

712.

На правах рукописи

Министерство высшего и среднего специального образования СССР

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

СПАССКИЙ Александр Емельянович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
НА ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕРИННЫХ СМЕСЕЙ

(Специальность 05.16.04 - "Литейное производство")

автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
1973

Работа выполнена в отраслевой научно-исследовательской лаборатории технологий литейных процессов Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научные руководители:

доктор технических наук, профессор Ю.П.Васин;

кандидат технических наук, старший научный сотрудник
В.М.Александров.

Официальные оппоненты:

Лауреат Ленинской премии, доктор технических наук Н.А.Борсук;
кандидат технических наук В.И.Тамаровский.

Ведущее предприятие - Уралвагонзавод (г.Нижний Тагил).

Автореферат разослан " ____" 1974 года.

Защита диссертации состоится " ____" 1974 года, в
15 часов, в аудитории _____ на заседании Совета по присуждению
ученых степеней металлургического факультета при Челябинском поли-
техническом институте имени Ленинского комсомола.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся
темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или
прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью, по
адресу: 454044, Челябинск-44, проспект им.В.И.Ленина,76, ЧНИ,
Ученый совет.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
канд.техн.наук, доцент

Гончар

(В.И.ГОНЧАР)

В В Е Д Е Н И Е

Качество отливок, производительность и условия труда в литейных цехах во многом определяются свойствами стержневых смесей и технологическими процессами производства стержней.

Советские ученые П.П.Берг, П.А.Борсук, Ю.Л.Васин, К.И.Ващенко, Б.Б.Гуляев, И.Б.Куманин, А.М.Лясс, А.А.Рыжиков, И.В.Рыжков, Н.В.Черногоров и другие внесли существенный вклад в создание теоретических положений, обеспечивающих научный подход к разработке смесей с заданными свойствами.

В массовом производстве отливок наиболее широко используют стержневые смеси с сульфитно-спиртовой бардой. Однако эти смеси не отвечают предъявляемым требованиям. Задача улучшения их свойств сводится преимущественно к повышению прочности в сухом состоянии и решается, в основном, применением органических связующих. Однако, наряду с улучшающим влиянием, они сообщают смесям ряд существенных недостатков и ухудшают санитарно-гигиенические условия труда.

В связи с этим задача применения неорганических улучшающих добавок в смеси с сульфитно-спиртовой бардой является актуальной. Наиболее перспективно использование в качестве улучшающих химически активных неорганических добавок. Важное значение при этом имеют выбор добавок и выяснение их влияния на закономерности механизма повышения прочности смесей при тепловой обработке. Наряду с этим необходимо исследование влияния добавок на свойства смесей в сыром и сухом состояниях.

Глава I. Состояние вопроса и задачи исследования

В балансе литейных связующих расход сульфитно-спиртовой барды * (ССБ) составляет более 70%. Состав и свойства её подвержены существенным изменениям. Влияние принятых в последние годы изменений в технологии производства ССБ – побочного продукта сульфитцеллюлозного производства – на стабильность и взаимосвязи показателей её свойств недостаточно исследованы.

Стержневые смеси с ССБ отличаются пониженной прочностью в сухом состоянии, повышенной гигроскопичностью, склонностью к

* В работе принят термин ГОСТа 8518-57.

"перекошу" и другими недостатками, обусловливающими необходимость изыскания эффективных методов улучшения их свойств. Задача сводится преимущественно к повышению прочности смесей в сухом состоянии и может решаться реагентным, безреагентным и комбинированным методами.

Реагентный метод реализуется применением добавок и связующих органического и неорганического происхождения.

Использование органических добавок и связующих нежелательно прежде всего вследствие ухудшения санитарно-гигиенических условий труда. Лучшими качествами обладают химически активные неорганические добавки. Однако и они могут оказывать также отрицательное влияние на свойства смесей с ССБ. Влияние химически активных неорганических добавок на формирование свойств этих смесей мало изучено. Результаты выполненных исследований не всегда согласуются между собой.

До настоящего времени отсутствует достаточно полное объяснение влияния химически активных неорганических добавок на процессы упрочнения стержневых смесей с ССБ при тепловой обработке. Наибольшее распространение получила "физическая" концепция, согласно которой, вызванное реакциями катионозамещения изменение физических свойств лигносульфонатов способствует образованию на поверхности зёрен наполнителя сплошных плёнок оптимальной толщины. По "физико-химической" гипотезе, повышение прочности смесей в сухом состоянии является результатом сложных физико-химических процессов, обусловленных влиянием добавок на свойства лигносульфонатов в исходном состоянии и превращения их при тепловой обработке смесей.

Отсутствие необходимых представлений о закономерностях повышения прочности, а также сведений о физико-механических и технологических свойствах сдерживает широкое применение стержневых смесей с ССБ и неорганическими добавками.

Целью данной работы являлось исследование влияния химически активных неорганических добавок на формирование свойств и на закономерности упрочнения стержневых смесей с ССБ при тепловой обработке.

В работе были поставлены следующие задачи:

- 1) анализ стабильности свойств и качества ССБ;
- 2) изучение взаимосвязей между показателями свойств ССБ;
- 3) исследование влияния химически активных неорганических добавок на физико-механические и технологические свойства стер-жневых смесей с ССБ;
- 4) исследование закономерностей механизма повышения прочности сухих смесей с ССБ при введении химически активных неорганических добавок;
- 5) применение результатов исследования в производстве.

Глава II. Исследование стабильности и взаимосвязей свойств ССБ

Стабильность свойств изучали посредством анализа данных контрольной проверки регламентированных показателей ССБ за ряд последних лет. Обработку данных проводили на вычислительной машине "Минск-22".

Установлено, что полигоны распределения значений показателей свойств за каждый год рассматриваемого периода подчиняются закону нормального распределения. Наиболее стабильными показателями являются плотность и содержание сухих веществ. Изменчивость плотности составляет 0,08-1,36%, а концентрации сухих веществ: 2,63-7,02%. Изменчивость кислотности колеблется от 6,41 до 9,03%, при этом средние значения кислотности с 1970г ниже требований ГОСТа 8518-57. Наиболее высокие значения изменчивости (II,00-21,26%) имеет технологическая прочность.

Средние значения прочности снизились за 1964-1971 гг на 38% (с $8,70 \pm 0,227$ до $5,41 \pm 0,239$). Снижение технологической прочности X_1 , описывается уравнением регрессии $\bar{X}_1 = 9,311 - 0,519 \cdot T$ с коэффициентом корреляции $R_{X_1, T} = -0,886 \pm 0,080$, где $T = I+8$ — время, год; (1964г $T = 1$, 1965г $T = 2$ и т.д.). Корреляционного изменения остальных показателей свойств не выявлено.

Качество ССБ оценивали по проценту значений показателей свойств, не соответствующих требованиям ГОСТа 8518-57. На основании указанного ГОСТа для расчетов были приняты минимальные

значения прочности $X_1 = 5$ кгс/см², плотности $X_2 = 1,270$ г/см³, концентрации сухих веществ $X_3 = 50\%$, кислотности $X_5 = 5$ ед. pH и максимальное значение содержания нерастворимых веществ $X_4 = 1,1\%$.

ССБ практически на 100% соответствовала ГОСТу 8518-57 по содержанию сухих и нерастворимых веществ, по остальным показателям брак составлял 0,25-99,38%. Наиболее высок процент брака по кислотности; брак по плотности колебался в пределах 0,25-38,60%, по прочности - в пределах 0,44-36,32%. Повышение процента брака по прочности описывается уравнением регрессии $B_1 = 4,321 \cdot t - 7,446$ с коэффициентом корреляции $Z_{B_1,t} = 0,845 \pm 0,101$. Изменение процента брака по плотности не имеет закономерного характера:

$$Z_{B_2,t} = 0,123 \pm 0,372.$$

Таким образом, принятые в последние годы изменения в технологии сульфитцеллюозного производства обусловливают закономерное снижение технологической прочности ССБ. Последнее приводит к отрицательным последствиям, устранение которых возможно на основе повышения связующих свойств ССБ.

Изучение парных связей между показателями свойств ССБ осуществлялось построением полей корреляции, расчётом и анализом уравнений линейной регрессии. Существенность коэффициентов корреляций и регрессий оценивали при уровне значимости 5%.

Существенными являются две связи технологической прочности с показателями свойств ССБ: положительная - с концентрацией нерастворимых веществ ($\bar{X}_{1,4} = 5,193 + 0,899 X_4$; $Z_{X_1,X_4} = 0,301 \pm 0,099$) и отрицательная - с концентрацией сухих веществ ($\bar{X}_{1,3} = 12,610 - 0,107 X_3$; $Z_{X_1,X_3} = -0,153 \pm 0,064$). Между показателями плотности, кислотности, концентраций сухих и нерастворимых веществ существенными являются связи: плотность - концентрация нерастворимых веществ ($\bar{X}_{2,4} = 1,2715 + 6,6 \cdot 10^{-3} X_4$; $Z_{X_2,X_4} = 0,278 \pm 0,101$) и плотность - концентрация сухих веществ ($\bar{X}_{2,3} = 1,1826 + 16,56 \cdot 10^{-4} X_3$; $Z_{X_2,X_3} = 0,438 \pm 0,053$).

Для установления влияния плотности на связи прочности с концентрациями сухих и нерастворимых веществ решали две задачи.

Первая состояла в том, чтобы освободиться от искажающего влияния сопутствующих факторов и получить искомые связи в "чистом" виде, т.е. при закреплении показателей на постоянном уровне. Вторая сводилась к установлению совокупной связи прочности с плотностью, концентрациями сухих и нерастворимых веществ. Обе задачи решали нахождением уравнений множественной регрессии в натуральном и стандартизованном масштабах. Существенность коэффициентов множественной корреляции определяли по F и Z , критериям Фишера. Коэффициенты множественных корреляций последовательно корректировали на число параметров уравнения регрессии и надежность определения результирующего признака - технологической прочности ССБ. На основании анализа полученных уравнений множественных регрессий показано, что при совокупном изменении показателей обнаруживается существенная связь технологической прочности ССБ только с концентрацией нерастворимых веществ.

Анализами установлено, что нерастворимые вещества содержат дисперсные минеральные частицы и органические вещества, образующиеся, по-видимому, при конденсации лигносульфонатов - основной составляющей ССБ. Можно полагать, что повышение прочности стержневых смесей с ССБ возможно путем активации физико-химических процессов, обусловливающих переход лигносульфонатов при тепловой обработке смесей в водонерастворимое (конденсированное) состояние. В качестве активирующих добавок наиболее целесообразно использовать химически активные неорганические вещества - минеральные соли. Последующие исследования подтвердили правильность этих предположений.

Глава Ш. Исследование влияния химически активных неорганических добавок на физико-механические и технологические свойства стержневых смесей с ССБ

На основании литературных данных и предварительных опытов для исследования в качестве активирующих добавок в смеси с ССБ были выбраны следующие соли: NH_4NO_3 , KNO_3 , $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 , $(NH_4)_2S_2O_8$, NH_4Cl , KCl .

За исходную была принята смесь: 77% песка 2К0315 и 23% песка 2К016; 5,8% ССБ плотностью 1,275 г/см³. Смеси готовили на мытых

песках с ССБ одной партии. Концентрацию добавок в исходной смеси изменили в пределах 0-1,0% (по массе от наполнителя). Предполагалось, что в указанном интервале концентраций добавок должны находиться узкие области, соответствующие максимальным значениям прочности сухих смесей. Последующие исследования подтвердили это предположение. Оптимизацию концентраций добавок по прочности смесей после сушки в течение 60 мин при 200, 250 и 300⁰С проводили по методу Кифера-Джонсона, обеспечивающему рациональную процедуру поиска экстремального значения функции одного переменного.

Исследовано влияние добавок на прочность, влажность, газопроницаемость, прилипаемость, текучесть, формуемость и живучесть смесей с ССБ.

Установлено различное влияние добавок на прочность сырых смесей. Эффективность добавок характеризовали коэффициентом K_{σ_w} показывающим отношение прочности смеси с добавкой σ_w к прочности исходной смеси σ_{w_0} :

$$K_{\sigma_w} = \frac{\sigma_w}{\sigma_{w_0}}.$$

В порядке возрастающего значения коэффициентов прочности сырых смесей добавки образуют ряд: $NH_4NO_3, K_2SO_4, И, (NH_4)_2S_2O_8, KNO_3, NaNO_3, NH_4Cl, KCl, (NH_4)_2SO_4$, где И - исходная смесь.

Скорость сушки смесей с ССБ и активирующими добавками изучали методами дифференциального-термического и гравиметрического анализов. Термограммы снимали на дериватографе системы Ф.Паулик, Я.Паулик и Л.Эрдэи (Венгрия) при скорости нагрева смесей 1⁰/6 с в интервале 20-300⁰С. Пробы смесей (строго постоянные влажность и масса) нагревали в кварцевых тиглях в атмосфере воздуха. Термографическими исследованиями установлено, что критическая температура деструкции ССБ равна 215⁰С. Поэтому влияние добавок на скорость сушки смесей рассматривали в диапазоне 20-215⁰С. За показатель снижения влажности смесей принимали значения потерь их масс.

При сушке капиллярно-пористых тел, какими являются стержневые смеси, различают периоды постоянной (температура тела по-

тоянная) и падающей (температура тела переменная) скоростей сушки. Исследования показали, что изменения скорости потери влаги по мере повышения температуры для исходной смеси и с добавками имеют аналогичный характер. Температура эндотермического эффекта, обусловленного удалением влаги, для исходной смеси 105°C , а с добавками K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NH_4NO_3 и NH_4Cl – выше соответственно на 5, 10, 15, 20 и 40° . Найдено, что постоянная скорость сушки исходной смеси равна $2,50 \cdot 10^{-7}$ кг/с, а с указанными добавками – ниже соответственно на 3,5; 8,0; 14,5; 15,0 и 24,0%. Между влиянием добавок на температуру эндотермического эффекта и скорость сушки смесей установлена определенная связь: добавки тем значительнее снижают скорость сушки смесей с ССБ, чем больше повышают температуру эндотермического эффекта испарения влаги. Из рассмотренных добавок исключение составляет NaNO_3 . При добавках NaNO_3 температура эндотермического эффекта повышается на 5° , а скорость сушки – на 15%, что обусловлено увеличением скорости деструкции ССБ.

Рассматриваемые активирующие добавки повышают прочность стержневых смесей с ССБ в сухом состоянии. Упрочняющее действие определяется природой добавки, её концентрацией и температурой сушки смесей. При различных температурах сушки исследованы зависимости $\sigma_t = f(c)$ и определены оптимальные концентрации С добавок, обеспечивающие наибольшие прочности смесей $\sigma_{t, \max}$.

Основываясь на существующих научных представлениях о взаимодействии с лигносульфонатами, добавки характеризовались коэффициентом эквивалентной концентрации:

$$K_c = \frac{C}{C_0},$$

где C_0 , С – соответственно концентрации кальция и добавки, % (по массе от сухих веществ ССБ).

При $\sigma_{t, \max}$ сухих смесей найдены (табл. I) коэффициенты K_c , позволяющие по известному содержанию кальция в лигносульфонатах рассчитать оптимальную концентрацию добавки.

Таблица I

Коэффициенты эквивалентной концентрации добавок

Добавки	NH_4NO_3	$NaNO_3$	KNO_3	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2S_2O_8$	K_2SO_4	KCl	NH_4Cl
Коэффициенты эквивалентной концентрации K_c , ед.	2,50	4,00	6,45	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50

Упрочняющее действие добавок характеризовалось коэффициентом K_{σ_t} , показывающим отношение прочности сухой смеси с добавкой σ_t к прочности исходной смеси σ_{t_0} :

$$K = \frac{\sigma_t}{\sigma_{t_0}}.$$

Определены зависимости K_{σ_t} от температуры сушки смесей.

По характеру этих зависимостей добавки распределяются на группы А($NH_4NO_3, (NH_4)_2SO_4$), Б($KNO_3, (NH_4)_2S_2O_8, K_2SO_4, KCl$) и В($NaNO_3, NH_4Cl$). соответственно оптимальным температурам сушки смесей: 300, 250 и 200°С. Особенность добавок из групп А и Б повышать оптимальную температуру сушки смесей с ССБ имеет важное практическое значение: посредством повышения температуры возможно сокращение продолжительности сушки стержней. Вследствие повышения температуры сушки, добавки из групп А и Б снижают газотворность смесей соответственно на 33 и 20%.

При оптимальных температурах сушки и концентрациях добавки $NH_4NO_3, NaNO_3, KNO_3, (NH_4)_2SO_4, (NH_4)_2S_2O_8, K_2SO_4, KCl$ и NH_4Cl повышают прочность смесей с ССБ соответственно в 4,72; 3,92; 4,64; 4,52; 4,20; 4,28; 3,12 и 3,12 раз. Наряду с этим повышается поверхностная прочность стержней. Упрочняющее влияние добавок сохраняется при сочетании ССБ с неводными органическими связующими, например с УСК, КО.

В такой же степени добавки повышают относительную прочность ССБ. Полученные данные свидетельствуют о целесообразности производства ССБ, улучшенной неорганическими добавками.

ССБ является водорастворимым связующим с обратным характером отверждения и обуславливает повышенную гигроскопичность сухих смесей. Влияние активирующих добавок на гигроскопичность смесей изучали по кинетике поглощения влаги сухими образцами и равновесному их влагосодержанию.

Установлено, что снижение гигроскопичности смесей с ССБ возможно путем повышения температуры сушки стержней за счет введения в смеси активирующих добавок. Влияние добавок характеризовалось коэффициентом гигроскопичности смесей:

$$K_w = \frac{W}{W_0},$$

где W_0, W - влагосодержание исходной смеси и с добавкой.

По значениям K_w после сушки при оптимальных температурах добавки распределяются на группы:

- 1) $(NH_4)_2SO_4, NH_4NO_3, (NH_4)_2S_2O_8;$
- 2) $K_2SO_4, KCl, NaNO_3.$

Коэффициенты гигроскопичности смесей с добавками из первой группы равны 0,40; 0,51 и 0,65, а с добавками из второй - 1,02; 1,99 и 2,42, т.е. добавки первой группы снижают гигроскопичность сухих смесей с ССБ соответственно на 60,49 и 35%, а второй - повышают на 2; 99 и 142%.

Исследования показали, что зависимость массы адсорбированной влаги от продолжительности выдержки во влажной атмосфере образцов исходной смеси и с добавками описывается уравнением

$$W = W_p(1 - e^{-\frac{t}{K}}),$$

где W и W_p - текущая и равновесная влажности смесей, ммоль/г;

t - продолжительность выдержки образцов, час;

K - константа влагопоглощения, час⁻¹.

Найдены зависимости W_p и K от температуры сушки смесей.

Разработана номограмма для определения влажности смесей в зависимости от природы добавки, температуры сушки и продолжительности хранения стержней.

Санитарно-гигиенические свойства сырых смесей с ССБ определяются в основном кислотностью связующего. В пределах исследованных концентраций рассмотренные добавки, кроме $(NH_4)_2S_2O_8$, не оказывают существенного влияния на водородный показатель ССБ. При добавках $(NH_4)_2S_2O_8$ кислотность связующего резко повышается.

Для анализа экономичности добавки характеризовали коэффициентом K_s , выражаяшим отношение стоимости ССБ с добавкой к стоимости исходной ССБ. За исключением KNO_3 и $(NH_4)_2S_2O_8$, добавки при оптимальной концентрации повышают стоимость ССБ на 7-42% ($K_s = 1,07 - 1,42$). Применение KNO_3 и $(NH_4)_2S_2O_8$ экономически менее целесообразно: стоимость ССБ с добавкой повышается в 2,5 и 2,8 раза.

При разработке смесей наиболее сложным и ответственным этапом является выбор оптимальной добавки. Требования, предъявляемые к стержневым смесям, определяются многими факторами, имеющими различное значение для конкретных условий производства. По результатам исследований разработана номограмма (см. рисунок) для выбора оптимальной добавки с учётом предъявляемых требований.

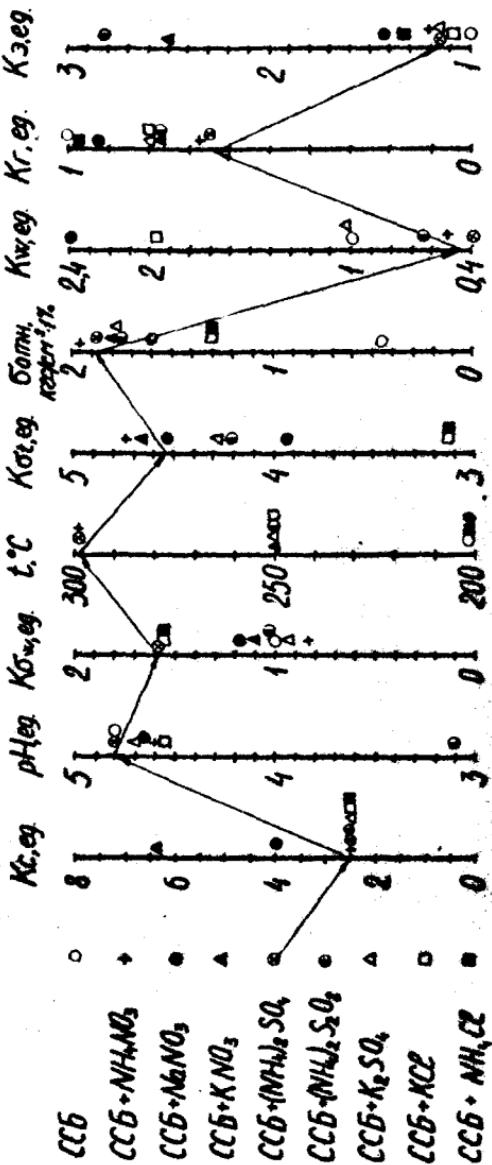
Глава IV. Исследование закономерностей механизма повышения прочности сухих смесей с ССБ при введении химически активных неорганических добавок

Повышение прочности стержневых смесей с ССБ в сухом состоянии может быть объяснено в основном влиянием активирующих добавок на свойства лигносульфонатов в исходном состоянии и физико-химическими превращениями при тепловой обработке смесей.

В работе исследовалось влияние активирующих добавок на физико-химические превращения лигносульфонатов при тепловой обработке смесей.

Проведены дифференциальный-термический и гравиметрический анализ наполнителя, добавок и смесей. Подтверждено, что добавки вступают с лигносульфонатами в реакции катионозамещения. Рассмотрены реакции добавок с лигносульфонатами.

Номограмма для выбора оптимальной дозировки



Анализ термограмм смесей показывает, что физико-химические превращения лигносульфонатов представляют собой единство противоположно направленных процессов: деструкции и поликонденсации. Образующиеся при введении добавок лигносульфонаты одновалентных катионов отличаются повышенной реакционной способностью и конденсируются при более низких температурах сравнительно с лигносульфонатами двухвалентных катионов и более. Процессы деструкции лигносульфонатов проходят в интервале температур и характеризуются "размытыми" эндотермическими эффектами. Критические температуры деструкции исходной ССБ и с добавками $NaNO_3$, K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4NO_3 равны соответственно 215-270; 180-240; 215-270; 270-350 и $250-290^{\circ}C$. В диапазоне критических температур добавки $NaNO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$ не оказывают существенного влияния на скорость деструкции ССБ, K_2SO_4 несколько снижает, а $NaNO_3$ повышает её на 20-23%.

Для исследования процесса конденсации лигносульфонатов сухие вещества ССБ подвергали тепловой обработке в течение необходимого времени при заданной температуре и экстрагировали дистиллированной водой при $80-90^{\circ}C$ с целью разделения на растворимые (не конденсированные) и водонерастворимые (конденсированные) вещества. Определяли pH фильтрата. Растворимые и водонерастворимые вещества анализировали для установления зольности, элементарного состава (C, H, S, N и O) и определяли теплотворную способность. Исследовали также кинетику необратимого отверждения ССБ при различных температурах (интервал $100-300^{\circ}C$). При этом водонерастворимые вещества в процентах к массе экстрагируемой навески принимали за показатель степени необратимого отверждения связующего.

Процесс отверждения ССБ складывается из двух периодов: в первом преобладающее значение имеют процессы удаления воды, во втором — процессы конденсации лигносульфонатов. Добавки активируют процессы конденсации лигносульфонатов и повышают степень необратимого отверждения ССБ. Активирующее действие, зависящее от природы добавки и температуры сушки, заключается в сокращении продолжительности первого периода и в повышении скорости конденсации — во втором.

Процесс конденсации проходит с образованием ряда промежуточных продуктов, отличающихся по структуре и свойствам.

При введении активирующих добавок химические превращения лигносульфонатов могут быть описаны схемой, где основные процессы разделены на стадии: катионозамещение — линейная конденсация — редкая "шивка" линейных полимолекул — трёхмерная конденсация.

Катионозамещение. При замещении кальция одновалентными катионами Na^+ , NH_4^+ , K^+ лигносульфонаты приобретают структуру удлинённых цепей.

Линейная конденсация. При тепловой обработке лигносульфонаты конденсируются и образуют более или менее длинные цепочки. Линейная конденсация приводит к образованию сравнительно низкомолекулярных полимеров, способных растворяться в воде.

Редкая "шивка" линейных полимолекул. В этой стадии происходит сшивка линейных полимолекул лигносульфонатов посредством поперечных $-C-C-$ связей, что приводит к потере растворимости. Количество поперечных связей невелико, поскольку редко сшитые лигносульфонаты сохраняют способность набухать в воде.

Трёхмерная конденсация. При трёхмерной конденсации, в отличие от редкой сшивки, образуется жёсткая пространственная сетка, обусловленная появлением дополнительных $-C-C-$ связей. Трёхмерные лигносульфонаты не набухают и не растворяются в воде. Редкую сшивку можно рассматривать как начальную стадию трёхмерной конденсации лигносульфонатов.

На основании теоретических представлений и экспериментальных данных рассмотрены реакции лигносульфонатов, соответствующие каждой стадии. Процессы конденсации лигносульфонатов одно- и двухвалентных катионов характеризуются качественно аналогичными закономерностями, но скорость конденсации первых значительно выше.

Изменение физических состояний лигносульфонатов при конденсации изучали на дилатометре ИГИ-ДМетИ.

Установлено, что в стадии линейной конденсации лигносульфонаты одновалентных катионов переходят в новые физические состояния (высокозластическое и вязко-текущее) и этим принципиально отличаются от лигносульфонатов двухвалентных катионов и более.

Высокоэластическое состояние является промежуточным между стеклообразным (твёрдое) и вязко-текучим (жидкое) состояниями. При повышении температуры лигносульфонаты переходят из стеклообразного в высокоэластическое состояние и приобретают способность к значительной обратимой деформируемости. При более высокой температуре наступает вязко-текучее состояние, обусловленное необратимым перемещением цепных молекул.

В стадии трёхмерной конденсации лигносульфонаты необратимо отверждается.

Прочность смесей определяется адгезионной σ_{ad} и когезионной σ_{kg} прочностями плёнок связующего. Исследовали влияние физико-химических превращений лигносульфонатов на адгезию и структуру плёнок ССБ. Адгезию изучали методом срезания плёнок с подложек из кварцевого и силикатного стёкол на адгезиометре НИИТЛП. Структуру плёнок исследовали в проходящем и отражённом свете на микроскопе МИМ-8.

В затвердевшей плёнке ССБ возникают внутренние напряжения, обусловленные релаксационной задержкой изменения её объема при испарении растворителя – воды. Нормальные напряжения σ_s действуют против сил когезии, могут вызвать разрушение плёнки, касательные T_b – против сил адгезии и могут привести к отслаиванию плёнки от подложки.

В стеклообразных плёнках ССБ релаксационные процессы протекают чрезвычайно медленно. Возникающие при тепловой обработке напряжения превышают σ_{ad} и σ_{kg} плёнок, вследствие чего происходит их разрушение и отслаивание.

Добавки, активирующие процессы конденсации лигносульфонатов, обуславливают повышение σ_{ad} и σ_{kg} плёнок ССБ. Исследования показали, что физико-химические превращения лигносульфонатов оказывают двоякое влияние на прочность плёнок: с одной стороны, при конденсации лигносульфонатов повышается когезионная прочность полимерного материала плёнки, с другой, затвердевшая плёнка переходит в новые физические состояния: высокоэластическое и вязко-текучее – и, вследствие этого, приобретает свойство быстро релаксировать возникающие напряжения. Количество трещин в плёнках резко снижается. Наряду с повышением когезионной прочности сохраняются адгезионные связи плёнки с наполнителем. Оба

фактора в совокупности обеспечивают повышение прочности смесей в сухом состоянии.

Решающее значение в упрочнении смесей имеет переход лигносульфонатов в высокоэластическое и вязко-текущее состояния. Дополнительные исследования большой группы добавок показали, что лигносульфонаты двух- и трехвалентных катионов не переходят в новые физические состояния, а соответствующие добавки не повышают прочность сухих смесей. Из ряда добавок с одновалентными катионами упрочняющее действие оказывают те, которые обусловливают переход лигносульфонатов при тепловой обработке смесей в высокоэластическое и вязко-текущее состояния.

Глава У. Применение результатов исследования в производстве

Использование в качестве улучшающих добавок органических связующих повышает газотворность стержневых смесей с ССБ, что снижает качество отливок и ухудшает санитарно-гигиенические условия труда в цехах.

Проведенные исследования показали, что применение неорганических улучшающих добавок обеспечивает получение стержневых смесей, во многих случаях удовлетворяющих предъявляемым требованиям.

Разработку смесей с ССБ и неорганической добавкой осуществляли применительно к поточно-массовому производству стального и чугунного литья. Опытно-промышленные испытания подтвердили преимущества разработанных смесей (табл.2) и позволили успешно внедрить их в стале- и чугунолитейных цехах Челябинского тракторного завода имени В.И.Ленина.

Выполнен анализ расхода применяемых связующих (ССБ и УСК). Установлено, что внедрение смесей с неорганической улучшающей добавкой снизило расход высокогазотворного связующего УСК на тонну чугунного литья с 10 (1969г) до 3,9 кг (1972г), т.е. в 2,5 раза. При этом расход ССБ сохранился практически постоянным. В производстве стального литья снижение УСК составило 20%, а ССБ - 12%.

Обследование * литейных цехов показало, что при внедрении смесей с неорганической улучшающей добавкой достигнуто значи-

* Обследование проведено Всесоюзным научно-исследовательским институтом охраны труда (ВНИИОТ).

Таблица 2

Составы и свойства разработанных стержневых смесей

Составляющие	Крупное чугунное литъё		Среднее и мелкое чугунное литъё			Стальное литьё		
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	
Хибининский песок 2К0315	100,0	66,0	87,0	50,0	-	100,0	32,0	
Нижнеустьинский песок 2К016	-	34,0	13,0	50,0	100,0	-	68,0	
Нижнеустьинская глина НУ-1	-	-	-	0,50-1,50	2,0-3,0	0,50	-	
Бронзовая асbestosовая ГОСТ 12871-67	0,75-0,93	0,75-0,93	-	-	-	-	-	
Связующее ССБ ГОСТ 6516-57	5,80-6,60	4,0	4,60-5,00	4,40-4,70	4,70-5,20	5,50-6,00	4,70-5,30	
Связующее УСК ТУ 38-Г- 13-56	-	-	1,90-2,10	1,10-1,25	0,40-0,90	-	1,10	
Сульфат аммония ГОСТ 9097-65	0,36	0,24	0,11	0,11	0,11-0,22	0,20	0,15	
Керосин ГОСТ 4753-68	0,10-0,16	-	-	-	-	-	-	
Физико-механические свойства								
Мягкотекучесть, кгс/см ² :								
на скжатие в сухом состоянии								
на разрыв в сухом состоянии	0,24-0,28	0,28-0,31	0,031-0,045	0,049-0,052	0,045-0,070	0,06-0,1	0,035-0,08	
Газопроницаемость не менее, ед.	180,0	150,0	140,0	80,0	50,0	130,0	80-150	
Влажность, %	2,5-3,6	2,0-3,0	2,5-3,0	2,0-3,0	2,0-3,0	2,8-3,5	2,0-3,0	

тельное снижение как общей загазованности воздушной среды, так и содержания в ней акролеина, формальдегида и других вредных веществ.

Годовая экономия от внедрения смесей с ССБ и неорганической улучшающей добавкой в стале- и чугунолитейных цехах Челябинского тракторного завода им. В.И. Ленина составила 170 000 руб.

Проведенные исследования, а также внедрение смесей в производство показывают перспективность использования неорганических добавок для улучшения свойств стержневых смесей с ССБ. Стержневые смеси с ССБ и неорганическими улучшающими добавками рекомендуются для широкого применения в производстве.

Основные выводы

1. Проведен статистический анализ стабильности свойств ССБ. Наименее стабильным свойством является прочность по технологической пробе, изменчивость показателей которой составляет II,0-21,26%. Установлено закономерное снижение связующих свойств ССБ.

2. Изучены корреляционные связи показателей свойств ССБ. На основании теоретических представлений и анализа корреляционных связей показано, что повышение прочности стержневых смесей с ССБ возможно активированием физико-химических превращений лигносульфонатов при тепловой обработке стержней. Перспективным методом реализации этого направления является применение химически активных неорганических добавок.

3. Активирующие добавки оказывают различное влияние на прочность стержневых смесей с ССБ в сыром состоянии. В порядке возрастающего значения прочности смесей исследование добавки образуют ряд: NH_4NO_3 , K_2SO_4 , И, $(NH_4)_2S_2O_8$, KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4Cl , KCl , $(NH_4)_2SO_4$ где И - исходная смесь.

4. Изучено влияние добавок на скорость сушки смесей. Установлено, что активирующие добавки тем значительнее снижают скорость сушки смесей с ССБ, чем больше повышают температуру эндотермического эффекта при испарении влаги.

5. Повышение прочности стержневых смесей с ССБ в сухом состоянии зависит от природы и концентрации добавки, а также тем-

пературы сушки стержней. При различных температурах сушки определены оптимальные концентрации добавок, соответствующие максимальным значениям прочности смесей. Найдены коэффициенты K_c , позволяющие рассчитать по содержанию кальция в лигносульфонатах оптимальную концентрацию добавки.

6. Определены зависимости коэффициентов прочности смесей с добавками от температуры сушки (диапазон 200–300°C). Добавки распределяются на группы А ($(NH_4NO_3, (NH_4)_2SO_4)$, Б ($KNO_3, (NH_4)_2S_2O_8, K_2SO_4, KCl$) и В ($NaNO_3, NH_4Cl$) соответственно оптимальным температурам сушки стержней: 300, 250 и 200°C. При оптимальных концентрациях добавок и температурах сушки прочность стержневых смесей с ССБ повышается в 3,0–4,0 раза. Добавки из групп А и Б обусловливают снижение газсторожности смесей соответственно на 33 и 20%.

7. Активирующие добавки могут повышать гигроскопичность стержневых смесей с ССБ. Получена зависимость, показывающая влияние на гигроскопичность смесей рассмотренных добавок. Построена nomogramma, позволяющая определять влажность смесей в зависимости от природы добавки, температуры сушки и продолжительности хранения сухих стержней.

8. Химические превращения лигносульфонатов при введении активирующих добавок представляются состоящими из ряда последовательно параллельных стадий: катионозамещения – линейной конденсации – редкой "сшивки" линейных полимолекул – трёхмерной конденсации, отличающихся по структуре и свойствам образующихся продуктов.

9. Установлено, что в стадии линейной конденсации лигносульфонаты одновалентных катионов переходят в новые физические состояния (высокоэластическое и вязко-текучее), и этим наиболее существенно отличаются от лигносульфонатов двухвалентных катионов и более. В стадии трёхмерной конденсации лигносульфонаты необратимо отверждаются.

10. Физико-химические превращения лигносульфонатов оказывают двоякое влияние на прочность пленок ССБ: с одной стороны, при конденсации лигносульфонатов повышается когезионная прочность полимерного материала пленки, с другой, стеклообразная пленка переходит в высокоэластическое и вязко-текучее состояния и

приобретает свойство быстро релаксировать возникающие напряжения. Оба фактора способствуют повышению прочности смесей. Для повышения прочности сухих смесей целесообразно использовать неорганические добавки, обусловливающие переход лигносульфонатов при тепловой обработке в высокозластическое и вязко-текущее состояния.

II. Применение активирующих неорганических добавок является экономичным методом улучшения свойств стержневых смесей с ССБ и снижения загазованности литьевых цехов. Разработана номограмма для выбора оптимальной добавки с учётом предъявляемых требований.

12. Разработаны стержневые смеси с ССБ и $(NH_4)_2SO_4$, применительно к поточно-массовому производству тракторного литья. Смеси прошли длительную промышленную проверку и внедрены в сталево-чугунолитейных цехах Челябинского тракторного завода имени В.И.Ленина с годовым экономическим эффектом 170 000 руб.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. А.Е.Спасский, Ю.П.Васин, В.М.Александров, В.Н.Севостьянов, Н.И.Нам, Ю.И.Дедюхин. Концентраты сульфитно-спиртовой барды как связующее для стержневых смесей. - "Литейное производство", 1973, № 5.
2. В.М.Александров, Ю.П.Васин, Ю.И.Дедюхин, Н.И.Нам, В.Н.Севостьянов, А.Е.Спасский. Стабильность свойств сульфитно-спиртовой барды. Тезисы докладов научно-технического семинара "Новые формовочные материалы в литейном производстве". Волгоград, 1972.
3. Ю.П.Васин, Г.Г.Цайзер, В.М.Александров, В.Ф.Дурандин, В.Н.Севостьянов, А.Е.Спасский, Г.Н.Тумев, Ю.И.Дедюхин. Стержневые смеси с неорганическими добавками. - "Литейное производство", 1972, № 4.
4. Ю.П.Васин, В.М.Александров, А.Е.Спасский, В.Н.Севостьянов, Ю.И.Дедюхин, А.Н.Логиновский, Б.А.Кулаков. Стержневые смеси с сульфитно-спиртовой бардой и неорганическими добавками. - В сб. № 1. "Технология, организация и механизация литейного производства", М., НИИинформтяжмаш, 1973.

5. А.Е.Сласский, Ю.П.Васин, В.М.Александров, В.Н.Севостьянов, Ю.И.Дедюхин. Гигроскопичность стержневых смесей с сульфитно-спиртовой бардой и неорганическими добавками. - В сб. "Прогрессивные технологические процессы в литейном производстве". Хабаровск, 1972.

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях и семинарах :

1. XXIII научно-техническая конференция Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола, посвященная 100-летию со дня рождения В.И.Ленина. Челябинск, 1970.
2. Семинар "Современные способы улучшения свойств формовочных смесей и качества отливок". Челябинск, 1971.
3. XXIV научно-техническая конференция по итогам научно-исследовательских работ Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола. Челябинск, 1971.
4. Семинар "Современные методы и средства контроля в литейном производстве". Москва, 1971.
5. VII научно-техническая конференция литейщиков Западного Урала. Пермь, 1972.
6. XXV научно-техническая конференция Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола. Челябинск, 1972.
7. Семинар "Новые формовочные материалы в литейном производстве". Волгоград, 1972.
8. Конференция "Прогрессивные технологические процессы в литейном производстве". Хабаровск, 1972.
9. XXVI научно-техническая конференция, посвященная 30-летию Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола. Челябинск, 1973.