

УДК 621.742

Лютій Р. В., Кеуш Д. В., Набока В. О., Пивошук А. Р.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СИСТЕМ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ З ВОГNETРИВКИМИ МАТЕРІАЛАМИ ПРИ ЇХ ТЕПЛОВИМУ ЗМІЦНЕННІ

Особливе місце серед неорганічних зв'язувальних компонентів (ЗК) для стрижневих сумішей у ливарному виробництві займають солі ортофосфорної кислоти H_3PO_4 . Вони знайшли широке застосування в багатьох галузях промисловості [1, 2], причому номенклатура цих сполук досить широка. В ливарному виробництві використані лише залізо- та магнійфосфатні суміші [3, 4], тому можна вважати, що фосфорні солі металів є найменш вивченими ЗК.

Дослідження цих сполук представляє інтерес як з наукової, так і з технологічної точки зору. В першу чергу, для їх отримання необхідні H_3PO_4 або її аналог (фосфатний ЗК) та оксид металу, який виступає в ролі затверджувача. Застосування інших сполук замість оксидів (силікатів, солей металів тощо) досі не розглядалось. У цьому відношенні привертає до себе увагу такий факт, що основні вогнетривкі наповнювачі, які застосовуються в стрижневих сумішах, являють собою оксиди перехідних і кислотних елементів (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) або ж силікати ($mAl_2O_3 \cdot nSiO_2$; $ZrO_2 \cdot SiO_2$ тощо). Перша і друга група сполук за нормальних умов не вступає в реакцію з H_3PO_4 , але взаємодія можлива при нагріванні. Структура і властивості утворених в такий спосіб зв'язувальних компонентів на сьогодні не вивчені.

Попередні дослідження нових стрижневих сумішей, зміцнення яких відбувається при нагріванні за рахунок взаємодії H_3PO_4 з вогнетривкими наповнювачами, дали позитивні результати. Зокрема, суміш із 3...4% концентрованої (85%) кислоти і 5...10% пілоподібного кварцу (ПК), наповнювачем у якій є кварцовий пісок, після зміцнення при 300 °С має міцність при стисканні не нижче 2,5 МПа при обсіпаємості менше 0,30% [5]. Суміш з 3...4% H_3PO_4 і 7...8% пілоподібного циркону, наповнювачем у якій є цирконовий концентрат, після зміцнення при 350 °С забезпечує аналогічний рівень властивостей. Суміші з H_3PO_4 і добавками пілоподібних алюмосилікатів (пірофіліту $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$ або дистен-силіманіту $Al_2O_3 \cdot SiO_2$) після зміцнення при 300 °С забезпечують міцність при стисканні 1,4...3,2 МПа.

Вказані властивості дають можливість використовувати дані суміші для виготовлення ливарних стрижнів, які зміцнюються в гарячому оснащенні. Однак, нічого не відомо про їх склад у зміцненому стані, про мінералогічну структуру зв'язувальних плівок, тому немає можливості прогнозувати поведінку сумішей при нагріванні в контакт з виливком.

Метою дослідження є встановлення фазового і мінералогічного складу зв'язувальних компонентів, які утворюються під час взаємодії ортофосфорної кислоти з вогнетривкими наповнювачами різних класів, та визначення процесів, які відбуваються із даними зв'язувальними компонентами при нагріванні до 1000 °С.

Задачі дослідження:

1. Проведення рентгенофазового аналізу зв'язувальних компонентів, отриманих під час взаємодії ортофосфорної кислоти з кварцом, цирконом та алюмосилікатами.
2. Дослідження процесів, які відбуваються в новоутворених зв'язувальних компонентах при нагріванні, поліморфних та інших перетворень, загальної термічної стабільності.
3. Рекомендації щодо застосування досліджених зв'язувальних компонентів у складі стрижневих сумішей, які зміцнюються при нагріванні.

Для визначення фазового складу зв'язувальних компонентів використовували багатофункціональний дифрактометр Rigaku Ultima IV навчально-наукового центру рентгеноструктурного аналізу ІФФ, на якому виконано якісний і кількісний аналіз. Встановлення проце-

сів, які відбуваються при нагріванні, здійснено за кривими диференційного термогравіметричного аналізу, знятими на установці STA 449 C Jupiter.

Як нами попередньо встановлено, суміш на основі кварцового піску при додаванні до неї 1...4% ортофосфорної кислоти зміцнюється при нагріванні до 300...320 °С. Міцність залежить від гранулометричних характеристик піску. Введення в суміш 2,5...10,0% ПК стабілізує міцність і знижує обсіпаємість сумішей [6, 7]. На основі аналізу викладених даних, можна однозначно стверджувати, що зміцнення сумішей відбувається внаслідок утворення в них ЗК при нагріванні. При цьому ЗК є продуктом взаємодії H_3PO_4 і частинок кварцу, оскільки інших добавок у суміші немає. Для забезпечення чистоти експерименту і усунення впливу домішок, обов'язково наявних в наповнювачі, зразок нового ЗК був синтезований із H_3PO_4 85%-концентрації та ПК. Вказані компоненти перемішано і витримано протягом 1 год в лабораторній печі з температурою 300 °С. Наважка повністю затверділа. Після охолодження вона була подрібнена до пилоподібного стану.

Рентгенофазовий аналіз проби показав наявність у ній абсолютно нової для формувальних і стрижневих сумішей сполуки (рис. 1) – пірофосфату кремнію SiP_2O_7 , лінії якого відмічені на дифрактограмі. Крім ліній SiP_2O_7 , там наявні лінії SiO_2 . Кількісний аналіз демонструє 19% пірофосфату і 81% оксиду кремнію. Таким чином, механізм утворення ЗК в системі кварцу з H_3PO_4 розкрито.

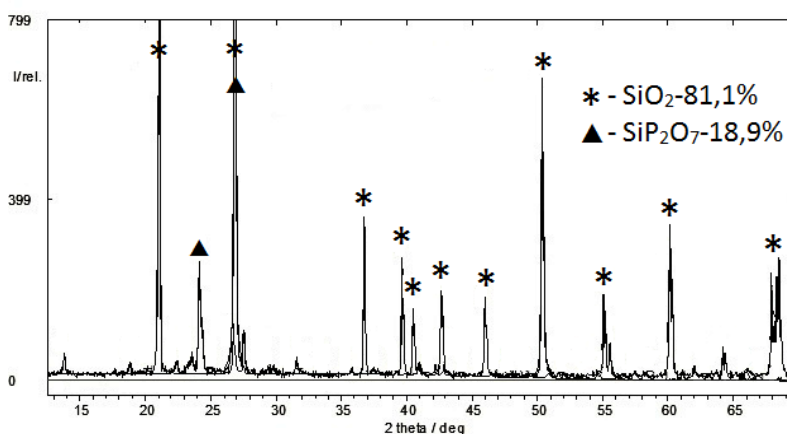


Рис. 1. Рентгенофазовий аналіз композиції пилоподібного кварцу (5 мас. ч) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч), зміцненої при 300 °С

Заслуговує на особливу увагу факт утворення солі пірофосфорної кислоти $H_4P_2O_7$, тоді як до складу суміші було введено ортофосфору. Це пояснюється поліморфним перетворенням кислоти, яке відбувається приблизно при 215 °С [1, 2]. Ймовірно, перетворення також є причиною досить тривалого процесу зміцнення суміші (1...2 год). Як результат – вперше в ливарному виробництві зв'язувальним компонентом є пірофосфат. Крім цього, вперше він отриманий безпосередньо із частини вогнетривкого наповнювача.

Диференційний термоаналіз проби виконаний в алундовому тиглі у повітряному середовищі із швидкістю нагрівання 20...30 °С/хв в інтервалі 20...1000 °С (рис. 2). Зв'язувальний компонент не піддається термічному розпаду та іншим перетворенням. Ендотермічний ефект при 570 °С відноситься до перетворення β -кварцу на α -кварц (оскільки в пробі приблизно 81% SiO_2).

До переваг дослідженої зв'язувальної системи також належить відсутність газовиділення, про що свідчить стабільність маси (див. рис. 2) при високій температурі.

Цирконовий наповнювач також має широке застосування у стрижневих сумішах. Він являє собою силікат цирконію ($ZrO_2 \cdot SiO_2$, або $ZrSiO_4$). Як встановлено нами, додавання H_3PO_4 в суміш з таким наповнювачем дає можливість реалізувати її зміцнення при 330...360 °С. Циркон з H_3PO_4 також утворює ЗК, склад і структуру якого необхідно встановити.

Композиція із 5 мас. ч пилоподібного циркону і 3 мас. ч H_3PO_4 85%-концентрації була перемішана і витримана протягом 1 год при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в лабораторній печі. Витримка призвела до зміцнення композиції по всьому об'єму.

На дифрактограмі дослідженої композиції (рис. 3) виявлені характерні лінії, які належать двом сполукам – циркону (його кількість 77,6%) і пірофосфату цирконію ZrP_2O_7 (22,4%). Саме утворення цієї сполуки є причиною зміцнення наважки, отже пірофосфат цирконію і є ЗК.

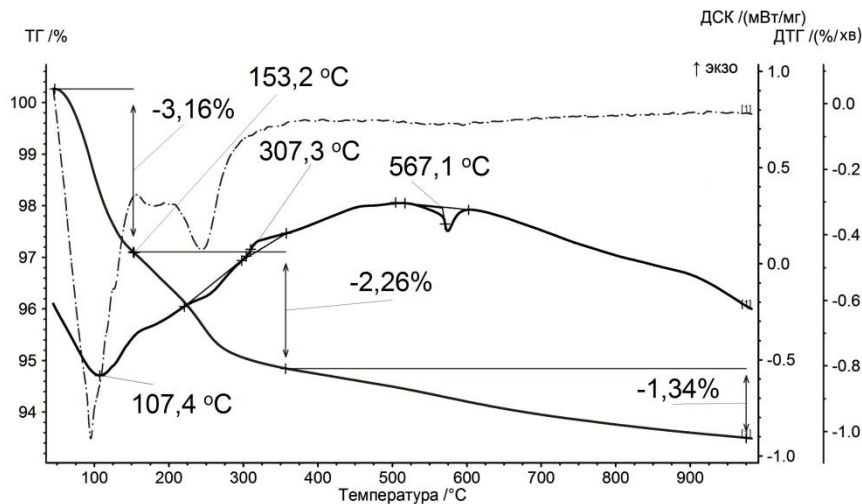


Рис. 2. Диференційний термоаналіз композиції пилоподібного кварцу (5 мас. ч) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч)

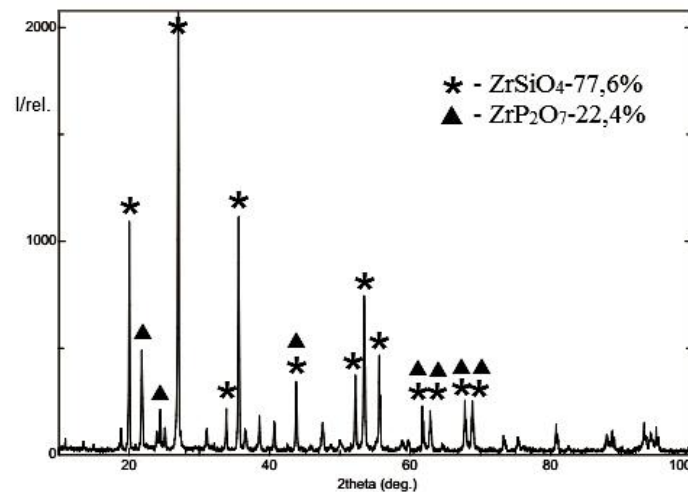


Рис. 3. Рентгенофазовий аналіз композиції пилоподібного циркону (5 мас. ч) та H_3PO_4 (3 мас. ч)

Диференційний термоаналіз цієї композиції (рис. 4) дає змогу зробити висновок про високу термічну стабільність. По-перше, відсутні поліморфні перетворення при нагріванні до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Не спостерігається проходження в складі проби будь-яких фізико-хімічних процесів, а маса змінюється у незначних межах. Такий ЗК є перспективним для стрижневих сумішей.

Зміцнення сумішей із ортофосфорною кислотою та дистен-силіманітом ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$ або Al_2SiO_5) відбувається в температурному інтервалі $250\text{...}300\text{ }^\circ\text{C}$. Але з фазовим складом тут не все так однозначно. Дифрактограма композиції 3 мас. ч пилоподібного дистен-силіманіту та 7 мас. ч H_3PO_4 85%-концентрації, зміцненої при $300\text{ }^\circ\text{C}$, не дає змогу встановити її повну мінералогічну будову (рис. 5).

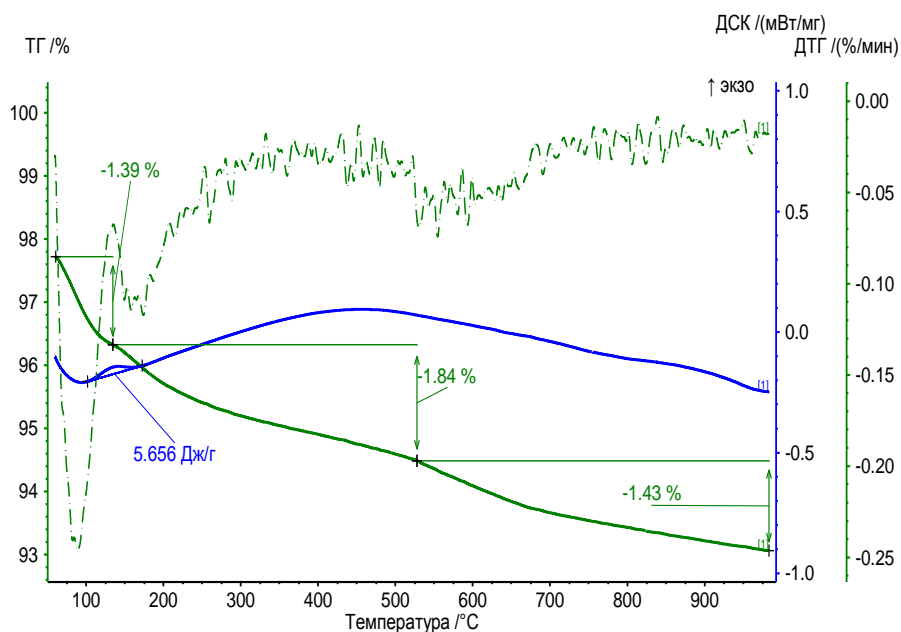


Рис. 4. Диференційний термоаналіз композиції пилоподібного циркону (5 мас. ч) та H_3PO_4 (3 мас. ч)

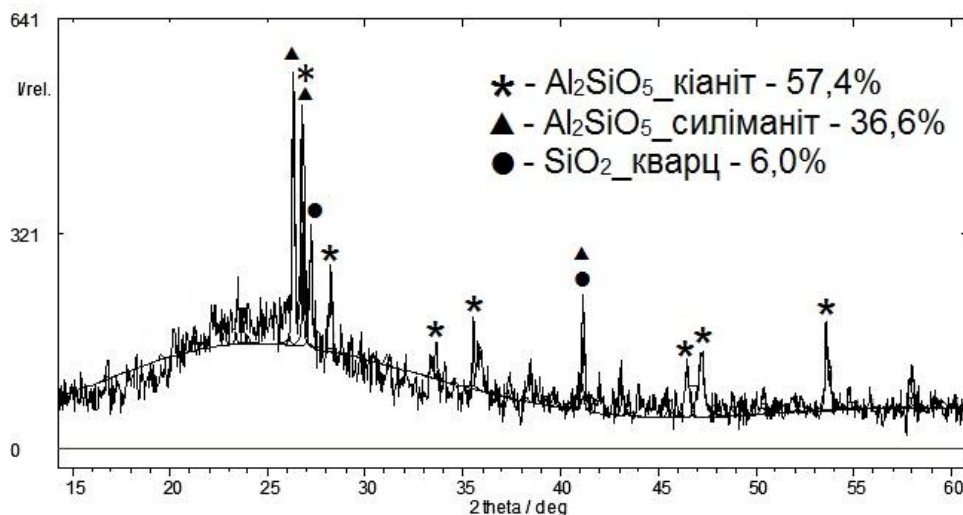


Рис. 5. Рентгенофазовий аналіз композиції дистен-силіманіту (7 мас. ч) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч), зміцненої при 300 °С

При розшифровці дифрактограми встановлена наявність трьох кристалічних фаз – кіаніту (або дистену), силіманіту та кварцу. Тобто фазовий склад наважки майже не відрізняється від складу дистен-силіманіту. Але ЗК в цій наважці однозначно утворився, оскільки відбулось її зміцнення. За характером розподілу піків на дифрактограмі та їх інтенсивністю робимо висновок, що ЗК у зміцненому стані слід віднести до аморфних гідрофосфатів алюмінію або до їх кристалогідратних форм.

Оскільки в дослідженій композиції наявні аморфні кислі фосфати алюмінію, це знайшло відображення у кривих термоаналізу. Про розпад кристалогідратів слід судити за характерними ендотермічними ефектами при 126 і 165 °С (рис. 6), які супроводжуються втратою приблизно 10% маси. Ендоефект при 418 °С відноситься до перетворення кислих фосфатів на звичайний $AlPO_4$, при цьому втрата маси не перевищує 5%. Зростання теплоємності, в свою чергу, пов'язано із кристалізацією аморфних продуктів.

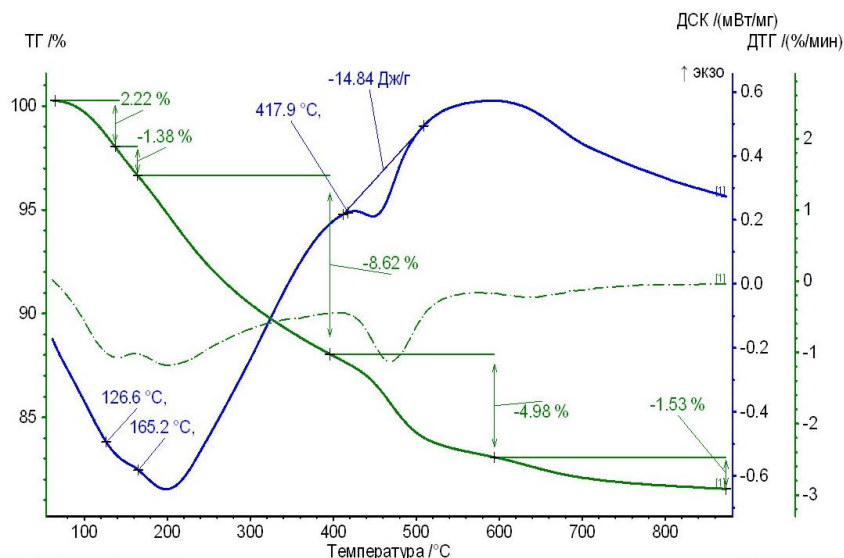


Рис. 6. Диференційний термоаналіз композиції дистен-силіманіту (7 мас. ч) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч)

Отримані дані співпадають із результатами інших дослідників [1, 2], які вивчали системи алюмосилікатів (каолініту та пірофіліту) з H_3PO_4 , а також термічні перетворення широко розповсюдженого алюмофосфатного ЗК. Розглянута зв'язувальна система із дистен-силіманіту та ортофосфорної кислоти є придатною для стрижневої суміші.

ВИСНОВКИ

1. Вперше досліджено фазовий склад зв'язувальних компонентів, отриманих в результаті взаємодії ортофосфорної кислоти з вогнетривкими наповнювачами – пилоподібним кварцом, цирконом, дистен-силіманітом.

2. Встановлено, що утворені зв'язувальні компоненти представляють собою пірофосфати Si і Zr, а також аморфні фосфати Al. Утворення пірофосфатів пов'язано з температурним діапазоном зміцнення сумішей (250...350 °С), в якому введена в суміш ортофосфорна кислота перетворюється на пірофосфору.

3. Нові зв'язувальні компоненти є термічно стабільними. Особливо це відноситься до SiP_2O_7 і ZrP_2O_7 , які характеризуються відсутністю перетворень при нагріванні. У зв'язувальному компоненті, утвореному з дистен-силіманіту і H_3PO_4 , при нагріванні ймовірно відбувається кристалізація аморфних фосфатів, а також перетворення кислих фосфатів алюмінію на звичайні, що не може негативно вплинути на характеристики стрижневої суміші.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. – СПб: РИИ «Квинтет», 2008. – 260 с.
2. Копейкин В. А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В. А. Копейкин, В. С. Клементьева, Б. Л. Красный. – М.: Металлургия, 1986. – 102 с.
3. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия: Справочник / А. Н. Болдин, Н. И. Давыдов, С. С. Жуковский [и др.]. – М.: Машиностроение, 2006. – 507 с.
4. Формовочные материалы и смеси / С. П. Дорошенко, В. П. Авдокушин, К. Русин, И. Мацашек. – К.: Вища шк., 1990. – 416 с; Прага: SNTI, 1991. – 388 с.
5. Патент України UA 57460 А. Формувальна суміш для ливарних форм, що зміцнюється тепловим сушінням / Макаревич О. П., Кочешков А. С., Лютій Р. В. – МКІ 7 В22С1/16, Бюл. № 6. – 2003 р. Вид. 16.06.2003.
6. Лютій Р. В. Формовочные и стержневые смеси с фосфатными связующими и комбинированным наполнителем, отверждаемые при нагреве / Р. В. Лютій, А. С. Кочешков, Д. В. Кеуш // Вестник ДГМА, 2011. – №1 (22). – С. 203–206.
7. Лютій Р. В. Исследование влияния зернового состава кварцевых наполнителей на свойства смесей с фосфатами кремния / Р. В. Лютій, А. С. Кочешков, Д. В. Кеуш // Вестник ДГМА, 2011. – №4 (25). – С. 98–103.