

05.16.04  
↓ 246

Контрольный  
экземпляр

На правах рукописи

Дворяшина Юлия Станиславовна

**ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ  
СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ И СТЕРЖНЕЙ**

Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Челябинск  
1999

Работа выполнена в Южно-Уральском государственном университете.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор  
Иткис З.Я.

Научный консультант – кандидат технических наук, доцент  
Гурлев В.Г.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Мысик Р.К.;  
кандидат технических наук, доцент  
Щецов В.И.

Ведущее предприятие – ОАО «МЕЧЕЛ», г. Челябинск.

Защита состоится «\_\_\_» июня 1999 г., в «\_\_\_» часов, на заседании диссертационного совета К 053.13.06 Южно-Уральского государственного университета по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «\_\_\_» мая 1999 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доцент



Б.Э. Клецкин

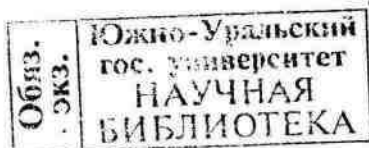
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Важное значение имеет выбор наиболее экономически и экологически целесообразных технологических решений при изготовлении литейных форм и стержней. Сложность процессов взаимодействия между отдельными компонентами связующего, формовочных и стержневых смесей требует всесторонних теоретических исследований и количественной оценки влияния технологических факторов на формирование структуры и прочностные свойства смесей. Дальнейшее углубление знаний в этой области позволит расширить использование в литейном производстве жидкого стекла, как наиболее полно удовлетворяющего технологическим, экономическим и экологическим требованиям связующего.

Таким образом, актуальным направлением исследований является разработка жидкостекольных связующих композиций и смесей с регулируемыми свойствами, за счет установления закономерностей формирования их структуры, которые до настоящего времени наименее изучены.

Часть разделов работы выполнена по направлениям 53.01.91. и 55.15.19. ГРАНТов.

**Цель и основные задачи.** Целью данной работы является создание научно-обоснованных рекомендаций по технологии приготовления новых связующих композиций на основе жидкого стекла, повышающих прочностные характеристики смеси до заливки металла в форму, и способствующих ее разупрочнению после высокотемпературного воздействия, при одновременном сокращении содержания связующего в смеси. Для реализации этой цели в работе поставлены следующие задачи:



– выявить теоретические предпосылки и практические возможности применения неорганических и органических модифицирующих добавок к жидкостекльному связующему с целью улучшения физико-механических свойств смесей как до, так и после заливки металла в форму;

– разработать и оптимизировать составы органосиликатных и алюмосиликатных связующих композиций;

– установить механизм формирования структуры разработанных композиций под влиянием выбранных добавок и высокотемпературных воздействий;

– с использованием органосиликатной композиции разработать составы формовочных и стержневых смесей с пониженным содержанием связующего, при сохранении необходимых прочностных характеристик;

– на основе кварцевого песка и отработанной песчано-глинистой смеси разработать и оптимизировать составы стержневых смеси с алюмосиликатными связующими композициями;

– провести опытно-промышленные испытания разработанных смесей и оценить социально-экономическую эффективность от их внедрения в производство.

***Научная новизна выносимых на защиту результатов работы:***

– предложен комплексный подход к изучению процессов формирования структуры формовочных и стержневых смесей с использованием модифицированных связующих композиций;

– по результатам теоретических исследований произведена систематизация модифицирующих добавок к жидкостекльному связующему и представлена их классификация. В основу классификации положен механизм взаимодействия добавки с жидким стеклом;

– с использованием методов математического планирования и статистической обработки результатов эксперимента, получены зависимости влияния выбранных добавок на свойства жидкостеклового связующего;

– определены закономерности формирования структуры разработанных связующих композиций при отверждении, основанные на интенсификации процессов поликонденсации и гелеобразования;

– установлена кинетика процесса вспучивания органосиликатной связующей прослойки после заливки металла в форму. Показано, что вспучивание прослойки сопровождается разрушением её пространственной структуры за счёт напряжений сдвига, превышающий динамический предел текучести данной системы и даже незначительное увеличение избыточного давления заметно повышает скорость этого процесса. Проверена пригодность уравнения Бингама к описанию вязкопластической деформации связующей прослойки силиката.

#### ***Практическая значимость работы:***

– разработаны научно-обоснованные рекомендации по выбору модифицирующих добавок к жидкостеклоному связующему, позволяющие снизить его содержание в смеси при сохранении необходимых прочностных характеристик и способствующих улучшению выбиваемости;

– методами математического планирования и статистической обработки результатов экспериментов получены регрессионные уравнения свойств связующих композиций и смесей, по которым произведена оптимизация их составов;

– осуществлена экологическая и социально-экономическая оценка разработанных связующих композиций и смесей;

– проведены опытно-промышленные испытания разработанных составов, которые подтвердили практическую целесообразность их внедрения;

**Реализация работы.** Составы связующих композиций и смесей опробованы в производственных условиях при получении отливок массой от 130 до 550 кг из стали 35 Л, 40 ГЛ. Разработанные технологии внедрены в фасонно-литейном цехе ОАО «МЕЧЕЛ» с социально-экономической эффективностью 46 560 руб на тонну годного литья (в ценах по состоянию на октябрь 1997 г).

**Апробация работы.** Основные материалы диссертации представлены на научно-технических конференциях «Новые перспективные материалы и технологии в металлургии» в октябре 1994 г. в г. Киеве и «Новые технологии, оборудование и маркетинг в металлургии, литейном производстве и металлообработке» в декабре 1996 г. в г. Киеве; на конференции литейщиков в Екатеринбурге, 1997 г.; на 4-м Российском семинаре «Компьютерное моделирование расплавов и стекол» в г. Кургане, 1998; на международной конференции «Совершенствование металлургических процессов» в г. Екатеринбурге, в марте 1999.

**Публикации.** Основное содержание работы отражено в 10 публикациях.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения и библиографического списка из 145 наименований, изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка и 41 таблицу и 12 приложений.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*В первой главе* обобщены и проанализированы современные представления о формировании структуры и свойств формовочных и

стержневых смесей с жидкостекольными связующими композициями. Важнейшую роль в развитии этого направления сыграли работы Васина Ю.П., Борсука П.А., Жуковского С.С., Бречко А.А. и других учёных нашей стране и за рубежом. Современные представления об образовании структуры жидкостекольного связующего при отверждении основаны на превращении его в дисперсную систему, твёрдая фаза которой в момент выделения обладает связующими свойствами.

Формирование структуры смесей происходит в результате взаимодействия связующей части и наполнителя. Из анализа условий смачивания связующей композицией наполнителя получены соотношения, показывающие, что понижая поверхностное натяжение жидкостекольной композиции возможно существенно улучшить условия смачивания ею огнеупорного наполнителя и уменьшить толщину пленки связующего:

$$C_{\text{ж}} = k \cdot V_{\text{T}} \cdot \rho \frac{\sigma_{\text{жТ}}}{\sigma_{\text{ТТ}}} \quad \text{или} \quad C_{\text{ж}} = k \cdot \rho \cdot \delta_{\text{ж}} \cdot S_{\text{T}}, \quad (1)$$

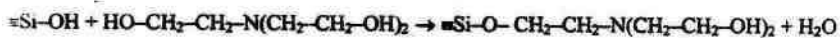
где  $C_{\text{ж}}$  — количество связующего,  $k$  — коэффициент, учитывающий потери связующего;  $\rho$  — плотность связующего;  $S_{\text{T}}$ ,  $S_{\text{ж}}$  — площади поверхностей наполнителя и связующего (при условии  $S_{\text{T}} = S_{\text{ж}}$ ).

Приведен анализ влияния вводимых в состав связующей композиции добавок и различных способов отверждения на прочностные свойства смесей. Показано, что основным недостатком жидкостекольных смесей является затрудненная выбиваемость из отливок и одним из направлений решения этой проблемы, является сокращение связующего в смеси, однако при этом ухудшаются прочностные характеристики смеси в исходном состоянии.

Таким образом, разработка смесей с заданными свойствами возможна лишь на основе комплексного подхода, позволяющего установить закономерности формирования структуры, как связующих

композиций, так и смесей под влиянием различных добавок и высокотемпературных воздействий. Исходя из этого, сформулирована цель и определены задачи исследования.

*Во второй главе* на основании анализа работ по созданию жидкостекольных связующих композиций предложена классификация модифицирующих добавок, в основу которой положен механизм взаимодействия добавки с водным раствором силиката натрия. В данной работе в качестве модифицирующих добавок были выбраны следующие соединения: ФСМ-1 фенолоформальдегидная смола модифицированная и триэтаноламин, относящиеся к классу сшивающих добавок, и проявляющие свойства ПАВ, а также сульфат алюминия и сульфат аммония, играющие роль кислых добавок. Принцип действия сшивающих добавок заключается в том, что своими функциональными группами эти соединения связываются с гидроксильными поверхностными группами жидкостекольного связующего, через водородные связи, выполняя, таким образом, функции «мостиков», сшивающих молекулы поликремниевой кислоты. Триэтаноламин используется как самостоятельная добавка, поскольку из-за наличия трех функциональных гидроксильных групп достаточно сильно интенсифицирует поликонденсационные процессы в жидкостекольном связующем, в результате протекания реакции:



ФСМ-1, являясь полимерным соединением, в меньшей степени проявляет, так называемое, сшивающее действие. Кроме того, при отверждении, как индивидуально резольной смолы ФСМ-1, так и композиции с жидким стеклом, возникают большие внутренние напряжения. Поэтому проведены исследования по разработке комплексной органоминеральной модифицирующей добавки, в состав которой кроме смолы ФСМ-1 входят водные растворы сульфата



аммония и сульфата алюминия. При добавлении водных растворов данных соединений в резольную смолу создаются условия для образования в ней небольшого количества новолачной смолы. Этот процесс возможен благодаря значительному количеству метилольных групп в резольной смоле и наличию свободного фенола (до 0.5% в ФСМ-1). Создание кислой среды, являющейся необходимым условием получения новолачных смол, способствует протеканию данной реакции. Образующаяся новолачная смола, относящаяся к классу термопластичных смол, остается в органоминеральном комплексе как пластифицирующая добавка. Это приводит к снижению внутренних напряжений в пленках связующих композиций в процессе отверждения.

Кроме того, в смоляном комплексе содержатся непрореагировавшие со смолой  $Al_2(SO_4)_3$  и  $(NH_4)_2SO_4$ , которые взаимодействуя с водным раствором силиката натрия способствует образованию  $SiO_2$  – золя кремниевой кислоты.

Энергетическое состояние дисперсных систем, к числу которых относятся связующие композиции и смеси, описывается уравнением Гиббса

$$dG \leq -SdT + VdP + \sigma_{жт} \cdot dF_{уд} \quad (2)$$

где  $dG$  – свободная энергия системы при изобарно-изотермическом процессе;  $T$  – температура, К;  $S$  – энтропия;  $P$  – давление;  $V$  – объем системы;  $\sigma_{жт}$  – поверхностное натяжение раствора;  $F_{уд}$  – удельная поверхность наполнителя.

Анализ этого выражения показывает возможность изменения отдельных параметров системы при сохранении ее термодинамического потенциала в равновесном состоянии. В задачу исследования входило изучения влияния фенолоформальдегидной смолы с минеральными солями и триэтанолamina на изменение свойств жидкостеклового связующего.

Определение краевого угла смачивания разработанных связующих композиций производилось методом проецирования лежащей капли, внутренние напряжения определялись консольным методом А.Т. Санжаровского. Оценка качества поверхности связующих композиций производилось по методу БЭТ и результатам электронно-микроскопического анализа. Для изучения процессов формирования структуры органосиликатных связующих композиций и смесей при воздействии высоких температур проводились термогравиметрические и реологические исследования. Применение ортогонального центрального композиционного планирования второго порядка позволило получить математические модели связующих композиций и смесей и сократить сроки и затраты на эксперимент по сравнению с традиционными приёмами проведения опытов.

После обработки экспериментальных данных на ЭВМ с уровнем значимости -  $\alpha=0.05$  (95% вероятность) получены математические модели краевого угла смачивания ( $\theta$ ) и внутренних напряжений ( $\sigma_{вн}$ ) разработанных композиций в виде регрессионных уравнений:

*связующая композиция СК-1*

$$\theta = 38.26 - 5.330 \cdot Cт + 2.595 \cdot N + 3.455 \cdot M - 2.750 \cdot CтM - 3.250 \cdot NM + 3.461 \cdot N^2;$$

$$\sigma_{вн} = 23.76 - 9.119 \cdot Gз - 3.254 \cdot TM + 3.045 \cdot Gз^2;$$

*связующая композиция СК-2*

$$\theta = 37.20 - 4.719 \cdot Cт + 2.107 \cdot AL + 3.024 \cdot M - 2.00 \cdot Cт \cdot M - 3.50 \cdot AL \cdot M + 2.501 \cdot AL^2;$$

$$\sigma_{вн} = 16.41 + 5.026 \cdot M - 2.494 \cdot \delta - 2.063 \cdot AL - 3.271 \cdot CтM + 2.508 \cdot ALM + 5.078 \cdot AL^2;$$

*связующая композиция СК-3*

$$\theta = 30.44 - 11.43 \cdot T + 2.707 \cdot M + 8.640 \cdot T^2 + 3.337 \cdot M^2;$$

$$\sigma_{вн} = 20.21 - 1.633 \cdot N - 2.578 \cdot M - 3.912 \cdot \delta + 1.454 \cdot CтN + 2.771 \cdot NM + 1.892 \cdot N^2 - 1.525 \cdot M^2 + 3.451 \cdot \delta^2.$$

(В уравнениях регрессии приняты следующие обозначения: Cт — количество смолы ФСМ-1; AL — содержание  $AL_2(SO_4)_3$  в смоле; M — силикатный модуль жидкостеклового связующего;  $\delta$  — толщина плёнки связующей композиции; N — содержание  $(NH_4)_2SO_4$  в смоле; T — содержание триэтанолamina.

Таким образом, введением в раствор силиката натрия выбранных добавок возможно регулировать физико-механические свойства разрабатываемых связующих композиций, а также толщину пленки связующего и его количество в смеси. Наилучшие характеристики смачиваемости ( $\theta = 32-35^\circ$ ) и внутренних напряжений ( $\sigma_{вн} = 15-22$  МПа) связующих композиций убедительно подтверждаются наибольшей прочностью смесей после тепловой сушки ( $\sigma_t = 1.20-1.70$  МПа).

Исследования по методу БЭТ производились с оптимизированными составами связующих композиций (табл. 1), которые были определены в результате анализа регрессионных моделей. Предполагая, что при малых значениях влажности образуется монослой, а повышение влажности приводит к образованию капиллярного слоя, опыты производились в двух влажностных диапазонах – 3-7% и 11-15%. В рассматриваемом интервале монослоя, определяющего величину удельной поверхности, производился расчёт распределения дефектов и пор по радиусам.

Таблица 1

Составы исследуемых связующих композиций по методу БЭТ

Наименование компонентов связующих композиций и их характеристика	Процентное соотношение компонентов и индекс связующих композиций				Примечание
	СК-исх	СК-1	СК-2	СК-3	
1. Жидкое стекло (ЖС) с модулем $M=2.95-3.0$ и плотностью $\rho = 1.39-1.41$ г/см <sup>3</sup>	100.0	100.0	100.0	100.0	* дозирование смолы производится в% от массы ЖС
2. Фенолоформальдегидная смола ФСМ-1 плотностью $\rho = 1.07 - 1.19$ г/см <sup>3</sup>	Исходное связующее	4.0- -5.5*	4.0- -5.5*		** дозирование растворов сульфата алюминия и сульфата аммония производится в % от массы смолы
3. Сульфат аммония 33%-ый водный раствор (ГОСТ 3769-73)		3.0- -5.0**			
4. Сульфат алюминия 10%-ый водный раствор (ГОСТ 3769-73)			9.0- 10.5**		
5. Триэтилоламин 50%-ый водный раствор				4.0- -5.0***	
					*** дозирование ТЭА производится в % от массы жидкого стекла

Состав образцов смесей при проведении испытаний по методу БЭТ : кварцевый песок  $5K_2O \cdot 3O_2$ ) – 100%; связующие композиции СК-1, СК-2, СК-3 – 8.0-8.5%.

На дифференциальных кривых распределения пор и дефектов видно, что пленки разработанных композиций имеют лучшее качество поверхности, характеризуемое уменьшением величины удельных поверхностей и сокращением количества относительно крупных дефектов (рис. 1), что подтверждено анализом микроструктуры плёнок (рис. 2).

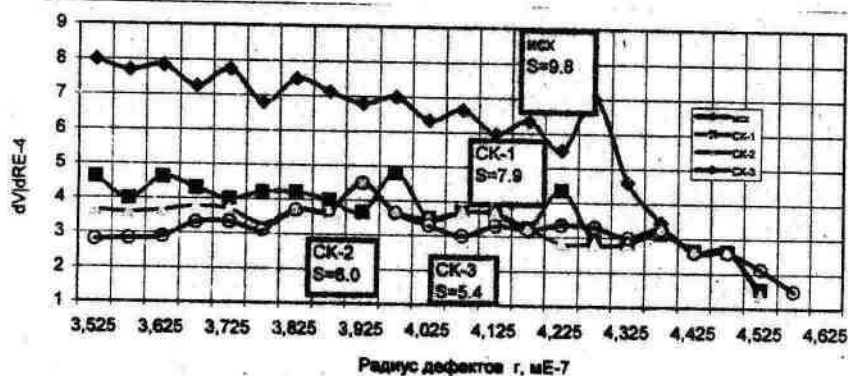


Рис. 1. Распределение пор по радиусам:

$S$  - удельная поверхность плёнок связующих композиций ( $S \cdot 10^{-3}, m^2/kg$ )

С применением органосиликатных связующих композиций разработаны и оптимизированы составы стержневых и формовочных смесей. В качестве исследуемых величин для оптимизации смесей выбраны следующие показатели: прочность на разрыв, осыпаемость, сырая прочность, выбиваемость. Графическая интерпретация полученных математических моделей представлена на рис. 3. При-

меры количественного влияния предложенных добавок на свойства связующих композиций и смесей приведены в табл. 2. Толщина плёнок связующих прослоек между зёрнами кварцевого наполнителя при заданном количестве связующего в смесях определялись по выражению(1).

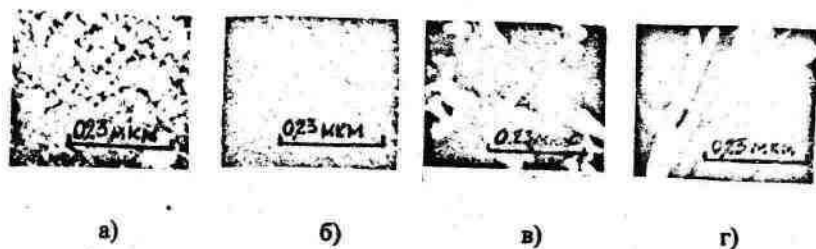


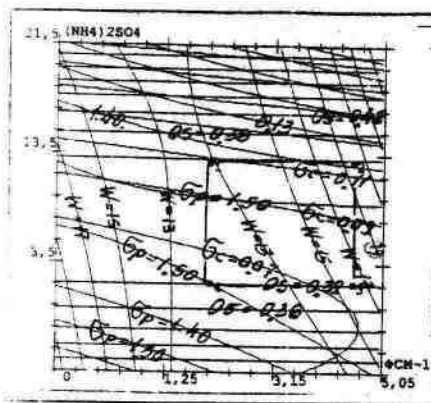
Рис. 2. Микроструктура плёнок связующих композиций:  
а-всх СК; б-СК-1; в-СК-2; г-СК-3

Таблица 2

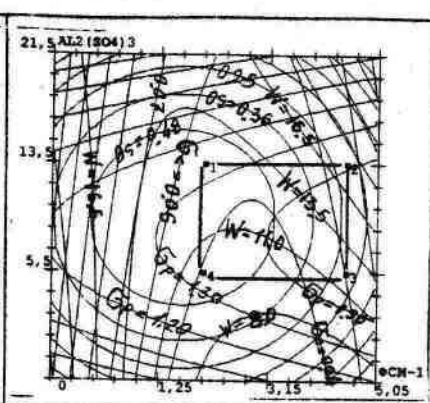
Влияние добавок на свойства связующих композиций и смесей

Наименование добавки	Величина добавки, %	Угол смачивания связующего $\theta, ^\circ\text{C}$	Толщина плёнки связующего $\delta, \text{мкм}$	Количество связующего в смеси, %	Величина внутренних напряжений $\sigma_{\text{вн}}, \text{МПа}$	Количество силикатной жидкости, %	Прочность смеси на разрыв, $\sigma_p, \text{МПа}$		Работа выбивки образцов, $W, \text{Дж}$	
							расч.	эксп.	расч.	эксп.
Смола ФСМ-1	0	53.0	4.5 4.0	6.5 6.0	27.7 29.0	4.2 4.0	1.28 1.22	1.25 1.20-1.25	19.5 20.7	19-29 20-21
	2.0	46.0	4.5	6.5	26.9	4.0	1.32	1.25-1.30	20.7	20-21
Смола ФСМ-1 + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2.0 8.0	41.0	4.5	6.5	22.7	3.8	1.48	1.40-1.14	13.5	13-14
	5.0 8.0	30.0	4.5	6.5	18.0	3.6	1.70	1.65-1.68	16.6	16-18
Смола ФСМ-1 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3.0 5.0	40.0	4.5	6.5	18.5	3.8	1.62	1.62-1.65	13.5	13-15
	5.0 5.0	31.0	4.5	6.5	17.7	3.6	1.67	1.65-1.70	12.5	12-13
ТЭА	1.5	44.0	4.0	6.0	27.5	3.7	1.29	1.25-1.30	9.9	10-11
	4.5	34.0	4.0	6.0	22.8	3.4	1.45	1.41-1.46	9.7	9-10

а)



б)



в)

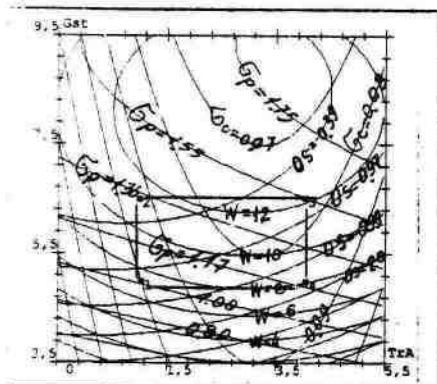


Рис. 3. Номограммы оптимизации составов смесей с органосиликатными связующими композициями: а) с СК-1, б) с СК-2, в) с СК-3

**Третья глава** посвящена разработке алюмосиликатной связующей композиции. Применение соединений алюминия в качестве компонентов связующего основано на комплексообразовании алюмосиликатных систем. Добавление алюминатных составляющих в водный раствор силиката натрия приводит к связыванию их в алюмосиликаты натрия типа анальцима  $[\text{Na}_4(\text{OH})_4] \cdot [\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]$ . Образовавшиеся частицы обладают более вязкими свойствами и распределены по всему объёму жидкостекольной композиции, улучшая ее связующие свойства. После обработки смесей с таким связующим

при воздействии температуры расплавленного металла возможно получить разупрочнённую структуру за счет возникновения тройной системы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  имеющей высокую температуру плавления (до  $1600^\circ\text{C}$ , что не способствует образованию силикатной жидкости и упрочнению формы после её остывания.

Для разработки связующей алюмосиликатной композиции использовалось жидкое стекло с модулем  $M=2.95-3.0$  и плотностью  $\rho=1.40-1.41 \text{ кг/см}^2$  и щелочной раствор гидроксида алюминия (Аг - алюминатный раствор,  $\text{Ag} = \text{Al}(\text{OH})_3/\text{NaOH}$ ), полученный растворением  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в 45% водном растворе щёлочи ( $\text{NaOH}$ ). Связующая композиция готовилась смешением алюминатного раствора с жидким стеклом и оксидом алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С применением полученной алюмосиликатной композиции на первом этапе были разработаны составы стержневых смесей на свежем кварцевом песке  $5\text{K}_5\text{O}_2\text{O}_3$ . В дальнейшем при разработке стержневых составов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не добавлялся в связующую композицию, а в состав смеси вводили, в одном случае, ниже-увельскую глину (30-35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и отработанную песчано-глинистую смесь (8-11%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в другом. После обработки результатов экспериментов на ЭВМ получены математические модели по которым производилась оценка реализации прочности, осыпаемости и выбиваемости при различных значениях компонентов смесей рис.4.

*Четвертая глава* посвящена исследованию процессов формирования структуры и свойств органосиликатных связующих композиций и смесей при высокотемпературном воздействии. Формирование структуры плёнок органосиликатных связующих композиций при высокотемпературном воздействии зависит от их температурно-вязкостных свойств и газообразующей способности. Образование пор в расплаве связующей композиции при воздействии на

смесь температур заливаемого металла, является основной причиной снижения однородности её массы и ослабления прочностных свойств смеси после охлаждения. Для достижения поризации расплавленной массы связующей композиции в процессе нагревания



Рис. 4. Номограммы оптимизации составов смесей с алюмосиликатной композицией (связующее – жидкое стекло/алюминатный раствор –  $G_s/Ag=20/80-30/70$ ,  $Ag=0.25-0.30$ ; наполнитель – песок/отработанная песчано-глинистая смесь – П/отр.см)

жидким металлом необходимы два условия: выделение нагретой массой газообразных продуктов в том температурном интервале, когда она способна деформироваться и её соответствующая вязкость в интервале температур, где происходит газообразование. В условиях высокотемпературного воздействия в плёнках разработанных связующих композиций протекают процессы,

сопровождающиеся образованием газообразных продуктов. Вероятность протекания данных процессов проверялась термодинамическими расчётами энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$  в интервале температур 373-1573°C и подтверждена термогравиметрическими исследованиями.

Дифференциальный закон Бингама предполагает линейную зависимость между развивающимися напряжениями и градиентом скорости сдвига

$$\tau^{1/n} = \tau_0^{1/n} + (\eta \cdot j)^{1/m}, \quad (3)$$

где  $\tau$  - действующие напряжения сдвига;  $\tau_0$  - предел текучести системы;  $\eta$  - вязкость системы;  $j$  - градиент скорости сдвига;  $n$  и  $m$  - параметры нелинейности.



Испытания проводились статическим методом на установке, принцип действия которой основан на измерении деформации кручения образца, скручивающая часть которого представляет собой цилиндр. Результаты реологических исследований представлены на диаграммах (рис. 5).

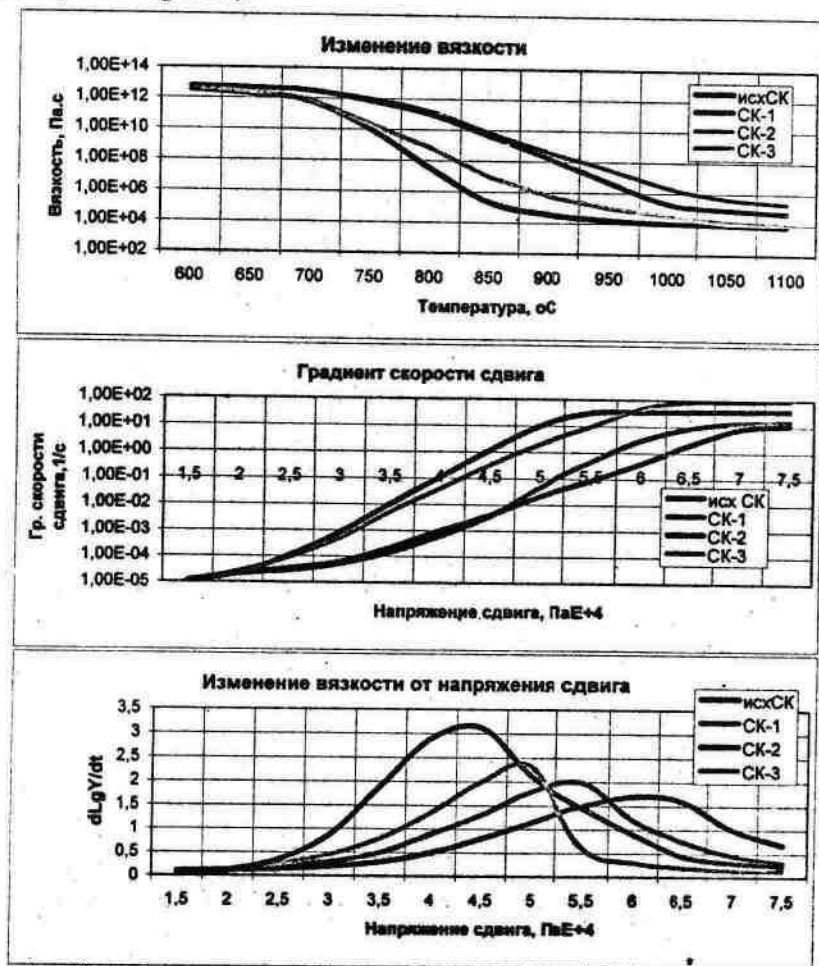


Рис. 5. Реологические диаграммы связующих композиций СК-1, СК-2, СК-3

По формам полученных кривых можно заключить, что градиент скорости сдвига при изменении вязкости органосиликатных связующих композиций, является нелинейной функцией напряжений сдвига и изменяется по величине в большей степени, чем возрастающие напряжения.

В результате анализа *n* и *m* отдано предпочтение следующим откликам: для исходного жидкостекольного связующего -  $\tau^{1/2}$  и  $j^{1/4}$ ; для связующей композиции СК-1, СК-2 и СК-3 -  $\tau$  и  $j^{1/2}$ . В этом случае уравнение Бингама (9) будут иметь вид: для исходного жидкостекольного связующего  $\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta \cdot j)^{1/4}$ ; для разработанных связующих композиций СК-1, СК-2 и СК-3  $\tau = \tau_0 + (\eta \cdot j)^{1/2}$ .

Таким образом, при проведении реологических исследований, изучен важный фактор, обеспечивающий процесс вспучивания и способствующий нарушению целостности и снижению прочности остывшей связующей композиции - падение вязкости связующей прослойки смесей при увеличении напряжений сдвига. Расширение температурного интервала, в котором происходит падение значений вязкости, затрудняет процесс восстановления структуры. Смещение процесса восстановления связующей прослойки в область более высоких температур способствует образованию пористой структуры за счёт газовыделения.

*Пятая глава* посвящена обсуждению результатов опытно-промышленных испытаний разработанных связующих композиций и смесей, которые проводились в фасонно-литейном цехе ОАО «МЕЧЕЛ» (г. Челябинск). С целью устранения возможности образования пригара при использовании предложенных смесей с органосиликатной СК-3 и алумосиликатными композициями, применялись противопопригарные покрытия.

Данные испытаний показали, что в среднем трудоёмкость выбивки и очистки отливок снизилась на 0.30 час/т. По визуальному наблюдению, стержни из опытных смесей выбивались на 70-85%. Отливки имели чистую поверхность, без газовых раковин и засоров.

Для обеспечения требований ГОСТ 12.005-76 и ГОСТ 12.1.002-76 системы стандартов безопасности труда (ССБТ) произведена оценка предложенных смесей на удельное пылевыведение в процессе выбивки, а смесей с органосиликатными связующими и на удельное выделение газообразных продуктов (фенола и формальдегида) в процессе термического воздействия. Загазованность от деструкции органоминеральных компонентов в составах типа ССТ-1 и ССТ-2 массой 1000 -1100 кг на участке с основным объёмом 9000-9500 м<sup>3</sup> составит: фенолом - 0.09-0.10 мг/м<sup>3</sup> и формальдегидом - 0.04-0.05 мг/м<sup>3</sup>. Такие величины загазованности значительно ниже предельно допустимых концентраций воздуха рабочей зоны, которые составляют соответственно 5мг/м<sup>3</sup> и 1мг/м<sup>3</sup>.

Оценка пылевыведения производилась совместно с определением работы выбивки. Зёрна кварцевого наполнителя стержневых смесей, изготовленных по цеховой технологии, после термического воздействия расплавленным металлом прочно сцементированы расплавом силиката (рис.6-а, 6-б шлиф). Высокодисперсный оксид кремния оказывает наиболее вредное воздействие на организм человека при вдыхании. В процессе выбивки и очистки отливок, изготовленных с применением разработанных смесей, происходит разрушение пористой оболочки связующих композиций без разрушения зёрен наполнителя. На рис. 6-2, 6-3, приведены микроструктуры стержневых смесей после выбивки, где хорошо просматриваются разупрочнённые пористые структуры оболочек. Эти результаты

подтверждены контрольным замером запылённости воздуха рабочей зоны на участке выбивки отливок.

Кроме того, в работе произведена социально-экономическая оценка разработанных технологий по двум направлениям. Первое связано с технологическими решениями, направленными на улучшение физико-механических свойств смесей, а второе - с улучшением условий труда работников занятых производством отливок, уменьшением их утомляемости и повышением работоспособности. С учётом нормативных и физиологически возможных величин и с использованием результатов психофизиологических исследований при помощи методов математического планирования получено регрессионное уравнение обобщённого показателя действий работающих (эргономический показатель):

$$Э_p = 0.586 - 0.060 C - 0.073 T - 0.031 \tau - 0.065 П + 0.022 СТ + 0.011 Т\tau - 0.012 ТП + 0.11 C^2 + 0.020 П^2 ,$$

где  $C$  - запыленность воздуха,  $мг/м^3$ ;  $T$  - трудоемкость выбивки отливок,  $час/т$ ;  $П$  - стаж работы, год;  $\tau$  - время воздействия фактора в течение смены, час.

Применение модели обобщённого показателя действий работающих (эргономический показатель) в условиях производственной среды даёт возможность оценить эффективность, как технологических разработок, так и решения, связанные с улучшением условий труда.

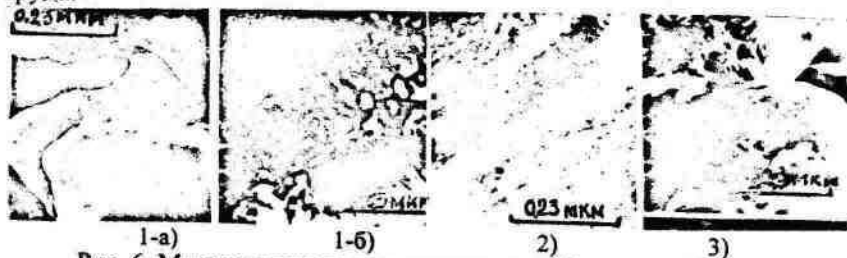


Рис. 6. Микроструктура стержневых смесей после выбивки: 1) с исходным ЖСС: а) объёмное восприятие, б) шлиф; 2) с СК-2; 3) с АСС

## Основные выводы

1. Осуществлён научно-обоснованный выбор модифицирующих добавок к жидкому стеклу и разработаны составы органосиликатных и алюмосиликатных связующих композиций для изготовления литейных форм и стержней.
2. Установлен механизм взаимодействия выбранных добавок с раствором силиката натрия. Показано, что применение ТЭА и ФСМ-1 с добавками  $Al_2(SO_4)_3$  и  $(NH_4)_2SO_4$ , а также алюминатов натрия интенсифицирует процессы поликонденсации и гелеобразования в жидкостекольном связующем.
3. По результатам анализа связующих композиций по методу БЭТ и электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что усиление процессов поликонденсации приводит к образованию более упорядоченной структуры разработанных композиций после отверждения, что проявляется в уменьшении величины удельных поверхностей и сокращении количества относительно крупных дефектов в отвержденных пленках связующего.
4. Установлены зависимости влияния выбранных добавок на свойства связующих композиций. Выявлено, что предложенные добавки улучшают условия смачивания связующим наполнителя, повышают его связующую способность и увеличивают прочностные характеристики.
5. Получены математические модели описывающие свойства связующих композиций и смесей при различном варьировании составляющих компонентов, по которым произведена оптимизация их составов. Разработка алюмосиликатных композиций дала возможность использовать в качестве огнеупорного наполнителя для стержневых составов отработанную песчано-глинистую смесь.

6. Выявлено, что одной из причин снижения остаточной прочности смесей с органосиликатными связующими является формирование пористой микроструктуры органосиликатных прослоек при высокотемпературном воздействии. Поризация органосиликатного расплава определяется напряжениями сдвига, развивающимися за счёт избыточного давления газов, выделяющихся при деструкции органо-минеральных компонентов связующего, в определенном интервале значений вязкости.

7. Установлено, что градиент скорости сдвига при изменении вязкости органосиликатной массы является нелинейной функцией напряжений сдвига и изменяется по величине в большей степени, чем возрастающие напряжения. Расширение температурного интервала падения значений вязкости для разработанных композиций способствует образованию пористой структуры за счет газовыделения..

8. Разработанные связующие композиции и смеси прошли опытно-промышленные испытания и внедрены в ОАО «Мечел» с социально-экономической эффективностью в размере 46 600 руб. на тонну годового литья (в ценах 1997 года).

#### *Основное содержание диссертации изложено в работах*

1. Иткис З.Я., Гурлев В.Г., Дворяшина Ю.С. Применение модифицированного жидкостекольного связующего для стержней, форм и противопопригарных покрытий // Литейное производство. –1995.– №4-5. –С. 40-41.

2. Иткис З.Я., Гурлев В.Г., Дворяшина Ю.С. Пути улучшения силикатного связующего при разработке составов стержней, форм и противопопригарных покрытий // Науч.-техн. конф. " Новые перспективные материалы и технологии в металлургии": Тез. докл. – Киев: КПИ, 1994. – С.8.

3. Васин Ю.П., Гурлев В.Г., Бортников М.М., Дворяшина Ю.С. Физико-химические процессы формирования структуры легковываемых жидкостекольных смесей // Физико-химические основы

металлургических процессов: Сб. науч. тр. / Челябинск: ЧГТУ, 1995. – С. 14.

4. Животовская Г.П., Иткис З.Я., Дворяшина Ю.С., Щур Е.В. Определение остаточного фенола в отработанных смесях. // Вопросы теории и технологии литейных процессов: сб. науч. тр. / Челябинск: ЧГТУ, 1995. – С. 34.

5. Иткис З.Я., Гурлев В.Г., Кудрявая Э.Б., Дворяшина Ю.С. Разработка органо-силикатных связующих композиций для изготовления форм и стержней // Науч.-техн. конф. "Новые технологии, оборудование и маркетинг в металлургии, литейном производстве и металлообработке": Тез. докл. – Киев: КПИ, 1996. – С.23.

6. Иткис З.Я., Гурлев В.Г., Кудрявая Э.Б., Дворяшина Ю.С. К вопросу о применении отработанных песчано-глинистых смесей при производстве литья в разовых формах // Науч.-техн. конф. "Новые технологии, оборудование и маркетинг в металлургии, литейном производстве и металлообработке": Тез. докл. – Киев: КПИ, 1996. – С.24.

7. Иткис З.Я., Гурлев В.Г., Дворяшина Ю.С. Разработка органо-силикатной связующей композиции для изготовления форм и стержней // Конференции литейщиков России: Тез. докл. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 1997. – С. 80.

8. К вопросу о применении отработанных песчано-глинистых смесей при производстве литых заготовок // Конференция литейщиков России: Тез. докл. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 1997. – С. 101.

9. Физико-химические процессы формирования структуры силикатных пленок в литейных смесях с применением органосиликатной связующей композиции/ В.А. Смолко, В.Г. Гурлев, Ю.С. Дворяшина, Б.Н. Виноградов// Тез. докл. 4-го Российского семинара "Компьютерное моделирование расплавов и стекол" /Курган: КГУ, 1998. – С.101,102.

10. Васин Ю.П., Гурлев В.Г., Дворяшина Ю.С., Виноградов Б.Н. Применение модифицированного жидкостекольного связующего при разработке противопригарных покрытий // Международн. конф. "Совершенствование металлургических процессов": Тез. докл. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 1999. – С.36-38.



Дворяшина Юлия Станиславовна  
**ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ  
КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ И СТЕРЖНЕЙ**  
Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Издательство Южно-Уральского государственного  
университета

---

ЛР № 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 18.05.99. Формат  
60\*84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1.  
Тираж 80 экз. Заказ 129/198.

---

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