

УДК 621.742

Д. В. Кеуш

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗУЮЩИХ ИЗ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ОГНЕУПОРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Проанализированы общие закономерности взаимодействия ортофосфорной кислоты с различными огнеупорными материалами. Установлена возможность образования связующих из этой кислоты с различными наполнителями стержневых смесей, такими как: кварц, циркон и алюмосиликаты. С использованием методов планирования экспериментов и математической оптимизации установлен состав смеси на основе кварцевого наполнителя, который имеет высокие физико-механические свойства. Разработанная смесь пригодна как формовочная или стержневая для стального литья и позволяет получать отливки без пригара и поверхностных дефектов.

Ключевые слова: наполнитель, ортофосфорная кислота, пирофиллит, пирофосфат кремния, пылевидный кварц, связующее, стержневая смесь, циркон.

Проаналізовано загальні закономірності взаємодії ортофосфornoї кислоти з різними вогнетривкими матеріалами. Встановлено можливість утворення зв'язувальних компонентів з цієї кислоти із різними наповнювачами стрижневих сумішей, такими як: кварц, циркон та алюмосилікати. З використанням методів планування експериментів та математичної оптимізації встановлено склад суміші на основі кварцевого наповнювача, яка має найвищі фізико-механічні властивості. Розроблена суміш є придатною як формувальна або стрижнева для сталевого литва і дозволяє отримувати виливки без пригару та поверхневих дефектів.

Ключові слова: наповнювач, ортофосфорна кислота, пірофіліт, пірофосфат кремнію, пилоподібний кварц, зв'язувальний компонент, стрижнева суміш, циркон.

The common patterns of interaction between phosphoric acid and various refractory materials were analyzed. The possibility of the formation u binders of this acid with various fillers core mixtures – such as quartz, zircon and aluminium silicates was installed. Using the methods of planning experiments and mathematical optimization was installed the composition of the mixture based on silica filler which has the highest physical and mechanical properties. Designed mixture is suitable as a molding or core one for steel casting and allows produce castings without burnt and surface defects.

Keywords: binder, core mixture, filler, phosphoric acid, pulverized quartz pyrophyllite, silica pyrophosphate, zircon.

Ортофосфорная кислота способна образовывать неорганические полимеры с рядом огнеупорных материалов. Для изготовления футеровок нагревательных печей используют фосфатные связующие – цементы, которые упрочняются при нагреве и не теряют прочности при рабочих температурах свыше 1000 °С. Такие растворы базируются на основе алюмосиликатных, кремнезёмистых и цирконо-

вых огнеупоров, которые имеют много общего с наполнителями формовочных смесей [1].

Учитывая высокую связующую способность продуктов взаимодействия H_3PO_4 с преобладающим большинством огнеупоров, следует предположить, что связующее может образовываться также при взаимодействии данной кислоты с наиболее простыми по минералогическому составу наполнителями – кварцем и цирконом, а также алюмосиликатами, например, пирофиллитом.

Процесс изготовления литейных форм и стержней принципиально отличается от изготовления огнеупорных изделий более низкой (180–350 °С) температурой упрочнения и отсутствием необходимости высокотемпературного прокаливания [2, 3]. Поэтому необходимо точно определить температуру взаимодействия огнеупорных наполнителей с H_3PO_4 , при которой образуется связующее с прочной структурой.

Постановка задачи

Известно, что амфотерные и даже кислотные оксиды могут взаимодействовать с H_3PO_4 при нагреве, поэтому возможно создание смесей, которые упрочняются в горячей оснастке, с новыми по минералогической природе связующими. При этом продукты взаимодействия оксидов с H_3PO_4 должны не только образовываться как химические соединения, но и иметь связующую способность.

Что касается материалов, которые следует рассматривать в качестве основных для реализации таких взаимодействий, то к их ряду относятся наиболее распространённые огнеупорные наполнители. Источником амфотерного оксида Al_2O_3 в статье является алюмосиликатный огнеупор – пирофиллит $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$, оксида ZrO_2 – циркон ($ZrO_2 \cdot SiO_2$). Источником кислотного оксида SiO_2 является пылевидный кварц (ПК).

Таким образом, целью проведения исследований является разработка новых смесей теплого упрочнения на основе ортофосфорной кислоты и ряда огнеупорных материалов, которые смогли бы обеспечить изготовление высококачественных отливок при минимальных затратах. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- исследовать процессы взаимодействия ортофосфорной кислоты с огнеупорными материалами различной природы и установить оптимальные температуры упрочнения для каждой системы
- установить наличие или отсутствие связующей способности продуктов взаимодействия H_3PO_4 с огнеупорными материалами, исследовать фазовый состав и структуру продуктов упрочнения, а также определить возможность использования исследованных связующих систем в составе смесей;
- исследовать свойства смесей с различными комбинациями огнеупорных наполнителей;
- установить влияние состава и параметров упрочнения на свойства смесей с фосфатами кремния (система $SiO_2 - H_3PO_4$);
- оптимизировать состав смесей по их физико-механическим свойствам, а также определить оптимальный режим упрочнения литейных форм (стержней);
- провести лабораторные испытания исследованных смесей при получении стальных отливок.

Методика исследования

Во всех исследованиях была использована ортофосфорная кислота 85 %-ной концентрации, марка ОСН12-3 ГОСТ 10678 – 76, плотность – 1670 кг/м³.

Определяли прочность смесей при сжатии на стандартных цилиндрических образцах с помощью универсальной установки модели УС-700 (предел измерения прочности до 3,5 МПа).

При проведении измерений для каждой экспериментальной точки использовали не меньше 3-х образцов. Осуществляли обработку результатов экспе-

риментальных данных, используя распределение Стьюдента при доверительной вероятности 90 % [4].

Эксперименты по оптимизации состава смесей выполнены с помощью центрального композиционного плана.

Фазовый состав (качественный и количественный) анализировали на установке RIGAKU Ultima IV.

Из смесей с определённым оптимальным составом изготавливали разъёмные формы в опоках размером 400x300x100 мм, а также стержни по технологии горячей оснастки. Формы заливали углеродистой сталью 20Л. Контролировали качество литых поверхностей на отсутствие дефектов.

Экспериментальные данные

Ранее нами было установлено, что связующие с ортофосфорной кислотой могут образовывать не только оксиды основных металлов, но и такие распространённые в технологиях литейного производства материалы, как кварцевые и алюмосиликатные наполнители [5]. Связующая способность основана на взаимодействии глинозёма (Al_2O_3) и кремнезёма (SiO_2), которые составляют основу этих наполнителей, с ортофосфорной кислотой.

В экспериментах решали вопрос образования связующих на основе ортофосфорной кислоты с различными огнеупорными материалами, а также исследовали зависимость свойств готовых смесей от типа огнеупорного наполнителя.

Были использованы такие наполнители, как речной кварцевый песок $2K_5O_2O_3$, измельчённый пирофиллит с преимущественной фракцией 0,2 мм и цирконовый концентрат. В смеси добавляли ортофосфорную кислоту (3 %) вместе с пылевидными материалами – кварцем и пирофиллитом. Из смесей изготавливали стандартные цилиндрические образцы, которые упрочняли в течение 1 ч при 250-300 °С. Результаты определения прочности смесей представлены на рис. 1.

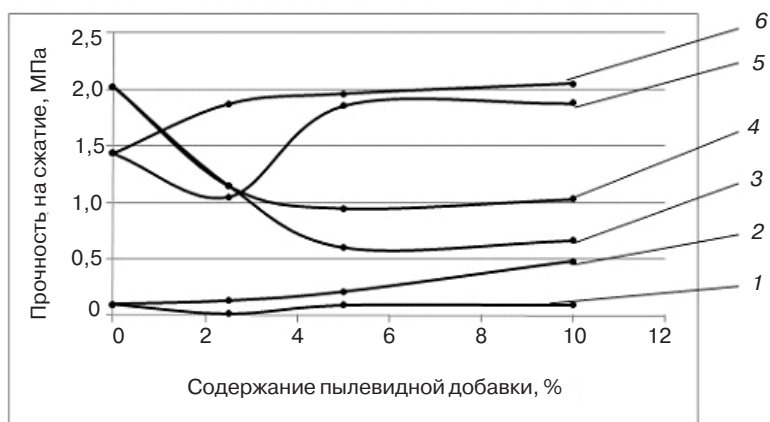


Рис. 1. Прочность смесей с различными огнеупорными наполнителями и добавками: 1 – пирофиллит + пылевидный пирофиллит; 2 – пирофиллит + ПК; 3 – кварцевый песок + пылевидный пирофиллит; 4 – кварцевый песок + ПК; 5 – циркон + пылевидный пирофиллит; 6 – циркон + ПК

Пылевидный пирофиллит в сочетании с кислотой обеспечивает меньшую прочность смесей по сравнению с пылевидным кварцем, что мы связываем с относительно сложным кристаллическим строением этого минерала и его слишком низкой, как для наполнителя, твёрдостью.

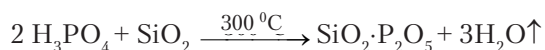
Циркон даже без добавления других пылевидных огнеупоров взаимодействует с кислотой и обеспечивает высокую прочность, которая может быть повышена при

добавлении пылевидного кварца. Добавка пылевидного пирофиллита в количестве до 2,5 % снижает общую прочность. Дальнейшее добавление пирофиллита (до 10 %) способствует увеличению прочности до уровня смесей с пылевидным кварцем. Это является свидетельством того, что адгезия фосфатов алюминия и кремния к частицам циркона приблизительно одинаковая.

С целью установления точной температуры и характера взаимодействия ортофосфорной кислоты с огнеупорными наполнителями (цирконом, пылевидным кварцем, пирофиллитом) были приготовлены экспериментальные навески, содержащие 30 % H_3PO_4 и 70 % каждого из огнеупоров. Навески нагревали до различных температур от 120 до 360 с шагом 20 °С. При каждой температуре осуществляли выдержку в течение 15 мин.

В результате установлено, что активное взаимодействие кислоты с образованием прочных фосфатов (то есть упрочнение навесок) происходит с: пирофиллитом при 300, пылевидным кварцем при 320 °С, с цирконом при 360 °С. Установленные температуры уточняют литературные данные [1]: в частности, взаимодействие кислоты с пирофиллитом происходит при температуре на 50 °С выше, чем указано для оксида алюминия, с цирконом – на 60 °С выше, чем указано для оксида циркония.

Интервал образования связующих с пылевидным кварцем (ПК) согласуется с литературными данными. По предварительному предположению, взаимодействие этих веществ происходит по следующей реакции:



Образованный в результате данного взаимодействия пирофосфат кремния является единственным связующим в смеси. Данный факт установлен методом рентгенофазового анализа (рис. 2) на установке RIGAKU Ultima IV. В качестве образца использована композиция ПК и ортофосфорной кислоты, упрочнённая при 300 °С.

На дифрактограмме имеются максимумы, которые соответствуют пирофосфату кремния и части оксида кремния, который не прореагировал с кислотой. Таким образом, впервые связующее в стержневой смеси успешно синтезировано непосредственно из огнеупорного наполнителя.

Оптимизацию состава смеси провели с помощью композиционного плана эксперимента [6]. Учитывая уровни факторов и величину звёздного плеча, содержание ортофосфорной кислоты взято от 2,3 до 5,7 %; содержание ПК от 2,0 до 12,0 %; температура упрочнения в пределах от 230 до 370 °С.

Увеличение содержания кислоты в смесях всегда приводит к увеличению их прочности, о чём свидетельствует расположение кривых на рис. 3. Но положение максимума прочности меняется в первую очередь в зависимости от соотношения компонентов. Так, при минимальном содержании кислоты (2,3 %, кривая 4) максимальная прочность достигается при 4 % ПК, а при добавлении большего количества кислоты необходимым является добавление большего количества ПК, и для смеси с 5,7 % кислоты (кривая 3) максимум прочности соответствует 12 % ПК.

Процессы, которые происходят в исследованной системе, чётко демонстрирует рис. 4. При небольшом количестве ПК (кривые 1, 4) образование связующего в большей степени происходит при взаимодействии кислоты с частицами песка, которое происходит в области до 300 °С. При оптимальном соотношении кислоты с ПК (кривые 2, 5) взаимодействие происходит в основном, между ними, а максимум прочности соответствует установленным температурам (300-320 °С). Введение в смесь более 10 % ПК, во-первых, требует увеличения содержания кислоты, а во-вторых – сдвигает оптимальную температуру упрочнения в область 350 °С (кривая 3).

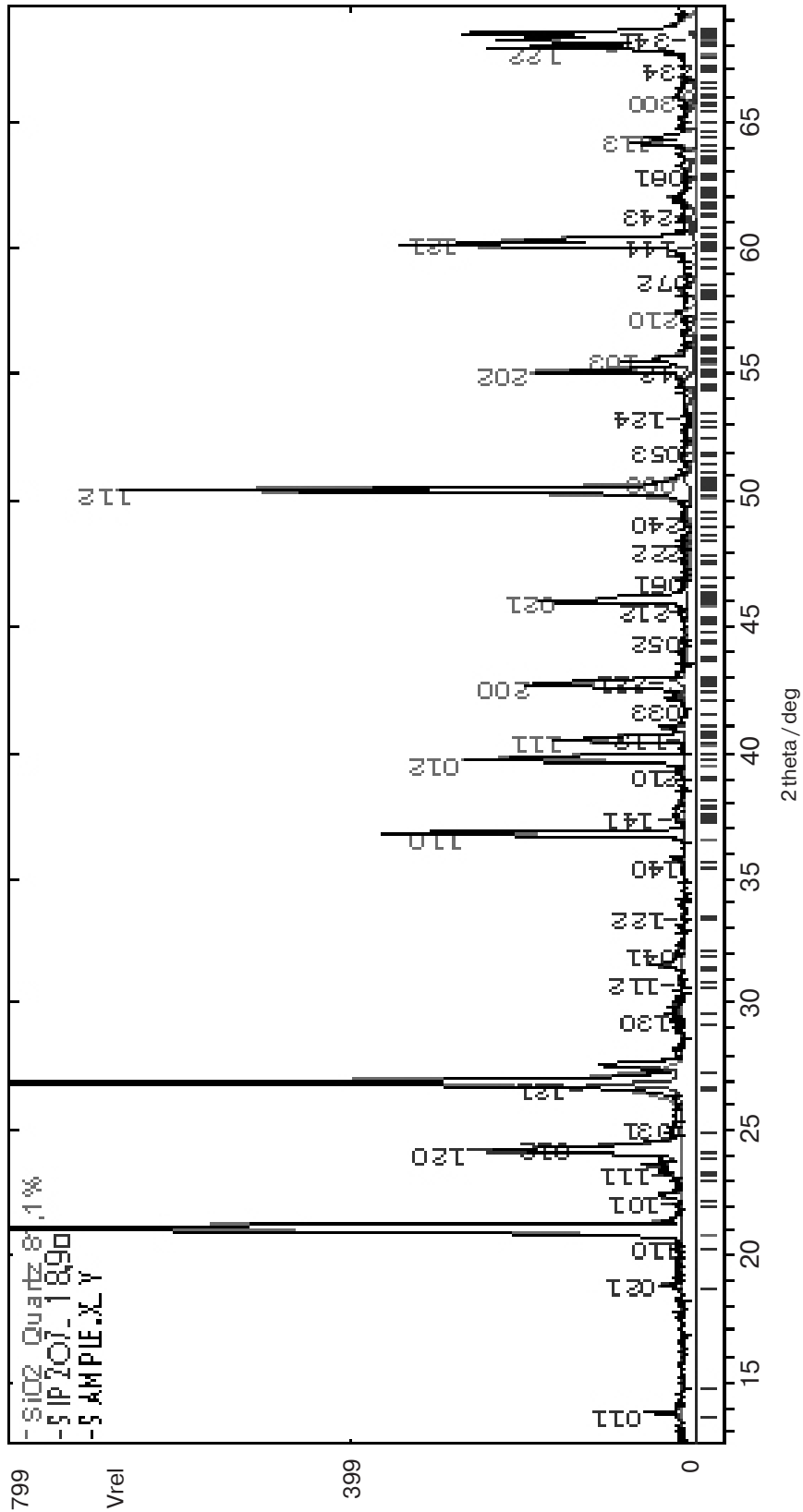


Рис. 2. Фазовый анализ композиции пылевидного кварца и H₃PO₄

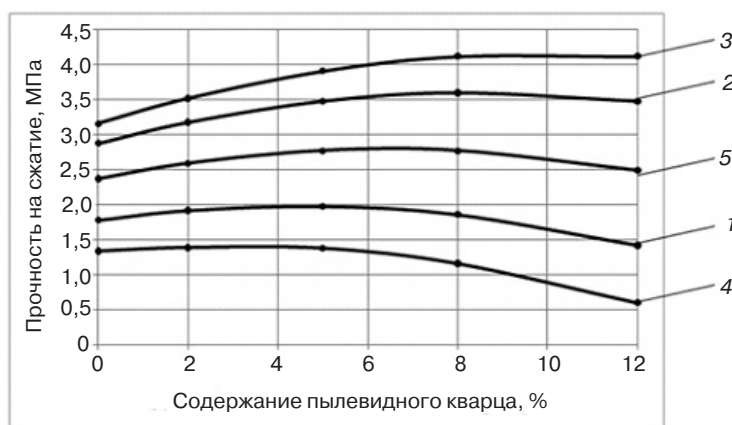


Рис. 3. Зависимость прочности смесей от содержания ПК: 1 – 3 % кислоты, 260 °С; 2 – 5 % кислоты; 340 °С; 3 – 5,7 % кислоты, 370 °С; 4 – 2,3 % кислоты, 230 °С; 5 – 4 % кислоты, 300 °С

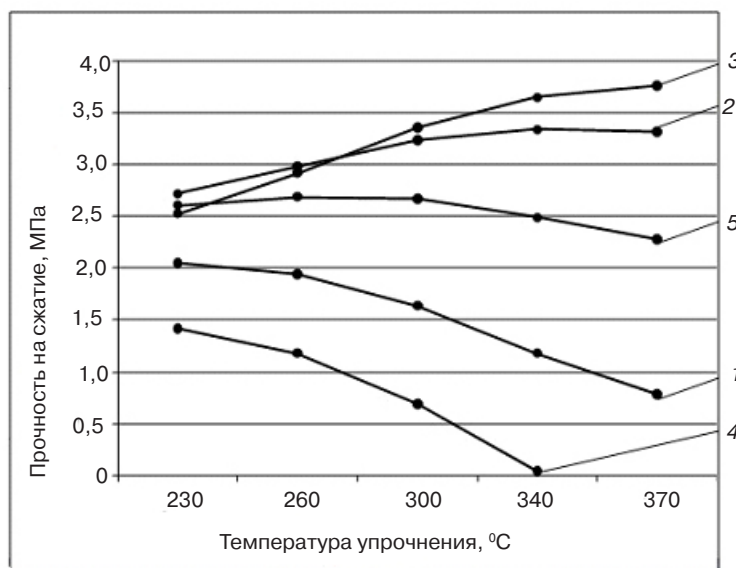


Рис. 4. Зависимость прочности смесей от температуры упрочнения: 1 – 4 % ПК, 3 % кислоты; 2 – 10 % ПК, 5 % кислоты; 3 – 12 % ПК, 5,7 % кислоты; 4 – 2 % ПК, 2,3 % кислоты; 5 – 7 % ПК, 4 % кислоты

Таким образом, для достижения уровня максимума физико-механических свойств содержание ортофосфорной кислоты должно быть в пределах 3,5-4,0 %, содержание ПК – вдвое больше (7-8 %), для образования связующего при взаимодействии именно между этими материалами, а температура упрочнения 300-320 °С, которая соответствует их химическому взаимодействию.

Из смеси состава: 3 % ортофосфорной кислоты, 6 % ПК, 3,0 % воды, остальное – речной кварцевый песок $2K_5O_2O_3$, изготовлена полуформа в опоке размером 400x300x100 мм по металлической модели для отливки «Роза» (рис. 5). Полуформа упрочнена в печи в течение 2 ч при 300 °С. Вторая полуформа изготовлена из сырой песчано-глинистой смеси. Форму залили сталью 20Л при температуре 1560 °С. Визуальный осмотр отливки показал, что качество поверхностей, изготовленных в контакте с кремний-фосфатной полуформой, лучше, чем поверхностей, полученных в песчано-глинистой полуформе.



Рис. 5. Отливка «Роза» (сталь 20Л), полученная в разъемной форме

Выводы

- Установлено, что ортофосфорная кислота при нагреве может образовывать соли с оксидами амфотерных (алюминий, цирконий) и кислотных (кремний) элементов с образованием соответствующих фосфатов, которые благодаря особенностям своего строения являются неорганическими связующими в формовочной смеси.

- Температура взаимодействия ортофосфорной кислоты с огнеупорными наполнителями, при которой наблюдается образование прочной структуры связующих, является следующей: для пылевидного пирофиллита – 300, пылевидного кварца – 320, циркона – 360 °С.

- В смесях с различными огнеупорными наполнителями наиболее эффективной добавкой для образования связующего с ортофосфорной кислотой является пылевидный кварц в количестве 5-10 %. В результате взаимодействия образуется пирофосфат кремния, который имеет высокую адгезию к наполнителю.

- В результате оптимизации состава смеси определено, что содержание пылевидного кварца должно быть в два раза больше, чем

содержание ортофосфорной кислоты (6-8 %), а содержание кислоты для обеспечения достаточного уровня общей и поверхностной прочности – 3-4 %. Температура упрочнения – 300-320 °С, что соответствует условиям образования пирофосфата кремния.

- Синтезированное связующее имеет достаточно высокую огнеупорность и низкую физико-химическую активность к железоуглеродистым сплавам, что позволяет использовать смеси как формовочные или стержневые для получения стальных отливок с чистой поверхностью.



Список литературы

1. Копейкин В. А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В. А. Копейкин, В. С. Клементьева, Б. Л. Красный. – М.: Металлургия, 1986. – 102 с.
2. Болдин А. Н. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия / А. Н. Болдин, Н. И. Давыдов, С. С. Жуковский и др. – М.: Машиностроение, 2006. – 507 с.
3. Дорошенко С. П. Формовочные материалы и смеси / С. П. Дорошенко, В. П. Авдокушин, К. Русин, И. Мацашек. – К.: Вища школа, 1980. – 416 с.
4. Рябчий В. А. Теорія похибок вимірювань: Навч. посібник / В. А. Рябчий, В. В. Рябчий. – Дніпропетровськ: НГУ, 2006. – 166 с.
5. Лютый Р. В. Формовочные и стержневые смеси с фосфатными связующими и комбинированным наполнителем, отверждаемые при нагреве / Р. В. Лютый, А. С. Кочешков, Д. В. Кеуш // Вестник ДГМА, 2011. – №1 (22). – С. 203-206.
6. Вознесенский В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В. А. Вознесенский. – М.: Статистика, 1974. – 192 с.

Поступила 31.03.2015