

УДК 621.74

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА КВАРЦЕВЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА СМЕСЕЙ С ФОСФАТАМИ КРЕМНИЯ

Формы и стержни, отверждаемые в контакте с горячей оснасткой или же при тепловой сушке, обеспечивают получение качественных отливок с повышенной геометрической точностью и минимальной шероховатостью поверхностей. Это обусловлено тем, что полученные таким образом формы обладают высокой общей и поверхностной прочностью.

Выбор связующего обусловлен в основном родом заливаемого сплава и общими требованиями по прочностным и технологическим свойствам формовочной смеси. Большинство известных связующих в зависимости от условий позволяет получать как холоднотвердеющие смеси, так и смеси горячего отверждения. Среди органических связующих наиболее распространены синтетические смолы, а среди неорганических – жидкое стекло [1, 3].

Фосфатные связующие системы применяются в составах холоднотвердеющих смесей. Их применение ограничено дефицитностью готовых фосфатных связующих и широким разбросом состава и свойств порошковых отвердителей, что не позволяет обеспечить надежный уровень свойств смесей. Использование связующих систем этого типа для смесей горячего отверждения ограничено.

Нами было исследовано отверждение композиций из пылевидного кварца и ортофосфорной кислоты, а также алюмосиликатного огнеупорного наполнителя пиррофиллита и ортофосфорной кислоты [2], где показано, что данные композиции могут быть применены в составе формовочных смесей. По всей вероятности, ортофосфорная кислота реагирует с оксидами кремния и алюминия, образуя соответствующие фосфаты, а при температуре 250...300 °С образуются композиции с высокой прочностью.

Целью проведения данной работы является установление общих закономерностей образования связующей системы при взаимодействии ортофосфорной кислоты и кварцевого наполнителя. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Определение влияния фракции кварцевого наполнителя на образование кремний-фосфатной связки.
2. Определение влияния зернового состава и типа кварцевого песка на условия образования связок и свойства полученной смеси.
3. Установление роли пылевидных добавок в механизме образования связующих фосфатов.

Для проведения исследований использованы кварцевые пески четырех различных месторождений (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика кварцевых песков

Песок	Массовая доля глинистой составляющей	Коэффициент однородности, %	Средний размер зерна, мм	Марка по ГОСТ 2138-91
Днепровский	0,44	77,0	0,276	2К ₅ О ₂ 03
Ореховский	1,54	75,9	0,231	5К ₂ О ₂ 02
Староверовский	0,34	92,9	0,247	2К ₁ О ₁ 025
Новопокровский	12,0	–	0,106	Ж ₃ 01

Для установления закономерностей влияния примесей, зернового и минералогического состава песка на свойства получаемых смесей использовали пески как в исходном, так и отмытом от глинистой составляющей и примесей состоянии. Для этого песок отмучивали в 3 %-м растворе серной кислоты. Такая обработка позволяет как избавиться от глинистой составляющей, так и очистить зерна песка от пленок оксидов и других минералов.

Исключением является жирный песок Ж₂01: ввиду высокого количества глинистой составляющей и мелких размеров песчинок отмыть его не представилось возможным.

Пылевидный кварц марки КП1 использовался в исходном состоянии.

Зерновой состав наполнителя существенно влияет на свойства любых формовочных или стержневых смесей [3]. Особенно это влияние наблюдается в смесях, где частички кварца (кварцевого песка) проявляют активность при отверждении смеси и образуют связующую композицию. В таком случае важны размеры отдельных частиц и соотношения между этими размерами, количество примесей и их природа, а также состояние поверхности частиц кварца.

Предположив, что затвердевание смеси кварцевого песка с ортофосфорной кислотой без добавок пылевидного кварца происходит благодаря наличию в песке мелкодисперсной и пылевидной фракции [4], нами было проведено исследование на предмет взаимодействия различных фракций песка с кислотой. Для этого Днепровский кварцевый песок (см. табл. 1) был разделен на отдельные фракции с помощью стандартного набора сит на приборе модели 029. Приготавливали смеси состава: кварцевый песок (отдельно взятая фракция), 3 % ортофосфорной кислоты. Из смесей изготавливали стандартные цилиндрические образцы, которые отверждали в печи в течение 1,5 ч при температуре 250...300 °С.

Для фракций песка 04 и 0315 прочность близка к нулю, максимального значения она достигает на фракции 02, а далее снижается (рис. 1). Однако делать вывод о максимальной эффективности данной фракции при взаимодействии с кислотой преждевременно. При уменьшении размера частиц возрастает их удельная поверхность и вместе с ней реакционная способность. Чем больше зерна наполнителя, тем выше прочность смеси при одинаковом содержании связующего. А чем больше удельная поверхность, тем большее количество связующего (в данном случае ортофосфорной кислоты) необходимо для обеспечения прочности смеси. Однако при крупных фракциях песка не наблюдается высокой прочности, и это является прямым свидетельством того, что связующая композиция образуется из ортофосфорной кислоты и кварцевого песка вследствие их взаимодействия при температуре. Частицы размерами 0,2 мм и менее в результате реакции с кислотой образуют более прочный каркас в смеси.

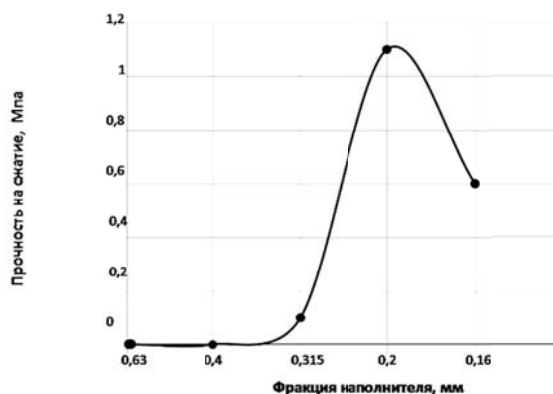


Рис. 1. Влияние фракции кварцевого песка на прочность смеси

При этом невозможно не отметить тот факт, что прочность смеси, приготовленной из отдельной фракции песка (другими словами с монозернистым песком), значительно ниже, чем прочность смеси с исходным песком, содержащим полный набор фракций. Это согласуется с общепринятым мнением, что для обеспечения максимальной прочности смеси необходимо,

чтобы она состояла из частиц различных фракций, при этом более мелкие заполняли бы поры между более крупными и таким образом упрочняли систему [2]. В нашем случае мелкие частицы не только выполняют эту функцию, а еще и входят в состав связующей системы.

Рассматривая зерновой состав песка, не стоит останавливаться лишь на размерах частиц этого наполнителя. Согласно ГОСТ 29234-91, в состав марки песков входят такие показатели как содержание основного минерала (SiO_2), глинистой составляющей, средний размер зерна и коэффициент однородности. Последний показывает, насколько близкими по размерам являются частицы. Чем выше коэффициент однородности, тем больше частиц одинаковых размеров в песке и тем ближе он к монозернистому. Днепровский песок, имея более низкий коэффициент однородности, позволяет достичь высокой прочности смеси (рис. 2). Коэффициент однородности Ореховского песка незначительно отличается, однако прочность смеси в десять раз меньше. Поэтому влияние характеристик наполнителя на прочность смесей необходимо изучать в комплексе.

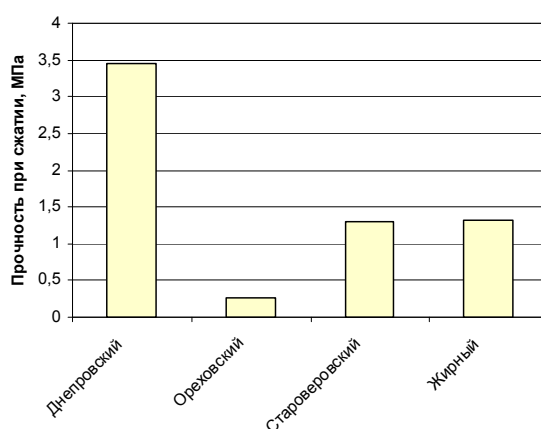


Рис. 2. Сравнение прочности смесей, приготовленных из различных песков

Важную роль в упрочнении смеси играют примеси, находящиеся в составе наполнителя и характер их распределения. Все примеси можно разделить на три основных группы: глинистые минералы, оксиды и карбонаты [5]. Первые входят в состав глинистой составляющей и могут быть удалены при отмучивании песка. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов лишь частично удаляются при отмучивании, основной частью оставаясь в виде более сложных соединений на поверхности зерен песка или же как отдельные зерна наполнителя. Оксиды железа обычно покрывают зерна песка тонкой пленкой и снижают адгезию связующих к этим зернам. Карбонаты содержатся в виде отдельных частиц различной фракции и наиболее опасны при контакте формы с расплавленным металлом, поскольку при нагреве выделяют большое количество газа.

С точки зрения взаимодействия с ортофосфорной кислотой часть из перечисленных примесей играет положительную роль. Так частички глины, оксиды некоторых активных металлов и даже карбонаты способны взаимодействовать с кислотой с образованием связующих продуктов, дополнительно упрочняя смесь. Следует учесть, что взаимодействие таких частиц с кислотой может протекать и при нормальной температуре, еще до теплового отверждения. В таком случае примеси будут оттягивать на себя часть кислоты от SiO_2 . В случае если продукты реакции связующими свойствами не обладают, необходимо будет увеличить содержание ортофосфорной кислоты в смеси. Потому содержание примесей, кроме глинистых минералов, в смеси нежелательно.

Оксиды в некоторых песках покрывают тонкой пленкой поверхность наполнителя, придавая ему окраску от светло-желтой до красноватой и коричневой. Ореховский песок имеет желтую окраску, при этом известно, что он богат оксидами. Этим объясняется тот факт, что прочность смеси с таким песком имеет минимальное значение (см. рис. 2)

в сравнении с другими песками. Пленки оксидов прочно защищают частицы кварца от взаимодействия с ортофосфорной кислотой, и в такой смеси связующая композиция образуется в малом количестве, а основная часть кислоты идет на нейтрализацию негативного влияния оксидных пленок.

Днепровский песок имеет в своем составе частицы различных фракций, и поскольку он речной, то поверхность его не загрязнена, а количество глинистой составляющей небольшое (0,44 %), что способствует максимальной реализации связующей способности с ортофосфорной кислотой. Староверовский песок содержит мало примесей, однако является более монозернистым, что мешает достижению максимальной прочности. Жирный песок содержит большое количество глинистой составляющей (12 %) наряду с частицами мелкой фракции, что, с одной стороны, позволяет в полной мере реализовать связующую способность (реакция кислоты с частицами кварца и глины), а с другой стороны из-за высокой удельной поверхности частиц прочность находится на среднем уровне.

Поскольку реакционная способность кварцевых частиц к ортофосфорной кислоте повышается с уменьшением их размеров, в смеси добавляли от 2,5 до 10 % пылевидного кварца, а последующие опыты проводили для сравнения с песками в исходном и отмытом от примесей состоянии.

Днепровский песок имеет наиболее оптимальный зерновой состав для данного вида смесей, потому обеспечивает им высокую прочность и без добавления активной добавки – пылевидного кварца (рис. 3). Предыдущими нашими исследованиями установлено [2], что, несмотря на уменьшение общей прочности, он положительно влияет на поверхностную прочность (осыпаемость) смесей, и потому рекомендована добавка его в количестве 2,5...5,0 %. После отмывания песка он теряет всю глинистую составляющую и самые мелкие частички, а также примеси карбонатов и оксидов активных металлов. Такой песок требует аналогичной добавки пылевидного кварца (до 5 %), при этом достигается оптимум и по общей прочности смеси.



Рис. 3. Зависимость прочности смесей с Днепровским песком от количества пылевидного кварца

После отмывания в 3 %-м растворе серной кислоты пленки оксидов железа покидают поверхность зерен наполнителя, потому значительную прочность смесей обеспечивает Ореховский песок (рис. 4). После устранения негативного влияния оксидной примеси главную роль в становлении прочности играет зернистость и коэффициент однородности песка. По этим характеристикам Ореховский и Днепровский пески схожи, и потому прочность смесей и ее зависимость от содержания пылевидного кварца носит одинаковый характер. Более высокая прочность смеси с Днепровским песком объясняется большим размером его основной

фракции (0,3 мм) по сравнению с Ореховским (0,2 мм). В случае использования последнего в исходном состоянии для достижения необходимой прочности требуется добавка пылевидного кварца до 10 %, поскольку связующая композиция в этом случае будет образована исключительно ортофосфорной кислотой и пылевидным кварцем.

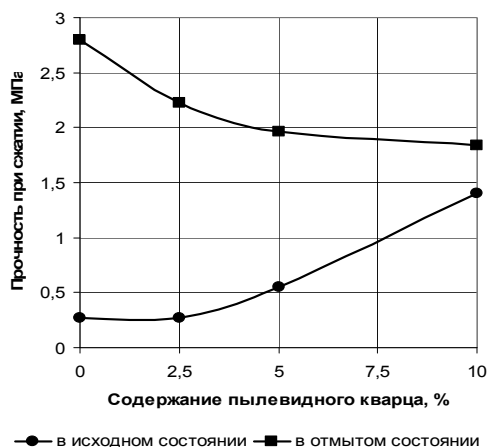


Рис. 4. Зависимость прочности смесей с Ореховским песком от количества пылевидного кварца

Староверовский песок наиболее чистый по содержанию глинистой составляющей и различных примесей. Потому его отмывка приводит лишь к незначительному повышению прочности (рис. 5). Высокий коэффициент однородности и недостаток мелких частиц в данном песке возможно компенсировать небольшой (2,5 %) добавкой пылевидного кварца.

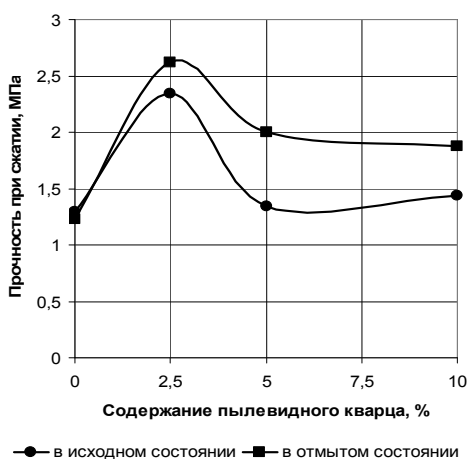


Рис. 5. Зависимость прочности смесей со Староверовским песком от количества пылевидного кварца

Жирный песок с высоким содержанием глинистой составляющей является природной формовочной смесью и пригоден для изготовления песчано-глинистых сырых форм для мелких чугуновых отливок и отливок из цветных сплавов. При изготовлении сухих форм такой песок не обеспечит необходимой прочности, что можно исправить добавкой ортофосфорной кислоты. Содержащиеся в нем частички кварца и глины при нагреве также взаимодействуют с кислотой, однако добавка пылевидного кварца в такую смесь не является необходимой (рис. 6). Избавиться от глинистой составляющей и мелких фракций путем отмывки такого песка не представляется возможным, поскольку он как раз полностью состоит из мелких частиц.

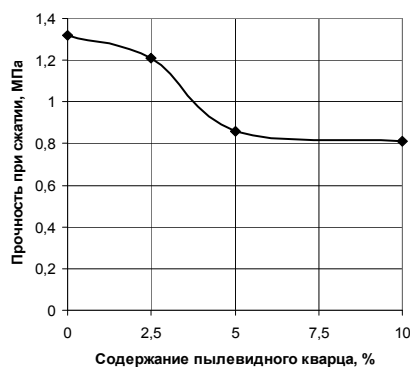


Рис. 6. Зависимость прочности смесей с жирным песком от количества пылевидного кварца

ВИВОДИ

В смесях на основе кварцевых песков и ортофосфорной кислоты связующая композиция образуется при нагреве до 250...300 °С при взаимодействии кислоты с добавками пылевидного кварца, а также с мелкими частицами песка и частицами глинистой составляющей, содержащейся в нем.

Максимальная прочность смеси с монозернистым (все частицы имеют одинаковый размер) песком обеспечивается при размере частиц 0,2 мм, однако она в 2...2,5 раза ниже, чем прочность смеси с разнотернистым песком, что свидетельствует о том, что оптимальной структурой смеси является ячеистая, при которой поры между более крупными зернами заполнены более мелкими, которые в свою очередь, взаимодействуя с кислотой, связывают их между собой.

Характер примесей существенно влияет на возможность взаимодействия частиц песка с ортофосфорной кислотой. Наиболее отрицательно влияют на такую возможность оксиды железа, которые располагаются в виде пленок на поверхности зерен песка и препятствуют взаимодействию его с ортофосфорной кислотой. Глинистая составляющая в свою очередь при взаимодействии с кислотой дополнительно упрочняет смесь.

Обработка песка 3 %-м раствором серной кислоты позволяет устранить негативное влияние оксидных примесей и в значительной степени повысить прочность смеси за счет очистки поверхности наполнителя и повышения адгезии к нему ортофосфорной кислоты.

Добавка пылевидного кварца положительно влияет на свойства смесей с песками, которые не содержат мелкой фракции или же для песков, богатых оксидными примесями, которые расположены в виде пленок на поверхности частиц кварца.

Наиболее оптимальным для кремнийфосфатной смеси является использование речных песков, которые характеризуются основным размером зерна порядка 0,2...0,3 мм, наличием спектра различных фракций, в том числе мелких, умеренным содержанием глинистой составляющей и отсутствием оксидных примесей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия / А. Н. Болдин, Н. И. Давыдов, С. С. Жуковский и др. – М. : Машиностроение, 2006. – 507 с.
2. 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 // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії : зб. наук. пр. – Краматорськ : ДДМА, 2011. – № 1 (22). – С. 203–206.
3. Дорошенко С. П. Формувальні суміші / С. П. Дорошенко. – К. : КПІ, 1997. – 140 с.
4. Патент України UA 57460A, МКІ 7 B22C1/16. Формувальна суміш для ливарних форм, що зміцнюється тепловим сушінням / Макаревич О. П., Лютый Р. В., Кочешков А. С.; заявник та патентовласник Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – № 2002108378; заявл. 22.10.2002; опубл. 16.06.2003, Бюл. № 6.
5. Формовочные материалы и смеси / С. П. Дорошенко, В. П. Авдокушин, К. Русин, И. Мацашек. – К. : Вища школа, 1980. – 416 с.

Статья поступила в редакцию 04.11.2011 г.