

Міністерство освіти і науки України
Центральноукраїнський національний технічний університет
Кафедра «Матеріалознавство та ливарне виробництво»

«ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ЛИВАРНОМУ ВИРОБНИЦТВІ»

Методичні рекомендації

до практичних занять

для здобувачів вищої освіти спеціальності 131 «Прикладна механіка»

Кропивницький, 2021

Міністерство освіти і науки України
Центральноукраїнський національний технічний університет
Кафедра «Матеріалознавство та ливарне виробництво»

«ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ЛИВАРНОМУ ВИРОБНИЦТВІ»

Методичні рекомендації

до практичних занять

для здобувачів вищої освіти спеціальності 131 «Прикладна механіка»

Затверджено на засіданні
кафедри «Матеріалознавство
та ливарне виробництво»
Протокол № 2 від 30.09.2021р.

Кропивницький, 2021

Методичні рекомендації до практичних занять з дисципліни «Хімічні процеси в ливарному виробництві» для здобувачів вищої освіти спеціальності 131 «Прикладна механіка» / Укл.: Босий М.В., Кузик О.В., Кропивна А.В. – Кропивницький: ЦНТУ, 2021. – 43 с.

Рецензент: професор, к.т.н. В.М. Кропивний

Зміст

	Стор.
Вступ.....	5
1. Практичне заняття №1. Хімічні процеси при плавці металів і сплавів.....	6
2. Практичне заняття № 2. Вплив модуля рідкого скла на міцність швидкотвердіючих сумішей.....	19
3. Практичне заняття № 3. Вплив обробки на міцність швидкотвердіючих сумішей	25
4. Практичне заняття № 4. Процес синтезу конденсаційних смол.....	28
5. Практичне заняття № 5. Гази в металах.....	36
Список літератури.....	42

Вступ

Метою практичних занять є ознайомлення здобувачів вищої освіти (ЗВО) з теоретичними і практичними питаннями вивчення хімічних процесів при плавці чавуну, сталі, корольових сплавів; хімічних процесів при приготуванні формувальних і стрижневих сумішей для прискореного виготовлення форм і стрижнів з необхідним комплексом властивостей; хімічних процесів і закономірностей розчинення газів в рідкому металі під час окислювальної плавки сталі при різних умовах в системі «метал-шлак-газ».

ЗВО при виконанні практичних занять з дисципліни «Хімічні процеси в ливарному виробництві» повинні знати хімічні процеси при плавці чавуну, сталі, корольових сплавів, хімічні процеси формування міцності форм і стрижнів із рідких самотвердіючих сумішей, пластичних самотвердіючих сумішей, холоднотвердіючих сумішей і їх регулювання з метою автоматизованого виробництва виливків з високою чистотою поверхні.

Перед виконанням практичних занять ЗВО повинні вивчити теоретичний матеріал, знати мету і порядок проведення занять, використовуючи при цьому дані методичні рекомендації, список наведеної літератури і конспект лекцій.

Практичне заняття № 1

ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПЛАВКИ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

1.1. Мета заняття

Вивчити хімічні процеси плавки чавуну, сталі, корольових сплавів та хімічні процеси модифікування, рафінування і легування.

1.2. Загальні відомості

1.2.1. Хімічні процеси при плавці чавуну

Хімічні особливості дугової плавки чавуну. Дугові електропечі можуть мати як кислу, так і основну футеровку. Відповідно і процес плавки є кислим або основним. Всі наведені положення про взаємодію фаз при тих, чи інших шлаках дійсні і для плавки чавуну в дугових печах, тобто при кислому процесі Si угорає менше, а Mn більше, ніж при основному.

Елементи вигоряють при високих температурах і наявності в атмосфері печі кисню. Спочатку окислюється залізо, потім закис заліза окислює елементи [C, Si, Mn]:



Характерною особливістю дугової плавки чавуну є недопустимість закіпання ванни, тобто протікання реакції



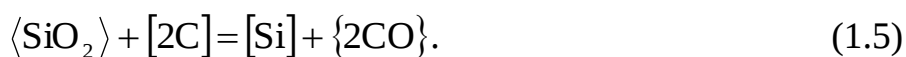
Тому вміст FeO у шлаку не повинен перевищувати 12%, що досягається регулярним розкислюванням шлаку за рахунок введення карбюризатора:



В зв'язку з цим рівновага розподілу $(\text{FeO}) \rightleftharpoons [\text{FeO}]$ здвигасться вліво і кипіння ванни, тобто виділення CO за реакцією (1.4), не відбувається.

Хімічні особливості індукційної плавки чавуну. На відміну від дугових печей в індукційних печах плавка ведеться із завантаженням шихти у рідкий метал, який залишився від минулої плавки. Тому нагрівання і розплавлення шихти пов'язані з розчиненням її компонентів у рідкому металі. При цьому відбувається масоперенос між фазами і поглинання теплоти не тільки на нагрівання, а й на розчинення.

В середній частині тигля відбувається місцеве збільшення температури за рахунок того, що в пристіновій області перемішування, яке впливає на розподіл температур, утворює «мертву» зону між верхнім і нижнім контурами. Наявність зон із підвищеною температурою впливає на протікання тигельної реакції



Протікання цієї реакції, а також розчинення водню та інших елементів – найбільш характерні особливості індукційної плавки.

Під час нагрівання і плавлення шихти відбуваються процеси окислення заліза. Кисень повітря окислює також домішки заліза. Окисли заліза, кремнію та марганцю утворюють шлак.

При плавці чавуну в індукційних печах для відновлення заліза з FeO доцільно витрачати карбюризатор та економити феросплави. Плавку слід вести при низькому вмісті кремнію і марганцю в розчині і високому вмісті вуглецю. Для цього карбюризатор необхідно вводити на дно тигля в завалку, а феросиліцій і феромарганець – в рідкий чавун після його розплавлення і перегріву. При завантаженні присадок ФС75 і ФМn5, які вміщують вуглець, в завалку угар C, Si, Mn складає відповідно 18-25, 30-32 та 52-55%. Якщо ж у завалку вводиться карбюризатор, а ФС75 і ФМn5 додаються після перегріву печі до 1550 °C і охолодження до 1440-1460 °C, угар C збільшується до 30-35%, а угар Si і Mn зменшується до 5-7 та 18-24% відповідно. В зв'язку з цим, а також враховуючи теплові ефекти розчинення компонентів, в першу чергу слід

завантажувати карбюризатор і сталевий лом, а після їх розплавлення і розчинення – чавунний лом і возврат виробництва. Феросплави уводять в останню чергу (при доведенні).

Шлаки індукційної плавки мають велику в'язкість, так як вміщують 60-70% SiO_2 і низьку температуру, що може призвести до значних втрат металу із шлаком. Їх склад пов'язаний з режимом плавки, угаром елементів і переходом окислів з поверхневого шару футеровки у шлак. Кислотність шлаків підвищується від 0,9-1,1 на початку плавки до 6-8 при досягненні температури 1500 °C, вміст окислів заліза зменшується з 40 до 10%, а вміст SiO_2 збільшується з 40 до 70%. Вміст останніх компонентів не дуже змінюється (2-3% CaO , 0,5-2,5% MnO ; 7-14% Al_2O_3). Збільшення вмісту SiO_2 пояснюється переходом її з футеровки за рахунок утворення складних сполук типу $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{FeO} \cdot m\text{MnO})$, які мають низьку температуру плавлення, а також підвищенням її питомої частки в шлаці за рахунок зниження FeO , яка відновлюється при високій температурі переважно вуглецем чавуну.

Навуглецювання чавуну і доведення його до визначеного хімічного складу – одна з основних операцій індукційної плавки чавуну. Корегування хімічного складу виконують за розрахунковими даними. Завершальною операцією індукційної плавки чавуну є термочасова обробка, яку виконують з метою гомогенізації розчину і зменшення негативного впливу спадковості початкових шихтових матеріалів. Термочасова обробка являє собою витримку за температури, як на 50 °C перевищує рівноважну температуру тигельної реакції. Тривалість витримки від 5 хв. для СЧ19, до 20 хв. для СЧ45.

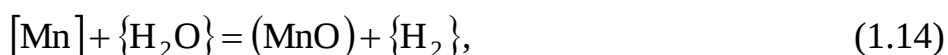
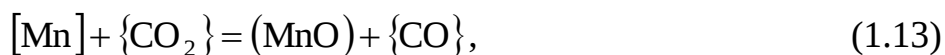
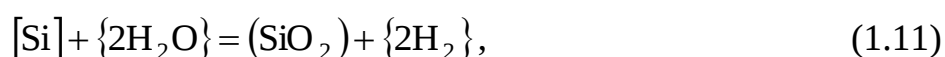
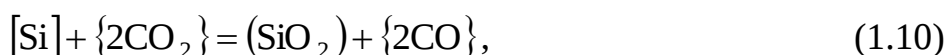
1.2.2. Хімічні процеси при плавці сталі

Формування складу сталі відбувається в результаті взаємодії фаз при плавці. Розглянемо окремо кожний період. Шихта для плавки сталі вміщує велику кількість сталювого лому. Переробного чавуну витрачається близько 150 кг на 1 т придатних сталювих виливків. Сталювий лом вже під час нагрівання

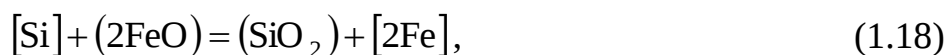
окислюється, так як пічна атмосфера, що взаємодіє з металом, вміщує газ-окислювачі O_2 , CO_2 і H_2O , які окислюють в першу чергу залізо:



При взаємодії газової фази з металом окислюються також інші елементи:



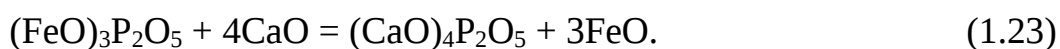
Елементи, що володіють більшою спорідненістю до кисню, ніж залізо, окислюються закісом заліза:



Вище наведені реакції тільки для основних елементів. Аналогічно може бути описане окислення будь-якого елемента, якщо воно термодинамічно можливе. Окислювальний період характеризується високими окислювальними властивостями шлаку. Найбільш активно відбуваються реакції (1.18)-(1.20). По закінченню окислювального періоду і особливо при проведенні відновлювальних процесів (наприклад, під білим, або карбідним шлаком) термодинаміка їх різко змінюється, в чому і полягає принципова різниця плавки сталі.

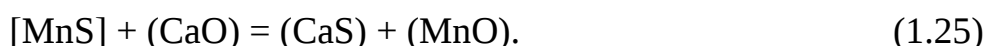
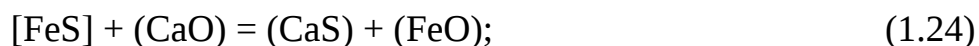
Реакції (1.12)-(1.20) в залежності від виду сталеплавильного агрегату і складу шихти мають різну степінь активності. Так, для конвертерного процесу характерні реакції (1.6), (1.9), (1.12), (1.15). Реакції окислення елементів закисом заліза (1.18)-(1.20) розвиваються лише тоді, коли метал покривається шаром окислів. Ці реакції характерні для періоду перегріву і доведення металу під окислювальним шлаком.

У відповідності з загальними фізико-хімічними закономірностями під окислювальним шлаком більш активно вигорають Si і Mn за реакціями (1.18) і (1.20), потім починається кипіння ванни за реакцією (1.19) за рахунок виділення бульбашок CO. Якщо для кипіння ванни недостатньо утвореного раніше FeO, то в піч уводять залізну руду. В залежності від різновиду сталеплавильного процесу, реакції (1.18)-(1.20) доводяться або до повного окислення домішок, або на якійсь стадії припиняються. Під окислювальним шлаком в основному процесі видаляється фосфор, для чого необхідна наявність FeO і CaO:



Для успішного видалення фосфору високої температури не потрібно.

По закінченню обробки сталі під окислювальним шлаком цей шлак скачують. Перегрівання і доведення металу в печі здійснюють за участю спеціально приведених відновлювальних шлаків і феросплавів, які сприяють одержанню заданого хімічного складу сталі. Для видалення сірки приводять шлак з високою основністю, тобто який вміщує велику кількість CaO. При цьому сірка, що знаходиться у вигляді сульфідів, видаляється у шлак:



Для більш повного видалення сірки необхідний значний вміст CaO у шлаку і висока температура. При цьому через шлак можна виконувати розкислення металу, для чого необхідно ввести Si і C, які взаємодіють із закисом заліза за реакціями (1.18) і (1.20), різко знижуючи його вміст в шлаку і зміщуючи рівновагу розподілу $[\text{FeO}] \leftrightarrow (\text{FeO})$, тобто сприяючи переходу закису заліза із металу у шлак.

По закінченню обробки металу під шлаком, останній скачують, після чого сталь випускають. Під час випускання її розкислюють, застосовуючи різні розкислювачі, які вміщують Si, Mn і Al. При цьому відбуваються наступні реакції:



Між вмістом елемента-розкислювача $[\text{E}_R]$ і залишкового кисню $[\text{O}]$ є зв'язок, який трактується як розкислювальна здатність елементів.

Механізм процесів, які відбуваються при плавлі сталі, пов'язаний передусім з передачею кисню з газової фази і шлаку металу. Кремній, марганець, фосфор та інші елементи, які утворюють при окисленні

шлакоутворюючі сполуки, окислюються за реакціями, що протікають на поверхні розділу метал-шлак. Окислення вуглецю може відбуватись по всьому об'єму. Професором С.І. Філіповим створена теорія критичних концентрацій. Так, при $[C] > [C_{кр}]$ процес лімітується дифузією окислювача з поверхневим окисленням вуглецю. При $[C] > [C_{кр}]$ спостерігається об'ємне окислення вуглецю. Бульбашки СО в цьому випадку, ймовірніше за все, виникають на підложці, наприклад, на межі метал-футеровка. Механізм кипіння аналогічний виникненню бульбашок пари на стінках посудини, в якій кип'ятять будь-яку рідину. Закис заліза поступово виробляється із шлаку. Він іде на окислення елементів на межі розділу метал-шлак і сам окислюється на поверхні розділу шлак-газ. Якщо шлак має високу в'язкість і низьку температуру, то механізм окислення може повністю закритися на виробку FeO за схемою:



Таким чином, для успішного протікання окислювальних процесів необхідно, щоб температура, в'язкість шлаку і вміст в ньому FeO підтримувались на високому рівні.

В останній час з метою інтенсифікації десульфурзації сталі операції з її переробки під спеціально утворюваним шлаком і з покращення її якості намагаються винести з плавильної печі і здійснити за допомогою позапічної обробки. Наприклад, обробка рідкої сталі у ковші білим шлаком забезпечує зниження вмісту сірки на 70% від початкового. Для цього необхідно лише мати спеціальні шлакоплавильні печі.

Окрім розкислення позапічна обробка може включати також модифікування. Ю.А. Шульте та інші дослідними довели, що значну частину виливків із сталей, легованих, наприклад, вартісними і дефіцитними Ni, Mo, W, можна успішно замінити економнолегованими сталями, модифікованими

лужноземельними і рідкоземельними елементами у вигляді комплексних лігатур.

Окислення компонентів шихти. Окислення компонентів розплавленої шихти відбувається спочатку за рахунок кисню, який міститься в атмосфері над шихтою та її розплавом, потім за рахунок кисню, а це є оксид заліза (FeO).

Згідно із законом діючих мас швидкість хімічних реакцій пропорційна до концентрації реагуючих речовин. Отже спочатку окислюється залізо:

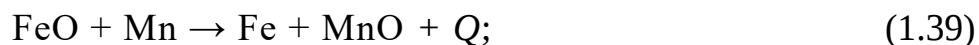
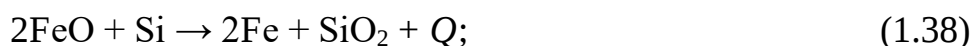


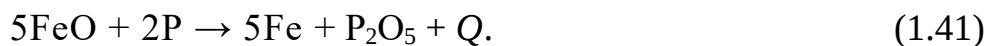
Доти, поки на поверхні розплаву не утвориться шар шлаку, кисень атмосфери окислює також інші компоненти шихти – тепер розплаву:



Утворені продукти реакції (шлак) спливають на поверхню розплаву та захищають його від подальшого окислення киснем атмосфери.

Потім окислення відбувається під шаром шлаку за участю FeO. За високої температури оксид заліза (FeO) розчиняється в розплаві й віддає свій кисень елементам, які мають вищу хімічну спорідненість до нього, ніж залізо. Це відбувається згідно з реакціями:





Сполука P_2O_5 нестійка, вона розпадається і фосфор знову повертається в розплав. Щоб запобігти цьому, до складу шихти додають флюси, роль яких виконує вапняк (CaCO_3) або негашене вапно (CaO):
 $\text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{CaO} \rightarrow (\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

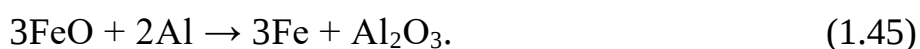
Одночасно з виведенням фосфору відбувається процес виведення з розплаву сірки: $\text{FeS} + \text{CaO} \rightarrow \text{FeO} + \text{CaS}$.

Таким чином утворюється шлак, який складається з SiO_2 , MnO , $(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, CaS , а також частинок футеровки агрегату.

Розкислення сталі. Завершальною операцією сталеваріння є розкислення сталі: виведення кисню з розплаву та відновлення оксиду заліза (FeO).

Сталь розкислюють частково вуглецем, який міститься в розплаві, та спеціально доданими до розплаву речовинами, які називають *розкислювачами*.

Розкислювачі додають під час варіння сталі або при випусканні її з агрегату. Процес розкислення можна зобразити так:



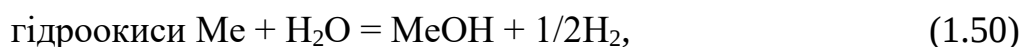
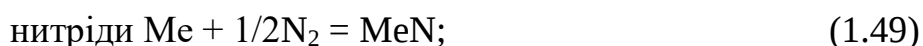
Залежно від того, як добре очищений розплав від кисню, сталі поділяють на спокійні (добре очищені), напівспокійні (частково очищені) та киплячі (погано очищені).

Леговані сталі отримують додаванням до розплаву вуглецевої сталі певної кількості феросплавів або чистих металів: нікель і кобальт уводять в агрегат під час плавлення шихти; алюміній, магній, кремній, ванадій, титан – після розкислення, а іноді під час виливання сталі у ківш.

1.2.3. Хімічні процеси при плавці кольорових металів і сплавів

При плавці кольорових сплавів особливо важливо дотримуватись послідовності завантаження і режиму плавки, а також виконувати ефективне рафінування сплаву, тому що багато компонентів сплавів мають підвищену схильність до окислення і поглинання газів (розчинення газів, утворення сполук з газами).

Компоненти, які входять до кольорових сплавів, можуть реагувати з газовою фазою, утворюючи окисли



та інші сполуки.

Крім того, багато кольорових металів схильні до підвищеного газопоглинання:



При окисленні алюмінія і цинка утворюється повна рівномірна плівка з окислів Al_2O_3 і ZnO , яка має добрі захисні властивості, а при окисленні магнію – плівка, яка їх не має. Тому магній можна плавити тільки під покривним флюсом або в захисній атмосфері. Ще більш активний титан. Його можна плавити тільки у вакуумі.

При плавці кольорових сплавів взаємодіють не тільки метал з газовою фазою, але й твердий метал з рідким. Тверді складові шихти зазвичай розчиняються в рідкому сплаві. Це можуть бути чушки того ж сплаву, лігатури або інші домішки. Рідкий сплав реагує з покривними флюсами і утворюваними шлаками. Склади флюсів підбирають таким чином, щоб обмежити реакції окислення. На завершальній стадії приготування сплаву (в пічі, у ковші або в роздаточній печі) під час рафінування флюси або інші домішки реагують зі сплавом.

Випуск металу з печей здійснюється чотирма методами: крізь льотку, через нахил печі, магнітогідродинамічними насосами і вичерпуванням, яке виконують спеціальні роботи-маніпулятори, які зачерпують порцію металу із працюючої пічі і заливають її у форму. При виробництві дрібних виливків в невеликих ливарних цехах готовий розчин вичерпують ручними ковшами безпосередньо із роздавальних печей або зі спеціальних роздавальних камер, сполучених каналами з основною ванною в полумєневих або шахтно-полумєневих печах.

Найважливішою технологічною операцією при плавці кольорових сплавів є рафінування, яке визначає якість виливка. Способи рафінування вибираються в залежності від типу сплаву, його складу, умов плавки і розливки, застосування спеціальних флюсів та інших домішок.

1.2.4. Хімічні процеси модифікування, рафінування, легування

Обробка сплаву може здійснюватися в пічі або поза нею (на желобі, у ковші, в спеціальних пристроях) з метою модифікування, легування або рафінування. Вона здійснюється уведенням різних добавок або зовнішнім впливом (перемішуванням, вібрацією, вакуумом і т.п.). Уведення добавок може відбуватися безпосередньо в метал або шлак або комбіновано. Такіж обставини і з методами зовнішнього впливу.

Позапічна обробка здійснюється уведенням добавок до рідкого металу безпосередньо або за допомогою спеціальних пристроїв для введення або зовнішнього впливу на рідкий метал. Добавки можуть бути газоподібними (О –

кисень, N – азот, НГ – нейтральні гази), твердими (М – метали та інші технічно чисті речовини, елементи або сполуки, С – суміші, Л – лігатури, тобто сплави декількох М, Ф – флюси) і рідкими (Ф – флюси, Ш – шлаки).

Очищення металів від сторонніх добавок називається рафінуванням. Воно широко застосовується як в первинній металургії, так і при вторинній плавці металів і сплавів. Розрізняють пірометалургійний, електролітичний і хімічний методи рафінування.

В ливарному виробництві одержали розповсюдження, в основному, пірометалургійні методи, які здійснюються при високій температурі і пов'язані з переходом сторонніх добавок із однієї фази в іншу, що досягається за допомогою окислювально-відновлювальних реакцій, адсорбції добавок іншою фазою (адсорбційні методи) або зміни умов їх існування в металі, наприклад застосування вакууму (ці методи іноді називають неадсорбційними).

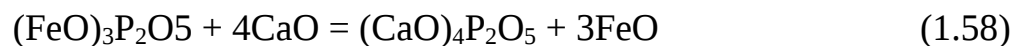
Видалені сторонні добавки можна поділити на три види: розчинені в металі і, які знаходяться у вигляді неметалевих включень і газів. Добавки, розчинені в металі, видаляють окислювальним рафінуванням, яке засноване на здатності деяких добавок утворювати з O, S, Cl, F більш міцні сполуки, ніж сполуки основного металу з тими ж елементами. Цей спосіб застосовують, наприклад, для очищення Cu. Так, при продувці рідкої міді повітрям добавки Fe, Ni, Zn, Pb, Sb, Qs, Sn, що мають більшу спорідненість до кисню, ніж Cu, утворюють окисли, які підіймаються на поверхню ванни і легко видаляються.

Видалення з розчинів заліза S і P відбувається за допомогою елементів або сполук, які володіють більшою спорідненістю до сірки, ніж залізо:



Окислювальним рафінуванням видаляється фосфор:





Рафінування за допомогою окислювально-відновлювальних реакцій здійснюється безпосередньо в плавильних печах.

1.3. Зміст звіту

1. Хімічні процеси при плавці чавуну, сталі, корольових сплавів.
2. Основні реакції при плавці чавуну, сталі, корольових сплавів.
3. Висновки.

1.4. Контрольні питання

1. Які хімічні процеси відбуваються при плавці чавуну?
2. Фізико-хімічні процеси плавки корольових сплавів ?
3. Основні хімічні реакції, які відбуваються при плавці чавуну?
4. Основні хімічні реакції, які відбуваються при плавці сталі?
5. Що таке розкислення сталі?
6. Що таке рафінування сплавів?
7. Що таке модифікування сплавів?
8. Що таке легування сплавів?

Практичне заняття № 2

ВПЛИВ МОДУЛЯ РІДКОГО СКЛА НА МІЦНІСТЬ ШВИДКОТВЕРДІЮЧИХ СУМІШЕЙ

2.1. Мета заняття

Вивчити вплив модуля рідкого скла на міцність швидкотвердіючих сумішей.

2.2. Загальні відомості

Одним із досягнень ливарної технології є виготовлення форм і стрижнів із швидкотвердіючих сумішей. Ці суміші дають багато переваг, основні з яких наступні:

- 1) зменшення циклу виготовлення виливків внаслідок виключення операції сушіння форм;
- 2) зниження витрат на сушіння форм;
- 3) покращення якості виливків, скорочення браку по газових раковинах, засорам і т.п.;
- 4) збільшення випуску литва на існуючих ливарних підприємствах;
- 5) зниження собівартості виливків; покращення умов праці в ливарному цеху.

В якості зв'язуючого матеріалу в швидкотвердіючих сумішах використовують рідке скло, яке складається із силіката натрія або калія різного складу ($n\text{SiO}_2 \cdot R_2\text{O}$). Рідке скло поділяється на содове, содово-сульфатне і сульфатне.

Таким чином, процес виготовлення рідкого скла залежить від двох основних операцій:

- 1) сплавлення силікат-глиби (силікат-глибу можна одержати також мокрим способом і способом возгонки);
- 2) розчинення силікат-глиби у воді.

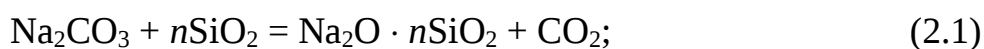
Силікат-глибу можна одержати шляхом сплавлення кварцевого піску і соди (Na_2CO_3) або кварцевого піску із сульфатом натрію (Na_2SO_4). У першому випадку будемо мати содову силікат-глибу, а у другому – сульфатну силікат-глибу.

Склад содової або сульфатної силікат-глиби залежить від складу шихти.

Сировинну суміш плавлять в безперервно діючих скловаренних печах, які можуть отоплюватися газом або рідким паливом, при температурі $1400-1500^\circ\text{C}$. Розплавлений лужний силікат, який випускається з печі, при повільному охолодженні на повітрі застигає у вигляді моноліту, який називається силікат-глибою. Якщо охолодження розплаву проводити у проточній воді, то розчинене скло застигає у вигляді дрібнозернистих гранул.

Основні хімічні реакції, які відбуваються при плавці розчиненого скла, виражаються наступними формулами:

а) при застосуванні соди:



б) при застосуванні сульфату натрію

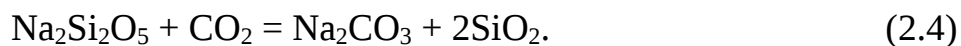


Застосування в якості зв'язуючого содового рідкого скла дає найбільший ефект. Показником, який визначає властивості сумішей, є модуль рідкого скла. Величина модуля розраховується за формулою

$$n = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{R}_2\text{O}} \cdot A, \quad (2.3)$$

де A – відношення молекулярних мас окису лужних металів (R_2O) і кремнезема. Для содового рідкого скла це відношення складає 1,032.

Основною властивістю рідкого скла є його здатність поступово тверднути на повітрі. Цей процес значно прискорюється в присутності вуглекислоти:



Кремнезем, який виділяється, при сполученні з водою, утворює гідрат окису кремнію, що випадає у вигляді студнеподібної маси (золя):



Гідрати окису кремнію випадають із розчину у вигляді колоїдних часток, які потім коагулюють і при визначених умовах спочатку переходять у студнеподібний, а потім у твердий міцний гель кремнієвої кислоти.

Цей силікагель у формівній суміші розташовується між зернами піску і цементує їх, надаючи суміші значної міцності.

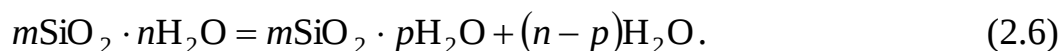
В процесі гідратації кремнезем може приєднувати до себе різну кількість води. Так, наприклад, можуть бути наступні сполуки: $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що найбільшою міцністю володіє гель кремнієвої кислоти, який вміщує мінімальну кількість води. Відповідно, сполука $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ буде відповідати умовам одержання найбільш міцної плівки гелю, отже відповідно, і суміші з найбільшою міцністю.

Умовно можна вважати, що процес твердіння рідкого скла складається з трьох фаз: розкладання силікату натрію, утворення гелю кремнієвої кислоти і зміцнення гелю за рахунок втрати приєднаної вологи.

В природі ми зустрічаємо подібні явища: наприклад, мінерали агат і халцедон, які утворилися шляхом кристалізації гелів кремнекислоти, володіють механічною міцністю і значною твердістю.

Процес твердіння рідкого скла у звичайних умовах на повітрі відбувається повільно, тому що необхідна для інтенсивної реакції розкладання силікатів натрію вуглекислота є у повітрі в мінімальній кількості. Процес прискорюють шляхом обробки рідкого скла гарячими газами, що вміщують 10-12% CO_2 або холодною вуглекислотою високої концентрації.

У третій стадії процесу твердіння рідкого скла може відбуватися часткове випаровування вологи, яка входить до складу гелю кремнієвої кислоти, наприклад:



Теплоти, яка виділяється при реакції



для цього випаровування недостатньо. Тому, хоча при продувці суміші з рідким склом холодною вуглекислотою процес утворення гелю кремнієвої кислоти та тверднення суміші і прискорюються, проте досягнута при цьому міцність нижче звичайної, в зв'язку з тим, що одержаний гель кремнієвої кислоти вміщує значну кількість води.

При продувці сумішей гарячими газами (з вмістом 10-12% CO_2) процес тверднення сумішей відбувається значно повільніше, але кінцева міцність буде вище. Це пояснюється тим, що, дякуючи достатній кількості теплоти, яка є в гарячих газах, волога випаровується за реакцією (3); при цьому кількість води, приєднаної до кремнезему, зменшується, а міцність гелю кремнієвої кислоти збільшується.

2.3. Порядок проведення заняття

Для дослідження впливу модуля рідкого скла на міцність швидкотвердіючих сумішей необхідно провести досліди та побудови залежності міцності сумішей від модуля рідкого скла.

Необхідне обладнання і матеріали для проведення заняття. Технічні ваги з різновагами, лабораторні бігуни, лабораторний копер, прилади для визначення меж міцності зразків при стисненні і розтягуванні, металева гільза з піддоном, стержневий ящик у комплекті з пристосуваннями; виштовхувач, балон з CO_2 , редуктор зі шлангами, секундомір, фарфорова чашка, мензурка,

коробки для сумішей, кварцовий пісок, рідке скло (модулем $n = 2,2$; $n = 2,5$; $n = 2,8$), розчин NaOH.

1. Підготувати три суміші складом: 94 ваг.% кварцового піску, 6 ваг. % рідкого скла, причому модуль рідкого скла суміші №1 $n = 2,8\%$, суміші №2 $n = 2,5\%$, суміші №3 $n = 2,2 \%$. Кварцовий пісок повинен бути сухим (остаточна вологість до 0,5%). Тривалість перемішування сумішей 10 хв. Якщо є рідке скло тільки з високим модулем, то для зменшення модуля необхідно додати у рідке скло їдкою натру (табл.2.1).

Таблиця 2.1 – Кількість розчину NaOH в л, яке необхідно додати на 1 кг рідкого скла для зменшення його модуля до 2,5 %

Початковий модуль рідкого скла	Густина розчину NaOH в г/см ³					
	1,45	1,46	1,47	1,48	1,49	1,50
3,0	0,065	0,065	0,062	0,060	0,058	0,056
2,9	0,057	0,055	0,054	0,052	0,051	0,049
2,8	0,049	0,049	0,046	0,045	0,043	0,042
2,7	0,041	0,041	0,038	0,037	0,036	0,035
2,6	0,32	0,031	0,030	0,030	0,029	0,028
2,5-2,2	Не додається					

2. Дослід слід починати з приготування суміші, яка вміщує високомодульне рідке скло.

3. Виготовити зразки для визначення міцності сумішей. Перед доставанням із стержневих ящиків продути зразки вуглекислим газом на протязі 30 сек. Тиск вуглекислого газу 1,5-1,7 ат.

4. Визначити межу міцності сумішей на стиснення і розтягування.

5. Оцінити вплив модуля рідкого скла на міцність сумішей.

2.4. Зміст звіту

1. Склад і порядок приготування досліджуваних сумішей.
2. Результати дослідів звести в таблицю 2.2.
3. Побудувати графік залежності міцності сумішей від модуля рідкого скла.
4. Висновки.

Таблиця 2.2 – Вплив модуля рідкого скла на властивості суміші

Модуль рідкого скла	Межа міцності при стисненні зразків в кг/см ²				Межа міцності при розтягуванні зразків в кг/см ²			
	1	2	3	середнє значення	1	2	3	середнє значення
2,8								
2,5								
2,2								

2.5. Контрольні питання

1. Який зв'язуючий матеріал використовують в швидкотвердіючих сумішах?
2. Від яких операцій залежить процес виготовлення рідкого скла?
3. Основні хімічні реакції, які відбуваються при плавлі розчиненого скла?
4. За яким показником визначаються властивості суміші?
5. Яка основна властивість рідкого скла?
6. З яких фаз складається процес твердіння рідкого скла?
7. Для чого обробляють рідке скло гарячими газами, що вміщують CO₂, або холодною вуглекислою високої концентрації?

Практичне заняття № 3

ВПЛИВ ОБРОБКИ НА МІЦНІСТЬ ШВИДКОТВЕРДІЮЧИХ СУМІШЕЙ

3.1. Мета заняття

Вивчити вплив обробки на міцність швидкотвердіючих сумішей.

3.2. Загальні відомості

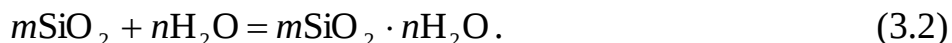
Міцність форм і стрижнів, виготовлених із швидкотвердіючої суміші, в значній мірі визначається режимом її обробки.

Однією з основних властивостей рідкого скла є його здатність на повітрі поступово тверднути.

Силікати натрію, з яких в основному складається рідке скло, поступово розкладаються з виділенням кремнезему. Цей процес відбувається особливо швидко в присутності вуглекислоти, причому в цьому випадку виділяється деяка кількість теплоти (Q), що видно з формули:



Кремнезем, одержаний в результаті вказаного розкладання силікатів натрію, а також вільний кремнезем, який є в рідкому склі, з модулем більше 2, здатні приєднувати до себе воду з утворенням гідрату окису кремнію:



Твердіння рідкого скла відбувається за наступною схемою: розкладання силікату натрію, утворення золя кремнієвої кислоти, перехід золя в гель і зміцнення гелю за рахунок втрати вологи.

У звичайних умовах на повітрі процес твердіння відбувається повільно, тому що у повітрі є незначна кількість вуглекислого газу. Цей процес прискорюють продувкою форм і стрижнів вуглекислотою або гарячими газами, що вміщують 10-12 % CO_2 , а також сушінням у печах. При продувці форм і

стрижнів CO_2 процес твердіння прискорюється, однак при цьому досягається невисока міцність, тому що в гелі кремнієвої кислоти вміщується значна кількість води. Сушіння в печах сприяє випаровуванню приєднаної гелем вологи, в результаті чого міцність форм і стрижнів збільшується.

3.3. Порядок проведення заняття

Для дослідження впливу обробки на міцність швидкотвердіючих сумішей необхідно провести досліди та визначити межі міцності сумішей при стисненні і розтягуванні.

Необхідне обладнання і матеріали для проведення заняття. Технічні ваги з різновагами, лабораторні бігуни, лабораторний копер, сушильний шкаф з термометром ($250-300\text{ }^{\circ}\text{C}$), прилад (УП 083М) для визначення межі міцності при стисненні і розтягуванні зразків у висушеному вигляді, балон с CO_2 , редуктор, металева гільза з піддоном і виштовхувачем, стержневий ящик у комплекті з пристосуваннями, шланг, коробки для сумішей, формувальна чашка, мензурка, сухий кварцевий пісок, рідке скло модулем 2,6-2,8, густиною $1,48-1,52\text{ г/см}^3$, 10%-ний розчин NaOH .

1. Приготувати суміш з 94 ваг. % кварцевого піску, 6 ваг. % рідкого скла з модулем 2,6-2,8 і 1 ваг. % 10%-ного розчину NaOH .

2. Виготовити 12 стандартних зразків для визначення міцності на стиснення і 12 стандартних зразків на розтягування.

3. Кожні три однойменних зразки піддати відповідній обробці: а) продувці CO_2 на протязі 30 сек; б) продувці CO_2 на протязі 60 сек; в) продувці CO_2 на протязі 30 сек з наступним нагріванням при $200-220\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протязі 20 хв.; г) нагріванню при $200-220\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протязі 20 хв. Продувку зразків проводять безпосередньо в гільзі або стрижневому ящику. Тиск CO_2 повинен бути в межах 1,5-1,7 ат.

4. Визначити межі міцності сумішей при стисненні і розтягуванні.

3.4. Зміст звіту

1. Склад суміші і режим її обробки
2. Результати визначення міцностей сумішей звести в таблицю 3.1.
3. Висновки.

Таблиця 3.1 – Вплив обробки на міцність зразків

Режим обробки зразка	Межа міцності при стисненні зразків в кг/см ²				Межа міцності при розтягуванні зразків в кг/см ²			
	1	2	3	середнє значення	1	2	3	середнє значення
Продувка CO ₂ 30 сек								
Продувка CO ₂ 60 сек								
Продувка CO ₂ 30 сек + нагрівання 200-220 ⁰ С 20 хв								
Нагрівання 200-220 ⁰ С 20 хв								

3.5. Контрольні питання

1. Який склад рідкого скла?
2. Для чого застосовують продувку вуглекислим газом форм і стрижнів із швидкотвердіючих сумішей?
3. Яка мета сушіння форм і стрижнів із швидкотвердіючих сумішей?
4. Яка схема твердіння рідкого скла?
5. Який процес утворення гелю кремнієвої кислоти?
6. Якою міцністю володіє гель кремнієвої кислоти?

Практичне заняття № 4

ПРОЦЕС СИНТЕЗУ КОНДЕНСАЦІЙНИХ СМОЛ

4.1. Мета заняття

Вивчити процес синтезу конденсаційних смол

4.2. Загальні відомості

Технологічний процес синтезу смоли складається з чотирьох етапів.

1. Підготовка і завантаження компонентів. Цей етап включає розплавлення фенолу (для смол, які вміщують фенол), часткову нейтралізацію формаліну (для деяких видів мочевино-формальдегідних смол), дозування у відповідності з регламентом синтезу вихідних мономерів, води, каталізатора і їх подачу в реактор.

2. Конденсація. Цей процес проводять при підвищеній температурі, як правило, в межах 60-100 °С, в присутності каталізаторів, які відіграють роль регуляторів рН системи. Фенолоформальдегідні резольні смоли та їх похідні конденсуються в лужному середовищі, відповідно каталізаторами слугують NaOH або лужні окисли (MgO, CaO). Конденсацію мочевино-формальдегідних смол – УКС, М 19-62 та ін. проводять в дві стадії зі змінними рН. Перша стадія відбувається в лужному середовищі, як правило, в присутності NaOH при рН = 7,5-8, друга – в кислому середовищі при рН = 5-6. Лужна стадія конденсації найбільш тривала. Наприклад, для зв'язуючого БС-40 вона триває 3-5 год, тоді як конденсація в кислому середовищі відбувається за 1-1,5 год. Так, як в кислому середовищі швидкість конденсації велика, швидко росте відносна молекулярна маса олігомера і може відбутися загущення смоли. Внаслідок цього в кінці кислотної стадії конденсації її нейтралізують аміачною водою або водяним розчином NaOH до рН = 6,5-8,5. В процесі конденсації зменшується вміст вільних мономерів в розчині і утворюються полімерні сполуки, при цьому змінюються фізичні властивості розчину – оптична густина (яка визначається за коефіцієнтом рефракції) і в'язкість. За цими двома контрольними показниками

судять про степінь завершеності процесу конденсації. В кінці конденсації смола являє собою водяний розчин полімеру, що складається із молекул різної відносної молекулярної маси, і залишків мономерів.

3. Сушіння. Операцію проводять шляхом вакуумування смоли при температурі 50-70 °С і розрідженні 500-700 мм рт.ст з метою видалення летючих компонентів – фенолу, формальдегіду і т.п., води і доведення концентрації власне полімеру (визначається по сухому залишку) до 60-80 %. Одночасно при сушінні відбувається подальша поліконденсація, яка супроводжується підвищенням частки високомолекулярних фракцій. Контроль за процесом сушіння проводять по коефіцієнту рефракції і в'язкості. Температура і тривалість вакуум-сушіння сильно впливають на технологічні властивості зв'язуючого. Тривале сушіння може призвести до одержання смол підвищеної в'язкості, схильних до швидкого старіння, які погано розчиняються. Скорочення періоду сушіння викличе зниження реакційної здатності зв'язуючого, міцності і термостійкості сумішей, дуже великий вміст вільних летючих мономерів і, відповідно, погіршення санітарно-гігієнічних властивостей сумішей.

4. Охолодження і стабілізація. Заключні операції проводять для того, щоб різко загальмувати поліконденсацію, зафіксувати визначену молекулярну будову олігомера і одержати смолу, придатну для тривалого зберігання і використання. Це досягається зниженням температури до нормальної, доведенням в необхідних випадках реакції середовища до нейтральної або слабо лужної ($\text{pH} \geq 7$), введенням розчинника (стабілізатора). Стабілізаторами слугують етиловий спирт, ацетон, фуриловий спирт та ін. Якщо смоли мають в початковому стані низьку в'язкість і мало схильні до старіння, стабілізатори не застосовують.

Як показано в табл. 4.1, ливарні зв'язуючі синтезують з двох або трьох мономерів. При трикомпонентних смолах синтез проводять двома способами. Перший передбачає спільну хімічну поліконденсацію всіх компонентів. Так одержують, наприклад, смоли БС-40, ФФ-1Ф. Відповідно до другого

конденсують два компоненти, а третій уводять на заключній стадії як модифікатор або безпосередньо перед приготуванням формувальної суміші на заводі. Таким чином, модифікують фуриловим спиртом мочевино-формальдегідні зв'язуючі УКС, М 19-62 та ін. Отже, і в останньому випадку фуриловий спирт не є інертним до олігомери і утворює проміжні сполуки з високою реакційною здатністю при кислотному затвердінні. Так як основні компоненти синтезу поліконденсаційних зв'язуючих – фенол, формальдегід, фуриловий спирт, футурол, мочевина, резорцин мають достатньо активні функціональні групи, їх комбінації ще далеко не вичерпані відомими марками смол. Очевидно, в перспективі можуть бути одержані нові варіанти з цікавими технологічними особливостями. В табл. 4.1 наведені параметри синтезу деяких широко застосовуваних в ливарному виробництві синтетичних смол.

Таблиця 4.1 – Параметри синтезу смол

Марка смоли	Приблизне співвідношення компонентів при синтезі, м.ч.	Реакція середовища при синтезу	Температура основної конденсації, °С	Коефіцієнт реакції до кінця сушіння	Стабілізатор
ОФ-1	Фенол:формалін 2,3:1,0	лужна	75-85	1,495-1,500	Ацетон
ФФ-1Ф	Фенолспирти: фуриловий спирт 1:1	лужна	70-80	-	Фуриловий спирт
УКС	Формалін: мочевина 1:2	лужна, кисла	96-98	1,460-1,465	-
БС-40	Мочевина:формалін: фуриловий спирт 1:2:2	-«-	60-65	1,476-1,480	-
КФ-90	Мочевина:формалін: фуриловий спирт 1:2:3	-«-	-	-	-
Примітка. Смоли, які вміщують в якості компонента синтезу або у вигляді модифікатора фуриловий спирт в кількості більше 15-20 %, скорочено називають фурановими					

В табл. 4.2 наведені контрольні характеристики смол, які входять, як правило, до технічних умов.

Таблиця 4.2 – Фізико-хімічні характеристики смол

Марка смоли	Сухий залишок, %	В'язкість*, ст.	Вміст вільних мономерів, %		Рекомендований термін зберігання, місяці
			фенол	формальдегід	
ОФ-1	60-85	70-120	До 15	1,0-1,5	3-4
ФФ-1Ф	70-85	70-120	4-5	1,2-1,8	4-5
УКС	65-70	30-40	-	1,0-1,2	5-6
БС-40	60-75	20-30	-	0,8-1,8	8-10
КФ-90	70-80	30-40	-	1,0-1,6	8-10

*Тут і надалі в'язкість наведена по віскозиметру ВЗ-4

Найважливіші в технологічному відношенні характеристики – це в'язкість, стабільність властивостей при зберіганні, вміст вільних летючих мономерів.

Смоли повинні мати в'язкість мінімально можливу за умовами синтезу. При сильному підвищенні в'язкості порушується стабільність і точність роботи дозаторів в установках безперервної дії, погіршується якість перемішування зв'язуючого з наповнювачем, виникає неоднорідність суміші за складом і, в підсумку знижується міцність стрижнів. Небажано підвищення в'язкості вище 200-300 ст. Смоли мочевино-формальдегідного класу відрізняються високою стабільністю і тривалим часом зберігання, та низькою в'язкістю. Більше схильні до загустіння фенольні і фенолофуранові смоли внаслідок більш високого вмісту в них вільних мономерів і активних ортометилфенолів (ОМФ).

Експериментально було встановлено, що загущення смоли при зберіганні дійсно супроводжується зниженням вмісту ОМФ (рис. 4.1). Це зниження практично повністю здійснюється в початковий період старіння в інтервалі в'язкості смоли від початкової до 200-300 ст. Подальший ріст в'язкості супроводжується незначним пониженням концентрації ОМФ і, вочевидь,

обумовлений ростом молекул за участю багатоядерних агрегатів, менш рухомих, ніж ОМФ. Звідси слідує, що при загущенні смоли до 200-300 ст., задача регенерації може бути вирішена введенням промислових фенолоспиртів, які складаються із одно-, дво- і триядерних метилфенолів. Це передбачення підтверджено результатами експериментальної перевірки (табл. 4.3).

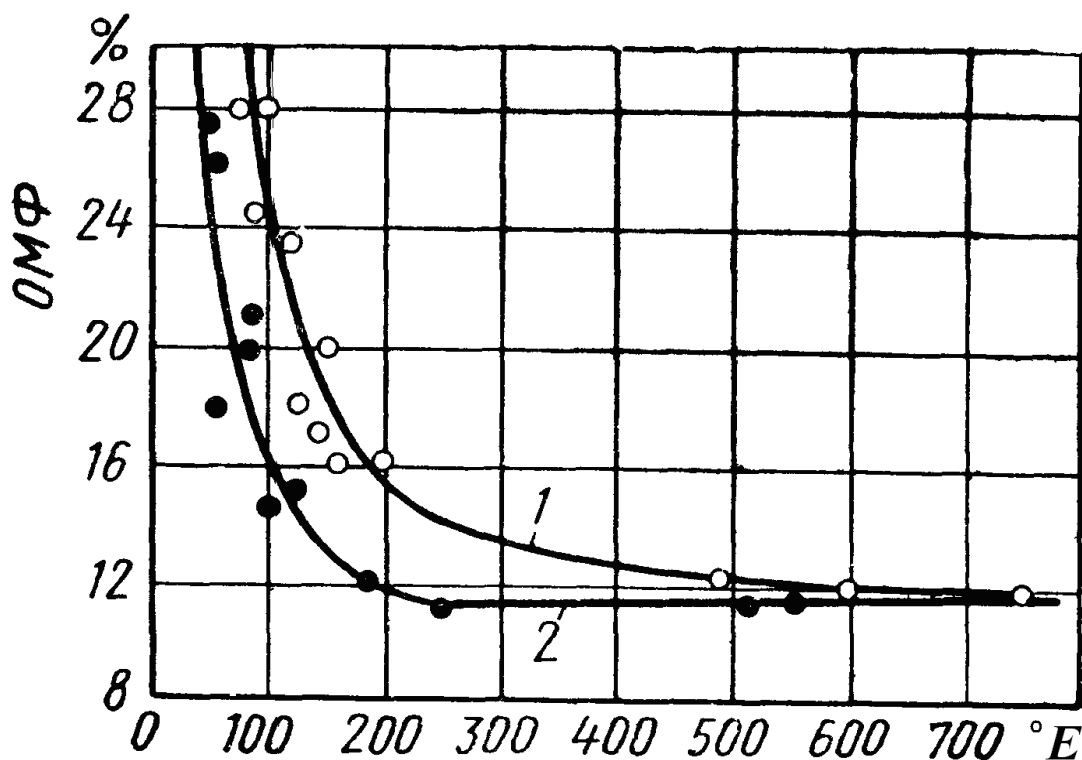


Рисунок 4.1 – Зміна вмісту ОМФ в зв'язуючому при старінні:

1 – стабілізовано ацетоном, 2 – без стабілізатора

Таблиця 4.3 – Міцність сумішей при введенні фенолоспиртів у смолу, яка загустіла

Тривалість зберігання смоли при 22 °С, доба	Смола ОФ				Смола ОФ + 20% фенолоспиртів			
	Умовна в'язкість, ст.	Міцність на стиснення, кгс/см ²			Умовна в'язкість, ст.	Міцність на стиснення*, кгс/см ²		
		2 г	4 г	24 г		2 г	4 г	24 г
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Початкова	89	12-14	16-18	20-22	$\frac{34}{35}$	$\frac{6-7}{10-12}$	$\frac{13-15}{16-18}$	$\frac{18-20}{22-24}$

Продовження табл. 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	196	8-9	11-12	14-16	$\frac{70}{76}$	$\frac{7-9}{7-9}$	$\frac{10-11}{9-11}$	$\frac{13-15}{11-14}$
120	280	6-8	6-8	9-11	$\frac{94}{96}$	$\frac{6-8}{6-8}$	$\frac{8-9}{7-9}$	$\frac{11-13}{10-13}$

Примітка: Суміші вміщують 100 м.ч. кварцевого піску 1КО2, 2 м.ч. смоли и 1,2 м.ч. 80-% водного розчину бензолсульфоїкислоти (БСК).

*Чисельник – значення міцності для смоли ОФ+20% фенолоспиртів марки А; знаменник – для смоли ОФ+20 % фенолоспиртів марки Б.

Як бачимо, уведення фенолоспиртів дає можливість знизити в'язкість до прийнятних для практики значень. З точки зору технології модифікування фенолоспиртами марки А дещо більш ефективно, тому що вони вміщують в основному ОМФ, тоді як у фенолоспиртах марки Б більша частка двох- і триадерних метилолфенолів. В цілому запропонований принцип забезпечує розжиження із збереженням задовільних міцнісних властивостей. Регенерація загущеної смоли фенолоспиртами більш ефективна, ніж ацетоном, тому що в останньому випадку спостерігається падіння міцнісних показників сумішей на 30-40 %. Експерименти показали також, що регенерацію загущеної смоли можна здійснювати за допомогою фурилового спирту, який як стабілізатор несуттєво відрізняється від фенолоспиртів і сам здатний до активного кислотного затвердіння; оптимальний вміст фурилового спирту в смолі при уведенні його для розжиження 15-20 %. Регенерація відбувається шляхом короткочасного перемішування смоли і домішки в мішалці будь-якої конструкції.

Вміст у смолах вільних мономерів, здатних при затвердінні виділятися у вигляді парів в навколишнє середовище – це один з тих факторів, від яких залежать санітарно-гігієнічні умови роботи на ділянках виготовлення форм і стрижнів. Для всіх типів смол важливим показником є вміст вільного формальдегіда; при виборі типу смоли з відомих або розробці нових необхідно прямувати до його зниження або використанню таких смол, в яких він відсутній, наприклад, фенолофурфурольних.

Відносно вільного фенолу в смолах типу ОФ, ФФ-1Ф і їм подібних слід мати на увазі наступне. Для практики важливе питання про те, яка роль вільного фенола при холодному затвердінні, в якій мірі він зв'язується в полімер або залишається вільним в суміші, яка затверділа.

Вільний фенол не є в умовах холодного кислотного затвердіння інертним компонентом. Із всіх реакцій, що мають місце при кислотному затвердінні резольної смоли, найбільшим тепловим ефектом і швидкістю характеризуються реакції фенола із фенолоспиртами, в результаті яких молекула фенола приєднується до ланцюга фенольних ядер в якості нової ланки. Вказана реакція приєднання практично незворотня. Це слідує з фізико-хімічного механізму поліконденсації: із всіх компонентів фенол володіє максимальною активністю в кислому середовищі, має високу молярну концентрацію і найбільшу рухомість у розчині.

Для перевірки цих припущень було проведено визначення вмісту вільного фенолу у формувальній суміші стандартного складу після завершення її холодного затвердіння (через 24 год.). Для цього суміш, яка затверділа, подрібнювали до зернистості початкового піску, а вільний фенол екстрагували із навіски суміші шляхом багаторазового кип'ятіння її в ацетоні. Вміст фенолу в екстракті визначали калориметричним методом.

Виходить, що з 300 мг вільного фенолу, який вміщується в 100 г початкової суміші, після затвердіння при кімнатній температурі залишається у вільному стані близько 1 мг, тобто 0,35 % від початкової кількості. Таким чином, прямий експеримент показує практично повну втрату фенолу в процесі затвердіння.

4.3. Зміст звіту

1. Технологічний процес синтезу конденсаційних смол.
2. Етапи процесу синтезу конденсаційних смол.
3. Висновки.

4.4. Контрольні питання

1. З яких етапів складається процес синтезу конденсаційних смол?
2. При якій температурі здійснюється процес синтезу фенолоформальдегідної смоли?
3. Яку роль відіграють каталізатори в процесі синтезу смол?
4. Скільки триває лужна стадія конденсації для зв'язуючого БС-40?
5. Що являє собою смола в кінці процесу конденсації?
6. Для чого застосовують сушіння фенолоформальдегідних смол і при якій температурі?
7. Який вплив має охолодження на фенолоформальдегідні смоли?
8. Які основні компоненти синтезу поліконденсаційних зв'язуючих?
9. Яка температура конденсації смол ФФ-1Ф, ОФ-1, УКС, БС-40?
10. Яка в'язкість смол ОФ-1, ФФ-1Ф, УКС, БС-40, КФ-90?
11. Яка межа міцності смоли ОФ при зберіганні 60 діб?
12. Для чого вводять фенолоспирт в смолу?
13. Який вміст фурилового спирту в смолі?
14. Яка роль вільного фенола при холодному затвердінні у формувальній суміші?
15. Яке обладнання застосовують для регенерації загущеної смоли фенолоспиртами?

Практичне заняття № 5

ГАЗИ В МЕТАЛАХ

5.1. Мета заняття

Вивчити закономірності розчинення водню в рідкому металі під час окислювальної плавки сталі при різних умовах в системі «метал-шлак-газ», дослідити вплив деяких домішок на поглинання металом водню в процесі окислювальної плавки.

5.2. Загальні відомості

Гази (водень, азот, кисень та ін.) володіють здатністю розчинятися в твердих і рідких металах, погіршуючи, як правило, їх властивості. Так, водень в сталі викликає флокени (мікротріщини) і сприяє дендритній неоднорідності металу. Азот підвищує чуттєвість металу до деформаційного старіння і холодноламкості. Тому вивчення закономірностей розчинення газів в металах і зворотного процесу їх дегазації має велике практичне і теоретичне значення.

В метал гази вносяться матеріалами, флюсами, феросплавами, легуючими домішками, а також надходять із газової фази робочого простору печі, із футеровки, із атмосфери при випуску і розливці металу.

Процес розчинення газів в металах складається із ряду послідовних стадій: адсорбції газу на поверхні металу, дисоціації молекул газу на атоми і розчинення їх в металі, вирівнювання концентрації розчиненого газу в об'ємі металу шляхом дифузії і конвективного масопереносу, який відіграє велику роль в рідких металах.

При вивченні даного процесу важливу роль відіграє розчинність газу в металі, яка являє собою рівноважну концентрацію газу в металі, що виражається у вагових відсотках або в мілілітрах газу на 100 г металу.

Розчинність газів визначається їх фізико-хімічними властивостями і залежить від температури і тиску.

Виділення хімічної сполуки газу з металом-розчинником вказує на сильну хімічну взаємодію в системі. В таких випадках кількість теплоти, яка виділяється внаслідок вказаної хімічної взаємодії, може перевищити витрати енергії на дисоціацію молекул газу. В підсумку розчинність газу в металі буде супроводжуватися виділенням тепла, і, у відповідності з принципом зміщення рівноваги, з підвищенням температури розчинність газу в металі буде зменшуватися.

Таким чином, в залежності від величини сумарної зміни ентальпії при розчиненні розчинність газів підвищується або знижується із зростанням температури металу. Так, наприклад, розчинність водню в металах, що утворюють інші нітриди (Ti, Zr, Nb, Th, Ta), зменшується з підвищенням температури в металах, не утворюючих гідридів (Fe, Ni, Cr, Co та ін.), розчинність водню підвищується зі збільшенням температури. Подібно до цього розчинність азоту в металах, утворюючих інші нітриди (Cr, Al, Ti), з підвищенням температури падає і збільшується в металах, які характеризуються дещо слабкою хімічною спорідненістю до азоту (Fe, Mn та ін.).

Вплив третього елементу R на розчинність водню в рідкому залізі залежить від енергії і характеру взаємодії атомів H, Fe і R між собою.

Більшість d – і f – перехідні метали (Ti, Zr, V, Nb, Th, La, Nd, Pr та ін.), відрізняючись високою хімічною спорідненістю і до водню, і до заліза, підсилюють зв'язок атомів водню з розчином, підвищуючи розчинність водню в рідкому залізі.

Інші d – перехідні метали (Mn, Ni, Co, Cr та ін.), близькі до заліза за фізико-хімічними властивостями, слабо впливають на розчинність водню у $Fe_{ж}$.

P – елементи (B, C, Si, Al, P, O, Ge та ін.), які сильно взаємодіють з залізом і відрізняються невисокою хімічною спорідненістю до водню, сприяє послабленню зв'язків атомів водню з розчином, наче б то виштовхуючи з нього

водень. Це призведе до зменшення розчинності водню в розчині при постійних P_{H_2} і T .

Розчинність газів зазнає різку зміну в точці плавлення або перетворення однієї модифікації металу в іншу.

5.3. Зміст заняття

Плавка металу відбувається в індукційній печі. Вміст водню в металі визначається на початку і в кінці плавки за звичайних умов її проведення з метою виявлення впливу температури на розчинність водню в металі.

Досліджується також вплив на вміст водню в металі шляхом перемішування металу вологою тріскою, продувки металу аргоном, вуглекислим газом і азотом, а також додавання в метал титану, цирконію і церію.

Визначення вмісту водню в сталі виконують методом вакуумнагрівання, сутність якого полягає в екстракції водню із проби металу у вакуумі при температурі 450...600 °С.

Проби металу циліндричної форми довжиною 70...80 мм і діаметром 8...10 мм одержують шляхом заливки металу в масивну стальну роз'ємну виливницю. Проби відбирають безпосередньо із тигля печі шляхом вдування металу в кварцеву трубку.

Установка для визначення водню (рис. 4.1) складається з реакційної трубки 1, яка через шліф 2 з'єднана із закритим ртутним манометром 3. Шліф має відрізок, з'єднаний вакуумним гумовим шлангом з форвакуумним масляним насосом. В шліфу реакційної трубки є отвір. При відкачуванні системи вона повинна співпадати з отвором відрізка шліфа 2. Нагрівання реакційної трубки відбувається невеликою трубчатою електропеччю 4. Температура в реакційній трубці контролюється термopарою 5, з'єднаною з приладом 6, який вимірює температуру. Для вимірювання тиску водню манометр наділено шкалою. Температуру металу в печі вимірюють термopарою ПР 6/30.

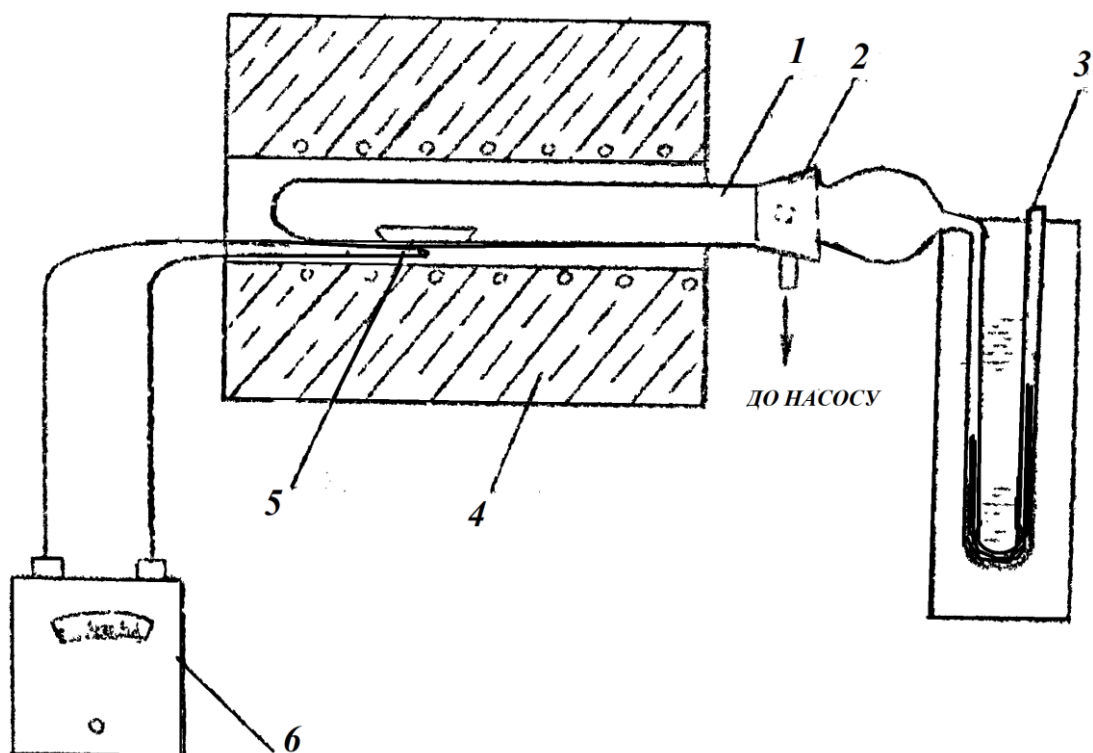


Рисунок 5.1 – Схема приладу для визначення вмісту вуглецю в сталі

5.4. Порядок проведення заняття

1. Завантажити в тигель індукційної печі стальну стружку і чавунний лом в такому співвідношенні, щоб середній вміст вуглецю в шихті складав 0,4...0,5 %. Увімкнути піч.

2. Після розплавлення металу виміряти його температуру і відібрати пробу. Для одержання щільної проби при її відбиранні провести розкислення металу алюмінієм. З метою запобігання втрат водню з проби швидко охолодити її у воді одразу ж після затвердівання. Пробу ретельно зачистити (не допускаючи наявності слідів окислів) і знежирити шляхом послідовного промивання етиловим спиртом, чотирихлористим вуглецем і ефіром. Після зважування проби на технічних вагах з точністю до десятої долі граму помістити її в реакційну трубку, зібрати прилад, увімкнути вакуумний насос і зробити відкачування газу із системи до тих пір, поки не зрівняються рівні ртуті в манометрі. Поворотом реакційної трубки відімкнути прилад від вакуумного насосу, вимкнути насос і реакційну трубку помістити в електропіч, попередньо нагріту до 450..600 °С. По закінченню виділення водню із проби

металу, про що свідчить постійність показників манометра на протязі деякого часу, витягнути реакційну трубку з печі і охолодити реакційну трубку до кімнатної температури. Відмітити показники манометра і розрахувати вміст водню в пробі металу за формулою

$$[H] = \frac{VP \cdot 273}{760A(273 + t)} \cdot 100 \text{ мл, H}_2/100 \text{ г металу,} \quad (4.1)$$

де V – місткість приладу, мл;

P – тиск водню в приладі після охолодження реакційної трубки, мм рт. ст.;

A – маса зразка, г;

t – температура навколишнього середовища, $^{\circ}\text{C}$.

3. Відібрати проби і провести в них визначення водню після нагрівання металу до температури близько 1600°C , наступного перемішування його вологою тирсою, продувки газами і додавання титану, цирконію і церію.

Відбір кожної проби супроводжується вимірюванням температури металу.

Результати вимірювань і розрахунків занести в таблицю 5.1:

Таблицю 5.1 Результати вимірювань і розрахунків

№ п/п	Найменування операції	Час, г	Температура металу, $^{\circ}\text{C}$	Тиск водню в реакційній трубці, мм рт. ст.	Вага проби, г	Температура навколишнього середовища, $^{\circ}\text{C}$	$[H]$, мл/100	Примітка
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Відбір проби 1							
2.	Відбір проби 2							
3.	Перемішування металу вологою тирсою							
4.	Відбір проби 3							

5.5. Зміст звіту

1. Короткі відомості про гази в металах.
2. Схема установки для визначення вмісту водню в металі з позначеннями.
3. Таблиця експериментальних і розрахункових даних.

5.6. Контрольні питання

1. Який вплив на властивості металів надають розчинені в них водень, азот, кисень та інші гази?
2. Джерела газів в металах.
3. З яких послідовних стадій складається процес розчинення газу в металі?
4. Як змінюється розчинність водню в металах, що утворюють нітриди з підвищенням температури?
5. Як змінюється розчинність азоту в металах при утворенні інших нітридів з підвищенням температури?.
6. Як впливає температура на розчинність газів в металах?
7. Чим супроводжується розчинність газу в металі?

Список літератури

1. Самойленко Н. М. Системи технологій та промислова екологія. Ч. I. Металургійний та енергетичний комплекс : навч. посіб. / Н. М. Самойленко, В. І. Аверченко, В. Б. Байрачний. – Харків : НТУ «ХП», Лідер, 2020. – 212 с.
2. Лютий Р.В., Гурія І.М. Формувальні матеріали. Підручник для студ. спеціальності 136 «Металургія», освітньої програми «Комп'ютеризовані процеси лиття» / Р. В. Лютий, І. М. Гурія; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 258 с.
3. Сігарьов Є. М. Практикум з дисципліни «Металургія кольорових металів та сплавів»: Навчальний посібник / Є. М. Сігарьов, М. А. Кашчєв – Кам'янське: ДДТУ, 2018. – 112 с.
4. Верховлюк А.М., Нарівський А.В., Могилатенко В.Г. Технологія одержання металів та сплавів для ливарного виробництва: Навчальний. посібник/ За ред. академіка НАН України В.Л. Найдека – К.: Видавничий дім Вініченко, 2016. – 224с.
5. Воденніков С. А. Фізико-хімічні процеси позаагрегатного рафінування металу: навчальний посібник для студентів ЗДІА спеціальності 6.050401 «Металургія чорних металів» денної та заочної форм навчання / Воденніков С. А., Харченко О. В., Лічконенко Н. В. та ін.; Запоріж. держ. інж. акад. – Запоріжжя: ЗДІА, 2015. – 108 с.
6. Любич О.Й., Пчелінцев В.О. Фізичні основи металургії, кольорових і рідкоземельних металів: навчальний посібник /О.Й.Любич, В.О.Пчелінцев. – Суми: Вид-во СумДУ, 2009. – 226 с.
7. Хричиков В.Е., Меньяло О.В. Ливарне виробництво чорних і кольорових металів: Навч. посібник. – Видання друге, доопрацьоване. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2015. – 89с.
8. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії / За ред. В.С. Телегуса: Підручник. – Львів: Світ, 2000. – 424 с.

9. Хомченко І.Г. Загальна хімія: Підруч. / Пер. з рос. М.Д. Михайлової. – К.: Вища школа, 1993. – 424 с.
10. Баландин Г.Ф., Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства. – М.: Машиностроение, 1971. – 216 с.
11. Грачев В.А., Расулов С.А. Металлургия литейного производства: Учеб. пособие для студ. Вузов по спец. «Машины и технология литейного производства». – Т.: Укитувчи, 1987. – 304 с.
12. Воздвиженский В.М. и др. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении: Учеб. пособие для машиностроительных вузов по специальности «Машины и технология литейного производства» / В.М. Воздвиженский, В.А. Грачев, В.В. Спасский. – М.: Машиностроение, 1984. – 432 с.
13. Лясс А.М. Быстротвердеющие формовочные смеси. – М.: Машиностроение, 1965. – 332 с.
14. Хесин Н.С. Быстротвердеющие смеси в литейном производстве. – Металургиздат, 1959. – 96 с.
15. Жуковский С.С., Лясс А.М. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей. – М.: Машиностроение, 1978. – 224 с.

Інформаційні ресурси

1. <http://moodle.kntu.kr.ua> Електронний ресурс дисципліни «Хімічні процеси в ливарному виробництві» в системі дистанційної освіти ЦНТУ MOODLE.