



ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЕЙ

ДЛЯ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ И СТЕРЖНЕЙ
НА ОЛИГОФУРФУРИЛОКСИСИЛОКСАНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ

В статье показана перспективность использования в литейном производстве экологически чистого связующего ОФОС, которое не содержит в своем составе отравляющих веществ, таких как фенол и формальдегид, отрицательно влияющих на здоровье работающих. Определены физико-механические и технологические свойства смесей, а также предложена технология получения качественных отливок из стали, чугуна и цветных сплавов на основе таких смесей

В современном литейном производстве существует большое количество способов изготовления форм и стержней с применением многочисленных составов смесей [Формовочные материалы и смеси / С. П. Дорошенко, В. П. Авдокушин, К. Русин и др. Киев : Вища шк., 1990, 415 с.; 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.]. 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, отсутствием необходимости в сушке, благодаря чему существенно упрощается и сокращается цикл изготовления отливки.

Однако остается одна проблема — 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 де-

струкции 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 [Патент на корисну модель № 23593, Україна. Спосіб одержання холоднотвердіючих сумішей. Авт. Каратеев А. М., Пономаренко О. І., Євтушенко Н. С. та ін. — Опубл. 25.05.07., Бюл. № 7]. Оценка связующего на экологическую безопасность подтверждена прото-

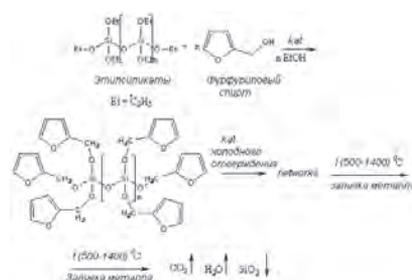


Авторы статьи

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

колом 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 °С 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.

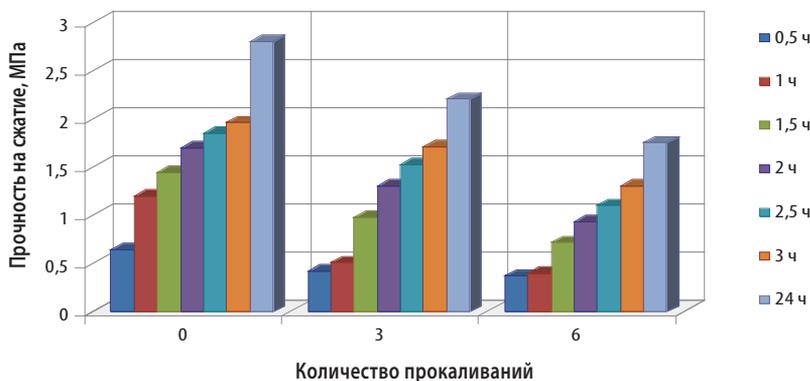
При заливке расплавленного металла в формы происходит процесс термической деструкции сетчатой структуры полимерного композиционного связующего. В результате этого процесса в атмосферу выделяются CO_2 и пары H_2O и образуется твердый неорганический остаток SiO_2 .

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...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.

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...17 мин. Время отверждения композитции 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 и концентрацию катализаторов. Газотворная способность смеси в среднем составляет 10,5...11,8 см³/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.

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 олигофурфурилоксилоксанов. По скорости нарастания прочности смеси катализа-



↑ Рис. 1. Прочностные свойства свежей смеси и с использованием отработанной смеси

тор 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 дифференциальных термических и термогравиметрических кривых показывают, что пиролизные процессы идут в трех температурных диапазонах: до 250 °С, от 250 до 600 °С, от 600 °С и выше. Общая потеря массы в 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 силансанных связей, выделением газообразных продуктов термодеструкции и образованием сажи-стого осадка и двуоксида кремния.

Проведенный анализ процессов деструкции позволяет утверждать, что смолу ОФОС можно отнести к категории, обладающей 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%, для катализатора ПТСК — от 0,6% до 1,0%.

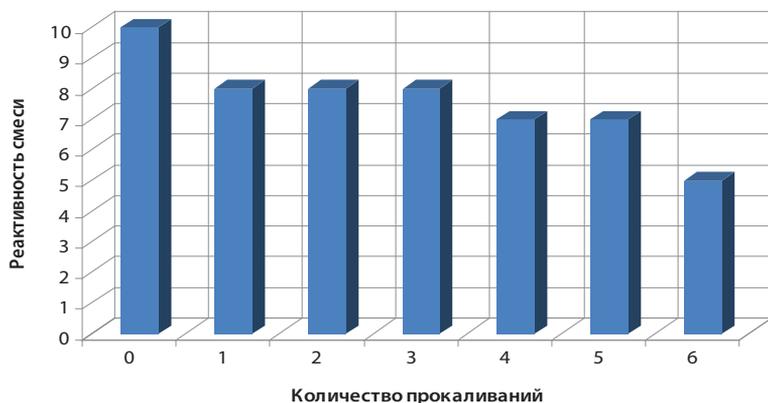
Установлены закономерности нарастания прочности смеси в течение 180 мин., которые подчиняются экспоненциальному закону. Разработаны математические модели свойств формовочной смеси на ОФОС, анализ которых показал, что влияние варьируемых факторов — количества смолы и катализатора, его концентрации — на параметры оптимизации (прочность и живучесть смеси) соответствует теоретическим представлениям о формировании свойств смеси при её приготвлении. Прочность смеси повыша-

ется 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.

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 её 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 паратолуолсульфокислоту (ПТСК) 50% в количестве 1%. Количество смолы ОФОС — 2%.

На рис. 1 представлена сравнительная оценка прочностных свойств смеси с использованием свежего песка 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 шестикратном 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 её компонентов вступать в реакцию между собой. В частности, это касается взаимодействия смолы с катализатором. Реактивность



↑ Рис. 2. Реактивность смеси на основе свежего песка и с использованием отработанной смеси

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 её реактивность.

На рис.2 представлена диаграмма со сравнительной оценкой реактивности формовочной смеси с использованием свежего песка и с использованием отработанной смеси. Из диаграммы видно, что с увеличением количества оборотов отработанной формовочной смеси реактивность её 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 эта смесь имеет более высокую скорость взаимодействия компонентов, что позволяет впоследствии уменьшить дозировку составляющих смеси.

Для исследования структуры отработанных песков ХТС на смолах с олигофурфурилоксисилоксановым связующим был проведен следующий эксперимент. 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. 3 представлены снимки песка в исходном состоянии и после восьмикратного оборота. Можно предположить, что «бархатная» пыль на зернах является коксовой составляющей смолы.

Поэтому для исследования составов отработанных песков был проведен рентгенографический фазовый анализ. Рентгеносъемка проводилась на аппарате ДРОН-3.0

в медном излучении ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) с монохроматором на дифрагируемом пучке при $U = 30 \text{ кВ}, I = 30 \text{ А}$.

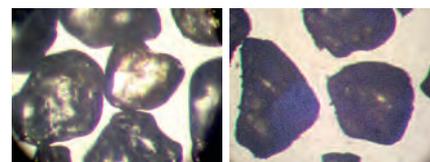
Дифрактограммы снимались в угловом интервале $2\theta = 16...75^\circ$.

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**

1. Предложено новое связующее ОФОС для ХТС на основе продуктов перестерификации 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.

2. Определены следующие 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.



↑ Рис. 3. Изменение зерновой структуры песка: а — исходное состояние песка; б — после восьмикратного оборота

3. 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 шестикратном её обороте по показателям прочности дополнительный ввод компонентов не требуется. Также установлено, что с увеличением количества оборотов отработанной формовочной смеси реактивность её 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.

4. 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.

5. 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» (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. ⚙️