

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПЕСЧАНО-СМОЛЯНЫХ СМЕСЕЙ

Бройтман О.А. (к.т.н., российское представительство Ashland),

Бусби Э.Д. (Ashland, Великобритания),

Иоффе М.А. (д.т.н., Северо-Западный государственный заочный технический университет),

Стэнклиф М.Р. (Ashland, Великобритания)

На современных литейных производствах широко применяется изготовление форм и стержней по cold-box (отверждение песчано-смоляной смеси при продувке газообразными катализаторами) и no-bake (отверждение жидкими катализаторами) процессам. При этом в условиях отлаженной технологии удаётся существенно повысить производительность, качество поверхности и точность отливок [1].

Лабораторные испытания выполняют важную миссию при выборе подходящих песков, связующих материалов, поиске и поддержании оптимальных условий протекания технологического процесса [2]. Все методы испытаний условно можно разделить на две группы:

1. определение свойств на уровне технологических проб;
2. определение свойств, являющихся некоторыми параметрами математических моделей и теорий, описывающих поведение песчаных смесей в процессе изготовления отливки.

В связи с разнообразием математических моделей и вариативностью технологических проб для описания поведения смеси при различных технологических операциях сопоставление результатов контроля однотипных свойств может быть затруднено.

В силу ограниченного применения тех или иных способов изготовления разовых форм некоторые традиционные трактовки методов испытаний не полностью стали соответствовать особенностям современных способов формообразования. В условиях современного активного товарообмена и обмена информацией со всем миром важно иметь представление о том, по каким методикам испытывали поставляемые из других стран материалы, в чём могут быть отличия от применяемых в России аналогичных способов испытаний, по каким дополнительным показателям в западных странах принято контролировать материалы для изготовления форм и стержней. Обладая такой сравнительной информацией, тем более, зная о сильных и слабых сторонах тех или иных методик, удастся лучше ориентироваться в предоставляемой с материалами документации, а при наличии на предприятии формовочной лаборатории – внедрить современные способы испытаний для углублённого контроля качества исходных материалов. Представляется важным проанализировать особенности разных современных методик испытаний, определить их ценность с учётом заложенных в них ограничений и указать на принципиальные различия российских и зарубежных однотипных способов контроля свойств.

Общераспространённые в США и странах Европы стандартные тестовые методики преимущественно являются повторением либо модификациями предложенных Американским обществом литейщиков в [3]. Типичный минимальный набор тестов в случае работы по смоляным процессам описан в [4], интерес представляет расширенный критический обзор стандартных тестовых методик, приведённый в [5]. За последние годы разработаны новые способы контроля специфических свойств песчано-смоляных смесей (ПСС), некоторые из которых могут представлять интерес для российских специалистов.

Процедуры контроля свойств материалов для изготовления литейных форм и стержней делятся на две большие группы: определение свойств исходных материалов (зерновой основы и связующих) и, непосредственно, формовочных смесей.

Одной из основополагающих характеристик формовочного песка является его зерновой состав, поэтому несомненна необходимость в проведении ситового анализа.

Формовочные пески, применяемые в смоляных процессах, должны по возможности содержать минимальное количество глинистой составляющей для исключения тенденции к снижению механических свойств формовочной смеси и увеличению расхода связующих. Согласно многочисленным рекомендациям, при работе с химически твердеющими формовочными смесями содержание глинистой составляющей не должно превышать 0,5%. В Европе и США литейные производства стремятся работать на песке с содержанием глинистой составляющей менее 0,2%. Этим и объясняется тот факт, что обязательное перед ситовым анализом отделение глинистой составляющей обычно не производится и навеска (100 г) песка в исходном виде помещается на верхнее сито. В случае же испытаний песка, содержащего более значительную глинистую составляющую, процедуру её отделения нецелесообразно исключать, как с точки зрения достоверности и полноты результатов анализа песка, так и с технической точки зрения – с целью предотвращения засорения сит. В Европейских странах широко применяется экспресс-метод определения глинистой составляющей, основанный на кипячении; в США, как и в России, чаще производят отмучивание. Экспресс-метод зачастую принято считать менее достоверным, что, однако, не соответствует нашим данным, полученным при проведении соответствующих сравнительных тестов. Результаты определения содержания глинистой составляющей по разным методикам хорошо согласуются друг с другом.

В качестве добавки, способствующей отделению глинистой составляющей, в России принято применять 1% раствор едкого натра NaOH. В зарубежных аналогах метода добавляют тройной нашатырный спирт (35% NH₃). В связи с более высокой агрессивностью раствора NaOH в редких случаях при высоких концентрациях глинистых частиц может происходить образование хлопьев при проведении процедуры кипячения.

Полный комплект сит, используемый в США и Европе, варьируется по количеству сит и размерам ячеек. Один из наиболее часто встречающихся комплектов, в том числе, используемый в лабораторной практике Ashland, состоит из 10 сит с сетками из нержавеющей стали с квадратным сечением ячейки. Размеры ячеек применяемых сит (d , мкм): 1000/710/500/355/250/180/150/125/90/63/тазик, что соответствует следующим номерам сит по AFS стандарту: 16/22/30/44/60/85/100/120/170/240/тазик. Очевидно, что в отличие от обычно применяемого в России комплекта сит (ГОСТ 29234.3-91) исключается разделение фракций, с размером более 1 мм, что несколько снижает детальность ситового анализа в области крупных фракций. С эксплуатационной точки зрения остаток песка немного труднее снять со стальной сетки, нежели с более мягкой латунной, но долговечность и размерная стабильность таких сит выше. Расчёт среднего размера зерна d_{cp} принято производить по формуле:

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

где m_i – масса остатка на соответствующем сите. В совокупности с различием в наборах сит такой способ осреднения приводит к небольшому отличию среднего размера зерна от определённого графическим методом по ГОСТ 29234.3-91 (рис. 1).

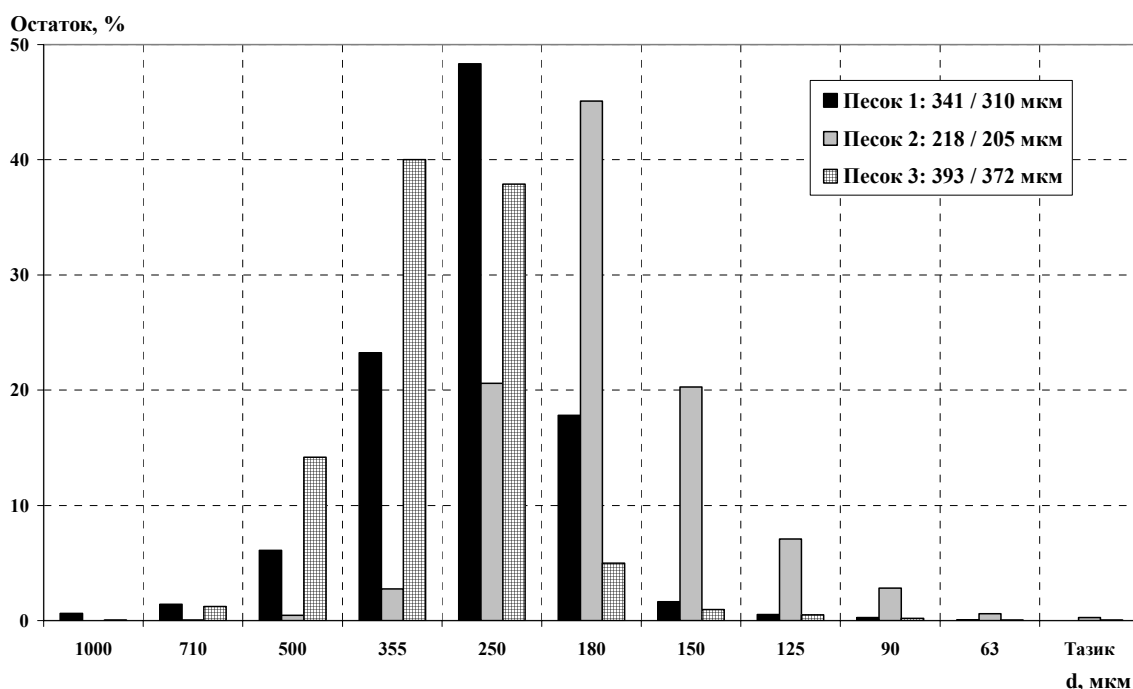


Рис. 1. Результаты ситового анализа для нескольких песков; указаны результаты определения среднего размера зерна: числитель – по формуле (1) / знаменатель – графический метод

Данные о зерновом составе песка позволяют сделать первый шаг к оценке успешности его применения в смоляном процессе. При допущении о нормальном распределении зёрен по размерам в случае рассредоточенного гранулометрического составе песка снижается плотность вероятности, характеризующая зерновой состав, увеличивается дисперсия, следовательно, ниже становится стабильность характеристик песка, а значит и свойств стержней и форм, изготовленных на таком песке. Наличие рассредоточенной зерновой структуры способно отрицательно повлиять на газопроницаемость. В случае работы с песком, основная масса зёрен которого (>70%) остаётся на двух либо одном сите, могут появиться проблемы с уплотняемостью. В большинстве случаев рекомендуют использовать песок, ситовый анализ которого показывает 70% на трёх ситах.

В ряде случаев использование крупного либо мелкого песка может быть обусловлено технологическими особенностями изготовления отливок. В общем же случае, когда работать приходится с песками со средним размером зерна 0,2-0,3 мм, избыток мелких фракций – «мелочи» (условно можно принять 0,125 мм и менее) – может привести к катастрофическому падению прочности ПСС вплоть до нулевых значений при типичных и даже завышенных концентрациях связующего, снижению газопроницаемости и другим эффектам, связанным с тенденцией к развитию удельной поверхности песка, повышенной пористости и извилистости капилляров в теле стержня, а высокое содержание крупных фракций приведёт к ухудшению чистоты поверхности. Однозначного ответа на вопрос о критическом содержании мелких и крупных фракций не существует, ведь оно варьируется в связи со средним размером зерна. Однако, ряд приближённых оценок имеется. К примеру, если средний размер зерна около 0,20-0,25 мм, то максимальное содержание «мелочи», не приводящее к весьма существенной деградации свойств смеси, ограничивается в районе 6%, причём из них остаток в тазике не более 1%. Для мелкого песка допустимое содержание «мелочи» немного возрастёт, а если песок крупный, то на критическое содержание «мелочи» накладываются

более жёсткие ограничения. В любом случае, при работе по смоляным процессам следует стремиться к максимально низкому содержанию «мелочи» в песке, в несколько раз ниже критических значений.

Результаты традиционного ситового анализа не лишены определённых погрешностей, многие из которых связаны с особенностями состояния анализируемого материала [5]. Ситовой анализ песка, механически регенерированного из ПСС, осложняется склонностью к слипаемости зёрен, возникновением электростатических сил. Зачастую может не уделяться внимания наличию остаточной влаги в регенерате, поэтому в качестве обязательной процедуры рекомендуется проводить его сушку перед ситовым анализом. Термообработка, безусловно, не может быть использована, поскольку в этом случае регенерат перейдёт в иное состояние, но следует отметить, что и эта мера не избавит, в частности, от электростатического взаимодействия между зёрнами песка и ситами.

На фоне всех имеющихся недостатков традиционного ситового анализа в выгодном свете предстают приборы для оптического контроля размеров частиц, позволяющие произвести точный и малотрудоёмкий анализ зернового состава. Такие приборы весьма дороги и применения в лабораториях формовочных материалов пока не нашли.

Изучение результатов ситового анализа, а также их графического представления позволит, в дополнение к указанному выше, отследить возможные проблемы, возникшие в системе транспортировки песка – наличие необъяснимых пиков может свидетельствовать о нежелательном перераспределении фракций песка, перемешивании песков разных марок и др.

Оценка формы зёрен важна с точки зрения прогноза уплотняемости, расходования смолы. Результаты контроля формы зёрен разумно рассматривать в совокупности с данными о зерновом составе песка. Определение формы зёрен может быть особенно важным в случае работы с песками из новых месторождений, а регулярный текущий контроль на производстве, в совокупности с ситовым анализом, поможет отследить появление проблем в системах подготовки и подачи песка как у поставщика, так и на самом литейном производстве.

Определение формы зёрен сводится к их изучению и фотографированию под микроскопом. По ГОСТ 2138-91 различают округлые, полуокруглые и угловатые зёрна, причём это в наибольшей степени характеризует наличие либо отсутствие острых выступов на поверхности зёрен. Более полная характеристика формы зерна [6] включает как степень его сферичности, так и склонности к остроугольности (рис. 2).
















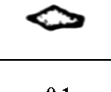




Сферичность ↓	Высокая угловатость	Угловатые	Приближенные к угловатым	Приближенные к округлым	Округлые	
0,9						Высокая сферичность
0,7						Сферичные
0,5						Средняя сферичность
0,3						Низкая сферичность
Угловатость →	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	

Рис. 2. Классификация зёрен песка по форме

На вопрос о количественной оценке удельной площади поверхности (УПП) песка призван ответить тест, основанный на замере продолжительности фильтрации воздуха через столб уплотнённого испытуемого песка. Стандартный тест [3] проводится при помощи специального аппарата, конструкция которого (рис. 3) и принцип работы весьма сходны с описанным в ГОСТ 23409.21-78.

Навеска песка (50 г) помещается в бюретку (установлена по центру), уплотняется постукиванием по её стенке карандашом, после чего по метке фиксируется объём песка в бюретке. Из одной из сообщающихся трубок откачивается воздух для нарушения равновесного состояния двух столбов рабочей жидкости (керосин), затем аппарат переключается в такой режим, когда восполнение откачанного объёма происходит через слой песка в бюретке. Фиксируется продолжительность перемещения зеркала рабочей жидкости от верхней до нижней метки. Исходя из времени фильтрации и объёма песка в бюретке, находят удельную площадь поверхности. В российском стандарте предусмотрена математическая обработка результатов эксперимента, в западном – УПП определяется по готовым номограммам (таблицам).

Результат такого косвенного исследования УПП песка следует признать в большой степени приближённым. Определение газопроницаемости или пористости при помощи аппарата подобной конструкции выглядело бы более логичным. Однако, испытывая разные пески в неизменных условиях теста, можно рассчитывать на создание определённой сравнительной базы знаний. К тому же ни знание пористости, ни знание газопроницаемости песка не помогут определённо ответить на вопрос об эффективности распределения смолы между зёрнами песка, да и о газопроницаемости самой ПСС после заливки расплава по мере прогрева формы или стержня можно судить также приближённо.

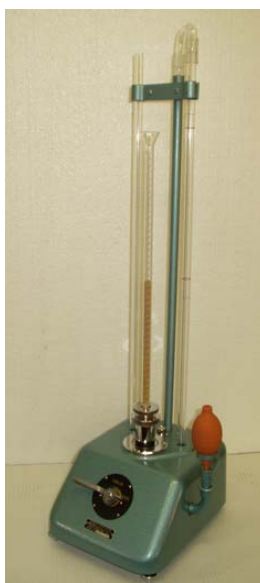


Рис. 3. Аппарат для измерения удельной площади поверхности песка

Определение УПП песка является хорошим дополнением к исследованию зернового состава и формы зёрен, позволяет получить комплексную характеристику, с помощью которой выявляется степень влияния отрицательных факторов, к примеру, избыток мелких фракций и неблагоприятная форма зёрен. Трудно установить прямую связь между УПП, определённой показанным выше методом, и данными ситового анализа вместе с результатами контроля формы зерна. На значение УПП могут оказать влияние и не выявляемые упомянутыми методами особенности зерновой основы. Поэтому вполне возможно получить отличающиеся значения для весьма похожих по зерновому составу и форме песков. УПП может по-разному трансформироваться в случае с регенератом. Если поверхность зёрен свежего песка была шероховатой, то после механической регенерации, УПП может иногда и снижаться, так как остатки связующего заполнили микронеровности на поверхности песка. Возможен и обратный вариант – остатки связующего, налипшие на прежде гладкую округлую поверхность зёрен, вызывают повышение УПП. Безусловно, на УПП регенерата влияет и изменение зернового состава по сравнению со свежим песком.

С учётом всех возможных оговорок (УПП мелкого песка никогда не будет низким, малая УПП для крупного песка совсем не означает отсутствие проблем в связи с его неудачной формой или засорением мелкими фракциями) обычно говорят, что УПП низкая, если не превосходит $100 \text{ см}^2/\text{г}$, умеренные значения в самом общем случае $100\text{-}140 \text{ см}^2/\text{г}$, затем следуют высокие значения.

Согласно исходной инструкции [3] следует предварять определение удельной поверхности отделением глинистой составляющей. Данное предписание представляется спорным, ведь в результате его выполнения УПП несколько снизится, причём для каждого песка её изменение будет проявляться в разной степени. Если в аппарат загружать лишённые глинистой составляющей пески, то информация о влиянии на УПП различного её содержания, присущего разным пескам, будет утеряна. В силу предположения о том, что участвующий в испытаниях песок должен по возможности максимально соответствовать тому, что применяется на производстве, если это не вредит качеству анализа по техническим или иным причинам, в инструкции Ashland по данному лабораторному испытанию это предписание отменено.

Рассмотренные выше тесты позволяют прояснить структурно-морфологические особенности зерновой основы формовочной смеси и проанализировать связанные с этим закономерности взаимодействия связующего с зёрнами песка. Безусловно, необходимо дополнить данные такого рода и результатами химического контроля песка, что позволит оценить принципиальную совместимость испытуемого песка со смолами разного состава и сделать первоначальные заключения о возможных осложнениях химической природы при необходимости работы по тому или иному смоляному процессу.

Одним из популярных и несложных тестов, позволяющих оценить загрязнение песка легкоплавкими неорганическими и органическими веществами, является определение потери массы песка при прокаливании (ППП) в печи при высокой температуре. Неорганические вредные примеси могут присутствовать как на поверхности зёрен песка, так и содержаться в виде дискретных частиц, что особо характерно для цирконовых и хромитовых песков. Наиболее распространёнными примесями в кварцевом песке являются слюды, полевые шпаты, карбонаты, соединения железа, причём далеко не все эти вещества нестабильны при температурах проведения теста на ППП. Установление ППП осложняется ещё и тем, что некоторые примеси способны реагировать с кислородом и/или углекислым газом, что влияет на результат теста и не позволяет точно оценить содержание нестабильной при высоких температурах примеси.

Так, при разложении карбоната, например, $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ в присутствии углерода (блестящего углерода, что особенно типично при прокаливании механически регенерированного песка) протекают взаимодействия: $\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{FeO} + \text{CO}_2$. При прокалке песка возможно образование фаялита $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 1/2\text{O}_2$ и другие взаимодействия.

Для хромитовых песков в связи с их окислением и вовсе могут быть зарегистрированы отрицательные ППП.

Согласно одному из вариантов методики [3], распространённому в США и Европе, прокаливанию при 900°C в течение 90 мин подлежит навеска песка массой около 10 г, затем фиксируется масса после выемки из печи и остывания в эксикаторе, вычисляется процент потери массы. Согласно ГОСТ 29234.13-91 необходимо выдержать навеску массой 1 г в течение 60 мин при температуре 1000°C , охладить, взвесить и далее производить прокалку по 10 мин до достижения постоянной массы.

К основным отличиям методик относятся ощутимые расхождения по массе навесок и несколько различающиеся температуры прокалки t_n . Большое количество песка будет разогреваться до максимальной температуры несколько дольше, удаление летучих продуктов термодеструкции будет происходить с несколько меньшей эффективностью. Теплопроводность рыхлой засыпки зёрен низкая, поэтому продолжительность разогрева увеличенного слоя песка в тигле до равномерной температуры может быть ощутимой по отношению ко всему времени проведения теста. С помощью теплового расчёта показали (рис. 4), что слой кварцевого песка массой 10 г становится равномерно прогретым до максимальной температуры за время около 12-15 мин, поэтому говорить о какой либо нестабильности температурного режима в толще песка на протяжении длительного времени в масштабах общей продолжительности эксперимента ошибочно. Большая масса навески является скорее положительным фактором с точки зрения обеспечения точности результата, поскольку снижается влияние погрешностей, связанных с процедурами переноса пробы, взвешивания.

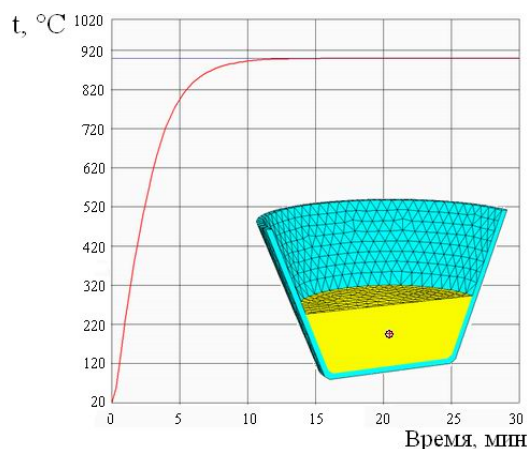


Рис. 4. Изменение температуры t в средней области навески песка массой 10 г, нагреваемого в тигле из кварцевого стекла в печи с температурой 900°C

Основное количество плавких примесей, которые обычно присутствуют в том или ином количестве на поверхности формовочных песков, разлагается при температурах до $750\text{--}950^{\circ}\text{C}$. Для исследования динамики изменений ППП по мере повышения температуры прокаливания проводили серию тестов для трёх случайным образом выбранных свежих песков. Температуру прокаливания навески песка в 10 г изменяли в пределах $750\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. Результаты испытаний приведены на рис. 5.

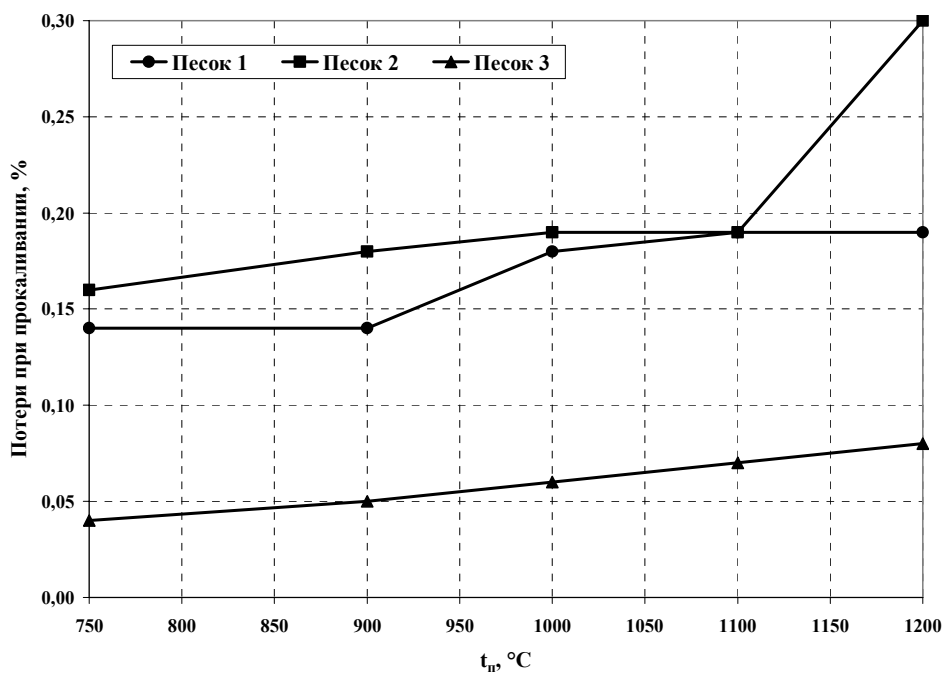


Рис. 5. Изменение потерь при прокаливании с увеличением температуры прокаливания

Для всех испытанных песков показали относительно слабый рост ППП с увеличением температуры, в том числе, в рамках обычно задаваемых при проведении теста температурах ($900, 1000^{\circ}\text{C}$). Для песка 2 зарегистрировали резкое увеличение ППП при температуре 1200°C , что свидетельствует о высоком содержании примеси, нестабильной при температурах от 1100 до 1200°C . В то же время, для прочих песков существенного прироста ППП в этом интервале температур нет. Очевидно, для некоторых песков существует

вероятность и в диапазоне температур 900-1000°С получить значительное изменение ППП. При анализе результатов тестов, полученных из тех или иных источников, необходимо принимать во внимание температуры, при которых определялись ППП.

Приемлемые значения потерь при прокаливании при 900°С обычно составляют до 0,3% для свежего песка. Для механически регенерированного песка (фуран, фенольная смола эфирного отверждения) типично 2-3% – этот, и даже более высокий, уровень ППП вполне приемлем при заливке цветных сплавов и чугуна. Для сталей желательнее поддерживать ППП не более 2%, во избежание науглероживания поверхностного слоя отливок, чему, впрочем, можно противодействовать введением оксида железа в смесь.

Определение рН песка фактически позволяет оценить содержание примесей, растворимых в нейтральной среде. Принято считать, что для химически твердеющих смесей наилучшим образом подходят пески с рН, близким к нейтральному [7]. В общем случае это верно, однако не следует забывать о возможных выгодных сторонах взаимодействия песков, содержащих небольшие количества примесей щелочного или кислотного характера, с отдельными смоляными системами. Отсутствие примесей, растворимых в нейтральной среде, совершенно не гарантирует отсутствия таковых, растворимых в кислой среде, содержание которых устанавливается посредством определения потребности в кислоте (см. ниже) и весьма важно при оценке эффективности работы песка в таких процессах, как, например, фурановый или cold-box-амин. В работе [8] различными способами изменяли содержание естественных примесей на поверхности исходного кварцевого песка в относительно небольших пределах варьирования, очевидно, не выходящих за рамки встречающихся в естественной среде. Кроме всего прочего, контролировали рН, который за счёт отмывания песка в дистиллированной воде всегда оставался нейтральным. При взаимодействии со смолами такой песок с одними показывал улучшение свойств, с другими – катастрофическое их падение.

Общая тенденция такова, что при использовании песков с щелочным рН, к примеру, с фурановыми смолами кислотного отверждения происходит замедление скорости отверждения смеси; следует рассчитывать на то, что в cold-box-амин процессе живучесть смеси будет пониженной; проблем при отверждении фенольной смолы эфирного отверждения возникать не будет. Кислый рН, напротив, не создаст проблем при работе с фурановыми смолами; при отверждении смеси по cold-box несколько понизится скорость отверждения, возрастёт потребление амина; при взаимодействии с фенольной смолой эфирного отверждения возможно снижение скорости отверждения и т.д.

Вопрос об особенностях взаимодействия песков со смолами следует рассматривать гораздо шире, и в самой малой мере можно дать на него ответ, оперируя лишь знанием о рН, ведь в каждом случае содержащиеся в зерновой основе примеси различны. Так, на некоторых литейных производствах для изготовления стержней по cold-box успешно используют механически регенерированный песок, работавший в фурановом процессе (рН такого регенерата 2,0-3,0), с 50% добавкой свежего песка. При этом скорость отверждения несколько ниже типичных средних значений, используется чуть больше амина, но необходимо указать на то, что фенольно-уретановая смола для cold-box и сама слабокислая.

При работе по фурановому процессу использование песка, для которого установлен щелочной рН, может также не приводить к существенным проблемам, что связано с природой щелочных загрязнений. В некоторых случаях примеси щелочного характера при взаимодействии с кислотами способны приводить к появлению зоны буферного действия, что вызывает проблемы при отверждении в случае повторного использования такого песка после механической регенерации.

Использование слабокислых песков (вплоть до ~5,0 рН) с фенольными смолами эфирного отверждения не обязательно будет связано с возникновением сколь-либо

ощутимых проблем. Так, в случае перехода литейных производств с фурановых смол на фенольные эфирного отверждения в качестве зерновой основы может использоваться работавший в фурановом процессе механически регенерированный песок с 50% добавкой свежего песка.

Важно указать на вариации в методиках определения рН по [3] и ГОСТ 29234.6-91. Согласно [3] следует взять навеску песка массой 100 г, прилить 100 мл дистиллированной воды и определять рН в слое воды над песком непосредственно в процессе перемешивания раствора при помощи магнитной мешалки. Российский стандарт определения концентрации водородных ионов водной вытяжки предписывает к 20 г песка добавлять 100 мл дистиллированной воды, перемешивать 10 мин и определять рН раствора после перенесения его в отдельный стакан с условием не взмучивания осадка.

Очевидны различия как по массе образца, так и по способу пробоподготовки. Для проверки степени влияния одного и другого фактора на конечный результат проводили серию тестов, в которых варьировали массу песка m_n , а рН определяли и в процессе перемешивания, и после отстаивания и перенесения в отдельную ёмкость. Для эксперимента брали два формовочных песка, добываемых на территории России. Результаты приведены на рис. 6.

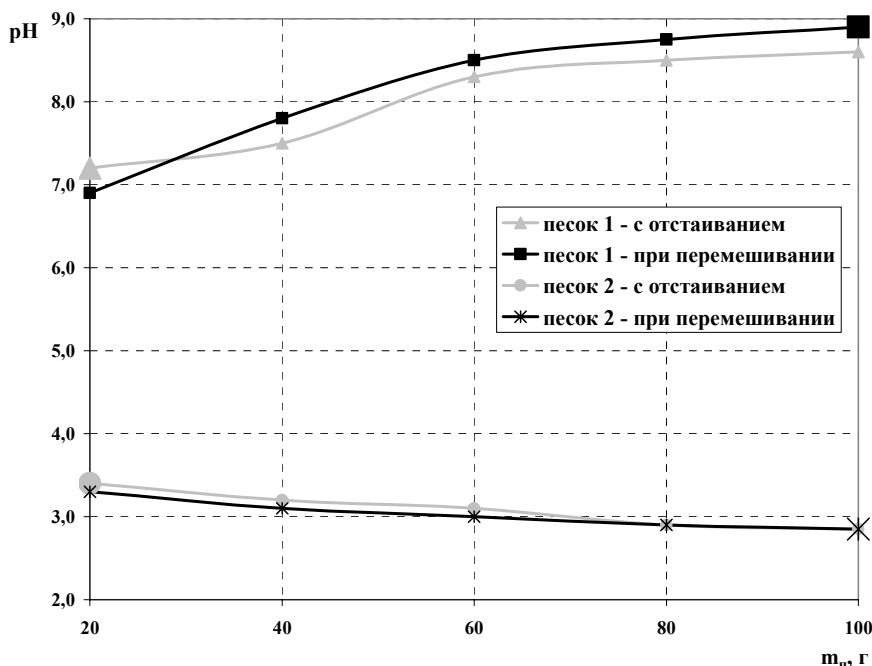


Рис. 6. Изменение рН водного раствора по мере увеличения массы навески песка m_n в условиях разных способов пробоподготовки

Расхождения водородных показателей в связи с их определением в процессе перемешивания и после отстаивания, как и ожидалось, весьма невелики и составляют 0,1-0,3 рН. При перемешивании появляется возможность измерять рН в непрерывно гомогенизируемом слое, но к неблагоприятным факторам можно отнести воздействие песчинок на электрод и ограниченность глубины погружения электрода.

Зафиксировано принципиальное изменение рН при увеличении навески. Песок 1 по российской методике имеет нейтральный рН, а по другой признаётся щелочным. Песок 2 в обоих вариантах – кислый, но снижение рН по мере увеличения массы навески также

очевидно. Повышение массы навески приводит к увеличению количества продуктов гидролиза песка, что, в конечном счете, определяет результат измерений. В случае содержания в таком растворе компонентов, оказывающих буферное действие, следует ожидать относительно слабого изменения рН при увеличении массы навески (песок 2). В случае относительно низкой буферной ёмкости раствора рН способен изменяться весьма ощутимо (песок 1). Очевидно, потребителям и поставщикам песков, связующих материалов следует выбирать одинаковый способ контроля рН, что позволит избежать разночтений при подборе связующих, использование которых оптимально для данного песка, либо при поиске причин неудовлетворительного взаимодействия песка со связующим.

Исследование песка 1 продолжили путём проверки непосредственного его взаимодействия с фурановой смолой кислотного отверждения. Для исследования динамики отверждения по-bake смесей используют технологическую пробу, формуемую из свежеприготовленной смеси в стакан вместимостью около 0,5 л. Нарастание поверхностной прочности периодически контролируют по степени сопротивления проникновению иглы тестера (рис. 7, а). Прокалывание твёрдой поверхностной корки позволяет выявить возможно меньшую степень отверждения заглублённых слоёв смеси. После достижения на контактирующей с окружающей средой поверхности прочности, принятой за манипуляторную, пробу периодически извлекают из стакана (рис. 7, б) и замеряют прочность на изолированной от окружающей среды поверхности (рис. 7, в). Эксперимент считают завершённым при достижении необходимой прочности и на этой поверхности.

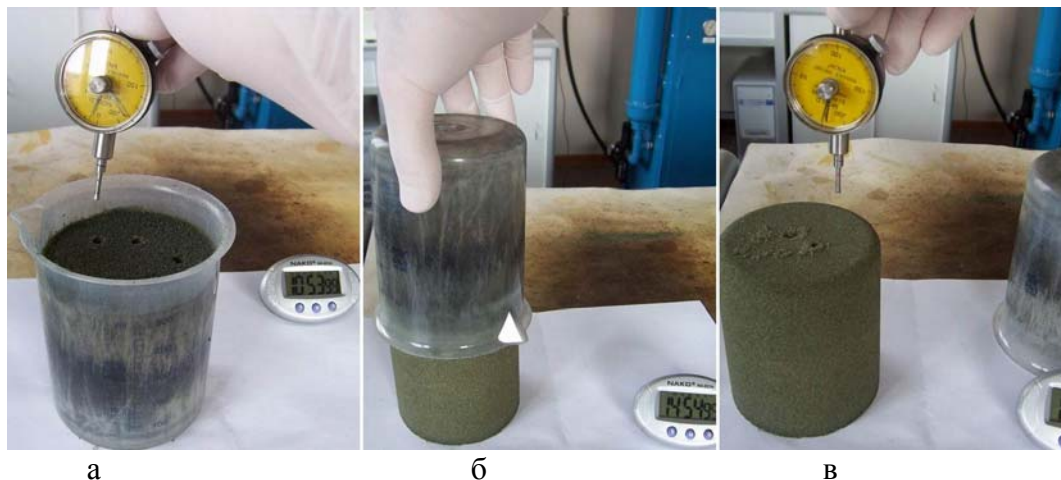


Рис. 7. Проба для контроля отверждения песчано-смоляной смеси:
 а – контроль поверхности, контактирующей с окружающей средой;
 б – снятие стакана;
 в – контроль поверхности, изолированной от окружающей среды

Результаты контроля отверждения смеси приведены на рис. 8. Для сравнения производили подобный тест и для «стандартного» песка со слабокислым рН=6,0, смесь на основе которого отверждается с относительно прогнозируемой (условно «нормальной») скоростью. Получили, что песок 1 повёл себя так, как характерно для щелочного в условиях типичной концентрации в смеси смолы и катализатора.

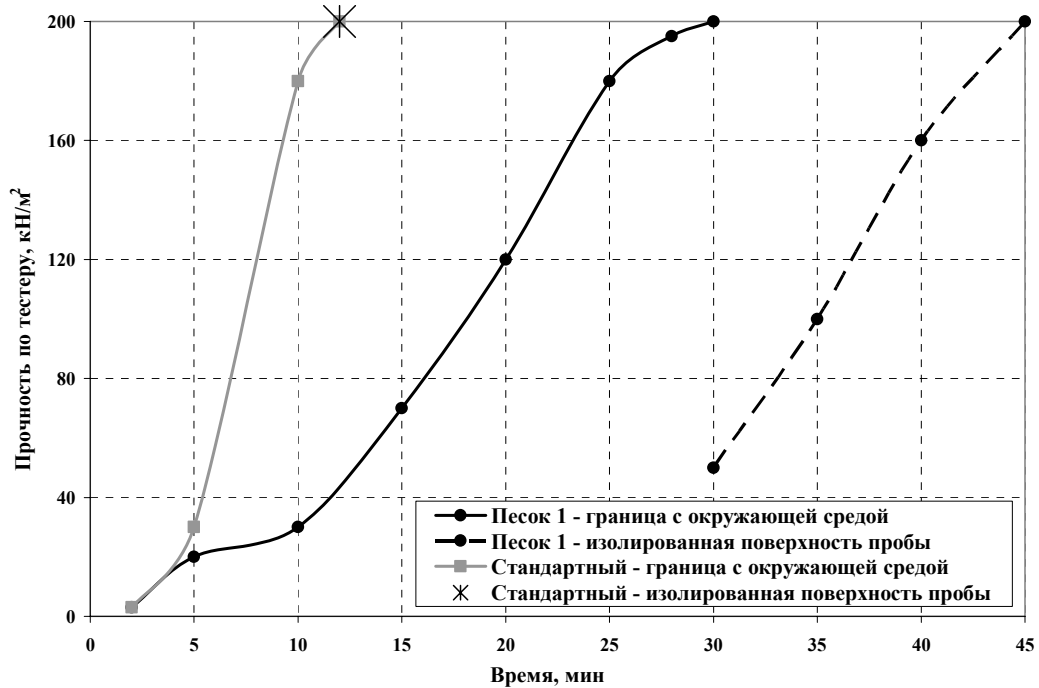


Рис. 8. Динамика отверждения фурановых смесей

Полученный результат нельзя распространить на все пески и предложить впредь пользоваться лишь одним из показанных выше способов определения рН. Можно лишь говорить о том, что для рассмотренного песка один из способов позволил точнее спрогнозировать его взаимодействие с фурановой смолой.

С помощью установления потребности песка в кислоте удаётся несколько глубже оценить природу присутствующих в песке загрязнений и точнее прогнозировать взаимодействие песка со смолами. Потребность в кислоте (ПК) довольно редко принято контролировать на российских литейных предприятиях, в США и Европе этот тест является весьма популярным, одна из разновидностей методик определения ПК приводится в [3].

Потребность в кислоте по инструкциям Ashland следует определять следующим образом: готовится раствор с 50 г песка, 50 мл дистиллированной воды и 50 мл 0,1 н раствора соляной кислоты HCl. Также готовится стандартный раствор без добавления песка. Образцы устанавливают на водяную баню и выдерживают 30 мин при 60°C, периодически перемешивая. После охлаждения поочередно погружают в испытуемую жидкость электрод рН-метра, затем устанавливают образец на магнитную мешалку и при непрерывном перемешивании производят титрование образцов 0,1 н раствором NaOH, фиксируя объём NaOH при достижении 3, 4, 5, 6 и 7 рН (согласно [3] рассматривают только точку 7 рН, что, безусловно, привело бы к существенному ограничению извлекаемого набора экспериментальных данных). ПК в мл 0,1 н HCl (фактически, то количество кислоты, что «забрал» на себя песок в сравнении со стандартным раствором) определяют по формуле:

$$ПК = T_{ст} - T_{обр}, \quad (2)$$

где $T_{ст}$ и $T_{обр}$ – титры стандартного раствора и образца соответственно. Расчёт по формуле (2) производят для каждого из наблюдаемых рН.

Несколько упрощая, можно принять, что на содержание примесей, растворимых в кислой среде указывает ПК при 3 и 4 рН, о содержании примесей, растворимых в водной среде, говорит ПК при 5, 6 и 7 рН.

На практике в качестве наиболее информативного значения рассматривают ПК при 3 рН. Это связано с тем, что трактовка прочих значений ПК, вернее, разницы между этими значениями, не всегда проста и может требовать проведения дополнительных исследований. Считают, что ПК низкая, если при тех же 3 рН она составляет менее 2-3 мл, типичные высокие значения ПК для свежих песков находятся в пределах 5-10 мл. ПК – это ещё один опорный момент при прогнозе особенностей взаимодействия смоляных связующих с различными песками. Желательно при работе с фурановыми смолами и по cold-box процессу использовать пески с низкой и средней ПК. В редких случаях ПК уже при 3 рН может принимать и отрицательные значения для свежих песков, такие пески обычно могут быть применимы лишь в фурановом процессе. В случае работы с фенольными смолами эфирного отверждения ПК не принимают во внимание при оценке эффективности взаимодействия песка со связующими.

Разница в ПК при переходе от одного фиксируемого рН к другому характеризует присущие данному песку особенности химического состава присутствующих примесей [5], что, в итоге, влияет на его индивидуальный характер взаимодействия со связующими. К примеру, из результата по ПК 5,0 / 4,3 / 3,8 / 3,3 / 3,0 мл можно заключить, что разница между ПК при 3 и 7 рН невелика, следовательно, основная часть содержащихся в песке примесей является водорастворимой, рН такого песка, вероятно, будет щелочным (см. песок 1, рис. 6).

Анализируя результаты по ПК, можно легко установить наличие зоны буферного действия. Так, на одном из хромитовых песков показали возникновение такой зоны после регенерации вслед за применением песка в фурановом процессе (см. таблицу 1). В результате протекания химической реакции между имевшимися в свежем песке щелочными загрязнениями и кислотным катализатором происходило образование солей, что приводило к появлению зоны буферного действия, о чём свидетельствует лишь относительно небольшое сокращение ПК для регенерированного песка, замеренное от 3 до 5 рН. При 6 рН очевидно преодоление этой зоны, ПК становится довольно низкой. Для свежего песка рН=6,0, для регенерированного – 4,5, поэтому очевидно присутствие главным образом щелочного загрязнения, растворимого в кислой среде. Процесс отверждения фурановой смеси протекает в условиях 3-4 рН, поэтому лишь весьма значительное увеличение добавки кислоты, вплоть до преодоления зоны буферного действия, позволит запустить процесс отверждения смеси на основе рассмотренного регенерированного песка, причём отверждение это будет затем настолько быстрое, что живучесть смеси будет неудовлетворительно низкая. С показанной проблемой чаще всего сталкиваются на хромитовых песках, однако, иногда и на кварцевых.

Таблица 1

Результаты контроля ПК для одного из свежих хромитовых песков (**ПК₁**) и для того же песка, прошедшего механическую регенерацию (**ПК₂**) после использования в фурановом процессе

рН	ПК₁ , мл	ПК₂ , 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 установления ПК может быть сопоставлена с предложенным ЦНИИТМаш способом определения показателя чистоты песка [7]: подготовка раствора с испытуемым

песком производится так же, как было описано выше, далее производят титрование NaOH по метилоранжу, титр образца принимается за показатель чистоты. При титровании по метилоранжу установление титра возможно при достижении 4,5 рН, что определяет ограниченность способа контроля лишь одной точкой.

При испытаниях механически регенерированного песка, работавшего в фурановом процессе, производят оценку концентрации примесей, растворимых в щелочной среде – определяют потребность в щёлочи. Для этого действуют согласно методике, принципиально схожей с применяемой при установлении ПК, но вместо 0,1 н HCl используют 1 н NaOH, а вместо 0,1 н NaOH – 1 н HCl. Фиксируют достижение 11, 10, 9, 8 и 7 рН.

Программа испытаний регенерированной зерновой основы может включать определение остаточного содержания калия (фенольные смолы эфирного отверждения), серы и азота (фурановые смолы). Разработанные Ashland методы контроля основаны на известных подходах по установлению содержания этих элементов при помощи различных приборов, применяемых для количественного анализа.

Калий накапливается в механически регенерированном песке в условиях его использования с фенольной смолой эфирного отверждения [7, 9]. Калий является вредной примесью в ПСС, поскольку его соединения взаимодействуют с содержащимися на поверхности песка минералами, образуя вещества, плавящиеся при относительно невысоких температурах, что снижает огнеупорность и горячую прочность смеси.

Определение содержания калия связано с его переводом в раствор соляной кислоты при воздействии высокой температуры (раствор песка и кислоты выдерживают при слабом кипении в твердотельном термостате). Затем с помощью пламенного фотометра устанавливают содержание калия в полученном растворе (рис. 9). Обычно предельное содержание калия [9] при работе по указанному методу контроля принимают 0,35-0,40%.

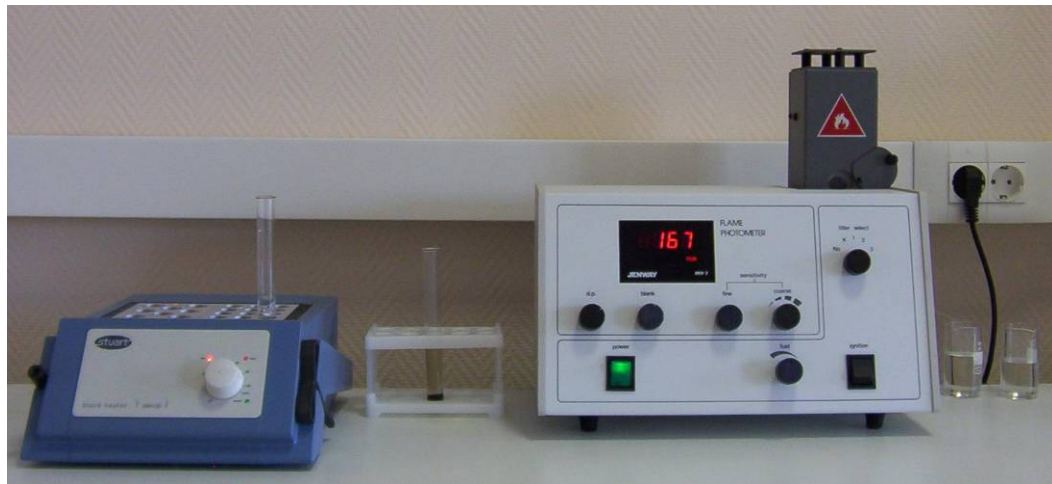


Рис. 9. Пламенный фотометр в процессе работы

Сера накапливается в песке, механически регенерированном после работы в фурановом процессе, в связи с использованием в качестве катализатора различных сульфокислот. Сера оказывает вредное влияние, особенно при изготовлении отливок из чугуна с шаровидным графитом и сталей.

Определение содержания серы производят при помощи соответствующего анализатора. Принцип работы такого прибора состоит в установлении содержания серы по поглощению инфракрасного излучения при сжигании пробы в потоке кислорода. Приемлемый уровень содержания серы в регенерате [9] в большинстве случаев может быть принят до 0,2% (оптимально 0,10-0,15%).

Определение содержания азота производят по методу Кьельдаля. Предельное содержание азота в смеси [9] находится на уровне 0,15% при производстве чугунных отливок и 0,05% для стальных.

Для поддержания стабильности процесса производства отливок необходимо постоянно удерживать содержание вредной примеси в песчаной смеси на уровне допустимых значений. В то же время для достижения максимального экономического эффекта необходимо производить максимально возможное число оборотов регенерата при оптимальном количестве освежающей добавки. При равенстве массы освежающих добавок сумме потерь на каждом цикле будет иметь место баланс материалов, неустановившийся по содержанию вредной примеси. Если принять (в %):

p – количество свежего песка, вводимого сверх 100% от регенерата на каждом i -м цикле, $p_i = \text{const}$;

c – содержание связующего в составе смеси, $c_i = \text{const}$; x_p , x_c – содержание вредной примеси, вносимой свежим песком и связующим соответственно, $(x_p)_i = \text{const}$, $(x_c)_i = \text{const}$, то баланс смеси и содержание вредной примеси в ней после i -го цикла рассчитывается следующим образом [10]:

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

$$x_i = \frac{px_p + cx_c}{100+c} + \frac{100-p}{100+c} x_{i-1}. \quad (4)$$

Максимальное содержание вредной примеси в регенерате при бесконечно большом количестве циклов составляет:

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

Выражения (3)-(5) позволяют рассчитать состав смеси и определить остатки от смесей предыдущих циклов после каждого последующего цикла освежения, установить количество циклов освежения такое, чтобы содержание вредной примеси не превышало заданного уровня и др.

Контроль связующих материалов в формовочной лаборатории ограничивается весьма небольшим набором тестов для смол и катализаторов (отвердителей). Обычно определяют вязкость и плотность смол, иногда – их рН. Данные о вязкости и плотности позволяют оценить эффективность распределения смолы между зёрнами песка. Вязкость смолы должна удовлетворять паспортным требованиям.

Связующие материалы исследуются в химических лабораториях непосредственно самим производителем в рамках разработки их новых рецептур и текущего контроля на производстве. В качестве дополнительной меры контроля свежих партий смоляных связующих на предприятии-изготовителе материалов Ashland производят отбор связующего и, при использовании применяемого в лаборатории эталонного («стандартного») песка, изготавливают стандартные образцы для испытаний на механические свойства. Удовлетворительным признаётся результат, варьирующийся в пределах 10% от средних, ранее полученных значений. Учитывая, что эти различия в пределах 10% включают в себя и влияние колеблющихся условий окружающей среды при проведении испытаний, подобный контроль обеспечивает жёсткое соблюдение стабильности свойств материалов.

К основной группе испытаний ПСС в формовочных лабораториях следует отнести установление прочностных показателей. Для контроля этих свойств изготавливают

стандартные образцы, которые через определённые промежутки времени подвергаются разрушению на разрывной машине.

Техника приготовления смеси в бегунах, применявшаяся в лабораториях формовочных материалов преимущественно для песчано-глинистых смесей (ПГС), не может быть признана эффективной в случае работы с ПСС. Для равномерного распределения связующего в такой смеси требуется интенсивное её перемешивание, а в силу относительно небольшой добавки смол и катализаторов необходимо предотвратить их потери, связанные с налипанием на стенки чаши, в которой производят перемешивание, или ёмкостей, в которых осуществляют их предварительное взвешивание. В качестве предпочтительного варианта смесителя можно рекомендовать лопаточные миксеры, используемые в пищевых отраслях (рис. 10). Такой миксер успешно справляется со скоростным перемешиванием ПСС. При дозировании компонентов смеси съёмная чаша устанавливается непосредственно на весы, в неё загружается требуемое количество песка, а затем в этот песок с помощью одноразовой пипетки добавляют катализатор, контролируя достижение необходимого его содержания по приросту массы. После перемешивания песка с катализатором вновь устанавливают чашу на весы, добавляют смолу и вновь перемешивают смесь.



Рис. 10. Лабораторный миксер и чаша, установленная на весы, перед дозированием компонентов ПСС

Чаще всего в практике лабораторных испытаний определяют пределы прочности при растяжении σ_p , сжатии σ_c и изгибе $\sigma_{\text{из}}$. Высокий уровень точности испытаний удаётся обеспечить за счёт применения современной разрывной машины, на которую устанавливаются различные датчики нагрузки. Они работают в интервалах нагружения, при которых происходит слом образцов, изготовленных по тому или иному смоляному процессу. В зависимости от типа образцов к соответствующим универсальным разъёмам подсоединяются разные захваты. Предпочтительной является регистрация процесса нагружения и разрушения образца при помощи подключённого к машине компьютера (рис. 11).



Рис. 11. Современная разрывная машина, применяемая для испытаний стандартных образцов на прочность

При необходимости исследования прочности no-bake смесей на растяжение или изгиб образцы формуют вручную в деревянных стержневых ящиках. Предпочтительно использование именно деревянных стержневых ящиков, поскольку дерево не оказывает какого-либо нежелательного захлаживающего воздействия на отверждаемые на воздухе образцы. Параллельно производят изготовление образца для испытаний на живучесть и время снятия оснастки и контролируют динамику его отверждения (рис. 7). За живучесть принимают время, прошедшее от момента приготовления смеси до регистрации тестером с иглой (для некоторых смоляных процессов – с шариком) отличного от нулевого значения поверхностной прочности (твёрдости). Это означает, что смесь начала отверждаться. Безусловно, на практике следует работать со смесями, живучесть которых превышает время, затрачиваемое на изготовление формы или стержня. При достижении на тестере значения, отождествляемого с достижением манипуляторной прочности смеси, стержневые ящики разбирают, образцы продолжают отверждаться на воздухе.



Рис. 12. Тестер для оценки твёрдости стержня цапапаньем

Кроме хорошо известных российским литейщикам тестеров, позволяющих, в первую очередь, в производственных условиях оценить свойства смеси путём прокалывания её иглой либо вдавливания шарика, за рубежом довольно популярен тестер, воздействие которого на смесь осуществляется путём её царапания четырьмя подпружиненными острыми выступами (рис. 12). Тестер острыми выступами прижимают к плоской поверхности стержня или формы, прокручивают эти царапающие выступы путём вращения верхней части тестера на несколько оборотов. В зависимости от глубины проникновения при этих манипуляциях острых выступов на циферблате тестера фиксируется определённое значение в условных единицах. В производственных условиях с помощью тестера удобно исследовать равномерность распределения соответствующих поверхностных свойств на разных участках стержня; в лабораторных – исследуют поверхностные свойства на фрагментах стандартных образцов, сразу после их разрушения. В ряде случаев высокая устойчивость поверхности к царапанию при относительно небольшом уровне прочности смеси может быть предпочтительным вариантом (при склонности отливки к горячим трещинам, с точки зрения облегчения выбивки и др.).

Прочностные испытания ПСС не чувствительны к незначительным вариациям в размерах однотипных образцов, поэтому никаких связанных с этим осложнений при анализе соответствующих результатов, полученных российскими или зарубежными специалистами, ожидать не следует при условии, что и плотность образцов колеблется в небольших пределах. Так, размер шейки образца для испытаний на растяжение и толщина образца для испытаний на изгиб в лабораториях США и Европы могут быть приняты 25,4 [3] или 22,4 мм (согласно некоторым национальным стандартам), а по ГОСТ 23409.7-78 составляют 25 мм. Для испытаний на изгиб могут изготавливать «тонкие» образцы по cold-box с сечением 6x25 мм, что даёт возможность точнее измерить прочность посредством установки на разрывную машину датчика нагрузки с узким интервалом регистрации, а также отчётливо зарегистрировать максимальный прогиб образца до момента разрушения.

При испытаниях ПСС на механические свойства западные специалисты наибольшее внимание обычно уделяют определению предела прочности при изгибе, тогда как российские традиционно больше интересуются прочностью при растяжении. Пристрастие к испытаниям на изгиб обычно аргументируется тем, что стержни на производстве обычно разрушаются под воздействием именно изгибающих, а не растягивающих нагрузок. В то же время между σ_p , σ_u и σ_c имеется некоторая взаимосвязь. Согласно произведённому в [5] статистическому анализу большого набора данных по прочностям ПСС на основе свежих и регенерированных песков получены примерные соотношения между пределами прочности, в относительных единицах представленные в таблице 2.

Таблица 2

Относительные прочностные различия ПСС

Смоляной процесс	Относительная прочность		
	Сжатие	Растяжение	Изгиб
Cold-box-амин	0,85	1,08	1,00
Фуран	1,26	1,02	1,08
Фенольная смола эфирного отверждения	0,73	0,62	0,70

При трёхточечном изгибе (рис. 13) вариации в размерах образцов учитывают посредством включения соответствующих переменных в общий вид расчётной формулы для определения предела прочности:

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

где F – нагрузка при разрушении образца; b , h и l – геометрические параметры, характеризующие размеры образца и схему нагружения (см. рис. 13).

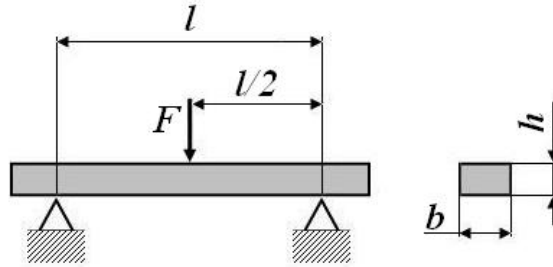


Рис. 13. Схема нагружения образца при испытаниях на изгиб

Широко применяемый в настоящее время для изготовления образцов из по-bake смесей метод ручной формовки в многонёздном стержневом ящике в соответствии с [3], а также и инструкциями Ashland, описан и в ГОСТ 23409.7-78, причём ручное уплотнение предусмотрено лишь при изготовлении образцов из холоднотвердеющей смеси при испытаниях на разрыв. Отсутствие чёткого регламентирования способа уплотнения вряд ли является положительным моментом, поскольку при ручном уплотнении плотность образцов может значительно колебаться.

Безусловным достоинством ручного уплотнения является возможность быстрой формовки образцов, что крайне важно для некоторых по-bake смесей в случае их низкой живучести. Вопрос о возможных колебаниях в плотности уплотнённых образцов и степени влияния этого обстоятельства на исход испытаний требовал дополнительного рассмотрения. Изготавливали образцы для испытаний на разрыв по фурановому процессу и с применением смол эфирного отверждения. При этом для одной группы образцов производили заведомо избыточное ручное уплотнение (сильное уплотнение), для второй производили несильные удары трамбовкой при уплотнении (среднее уплотнение), а для третьей – лишь слабое уплотнение рукой без использования трамбовки, достаточное, чтобы лишь достичь заполнения полости в стержневом ящике (слабое уплотнение). Для количественного контроля степени уплотнения в каждом случае определяли плотность образцов.

Результаты испытаний приведены на рис. 14. На смеси с фурановой смолой продемонстрированы относительно неплохие результаты даже для слабого уплотнения (рис. 14, а). Фурановая смола обладает небольшой вязкостью, поэтому эффективно распределяется между зёрнами песка, а смесь имеет значительную текучесть и хорошо уплотняется даже при несильном механическом воздействии. Вязкость фенольной смолы эфирного отверждения выше, что влечёт за собой необходимость более сильного уплотнения (рис. 14, б) для создания приемлемой плотности (ср. плотности образцов из двух испытанных смесей при среднем и слабом уплотнении). Полученные результаты свидетельствуют об относительной стабильности результатов механических испытаний по-bake смесей при наличии небольших колебаний в интенсивности уплотнения, следует лишь исключить слабое или близкое к слабому уплотнение. При небольших и типичных добавках смолы показали, что её присутствие всегда достаточно, чтобы сформировать прочные связи при небольших

колебаниях в интенсивности уплотнения смеси. Дополнительно проведённые тесты при добавке заведомо избыточного количества смолы на зарегистрированный эффект относительной стабильности свойств при небольших колебаниях в плотности образцов ощутимого положительного влияния не оказали.

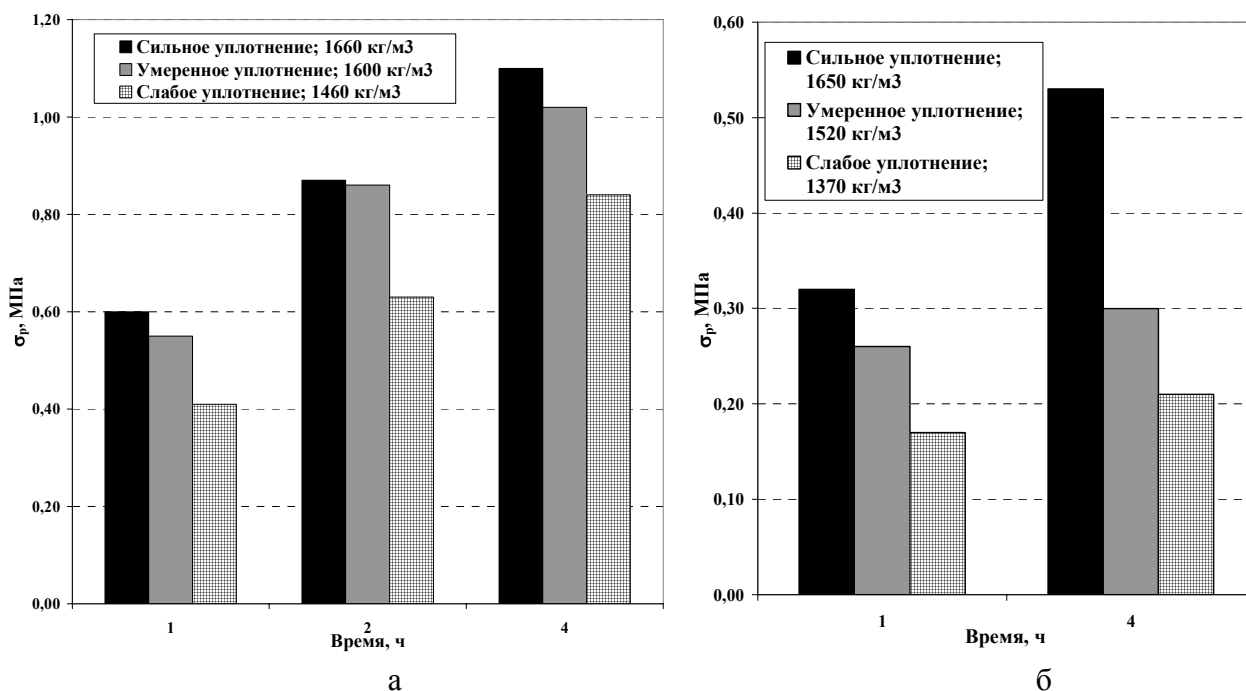


Рис. 14. Прочность на растяжение при различном уплотнении образцов:
 а – смесь с фурановой смолой;
 б – смесь с фенольной смолой эфирного отверждения

Полученные результаты ни в коем случае не говорят о том, что реальные литейные формы способны хорошо работать в отсутствие должного уплотнения, ведь в нагретом состоянии выгоревшая смола уже не обеспечивает связки, а рыхлая исходная структура стенки литейной формы способна спровоцировать множество поверхностных и других дефектов отливки. Можно говорить лишь о сохранении приемлемой точности испытаний на прочность в «холодном» состоянии стандартных образцов, полученных ручным уплотнением.

Для изготовления стандартных образцов по cold-box процессу применяют лабораторный автомат. В лаборатории Ashland применяют cold-box автомат, конструкция которого (рис. 15) позволяет изготавливать образцы (рис. 16) при возможности тонкого варьирования параметров процесса в широких пределах. Среди этих параметров – давление надува смеси; время и давление продувки амином, причём параметры разных этапов продувки также поддаются варьированию; ручной впрыск амина из микропипетки позволяет осуществлять тонкое варьирование количества катализатора. Осознанный отказ от автоматизированного процесса приготовления ПСС непосредственно перед её надувом (смесь готовят вручную при помощи лабораторного миксера) связан, в первую очередь, с необходимостью изготовления стандартных образцов не только из свежеприготовленной смеси, но и выдержанной в течение необходимого времени при определённых условиях.



Рис. 15. Лабораторный cold-box автомат: а – общий вид;
б – этап надува песчаной смеси; в – этап продувки амином

1 – микропипетка для ручного дозирования амина; 2 – патрубок с краном для впрыскивания амина; 3 – пескодувная головка; 4 – плита продувки

Свежеприготовленную смесь разделяют на несколько порций, одну из порций сразу используют для изготовления образцов, оставшиеся загружают в пескодувную головку по истечении определённых промежутков времени. По падению механических свойств делают заключение о живучести смеси, за которую принимают время, в течение которого свойства снижаются на 30%.

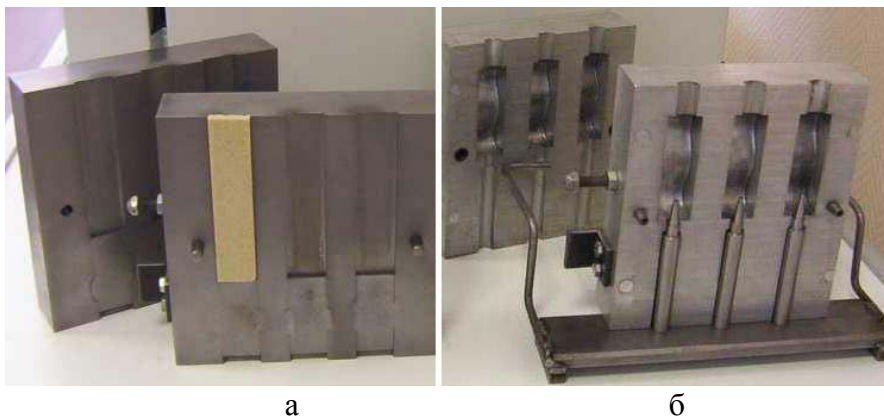


Рис. 16. Стержневые ящики для изготовления образцов для испытаний на изгиб (а) и растяжение (б)

Набор прочности cold-box стержней с наибольшей скоростью протекает в первые моменты после их изготовления. На рис. 17 приведены типичные результаты контроля прочности смеси (ср. прочность через 6 мин и через 24 ч после изготовления образцов). Такого рода результаты позволяют определять живучесть смеси.

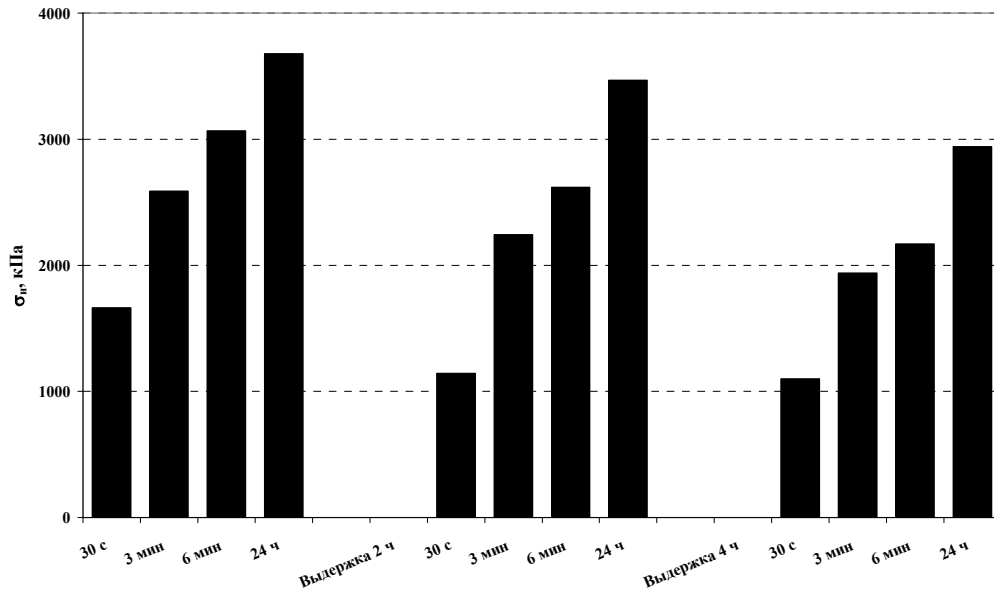


Рис. 17. Предел прочности при изгибе для образцов, изготовленных по cold-box процессу

Cold-box стержни чувствительны к воздействию влаги, поэтому зачастую изготавливают дополнительные серии образцов, чтобы на сутки поместить их в климатическую камеру с заданным уровнем влажности и температуры. Через 24 ч производят испытания на прочность этих образцов параллельно с испытаниями образцов, которые сутки выдерживали при нормальной влажности. По разнице свойств оценивают чувствительность к воздействию влаги.

Процесс изготовления стержней на cold-box автоматах является высокопроизводительным за счёт быстрого приобретения стержнем манипуляторной прочности, поэтому сразу же после завершения продувки машина выталкивает стержень из стержневого ящика. В случае если стержень не набрал достаточной прочности, обладает низкой податливостью, склонен к хрупкому разрушению, может происходить его слом. Поэтому особый интерес представляет регистрация прогиба при сломе образца (определяется по кривой нагружения образца), а в качестве комплексной характеристики рассчитывают так называемую жёсткость G , представляющую собой отношение максимальной нагрузки F к прогибу образца s в момент разрушения образца:

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

Для отчётливой регистрации прогиба и точного измерения прочности применяют образцы для испытаний на изгиб с сечением 6x25 мм (рис. 16, а). На рис. 18 показаны результаты контроля жёсткости образцов, изготовленных с применением разных смол. Жёсткость обратно пропорциональна податливости, поэтому малая жёсткость в первые моменты времени после изготовления стержня обычно благоприятна с точки зрения его успешной выемки из стержневого ящика (безусловно, при анализе во внимание следует принимать ещё и прочность стержня в этот момент). Даже в лабораторных условиях образцы, обладающие низкой жёсткостью в момент снятия оснастки, могут иногда ломаться, в то время как прочность, показанная на таких же, но благополучно извлеченных образцах, чаще всего на приемлемом уровне.

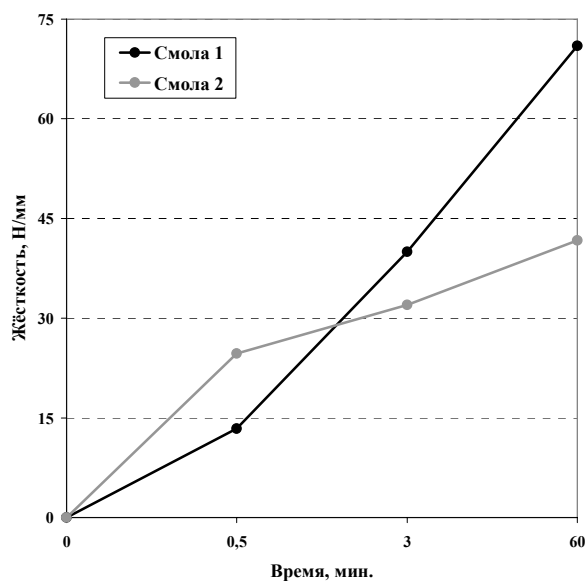


Рис. 18. Результаты контроля жёсткости на образцах, изготовленных с применением разных смол для cold-box

В связи с различиями размеров тестовых образцов для испытаний на изгиб встаёт вопрос о сравнимости результатов, полученных с применением одного и другого типа образцов: 6x25 и 25x25 мм (тонкого и массивного). Формула (6) позволяет учесть геометрические различия и разные параметры трёхточечной схемы нагружения. Для обеспечения сравнимости результатов достаточно обеспечить близкие плотности в образцах разных размеров. Образцы существенно различаются по размерам, а параметры их изготовления на стержневом автомате используют одинаковые. Для уточнения этого вопроса производили компьютерное моделирование процесса формирования обоих типов образцов при стандартных условиях надува смеси (давление надува 0,55 МПа, диаметр надувных сопел 6мм). Результаты, которые удаётся достичь посредством такого моделирования, весьма точны [11].

Расчёты (рис. 19) показали, что перепад плотности в каждом из образцов невелик (~1580-1605 кг/м³). Для тонкого образца характерны более низкие значения плотности как на поверхности, так и в центральной области (рис. 19, а), что связано с ощутимым влиянием трения смеси о стенки при надуве из сопел, диаметр которых совпадает с толщиной образца. Для массивного образца (рис. 19, б) влияние данного эффекта ослаблено, поэтому плотность во внутренней его части заметно выше плотности на поверхности.

Установленные различия в плотностях тонкого и массивного образцов не настолько велики, чтобы можно было говорить о существенном различии в результатах определения прочности на изгиб, что хорошо согласуется с практическим опытом авторов. На массивных образцах обычно получали лишь немного более высокие прочности, чем на тонких, однако, разница объяснимо возрастала при работе со смолами с большей вязкостью.

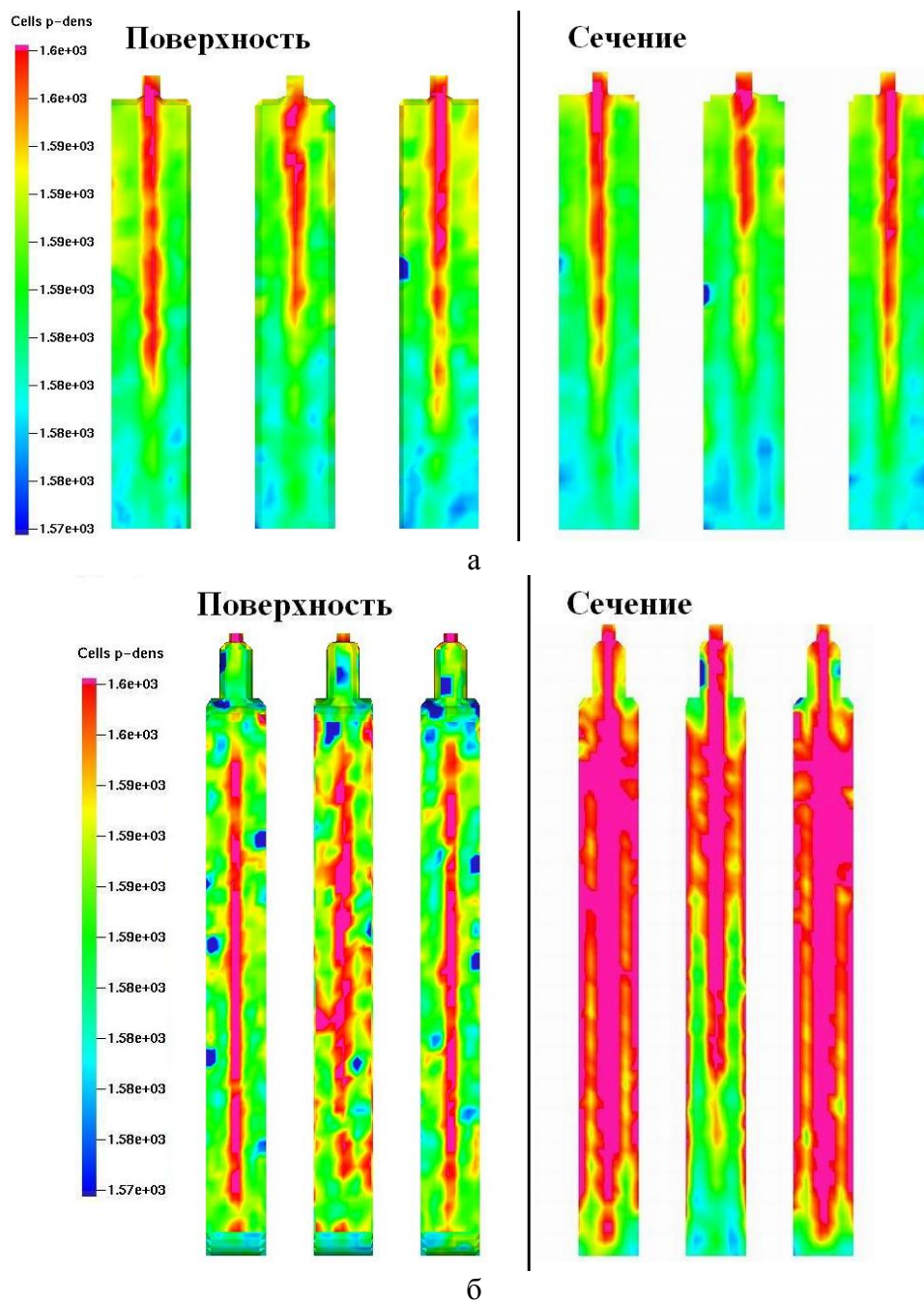


Рис. 19. Распределение плотности на поверхности образцов и в сечении на 1/2 толщины:
а – образец 6x25 мм; б – образец 25x25 мм

Современные стержневые автоматы выталкивают cold-box стержни сразу же после завершения продувки амином. В этот момент прочность стержней минимальна, поэтому при работе с некоторыми смолами (песками) может происходить их разрушение.

При получении образцов на лабораторном стержневом автомате на перенос только что изготовленного тестового стержня к разрывной машине затрачивается определённое время – первое испытание на прочность производят по истечении 30 с от момента изготовления образца. В силу этого обстоятельств трудно исследовать механические свойства cold-box стержней сразу после их получения, задача требует нового подхода к организации эксперимента. Для её решения специалистами Ashland был разработан тест, позволяющий

установить требуемую моментальную прочность при изгибе, а также усилие, необходимое для отделения стержня от оснастки при её снятии. При проведении теста используют установку оригинальной конструкции, с помощью которой производят надув образца, а затем быстрое его разрушение. На рис. 20 приведены результаты контроля прочности при изгибе в первые моменты времени после изготовления образцов. При работе со смолой 1 прочность стержней через 5 с после продувки катализатором довольно низкая, что может приводить к их разрушению в случае незамедлительного выталкивания из стержневого ящика. Через 30-60 с прочность этих стержней уже достаточно высока (ср. со смолой 3). Применение смолы 2 обеспечивает высокую прочность сразу после завершения продувки.

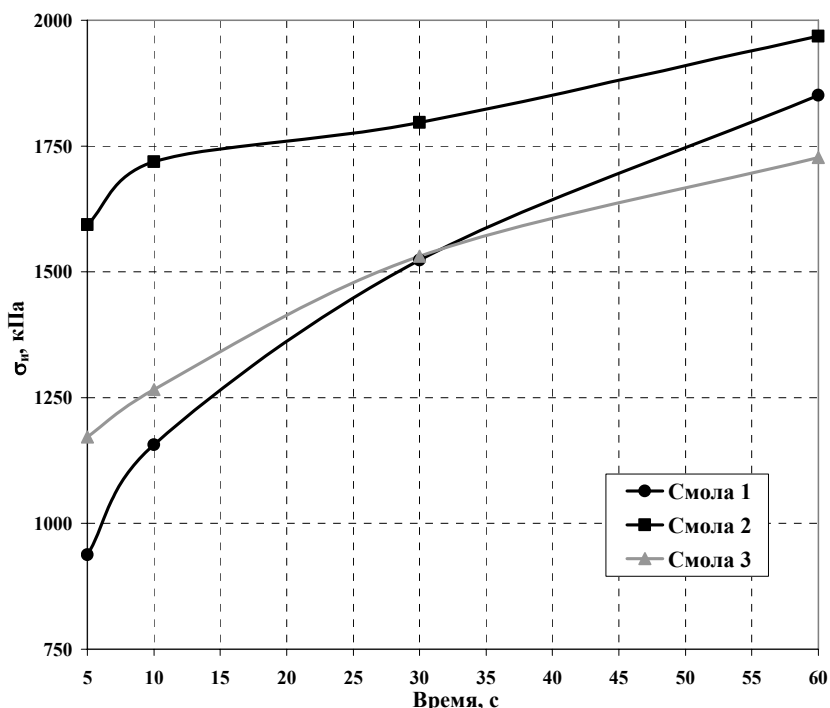


Рис. 20. Результаты контроля прочности при изгибе на образцах, изготовленных с применением разных смол для cold-box

Для исследования условий взаимодействия газообразного катализатора со смолой, влияния расхода газа-переносчика катализатора (обычно осушенный воздух, точка росы около -40°C или азот) и вентиляции стержневого ящика Ashland был разработан соответствующий тест и прибор для установления эффективности усвоения амина. Прибор (рис. 21) представляет собой камеру, в которую устанавливается стержневой ящик (рис. 22, а), заполненный ПСС для cold-box. На стержневой ящик опускают плиту продувки, и производят продувку амином тестового стержня (рис. 22, б). Сразу после продувки стержневой ящик извлекают из камеры и выталкивают стержень. В случае наличия неотверждённого слоя ПСС в нижней части стержня несвязанная смесь самопроизвольно отделяется от отверждённой части стержня. Затем полученный образец взвешивают (либо измеряют высоту).

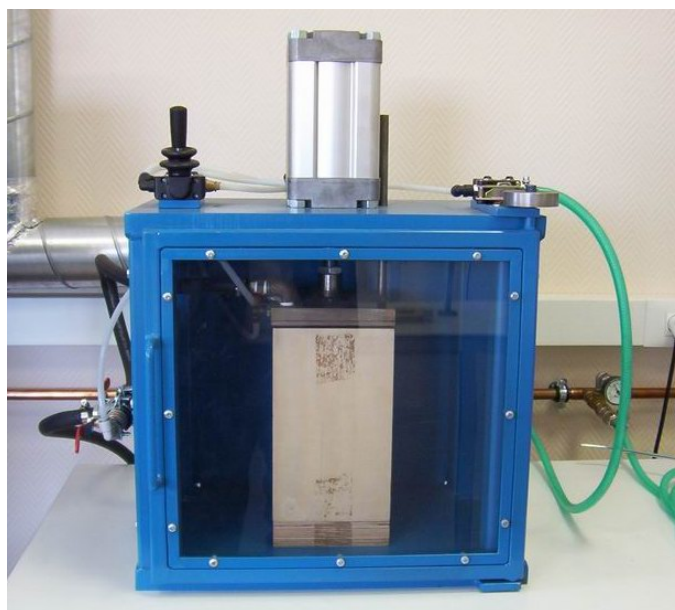


Рис. 21. Камера для испытаний на эффективность поглощения амина стандартным образцом

В результате плавного изменения параметров процесса получения стержня добиваются полного его отверждения. Найденные оптимальные параметры процесса регистрируются в качестве результата испытаний. При процедуре поиска оптимальных условий отверждения разумно зафиксировать все параметры процесса, кроме одного, и, изменяя эту единственную переменную процесса производить количественное исследование её влияния. Обычно интерес представляет исследование влияния количества катализатора и продолжительности продувки на глубину отверждения образца – это именно те переменные, которые поочередно подвергают варьированию при прочих неизменных условиях.

Для исследования влияния расхода газа, переносящего пары амина, плита продувки содержит отверстия, которые могут как блокироваться при проведении теста (низкий расход), так и быть открытыми при подсоединении к дополнительному каналу подачи газа (высокий расход). Исследование влияния условий вентиляции стержневого ящика производят путём установки на нижнюю часть ящика сменных отъёмных частей с вентилями, имеющими разную площадь открытой поверхности (рис. 22, а).

В результате тестов на усвоение амина доказали высокую эффективность применения триэтиламина (ТЭА) в качестве газообразного катализатора [12]. В качестве альтернатив рассматривали также широко применяемые диметилипропиламин (ДМИПА) и диметилэтиламин (ДМЭА). Работа с ТЭА отличается экономическими и эксплуатационными преимуществами по сравнению с другими катализаторами, среди которых меньшая стоимость, более слабый запах, меньшая пожаро- и взрывоопасность [12].

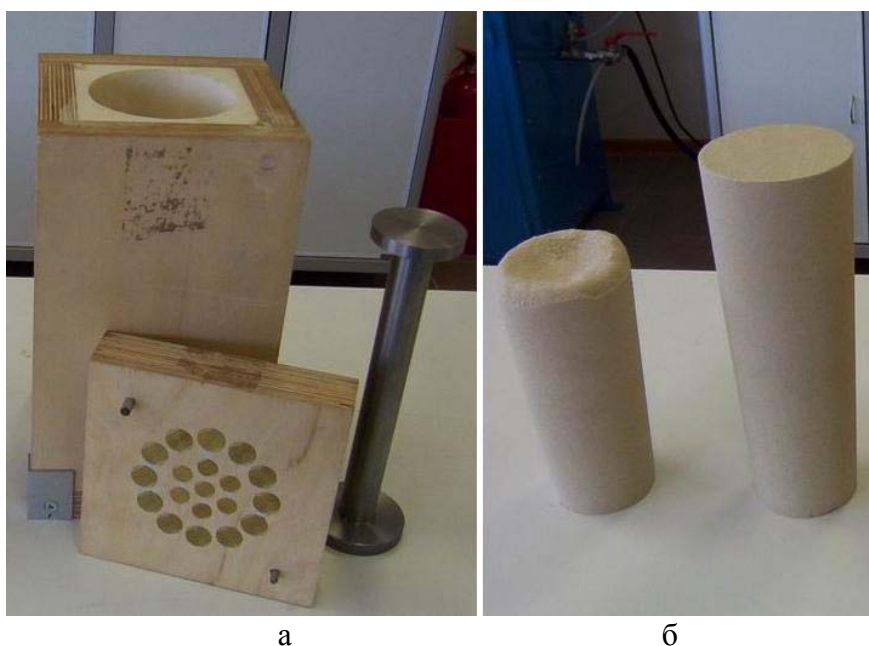
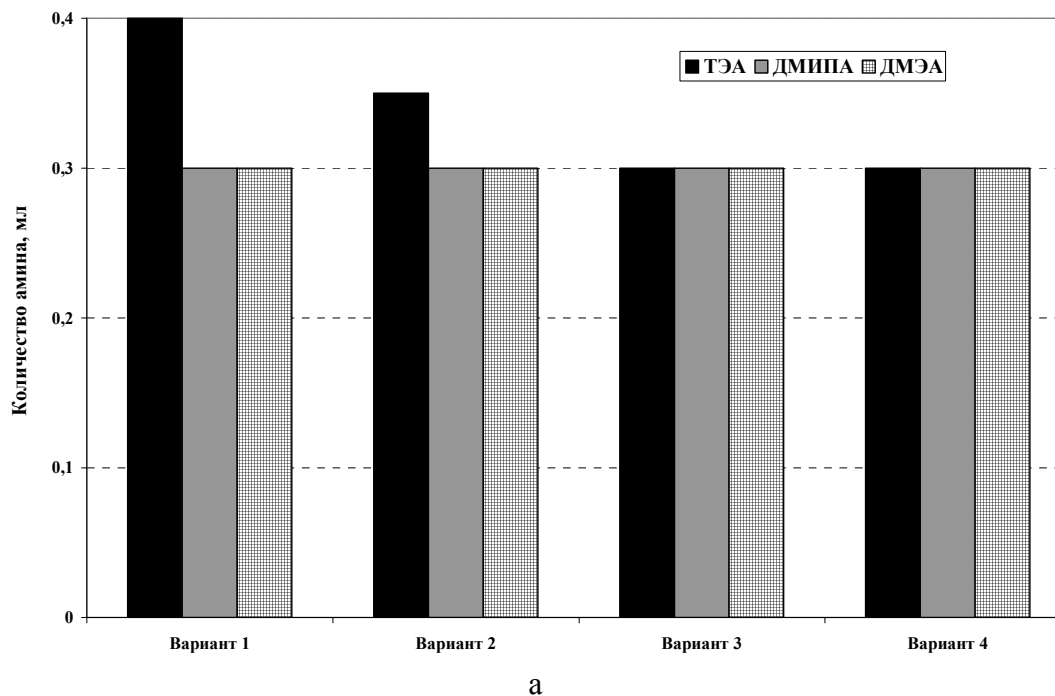
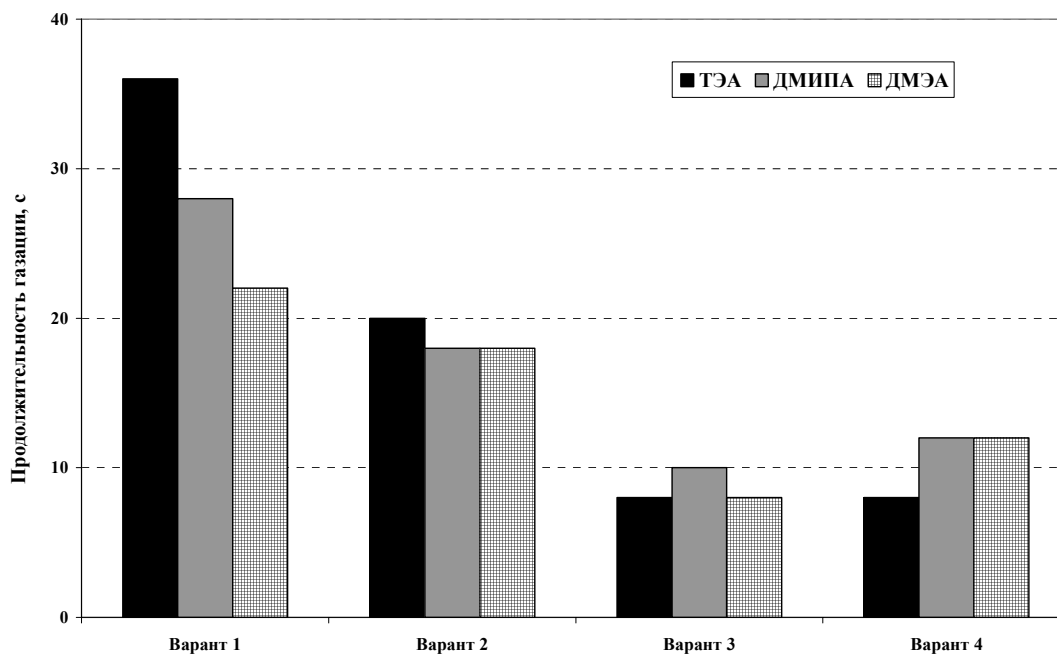


Рис. 22. Стержневой ящик для изготовления стандартного образца в тесте на эффективность поглощения амина (а) и стержни, один из которых отвердился не целиком, а другой – на всю высоту (б)

Результаты работы по установлению потребного количества амина до полного отверждения тестового стержня показаны на рис. 23, а. Показали, что при высоком расходе воздуха и хорошей вентиляции стержневого ящика требуется такое же количество ТЭА, что и ДМИПА или ДМЭА. Производили исследование влияния продолжительности продувки (рис. 23, б), в результате чего стали очевидны условия, в которых удаётся максимально сократить время цикла, причём именно при продувке ТЭА.





б

Рис. 23. Результаты исследований взаимодействия ПСС с разными катализаторами:
 а – количество амина, потребное для полного отверждения образца;
 б – продолжительность продувки до полного отверждения образца
 вариант 1 – низкий расход газа, открытая площадь вент - 122 мм²;
 вариант 2 – высокий расход / 122 мм²;
 вариант 3 – высокий расход / 577 мм²;
 вариант 4 – высокий расход / 584 мм²

Среди стандартных испытаний ПСС, которые чаще всего производят в формовочных лабораториях, очевидно, присутствуют главным образом тесты, позволяющие исследовать смесь в «холодном» состоянии, то есть до заливки расплава в форму. Определяющим фактором здесь является трудность изучения поведения смеси при высоких температурах, необходимость использования сложного и дорогого оборудования. Ключевыми тестами этой группы являются испытания на горячую прочность, когда разрушающую нагрузку прикладывают к размещённому в печи образцу, и определения количества и состава выделяющихся после заливки газов.

В отдельную группу испытаний стержней и форм следует выделить тесты, связанные с изучением их состояния уже после заливки расплава, когда необходимо произвести эффективную выбивку отливки. Большинство такого рода исследований проводится на технологических пробах при непосредственной заливке металла в форму с установленными в неё образцами из испытываемых смесей. Эти испытания легче произвести непосредственно на производстве. В условиях же формовочной лаборатории предпочтение приходится отдавать тестам, в которых не нужно производить заливку расплава.

Разработанный Ashland тест на выбиваемость предусматривает предварительное взвешивание стандартного образца из испытываемой смеси, затем – разогрев в течение 7 мин в печи при 500°C, после чего образец вновь взвешивают, помещают на крупное сито (1 мм) и производят встряхивание с помощью прибора для отсева в течение 30 с. Затем следует взвешивание образца, повторное размещение на сите и встряхивание (процедуру повторяют шесть раз). По динамике убыли массы образца судят о выбиваемости. Выбор относительно невысокой температуры разогрева образца связан с тем, что до действительно высоких

температур (в случае заливки чугуна, стали), сравнимых с температурой расплава, даже при изготовлении массивного литья разогревается лишь тонкий (несколько мм) слой смеси на границе раздела с отливкой. Основная часть формы в этом случае разогрета до умеренных температур, поэтому в качестве компромисса весьма условно выбирается некая «средняя» температура формы.

Особый интерес представляют исследования теплофизических свойств стержней и форм. Потребность в температурнозависимых эффективных теплофизических свойствах (теплопроводность, теплоёмкость) песчаных смесей остро стоит в связи с их нехваткой в условиях всё большего применения при разработке литейной технологии систем компьютерного моделирования литейных процессов. Формовочные лаборатории практически никогда не оснащаются оборудованием [13] для определения этих свойств. Вместе с тем многие применяемые в литейном производстве методы определения свойств таковы, что полученные данные неправомерно напрямую использовать для расчётов в системах моделирования. Один из вариантов развития метода заливок [14] использует математический аппарат, позволяющий получить именно такие эффективные теплофизические свойства, которые следует задавать при расчётах в системе моделирования. К неоспоримым достоинствам метода заливок следует отнести относительную простоту и низкую стоимость проведения эксперимента, причём в первую очередь реализация возможна в цеховых, а не лабораторных условиях.

Большинство методик испытаний формовочных смесей реализовано на уровне технологических проб. Теплофизические же свойства, определенные в экспериментах, являются параметрами некоторых математических моделей. Способы установления этих свойств должны базироваться на тех же математических моделях, на которых основаны последующие расчёты с использованием этих свойств. Эксперименты по определению теплофизических свойств и установлению температурных полей для проверки адекватности расчётных математических моделей, найденных свойств и т.д. должны быть сугубо раздельны в соответствии с принципом дополтельности.

В связи с многообразием материалов, используемых для изготовления разовых форм и стержней, актуальным следует признать расчётный путь установления теплофизических свойств [15]. При построении структурных моделей теплообмена в ПСС учли обстоятельства, способные в существенной мере вносить погрешность в результат определения теплофизических свойств. Так, даже в условиях минимальных температурных градиентов в теле испытуемого образца его материал не стабилен, так как состояние смоляного связующего определяется не только температурой (термическая составляющая процесса разложения смолы), но и временем существования при данной температуре (кинетическая составляющая). В [16] показали, что влияние кинетической составляющей процесса сравнимо с влиянием термической. Из полученных в результате эксперимента данных вида температура-теплофизическое свойство никак не ясно, в каком состоянии находится связующее в образце, кинетика термодеструкции никак не может быть отражена. Но и система моделирования не способна учесть иной тип зависимости для теплофизических свойств материала формы. Поэтому следует обратить внимание на своего рода непригодность существующих на рынке программного обеспечения систем моделирования к точному решению задачи теплообмена в литейной форме, изготовленной из любого материала. Использование при тепловых расчётах температурозависимых эффективных свойств формовочного материала корректно при условии стабильности (или хотя бы относительной стабильности) структуры смеси во времени при изменении температуры. В случае же литья в песчано-смоляные формы для обеспечения высокой точности теплового расчёта необходимо производить сопряженное моделирование теплообмена и локальной кинетики фазового превращения в различных слоях смеси.

Очевидно, необходимо определённое совершенствование подхода к экспериментальному определению свойств ПСС и к моделированию литья в формы из ПСС.

Приведённый критический обзор методов испытания формовочных материалов показал, что понимание существа тестовых процедур, ограничений тех или иных методов, позволяет производить правильные и глубоко осознанные выводы по результатам исследований. Известная ограниченность большинства стандартных тестов, осуществляемых на уровне технологических проб, а иногда и их неминуемая отдалённость от производственных реалий, связанная с высокой сложностью и многовариантностью протекания литейных процессов, определяет трудность формулирования однозначных выводов по результатам лишь небольшого набора тестов. В достаточной степени уверенно говорить об особенностях работы с формами и стержнями из той или иной ПСС в производственных условиях можно лишь после проведения как можно более полного лабораторного анализа исходных материалов и самой смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусби Э.Д., Арчибальд Дж.Дж. Получение отливок повышенной точности в формах, изготовленных с использованием технологии cold-box. //Литейщик России, 2008, № 10, с. 13-18
2. Бройтман О.А. Современная лаборатория формовочных материалов при российском представительстве компании Ashland. //Литейщик России, 2008, № 9, с. 19-20
3. Mould and Core Test Handbook 3rd Edition. AFS, 2004. – 318 p.
4. Werling J. Evaluation of Sands for the Coremaking Process: a Practical Approach. //AFS Transactions, 2002, 02-030, p. 5-15
5. Busby A.D., Stancliffe M.R. Lies, Damned Lies and Sand Testing. //Foundryman, 1997, Febr., p. 37-48
6. Ramrattan S.N., Guichelaar P.J., Palukunnu A., Tieder R. Study of Foundry Granular Media and Its Attrition. //AFS Transactions, 1996, vol. 104, p. 877-886
7. Болдин А.Н., Давыдов Н.И., Жуковский С.С. и др. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия: Справочник. М.: Машиностроение, 2006. – 507 с.
8. Simmons R.E., Sturdy S.E., Ball M.C. The Surface Chemistry of Silica Sand and Its Influence on the Strength Development of Foundry Resin-Bond Sands. //Foundry Trade Journal, 1995, March, p. 122-125
9. Stancliffe M.R. On the Re-Bond – How to get the Best from Your Chemically Bonded Reclaimed Sand. //Foundryman, 1997, Jul., p. 261-269
10. Дембовский В.В., Иоффе М.А., Синёв Ю.А. Имитационное моделирование процесса оборота литейных материалов. //Литейное производство, 2002, № 10, с. 15-17
11. Блэйзер П., Йеоманс Н.П. Проектирование конструкции стержневых ящиков с помощью компьютерного моделирования процесса их заполнения. //Литейщик России, 2008, № 2, с. 7-14
12. Бусби Э.Д. Быстрое отверждение фенол-уретановых cold-box стержней и форм – влияние аминового катализатора. //Литьё Украины, 2008, №7 (95), с. 6-11
13. Midea T., Shah J.V. Mold Material Thermophysical Data. //AFS Transactions, 2002, vol. 110, pt. 1, p. 121-136
14. Бройтман О.А., Голод В.М. Определение теплофизических характеристик формовочных материалов: история заблуждений и находок. //Сб. Литейное производство сегодня и завтра. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2006, с. 61-67

15. Бройтман О.А., Голод В.М. Структурная модель теплообмена в дисперсных формовочных материалах для автоматизированного прогноза их теплофизических свойств. //Сб. Прогрессивные литейные технологии. М.: МИСиС, 2005, с. 271-276
16. Бройтман О.А. Моделирование структуры и распространения тепла в дисперсных формовочных материалах для прогноза их теплофизических свойств. //Сб. Компьютерный анализ литейной технологии: проблемы и перспективы. Материалы семинара 15-19 октября 2007 г. СПб.: ЦНТИ Прогресс, 2007, с. 15-25