



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37157 (13) A

(51) 7 B22C1/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ЗВ'ЯЗУЮЧЕ ЛИВАРНЕ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ СТРИЖНІВ ТА ФОРМ ТЕПЛОГО ТВЕРДІННЯ

(21) 2000031748

(22) 28.03.2000

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Стахурський Олександр Дмитрович, Сергій
Сергій Леонідович, Македонський Олег Олександр-
ович, Стерхова Людмила Миколаївна, Пігульська
Раїса Іванівна, Кушнарченко Ірина Вікторівна(73) Акціонерне Товариство "Азовські Мاستила Та
Оливи" /Ат Азмол/(57) Зв'язуюче ливарне для виготовлення стрижнів
та форм теплового твердіння, що містить напів-
висихаючу рослинну олію, смолисто-асфальтено-
ву речовину або смолисто-асфальтенову речовину

у суміші з нафтовим екстрактом, нафтовий роз-
чинник, яке **відрізняється** тим, що містить активну
добавку - продукт конденсації ізомерізованої тало-
вої олії з триетаноламіном при наступному спів-
відношенні компонентів, мас. %:

напіввисихаюча рослинна олія	20 – 30
смолисто-асфальтенова речовина або смолисто-асфальтенова речовина у су- міші з нафтовим екстрактом	30 – 40
активна добавка – продукт конденсації ізомерізованої талової олії з триетано- ламіном	6 – 12
нафтовий розчинник	до 100

Винахід належить до зв'язувальних, призначе-
них для використання у ливарному виробництві
при виготовленні стержнів усіх класів складності з
використанням лігносульфонату технічного.

Основною вимогою до зв'язувального ливар-
ного є його здатність при змішуванні з формуваль-
ними матеріалами (пісок, глина і тощо) змочувати,
обволікати, скріплювати їх частки і монолітно тве-
рдіти під час термічної дії, додаючи суміші високої
міцності на розтягання у сухому стані до заливки
металу та мінімально можливу міцність після охо-
лодження відливка для забезпечення легкості її
вибивання.

Пропоноване зв'язувальне ливарне належить
до органічних, хімічно твердіючих оливних зв'язу-
вальних, які безповоротно твердіють в результаті
теплового твердіння, в основі якого лежать проце-
си полімеризації речовини. Цей клас зв'язувальних
займає особливе місце, бо вони здатні надавати
стержневій суміші високу міцність на розтягання в
сухому стані (більше 5 кгс/см² на 1%
зв'язувального), високу поверхневу міцність і, за-
вдяки іншим технологічним властивостям, дозво-
ляють використовувати їх при виготовленні стерж-
нів складної конфігурації [1].

Відомо, що за останні 30 років найбільше роз-
повсюдження при виготовленні ливарних стержнів
і форм, серед зв'язувальних ливарних класу, що
розглядається, отримали зв'язувальні ливарні "КО"
та "УСК-1" ОСТ 38.01326-83, які виготовляються за
допомогою розчинення кубового залишку вироб-

ництва синтетичних жирних кислот у бензинових
та газових фракціях. До складу УСК-1 додатково
вводять активізуючу присадку у вигляді асфальто-
смолистих сполук нафтового походження.

Зв'язувальні ливарні "КО" і "УСК-1" відповідали
основним вимогам ливарного виробництва і за-
вдяки існуючим ресурсам, порівняно дешевої си-
ровини, стали практично єдиними оливними стан-
дартизованими зв'язувальними для виготовлення
ливарних форм і стержнів усіх класів складності,
потіснивши раніше використовувані зв'язувальні
ливарні.

Недоліком зв'язувальних ливарних "КО" і
"УСК-1" є висока температура застигання: плюс
4°C у "УСК-1" і 0°C у "КО", що створює технологічні
труднощі при використанні їх у зимову пору року.

Україна виготовляла зв'язувальні ливарні "КО"
протягом багатьох років. Проте, у зв'язку із закрит-
тям виробництва синтетичних жирних кислот че-
рез екологічні та економічні мотиви, виготовлення
зв'язувального ливарного "КО" в Україні припине-
но. У Росії різко зменшено виготовлення зв'язу-
вальних ливарних "КО" та "УСК-1" через ті ж причи-
ни.

У даний час гостро стоїть проблема забезпе-
чення ливарного виробництва машинобудівних і
сталеливарних підприємств України зв'язувальни-
ми ливарними вітчизняного виробництва, аналогі-
чними за властивостями згаданим зв'язувальним
"КО" і "УСК-1".

Відомо застосування рослинних олій як зв'язу-

(19) UA (11) 37157 (13) A

вальних, при виготовленні ливарних стержнів та форм.

Швидко висихаючі рослинні олії (льняна, конопляна, тунгова) самостійно використовувалися як зв'язувальні ливарні завдяки наявності значної кількості тригліцеридів неграничних жирних кислот з двома і трьома подвійними зв'язками і наявністю сполучених подвійних зв'язків, які виявляють під впливом температури здатність до швидкої полімеризації із утворенням сітчастої структури. Межа міцності на розтягання технологічної проби у висохлому стані (100 віс.ч. кварцового піску, 2 віс. частини зв'язувального) при використанні льняної олії складає $14,6 \text{ кГс/см}^2$ ($7,3 \text{ кГс/см}^2$ на 1%) [2].

Проте, дефіцит і порівняно висока вартість не дозволяє використовувати їх у необхідному обсязі.

Напіввисихаючі рослинні олії (соняшникова, бавовняна, соєва) не можуть самостійно використовуватись як зв'язувальні ливарні, оскільки містять, в основному, тригліцериди неграничних жирних кислот з однією і двома неграничними зв'язками, які практично не мають сполучуваності, і не забезпечують необхідну швидкість сушіння через уповільнення протікання полімеризації на поверхні формувальних матеріалів.

Застосування як зв'язувального оліфи, яка виробляється з напіввисихаючих рослинних олив, відзначається дорожнечою.

Відомо застосування зв'язувальних ливарних на основі напіввисихаючих рослинних олив, в яких з метою скорочення витрати олії і прискорення процесу сушіння додають каніфоль, бітум, гліфталі. Наприклад, комбіноване зв'язувальне ливарне 4ГУ виготовлялося двох видів – 4ГУ(п) і 4ГУ(в) ТУ 1150-50.

До складу зв'язувального ливарного 4ГУ(п) входив бітум, каніфоль та уайт-спірит. До складу 4ГУ(в) входила напіввисихаюча рослинна олія, каніфоль і уайт-спірит. Недоліком цих зв'язувальних є невисока міцність у сухому стані ($3,25 \text{ кГс/см}^2$ на 1%) і витрачання в 2,25 рази вище, порівняно з витрачанням льняної олії для досягнення однакових значень щодо міцності в сухому стані стержневих і формувальних сумішей [2], [3].

Найбільш близьким аналогом за призначенням сукупності ознак і технічної суті є комбіноване зв'язувальне ливарне 4ГУ(п) ТУ 6-101317-76 (прототип), яке складається з напіввисихаючої рослинної олії та каніфолі, сплавлених з бітумом і розчинених в уайт-спіриті, що має межу міцності на розтягання висушеного зразка технологічної проби згідно з зазначеним ТУ не менше 8 кГс/см^2 (4 кГс/см^2 на 1%).

Згідно з кваліфікацією зв'язувальних [1] зв'язувальне 4ГУ(п) належить до зв'язувальних з проміжним характером твердіння, здатним надавати суміші середню міцність ($3-5 \text{ кГс/см}^2$ на 1%) і рекомендовано для виготовлення стержнів 2-го класу складності.

Каніфоль — крижка, склоподібна речовина, яка складається з суміші смоляних кислот, при застосуванні її в складі зв'язувального, з використанням напіввисихаючої рослинної олії і смолисто-асфальтенових речовин, що входять до складу бітума, вона сприяє тепловому твердінню стержневої і формувальної сумішей, але не може забезпечити їм високу міцність на розтягання в сухому

стані для виготовлення ливарних стержнів 1-го класу складності, через її крижкість практично не взаємодіє з напіввисихаючою рослинною олією для прискорення полімеризації.

Зв'язувальне ливарне 4ГУ(п) не знайшло широкого поширення через порівняно високу вартість, у зв'язку з використанням дорогої та дефіцитної каніфолі.

З джерел технічної літератури відомо, що жиринокислотні радикали тригліцеридів напіввисихаючих рослинних олив, наприклад соняшникової, надані в основному лінолевою кислотою з двома неграничними зв'язками, які знаходяться в ізолюваному стані ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$), які до початку полімеризації під впливом високої температури повинні пройти стадію ізомеризації – переміщення подвійних зв'язків, з утворенням сполукового зв'язку ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$), який має високу реакційну здатність по взаємодії між собою і з подвійними зв'язками в ізолюваному стані. Але цей процес, при відсутності кисню повітря (наприклад, в умовах сушіння формувальних матеріалів), відбувається повільно [5].

В основу винаходу покладене завдання створення зв'язувального ливарного для виготовлення стержнів та форм теплового твердіння, з використанням напіввисихаючої рослинної олії, смолисто-асфальтенових речовин, нафтового розчинника, за допомогою введення до складу зв'язувального ливарного активної добавки, яка містить поверхневоактивні аміно-, амідні групи і радикали безграничних жирних кислот з двома подвійними зв'язками у сполуковому стані, забезпечити швидку адсорбцію зв'язувального ливарного і міцне зчеплення його з поверхнею формувальних сумішей і надання їм високої міцності при розтяганні у сухому стані.

Суть винаходу полягає в тому, що до складу зв'язувального ливарного, яке містить смолисто-асфальтенові речовини в сполучі з нафтовим екстрактом, вводиться активна добавка, що являє собою продукт конденсації ізомеризованої талової олії з триетаноламіном при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

напіввисихаюча рослинна олія	20 – 30
смолисто-асфальтенові речовини або смолисто-асфальтенові речовини в суміші з нафтовим екстрактом	30 - 40
активна добавка - продукт конденсації ізомеризованої талової олії з триетаноламіном	6 - 12
нафтовий розчинник	До 100

Загальними ознаками пропонованого зв'язувального, порівняно з прототипом, є використання напіввисихаючої рослинної оливи, смолисто-асфальтенових речовин і нафтового розчинника.

Суттєвою ознакою пропонованого винаходу, яка відрізняє його від прототипу, є використання замість каніфолі активної добавки, що позитивно впливає на прискорення протікання термохімічних процесів при тепловому сушінні стержневих та формувальних сумішей і на досягнення високої міцності їх на розтягання в сухому стані.

Її позитивний вплив полягає в тому, що вона, за рахунок конденсації ізомеризованої талової олії

з триетаноламіном, містить поверхнево-активні аміно-, амідні групи, що сприяють прискоренню адсорбції і міцному зчепленню з поверхнею формувальних матеріалів, запобігає відштовхуванню його плівок від вологої поверхні, а також сприяє прискоренню полімеризації напіввисихаючої рослинної олії за рахунок наявності у своєму складі жирнокислотних радикалів неграничних жирних кислот, в основному лінолевої, з двома подвійними зв'язками в сполуковому стані, утвореними внаслідок процесу ізомеризації талової олії, які мають, як зазначено вище, велику реакційну здатність до взаємодії між собою і з жирнокислотними радикалами неграничних жирних кислот з подвійними зв'язками в ізольованому стані напіввисихаючої рослинної олії.

Як початкова (вихідна) сировина для виготовлення активної присадки, застосовується талова олія. Вона містить велику кількість неграничних органічних кислот, поданих смоляними та жирними кислотами. Серед останніх найбільшу кількість складає лінолева кислота з двома подвійними зв'язками в ізольованому стані, що здатна під час ізомеризації переходити в сполуковий стан.

Відомий позитивний вплив введення поверхнево-активних добавок з аміно-, амідними групами до бітуму для забезпечення адгезії і міцного зчеплення його з мінеральною породою (гравій, пісок) при виготовленні дорожньо-асфальтових покриттів, наприклад, широко відома присадка БП-3, яка являє собою конденсат кубового залишку синтетичних жирних кислот з поліетіленполіаміном.

Відоме також введення адгезійної присадки, що містить аміно-, амідні групи – конденсат поліетіленполіаміну і окисленої фракції СЖК $C_{20}-C_{28}$ до складу зв'язувального ливарного а. с. 287226 для покращення зв'язуючих властивостей.

Для виготовлення пропонованого зв'язувального ливарного використовується сировина, яка випускається за нормативно-технічною документацією.

В якості напіввисихаючої рослинної оливи доцільно використовувати соняшникову олію за ГОСТ 1124-73. З економічної точки зору можна використовувати соняшникову олію, яка не відповідає стандарту для харчових цілей (наприклад, за кислотним числом).

В якості смолисто-асфальтенової речовини доцільно використовувати залишки атмосферно-вакуумної перегонки смолистої нафти, наприклад, "Сировина для виготовлення в'язких порожніх бітумів" ТУ 38.101582-75.

При використанні залишків атмосферно-вакуумної перегонки парафіністої нафти доцільно використовувати їх у суміші з нафтовим екстрактом марки В ТУ 38.101714-84, у будь-якому співвідношенні.

В якості нафтового розчинника доцільно використовувати уайт-спірит за ГОСТ 3134-76.

Талову олію доцільно використовувати за ТУ 13.021078-89.

Відповідно до заявленого винаходу були виготовлені зразки зв'язувального ливарного 2, 3, 4, склад яких наведений в таблиці 1.

У тій же таблиці наведений склад зразків 1 і 5, які виходять за межі заявного кількісного співвідношення інгредієнтів.

Результати випробувань зразків зв'язувальних наведені в таблиці 2.

Дані таблиці 2 свідчать, що зразки зв'язувального ливарного 2, 3, 4 мають високі значення межі міцності на розтягання висушених зразків, і усі зразки мають температуру застигання нижче 20°C . Збільшення кількості рослинної олії більше 30,0%мас. економічно недоцільно.

Збільшення вмісту залишку атмосферно-вакуумної перегонки нафти більш 40% небажано, оскільки це призведе до збільшення газотворення.

Пропоноване зв'язувальне ливарне добре сполучається з лігносульфонатом (ЛСТ), який додається у формувальні та стержневі суміші, при використанні органічних, олійних зв'язувальних для підвищення міцності на стискання у сирому стані.

У зв'язку з тим, що на міцність суміші робить вагомий вплив ЛСТ і співвідношення ЛСТ і зв'язувального, в лабораторних умовах були виготовлені суміші, складі яких наведені в таблиці 3.

Суміші виготовлені у лабораторному катковому змішувачі. Інгредієнти введені в наступній послідовності: пісок, бентоніт, потім перемішування 2 хв., додавання ЛСТ з наступним перемішуванням 2 хв., додавання зв'язувального і перемішування 5 хв., температура сушіння $230-240^{\circ}\text{C}$, час сушіння 45 хв.

Результати випробувань наведені в таблиці 4.

Дані таблиць 3 і 4 свідчать про те, що при співвідношенні (2-3): (3-2) ЛСТ і пропонованого зв'язувального ливарного досягається досить високий рівень межі міцності на розтягання висушених зразків сумішей.

У таблиці 5 наведені дані щодо якості пропонованого зв'язувального, порівняно з прототипом 4ГУ(п) і аналогами "КО" і "УСК-1".

Дані таблиці 5 свідчать, що пропоноване зв'язувальне ливарне, порівняно з прототипом 4ГУ(п) і аналогами "КО" і "УСК-1" має більш високе значення щодо межі міцності висушених зразків технологічної проби і значно перевершує їх за температурою застигання.

Виготовлення зв'язувального, що назване "Зв'язувальне ливарне АЗМОЛ УСК", відбувається при атмосферному тиску періодичним способом у два етапи:

1 – отримання активної добавки - продукту високотемпературної конденсації ізомеризованої талової олії з триетаноламіном;

2 – отримання, власне, зв'язувального ливарного.

1. Отримання активної добавки.

У варильний апарат ємністю 4 м^3 , забезпечений перемішувальним пристроєм та оболонкою для зігрівання та охолодження олійним теплоносієм, завантажують талову олію, в кількості 1520кг, вмикають перемішування та обігрівання, піднімають температуру до $150 \pm 5^{\circ}\text{C}$ і здійснюють процес ізомеризації протягом 4 годин, потім температуру піднімають до $165 \pm 5^{\circ}\text{C}$ і продовжують процес ізомеризації до досягнення в'язкості при 50°C $120 - 160\text{ мм}^2/\text{с}$. Потім температуру знижують до $95 - 100^{\circ}\text{C}$ і починають завантаження триетаноламіну в кількості 240 кг, і поступово, щоб запобігти сильно-го вспінювання, піднімають температуру до $165 \pm$

5°C та здійснюють процес конденсації до досягнення кислотного числа не менше 5мг КОН/г і в'язкості при 50°C не менше 280 мм²/с.

Отриману активну добавку після охолодження відкачують у накопичувальну ємкість.

2. Виготовлення зв'язувального ливарного.

У варильний апарат, аналогічний до описаного вище, ємкістю 10м³, завантажують сировину для виробництва нафтових в'язких дорожніх бітумів 2720 кг і соняшникову олію в кількості 2000 кг, вмикають перемішування та обігрів, піднімають температуру до 135 ± 5°C і витримують при цій температурі 2-3 години. Аналіз суміші: в'язкість суміші при 100°C – не менше 30 мм²/с; число омилення – не менше 80 мг КОН/г. Потім вимикають обігрівання і в апарат завантажують 80 кг активної добавки. Суміш перемішують із зниженням температури до 60-80°C, потім завантажують уайт-спірит у кількості 2720 кг і перемішують ще одну годину.

Перед зливанням в тару, зв'язувальне ливарне аналізується за показниками:

- в'язкість умовна при 50°C – в межах 2,1 - 3,2;
- число омилення мг КОН/г – не менше 60.

За наведеною технологією була виготовлена дослідно-промислова партія зв'язувального ливарного АЗМОЛ-УСК. Дві тони були направлені в НПП "Формувальні матеріали України" м. Краматорськ для кваліфікованого оцінювання якості і проведення виробничих випробувань на машинобудівному і сталеливарному заводах.

Лабораторні дослідження властивостей дослідної партії зв'язувального ливарного АЗМОЛ-УСК показали високу зв'язувальну здатність його: межа

міцності на розтягання висушених зразків технологічної проби – 16 кгс/см², а суміші, при співвідношенні ЛСТ та АЗМОЛ УСК 2мас.ч.: 3 мас. ч. – 11,8 кгс/см².

Проведено виробничі випробування дослідної партії зв'язувального ливарного АЗМОЛ УСК на сталевому литві на двох підприємствах: в ВАТ "Кременчугський сталеливарний завод" на вагонних відливках, і в ВАТ "Дружковський машинобудівний завод" на відливках гірськошахтних машин.

Луганський ливарно-механічний завод самостійно провів випробування цієї партії зв'язувального ливарного АЗМОЛ-УСК при виготовленні радіаторів, і прийняв до впровадження.

Результати випробувань позитивні. Вони довели, що зв'язувальне ливарне АЗМОЛ УСК є замінником російських зв'язувальних класу "КО" та "УСК-1".

Заключення про технологічну прийнятність ливарного зв'язувального АЗМОЛ УСК додається.

Список джерел інформації:

1. Н. Д. Тітов та ін. "Технологія ливарного виробництва".– М.: Вид. "Машинобудівництво", 1974р.
2. Е. А. Барська та ін. "Стержневий кріпитель".– Москва: Вид. "Машинобуд", 1954р.
3. М. І. Шацький. "Формувальні та стержневі суміші".– М.: Вид. "Машинобуд", 1969р.
4. Ю. Ф. Боровський, М. І. Шацький. "Виготовлення стержнів". Бібліотека ливарника. Випуск 2.– М.: Вид. "Машинобуд", 1980р.
5. Б. Н. Тютюнников. "Хімія жирів".– М.: Вид. "Харчова промисловість", 1966р.

Таблиця 1

Найменування інгредієнтів	Співвідношення інгредієнтів мас. %				
	№ зразків				
	1	2	3	4	5
Напіввисихаюча рослинна олія – соняшникова	16,0	20,0	25,0	30,0	28,0
Залишок атмосферно-вакуумної перегонки нафти	46,0	38,0	34,0	-	38,0
Залишок атмосферно-вакуумної перегонки нафти з нафтовим екстрактом	-	-	-	30,0	-
Активна добавка - продукт конденсації ізомеризованої талової олії з триетаноламіном	6,0	12,0	10,0	8,0	2,0
Нафтовий розчинник уайт-спірит	32,0	30,0	31,0	32,0	32,0

Таблиця 2

Найменування показників, їх розмірність	Значення пказників зразків				
	1	2	3	4	5
Межа міцності на розтягання висушених зразків технологічної проби, кгс/см ²	8,0	14,2	15,2	13,6	7,5
Температура застигання, °C	мінус 20	мінус 20	не застигає		

Таблиця 3

Найменування інгредієнтів суміші	Склад інгредієнтів, мас. %			
	1	2	3	4
Кварцовий пісок (бантишевський)	98,5	98,5	98,5	98,5
Бентоніт	1,5	1,5	1,5	1,5
ЛСТ	2,0	2,0	2,0	3,0
Зв'язувальне пропоноване	2,0	2,5	3,0	2,0

Таблиця 4

Найменування показників сумішей, їх розмірність	Значення показників сумішей			
	1	2	3	4
Міцність на стискання в сирому стані, кгс/см ²	0,14	0,13	0,14	0,14
Межа міцності на розтягання висушених зразків, кгс/см ²	6,5	9,2	11,9	12,9

Таблиця 5

Найменування показників	Найменування зв'язувальних ливарних			
	пропоноване	прототип 4ГУ(п)	аналоги за призна- ченням	
			"КО"	"УСК-1"
1. В'язкість умовна при 50°C	2,8	3,1	2,3	3,0
2. Температура застигання, °C	мінус 20 не застигає	мінус 5	0°C	плюс 4
3. Межа міцності при розтяганні висушених зразків технологічної проби, кгс/см ²	15,2	8,0	8,0	10,0

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
