

УДК 621.74

И.Е. Илларионов, Н.В.Петрова

**ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫЕ СМЕСИ, ОТВЕРЖДАЕМЫЕ  
ПРОДУВКОЙ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ**

Чебоксарский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО МГОУ

Рассмотрены процессы отверждения жидкостекольных смесей с применением различных материалов и при продувке углекислым газом. Проведен анализ изменения прочности жидкостекольных смесей в зависимости от количества, применяемого жидкого стекла, влажности кварцевого песка и применения отработанной смеси огнеупорной глины и бентонита.

*Ключевые слова:* жидкое стекло, модуль и плотность жидкого стекла, жидкостекольная смесь, отвердители, продувка углекислым газом, глина, бентонит, отработанная смесь.

В настоящее время в литейном производстве из числа неорганических связующих наиболее доступным и дешевым связующим является жидкое стекло. Однако его применение сдерживается из-за его плохой выбиваемости из отливок и низкой регенерируемости, что существенно отражается на расширении области его применения для получения отливок из черных и цветных металлов и сплавов. Отверждение жидкостекольных смесей возможно различными путями. Одним из прорывных направлений внедрения жидкостекольных смесей является разработка наиболее приемлемого технологического процесса отверждения, обеспечивающего требуемые физико-механические и технологические свойства, а также качество изготавливаемых отливок из черных и цветных металлов и сплавов.

Прочность смесей с жидким стеклом является функцией адгезионной прочности связующего к поверхности зерен песка и когезионной прочности пленки самого связующего. На адгезионную прочность оказывают влияние следующие факторы: поверхностное натяжение жидкого стекла; пористость и шероховатость зерен наполнителя; физические свойства пленки жидкого стекла: прочность при растяжении, срезе, сжатии, модуль упругости; толщина пленки связующего и вязкость; полярность жидкого стекла и поверхности зерен наполнителя; процессы полимеризации, образование побочных продуктов и изменение молекулярного веса; вода, образующаяся при полимеризации связей; наличие в пленке связующего адсорбированных паров и газов; испарение и диффузия летучих из пленки связующего; величина водородного показателя (рН) на границе раздела пленки жидкого стекла с наполнителем.

Жидкое стекло характеризуется как хороший адгезив, чем и объясняется его широкое распространение в различных областях техники.

Как химические соединения жидкие стекла являются нестабильными продуктами. Одним из продуктов разложения является многокремниевая кислота  $\text{SiOH}_4$ , которая может полимеризоваться до поликремниевых кислот. Полимеризация продолжается до превращения в полимеры или гели. Вновь образованный гель легко адгезируется на поверхности зерен кварцевого песка.

В сочетании с жидким стеклом в различных областях техники часто используются следующие материалы, улучшающие отдельные технологические свойства композиций: глицерин, алкиларилсульфонат, малеиновый ангидрид, канифоль, этиленгликоль, сорбитол, синтетические или натуральные смолы, глина, карбонат кальция, мел, крахмал, декстрин, сахар, казеин, альбумин, брикетированные остатки после получения растительных масел (соевого, льняного, хлопкового и т.п.), бихроматы, сульфат и хлорид алюминия, борная кислота, фториды, бораты, алюминаты и др. Известно, что добавка 1% тринатрийфосфата значительно улучшает прочность огнеупоров, связанных жидким стеклом. Повышение прочности в

три раза отмечается при введении 2% бикарбоната натрия, хлората натрия (соль хлорноватой кислоты), нитрата и карбоната натрия, нитрата, бикарбонатов натрия. При производстве химически стойких покрытий из  $Al_2O_3$  или карбида кремния жидкое стекло смешивается в различных пропорциях со следующими материалами: ZnO, MgO, CuO, SrO, BaO, HgO, TiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>L<sub>3</sub> и NiO. Для отверждения жидкого стекла наиболее широко используется кремнефторид натрия, а также газообразный  $CO_2$ , кислые и щелочноземельные фосфаты, гидроксиды кальция, гидроксиды амфотерных металлов с силикофторидом, фториды кальция и магния, фтористоводородная кислота, силикат цинка и аммония, водные растворы солей кислот, сульфат и ацетат аммония и некоторые другие органические соединения, медленно гидролизующиеся с выделением кислоты. Применим этилацетат в количестве 120 по объему от жидкого стекла, метил-, пропил- и гликоляцетаты. Гексаметилентетрамин, который выделяет аммиак при нагреве, также можно использовать для этих целей. В табл. 1 представлены отвердители, наиболее успешно используемые в настоящее время для отверждения связующих на основе жидкого стекла в формовочных смесях [1].

Затвердевание жидкого стекла может происходить при обезвоживании, поглощении твердыми материалами, химических реакциях с жидкими или твердыми реагентами, понижении температуры или комбинации нескольких из указанных факторов. В формовочных смесях можно отметить два механизма твердения: 1) превращение жидкой фазы в твердую при потере воды; 2) образование в результате химических реакций продуктов, обладающих связующей способностью.

Таблица 1

## Отвердители жидкого стекла

Материал 1.	Химическая формула 2.	Физическое состояние 3.
Этиленгликоляацетат	$CH_3CO_2CH_2CH_2O_2CCH_3$	Жидкость
Гликоколпропинат	$\square CH_2OCOC_2H_5 \square$	То же
Глиоксаль	CHOCHO	Порошок
Силикофторид натрия	$Na_2SF_6$	То же
Металлургический шлак с высоким содержанием двухкальциевого силиката	$2CaO \cdot SO_2$	
Синтетический двухкальциевый силикат	$2CaO \cdot SiO_2$	
Цемент	Среднее содержание компонентов, %: CaO – 64; SiO <sub>2</sub> -21; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3; MgO-2,5	
Ферросилиций	Fe и Si в различных соотношениях	
Моноацетин	$C_3H_5(OH)_2OOCCH_3$	Жидкость
Диацетин	$C_3H_5(OH)-(OOCCH_3)_2$	То же
Триацетин	$C_3H_5(OOCCH_3)_3$	
Органический эфир	Смесь указанных выше ацетинов	
Диэтиленгликольдиацетат	$\square CH_3COO-CH_2CH_2 \square O$	Порошок
Гуминовая кислота	Источники: леонарид, лигнит	Порошок
Кремний	Si	То же
Карбид кальция	$CaC_2$	
Алебастр	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	

Исходя из анализа данных табл. 1 в дальнейшем будем рассматривать смеси, отверждаемые продувкой углекислым газом.

CO<sub>2</sub>-процесс основан на упрочнении смеси, содержащей жидкое стекло в качестве связующего, под действием углекислого газа, продуваемого через форму или стержень. Используется жидкое стекло с модулем от 2,0 до 3,0. Высокомодульное жидкое стекло более чувствительно к продувке CO<sub>2</sub> и требует меньшего времени для продувки.

CO<sub>2</sub>-процесс широко используется для отверждения стержней. При этом стержни предпочтительно готовить на пескодуювно-пескострельных пневматических машинах.

Имеется также положительный опыт изготовления данным процессом литейных форм. Так, в Англии блочную форму для коробки скоростей собирают из отдельных стержней, получаемых CO<sub>2</sub>-процессом. Такая технология обеспечивает большую точность отливок при выполнении работ менее квалифицированными рабочими. При длине нижней части коробки скоростей 2286 мм, ширине 914 мм и высоте 1778 мм корпус подшипника в коробке скоростей выполняется с допуском 3,2 мм.

CO<sub>2</sub>-процессы с успехом применяются для изготовления отливок из чугуна, углеродистой и марганцовистой аустенитной сталей. При этом развес отливок практически не ограничен. Так, на заводе «Сибэлектротяжмаш» этим методом готовятся формы для крупных стальных отливок массой до 30 т. В Чехии и Словакии стержни для чугунных изложниц изготавливаются под слитки, в Англии крупные стальные отливки шаровых соединений для трубопроводов. По данным немецкой практики для крупных отливок массой свыше 100 кг целесообразно производить твердые формы CO<sub>2</sub>.

Главные преимущества CO<sub>2</sub>-процесса: простота осуществления, повышенная точность стержней и отливок, сокращение расхода каркасов, снижение количества литейных пороков, сокращение производственного цикла на 30-50% при одновременном улучшении использования формовочной площади, снижение трудоемкости и себестоимости 1 т литья на 10-20%, отсутствие вредных выделений, повышение производительности труда на 30% благодаря высокой скорости отверждения. По данным английской практики, точность отливок при использовании CO<sub>2</sub>-процесса в 1,5-2 раза выше, чем отливок, получаемых в обычных песчаных формах.

К другим преимуществам CO<sub>2</sub>-процесса, как и других процессов обработки форм и стержней внешними реагентами, относятся возможность применения смесей, сохраняющих длительное время пластическое состояние и исключительно быстро затвердевающих после продувки углекислого газа, а также высокая точность получаемых форм и стержней. Стержни, изготовленные CO<sub>2</sub>-процессом, в течение многих лет успешно применялись в массовом производстве автомобильного литья, но этот процесс в таких условиях уступает процессу изготовления стержней в нагреваемой оснастке.

К недостаткам процесса относится повышенный расход CO<sub>2</sub>, приводящий к удорожанию способа. Кроме того, высокий расход CO<sub>2</sub> приводит к изменению качественного состава продуктов химического отверждения, а именно: образующийся при разложении силиката натрия карбонат натрия превращается в бикарбонат, способствующий увеличению массы смеси в форме. Это приводит к возникновению напряжений и трещин в формах. Другой причиной растрескивания стержней и форм может быть неудовлетворительное качество жидкого стекла, которое необходимо проверять на плотность и модуль.

Недостатками процесса являются также ограниченный срок хранения стержней (снижение общей и поверхностной прочности при длительном хранении), особенно в условиях повышенной влажности, и затрудненная выбиваемость стержней из отливок. Срок хранения увеличивается при использовании низкомолекулярного жидкого стекла, повышении содержания жидкого стекла в смеси, добавкой в смесь водорастворимых органических компонентов, применением более крупных песков, отказом от введения сахаров для улучшения выбиваемости.

мости и «недодувом»  $\text{CO}_2$ , в результате чего начальная прочность снижается, но повышается стабильность при хранении. В ряде случаев выбиваемость определяют по прочности на сжатие охлажденных образцов. Опыты последних лет показали, что максимальная прочность на сжатие, соответствующая минимальной выбиваемости, наблюдается при температурах 300...900 °С.

В Англии для облегчения выбиваемости стержней, изготовленных  $\text{CO}_2$ -процессом, в ряде случаев используют высокомодульное жидкое стекло с добавкой сахаристых материалов.

Основными недостатками являются: неудовлетворительная выбиваемость и сложность регенерации обработанной смеси, в связи с чем этот процесс утратил перспективность, хотя имеются попытки в том или ином виде его сохранить. Так, в Японии предложен способ изготовления оболочных форм путем обработки кварцевого песка щелочным раствором фенольной смолы и жидкого стекла с последующей продувкой углекислым газом. В качестве щелочи используется едкий натр. Продувка форм  $\text{CO}_2$  позволяет исключить отверждение при нагреве. Разработаны также методы с использованием других реагентов, обеспечивающих затвердевание форм и стержней при комнатной температуре (табл. 2 и 3). Состав смесей для чугунного и стального по данным Л.М. Мариенбаха [2] приведены в табл. 3.

Смеси для  $\text{CO}_2$ -процесса имеют в среднем прочность на сжатие (10-22) 105 Н/м<sup>2</sup>, на растяжение (3-4,2), 105 Н/м<sup>2</sup>. Повышение прочности на сжатие до 37·105 Н/м<sup>2</sup> может быть обеспечено заменой части песка (менее 15% по массе) огнеупорным волокнистым материалом, например, минеральной ватой из окиси алюминия. При этом одновременно уменьшается скорость охлаждения отливок. С целью выявления возможности удешевления формовочных смесей для  $\text{CO}_2$ -процесса были проведены работы по использованию сырых кварцевых песков и отработанных смесей. В результате установлена возможность применения сырых кварцевых песков при влажности не выше 1%. В противном случае наблюдается значительное снижение газопроницаемости, прилипание смеси к моделям и образование плен на поверхности отливок.

Таблица 2

Область применения смесей	Составы смесей, %					
	кварцевый песок	каменно-угольная пыль	молотая глина	нафталин	жидкое стекло $\rho=1,53$ г/см <sup>3</sup>	конечная влажность, %
<b>I Чугунное литье</b>						
Формы и простые стержни	97	3	—	—	3	1,8-2,5
Формы с хорошей выбиваемостью	93-95	5-7	—	—	3	1,8-2,5
Формы с высокой выбиваемостью	95	3	2	—	3,0-3,5	2,2-2,5
Формы с очень высокой выбиваемостью	92	5	3	—	3,0-3,5	2,5-3,0
Быстротвердеющие стержни (тепловая обработка) с очень высокой выбиваемостью	94-97	2-5	—	1	3,0-4,0	2,5-3,0
<b>II Стальное литье</b>						
Формы и стержни для стального литья	97-98	—	2-3	—	3,0-3,5	2,2-2,5
Формы и стержни для стального литья с хорошей выбиваемостью	95-97	1-2	2-3	—	3,0-3,5	2,5-3,0

Таблица 3

**Составы и свойства формовочных смесей на жидком стекле  
(по данным Л.М. Мариенбаха) [2]**

Зерновая часть смеси, в процентах по массе				Связующие материалы, в процентах к массе зерновой части смеси			Общее глиносодержание, %	Физико-механические свойства				
Песок кварцевый	Отработанная смесь	Глина упорная	Маршаллит	Жидкое стекло	10% - ный раствор $M=2,4-2,5$ NaOH	Древесный песок		Прочность на сжатие, $\sigma_{сж} \cdot 10^5, \text{Н/м}^2$			Газопроницаемость, не менее ед.	Влажность, %
								Сырые образцы	Образцы продутые $\text{CO}_2$ (60с)	Образцы, высушенные при $200^\circ\text{C}$ в течение 10 мин		
95-97	—	3-5	—	6,5-0,7	0,5-1,5	—	0,5-2,0	0,10-0,20	12	80	150	3,0-4,5
100	—	—	—	6,0-7,0	0,5-1,5	—	до 2,5	0,04-0,07	10	80	200	3,0-4,0
70-85	30-50	—	15-30	6,0-7,0	0,5-1,5	—	—	0,15-0,25	16	100	90	3,5-5,0
50-70	30-50	—	—	6,0-7,0	0,5-1,5	—	3,5-5,0	0,12-0,25	14	90	80	3,5-5,0
95-97	—	3-5	—	6,7-7,0	0,5-1,5	2-3	3,5-5,0	0,12-0,20	12	70	120	3,0-4,5

Установлено, что при продувке  $\text{CO}_2$  сухая обработанная смесь с жидким стеклом не твердеет. Добавка влаги устраняет этот недостаток. Отработанная смесь с влажностью 0,75% дает в этом случае хорошие результаты. Чтобы обеспечить такую влажность, смешивают из 80% сухой отработанной смеси, 20% сырого кварцевого песка с влажностью не выше 3,5-4,0% и 4% жидкого стекла с модулем (М), равным 2. При этом первоначально смешивают отработанную смесь и свежий кварцевый песок в течение 5 мин, а затем добавляют жидкое стекло и смесь перемешивают дополнительно 2,5-3 мин.

На прочность смесей немалое влияние оказывает продолжительность перемешивания. Так, по данным Ю.Ф. Боровского [3], прочность песчано-жидкостекольных смесей при перемешивании после обработки углекислым газом возрастает, достигает максимума по прочности 2,5 мин, а затем начинает падать с  $40 \cdot 10^5$  до  $30 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$  (на срез).

Возрастание прочности в первый период перемешивания связано с формированием жидкостекольной оболочки на зернах песка и началом кристаллизации метасиликата натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , что увеличивает прочность жидкостекольной оболочки. Снижение прочности при дальнейшем перемешивании смеси обусловлено механическим разрушением указанного кристаллогидрата.

Имеются опытные данные о зависимости образования газовых раковин от влажности форм, продуваемых  $\text{CO}_2$ .

По результатам английской практики, получение стальных отливок без плен возможно при содержании отработанной смеси не более 12,5%. При этом прочность смесей на сжатие в сыром состоянии должна составлять около  $0,5 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ . На прочность продуемых форм и стержней отрицательно влияет бентонит, в меньшей степени огнеупорная глина, которые вводятся в ряде случаев для повышения прочности смесей во влажном состоянии. Вместе с тем, бентонит и глина, как и маршаллит, увеличивают осыпаемость стержней и форм при  $\text{CO}_2$  процессе.

**Библиографический список**

1. **Илларионов, И.Е.** Формовочные материалы и смеси / И.Е. Илларионов, Ю.П. Васин. – Чебоксары: Изд-во при Чуваш. ун-те, 1995. Ч. 2. – 288 с.
2. **Мариенбах, Л.М.** Сушка и химическое твердение форм и стержней / Л.М. Мариенбах. – М.: НТО Машпрома, 1958.
3. **Боровский, Ю.Ф.** Формовочные и стержневые смеси / Ю.Ф. Боровский, М.И. Шадских. – Л.: Машиностроение. Ленинградское отделение, 1980. – 86 с.

*Дата поступления  
в редакцию 25.04.2011*

**I.E. Illarionov, N.V. Petrova**

**LIQUID GLASS MIXTURES, HARDENED BY BLOW-DOWN BY CARBON DIOXIDE**

Hardening processes liquid glass жидкостеколных mixtures with application of various materials are observed and at blow by a carbon dioxide. The assaying of alteration of strength liquid glass mixtures depending on the amount, applied soluble silicate, damp of arenaceous quartz and application of the completed mixture, underearth and bentonite is carried out.

*Key words:* liquid glass, the modulus and liquid glass gravity, liquid glass mixture, hardeners, blow by a carbon dioxide, clay, the bentonite, the completed mixtu.