

А. К. Давиденко¹, канд. техн. наук, ген. директор, e-mail: admin@vniiaen.sumy.ua

Б. К. Иванов¹, главный конструктор проекта

Г. П. Охрименко², начальник сталелитейного цеха

О. И. Пономаренко³, д-р техн. наук, профессор

¹ПАО «Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт атомного и энергетического насосостроения», Сумы

²ООО «Завод Южгидромаш», Бердянск

³Национальный технический университет «ХПИ», Харьков

Самотвердеющие жидкостекольные формовочно-стержневые смеси для изготовления отливок энергетического оборудования

Исследовано влияние модифицирования жидкого стекла гексаметафосфатом натрия на изменение остаточной прочности жидкостекольных смесей, отверждаемых эфирными отвердителями, после высокотемпературного воздействия. Показана возможность получения жидкостекольных самотвердеющих смесей, применяемых при изготовлении отливок энергетического оборудования, с необходимыми прочностными и технологическими характеристиками, при пониженном содержании связующего.

Ключевые слова: жидкое стекло, модифицирование, самотвердеющие смеси, остаточная прочность.

Несмотря на то, что в последние два десятилетия, в условиях единичного и серийного производства, некоторые предприятия, производители энергетического оборудования принимают на вооружение технологии изготовления литья с применением самотвердеющих смесей на органических смолах, применение жидкостекольных смесей остается актуальным для многих производителей литья в Украине. Благодаря своей невысокой стоимости и экологической безопасности жидкое стекло (ЖС) остается в настоящее время наиболее востребованным связующим.

Жидкостекольные связующие системы, в отличие от смоляных, менее чувствительны к температурным режимам и могут применяться в более широком диапазоне температур от + 5 до 40 °С, без применения дополнительного оборудования.

Однако недостатком жидкостекольных смесей является их плохая выбиваемость, то есть высокая остаточная прочность после воздействия высоких температур, которым подвергаются смеси в процессе заливки форм жидким металлом, в особенности при изготовлении стального литья.

В снижении остаточной прочности жидкостекольных смесей просматриваются два основных направления – снижение содержания жидкого стекла [1] и введение в состав смесей специальных добавок [2]. При этом смеси должны обладать необходимыми физико-механическими и технологическими свойствами.

Жидкостекольные смеси отверждаются газообразными (углекислый газ), жидкими (ацетаты гликолей и глицерина, пропиленкарбонат), порошкообразными (материалы на основе двухкальциевых силикатов, портландцементы, материалы на основе трехкальци-

евых алюминатов и др.) отвердителями и тепловым воздействием. Из перечисленных смесей наименьшим содержанием жидкого стекла характеризуются смеси, отверждаемые жидкими отвердителями сложноэфирного типа, 3,5–4,0 % против 5,0–7,0 % отверждаемые углекислым газом. Однако имеются данные, что фирмой Fosoco, для смесей, отверждаемых углекислым газом, поставляется модифицированное жидкостекольное связующее *Siltek-2000*, которое характеризуется высокой прочностью на сжатие (2,0–2,3 МПа) при содержании связующего 3,5 % [3].

В нынешних условиях, когда литейщики стремятся снизить производственные затраты, в том числе и на энергоносители, наиболее перспективной является технология изготовления литья в формах из смесей, отверждаемых жидкими отвердителями.

Применение данных смесей, в отличие от песчано-смоляных, где скорость отверждения регулируется количеством и маркой (концентрацией) отвердителя, позволяет регулировать скорость отверждения не только применяемым отвердителем, но и связующим – изменяя его плотность и силикатный модуль [4].

Однако ограничение применения смесей такого типа связывают с некоторыми недостатками [3]:

- повышенная хрупкость в отвержденном состоянии;
- отставание в скорости отверждения внутренних слоев формы (стержня) по сравнению с внешними зонами;
- усадка при отверждении смеси в оснастке и зажим оснастки;
- затрудненная выбиваемость при нагреве смеси выше 700 °С;

– более сложная по сравнению с песчано-смоляными смесями регенерация отработанной смеси и ограниченное повторное применение полученного регенерата.

Введение в состав смесей отверждаемых жидкими отвердителями добавок для снижения остаточной прочности в виде порошков несколько снижает прочностные свойства, что может потребовать дополнительного введения связующего. Наиболее рациональным является применение жидких добавок или растворов, которые вводятся непосредственно в жидкое стекло, то есть модифицирование.

Как правило, для снижения остаточной прочности при прогреве до 600–700 °С в качестве модификаторов применяют добавки органической природы в количестве 10–25 % на 100 массовых частей жидкого стекла. К ним относятся моно- и полисахариды, технические (не пищевые) продукты на их основе (патока меласса, зеленая патока, сульфидный щелок, гидролизные сахара при сульфатной переработке древесины на целлюлозу). Однако наибольшие значения остаточной прочности возникают после прогрева жидкостекольных смесей выше 700 °С. Для снижения остаточной прочности после такого прогрева применяют неорганические модификаторы. В качестве таковых эффективным будет применение триполифосфата натрия или других водорастворимых щелочных фосфатов в количестве 1–7 % на 100 массовых частей жидкого стекла [3, 5].

Полифосфаты характеризуются различной степенью полимеризации. С ростом степени полимеризации полифосфата натрия (ПФН) возрастает прочность и уменьшается осыпаемость, снижается работа выбивки [6].

Проводимые ранее работы по модифицированию жидкого стекла для смесей, отверждаемых углекислым газом, тринатрийфосфатом натрия (по ГОСТ 201-76) и триполифосфатом натрия (ТПФН) (по ГОСТ 13493-86) показали, что для достижения хорошей выбиваемости в жидкое стекло достаточно ввести 2 % P_2O_5 . Смесей, изготовленные с применением модифицированного фосфорными солями натрия жидким стеклом, при одинаковом содержании связующего, характеризуются более низкой прочностью после воздействия температуры 900 °С. Так, при содержании в смеси 4,5 % жидкого стекла, работа выбивки для смесей, отвержденных углекислым газом, с не модифицированным жидким стеклом составила 300 Дж. При содержании в жидком стекле P_2O_5 в количестве 0,98–1,17 %, работа выбивки составила 70–80 Дж, то есть в 4 раза меньше, а при содержании P_2O_5 в количестве 2,1 %, работа выбивки составила 12,2 Дж. Дальнейшее увеличение содержания P_2O_5 в жидком стекле до 4 %, хотя и незначительно, но снизило работу выбивки до 10,5 Дж. Такой эффект объясняется возгонкой P_2O_5 из фосфата натрия и образованием тугоплавких соединений, плавление которых происходит в области высоких температур. Окислы фосфора при 400–782 °С возгоняются, вследствие этого жидкостекольная пленка теряет сплошность, а дальнейшее повышение температуры приводит к образованию тугоплавких кристаллических фаз [7].

Модифицирование жидкого стекла фосфатами в виде ТПФН также повышает адгезионную прочность, [8] что положительно влияет на прочностные характеристики смесей.

Для приготовления модифицированного фосфатами жидкого стекла полифосфат натрия добавляют при автоклавной варке [9] или ТПФН предварительно растворяют в воде при 100 °С, до получения раствора 28–30%-ной концентрации, с последующим добавлением к полученному раствору водного раствора едкого натра ($\rho = 1,2 - 1,35 \text{ г/см}^3$) в массовом соотношении, соответственно, (2-3):1 и смешивают 30–35 мас. ч. полученного водно-щелочного раствора ТПФН с 65–70 мас. ч. жидкого стекла [10].

Первый способ позволяет получить модифицированное жидкое стекло с заданными плотностью, силикатным модулем и содержанием P_2O_5 , но требует применения в литейных цехах дополнительного оборудования, так как централизовано, для литейного производства, такой способ получения жидкостекольного связующего не применяется.

Второй способ, хотя и не требует применения в процессе приготовления автоклавного оборудования, но все же представляет собой многостадийный процесс с затратами энергоносителей на растворение ТПФН и характеризуется пониженными значениями плотности полученного связующего.

Очевидно, из-за присущих обоим способам модифицирования жидкого стекла недостаткам, они не нашли широкого применения.

Также были проведены работы по введению ТПФН небольшими порциями при непрерывном перемешивании непосредственно в жидкое стекло. Отмечено, что при хранении модифицированного таким способом в полученном связующем через 24–48 ч ТПФН выпадает в осадок [11].

Для улучшения свойств формовочных и стержневых смесей были проведены работы по поиску способа модифицирования ЖС полифосфатом натрия со степенью полимеризации шесть (гексаметафосфат натрия). Гексаметафосфат натрия (ГМФН) является более перспективным в применении в качестве модификатора, так как содержит более 68 % P_2O_5 против более 61,5 % в ТПФН.

В результате проведенных работ установлено, что подготовленный водный раствор ГМФН плотностью 1,47–1,49 г/см³ смешивается с ЖС (силикатный модуль $Mo = 2,2-2,9$) в количестве необходимом для содержания P_2O_5 в жидком стекле в диапазоне 2,0–4,0 % без коагуляции. Отмечено сохранение однородности полученного таким способом полимерного связующего при хранении в течение более 6 месяцев, с сохранением стабильности физико-механических свойств смесей, приготовленных с таким связующим.

Модифицирование жидкого стекла таким способом позволяет с минимальными материальными и энергетическими затратами получить связующее с необходимыми свойствами для применения в составе самотвердеющих смесей. При модифицировании ГМФН снижается условная вязкость. Так при условной вязкости исходного жидкого стекла ($Mo = 2,4$; $\rho = 1,46 \text{ г/см}^3$) 31–29 сек., определенной с помощью

воронки ВЗ-4, условная вязкость полученного связующего составила 25–23 сек., что позволяет более равномерно распределяться ему по поверхности песчинок в процессе приготовления смесей, тем самым положительно влияя на прочность.

С применением полученного связующего были приготовлены и испытаны самотвердеющие смеси, отверждаемые сложноэфирными отвердителями. В качестве связующего применялось натриевое жидкое стекло ($M_o = 2,2-2,5$; $\rho = 1,44-1,47 \text{ г/см}^3$).

Составы некоторых смесей приведены в табл. 1. Содержание составляющих смесей приведено в массовых частях.

Как видно из результатов испытаний, приведенных в табл. 2, дополнительное введение ПАВ позволяет приготавливать достаточно прочные самотвердеющие смеси при более низком содержании связующего. В табл. 2 приведены средние значения результатов испытаний, проведенных на 5 образцах.

На рисунке приведены данные по прочности стандартных образцов на разрыв в зависимости от температуры прогрева. Стандартные образцы помещались в лабораторную термическую печь при заданной температуре, выдерживались в течение 60 мин и остывали с печью до 80–100 °С. После охлаждения до 20–30 °С образцы подвергались испытаниям на разрыв.

Как видно из табл. 2 и рисунка, модифицирование жидкого стекла ГМФН и снижение содержания связу-

ющего существенно снижает остаточную прочность после прогрева в диапазоне температур 600–1100 °С при высокой исходной прочности.

Ранее отмечалось, что для смесей со сложноэфирными отвердителями областью применения являются средние и крупные формы, а так же стержни простой конфигурации. Такие ограничения связывают с хрупкостью смесей в отвержденном состоянии и возможностью образования трещин при транспортировке.

Действительно, при освоении технологии, хрупкость отмечалась при изготовлении форм и стержней, где в качестве отвердителя смеси применялись ацетаты этиленгликоля, что повлияло на мнение о перспективности данной технологии. Следующим шагом была замена отвердителя на триацетин.

Как показала практика более пяти лет изготовления отливок для энергетического оборудования, использование жидкостекольных самотвердеющих смесей с триацетином позволило снизить к минимуму ранее описанные недостатки, присущие этому типу смесей. С применением данных смесей изготавливались формы и стержни для отливок 3–5 групп сложности (станины, рабочие колеса, корпуса и крышки насосов, детали компрессоров и т. д. из стали и серого чугуна). Развес отливок составлял от 50 до 6000 кг. Диапазон температур, при которых изготавливались формы и стержни из жидкостекольных самотвердеющих смесей, колебался в пределах от + 1 до + 35 °С.

Таблица 1

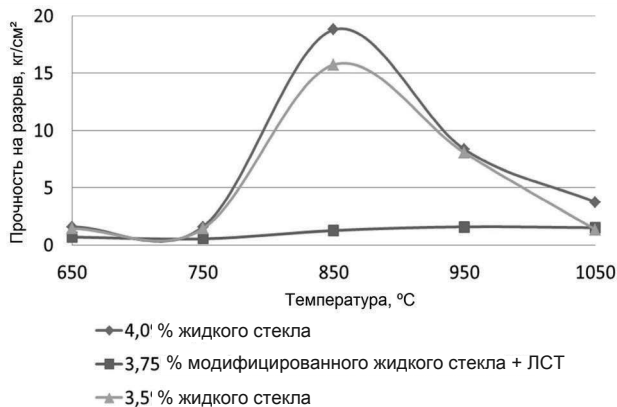
Составы смесей

Составляющие смеси	1	2	3	4	5	6
Песок кварцевый 2К ₂ О ₁ О ₂	100	100	100	100	100	100
Жидкое стекло	4,0	3,5	3,0	–	–	–
Модифицированное жидкое стекло	–	–	–	3,0	2,5	3,75
Триацетин	–	–	0,6	0,6	0,5	–
Ацетат этиленгликоль	0,6	0,5	–	–	–	0,6
ПАВ	–	–	–	–	0,3	–
Лигносальфонаты технические (ЛСТ)	–	–	–	–	–	0,25

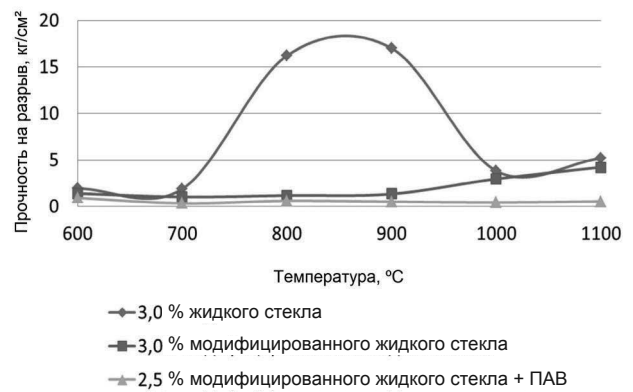
Таблица 2

Физико-механические свойства испытанных смесей

Свойства	1	2	3	4	5	6
Газопроницаемость, ед.	310	310	325	325	300	310
Исходная влажность, %	2,2	2,0	1,8	1,8	1,9	2,2
Осыпаемость, %	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Прочность на сжатие, МПа, через, ч						
0	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
1	0,300	0,252	0,240	0,220	0,612	0,255
2	0,612	0,510	0,642	0,562	1,101	0,306
3	0,785	1,060	1,122	1,087	1,377	0,785
6	1,234	1,519	1,856	1,810	1,489	1,020
24	2,386	2,277	2,427	2,400	1,905	2,427
Прочность на разрыв, МПа, через, ч						
0	0	0	0	0	0	0
1	0,056	0,064	0,048	0,032	0,123	0,080
2	0,120	0,104	0,171	0,160	0,325	0,096
3	0,144	0,176	0,315	0,288	0,485	0,144
6	0,264	0,392	0,571	0,568	0,640	0,448
24	0,795	0,734	0,921	0,976	0,741	0,848
Температура окружающей среды, °С	14	14	15	15	17	17



а



б

Прочность смесей на разрыв после высокотемпературного воздействия: а – с ацетатами этиленгликоля; б – с триацетином

За счет повышения податливости, улучшения выбиваемости, высокой прочности и снижения общей влажности, применение этих смесей, в отличие от традиционных смесей по CO_2 -процессу и отверждаемых конвективной сушкой, позволяет снизить затраты на очистку литья и снизить к минимуму вероятность образования таких видов брака, как песчаные и газовые раковины, горячие трещины, пригар и ужимины.

Проведенные экспериментальные работы и промышленные испытания показали, что можно снять некоторые ранее описанные ограничения применения смесей такого типа:

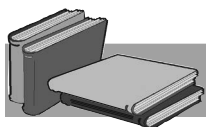
1. Повышенная хрупкость в отвержденном состоянии – за время практики применения смесей с триацетином не было отмечено случаев хрупкого разрушения форм или стержней.

2. Усадка при отверждении смеси в оснастке и зажим оснастки — извлечение моделей из форм или стержней из ящиков, в диапазоне прочностных характеристик на разрыв 1,00–3,50 кг/см² не вызывает никаких затруднений. Усадки (изменения размеров) при отверждении смесей и зажима оснастки не наблюдалось.

3. Затрудненная выбиваемость при нагреве смеси выше 700 °C – модифицирование жидкого стекла гексаметафосфатом натрия позволяет существенно улучшить выбиваемость за счет снижения прочности смеси при нагреве выше 700 °C.

Проведенные работы по исследованию смесей и изготовлению отливок с применением самотвердеющих смесей, отверждаемых сложноефирным отвердителем, показали, что правильно подобранный состав смесей и организованный технологический процесс позволяют изготавливать качественные литые заготовки для энергетического машиностроения и снизить производственные затраты.

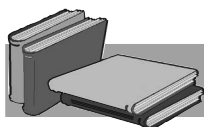
Улучшение физико-механических характеристик жидкостекольных смесей (прочность, газопроницаемость, влажность) за счет модифицирования и снижения содержания связующего, снижения остаточной прочности, позволяют им конкурировать с самотвердеющими смесями на органических смолах, особенно в экономическом и экологическом плане.



ЛИТЕРАТУРА

1. Великанов Г. Ф., Примаков И. Н., Бречко А. А. Прочность форм из ХТС // Литейное производство. – 1988. – № 1. – С. 8–10.
2. Жуковский С. С., Борсук П. А. Перспективы применения смесей с жидким стеклом в литейном производстве // Литейное производство. – 1983. – № 1. – С. 12–14.
3. 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.
4. Тепляков С. Д., Сафронов В. А., Задов А. Е., Ольшовски Т., Вилкоц Б. Отверждение ХТС с жидкими отвердителями на основе ацетатов этиленгликоля // Литейное производство. – 1990. – № 1. – С. 11–12.
5. Жуковский С. С., Сафронов В. А., Тепляков С. Д., Задов А. Е., Муравьева Т. С. Методы регулирования остаточной прочности жидкостекольных ХТС с ацетатами этиленгликоля // Литейное производство. – 1990. – № 4. – С. 12–14.
6. Дорошенко С. П., Макаревич А. П. Современные направления совершенствования свойств жидкостекольных смесей: метод. реком. – Киев: Знание, 1989. – 15 с.
7. Сычев И. С., Вишняков К. И., Скаженник В. А. Влияние фосфатов на свойства жидкого стекла и формовочных смесей // Литейное производство. – 1987. – № 2. – С. 13–14.
8. Волочко А. Т., Подболотов К. Б., Жукова А. А. Получение огнеупорных защитных покрытий футеровок теплотехнических агрегатов // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2010. – № 4. – С. 11–18.

9. А. с. 1247341, СССР № 3851205/23-26, МПК С 01 В33/32. Способ получения полимерного силиката / Н. Д. Мыльников, Д. М. Кукуй, В. А. Есепкин, Г. Х. Черкес. Заявка 04.02.85. Оpubл. 30.07.86. Бюл. № 28, 1986 г.
10. А. с. 1338959, СССР № 3918823/31-02, МПК В 22 С5/04. Способ приготовления связующего для изготовления литейных форм и стержней / Н. И. Шадрин, С. С. Жуковский, А. Н. Сагура, С. А. Василенко, В. А. Иванов. Заявка 01.07.85. Оpubл. 23.09.87. Бюл. № 35, 1987 г.
11. Шадрин Н. И., Жуковский С. С., Козлов А. П. Модифицированные смеси с каолиновыми глинами по CO₂-процессу // Литейное производство. – 1990. – № 2. – С. 21–22.



REFERENCES

1. Velikanov, G.F., Primak, I.N., Brechko, A.A. (1988). Prochnost' form iz KHTS [Strength of mold made of cold hardening mixtures]. Liteinoe proizvodstvo, no. 1, pp. 8–10 [in Russian].
2. Zhukovskii, S.S., Borsuk, P.A. (1983). Perspektivy primeneniia smesei s zhidkim steklom v liteinom proizvodstve [Prospects of using mixtures with liquid glass in the foundry industry]. Liteinoe proizvodstvo, no. 1, pp. 12–14 [in Russian].
3. Boldin, A.N., Davydov, N.I., Zhukovskii, S.S. et al. (2006). Liteinye formovochnye materialy. Formovochnye, stержnevye smesi i pokrytiia: spravochnik [Foundry molding materials. Molding, core sands and coatings: directory]. Moscow: Mashinostroenie, 507 p. [in Russian].
4. Teplakov, S.D., Safronov, V.A., Zadov, A.E., Olshovskii, T., Vilkoшch, B. (1990). Otverzhenie KHTS s zhidkimi otverditeliami na osnove atsetatov etilenglikolia [Hardening of cold hardening mixtures with liquid hardeners based on ethylene glycol acetates]. Liteinoe proizvodstvo, no. 1, pp. 11–12 [in Russian].
5. Zhukovskii, S.S., Safronov, V.A., Teplakov, S.D., Zadov, A.E., Murav'eva, T.S. (1990). Metody regulirovaniia ostatochnoi prochnosti zhidkostekol'nykh KHTS s atsetatami etilenglikolia [Control methods of residual strength of liquid-glass cold hardening mixtures with ethylene glycol acetates]. Liteinoe proizvodstvo, no. 4, pp. 12–14 [in Russian].
6. Doroshenko, S.P., Makarevich, A.P. (1989). Sovremennye napravleniia sovershenstvovaniia svoistv zhidkostekol'nykh smesei [Modern trends in improving the properties of liquid-glass mixtures]. Kiev: Znanie, 15 p. [in Russian].
7. Sychev, I.S., Vishniakov, K.I., Skazhennik, V.A. (1987). Vliianie sul'fatov na svoistva zhidkogo stekla i formovochnykh smesei [Influence of phosphates on the properties of liquid glass and molding mixtures]. Liteinoe proizvodstvo, no. 2, pp. 13–14 [in Russian].
8. Volochko, A.T., Podbolotov, K.B., Zhukova, A.A. (2010). Poluchenie ogneupornykh zashchitnykh pokrytii futerovok teplotekhnicheskikh agregatov [Obtaining of fire-resistant protective coatings for lining of heat engineering units]. Vestsi natsyionalnai akademii navuk Belarusii. Seryia fizhika-tekhnichnykh navuk – Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Physico-technical series, no. 4, pp. 11–18 [in Russian].
9. А. с. 1247341, USSR no. 3851205/23-26, МПК С 01 В33/32. (1986). Sposob polucheniia polimernogo silikata [Method for producing of polymeric silicate]. Myl'nikova, N.D., Kukui, D.M., Esepkin, V.A., Cherkes, G.Kh., Zaiavka 04.02.85. Opubl. 30.07.86. Biul. no. 28 [in Russian].
10. А. с. 1338959, USSR no. 3918823/31-02, МПК В 22 С5/04. (1987). Sposob prigotovleniia sviazuiushchego dlia liteinykh form i stержnei [Method for preparing a binder for making moulds and cores]. Shadrin, N.I., Zhukovskii, S.S., Sagura, A.N., Vasilenko, S.A., Ivanov, V.A., Zaiavka 01.07.85. Opubl. 23.09.87. Biul. no. 35 [in Russian].
11. Shadrin, N.I., Zhukovskii, S.S., Kozlov, A.P. (1990). Modifitsirovannye smesi s kaolinovymi glinami po CO₂-protsessu [Modified mixtures with kaolin clays according to the CO₂ process]. Liteinoe proizvodstvo, no. 2, pp. 21–22 [in Russian].

Анотація

А. К. Давиденко¹, канд. техн. наук, ген. директор, e-mail: admin@vniiaen.sumy.ua; **Б. К. Іванов**¹, головний конструктор проекту; **Г. П. Охріменко**², начальник сталеливарного цеху; **О. І. Пономаренко**³, д-р техн. наук, професор

¹ПАТ «Науково-дослідний і проектно-конструкторський інститут атомного та енергетичного насособудування», Суми

²ТОВ «Завод Південгідромаш», Бердянськ

³Національний технічний університет «ХПІ», Харків

Самотвердні рідкоскляні формувальні-стрижневі суміші для виготовлення виливків енергетичного обладнання

Досліджено вплив модифікування рідкого скла гексаметафосфатом натрію на зміну залишкової міцності рідкоскляних сумішей, що твердіють під дією ефірних затверджувачів, після високотемпературного впливу. Показано можливість

отримання рідкоскляних самотвердних сумішей, що застосовуються при виготовленні виливків енергетичного обладнання, з необхідними властивостями міцності і технологічними характеристиками, при зниженому вмісті в'язучого.

Ключові слова

Рідке скло, модифікування, самотвердні суміші, залишкова міцність.

Summary

A. K. Davidenko¹, Candidate of Engineering Sciences, General Director, e-mail: admin@vniiaen.sumy.ua; **B. K. Ivanov**¹, Chief Project Designer; **G. P. Okhrimenko**², Head of Steel-Casting Foundry; **O. I. Ponomarenko**³, Doctor of Engineering Sciences, Professor

¹JSC "Research and Design Institute for Atomic and Power Pumpbuilding", Sumy

²LLC "Plant Yuzhgidromash", Berdiansk

³National Technical University "KhPI", Kharkov

Self-hardening liquid glass moulding and core sand mixtures used for casting manufacturing of power-generating equipment

The influence of inoculation of liquid glass with sodium hexametaphosphate on retained strength of liquid glass compound hardened by ethereal hardeners after high temperature treatment was examined. It is shown the possibility to get self-hardening liquid glass compound used for power-generating equipment castings with required strength and process properties at reduced content of binding substance.

Keywords

Liquid glass, inoculation, self-hardening mixtures, retained strength.

Поступила 27.03.18