

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВЫБОРА НАНОДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА КАК МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ЖИДКОСТЕКОВЫХ СМЕСЕЙ

А. С. Григор <sup>1</sup>, С. Ю. Ковылин <sup>2</sup>, В. А. Марков <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,  
г. Барнаул, Россия

<sup>2</sup> ОП ООО «Полимет», г. Тольятти, г. Барнаул, Россия

В статье рассмотрена возможность применения нанодисперсного пироуглерода в качестве разупрочняющей добавки в стержневую смесь.

**Ключевые слова:** выбиваемость, стержень, жидкое стекло, нанодисперсный пироуглерод

## THEORETICAL PREREQUISITES OF THE CHOICE OF NANODISPERSE PYROCARBON AS THE MODIFYING WATERGLASS ADDITIVE OF MIXES

A. S. Grigor <sup>1</sup>, S. Yu. Kovylin <sup>2</sup>, V. A. Markov <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>2</sup> OP ООО «POLIMET», Togliatti, Barnaul, Russia

In article the possibility of use of nanodisperse pyrocarbon as razuprochnyayushchy additive in rod mix is considered.

**Keywords:** core knock-out, core, waterglass, nanodispersive pyrocarbon

Выбиваемость жидкостекловых смесей улучшают, как правило, снижением содержания жидкого стекла в смеси и вводом в нее различных органических и неорганических добавок или их комбинаций. Опыт показывает, что добавки должны удовлетворять следующим требованиям: доступность, небольшой расход; эффективное и равномерное распределение в жидком стекле; нейтральная или щелочная реакция для предупреждения коагуляции жидкого стекла; разупрочнение смеси при нагреве до высоких температур; повышение прочности продуктов твердения жидкостекловых пленки при  $\text{CO}_2$  - процессе; улучшение санитарно-гигиенических условий труда.

Наиболее приемлемым направлением улучшения выбиваемости жидкостекловых смесей является использование добавок, характер действия которых определяется их химическим составом. Выбор наиболее эффективного материала сильно затруднен из-за громадного количества существующих добавок и противоречивых сведений об эффективности их действия. Однако большинство исследователей приходят к единому мнению об эффективности действия таких добавок как:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$  и органических веществ, которые претерпевают термодеструкцию при нагревании с выделением значительного количества пиролитического углерода.

В процессе получения отливки температура стержня колеблется в больших пределах. На расстоянии до 30 мм от стенки отливки стержень прогревается до 800...1100 °С, а на расстоянии 100...150 мм температура достигает 200...250 °С при средней толщине стенки отливки равной 100 мм и в зависимости от заливаемого металла.

Результаты исследований применения известных добавок для улучшения выбиваемости

мости жидкостекольных смесей показывают, что их действие эффективно лишь в какой-то определенной температурной зоне. Следовательно, необходимо подбирать такие добавки, которые бы оказывали существенное улучшение работы выбивки в каждой температурной зоне, а также улучшали и другие свойства жидкостекольной смеси.

Для снижения возможности вредных выделений в атмосферу, решения проблемы выбиваемости и улучшения ряда других свойств жидкостекольных смесей было предложено ввести в смесь нанодисперсный пироуглерод (НДПУ) выпускаемый промышленностью для резинотехнического производства.

Для обоснования выбора НДПУ в качестве модифицирующей добавки улучшающей ряд технологических, рабочих, физико-химических свойств жидкостекольных смесей как на стадии смесеприготовления, так и во взаимодействии с жидким металлом, необходимо рассмотреть его характеристики.

Сырьем для производства НДПУ являются углеводороды нефтяного или каменного происхождения, а также природный газ. НДПУ получают неполным сжиганием углеводородов в диффузионном пламени ограниченном охлаждающей поверхностью (канальный НДПУ), термическим разложением углеводородов в турбулентном потоке в специальных печах или реакторах (печной НДПУ) и нагретой реакционной зоне без доступа воздуха (термический НДПУ). Наибольшее применение в промышленности получил печной НДПУ, который позволяет изменять его свойства в широких пределах. В настоящее время печным способом производится более 90 % всего НДПУ.

Свойства поверхности частиц, геометрические характеристики, состав и гранулированные свойства НДПУ регламентируются ГОСТ 7885-86. Удельная поверхность (определяет усиливающийся эффект) это суммарная поверхность всех частиц, содержащихся в одном грамме НДПУ и измеряется в м<sup>2</sup>/г. Влага в НДПУ содержится в небольшом количестве: при сухом гранулирование до 0,5 % (масс.), при мокром до 0,9 % (масс.). Допустимое содержание золы до 0,45 % (масс.) и зависит от содержания серы в исходном сырье. Содержание пылевидных фракций не должно превышать 8 % (масс.).

Атомы углерода, находящиеся на поверхности, могут соединяться с кислородом, водородом, серой и другими элементами, содержащимися в сырье. Таким образом, в состав НДПУ входят 89...99 % (масс.) углеро-

да, 0,3...0,5 % водорода, 0,1...1,0 % кислорода, 0,1...1,1 % серы, до 0,5 % (масс.) минеральных примесей. Средний диаметр частиц УДП колеблется около 9...600 нм.

В первичных структурах частицы НДПУ связаны химическими валентными связями, которые настолько прочны, что не разрушаются при обработке НДПУ. Размер и форма первичных агрегатов обуславливают свойства НДПУ, называемые структурностью, которая может быть нормальной, низкой и высокой.

Первичные частицы соединяются между собой и образуют вторичные, не очень прочные, которые легко разрушаются и снова восстанавливаются при дальнейшей переработке НДПУ. Истинная плотность НДПУ составляет около 2000 кг/м<sup>3</sup>. В промышленности он применяется в виде мелких гранул (0,1...2 мм) с насыпной плотностью для не гранулированного (пылящего) НДПУ – 40...120 кг/м<sup>3</sup> и для гранулированного – 300...500 кг/м<sup>3</sup>.

НДПУ имеет высокую термостойкость (температура получения 1400...1600 °С), развитую удельную поверхность с большим количеством открытых связей, высокую дисперсность и, как известно, не смачивается жидким металлом. НДПУ не претерпевает объемных превращений до 3600 °С.

Исходя из различных свойств НДПУ, таких, как активность (определяется количеством открытых связей и адсорбированных, в основном кислородосодержащих групп, способных взаимодействовать со свободными валентностями или функциональными группами других соединений), дисперсность частиц (определяет величину активной поверхности), структурность (определяет количество сферических частиц, объединенных в прочные, разветвленные первичные агрегат, способные армировать полимерную матрицу отвержденного связующего) и стоимость, был выбран наиболее подходящий НДПУ марки N 330 (ASTM D1765) для использования его в качестве добавки улучшающей свойства жидкостекольной смеси. НДПУ марки N 330 отличается средней структурностью (количество частиц в первичном агрегате 15...20), средней дисперсностью (среднеарифметический диаметр частиц  $35 \cdot 10^{-9}$  м), обладающий средней удельной поверхностью 75 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, были проведены сравнительные исследования НДПУ различных марок на содержание остаточного бензапирена, одного из показателей канцерогенности органических соединений. Эти исследования показали, что меньше всех бензапирена содержит НДПУ марки N 330 (0,37 мг/кг).

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВЫБОРА НАНОДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА КАК МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ЖИДКОСТЕКОВЫХ СМЕСЕЙ

Можно заключить, что НДПУ имеет высокодисперсную структуру с сильно развитой поверхностью и с открытыми химическими связями то есть химически активен, а также имеет большую термостойкость, при воздействии высоких температур не выделяет в атмосферу вредных веществ.

Рассмотрев характеристики НДПУ, можно сделать теоретическое обоснование его выбора в качестве добавки улучшающей свойства жидкостекловых смесей, которое основывается на ряде предположений и закономерностей изменения свойств смесей при введении НДПУ в их состав.

Вводить НДПУ возможно непосредственно как на стадии варки жидкого стекла (модифицирование) так и на стадии смеси-приготовления непосредственно в смеситель. Вследствие того, что НДПУ является высокодисперсной добавкой, он равномерно распределяется по поверхности зерен при перемешивании, а при введении связующего частицы НДПУ отрываются от твердой подложки и образуется равномерная взвесь – жидко-твердая связующая композиция. Немаловажно отметить то, что в виду высокодисперсности НДПУ, количество данной добавки необходимое для покрытия зерновой подложки чрезвычайно мало (в пределах 1% от массы наполнителя). В связи с тем, что НДПУ высокодисперсный и имеет на поверхности открытые химические связи, введение его в состав жидкостеклового связующего меняет реологические характеристики последнего, а значит и реологические характеристики смеси.

При заливке в форму, происходит непосредственный контакт металла с поверхностью зерен - адгезивной оболочкой, а не с самим зерном. Поэтому если обеспечить необходимую термостойкую пленку на поверхности зерен, то появляется возможность применения менее термостойких материалов в качестве зерновой основы смеси, а также позволит снизить накопление в смеси пылевидного кварца образующегося в процессе растрескивания зерновой основы смеси. Такая возможность появляется в случае применения НДПУ в качестве противопригарной добавки, объясняемая высокой термостойкостью данной добавки. Вводя добавки НДПУ в жидкостекловую смесь, можно создать на поверхности зерновой основы термостойкую адгезивную оболочку и адгезивный субстрат, которые будут предохранять зерновую основу от термического воздействия на нее заливаемого металла. Кроме того, НДПУ спосо-

бен образовывать восстановительную атмосферу в полости формы, что способствует снижению возможности возникновения окислов на границе раздела металл-форма и уменьшает вероятность образования пригара. НДПУ имеет низкую газотворную способность по сравнению с традиционными углеродосодержащими материалами, что положительно скажется на газовом режиме в полости формы после заливки металлом и уменьшит вероятность образования газовых раковин. Создавая на поверхности зерновой основы термостойкую адгезивную оболочку, способную при нагревании под нагрузкой деформироваться, повысится податливость формы, что в свою очередь снизит вероятность образования дефектов типа ужимин.

Кроме теплофизического и механического воздействия температуры заливаемого металла на формирование свойств смеси при высоких температурах огромное влияние оказывают термохимическое взаимодействие металла с материалом формы, а также протекание химических реакций между компонентами смеси при высоких температурах.

Под влиянием температуры заливаемого металла между компонентами жидкостекловых смесей возможно протекание большого количества разнообразных химических реакций. Образование продуктов взаимодействия зависит от характера и физико-химических особенностей каждого компонента смеси.

Исходя из характеристик НДПУ, можно предположить, что введение в состав адгезивной оболочки зерновой основы смеси, частиц ингредиента, соизмеримого по величине с основными структурами адгезивного субстрата (кремнегель), в процессе воздействия высоких температур следует ожидать разупрочнения отдельных частиц адгезивного субстрата между собой и адгезивной оболочки в целом, что приведет к улучшению выливаемости смесей.

**Григор Андрей Сергеевич**<sup>1</sup> – к.т.н., доцент

**Ковылин Сергей Юрьевич** – директор<sup>2</sup>, магистрант<sup>1</sup>

**Марков Василий Алексеевич**<sup>1</sup> – д.т.н., профессор

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ), г. Барнаул, Россия

<sup>2</sup> ОП ООО «Полимет», г. Тольятти, г. Барнаул, Россия