

**Дмитриев Э. А., Тарасова А. А.**  
**E.A. Dmitrijev, A.A. Tarassova**

### **ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЯ СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ СО СВЯЗУЮЩИМИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА МАГНИЯ**

### **DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF CORE SANDS WITH MAGNESIUM SULPHATE-BASED BINDERS**



**Дмитриев Эдуард Анатольевич** – доктор технических наук, доцент, директор Института компьютерного проектирования машиностроительных технологий и оборудования Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре); 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27. E-mail: [msf@knastu.ru](mailto:msf@knastu.ru)

**Mr. Eduard A. Dmitrijev** – Doctor of Engineering, Associate Professor, Director of the Institute for Computer Design of Mechanical Engineering Technologies and Equipment/Machine, Komsomolsk-on-Amur State Technical University. 27, Lenin prospect, 681013 Komsomolsk-on-Amur, Khabarovsk region, Russian Federation. E-mail: [msf@knastu.ru](mailto:msf@knastu.ru)

**Тарасова Анастасия Андреевна** – инженер-технолог ОАО «Амурлитмаш» (Россия, г. Комсомольск-на-Амуре).

**Ms. Anastasia A. Tarassova** – process control engineer, JSC “Amurlitmash”

**Аннотация.** В работе представлены исследования нового типа неорганических связующих на основе сульфата магния. Приводятся данные о влиянии исходной влажности смеси и температуры сушки на прочностные свойства отвержденной смеси. Представлены результаты опытно-промышленных испытаний исследованного связующего.

**Summary:** The paper considers new types of non-organic binders based on magnesium sulphate. Data are presented about how initial humidity of the mixture and drying temperature impacts the strength properties of the cured mixsture. Presented are the results of pilot testing of the binder.

**Ключевые слова:** смесь, сульфат магния, стержень, связующее, отливка.

**Keywords:** mixture, magnesium sulphate, core, binder, casting.

УДК 621.74

Широкое внедрение связующих на основе синтетических смол, удовлетворяющих самым высоким требованиям по многим показателям, но не соответствующих современным требованиям экологической безопасности и возросшим требованиям к утилизации отработанных смесей, привело к необходимости пересмотра направлений развития новых связующих для литейных смесей. Согласно материалам крупных международных выставок по литейному производству, вектор новых разработок в области связующих для литейных смесей сместился в сторону неорганических связующих, имеющих не только высокие технологические свойства, но и обеспечивающих высокую экологическую безопасность на всех этапах производства и утилизации, а также отвечающих современным требованиям ресурсосбережения.

Представленные в данной работе исследования направлены на разработку новых связующих на основе сульфатов. Большинство сульфатов при наличии молекул воды в кристаллизационной решетке способны плавиться при незначительном нагревании и по мере удаления молекул воды под действием температуры вновь переходить в твердое состояние. Однако такими свойствами обладают не все сульфаты, наилучшими свойствами из всех исследо-

ванных сульфатов обладает  $MgSO_4$ . Сульфат магния является широко распространенным природным соединением, выпускается отечественной промышленностью в больших количествах в виде  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

Термоанализ  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (рис. 1), проведенный с помощью синхронного термоанализатора фирмы NETZCH при нагревании образца со скоростью  $5^\circ C/мин$ , а также данные [1] показали, что при температурах от  $87,2^\circ C$  происходит плавление образца с образованием метастабильных  $MgSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ , сопровождающихся потерей массы в среднем на 14 %, далее при нагреве до  $112,9^\circ C$  происходит интенсивное удаление воды из расплава сульфата, сопровождающееся также потерей массы еще на 14 % и переходом в  $MgSO_4 \cdot 2H_2O$ . При температурах до  $161,5^\circ C$  продолжается потеря кристаллизационной воды до

перехода в стабильный моногидрат  $MgSO_4 \cdot H_2O$ . Полное обезвоживание наблюдается в интервале температуры от  $300$  до  $330^\circ C$ , о чем свидетельствует стабилизация гравиметрической кривой (рис. 1). Обезвоженный  $MgSO_4$ , при последующем нагревании не претерпевает никаких изменений. Температура разложения  $MgSO_4$  составляет  $1100...1200^\circ C$ .

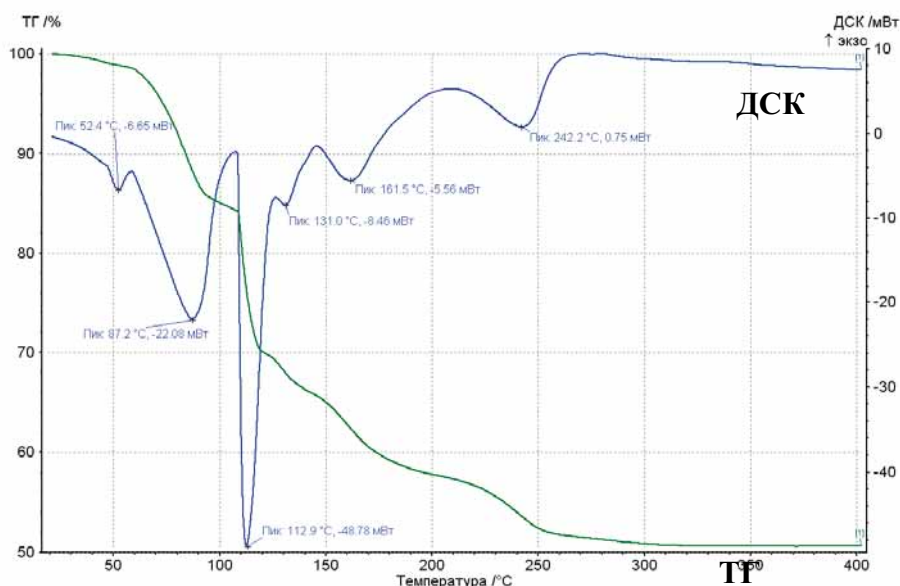


Рис. 1. Термограмма образца  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ :

ТГ – термогравиметрическая кривая изменения массы образца;  
ДСК – кривая дифференциально-сканирующей калориметрии

При исследовании связующих свойств соли  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  первоначально было выявлено, что сухая смесь кварцевого песка и порошка  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (5 масс. ч.) при нагревании в сушиле не переходит в связанное состояние. Очевидно, это связано с тем, что мелкие частицы сульфата магния при нагревании достаточно быстро теряют кристаллизационную воду, соответственно быстро минуют фазу плавления и не успевают сплавиться между собой и образовать манжеты, связывающие зерна наполнителя (рис. 2). При увлажнении смеси кварцевого песка и  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  водой смесь в процессе сушки приобретает прочность за счет испарения воды и плавления с последующей кристаллизацией  $MgSO_4$  (рис. 3). Причем, было замечено, что с увеличением влажности смеси ее прочность в сухом состоянии увеличивается.

Для определения оптимальной влажности и температуры сушки смеси с сульфатом магния был разработан трехуровневый план эксперимента по известной методике [2].

Варьируемыми факторами были приняты влажность смеси и температура ее сушки, исследуемой функцией – прочность смеси на разрыв. Варьирование факторов производилось на трех уровнях, влажность – 0,5; 2,5; 4,5 масс. ч., температура сушки –  $100, 125, 150^\circ C$ . При проведении экспериментов смесь готовилась следующим образом: в сухой песок вво-

дился порошок  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  в количестве 5 масс. ч., после перемешивания в смесь вводилось расчетное количество воды с последующим перемешиванием. Результаты экспериментов обрабатывались с помощью ЭВМ, в результате чего была получена диаграмма (рис. 4), иллюстрирующая прочность смеси в высушенном состоянии в зависимости от содержания воды в сырой смеси (в диапазоне от 1 масс. ч. до 5 масс. ч.) и температуры сушки (в диапазоне от 100 до 150 °С).

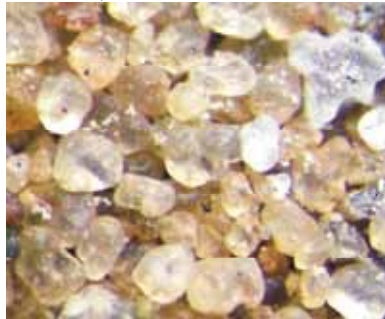


Рис. 2. Структура смеси песка с  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (5 масс. ч.) после сушки (увеличение  $20^{\times}$ )



Рис. 3 Структура смеси песка с  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (5 масс. ч.) и воды (5 масс. ч.) после сушки (увеличение  $25^{\times}$ )

Сырая смесь с сульфатным связующим также подвергалась испытанию на прочность, при этом было выявлено, что вода в смеси изменяет ее сырую прочность от 0 до 0,02 МПа, т. е. смесь в сыром состоянии имеет низкую прочность.

Из полученной зависимости видно, что оптимальное количество воды зависит от температуры сушки. При минимальной температуре сушки (100 °С) оптимальное содержание воды в смеси соответствует 2,5 – 3,0 масс. ч. С увеличением температуры сушки оптимальное содержание воды несколько увеличивается. Так, при температуре сушки 150 °С оптимальное количество воды в смеси 4,0 – 4,5 масс. ч. Таким образом, оптимальное содержание  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  и воды в смеси, при условии что температура последующей сушки смеси 150 °С, должно быть в соотношении 1: 0,8 – 0,9.

Увеличение содержания воды в смеси выше оптимального приводит к некоторому падению прочности, что наиболее заметно при низких температурах сушки. Очевидно, что падение прочности при переувлажнении смеси объясняется тем, что при высокой влажности смеси наблюдается интенсивная миграция  $MgSO_4$  в наполнителе (вслед за парами воды) к поверхности образца. Так, образцы, изготовленные из переувлажненной смеси и отвержденные при низких температурах (100...120 °С), на поверхностях, с которых происходило удаление воды в атмосферу, имеют избыточное содержание  $MgSO_4$ , что отчетливо видно на изломе высушенных образцов.

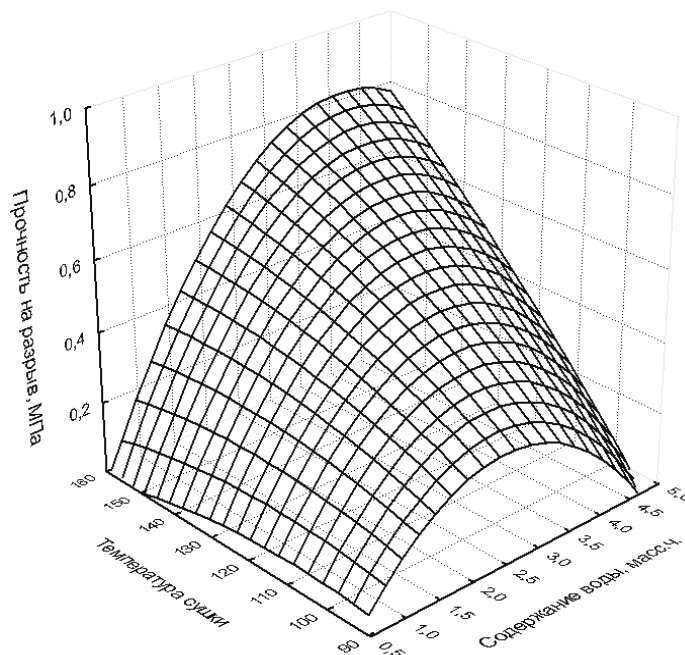


Рис. 4. Зависимость прочности смеси на разрыв от содержания воды и температуры сушки

Помимо содержания воды в смеси значительное влияние на прочность оказывает и температура сушки. Так, при одинаковом содержании воды в смеси (к примеру 2,5 масс. ч) прочность при температуре сушки 100 °С достигает 0,38 МПа, а при увеличении температуры сушки до 150 °С прочность повышается почти в два раза и достигает 0,67 МПа. Очевидно, что прочность образцов при различных температурах сушки зависит от получаемой структуры гидрата  $MgSO_4$ .

С целью определения влияния структуры гидрата  $MgSO_4$  на прочность образцов была приготовлена смесь песка с содержанием 5 масс. ч.  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  с добавлением 3,5 масс. ч. воды. Из смеси изготавливались стандартные образцы «восьмерка», которые сушились при различных температурах и подвергались испытанию на прочность. В результате была получена зависимость прочности смеси от температуры сушки (рис. 5).

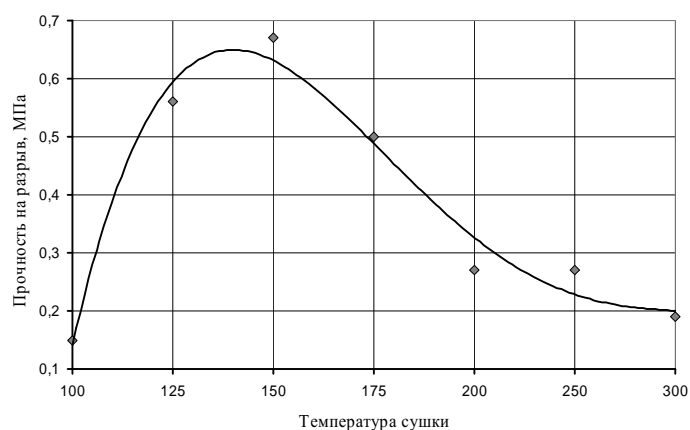


Рис. 5. Зависимость прочности смеси со связующим  $MgSO_4$  от температуры сушки

Из полученной зависимости видно, что наиболее оптимальной, с точки зрения получения максимальной прочности, является температура сушки 140...150 °С. При температурах сушки 100...125 °С отвержденное связующее в манжетах имеет преимущественно прозрачный цвет. С увеличением температуры отверждения смеси свыше 125 °С до 300 °С связующее в манжетах приобретает белый матовый цвет, что характеризует более полное обезвоживание  $MgSO_4$ . При температурах отверждения свыше 180 °С в связующем были обнаружены трещины, возникшие в результате усадки связующего и приводящие к падению прочности образца в целом.

Сопоставляя полученную зависимость (рис. 5) с данными термоанализа сульфата магния (см. рис. 1), становится очевидным, что максимальной прочностью обладает моногидрат  $MgSO_4$ . Дальнейшее обезвоживание приводит к резкому падению прочности с последующей ее стабилизацией при температуре от 300 °С.

Исследования газотворности сульфата магния показали, что отвержденный при температуре 150 °С сульфат магния имеет в среднем газотворность 75 см<sup>3</sup>/г, причем основной пик газовыделения наблюдался при температуре 240...250 °С, что соответствует температуре полного обезвоживания  $MgSO_4$ . При увеличении температуры свыше 300 °С газотворность  $MgSO_4$  практически равна нулю. Для сравнения, большинство синтетических смол, используемых в литейном производстве, имеют газотворность 700...850 см<sup>3</sup>/г.

Результаты исследования  $MgSO_4$  показали возможность его использования в качестве связующего в чистом виде как в формовочных, так и в стержневых смесях. Однако низкая прочность связующего крайне ограничивает область его применения.

Для повышения прочности связующего  $MgSO_4$  на его базе были разработаны связующие, состоящие из двойных и тройных солей, способные так же плавиться и кристаллизоваться под действием температуры. Разработанные солевые связующие на основе  $MgSO_4$  отличаются от чистого  $MgSO_4$  тем, что придают смесям более высокую прочность и термоста-

бильность. К примеру, при использовании в составе связующего  $MgSO_4$  солей Na и других солей Mg позволило увеличить прочность смеси до 2,5 МПа, при этом сохранить такие важные свойства, как термостойкость и способность связующего восстанавливать содержание воды в кристаллизационной решетке, что, в свою очередь, позволяет легко регенерировать отработанные смеси.

При опытно-промышленном опробовании разработанных связующих было выявлено, что стержни, отверждаемые вне стержневого ящика (на драйерах), обладают низкой размерной точностью за счет деформаций, возникающих во время расплавления солевого связующего. Стержни, отвержденные в стержневых ящиках, наоборот, имеют высокую размерную точность. Также было выявлено, что смеси с разработанными соевыми связующими обладают практически нулевой адгезией к металлической оснастке, что позволяет использовать оснастку без разделительных покрытий на рабочих поверхностях.

Стержни, изготовленные из смесей с соевыми связующими, использовались для получения алюминиевых отливок. После заливки и отверждения металла стержневая смесь легко выбивалась из полостей отливок. Перед выбивкой стержневой смеси из сложных поднутрений стержень предварительно смачивался водой, что позволяло без особых усилий вытряхнуть отработанную смесь. Отработанная смесь собиралась и использовалась повторно.

Особый интерес представляет опытно-промышленное испытание разработанного связующего, состоящего из тройной соли на основе  $MgSO_4$ , взамен смолы СФП-011. Опытные промышленные испытания проводились в условиях литейного цеха ОАО «Амурлитмаш» (г. Комсомольск-на-Амуре) при получении отливок из износостойкого чугуна (рис. 6 – 7). При этом вся оснастка и технология получения стержней остались практически без изменений, за исключением того, что температура стержневых ящиков была снижена с 250 до 150 °С. При изготовлении стержней с соевым связующим вредных выделений в атмосферу цеха не обнаружено. В изготовленных отливках брак по вине стержней отсутствовал.



Рис. 6. Стержень, изготовленный из смеси с соевым связующим на основе  $MgSO_4$



Рис. 7. Опытная отливка «импеллер»

*Разработанные соевые связующие обладают достаточно высокой прочностью в отвержденном состоянии (до 2,5 МПа), легко выбиваются. При получении отливок из алюминиевых сплавов смесь легко регенерируется путем смачивания водой, после чего возможно ее повторное использование. Использование разработанного солевого связующего взамен полимерной смолы не снижает качество получаемых отливок и исключает вредные выделения в атмосферу цеха на всех технологических этапах.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Краткая химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 2. Ж – Малоновый эфир / гл. ред. И.Л. Кнунянц [и др.]. – М. : Советская Энциклопедия, 1963. – 1088 с.
2. Цымбал, В. П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии : учеб. для вузов / В. П. Цымбал. – Кемерово ; М. : Издательское объединение «Российские университеты» : Кузбассвузиздат – АСТШ, 2006. – 431 с.