

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ В СМЕСИ С ПОРОШКОМ ЖЕЛЕЗА

Носенко В.А.¹, Крутикова А.А.¹, Кравцова И.С.¹

¹*Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», Волжский, Россия (404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а), e-mail: pingwirka@yandex.ru*

Для определения наиболее эффективных импрегнаторов абразивных инструментов были исследованы изменения массы и энтальпии веществ при нагревании методом дериватографии. Эксперименты проводили в режиме нагрева со скоростью 10 градусов в минуту. Температуру нагрева изменяли от комнатной до 800 °С. В качестве предполагаемых импрегнаторов использовали вещества из класса ускорителей вулканизации. В связи с тем что основой сталей и большинства сплавов является железо, термографический анализ сделан для порошкообразного железа и его смеси с предполагаемыми импрегнаторами. Представлены графические зависимости изменения массы и энтальпии веществ и смесей в зависимости от температуры нагрева. Разложение импрегнаторов начинается при температуре 180 °С. Практически полное разложение достигается при 800 °С. Добавление порошкообразного железа существенно изменяет исходные диаграммы потери массы и энтальпии импрегнаторов. На основе проведенных исследований даны рекомендации по выбору импрегнаторов абразивного инструмента.

Ключевые слова: ускорители вулканизации, дериватографический анализ, изменение массы, изменение энтальпии.

INVESTIGATION PROCESS OF THERMAL DECOMPOSITION OF VULCANIZATION ACCELERATORS IN A MIXTURE WITH IRON POWDER

Nosenko V.A.¹, Krutikova A.A.¹, Kravtsova I.S.¹

¹*Volzhsky Polytechnic Institute (branch) of FSBEI HPE "Volgograd State Technical University", Volzhsky, Russia (404121, Volzhsky, Engels str. 42a), e-mail: krutikova_vpi@mail.ru*

To identify the most suitable substance as impregnator studies were carried out mass change TG and enthalpy DTA. Method of physical-chemical research derivatografiya considers these indicators simultaneously. The experiment was performed in the heating mode at 10 degrees per minute starting from room temperature up to 800 °C. Were considered such substances from the class of porophore as tetramethylthiuramdisulphide and dithiodimorpholine. Graphs of thermal decomposition of pure substance and mixture of iron were analyzed. It's shown the effect of iron on the decomposition of the blowing agent. As a result of pure chemicals heating to 800 °C, perfect combustion agent without precipitation occur. At 180 °C the decomposition reaction starts substances to produce gases. At heating a mixture of iron markedly occurs change in graph, that testifies to a substance reaction with iron. To determine the most effectively influencing the quality of processing should be carried out experimental research using the circles impregnated these substances.

Keywords: vulcanization accelerators, derivatografic analysis, weight change, change in enthalpy.

Введение

Важнейшим технологическим процессом, который определяет качество готовой детали, является шлифование. Для повышения эффективности данного вида обработки все большее применение находит абразивный инструмент, импрегнированный специальными составами.

Импрегнаторы, осаждаемые в порах абразивного инструмента, в большинстве своем находятся в твёрдом состоянии. Под действием температуры шлифования они могут переходить в пастообразное, жидкое или газообразное состояния. Известно, что газообразные продукты обладают более высокой проникающей способностью и химической активностью, относящихся к числу важнейших свойств компонентов смазочно-

охлаждающей технологической среды. Следовательно, применение импрегнаторов, выделяющих в результате, например, температуры шлифования газообразные продукты, имеет большую практическую значимость [4; 6; 7; 11]. Исследования показали, что применение такого инструмента помогает снизить силы резания, шероховатость поверхности, а также увеличить стойкость круга [5; 8-10]. К числу веществ, способных выделять большое количество газов при нагревании, относятся ускорители вулканизации. Тем не менее возможность использования таких соединений в качестве импрегнаторов абразивного инструмента исследована недостаточно.

Известно, что температура в зоне шлифования может достигать температуры плавления обрабатываемого металла. В обычных условиях шлифования средняя температура составляет 600-900 °С [2]. Для выяснения поведения импрегнатора при шлифовании изучают его возможные превращения в процессе нагревания методами дериватографии [3].

Дериватографические исследования позволяют получить важную информацию о динамике разложения веществ, потери массы в результате нагревания, а также определить термические эффекты реакции.

Цель исследования

Изучение методом дериватографии термического разложения ускорителей вулканизации, которые предполагается использовать в качестве импрегнаторов абразивного инструмента.

Материал и методы исследования

В качестве исследуемых веществ выбраны тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) и дитиодиморфолин (DTDM). Учитывая, что наиболее распространенной основой всех конструкционных металлов является железо, в исследованиях использовали порошок технически чистого железа.

ТМТД - желтовато-серый порошок, применяемый как ускоритель и стабилизатор в резиновой промышленности; как фунгицид для сухого протравливания семян. Может использоваться как самостоятельный ускоритель, как вторичный ускоритель или в качестве донора серы в отверждаемых серой эластомерах. Дает высокую скорость вулканизации (ультраускоритель), склонен к преждевременной вулканизации. Основные физические свойства: плотность 1425 кг/м³, температура плавления 145-155 °С.

DTDM применяют в качестве ускорителя и вулканизирующего вещества. Он обеспечивает большую стойкость смесей к подвулканизации, придает смесям хорошее сопротивление старению. Основные физические свойства: плотность 1360 кг/м³, температура плавления 120-130 °С.

Испытания веществ проводили методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа на дериватографе (рис. 1) системы Паулик-Эрдеи фирмы «МОМ». Для выявления характера процессов, протекающих в ходе нагрева, исследовали изменения массы TG и энтальпии DTA в зависимости от температуры анализируемой пробы. Нагрев веществ осуществляли в платиновых тиглях в атмосфере воздуха со скоростью 10 градусов в минуту, начиная от комнатной температуры до 800 °С. Вес образцов составлял 100–150 мг. Запись дериватограмм осуществлялась: при чувствительности гальванометра ДТА-1/5; весовая шкала – 500 мг.; температурная – 800 °С; термопара образцовая. Цена деления шкалы энтальпии (DTA), принятая за условную единицу, зависит от настройки прибора и была неизменной для всех измерений.



Рис. 1. Дериватограф Q – 1500 система Паулик-Паулик-Эрдеи

В ходе эксперимента одновременно записывались следующие кривые: температурная кривая (температура испытываемого образца в данный момент времени); термогравиметрическая кривая TG (изменение массы при нагревании анализируемого образца); кривая дифференциального термического анализа DTA (тепловые эффекты физических и химических превращений в образце).

По результатам DTA определяли изменение энтальпии Δq :

$$\Delta q = \frac{T - T_i}{T} \cdot 100\% .$$

где T – точка на шкале температуры, взятая за начало отсчета; T_i – текущая координата по шкале температуры.

Результаты исследования и их обсуждение

Для определения влияния металла на химические превращения предполагаемых импрегнаторов проведены термографические исследования Fe, являющегося основой большинства сталей и сплавов (рис. 2).

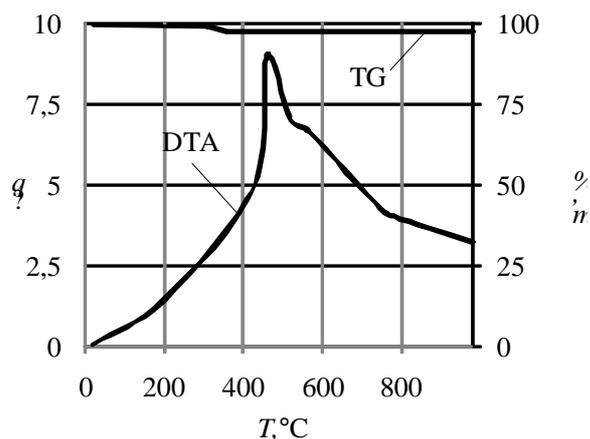


Рис. 2. Термографические исследования порошка Fe

Анализ термогравиметрической кривой Fe показывает, что в процессе нагревания до температуры 300 °С значимых изменений массы вещества не наблюдается. При температуре около 360 °С происходит небольшое уменьшение массы приблизительно на 4% от первоначальной. Основной причиной потери массы является диссоциация поверхностных пленок и соединений. Реакция сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при 460 °С. Экзотермический эффект нагревания сплавов железа на воздухе, скорее всего, свидетельствует об окислении металла с образованием окалины.

Процесс термораспада ТМТД начинается при 180 °С (рис. 3а). Потеря массы вещества достигает 85%. Основными продуктами термической деструкции является монооксид углерода (СО), азотистые газы (NO_x), оксиды серы (SO_x) [1]. Затем скорость потери массы существенно снижается. В интервале температур 240-260 °С превращения сопровождаются достаточно большим экзотермическим пиком. Остроконечная форма пика указывает на интенсивный характер реакции. При дальнейшем нагревании вещества масса постепенно приближается к нулю. Следует ожидать, что при использовании ТМТД в качестве импрегнатора с увеличением температуры шлифования до 275 °С возможен некоторый дополнительный рост температуры в результате экзотермических процессов в ТМТД.

Кривая термического разложения смеси ТМТД с железом (рис. 3б) в большей мере соответствует TG и DTA железа. Максимальный экзотермический пик также соответствует 460 °С. В диапазоне температур 180-500 °С масса смеси уменьшается на 13%, после чего возвращается к исходному состоянию. Потеря массы свидетельствует о выделении газовых продуктов реакции. Затем происходит увеличение массы до исходного значения.

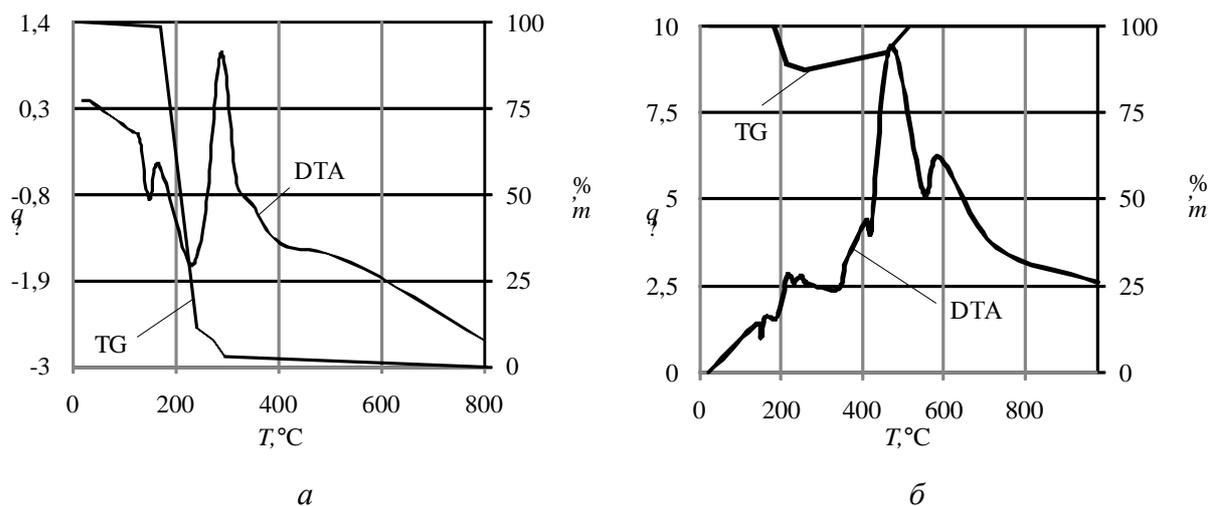


Рис. 3. Термографические исследования TMTD (а) и смеси TMTD с железом (б)

На протяжении всего процесса термораспада DTDM кривая DTA носит убывающий характер, с небольшими экзотермическими колебаниями, что свидетельствует о непрерывной реакции (рис. 4а).

Уменьшение массы при 180 °С составляет около 3%, далее при температуре 295 °С наблюдается более значительная потеря массы - до 14%.

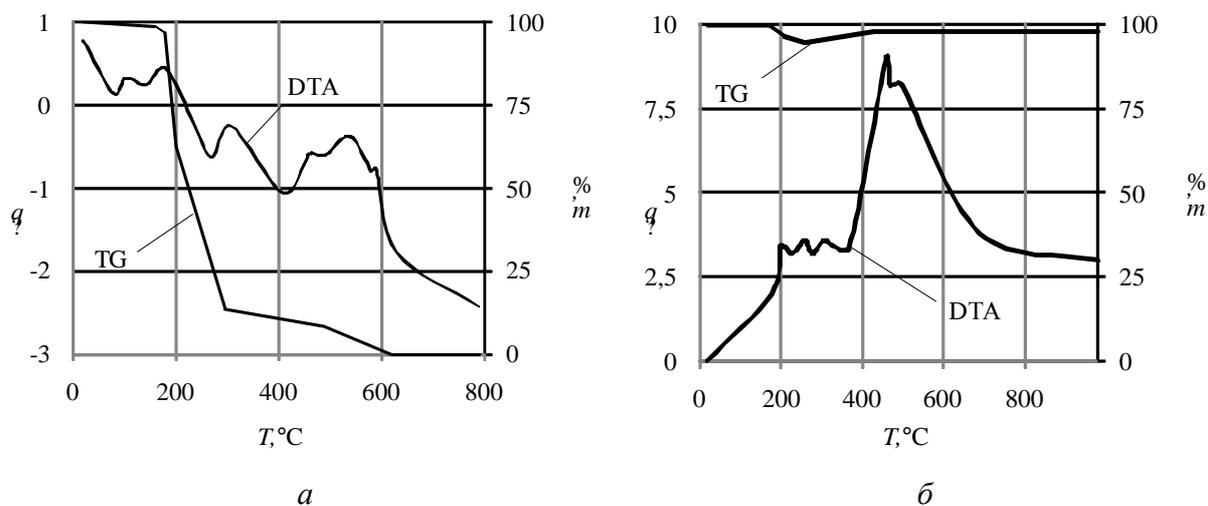


Рис. 4. Термографические исследования DTDM (а) и смеси DTDM с железом (б)

Практически полное разложение вещества происходит при температуре около 620 °С. Основными продуктами термической деструкции, так же как и при разложении TMTD, является монооксид углерода (CO), азотистые газы (NO_x), оксиды серы (SO_x).

Из сопоставления термограмм смесей DTDM и TMTD с железом (рис. 3б и 4б) следует, что они достаточно близки и в большей степени соответствуют превращениям порошкообразного железа. Прежде всего – это экзотермический пик при температуре 460 °С и некоторая потеря массы смеси с последующим увеличением почти до исходного значения.

При анализе полученных результатов дериватографических исследований, представляющих собой физическое моделирование контактного взаимодействия при шлифовании импрегнированным абразивным инструментом, необходимо учитывать реальные условия процесса. Взаимодействие металла с веществами во многом определяется условиями эксперимента, в частности значительным временным разрывом газообразования и температурной активации металла. Поэтому при моделировании процесса слабо выражено химическое взаимодействие продуктов разложения веществ с железом. При шлифовании, когда скорость нагрева достигает $106 \text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$, в результате воздействия высокого давления и непрерывного образования новых поверхностей реакционная способность контактируемых веществ существенно возрастает.

Стремительная потеря массы в интервале температур $180\text{--}295 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается у обоих веществ. Исходя из характера кривой DTA, процесс распада TMTD происходит более активно, чем DTDM. Анализ смесей данных соединений с железным порошком свидетельствует о влиянии металла на процесс разложения веществ. Потеря массы смеси достигает не более 13%, в отличие от полного разложения веществ без добавки железа. Прирост массы после $460 \text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается экзотермическим пиком.

В случае термического разложения TMTD в присутствии железа потеря массы в интервале температур $180\text{--}295$ заметно больше, чем при разложении чистого DTDM, что свидетельствует о большем выделении газового продукта.

Выводы

Исследовано изменение массы TG и энтальпии DTA тетраметилтиурамдисульфида и дитиодиморфолина. В результате нагрева веществ до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит полный распад веществ. Исходя из характера кривой DTA, процесс распада одного из веществ происходит более активно. Анализ смесей данных соединений с порошком Fe показал, что характер изменения массы и энтальпии очень схож. Таким образом, регистрируемые параметры свидетельствуют о влиянии металла на процесс разложения веществ.

Для использования в качестве импрегнатора следует рекомендовать тетраметилтиурамдисульфид (TMTD). Температурный интервал разложения TMTD более широкий, что будет оказывать благоприятное воздействие на процесс шлифования, увеличивая диапазон глубин резания зерен абразивного инструмента.

Список литературы

1. Захарченко П.И. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / Захарченко П.И., Яшунская Ф.И., Евстратов В.Ф., Орловский П.Н. - М. : Химия, 1971. – 608 с.
2. Корчак С.Н. Производительность процесса шлифования стальных деталей. - М. : Машиностроение, 1974. - 280 с.
3. Носенко В.А. Дериватографические исследования газообразователей с целью применения их в качестве импрегнаторов абразивных инструментов / Носенко В.А., Митрофанов А.П., Крутикова А.А., Кравцова И.С. // Проблемы современной науки : сб. науч. тр. Вып. 6 / Центр научного знания «Логос». – Ставрополь, 2012. – С. 138-145.
4. Носенко В.А. Исследование применения импрегнаторов из класса порофоров для пропитки абразивного инструмента / В.А. Носенко, А.П. Митрофанов, Г.М. Бутов // СТИН. - 2011. - № 8. - С. 35-40.
5. Носенко В.А. Повышение эффективности шлифования колец подшипников импрегнированием абразивного инструмента / В.А. Носенко, А.П. Митрофанов, Г.М. Бутов // Изв. ВолгГТУ. Серия «Прогрессивные технологии в машиностроении». Вып. 7 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – № 13. – С. 34-36.
6. Носенко В.А. Совершенствование абразивного инструмента на бакелитовой связке // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2004. – № 3. – С. 85-90.
7. Носенко В.А. Статистический анализ концентрации хлора вблизи зоны резания при шлифовании импрегнированным абразивным инструментом [Электронный ресурс] / Носенко В.А., Крутикова А.А., Синьков А.В. // Современные проблемы науки и образования : электрон. науч. журнал. - 2013. - № 4. - С. 1-9. - Режим доступа: <http://www.science-education.ru/110-9970>.
8. Состав для пропитки абразивного инструмента : Патент 2440886, Российская Федерация, МПК В 24 D 3/34/ (2006. 01) / А.П. Митрофанов, В.А. Носенко, Г.М. Бутов. – Оpubл. 27.01.2012, Бюлл. № 3.
9. Состав для пропитки абразивного инструмента : Патент 2443538, Российская Федерация, МПК В 24 D 3/34/ (2006. 01) / А.П. Митрофанов, В.А. Носенко, Г.М. Бутов. – Оpubл. 27.02.2012, Бюлл. № 6.
10. Чирков Г.В. Влияние импрегнирования шлифовального круга на качество обработки // Технология машиностроения . – 2007. – № 2. – С. 22-23.
11. Nosenko V.A. Impregnation of abrasive tools with foaming agents / V.A. Nosenko, A.P. Mitrofanov, G.M. Butov // Russian Engineering Research. - 2011. - Vol. 31, № 11. - С. 1160-1163.

Рецензенты:

Пушкарев О.И., д.т.н., профессор кафедры технических дисциплин Волжского института строительства и технологий (филиал) ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, г. Волгоград.

Тишин О.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технологические машины и оборудование» Волжского политехнического института (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ, г.Волжский.