам пісків, сполучних матеріалів слід обирати однаковий спосіб контролю рН, що дасть змогу уникнути різночитань у процесі добору сполучних, використання яких є оптимальним для цього піску, або в процесі пошуку причин незадовільної взаємодії піску зі сполучною речовиною.

Дослідження піску 1 продовжили шляхом перевірки безпосередньої його взаємодії з фурановою смолою кислотного затвердіння. Для дослідження динаміки затвердіння по-bake сумішей використовують технологічну пробу, формовану зі свіжоприготованої суміші в склянку місткістю близько 0,5 л. Наростання поверхневої міцності періодично контролюють за ступенем опору проникненню голки тестера (рис. 7, а). Проколювання твердої поверхневої кірки дає змогу виявити можливо менший ступінь затвердіння заглиблених шарів суміші. Після досягнення на поверхні, що контактує з навколишнім середовищем, міцності, прийнятої за маніпуляторну, пробу періодично витягують зі склянки (рис. 7, б) і заміряють міцність на ізольованій від навколишнього середовища поверхні (рис. 7, в). Експеримент вважають завершеним при досягненні необхідної міцності і на цій поверхні.

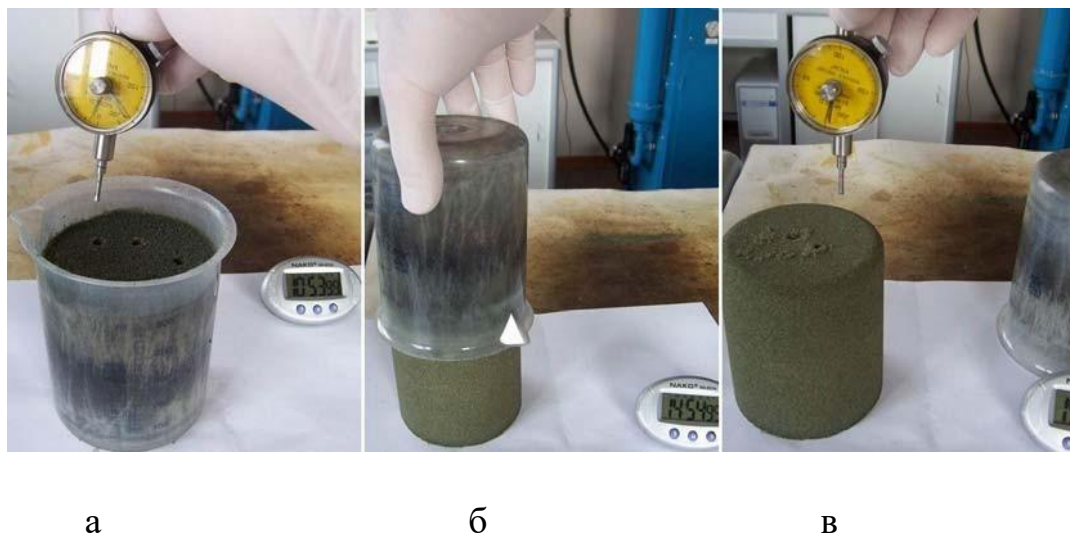


Рис. 7. Проба для контролю затвердіння піщано-смоляної суміші:
а - контроль поверхні, що контактує з навколишнім середовищем;

б - зняття склянки;

в - контроль поверхні, ізолюваної від навколишнього середовища

Результати контролю затвердіння суміші наведено на рис. 8. Для порівняння проводили подібний тест і для "стандартного" піску зі слабкокислим $\text{pH}=6,0$, суміш на основі якого твердне з відносно прогнозованою (умовно "нормальною") швидкістю. Отримали, що пісок 1 повівся так, як характерно для лужного в умовах типової концентрації в суміші смоли і каталізатора.

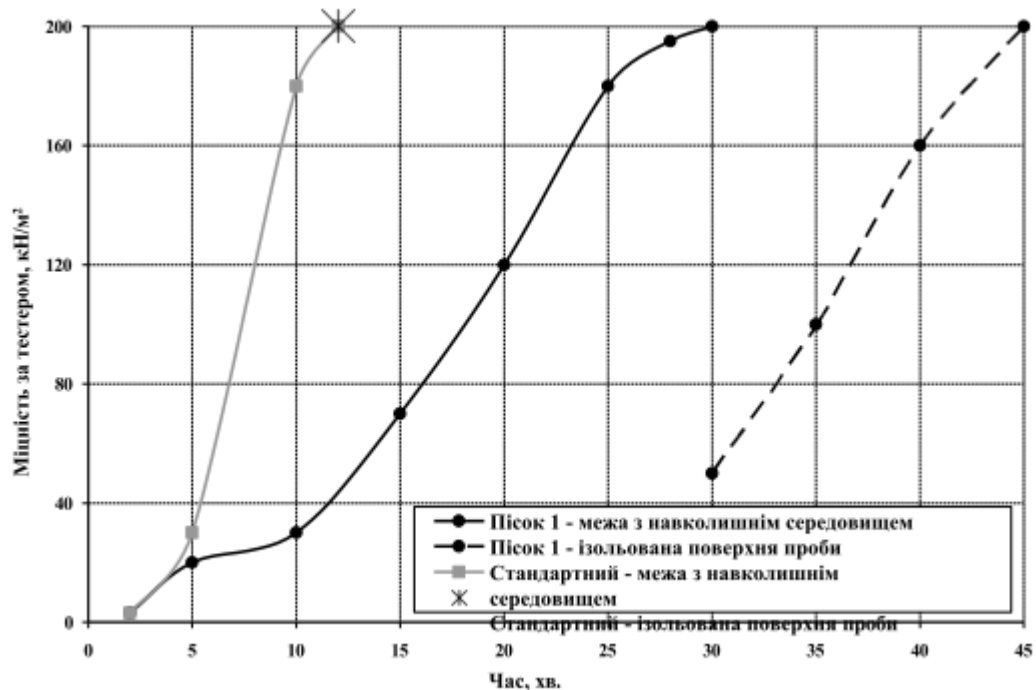


Рис. 8. Динаміка затвердіння фуранових сумішей

Отриманий результат не можна поширити на всі піски і запропонувати надалі користуватися лише одним із показаних вище способів визначення pH . Можна лише говорити про те, що для розглянутого піску один зі способів дозволив точніше спрогнозувати його взаємодію з фурановою смолою.

За допомогою встановлення потреби піску в кислоті вдається дещо глибше оцінити природу присутніх у піску забруднень і точніше прогнозувати взаємодію піску зі смолами. Потребу в кислоті (ПК) доволі рідко заведено контролювати на російських ливарних підприємствах, у США та Європі цей тест є вельми популярним, один із різновидів методик визначення ПК наведено в [3].

Потребу в кислоті за інструкціями Ashland слід визначати таким чином: готується розчин з 50 г піску, 50 мл дистильованої води і 50 мл 0,1 н розчину соляної кислоти HCl . Також готується стандартний розчин без додавання піску. Зразки встановлюють на водяну баню і витримують 30 хв при 60°C , періодично перемішуючи. Після охолодження по черзі занурюють у

випробовувану рідину електрод рН-метра, потім встановлюють зразок на магнітну мішалку та за безперервного перемішування проводять титрування зразків 0,1 н розчином NaOH, фіксуючи об'єм NaOH за умови досягнення 3, 4, 5, 6 і 7 рН (згідно з [3] розглядають лише точку 7 рН, що, безумовно, призвело б до суттєвого обмеження витягаемого набору експериментальних даних). ПК у мл 0,1 н HCl (фактично, та кількість кислоти, що "забрав" на себе пісок порівняно зі стандартним розчином) визначають за формулою:

$$ПК = T_{cm} - T_{обр}, \quad (2)$$

де T_{cm} і $T_{обр}$ – титри стандартного розчину і зразка відповідно.

Розрахунок за формулою (2) проводять для кожного з спостережуваних рН.

Дещо спрощуючи, можна прийняти, що на вміст домішок, розчинних у кислому середовищі, вказує ПК за 3 і 4 рН, про вміст домішок, розчинних у водному середовищі, говорить ПК за 5, 6 і 7 рН.

На практиці як найбільш інформативне значення розглядають ПК при 3 рН. Це пов'язано з тим, що трактування інших значень ПК, вірніше, різниці між цими значеннями, не завжди просте і може вимагати проведення додаткових досліджень. Вважають, що ПК низька, якщо за тих самих 3 рН вона становить менш як 2-3 мл, типові високі значення ПК для свіжих пісків перебувають у межах 5-10 мл. ПК – це ще один опорний момент при прогнозі особливостей взаємодії смоляних зв'язувальних з різними пісками. Бажано під час роботи з фурановими смолами і за cold-box процесом використовувати піски з низькою і середньою ПК. У рідкісних випадках ПК вже за 3 рН може набувати і від'ємних значень для свіжих пісків, такі піски зазвичай можуть бути застосовні лише в фурановому процесі. У разі роботи з фенольними смолами ефірного затвердіння ПК не беруть до уваги при оцінці ефективності взаємодії піску зі сполучними.

Різниця в ПК під час переходу від одного фіксованого рН до іншого характеризує притаманні даному піску особливості хімічного складу домішок, які присутні [5], що, зрештою, впливає на його індивідуальний характер взаємодії зі сполучними речовинами. Приміром, із результату за ПК 5,0/4,3/3,8/3,3/3,0 мл можна зробити висновок, що різниця між ПК за 3 і 7 рН невелика, отже, основна частина домішок, що містяться в піску, є водорозчинною, рН такого піску, імовірно, буде лужним (див. пісок 1, рисунок 6).

Аналізуючи результати за ПК, можна легко встановити наявність зони буферної дії. Так, на одному з хромітових пісків показали виникнення такої зони після регенерації слідом за застосуванням піску в фурановому процесі (див. таблицю 1). У результаті протікання хімічної реакції між лужними забрудненнями, що були у свіжому піску, і кислотним каталізатором

відбувалося утворення солей, що призводило до появи зони буферної дії, про що свідчить лише відносно невелике скорочення ПК для регенованого піску, заміряне від 3 до 5 рН. За 6 рН очевидно подолання цієї зони, ПК стає досить низькою. Для свіжого піску рН=6,0, для регенованого - 4,5, тому очевидна присутність головним чином лужного забруднення, розчинного в кислому середовищі. Процес затвердіння фуранової суміші протікає в умовах 3-4 рН, тому лише вельми значне збільшення добавки кислоти, аж до подолання зони буферної дії, дасть змогу запустити процес затвердіння суміші на основі розглянутого регенованого піску, причому затвердіння це буде потім настільки швидким, що живучість суміші буде незадовільно низькою. З показаною проблемою найчастіше стикаються на хромітових пісках, однак, іноді й на кварцових.

Таблиця 1. Результати контролю ПК для одного зі свіжих хромітових пісків (*ПК₁*) і для того самого піску, що пройшов механічну регенерацію (*ПК₂*) після використання у фурановому процесі

рН	<i>ПК₁</i> , мл	<i>ПК₂</i> , мл
3	7,9	18,9
4	6,5	17,1
5	5,2	14,4
6	3,6	1,3
7	1,8	-0,1

Методика встановлення ПК може бути зіставлена із запропонованим ЦНПТМаш способом визначення показника чистоти піску [7]: підготовка розчину з випробуванням піском проводиться так само, як було описано вище, далі проводять титрування NaOH за метилоранжем, титр зразка приймають за показник чистоти. Під час титрування за метилоранжем встановлення титру можливе при досягненні 4,5 рН, що визначає обмеженість способу контролю лише однією точкою.

Під час випробувань механічно регенованого піску, що працював у фурановому процесі, оцінюють концентрацію домішок, розчинних у лужному середовищі - визначають потребу в лузі. Для цього діють згідно з методикою, принципово схожою з тією, що застосовується під час встановлення ПК, але замість 0,1 н HCl використовують 1 н NaOH, а замість 0,1 н NaOH - 1 н HCl. Фіксують досягнення 11, 10, 9, 8 і 7 рН.

Програма випробувань регенованої зернової основи може включати визначення залишкового вмісту калію (фенольні смоли ефірного затвердіння), сірки та азоту (фуранові смоли). Розроблені Ashland методи контролю ґрунтуються на відомих підходах щодо встановлення вмісту цих елементів за допомогою різних приладів, що застосовуються для кількісного аналізу.

Калій накопичується в механічно регенованому піску в умовах його використання з фенольною смолою ефірного затвердіння [7, 9]. Калій є шкідливою домішкою в ПСС, оскільки його сполуки взаємодіють з мінералами, що містяться на поверхні піску, утворюючи речовини, які плавляться за відносно невисоких температур, що знижує вогнетривкість і гарячу міцність суміші.

Визначення вмісту калію пов'язане з його переведенням у розчин соляної кислоти під впливом високої температури (розчин піску і кислоти витримують при слабкому кипінні в твердотільному термостаті). Потім за допомогою полум'яного фотометра встановлюють вміст калію в отриманому розчині (рис. 9). Зазвичай граничний вміст калію [9] при роботі за вказаним методом контролю приймають 0,35-0,40%.

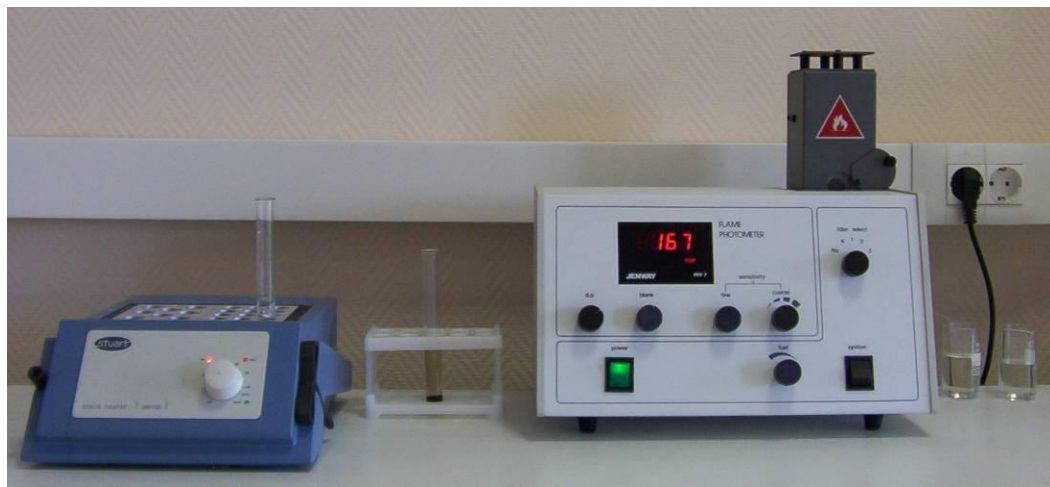


Рис. 9. Полум'яний фотометр у процесі роботи

Сірка накопичується в піску, механічно регенованому після роботи в фурановому процесі, у зв'язку з використанням як каталізатора різних сульфокислот. Сірка чинить шкідливий вплив, особливо під час виготовлення виливків із чавуну з кулястим графітом і сталей.

Визначення вмісту сірки проводять за допомогою відповідного аналізатора. Принцип роботи такого приладу полягає у встановленні вмісту сірки за поглинанням інфрачервоного випромінювання під час спалювання проби в потоці кисню. Прийнятний рівень вмісту сірки в регенераті [9] здебільшого може бути прийнятий до 0,2% (оптимально 0,10-0,15%).

Визначення вмісту азоту проводять за методом К'ельдаля. Граничний вміст азоту в суміші [9] перебуває на рівні 0,15% під час виробництва чавунних виливків і 0,05% для сталевих.

Для підтримки стабільності процесу виробництва виливків необхідно постійно утримувати вміст шкідливої домішки в піщаній суміші на рівні допустимих значень. Водночас для досягнення максимального економічного ефекту необхідно здійснювати максимально можливе число обертів

регенерату за оптимальної кількості освіжувальної добавки. За умови рівності маси освіжальних добавок сумі втрат на кожному циклі матиме місце баланс матеріалів, несталий за вмістом шкідливої домішки. Якщо прийняти (у %):

p - кількість свіжого піску, що вводиться понад 100% від регенерату на кожному циклі, $p_i = \text{const}$;

c - вміст сполучного у складі суміші, $c_i = \text{const}$; x_p, x_c - вміст шкідливої домішки, що вноситься свіжим піском і сполучним відповідно, $(x_p)_i = \text{const}$, $(x_c)_i = \text{const}$, то баланс суміші та вміст шкідливої домішки в ній після i -го циклу розраховується таким чином [10]:

$$p + p \sum_{i=1}^n \left(\frac{100-p}{100} \right)^{i-1} + \left(\frac{100-p}{100} \right)^{n-1} (100-p) = 100; \quad (3)$$

$$x = \frac{px_p + cx_c + \frac{100-p}{100+c} x}{100+c} \quad (4)$$

Максимальний вміст шкідливої домішки в регенераті за нескінченно великої кількості циклів становить:

$$x_{\text{max}} = \frac{px_p + cx_c}{p+c} \quad (5)$$

Вирази (3)-(5) дають змогу розрахувати склад суміші та визначити залишки від сумішей попередніх циклів після кожного наступного циклу освіження, встановити кількість циклів освіження таку, щоб уміст шкідливої домішки не перевищував заданого рівня тощо.

Контроль сполучних матеріалів у формувальній лабораторії обмежується досить невеликим набором тестів для смол і каталізаторів (затверджувачів). Зазвичай визначають в'язкість і густину смол, іноді - їхній рН. Дані про в'язкість і щільність дають змогу оцінити ефективність розподілу смоли між зернами піску. В'язкість смоли повинна задовольняти паспортним вимогам.

Сполучні матеріали досліджуються в хімічних лабораторіях безпосередньо самим виробником у рамках розроблення їхніх нових рецептур і поточного контролю на виробництві. Як додатковий захід контролю свіжих партій смоляних сполучних на підприємстві-виробнику матеріалів Ashland проводять відбір сполучної речовини і, за умови використання застосовуваного в лабораторії еталонного ("стандартного") піску, виготовляють стандартні зразки для випробувань на механічні властивості. Задовільним визнається результат, що варіюється в межах 10% від середніх, раніше отриманих значень. З огляду на те, що ці відмінності в межах 10% включають у себе і вплив коливальних умов навколишнього середовища під час проведення випробувань, подібний контроль забезпечує жорстке дотримання стабільності властивостей матеріалів.

До основної групи випробувань ПСС у формувальних лабораторіях слід віднести встановлення міцності показників. Для контролю цих властивостей виготовляють стандартні зразки, які через певні проміжки часу піддаються руйнуванню на розривній машині.

Техніка приготування суміші в бігунах, що застосовувалася в лабораторіях формувальних матеріалів переважно для піщано-глинистих сумішей (ПГС), не може бути визнана ефективною в разі роботи з ПСС. Для рівномірного розподілу сполучної речовини в такій суміші потрібне інтенсивне її перемішування, а через відносно невелику добавку смол і каталізаторів необхідно запобігти їхнім втратам, пов'язаним із налипанням на стінки чаші, у якій здійснюють перемішування, або ємностей, у яких здійснюють їхнє попереднє зважування. Як найкращий змішувача можна рекомендувати лопаткові міксери, що використовуються в харчових галузях (рис. 10). Такий міксер успішно справляється зі швидкісним перемішуванням ПСС. При дозуванні компонентів суміші знімна чаша встановлюється безпосередньо на ваги, в неї завантажуються необхідна кількість піску, а потім у цей пісок за допомогою одноразової піпетки додають каталізатор, контролюючи досягнення необхідного його вмісту за приростом маси. Після перемішування піску з каталізатором знову встановлюють чашу на ваги, додають смолу і знову перемішують суміш.



Рис. 10. Лабораторний міксер і чаша, встановлена на ваги, перед дозуванням компонентів ПСС

Найчастіше в практиці лабораторних випробувань визначають межі міцності під час розтягування σ_p , стиснення σ_c і вигину σ_u . Високий рівень точності випробувань вдається забезпечити за рахунок застосування сучасної розривної машини, на яку встановлюються різні датчики навантаження. Вони працюють в інтервалах навантаження, за яких відбувається злам зразків, виготовлених за тим чи іншим смоляним процесом. Залежно від типу зразків до відповідних універсальних роз'ємів приєднуються різні захвати. Кращою є реєстрація процесу навантаження і руйнування зразка за допомогою підключеного до машини комп'ютера (рис. 11).



Рис. 11. Сучасна розривна машина, що застосовується для випробувань стандартних зразків на міцність

За необхідності дослідження міцності по-bake сумішей на розтягнення або вигин зразки формують вручну в дерев'яних стрижневих ящиках. Переважно використання саме дерев'яних стрижневих ящиків, оскільки дерево не чинить будь-якого небажаного впливу, що охолоджує, на зразки, які тверднуть на повітрі. Паралельно виготовляють зразок для випробувань на живучість і час зняття оснащення і контролюють динаміку його затвердіння (рис. 7). За живучість приймають час, що минув від моменту приготування суміші до реєстрації тестером з голкою (для деяких смоляних процесів - з кулькою) відмінного від нульового значення поверхневої міцності (твердості). Це означає, що суміш почала тверднути. Безумовно, на практиці слід працювати з сумішами, живучість яких перевищує час, що витрачається на виготовлення форми або стрижня. При досягненні на тестері значення, що ототожнюється з досягненням маніпуляторної міцності суміші, стрижневі ящики розбирають, зразки продовжують тверднути на повітрі.



Рис. 12. Тестер для оцінки твердості стрижня дряпанням

Крім добре відомих ливарникам тестерів, що дають змогу, насамперед, у виробничих умовах оцінити властивості суміші шляхом проколювання її голкою або вдавнення кульки, за кордоном доволі популярний тестер, вплив якого на суміш здійснюється шляхом її дряпання чотирма пружними гострими виступами (рис. 12). Тестер гострими виступами притискають до плоскої поверхні стрижня або форми, прокручують ці дряпальні виступи шляхом обертання верхньої частини тестера на кілька обертів. Залежно від глибини проникнення під час цих маніпуляцій гострих виступів на циферблаті тестера фіксується певне значення в умовних одиницях. У виробничих умовах за допомогою тестера зручно досліджувати рівномірність розподілу відповідних поверхневих властивостей на різних ділянках стрижня; у лабораторних - досліджують поверхневі властивості на фрагментах стандартних зразків, одразу після їхнього руйнування. У низці випадків висока стійкість поверхні до дряпання за відносно невеликого рівня міцності суміші може бути найкращим варіантом (у разі схильності виливки до гарячих тріщин, з погляду полегшення вибивання та ін.).

Випробування на міцність ПСС не чутливі до незначних варіацій у розмірах однотипних зразків, тому жодних пов'язаних із цим ускладнень під

час аналізу відповідних результатів, отриманих російськими або зарубіжними фахівцями, очікувати не варто за умови, що і густина зразків коливається в невеликих межах. Так, розмір шийки зразка для випробувань на розтягнення і товщина зразка для випробувань на вигин у лабораторіях США та Європи можуть бути прийняті 25,4 [3] або 22,4 мм (згідно з деякими національними стандартами), а за ГОСТ 23409.7-78 становлять 25 мм. Для випробувань на вигин можуть виготовляти "тонкі" зразки за cold-box із перерізом 6х25 мм, що дає можливість точніше виміряти міцність за допомогою встановлення на розривну машину датчика навантаження з вузьким інтервалом реєстрації, а також чітко зареєструвати максимальний прогин зразка до моменту руйнування.

Під час випробувань ПСС на механічні властивості західні фахівці найбільшу увагу зазвичай приділяють визначенню межі міцності під час вигину, тоді як російські традиційно більше цікавляться міцністю під час розтягування. Пристрасть до випробувань на вигин зазвичай аргументується тим, що стрижні на виробництві зазвичай руйнуються під впливом саме згинальних, а не розтягувальних навантажень. Водночас між σ_p , σ_i і σ_c є деякий взаємозв'язок. Згідно з проведенням у [5] статистичним аналізом великого набору даних щодо міцності ПСС на основі свіжих і регенерованих пісків отримано приблизні співвідношення між межами міцності, які у відносних одиницях наведені в таблиці 2.

Таблиця 2. Відносні міцності різних ПСС

Смоляний процес	Відносна міцність		
	Стиснення	Розтягнення	Вигин
Cold-box-амін	0,85	1,08	1,00
Фуран	1,26	1,02	1,08
Фенольна смола ефірного затвердіння	0,73	0,62	0,70

Уразі триточкового вигину (рис. 13) варіації в розмірах зразків враховують за допомогою включення відповідних змінних у загальний вигляд розрахункової формули для визначення межі міцності:

$$\sigma_{(i)} = \frac{3Fl}{2bh^2}, \quad (6)$$

де F - навантаження під час руйнування зразка; b , h і l – геометричні параметри, що характеризують розміри зразка і схему навантаження (див. рис. 13).

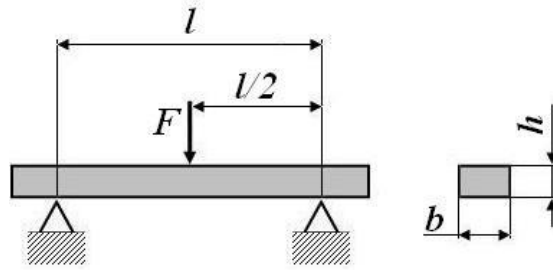


Рис. 13. Схема навантаження зразка під час випробувань на вигин

Метод ручного формування в багатогніздовому стрижневому ящику, що широко застосовується в даний час для виготовлення зразків з по-bake сумішей, відповідно до [3], а також і інструкцій Ashland, описано і в ДСТУ 23409.7-78, причому ручне ущільнення передбачено лише під час виготовлення зразків з холоднотверднучої суміші при випробуваннях на розрив. Відсутність чіткого регламентування способу ущільнення навряд чи є позитивним моментом, оскільки під час ручного ущільнення щільність зразків може значно коливатися.

Безумовною перевагою ручного ущільнення є можливість швидкого формування зразків, що вкрай важливо для деяких по-bake сумішей у разі їхньої низької живучості. Питання про можливі коливання в щільності ущільнених зразків і ступінь впливу цієї обставини на результат випробувань вимагало додаткового розгляду. Виготовляли зразки для випробувань на розрив за фурановим процесом і з застосуванням смол ефірного затвердіння. При цьому для однієї групи зразків здійснювали свідомо надлишкове ручне ущільнення (сильне ущільнення), для другої - несильні удари трамбуванням під час ущільнення (середнє ущільнення), а для третьої - лише слабе ущільнення рукою без використання трамбування, достатнє, щоб лише досягти заповнення порожнини в стрижневому ящику (слабе ущільнення). Для кількісного контролю ступеня ущільнення в кожному випадку визначали щільність зразків.

Результати випробувань наведено на рис. 14. На суміші з фурановою смолою продемонстровано відносно непогані результати навіть для слабкого ущільнення (рис. 14, а). Фуранова смола має невелику в'язкість, тому ефективно розподіляється між зернами піску, а суміш має значну плинність і добре ущільнюється навіть за несильного механічного впливу. В'язкість фенольної смоли ефірного затвердіння вища, що зумовлює необхідність сильнішого ущільнення (рис. 14, б) для створення прийнятної густини (порівнюючи густини зразків із двох випробуваних сумішей за середнього і слабкого ущільнення). Отримані результати свідчать про відносну

стабільність результатів механічних випробувань по-баке сумішей за наявності невеликих коливань в інтенсивності ущільнення, слід лише виключити слабе або близьке до слабкого ущільнення. За невеликих і типових добавок смоли показали, що її присутність завжди достатня, щоб сформувати міцні зв'язки за невеликих коливаннях в інтенсивності ущільнення суміші. Додатково проведені тести за умови додавання свідомо надлишкової кількості смоли на зареєстрований ефект відносної стабільності властивостей за умови невеликих коливань у густині зразків відчутного позитивного впливу не мали.

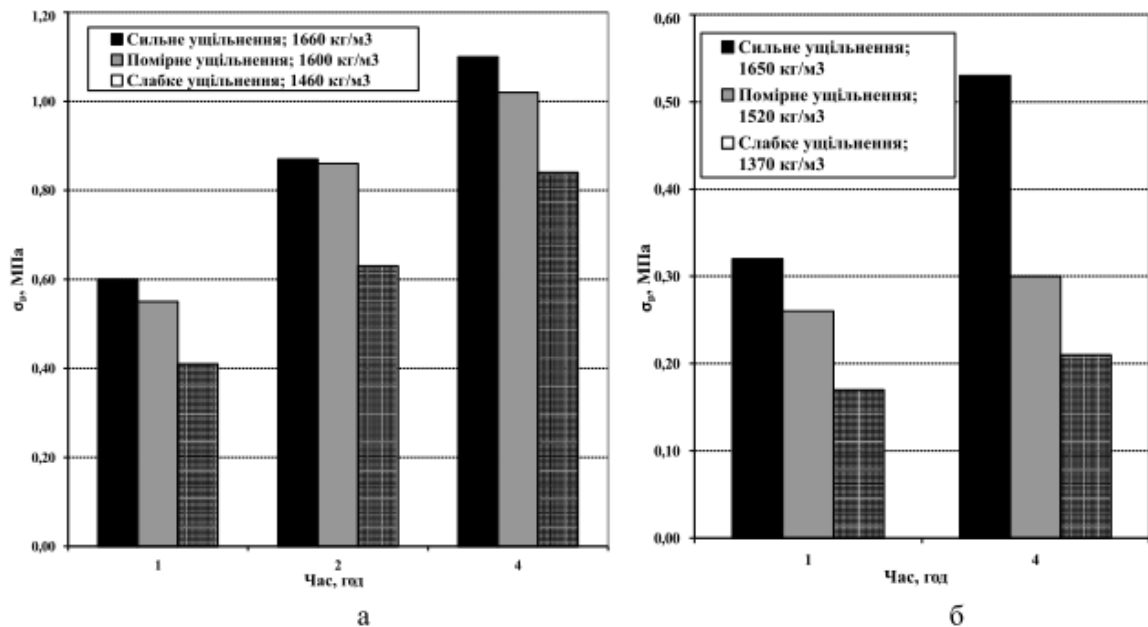


Рис. 14. Міцність на розтягнення за різного ущільнення зразків:

а - суміш із фурановою смолою;

б - суміш із фенольною смолою ефірного затвердіння

Отримані результати в жодному разі не говорять про те, що реальні ливарні форми здатні добре працювати за відсутності належного ущільнення, адже в нагрітому стані вигоріла смола вже не забезпечує зв'язки, а пухка вихідна структура стінки ливарної форми здатна спровокувати безліч поверхневих та інших дефектів виливки. Можна говорити лише про збереження прийнятної точності випробувань на міцність у "холодному" стані стандартних зразків, отриманих ручним ущільненням.

Для виготовлення стандартних зразків за cold-box процесом застосовують лабораторний автомат. У лабораторії Ashland застосовують cold-box автомат, конструкція якого (рис. 15) дає змогу виготовляти зразки (рис. 16) за можливості тонкого варіювання параметрів процесу в широких межах. Серед цих параметрів - тиск надування суміші; час і тиск продування аміном, причому параметри різних етапів продування також піддаються

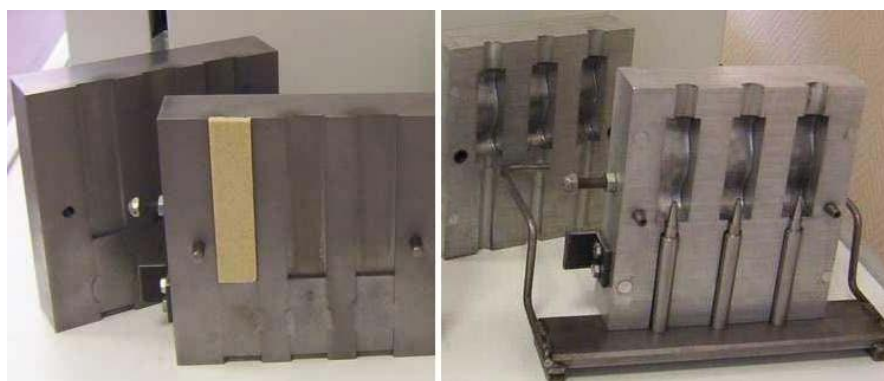
варіюванню; ручне впорскування аміну з мікропіпетки дає змогу здійснювати тонке варіювання кількості каталізатора. Усвідомлена відмова від автоматизованого процесу приготування ПСС безпосередньо перед її надуванням (суміш готують вручну за допомогою лабораторного міксеру) пов'язана насамперед із необхідністю виготовлення стандартних зразків не тільки зі свіжоприготованої суміші, а й витриманої протягом необхідного часу за певних умов.



Рис. 15. Лабораторний cold-box автомат: а - загальний вигляд; б - етап надування піщаної суміші; в – етап продування аміном

1 - мікропіпетка для ручного дозування аміну; 2 - патрубок із краном для впорскування аміну; 3 - піскодувна головка; 4 - плита продування

Свіжоприготовану суміш поділяють на кілька порцій, одну з порцій одразу використовують для виготовлення зразків, ті, що залишилися, завантажують у піскодувну головку після закінчення певних проміжків часу. За падінням механічних властивостей роблять висновок про живучість суміші, за яку приймають час, протягом якого властивості знижуються на 30%.



а

б

Рис. 16. Стрижневі ящики для виготовлення зразків для випробувань на вигин (а) і розтягнення (б)

Набирання міцності cold-box стрижнів з найбільшою швидкістю протікає в перші моменти після їхнього виготовлення. На рис. 17 наведено типові результати контролю міцності суміші (порівн. міцність через 6 хв і через 24 год після виготовлення зразків). Такі результати дають змогу визначати живучість суміші.

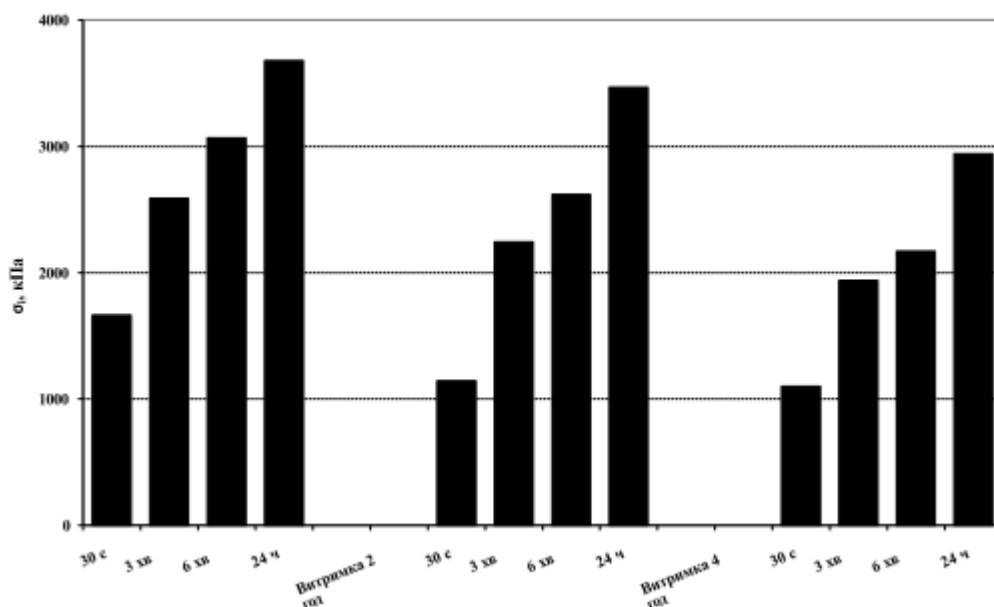


Рис. 17. Межа міцності при вигині для зразків, виготовлених за cold-box процесом

Cold-box стрижні чутливі до впливу вологи, тому часто виготовляють додаткові серії зразків, щоб на добу помістити їх у кліматичну камеру із заданим рівнем вологості й температури. Через 24 год проводять випробування на міцність цих зразків паралельно з випробуваннями зразків, які добу витримували за нормальної вологості. За різницею властивостей

оцінюють чутливість до впливу вологи.

Процес виготовлення стрижнів на cold-box автоматах є високопродуктивним за рахунок швидкого набуття стрижнем маніпуляторної міцності, тож одразу ж після завершення продувки машина виштовхує стрижень зі стрижневого ящика. У разі якщо стрижень не набрав достатньої міцності, має низьку податливість, схильний до крихкого руйнування, може відбуватися його злам. Тому особливий інтерес представляє реєстрація прогину під час зламу зразка (визначається за кривою навантаження зразка), а як комплексну характеристику розраховують так звану жорсткість G , що є відношенням максимального навантаження F до прогину зразка s у момент руйнування зразка:

$$G = \frac{F}{s} \quad (7)$$

Для чіткої реєстрації прогину і точного вимірювання міцності застосовують зразки для випробувань на вигин із перетином 6x25 мм (рис. 16, а). На рис. 18 показано результати контролю жорсткості зразків, виготовлених із застосуванням різних смол. Жорсткість обернено пропорційна піддатливості, тому мала жорсткість у перші моменти часу після виготовлення стрижня зазвичай сприятлива з погляду його успішного виїмання зі стрижневого ящика (безумовно, під час аналізу до уваги слід брати ще й міцність стрижня в цей момент). Навіть у лабораторних умовах зразки, що мають низьку жорсткість у момент зняття оснащення, можуть іноді ламатися, тоді як міцність, показана на таких самих, але благополучно витягнутих зразках, найчастіше на прийнятному рівні.

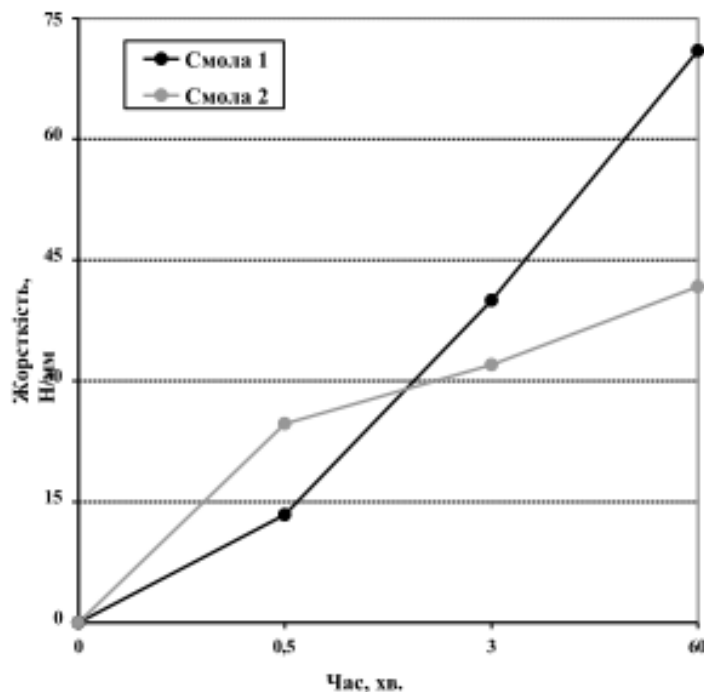


Рис. 18. Результати контролю жорсткості на зразках, виготовлених із

застосуванням різних смол для cold-box

У зв'язку з відмінностями розмірів тестових зразків для випробувань на вигин постає питання про порівнянність результатів, отриманих із застосуванням одного та іншого типу зразків: 6x25 і 25x25 мм (тонкого і масивного). Формула (6) дає змогу врахувати геометричні відмінності та різні параметри триточкової схеми навантаження. Для забезпечення порівнянності результатів достатньо забезпечити близькі густини в зразках різних розмірів. Зразки істотно різняться за розмірами, а параметри їх виготовлення на стрижневому автоматі використовують однакові. Для уточнення цього питання проводили комп'ютерне моделювання процесу формування обох типів зразків за стандартних умов надування суміші (тиск надування 0,55 МПа, діаметр надувних сопел 6 мм). Результати, яких вдається досягти за допомогою такого моделювання, дуже точні [11].

Розрахунки (рис. 19) показали, що перепад щільності в кожному зі зразків невеликий ($\sim 1580\text{--}1605 \text{ кг/м}^3$). Для тонкого зразка характерні нижчі значення густини як на поверхні, так і в центральній ділянці (рис. 19, а), що пов'язано з відчутним впливом тертя суміші об стінки під час надування з сопел, діаметр яких збігається з товщиною зразка. Для масивного зразка (рис. 19, б) вплив цього ефекту ослаблений, тому густина у внутрішній його частині помітно вища за густину на поверхні.

Встановлені відмінності в густинах тонкого і масивного зразків не настільки великі, щоб можна було говорити про істотну відмінність у результатах визначення міцності на вигин, що добре узгоджується з практичним досвідом авторів. На масивних зразках зазвичай отримували лише трохи вищі міцності, ніж на тонких, однак, різниця зрозуміло зростала при роботі зі смолами з більшою в'язкістю.

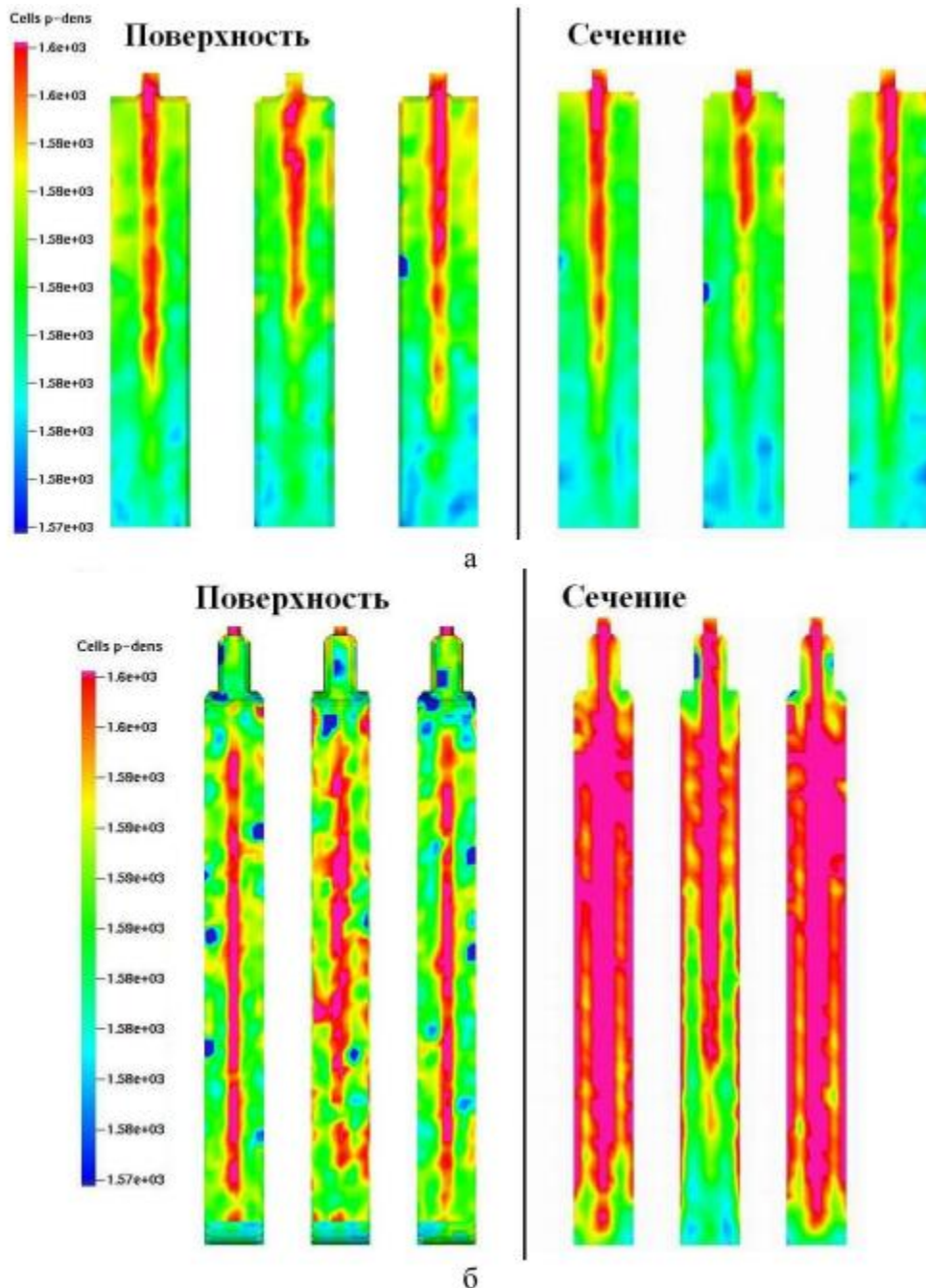


Рис. 19. Розподіл щільності на поверхні зразків і в перерізі на 1/2 товщини: а - зразок 6x25 мм; б - зразок 25x25 мм

Сучасні стрижневі автомати виштовхують cold-box стрижні відразу ж після завершення продування аміном. У цей момент міцність стрижнів мінімальна, тому під час роботи з деякими смолами (пісками) може відбуватися їхнє руйнування.

При отриманні зразків на лабораторному стрижневому автоматі на перенесення щойно виготовленого тестового стрижня до розривної машини витрачається певний час - перше випробування на міцність проводять після закінчення 30 с від моменту виготовлення зразка. Через ці обставини важко досліджувати механічні властивості cold-box стрижнів одразу після їхнього

отримання, завдання вимагає нового підходу до організації експерименту. Для його вирішення фахівцями Ashland був розроблений тест, що дозволяє встановити необхідну миттєву міцність під час вигину, а також зусилля, необхідне для відділення стрижня від оснащення під час його зняття. Під час проведення тесту використовують установку оригінальної конструкції, за допомогою якої здійснюють надування зразка, а потім швидко його руйнування. На рис. 20 наведено результати контролю міцності при вигині в перші моменти часу після виготовлення зразків. Під час роботи зі смолою 1 міцність стрижнів через 5 с після продування каталізатором досить низька, що може призводити до їхнього руйнування в разі негайного виштовхування зі стрижневого ящика. Через 30-60 с міцність цих стрижнів уже досить висока (порівн. зі смолою 3). Застосування смоли 2 забезпечує високу міцність відразу після завершення продування.

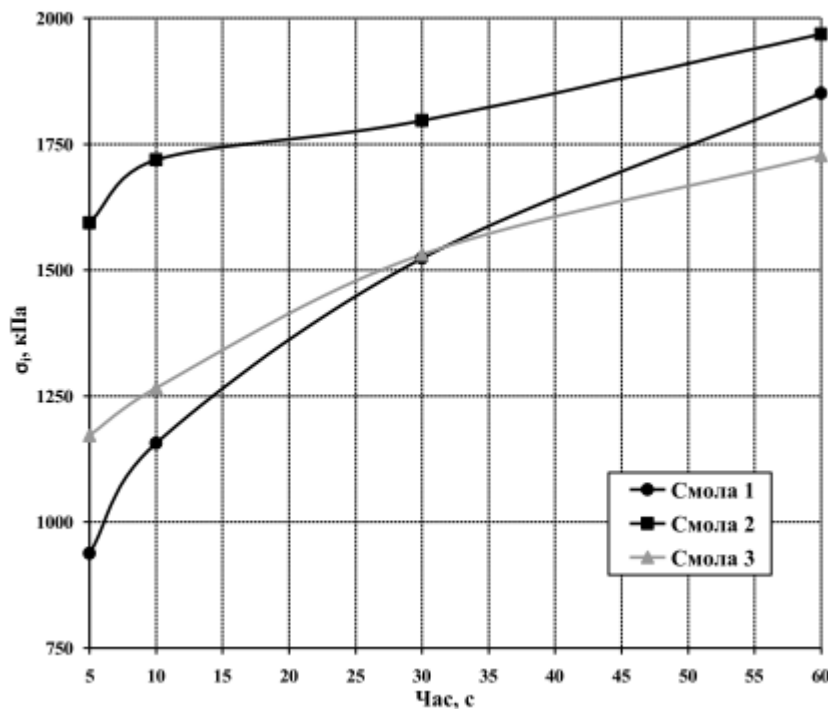


Рис. 20. Результати контролю міцності при вигині на зразках, виготовлених із застосуванням різних смол для cold-box

Для дослідження умов взаємодії газоподібного каталізатора зі смолою, впливу витрати газу-переносника каталізатора (зазвичай осушене повітря, точка роси близько -40°C або азот) і вентиляції стрижневого ящика Ashland було розроблено відповідний тест і прилад для встановлення ефективності засвоєння аміну. Прилад (рисунк 21) являє собою камеру, в яку встановлюється стрижневий ящик (рисунк 22, а), заповнений ПСС для cold-box. На стрижневий ящик опускають плиту продувки, і проводять продувку аміном тестового стрижня (рис. 22, б). Одразу після продування стрижневий ящик витягують із камери і виштовхують стрижень. У разі наявності невідтверділого шару ПСС у нижній частині стрижня незв'язана суміш

мимовільно відокремлюється від затверділої частини стрижня. Потім отриманий зразок зважують (або вимірюють висоту).

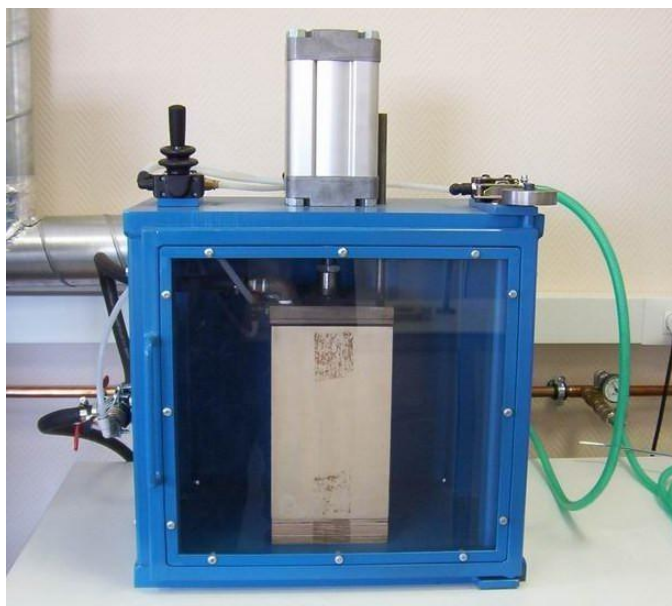


Рис. 21. Камера для випробувань на ефективність поглинання аміну стандартним зразком

У результаті плавної зміни параметрів процесу отримання стрижня домагаються повного його затвердіння. Знайдені оптимальні параметри процесу реєструють як результат випробувань. Під час процедури пошуку оптимальних умов затвердіння розумно зафіксувати всі параметри процесу, крім одного, і, змінюючи цю єдину змінну процесу, проводити кількісне дослідження її впливу. Зазвичай інтерес представляє дослідження впливу кількості каталізатора і тривалості продувки на глибину затвердіння зразка - це саме ті змінні, які по черзі піддають варіювання за інших незмінних умов.

Для дослідження впливу витрати газу, що переносить пари аміну, плита продувки містить отвори, які можуть як блокуватися під час проведення тесту (низька витрата), так і бути відкритими в разі приєднання до додаткового каналу подачі газу (висока витрата). Дослідження впливу умов вентиляції стрижневої шухляди проводять шляхом установа на нижню частину шухляди змінних від'ємних частин із вентиляційними отворами, що мають різну площу відкритої поверхні (рис. 22, а).

У результаті тестів на засвоєння аміну довели високу ефективність застосування триетиламіну (ТЕА) як газоподібного каталізатора [12]. Як альтернативи розглядали також широко застосовувані диметилізопропіламін (ДМІПА) і диметилетиламін (ДМЕА). Робота з ТЕА вирізняється економічними та експлуатаційними перевагами порівняно з іншими каталізаторами, серед яких менша вартість, слабший запах, менша пожежогото вибухонебезпечність [12].

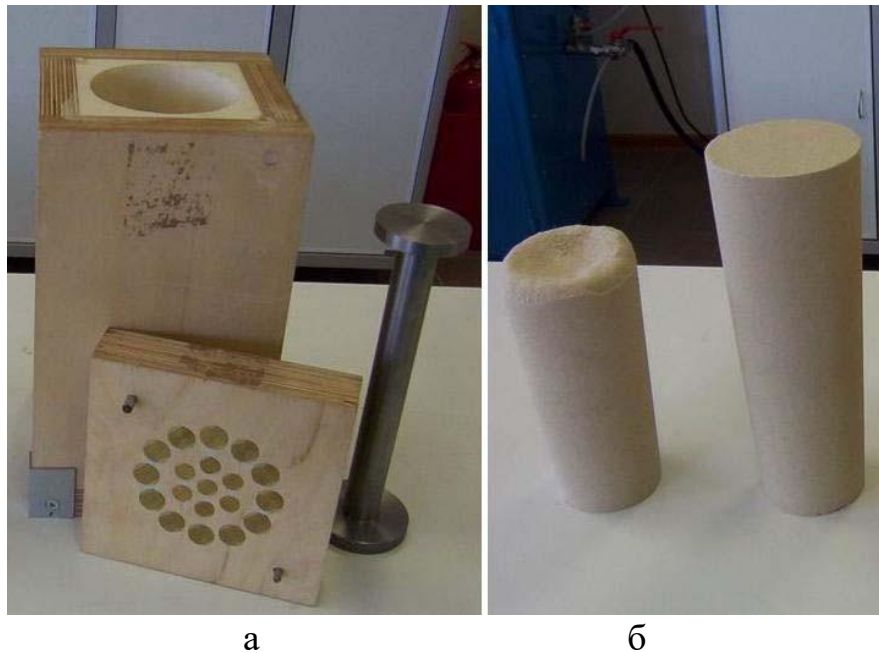
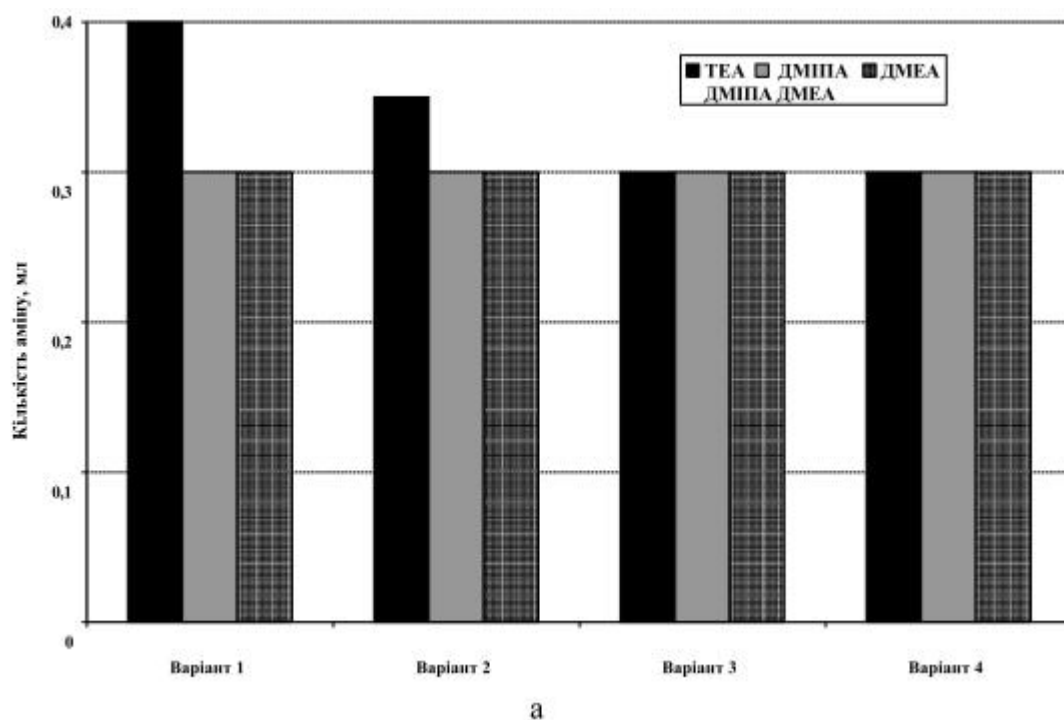


Рис. 22. Стрижневий ящик для виготовлення стандартного зразка в тесті на ефективність поглинання аміну (а) і стрижні, один з яких затвердів не цілком, а інший - на всю висоту (б)

Результати роботи зі встановлення потрібної кількості аміну до повного затвердіння тестового стрижня показано на рис. 23, а. Показали, що при високій витраті повітря і хорошій вентиляції стрижневого ящика потрібна така ж кількість ТЕА, що і ДМПА або ДМЕА. Здійснювали дослідження впливу тривалості продування (рисунок 23, б), унаслідок чого стали очевидними умови, за яких вдається максимально скоротити час циклу, причому саме під час продування ТЕА.



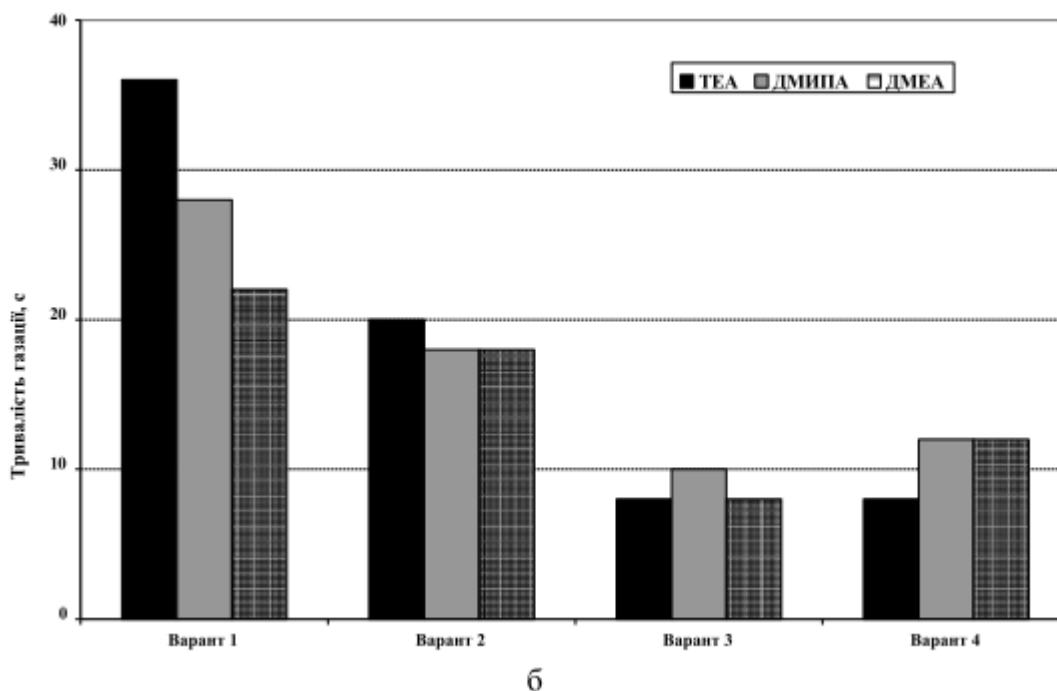


Рис. 23. Результати досліджень взаємодії ПСС із різними каталізаторами: а - кількість аміну, потрібна для повного затвердіння зразка; б - тривалість продування до повного затвердіння зразка; варіант 1 - низька витрата газу, відкрита площа вент - 122 мм²; варіант 2 - висока витрата / 122 мм²; варіант 3 - висока витрата / 577 мм²; варіант 4 - висока витрата / 584 мм²

Серед стандартних випробувань ПСС, які найчастіше проводять у формувальних лабораторіях, вочевидь, присутні головним чином тести, які дають змогу дослідити суміш у "холодному" стані, тобто до заливки розплаву у форму. Визначальним фактором тут є складність вивчення поведінки суміші за високих температур, необхідність використання складного і дорогого обладнання. Ключовими тестами цієї групи є випробування на гарячу міцність, коли руйнівне навантаження прикладають до розміщеного в печі зразка, і визначення кількості та складу газів, що виділяються після заливки.

В окрему групу випробувань стрижнів і форм слід виділити тести, пов'язані з вивченням їхнього стану вже після заливки розплаву, коли необхідно провести ефективне вибивання виливки. Більшість такого роду досліджень проводять на технологічних пробах під час безпосереднього заливання металу у форму зі встановленими в неї зразками з випробовуваних сумішей. Ці випробування легше провести безпосередньо на виробництві. В умовах же формувальної лабораторії перевагу доводиться віддавати тестам, в яких не потрібно проводити заливку розплаву.

Розроблений Ashland тест на вибивання передбачає попереднє зважування стандартного зразка з випробовуваної суміші, потім - розігрів протягом 7 хв у печі за температури 500°C, після чого зразок знову зважують, поміщають на велике сито (1 мм) і здійснюють струшування за допомогою

приладу для розсівання протягом 30 с. Потім слідує зважування зразка, повторне розміщення на ситі та струшування (процедуру повторюють шість разів). За динамікою зменшення маси зразка судять про вибивання. Вибір відносно невисокої температури розігріву зразка пов'язаний з тим, що до дійсно високих температур (у разі заливки чавуну, сталі), які можна порівняти з температурою розплаву, навіть під час виготовлення масивного лиття розігрівається лише тонкий (кілька мм) шар суміші на кордоні розділу з вилівкою. Основна частина форми в цьому випадку розігріта до помірних температур, тому як компроміс вельми умовно обирають якусь "середню" температуру форми.

Особливий інтерес становлять дослідження теплофізичних властивостей стрижнів і форм. Потреба в температурнозалежних ефективних теплофізичних властивостях (теплопровідність, теплоємність) піщаних сумішей гостро стоїть у зв'язку з їх нестачею в умовах дедалі більшого застосування під час розроблення ливарної технології систем комп'ютерного моделювання ливарних процесів. Формувальні лабораторії практично ніколи не оснащуються обладнанням [13] для визначення цих властивостей. Водночас багато застосовуваних у ливарному виробництві методів визначення властивостей такі, що отримані дані неправомірно безпосередньо використовувати для розрахунків у системах моделювання. Один із варіантів розвитку методу заливок [14] використовує математичний апарат, що дає змогу отримати саме такі ефективні теплофізичні властивості, які слід задавати під час розрахунків у системі моделювання. До незаперечних переваг методу заливок слід віднести відносну простоту і низьку вартість проведення експерименту, причому насамперед реалізація можлива в цехових, а не лабораторних умовах.

Більшість методик випробувань формувальних сумішей реалізовано на рівні технологічних проб. Теплофізичні ж властивості, визначені в експериментах, є параметрами деяких математичних моделей. Способи встановлення цих властивостей мають базуватися на тих самих математичних моделях, на яких ґрунтуються подальші розрахунки з використанням цих властивостей. Експерименти з визначення теплофізичних властивостей і встановлення температурних полів для перевірки адекватності розрахункових математичних моделей, знайдених властивостей тощо мають бути суто роздільними відповідно до принципу додатковості.

У зв'язку з різноманіттям матеріалів, що використовуються для виготовлення разових форм і стрижнів, актуальним слід визнати розрахунковий шлях встановлення теплофізичних властивостей [15]. Під час побудови структурних моделей теплообміну в ПСС врахували обставини, які здатні істотною мірою вносити похибку в результат визначення теплофізичних властивостей. Так, навіть в умовах мінімальних температурних градієнтів у тілі випробовуваного зразка його матеріал не є стабільним, тому що стан смоляного зв'язувального визначається не тільки температурою (термічна складова процесу розкладання смоли), а й часом

існування за цієї температури (кінетична складова). У [16] показали, що вплив кінетичної складової процесу можна порівняти з впливом термічної. З отриманих у результаті експерименту даних виду температура-теплофізична властивість ніяк не зрозуміло, в якому стані перебуває зв'язувальна речовина в зразку, кінетика термодеструкції ніяк не може бути відображена. Але і система моделювання не здатна врахувати інший тип залежності для теплофізичних властивостей матеріалу форми. Тому слід звернути увагу на свого роду непристосованість наявних на ринку програмного забезпечення систем моделювання до точного розв'язання задачі теплообміну в ливарній формі, виготовленій із будь-якого матеріалу. Використання під час теплових розрахунків температурозалежних ефективних властивостей формувального матеріалу коректне за умови стабільності (або хоча б відносної стабільності) структури суміші в часі під час зміни температури. У разі ж лиття в піщано-смоляні форми для забезпечення високої точності теплового розрахунку необхідно здійснювати сполучене моделювання теплообміну і локальної кінетики фазового перетворення в різних шарах суміші.

Очевидно, необхідне певне вдосконалення підходу до експериментального визначення властивостей ПСС і до моделювання лиття у форми з ПСС.

Наведений критичний огляд методів випробування формувальних матеріалів показав, що розуміння суті тестових процедур, обмежень тих чи інших методів, дає змогу робити правильні та глибоко усвідомлені висновки за результатами досліджень. Відома обмеженість більшості стандартних тестів, що здійснюються на рівні технологічних проб, а іноді і їхня неминуха віддаленість від виробничих реалій, пов'язана з високою складністю і багатоваріантністю протікання ливарних процесів, визначає труднощі формулювання однозначних висновків за результатами лише невеликого набору тестів. Достатньою мірою впевнено говорити про особливості роботи з формами і стрижнями з тієї чи іншої ПСС у виробничих умовах можна лише після проведення якомога повнішого лабораторного аналізу вихідних матеріалів і самої суміші.

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШЕЙ ІЗ В'ЯЖУЧИМ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ

Завдання представлених у даному розділі досліджень - синтез нових неорганічних сполучних, що мають такі характеристики: висока міцність у затверділому стані, легка вибиваємість після затвердіння виливки, можливість багаторазової регенерації, висока термостійкість сполучного, низька собівартість, екологічна безпека на всіх технологічних етапах і процесах утилізації.

Для синтезу неорганічних сполучних були відібрані наступні типи сполук: сульфат и і фосфати. Фосфати досить широко використовуються в ливарному виробництві як самостійні сполучні. Сульфат и, згідно з літературними даними, як сполучні почали впроваджуватися в ливарне

виробництво, але як неорганічні клеї сульфат і відомі досить давно. Так, відомо, що міцнісні властивості суміші SiO_2 , затвореної сульфат ами або фосфатами деяких металів, змінюються в ряду $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Co} > \text{Cu}$, тобто корелюються зі зростанням сили поля катіону.

Властивості алюмо-, фєро-, магне-фосфатних сполучних речовин стосовно ливарного виробництва досить детально вивчені, і визначені області їх використання. Аналіз властивостей сульфат ів металів з представленого ряду показав, що найбільш придатними за термостійкістю для ливарного виробництва є сульфат і алюмінію і магнею, до того ж ці сполуки виробляються хімічною промисловістю у великих обсягах і не є дефіцитними і дорогими. Однак попередні дослідження показали, що суміші на основі кварцового піску і сульфат у алюмінію після сушіння нагріванням ($110\text{--}120^\circ\text{C}$) різко втрачають міцність, тоді як суміші з сульфат ом магнею, навпаки, набирають міцність. Це пов'язано зі специфічними властивостями сульфат у магнею — плавитися при нагріванні і в подальшому, у міру видалення кристалізаційної води, кристалізуватися, тим самим зв'язуючи зерна піску.

2.1 Дослідження структури і властивостей суміші з використанням сульфат у магнею

Сульфат магнею - безбарвні кристали, розчинні у воді. Розчинність у воді (%): 25,2 (20°C); 37,1 (69°C); 33,5 (100°C). Насичений розчин кипить при температурі 108°C і містить 75 г Сульфат магнею на 100 г води.

Сульфат магнею утворює кристалогідрати з 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 і 12 молекулами води. При кімнатній температурі з водних розчинів кристалізується Сульфат магнею, а вище 48°C кристалізується сульфат магнею.

Термоаналіз сульфат магнею, проведений за допомогою приладу STA 409 PC NETZCH (Німеччина) в повітряному середовищі при температурі від 20 до 1000°C зі швидкістю нагрівання 5°C за хвилину, показав (рис. 1.1), що при температурі від 20 до 242°C спостерігається серія взаємно перекриваючих ендотермічних піків, викликаних плавленням і втратою кристалізаційної води. Зіставляючи результати термоаналізу з даними, бачимо, що при температурах від $87,2^\circ\text{C}$ відбувається плавлення зразка з формуванням мегасгабільних сульфат магнею і сульфат магнею, що супроводжується втратою маси в середньому на 14 %, далі при нагріванні до $112,9^\circ\text{C}$ відбувається інтенсивне видалення води з розплаву сульфат у, що супроводжується втратою маси ще на 14 % і переходом в сульфат магнею. При температурі до $161,5^\circ\text{C}$ продовжується втрата кристалізаційної води до переходу та в стабільний моногідрат сульфат магнею. Повне зневоднення спостерігається в інтервалі температур від 300 до 330°C , про що свідчить стабілізація гравіметричної кривої. Зневоднений сульфат магнею при подальшому нагріванні не зазнає жодних змін. Температура розкладання сульфат магнею становить $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$.

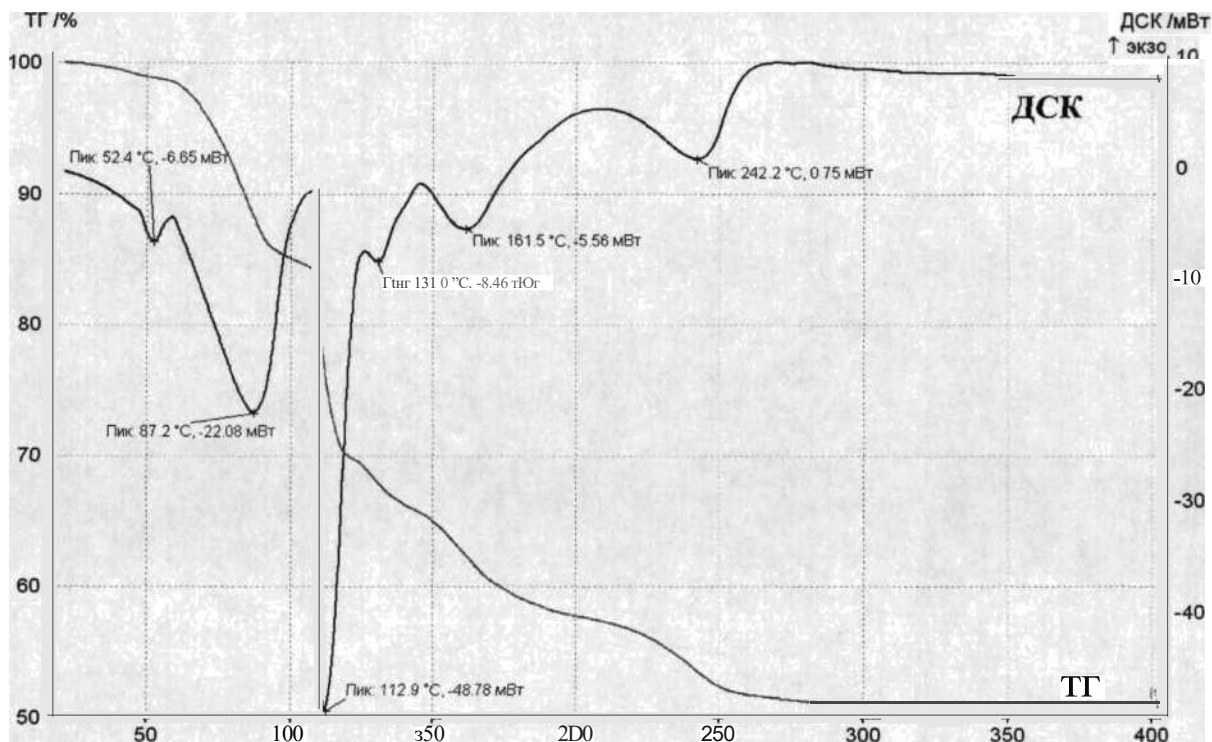


Рис. 2.1. Термограма зразка сульфат магнію:

ТГ — термогравіметрична крива зміни маси зразка; ДСК — крива диференціально-скануючої калориметрії

Сульфат магнію випускається промисловістю у вигляді сульфат магнію (епсоміт). Зовні це безбарвні кристали, добре розчинні у воді. З солями лужних металів і сульфат магнію утворює подвійні солі, багато з яких зустрічаються в природі: канніт; астраханіт.

2.2 Вяжучі можливості сульфат у магнію

Спочатку було виявлено, що суха суміш кварцового піску та дрібного порошку сульфат магнію при нагріванні в сушилі не переходить у зв'язаний стан, пов'язано з тим, що дрібні частинки сульфат у магнію при нагріванні досить швидко втрачають кристалізаційну воду, відповідно швидко минують фазу плавлення, за період, які не встигають сплавитися між собою і утворити стійкий контакт із зернами наповнювача (рис. 2.2).

а)

б)

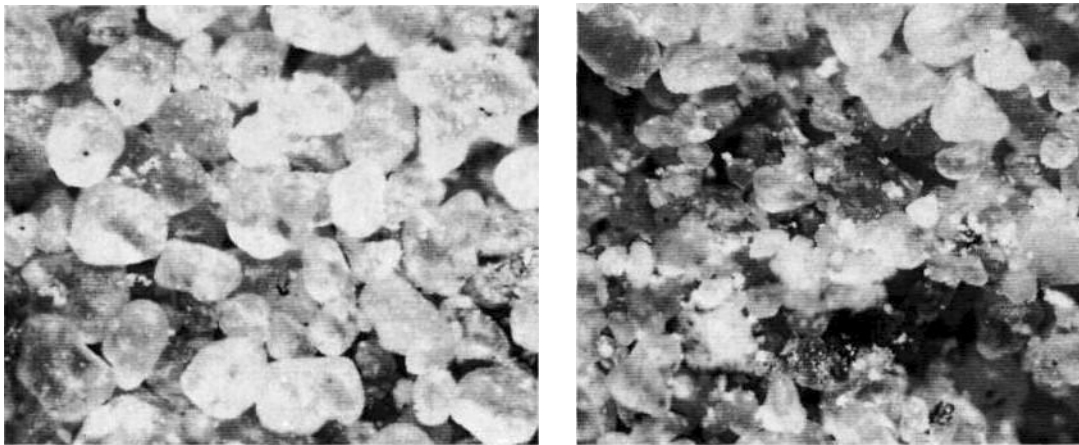


Рис. 2.2. Структура суміші піску з сульфат магнію.

а) до твердіння; б) після сушіння при температурі: 180 °С. Збільшення x 23.

При зволоженні суміші кварцового піску та $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ водою суміш в процесі сушіння набуває міцності за рахунок випаровування води та плавлення з наступною кристалізацією MgSO_4 (рис. 2.3). Причому було помічено, що зі збільшенням вологості суміші її міцність у сухому стані збільшується.

а)



б)



Рис. 2.3. Структура суміші піску, MgSO_4 і води: а) до затвердіння сушінням; б) після сушіння при температурі 180°C . Збільшення $\times 25$.

З метою вивчення впливу ваги і температури доби на проникність суміші з сульфатом магнію проведенні експерименти, суміш готувалася наступним чином: В пісок вводився порошок сульфат магнію в кількості 5 мас. ч, після перемішування в суміш вводилася розрахункова кількість води з подальшим перемішуванням. Сиру суміш із сульфатним сполучною також піддавали випробуванню на міцність, при цьому було виявлено, що вода в суміші змінює її сиру міцність від 0 до $0,02\text{ МПа}$, тобто суміш у сирому стані має низьку міцність.

Результати дослідження міцності суміші в сухому стані, проведеного згідно з матрицею планування з варіюванням вмісту води і температурою сушіння.

Зразки, виготовлені з перезволоженої суміші і затверділі при низьких температурах ($100\text{—}120^\circ\text{C}$) на поверхнях, з яких відбувалося видалення води в атмосферу, мають підвищений вміст сульфат магнію, що чітко видно на зламі висушених зразків (рис. 2.4).

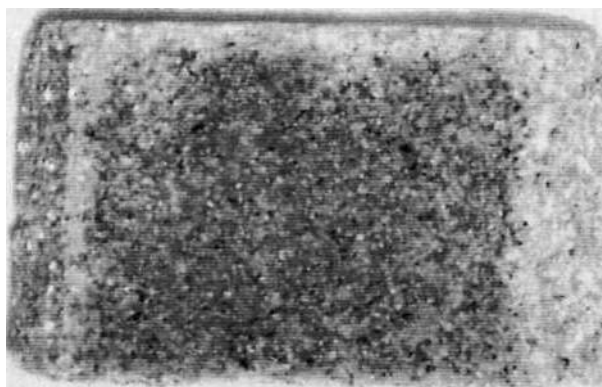


Рис. 2.4 Структура зламу зразка, затверділого при температурі 120°C з вмістом води перед затвердінням 5 мас.ч.

Крім вмісту води в суміші, значний вплив на міцність має і температура

сушіння. Так, при однаковому вмісті води в суміші (наприклад 2,5 мас. ч.) міцність при температурі сушіння 100 °С досягає 0,38 МПа, а при збільшенні температури сушіння до 150 °С міцність підвищується майже в 2 рази і досягає 0,67 МПа. Очевидно, що міцність зразків при різних температурах сушіння залежить від отриманої структури гідрату Сульфат магнію.

З метою визначення впливу структури гідрату Сульфат магнію на міцність зразків була приготована суміш піску з вмістом 5 мас. ч. сульфат магнію з додаванням 3,5 мас. ч. води. З суміші виготовлялися стандартні зразки «вісімка», які сушилися при різних температурах і піддавалися випробуванню на міцність. В результаті була отримана залежність міцності суміші від температури сушіння (рис. 2.5).

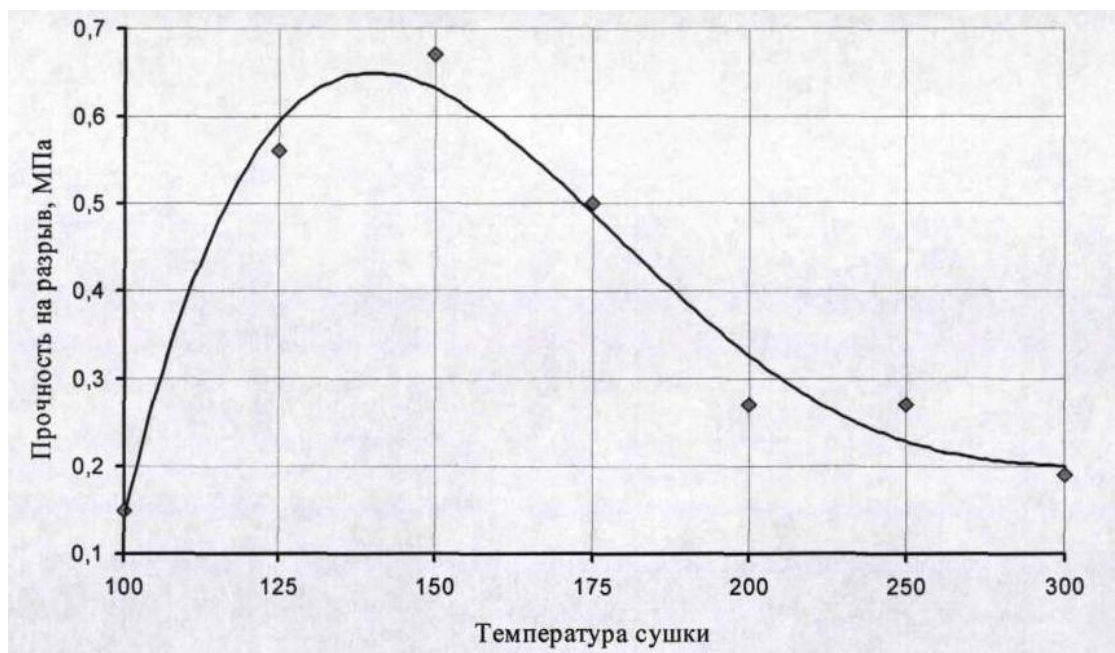


Рис. 2.5 Залежність міцності суміші зі сполучною речовиною сульфат магнію від температури сушіння

З отриманої залежності видно, що найбільш оптимальною з точки зору отримання максимальної міцності, є температура сушіння 140—150 °С. При температурах сушіння 100—125 °С. При температурах затвердіння понад 180 °С в структурі сполучного були виявлені тріщини, що виникли в результаті усадки сполучного і, очевидно, призвели до розпушення зразка в цілому.

Порівнюючи отриману залежність, стає очевидним, що максимальною міцністю володіє моногідрат сульфат магнію подальше зневоднення призводить до різкого падіння міцності з подальшою її стабілізацією при температурі від 300 °С. При нагріванні затверділої суміші до 1000 °С суміш практично повністю розпушується, що викликано механічним руйнуванням сполучного в манжетах (рис. 2.6).

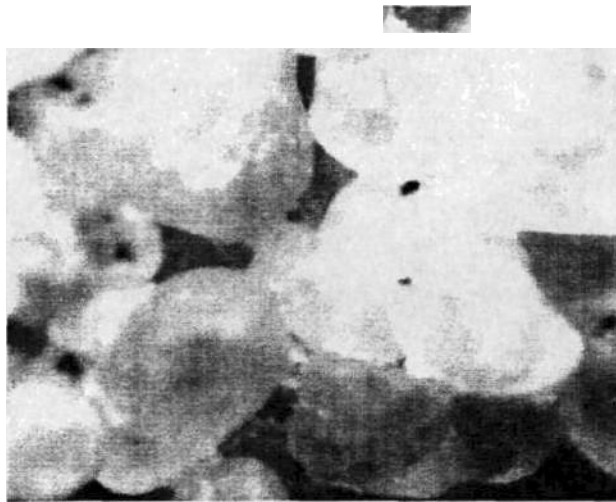


Рис. 2.6 Структура суміші з сульфатом магнію після прожарювання до 1000°C . Збільшення 27.

На міцність суміші піску з сульфатом магнію в затверділому стані впливає і порядок введення сульфату магнію і води. Спочатку досліджувалися міцнісні властивості суміші, порядок приготування якої був наступним: в сухий пісок вводився порошок сульфату магнію в кількості 5 мас. ч. суха суміш перемішувалася в катковому змішувачі протягом 3 хв, після чого в суміш додавалося 4,5 мас. ч. води з подальшим перемішуванням протягом 7—8 хв. У структурі сирової суміші (рис. 2.11), приготованої таким способом, видно не повністю розчинені кристали сульфату магнію. Неповне розчинення сульфату магнію навіть після 180 хв витримки в герметичному контейнері викликане тим, що частина введеної доданої води адсорбується на поверхні зерен піску, що, як відомо, різко знижує її розчинювальну здатність.

Після сушіння отриманої таким способом суміші при температурі 150°C її міцність на розрив становила в середньому 0,65 МПа. В ході затвердіння суміші нерозчинні кристали сульфату магнію сплавляються з основною масою сполучного, і яке перетинає і рівномірно розподіляється по місцях контактів зерен (рис. 2.12).

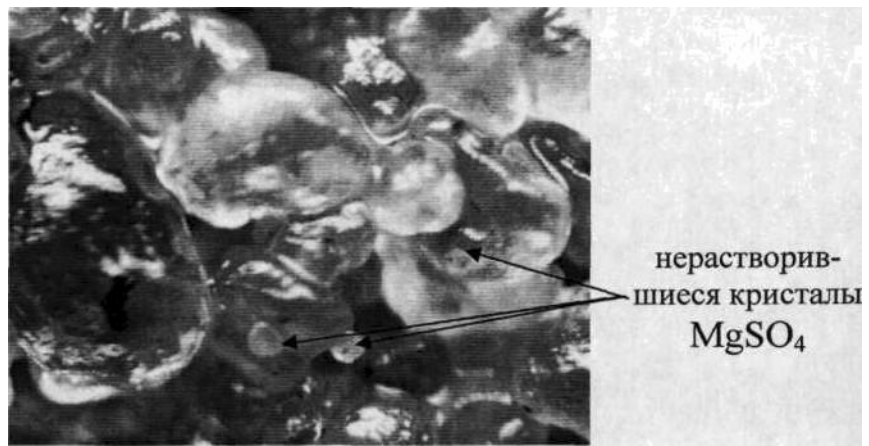


Рис. 2.11. Структура сирої суміші піску з сульфатом магнію. Збільшення $\times 27$

Наступна суміш готувалася шляхом попередньо розчиненого у воді порошку сульфату магнію, розчин готовився на 4,5 мас. часток води, тобто у співвідношенні 1 : 0,9.

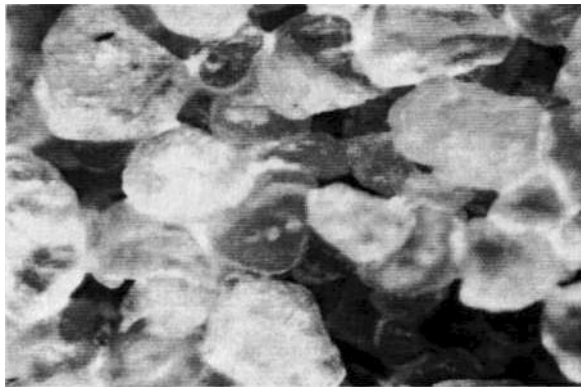


Рис. 2.12. Структура затверділої суміші піску з сульфатом магнію. Збільшення $\times 25$

З водного розчину сульфату магнію, рівномірно розподіленого по зернах наповнювача, практично відразу ж починають випадати кристали сульфату магнію (рис. 1.13). На сиру міцність суміші наявність на поверхні зерен піску кристалів сульфату магнію не має значного впливу. Після затвердіння суміші при температурі 150°C міцність суміші склала в середньому 0,55 МПа, що на 15 % нижче, ніж при введенні сульфату магнію і води окремо.



Рис. 2.13. Структура сирії суміші з водним розчином сульфат магнію.
Збільшення $\times 25$

На рис. 2.14 представлені зміни лінійних розмірів зразків суміші піску з сульфат магнію в залежності від температури. Суміш мала наступний склад: пісок, 5 мас. ч. сульфат магнію і 4,5 мас. ч. води. Випробування проводили зі швидкістю нагрівання $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ в повітряній атмосфері.

У першому випадку досліджувалися зразки, обдуті потоком теплого повітря (50°C) з метою надання їм маніпуляційної міцності. При прогріванні зразків до температури 100°C вони починають різко зменшуватися в розмірах (крива 1, рис. 1.14), що пов'язано з плавленням сульфат у магнію і відповідно розрідженням зразка, який під дією навантаження ($0,25\text{ Н}$), прикладеного з боку індентора починає деформуватися, деформація уникає при прогрівання до $125\text{—}150^{\circ}\text{C}$, після чого слід розширення ($0,05\%$) розтягування, визване кристалізацією моногідриту сульфат у магня.

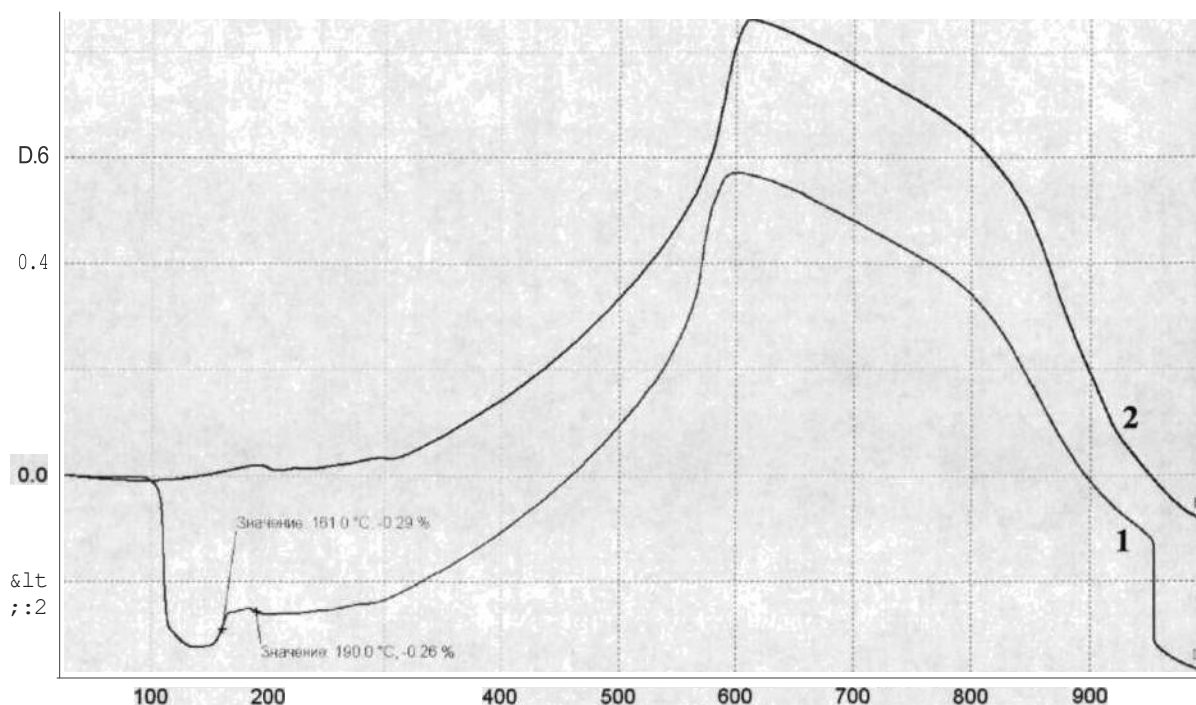


Рис. 2.14. Зменшення лінійних розмірів зразків при нагріванні.

1) суміш з сульфат магнію, висушена, при 20 °С; 2) суміш з MgSO_4 , висушена при 150 °С

При подальшому нагріванні до температури 300 °С відбувається повне зневоднення MgSCO_4 , супроводжуване невеликою усадкою, величина якої, очевидно, порівнянна з величиною розширення кварцу в даному діапазоні температур, у зв'язку з чим в діапазоні температур від 200 до 300 °С зразок практично не змінюється в розмірах. Подальше нагрівання від 300 °С призводить до зміни лінійних розмірів, характерних для кварцового піску.

У другому випадку дослідженню піддавалися зразки з такої ж суміші, що і в першому випадку, але попередньо зразки відтверджувалися в печі при температурі 150 °С. Відповідно при дилатометричних дослідженнях ці зразки в діапазоні температур від кімнатної до 300 °С не зазнавали значних змін лінійних розмірів (крива 2, рис. 1.14). Подальший нагрів до температури 1000 °С призводив до характерних змін лінійних розмірів кварцового піску.

Газотворність затверділого при температурі 150 °С сполучного сульфат у магнію визначалася і становила 75 см³/г. Причому основний пік газовиділення спостерігався при температурі 240—250 °С, що відповідає температурі повного зневоднення сульфат магнію. При збільшенні температури понад 300 °С газотворність сульфат магнію практично дорівнює нулю.

Результати дослідження сульфат магнію показали можливість його використання в якості сполучного в формувальних і стрижневих сумішах. Сульфат магнію термічно стійкий до температури 1100 °С, що дозволить використовувати

його в якості сполучного при литті кольорових сплавів і чавуну. Здатність сульфат магнію відновлювати вміст води в кристалізаційній решітці дозволить легко регенерувати відпрацьовані суміші. Таким чином, можна зробити висновок, що використання Сульфат магнію є перспективним сполучною речовиною для ливарних сумішей.

Однак у ході досліджень сполучних сульфат магнію було виявлено ряд істотних недоліків:

- низька міцність суміші піску з сульфат магнієм в сирому стані;
- невисока міцність суміші в затверділому стані, що ускладнює використання сульфат у магнію для отримання складних стрижнів і форм.

Для усунення виявлених недоліків подальші дослідження проводилися в напрямку поліпшення властивостей сульфат у магнію шляхом отримання на його основі подвійних і потрібних неорганічних сполук, сульфатів і фосфатів.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШЕЙ З ВИКОРИСТАННЯМ В ЯКОСТІ СПОЛУЧНОГО СУМІШІ СОЛЕЙ СУЛЬФАТ У МАГНІЮ - СУЛЬФАТ У НАТРІЮ

3.1 Загальні властивості сульфат у натрію

Сульфат натрію сульфат натрію — безбарвні кристали ромбічної форми, що зустрічаються в природі у вигляді мінералу тенардиту. Температура плавлення 884°C. Розчинність Сульфат натрію у воді (%): 4,76 (0 °C); 16,3 (20 °C); 33,6 (32,38 °C); 29,8 (100 °C). З водних розчинів при температурі вище 32,38 °C кристалізується ромбічний сульфат натрію. Нижче цієї температури кристалізується Сульфат натрію — прозорі моноклінні кристали плаваються при температурі 32,38 °C, розкладаючись на тенардит і насичений розчин, що містить 33,6 % сульфат натрію.

Отримана залежність показує, що збільшення вмісту сульфат натрію в сульфат магнію підвищує міцність суміші. При вмісті в сульфат магнію до 30 % Na_2SO_4 міцність суміші збільшується практично в 2,2 рази.

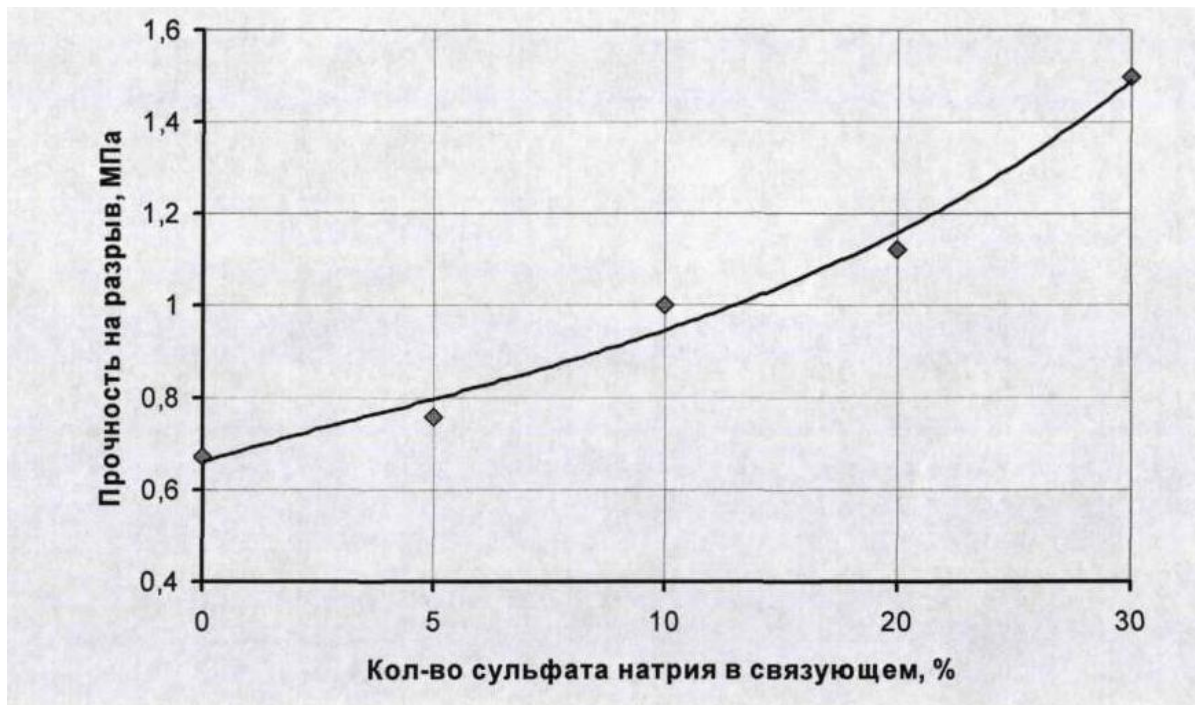


Рис. 3.16. Вплив кількості сульфат натрію в сполучному сульфат магнію на міцність піщаної суміші

Збільшення вмісту сульфат натрію в сульфат магнію більш ніж на 30% призводить до різкого падіння міцності. Так, у разі модифікації MgSO_4 40% Na_2SO_4 міцність на розрив піщаної суміші впала до 0,4 МПа.

Аналіз структур затверділих сумішей, що містять в якості зв'язуючої суміші солей сульфат магнію- сульфат натрію, показав, що при вмісті в зв'язуючому сульфат натрію в кількості від 10 до 30 % затверділе зв'язує знаходиться на поверхні зерен і в місцях їх контакту у вигляді прозорої склоподібної плівки (рис. 3.17 а), а в разі вмісту в сполучному більше 30 % сульфат натрію затверділе сполучна має переважно білий матовий колір з білими кристалічними вкрапленнями (рис. 3.17 б). Очевидно, що окремі кристалічні вкраплення в основній масі сполучного відіграють роль концентраторів напружень, що призводить до падіння міцності сполучного і, як наслідок, всієї суміші в цілому.

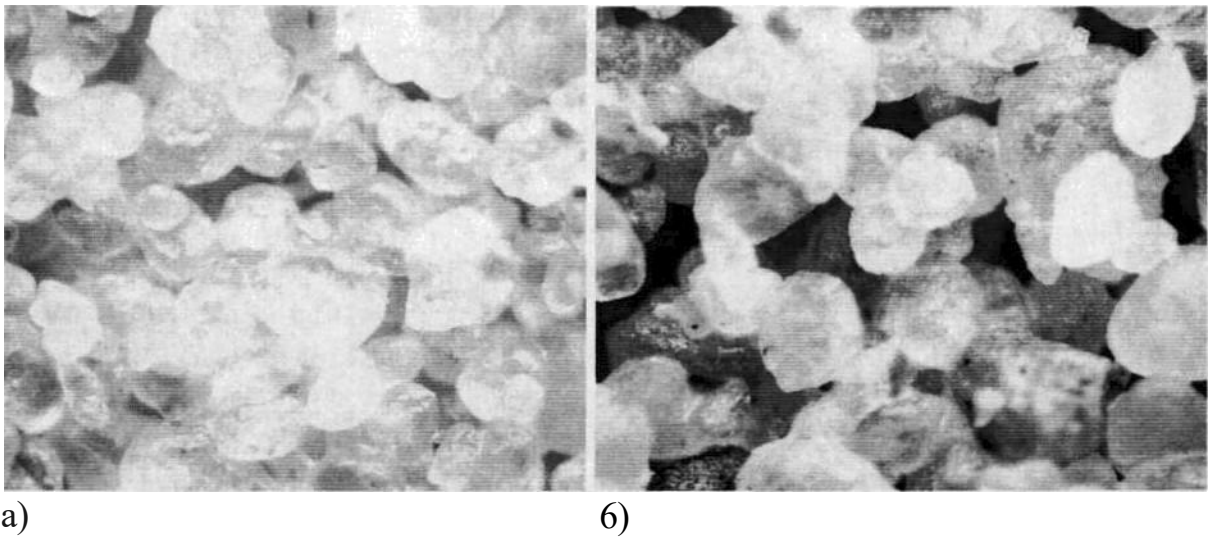


Рис. 3.17. Структура сумішей з в'язучим сульфат магнію- сульфат натрію.
а) вміст сульфат натрію у сполучному 30 %, б) вміст сульфат натрію у сполучному 40 %. Збільшення $\times 25$.

Термічний аналіз суміші солей сульфат магнію і сульфат натрію з різним вмістом сульфат натрію показав, що взаємодія між компонентами сульфат магнію і сульфат натрію не відбувається, але при цьому помітне деяке зниження термостійкості (рисунк 3.21).

Так, температура плавлення суміші солей сульфат магнію - сульфат натрію з вмістом 10 мас. ч. сульфат натрію становить 820°C , а при вмісті сульфат натрію 30 мас. ч. температура плавлення знижується до 780°C це при тому, що температура плавлення чистого Na_2SO_4 становить 887°C .

Аналіз зміни лінійних розмірів зразків, виготовлених із суміші піску та 5 мас. ч. сполучного, що складається із суміші солей сульфат магнію - сульфат натрію (30 %) (рис. 3.21), показав, що нетверді зразки (крива 1, рис. 3.21) при нагріванні до температури понад 75°C під дією зовнішнього нагрівача починають деформуватися за межею плавлення сполучного.

При цьому слід зауважити, що при плавленні сполучного деформація не настільки значна (0,7 %), як у випадку використання в якості сполучного чистого Сульфат магнію. У міру досягнення температури 160°C деформація зразків припиняється (крива 1, рис. 3.21) спостерігається невелике збільшення розмірів (0,05 %), пов'язане, очевидно, з кристалізацією в'язучим. Подальше збільшення температури до 275°C не призводить до змін розмірів зразка. При температурі 275°C зафіксовано незначне стрибкоподібне падіння розмірів зразків, пов'язане з повним видаленням води з кристалічної решітки сполучного.

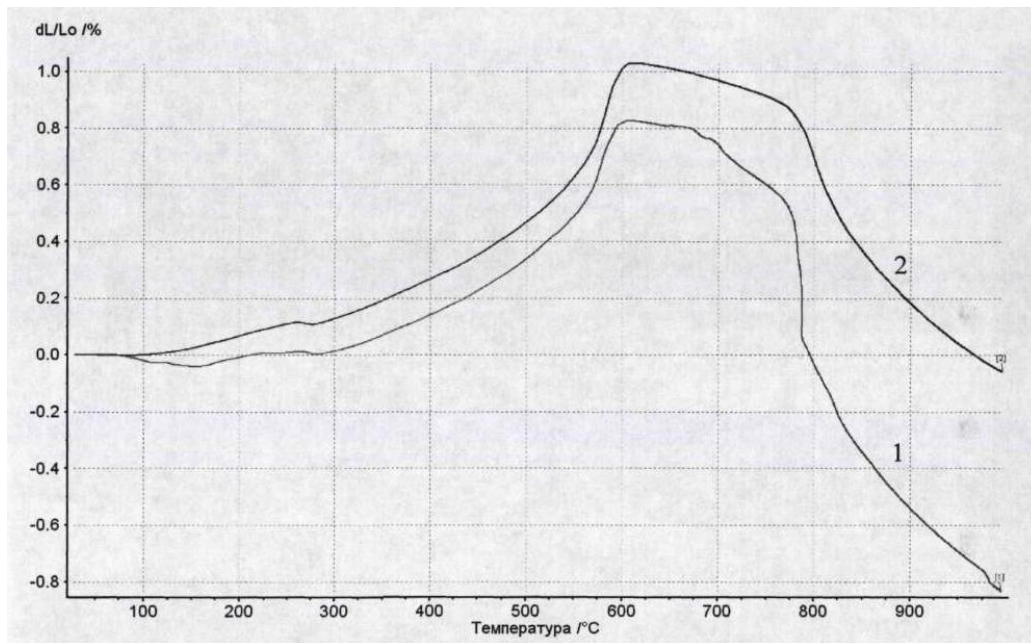


Рис. 3.21 Зміна лінійних розмірів зразків суміші кварцового піску з сполучною речовиною (MgSO_4 , що містить 30 мас. ч. Na_2SO_4) при нагріванні суміш висушена при 20°C ; 2) суміш з MgSO_4 висушена при 150°C

У діапазоні температур від 280 до 770°C зміна лінійних розмірів зразків характерна зміною лінійних розмірів кварцового піску при нагріванні. Різне падіння лінійних розмірів зразків при температурі понад 770°C обумовлено плавленням сполучного $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$. Затверділі зразки суміші піску зі сполучною речовиною $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ в діапазоні температур від кімнатної до 275°C плавно розширювалися (рис. 3.21, крива 2). У діапазоні температур від 275 до 1000°C . Міцність затверділої суміші, що містить в якості сполучного суміш солей $\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, так само як і при використанні в якості сполучного MgSO_4 в чистому вигляді, багато в чому залежить від температури сушіння (рис. 1.22). Максимальна міцність досягається при температурі сушіння 150°C , з підвищенням температури міцність суміші знижується до $0,7-0,65$ МПа, що, як і при використанні чистого MgSO_4 , обумовлено повним зневодненням сполучного.

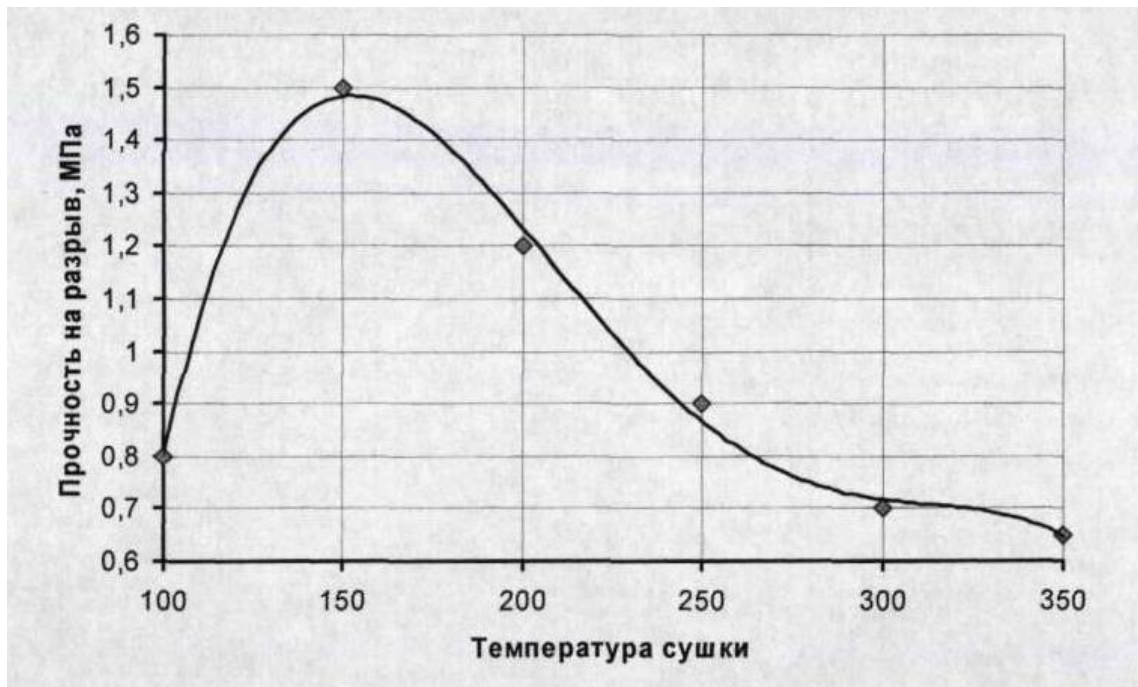


Рис. 3.22. Залежність про міцність суміші кварцового піску з сполучною речовиною сульфат магнію, що містить 30 мас. ч. сульфат натрію, від температури суміші

Слід зазначити, що при використанні суміші солей сульфат магнію і сульфату натрію в структурі суміші, висушеній при температурах 300 — 400 °C розтріскування манжет в суміші не виявлено. При прогріванні (до 1000 °C) суміші зі сполучною сульфат магнію і сульфату натрію відшарування сполучного від зерна також не спостерігається що, очевидно, пов'язано з плавленням сполучного Na_2SO_4 при температурі 790 °C. Плавлення Na_2SO_4 сприяє зняттю внутрішніх напружень, що виникають в сполучному при високотемпературному нагріванні. Використання Na_2SO_4 у складі сполучного на основі MgSO_4 дозволяє підвищити міцність суміші в затверділому стані, але при цьому сполучна MgSO_4 - Na_2SO_4 , як і сполучна на основі чистого MgSO_4 , значно втрачає міцність при температурах від 150 до 300 °C.

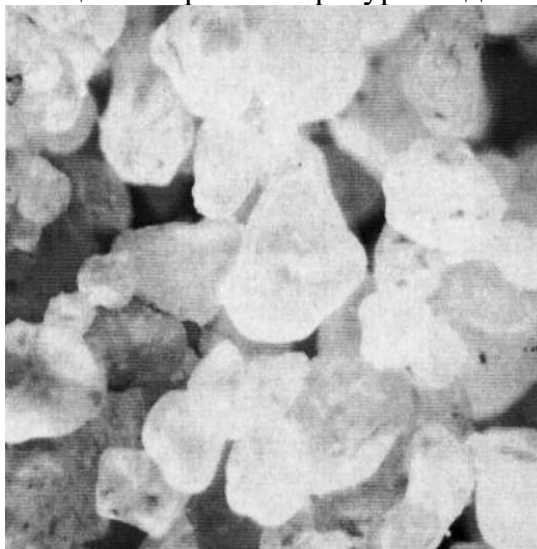


Рис. 3.23. Структура суміші зі сполучною MgSO_4 - Na_2SO_4 після прожарювання до 1000

3.2 Дослідження структури та властивостей з використанням в якості сполучного суміші солі сульфат у магнію-фосфату магнію

Більшість металофосфатів, що використовуються в ливарному виробництві в якості сполучних, при затвердінні тепловою сушкою з підвищенням температури сушіння до 300-400 °C, збільшують міцність суміші. З метою отримання більш стабільних міцнісних властивостей сполучного на основі сульфат магнію були досліджені властивості подвійних солей MgSO_4 металофосфат. У більшості випадків введення до складу сполучних на основі MgSO_4 та металофосфату призводить до підвищення міцності литих сумішей, що затверджуються тепловою сушкою. З ряду досліджених металофосфатних сполук найбільша міцність була отримана при додаванні в сульфат магнію фосфату магнію.

Для отримання сполучного MgSO_4 та фосфатмагнію в попередньо підготовлений водний розчин Сульфат магнію (1 : 0,95) вводився фосфат магнію у вигляді перенасиченого 70 %-го водного розчину. Отримані таким чином розчини суміші солей Сульфат магнію з вмістом у перерахунку на сухий залишок 6, 12, 18 % фосфату магнію використовувалися як сполучні для приготування зразків на основі кварцового піску. У всіх випадках у кварцовий пісок вводилося 5 % (у перерахунку на сухий залишок) досліджуваної солі. Зразки затверджувалися в сушильні при температурі 150 °C, після чого піддавалися випробуванню на міцність. Залежність міцності суміші від вмісту в сполучному фосфату магнію представлена на (рис. 3.24).

З представленої залежності видно, що введення до складу сполучного фосфату магнію призводить до підвищення міцності, причому найбільш проявність досягається при введенні фосфату магнію в MgSO_4 в кількості 10-12% в перерахунку на сухий залишок.



Рис. 3.24. Залежність міцності сумішей, затверджуваних при температурі 150 °C від вмісту фосфату магнію в зв'язувачім MgSO_4

Дослідження зміни міцності суміші кварцевого піску зі в'язучим сульфат магнію — суміш фосфатів магнію (12 %) від температури сушіння (рис. 3.28)

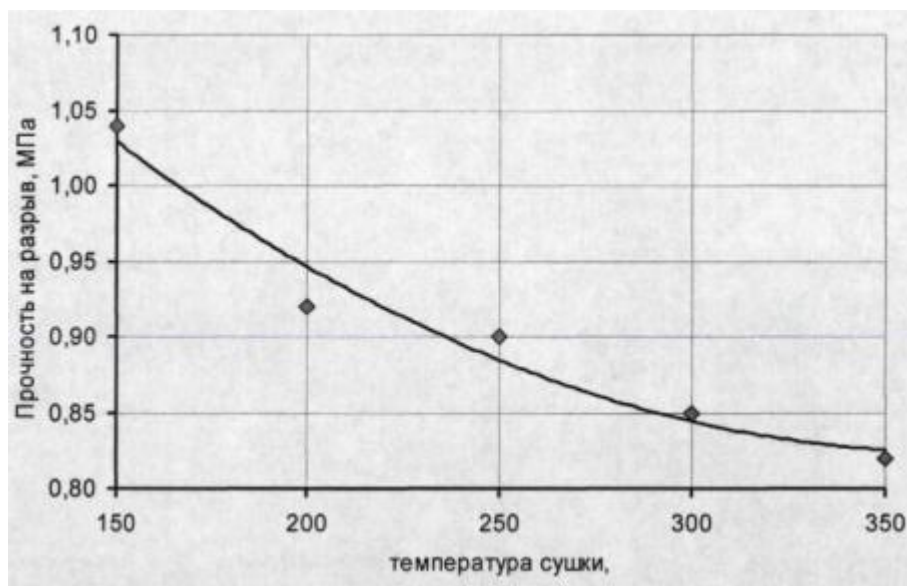


Рис. 3.28. Залежність міцності суміші кварцевого піску з в'язучим MgSO_4 — суміш фосфатів магнію (12 %) від температури сушіння

Падіння міцності суміші при підвищенні температури сушіння до 250 °C склало близько 10 % від максимальної міцності, отриманої при температурі сушіння 150 °C. При використанні в якості сполучного чистого MgSO_4 при підвищенні температури сушіння від 150 до 250 °C міцність падала в середньому на 40 %, а при використанні в суміші подвійної солі $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ міцність у цьому діапазоні температур падала в середньому на 60 %.

Використання фосфату магнію у складі в'язучим MgSO_4 дозволило підвищити міцність у затверділому стані і надати стабільну міцність при коливаннях температури сушіння від 150 до 250 °C.

3.3 Дослідження структури та властивостей сумішей з використанням в якості в'язучим суміші солей сульфат у магнію—сульфату натрію—суміші фосфатів магнію

В'язуче сульфат магнію - сульфат натрію має достатні міцнісні властивості для отримання суміші, призначеної для виготовлення більшості стрижнів, проте максимальна міцність досягається тільки при температурі сушіння 150 °C. Підвищення температури сушіння, наприклад, з метою скорочення технологічної операції сушіння, призводить до помітного розрідження сполучного, що значно обмежує його можливості.

Використання СФМ у складі сполучного сульфат магнію також підвищує міцність сполучного, проте досяжна максимальна міцність не настільки значна, як при додаванні сульфат натрію. Але, зате введення до складу сполучного сульфат

магнію суміші фосфатів магнію дозволяє стабілізувати його міцність в широкому діапазоні температур сушіння за рахунок переміщення в бік більш високих температур фази повного зневоднення сполучного MgSO_4 — суміші фосфатів магнію.

З метою стабілізації міцності властивостей сполучного сульфат магнію - сульфат натрію при сушінні в досить широкому інтервалі температур були досліджені властивості суміші солей сульфат магнію – сульфат натрію. Спочатку необхідно було встановити вплив кожного з компонентів досліджуваного на міцність сполучного.

Для реалізації експерименту сполучні для сумішей готували наступним чином: сульфат магнію розчиняли у воді у співвідношенні 1 : 0,9, далі в розчин вводили добавки сульфат натрію і СФМ.

На основі приготованих сполучних готували суміші, причому кількість сполучного у всі суміші вводилася з розрахунку 5 мас. ч. сухого осаду. З дослідних сумішей виготовляли зразки «вісімка», які сушили при температурі $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, після чого випробовували на міцність.

Дослідження зміни міцності сполучного від температури представлені на рис. 3.31.

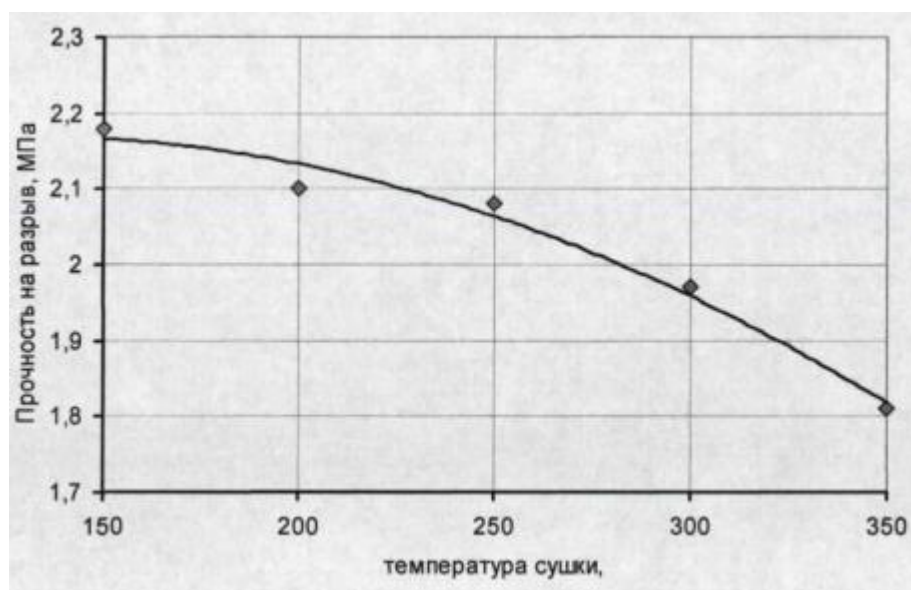


Рис. 3.31. Залежність міцності суміші кварцового піску з сполучною MgSO_4 — сульфат натрію (20 %) - СФМ (16 %) від температур сушки

У діапазоні температур сушіння від 150 до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ міцність суміші змінюється незначно, а подальше підвищення температури сушіння призводить до більш інтенсивного зниження міцності. При цьому міцність суміші залишається на досить високому рівні.

Дослідження структур сумішей, затверділих при температурах $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.32), не виявило видимих відмінностей. Також не було виявлено розтріскування плівок сполучного при високій температурі ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$) затвердіння суміші.

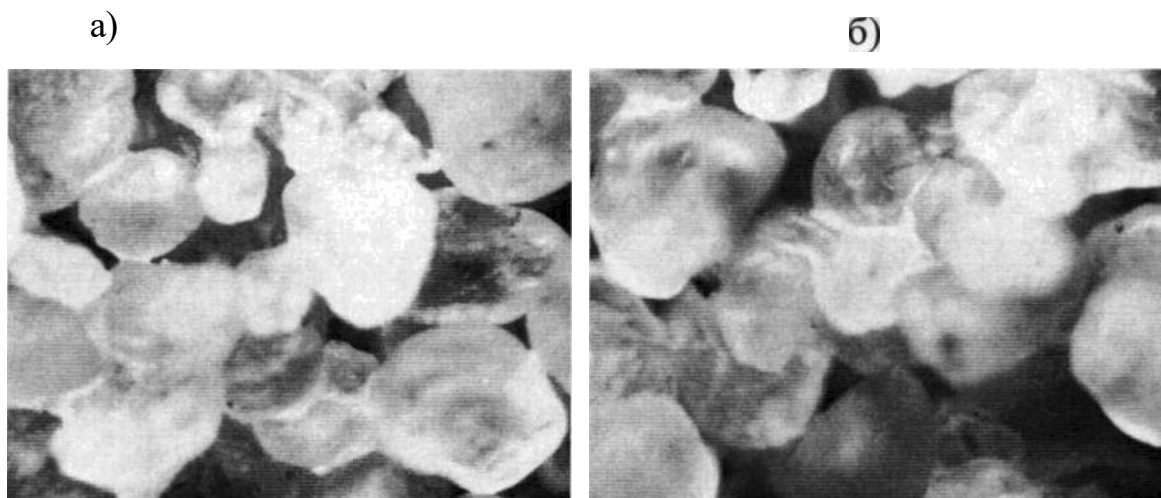


Рис. 3.32. Структури суміші зі сполучною сульфат магнію — Na_2SO_4 (20 %) — суміш фосфатів магнію (16%).

а) суміш, затверділа при температурі 150 °С,

б) суміш, затверділа при температурі 350 °С. Збільшення $\times 25$

3.4 Порівняльна характеристика сумішей з відомими і з розробленими сольовими сполучними

Проведений комплекс досліджень з синтезу сполучних з неорганічних солей показав доцільність і перспективність їх використання для приготування формувальних і стрижневих сумішей. Порівняльну характеристику сумішей із сольовими сполучними проведемо з рідкоскляною сумішами та сумішами зі смоляними сполучними (табл. 3.3).

У табл. 3.3. наведено характеристики сумішей, що твердіють при тепловій сушці. З даних таблиці випливає, що застосування сумішей з рідкоскляною сполучною речовиною (5-6%) не призводить до багаторазового використання сполучної речовини, до того ж підвищення міцності рідкоскляної суміші після затвердіння виливків призводить до підвищених витрат при вибиванні.

Піщано-моляні суміші, незважаючи на високі показники (міцність, хороша вибиваємість), мають ряд серйозних недоліків, таких як висока токсичність, значна газотворність сполучного і низька термостійкість.

Таблиця 3.3. Порівняльна характеристика технологічних параметрів деяких стрижневих сумішей

Технологічні параметри	Значення параметрів сумішей на основі						
	Рідкого скла	смола БС-40	фосфату магнію	MgSO_4	MgSO_4	MgSO_4 фосфат магнію	MgSO_4 Na_2SO_4 фосфат магнію
Міцність у твердому стані,	1,5	2,0	0,8	0,67	1,5	1,0	2,0

МПа							
Газотворність, См ³ /г	110	820	60	75	72	70	75
Термостійкість, °С	Е 700	673	1100	1100	750	1100	750
Багаторазовість використання сполучного, цікл.	1	1	-	Неорп.	Неорп.	Неорп.	Неорп.
Вміст повернення у суміші, %	50	≤50	-	100 - 90	100 - 90	100 - 90	100 - 90

На відміну від сумішей з рідким склом і піщаних смоляних сумішей, суміші з фосфатом магнію мають хорошу вибиваємість і досить низьку газотворність. Однак для отримання фосфатного сполучного в умовах ливарного цеху рекомендується використання плавленого магнезиту, який вимагає попереднього розмелювання і пасивації, що значно ускладнює процес підготовки вихідних формувальних матеріалів.

Таким чином, порівнюючи властивості широко поширених рідко-скляних і смоляних сумішей з властивостями сумішей з розробленими сполучними на основі сульфатних солей (табл. 1.3), можна бачити, що ці суміші перевершують відомі не тільки за міцністю, але і за показниками ресурсозбереження. У таких сумішах без додаткових капіталовкладень можливе повне, багаторазове використання повернення, також суміші з синтезованими сольовими сполучними повністю розм'якшуються при змочуванні водою, що забезпечує їх легку вибиваємість. Низька вартість і не дефіцитність компонентів сполучних, що входять до складу розроблених сумішей, забезпечує їм перевагу перед іншими сумішами за собівартістю.

Екологічна безпека розроблених сполучних обумовлена їх незначним вмістом у сумішах, відсутністю отруйних виділень при сушінні та заливці рідким металом. У разі потрапляння сумішей із сольовими сполучними на основі сульфатів вони легко засвоюються природою без утворення токсичних речовин.

4. ОЦІНКА СТАНУ УМОВ ПРАЦІ І БЕЗПЕКИ ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ ПІСЛЯ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Магістерська робота присвячена дослідженню процесів виготовлення форм і стрижнів за технологіями cold-box (затвердіння піщано-смоляної суміші під дією газоподібних каталізаторів) і no-bake (затвердіння за участю рідких каталізаторів).

Технології cold-box і no-bake є сучасними методами виготовлення ливарних форм і стрижнів, але вони пов'язані з низкою шкідливих і небезпечних виробничих чинників, переважно хімічного походження.

Утворення кварцового пилу (з піску), який може спричиняти силікоз – професійне захворювання легень. Також утворюється пил від подрібнення затверділих сумішей і продуктів термічного розкладання в'язучих.

При контакті з розплавленим металом органічні в'язучі (смоли, каталізатори) розкладаються, виділяючи велику кількість токсичних газів і парів (наприклад, продукти піролізу смол, монооксид вуглецю CO, сірчисті сполуки, феноли, альдегіди).

Деякі компоненти (зокрема розчинники у смолах, аміни в cold-box) є легкозаймистими рідинами або вибухонебезпечними газами чи парами.

Утворення токсичних газів і парів у технологіях cold-box і no-bake відбувається переважно двома шляхами: 1. Під час приготування та затвердіння суміші – виділяються вихідні компоненти (смоли, каталізатори, розчинники); 2. Під час заливки металу: Термічний розклад (піроліз) органічних в'язучих під дією високої температури розплаву.

Виділення газів під час затвердіння.

Технологія Cold-Box (каталізатор – газоподібний амін) – токсичні пари утворюються в результаті використання вихідних хімічних компонентів.

Газоподібні каталізатори (третинні аміни). Під час продування суміші газоподібним каталізатором наприклад, диметилізопропіламіном DMIPA або триетиламіном TEA, не весь газ реагує. Надлишок каталізатора, що не встиг прореагувати, виноситься з потоком повітря та/або азоту і потрапляє в робочу зону. Ці аміни є токсичними та мають сильний подразнюючий ефект.

Випаровування ізоціанатів: Смоляна система Cold-Box зазвичай містить ізоціанати. Ці сполуки мають високу токсичність і можуть випаровуватися з поверхні суміші, особливо при підвищенні температури. Ізоціанати є сильними сенсibiliзаторами.

Розчинники: Смоли містять леткі органічні розчинники (ЛОС), які випаровуються під час змішування та стояння форм та/або стрижнів.

Технологія No-Bake (каталізатор – рідка кислота) – токсичні пари та газу утворюються через випаровування вихідних реагентів та продукти їхньої реакції.

Пари кислот – каталізатори є, як правило, сильними органічними або мінеральними кислотами (наприклад, пара-толуолсульфонова кислота). Ці кислоти можуть випаровуватися, а їхні аерозолі викликають сильне подразнення та хімічні опіки дихальних шляхів.

Випаровування смоли – у процесі затвердіння, особливо з використанням

фуранових смол, можуть випаровуватися непрореаговані або побічні компоненти, такі як фурфуроловий спирт та формальдегід (який часто є компонентом смол). Формальдегід є відомим канцерогеном.

Екзотермічна реакція – реакція затвердіння є екзотермічною (виділяє тепло). Це підвищує температуру суміші, що, у свою чергу, посилює випаровування всіх летких компонентів (кислот, смол, розчинників).

Виділення газів під час заливки металу (піроліз)

Це основне джерело найбільш небезпечних токсичних викидів. При контакті з розплавленим металом (температура 1300–1600 °C) органічні зв'язуючі повністю руйнуються в зоні контакту. Цей процес називається термічним розкладом або піролізом.

Незалежно від конкретного типу смоли, завжди утворюються загальні токсичні продукти такі як CO, CO₂, H₂.

Монооксид вуглецю (CO) – високотоксичний газ без запаху і кольору, утворюється при неповному згорянні органічних матеріалів.

Діоксид вуглецю (CO₂) – нетоксичний, але у великих концентраціях витісняє кисень.

Водень (H₂) – утворюється при піролізі органіки, нетоксичний, але вибухонебезпечний.

Токсичні продукти піролізу смоляних систем наведено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Токсичні продукти піролізу смоляних систем

Тип смоли	Технологія	Основні токсичні гази/пари	Небезпека
Фенольно-уретанові	Cold-Box, No-Bake	Феноли, формальдегід, ізоціанати, аміни, ароматичні вуглеводні (бензол, толуол).	Канцерогени (формальдегід, бензол), сильні подразники.
Фуранові	No-Bake	Фурфурол, Формальдегід, сірчисті гази (SSO ₂) (якщо каталізатор містить сірку, наприклад, толуолсульфокислота).	Токсичний вплив на нервову систему, канцерогени.
Алкідно-уретанові	No-Bake	Альдегіди, спирти, продукти розкладу уретанової групи.	Подразнення, токсичний вплив.

Шкідливість цих газів посилюється тим, що вони виділяються безпосередньо у великій кількості у момент заливки та протягом тривалого часу охолодження форм, вимагаючи дуже потужної вентиляції на цій ділянці.

Технологія Cold-Box (холодно-ящиківий процес)

Цей процес використовує газоподібний каталізатор для затвердіння смоли (зазвичай поліуретанової системи на основі фенольних смол та ізоціанатів). Основні шкідливі і небезпечні виробничі чинники а також шкідливі гази чи пари, що виділяються при технології Cold-Box наведено у табл. 4.2

Таблиця 4.2

Основні шкідливі і небезпечні виробничі чинники а також шкідливі гази чи пари, що виділяються при технології Cold-Box

Шкідливий/небезпечний чинник	Компоненти, що виділяються	Вплив на здоров'я / небезпека
Токсичні гази-каталізатори	Третинні аміни (наприклад, диметилізопропіламін DMIPA, диметилетиламін DMEA, триетиламін TEA)	Подразнення слизових оболонок очей, носа, дихальних шляхів. Може спричиняти "синіюче бачення" (halo vision), головний біль, нудоту.
Пари ізоціанатів	Ізоціанати (наприклад, MDI - дифенілметан-діізоціанат)	Сильний подразник і сенсibilізатор. Може викликати астму і важкі алергічні реакції дихальних шляхів.
Високий тиск газу	Стиснений азот або повітря (для продування)	Небезпека травмування при порушенні герметичності системи подачі газу.
Леткі органічні сполуки (ЛОС)	Розчинники смоли	Подразнення, токсичний вплив на нервову систему, печінку та нирки.

Технологія No-Bake (самотвердні суміші, без нагріву)

У цьому процесі затвердіння відбувається за кімнатної температури за допомогою рідкого каталізатора (зазвичай кислоти). Найпоширеніші системи – фуранові, фенольно-уретанові та алкідні. Основні шкідливі і небезпечні виробничі чинники а також шкідливі компоненти, що виділяються при технології No-Bake наведено у табл. 4.3

Таблиця 4.3

Основні шкідливі і небезпечні виробничі чинники а також шкідливі компоненти, що виділяються при технології No-Bake

Шкідливий/Небезпечний Чинник	Компоненти, що виділяються	Вплив на здоров'я / Небезпека
Пари кислот	Кислотні каталізатори (наприклад, толуолсульфонова кислота, фосфорна кислота)	Опіки шкіри та слизових оболонок при контакті. Подразнення дихальних шляхів, особливо при розливах або недостатній вентиляції.
Пари смол	Фуран (Фурфуриловий спирт), Фенол, Формальдегід (продукти реакції або розкладу)	Токсичний вплив, канцерогени (формальдегід), подразнення шкіри, очей, дихальних шляхів.
Екзотермічна реакція	Реакція смоли з каталізатором	Небезпека опіків від суміші, що твердне, якщо не контролювати температуру.
Леткі органічні сполуки (ЛОС)	Розчинники (наприклад, у фуранових смолах)	Подразнення, токсичний вплив на нервову систему та внутрішні органи.

Обидві технології вимагають суворого дотримання правил безпеки праці, використання індивідуальних засобів захисту (респіратори, рукавички, окуляри), а також забезпечення ефективною припливно-витяжною вентиляцією робочих зон для контролю концентрації токсичних газів, парів і пилу. Cold-box більше пов'язаний з небезпекою від газоподібних амінів та ізоціанатів, тоді як No-bake – від парів сильних кислот та фенольних/фуранових сполук.

Оскільки і cold-box, і no-bake технології несуть значні хімічні ризики, розглянемо ключові заходи, спрямовані на захист працівників та контроль небезпечних чинників.

Заходи безпеки при роботі з Cold-Box та No-Bake

Вентиляція та аспірація. Контроль повітряного середовища.

Це найважливіший інженерний захід для обох технологій. Місцеве відсмоктування – має бути передбачено обов'язкове встановлення ефективних місцевих відсмоктувачів безпосередньо над місцями змішування сумішей, продування стрижнів (cold-box) і, критично важливо, над ділянками заливки та охолодження литва, де відбувається термічний розклад в'язучих.

Забезпечення достатньої кратності повітрообміну у всьому цеху для розведення та видалення залишкових забруднень і теплового надлишку має бути забезпечений загальнообмінною вентиляцією.

Контроль повітряного середовища (Gas-Room для Cold-Box) – приміщення, де зберігаються та подаються газоподібні каталізatori (аміни), повинно мати окрему, примусову вентиляцію та системи аварійного контролю витоків.

Зберігання та поводження з хімікатами.

Зберігання кислотних каталізаторів (No-Bake) та амінових каталізаторів/смола (Cold-Box) має бути роздільним для уникнення неконтрольованих реакцій. Хімікати повинні зберігатися в щільно закритій тарі у прохолодних, добре провітрюваних приміщеннях, далеко від джерел займання та тепла.

Паспортів безпеки матеріалів (SDS/SSDS)

Наявність та обов'язкове вивчення Паспортів безпеки матеріалів (SDS/SSDS) для кожного компонента (смоли, каталізатора, розчинника) та чітке дотримання наданих рекомендацій.

Індивідуальні засоби захисту (ІЗЗ), що використовуються при Cold-Box та No-Bake наведено у табл. 4.4. Вибір ІЗЗ залежить від конкретного компонента та фази роботи.

Таблиця 4.4

Індивідуальні засоби захисту (ІЗЗ), що використовуються при Cold-Box та No-Bake

Фаза роботи	Cold-Box (аміни/ізоціанати)	No-Bake (кислоти/смоли)
Змішування/Продувка	Респіратор з протигазовими фільтрами (органічні пари А, Е, КХ), хімічно стійкі рукавички (бутил-каучук/нітрил), захисні окуляри.	Респіратор з фільтрами для кислих газів (Е) та органічних парів (А), кислотостійкі рукавички, захисні окуляри/щиток.
Прибирання/Обслуговування	Те саме + спецодяг, що захищає від потрапляння рідини.	Те саме + кислотостійкий фартух/костюм.
Ливарна дільниця	Спецодяг для захисту від бризок металу та теплового випромінювання, респіратори для захисту від диму/продуктів піролізу.	Те саме.

Аварійні заходи та навчання

Особливо критично при роботі з кислотами та амінами наявність легкодоступних аварійних душів та фонтанчиків для промивання очей.

Для нейтралізації розливів хімікатів обов'язкова наявність засобів нейтралізації.

Для нейтралізації кислоти (No-Bake) – лужні розчини (наприклад, сода, вапно) або спеціальні адсорбенти.

Для нейтралізації аміни (Cold-Box) – спеціальні адсорбенти, що зв'язують аміни.

Запобігає травматизму та підвищує умови виробничої безпеки регулярне навчання персоналу щодо правильного використання ІЗЗ, процедур безпечного поводження з хімікатами, дій у разі розливу або витoku небезпечних речовин, першої допомоги при хімічних опіках або отруєннях.

Задля забезпечення безпеки працівників має бути організовано регулярний контроль концентрації шкідливих речовин у повітрі робочої зони (ЛОС, аміни, феноли, формальдегід, пил) відповідно до встановлених ГДК.

Для попередження професійних захворювань організовуються періодичні медичні огляди працівників, які піддаються впливу хімічних сенсibilізаторів (ізоціанати, аміни).

Дотримання цих комплексних заходів мінімізує ризики, пов'язані з хімічною природою технологій cold-box та no-bake.

5. ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

Дослідження технологічних особливостей холоднотвердіючих сумішей (ХТС) дали можливість оцінити її параметри при додаванні різних добавок, що забезпечують міцність суміші, її газопроникність та термостійкість, кількість її використання та склад повернення для можливості повторного використання. Всі ці параметри впливають не тільки на якість ливарної продукції, а й на норму використання компонентів суміші, що формує певну величину її вартості. Це в свою чергу визначає величину витрат і формує рівень ефективності використання матеріалів і процесу виробництва ливарної продукції в цілому.

Саме оптимізація витрат забезпечує бажаний рівень економічної ефективності, яка є однією з важливих категорій, що відображає результати діяльності ливарного виробництва та доцільність реалізації процесу виготовлення виливків із застосуванням запропонованої суміші.

Крім того необхідно зазначити, що економічна ефективність виражається у зростанні кінцевих показників виробництва лиття – збільшенні обсягів його виробництва та якості, зростанні прибутку та рентабельності виробництва, продуктивності праці тощо. І так як згаданий показник продуктивності праці є чинником і соціальної ефективності, що тісно пов'язаний з економічною ефективністю додамо, що її рівень свідчить про досягнення певних ефектів у соціальній сфері виробництва, таких як покращення умов праці працівників підприємства, підвищення рівня їхньої кваліфікації тощо.

Відомо, що завданням будь якого технічного чи технологічного рішення є забезпечення нових та економічно вигідних варіантів розвитку виробництва. Але також необхідно враховуючи потреби ринку (замовника та користувача ливарної продукції). Для цієї категорії учасника ринку важливим є якість та ціна. І тільки тоді коли співпадають інтереси виробника та замовника забезпечується взаємовигідний економічний процес.

Остаточне рішення з прийняття технічного рішення по використанню запропонованих на основі аналізу рецептур ХТС приймається на основі техніко-економічного обґрунтування за кількома альтернативними складами сумішей.

З точки зору вибору можна застосувати підхід приведений на рис 5.1. Пропозиції по вибору оптимального складу стрижневої суміші у ливарному виробництві можна віднести до локальних, так як цей склад визначається особливостями конкретної ливарної технології і можливостями виробника.

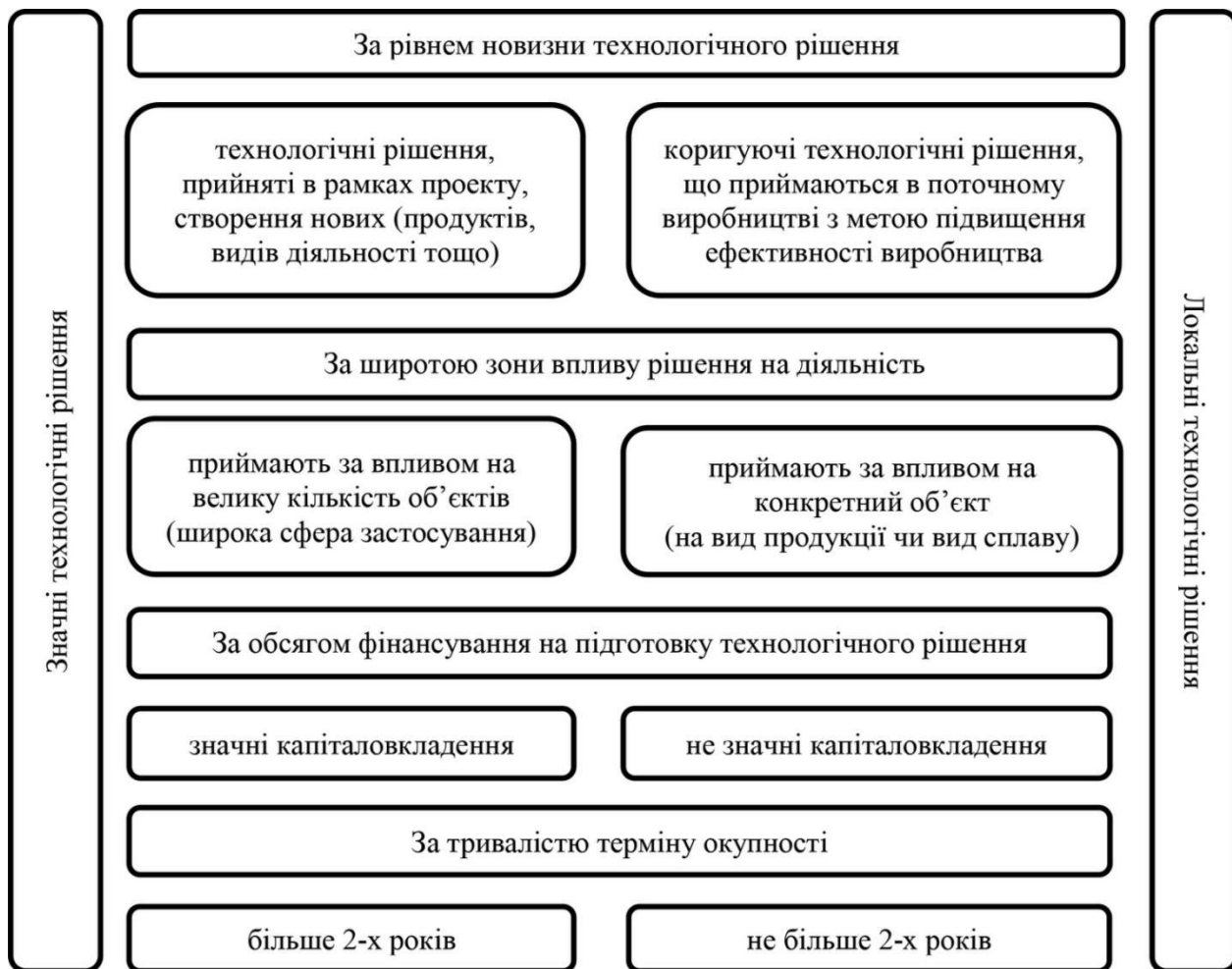


Рис. 5.1 – Вплив видів технологічних рішень на оцінювання економічної ефективності

Для визначення економічної доцільності використання стрижневих сумішей різного складу представлених в табл. 3.3 розглядали вплив технологічних параметрів на формування якості виливків та витрат на їх виготовлення.

Для достатнього рівня економічної ефективності технологічні характеристики сумішей повинні задовольняти умови отримання високоякісних форм і стрижнів, а також виготовлення виливків з найменших із можливих рівнів трудомісткості робіт та достатньою для реалізації якістю лиття (поверхня без тріщин та засорів).

Так, тривалість використання холоднотвердіючої суміші є основним критерієм, що обмежує виробничий цикл стрижнів та ливарних форм. Відповідно за допомогою цього показника можна регулювати кількість використання додаткових матеріалів ливарного процесу та величину їх вартості, що включається до собівартості. В якості показника довговічності холоднотвердіючої суміші зазвичай приймають проміжок часу (у хвиликах), після якого значення її міцності зменшилося на 30% від максимального значення. За даними наших досліджень рівень міцності у твердому стані максимальний для суміші, до складу якої додавали моногідрат сульфату магнію (2,0 МПа).

Властивості за міцністю дозволили зробити висновок про необмежену кількість циклів використання суміші, що знову ж таки мінімізує витрати процесу виготовлення виливків. Цей же висновок підтверджується високим рівнем однорідності складу повернення суміші (90-100%).

Таким чином, в результаті технологічних досліджень з формування оптимальної рецептури холоднотвердіючої суміші було встановлено, що найкращу якість за міцністю та термостабільністю має в'язуча речовина, отримана розчиненням сульфату магнію - сульфату натрію - фосфату магнію у воді. Оптимальний її склад визначено наступним: сульфат магнію (100 масових частин), сульфат натрію (20 масових частин), фосфат магнію (12 масових частин).

За цими величинами можна визначити вартість суміші та порівняти її з традиційно використовуваним у ливарному процесі. За рахунок використання форм із запропонованим складом формувальної холоднотвердіючої суміші витратний коефіцієнт придатних відливок підвищиться, що позитивно впливатиме на обсяг випуску продукції при зменшенні норми витрат матеріалів й відповідно призведе до зменшення собівартості. Також можна розраховувати на зменшення кількості браку готової продукції, що збільшить продуктивність праці та мотивацію працівників у дотриманні технологічних підходів.

Всі розглянуті припущення перераховані та зведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Порівняння техніко-економічних показників при використанні оптимального складу холоднотвердіючої суміші

Показник	Порівнювані технології		Відхилення	
	базова	запропонована	нат. од	%
Витратний коефіцієнт на 1 т придатних відливок, т/т	1,55	1,42	-0,13	-8,4
Брак виливок, %	2,76	1,84	-0,92	-33,3
Відходи виробництва, %	18,7	18,2	-0,5	-2,6
Вихід придатних виливок, %	69,0	71,5	2,5	+3,6
Вартість відходів, грн./т	2039,5	1545,1	-494,4	-24,2
Вартість формувальних та допоміжних матеріалів, грн./т	17025,8	11312,1	-5713,7	-33,6
Собівартість відливок, грн./т	20312,2	14478,5	-5833,7	-28,7

Таким чином, в результаті порівняння технологічних особливостей використання різних рецептур холоднотвердіючих сумішей у виробництві високоякісних виливків довели, що оптимальний її склад з вмістом сульфату магнію - сульфату натрію - фосфату магнію у визначених пропорціях позитивно впливає на економічну ефективність ливарного процесу.

Запропоновано алгоритм використання показників економічної ефективності, які можна застосовувати при відомих параметрах конкретного ливарного підприємства регулюючи обсяги виробництва, марку металу з якого виготовляються відливки, прийняті за договорами вартості основних компонентів матеріалів і т.п.

При цьому динаміка визначених нами рівнів техніко-економічних показників

дозволяють оцінити можливість використання оптимального складу суміші. Так з використанням запропонованого складу суміші:

- зменшується витратний коефіцієнт на кожну умовну тону лиття на 8,4%;
- зменшується брак продукції з 2,76 до 1,84%;
- зменшується рівень відходів виробництва на 2,6%;
- збільшується вихід придатного на 3,6%;
- зменшення вартості відходів на 494,4 грн./т та вартості формувальних та допоміжних матеріалів на 33,6% дозволить зменшити собівартість випуску якісних відливків на 28,7%.

Все це доводить економічну доцільність запропонованої рецептури суміші і можна стверджувати про можливість його практичного застосування.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що міцність сумішей із сполучною речовиною на основі сульфату магнію значною мірою залежить від вмісту води. Оптимальним співвідношенням компонентів є сполучна речовина : вода = 1 : 0,8–0,9.
2. Найвищу міцність має моногідрат сульфату магнію, який утворюється при температурі сушіння суміші 150 °С. Подальше зневоднення сполучного при вищих температурах знижує міцність суміші внаслідок розпушення та часткового розтріскування плівки сполучного.
3. Додавання до складу сполучного сульфату натрію (до 30 %) шляхом спільного розчинення компонентів у воді сприяє різкому підвищенню міцності сполучного та всієї суміші після сушіння. Проте така добавка негативно впливає на термостабільність: при нагріванні суміші до 350 °С її міцність знижується майже на 60 %.
4. Введення до складу сполучного фосфатів магнію (до 12 %) під час спільного розчинення у воді підвищує не лише міцність, а й термостабільність суміші.
5. Найкращими характеристиками міцності та термостабільності володіє комплексне сполучне, отримане шляхом розчинення у воді суміші сульфату магнію, сульфату натрію та фосфату магнію.

Оптимальний склад сполучної речовини становить:

- сульфат магнію — 100 мас. ч.
- сульфат натрію — 20 мас. ч.
- фосфат магнію — 12 мас. ч.