

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЕДИНЫХ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

В.А. Марков, А.А. Апполонов, К.Е. Нефедов, М.В. Пешков

Для концептуального понимания процесса приготовления единых песчано-глинистых смесей (ПГС) целесообразно определить понимание самого термина.

В технической и научной литературе нет четкого обозначения понятия процесса, что позволяет применять разные термины: "смешение", "смешивание", "перемешивание" т.п.

В этой связи проведено разграничение процессов смесеприготовления по конечной цели:

1. **Процесс смешения (смешивания)** - процесс физико-механического взаимодействия рабочих органов смесителя с компонентами смеси, в результате которого достигается усреднение состава смеси в объеме замеса, количественно оцениваемое коэффициентами вариации распределения концентрации компонентов.

2. **Процесс перемешивания** - процесс физико-механического взаимодействия рабочих органов смесителя с компонентами смеси, в результате которого достигается требуемая технологическая готовность смеси, количественно оцениваемое комплексом свойств (ПГС).

Следовательно, процесс приготовления единых ПГС и достижение ими требуемых технологических и физико-химических свойств определяется процессом перемешивания, длительность и характер протекания которого в значительной степени определяются механизмом взаимодействия рабочих органов смесителя с компонентами смеси, их состоянием и свойствами.

Анализ вариантов рецептурно - технологического управления механизмом формирования свойств ПГС путем предварительной обработки освежающих добавок показал, что они имеют ограниченные возможности, т.к. единые ПГС на 90-98% состоят из оборотной смеси, многократно прошедший производственный цикл по всем пределам (смесеприготовление, формообразование, нагревание залитым металлом, охлаждение и т.д.), в результате чего исходные компоненты претерпевают существенную трансформацию состояния и свойств. Кроме того, установлено что зерна оборотной смеси после многократных производственных циклов покрыты оболочкой сложного и неконтролируемого состава

("оолитной" оболочкой), в результате чего контакт зерновой основы смеси с жидким металлом осуществляется непосредственно через эту оболочку, определяющую механизм формирования качества поверхности отливок и многие свойства смеси.

Анализ составов производственных единых ПГС показал, что освежающие добавки глинистого связующего составляют от 0,3% до 0,8% по сухому бентониту или от 1,2% до 3% по бентонито - угольной суспензии, а содержание активного глинистого связующего в готовой формовочной смеси составляет от 6% до 11%. Из этого следует, что освежающие добавки составляют всего лишь 5-15% от содержания активного глинистого связующего в готовой смеси, а основная масса активного глинистого связующего вносится оборотной смесью, которая является основным компонентом ПГС. Освежающие добавки в таком количестве не могут оказывать определяющего влияния на формирования свойств готовой смеси. Следовательно, оболочка покрывающая зерновую основу оборотной смеси, вносит в готовую ПГС основную массу активного глинистого связующего (85-95%), которое требует восстановления своих вяжущих свойств в процессе смесеприготовления для придания готовой ПГС требуемой технологической готовности.

Установлено, что в результате многократного оборота происходит укрупнение зернового состава оборотной смеси по сравнению с гранулометрическим составом песка освежения. Если песок освежения содержит преимущественно фракцию 0,2, то в оборотной смеси, в зависимости от технологических параметров процесса и системы смесеприготовления, могут преобладать фракции: 0,4; 0,63 и более крупные, что негативно влияет на формирования качества поверхности отливки.

Исследования гранулометрии и зернового состава показали, что оборотная смесь содержит: **агрегатированное зерно** - состоит из исходных кварцевых и новообразованных зерен, скрепленных между собой адгезивным субстратом, и формирующие фракции: 0,6-1 мм;

конгломераты зерен - представляющие собой фракции: 1,6-2,5 мм и более

крупные, состоящие из относительно непрочных зерен оборотной смеси (блочных и агрегатированных) и прочных зерен, образованных остатками стержней и скрепленных термодеструктировавшим связующим.

Кроме того, в оборотной смеси присутствуют все многообразие сложных силикатов, имеющих термодинамическую возможность образоваться в слоях литейной формы.

Реальная единая **ПГС** является сложной многокомпонентной физико-механической системой, основной составляющей которой является оборотная смесь, представляющая собой новое качественное состояние формовочного материала, характеризующееся новым зерновым составом и трансформированным зерном, которое уже покрыто адгезивной оболочкой, содержащей активные компоненты.

Дезагрегация зерен крупных фракций, восстановление и развитие вяжущей способности адгезивной оболочки зерновой основы, вносимой оборотной смесью, является основной задачей процесса смесеприготовления единых **ПГС**.

Концепция интегрального механизма формирования свойств **ПГС** в процессе смесеприготовления определяется следующими положениями:

1. Механизм формирования свойств **ПГС** при перемешивании должен одновременно охватывать все иерархические уровни процессов, начиная от макроуровня - рабочее пространство смесителя и взаимодействие рабочих органов с компонентами смеси, обеспечивая движение организованного потока и конвективное перемешивание, до нано- и пикоуровней, определяющих образование активных центров и разорванных электронных связей, способствующих протеканию химических реакций и формированию адгезивного субстрата.

2. Для одновременного развития всех процессов механизма формирования свойств **ПГС**, связанных с образованием адгезивной оболочки и адгезивного субстрата, необходимо создать в слоях смеси:

монозерно - кварцевые зерна, покрытые адгезивной оболочкой, толщина оболочки 10-30 мкм;

блочное зерно - новообразованное зерно, из осколков и мелкой фракции кварцевых зерен, частиц шамотизированного глинистого связующего и других силикатов, прочно скрепленных между собой и по общей по-

верхности покрыты адгезивной оболочкой и формирующие фракции: (0,4-0,6 мм);

деформации сдвига и пластического течения, обеспечивающие фрикционное движение относительно друг друга частиц и зерен компонентов смеси в циклическом режиме "нагружение - отдых". При этом, чем больше будет происходить одновременно единичных актов в объеме замеса, тем выше эффективность процесса смесеприготовления.

3. Зерна кварцевого песка при сдвиговых деформациях фрикционно перемещаются друг относительно друга, происходит механикоактивация поверхностных слоев частиц и зерен песка с образованием высокореакционного аморфизированного слоя кремнезема и мозаичная электризация поверхности зерна, как результат пьезо-, трибо- и пирозэффектов кварца.

При относительном фрикционном движении частиц и зерен кварцевого песка происходит вскрытие новых поверхностей с разрывом химических связей и образованием парамагнитных центров (**ПМЦ**).

Возможные варианты образования **ПМЦ** можно представить следующим образом:

Неспаренный электрон **ПМЦ** у атома кремния занимает Sp^3 - гибридную орбиту (положительный заряд) (а) и одновременно происходит образование и другой частицы со связью, несущей отрицательный заряд (б), характерный для гомолитического разрыва одной, двух связей с образованием соответствующего количества открытых валентностей, способных взаимодействовать между собой или с открытыми валентностями (функциональными группами) других компонентов смеси.

Происходящая при сдвиге аморфизация поверхностных слоев кварца существенно ускоряет процессы его твердофазного и гетерофазного взаимодействия с другими веществами, в частности, увеличивает растворимость аморфного кремнезема в воде и приводит к появлению у активированного кварцевого зерна в суспензии вяжущих свойств. Деформация сдвига поверхностных слоев кварцевого зерна приводит к нарушению дальнего порядка в расположении тетраэдров и деформации силоксановой связи, то время кремнекислородный тетраэдр, как структурная единица кристалла, сохраняется, за исключением самых наружных атомов, где происходит разрыв связей, что и позволяет получить прочно скрепляющий адгезивный субстрат, в основе которого находится аморфный водорастворимый

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЕДИНЫХ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

кремнезем, способный к полимеризации. При повторном воздействии сдвиговых деформаций "старые" поверхности также интенсивно генерируют **ПМЦ**, причем намного быстрее, чем образуются активные центры на новых поверхностях твердых частиц.

4. Частицы глинистого связующего, располагаясь между зернами песка и под их действием, как рабочих тел, подвергаются измельчению и механоактивации. Разрушение (деагрегация) частиц происходит по направлениям, совпадающим с плоскостями спайности сложных силикатов разрывом слабых связей, локализованных в этих областях, что приводит к образованию разорванных связей и увеличению заряда на поверхности вновь образованных мелких частиц. Плоскости спайности являются базальными поверхностями частиц, следовательно, наибольшее количество открытых связей образуется на базальных поверхностях. Мелкие частицы из-за своей анизометричности и электрического заряда частиц и зерен песка получают пространственную ориентацию и образуют слоистую текстуру на поверхности зерен песка. При деагрегации частиц глинистого связующего под действием сдвиговых деформаций также происходит аморфизация поверхностных слоев частиц с уменьшением степени их окристаллизованности.

5. Мелкие осколки (обломки) кварцевых зерен, а также мелкие частицы кварцевых примесей и других силикатов, вносимых глинистым связующим, механоактивируются с образованием в поверхностных слоях частиц высокоактивного аморфного кремнезема, формируют частицы адгезивного субстрата - коллоидную фазу, заполняющие пространство между частицами глинистого связующего в слоистой текстуре адгезивной оболочки.

6. Вода при взаимодействии с высокоактивным аморфным кремнеземом образует в поверхностных слоях каждой частицы твердой фазы тончайший слой золя поликремневых кислот - адгезивный субстрат. При этом мелкие частицы твердой фазы с размером менее 1 мкм при наличии достаточного (в несколько монослоев) количества воды и поликремневых кислот образуют сложную коагуляционно-тиксотропную структуру.

7. Устойчивость коагуляционно-тиксотропной структуры геля поликремневых кислот в поверхностных слоях твердых частиц, а также в адгезивном субстрате,

определяется рН системы, в формировании которой особую роль выполняют ионы Na^+ :

- ионы натрия, создавая эффект отрицательной гидратации, нарушают дальний порядок полимолекулярной воды с образованием свободных гидроксильных групп OH^- , ионов водорода H^+ и гидроксония (гидрония) H_3O^+ - гидроактивированного иона водорода, существующего в водных растворах;

- вода, перейдя в мономолекулярное и ионизированное состояние за счет своей полярности эффективнее взаимодействует с высоко-реакционным аморфным кремнеземом и повышает выход поликремневой кислоты эффективнее участвует в реакциях гидратации частиц и усиливает пептизацию частиц глинистого связующего;

- ион натрия также взаимодействует с кремневым ангидридом с образованием сложных неустойчивых силикатов типа жидкое стекло;

- наличие ионов натрия и выше перечисленных эффектов (образование H^+ ; OH^- ; H_3O^+) приводит к изменению рН среды и протеканию ряда химических реакций с образованием силикагеля.

8. В результате изложенных процессов на поверхности зерна формируется текстурированная адгезивная оболочка из пространственно ориентированных базальными поверхностями частиц глинистого связующего, представляющая собой мелкие частицы глинистого связующего с аморфизированными рыхлыми поверхностями и покрытые гелем поликремневых кислот, пространство между которыми заполнено коллоидными частицами адгезивного субстрата. Причем поверхность зерна также покрыта тонким слоем (3-5 нм) адгезивного субстрата, имеющего общую природу с частицами адгезивной оболочки - гелем поликремневых кислот. Наличие свободной воды определяет состояние структуры геля и состояние адгезивной оболочки, т.е. степень подвижности коллоидных частиц, образующих адгезивный субстрат и оболочку в целом. Уменьшение содержания свободной воды в коллоидной системе независимо от воздействия (механическое выдавливание, испарение или нагрев) приводит к ее структурированию и наращиванию прочностных свойств **ПГС**.

9. В составы **ПГС** входят углеродо-содержащие материалы (**УСМ**). При использовании твердых **УСМ**, их частицы также покрываются адгезивной оболочкой глинистого связующего, однако из-за отсутствия на поверхности частиц **УСМ** активных центров

взаимодействие с частицами адгезивной оболочки не происходит и, соответственно, прочность смеси ниже. Если **УСМ** содержит активные центры, свободные связи или функциональные группы, то возможно образование соединений с частицами адгезивной оболочки и прочность **ПГС** повышается.

В случае применения жидких **УСМ** возможно несколько вариантов взаимодействия:

- жидкость не содержит фракции или соединений, имеющих открытые связи, тогда она чисто механически распределяется по гидрофильной поверхности твердой фазы, естественно, участки покрытые **УСМ**, становятся гидрофобными и не покрываются гидрофильной адгезивной оболочкой или адгезивным субстратом;

- жидкий **УСМ** содержит соединения с открытыми связями, то возможно их взаимодействие с участками поверхности частиц твердой фазы и в зависимости от степени гидрофобности такого типа **УСМ** могут улучшаться либо ухудшаться прочностные свойства смеси.

10. В процессе формообразования даже при относительно небольших нагрузках (ручная формовка) в микрообъемах смеси на точечных контактах частиц ультрадисперсной фракции адгезивной оболочки возникают колоссальные давления (1500-1800 кг/см² или 150-180 МПа), зерна сближаются, адгезивная оболочка деформируется, в результате чего частицы глинистого связующего сближаются, выдавливая лишнюю свободную воду в межзерновое пространство и образуя "сухой" контакт зерен и частиц через адгезивный субстрат. При "сухом" контакте и высоких точечных давлениях термодинамически возможно образование химических связей между основными компонентами, а именно, взаимодействие открытых силоксановых связей, т.к. слои поверхности кварцевого песка и поверхностные слои частиц глинистого связующего имеют одну физическую и химическую природу, а именно, общее структурное звено - тетраэдр диоксида кремния, способного к пространственной сшивке. Таким образом создаются прочностные свойства смеси в уплотненном состоянии.

11. В процессе заливки формы металлом слои **ПГС** подвергаются тепловому воздействию, в результате которого происходят следующие процессы:

- полиморфные превращения в зернах кварцевого песка, сопровождающиеся изме-

нениями их объема, накоплением внутренних напряжений или образованием трещин;

- поэтапная, в зависимости температуры нагрева (Т), дегидратация глинистого связующего и адгезивного субстрата: Т= 100 - 105°С - происходит удаление свободной воды, и частицы адгезивной оболочки сближаются с образованием контактов через мономолекулярный слой воды; Т= 130 - 190°С - происходит удаление рыхлосвязанной воды из адгезивного субстрата (обезвоживания геля) и дальнейшее сближение частиц адгезивной оболочки; Т=300-400°С - происходит удаление гидратированной воды, способствующей, с одной стороны, к сближению пакетов и частиц глинистого связующего (усадка глинистого связующего) с образованием достаточно прочных контактов, а с другой стороны, усадка и относительно быстрое удаление воды вызывает растрескивание укрупняющихся частиц глинистого связующего в адгезивной оболочке; Т=500-700°С - удаление кристаллизационной и конституционной воды, перестройка решетки минерала глинистого связующего с образованием новых силикатных и алюмосиликатных соединений в микрообъемах, входящих в общую систему адгезивной оболочки, расположенной частично на поверхности зерен, но большей частью в межзерновом пространстве;

12. В результате теплового воздействия металла происходит изменение состояния **УСМ**, находящегося в слоях формы:

- под действием высоких температур (выше 800 °С) в слоях смеси близко прилегающих к отливке (5-20мм) происходит термоокислительное разложение **УСМ** с образованием пироуглерода (8-12%), газовой фазы, коксового остатка и побочных продуктов;

- в отдаленных слоях формы происходит термическое разложение **УСМ** с образованием газообразных продуктов в соответствии с температурой слоя формы, их последующей фильтрацией в глубинные слои формы и конденсацией на поверхности твердой фазы (подобно механизму образования известной зоны влагоненасыщения);

- часть продуктов разложения **УСМ**, имеющих низкую температуру газообразования, удаляются за пределы литейной формы (газовая фаза содержащая СО и Н₂, а также низкокипящие газы гомологического ряда: метан, этан, пропан, бутан), где при избытке кислорода могут сгорать;

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЕДИНЫХ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

-основная масса продуктов термического разложения УСМ конденсируется в соответствии с их температурой кипения и температурой слоев формы на поверхности частиц адгезивной оболочки;

-тяжелые полиароматические углеводороды (парафины, антрацены, фенатрены, битумы) с высокой температурой плавления и кипения (200- 450°C), попадая в слои формы, прогретые выше $T=100 - 105^{\circ}\text{C}$, конденсируются на обезвоженных поверхностях частиц адгезивного субстрата, проникая в поры, трещины или между частицами прочно скрепляя их между собой плотной гидрофобной углеродосодержащей пленкой, что способствует укрупнению зерновой основы смеси.

13. В процессе выбивки и последующей подготовки оборотной смеси происходит адгезионно-когезионное разрушение адгезивной оболочки. В оборотной смеси зерна уже покрыты адгезивной оболочкой, содержащей активное, частично дегидратированное глинистое связующее, адгезивный субстрат, продукты термического разложения УСМ и пироуглерода. При этом сами зерна оборотной смеси представляют новые качественные состояния формовочного материала.

На основе изложенного механизма формирования свойств единых ПГС в процессе смесеприготовления, можно определить направление по оптимизации составов свойств ПГС, а также по модернизации действующих и созданию новых смесителей:

1. В целях эффективного использования потенциальных возможностей глинистого связующего в формировании адгезивной оболочки и субстрата необходимо уменьшить или устранить отложение на поверхности твердых частиц смеси гидрофобизирующих продуктов термического разложения УСМ, способствующих процессу агрегатирования зерна. Решение этой проблемы возможно за счет применения УСМ с высоким выходом пироуглерода или использования в качестве антипригарной добавки в ПГС готового пироуглерода, получаемого за пределами литейной формы.

2. В целях повышения эффективности механоактивации поверхностных слоев компонентов смеси, дезагрегации крупной фракции оборотной смеси и снижения энергозатрат необходимо использовать смесители, в которых рабочие органы циклически в режиме "нагружение - отдых" создают в элементарных объемах смеси деформации сдвига, обеспечивающие фрикционное относительное движение частиц смеси.

3. В целях сокращения накопления в оборотной смеси крупной фракции новообразованных, агрегатированных зерен или их конгломератов целесообразно использовать селективное смесеприготовление с применением специальных смесителей, которые бы позволили избирательно дезагрегировать крупные фракции до требуемого размера зерна.