

Н. С. Евтушенко /к. т. н./

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

Использование экологически чистых связующих в литейном производстве

Проведены исследования по использованию смол для экологически чистых холодно-твердеющих смесей на основе олигофурфурилоксисилаксанов с кислотными катализаторами, которые показали целесообразность их использования в литейных цехах заводов для получения качественных отливок. Исследование проводилось по стандартным методикам на прочность, живучесть, газотворность, газопроницаемость, осыпаемость, прилипаемость, выбиваемость и пригар. Разработаны математические модели свойств смеси и произведена оптимизация состава смеси. (Ил. 2. Табл. 1. Библиогр.: 10 назв.)

Ключевые слова: физико-механические и технологические свойства, холодно-твердеющая смесь, олигофурфурилоксисилаксаны, катализатор, математические модели, оптимизация.

Studies of resins using for environmentally friendly cold solidifying mixtures based on oligofurfuralxyloxane with the acid catalysts have been carried out, which have shown the expediency of their using in the cast shops for getting quality castings. The study was conducted according to standard techniques for strength, stability, gas making capability, gas permeability, breaking, adhesiveness, penetration and burning. The mixture properties math models have been developed and the mixture composition optimization has been made.

Key words: physical, mechanical and technological properties, cold-solidifying mixture, oligofurfuralxyloxane, catalyst, mathematical model, optimization.

Анализ литературных данных и постановка проблемы

Литые изделия составляют значительную долю по массе и трудоёмкости изготовления любого вида продукции машиностроения. От качества отливок, их точности и экономичности в итоге зависят качество и конкурентоспособность конечной продукции – двигателей, станков, автомобилей. Как показывает мировой опыт, совершенствование продукции машиностроения невозможно без существенного повышения сложности, качества, эксплуатационных свойств, точности и уменьшения толщины стенок и массы литых заготовок. За последние 30 лет в зарубежном машиностроении допуски и припуски на отливки были снижены в 1,5–2,0 раза и более, а металлоёмкость продукции на 10–20 % и более [1; 2].

Повышение сложности, точности и снижения толщины стенок литых деталей наряду с требованиями минимизации трудовых затрат и эффективной защитой окружающей среды значительно влияют на развитие технологий производства отливок. Это в полной мере относится и к технологии изготовления литейных форм и стержней.

Для того чтобы получить отливку, свободную от дефектов, формовочные и стержневые смеси, из которых изготавливают форму и стержни, должны удовлетворять комплексу определен-

ных свойств. Основной объем получаемых отливок (более 80 %) изготавливают в разовых формах, свойства которых влияют на качество отливок. Так, по имеющимся данным, 40–60 % дефектов отливок обусловлено неудовлетворительным качеством формовочных материалов и смесей.

На сегодняшний день в литейном производстве всё большее внимание уделяется холодно-твердеющим смесям (ХТС) с синтетическими смолами. За последние 10–15 лет холодно-твердеющие смеси стали основными в изготовлении стержней и форм в единичном и серийных производствах в промышленно развитых странах. Объем использования синтетических смол в литейном производстве весьма велик. Это определяется высокой прочностью смеси при небольшом расходе смолы, возможностью регулирования скорости отверждения смеси в большом диапазоне, отсутствием операции сушки и необходимости в сушильном оборудовании, лёгкой выбиваемостью смесей из внутренних полостей отливок и отливок из форм, низкой энергоёмкостью процесса, благодаря чему существенно упрощается и сокращается цикл изготовления отливки [3].

Однако остается одна проблема – это отрицательное влияние продуктов термодеструкции синтетических смол на безопасность жизнедеятельности человека и на окружающую среду [4]. При их использовании образуются от 30 до 40 %

(по массе) токсичных продуктов в виде газов и конденсата [5]. Отказаться сегодня от ХТС на смоляных связующих в литейном производстве практически невозможно. Поэтому разработка теоретических и технологических основ создания и применения экологически чистых связующих и составов холодно-твердеющих смесей для литейных форм и стержней с сохранением показателей их основных физико-механических и технологических свойств, разработка технологии их приготовления является актуальной задачей литейного производства.

Цель исследования

Изучение процесса создания, приготовления и использования экологически чистых холодно-твердеющих стержневых и формовочных смесей на основе олигофурфурилоксисилаксанов (ОФОС) для получения качественных отливок.

Результаты исследования

Авторами [6] предложено новое экологически чистое связующее ОФОС для ХТС на основе продуктов переэтерификации этилсиликата-40 (ЭТС-40) и фурфурилового спирта. Данное связующее может быть различных модифи-

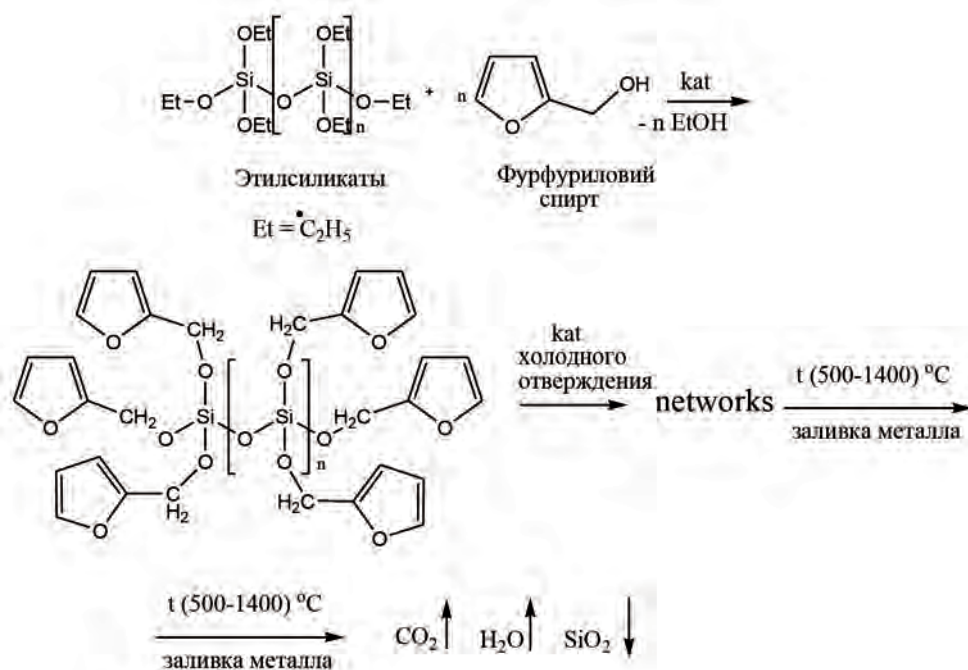
каций с содержанием от 4 до 6 молей фурфурилоксигрупп.

Для исследования основных физико-механических и технологических свойств холодно-твердеющих 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 %.

Смесь приготавливали следующим образом:

На 100 в. ч. кварцевого песка $2K_1O_3O_2$ по ГОСТ 29234.0 – 91 добавляли 1 в. ч. 50–70 % водного раствора кислоты. В качестве катализаторов были использованы бензолсульфо-кислота (БСК), паратолуолсульфо-кислота (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 ОФОС использовали разных модификаций.

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 CO_2 и пары H_2O и образуется твердый неорганический остаток SiO_2 , который можно использовать повторно.

Для исследования прочности смесей на сжатие изготавливали стандартные образцы. Для этого использовали девятиместную прессфор-

му. 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 [7; 8].

Были проведены исследования смесей на живучесть, газотворность, газопроницаемость и осыпаемость, прилипаемость, выбиваемость и пригар.

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 фурфуролиоксида 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 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.

Исследованиями установлено, что увеличение степени полимеризации смолы приводит

к увеличению прочности смеси, независимо от типа 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.

В работе было исследовано поведение ХТС на основе ОФОС в процессе термодеструкции. Для испытаний в корундовый тигель насыпался раздробленный порошок формовочной смеси, прошедший через сито с размером ячеек менее 0,1 мм. Смесь готовили на основе кварцевого песка 2К10302 по ГОСТ 29234.0-91, смолу ОФОС брали в количестве 2 в. ч. от массы песка. В качестве отвердителя были использованы паратолуолсульфокислота и бензолсульфокислота, которые брались в количестве 1 в. ч. Результаты дифференциально-термических и термогравиметрических исследований приведены на рис. 1.

Анализ кривых ДТА и ДТГ показывает, что пиролизические процессы идут в трех температурных диапазонах: до 250 °С, с 250 °С до 600 °С, с 600 °С и выше [9]. Общая потеря массы в образцах составляет от 2,5 до 3,5 %. Наиболее ин-

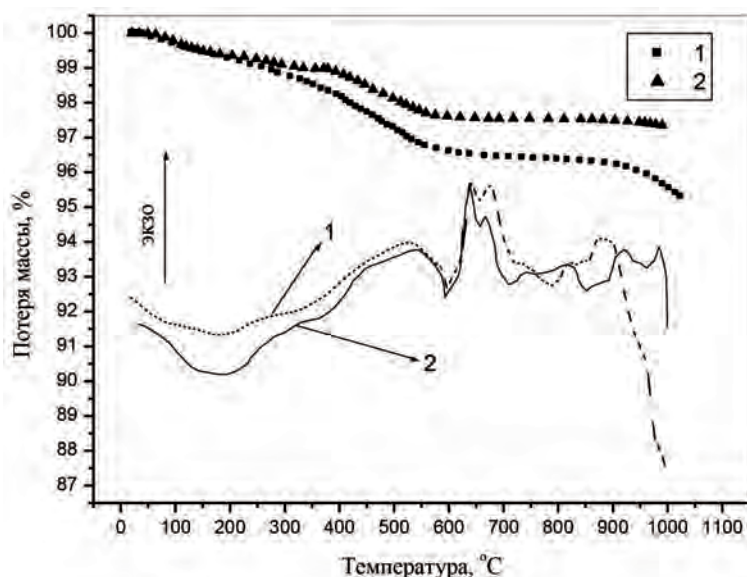


Рис. 1. Зависимость дифференциально-термического и термогравиметрического анализа ХТС на основе смолы ОФОС, отвержденной в присутствии: 1) ПТСК; 2) БСК

тенсивно потеря массы наблюдается в интервале 370–570 °С, 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, обладающей хорошей связующей способностью и термостойкостью, и 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 паратолуолсульфокислота (ПТСК) [10]. Интервалы варьирования факторов и их значения на основном, верхнем и нижнем уровнях приведены в табл. 1.

Матрица планирования эксперимента 2^{6-3} . В математической модели учитывалось не только влияние варьируемых факторов, но и их парные взаимодействия.

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. 2.

При построении номограммы считали, что для условий производства прочность на сжатие должна находиться в пределах от 1,0 до 1,5 МПа, а живучесть – от 7 до 10 мин. 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 мин, а прямая BC – 10 мин. Четырехугольник ABCD является множеством точек, удовлетворяющих требованиям к качеству песчано-смоляной смеси. Если предполагать, 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 AMNK.

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 требуемого 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 требованиям к качеству отливок, определяется

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

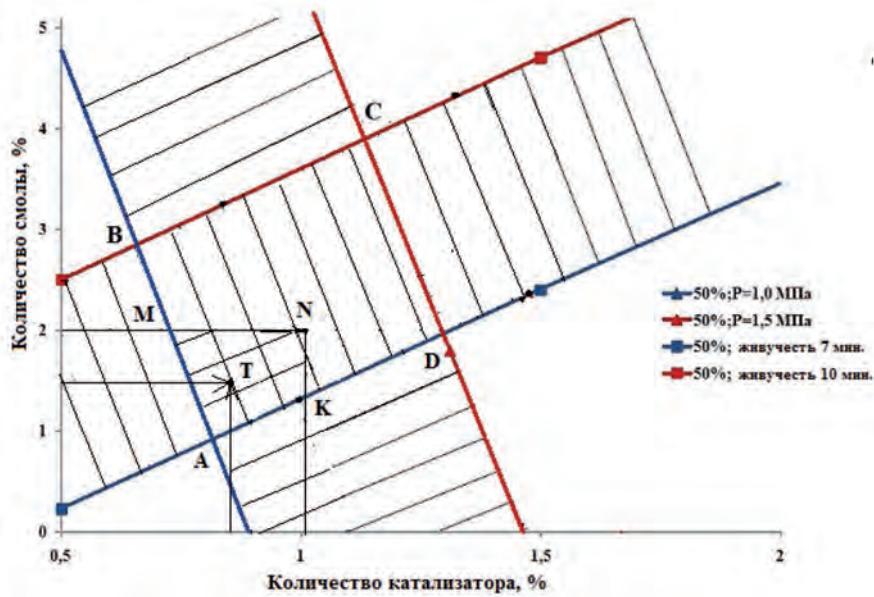


Рис. 2. Номограмма для определения оптимального состава смеси на основе ОФОС при концентрации катализатора 50 %

областью значений: для смолы ОФОС – от 1,0 до 2,0 % и для катализатора ПТСК – от 0,6 до 1,0 %.

Выводы

1. В работе предложено экологически чистое связующее ОФОС для ХТС на основе продуктов переэтерификации этилсиликата-40 (ЭТС-40) и фурфуроилового спирта, которое по своим свойствам не уступает зарубежным аналогам. Использование ОФОС обеспечивает экологическую безопасность технологического процесса в результате отсутствия выделений отравляющих и токсичных веществ как в «холодной» стадии процесса, так и при заливке расплавленным металлом, охлаждении, выбивке и утилизации формовочных и стержневых смесей.

2. 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. Исследовано поведение ХТС на основе ОФОС в процессе термодеструкции. 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 олигофурфуролоксисилаканов. По скорости нарастания прочности смеси катализатор ПТСК оказался лучшим, однако прочностные характеристики через 24 часа выше у катализатора ССК.

3. Экспериментально с применением методов 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 %. 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. Разработана номограмма для оперативного управления свойствами смеси, которая описывает зависимости между параметрами технологии и свойствами смеси.

4. Разработаны технологические процессы приготовления стержневых и формовочных ХТС на основе ОФОС с использованием свежих песков и на отработанных песках. Разработаны две группы составов смесей, которые различаются по технологическому признаку (циклу отверждения): с нормальным циклом отверждения ОФОС-N (20–40 мин) и ускоренным циклом отверждения ОФОС-S (5–10 мин).

Технологический процесс приготовления стержневых и формовочных ХТС на основе ОФОС для получения качественных отливок из черных и цветных сплавов был внедрен на ряде предприятий Украины.

Библиографический список

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. Болдин А. Н. 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. 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.

4. Пономаренко О. И. Экология производства ХТС в литейном производстве / О. И. Пономаренко, Н. С. Евтушенко, Г. В. Берлизева // Материалы III Международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве» (12–14 сентября 2011 г., г. Краматорск). – Краматорск: ДГМА, 2011. – С. 143–145.

5. Ткаченко С. С. Экология – как критерий эффективности литейного производства будущего / С. С. Ткаченко, А. Н. Болдин // Литье Украины. – 2013. – № 7 (155). – С. 29–30.

6. Патент на корисну модель UA № 23593 Україна. Спосіб одержання холоднотвердіючих сумішей / А. М. Каратеев, О. І. Пономаренко, Н. С. Євтушенко та ін. Заявка от 10.04.2007. Опубл. 25.05.2007. Бюл. № 7, 2007.

7. Пономаренко О. И. Использование смолы ОФОС в литейном производстве / О. И. По-

номаренко, А. М. Каратеев, Н. С. Евтушенко и др. // Процессы литья. – 2010. – № 6. – С. 27–32.

8. Охрименко Г. П. Использование ХТС на основе ОФОС в компрессорном и энергетическом машиностроении / Г. П. Охрименко, Н. С. Евтушенко, Г. В. Палиенко // Литейное производство. – 2014. – № 3. – С. 10–13.

9. 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 (12–14 декабря 2011 г., г. Киев). – Киев: ФТИМС НАН Украины, 2011. – С. 102–103.

10. Пономаренко О. И. Оптимизация составов холоднотвердеющих смесей на основе олигофурурилооксисиликсанов / О. И. Пономаренко, Н. С. Евтушенко, А. В. Бережная // Материалы Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейной индустрии» (19–21 октября 2010 г., г. Киев). – Киев: ФТИМС АН Украины, 2010. – С. 281–282.

Поступила 03.03.2016

