

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА (УДП) НА ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ

В.А. Марков, А.М. Гурьев, К.В. Мамаев, К.Е. Нефёдов,
Ю.Н. Антуфьев, Е.В. Маркова

Получение отливок в разовых формах с чистой поверхностью является одним из актуальных вопросов литейного производства. Качество получаемой поверхности в частности зависит от свойств формовочных смесей, которые в свою очередь зависят от свойств компонентов смеси. Кроме того, важное значение имеет и вопрос восстановления свойств оборотных смесей.

В теории и практике производства отливок существует несколько направлений по повышению чистоты поверхности и устранению или уменьшению вероятности образования пригара. С технологической точки зрения в современных условиях производства наиболее предпочтительным является направление использования единых формовочных смесей с добавками, позволяющими существенно повысить их антипригарные свойства, так как применение покраски или облицовочных смесей усложняет производственный процесс потребностью дополнительных операций, рабочих мест, технологического и транспортного оборудования.

Для улучшения чистоты поверхности отливок в формовочную смесь вводят специальные антипригарные добавки, обеспечивающие ей оптимальные свойства. Исследования показали, что величина пригара, степень шероховатости, а также качество отливки в целом, в значительной мере обусловлены зерновым составом смеси и применяемыми антипригарными добавками. Известно, что при заливке металла в форму, происходит непосредственный его контакт с поверхностью зерен - адгезивной оболочкой, а не с самим зерном. Поэтому если сформировать необходимую термостойкую пленку на поверхности зерен, появится возможность применения менее термостойких материалов в качестве зерновой основы смеси. При производстве отливок из чугуна в качестве антипригарных добавок широко применяются разнообразные углеродсодержащие материалы (УСМ). Среди УСМ наибольшее распространение имеет молотый или гранулированный каменный уголь. Однако, этот материал не полностью отвечает современным условиям литейного производства по многим парамет-

рам, поэтому многие исследователи занимаются изысканием новых более эффективных углеродсодержащих материалов, которые позволяли бы получать отливки с высокой чистотой поверхности или требовали минимальных затрат на их очистку.

Анализ литературных источников показал, что эффективность известных углеродсодержащих антипригарных добавок зависит главным образом от количества и кинетики выделения углеродсодержащего продукта – пироуглерода. Согласно действующим технологическим процессам управление механизмом образования пироуглерода в литейной форме можно осуществлять только лишь за счет подбора исходного углеродсодержащего материала и его количества.

Для создания управляемого процесса формирования антипригарных и других свойств смесей, предлагается непосредственно на стадии приготовления вводить в их состав готовый углеродсодержащий материал – ультрадисперсный пироуглерод (УДП), получаемый за пределами литейной формы и отличающийся высокой термостойкостью, дисперсностью и химической активностью. При этом в процессе перемешивания компонентов смеси на поверхности зерен песка уже будет сформирована адгезивная оболочка с частицами готового УДП. Изготовленная форма, и ее рабочие поверхности будут уже покрыты частицами УДП. Такой подход к решению проблемы позволит полностью контролировать и управлять процессом формирования антипригарных свойств смеси на стадии ее приготовления.

В случае применения УДП в необходимых количествах при обороте смеси в ней будет отсутствовать все многообразие побочных и промежуточных продуктов термического разложения УСМ, связанных с получением пироуглерода (зола, кокс, сернистые соединения, тяжелые углеводороды и т.п.) Применение готового УДП со стабильными и заранее известными свойствами позволит создать условия управления механизмом формирования свойств формовочных смесей.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА (УДП) НА ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ

При выявлении механизма влияния УДП на формирование свойств формовочных смесей при нагревании необходимо, прежде всего, рассмотреть процессы формирования структуры смесей с УДП в процессе смесе-приготовления.

При смесе-приготовлении песчано-глинистых смесей происходит одновременно несколько процессов. При сухом перемешивании частицы глинистого связующего под действием деформации сдвига подвергаются измельчению и механоактивации, распределению среди зерновой основы и формированию текстуры адгезивной оболочки при одновременном покрытии их поверхности частицами УДП. Частицы УДП, имея намного меньшие размеры и открытые углеродные связи, взаимодействуют с открытыми силановыми и силаксановыми связями на поверхности частиц глинистого связующего и кварцевых зерен. При взаимодействии с частицами глинистого связующего частицы УДП располагаются по их базальным поверхностям, где плотность открытых силановых и силоксановых связей больше. Образующаяся слоистая текстура частиц адгезивной оболочки с добавками УДП представляет собой текстуру типа "сэндвич", когда частицы адгезивной оболочки разделены между собой не только молекулами свободной воды, но и ультрадисперсными, термостойкими частицами УДП. Важно отметить, что в результате измельчения и механоактивации поверхности частиц глинистого связующего и одновременной механоактивации поверхностных слоев зерен кварца образуется активный аморфный кремнезем, т.е. оба компонента смеси в поверхностных слоях имеют одно и то же структурное звено, а именно, тетраэдр диоксида кремния с открытыми силановыми и силоксановыми связями и рентгеноаморфную фазу той же природы. В работах Р. Айлера, Г.В. Куколева и В. Эйтеля показано химическое взаимодействие воды и аморфного кремнезема. На первой стадии часть водорастворимого кремнезема, в дальнейшем обозначаемого (SiO_2), растворяется, образуя гель, который является вяжущим веществом, или адгезивным субстратом. Силикагель придает повышенную прочность зернам песка и твердым силикатным частицам, образуя пленку толщиной примерно в 0,03 мк. Таким образом, носителем прочности смеси является адгезивный субстрат, состоящий главным образом из силикагеля, включающего в качестве интерглобулярной среды продукты реакции воды и аморфного кремнезема поверх-

ностных слоев частиц. Всю систему адгезивного субстрата, включая и частицы адгезивной оболочки, можно рассматривать как коагуляционно-тиксотропную систему. Из чего следует, что при приготовлении смеси происходит формирование на поверхности зерен песка слоя адгезивной оболочки, состоящей из частиц глинистого связующего, мелкой фракции песка или осколков, сложных силикатов и материала спец добавок (имеющих размер частиц меньших по сравнению с размерами частиц глинистого связующего), связанных между собой адгезивным субстратом, основой которого является гель поликремниевых кислот - силикагель. Можно резюмировать, что определяющим фактором образования слоистой текстуры адгезивной оболочки и аморфного кремнезема в адгезивном субстрате являются деформации сдвига и фрикционное движение частиц и зерен смеси в процессе перемешивания - основа механизма формирования связующих свойств минеральной составляющей компонентов смеси. Сформированная на поверхности частиц комплексная адгезивная система, обладающая вяжущими свойствами за счет аморфного кремнезема адгезивного субстрата, высокой термостойкостью и антипригарными свойствами за счет частиц УДП, не смачивается жидким металлом т.к. этому способствует наличие частиц УДП.

В процессе смесе-приготовления жидкостекольных смесей, твердые частицы УДП или их агрегаты, смачиваясь, включаются в объем жидкой фазы, образуя на поверхности зерен наполнителя связующую композицию. В процессе структурообразования и отверждения жидкостекольного связующего идет образование октамерных полиионов (Si_8O_{20})⁸⁻, которые служат зародышами для образования коллоидных частиц. Они наращиваются за счет конденсирующихся на их поверхности ионов-мономеров и, в конце концов, становятся частицами кремнезема с сердцевинной из молекулярной SiO_2 и с поверхностью, несущей отрицательный заряд, благодаря группам SiOH. Такие структуры благодаря силоксановым связям создают пространственные структуры – гели и силикагели с высокопористой структурой. Известно, что первичные частицы силикагеля являются мельчайшими кристаллитами, структура которых сходна со структурой кристобалитов. Следовательно, в процессе гелеобразования происходит конденсация цепей с выделением воды и формированием надмолекулярной структуры изомеров типа кристобалита. Образующаяся

первичная структура геля охватывает наноразмерные частицы УДП и стягивается вокруг них огромным числом Ван-дер-ваальсовых связей, возникающих при плотном контакте структурных единиц первичного остова, исключая свободный выход включенного вещества (частиц УДП и вода) из структуры надмолекулярных изомеров типа β -кristобалита. При этом образуются соединения внедрения — частицы УДП зажатые в структуре изомеров. Валентные силы соединений внедрения отсутствуют, в них присутствует пространственная связь. Силы Ван-дер-Ваальса, действующие на частицы включенного органического или неорганического вещества, весьма невелики. Энергия связи включенной частицы может оказаться достаточно большой из-за того, что одна включенная частица окружена многими молекулами основного включающего вещества, в гелях на основе жидкого стекла — молекулами SiO_2 . Следовательно, можно заключить, что в процессе гелеобразования жидкого стекла при его отверждении, в развитую систему пор гелей захватываются и прочно удерживаются частицы УДП имеющие ультрадисперсный вид, характеризующийся высокой химической активностью, т.е. на поверхности зерновой основы смеси формируется термостойкая адгезивная оболочка с соединениями внедрениями. Высокая однородность распределения компонентов (частиц УДП в жидком стекле) и аморфность продуктов деструкции гелеобразных связующих (образования аморфного SiO_2 при нагревании) способствует интенсификации процессов взаимодействия между компонентами связующих композиций из жидкого стекла и УДП в процессе нагрева.

Для установления механизма воздействия микродобавок УДП на формирование свойств смесей при высокотемпературном нагреве применялись дифференциально-термический (ДТА), термогравиметрический (ТГ) и рентгеноструктурный анализы, как исходных компонентов, так и их композиций. При проведении ДТА и ТГ использовали дериватограф системы Paulik (Венгрия) при этом нагрев навески осуществлялся в атмосфере воздуха, рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.

В ходе ДТА и ТГ исследований добавки УДП (кривая 1, рисунок 1) было установлено, что при нагреве навески в интервале температур 20..420°C не происходит практически ни каких изменений на кривых ДТА и ТГ, что свидетельствует о высокой устойчивости УДП к процессу окисления в данном температур-

ном интервале. При дальнейшем нагреве УДП происходит его термодеструкция с выделением CO и CO_2 . Установлено, что процесс термодеструкции интенсифицируется с увеличением температуры.

Исследование методом ДТА и ТГ композиции бентонит + УДП при соотношении 5:1 показывает, что происходит существенное изменение характера кривой потери веса относительно «чистого» бентонита (рисунок 1). Для «чистого» бентонита потеря веса начинается практически с 130°C (кривая 3, рисунок 1), а смесь бентонита с УДП (кривая 2, рисунок 1) начинает интенсивно терять вес (дегидратация) при температуре более 470°C. Этот факт имеет принципиальное значение для долговечности смеси.

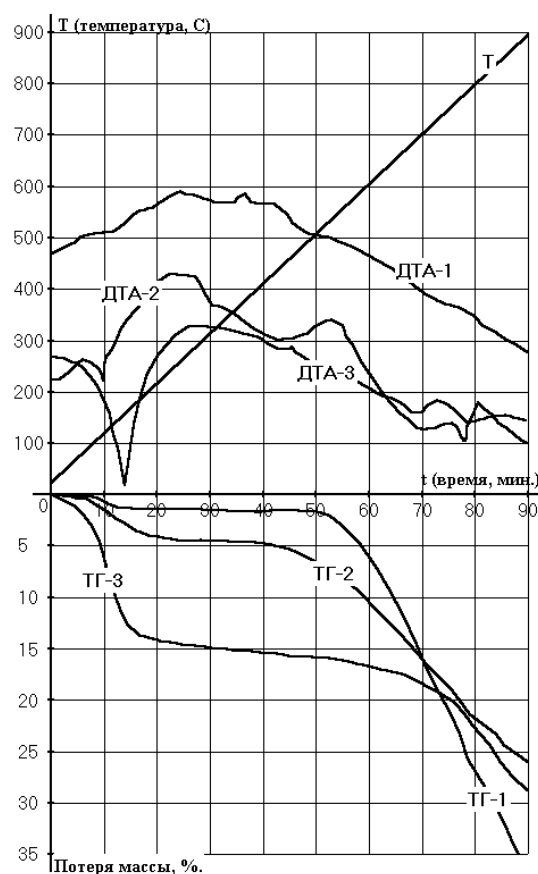


Рисунок 1 – Дериватограммы при нагреве компонентов песчаноглинистой адгезивной оболочки до 900 °C: 1-УДП марки П 324; 2-Черногорский бентонит и УДП марки П 324 в соотношении 5:1; 3-Черногорский бентонит

Кроме того, на дериватограмме композиции бентонит + УДП наблюдаются экзотермические эффекты с пиками в интервале температур 680..800°C, которые могут отображать полиморфные превращения в бен-

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА (УДП) НА ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ

тоните, процессы термодеструкции УДП, а также возможные процессы образования ультрадисперсных бескислородных соединений. Повышение термостойкости и вяжущей способности бентонита с добавками УДП имеет принципиально важное значение, т.к. изменение механизма дегидратации глинистого связующего является ключом к пониманию механизма формирования адгезивной оболочки на поверхности зерна и ее долговечности. Долговечность адгезивной оболочки будет определять расход свежего глинистого связующего (бентонита) и УДП. В процессе исследований было установлено, что формовочная смесь с УДП после нагрева до 300-400°C проявляет более высокие прочностные свойства, чем смесь без УДП.

На основе ДТА и ТГ можно резюмировать, что в процессе заполнения формы металлом и прогреве смеси частицы глинистого связующего, покрытые частицами УДП, отдают воду, проходя все стадии дегидратации, сближаются до критического расстояния, но при этом они не могут образовывать прочные агрегаты, т.к. они разделены между собой частицами УДП, которые выполняют роль экрана или разделителя между частицами глинистого связующего и адгезивного субстрата. Экранирующий эффект частиц УДП является принципиально важным моментом в понимании роли текстуры типа "сэндвич".

Наличие малопрочных агрегатов частиц УДП в адгезивной оболочке глинистого связующего оборотной смеси позволяет интенсифицировать процесс смесеприготовления, т.е. ускорить формирование свойств смеси. Следует отметить, что малопрочные агрегаты частиц глинистого связующего разрушаются при перемешивании по тем поверхностям, где расположены частицы УДП, т.е. частицы глинистого связующего как бы возвращаются к той дисперсности, которую они имели в предыдущем цикле смесеприготовления плюс образование новых мелких частиц в результате процесса дезагрегации. Данное явление имеет очень важное значение для долговечности формовочной смеси, повышение ее свойств за счет более полного использования вяжущих способностей глинистого связующего.

При проведении исследований методом ДТА и ТГ по установлению влияния УДП на свойства жидкостекольных смесей навески готовились путем тщательного смешивания компонентов с последующим отверждением полученного комплексного связующего. Кроме того, для выявления взаимодействия УДП с кремнеземом при высоких температурах навески готовились из жидкого стекла с различным содержанием УДП.

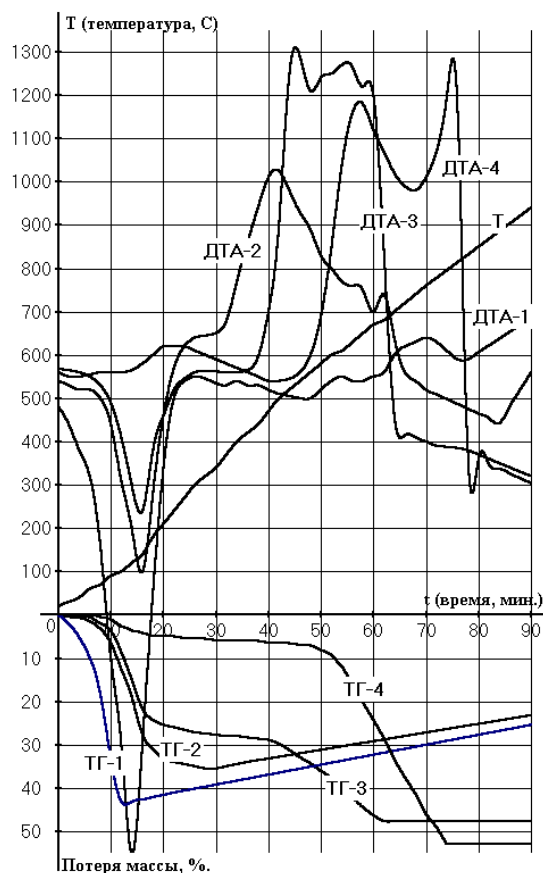


Рисунок 2 – Дериватограммы при нагреве компонентов жидкостекольной адгезивной оболочки до 900 °С: 1- жидкое стекло; 2-жидкое стекло и УДП марки П 324 в соотношении 9:1; 3- жидкое стекло и УДП марки П 324 в соотношении 4:1; 4- жидкое стекло и УДП марки П 324 в соотношении 1:1

Исследованиями установлено (рисунок 2), что при нагревании композиций состоящих из жидкого стекла и УДП с различным содержанием последнего дериватографические кривые аддитивно складываются из дериватографических кривых жидкого стекла и УДП. Так при нагревании композиций в интервале температур 60..300°C на кривых ДТА наблюдаются эндотермические эффекты, свидетельствующие о протекании процессов дегидратации, а также небольшие экзотермические эффекты обусловленные процессами окисления примесей содержащихся в УДП. Кроме того, в этом температурном интервале в результате дегидратации композиций происходит их усадка, в результате чего ультрадисперсные частицы УДП зажимаются и прочно удерживаются в пористой структуре кремнегеля. Установлено что, потеря веса в процессе нагрева связующих композиций из-

меняется с увеличением содержания УДП. При увеличении содержания УДП потеря веса становится менее интенсивной. Нагревание связующих композиций до более высоких температур показало, что в интервале температур 500..800°C наблюдаются большие экзотермические эффекты, обусловленные рядом процессов: частичной термодеструкцией УДП с выделением газовой фазы CO и CO₂, образованием ультрадисперсных кристаллов SiO₂, возможным образованием ультрадисперсных бескислородных соединений. Однако, пики экзотермических эффектов композиций с различным содержанием УДП кремнегеля смещаются, что обусловлено соотношением между УДП и кремнегелем.

Известно, что в большинстве случаев органические соединения в гелях сохраняются до высоких температур, если высокотемпературное воздействие на гели производилось при значительных скоростях нагрева, присутствии наноразмерного углерода (частиц УДП) в структуре геля способствует образованию при низких температурах карбидовых фаз в присутствии паров воды.

Кроме того, при воздействии высоких температур на композицию кремнезем + УДП при частичном окислении последнего, создается восстановительная атмосфера, что в свою очередь вызывает кислородный дефицит. Известно, что при кислородном дефиците образуются правильные тетраэдры со связями Si - C вместо Si - O, за счет чего образуются первые координационные сферы SiC. Образование в гелях SiC подтверждается появлением полосы поглощения Si - C при 710 см⁻¹ на ИК-спектрах, начиная с 500 °C, а после термообработки при 900 °C эта полоса имеет максимум интенсивности. Кроме того, известно, что сохранение углерода и групп OH в гелях кремниевой кислоты при определенных условиях термообработки их даже на воздухе, а также образование активного аморфного SiO₂, который восстанавливается до SiO и Si, особенно легко в защитных средах, является предпосылкой образования бескислородных соединений при низких температурах. Следовательно, еще одним фактором свидетельствующим об образовании бескислородных соединений в структуре композиции из кремнезема и УДП при высокотемпературном воздействии служит то, что образование расплава силикогеля пресекает доступ кислорода внутрь каркаса SiO₂, что способствует дальнейшему формированию углеродной системы за счет предотвращения окисления УДП при воздействии высоких

температур на данную композицию и, следовательно, синтезу бескислородных соединений, в первую очередь SiC, даже при нагревании на воздухе.

Основными способами получения карбида кремния являются синтез из элементов, взаимодействие SiO₂ с углеродом, синтез из растворов-расплавов, осаждение из газовой фазы. Полагают, что наиболее вероятно образование карбида кремния по реакции SiO₂ + 3C = SiC + 2CO. Но многие исследователи отмечают участие SiO в процессах синтеза SiC. Термодинамическими исследованиями в системе Si-O₂-C показана возможность существования SiO при достаточно низких температурах, что и обуславливает возможность синтеза наноразмерного SiC при температурах около 500 °C. Такой низкотемпературный синтез, вероятно, возможен на молекулярном уровне, что и объясняет синтез SiC из углерода соединений внедрений гелевой системы и SiO, образованного в результате восстановления аморфного ультрадисперсного кремнезема гелей, при высокотемпературном воздействии начиная от 500 °C. Синтез SiC при таких низких температурах подтверждает создание в микрообъемах необходимой восстановительной газовой среды. Установлено, что синтез карбида кремния из углерода и SiO₂ происходит в газовой среде CO/CO₂ = 9:1 при относительно низкой температуре. Восстановительный процесс приводит к образованию паров SiO. Именно образование SiO способствует интенсификации процесса карбидообразования. Чем мельче частицы углерода, тем мельче кристаллы образующегося SiC. Наличие атомарного углерода может привести к синтезу наноразмерного SiC.

Резюмируя можно сказать что, сохранение углеродсодержащих компонентов в гелевом соединении внедрении предопределяет синтез карбидов кремния из этого материала. Создание восстановительной среды приводит к интенсификации синтеза бескислородных соединений. Подтверждением этого является наличие пиков β-SiC на дифрактограммах композиций, термообработанных при температуре 1000°C (рисунок 3). Небольшая интенсивность пиков на дифрактограммах свидетельствует об образовании аморфных или мелкокристаллических соединений в результате взаимодействия компонентов связующих композиции. Анализируя дифрактограммы (рисунок 3) можно заключить следующее: в процессе нагрева композиции кремнезем + УДП (рисунок 3 - 2) протекает процесс образования новой высоко-

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА (УДП) НА ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ

температурной высокодисперсной фазы β – SiC, что

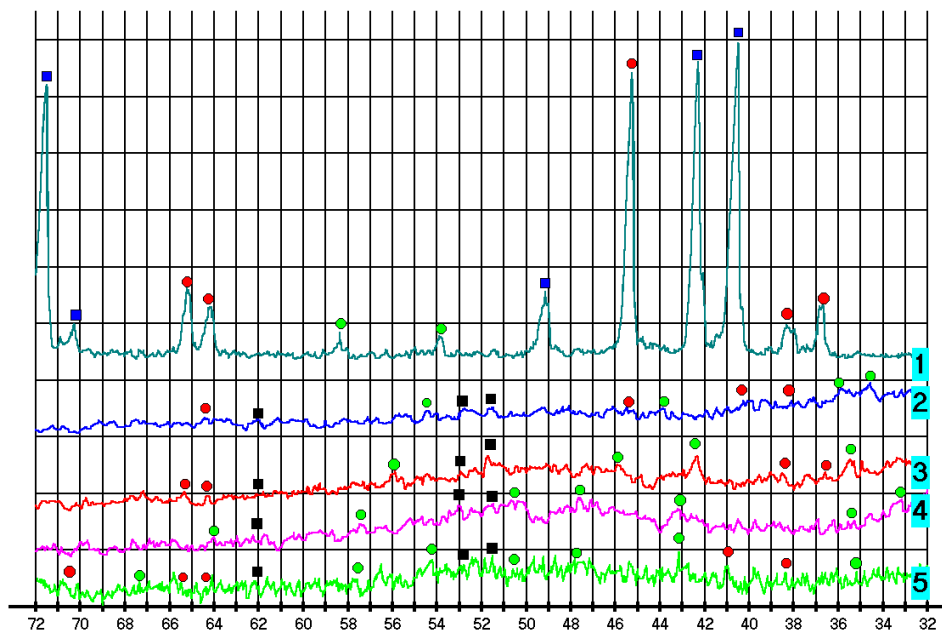


Рисунок 3 – Дифрактограммы композиций, имитирующих адгезивную оболочку жидкостекольной смеси с УДП термообработанных при 1000 °С. 1–эталон SiC; 2–жидкое стекло + УДП; 3–жидкое стекло+УДП+аморфный SiO₂; 4–аморфный SiO₂+УДП 3:7; 5–аморфный SiO₂+УДП 1:1. ■ – SiC; ● – β -SiC; ▲ – графит C; ▲ – кварц SiO₂

объясняется созданием всех описанных выше предпосылок для протекания данной реакции; дифрактограмма композиции кремнезем+ДП+аморфный SiO₂ (рисунок 3-3) прогретой при 1000 °С также показывает протекание реакции с образованием β – SiC; на дифрактограмме композиции из аморфного SiO₂ + УДП (рисунок 3 - 4) не наблюдается пиков новообразований так как не соблюдается условие кислородного дефицита, однако при увеличении содержания УДП в композиции приводит к созданию плотной восстановительной атмосферы и синтезу β – SiC.

В ходе промышленных испытаний формовочных смесей с добавками УДП было установлено, что у смесей повышается термостойкость и антипригарные свойства, в результате чего отливки, полученные в формах из смесей с УДП имели более равномерную шероховатость, а также не имели металлизированного пригара. Кроме того, у жидкостекольных смесей существенно улучшилась выбиваемость, а у песчано-глинистых сократилось время восстановления физико-механических свойств отработанных смесей. Необходимо также отметить, что использование УДП в составе формовочных смесей привело к улучшению их физико-механических и технологических свойств. Проведенные ис-

следования позволяют заключить, что образование ультрадисперсных карбидов кремния и сохранение частиц УДП в структуре адгезивной оболочки формовочных смесей в процессе высокотемпературного нагрева и охлаждения приводит к улучшению ряда их рабочих и технологических свойств.

Выводы:

Введение в состав формовочных смесей ультрадисперсных частиц пироуглерода (УДП) приводит к изменению ряда свойств смесей. Прежде всего, в песчаноглинистых смесях повышаются антипригарные и физико-механические свойства, в жидкостекольных смесях значительно (в 2-7 раз) улучшается выбиваемость. Кроме того, изменяются теплофизические свойства смесей, что приводит к тому, что объемная кристаллизация переходит в последовательную, и в результате чего появляется возможность контролировать процесс образования и развития усадочной раковины. Появляется возможность рецептурно технологического управления физико-механическими, технологическими и рабочими свойствами.

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова