

УДК 620.1

Т.Д. Клюквина¹, К.А. Власова¹, А.А. Леонов¹, С.А. Яшина¹

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ В САМОТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЯХ С ФЕНОЛЬНЫМ СВЯЗУЮЩИМ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-18-27

Целью работы является изучение технологии получения форм с использованием самотвердеющих смесей на базе фенольных связующих. Приведены статистические данные об использовании разных типов смесей для производства стержней. Рассмотрена классификация наиболее распространенных смол, используемых в формовке с применением холоднотвердеющих смесей. Выделены специфические характеристики, а также преимущества и недостатки литейных щелочных (основных) фенольных смол. На основе кривой отверждения самозатвердевающих смесей проанализированы характерные временные и прочностные параметры смесей. Приведены примеры дефектов форм, стержней и отливок, связанных с прочностью смеси. Рассмотрен механизм формирования прочности щелочных (основных) смол (альфа-сет процесс).

Ключевые слова: самотвердеющие смеси, фенольное связующее, прочность единичного контакта, адгезия, когезия, альфа-сет процесс, песчано-глинистая смесь.

T.D. Klyukvina¹, K.A. Vlasova¹, A.A. Leonov¹, S.A. Yashina¹

STUDY OF THE MECHANISM OF FORMATION OF STRENGTH IN SELF-HARDENING MIXTURES WITH A PHENOLIC BINDER (review)

The aim of the work is to study the technology of obtaining forms using self-hardening mixtures based on phenolic binders. The article gives statistical data about using different types of mixtures for the cores production. The classification of the most common resins used in molding using cold-hardening mixtures is given. The specific characteristics, advantages and disadvantages of cast alkaline phenolic resins are discussed. Time characteristics and strength parameters are analyzed on the basis of the curing curve of self-hardening mixtures. Examples of defects in forms, cores and castings associated with strength of the mixtures are given. The mechanism of strength formation of alkaline phenolic resins is considered (alpha-set process).

Keywords: self-hardening mixtures, phenolic binder, single contact strength, adhesion, cohesion, alpha-set process, green sand.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время для изготовления форм и стержней доступна широкая номенклатура связующих как органических, так и неорганических. В наиболее широко используемом виде литья – литье в песчаные формы (до 75–80% (по массе) получаемых в мире отливок [1–3]) – в качестве связующего используется глина. Согласно работе [4], литейной глиной называется горная порода, состоящая из частиц водных алюмосиликатов размером <22 мкм, обладающая термохимической устойчивостью и связующими

свойствами, что позволяет применять ее для приготовления прочных смесей, не пригодных к отливке. Песчано-глинистые смеси используются преимущественно в массовом и крупносерийном производстве (автомобилестроение, сантехническое оборудование и т. д.) [5, 6].

Однако, несмотря на то, что на песчано-глинистые смеси приходится порядка 60% объема всех формовочных смесей [4], в промышленности нашли широкое применение также и холоднотвердеющие смеси (ХТС). В настоящее время доступна широкая номенклатура химических связующих. В основном они основаны либо на органических смолах, либо на силикате натрия [7], хотя также существуют и другие неорганические связующие, такие как цемент, который был самым ранним из используемых химических связующих; этилсиликат, который используется в Show-процессе и в литье по выплавляемым моделям, а также золь диоксида кремния, который используется для литья по выплавляемым моделям [8–10].

В работе [11] приведены данные об использовании разных типов смесей для производства стержней в США по состоянию на 2015 г. Данные были составлены на основе опроса 86,1% предприятий (1692 из 1965). Частота использования того или иного процесса отражена на диаграмме и измеряется количеством предприятий, применяющих рассматриваемую технологию (рис. 1).

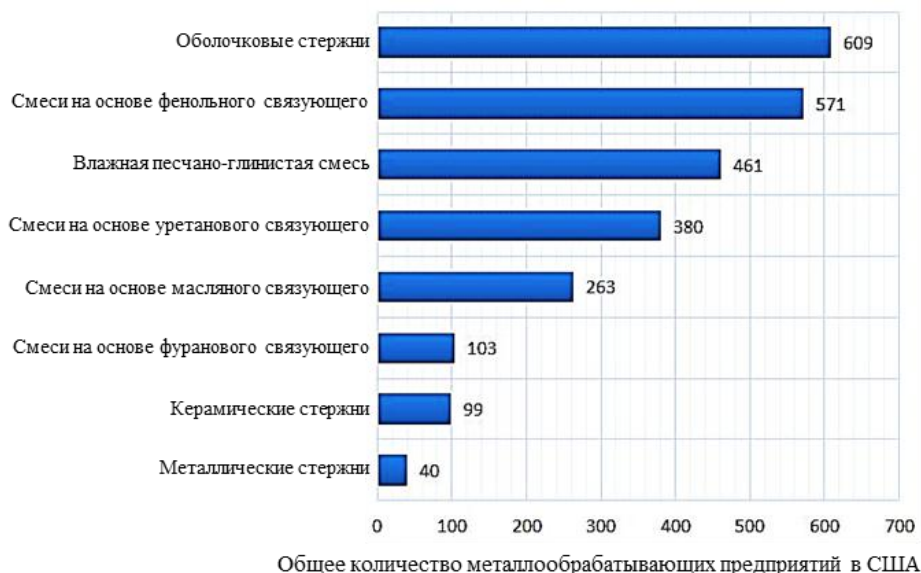


Рис. 1. Статистические данные об использовании разных типов смесей для производства стержней

Немногим более половины участвующих в опросе предприятий обладают какой-либо технологией изготовления стержней. Оболочковые стержни и стержни из смесей на основе фенольных связующих являются наиболее распространенными технологиями (609 и 571 предприятие соответственно). Наименее популярными являются керамические (99 заводов) и металлические стержни (40 заводов).

Почти на 80% опрошенных объектов используются более одного метода производства стержней, а 182 предприятия используют только один.

Комбинация оболочковых стержней и стержней из смесей на основе фенольных связующих является наиболее распространенной, 416 предприятий используют обе технологии, в то время как 340 заводов используют оболочковые стержни и стержни из влажной песчано-глинистой смеси.

Производство оболочковых стержней является наиболее используемой технологией, превосходя смеси на основе фенольных связующих всего на 2%.

В настоящее время в России наиболее широко применяются смеси на основе фенольных связующих на базе импортной технологии, однако песчано-глинистые смеси благодаря своей дешевизне остаются лидерами в области единичного производства.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10.10. «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии изготовления деформированных полуфабрикатов и фасонных отливок из магниевых и алюминиевых сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [12].

Классификация литейных смол

Разовые литейные формы служат для одной заливки в них жидкого металла, а после затвердевания отливок такие формы разрушают. Разовые формы могут быть сухими, сырыми, подсушенными и химически твердеющими в зависимости от метода упрочнения форм (сушка, химическое твердение).

Для изготовления разовых форм используют исходные формовочные материалы: кварцевые пески (тощие, кварцевые, жирные) [1], некварцевые пески (оливин), различные связующие (глину, жидкое стекло, органические и неорганические крепители), а также добавки (противопригарные, противоужиминные и т. п.) и разделительные покрытия.

Выбор литейных крепителей во многом определяется необходимой производительностью и размерами формы и/или стержня. Высокая производительность требует быстрого и постоянного по времени отверждения. При этом для больших тяжелых форм и стержней требуются диаметрально противоположные условия. Им необходима длительная начальная фаза отверждения и, следовательно, продолжительное время использования (живучесть), чтобы иметь возможность заполнять форму за допустимое время живучести, т. е. до того, как полимеризация значительно приблизится к завершению [13].

Текучесть смеси песка со смолой должна быть такой, чтобы иметь возможность точно скопировать модель и обеспечить удовлетворительную плотность. Вязкость смолы играет важную роль, так как она определяет объем крепителя, необходимого для покрытия частиц смеси [13].

Наиболее распространенные смолы, используемые для формовки с применением ХТС, можно разделить на три группы.

Первая группа включает смолы, катализируемые кислотой, – например, фурановые, фенольные и фенолфурановые смолы, а также мочевинофенольные смолы. Эти смолы могут использоваться как по отдельности, так и в комбинациях, если для удовлетворения производственных потребностей нужны специфические свойства.

Вторая группа включает изоцианаты, которые полимеризуются полиспиртами и в результате образуют полиуретаны.

Третью группу смол начали применять совсем недавно, и она включает щелочные (основные) фенольные смолы. Эта группа завершает ряд смол, наиболее часто используемых в формовочном процессе с применением ХТС [13].

Щелочные (основные) фенольные смолы

При изготовлении так называемой «щелочной смолы» используются такие компоненты, как сложный эфир и щелочной резол, и они являются основными. Резол – это смола, которая образуется на первом этапе процесса отверждения и является сложной смесью, состоящей из изомеров и/или других веществ [13, 14].

При химической реакции этих компонентов не нужен катализатор. По сравнению с реакциями с применением катализатора, количество продукта реакции и скорость его образования напрямую связаны с количеством и типом используемых реагентов. Продуктами реакции являются фенольная смола, щелочная соль и спирт [13].

Образовавшаяся фенольная смола частично полимеризуется при комнатной температуре. Эта реакция завершается за счет нагрева литника в результате заливки металла. На рис. 2 демонстрируется протекание этой реакции с указанием водородного показателя по фазам [13].

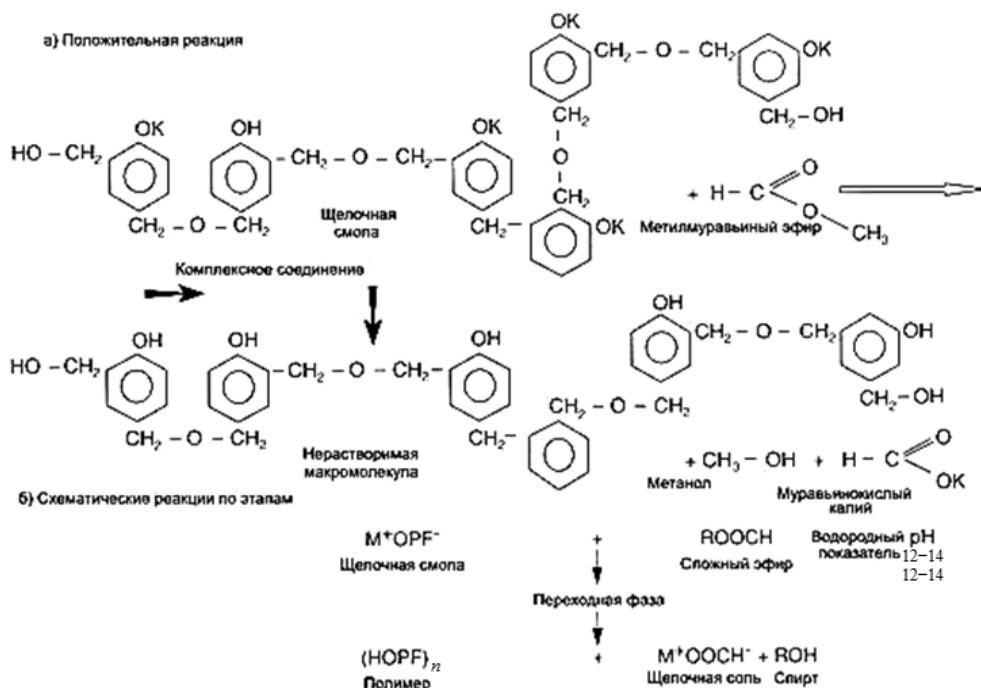


Рис. 2. Реакция отверждения щелочной смолы метилформиатом (с использованием газообразного эфира) и изменение величины pH за несколько этапов

Основные смолы обладают следующими специфическими характеристиками [13]:

- они меньше подвержены влиянию песка кислотной или щелочной природы, по сравнению со смолами, катализированными кислотами. При этом их использование не влечет за собой каких-либо проблем, даже при применении оливинового песка;

- продолжительность схватывания изменяется в зависимости от качества, а не количества отвердителя, поскольку химическая реакция, в результате которой происходит отверждение, не является катализируемой реакцией. Поэтому дозировка отвердителя может быть неточной, но в разумных пределах. Реакция отверждения может быть возобновлена с применением широкого ряда отвердителей, которые позволяют контролировать процесс отверждения. На практике живучесть формовочной смеси может быть установлена в диапазоне от нескольких минут до часа;

- форма не жесткая, так как полная полимеризация происходит только тогда, когда форма сильно нагревается от литника, – таким образом залитый металл оказывается в термопластичной форме.

Использование щелочных смол дает следующие преимущества [13]:

- более легкое очищение смесителей;
- оптимальная выбивка, так как форма все же имеет определенную степень гибкости;

– компенсация на тепловое расширение песка и, следовательно, меньшее количество таких дефектов, как облой или просечки, вызванные поверхностными трещинами на форме;

– повышенная эрозионная стойкость благодаря мгновенному отверждению поверхностей при их контакте с жидким металлом;

– количество газа, образуемого при заливке, и скорость его образования ниже, чем у обычных смол; а газы не содержат ни азота, ни серы.

Эти характеристики делают этот крепитель идеальным для форм, используемых для литья стали и чугуна с шаровидным графитом.

Наиболее широко используемыми в России смолами являются щелочные фенольные смолы. Большое распространение получила технология приготовления смесей со смолами данного типа, называемая альфа-сет процесс [15].

Далее рассмотрим подробнее процесс приготовления смесей, а также основные характерные величины времени и прочности, возникающие в процессе приготовления смесей.

Основные свойства самотвердеющих смесей

Самотвердеющие смеси обычно готовят в смесителях непрерывного действия: чистый, сухой песок смешивают с крепителем и катализатором. Смесь уплотняется вибрацией или вручную вокруг модели или набивается в стержневой ящик, компоненты смеси начинают взаимодействовать, упрочняя песок. Когда смесь достигает манипуляторной прочности, ее выбивают из формы или стержневого ящика, и она продолжает затвердевать до окончания химической реакции.

После смешивания связующего и отвердителя смесь имеет ограниченное «время работы» с ней или время живучести, в течение которого форма или стержень должны быть сформированы. На рис. 3 показана типичная кривая отверждения самотвердевающих смесей, по оси абсцисс откладываются характерные параметры времени, а по оси ординат – характерные величины прочности на сжатие [8].

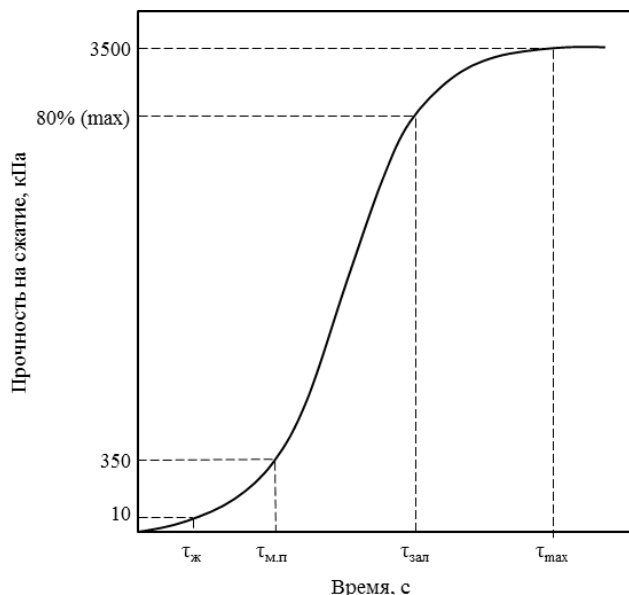


Рис. 3. Кривая отверждения самотвердевающих смесей:

$\tau_{ж}$ – время живучести; $\tau_{м.п}$ – время достижения манипуляторной прочности; $\tau_{зал}$ – время заливки; τ_{max} – время достижения максимальной прочности

В случае если длительность технологического цикла превышает живучесть смеси, то это приводит к снижению прочности. Время живучести обычно равно приблизительно трети времени достижения манипуляторной прочности [8] и может контролироваться типом катализатора и его содержанием. Время живучести и время достижения манипуляторной прочности должны быть выбраны в соответствии с типом и размером изготавливаемых форм и стержней, мощностью смесителей и временем, допустимым для повторного использования моделей. В некоторых связующих системах скорость взаимодействия компонентов сначала низкая, а затем ускоряется, так что соотношение $\tau_{ж}/\tau_{м.п}$ имеет большое значение. Данная особенность крайне важна при формовке отливок со сложными поднутрениями, так как операции формовки можно уделить больше времени [8].

Манипуляторные операции обычно возможны, когда смесь достигает значения прочности на сжатие ~ 350 кПа [8], но фактическая цифра, используемая на практике, зависит от типа связующей системы, склонности смеси к разрушению под действием тяжести до полного отверждения, качества оснастки и сложности изготавливаемых форм и стержней.

Для того чтобы произвести заливку, нет необходимости ждать до тех пор, когда смесь достигнет максимальной прочности, – необходимое время зависит от конкретных отливок; обычно заливку можно производить при достижении $\sim 80\%$ от максимальной прочности [8].

Основными свойствами для связующего фенольного типа являются [8]:

– *время живучести* ($\tau_{ж}$) – может быть определено как время после смешивания, в течение которого смесь имеет значение прочности на сжатие < 10 кПа; на этом этапе смесь пластична и может быть легко уплотнена;

– *время достижения манипуляторной прочности* ($\tau_{м.п}$) – может быть определено как время после смешивания, в течение которого смесь достигает значения прочности на сжатие 350 кПа. При таком значении большинство форм и стержней могут быть извлечены (из опоки/ящика) без риска повреждения;

– *время достижения максимальной прочности* (τ_{max}) – значение прочности на сжатие, которого часто достигает полностью отвержденная смесь – около 3000–5000 кПа.

Важнейшим технологическим свойством смесей, а следовательно, форм и стержней, является прочность. От характера формирования и непосредственно уровня прочности зависит производительность труда на таких участках, как изготовление форм и стержней, сборка, выбивка [16]. От этого параметра также зависит образование многих видов дефектов и в конечном счете проектирование технологии. В таблице приведены примеры дефектов форм, стержней и отливок, связанных с прочностью смеси [5].

Примеры дефектов форм, стержней и отливок

Вид дефекта формы или стержня	Причина образования	Вид дефекта отливки	Причина образования
При комнатной температуре		При взаимодействии формы и металла	
Поломки стержней при извлечении из оснастки, транспортировке, сборке	Низкая прочность, высокая хрупкость, неравномерность свойств по объему	Подутость	Повышенная пластичность
Осыпаемость стержней и форм	Низкая поверхностная прочность	Прорыв металла	Недостаточная прочность формы
Поломки после длительного хранения	Разупрочнение при хранении, внутренние напряжения второго рода	Нарушение размерной точности	Повышенная пластичность формы
Отрыв элементов формы при протяжке модели	Низкая прочность, высокая хрупкость	Ужимины	Низкая прочность в зоне конденсации, термические напряжения
Отслоение или разупрочнение поверхностного слоя при окраске	Низкая прочность смеси, пропитанной покрытием	Пригар	Низкая термостойкость формы

Рассмотрим более подробно механизм образования прочностных соединений в смесях на основе связующего фенольного типа.

Формирование прочностных соединений в смесях на основе связующего фенольного типа (альфа-сет процесс)

Согласно работе [5], прочность формы (стержня) как конструкции – это ее способность сопротивляться разрушению или деформированию под действием внешних нагрузок.

Нагрузки по длительности разделяют на кратковременные (протяжка модели), длительные статические (вес стержня на собранную форму) и длительные динамические (выбивка). В литейном цехе форма воспринимает также температурные напряжения. Прочность формы зависит непосредственно от ее конфигурации и размеров, а также от взаимодействия с используемой оснасткой. Немаловажный фактор, оказывающий влияние на прочность формы, – это прочность самого формовочного материала [5].

Смесь является скелетной коллоидной системой, поэтому формирование ее прочности основывается на следующих положениях физико-химической механики дисперсных систем [5]:

- прочность зависит от числа контактов между зернами в единице объема (N_V) и от прочности контактов (p);

- прочность контактов зависит от размера и конфигурации связующего «мостика» и прочности адгезионно-когезионного комплекса с учетом характера разрушения и внутренних напряжений.

Важным параметром также является концентрация контактов, отнесенная к единице площади разрушения N_S [5].

Формально прочность смеси должна быть пропорциональна N_S при растяжении и N_V – при изгибе и сжатии, как для более сложных видов нагружения, при следующем допущении [5]:

$$\delta = \frac{V_y}{S_y} = \text{const},$$

где V_y – удельный объем связующей композиции, см³ на 1 г смеси; S_y – удельная поверхность песка, см²/г.

Процесс связывания частиц формовочной смеси можно рассматривать как скрепление твердых тел жидким веществом при определенных условиях. Прочность связывания зависит от сил когезии и адгезии [5].

Адгезия – сцепление *разнородных* твердых или жидких тел (фаз) в результате межмолекулярного взаимодействия при соприкосновении их поверхностей. Адгезия измеряется работой, затраченной на разъединение частиц разнородного материала на границе раздела [5].

Когезия – связывание частиц *одного и того же* твердого тела или жидкости, приводящее к объединению этих частиц в единое целое. Причиной является межмолекулярное взаимодействие. Работу, затрачиваемую на преодоление сил сцепления между частицами, называют работой когезии [5].

При анализе формирования прочности стержней и форм основываются на упрощенной модели, где смесь рассматривают как систему сферических частиц одинакового диаметра, связанных «мостиками» связующего (рис. 4). Протяженность «мостиков» может быть намного больше их толщины. Например, как показано на рис. 4, толщина 2–8 мкм, а протяженность 40–100 мкм. Сами «мостики» при этом могут иметь сложную разветвленную структуру [5].

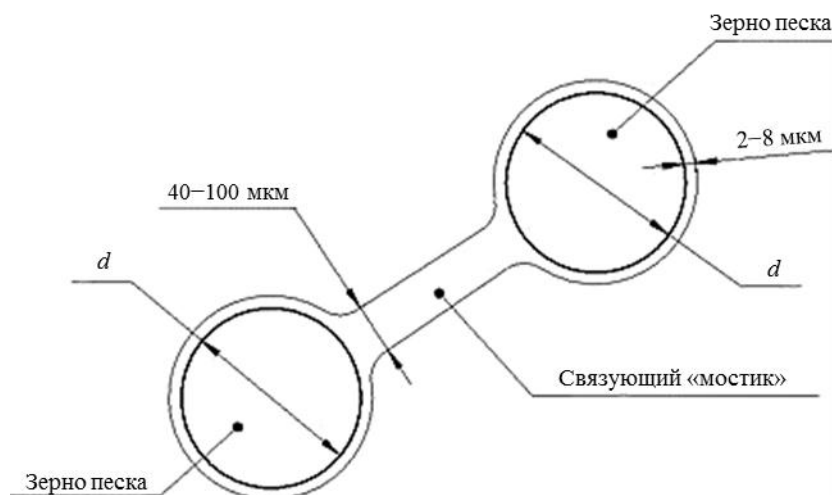
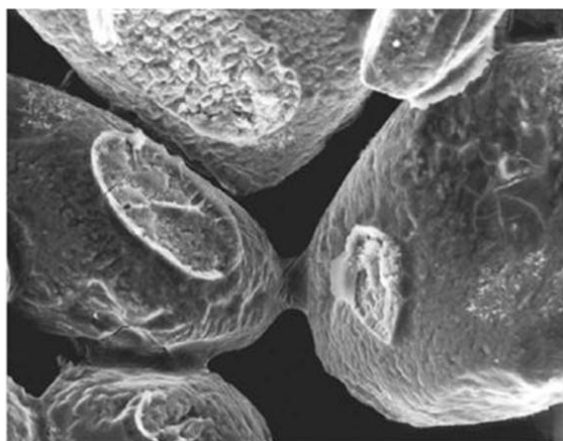


Рис. 4. Упрощенное представление смеси

Размер и конфигурация связующего «мостика» определяется толщиной пленки связующего, которая в свою очередь зависит от химической природы связующего, его вязкости, адгезии к наполнителю, содержания в смеси связующей композиции и от удельной поверхности наполнителя [5].

В качестве примера можно рассмотреть микроскопическое представление отвержденного Na_2SiO_3 (жидкое стекло). На рис. 5 показан пример связующего «мостика» смеси с более низким пределом прочности на растяжение. Песок состоит из круглых песчинок.

Рис. 5. Пример связующего «мостика» с более низким пределом прочности на растяжение затвердевшей Na_2SiO_3 системы с круглыми песчинками

Необходимо отметить, что в точках контакта отдельных зерен песка связующее образовало «чашу» при удалении смежного зерна песка. При исследовании прочности на разрыв отвержденной смеси, полученная прочность при растяжении составила лишь половину от требуемого значения. В случае, когда смесь была приготовлена с улучшающей добавкой, прочность при растяжении «мостика» увеличилась – эта система показана на рис. 6 [17].

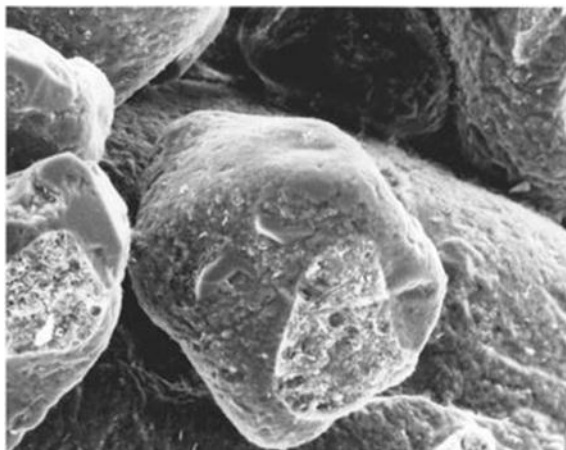


Рис. 6. Улучшенная система с повышенными связующими свойствами

В исследовании [17] проведен микроскопический анализ и выявлено, что точка разлома песка в улучшенной системе находится в центре зерна, а не в месте контакта зерен.

Для увеличения прочности смеси необходимо достигать оптимальной толщины оболочки и равномерности ее распределения, поскольку слишком толстая оболочка может привести к снижению прочности.

Определенное влияние на прочность смеси оказывают внутренние напряжения, возникающие вследствие усадки связующего в процессе отверждения. В каждом элементе напряжения уравниваются в пределах пары «зерно наполнителя–пленка связующего» с помощью сил когезии и адгезии и могут снижать как прочность отдельных элементов формы, так и формы/стержня в целом. Усадочные напряжения возникают вследствие испарения растворителя, воды, химической усадки, возникающей при образовании новых структур, и растут по мере развития усадки. У холодно-твердеющих смесей максимальный уровень внутренних напряжений достигается через 4–6 ч, когда процесс отверждения завершается и жесткость связующего становится максимальной [5].

Заключения

Несмотря на то, что за счет своей дешевизны песчано-глинистые смеси остаются лидерами в области единичного производства форм и стержней, в настоящее время в России широко применяются смеси на основе фенольных связующих на базе импортной технологии.

В настоящее время существует мало данных о влиянии химического состава связующих и их свойств на технологические свойства смесей. Связующие поставляются с химическим сертификатом и часто отсутствует понимание того, как повлияет на свойства формы изменение химического состава. Отсутствуют также практические методы регулирования свойств формы в зависимости от этих параметров. Без таких данных работа со смесями значительно усложняется.

Важнейшей характеристикой смеси является ее прочность. От характера формирования и непосредственно уровня прочности зависит производительность труда на таких участках, как изготовление форм и стержней, сборка, выбивка.

В связи с этим целью дальнейших исследований будет получение экспериментальной зависимости прочности смеси от времени отверждения и соотношения «связующее–катализатор».

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономаренко О.И., Колесник Е.В., Евтушенко Н.С. Исследование прочностных свойств смоляных ХТС на хромитовых песках // Литейное производство. 2015. №3. С. 5–7.
2. Дуюнова В.А., Мухина И.Ю., Уридия З.П. Новые составы и технология получения противопригарных присадочных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №11. Ст. 03. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 26.01.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-3-3.
3. Леонов А.А., Дуюнова В.А., Ступак Е.В., Трофимов Н.В. Литье магниевых сплавов в разовые формы, полученные новыми методами // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №12. Ст. 01. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 26.01.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-1-1.
4. Трухов А.П., Сорокин Ю.А., Ершов М.Ю. и др. Технология литейного производства: Литье в песчаные формы: учеб. М.: Академия, 2005. 528 с.
5. Жуковский С.С. Холоднотвердеющие связующие и смеси для литейных стержней и форм: справочник. М.: Машиностроение, 2010. 256 с.
6. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. №2 (11). С. 52–55.
7. Каратаев А.М., Пономаренко О.И., Евтушенко Н.С. и др. Формовочные смеси с новым смоляным связующим // Литейное производство. 2010. №1. С. 31–34.
8. Foseco Non-Ferrous Foundryman's Handbook. 11th ed. / ed. by John R. Brown. Butterworth Heinemann. URL: [http://alexandria-library.space/files/Ebooks/WorldTracker/Engineering/Metallurgy/Foseco%20Non-Ferrous%20Foundryman%27s%20Handbook%20\(11th%20Edition\).pdf](http://alexandria-library.space/files/Ebooks/WorldTracker/Engineering/Metallurgy/Foseco%20Non-Ferrous%20Foundryman%27s%20Handbook%20(11th%20Edition).pdf) (дата обращения: 26.01.2018).
9. Дуюнова В.А., Козлов И.А. Холоднотвердеющие формовочные смеси: перспективы использования при литье магниевых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №1. С. 41–43.
10. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
11. Modern Casting breaks down the U.S. metalcasting industry by material, process and state: a modern casting staff report // Modern Casting Journal. January, 2015. P. 25–27. URL: <http://www.afsinc.org/multimedia/contentMC.cfm?ItemNumber=17657> (дата обращения: 26.01.2018).
12. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
13. Галанте Г., Микилли О., Масперо Р. Формовка с применением ХТС. Наш взгляд. Луино: IMF Луино, 1997. Ч. 2. 343 с.
14. Дуюнова В.А., Волкова Е.Ф., Уридия З.П., Трапезников А.В. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 225–241. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-225-241.
15. Кафтаников А.С., Нуралиев Ф.А., Степашкин Ю.А. Свойства жидкостекольных ХТС с пониженным содержанием связующего // Литейное производство. 2015. №1. С. 31–33.
16. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
17. LaFay V. Application of No-Bake Sodium Silicate Binder Systems. American Foundry Society // International Journal of Metalcasting. 2012. Vol. 6. Is. 3. P. 19–26. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03355530> (дата обращения: 26.01.2018).