

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩИЕ СМЕСИ НА ОЛИГОФУРФУРИЛОКСИСИЛАКСАНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ И СТЕРЖНЕЙ

ECOLOGICALLY PURE COLD-SOLIDIFYING MIXTURES FOR MOLDS AND CORES ON OLIGOFURFURALXYLAXANE BINDINGS

Yevtushenko N.S., Ponomarenko O.I.

Nacional'nyj tekhnicheskij universitet «Har'kovskij politekhnicheskij institut»,
Department of foundry, g. Har'kov, Ukraina

Abstract

The article presents to use ecologically pure bindings for of cold-solidifying mixtures preserving the indices of their basic physical and mechanical and technological properties to produce quality castings made of cast iron, steel and non-ferrous metals.

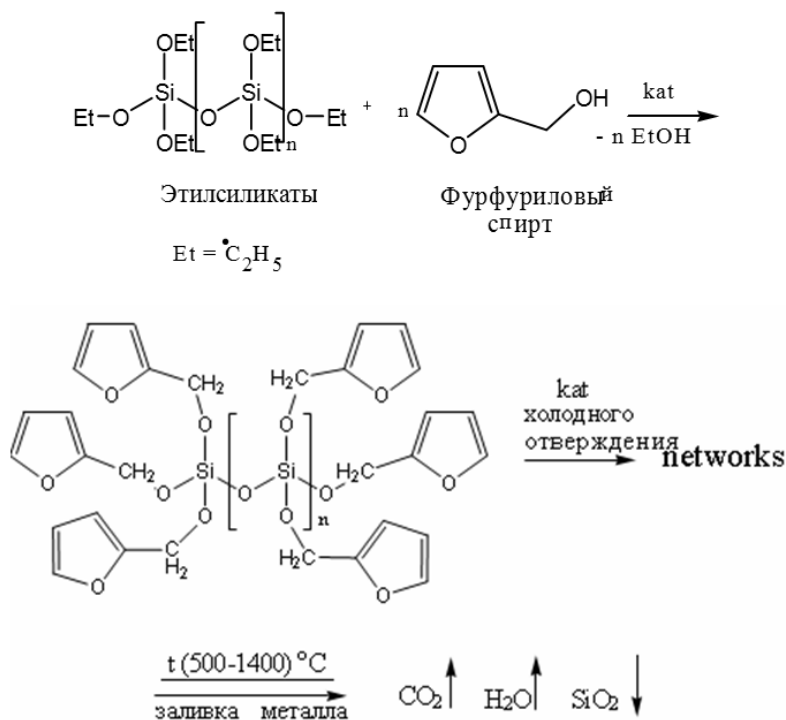
В современном литейном производстве существует большое количество способов изготовления форм и стержней с применением многочисленных составов смесей [1]. На сегодняшний день всё большее применение находят холоднотвердеющие смеси (ХТС) с использованием синтетических смол в качестве связующего. Это объясняется их высокой прочностью при небольшом расходе связующего, возможностью регулирования скорости отверждения смеси в большом диапазоне, отсутствие необходимости в сушке, благодаря чему существенно упрощается и сокращается цикл изготовления отливки.

Однако остается одна проблема – это отрицательное влияние продуктов термодеструкции синтетических смол на безопасность жизнедеятельности человека и на окружающую среду. При их использовании образуются от 30 до 40% (по массе) токсичных продуктов в виде газов и конденсата. 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 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.

Разработанный в НТУ «ХПИ» олигомер на основе олигофурфурилоксисилоксанов (ОФОС) полностью удовлетворяет всем современным требованиям, предъявляемым к связующим материалам

в литейном производстве. Основной особенностью нового связующего является отсутствие в его составе отравляющих веществ, благодаря чему оно признано экологически чистым [2]. Оценка связующего на экологическую безопасность подтверждена протоколом испытаний № 46/НДЛ-1.07 и результатами токсикологических исследований от 20.11.2007 г.

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°C и образует сетчатую структуру во время отверждения форм и стержней. При взаимодействии компонентов со связующим ОФОС не образуется свободного фурфуролового спирта, как, например, при использовании фурановых смол.

При заливке расплавленного металла в формы происходит процесс термической деструкции сетчатой структуры полимерного композиционного связующего. В результате этого процесса в атмосферу выделяются CO_2 и пары H_2O и образуется твердый неорганический остаток SiO_2 .

Контроль свойств исходных материалов, стержневой и формовочной смесей, которые были исследованы, осуществлялся по стандартным методикам.

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 – $1,3 \div 1,54$ МПа; через 3 ч – $2,5 \div 2,9$ МПа; через 24 ч – $4,9 \div 6,1$ МПа, что соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к ХТС со смолами.

Были проведены исследования смесей на живучесть, газотворность, газопроницаемость и осыпаемость. По полученным данным определено, что живучесть смесей на основе связующего ОФОС в присутствии всех катализаторов находится в пределах $4 \div 17$ мин. Время отверждения композитции зависит от концентрации катализатора, количества и его химической природы, а также от количества молей фурфурооксигрупп в связующем ОФОС. Причем увеличение концентрации катализатора приводит к уменьшению живучести. Ею можно управлять изменяя меру полимеризации n и концентрацию катализаторов. Газотворная способность смеси

в среднем составляет $10,5 \div 11,8$ см³/г, осыпаемость смеси находится в пределах $0,1 \div 0,36\%$, 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.

Установлены закономерности комплексного влияния различных кислотных катализаторов (ПТСК, БСК, ССК) и их концентраций, а также степени полимеризации смолы на основные физико-механические и технологические свойства ХТС на основе олигофурфурооксисилаксанов. По скорости нарастания прочности смеси катализатор ПТСК оказался лучшим, однако прочностные характеристики через 24 часа выше у катализатора ССК.

В работе было исследовано поведение ХТС на основе ОФОС в процессе термодеструкции, при этом анализ дифференциально-термических и термогравиметрических кривых показывают, что пиролизические процессы идут в трех температурных диапазонах: до 250°C , от 250 до 600°C , от 600°C и выше. Общая потеря массы в образцах составляет от $2,5$ до $3,5\%$. Наиболее интенсивно потеря массы наблюдается в интервале $370 \div 570^\circ\text{C}$, что связано с термическим разложением смолы, сопровождающимся разрушением метиленовых и силаксановых связей, выделением газообразных продуктов термодеструкции и образованием сажистого осадка и двуоксида кремния.

Проведенный анализ процессов деструкции позволяет утверждать, что смолу ОФОС можно отнести к категории, обладающий хорошей связующей

способностью и термостойкостью и ее целесообразно использовать в качестве связующего для ХТС при изготовлении форм и стержней.

В работе экспериментально с применением методов многофакторной оптимизации определен состав экологически чистой ХТС на основе ОФОС для изготовления литейных форм и стержней, который определяется областью значений: для смолы ОФОС от 1,0% до 2,0% и для катализатора ПТСК от 0,6% до 1,0%.

Установлены закономерности нарастания прочности смеси в течении 180 мин, которые подчиняется экспоненциальному закону. Разработаны математические модели свойств формовочной смеси на ОФОС, анализ которых показал, что влияние варьируемых факторов – количества смолы и катализатора, его концентрации, на параметры оптимизации (прочность и живучесть смеси) соответствует теоретическим представлениям о формировании свойств смеси при ее приготовлении. Прочность смеси повышается с увеличением количества связующего ОФОС и катализатора ПТСК. Живучесть смеси уменьшается с увеличением количества катализатора и уменьшением количества смолы. Установлено, что на качество смеси также влияют и парные взаимодействия исходных составляющих в математических моделях.

Особое внимание в работе было посвящено исследованию свойств смесей на отработанных песках и изучению изменения структуры песков при их регенерации. С целью исследования прочностных свойств смеси на отработанных песках были изготовлены три состава смеси со связующим ОФОС. В первом составе в качестве наполнителя использовался свежий кварцевый песок, во втором – отработанная холоднотвердеющая смесь после трехкратного оборота; в третьем – отработанная смесь после шестикратного оборота. Во всех смесях в качестве катализатора использовали 50% ПТСК в количестве 1%. Количество смолы ОФОС – 2%. Анализ данных показывает, что прочность смесей на основе отработанной смеси ниже, чем в смесях на основе свежего песка. Уменьшение прочности составляет $0,1 \div 0,2$ 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.

В работе 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. Анализ данных показывает, что с увеличением количества оборотов отработанной формовочной смеси реактивность ее постепенно снижается, то есть процесс отверждения образцов с каждым оборотом

смеси ускоряется. Смеси на отработанных песках имеют более высокую скорость взаимодействия компонентов.

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

Для исследования структуры отработанных песков был проведён 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 $2\Theta=16\text{--}75^\circ$. 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.

Разработаны технологические процессы приготовления стержневых и формовочных ХТС на основе ОФОС в компрессорном и энергетическом машиностроении, а также в турбиностроении. Технологический процесс приготовления стержневых и формовочных ХТС на основе ОФОС для получения качественных отливок из стали и бронзы был использован для приготовления смесей на ОАО «Турбоатом» (г. Харьков). Его внедрение позволило улучшить качество отливок и ликвидировать брак по пористости для отливок из бронзы. Технологический процесс для алюминиевых отливок был внедрен на предприятиях НПФ «Орттех», НПЦ «ЕвроМет» (г. Харьков). Составы ХТС были апробированы и внедрены в производственных условиях на ПАО «Сумское научно-производственное объединение им. М.В. Фрунзе» (г. Сумы) для отливок из чугуна и стали, где показали высокую эффективность: были улучшены качество поверхности отливок, выбиваемость стержневых смесей, сокращен цикл изготовления стержней и снижены затраты на очистку литья.

Литература

1. Дорошенко С.П., Авдокушин В.П., Русин К. и др.: Формовочные материалы и смеси. Вища шк., 1990.
2. Патент на корисну модель № 23593 Україна. Спосіб одержання холоднотвердіючих сумішей. Авт. Каратєєв А.М., Пономаренко О.І., Євтушенко Н.С. та ін., Опубл. 25.05.07., Бюл. № 7.