

**Технология,  
оборудование, САПР  
и экология литейного  
производства**

*It is shown that using of data on thermo-decomposition of binding component will help to develop foundry technology with optimal characteristics.*

Д. М. КУКУЙ, БНТУ, А. П. МЕЛЬНИКОВ, А. В. ЧЕРАПОВИЧ, ОАО «БЕЛНИИЛИТ»,  
В. Л. АКУЛИЧ, СООО «МИКРОЭКСПРЕСС ИНТЕРНЭШНЛ»

УДК 621.74

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ ПРОЦЕССОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВОГО  
СВЯЗУЮЩЕГО СИСТЕМЫ Cold-Box-Amin**

Очень часто причиной образования таких литейных дефектов, как горячие трещины, является излишняя прочность стержней и соответственно их низкая податливость при охлаждении отливки.

Основой современной связующей системы, применяемой для производства стержней по технологии Cold-box-Amin, является полиуретан (табл. 1).

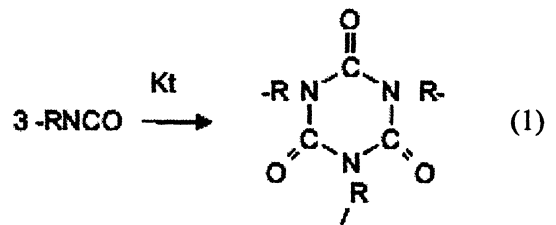
Таблица 1. Влияние природы диизоцианатов (ДИ) на термическое поведение литевых полиуретанов (ПУ) [1]

ДИ	$T_{\text{макс. окисл.}}$ °С <sup>1</sup> (ПЭА)	$T_{\text{нач. пот. мас.}}$ °С <sup>2</sup>	$T_{\text{мин.}}$ °С <sup>3</sup>	$T_2$ , ч 140 °С <sup>4</sup>	$E_2$ , кДж/ моль <sup>5</sup>	$K_{\text{гр}}$ 100 °С <sup>6</sup>
МДИ	283	320	-18	28,9	111,4	0,54
НДИ	236	218 (ПЭА)	-6	8,3	107,2	0,30
СИМДИ	235	301	2	7,3	84,5	0,69
ТДИ	234	264	-22	6,5	120,0	0,72
КДИ	217	260	-	3,6	105,9	0,92
ТОДИ	212	279	0	6,1	108,9	0,39
ВгТДИ	212	260	-8	4,5	101,7	0,76
ГМДИ	208	256	-35	3,1	67,0	0,52
СНЗГМДИ	200	250	-30	1,5	108,9	-
ИФДИ	199	248	-	1,2	-	-

Примечание. МДИ – 4,4'-дифенилметандиизоцианат; НДИ – 1,5-нафтилендиизоцианат; СИМДИ – 3,3'-дихлор-4,4'-дифенилметандиизоцианат; ТДИ – 2,4-толуилендиизоцианат; КДИ – 1,4-ксилилендиизоцианат; ТОДИ – 3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат; ВгТДИ – 1-метил-3,5-дибромфенил-2,4-толуилендиизоцианат; ГМДИ – 1,6-гексаметилендиизоцианат; СНЗГМДИ – диметил-1,6-гексаметилендиизоцианат; ИФДИ – изофорондиизоцианат.

<sup>1</sup> – температура максимума пика термоокислительной деградации ПУ, оцененная методом ДТА; <sup>2</sup> – температура начала потери массы ПУ, оцененная методом ТГА; <sup>3</sup> – температура минимума эластичности на кривых динамического механического поведения ПУ; <sup>4</sup> – время химической релаксации напряжения по А. В. Тобольскому; <sup>5</sup> – энергия активации разрыва химических связей, оцененная по методу релаксации напряжения; <sup>6</sup> – коэффициент теплостойкости по условной прочности при растяжении.

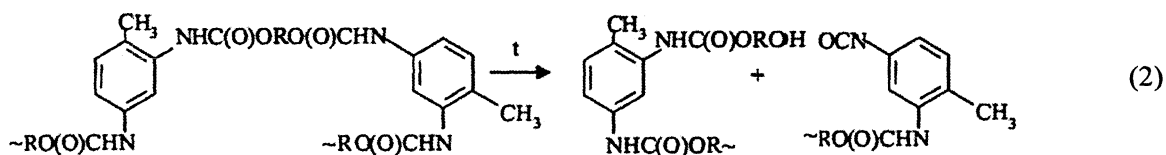
Формирование сетки ПУ исключительно за счет уретановых групп не приводит к получению достаточно термостойких полимеров. В то же время существуют мало подверженные воздействию повышенных температур изоциануратные связи, полученные реакцией циклотримеризации изоциануратных групп. Причем температура расщепления изоцианурата в 1,8 раза выше по сравнению с уретаном и в 2,5 раза выше по сравнению с аллофанатом (270, 150 и 120 °С соответственно). Поэтому синтез полиуретанизоциануратов (ПУИЦ) проводится с применением специфически действующих катализаторов циклообразования:



где R – фрагмент цепи полиуретана.

При исследовании методом ИК спектроскопии кинетики процесса тримеризации было установлено, что реакция имеет второй порядок по мономеру для необратимых процессов. Ввиду того что эти катализаторы наряду с тримерообразованием ускоряют также реакции образования уретанов и аллофанатов, сетчатая структура ПУИЦ имеет набор этих связей. Качественная и количественная картина их содержания существенно отражается на свойствах полимера и особенно на высокотемпературном поведении ПУИЦ.

Известно, что процесс термического разрушения (рис. 1, [2, 3]) полимерного материала при интенсивном тепловом воздействии является сложным физико-химическим процессом:



Результаты термогравиметрического анализа образцов пенополиуретана и стеклонаполненных эпоксидных смол, полученные в атмосфере азота при скоростях нагрева от 5 до 100 °С/мин в термоаналитическом комплексе «Du Pont-9900», приведены на рис. 1. При перестроении этих результатов в координатах масса – температура можно видеть, что кривые становятся подобными друг другу и могут быть охарактеризованы зависимостью положения участка резкого изменения массы от температуры.

Для математического описания процесса термического разрушения часто применяют известные зависимости активационного (аррениусовского) типа. Однако в этом случае не удается с достаточной степенью точности описать участок интенсивного термического разложения вещества. Для построения модели со степенью точности, приемлемой для моделирования поведения материалов в реальных условиях эксплуатации, применяют подход, основанный на использовании набора зависимостей активационного типа. Расчеты, связанные с определением параметров данных моделей, с увеличением их числа теряют устойчивость и не дают физически обоснованных величин энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Использование более простого полуэмпирического подхода, учитывающего как физическую, так и химическую природу сложного по внутренней структуре процесса позволяет создать математическую модель, не противоречащую экспериментальным данным, и корректно интерполировать и в некоторой степени экстраполировать результаты расчета.

Процесс терморазложения полимерных материалов в атмосфере азота может рассматриваться как трехстадийный. Каждый из трех участков может быть идентифицирован и определен следующим образом:

- активационное разложение полимера;
- потеря устойчивости полимерного вещества и быстрый процесс коксообразования;
- медленный процесс деструкции коксового остатка.

Каждый участок в соответствии с реализуемым механизмом процесса требует своего математического описания. Содержание остатка твердого вещества в образце для каждого участка соответствует следующим значениям: от 100 до 95 % – полимер разлагается по активационному механизму; от 95 до 40 % – разложение неустойчивого органического соединения; от 40 до 0 % – разложение коксового остатка.

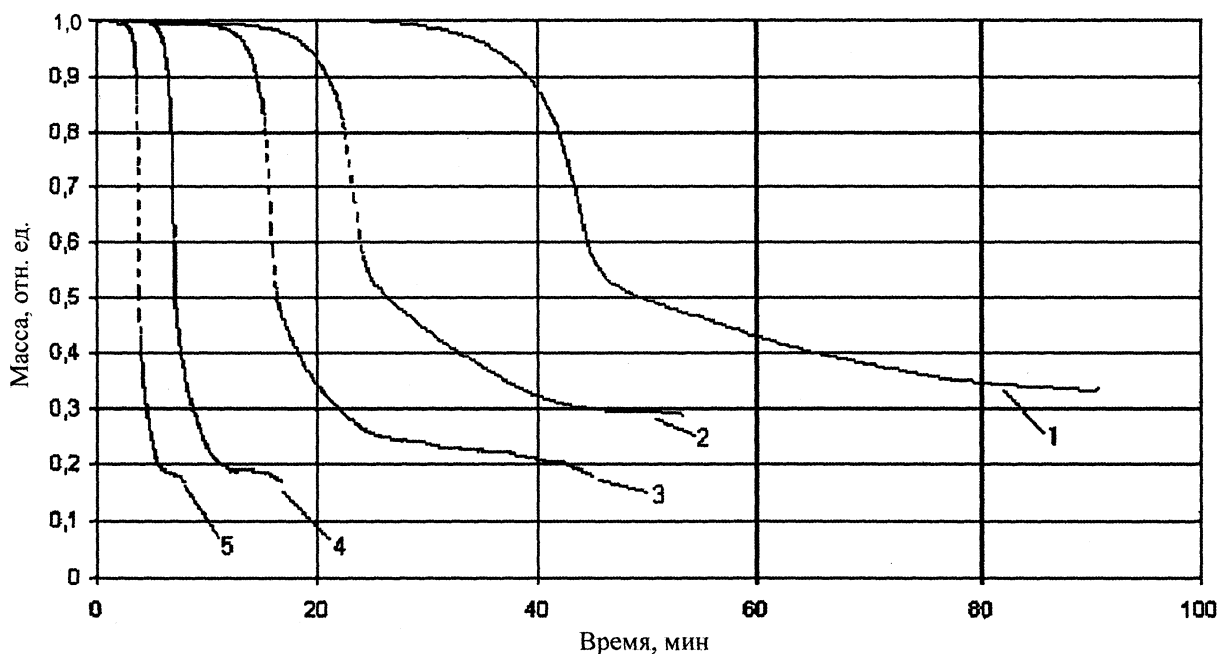


Рис. 1. Зависимость относительной массы от времени нагрева в измерительной ячейке для ППУ: 1 – скорость нагрева 5 °С/мин; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100 °С/мин

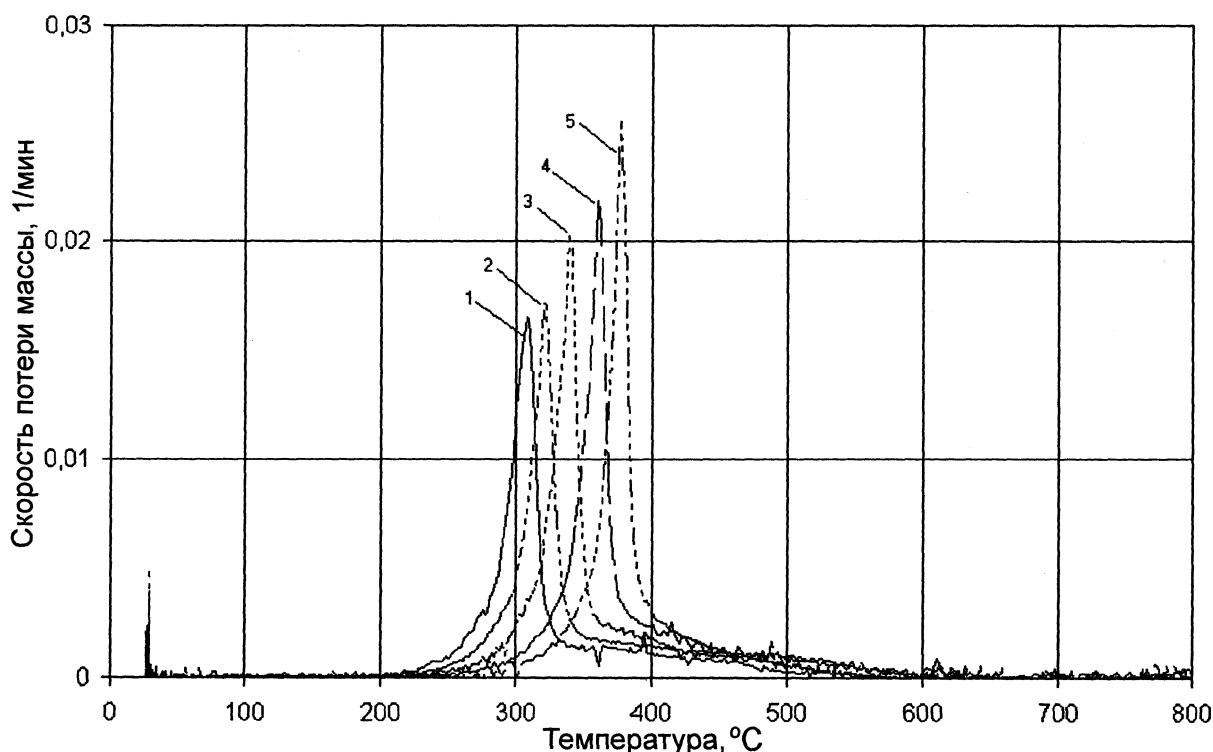


Рис. 2. Зависимость скорости потери массы от температуры для ППУ: 1 — скорость нагрева 5 °С/мин; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 50; 5 — 100 °С/мин

Для первого участка наилучшее совпадение расчета с экспериментом наблюдается при применении математического описания процессов активационного типа (уравнение Аррениуса).

Значения энергии активации для данного участка, рассчитанные по стандартной кинетической модели, в случае ППУ лежат в пределах 60–100 КДж/моль. Учет наличия данного участка приобретает особую значимость при описании процессов, идущих с низкими скоростями подъема температуры (менее 5 °С/мин). В связи с тем что в литейном производстве стержни нагреваются со значительно большими скоростями, в разрабатываемой модели этот участок можно не учитывать.

Участок резкого изменения массы образца обусловлен быстро протекающим процессом разложения органического вещества полимера. Это связано с потерей его термодинамической устойчивости. Величина барьера распада обычных С–С и других связей в полимере сопоставима с величиной энергии теплового движения молекул и процесс идет по механизму, напоминающему механизм испарения (кипения) вещества. Процесс протекает в достаточно узком интервале температур и скорость его определяется отклонением от некоторой характеристической температуры — температуры полной потери устойчивости. Представленные на рис. 2 зависимости скорости потери

массы образцов от температуры имеют резко выраженный экстремум скорости потери массы образцов от температуры. Как видно из рисунка, чем выше скорость нагрева, тем при более высокой температуре будет разлагаться полимер.

Поскольку максимальное значение скорости процесса достигается в области значений потерь масс, близких к 50%, для описания процесса может быть использована модель, в которой за характеристическую температуру принимается значение температуры, соответствующей температуре 50%-ной потери массы образца (для стеклонеполненных образцов — массы связующего). Таким образом, потерю массы можно описать следующей зависимостью:

$$m = 1/(1 + (T/T_0)^n), \quad (3)$$

где  $m$  — относительная потеря массы  $m = m_t/m_0$  ( $m_t$  — текущее значение массы образца);  $m_0$  — исходное значение массы образца;  $T$  — температура;  $T_0$  — характеристическая температура;  $n$  — постоянная для данного типа вещества.

Для подтверждения применимости уравнения (3) на рис. 3 приведены зависимости потери массы от температуры в координатах, которые линеаризуют зависимости, соответствующие данному уравнению.

Как видно из рисунка, при приближении к температуре  $T_0$  ( $\lg T_0 = 2,5–2,6$ ) зависимости приоб-

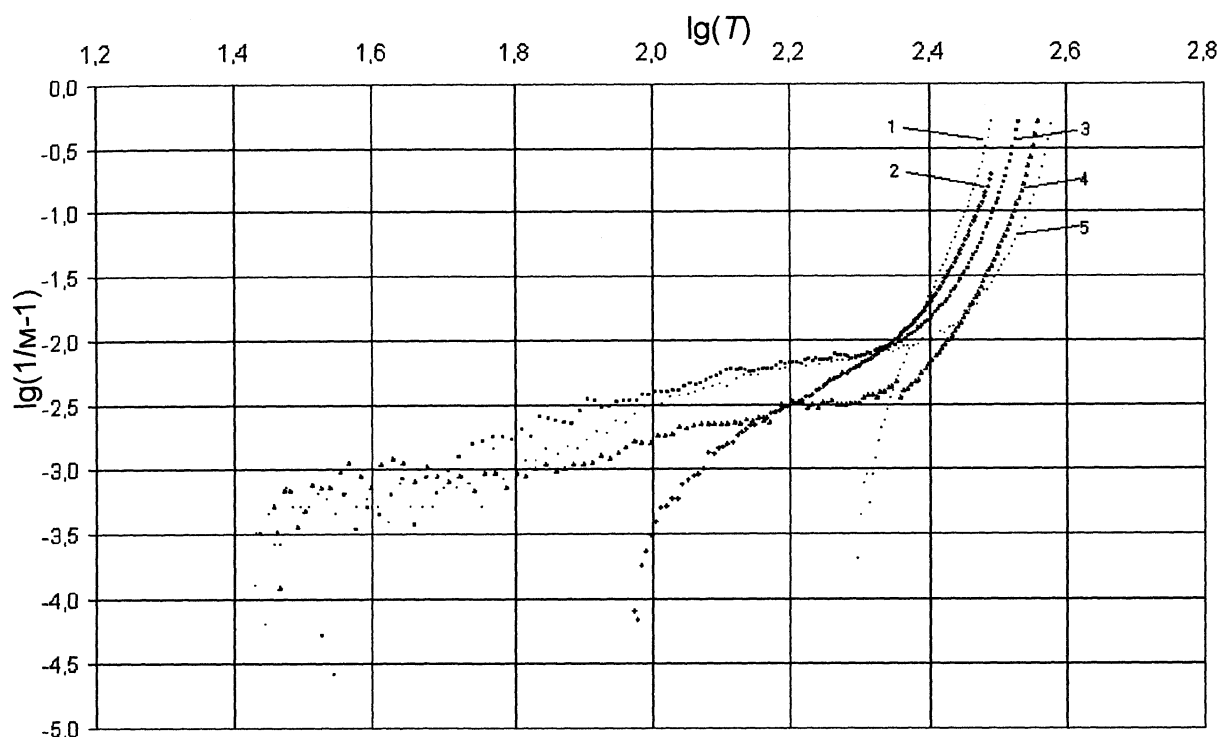


Рис. 3. Зависимость массы от температуры в координатах уравнения (3) для ППУ: 1 – скорость нагрева 5 °С/мин; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100 °С/мин

ретают крутой наклон (характеризуемый величиной  $n$ ) и становятся параллельными.

Временная зависимость процесса может быть учтена неявным образом через скорость нагрева:

$$T = T_{\text{нач}} + vt, \quad (4)$$

где  $T$  – температура;  $T_{\text{нач}}$  – температура в момент начала эксперимента;  $t$  – время эксперимента;  $v$  – скорость повышения температуры.

Анализ процесса разложения коксового остатка показал, что в области исследованных температур он не носит явно выраженного активационного характера. Возможно его скорость определяется такими факторами, как ограниченный размер поверхности сформировавшейся пористой структуры и процессами диффузии продуктов реакций.

Процессы подобного типа со сложной внутренней природой хорошо описываются уравнением, параметры которого определяются фрактальной размерностью исследуемого объекта. Уравнение закона растянутой экспоненты (уравнение Кольрауша) или аналогичное более общее уравнение Ерофеева–Колмогорова имеет следующий вид:

$$m = \exp(-Ct^k), \quad (5)$$

где  $k$  – постоянная для данного типа процесса (вещества);  $C$  – величина, определяющая скорость процесса, зависит от условий его протекания и является аналогом константы скорости реакции.

Параметры приведенных выше уравнений были оценены по экспериментальным термогравиметрическим кривым методом линейной регрессии.

Результаты расчета параметров процесса по описанной выше модели приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, коэффициенты  $T_0$  и  $C$  являются функциями скорости повышения температуры. В исследованных пределах данные функции близки к линейным.

На величины  $n$  и  $k$  скорость роста температуры не оказывает явно выраженного влияния. Из этого следует полагать, что их значения определяются химической природой полимеров. Для рассмотренных материалов, например, наличие в основной цепи полимера полиуретана атома азота приводит к снижению термической стабильности данного полимера по сравнению с эпоксидными смолами, что отражается в более низких значениях величины  $T_0$ . Стабильность параметров математической модели полиуретанов и стеклонеполненных эпоксидных смол указывает на возможность ее применения при обработке экспериментальных термогравиметрических результатов и их прогнозе для различных, в том числе литейных материалов.

Разработка современной литейной технологии невозможна без компьютерного моделирования, так как только благодаря ему возможно на ранней стадии увидеть не только кристаллизацию металла, но и определить вероятность возникновения различных литейных дефектов (при правильном

Таблица 2. Параметры моделей термического разложения ППУ и стеклопластиков

Образец	Скорость роста температуры, °С/мин	Параметры уравнений					
		(3)		(5)			
		$T_0, ^\circ\text{C}$	$n$	$C$	$k$		
FR-3725	20	352	18,4	18,6	0,780	0,226	0,264
FR-3725	50	374	19,0		0,994	0,272	
FR-3725	100	392	18,4		1,210	0,293	
ППУ 305-А	20	386	12,4	13,0	0,671	0,264	0,211
ППУ 305-А	50	408	13,5		0,943	0,160	
ППУ 305-А	100	432	13,1		1,225	0,268	
Стеклонаполненная эпоксидная смола	20	476	—	10,8	0,641	0,180	—
Стеклонаполненная эпоксидная смола с антипиреном	20	406	—	9,4	0,596	0,350	—

Примечание. Значения параметров модели для стеклопластиков получены при содержании стекловолокна 61 и 78% для материалов, приведенных в предпоследней и последней строках таблицы соответственно.

задании исходных параметров), что позволит своевременно внести необходимые корректировки.

Программные продукты, имеющие мощный спектр функциональных возможностей, открывают реальную перспективу создания оптимальной технологии изготовления отливок. Технология, разработанная с их помощью, учитывает все необходимые элементы, обеспечивающие максимальное качество отливки, и условия, в которых должно работать готовое изделие (например, при анализе микроструктуры).

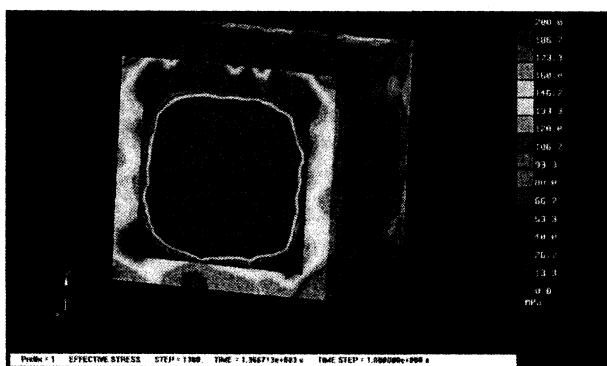
При проведении моделирования поведения стержней с различной толщиной стенки были приняты условные физико-механические характеристики (прочности, термостойкость, теплопроводность и др.) стержня и формы, точные значения которых не имели принципиального значения для данного расчета (была выбрана постепенная потеря прочности стержня после достижения 700 °С), важно было определить влияние одного параметра (а именно толщины стенки стержня) при прочих равных условиях на напряжения, возникающие в отливке при охлаждении.

Расчет показал значительную разницу в напряжениях (рис. 4, 5) и скоростях охлаждения у одинаковых моделей отливок при идентичных свойствах литейной формы металла при одном лишь изменении толщины стенки стержня.

Как видно из рисунков, пустотелый стержень гораздо быстрее разрушается, а напряжения, возникающие в отливке, гораздо ниже. Это подтверждается и распределением температур при охлаждении – при пустотелом стержне стенки отливки теплее, чем при сплошном, что также снижает возникающие напряжения. При дальнейшем охлаждении сплошной стержень, саккумулировав тепло отливки, начнет отдавать его назад, а с пустотелым – отливка начнет немного быстрее охлаждаться, но за это время пустотелый стержень потеряет свою прочность и будет разрушен, при этом растягивающие напряжения в отливке от стержня возникать практически не будут, что позволит отливке иметь свободную усадку.

Таким образом, использование данных о термодеструкции связующего (табл. 1, 2) поможет разрабатывать литейную технологию с оптимальными характеристиками.

Правильный подбор параметров литейной формы и стержня (толщин их стенок) с учетом термостойкости связующего и времени прогрева стержня и формы, а также кристаллизации металла позволит проводить точное моделирование литейной технологии и соответственно разрабатывать литейную технологию, максимально приближенную к реальным условиям заливки.



**Литература**

1. Кирпичников П. А., Зенитова Л. А., Бакирова И. Н. Температуростойкость полиуретанизоциануратов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Казань, 1999. № 1.
2. Сиренко В. С., Кандырин Л. Б., Суриков П. В. Моделирование термодеструкции полиуретанов и эпокси-  
ной смолы в инертной атмосфере // Вопросы атомной науки и техники. М., 2003. Вып. 1 (20).
3. Цыганова Е. А., Сергеева Е. А., Мукменева Н. А., Сопин В. Ф., Зенитова Л. А. Термический  
анализ жестких пенополиуретанов, содержащих оксиэтилидендифосфоновую кислоту // Электронный журнал «Исследовано  
в России». Казань, 2001.