



It is determined, that there exists direct relationship between the mechanism of the cover fastness forming and the mechanism of the mold core fastness forming. The methods of investigations of the physico-mechanical characteristics of polyurethane films can be used for study of characteristics of the binding materials of the Cold-box-amin system.

Д. А. КУДИН, НП РУП «Институт БелНИИлит»

УДК 621.74

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ СТЕРЖНЕЙ СИСТЕМЫ КОЛД-БОКС-АМИН

Данные, полученные при проведении работ по определению физико-механических характеристик полиуретанового покрытия, подтверждают существующую теорию формирования прочности стержней системы Колд-бокс-амин, основанную на особенностях структуры полиуретанового связующего. В результате выполнения работы получены дополнительные данные по вкладу основных технологических факторов в процесс формирования прочности полиуретанового адгезива. Анализ полученной информации может использоваться для разработки практических рекомендаций по применению Колд-бокс-амин-процесса.

Согласно данным, полученным при исследовании с помощью растрового электронного микроскопа структуры отвержденного связующего системы Колд-бокс-амин [1, 2], основу такого связующего составляют сшитые глобулы полиуретана. Прочность сшивки глобул является определяющей величиной когезионной прочности связующего, так как при рассмотрении поверхности излома образца, характеризуемого когезионным типом разрыва, признаков трансгранулярного разрушения обнаружено не было. Мостики связующего разрушаются путем отделения глобул друг от друга.

Процесс образования полиуретана за счет продувки газообразным катализатором протекает практически мгновенно. Центрами начала протекания реакции являются поверхность раздела наполнитель – полимер (экзогенный центр полимеризации) и центральный объем связующего (эндогенный центр полимеризации). В ходе протекания реакции растворитель связующего вытесняется и локализуется в подкорковой зоне связующего (между экзогенной и эндогенной зонами). Плотные слои глобул полиуретана оказываются окружены слоями растворителя. Такой слой растворителя действует как разделительный и предопределяет места будущих разрывов мостиков связующего (субпокровный характер разрушения). Такие гладкие, как бы «выровненные» слои растворителя типичны только для

связующего системы Колд-бокс-амин, они могут легко отделяться друг от друга и являться причиной низкой прочности свежизготовленных стержней.

Субпокровный разрыв имеет большое значение в теории формирования прочности стержней, изготавливаемых по методу Колд-бокс-амин. Разрушение свежизготовленных стержней всегда происходит по зоне локализации остаточного растворителя связующего. Здесь необходимо отметить, что, несмотря на преобладание субпокровного разрыва, характеризуемого крайне низкой когезионной прочностью между «выровненными» слоями связующего, свежизготовленные стержни системы Колд-бокс-амин имеют довольно высокие значения абсолютной прочности. Изучение мест разрывов таких стержней показывает, что прочность стержней поддерживается за счет местных срастаний между наружными слоями связующего и эндогенно образованным глобулярным скелетом. Местные срастания являются причиной того, что субпокровные разрывы часто встречаются вместе со смешанным типом разрушения.

Результаты исследования с помощью растрового микроскопа показывают, что субпокровный тип разрыва присущ только свежизготовленным стержням. При длительном хранении стержней происходит испарение растворителя из зон его локальной концентрации и упрочнение стержней за счет дополнительной сшивки глобул полиуретана внешней (экзогенной) и внутренней (эндогенной) зон. С увеличением времени хранения стержня субпокровный разрыв становится все менее часто встречаемым, в результате срастания слоев связующего на месте такого разрыва появляется характеризуемый более высокой прочностью смешанный вид разрушения или чисто когезионный тип разрыва. Основную роль в процессе увеличения прочности стержней при хранении играет процесс испарения растворителя из зон его локальной концентрации и последующее сшивание слоев связующего, имеющее химические и физические причины.

Крупночешуйчатая глобулярная упаковка связующего системы Колд-бокс-амин позволяет объяснить высокую гигроскопичность стержней. Свежеизготовленные стержни благодаря наличию растворителя в связующем слабо подвержены вредному действию влаги. Растворитель связующего препятствует доступу влаги к поверхности раздела наполнитель – адгезив. Прочность таких стержней после окрашивания практически полностью восстанавливается путем подсушки, разрыв высушенных стержней происходит по когезионному типу. Стержень, лишенный растворителя и подвергшийся воздействию влаги, благодаря своей открытой структуре в результате гидролиза связующего быстро теряет в первую очередь адгезионную прочность. Восстановить прочность таких стержней путем их подсушки уже невозможно, разрыв стержней осуществляется по адгезионному признаку.

Таким образом, прочность стержней системы Колд-бокс-амин определяется состоянием структуры связующего, а именно, наличием остаточного растворителя в подкорковой зоне и степени сшивки глобул полиуретана.

Полученные результаты контроля физико-механических свойств полиуретанового покрытия [3] подтверждают основные положения теории формирования прочности связующего системы Колд-бокс-амин. При испытании адгезионной прочности методом нормального отрыва образцов, сформированных, отвержденных и хранимых в нормальных условиях, близких к условиям изготовления реальных стержней в производственных условиях, установлен рост прочности покрытия в начальный момент времени после его отверждения (рис. 1, А). Максимальный рост прочности покрытия отмечается в первые 8 ч после отверждения связующего. Замеры количества растворителя в пленке связующего (рис. 1, В) показывают, что основное количество растворителя испаряется также в первые 8 ч после формирования покрытия. Согласно установленным Voenisch и Lotz [1, 2] особенностям формирования структуры полиуретанового связующего, в начальный момент времени после изготовления наименее прочной областью стержня является так называемая подкорковая зона связующего, насыщенная остаточным растворителем. Наличие этой зоны обусловлено особенностями формирования пленки адгезива, заключенной между двумя поверхностями наполнителя. Согласно представлению о механизме формирования в таких условиях пленки адгезива [4], в его структуре можно выделить пять слоев: два внешних (модифицированных, примыкающих к наполнителю), два промежуточных и один основной в центре. Характер разрушения полимерного покрытия подтверждает ослабляющую роль зон подкорковой локализации остаточного растворителя в начальный

момент времени. Во временном интервале испытаний 0–8 ч образцы характеризуются когезионным по субпокровному слою и смешанным с преобладанием когезионного по субпокровному слою характером разрушения. В этот момент времени адгезионная прочность полиуретанового покрытия определяется главным образом когезионной прочностью промежуточного (подкоркового) слоя покрытия. Основным фактором, влияющим на прочность свежеизготовленной пленки, является содержание растворителя в этом промежуточном слое.

При испарении остаточного растворителя (0–8 ч, рис. 1, В) происходит усадка покрытия, характеризуемая ростом внутренних напряжений (рис. 1, Б). Этот факт, очевидно, должен был бы несколько снизить значения прочности покрытия, однако в интервале испытаний 0–8 ч наблюдается значительный рост его прочности (0–8 ч, рис. 1, А). Подобное противоречие можно объяснить двумя причинами: во-первых, согласно законам физики полимеров, происходит дополнительная сшивка глобул полиуретана, во-вторых, за счет испарения растворителя покрытия происходит устранение ослабляющих когезионную прочность зон подкорковой локализации растворителя, о чем можно судить по изменению типа разрыва образцов (во временном интервале испытаний 8–240 ч образцы характеризуются чисто когезионным или смешанным с преобладанием чисто когезионных типом разрывов). Исходя из результатов экспериментов (учитывая факт менее динамичного роста внутренних напряжений (\approx на 100% по ΔH) по сравнению с ростом прочности (\approx на 250% по σ_a)), можно сделать вывод, что составляющая формирования когезионной прочности существенно превышает составляющую напряженного состояния системы, результатом чего является непрерывное повышение прочности в течение первых 8 ч после продувки.

Из-за стабильного участка значений контролируемых параметров (8–48 ч с момента отверждения, рис. 1) полиуретановое покрытие имеет минимальное содержание растворителя. Несмотря на максимальные значения внутренних напряжений, высокая прочность образцов поддерживается за счет высоких показателей адгезионной и когезионной прочности полиуретана. Можно считать, что в этот период времени окончательно завершается этап положительного формирования микро- и макроструктуры полиуретанового покрытия: завершается дополнительная сшивка глобул полимера (как внутри слоев, так и между основными структурными слоями связующего) и устраняется ослабляющий когезионную прочность слой подкорковой локализации остаточного растворителя.

Дальнейшая выдержка покрытия (48–240 ч, рис. 1) приводит к некоторому снижению значений внутренних напряжений (на 10–20%) без

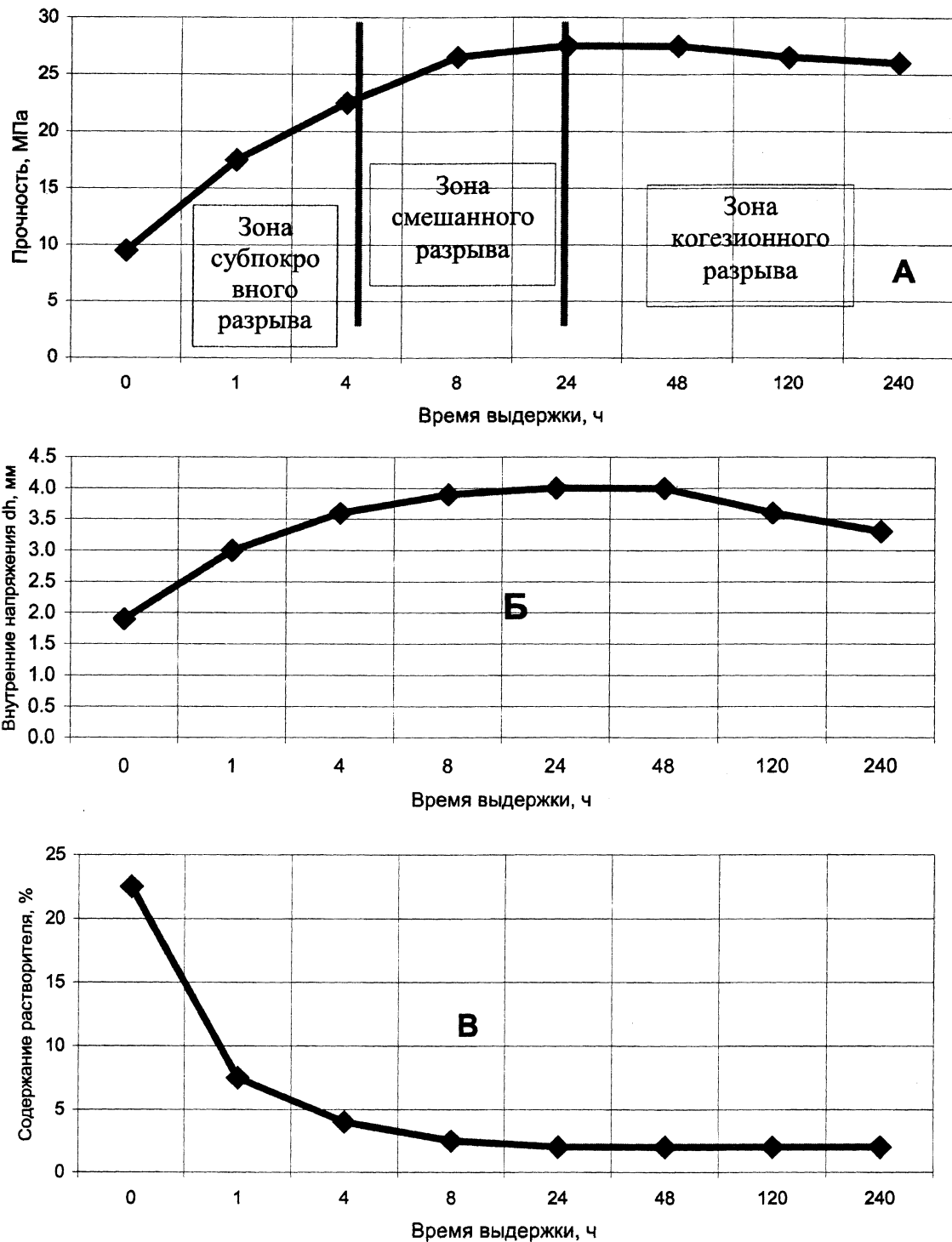


Рис. 1. Зависимость прочности образцов на нормальный отрыв (А), значений внутренних напряжений образца (Б) и содержания растворителя в покрытии (В) от времени проведения испытания. Содержание компонентов А и Б связующего 1:1. Условия продувки и хранения образцов – нормальные. Температура подложки – 20°С

изменения содержания остаточного растворителя (минимальные значения которого были достигнуты ранее) и без существенных потерь прочности (наблюдается снижение прочности на 5–10%). Очевидно, снижение внутренних напряжений возможно лишь за счет изменения состояния макроструктуры покрытия, а именно, освобождения энергии за счет появления микродефектов покрытия (трещин). Так как прочность покрытия

уменьшается в этот момент незначительно и тип разрыва образцов остается в основном чисто когезионным, вероятнее всего, основное количество микродефектов покрытия концентрируется в зоне контакта полимер–подложка, несколько ослабляя адгезионную прочность покрытия. Это весьма важное по своей сути явление, во многом объясняющее необратимое снижение прочности стержневой системы Колд-бокс-амин под действием

влаги, о чем дополнительно будет сказано ниже. При нормальных же условиях хранения адгезионная прочность полиуретана к поверхности кварцевого стекла превосходит когезионную прочность полиуретана, и поэтому снижение адгезионной прочности σ_a на некоторую величину $\Delta\sigma_a$ до значений $\sigma_a - \Delta\sigma_a > \sigma_k$, где σ_k — когезионная прочность, не ведет к существенным потерям прочности полиуретанового покрытия.

За счет тепловой сушки неповрежденного выдержанного покрытия можно увеличить степень сшивки глобул полиуретана между всеми слоями покрытия — наполнителем и внешними слоями, внешними и внутренним слоями адгезива, а также в толще собственно внутреннего слоя пленки. Адгезионная прочность такого покрытия, как правило, максимально высокая, и определяется когезионной прочностью основного и частично следами промежуточных слоев пленки (рис. 2, А, кривая а).

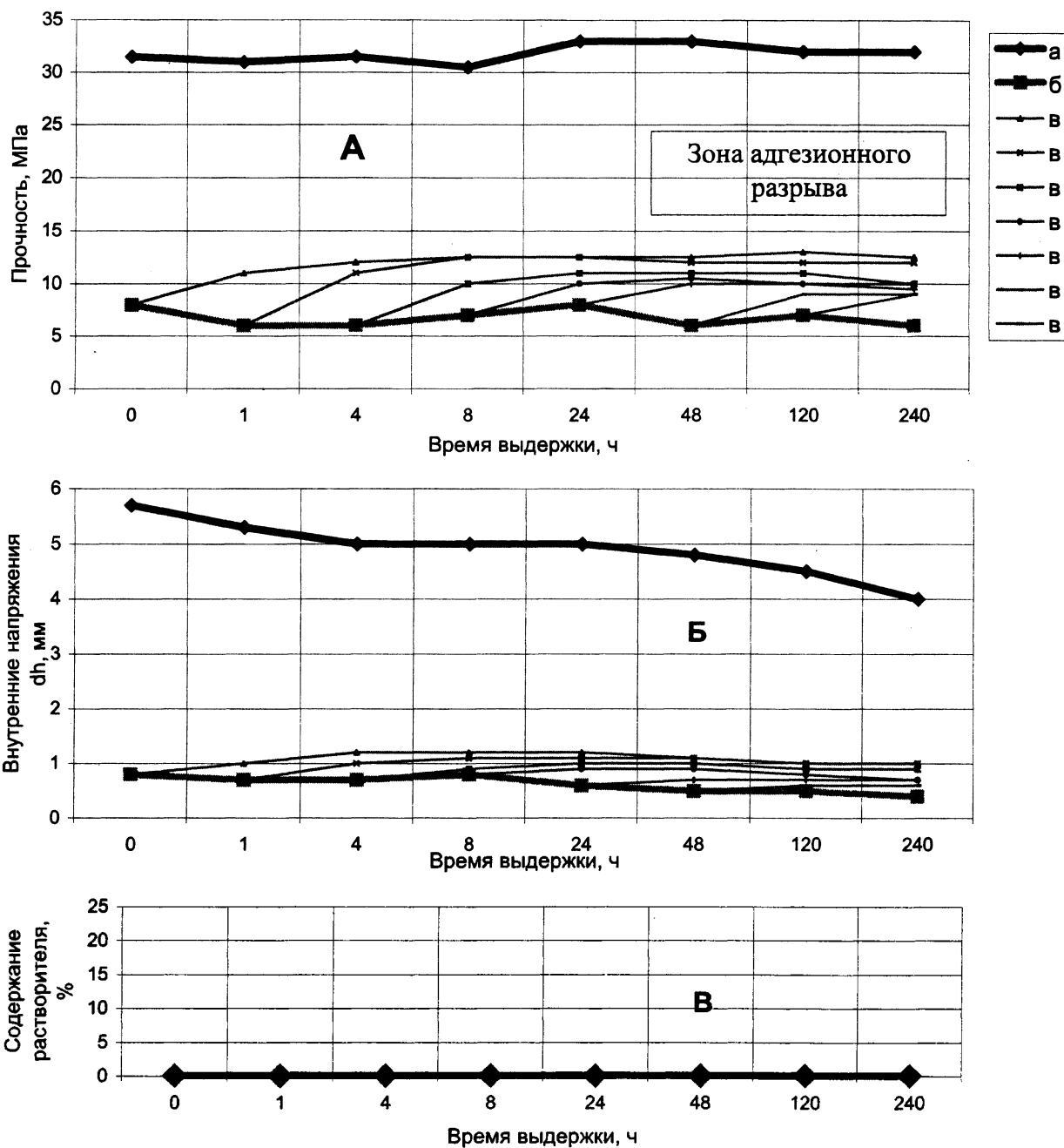


Рис. 2. Эксперимент по определению влагостойкости просушенных перед испытанием на влажность контрольных образцов в различные моменты времени его хранения. Зависимость прочности образцов на нормальный отрыв (А), значений внутренних напряжений образца (Б) и содержания растворителя в покрытии (В) от времени проведения испытания: а — просушенный перед испытаниями контрольный образец с нормальными условиями продувки и хранения; б — кривая, характеризующая показатели просушенных образцов, подвергнутых перед испытаниями воздействию в течение 60 мин повышенной влажности; в — кривые, характеризующие рост показателей при последующем хранении образцов, подвергнутых перед испытаниями подсушке и воздействию в течение 60 мин повышенной влажности в соответствующие моменты времени

При проведении экспериментов по определению влагостойкости покрытий контрольных и прошедших термическую обработку в лабораторной печи образцов наблюдали существенные различия полученных результатов (сравни рис. 2, А-В и 3, А-В). Если у «свежих» контрольных образцов, подвергнутых влиянию влаги, после их дальнейшей выдержки в нормальных условиях практически полностью восстанавливаются значения их прочности, то как у «выдержанных» контрольных, так и у всех высушенных образцов

предельные значения прочности снижаются. Для объяснения различий между поведением прочностных показателей таких образцов необходимо обратить внимание на величины внутренних напряжений рассматриваемых образцов. Внутренние напряжения выдержанных контрольных и высушенных образцов, подвергнутых воздействию влаги, низкие, что свидетельствует о высвобождении энергии образца из-за появления большого количества трещин и прочих микродефектов. Согласно сделанным несколько выше заключени-

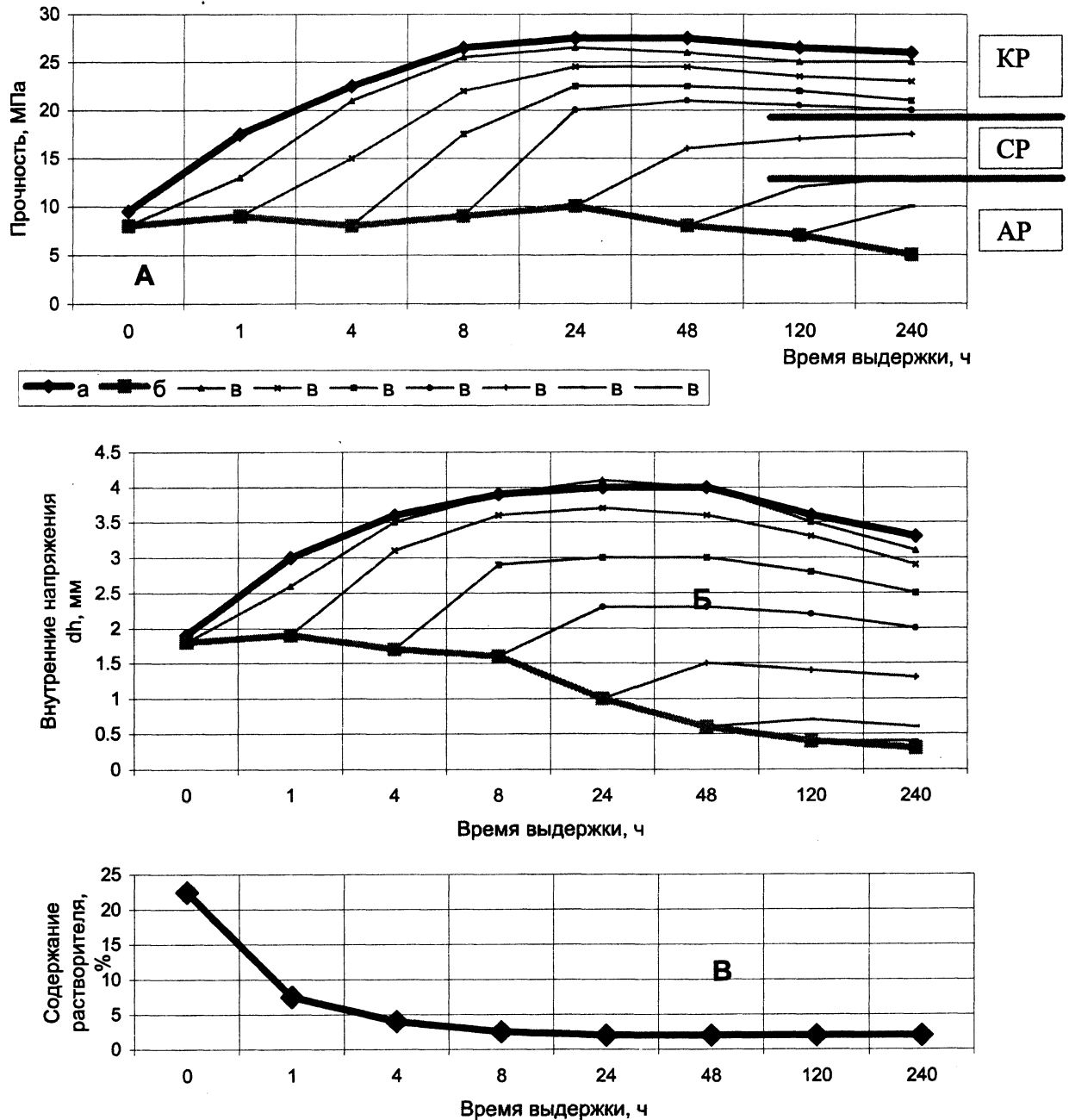


Рис. 3. Эксперимент по определению влагостойкости контрольного образца в различные моменты времени его хранения. Зависимость прочности образцов на нормальный отрыв (А), значений внутренних напряжений образца (Б) и содержания растворителя в покрытии (В) от времени проведения испытания: КР, СР, АР – соответственно зоны преимущественно когезионного, смешанного и адгезионного разрывов; а – контрольный образец с нормальными условиями продувки и хранения; б – кривая, характеризующая показатели образцов, подвергнутых воздействию в течение 60 мин повышенной влажности перед испытаниями; в – кривые, характеризующие рост показателей при последующем хранении образцов, подвергнутых воздействию в течение 60 мин повышенной влажности в соответствующие моменты времени

ям, образуемые вследствие испарения растворителя (усадки покрытия) дефекты расположены преимущественно на поверхности раздела связующее — наполнитель. При воздействии влаги последняя вследствие открытой глобульной структуры полиуретана и наличия значительного количества микродефектов на поверхности раздела связующее — наполнитель легко проникает к поверхности наполнителя. В результате последующего гидролиза полиуретана и механического воздействия (эффект клина) в первую очередь происходит необратимое нарушение адгезионного контакта между связующим и наполнителем. В отличие от высушенных и выдержанных контрольных образцов у свежизготовленных образцов в результате выдержки после кратковременного воздействия влаги при нормальных условиях хранения наблюдается восстановление прочности. Это явление часто объясняется защитным действием остаточного растворителя связующего, якобы блокирующего доступ влаги к поверхности наполнителя. Однако, учитывая описанные ранее структурные изменения таких вяжущих систем, логично предположить, что наличие остаточного растворителя у таких связующих свидетельствует скорее об отсутствии внутренних микродефектов и об их сохранившейся высокой исходной адгезионной прочности. Временное снижение прочности у свежизготовленных покрытий, вызванное воздействием влаги, объясняется ростом зон подкорковой локализации растворителя, в которых преимущественно и концентрируется вода. Характер разрыва образцов, подвергнутых влиянию влаги, подтверждает это утверждение:

- для контрольных образцов, подвергнутых воздействию влаги в период времени 0–8 ч, разрыв преимущественно когезионный по покровному слою, при дальнейшем их хранении — преимущественно чисто когезионный;

- для контрольных образцов, подвергнутых воздействию влаги в период времени 24–120 ч, разрыв преимущественно смешанный (адгезионно-когезионный);

- для высушенных перед испытанием на влагостойкость образцов разрыв адгезионный и смешанный (адгезионно-когезионный).

Полученные результаты уточняют данные о роли растворителя связующего системы Колд-бокс-амин в формировании прочности стержней. Находясь в подкорковом слое, растворитель не блокирует доступ влаги к поверхности формирования адгезионного контакта полимер—наполнитель, а свидетельствует (способствует) о целостности макроструктуры отвержденного связующего. При удалении растворителя (или недостаточном его количестве) влага по многочисленным микродефектам, образуемым в результате вызванной испарением растворителя усадкой вяжущей системы, легко проникает к пограничным слоям покрытия, сильно и необратимо ослабляя его адгезионную прочность.

Наличие в структуре отвержденного связующего остаточного растворителя является благоприятным признаком, свидетельствующем об устойчивом и целостном состоянии структуры связующего. Прочность таких покрытий, подвергнутых кратковременному воздействию влаги, восстанавливается при последующей выдержке образца при нормальных условиях хранения в значительной мере.

В результате собственных исследований физико-механических характеристик газоотвержденного полиуретанового покрытия и реальных литейных песчаных стержней системы Колд-бокс-амин установлено, что между механизмом формирования прочности такого покрытия и механизмом формирования прочности литейных стержней существует прямая связь. Методы исследования физико-механических свойств полиуретановых пленок могут быть использованы для изучения свойств связующих материалов системы Колд-бокс-амин.

Литература

1. Boenisch D., Lotz W. Die Festigkeit von Cold-Box-Formteilen // Giesserei. 1984. Vol. 71. N 5. P. 187–196.
2. Boenisch D., Lotz W. Untersuchungen über die Feuchtigkeitsempfindlichkeit Kunstharzgebundener Formteile // Giesserei. 1984. Vol. 7. N 13. P. 514–522.
3. Кукуй Д. М., Кудин Д. А. Методы изучения физико-механических свойств полиуретанового связующего системы Колд-бокс-амин // Литье и металлургия. 2003. № 2. С. 26–30.
4. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974.