

УДК 621.744.3

**Каратеев А. М., Пономаренко О. И., Евтушенко Н. С., Евтушенко С. Д.**

## **ПРЕИМУЩЕСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СМОЛЫ ОФОС В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

В современном литейном производстве существует большое количество способов изготовления форм и стержней с применением многочисленных составов смесей [1, 2]. Для того чтобы получить отливку, свободную от дефектов, формовочные и стержневые смеси, из которых изготавливают форму и стержни, должны удовлетворять комплексу определенных свойств [3]. Основной объем получаемых отливок (более 70 %) изготавливают в разовых формах, свойства которых определяют качество отливок [4]. Однако, по имеющимся данным, 40..60 % дефектов отливок обусловлено неудовлетворительным качеством формовочных материалов и смесей [5].

Химически твердеющие смеси находят все более широкое применение в литейном производстве для получения форм и стержней как в серийном, так и в массовом производстве отливок. Использование таких смесей вносит весьма ощутимые положительные изменения в технологический процесс отливок – снижает трудоемкость, повышает точность стержней и форм, а соответственно и отливок, улучшается чистота поверхности отливки, снижается их брак, улучшается экология, освобождаются производственные площади, занятые сушильными печами, повышается общая культура труда в литейном цехе [6].

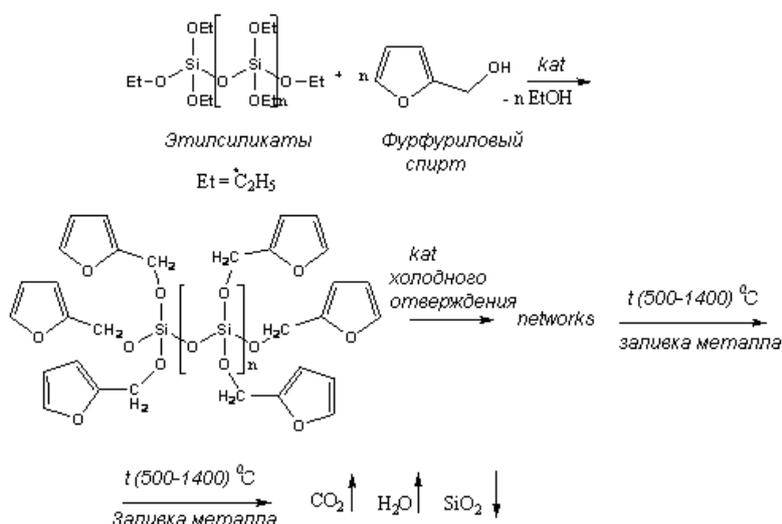
Анализ литературных источников показал, что у существующих смол главным недостатком является токсичность веществ, которые выделяются при термодеструкции, такие как фенол, формальдегид, крезол и другие. По экспертным данным эти технологии дают до 40 % загрязнений окружающей среды [7, 8]. Значительная часть продуктов деструкции остается в отработанных смесях. Отказаться сегодня от ХТС на смоляных связующих в литейном производстве практически невозможно. Поэтому создание и применение экологически чистых связующих и составов холоднотвердеющих смесей для литейных форм и стержней с сохранением показателей их основных физико-механических и технологических свойств, разработка технологии их приготовления, а также получение качественных отливок из чугуна, стали и цветных металлов на их основе является актуальной задачей литейного производства.

При разработке связующего на смолах авторы учитывали основные требования, предъявляемые к таким материалам. Это высокая скорость отверждения; отсутствие газыделений и запаха, отсутствие отравляющих веществ, таких как фенол, формальдегид, крезол; небольшой расход материалов; достаточная живучесть смеси; легкое извлечение стержня из стержневого ящика; высокая начальная и окончательная его прочность; высокая термостойкость смеси при заливке металла и легкая выбиваемость ее из отливки. Таким требованиям полностью удовлетворяет связующее на основе олигофурфурилоксисилоксанов (смола ОФОС) [9]. Основной особенностью такого связующего является отсутствие в его составе отравляющих веществ, благодаря чему оно признано экологически чистым.

Для исследования основных физико-механических и технологических свойств холоднотвердеющих смесей на основе ОФОС в качестве наполнителя использовались обогащенные кварцевые пески с содержанием глинистой составляющей не более 0,5 %, с низкой долей пылевидной фракции и предельной влажностью не выше 0,1 %. Контроль свойств исходных материалов, стержневой и формовочной смесей осуществлялся по стандартным методикам: измерение прочности смеси на сжатие и на разрыв, а также остаточной прочности смеси после термического воздействия в соответствии с ГОСТ 23409.7-78 и ГОСТ 23402.9-78; определение газотворной способности по – ГОСТ 23409.12-78, газопроницаемости – по ГОСТ 29234.11-91, осыпаемости смеси – по ГОСТ 23409.9-78, определение гигроскопичности смеси производили согласно ГОСТ 23409.10-78.

При приготовлении смеси использовали кварцевый песок 2K<sub>1</sub>O<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ГОСТ 29234.0 – 91. Сначала в смесь вводили катализатор. В качестве катализаторов были использованы бензолсульфокислота (БСК), паратолуолсульфокислота (ПТСК) и сульфосалициловая кислота (ССК). Смесь тщательно перемешивали на протяжении 60 секунд, потом к этой смеси добавляли связующее ОФОС и снова тщательно перемешивали на протяжении 120 секунд. Связующее использовали различных модификаций с содержанием от 4 до 6 молей фурфурилокси групп.

Процессы, происходящие в смесях, можно структурно описать следующим образом:



Смесь полимеризуется по ион-радикальному механизму при раскрытии двойных связей в фурановых циклах при обычных температурах в помещении. При этом композиционная смесь за счет теплоты полимеризации двойных связей разогревается до температуры 60–70 °С и образует сетчатую структуру в условиях холодной формовки форм и стержней. При взаимодействии компонентов со связующим ОФОС не образуется свободного фурфурилового спирта, как, например, при использовании фурановых смол.

При заливке расплавленных металлов в формы происходит процесс термической деструкции сетчатой структуры полимерного композиционного связующего. В результате термической деструкции в атмосферу выделяются  $\text{CO}_2$  и пары  $\text{H}_2\text{O}$  и образуется твердый неорганический остаток  $\text{SiO}_2$ , который можно использовать повторно.

Для исследования прочности смесей на сжатие изготавливали стандартные образцы. Для этого использовали девятиместную прессформу. В ней образцы выдерживали некоторое время, а затем извлекали и подвергали испытанию через определенное время. Показатели прочности по технологической пробе на сжатие у смеси на основе ОФОС в зависимости от степени полимеризации смолы, используемого катализатора и его концентрации в среднем составляют: через 1 ч – 1,3...1,54 МПа; через 3 ч – 2,5...2,9 МПа; через 24 ч – 4,9...6,1 МПа, что соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к ХТС со смолами [10, 11].

По полученным данным определено, что живучесть смесей на основе связующего ОФОС в присутствии всех катализаторов находится в пределах 4–17 мин. Время отверждения композиции зависит от концентрации катализатора, количества и его химической природы, а также от количества молей фурфурилокси групп в связующем ОФОС. Причем увеличение концентрации катализатора приводит к уменьшению живучести. Ею можно управлять, изменяя меру полимеризации  $n$  смолы и концентрацию катализаторов. Газотворная способность смеси в среднем составляет 10,5–11,8 см<sup>3</sup>/г, осыпаемость смеси находится в пределах 0,1–0,36 %, газопроницаемость > 200 ед., а прилипаемость смеси к стержневому ящику и пригар минимальны. Влажность смесей зависит от концентрации катализатора таким образом: при увеличении концентрации катализатора влажность смеси снижается.

Исследованиями установлено, что увеличение степени полимеризации смолы приводит к увеличению прочности смеси, независимо типа от катализатора. Анализ данных показывает, что прочность образцов, испытания которых проводилось сразу после извлечения из формы и по окончании некоторого времени (до 180 минут), увеличивается с уменьшением концентрации катализатора, т. е. прочность образцов с катализатором с содержанием кислоты 50 % выше, чем с содержанием кислоты 70 %. Это обусловлено большой активностью ионов водорода. Необходимо обратить внимание, что образцы с 50 % катализатором ПТСК в данном промежутке времени имеют большую прочность, чем образцы с 50 % катализатором БСК. Первоначальная прочность образцов с катализатором ССК нарастает медленнее, чем у образцов с катализаторами БСК и ПТСК, но через 24 часа она значительно выше. И стоимость катализатора ССК ниже, чем у других катализаторов.

Технология изготовления форм и стержней с использованием таких ХТС, обеспечивает экологичность технологического процесса в результате отсутствия выделения отравляющих и токсичных веществ как в «холодной» стадии процесса, так и при заливке расплавленным металлом, охлаждении, выбивке и утилизации формовочных смесей. При этом полностью отсутствует операция выбивки стержней из отливок и отливок из форм, и тем самым обуславливает снижение общей себестоимости всего технологического процесса получения отливок.

В работе было исследовано поведение ХТС на основе ОФОС в процессе термодеструкции [12]. Было установлено, что пиролизические процессы идут в трех температурных диапазонах: до 250 °С, с 250 до 600 °С, с 600 °С и выше. Общая потеря массы в обоих образцах составляет от 2,5 до 3,5 %. Наиболее интенсивно потеря массы наблюдается в интервале 370–570 °С, что связано с термическим разложением смолы, сопровождающимся разрушением метиленовых и силановых связей, выделением газообразных продуктов термодеструкции и образованием сажистого осадка и двуокиси кремния. Проведенный анализ процессов деструкции позволяет утверждать, что смолу ОФОС можно отнести к категории смол, обладающих хорошей связующей способностью и термостойкостью и ее целесообразно использовать в качестве связующего для ХТС при изготовлении форм и стержней.

Для оптимизации свойств смеси на основе ОФОС был проведен активный планируемый эксперимент. В качестве параметров оптимизации ( $y$ ) были выбраны основные физико-механические показатели свойств формовочной смеси: прочность на сжатие и живучесть ( $y_1$  и  $y_2$  соответственно). Изучались смеси с различным процентным содержанием смолы и катализатора. Варьируемыми факторами были выбраны: количество вводимой в смесь смолы ( $x_3$ ), количество ( $x_1$ ) и концентрация ( $x_2$ ) используемого катализатора. В качестве катализатора использовалась паратолуолсульфо кислота (ПТСК) [13]. Интервалы варьирования факторов и их значения на основном, верхнем и нижнем уровнях приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия проведения экспериментов для ХТС на основе ОФОС

Факторы	Количество кислоты, %	Концентрация кислоты, %	Количество смолы, %
Код	$x_1$	$x_2$	$x_3$
Основной уровень	1	60	2
Интервал варьирования	0,5	10	1
Верхний уровень	1,5	70	3
Нижний уровень	0,5	50	1

Матрица планирования эксперимента  $2^{6-3}$ . На основе планируемого эксперимента были получены уравнения регрессии:

$$y_1 = 0,85 + 0,44x_1 - 0,2x_2 + 0,07x_3 + 0,12x_1x_3; \quad (1)$$

$$y_2 = 6,6 - 1,4x_1 - 1,3x_2 + 1,3x_3. \quad (2)$$

Полученные уравнения регрессии можно использовать для определения влияния входящих параметров на свойства смеси, а также для оптимизации состава смеси. Анализ уравнений регрессии позволяет утверждать, что влияние варьируемых факторов на параметры оптимизации соответствует теоретическим представлениям о формировании свойств смеси при ее приготовлении.

Прочность смеси повышается с увеличением количества связующего ОФОС и увеличением количества катализатора ПТСК. Живучесть смеси уменьшается с увеличением количества катализатора и уменьшением количества смолы. На параметры процесса смесеобразования также влияют и парные взаимодействия исходных составляющих.

На основе разработанных математических моделей была построена номограмма, которая описывает зависимости между параметрами технологии и свойствами формовочных смесей, представленная на рис. 1.

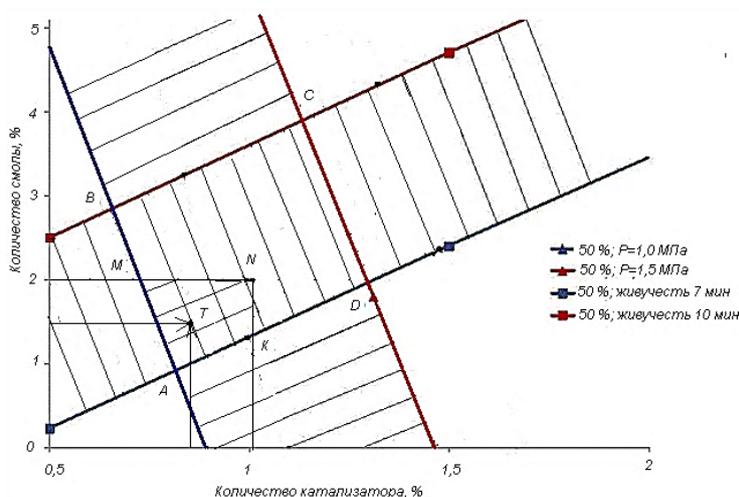


Рис. 1. Номограмма для определения оптимального состава смеси на основе ОФОС при концентрации катализатора 50 %

При построении номограммы считали, что для условий производства прочность на сжатие должна находиться в пределах от 1,0 МПа до 1,5 МПа, а живучесть – от 7 до 10 минут. Номограмма представлена на рис. 1. Прямая АВ представляет множество точек, для которых прочность на сжатие равна 1,0 МПа, а прямая CD – 1,5 МПа. Аналогично для живучести: прямая AD – 7 минут, а прямая BC – 10 минут. Четырехугольник ABCD является множеством точек, удовлетворяющих требованиям к качеству песчано-смоляной смеси. Если считать, что использование смолы более 2,0 % и катализатора более 1,0 % считается нерациональным использованием материалов, то областью оптимальных значений свойств смеси является область, описываемая многоугольником АМНК.

Например, точка Т на номограмме показывает, что при использовании в смеси смолы в количестве 1,5 % и катализатора – 0,8 % смесь будет удовлетворять требованиям производства. Точка А показывает какое минимальное количество составляющих смеси необходимо взять, чтобы получить смесь необходимого качества.

На основе данных номограммы возможна корректировка параметров процесса приготовления смеси за счет изменения количества составляющих смеси, что может быть использовано для оперативного управления свойствами смеси.

Разработан технологический процесс приготовления стержневых и формовочных ХТС на основе ОФОС для получения качественных отливок. Состав смеси, который удовлетворяет требования к качеству отливок, определяется областью значений: для смолы ОФОС от 1,0 % до 2,0 % и для катализатора ПТСК от 0,6 % до 1,0 %.

Одним из эффективных способов снижения стоимости отливок является использование отработанных песков. В работе было проведено исследование по изучению изменения прочностных свойств отработанной формовочной смеси на смоле ОФОС при многократном ее использовании. Для этого были изготовлены три состава смеси. В первом составе в качестве наполнителя использовался свежий кварцевый песок, во втором – отработанная смесь после трехкратного оборота; в третьем – отработанная смесь после шестикратного оборота. Во всех смесях в качестве катализатора использовали паратолуолсульфо кислоту (ПТСК) 50 % в количестве 1 %. Количество смолы ОФОС – 2 %.

На рис. 2 представлена сравнительная оценка прочностных свойств смеси с использованием свежего песка и с использованием отработанной смеси.

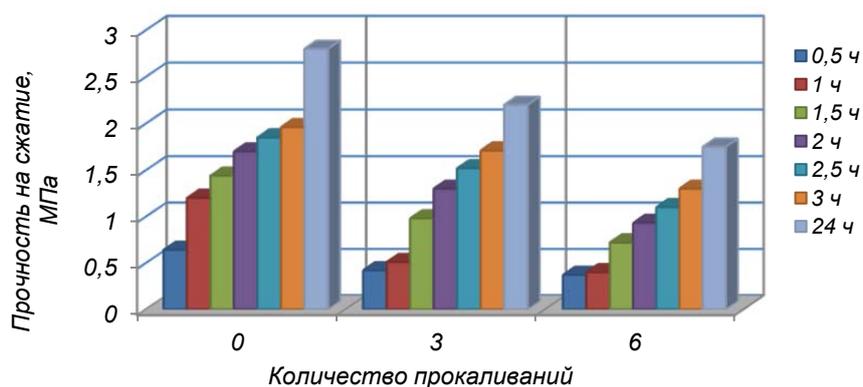


Рис. 2. Прочностные свойства свежей смеси и с использованием отработанной смеси

Анализ данных показывает, что прочность смесей на основе отработанной смеси ниже, чем в смесях на основе свежего песка. Падение прочности составляет 0,1–0,2 МПа за один оборот смеси. Повысить прочность таких смесей можно за счет увеличения процентного содержания смолы и катализатора. Однако даже при 6-кратном обороте смеси по показателям прочности дополнительный ввод этих компонентов не требуется.

Также проводилось изучение реактивности формовочных смесей на основе свежего песка и с использованием отработанной смеси. Под реактивностью формовочной смеси понимаем способность ее компонентов вступать в реакцию между собой. В частности, это касается взаимодействия смолы с катализатором. Реактивность характеризуется промежутком времени, через который между компонентами смеси начинается взаимодействие. Для исследования смесь готовили аналогичным способом. После каждого оборота приготавливалась новая смесь на основе отработанной и определялась ее реактивность.

На рис. 3. представлена диаграмма со сравнительной оценкой реактивности формовочной смеси с использованием свежего песка и с использованием отработанной смеси.

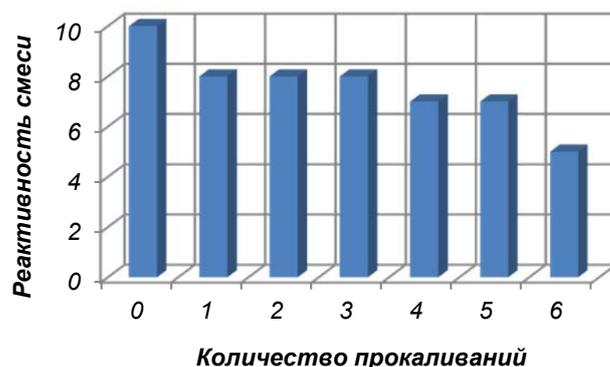


Рис. 3. Реактивность смеси на основе свежего песка и с использованием отработанной смеси

Из диаграммы видно, что с увеличением количества оборотов отработанной формовочной смеси реактивность ее постепенно снижается, то есть процесс отверждения образцов с каждым оборотом смеси ускоряется. Это объясняется тем, что в отработанной смеси остается некоторое количество смолы и катализатора и отработанная смесь имеет более высокую скорость взаимодействия компонентов, что позволяет впоследствии уменьшить дозировку составляющих смеси.

Для исследования структуры отработанных песков ХТС на смолах с олигофурфуролуксисилаксановым связующим был проведен следующий эксперимент.

Для исследования образцы готовили по методике, приведенной ранее. Затем их помещали в муфельную печь и при температуре 800 °С выдерживали в течение часа. По истечении времени образцы рассыпались и из песка снова изготавливали образцы. Этот процесс повторяли 8 раз. Каждый раз изучали структуру зерен песка с помощью электронного микроскопа с увеличением в 112 раз. Со временем наблюдалось появление «бархатной» пыли на зернах песка. На рис. 4 представлены снимки песка в исходном состоянии и после восьмикратного оборота. Можно предположить, что «бархатная» пыль на зернах является коксовой составляющей смолы.

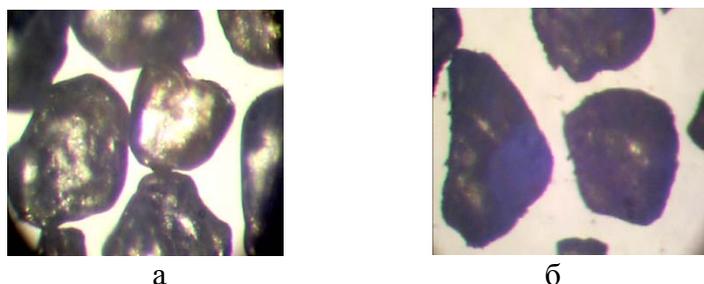


Рис. 4. Изменение зерновой структуры песка:  
а – исходное состояние песка; б – после восьмикратного оборота

Поэтому для исследования составов отработанных песков был проведен рентгенографический фазовый анализ. Рентгеносъёмка проводилась на аппарате ДРОН-3.0 в медном излучении ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) с монохроматором на дифрагируемом пучке при  $U = 30 \text{ кВ}$ ,  $I = 30 \text{ А}$ . Дифрактограммы снимались в угловом интервале  $2\theta = 16 \dots 75^\circ$ . Установлено, что на дифрактограммах присутствует только кварц. Других элементов в песке не выявлено. Сравнение дифрактограмм показывает, что первая дифрактограмма отличается от восьмой повышенной дисперсностью кварца. Это объясняется тем, что при повторном использовании песков идет процесс истирания зерен.

Таким образом, значение работы заключается в решении важной научной и технической задачи по созданию экологически чистых холоднотвердеющих смесей для литейного производства и получения качественных отливок.

## ВЫВОДЫ

Предложено новое связующее ОФОС для ХТС на основе продуктов перэтерификации этилсиликата-40 (ЭТС-40) и фурфуролового спирта, которое представляет собой экологически чистое связующее и по своим свойствам не уступает зарубежным аналогам. Оценка связующего на экологическую безопасность подтверждена протоколом испытаний и результатами токсикологических исследований.

Определены уровни основных свойств ХТС на основе ОФОС – прочность, живучесть, газотворная способность, газопроницаемость, осыпаемость, огнеупорность и выбиваемость, от которых зависит качество отливок при литье в песчаные формы. Показатели прочности по технологической пробе на сжатие у смеси на основе ОФОС в зависимости от степени

полимеризации смолы, используемого катализатора и его концентрации в среднем составляют: через 1 ч – 1,3...1,54 МПа; через 3 ч – 2,5...2,9 МПа; через 24 ч – 4,9...6,1 МПа, что соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к ХТС со смолами.

Исследованы основные характеристики смесей на отработанных песках со связующим ОФОС. Подтверждено, что прочность смесей на основе отработанных песков ниже, чем в смесях на свежих песках. Снижение прочности составляет 0,1...0,2 МПа за один оборот смеси, однако даже при 6-кратном ее обороте по показателям прочности дополнительный ввод компонентов не требуется. Также установлено, что с увеличением количества оборотов отработанной формовочной смеси реактивность ее постепенно снижается, то есть процесс отверждения с каждым оборотом смеси ускоряется.

Рентгенографический фазовый анализ показал, что на дифрактограммах присутствует только кварц, других элементов в песке не выявлено. Установлено, что дисперсность кварца с увеличением количества оборотов смеси возрастает.

На основе исследований установлена возможность использования при приготовлении ХТС до 90...95 % регенерированных отработанных смесей на ОФОС, что позволяет снизить затраты на приобретение свежих песков.

Разработаны технологические процессы приготовления стержневых и формовочных ХТС на основе ОФОС с использованием свежих песков и регенерированных отработанных смесей, методики оптимизации их основных параметров и оперативного управления свойствами смеси для получения качественных отливок из железоуглеродистых и цветных сплавов.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кукуй Д. М. Теория и технология литейного производства / Д. М. Кукуй, В. А. Скворцов, В. К. Эктова. – Минск : Дизайн ПРО, 2000. – 416 с.
2. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия : справочник / А. Н. Болдин, Н. И. Давыдов, С. С. Жуковский и др. – М. : Машиностроение, 2006. – 507 с.
3. Формовочные материалы и смеси / С. П. Дорошенко, В. П. Авдокушин, К. Русин. – К. : Вища шк., 1990. – 415 с.
4. Титов Н. Д. Технология литейного производства / Н. Д. Титов, Ю. А. Степанов. – М. : Машиностроение, 1974. – 472 с.
5. Калашникова А. Я. Формовочные материалы и смеси для прогрессивных технологических процессов изготовления форм и стержней / А. Я. Калашникова, Г. П. Галкин. – М. : НИИМаш, 1976. – 59 с.
6. Мельников А. П. Современные тенденции развития технологии в литейном производстве / А. П. Мельников, Д. М. Кукуй // *Литье и металлургия*. – 2008. – № 3(47). – С. 65–80.
7. Пономаренко О. И. Экология производства ХТС в литейном производстве / О. И. Пономаренко, Н. С. Евтушенко, Т. В. Берлизова // *Материалы III Международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве» (г. Краматорск, 12–14 сентября 2011 г.)*. – Краматорск : ДГМА, 2011. – С. 143–145.
8. Ткаченко С. С. Станкостроение и модернизация литейного производства / С. С. Ткаченко, В. С. Кривицкий // *Труды 8-ой Всероссийской научно-практической конференции «Литейное производство сегодня и завтра» (23–25 июня 2010 года)*. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 3–11.
9. Патент на корисну модель UA № 23593 Україна. Спосіб одержання холоднотвердіючих сумішей / Каратеев А. М., Пономаренко О. І., Евтушенко Н. С. та ін. – Заявка от 10.04.2007 ; опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7.
10. Получение качественных отливок на основе смоляных связующих / А. М. Каратеев, О. И. Пономаренко, Н. С. Евтушенко и др. // *Вісник ДДМА : збірник наукових праць*. – Краматорськ : ДДМА, 2010. – № 3 (20). – С. 150–153.
11. Использование смолы ОФОС в литейном производстве / О. И. Пономаренко, А. М. Каратеев, Н. С. Евтушенко и др. // *Процессы литья*. – 2010. – № 6. – С. 27–32.
12. Евтушенко Н. С. Исследование поведения ХТС на смолах в процессе их деструкции / Н. С. Евтушенко // *Материалы Международной научно-практической выставки-конференции «Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология (г. Киев, 12–14 декабря 2011 г.)*. – Киев : ФТИМС НАН Украины, 2011. – С. 102–103.
13. Евтушенко Н. С. Моделирование и стабилизация свойств холоднотвердеющих смесей на основе ОФОС / Н. С. Евтушенко, А. В. Бережная // *Металл и литье Украины*. – 2011. – № 6. – С. 15–18.