

УДК 621.74

Лютый Р. В., Кочешков А. С., Кеуш Д. В.

ФОРМОВОЧНЫЕ И СТЕРЖНЕВЫЕ СМЕСИ С ФОСФАТНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ И КОМБИНИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ, ОТВЕРЖДАЕМЫЕ ПРИ НАГРЕВЕ

Фосфатные связующие системы для формовочных и стержневых смесей применяются уже более 30 лет и хорошо себя зарекомендовали, поскольку они обеспечивают получение отливок высокого качества из стали и из чугуна.

Преимущества смесей с фосфатными связующими над органическими очевидны: отсутствие токсичных выделений на всех этапах технологического процесса, высокая термостойкость, низкая газотворность и достаточная газопроницаемость, возможность использования побочных продуктов в составах смесей, отсутствие пригара на чугунных и стальных отливках, хорошая выбиваемость. К этим преимуществам добавляется простота регенерации и возможность использования возврата в составе фосфатных смесей до 90 %.

Известные смеси с металлофосфатными связующими являются холоднотвердеющими (ХТС) и включают в себя наполнитель, связующее и отвердитель. В качестве связующих чаще всего применяются алюмофосфатное (АФС), алюмохромфосфатное (АХФС) и другие. Отвердители – побочные продукты различных производств, содержащие оксиды железа или магния.

Отверждение смесей происходит при химическом взаимодействии кислотной части (фосфатного связующего) и основной (оксидов металлов); образовавшиеся продукты обладают вяжущей способностью и достаточной когезионной связью, обеспечивающей высокую прочность смесей [1–2].

В Украине широкого распространения фосфатные смеси не получили. Причины этого, в основном, в труднодоступности фосфатных связующих в необходимом количестве (они производятся за рубежом) и в выборе порошковых отвердителей.

Промышленные продукты, которые применяются для отверждения фосфатных смесей, не регламентированы; отсутствуют нормативные документы, определяющие их фракционный и химический состав.

Кроме того, известно, что точность отливок в большой степени зависит от точности изготовления литейной формы и стержней, а эта точность, в свою очередь, зависит от способа их изготовления. Наиболее приемлемым с этой точки зрения является изготовление форм и стержней в горячей оснастке.

Целью работы является исследование смесей с фосфатными связующими системами, позволяющих при использовании простых и доступных материалов повысить качество отливок, сократить затраты времени и ресурсов.

Наиболее распространенным огнеупорным наполнителем является кварцевый песок, далее следуют кремнеземистые и алюмосиликатные материалы. Каждый из них имеет постоянный минералогический состав, определенный нормативными документами.

Оксид Al_2O_3 относится к амфотерным (переходным), в зависимости от условий проявляющим основные либо кислотные свойства. Оксид SiO_2 является кислотным. Однако оба оксида взаимодействуют с ортофосфорной кислотой (H_3PO_4) при температурах 250...300 °С [3].

Процессы взаимодействия в системах $Al_2O_3-P_2O_5$ и $SiO_2-P_2O_5$ достаточно хорошо изучены, однако область их применения ограничена производством огнеупорных растворов [3]. К этим растворам предъявляются особые требования по части высокой термостойкости, а это означает, что термостойкость данных систем достаточная для применения их в литейных формах.

В своих исследованиях мы готовили смеси на основе кварцевого песка. Связующую систему в смесях образовывало сочетание ортофосфорной кислоты и мелкодисперсных материалов: пылевидного кварца (ПК) или же пирофиллита. Пирофиллит – минерал подкласса слоистых водных алюмосиликатов – $Al_2O_3 \times 4SiO_2 \times H_2O$.

Изготавливали стандартные цилиндрические образцы, которые отверждали в печи при 250...300 °С. Измеряли прочность на сжатие, газопроницаемость и осыпаемость смесей по стандартным методикам.

Оксиды SiO_2 и Al_2O_3 не проявляют активности к ортофосфорной кислоте при нормальной температуре, в отличие от оксидов железа и магния, применяемых в металлофосфатных ХТС. Таким образом, необходимость в нейтрализации кислоты либо в использовании вместо нее дефицитных фосфатных связующих отпадает.

В системе $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ отверждение происходит при температуре 280...300 °С с образованием соединений переменного состава, называемых силикофосфатами, которые, поддаваясь некоторым полиморфным изменениям, существуют до температур выше 1200 °С [3].

Как известно, в ХТС при быстром взаимодействии связующего с отвердителем образуется кристаллическая структура, имеющая сравнительно высокий коэффициент термического расширения, полиморфные превращения и вследствие этого, более низкие свойства при перепадах температур. В смесях, отверждаемых тепловой сушкой, происходит медленное образование пленок связующего, имеющих, как правило, аморфную структуру. Аморфная структура лишена вышеуказанных недостатков и является предпочтительной для ответственных стержней [2].

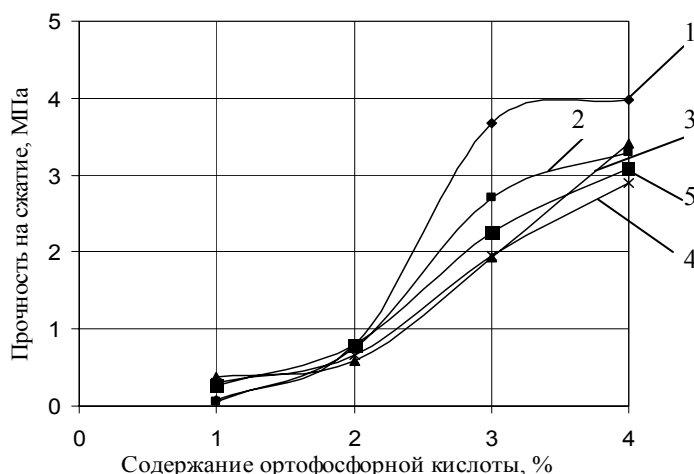


Рис. 1. Зависимость прочности силикофосфатных образцов от содержания ортофосфорной кислоты и пылевидного кварца:

1 — без ПК; 2 — 2,5 % ПК; 3 — 5 % ПК; 4 — 7,5 % ПК; 5 — 10 % ПК

В экспериментах содержание ортофосфорной кислоты изменяли в пределах от 1 % до 4 %, содержание пылевидного кварца или пирофиллита — от 0 до 10 %.

Смеси имеют достаточную прочность, начиная с 3 % кислоты. Повышение ее содержания сверх 4 % нецелесообразно, т. к. значительного увеличения прочности не наблюдается, а полученные значения являются достаточными для изготовления стержней 1 и 2 класса сложности (рис. 1).

Пылевидная фракция, имеющая место в любом кварцевом песке, обеспечивает высокую прочность силикофосфатных смесей даже без добавок ПК. Однако в такой смеси прочность сцепления частиц песка между собой недостаточна, поскольку поры первого и второго порядка не заполнены или недостаточно заполнены соответствующими более мелкими частичками наполнителя. Это выражается в низкой поверхностной прочности (рис. 2, кр. 1, 2).

Повышение содержания ПК ведет к незначительному падению общей прочности, что логично объясняется увеличением удельной поверхности частиц наполнителя при неизменном количестве связующего, но при этом повышается поверхностная прочность, достигающая оптимальных значений при содержании ПК 5...10 % (см. рис. 2).

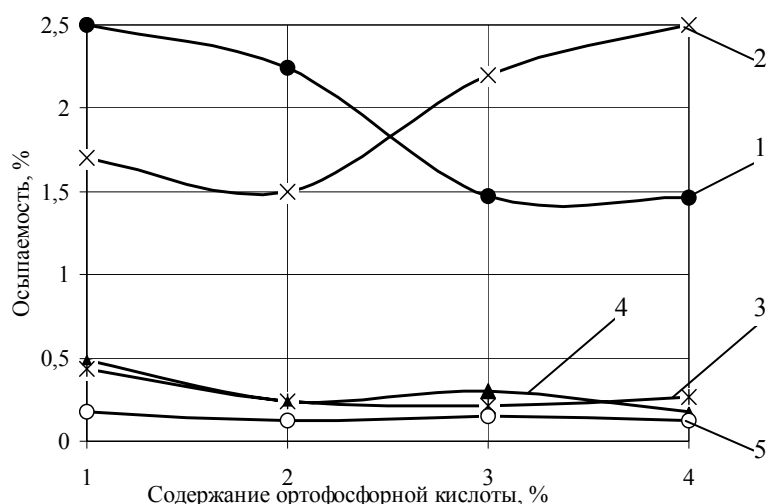


Рис. 2. Залежність осипаємості силикофосфатних образців від вмісту ортофосфорної кислоти і пылевидного кварца:

1 – без ПК; 2 – 2,5 % ПК; 3 – 5 % ПК; 4 – 7,5 % ПК; 5 – 10 % ПК

Газопроницаємість досліджуваних смесей знаходиться на рівні не нижче 200...300 одиниць, що обумовлено наявністю великої кількості мікропор в структурі висушеної суміші, оскільки фосфатна композиція не набухає, подібно глині.

Крім того, в досліджуваній суміші наповнювач і зв'язуючий (силикофосфат) в яких мають схоже мінералогічне будову. В цьому випадку не відбувається взаємодії в системі з утворенням легкоплавких евтектик, зберігається однорідність структури, зменшується ймовірність поверхневого взаємодії між такою формою і литвою.

Силикофосфатні системи спекаються в інтервалі температур 1300...1500 °С [3]. В литевих формах і стержнях така температура досягається в окремих випадках лише на поверхні і то короткочасно. Це є причиною доброї вибиваємість суміші з сталевих і чугунних литвинок (в нашому дослідженні робота вибивки складала 3...5 Дж).

Зв'язуюча система $Al_2O_3-P_2O_5$ утворена в наших дослідах при взаємодії ортофосфорної кислоти з пірофілітом при 250...300 °С. Ця система, згідно літературних даних, має термостійкість вище, ніж система $SiO_2-P_2O_5$ (а саме більше 1500 °С), і її спекання (навіть поверхневе) малоймовірно при заливці форми металом [3].

Пірофіліт забезпечує міцність трохи нижче порівняно з ПК при тому ж вмісті зв'язуючої композиції (рис. 3). Це можна пояснити при порівнянні атомного будову алюмофосфатного і силикофосфатного неорганічних полімерів.

Во-перше, знаходимо приблизне рівність іонних радіусів кремнію (0,039 нм) і фосфора (0,034 нм) практично однаково, тоді як радіус атома алюмінію відрізняється від них більш суттєво. Крім цього, міжатомні відстані Si-O (0,162 нм) і P-O (0,155 нм) приблизно рівні, лінійні розміри тетраєдрів SiO_4^{2-} і PO_4^{3-} також мають близькі значення, тоді як будова глиноземних ланцюжків Al-O трохи інше [4]. Подібність кристалічних структур забезпечує міцну зв'язь в силикофосфатній системі.

Во-друге, в силикофосфатних сумішах утворюється структура на основі кремнієвих полімерів. Полімерна зв'язь Si-Si є дуже міцною і значно перевищує відомі зв'язі C-C в сумішах з органічними зв'язуючими [5].

Упрочнення форм нагрівом при цьому не може бути віднесено до недоліків запропонованої технології, оскільки нагрів в цьому випадку вирішує проблему якості отримуваних виробів (можливість отримання найтонших литвинок, запобігання газовим дефектам на їх поверхні і усунення негативного впливу газотвірної складової суміші на шорховатість литих поверхностей).

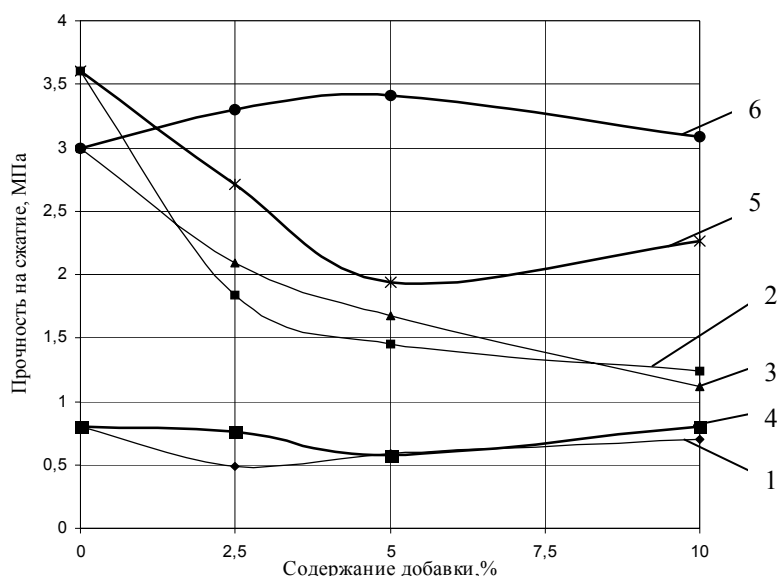


Рис. 3. Прочность алюмофосфатных (с пирофиллитом) и силикофосфатных (с пылевидным кварцем) смесей:

1 – 2,5 % кислоты, пирофиллит; 2 – 3 % кислоты, пирофиллит; 3 – 4 % кислоты, пирофиллит; 4 – 2 % кислоты, ПК; 5 – 3 % кислоты, ПК; 6 – 4 % кислоты, ПК

ВЫВОДЫ

Установлено, что смеси с ортофосфорной кислотой и комбинированным наполнителем упрочняются при нагреве до 250...300 °С за счет образования силикофосфатов или алюмофосфатов.

Для образования связующей композиции не используются оксидные отвердители с нерегламентированным составом, вместо которых используется пылевидный кварц или пирофиллит.

Физико-механические свойства смесей (прочность на сжатие, поверхностная прочность и газопроницаемость) достаточны для изготовления стержней I и II группы сложности.

Разработка составов формовочных и стержневых смесей с повышенной общей и поверхностной прочностью предотвращает появление за счет разрушения или размыва поверхности формы или стержня неметаллических включений в отливках, а низкая газотворная способность смеси полностью (при полученных значениях газопроницаемости) исключает появление внутренних, подкорковых и поверхностных газовых дефектов в отливках.

Исследованные смеси с фосфатными связующими системами повышенной термостойкости (по сравнению с металлофосфатными ХТС) могут применяться для стержней, отверждаемых конвективной сушкой или же в контакте с нагретой оснасткой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамов Е. С. Основы теории и практики получения и применения феррифосфатных ХТС / Е. С. Гамов // Тр. Междунар. конф. «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – Липецк, 1987. – С. 12–16.
2. Жуковский С. С. Состояние и перспективы применения холоднотвердеющих смесей с фосфатными связующими / С. С. Жуковский, Ю. М. Юнович // Состояние и перспективы получения отливок на основе ресурсосберегающих формовочных смесей. – Липецк, 1983. – С. 3–6.
3. Копейкин В. А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В. А. Копейкин, В. С. Клементьева, Б. Л. Красный. – М. : Металлургия, 1986. – 102 с.
4. Гамов Е. С. Модифицирование формовочных песков и регенерация отработанных ХТС металлофосфатами / Е. С. Гамов // Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок. – Липецк, 1987. – С. 30.
5. Разработка широкой номенклатуры составов жидких самотвердеющих смесей и усовершенствование процесса изготовления из них стержней и форм : звіт з науково-дослідної роботи. – К. : КПІ, 1972. – 170 с.