

УДК 621.744.3

Каратеев А. М., Пономаренко О. И., Евтушенко Н. С., Восковец В. Г., Литвинов Д. А.

ПОЛУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ОТЛИВОК НА ОСНОВЕ СМОЛЯНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Одним из современных способов получения стержней и форм является использование холоднотвердеющих смесей (ХТС), поэтому разработка новых экологически чистых их составов является актуальной задачей литейного производства.

Из всех ХТС наиболее широко применяются формовочные смеси с жидким стеклом и синтетическими смолами. В производстве крупных стальных и чугунных отливок использование ХТС позволяет резко сократить технологический цикл за счет ликвидации объемной или поверхностной сушки форм, повысить производительность труда, удешевить стоимость оборудования путем замены комбинированных методов уплотнения виброуплотнением.

В настоящее время широкое распространение получили холоднотвердеющие смеси с синтетическими смолами [1], что объясняется, прежде всего, их высокой прочностью, небольшим расходом (1–2 %), возможностью регулирования прочности и скорости отверждения в большом диапазоне. При применении ХТС со смолами в несколько раз сокращается цикл изготовления стержней, улучшается чистота поверхности отливки, снижается брак [2].

Анализ литературных источников показал, что у существующих смол главным недостатком является токсичность веществ, которые выделяются при термодеструкции, такие как фенол, формальдегид, крезол и другие.

На кафедре полимерных композиционных материалов и покрытий совместно с кафедрой литейного производства НТУ «ХПИ» разработано новое экологическое связующее на основе олигофурфурилоксисиланов (ОФОС) [3]. Новое олигомерное связующее представляет собой подвижную жидкость темно-коричневого цвета, которая отверждается под действием кислотных отвердителей. Связующее не имеет в своем составе ядовитых либо отравляющих веществ – типа мочевиноальдегидных либо феноло-формальдегид-фуральных смол, которые изначально имеют в своем составе фенолы и альдегиды и выделяют их при термической деструкции связующих во время заливке формы расплавленным металлом.

Целью данной работы является разработка технологического процесса на основе олигофурфурилоксисиланов и определение эффективности работы различных кислотных катализаторов, таких как бензосульфокислота (БСК) и паратолуолсульфокислота (ПТСК).

Известно, что прочность и другие свойства полимера зависят от химического строения структуры [4]. На поверхности формы должна быть такая структура, которая не разрушалась бы по возможности дольше при высоких температурах. Высокую прочность при затвердевании образуют полимеры, имеющие пространственную сетчатую структуру, т. е. наряду с продольными связями в их макромолекулах имеются и поперечные связи. Именно этим требованиям отвечает связующее на основе олигофурфурилоксисиланов.

Связующее ОФОС можно получить разных модификаций с содержанием от 4 до 7 молей фурфурилоксигрупп. В зависимости от количества молей фурфурилоксигрупп связующее делят на MF4, MF5, MF6 с содержанием 4, 5, 6 фурфурилоксигрупп соответственно.

При приготовлении смеси в качестве наполнителя использовали кварцевый песок марки 2К1О₁02 ГОСТ 2138-91. Это обусловлено тем, что следует стремиться к минимальному расходу смолы с учетом достижения достаточной общей и поверхностной прочности. Желательно применение обогащенных песков с содержанием глинистой составляющей не более 0,2 %.

Смесь готовят таким образом: На 100 в.ч. кварцевого песка по ГОСТ 29234.0-91 добавляют 1,0 в.ч. 50–70 % водного раствора ПТСК или БСК и смесь тщательно смешивают на

протяженні 60 секунд, потім к цій суміші додають 2 в. ч. зв'язуючого і знову ретельно перемішують на протяженні 120 секунд. Суміш подають для заповнення опоки або стержневого ящика. Отвердження композиції проходить на протяженні 10–30 хвилин і це час залежить від концентрації каталізатора, кількості і його хімічної природи, а також від кількості молей фурфурілоксигруп в зв'язуючому ОФОС.

Були проведені дослідження сумішей на живучість, газотворність, газопроницаємість і осыпаємість. По отриманим даним визначено, що живучість сумішей на основі зв'язуючих MF4, MF5 і MF6 (число показує на ступінь полімерізації) в присутстві каталізаторів БСК і ПТСК знаходиться в межах 3–17 хвилин. Причому збільшення концентрації каталізатора призводить до зменшення живучості. Вологість сумішей залежить від концентрації каталізатора таким чином: при збільшенні концентрації каталізатора вологість суміші зменшується. Осыпаємість всіх сумішей незначительна. В табл. 1 приведені дані по наростанню міцності зразків з досліджуваних сумішей.

Таблиця 1

Значення міцності досліджуваних зразків

Смола	Каталізатор	Міцність середня, кг/см ²					
		0	15 мин	30 мин	60 мин	180 мин	24 ч
MF4	50 % БСК	2,8	3,5	5,4	12,8	19,5	47,1
MF5	50 % БСК	2,5	6,0	6,1	12,0	18,5	49,0
MF6	50 % БСК	4,0	6,9	7,7	14,1	19,5	51,5
MF4	50 % ПТСК	5,7	6,0	8,9	12,0	31,5	60,0
MF5	50 % ПТСК	4,5	7,3	9,5	27,0	35,0	43,2
MF6	50 % ПТСК	5,2	7,9	10,3	17,4	19,0	30,0
MF4	70 % БСК	4,7	6,5	8,5	13,3	15,4	24,4
MF5	70 % БСК	4,0	5,8	8,9	14,0	18,5	28,8
MF6	70 % БСК	4,5	6,5	9,6	13,5	20,6	39,0
MF4	70 % ПТСК	5,0	8,6	14,1	18,5	28,0	29,5
MF5	70 % ПТСК	6,5	11,7	15,0	30,0	29,2	34,0
MF6	70 % ПТСК	7,2	9,3	12,0	28,5	29,0	38,3

На рис. 1 приведена кінетична залежність наростання міцності формувочної і стержневої суміші з використанням зв'язуючого типу MF5 в присутстві різних каталізаторів. З графіка видно, що міцність зразків, випробування яких проводилось одразу після вилучення з форми і по закінченню деякого часу (до 150 хвилин), збільшується з зменшенням концентрації каталізатора. Т. е. міцність зразків з каталізатором ПТСК 50 % вище, ніж з ПТСК 70 %. Це обумовлено більшою активністю іонів водороду.

Необхідно звернути увагу, що зразки з каталізатором БСК 50 % в даному проміжку часу мають більшу міцність, ніж зразки з каталізатором ПТСК 50 %. Для зразків, виготовлених з суміші з використанням зв'язуючого MF6, дана залежність аналогічна (рис. 2). Порівняльна оцінка наростання міцності сумішей з використанням зв'язуючого типу MF в присутстві різних каталізаторів приведена на рис. 3.

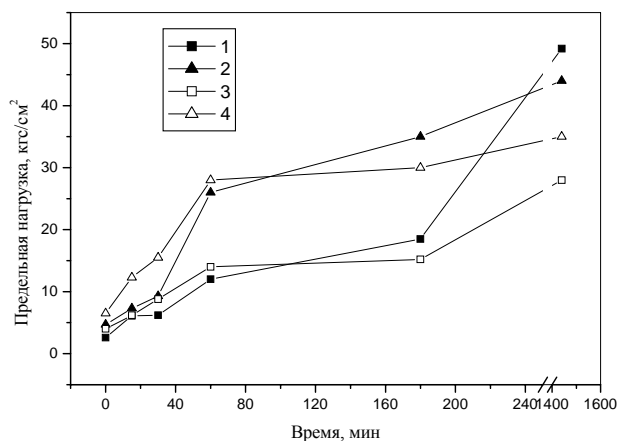


Рис. 1. Кинетическая зависимость нарастания прочности смеси с использованием связующего типа MF5 в присутствии катализаторов:

1 – БСК 50 %; 2 – ПТСК 50 %;
3 – БСК 70 %; 4 – ПТСК 70 %

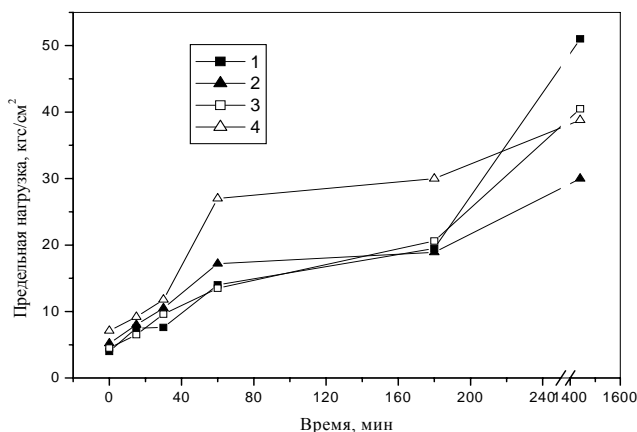


Рис. 2. Кинетическая зависимость нарастания прочности смеси с использованием связующего типа MF6 в присутствии катализаторов:

1 – БСК 50 %; 2 – ПТСК 50 %;
3 – БСК 70 %; 4 – ПТСК 70 %

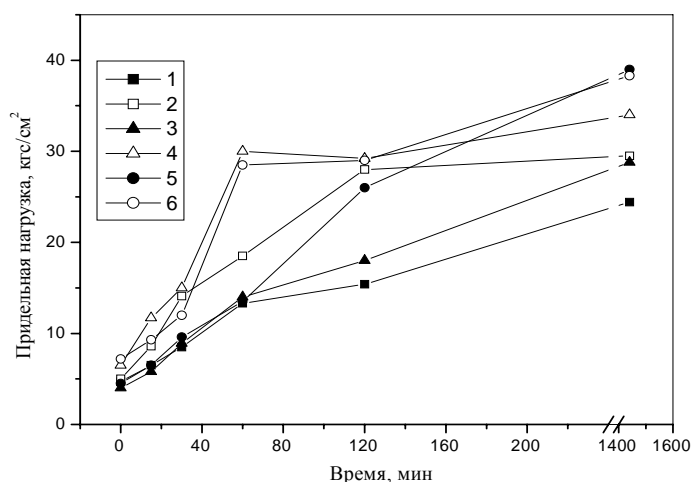


Рис. 3. Кинетическая зависимость нарастания прочности смеси с использованием связующего типа MF в присутствии различных катализаторов:

1 – MF4 в присутствии катализатора БСК 70 %; 2 – MF4 в присутствии катализатора ПТСК 70 %; 3 – MF5 в присутствии катализатора БСК 70 %; 4 – MF5 в присутствии катализатора ПТСК 70 %; 5 – MF6 в присутствии катализатора БСК 70 %; 6 – MF6 в присутствии катализатора ПТСК 70 %

При сравнении прочности формовочных и стержневых смесей с использованием разных типов связующих в присутствии катализаторов БСК 70 % и ПТСК 70 % (рис. 4). Сравнивая прочность смесей с разными связующими (MF4, MF5 и MF6), можно сделать вывод, что увеличение степени полимеризации n приводит к увеличению прочности, независимо от катализатора.

Новое связующее для холоднотвердеющих смесей выделяет при заливке металла в форму в результате термической деструкции в атмосферу CO_2 и пары H_2O и образуется твердый неорганический остаток SiO_2 , которые можно использовать повторно.

Предложенные составы ХТС были апробированы в производственных условиях на ОАО «Турбоатом» г. Харьков, где показали свою высокую эффективность. Изготовленные стержни обладали не только высокими прочностными свойствами, но и позволили уйти от такого брака как пористость в отливках.

ВЫВОДЫ

1. Разработанный в НТУ «ХПИ» олигомер (ОФОС) – связующее для ХТС на основе продуктов переэтерификации этилсиликата-40 (ЭТС-40) и фурфуролилового спирта представляет собой абсолютно экологически чистое связующее, которое по своим свойствам, относительно скорости отверждения песчаных смесей и скорости набора прочности на сжатие и разрыв, не уступает зарубежным аналогам типа ХТС фирмы «Ashland» (Великобритания) и подобным отвердителям Российского, Итальянского производства и др.

2. Особенностью отвердителя ХТС является отсутствие как в составе ОФОС, а также и при термической деструкции связующего после заливки металла в формы выделения в окружающую среду (помещения цеха) опасных ядовитых веществ. При заливке металла в формы не выделяется никаких вредных, ядовитых или с неприятным запахом веществ, отсутствует пригар и очистка отливок минимальна.

3. Были исследованы смеси на газотворную способность, влажность, газопроницаемость, осыпаемость, огнеупорность и выбиваемость. Газотворная способность находится в пределах 12,0–15 см³/г, что несколько ниже допустимого параметра для ХТС. Осыпаемость 0,1–0,5 %, прилипаемость смеси к стержневому ящику и пригар минимальны. Живучесть смеси составляет 3–17 минут. Ею можно управлять, изменяя меру полимеризации n и концентрацию катализаторов.

4. Содержание связующего в ХТС – основной показатель состава, определяющий уровень прочностных характеристик стержней и форм, качество отливок, санитарно-гигиенические характеристики процесса и его технико-экономическую эффективность. Увеличение меры полимеризации n приводит к увеличению прочности. По скорости нарастания прочности катализатор ПТСК оказался лучшим, однако прочностные характеристики через 24 часа лучше у катализатора ССК.

5. По технологическому признаку (циклу отверждения) предлагается две группы составов: для смесей с нормальным циклом отверждения ОФОС-N (20–40 минут) и ускоренным циклом отверждения ОФОС-S (5–10) минут. Кроме того, разработаны меры по замедлению скорости отверждения при температуре песка и воздуха свыше 300 °С и ее увеличения при низких температурах.

6. Таким образом, использование ОФОС-связующих имеет следующие преимущества:

- упрощена технология получения олигомерного связующего и технология изготовления форм и стержней в условиях ХТС;
- обеспечены экологичность технологического процесса в результате отсутствия выделения отравляющих и токсичных веществ, как в «холодной» стадии процесса, так и при заливке расплавленным металлом, охлаждение, выбивка и утилизация формовочных смесей;
- высокие экономические факторы – цена формовочных смесей для форм и стержней, возможность экономии металла за счет повышения точности литья, снижение толщины стенок, улучшение поверхности отливок и быстрое рассыпание стержней при извлечении изделий из форм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуковский С. С. Технологические показатели синтетических связующих, производимых предприятием «Уралхимпласт – Кавенаги» / С. С. Жуковский // *Литейщик России*. – 2007. – № 5.
2. Мельников А. П. Использование холоднотвердеющих смесей в производстве стержней для отливок из железоуглеродистых сплавов / А.П. Мельников // *Литейщик России*. – 2009. – № 1. – С. 19–22.
3. Патент на корисну модель № 23593 Україна. Спосіб одержання холоднотвердіючих сумішей / Каратєєв А. М., Пономаренко О. І., Євтушенко Н. С. та ін. – Опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7, 2007 р.
4. Медведев Я. И. Технологические испытания формовочных материалов / Я. И. Медведев, И. В. Валисовский. – М. : Машиностроение, 1973. – 312 с.