

УДК 621.74

Лютій Р. В., Гурія І. М., Кеуш Д. В., Надточій О. С.

РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ФОРМ І СТРИЖНІВ ІЗ СУМІШЕЙ З ОРТОФОСФОРНОЮ КИСЛОТОЮ І СОЛЯМИ НАТРІЮ

Найбільшого поширення у виробництві ливарних стрижнів набули зв'язувальні системи, які складаються з двох або більшої кількості компонентів. Одним з них є завжди власне зв'язувальний компонент, до якого необхідно додавати затверджувач [1]. Сам зв'язувальний компонент може являти собою відносно просту хімічну речовину (рідке скло, ЛСТ, ортофосфорна кислота, ряд синтетичних смол), або складатися із двох чи декількох окремих компонентів (Alpha-Set, Beta-Set, Pep-Set та інші). Затверджувач також може бути отриманий змішуванням різних хімічних реактивів. Суміші з таким складом здатні до холодного зміцнення за короткий час (декілька секунд), забезпечують високу міцність стрижнів (на стиск більше 5 МПа, на розрив і на вигин більше 2 МПа), придатні для виготовлення стрижнів піскодувним способом [2].

Застосування таких сумішей стримується рядом причин. По-перше, досить складний склад і технологія приготування суміші вимагають дотримання всіх температурно-часових параметрів. Високі вимоги ставляться до якості вихідних матеріалів (головним чином до наповнювача), їх температури, рН та інших характеристик. Реалізація ряду сучасних технологій можлива лише для висококваліфікованого персоналу і на спеціальному обладнанні.

Крім того, при отриманні сталевих виливків спостерігається поява ряду специфічних дефектів, характерних для використання стрижневих сумішей з органічними зв'язувальними компонентами. Так, автори [2] відмічають підвищену ерозію форми, появу просічок, науглецювання поверхні, а також не завжди задовільні податливість і вибиваємість для більшості поширених сумішей.

Із сумішей, які зміцнюються при нагріванні і застосовуються при виготовленні сталевих виливків, уваги заслуговують ті, які придатні для реалізації технології «гарячих ящиків» [3]. У цій області також застосовуються рідке скло, синтетичні смоли, в деяких цехах до цього часу застосовують масла.

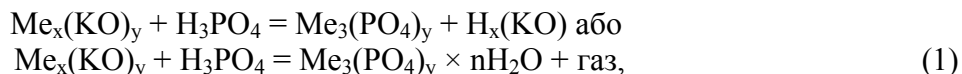
Ще одна група сумішей умовно відноситься до кристалогідратних. Зміцнення їх відбувається при додаванні води або іншої рідини за рахунок утворення молекул гідратів солей металів, які мають високу адгезію до наповнювача. У ряду зв'язувальних компонентів для цих сумішей найбільш відомі гіпс і цемент, а також солі ортофосфорної кислоти. Дані солі утворюються безпосередньо в суміші внаслідок взаємодії кислоти із оксидами основних металів. Оскільки якісні промислові матеріали із стабільним вмістом потрібних оксидів є дефіцитними, то і суміші даного типу є мало поширеними.

Метою роботи є розроблення сумішей з простим складом, заснованих на використанні поширених хімічних речовин – ортофосфорної кислоти та солей металів, з високим рівнем фізико-механічних властивостей, придатних для отримання якісних виливків із більшості ливарних сплавів.

Для досягнення викладеної мети були поставлені наступні завдання:

1. Вибір поширених в ливарній практиці простих хімічних сполук, які містять атоми основних металів, здатних до взаємодії з ортофосфорною кислотою.
2. Встановлення закономірностей хімічної взаємодії зазначених матеріалів з ортофосфорною кислотою і утворення продуктів реакції.
3. Аналіз і перевірка можливостей застосування отриманих сполук у складі формувальних сумішей та встановлення умов їх зміцнення.
4. Встановлення оптимального співвідношення компонентів сумішей для забезпечення високого рівня фізико-механічних властивостей.
5. Проведення лабораторних випробувань експериментальних сумішей.

Замість оксидних затверджувачів у сумішах з ортофосфорною кислотою теоретично можуть бути використані менш активні гідроксиди, а також інші хімічні сполуки. Основну увагу слід приділити солям активних металів. У цьому випадку взаємодія може проходити за схемою:



де Me – метал;

(KO) – кислотний залишок;

x, y – відповідно валентності кислотного залишку і металу.

Сполуки $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_y$ або ж їх кристалогідратна форма $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_y \times n\text{H}_2\text{O}$, як правило, мають зв'язувальні властивості.

Проте інформації про реалізацію подібного механізму зміцнення сумішей немає. Із ряду широко застосовуваних і доступних сполук найбільшу увагу привертають ті, які мають у своєму складі атоми Na, Ca, Al, Fe, Mg, Zn, Sr. На базі таких сполук готують відомі поліфосфатні зв'язувальні компоненти [4], тому варто вважати, що фосфорнокислі солі цих металів мають зв'язувальні властивості. Найпростішими сполуками є оксиди, проте більшість із них надто бурхливо реагують з H_3PO_4 . Це відноситься до оксидів Na, Ca, Mg, Zn. А оксиди Al і Sr взаємодіють з кислотою лише при нагріванні до $300\text{ }^\circ\text{C}$ і більше [5].

Кислота H_3PO_4 слабкіша за кислоти H_2SO_4 ; H_2SO_3 ; HCl; HNO_3 , і з цієї точки зору проходження реакцій (1) є малоімовірним. З іншого боку, існує такий принцип хімічних взаємодій: якщо в правій частині реакції утворюється нерозчинна сіль, то в цьому випадку слабка кислота може витіснити сильну з її солей. Таким чином, ортофосфорна кислота теоретично може витіснити з їхніх солей азотну, соляну і сірчану кислоти, причому зворотна реакція буде неможлива при тих же умовах.

Фосфати в більшості своїй нерозчинні, за винятком фосфатів натрію і калію. Тому реакції (1) можливі з більшістю відомих солей металів. Однак нерозчинність фосфатів являється недоліком, який заважає їм утворювати міцний адгезійний зв'язок з наповнювачем. Тому теоретично задовільні властивості сумішей мають забезпечувати фосфорні солі лужних металів, але можливість їх отримання за схемою (1) є сумнівною.

Для підтвердження можливості утворення зв'язувальних компонентів готували суміші наступного складу: кислота ортофосфорна (85 %-розчин) – 3 %; неорганічна сіль металу – 5 %, пісок на основі кварцу – решта. До сумішей вводили такі солі металів: Li_2SO_4 ; Li_2CO_3 ; KCl; KBr; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; Na_2SO_3 ; NaNO_3 ; NaCl; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; CaCl_2 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; CaCO_3 ; MgSO_4 ; MgCl_2 ; MnSO_4 ; MnCl_2 ; FeSO_4 ; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; NiCl_2 ; CoSO_4 .

Із таких сумішей виготовляли стандартні циліндричні зразки для визначення міцності на стиск. Міцність визначали через інтервали часу, кратні 1 год, а також після витримки в сушильній печі при $200\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год. Як показало проведене дослідження, жодна із сумішей не зміцнюється при нормальній температурі. Це означає, що реакція (1), якщо і проходить, то в розосередженому середовищі між зернами вогнетривкого наповнювача швидкість її дуже мала.

Підвищення температури, згідно правила Вант-Гоффа, прискорює хід реакцій. Нагрівання до $200\text{ }^\circ\text{C}$ зміщує рівновагу реакції в прямому напрямку, і вона значно прискорюється. Показники міцності сумішей знаходяться в широких межах. Найвищу міцність проявляють суміші, приготовлені із солями натрію, калію і магнію, які саме й утворюють водорозчинні або частково розчинні фосфати. Але при умові утворення таких продуктів реакція повинна проходити у зворотному напрямку.

Наприклад, для солі NaCl при нагріванні відбудеться реакція:



де фосфат натрію не йде в осад, і тому може зворотно утворитися NaCl, що і повинно статися. Але HCl, ймовірно за все, видаляється із зони взаємодії у газоподібному стані, тому кількість цього реактиву весь час знижується, і зворотна реакція стає неможливою.

Таким чином, підтверджується варіант прямого синтезу міцних фосфатів натрію у складі формувальних сумішей. Найбільш позитивні результати попередніх досліджень отримані із солями NaCl і триполіфосфатом натрію $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Триполіфосфат натрію – відомий зв'язувальний компонент для протипригарних покриттів [1].

Складність процесу приготування формувальної суміші залежить від кількості компонентів, умов їх введення і перемішування. При цьому необхідно прагнути до мінімізації кількості компонентів. У сумішах, які досліджуються, можливі три варіанти приготування:

1 – попереднє розчинення солі натрію в ортофосфорній кислоті. За такою схемою готують відомі в ливарному виробництві фосфатні зв'язувальні компоненти – алюмофосфатний, алюмохромфосфатний тощо. Суміші із такими зв'язувальними компонентами потребують використання затверджувачів, що ускладнює процес їх приготування;

2 – введення солі натрію і ортофосфорної кислоти безпосередньо у суміш. При нормальних умовах ці дві речовини між собою не реагують, а суміш зміцнюється при нагріванні;

3 – попереднє змішування солі натрію із ортофосфорною кислотою, нагрівання і витримка. Утворюється суха (порошкова) зв'язувальна композиція (ЗК, табл. 1), яка вводиться безпосередньо у суміш. Такий спосіб приготування найбільш простий і виключає використання концентрованої кислоти при виготовленні стрижнів.

Склад сумішей наведений у табл. 1, а результати визначення міцності зразків – на рис. 1 (зміцнення при 200 °С протягом 1 год), рис. 2 (холодне зміцнення, 24 год).

Таблиця 1

Склад сумішей з фосфатами натрію

Індекс	Склад суміші, мас. %					Вода ¹⁾ , %
	H_3PO_4	NaCl	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	ЗК ²⁾ з NaCl	ЗК ³⁾ з $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	
1	3	–	5	–	–	1
2	–	–	5	–	–	4
3	3	5	–	–	–	1
4	–	–	–	–	5	4
5	–	–	–	5	–	3

Примітки:

1. Вода потрібна для надання суміші необхідних технологічних властивостей.
2. Зв'язувальна композиція, яка складається із 90 % NaCl і 10 % H_3PO_4 , витримана 1 год при температурі 200 °С.
3. Зв'язувальна композиція, яка складається із 90 % $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ і 10 % H_3PO_4 , витримана 1 год при температурі 200 °С.

Триполіфосфат натрію як самостійний зв'язувальний компонент забезпечує високу міцність (див. рис. 1, суміш № 2), але у суміші з додаванням кислоти (суміш № 1), вона є значно вищою. Натрій здатний до утворення ряду сполук із різним рівнем полімеризації, в тому числі з утворенням нелінійних ланцюжків. У сумішах при взаємодії поліфосфату натрію з H_3PO_4 , скоріш за все, і відбувається утворення таких полімерних структур. Розчинність їх у воді сприяє кращому розподіленню зв'язувального компонента у суміші, а також поліпшенню адгезійних властивостей.

Хлорид натрію у складі зв'язувальної композиції проявляє значно гірші властивості, що свідчить про утворення інших продуктів взаємодії з кислотою, або про неповну взаємодію при даній температурі (200 °С).

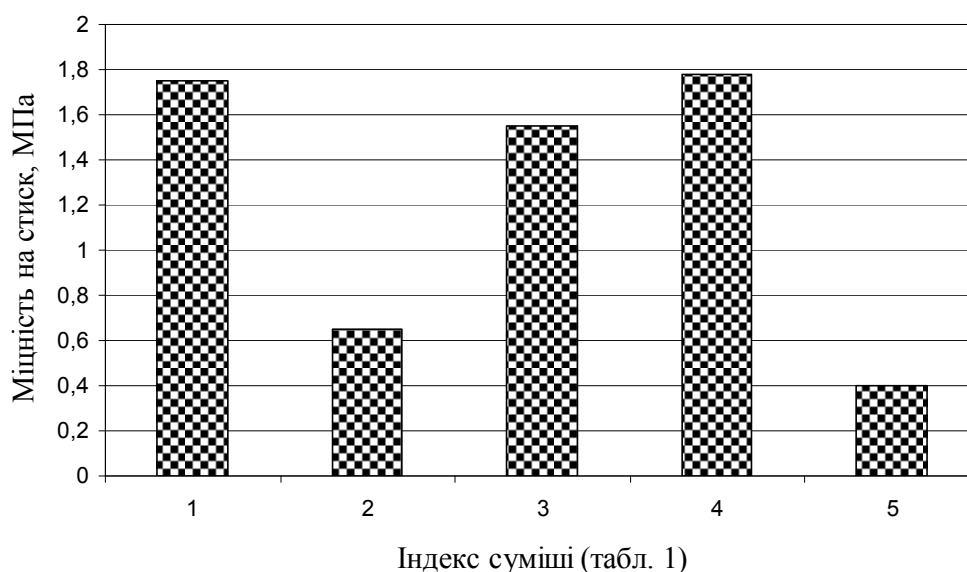


Рис. 1. Результати зміцнення зразків сумішей при 200 °С

При холодному зміцненні найкращі властивості має суміш з поліфосфатом натрію без кислоти (рис. 2), тому що при нормальній температурі взаємодія між цими речовинами не відбувається або проходить з низькою інтенсивністю. Всі вказані властивості досягаються при досить тривалій (24 год) витримці, тому проводити дослідження сумішей як холоднотвердних не є доцільним.

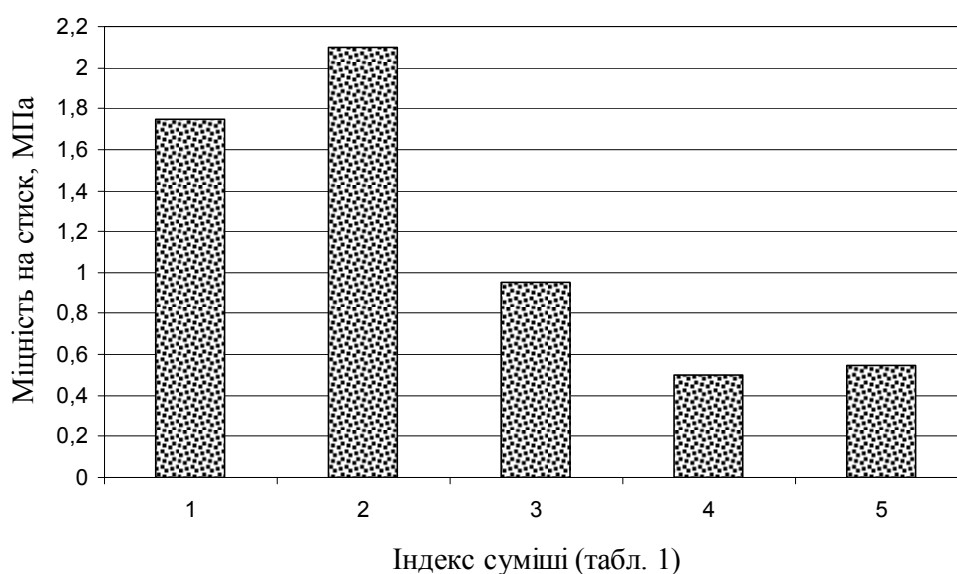


Рис. 2. Результати зміцнення зразків сумішей при нормальній температурі

Для встановлення оптимального відсоткового складу ЗК було проведено відповідне дослідження, в результаті чого встановлено, що дійсно, найкращим способом введення триполіфосфату натрію є приготування подібної зв'язувальної композиції, а для хлориду натрію – це введення його і кислоти у суміш окремо. Про це однозначно свідчить положення кривих 1 і 2 на графіку (рис. 3). Зв'язувальна композиція на основі хлориду натрію забезпечує міцність у 3...4 рази меншу, ніж при окремому введенні цієї солі і кислоти в суміш.

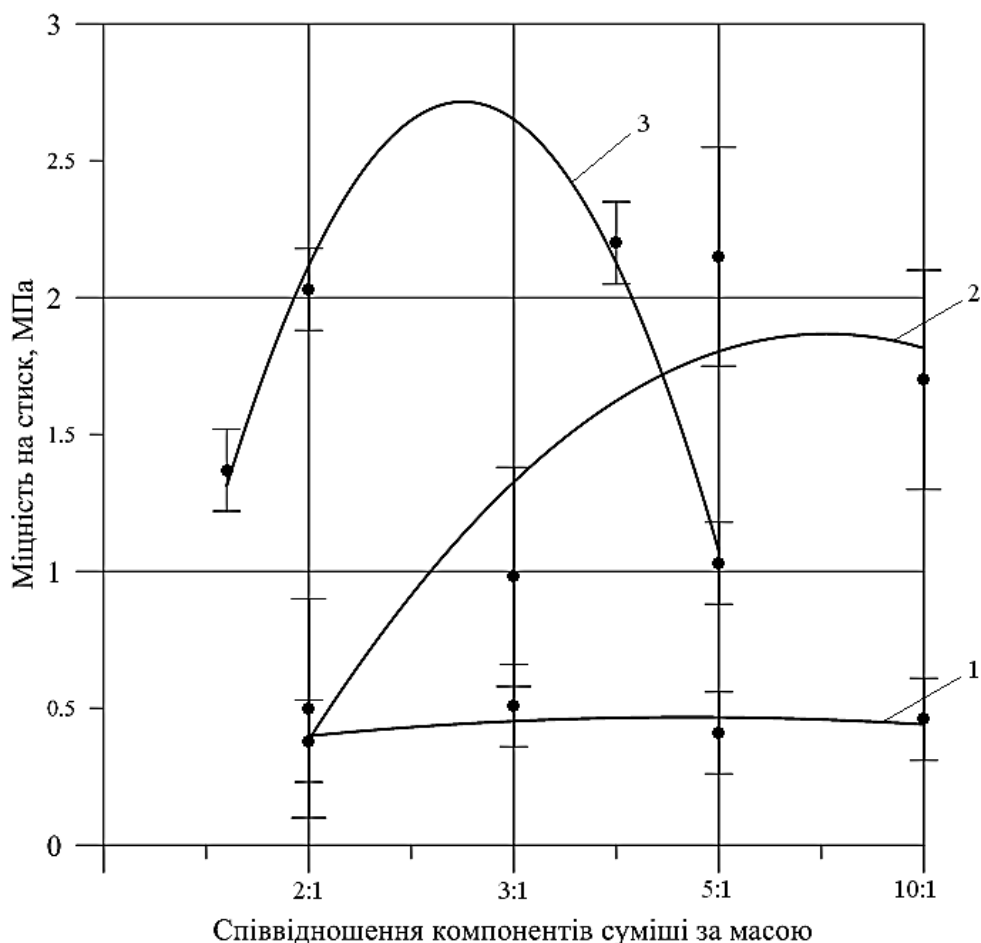


Рис. 3. Залежність міцності сумішей від співвідношення компонентів:

1 – суміші із зв'язувальною композицією на основі NaCl; 2 – суміші із зв'язувальною композицією на основі $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; 3 – суміші із NaCl і H_3PO_4

Також встановлено, що оптимальним масовим співвідношенням триполіфосфату натрію до ортофосфорної кислоти є 5:1 (див. рис. 3, крива 3). Якщо врахувати, що молекулярна маса поліфосфату 368 г/моль, а ортофосфорної кислоти 98 г/моль, то мольне співвідношення буде становити приблизно 20:1. В такому випадку мова, скоріш всього, не йде про повноцінну хімічну реакцію з утворенням принципово нового продукту, але ортофосфорна кислота може зшивати декілька молекул поліфосфату у просторовий полімер за рахунок утворення додаткового зв'язку P – O – P.

Хлорид натрію, очевидно, не утворює подібних міцних полімерних структур при взаємодії з H_3PO_4 , а все відбувається за реакцією (2).

Як правило, для усіх формувальних сумішей існує деякий оптимальний вміст зв'язувального компонента, при якому забезпечується їх максимальна міцність. Цей вміст у відсотках залежить, в першу чергу, від поверхневого натягу розчину цього зв'язувального компонента і, як наслідок, від товщини його плівок на поверхні зерен наповнювача. Після перевищення оптимального вмісту надлишок зв'язувального компонента не контактує з наповнювачем, і міцність сумішей не підвищується.

Для суміші з поліфосфатом натрію спостерігається зазначена картина (рис. 4) при чому максимально високий рівень властивостей досягається вже при 4 % зв'язувальної композиції. Це пояснюється тим, що вона утворює досить тонькі плівки на поверхні наповнювача, а це є найоптимальнішим варіантом з точки зору не тільки фізико-механічних, а й інших властивостей сумішей.

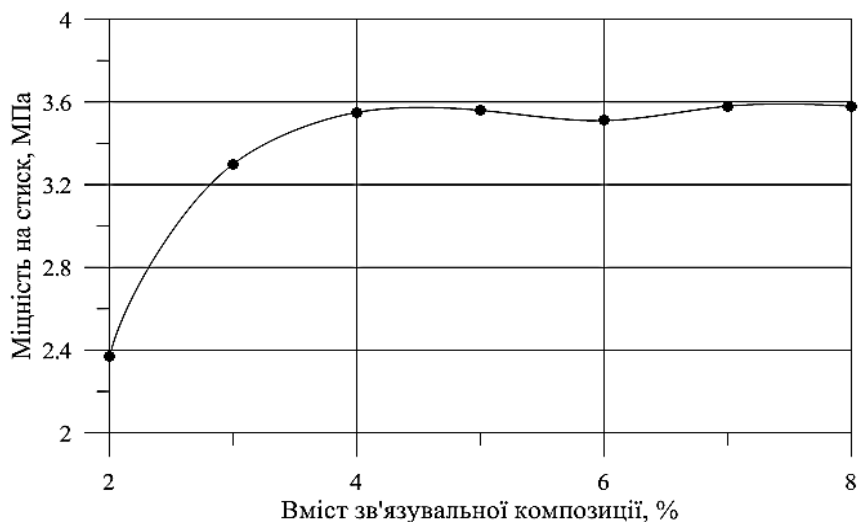


Рис. 4. Залежність міцності суміші від кількості зв'язувальної композиції на основі триполіфосфату натрію

Оптимальна температура зміцнення суміші з триполіфосфатом натрію, виходячи із залежності (рис. 5, крива 1), 150...180 °С. Механізм зміцнення цієї суміші наступний. Готова зв'язувальна композиція, яка вводиться в суміш разом з 4...5 % води, розчиняється у цій воді і утворює адгезійний зв'язок з наповнювачем. Нагрівання потрібне лише для видалення води і зміцнення плівок зв'язувального компонента, тому достатньою є невисока температура.

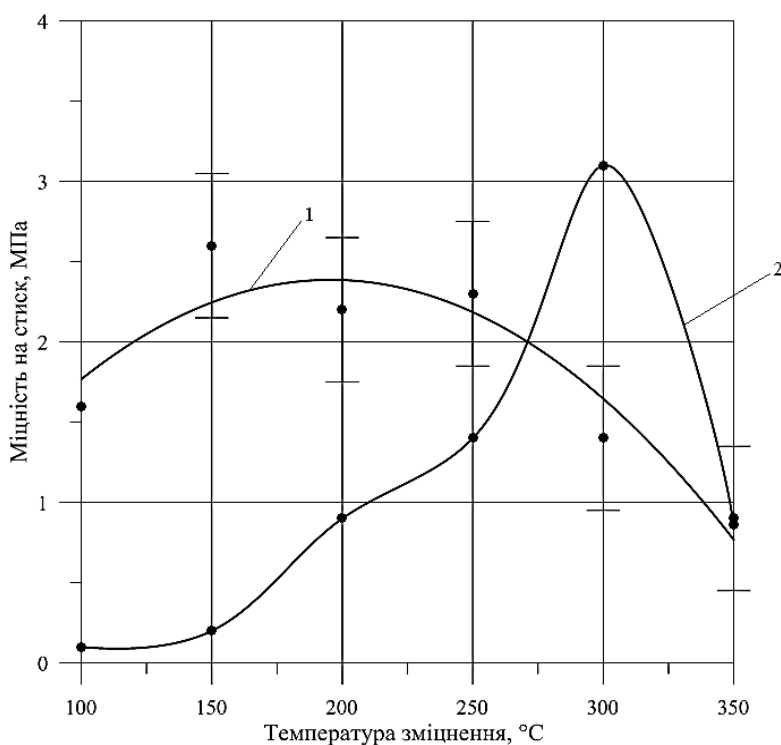


Рис. 5. Вплив температури на міцність сумішей з фосфатами натрію:

1 – суміші із зв'язувальною композицією на основі $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; 2 – суміші із NaCl і H_3PO_4

В суміші з хлоридом натрію зміцнення проходить не через випаровування води і кристалізацію твердих речовин із розчину, а завдяки хімічній реакції (2). Для її здійснення обов'язковим є нагрівання, і найбільшої інтенсивності взаємодія досягає при 300 °С (див. рис. 5, крива 2).

Досліджені суміші для теплового зміцнення базуються на зв'язувальній дії фосфатів натрію, які до цього часу були застосовані лише у складі протипригарних покриттів, але такі покриття використовують навіть для сталевих литва. Це свідчить про їх високу термічну стійкість, а також інертність до рідкого сплаву. Для проведення випробування нових сумішей у лабораторних умовах виготовляли ливарні роз'ємні форми та заливали їх сталлю. В роботі використані звичайна вуглецева 20Л і дослідна високолегована жаростійка хромоалюмінієва сталь 20Х25Ю2ТЛ.

Із суміші складу: зв'язувальна композиція на основі $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – 5 %; вода – 3 %, пісок кварцовий – наповнювач, виготовили половину (нижню) ливарної форми для контрольного виливка «Собака». Півформу зміцнювали при 150 °С в печі протягом 1 год. Другу (верхню) половину ливарної форми виготовили із сирової піщано-глинястої суміші, з метою порівняння якості литих поверхонь, які контактували з кожною із півформ. Форму залили сталлю 20Х25Ю2ТЛ при температурі 1560 °С.

Із суміші складу: NaCl – 6 %; H_3PO_4 – 3 %; H_2O – 3 %; пісок кварцовий – наповнювач, виготовили половину (нижню) ливарної форми для контрольного виливка «Козак». Півформу зміцнювали при 300 °С в печі протягом 2 год. Другу (верхню) половину ливарної форми виготовили із сирової піщано-глинястої суміші. Форму залили сталлю 20Х25Ю2ТЛ при температурі 1560 °С.

Виливки (рис. 6) отримані без дефектів, викликаних взаємодією з ливарною формою: відсутній пригар та інші поверхневі дефекти. Якість литої поверхні вища, ніж у протилежній поверхні, отриманої з боку піщано-глинястої півформи.

Також виготовлені з обох сумішей тонкостінні (оболонкові) ливарні форми, для виливка діаметром 80 мм і товщиною 15 мм, які залили сталлю 20Л при температурі 1550 °С. Належна якість поверхонь спостерігається для виливка, отриманого у формі із суміші на основі триполіфосфату натрію, а у формі на основі хлориду натрію виливок має деякі поверхневі дефекти. Це може бути пов'язано із неповним проходженням реакції зміцнення (2) і окислювальною дією залишкового хлориду натрію на розплав вуглецевої сталі. Легована сталь завдяки наявності великої кількості оксидів алюмінію менш схильна до утворення пригару.

Таким чином встановлено, що досліджені суміші (табл. 2) можуть бути рекомендовані для виготовлення ливарних форм і стрижнів при отриманні дрібних сталевих виливків, а також для виготовлення оболонкових форм у гарячому оснащенні.

Таблиця 2

Склад і властивості рекомендованих сумішей

Інд. поз.	Вміст компонентів, мас. %					Режим зміцнення	Міцність на стиск, МПа	Область використання
	H_3PO_4	зв'язувальна композиція з $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ¹⁾	NaCl	вода	пісок кварц.			
1	–	5	–	3	решта	150 °С	3,2...3,5	Сталь вуглецева і легована
2	3	–	6	3	решта	300 °С	2,8...3,2	Сталь легована Cr, Al, Ti

Примітка: 1. До складу зв'язувальної композиції входять 5 мас. част. триполіфосфату натрію, 1 мас. част. H_3PO_4 ; композицію витримують 1 год при 150...200 °С.



Рис. 6. Виливки, отримані у формах із сумішей з фосфатами натрію

ВИСНОВКИ

Установлена можливість хімічної взаємодії між ортофосфорною кислотою і водорозчинними солями лужних і лужноземельних металів, в результаті якої утворюються продукти, які мають високу зв'язувальну здатність у формувальній суміші.

Суміші з триполіфосфатом натрію $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ при додаванні ортофосфорної кислоти проявляють значно вищий рівень фізико-механічних властивостей за рахунок утворення неорганічних полімерів з більш високим ступенем полімеризації, ніж у $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Попередня реакція триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою при нагріванні до 150...200 °С сприяє утворенню сухої водорозчинної зв'язувальної композиції. При вмісті 4...5 % цієї зв'язувальної композиції суміш має міцність на стиск понад 3,0 МПа після нетривалого зміцнення при 150 °С.

Найбільш ефективним способом утворення зв'язувальної композиції із ортофосфорної кислоти та хлориду натрію є окреме введення безпосередньо у суміш цих двох компонентів. Оптимальною умовою зміцнення сумішей є нагрівання до 300 °С, оскільки ця температура сприяє ефективному проходженню хімічної взаємодії. Таким чином, зв'язувальний компонент синтезується безпосередньо у формі (стрижні).

Фосфати натрію, утворені із обох досліджених натрієвих солей, мають достатню вогнетривкість і низьку активність до залізовуглецевих розплавів та їхніх оксидів. Форми і стрижні, виготовлені з досліджених сумішей, можуть застосовуватися для отримання виливків із вуглецевих і легованих сталей, що підтверджено лабораторними випробуваннями.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Формовочные материалы и смеси* / Дорошенко С. П., Авдокушин В. П., Русин К., Мацашек И. – К. : Вища школа, 1980. – 416 с.
2. *Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия* / Болдин А.Н., Давыдов Н.И., Жуковский С.С. и др. – М. : Машиностроение, 2006. – 507 с.
3. *Макаревич О. П. Виробництво виливків із спеціальних сталей* / О. П. Макаревич, Г. Є. Федоров, Є. О. Платонов. – К. : НТУУ «КПІ», 2005. – 712 с.
4. *Илларионов И. Е. Разработка интенсивных технологий и оптимизация составов активированных песчано-глинистых и фосфатных смесей* : дис. д-ра техн. наук. / И. Е. Илларионов. – Чебоксары, 1988. – 503 с.
5. *Копейкин В. А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих* / В. А. Копейкин, В. С. Клементьева, Б. Л. Красный. – М. : Металлургия, 1986. – 102 с.