

УДК 621.742.486

<https://doi.org/10.34185/tpm.4.2019.07>

Солоненко Л.І., Реп'ях С.І., Узлов К.І.

Кінетика структуривання піщано-рідкоскляних сумішей паро-мікрохвильовим затвердінням

Solonenko L., Repyakh S., Uzlov K.

Kinetics of sand – sodium silicate solute mixtures structuring by steam–microwave solidification

Робота присвячена вирішенню проблеми зниження викидів шкідливих та отруйних речовини у навколишнє середовище та зниження витрат мінеральних копалин, зокрема, кварцового піску за рахунок використання у виробництві ливарних форм і стрижнів з екологічно безпечного сполучного матеріалу (натрієвого рідкого скла) і застосування паро-мікрохвильового затвердіння (ПМЗ-процес) для структуривання піщано-рідкоскляних сумішей (ПРС).

В роботі використано стандартні і загальноприйняті методи і методики дослідження структури формувальних та стрижневих сумішей, визначення температури і маси.

Вперше досліджено кінетику і розроблено опис механізму структуривання ПРС структурованих за ПМЗ-процесом, визначені основні закономірності процесу структуривання та розроблено відповідні аналітичні залежності. Встановлено, що основною причиною обмеження ефекту структуривання по ПМЗ-процесу є поглинання водяної пари силікатом натрію з шару води-конденсату в капілярах ПРС. При цьому об'єм ПРС, структурованої за ПМЗ-процесом, тим більше, чим менше використано рідкого скла для приготування суміші, чим нижче уявна щільність ПРС і чим триваліше час впливу на суміш мікрохвильового випромінювання.

Облік отриманих результатів при розробці технологій виробництва ливарних форм і стрижнів за ПМЗ-процесом дозволить прогнозувати властивості та якість ливарних форм і стрижнів, підвищити якість виливків і знизити їх собівартість, провести заміну екологічно небезпечних сполучних матеріалів імпортного виробництва на екологічно безпечне рідке скло вітчизняного виробництва, що у цілому зменшить шкідливі викиди з ливарних цехів в навколишнє середовище та їх потребу у кварцовому піску.

Ключові слова: ливарна форма, стрижень, пара, рідке скло, структуривання, силікат натрію, температура, кінетика

Work has been devoted to solving the problem of harmful and poisonous substances in environment pollutions reducing and mineral resources cost reducing, in particular, quartz sand due to using in production environmentally friendly binder material (sodium silicate solute) for foundry molds and cores also steam–microwave application (SMS-process) for sand–sodium silicate solute mixtures (SSS) structuring.

Standard and conventional methods and methodology of molding and core mixtures structure investigation, temperature and mass determination have been used in the work.

Kinetics has been first investigated and description of mechanism of SSS structured by SMS–process structuring has been developed, structuring process basic regularities have been determined and corresponding analytical dependencies have been elaborated. It has been established that the main reason for the effect of structuring on SMS–process limiting is water steam absorption by sodium silicate from the layer of water-condensate in SSS capillaries. In this case SSS volume, structured by SMS–process, the more the less used sodium silicate solute for mixture preparation, the lower SSS apparent density and the time influence of microwave radiation longer to mixture.

Obtained results accounting during production of foundry molds and cores by SMS–process technologies developing will allow to predict foundry forms and cores properties and quality, to improve castings quality and reduce their cost, to replace imported products of environmentally hazardous binders by environmentally friendly domestic produced sodium silicate solute that is generally will reduce harmful pollutions from foundries into environment and their need for quartz sand.

Keywords: casting shape, rod, steam, sodium silicate solute, structuring, sodium silicate, temperature, kinetics

Вступ. Одноразові ливарні форми і стрижні (ЛФС), як правило, виготовляють з суміші кварцового піску зі сполучним матеріалом органічного або неорганічного походження. У числі органічних сполучних – матеріали рослинного та мінерально-походження, синтетичні смоли, полімери, спирти і т.п. В якості сполучних матеріалів неорганічного походження – металофосфати, алюмінати, глини, рідке скло, гіпс, цемент, воду та ін. Ці матеріали використовують в складі ЛФС, оскільки відповідають умовам виробництва і певною мірою вимогам, що пред'являються до подібного роду матеріалам в різних ливарних цехах, а саме [1, 2]:

1) технологічність зберігання, транспортування та застосування;

2) довгостроковість зберігання;

3) відсутність змочування і хімічна інертність по відношенню до поверхонь оснащення та обладнання;

4) відсутність особливих умов застосування;

5) простота, низька трудомісткість формування і затвердіння;

6) досягнення маніпуляційної міцності в межах модельно-опочного і стрижневого оснащення за короткий час без нагрівання або охолодження;

7) забезпечення ливарним формам і стержням необхідного рівня фізико-хімічних, технологічних і експлуатаційних властивостей;

8) хімічна інертність до розплаву і його окислам;

9) легке видалення стрижнів з виливків;

10) дешева і швидка регенерація або подальше

використання відпрацьованої суміші в інших виробництвах;

11) низька собівартість та великотоннажне вітчизняне виробництво;

12) екологічна та санітарно-гігієнічна безпека транспортування, зберігання, застосування і утилізації в тому числі і відходів техногенного походження.

Оцінка відомих сполучних матеріалів органічного походження за наведеними вище вимогам показує, що вони, як правило, не відповідають п.п. 1...4, 6 і 10...12. При цьому слід зазначити, що будь-яка синтетична смола, як і продукти її деградації, становлять особливу екологічну та санітарно-гігієнічну загрозу. З цієї точки зору більш перспективними є сполучні матеріали неорганічного походження. У числі найбільш широко застосовуваних в даний час неорганічних сполучних для виробництва ЛФС є глинисті і металофосфатні сполучні, а також натрієве рідке скло (РС). При цьому глинисті сполучні не відповідають п.п. 6, 7 наведеного вище переліку вимог, металофосфатні сполучні – п.п. 3, 6, 10...12, РС – п.п. 7, 9, 10.

З числа зазначених сполучних матеріалів неорганічного походження особливо слід відзначити РС, яке на відміну від глинистих сполучних забезпечує ЛФС більш високу міцність, газопроникність, нижчу обсіпальність і газотвірну здатність, підвищену точність розмірів виливків, а на відміну від металофосфатних сполучних – не є імпортом матеріалом, має лужні, а не кислотні властивості, не старіє і не потребує спеціальних умов зберігання і застосування. Відомі недоліки РС за п.п. 7, 9 усувають зменшенням вмісту РС в суміші, підвищенням його силікатного модуля, змінюють спосіб структурування суміші, додають в суміш технологічних добавок, використовують вогнетривкі фарби, тощо [2...12, 18, 19].

Значна кількість публікацій по рідкоскляних ЛФС свідчить про те, що РС, як сполучний матеріал, перспективно, високотехнологічно і поліваріантне в способах та засобах управління його властивостями. При цьому, ефективність того чи іншого способу або засобу визначається лише ступенем його відповідності умовами структурування і роботи суміші на всіх етапах її використання у кожному конкретному ливарному цеху.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Структурування (затвердіння) піщано-рідкоскляних сумішей (ПРС) при виготовленні ЛФС здійснюють або дегідратацією РС (фізичний метод впливу), або зменшенням водневого показника (рН) РС (хімічний метод впливу). Дегідратацію РС здійснюють шляхом сушіння ЛФС [2]. Зниження рН досягають шляхом введення в суміш (безпосередньо перед формуванням) рідких або твердих речовин, що вступають у хімічну взаємодію з гідроксидом натрію РС, або шляхом продування ПРС вуглекислим газом в оснащенні [2, 18] і т.п.

Кінетика затвердіння ПРС дегідратацією (сушінням) визначається швидкістю зневоднення РС і

може бути описана в рамках класичної теорії тепло-масопереносу. Кінетику затвердіння ПРС хімічним способом описують з використанням рівняння А.Н. Колмогорова [13, 14]:

$$V^*(\tau) = v_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{\pi \cdot B_K \cdot c^3 \cdot \tau^4}{3}}} \right), \quad (1)$$

де $V^*(\tau)$ – об'єм сполучного матеріалу, що затвердів за час τ ; v_0 – початковий об'єм сполучного матеріалу в суміші; B_K – ймовірність утворення центрів затвердіння в сполучному матеріалі; c – лінійна швидкість росту нової фази в сполучному матеріалі; τ – час твердіння.

Структурування плакованих зернистих матеріалів паро-мікрохвильовим затвердінням (ПМЗ-процес) має ряд принципових відмінностей від відомих на сьогоднішній день способів структурування. Це, зокрема, зумовлено селективністю нагрівання тіл в полі мікрохвильового (надвисокочастотного) випромінювання. Знання кінетики проходження будь-якого процесу і встановлення його закономірностей є основою для створення і розвитку будь-якої промислової технології. Стосовно до ПМЗ-процесу, на сьогоднішній день, такі дані відсутні.

Мета і завдання досліджень. Мета досліджень – визначення кінетики структурування ПРС ПМЗ-процесом. Завдання досліджень – оцінка впливу мікрохвильового затвердіння на структуру ПРС, визначення залежностей маси структурованого кварцового піску від маси РС та часу паро-мікрохвильової обробки, використаного для його плакування, розробка аналітичного опису отриманих закономірностей, розробка опису механізму структурування ПРС способом паро-мікрохвильового впливу.

Матеріали та методи дослідження. Роботу проводили з використанням кварцового піску Вільногірського гірничо-металургійного комбінату з вмістом глини менше 0,1% за масою і середнім розміром частинок 0,23 мм, РС з питомою щільністю 1,44 г/см³ і силікатним модулем 2,9. Структурування сумішей проводили в камері з мікрохвильовим випромінюванням частотою 2,45 ГГц і потужністю магнетрона 0,7 кВт та 0,9 кВт. Масу вимірювали на електронних вагах з похибкою 0,1 г. Температуру вимірювали хромель-копелевою термопарою у комплекті з електронним потенціометром з точністю ± 1 °С. Обробку піску та структурування зразків ПРС мікрохвильовим випромінюванням проводили в картонних, пінопластових та поліпропіленових склянках. Плакування та сушіння піску РС проводили на повітрі з температурою 27 ± 1 °С. Структуру зразків досліджували на мікроскопі при збільшенні до 25 крат. Для отримання рентгенодифракційного спектра частково дегідратованого РС використовували рентгенодифрактометр

ДРОН-3.0 з Co-K_α-випромінюванням і програмою X-REY. Розшифровку отриманих спектрів проводили по базах даних PCPDFWIN.

Результати дослідження. Для візуальної оцінки впливу способу дегідратації на структуру затверділої (структурованої) свіжовиготовленої ПРС, готували суміші кварцового піску з вмістом РС від 2 до 8%, за масою (понад 100% кварцового піску). Відразу ж після перемішування піску з РС суміші засипали в поліпропіленові склянки з внутрішніми розмірами Ø46×46 мм, ущільнювали трамбуван-

ням і сушили. В одному випадку сушіння проводили в печі опору при 115±5 °С протягом 4 годин, в іншому – в печі надвисокочастотного випромінювання з потужністю магнетрона 0,9 кВт протягом 4 хвилин. Після закінчення сушіння зразки охолоджували до кімнатної температури, розрізали уздовж їх осі і на оптичному мікроскопі при збільшенні до ×25 візуально досліджували їх структуру.

Вид структур зразків, що висушені в печі опору і печі з мікрохвильовим випромінюванням, представлені на рис. 1.

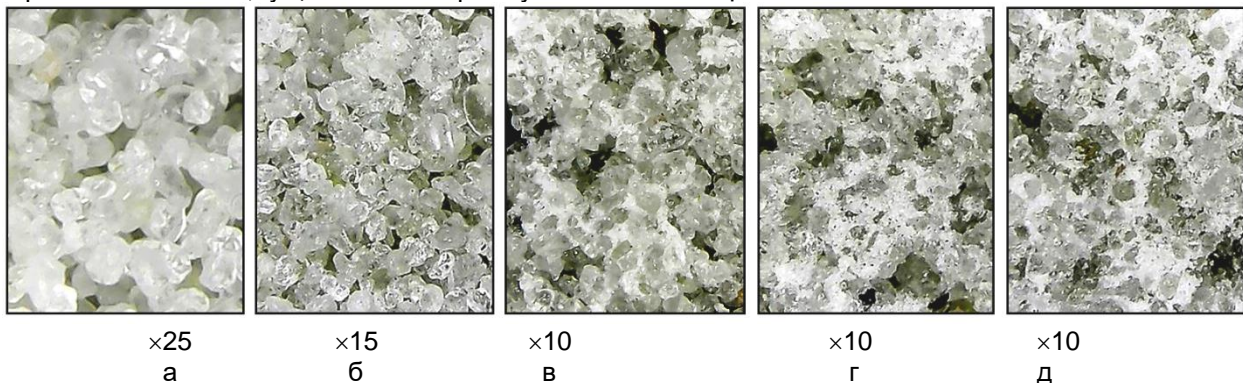


Рисунок 1 – Структура зразка ПРС з 8% РС, що затверділи в печі опору (а), ПРС з 2% (б), 4% (в), 6% (г) і 8% (д) РС, що затверділи в мікрохвильовій печі

Аналіз структури на рис. 1,а показує, що при сушінні в печі опору навіть при вмісті в ПРС 8% РС сусідні піщинки з'єднані між собою манжетами з щільного дегідратованого РС. При вмісту РС 2% (див. рис. 1,б) структура ПРС, що висушена під дією мікрохвильового випромінювання, подібна до структури ПРС висушеної в печі опору (див. рис. 1,а).

У той же час, сушка ПРС з вмістом РС більше 2% під дією мікрохвильового випромінювання (див. рис. 1,в...д) призводить до спінювання РС. Зі збільшенням маси РС в суміші, затверділа піна РС в структурі займає більший міжзеренний простір, відповідно, знижуючи газопроникність, міцність, збільшуючи обсягальність ЛФС і т.д.

Вплив маси чистого і плакованого РС кварцового піску на швидкість його нагрівання визначали на наважках масою від 50 до 1500 г. Для плакованого кварцового піску використовували РС в кількості m_{PC}=3% і m_{PC}=6% понад 100% маси навішування кварцового піску. Перед випробуваннями все навішування плакованого піску попередньо сушили протягом 4 хвилин мікрохвильовим випромінюванням. Результати експериментів представлені у вигляді залежності на рис. 2

З аналізу ходу залежності на рис. 2 випливає, що зі збільшенням маси піску швидкість його нагрівання мікрохвильовим випромінюванням зменшується по експоненційній залежності, °С/хв:

$$V_{II} = \frac{160}{\sqrt{m}}, \quad (2)$$

де m – маса кварцового піску, г.

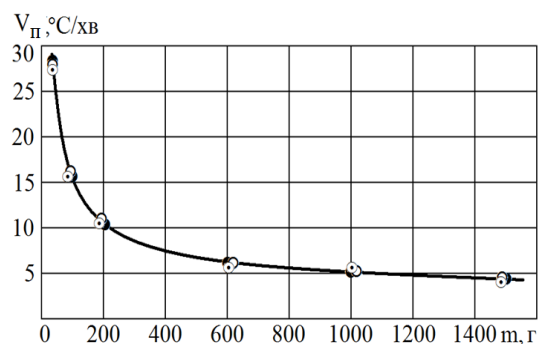


Рисунок 2 – Залежність швидкості нагріву піску від маси навішування мікрохвильовим випромінюванням (потужність магнетрона – 0,9 кВт) (Масова частка РС в піску: ○ – m_{PC}=0%; ○ – m_{PC}=3%; ● – m_{PC}=6%)

Причиною такої закономірності, мабуть, є залежність питомої енергії мікрохвильового випромінювання в печі від маси тіла, що нагрівається, його теплоакumuлюючої здатності і величини діелектричної проникності. З цього випливає, що чим більше маса ПРС, тим тривалішим може бути етап її ефективного структурування при обробці мікрохвильовим випромінюванням по ПМЗ-процесу. При цьому вплив плакованого кварцового піску РС масою до 6% на швидкість його нагрівання мікрохвильовим випромінюванням не встановлено.

Дослідження впливу схеми підготовки і обробки кварцового піску перед нагріванням в мікрохвильовому випромінюванні проводили на наважках кварцового піску масою 200 г. Схеми підготовки та обробки наважок кварцового піску наведені в табл.1.

Таблиця 1 – Схеми підготовки та обробки наважок кварцового піску перед нагріванням мікрохвильовим випромінюванням

| Зразок | Маса РС для плакування піску, % | Попередня сушка | | Обробка паром масою 1 г при мікрохвильовому сушінні |
|--------|---------------------------------|-----------------|----------------------------------|---|
| | | на повітрі | в мікрохвильовому випромінюванні | |
| 1 | 0 | немає | немає | немає |
| 2 | 5 | є | немає | немає |
| 3 | 5 | є | є | немає |
| 4 | 0 | немає | немає | є |
| 5 | 5 | є | є | є |

Наважки нагрівали в картонних склянках з подвійною стінкою, та виміром їх температури через кожні 30 с. Результати вимірювань температури наважок у вигляді їх термограм представлені на рис. 3.

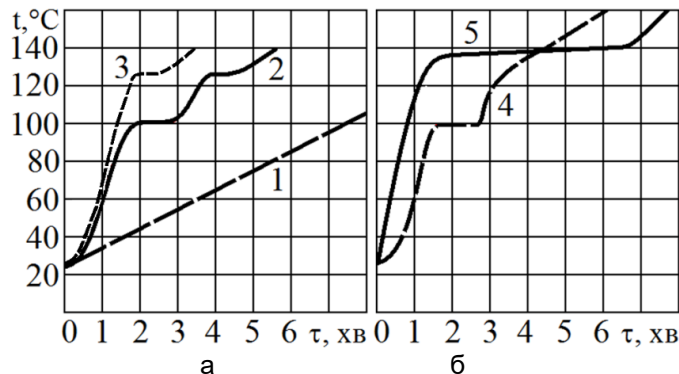


Рисунок 3 – Термограми нагріву чистого і плакованого РС кварцового піску мікрохвильовим випромінюванням без обробки (а) і з обробкою (б) водяною парою (номера термограм див. за номерами зразків у табл. 1)

Аналіз термограм на рис. 3,а показує, що температура чистого піску (див. 1 на рис 3,а) при нагріванні мікрохвильовим випромінюванням змінюється в часі прямо пропорційно в усьому дослідженому часовому інтервалі зі швидкістю ~ 10 °C/хв, що свідчить про незмінність величини діелектричної проникності кварцового піску в інтервалі від 24 до 104 °C.

Нагрівання плакованого піску (див. 2 на рис. 3,а), попередньо висушеного на повітрі, проходить найбільш інтенсивно в перші 2 хвилини нагрівання (швидкість ~ 38 °C/хв). На другій хвилині нагріву температура зразка досягає 100 °C і не змінюється до 3-ї хвилини. З 3-ї до 4-ї хвилини температура зразка підвищується зі 100 до ~ 127 °C і залишається постійною протягом наступних ~ 30 с.

Підвищена (у порівнянні з чистим піском) швидкість нагрівання плакованого піску до 100 °C пояснюється наявністю на поверхні піщинок шару гідратованого силікату натрію, в якому вода знаходиться як у вільному, так і в зв'язаному стані. Величина діелектричної проникності вільної води значно більше, ніж у зв'язаної [17, 20, 21] і ще вище, ніж у кварцового піску. Відповідно, швидкість нагріву наважки в цілому буде визначатися швидкістю нагріву води, що міститься в плакованому шарі. Після досягнення 100 °C проходить процес випаровування гравітаційної (вільної, молекулярної) води, а при ~ 127 °C проходить процес часткового випаровування гідратаційної (зв'язаної) води з плакованого шару кварцового піску, що і при-

зводить до тимчасової сталості температури на термограмі, відповідно, при 100 і 127 °C.

На відміну від зразка №2, зразок №3 після сушіння на повітрі був короткочасно (протягом 2-х хвилин) оброблений мікрохвильовим випромінюванням. В результаті цього вільна вода з плакованого шару випарувалася і на термограмі нагріву цього зразка присутня тільки одна ділянка тимчасово-постійної температури, яка обумовлена випаровуванням з силікату натрію гідратаційної води при 127 °C.

Термограма 4 на рис. 3,б – результат нагрівання чистого піску мікрохвильовим випромінюванням з одночасним пропусканням через пісок 1 г насиченої водяної пари при атмосферному тиску. Порівняння ходу термограм 1 і 4 показує, що при проходженні пара через пісок швидкість його нагрівання мікрохвильовим випромінюванням різко підвищується і становить близько 50 °C/хв. Таке значне збільшення інтенсивності нагріву чистого піску пояснюється тим, що при проходженні по капілярах пар починає конденсуватися на піщинках і в міру збільшення товщини шару конденсату зростає його діелектрична проникність, в результаті чого конденсат починає інтенсивно грітися під дією мікрохвильового випромінювання, одночасно підвищуючи і температуру піску. Після досягнення 100 °C конденсат переходить в пар, який тут же знову конденсується на піщинках. Процес цієї динамічної рівноваги триває до тих пір, поки температура піску не досягне 100 °C. Після досягнення піском 100 °C, відбувається випаровування зали-

шків конденсату у всьому об'ємі піску і на термограмі з'являється ділянка тимчасового припинення зміни температури зразка.

Термограма 5 на рис. 3,б відповідає зміні температури плакованого кварцового піску під дією пари і мікрохвильового випромінювання (ПМЗ-процес). Основною відмінністю даної термограми від розглянутих вище є характер зміни температури зразка. Відповідно до ходу термограми 5, зразок перші 1,5 хвилини нагрівається з середньою швидкістю ~69 °С/хв після чого, досягнувши тем-

ператури 137...140 °С, протягом ~5 хвилин не змінює своєї температури. Дані особливості, мабуть, пов'язані не тільки з процесами конденсації і випаровування в перші 1,5 хвилин, а й поглинанням шаром силікату натрію. При цьому слід зазначити, що спосіб і тривалість сушіння гідратованого силікату натрію не змінюють його структуру, про що свідчать рентгенодифракційні спектри РС, представлені на рис. 4.

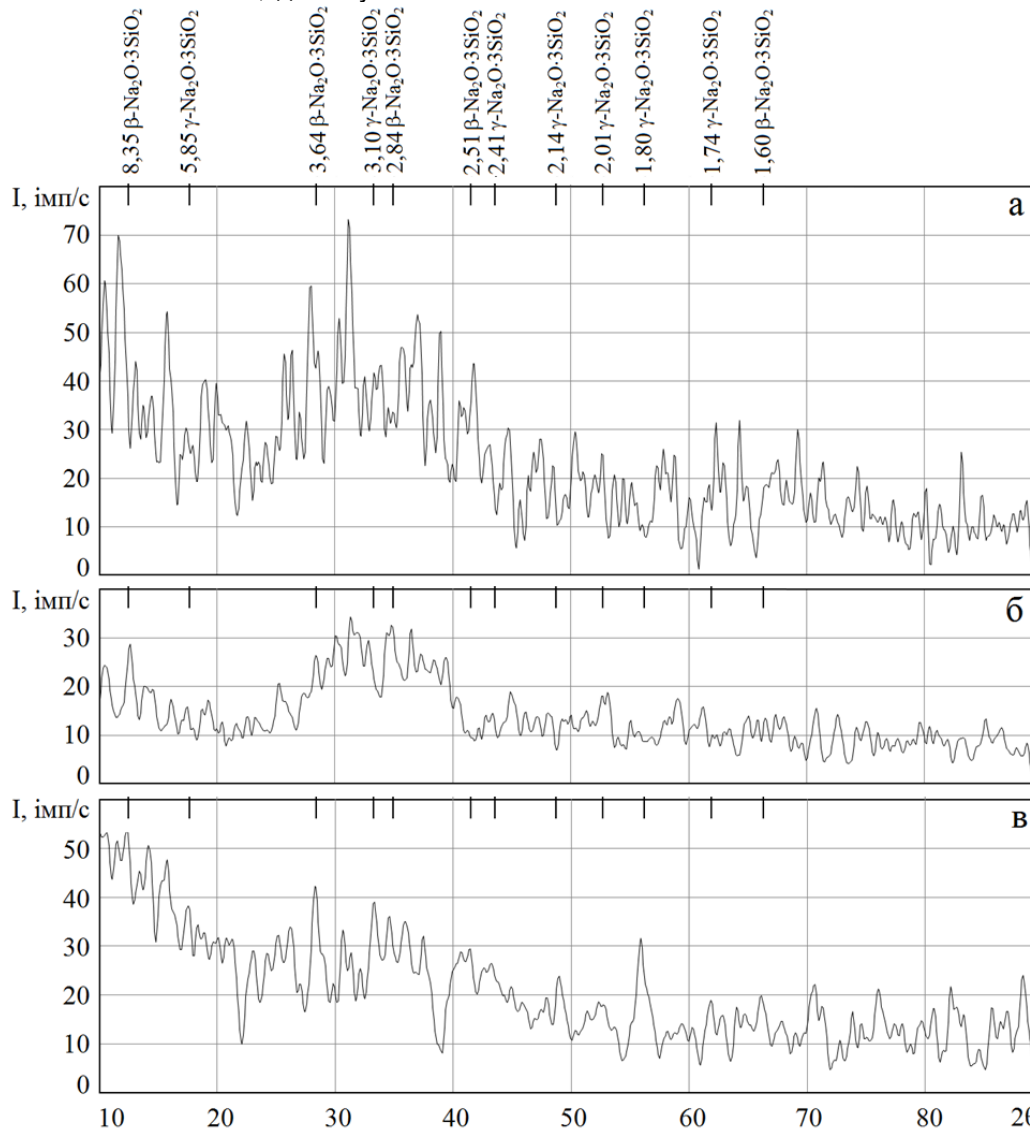


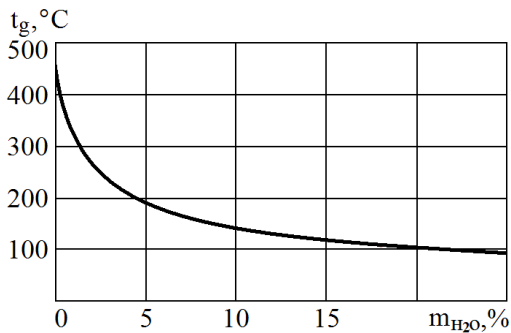
Рисунок 4 – Рентгенодифракційні спектри РС, висушеного протягом 7 днів до вмісту води 24% (а), висушеного на повітрі протягом 7 днів до вмісту води 24% і обробленого мікрохвильовим випромінюванням протягом 4 хвилин при потужності магнетрона 0,7 кВт (б), висушеного протягом 180 днів до вмісту води 16% (в)

З рис. 4 витікає, що у висушених різними способами і за різний час зразках чистого РС відсутні будь-які кристалічні фази, тобто всі зразки мають чисто аморфну структуру, основними складовими якої є $\beta\text{-Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ і $\gamma\text{-Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$. Тобто ні дегідратація, ні тривала (до 180 днів) витримка, ні вплив мікрохвильового випромінювання на частково дегідратоване РС не змінює його аморфну

(склоподібний) структуру. Тобто, кварцовий пісок з ПРС, структурованої мікрохвильовим випромінюванням, може бути очищений (регенерований) від плакованого його силікату натрію шляхом занурення ПРС у воду. Крім того таку ПРС можливо буде використовувати і в якості сировини для виробництва натрієвої силікат-брили.

Досліджуючи силікат натрію $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, автори роботи [16] відзначають, що видалення з нього води відбувається при температурі вище температури склування (t_g) і супроводжується піноутворенням. У свою чергу, температура склування і спінювання залежать від вмісту в силікаті натрію води і знижуються з її збільшенням. Розраховуючи величину t_g від вмісту води в силікаті натрію за рівнянням, де враховано пайовий вплив гідроксильних іонів і молекулярної води, автори приходять до висновку про те, що вирішальний вплив на t_g надають гідроксильні іони. У той же час, молекулярна вода в силікаті натрію є здебільшого його розчинником.

Графічні дані роботи [15], що були відцифровані, і розглядаючи вплив гідроксильних іонів і моле-



Виходячи з викладеного вище можна припустити, що як і у чистого піску (див. 4 на рис. 3,б) в початковому етапі нагріву мікрохвильовим випромінюванням водяна пара, що конденсується на поверхні плакованого шару, утворює шар води (конденсату), який має вкрай низьку діелектричну проникність і, отже, повільно нагрівається мікрохвильовим випромінюванням. Протягом часу контакту пари з піщинками, а в наслідку – пари і конденсату, товщина шару конденсату збільшується, а його діелектрична проникність зростає. Під дією мікрохвильового випромінювання конденсат інтенсивно нагрівається і випаровується, але за цей час частину води поглинає силікат натрію, яка стає його частиною – гідратаційною водою. Цей процес безперервний і триває до моменту підвищення температури піску (менш 100 °C), при якій пара, що залишилася, по відношенню до зразка перестане бути насиченою, тобто в момент припинення конденсації пари на піщинках. Виходячи з того, що в початковий період нагрівання вся вільна вода в порах зразка була поглинена силікатом натрію, а швидкість нагріву гідратаційної води мікрохвильовим випромінюванням нижче, ніж швидкість нагріву вільної води, то в характері ходу термограми 5 в часі на рис. 3,б і спостерігається період тривалої (в порівнянні зі зразком 4) відсутності нагрівання зразка.

Розглядаючи хід термограми 5 слід зазначити, що описані процеси супроводжує ще одне явище – плівковий масопереніс гідратованого розчину силікату натрію в межах кожної піщинки. Даний

кулярної води в силікаті натрію $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ на величину його діелектричної постійної, як єдине ціле, отримали наступну формулу для розрахунку температури склування:

$$t_g = \frac{450}{\sqrt{1 + 0,9 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}}, \quad (3)$$

де $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масова частка води в силікаті натрію, %, з якої випливає, що зі збільшенням вмісту гідратаційної води величина t_g зменшується по експоненційній залежності, що підтверджує крива на рис. 5, яка побудована за результатами розрахунків за формулою (3).

Рисунок 5 – Залежність температури склування $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ від масового вмісту в ньому води

процес розглянемо з використанням схеми на рис. 6.

На рис. 6,а...г представлені схеми елементарних подій (мікрорівень, де переважний напрямок переміщення молекул пари і води, а на рис. 6,в і рух водного розчину силікату натрію, зазначено стрілками), що проходять на поверхні плакованого шару, а також (під схемою кожного етапу) вид поверхні контактуючих між собою піщинок сферичної форми (макрорівень, де поверхня піщинок без плакованого їх шару виділена синім кольором) для кожного з чотирьох етапів структурування суміші по ПМЗ-процесу.

Виникнення явища плівкового масопереносу обумовлено тим, що насичення силікату натрію на поверхні плакованого піску (див. рис. 6,а) конденсованою водою в певний момент часу перетворює його в водний розчин (див. рис. 6,б), який є рухливою рідиною, що добре змочує поверхню піщинок. Наявність точок контакту між сусідніми піщинками в суміші природним чином сприяє утворенню великої кількості капілярів, що сходяться в навколо них. Наявність таких капілярів, за рахунок виникнення капілярних сил, призводить до плівкового руху розчину силікату натрію і його переміщенню та накопиченню в областях точок контакту сусідніх зерен (див. рис. 6,в). Накопичення цього розчину навколо точок контакту призводить до природного формування міжзеренного манжету (див. рис. 6,г), який після часткового або повного видалення з нього гідратаційної води перетворюється в твердий силікат натрію, що міцно скріплює між собою сусідні зерна піску (див. рис. 6,д). Тобто, дегідра-

тацією силікату натрію в міжзеренних манжетах ПМЗ-процесу. ПРС завершується процес її структурування по

1 – піщинка; 2 – шар силікату натрію; 3 – моношар адсорбованих молекул пари; 4 – водяна пара; 5 – конденсат (вода); 6 – гідратований силікат натрію; 7 – водний розчин силікату натрію; 8 – дегідратований силікат натрію;

9 – манжет з силікату натрію між піщинками кварцового піску;

○ – вода у вигляді пари; ● – вода в рідкому стані; * – гідратаційна вода

Рисунок 6 – Схеми етапів формування манжету силікату натрію між контактуючими між собою піщинками (а...г) і вид манжета з силікату натрію між піщинками кварцового піску, $\times 25$ (д)

Необхідно відзначити, що для успішної реалізації ПМЗ-процесу кількість пари, яка проходить через плакований РС пісок, повинно бути строго регламентовано. Це обмеження обумовлено тим, що при надмірній кількості пари на піщинках виникає і надмірна кількість води. Як результат, силікат натрію суміші в таких місцях повністю розчиняється в конденсаті, а пара, який безперервно надходить в суміш, – частину цієї води витісняє в прилеглий частини суміші. Це перенесення розчину силікату натрію призводить до різкого зниження міцності структурованої суміші в місцях скупчення конденсату. Даний ефект ілюструється видами структур стрижнів на рис. 7, у яких в РС, що використане для плакування піску, був введено барвник червоного кольору.

З рис. 7,а витікає, що при раціональному кількості пару, пропущеного через ПРС під час її структурування, колір поверхні циліндричного стержня, розрізаного вздовж його осі, рожевий та рівномірний по всій поверхні. У разі використання надлиш-

кової кількості пари колір суміші з боку торця, через який подавали пару (див. рис. 7,б), практично, білий. На деякій відстані від цього торця колір стає рожевим і далі переходить в насичений рожевий. На великих відстанях інтенсивність забарвлення піску знижується, переходячи в рожевий колір вихідного тону. Така зміна в інтенсивності забарвлення структурованої суміші свідчить про надлишкову кількість використаної для структурування водяної пари.

Виходячи з формального підходу до розглянутого процесу структурування по ПМЗ-процесу та використовуючи закон Авогадро, не складно розрахувати, що при випаровуванні 1 г води об'єм її пари при нормальних умовах складе 1244 см^3 . Виходячи з того, що, наприклад, ця пара надходить в пісок з уявною щільністю 1800 кг/м^3 , то при питомій щільності кварцу рівній 2650 кг/м^3 1 г пари може заповнити капілярні канали 3887 см^3 такого кварцового піску або його 7 кг.

Рисунок 7 – Структура плакованого кварцового піску ($\times 8$), структурованого раціональною (а) і надлишковою (б) масою водяної пари при обробці мікрохвильовим випромінюванням (стрілки на зображеннях – напрямок руху пари під час обробки мікрохвильовим випромінюванням)

Насправді, через проходження описаних вище вищ, ПМЗ-процесом структурується значно менша кількість кварцового пеку, плакованого РС. Для визначення кінетики структурування плакованого РС кварцового піску по ПМЗ-процесу використовували наступну методику. Кварцовий пісок плакували різною кількістю РС. Приготовані наважки плакованого піску масою 2,4 кг поміщали в поліпропіленову склянку і протягом різного часу обробляли мікрохвильовим випромінюванням з потужністю магнетрона 0,7 і 0,9 кВт, перепускаючи при цьому через наважку 1 г водяної пари. Після закінчення обробки зі склянки видаляли непов'язаний пісок і зважували структуровану частину піску.

Результати цих досліджень у вигляді кінетичних кривих (кінетики структурування по ПМЗ-процесу) представлені на рис. 8.

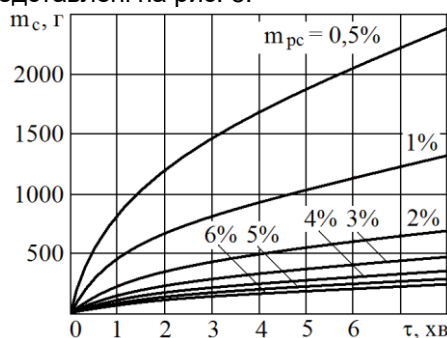


Рисунок 8 – Кінетика структурування плакованого РС кварцового піску від тривалості його обробки мікрохвильовим випромінюванням і маси РС, яке пішло на плакування піску (використано 1 г водяної пари)

За результатами обробки експериментальних даних, представлених на рис. 8, отримали наступну формулу, г:

$$m_c = \frac{530}{m_{pc} + 0,125} \cdot \sqrt{\tau}, \quad (4)$$

де m_{pc} – маса РС, що використане для плакування піску, % (понад 100% кварцового піску); τ – час обробки мікрохвильовим випромінюванням, хв.

З аналізу ходу залежностей на рис. 8 витікає, що маса плакованого РС кварцового піску, структурованого за ПМЗ-процесом, зростає зі зменшенням маси РС, яке використали для плакування кварцового піску, і зі збільшенням тривалості паромікрохвильової обробки суміші.

За результатами обробки даних роботи [18], вміст безводного силікату натрію в РС можна розрахувати за формулою, % (за масою):

$$m_{CH} = 107,5 \cdot \ln(\rho_{PC}) + 1, \quad (5)$$

де ρ_{PC} – питома щільність натрієвого рідкого скла при 20...25 °С з величиною силікатного модуля від 2,8 до 3,0 г/см³.

З урахуванням (5), перераховуючи по сухому силікату натрію з РС, формула (4) набуває вигляду:

$$m_c = \frac{200}{\{0,01 \cdot [107,5 \cdot \ln(\rho_{PC}) + 1] \cdot m_{PC}\}^{0,9}} \cdot \sqrt{\tau}, \quad (6)$$

Об'єм структурованого піску розраховуємо наступним чином. Оскільки:

$$m_c = \rho_K \cdot V, \quad (7)$$

де V – об'єм структурованого піску (стрижня, форми), см³; ρ_K – уявна щільність піску, ущільненого вібрацією, г/см³, то, прирівнюючи (6) і (7) і вирішуючи тотожність щодо V , отримуємо, см³:

$$V = \frac{200}{\rho_K \cdot \{0,01 \cdot [107,5 \cdot \ln(\rho_{PC}) + 1] \cdot m_{PC}\}^{0,9}} \cdot \sqrt{\tau}, \quad (8)$$

де ρ_K – уявна щільність кварцового піску, г/см³;
 ρ_{PC} – питома щільність натрієвого рідкого скла, ви-

користаного для плакування кварцового піску, г/см³;

Використовуючи формулу (8), для визначення величини V побудували номограму, представлену на рис. 9.

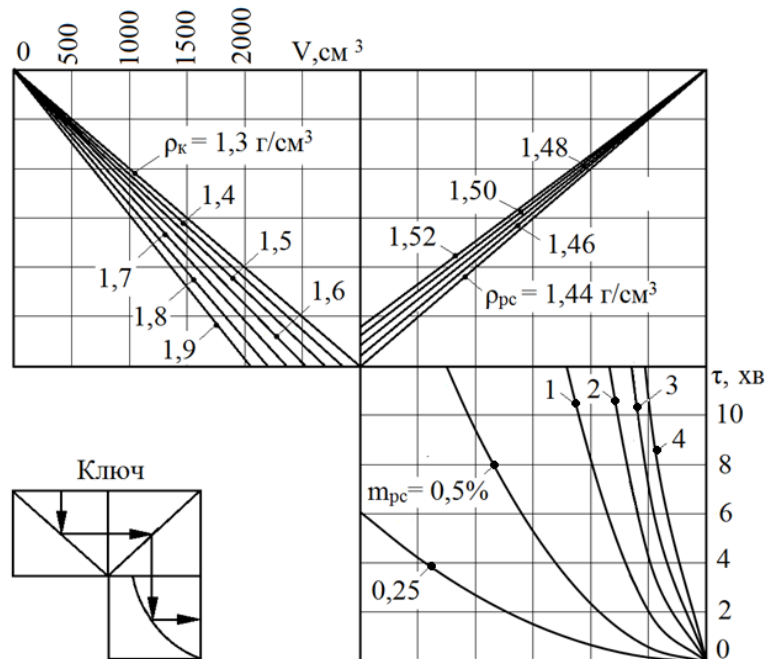


Рисунок 9 – Номограма для визначення тривалості обробки плакованого силікатом натрію кварцового піску мікрохвильовим випромінюванням з потужністю магнетрона 0,7...0,9 кВт і частотою випромінювання 2,45 ГГц при масі водяної пари 1 г

Аналіз формули (8) і номограми на рис. 9 показує, що за інших рівних умов, тривалість мікрохвильової обробки ПРС по ПМЗ-процесу тим довша, чим більше об'єм і уявна щільність ПРС, більший масовий вміст і питома щільність РС, використаного для плакування кварцового піску в ПРС. При цьому найменш помітний вплив на тривалість мікрохвильової обробки надає питома щільність РС в межах від 1,42 до 1,52 г/см³.

Обговорення результатів. Візуальна оцінка структури затверділих свіжовиготовлених ПРС показує, що сушка таких сумішей від зовнішнього джерела нагрівання дозволяє структурувати ПРС, зберігаючи її первинну структуру і чисті капілярні канали в ній. Однак такий спосіб сушіння тривалий і енерговитрат. У той же час, нетривала обробка свіжовиготовлених ПРС мікрохвильовим випромінюванням призводить до появи в їх міжзерновому просторі пінних структур з затверділого силікату натрію, що різко обмежує використання таких ЛФС і не може бути рекомендовано ливарним цехам.

На відміну від зазначених вище способів виготовлення ЛФС, спосіб ПМЗ дозволяє проводити швидко структурування ПРС, зберігаючи при цьому первинну структуру, характерну для незв'язаної суміші. Встановлено, що ефективність використання ПМЗ-процесу багато в чому залежить від його функціональних можливостей, які, в свою

чергу, зумовлюються особливостями нагріву сумішей мікрохвильовим випромінюванням в області стоячих хвиль, а також динамікою масопереносу насиченої водяної пари в холодному капілярно-пористому середовищі – кварцовому піску.

Встановлені закономірності і залежності, в числі яких залежність швидкості нагріву чистого і плакованого піску від його маси, термограми нагріву чистого і плакованого РС кварцового піску мікрохвильовим випромінюванням без обробки і з обробкою водяною парою, встановлення факту відсутності впливу тривалості сушіння РС на повітрі і мікрохвильовим випромінюванням на його структуру, в комплексі дозволили вивчити кінетику структурування плакованих ПРС водяною парою під дією мікрохвильового випромінювання, розробити опис механізму структурування, в якому виділено чотири етапи даного процесу, пояснити процеси і явища, які супроводжують ПМЗ-процес і обґрунтовано прийти до висновку про те, що обмеженість застосовності ПМЗ по масі виготовляються ЛФС обумовлено негативними сторонами впливу самої водяної пари, а також особливостями її впливу з силікатом натрію. З цього випливає, що при виробництві ЛФС необхідно враховувати цю обставину і, відповідно, структурування за ПМЗ-процесом реалізовувати виходячи з необхідності дотримання порціонної подачі пари в різні частини суміші.

Мабуть, прийнята в даній роботі маса пара в 1 г досить раціональна для тих мас сумішей, які були використані в даній роботі. У перспективі, дану роботу слід продовжити в частині оптимізації складу сумішей, тривалості мікрохвильової обробки, масі водяної пари і т.п.

Встановлені в роботі закономірності, експериментальні та розроблені аналітичні залежності, кінетика і опис по ПМО-процесу отримані вперше і знаходяться в рамках класичної теорії тепло-масобміну в пористих середовищах, фізики і термодинаміки.

Висновки. Використання мікрохвильового випромінювання для структурування свіжовиготовлених ПРС недоцільно в зв'язку зі спінюванням РС при сушінні і закупорки більшості капілярних каналів структурованої суміші спіненим силікатом натрію.

Виконано комплекс досліджень, який дозволив вперше встановити кінетику і розробити опис ме-

ханізму структурування ПРС паро-мікрохвильовим затвердженням (ПМЗ-процес), визначити основні закономірності процесу структурування та встановити взаємозв'язок між параметрами процесу і складом сумішей, розробити аналітичні залежності, що зв'язують параметри структурованих сумішей з тривалістю проведення паро-мікрохвильового затвердження. Встановлено, що основною причиною, що привносить обмеження по масі структурованої ПРС за ПМЗ-процесу є насичення силікату натрію на поверхні піщинок водою-конденсатом з пара, який використовують для реалізації даного способу виготовлення ЛФС. При цьому об'єм ПРС, структурованої за ПМЗ-процесом, тим більший, чим менше в суміші РС, використаного для плакування піску, менше уявна щільність ПРС і триваліший час впливу на суміш мікрохвильового випромінювання.

Бібліографічний опис.

1. Илларионов И.Е., Гамов Е.С., Васин Ю.П., Чернышев Е.Г. Металлофосфатные связующие и си. Под общ. ред. И. Е. Илларионова. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 1995. 524 с.
2. Болдин А.Н., Давыдов Н.И., Жуковский С.С., Кирюхина Т.Н., Кузьмин Н.Н., Тепляков С.Д., Яковлев А.И. Формовочные, стержневые смеси и покрытия: Справочник. Москва: Машиностроение, 2006. 507 с. ISBN 5-217-03329-0.
3. Кафтаников А.С., Нуралиев Ф.А., Степашкин Ю.А. Свойства жидкостекольных ХТС с пониженным содержанием связующего. *Литейное производство*. 2015. №1. С. 32-34. ISSN 0024-449X.
4. Комиссаров В.А., Тепляков С.Д., Соколова В.А. Состояние и перспективы разработки и использования жидкостекольных самотвердеющих смесей. *Библиотечка литейщика*. 2016. №3. С.18-20.
5. Русевич О.А., Гуминский Ю.Ю. Способы улучшения технологических свойств жидкостекольных связующих материалов. *Металл и литье Украины*. 2018. №12. С.19-20. ISSN 2077-1304.
6. Евлампиев А.А., Чернышов Е.А. Выбор способов изготовления и характеристика процессов отверждения стержней из холоднотвердеющих смесей. *Заготовительные производства в машиностроении (кузнечно-прессовое, литейное и другие производства)*. 2005. №12. С.3-6. ISSN 1684-1107.
7. Чернышов Е.А., Евлампиев А.А., Королев А.В., Иванова Л.А., Моисеева О.В. Термомеханические свойства форм на различных связующих и условия формирования качественных отливок. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2016. № 8. С. 547-551. ISSN 0368-0797. SCOPUS.
8. Давиденко А.К., Иванов Б.К., Охрименко Г.П., Пономаренко О.И. Самотвердеющие жидкостекольные формовочно-стержневые смеси для изготовления отливок энергетического оборудования. *Металл и литье Украины*. 2018. №3-4. С.34-39. ISSN 2077-1304.
9. Афонаскин А.В., Бегма В.А., Никифоров А.П., Никифоров С.А. Технология изготовления стержней из смесей с высокомодульным жидкостекольным связующим. *Библиотечка литейщика*. 2015. №7. С.13-15.
10. Кидала Н.А., Осипова Н.А., Поташова И.Е. Продукты фильтрации растительных масел для улучшения выбиваемости жидкостекольных. *Литейное производство*. 2015. №10. С.30-33. ISSN 0024-449X.
11. Иванова Л.А., Чернышов Е.А., Кузнецов С.А. Влияние комплексного модификатора на остаточную прочность жидкостекольных смесей. *Литейное производство*. 2016. №7. С. 16-18. ISSN 0024-449X.
12. Евлампиев А.А., Чернышов Е.А., Гусева О.Б. Об изготовлении форм и стержней из смесей на неорганических и неорганических связующих. *Литейное производство*. 2011. № 7. С. 32-34. ISSN 0024-449X
13. Эггинс Б.Р. Химическая структура и реакционная способность твердых веществ. Москва: Химия, 1976. 160 с.
14. Илларионов И.Е., Шалунов Е.П., Стрельников И.А., Королев А.В., Моисеева О.В. Формирование качества поверхности литейной формы и отливок. Материалы II Республиканской НПК «Проектирование и перспективные технологии в машиностроении и металлургии». Чебоксары: Чуваш. гос. ун-т, 2016. С. 44-51.
15. Takata M., Tomozawa M., Acocella J., Molinelli J., Erwin C., et al. Effect of water content on properties of Na₂O·3SiO₂ glasses. *Journal de Physique Colloques*. 1982. №43 (C9). P. 455-458. ISSN 0449-1947. DOI <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1982990>
16. Towozawa M., Takata M., Acocella J., Watson B., Takamori T. Thermal properties of Na₂O·3SiO₂ glasses with high water content. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1983. V. 56 (1-3). P. 343-348. ISSN 0022-3093. DOI: 10.1016/0022-3093(83)90491-X. SCOPUS
17. Takata M., Molinelli J.E., Towozawa M., Watson E. B. Dielectric characteristics of Na₂O·3SiO₂ glasses with high water contents. *Journal of the American Ceramic Society*. 1984. V.67 (2). P 106-106. ISSN:1551-2916. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1984.tb09625.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb09625.x)
18. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб., 1996. 216 с. ISBN 5-87897-27-9.

19. Ткаченко С.С., Колодий Г.А., Знаменский Л.Г., Ермоленко А.А. Холоднотвердеющие смеси на неорганическом связующем: состояние и перспективы развития (неорганика против органики). *Литье и металлургия*. 2018. №2 (91). С. 16-22. ISBN 1683-6065.
20. Мулёв Ю.В., Арефьев К.М., Беляева О.В., Мулёв М.Ю., Заяц Т.А. Универсальная однопараметрическая зависимость диэлектрической проницаемости воды и водяного пара от отношения плотности к температуре. *Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ*. 2011. №3. С. 50-58. ISSN 1029-7448. SCOPUS.
21. Мулёв Ю.В., Смирнов С.Н. Методика расчета диэлектрической проницаемости воды до 923 К и 1 ГПа. *Теплофизика высоких температур*. 1992. № 1. С. 58-68. ISSN 0040-3644.

Reference

1. Illarionov I.Ye., Gamov Ye.S., Vasin YU.P., Chernyshevich Ye.G. Metallofosfatnyye svyazuyushchiye i smesi. Pod obshch. red. I. Ye. Illarionova. Cheboksary: Izd-vo Chuvash. un-ta, 1995. 524 s.
2. Boldin A.N., Davydov N.I., Zhukovskiy S.S., Kiryukhina T.N., Kuz'min N.N., Teplyakov S.D., Yakovlev A.I. Formovochnyye, sterzhnevyye smesi i pokrytiya: Spravochnik. Moskva: Mashinostroyeniye, 2006. 507 s. ISBN 5-217-03329-0.
3. Kaftannikov A.S., Nuraliyev F.A., Stepashkin YU.A. Svoystva zhidkostekol'nykh KHTS s ponizhennym soderzhaniyem svyazuyushchego. *Liteynoye proizvodstvo*. 2015. №1. S. 32-34. ISSN 0024-449X.
4. Komissarov V.A., Teplyakov S.D., Sokolova V.A. Sostoyaniye i perspektivy razrabotki i ispol'zovaniya zhidkostekol'nykh samotverdeyushchikh smesey. *Bibliotekha liteyshchika*. 2016. №3. S.18-20.
5. Rusevich O.A., Guminskiy YU.YU. Sposoby uluchsheniya tekhnologicheskikh svoystv zhidkostekol'nykh svyazuyushchikh materialov. *Metall i lit'ye Ukrainy*. 2018. №12. S.19-20. ISSN 2077-1304.
6. Yevlampiyev A.A., Chernyshov Ye.A. Vybory sposobov izgotovleniya i kharakteristika protsessov otverzheniya sterzhney iz kholodnotverdeyushchikh smesey. *Zagotovitel'nyye proizvodstva v mashinostroyenii (kuznechno-pressovoye, liteynoye i drugiye proizvodstva)*. 2005. №12. S.3-6. ISSN 1684-1107.
7. Chernyshov Ye.A., Yevlampiyev A.A., Korolev A.V., Ivanova L.A., Moiseyeva O.V. Termomekhanicheskiye svoystva form na razlichnykh svyazuyushchikh i usloviya formirovaniya kachestvennykh otlivok. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya*. 2016. № 8. S. 547-551. ISSN 0368-0797. SCOPUS.
8. Davidenko A.K., Ivanov B.K., Okhrimenko G.P., Ponomarenko O.I. Samotverdeyushchiye zhidkostekol'nyye formovochno-sterzhnevyye smesi dlya izgotovleniya otlivok energeticheskogo oborudovaniya. *Metall i lit'ye Ukrainy*. 2018. №3-4. S.34-39. ISSN 2077-1304.
9. Afonaskin A.V., Begma V.A., Nikiforov A.P., Nikiforov S.A. Tekhnologiya izgotovleniya sterzhney iz smesey s vysokomodul'nym zhidkostekol'nym svyazuyushchim. *Bibliotekha liteyshchika*. 2015. №7. S.13-15.
10. Kidalov N.A., Osipova N.A., Potashova I.Ye. Produkty fil'tratsii rastitel'nykh masel dlya uluchsheniya vybivaye - osti zhidkostekol'nykh. *Liteynoye proizvodstvo*. 2015. №10. S.30-33. ISSN 0024-449X.
11. Ivanova L.A., Chernyshov Ye.A., Kuznetsov C.A. Vliyaniye kompleksnogo modifikatora na ostatochnuyu prochnost' zhidkostekol'nykh smesey. *Liteynoye proizvodstvo*. 2016. №7. S. 16-18. ISSN 0024-449X.
12. Yevlampiyev A.A., Chernyshov Ye.A., Guseva O.B. Ob izgotovlenii form i sterzhney iz smesey na neorg-?nicheskikh i neorganicheskikh svyazuyushchikh. *Liteynoye proizvodstvo*. 2011. № 7. S. 32-34 . ISSN 0024-449X.
13. Eggins B.R. Khimicheskaya struktura i reaktsionnaya sposobnost' tverdykh veshchestv. Moskva: Khimiya, 1976. 160 s.
14. Illarionov I.Ye., Shalunov Ye.P., Strel'nikov I.A., Korolev A.V., Moiseyeva O.V. Formirovaniye kachestva poverkhnosti liteynoy formy i otlivok. *Materialy II Respublikanskoy NPK «Proyektirovaniye i perspektivnyye tekhnologii v mashinostroyenii i metallurgii»*. Cheboksary: Chuvash. gos. un-t, 2016. S. 44-51.
15. Takata M., Tomozawa M., Acocella J., Molinelli J., Erwin C., et al. Effect of water content on properties of Na₂O·3SiO₂ glasses. *Journal de Physique Colloques*. 1982. №43 (C9). R. 455-458. ISSN 0449-1947. DOI <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1982990>
16. Towozawa M., Takata M., Acocella J., Watson B., Takamori T. Thermal properties of Na₂O·3SiO₂ glasses with high water content. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1983. V. 56 (1-3). P. 343-348. ISSN 0022-3093. DOI: 10.1016/0022-3093(83)90491-X. SCOPUS
17. Takata M., Molinelli J.E., Towozawa M., Watson E. B. Dielectric characteristics of Na₂O·3SiO₂ glasses with high water contents. *Journal of the American Ceramic Society*. 1984. V.67 (2). P 106-106. ISSN:1551-2916. DOI:10.1111/j.1151-2916.1984.tb09625.x
18. Korneyev V.I., Danilov V.V. Zhidkoye i rastvorimoye steklo. Sankt-Peterburg: Stroyizdat, SPb., 1996. 216 s. ISBN 5-87897-27-9.
19. Tkachenko S.S., Kolodiy G.A., Znamenskiy L.G., Yermolenko A.A. Kholodnotverdeyushchiye smesi na neorganicheskom svyazuyushchem: sostoyaniye i perspektivy razvitiya (neorganika protiv organiki). *Lit'yo i metallurgiya*. 2018. №2 (91). S. 16-22. ISBN 1683-6065.
20. Mulov YU.V., Aref'yev K.M., Belyayeva O.V., Mulov M.YU., Zayats T.A. Universal'naya odnoparametricheskaya zavisimost' dielektricheskoy pronitsayemosti vody i vodyanogo para ot otnosheniya plotnosti k temperature. *Energetika. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy i energeticheskikh ob'yedineniy SNG*. 2011. №3. S. 50-58. ISSN 1029-7448. SCOPUS.
21. Mulov YU.V., Smirnov S.N. Metodika rascheta dielektricheskoy pronitsayemosti vody do 923 K i 1 GPa. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 1992. № 1. S. 58-68. ISSN 0040-3644.

Стаття поступила: 06.06.19