

УДК 55.15.21: 55.15.19: 55.03.03

Р.А. Понукарин, А.А. Шамахов (5 курс, каф. ФХЛСиП), В.М. Голод, к.т.н., проф.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ ФОРМОВОЧНОЙ СМЕСИ ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ – ПРОДУКТОМ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СМОЛЯНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

В производственных условиях (на Ижорском заводе) при изготовлении крупных стальных отливок по ALPHASET процессу (применялась хромитовая смесь со смоляным связующим) были обнаружены дефекты в виде поверхностных газовых включений.

Задачей работы являлось установление причинно-следственной связи между распадом фенолоформальдегидной смолы и восстановлением окислов смеси твердым углеродом, образующимся в результате термодеструкции.

Смолы фенолоформальдегидного класса - полимерные материалы, являющиеся продуктом конденсации фенола формальдегидом в присутствии различных катализаторов и специальных добавок. Применение этих смол может вызывать появление ситовидной пористости и науглероживание поверхности отливок.

При заливке металла прогревается отвержденная смола, далее газифицируются легколетучие компоненты (влага, мономеры), а затем свыше 300-400°C начинается термическое разложение смолы, сопровождаемое разрушением метиленовых связей, с выделением газообразных продуктов термодеструкции (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO и др.) и образованием коксового остатка Y. Благодаря процессам сшивания или циклизации, образуются новые, более термостойкие полимеры. Состав и количество газовой фазы, а значит и коксового остатка, зависят от скорости, длительности и температуры нагрева, состояния среды, степени отверждения смолы, природы катализатора, содержания сухого вещества в смоле и т. д. Чем выше термостойкость смолы, тем больше количество коксового остатка и тем меньше газифицируемая часть.

Кинетику многостадийного разложения смолы описывают системой кинетических уравнений. Хорошее экспериментальное подтверждение получила модель, рассмотренная в [1]:

$$\begin{aligned}dX/d\tau &= -(k_1+k_2)x^n ; \\dA/d\tau &= k_1x^n ; \\dS/d\tau &= k_2x^n - k_3S^2; \\dY/d\tau &= k_3S^2 ; \\A \leftarrow X \rightarrow S \rightarrow Y.\end{aligned}\tag{1}$$

Здесь первое уравнение описывает уменьшение активной части исходного вещества, второе – образование продуктов разложения из неассоциированных блоков, третье – образование радикалов и промежуточных продуктов, остающихся в массе материала (пирозоль), четвертое – образование материала с кольчатой структурой, сформированного из пирозоля. Зависимость констант  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  от температуры описывается с помощью уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 \exp(-E/RT).\tag{2}$$

Константы и энергии активации брали из [1] и определяли методом подбора, сопоставляя с экспериментальными данными из [2].

Увеличение скорости нагрева смолы (от 0,055 до 10 °/с) приводит к уменьшению количества твердого остатка (с 0,706 до 0,567). Деструкция смолы протекает за более короткий промежуток времени (от 14340 до 113 с), смещаясь в область повышенных температур.

Зёрна формовочной смеси (содержащей до 50 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и др.), связанные между собой фенолоформальдегидной смолой, в результате ее разложения взаимодействуют с частицами кокса - продуктом деструкции смолы.

Восстановление окислов смеси твердым углеродом кокса происходит по реакции:



Давление оксида углерода, который выделяется при восстановлении окисла, было рассчитано по формуле:  $p = \exp(-\Delta G/RT)$  с помощью программы, учитывающей изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  в интервале температур восстановления соответствующего окисла. Формула для расчета температуры начала восстановления  $T_{\text{н.в.}}$  окислов твердым углеродом в условиях образования растворов и давления в системе, отличающегося от атмосферного, имеет вид:

$$T_{\text{н.в.}} = (M2 - M1) / (N1 - N2 + (1/y \times \lg \alpha_{\text{Me}x\text{O}y} - x/y \times \lg \alpha - \lg P)), \quad (4)$$

где  $M1, M2, N1, N2$  – коэффициенты для температурной зависимости  $\Delta G_{\text{Me}x\text{O}y}$  и  $\Delta G_{\text{C/CO}}$ , учитывающие изменение  $\Delta G$  в соответствующем интервале температур (1450...1550 °C), которые брали из [3];  $\alpha$  – активность окисла в смеси;  $x, y$  – стехиометрические коэффициенты для соответствующего окисла. Результаты расчета  $T_{\text{н.в.}}$  для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  твердым углеродом  $Y$  показывают, что она понижается более заметно (с 1507 до 1406 °C) при совместном уменьшении активности окисла ( $\alpha = 1.0 \dots 0.15$ ) и давления ( $p = 1.0 \dots 0.12$  атм), чем под влиянием каждого фактора в отдельности. Причиной образования газовых раковин в стальной отливке при использовании ALPHASET процесса является CO, образовавшийся в результате восстановления окислов хромитовой смеси.

*Выводы.* Данную проблему можно решить, используя более термостойкое связующее, антипригарное покрытие или в качестве облицовочной смеси вместо хромита использовать магнезит или кварцевый песок, которые, как показывает термодинамический анализ, имеют более высокую температуру начала восстановления.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Шленский О.Ф., Шашков А.Г., Аксенов Л.Н. Теплофизика разлагающихся материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
2. Conley R.T. Термоокислительное разложение ФФС. J. Appl. Polymer Sci., 1965, n.8-9, p. 2799-2810.
3. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: Учебное пособие для вузов.- М.: Металлургия, 1988.
4. Елютин В.П. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. – М.: Металлургия, 1976.