

0512

Челябинский государственный технический  
университет

на правах рукописи

СМОЛКО Виталий Анатольевич

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ  
СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЛИТЕЙНЫХ  
ФОРМ И СТЕРЖНЕЙ ИЗ ПЕСЧАНЫХ СМЕСЕЙ

Специальность 05 16 04 - "Литейное производство"

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Челябинск

1996

Работа выполнена в Челябинском государственном техническом университете.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор И. В. Матвеевко,

доктор технических наук, профессор И. Е. Илларионов,

доктор технических наук, профессор Б. А. Кулаков

Ведущее предприятие - Челябинский тракторный завод АО "Урал-трак".


Защита диссертации состоится \_\_\_\_\_ 1996г  
в \_\_\_\_\_ часов, на заседании диссертационного совета Д 053.13.04  
при Челябинском государственном техническом университете

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью,  
просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76,  
ЧГТУ, Ученый совет университета, тел. 39-91-23

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке универси-  
тета

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1996г

Ученый секретарь  
диссертационного  
совета, доктор физико-  
математических наук,  
профессор

 / Д. А. Мирзаев /

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время примерно 80% мирового выпуска отливок производится в формах, полученных из синтетических песчаных смесей (ПГС, ЖСС, ПСС, ХТС и др.). Формирование структуры, оказывающей существенное влияние на технологические свойства смесей, используемых в литейном производстве и в металлургии (смеси для динасовых, шамотных огнеупоров, футеровки и т.д.) имеет общие закономерности. Это прежде всего зависимость свойств смеси от генезиса, структуры поверхности и других характеристик кварцевых песков, формовочных и огнеупорных глин. Учитывая, что синтетические формовочные смеси и огнеупорные массы — это диссипативные системы, в которых происходят необратимые физико-химические процессы, для их изучения целесообразно применять законы термодинамики необратимых процессов (ТНП) и синергетики. В настоящее время наиболее изучено на макроуровне влияние различных факторов на технологические и служебные свойства смесей, однако их влияние на микроуровне# генезиса, структурных особенностей наполнителя и связующих, наличие и распределение на них активных центров, поверхностные явления требуют дальнейшего теоретического и экспериментального рассмотрения и изучения.

Формирование поверхностного слоя формы (стержня) связано с электрохимическими процессами коррозии, эрозией и прилипаемостью на границе оснастки со смесью, которые сопровождаются образованием двойного электрического слоя (ДЭС), абразивным износом оснастки и адгезией к ней смеси. Изучение этих процессов и оценка их влияния на получение качественной поверхности форм и стержней при формообразовании представляют определенный научный и практический интерес.

Снижение количества поверхностных дефектов в отливках возможно за счет применения противопригарно-упрочняющих покрытий. Исследование новых, дешевых, недефицитных, термохимически устойчивых наполнителей вместо цирконового концентрата, дистен-силлиманита и др. материалов является важной задачей повышения качества поверхности отливок и снижения их себестоимости.

Возникающие при заливки форм металлом термомеханические нагрузки вызывают различные ее разрушения, являющиеся причиной дефектов в отливках. Так как выбор состава смесей, определяющий и эко-

логические параметры, проводится без предварительной оценки потенциальных возможностей изготовленных из них форм и стержней, то нельзя заранее гарантировать получение качественных отливок при соблюдении санитарно-гигиенических норм и безопасности труда. Поэтому возникает необходимость в мониторинге и прогнозировании возможностей литейной формы, как конструкции для заливки металлом, способной сопротивляться без разрушения термомеханическим нагрузкам и обеспечивать получение качественных отливок.

Работа проводилась в соответствии с координационным планом НИР академии наук страны на 1981...1985, 1986...1990 годы по решению научной проблемы 2.25.1.5. (процессы литья), задания 02.01.01 и 02.01.02.

Цель работы. Создание научных основ регулирования физико-химическими процессами структурообразования смесей, их самоорганизации и прогнозирования служебных свойств литейной формы, разработка и внедрение новых ресурсосберегающих технологий и смесей получения качественных отливок.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать структуру, особенности формы и строения поверхности формовочных кварцевых песков, как геологических образований, основных месторождений России, разработать и реализовать пути активации и модифицирования песков с целью снижения количества вводимых связующих при сохранении требуемых технологических параметров смеси;

- провести анализ генезиса, исследовать текстурно-структурные особенности глин крупнейших месторождений России, СНГ и стран Запада, установить электрокинетические параметры суспензий, и на этой основе теоретически и экспериментально обосновать критерии выбора модификаторов глин, и разработать процесс модифицирования бентонитов для увеличения их связующей способности;

- теоретически и экспериментально применить законы термодинамики необратимых процессов и синергетики для анализа процессов формирования структуры и прочностных характеристик песчаных смесей;

- исследовать электро-химические процессы на границе "оснастка-смесь", оценить их влияние на формирование поверхностного слоя формы (стержня) и разработать составы антиадгезионных, антифрикционных и коррозионноустойчивых покрытий для оснастки;

- теоретически и экспериментально определить термодинамические

параметры смачивания и формирования адгезионно-когезионных контактов в смесях;

- разработать критерии оценки и метод прогнозирования на ЭВМ (мониторинг) служебных свойств форм и стержней, обеспечивающих получение качественных отливок в разовых формах из песчаных смесей;

- разработать и внедрить новые составы ПГС, ХТС, модифицированные кварцевые пески, антиадгезионные, коррозионноустойчивые полупостоянные покрытия для оснастки и противопригарно-упрочняющие композиции для форм и стержней в крупносерийном производстве отливок из черных и цветных сплавов.

На защиту выносятся следующие положения, определяющие научное значение работы и новизну:

- анализ генезиса, литологические характеристики, результаты электронно-микроскопических, ИК-спектроскопических и рентгеноструктурных исследований крупнейших месторождений формовочных кварцевых песков России и зарубежных стран. Распределение поверхностных активных центров на кварце, микрохиманализ аутигенных пленок и поверхности зерен песка, природных, обогащенных, обработанных ультразвуком и оборотных смесей. Механизм модифицирования формовочных кварцевых песков, учитывающий наличие активных центров, их количество и распределение, размеры привитых макромолекул, способствующих образованию связей в процессе формирования прочности смесей;

- результаты ДТА, электронно-микроскопических, рентгеноструктурных и ИК-спектроскопических исследований, а также определение структурно-текстурных особенностей формовочных глин России, СНГ и Алжира. Кинетические характеристики набухаемости глин, электрокинетические параметры суспензий ( $\zeta$  - потенциала, поверхностной проводимости и потенциала седиментации) природных и модифицированных бентонитов;

- механизм ионного обмена с учетом гидратации ионов и теоретические положения выбора модификаторов бентонитов в зависимости от их генезиса, химического состава и емкости обменных катионов. Уравнение для расчета оптимальных количеств модифицирующих реагентов, вводимых в бентониты;

- результаты применения термодинамики необратимых процессов и синергетики для анализа процессов формирования структуры, технологических параметров и самоорганизации синтетических смесей. Ре-

зультаты расчетов изменения энтропии при энантиотропных превращениях кварца в смесях;

- теоретические расчеты и экспериментальные данные определения термодинамических параметров смачивания и формирования адгезионно-когезионных контактов в смесях и на границе их с оснасткой;

- результаты исследований электрохимической коррозии и эрозии литейной оснастки смесями и их ингредиентами. Составы полупостоянных антиадгезионных и коррозионностойких покрытий для оснастки;

- методики определения поверхностного натяжения связующих композиций в квазиравновесных условиях; величины импеданса (емкости двойного электрического слоя (ДЭС) и сопротивления реакции) на границе металлической оснастки с синтетической смесью; коэффициента поляризуемости смеси при вызванной поляризации (ВП); индекса текучести смесей; глубины проникновения противопригарно-упрочняющих композиций в поры смеси (неразрушающий метод);

- критерии оценки и прогнозирования (мониторинг) служебных свойств форм и стержней в зависимости от их размеров, состава смесей их технологических параметров, вида сплава и температуры заливки;

- результаты опытно-промышленных испытаний и внедрения разработанных технологий и смесей на ряде предприятий России.

Практическая ценность работы. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований разработаны составы смесей с применением модифицированных поливиниловым спиртом кварцевых песков, позволяющих снизить количество вводимых в ХТС синтетических смол на 25...30%.

- Для повышения связующей способности бентонитов предложены научно обоснованные критерии выбора модифицирующих реагентов и уравнения для расчета их оптимальных количеств, вводимых в бентониты.

- Разработана методика определения индекса текучести единых ПГС и предложены составы технологических добавок (жидкий полиэтилен, лапрол, экстракт - 3) для повышения текучести и уплотняемости смесей и получения качественных отливок из черных и цветных сплавов.

- Предложены составы антиадгезионных, антифрикционных и коррозионноустойчивых полупостоянных фторлоновых покрытий для оснастки, обеспечивающих повышение срока ее службы более чем в 2 раза, формирование качественных (без подрывов, трещин и отслоений) отпечатков форм и стержней и получение отливок с высокой массовой и геометрической точностью.

- Составы водных противопригарно-упрочняющих композиций на основе дешевых, недифицитных наполнителей - отходов нефтехимического, ферросплавного и электродного производств.

- Для мониторинга служебных свойств форм и стержней, проведения инженерных расчетов при разработке технологических процессов предложены программы расчетов на ЭВМ коэффициентов работоспособности форм и стержней.

Реализация работы. Разработанные технологии прошли опытно - промышленные испытания и освоены на Казанских объединениях КАПО им. С.П. Горбунова и моторостроительном КМПО; Чебоксарском АО "Промтрактор", Челябинском АО "Уралтрак" и литейном заводе АО "КамАЗ". Экономический эффект от использования разработок составил 445091 руб. в ценах 1990г. и 850 млн. руб. в ценах 1993г.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на XXV Всесоюзной НТК литейщиков "Повышение технического уровня и эффективности литейного производства", Харьков, 1973; на двух международных конференциях по применению химии в литейном производстве в Аннабе; Алжир, 1981 и 1982г., на Всесоюзной НТК литейщиков "Повышение качества фасонных отливок и экономия металла при их производстве", Краматорск 1984; на НТК "Современные методы производства отливок, способствующие экономии материалов и топливно-энергетических ресурсов", Пермь, 1984; на НТК "Прогрессивные методы изготовления качественных отливок в разовых формах с высокой размерной и массовой точностью", Челябинск 1985; на НТК "Производство литых заготовок повышенной точности и малой трудоемкости", Свердловск, 1986; на НТК "Прогрессивные формовочные смеси и технологические процессы их приготовления и использования в литейном производстве", Минск, 1987; на НТК "Прогрессивные технологические процессы производства отливок, материалов и их обработка", Чебоксары, 1988; на НТК "Рациональное использование материальных ресурсов в литейном производстве", Челябинск, 1991; на II Съезде литейщиков России, Ульяновск, 1995; на IX международной конференции "Современные проблемы электрометаллургии стали", Челябинск, 1995, а также на 16 региональных, областных, институтских совещаниях, конференциях и семинарах.

Публикация. По теме диссертации опубликована 51 статья и получено 4 авторских свидетельств на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи

глав, основных выводов, списка литературы, включающем 347 наименований, и 14 приложений; содержит 322 страницы машинописного текста, 56 таблиц, 134 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Анализ кварцевых формовочных песков и разработка методов их обработки

Кварцевый формовочный песок является основным наполнителем в синтетических смесях и альтернативы его массового использования в настоящее время нет. Однако, ввиду истощения ряда крупных месторождений песков групп 02 и 03, переработка отработанных и оборотных смесей, активация и модифицирование песков и связующих являются одними из основных способов получения смесей с высокими технологическими и служебными свойствами при изготовлении качественных отливок.

Используя кристаллографические законы Вульфа-Кюри, показана разница в величинах поверхностной энергии песков в зависимости от их генезиса и габитуса, которые играют важную роль в формировании реологических характеристик и прочности смесей. Габитус зерен с течением времени меняется, пески сформировавшиеся 535...500 млн. лет назад, имеют менее развитую мозаичную структуру и их грани обладают меньшей удельной поверхностной энергией в сравнении с песками, образовавшимися 60...100 млн. лет назад. Исследованиями установлено, что не только минералогический состав, содержание глинистой составляющей и других примесей, но и морфологические особенности поверхности зерен песка, их поверхностная энергия, состав аутигенных пленок, наличие активных центров, трещин, блоков, вакансий, дефектов кристаллической решетки оказывают решающую роль в образовании химических связей, адгезионных и аутогезионных контактов при формировании прочности синтетических смесей. Обращено внимание на то, что некоторые месторождения формовочных песков Англии, Франции, Бельгии, Китая и Африки содержат в своем составе значительное количество (1,8...7,5%) оксидов железа (III), однако, они успешно используются в производстве отливок. Практика применения смесей в России с добавками гематита от 2 до 6% показала, что необходим дифференцированный подход при выборе песков, содержащих оксиды железа в зависимости от назначения



смеси, вида технологии и используемых сплавов.

Для исследования состояния поверхности зерен песка, определения на ней количества адсорбционных слоев молекул воды и групп  $-OH$ , распределения химических элементов в аутигенных пленках были использованы растровые электронные микроскопы РЭМ-200, РЭМ-100У с рентгеновским микроанализатором и спектрофотометр "Спекорд 75-1Р". Применяя полуколичественный спектральный микрохиманализ наружных поверхностей зерен природных песков, очищенных от аутигенных пленок ультразвуком, а также внутри зерен песчинок было обнаружено около двадцати элементов, при этом установлено, что Al, Mg, Fe, Mn и Ti относятся к числу эндогенных, постоянно присутствующих в кварце примесей, независимо от генезиса месторождения. Элементы В, Ве, Са, Na не являются постоянными примесями, а их наличие зависит от условий формирования месторождения. Так, минимальное количество Fe, Mn и Ti обнаружено в зернах песков пегматитового месторождения (Люберецкое) и наибольшее в кварце из гидротермальных месторождений (Кичигинское). Микрохиманализ аутигенных пленок природных кичигинских песков показал наличие в них Fe(общ) до 0,1%; K - 1,5...2%; Al - 6...8%; Si - 40...42%, остальное кислород, водород и элементы менее 0,1%. После ультразвуковой обработки на установке УЗДН - А на поверхности зерен обнаружено: Fe - следы; K - 0,2...0,4%; Al - 3...4%, Si - 45...47%, остальное кислород, водород и исследуемые элементы - следы.

Установлено, что аутигенные пленки прочно связаны с поликристаллическими зернами песков и, в зависимости от их генезиса, имеют различный количественный и качественный состав. На поверхности зерен Кичигинского песка в оборотной смеси чугунолитейного корпуса АО "Уралтрак" обнаружены продукты деструкции органических веществ, остатки связующих. Установлено, что поверхность песков оборотных смесей содержит в значительном количестве алюминий до 20% и выше за счет связующего - глины, а также железо до 3%, которое формируется на поверхности зерна при заливке форм.

Анализ ИК-спектров песков, показал, что на поверхности кварца доминирующими являются пять типов группировок: первая - изолированные группы  $-OH$  ( $\nu_{OH} = 3750 \text{ см}^{-1}$ ), которые составляют примерно 20...25% гидроксильных поверхности; вторая - парные группы ( $-OH$ ), принадлежащие либо одному и тому же, либо соседним атомам Si (примерно 25...30%); третья - группы ( $-OH$ ), состоящие из трех и более

соседних гидроксильных ( $\nu_{OH} = 3660 \text{ см}^{-1}$ ) примерно 40...45%; четвертая - прочно связанные молекулы воды ( $\nu_K = 3550 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_B = 1620...1630 \text{ см}^{-1}$ ); пятая - слабо связанные водородной связью молекулы воды ( $\nu_K = 3400...3450 \text{ см}^{-1}$ ).

Термогравиметрические исследования на дериватографе системы Паулик-Эрден показали, что в первую очередь удаляются группы молекул воды пятого типа, температура дегидратации  $T_D = 350...400\text{K}$ , затем четвертого  $T_D = 500...600\text{K}$ . При температуре  $T_D > 500\text{K}$  на поверхности остаются в основном гидроксильные группы ( $-OH$ ). Наиболее термоустойчивыми являются одиночные гидроксилы ( $-OH$ ) первого типа, концентрация которых не меняется до  $T_D = 700\text{K}$ .

Проведенные исследования позволили классифицировать способы активации и модифицирования составляющих синтетических смесей. Установлено, что для литейного производства с точки зрения экологии, энерго- и трудозатрат, доступности и возможности получения наибольшего эффекта являются механохимический, химический, термический и электрофизический.

Проанализированы возможные механизмы реакций (нуклеофильного и электрофильного) взаимодействия поверхности песков со смолами и ингредиентами и разработаны схемы их взаимодействий. Созданы физико-химические основы модифицирования песков, которые учитывают количество активных поверхностных центров, их распределение, размеры привитых макромолекул, присутствие их в составе новых активных центров и радикалов, способствующих образованию химических связей и повышению прочности смесей. При этом целесообразно разрабатывать многоцелевые комплексные модификаторы, полифункциональность которых должна предусматривать наряду с созданием новых активных центров и релаксацию внутренних напряжений, возникающих в процессе формирования адгезионно-когезионных контактов в смесях. На основании лабораторных и производственных испытаний разработаны составы химических модификаторов песков с использованием водных растворов поливинилового спирта, акриламида (0,5% в пересчете на сухой) и 1% бустирана. Данные модификаторы рекомендованы для внедрения в производство при изготовлении смесей, содержащих синтетические связующие, с целью снижения их расхода и улучшения санитарно-гигиенических условий труда.

Основным связующим материалом для изготовления форм, особенно в массовом производстве, остаются глины, как наиболее дешевые и экологически чистые материалы. Проведен анализ генезиса глин России, Алжира, стран Европы, СНГ, электронно-микроскопические исследования с использованием электронных микроскопов РЭМ-200 и УЭМБ-100Т наиболее крупных и перспективных месторождений глин в сухом, набухом состоянии и в виде суспензий, а также рентгеноструктурные на приборе ДРОН-3М, ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования природных и модифицированных бентонитов и выявлены их структурные и морфологические особенности. Обнаружены различные виды связанной и свободной (лабильной) воды в глинистых минералах, установлены температурные интервалы дегидратации связанной и свободной влаги при нагреве для различных видов бентонитовых и каолиновых глин. ДТА исследуемых бентонитов показал, что температура потери бентонитами адсорбированной влаги колеблется от 393К для биклянского до 463К для аскангеля.

Разработана методика и проведены исследования кинетики набухаемости природных и модифицированных глин и величины их поверхностной проводимости. Наибольшей набухаемостью обладают модифицированные бентониты, например, модифицированный 3,5%  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  зрянновский бентонит в 1,2...1,4 раза превосходит природный. Набухание каолиновых глин протекает достаточно быстро и практически заканчивается через 4...4,5 часа; для бентонитовых глин он заканчивается через 2...3 суток и более, продолжительность этого процесса возрастает с увеличением количества монтмориллонита в составе глин. Макроскопическое набухание глин вызвано микроструктурными изменениями, происходящими в их структуре при возрастании расклинивающего действия гидратных пленок на контактах частиц. Уточнен механизм ионно-обменного процесса модифицирования с учетом электростатического взаимодействия обменных ионов с базальными поверхностями глинистых минералов, а также гидратации и образования кластеров. Рассчитаны величины электростатических полей ионов с учетом экранирования зарядов ядер электронными оболочками ионов (эффект Слеттера). Установлено, что процесс ионного обмена определяется в основном: генезисом глин, прочностью связи в кристаллах, который

носит электростатический характер; образованием кластеров из обменных ионов, содержащих несколько гидратных сфер, количество которых определяется величиной энтальпии образования каждой из сфер и эффективным зарядом ядра, а также величиной произведения растворимости (ПР) образующихся малорастворимых соединений и возможным совместным гидролизом с образованием гидроксидов поливалентных металлов. В соответствии с теорией Гельмгольца - Гуи - Штерна представлена схема формирования двойного электрического слоя на границе глинистых минералов с растворами - электролитами, содержащими модифицирующие реагенты. Экспериментально определена поверхностная проводимость  $X_S$  исследуемых глин и бентонитов (табл.). Так у Чернаского бентонита  $X_S \cdot 10^{-4} = 87,77 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , больше чем у зырянского природного бентонита в 4,72 раза и нижеувельской глины в 38,49 раза. С учетом поверхностной проводимости измерены и рассчитаны величины электрокинетических потенциалов ( $\zeta$ -потенциала) ДЭС, которые в 3,9 раз выше, чем  $\zeta$ - потенциал без учета поверхностной проводимости глинистых минералов.

Таблица

Электрокинетические параметры исследуемых природных и модифицированных формовочных глин и бентонитов

Наименование глин	Раствор	$X_S \cdot 10^4$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$X_S \cdot 10^4$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\zeta$ (-mv) расч.	$\zeta$ (-mv) с учетом $X_S$
Нижеувельск. огнеуп. глина	H <sub>2</sub> O	2,2	2,28	0,69	1,4
Дашуковский модиф. 3,5%					
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> бентон.	H <sub>2</sub> O	2,3	87,77	0,40	15,66
Зырянский природный не-	H <sub>2</sub> O	2,15	18,57	0,63	6,06
модифициров.	0,1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	52,4	20,86	1,69	2,34
бентонит	0,1%	59,8	18,45	1,51	1,96
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				
	0,1%	62,7	22,58	1,53	2,08
Зырянский модифициров.	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>				
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (4,5%)	H <sub>2</sub> O	2,19	121,45	0,34	19,19
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (4,0%)	H <sub>2</sub> O	2,24	95,3	0,31	13,49
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (3,5%)	H <sub>2</sub> O	2,3	82,75	0,29	10,72

Это важно учитывать при определении состава бентонитовых суспензий с целью снижения порога их коагуляции и при расчете потенциала седиментации. Расчетным путем определена величина потенциала адсорбционного слоя глинистых минералов, который ориентировочно равен  $700 \dots 720 \text{ mV}$ . Установлено, что  $\zeta$ -потенциал составляет  $0,19 \dots 0,258\%$  от термодинамического потенциала в зависимости от вида глин. С учетом генезиса глин, их структуры и электрокинетических характеристик, сформулированы критерии выбора модифицирующих реагентов.

Предложено уравнение для расчета оптимального количества модифицирующего реагента. Рекомендовано использовать в качестве модификатора зрянковского бентонита -  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в количестве  $3,5 \dots 4\%$  от массы бентонита, что позволяет повысить прочность в зоне конденсации влаги в  $1,5 \dots 2$  раза и предела прочности на сжатие во влажном состоянии на  $40 \dots 45\%$ . С целью повышения стабильности глинистых суспензий в них рекомендовано вводить лапзол, КЧНР, низкомолекулярный полиэтилен. Введение этих ингредиентов в суспензию и далее в формовочную смесь приводит к изменению реологических свойств смесей, их структуры и прочности.

### Синергетика процесса формирования структуры синтетических формовочных и стержневых смесей

Синергетический подход к формированию структуры и прочностных характеристик смесей приводит к необходимости рассмотрения макроскопических состояний системы, в которой протекают параллельно - последовательные физико-химические процессы, с позиций термодинамики необратимых процессов (ТНП), т.к. синтетические смеси относятся к диссипативным системам.

Структурные превращения смеси на любой стадии технологического процесса можно рассматривать как переход системы из одного состояния в другое, обусловленное действием термодинамических движущих сил всех процессов. В этом случае приращение энтропии системы будет представлять сумму  $ds = d_e S + d_i S$ , где  $d_e S$  - изменение энтропии, вызванное обменом с окружающей средой;  $d_i S$  - изменение энтропии

внутри системы, обусловленное необратимыми процессами (химическими реакциями, диффузией и т.д.), имеющими место в смеси. При этом в ней возможно возникновение и существование структур, часть из которых может оказаться устойчивой в данных условиях. Исходя из этого, с позиций ТНП, рассмотрено изменение энтропии полиморфных превращений кварца синтетических песчаных смесей. Количественный расчет  $d_1S$  в условиях быстрого реального нагрева смеси после заливки металлом формы и последующего медленного охлаждения весьма затруднен, так как требует детальной информации по температурному режиму нагрева и охлаждения смеси, а также по кинетике всех шести процессов полиморфных превращений в политермических условиях (нагрев - охлаждение). Проведен расчет  $\Delta S_1$  (Дж/моль К) для нескольких различных вариантов протекания процесса.

Оценка величины изменения энтропии ( $\Delta S_1$ ) при энантиотропных превращениях кварца показала, что она соизмерима с величиной изменения энтропии  $\Delta S_e$  из окружающей среды. Поэтому следует учитывать величину  $\Delta S_1$  при оценке изменений термодинамических параметров смеси при ее нагревании и охлаждении. На основе ТНП, с учетом протекающих химических и структурных превращений, получена система феноменологических уравнений, устанавливающих линейные соотношения между термодинамическими потоками (скоростями) и силами (средствами):

$$I_{\zeta} = L_{\zeta\zeta}X_{\zeta} + L_{\zeta\eta}X_{\eta},$$

$$I_{\eta} = L_{\eta\zeta}X_{\zeta} + L_{\eta\eta}X_{\eta},$$

где  $I_{\zeta} = \frac{1}{v_{\zeta}} \frac{dn_{\zeta}}{dt}$  - скорость химической реакции (ОВР, поликонденсации связующего и т.п.), записанная в форме соответствующей методу Де Донде;  $I_{\eta} = \frac{1}{v_{\eta}} \frac{d\Omega}{dt}$  - скорость структурообразования;

$X_{\zeta} = \frac{A_{\zeta}}{T}$  - термодинамическая движущая сила химической реакции (химическое средство);  $X_{\eta} = \frac{A_{\eta}}{T}$  - термодинамическая движущая сила структурообразования (структурное средство);  $L_{\zeta\zeta}$  и  $L_{\eta\eta}$  - феноменологические коэффициенты, определяющие соответственно химическую и структурную составляющие системы;  $L_{\zeta\eta}$  и  $L_{\eta\zeta}$  - феноменологические коэффициенты, определяющие перекрестные эффекты взаимодействия соответственно химических и структурных процессов. Уравнения, определяющие параметры  $X_{\zeta}$  и  $X_{\eta}$ , позволяют оценить эффекты химических и структурных превращений при условии, что выполняется принцип

взаимности Онзагера - Казимира (принцип макроскопической совместимости), согласно которому матрица коэффициентов симметрична, т.е.

$$L_{\zeta\eta} = L_{\eta\zeta}.$$

Рассмотрен пример самоорганизации и структурирования связующего - фенолоспирта. С использованием элементов топологии и теории графов, установлена схема его поликонденсации с учетом процессов перколяции, гелеобразования и структурирования связующего.

Наличие диффузионных потоков интенсивности, самоорганизация и структурирование в формовочных ПГС были верифицированы экспериментально измерением электрической емкости с помощью автоматического моста переменного тока Р 5079 образцов смеси, при их эволюции в открытом и замкнутом пространстве во времени с момента их формирования с уплотнением (рис.1).

Изменение электрической емкости образцов смесей

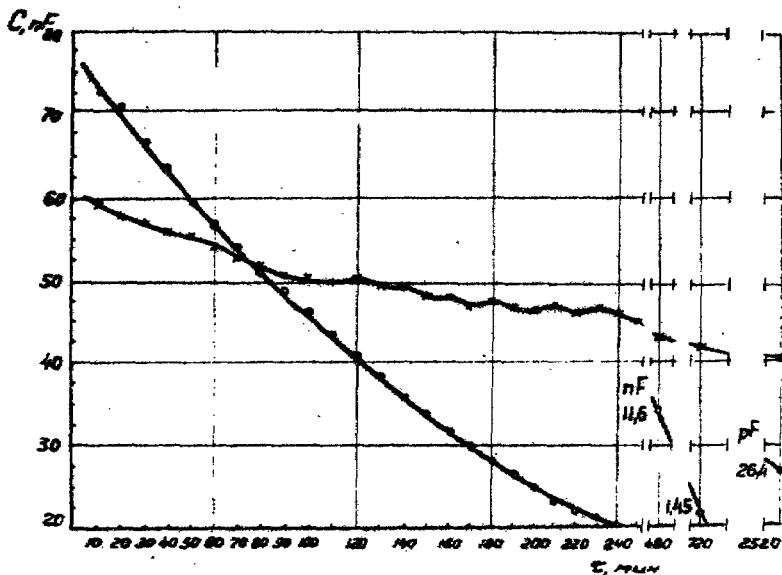


Рис.1. о - открытая система, \* - закрытая система

В случае, когда смесь находилась в открытом пространстве, происходило резкое уменьшение емкости с 72...74 пФ до 24...26 пФ, т.е. на три порядка в течении 42 часов, вызванное объясняется, прежде всего, наличием потока интенсивности - стока влаги, ее

испарением, как с поверхности, так и влаги из внутренних областей образца. Наличие данного потока превалирует над другими потоками, в частности диффузионными, что и изменяет диэлектрическую проницаемость смеси. В процессе структурирования и самоорганизации в замкнутом пространстве, величина емкости за этот же период уменьшается с 60...61.5 нФ до 40...42 нФ всего на 66...68%, при этом наблюдаются автоколебательные диффузионные, флуктуационные процессы синусоидальной формы, в начале колебания протекают с малой амплитудой в течении 110...120 мин., далее наблюдаются автоколебания с большей частотой и периодом колебаний 20 мин., которые продолжают в течение 140...150 минут, а далее они замедляются и по истечении 4...4,5 часов прекращаются и процесс экспоненциально затухает. Самоорганизация смеси сопровождается процессами перераспределения влаги в смесях, взаимодействием поверхностных слоев на зернах песка, набуханием глинистой составляющей, пептизацией, диспергированием и др. процессами. Необходимо отметить, что автоколебания химико-структурных превращений смесей в замкнутом пространстве связаны также с процессами структурообразования - деструкции, протекающими при самоорганизации смесей. Следовательно, формирование структуры смесей по своей природе является альтернативным процессом типа "структурообразование - деструкция", в котором локальные разрушения системы "каталитически" инициируют развитие ее макроскопической прочности, когда любой акт деструкции локально увеличивает энергию данного объема системы, но затем она начинает убывать, а прочность в этом объеме соответственно возрастает. Такой процесс по своей сущности адекватен автокаталитическим реакциям Белоусова-Жаботинского, являющихся примером пространственно - временной диссипативной структуры.

Процессы самоорганизации смесей в форме или стержне были подтверждены при изучении явления вызванной поляризации (ВП), которая заключается в возникновении остаточных потенциалов при пропускании электрического тока через синтетические формовочные смеси. Основным параметром ВП является "коэффициент поляризуемости"  $\eta = \frac{\Delta E_{ВП}}{\Delta E} \cdot 100$ , где  $\Delta E_{ВП}$  - напряжение в определенный момент после размыкания цепи с током;  $\Delta E$  - напряжение во время прохождения тока через образец на электродах. Используя разработанную методику с помощью шлейфового осциллографа были получены осциллограммы, подтверждающие, что в смесях имеет место диффузионные потоки (потоки



интенсивности), сопровождающиеся процессами самоорганизации (возникновением пространственно-временных структур) и рассчитаны коэффициенты поляризуемости. Установлено, что в зависимости от состава и генезиса формовочных материалов, величина  $\eta$  осциллирует в широких пределах от десятых долей для очищенных кварцевых песков, до 8: для модифицированных бентонитов, что указывает на различную долю участия в диффузионных процессах катионов и анионов.

Исследованиями величины электрической емкости и  $\eta$  смесей, в них выявлены внутренние самоорганизующиеся процессы и изменение энтропии  $d_1 S$ , обусловленное внутренними превращениями (полиморфными, диффузией, химическими, структурированием и т.д.). Полученные феноменологические уравнения структурирования, с использованием ТНП, и экспериментальные данные указывают, что синтетические смеси являются полиминеральными, дисперсными, термодинамически необратимыми, синергетическими системами, обладающими многофункциональностью физико-химических и технологических свойств.

В процессе формообразования (стержня или формы) в смесях под действием внешних воздействий (уплотнения) любой природы имеет место возникновение временных и пространственных структур (вынужденная организация). После выемки модели или стержня из оснастки происходит самоорганизация смеси, вызванная формированием пространственно-временных структур за счет возникновения флуктуаций, новых межмолекулярных или химических связей и разрывом старых, диффузией; гидратацией, диспергированием, образованием кластеров, блоков и т.д. Эти две стадии эволюции смеси в дальнейшем и определяют служебные свойства форм и стержней, как конструкций для заливки металлом, обеспечивающих получение качественных отливок.

#### Процессы формирования прочности песчаных формовочных и стержневых смесей

Прочность смеси в уплотненном состоянии является интегральной характеристикой сложного физико-химического взаимодействия ее компонентов в процессе формообразования и самоорганизации смеси в форме (стержне). В формировании прочности ПГС важную роль играет блок глинистых минералов, а не отдельные пластинки бентонита. Блок состоит из ряда пластинок, расположенных параллельно одна другой, и их свойства определяют связующую способность пакета в целом.

Химическая активность блока связана с действием неуравновешанных электрохимических сил. Для ПГС важным фактором формирования прочности является соотношение между двумя видами связи: через гидроксильную группу  $-OH$  и через водные ассоциаты (кластеры), находящиеся в поле действия электростатических сил. В ПГС имеет место образование контактов переходного типа, особенностью которых является необратимость по отношению к механическому разрушению, что сближает их с фазовыми контактами, и обратимость по отношению к увлажнению, сближает их с коагуляционными контактами.

На формирование поверхности контакта между твердыми и жидкими компонентами смеси оказывают влияние явления, связанные с процессами смачивания и реологии. Процесс формирования адгезивно-когезионной прочности между связующим и наполнителем подразделяется на две стадии. На первой, транспортной, происходит перемещение молекул связующего к поверхности песка и ориентирование их в межфазном слое. Протеканию первой стадии способствует перемешивание ингредиентов смеси в смесеприготовительном агрегате и последующее уплотнение в оснастке. Вторая стадия состоит в непосредственном взаимодействии связующего и наполнителя смеси, которое может быть обусловлено различными силами. Рассмотренные стадии сопровождаются самоорганизацией, формированием прочностных контактов и структуры синтетических смесей.

Выполнены теоретические и экспериментальные исследования процесса смачивания кварца различными по природе связующими. Для определения поверхностного натяжения  $\sigma$  (связующих и катализаторов), была создана установка, позволяющая, используя метод МДП, определять  $\sigma$  в квазиравновесных условиях (формирование пузырька до 7 и более часов). Определение краевых углов смачивания производилось по методу "лежащей капли" с использованием катетометра КМ-6. Разработана методика расчета энергии смачивания по высоте поднятия жидкости в двугранном углу, образованном полированными кварцевыми пластинами, имитирующими зерна песка. В энергетiku смачивания криволинейной поверхности зерна песка вносит вклад избыточная энергия периметра смачивания - линейное натяжение  $\sigma_{\text{ж}}$ , с учетом которого и получено уравнение для определения угла смачивания на криволинейной поверхности

$$\cos \theta_{\Gamma} = \frac{\sigma_{\Gamma\Gamma} - \sigma_{\Gamma\text{ж}} - \sigma_{\text{ж}} \cos \theta}{\sigma_{\text{ж}}}$$

где  $\sigma_x$  - линейное натяжение при искривлении линии трехфазного контакта,  $\psi$  - угол между плоскостью, в которой лежит линия контакта и поверхностью твердое тело - жидкость. Учитывая величину  $\sigma_x$ , получено выражение для расчета силы сцепления двух зерен песка через стыковую манжету;

Обосновано применение статистической теории прочности В. Вейбулла для прогнозирования способности форм (стержней) сопротивляться термомеханическим напряжениям, возникающим в процессе заливки металлом и формировании отливки. Распределение прочности образцов смеси по этой теории соответствует уравнению

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{K} \right)^m \right],$$

где  $P(\sigma)$  - плотность вероятности разрушения;  $k = A\sigma_0$ ,  $\sigma_0$  и  $m$  - константы смеси;  $A$  - параметр, зависящий от вида напряженного состояния, размеров образца и константы  $m$ . Риск разрушения определяется по формуле

$$V = \int_V \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV,$$

где  $V$  - объем растянутой части формы (стержня);  $\sigma$  - локальное напряжение в произвольной точке формы (стержня).

Установлены параметры для оценки применимости синтетических смесей, характеризующие их служебные свойства:  $m$  - коэффициент неоднородности прочностных характеристик смесей и  $K$  коэффициент работоспособности форм (стержней) и получены выражения для их расчета.

Определено, что наибольшую опасность для форм (стержней) представляют термические напряжения, которые более чем на порядок превышают напряжения от давления металла, а для оболочковых стержней из песчано-смоляных смесей, суммарные термомеханические напряжения примерно в 2 раза выше аналогичных напряжений в сплошных стержнях тех же размеров. Для расчета на ЭВМ коэффициентов  $m$  и  $K$  оболочковых форм, оболочковых и сплошных стержней, отверждаемых в оснастке, разработана программа "Диалог". Установлено, что при толщине оболочек форм до 0,02 м предпочтительны смеси с относительно высокой неоднородностью прочностных свойств (с меньшим значением  $m$ ), а при толщине свыше 0,02 м - со сравнительно низкой. Для оболочковых стержней в отличие от форм с

идентичными размерами более высокая работоспособность при толщине оболочек до 0,02 м из смесей с низким значением  $m$  и меньшая при оболочках толщиной свыше 0,02 м из смесей с более высоким значением  $m$ . Показано, что характер зависимости коэффициента работоспособности оболочковых стержней от размерного параметра аналогичен и для сплошных стержней при одних и тех же составах смеси. Коэффициент работоспособности сплошных стержней из смесей с более высоким значением  $m$  превышает в 1,5...1,9 раза величину  $K$  оболочковых стержней тех же размеров.

Для мониторинга и расчета на ЭВМ коэффициентов  $m$  и  $K$  для форм и стержней из влажных и пластичных смесей разработана программа "Sint.exe". Получены значения  $m$  и  $K$  для форм из единых ПГС для АО "КамАЗ" и АО "Уралтрак". Показано, что формы автозавода имеют  $m = 40,5...42,18$  на 20...25% и  $K = 2,07...2,56$  на 50...55% выше, чем формы тракторного завода. Смесей АО "КамАЗ" отличаются более оптимальным составом, чем смеси АО "Уралтрак", которые требуют их стабилизации, что возможно за счет замены нижеуфельской глины на модифицированный зырянский бентонит.

Разработанные программы позволяют прогнозировать возможность получения качественных отливок на стадии инженерных расчетов и разработки технологического процесса формообразования, при соблюдении санитарно-гигиенических норм и безопасности труда.

#### Электрофизические процессы на границе оснастки с синтетической песчаной смесью

В процессе формообразования и получения стержней в металлической оснастке на границе ее поверхности с (формовочной) стержневой смесью имеют место электрохимические процессы, которые сопровождаются абразивным износом оснастки (эрозией), коррозией (фретинг-коррозией) и прилипаемостью к ней смесей. Поверхность сплава оснастки поликристаллична и представляет собой набор участков, которые обладают неодинаковыми потенциалами ионизации, разной величиной поверхностной энергии, что приводит к образованию мозаики из дискретных двойных электрических слоев (ДЭС), к протеканию тока коррозии и формированию адгезионного контакта на границе раздела. Разработана методика и создана установка для определения величины импеданса (электрической емкости ДЭС и сопротивления реакции) на границе смесей с металлической оснасткой с использова-

нием трехэлектродной ячейки, моста переменного тока Р-5021, генератора ГЗ-36, индикатора нуля переменного тока Ф-582, источника стабилизированного постоянного тока - потенциостата П-5827 и ультротермостата УТ - 2/77. Установлено, что величина емкости ДЭС (С) на границе СтЗ с формовочной смесью в 5...10 раз выше, а сопротивление реакции в 4...11 раз больше в сравнении со сплавом Ал9, что указывает на более интенсивное протекание окислительно-восстановительных процессов на границе раздела оснастки из СтЗ с единой формовочной смесью.

Скорость коррозии сплавов определялась с помощью прибора "измерителя коррозии" Р-5035. Для определения состава продуктов коррозии сплавов, а также термодинамической возможности протекания электрохимического процесса использованы диаграммы М. Пурбе. Наибольшую коррозионную стойкость в смесях имеет сплав СЧ20. Из изученных сплавов СтЗ пассивируется в  $H_3PO_4$  и ВСК, однако СтЗ и СЧ20 не подвергаются пассивации в случае их контакта с едиными формовочными смесями, где связующим являются бентонитовые глины. Сплав Ал9 имеет наименьшую коррозионную стойкость в щелочной среде с образованием различных гидроксо-комплексов. Этот сплав подвергается коррозии в меньшей степени в кислых средах.

Износ поверхности литейной оснастки - это стохастический процесс, зависящий как от материала оснастки, состава смесей, так и от способа получения форм, стержней и их конфигурации. Трибологическая система "формовочная (стержневая) смесь - оснастка" представляет собой диссипативную систему, к которой применимы законы ТНП. Исследованиями износостойкости сплавов на установке СМЦ-2 определено, что наибольшую износостойкость имеет чугун СЧ20 по сравнению со сплавами СтЗ и Ал9. Размер и форма кварцевого песка влияют на их абразивные свойства, которые характеризуются величиной коэффициентов округлости и сферичности, с уменьшением последних изнашиваемость поверхности оснастки увеличивается. С учетом параметров шероховатости оснастки сформулировано условие, когда зерна песка сошлифовывают металл при уплотнении смеси и удалении стержня (модели) из стержневого ящика или опоки. Исследованиями установлено, что основную роль в изменении геометрии оснастки играет эрозия (абразивный износ), которая усиливается протеканием электрохимической коррозии, особенно в кислой среде, и адсорбционным понижением прочности ее поверхности в случае применения ХТС.

На получение качественной поверхности отливок, свободных от

пригара и других дефектов отвечающих требованиям по геометрии, массе и шероховатости поверхности, большое влияние оказывает состояние поверхностного слоя формы (стержня), который формируется под влиянием электроповерхностных процессов на границе "оснастка-смесь" и сопровождается увеличением или уменьшением адгезии смеси к материалу оснастки.

Проведены исследования по определению краевых углов смачивания литейной оснастки различными жидкими ингредиентами смесей и по экспериментальным данным рассчитаны термодинамические параметры (значения энергии смачивания, работы растекания и адгезии). Наибольшая величина работы адгезии у жидкого стекла и уменьшается в ряду КСФ-1, СФ-3042 и ЛСТ.

Разработана методика, создана установка для исследования прилипаемости смесей к оснастке и определены величины адгезии для синтетических смесей. Установлено, что наибольшая ее величина наблюдается для ХТС, которая в 3...10 раз выше, чем для ПГС. С использованием разработанной методики определено влияние электрического поля на величину адгезии смесей к оснастке. Анодная поляризация не обеспечивает значительного снижения адгезии (10...15%) и, кроме того, область ее применения ограничена смесями с высокой электропроводностью. На основании исследований и испытаний различных материалов, используемых с целью снижения прилипаемости смесей, разработаны составы полупостоянных антифрикционных, коррозионно- и износостойких, антиадгезионных композиций на основе фторлона Ф - 2МСД. Фторлоновые одно-трехслойные покрытия "горячего" и "холодного" отверждения обеспечивают снижение величины адгезии в 2...3 раза, четкий отпечаток поверхности формы (стержня) и повышение долговечности оснастки в 2 раза. Состав покрытия защищен авторским свидетельством 1122396 СССР.

Разработка и промышленное внедрение составов единых ПГС, ХТС, антиадгезионных и противопригарно-упрочняющих композиций

В литейных цехах массового производства единые ПГС состоят в основном из оборотной смеси (до 90...95%), освежающих добавок песка, глинистого связующего, вводимого в смесь и различных технологических добавок. Для исследования структуры оборотных смесей, состояния поверхности наполнителя, проведены электронно-микроскопические исследования оборотных смесей ряда крупных литейных цехов России.

Установлено, что в результате многократного оборота единых ПГС в них наряду с накоплением пылевидной фракции наблюдается агрегатирование зерновой основы с образованием оолитизированных оболочек. Изменение связующей способности глинистой составляющей оборотных смесей связано с иллитизацией и хлоритизацией глинистых минералов, содержащихся в агрегатах частиц смеси. Эти процессы приводят к снижению набухаемости формовочных глин и бентонитов и снижению их связующей способности.

С целью увеличения концентрации бентонитов в суспензии в них необходимо вводить стабилизаторы. Для определения оптимальных количеств модифицирующих и стабилизирующих добавок в глинистые суспензии, по разработанной методике определены величины  $\xi$ -потенциала с учетом поверхностной проводимости глинистых минералов и седиментационной устойчивости (потенциала седиментации —  $U_{\text{сед}}$ ) природных и модифицированных бентонитов. Для стабилизации суспензии зрянковского бентонита, модифицированного 3,5...4%  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , рекомендовано использовать водный раствор ПАА (полиакриламида) в количестве 0,07...0,08 или 0,04...0,05% катионного полиэлектролита ВПК-402. При этом потенциал седиментации и  $\xi$ -потенциал в случае использования ВПК-402 возрастает соответственно до 14 мВ и 114 мВ, для ПАА до 16 мВ и 97 мВ. Дальнейшее повышение содержания стабилизаторов приводит к незначительному росту  $\xi$ -потенциала, снижению  $U_{\text{сед}}$ , повышению вязкости и коагуляции суспензий. Разработанный способ модифицирования зрянковского бентонита и стабилизации его суспензии рекомендован к внедрению на АО "Уралтрак" при замене нижеуельской глины на перспективный зрянковский бентонит, что позволит повысить коэффициент работоспособности форм и стержней на 40...50%, снизить их брак, а также брак отливок и улучшить условия труда.

Разработаны и внедрены в производство на объединениях КАПС им. С.П. Горбунова и КМПО составы единых ПГС с добавками лапрола, низкомолекулярного жидкого полиэтилена (0,07...0,1%) с целью повышения их пластичности. Для оценки текучести единых ПГС разработана и внедрена в производство на АО "КамАЗ" методика определения "индекса текучести", позволяющая исследовать и определять оптимальные количества добавок (< 0,2%), вводимых в смеси. С использованием данной методики разработан и рекомендован к внедрению состав ПГС с добавками КЧНР (0,05...0,07%) и улучшенными пластически-

ми свойствами для линии СПО-5 корпуса ПСКЧ литейного завода АО "КамАЗ".

Разработана и внедрена в производство на АО "Промтрактор" технология модифицирования кварцевого песка водным растаором поливинилового спирта, позволившая снизить расход смолы СФ-3042 на 20...25% и улучшить санитарно-гигиенические условия труда. Для влажных смесей по нагреваемой оснастке разработан и внедрен на АО "Уралтрак" комплексный модификатор, состав которого защищен авторским свидетельством а.с. 613849, а также состав ХТС для цветного литья.

Для уменьшения прилипаемости смесей к оснастке, особенно ХТС, и повышения массовой и размерной точности отливок разработаны и внедрены в производство на АО "Уралтрак" и АО "Промтрактор" составы антиадгезионных, антифрикционных и коррозионностойких фторлоновых покрытий "горячего" и "холодного" отверждения.

Для повышения поверхностной прочности форм и стержней, получения отливок с чистой от пригара поверхностью, разработаны и внедрены на АО "Уралтрак" составы противопригарно-упрочняющих композиций, включающие в зависимости от класса отливок и вида сплава, наполнитель - отработанный катализатор ИМ-2201, графитированный порошок, связующее, уротропин, карбамид. На состав краски получено авторское свидетельство а.с. 1547937. Предложена методика и изготовлена установка для неразрушающего метода определения глубины проникновения противопригарно-упрочняющих композиций в формовочные и стержневые смеси, позволяющая определять технологические параметры окраски форм и стержней с целью получения на их поверхности различной толщины покрытий.

### Основные выводы

1. Проведен анализ генезиса, минералогического и химического состава песков России, СНГ, стран Запада, Африки и США, используемых в литейном производстве и в металлургии для получения смесей, огнеупорных масс и покрытий. Электронномикроскопическими, ДТА и ИК-спектроскопическими исследованиями песков, их габитуса выявлено наличие блоков, активных центров, эндогенных включений,



адсорбционных слоев влаги, гидроксильных групп, их количество и распределение. Рентгено-спектральным микрохиманализом поверхности зерен песка природных, обогащенных, обработанных ультразвуком и оборотных смесей обнаружено около двадцати химических элементов на их поверхности, в аутигенных пленках и установлен характер их распределения.

2. Классифицированы способы активации и модифицирования составляющих синтетических смесей. Теоретически и экспериментально обоснованы критерии выбора модификаторов для песков. Предложены к внедрению составы полифункциональных модифицирующих реагентов: поливинилового спирта (ПВС), натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na - КМЦ), акриламида и бустирана, предусматривающих наряду с созданием новых активных центров на поверхности песков и частичную релаксацию внутренних напряжений, возникающих в процессе формирования адгезионно-когезионных контактов между связующим и наполнителем.

3. Анализ генезиса формовочных глин России, СНГ, Алжира, стран Европы, а также ИК-спектроскопические, рентгеноструктурные, электронно-микроскопические и термогравиметрические исследования наиболее крупных и перспективных месторождений глин, определение величины электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала) и потенциала седиментации суспензий с учетом поверхностной проводимости глинистых минералов и кинетики набухаемости природных и модифицированных глин, позволили выявить их текстурно-структурные особенности, уточнить механизм ионно-обменного процесса модифицирования с учетом электростатического взаимодействия обменных ионов и эффекта Слеттера, а также их гидратации с образованием кластеров.

4. С учетом генезиса глин, их структуры и электрокинетических характеристик сформулированы критерии выбора модифицирующих реагентов для увеличения связующей способности бентонитов и повышения технологических свойств смесей. Предложено уравнение для расчета оптимального количества модифицирующего реагента. Рекомендовано использовать в качестве модификатора перспективного бентонита Зырянского месторождения - пирофосфат натрия в количестве 3,5...4% от массы бентонита, что позволяет повысить прочность на растяжение в зоне конденсации влаги в 1,5...2 раза и предела прочности на сжатие во влажном состоянии на 40...45%.

5. Синергетический подход и использование основных положений топологии и термодинамики необратимых процессов применительно к синте-

тическим смесям позволили представить феноменологические уравнения их структурирования и самоорганизации с учетом полиморфных превращений, диффузии и химических реакций, происходящих в них. С этих позиций синтетические смеси целесообразно рассматривать как полиминеральные, дисперсные, гетерогенные, термодинамически необратимые, синергетические системы, обладающие многофункциональностью физико-химических и технологических свойств.

6. Экспериментально установлено наличие потоков интенсивности (диффузии, стока влаги и др.) в смесях при исследовании вызванной поляризации и определении электрической емкости смесей в замкнутом и открытом пространстве. Рассчитаны величины изменения энтропии энантиотропных превращений кварца в необратимых условиях при различных температурах и скоростях нагрева смесей. С момента формообразования в ПГС обнаружены автоколебательные диффузионные и флуктуационные процессы их самоорганизации синусоидальной формы, в начале с малой амплитудой (110...120 мин.), далее с большей частотой и периодом колебаний примерно 20 мин., которые продолжают в течении 140...150 мин., а затем, по истечении 4...4,5 часов, экспоненциально затухают, поэтому заливку форм металлом следует проводить, когда процессы самоорганизации в них прекращаются и происходит стабилизация и фиксирование конечных структур и прочности смеси.

7. Рассмотрен процесс формирования адгезионно-когезионной прочности в синтетических смесях. Разработаны методики и определены величины поверхностного натяжения и краевых углов смачивания криволинейной поверхности. Выполнены теоретические и экспериментальные исследования процесса смачивания литейной оснастки и кварца различными по природе связующими. Рассчитаны термодинамические параметры смачивания связующими и катализаторами кварцевых песков с учетом криволинейной поверхности и линейного натяжения по периметру зерна. Получено выражение для расчета прочности коагуляционного контакта между зернами кварца через стыковую манжету.

8. Обосновано применение статистической теории прочности В. Вейбулла для прогнозирования способности форм (стержней) сопротивляться термомеханическим напряжениям, возникающим в процессе заливки металлом и формировании отливки. Установлены параметры для оценки применимости синтетических смесей, характеризующие их служебные свойства:  $m$  - коэффициент неоднородности прочностных харак-

ней), получены выражения для их расчета. Для проведения мониторинга и расчета на ЭВМ коэффициентов  $m$  и  $K$  форм и стержней из влажных и пластичных синтетических смесей разработана программа "Sint.exe", а для смесей отверждаемых в оснастке, программа "Диалог", которые позволяют прогнозировать возможность получения качественных отливок на стадии инженерных расчетов и разработки технологического процесса формообразования и заливки, при соблюдении необходимых санитарно - гигиенических условий и безопасности труда.

9. Рассмотрены электрофизические процессы на границе металлической оснастки с синтетической песчаной смесью. По разработанной методике, определены величины импеданса (емкости двойного электрического слоя (ДЭС) и сопротивления реакции) на границе "оснастка-смесь" в зависимости от состава смесей. Величины емкости ДЭС на границе СтЗ с ПГС в 5...10 раз выше, а сопротивление реакции в 4...11 раз больше, чем со сплавом Al<sub>9</sub>, что указывает на более интенсивное протекание окислительно-восстановительных процессов на границе стальной оснастки с ПГС, в сравнении с оснасткой из алюминиевых сплавов. Исследована коррозионная стойкость сплавов, используемых для изготовления литейной оснастки, их износостойкость, влияние литологических характеристик песков на изнашиваемость оснастки.

10. Исследовано влияние шероховатости оснастки и электрического поля (поляризации) на величину адгезии смесей. Разработаны антиадгезионные, антифрикционные, коррозионноустойчивые полупостоянные покрытия для оснастки на основе фторлонов Ф-2МСД "холодного" и "горячего" отверждения, обеспечивающие снижение величины адгезии смеси в 2...3 раза, получение четкого отпечатка и повышение долговечности оснастки более чем в 2 раза.

11. Разработаны составы ХТС и единых ПГС с использованием коагуляционно-устойчивых бентонитовых суспензий, где в качестве стабилизаторов используются полиакриламид (ПАА) - 0,07...0,08%, полиэлектролит катионного типа ВПК-402 в количестве 0,04...0,05% от массы суспензии, позволяющие повысить  $\zeta$ -потенциал до 16...18 мВ и потенциал седиментации ( $U_{\text{сед}}$ ) до 95...110 мВ.

Для комплексной оценки пластических свойств ПГС разработана методика определения индекса текучести смесей. Глинистые суспензии, содержащие 0,07...0,1% жидкого полиэтилена, лапрола и экстракта - 3 внедрены в производство отливок из черных и цветных сплавов.

12. С целью повышения поверхностной прочности форм и стержней раз-

работаны и внедрены в производство составы водных противопопригарно-упрочняющих красок, содержащих наполнитель (графитированный порошок, ИМ-2201 и др.), связующее, уротропин, карбамид и другие ингредиенты.

Для определения технологических параметров покраски форм и стержней разработан неразрушающий метод определения глубины проникновения противопопригарно-упрочняющих композиций в смеси.

Разработанные технологические процессы модифицирования песков и бентонитов, антиадгезионные, антифрикционные, коррозионно-устойчивые покрытия для оснастки, составы синтетических ПГС, ХТС и противопопригарно-упрочняющие композиции внедрены в производство форм и стержней при получении отливок из черных и цветных сплавов с экономическим эффектом 445,091 тыс. руб. в ценах до 1990г. и 850 млн. руб. в ценах 1993г.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Смолко В.А., Васин Ю.П., Иткис З.Я., Каретный О.Я. К вопросу о влиянии двойного электрического слоя на формирование безпригарной поверхности стальных отливок // Известия ВУЗов. Машиностроение - 1973. - №6. - С. 136-140.
2. Смолко В.А., Метик В.К. Макрокинетика процесса проникновения расплавов в формовочные смеси // Прогрессивные методы изготовления литейных форм: Сб. научн. тр. - Челябинск: ЧПИ, 1973. - С.14-16.
3. А.с. 593804 СССР, МКИ В22с 1/00. Жидкостекольная самотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / Ю.П. Васин, З.Я. Иткис, В.А. Смолко и др. // Бюлл. изобр. - 1976. - N7.
4. А.с. 613649 СССР, МКИ В22с 1/10, В22с, 5/04. Комплексный активатор для смесей карбамиднофурановых связующих при изготовлении литейных стержней и форм / Васин Ю.П., Иткис З.Я., Смолко В.А. и др. // Открытия, изобретения. - 1978. - N25.
5. Smolko V. Recherches de la capacité de couche bipolaire sur la limite interphase d'acier - silicate // Annales de chimie industrielle. Algérie. Annaba.: - 1981. V3, N2. - p. 58-61.
6. Vassine Y., Itkisse Z., Smolko V. L'application des sables de fonderie oxydant pour les moulages d'aciers // Annales de chimie industrielle. Algerie. Annaba.: - 1981. V3, N2. - p. 68-69.
7. Smolko V. Recherches de processus d'oxydation d'acier 20F par les silicates de sodium // Annales de chimie industrielle. Algé-

rie. Аппава.: - 1982. V2, №6. - p. 73-76.

8. Иткис З.Я., Смолко В.А., Семаков А.П. Взаимодействие холодно-твердеющих смесей с модельной оснасткой //Повышение качества фасонных отливок и экономия металла при их производстве: Тез. докл. - М.: Центр. и Краматорское обл. правл. НТО Машпром, 1984. - С. 134.

9. А.с. 1122396 СССР, МКИ В22с 3/00. Разделительное покрытие для модельной оснастки /З.Я. Иткис, Ю.П. Васин, В.А. Смолко и др. //Бюлл. изобр. - 1984. N41.

10. Иткис З.Я., Смолко В.А., Семаков А.П. Влияние высокоглиноземистого песка на качество тракторных отливок //Прогрессивные методы изготовления качественных отливок в разовых формах с высокой размерной и массовой точностью: Тез. докл. - Челябинск, 1985. - С. 22.

11. Смолко В.А., Иткис З.Я., Кудинов Ю.Г., Кудинов А.Г. Исследование коррозионной стойкости литейной оснастки //Прогрессивные методы изготовления качественных отливок в разовых формах с высокой размерной и массовой точностью: Тез. докл. - Челябинск. - 1985. - С. 10.

12. Иткис З.Я., Смолко В.А., Семаков А.П., Дукин В.П. Применение отходов химической промышленности для стабилизации пластических свойств формовочных смесей //Пути рационального использования ресурсов в литейном производстве: Тез. докл. - Челябинск. - 1986 - С. 35-36.

13. Смолко В.А., Семаков А.П., Дукин В.П. и др. Химическая активация кварцевого наполнителя при изготовлении стержней из ХТС //Пути рационального использования материальных ресурсов в литейном производстве: Тез. докл. - Челябинск, 1986. - С. 32.

14. Иткис З.Я., Смолко В.А. Механизм формирования прочностных контактов в холоднотвердеющих смесях //Производство литых заготовок повышенной точности и малой трудоемкости: Тез. докл. - Свердловск, 1986 - С. 94-95.

15. Смолко В.А., Семаков А.П. Разработка состава единой формовочной смеси для цветных сплавов //Прогрессивные формовочные смеси и технологические процессы их приготовления и использования в литейном производстве: Тез. докл. - Минск, 1987. - С. 58.

16. Иткис З.Я., Смолко В.А. Определение смачивающей способности связующих композиций ХТС // Феррифосфатные ХТС и технологии на их основе для получения высококачественных отливок: Тез. докл. - Липецк, 1987. - С. 24-25.

17. Иткис З.Я., Смолко В.А., Семаков А.П., Дурандин В.Ф. Снижение содержания органического связующего в ХТС //Прогрессивные технологические процессы производства отливок, материалов и их обработка: Тез. докл. - Чебоксары, 1988. - С. 142.
18. Иткис З.Я., Семаков А.П., Дурандин В.Ф., Смолко В.А. Влияние соли Na - КМЦ на свойства жидкостекольных смесей //Перспективы применения регенерации песков при малоотходной технологии получения отливок: Тез. докл. - Челябинск, 1988. - С. 81-82.
19. Иткис З.Я., Смолко В.А., Семаков А.П. Оценка прилипаемости холоднотвердеющих смесей к оснастке //Литейное производство. - 1988. - N5. - С. 18-19.
20. Смолко В.А. Электроповерхностные явления на границе формовочная смесь - металлическая оснастка //Прогрессивные технологии производства литых заготовок: Тез. докл. - Челябинск, 1988. - С. 22-23.
21. Иткис З.Я., Смолко В.А., Смирнов Б.В., Ивашков И.А. Сравнительная оценка прочностных и деформационных свойств песчано-смоляных смесей //Литейное производство. - 1988, - N5. - С. 16-17.
22. Иткис З.Я., Смолко В.А., Семаков А.П. Разработка единой формовочной смеси при литье цветных сплавов //Литейное производство. - 1989. - N3. - С. 32.
23. Иткис З.Я., Смолко В.А., Николайзин В.В. Формирование двойного электрического полз на границе "металлическая оснастка-формовочная смесь" //Прогрессивные технологии изготовления форм и стержней для производства отливок: Тез. докл. - Челябинск, 1990. - С. 104.
24. А.с. 1547937 СССР, МКИ В22с 3/00. Упрочняющие покрытия для литейных форм и стержней / З.Я. Иткис, В.А. Смолко, Г.Ш. Гималетдинов и др. //Вулл. изобр. 1990. - N9.
25. Иткис З.Я., Смолко В.А. и др. Комплексная методика определения текучести и уплотняемости формовочных смесей для линий СПО //Рациональное использование материальных ресурсов в литейном производстве: Тез. докл. - Челябинск, 1991. - С. 65-66.
26. Смолко В.А., Сивко В.И., Соколов Н.Б. и др. Термостойкие огнеупорные суспензии для отливок по выплавляемым моделям //Литейное пр-во. - 1993. - N7. - С. 27.
27. Иткис З.Я., Смолко В.А., Сивко В.И., Соколов Н.Б. Генезис и физико-химические свойства формовочных песков //Вопросы теории и технологии литейных процессов: Сб. науч. тр. - Челябинск: ЧГТУ, 1993. - С. 35-44.
28. Иткис З.Я., Смолко В.А., Якобсон А.И., Сапрыкин В.Д. Химичес-

- кий и минералогический состав бентонитовых глин, применяемых в литейном производстве // Вопросы теории и технологии литейных процессов : Сб. научн. тр. - Челябинск : ЧГТУ, 1993 - С. 45-53
29. Иткис З.Я., Смолко В.А. Прогнозирование и оценка служебных параметров литейной формы // Вопросы теории и технологии литейных процессов : Сб. научн. тр. - Челябинск, 1993 - С. 21-35
30. Иткис З.Я., Смолко В.А., Соколов И.В. Феноменологическое описание химико-структурных превращений формовочных смесей // Известия ВУЗов. Черная металлургия - 1994 - №12 - С. 37-39
31. Иткис З.Я., Смолко В.А., Щур Е.В., Хрусталева А.В. Состояние поверхности и микрохимический анализ углеродистых пленок литейных кварцевых песков // Новые перспективные материалы и технологии в металлургии : Тез. докл. - Киев, 1994 - С. 9
32. Иткис З.Я., Смолко В.А., Хрусталева А.В., Щур Е.В. Исследования величины электрокинетического потенциала и его влияние на коагуляционную устойчивость бентонитовых суспензий // Новые перспективные материалы и технологии в металлургии : Тез. докл. - Киев, 1994. - С. 10.
33. Иткис З.Я., Смолко В.А., Хрусталева А.В. Эффективный и экономичный способ повышения прочности ХТС // Литейное производство. - 1995. - № 4-5. - С. 32.
34. Иткис З.Я., Смолко В.А., Щур Е.В. Полупостоянные покрытия для литейной оснастки // Литейное производство. - 1995. - № 4-5. - С. 42-43
35. Иткис З.Я., Смолко В.А. Теоретические представления о формировании и регулировании прочности смесей // Фундаментальные проблемы металлургии : Тез. докл. Российской межвузовской научно-технической конференции. Екатеринбург : УГТУ, 1995. - С. 78-79
36. Иткис З.Я., Смолко В.А., Щур Е.В. Синергитический подход к формированию структуры синтетических песчаных смесей // Современные проблемы электрометаллургии стали : Тез. докл. IX Международной конференции - Челябинск : ЧГТУ, 1995. - С. 28
37. Иткис З.Я., Кузнецов Ю.С., Смолко В.А. Термодинамика необратимых процессов формирования структуры синтетических формовочных и стержневых смесей // Физико-химические основы металлургических процессов : Сб. научн. тр. - Челябинск : ЧГТУ, 1995 - С. 90-103

ИР № 020364 от 20.01.92. Подписано в печать 04.03.96 г. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,81. Тираж 100 экз. Заказ 80/169.

УОП издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.