

УДК 621.74

Лютый Р. В., Кочешков А. С., Кеуш Д. В., Думчева К. Ю.

АЛЮМОФОСФАТНЫЕ ФОРМОВОЧНЫЕ СМЕСИ

В литейном производстве распространены два основных процесса: изготовление стержней и форм из холоднотвердеющих смесей (ХТС) и изготовление их в горячей оснастке. Стержни, произведенные в горячей оснастке, благодаря высоким значениям общей и поверхностной прочности, высокой газопроницаемости и низкой газотворности, имеют преимущества перед стержнями из ХТС. Однако развитие технологии сдерживается из-за ограниченного количества связующих, которые обеспечивали бы высокий уровень свойств. Большее распространение получили процессы изготовления стержней из ХТС благодаря своей универсальности, скорости отверждения и высоким технологическим свойствам смесей.

Известно, что высокой связующей способностью (обеспечение когезионной и адгезионной прочности системы в комбинации с кварцевым наполнителем) обладают соли металлов с ортофосфорной кислотой. Химическое взаимодействие между основными оксидами и кислотой приводит к отверждению смесей при нормальной температуре. Продукты реакции – гидраты солей ортофосфорной кислоты – обладают связующими свойствами и адгезией к наполнителю, а в затвердевшем состоянии представляют собой неорганические полимеры. Таким образом, связующее в виде полимера может быть синтезировано непосредственно в форме или стержневом ящике благодаря химическому взаимодействию компонентов смеси.

Наиболее распространены железофосфатные ХТС, в Украине их практически не используют, поскольку отвердители – железосодержащие отходы различных производств – не имеют стабильного состава и свойств, а железные порошки являются относительно дорогими.

В монографии [1] отмечается, что по своим физико-механическим и теплофизическим свойствам огнеупорные растворы на алюмофосфатном связующем во многом превосходят аналогичные растворы на традиционных связующих (жидком стекле, глине, высокоглиноземистом цементе).

Система $Al_2O_3-P_2O_5$, согласно данным [2], имеет высокую термостойкость (более $1500\text{ }^{\circ}C$) и используется в огнеупорной промышленности. Известны также формовочные смеси на алюмофосфатном связующем с оксидными отвердителями, а в работе И. Е. Илларионова [3] изучены свойства смесей на алюмофосфатном связующем, которые отверждались тепловой сушкой при $200...250\text{ }^{\circ}C$.

Алюмофосфатные системы, в которых источником оксида алюминия является не связующее, а наполнитель, в литейном производстве не изучены. Также нет сведений об алюмофосфатных самотвердеющих системах. Взаимодействие ортофосфорной кислоты с оксидом алюминия теоретически возможно при нагреве до $300\text{ }^{\circ}C$. Однако если в состав наполнителя ввести алюминий, связанный в другое химическое соединение – например, гидроксид, соль или же в чистом виде, то условия взаимодействия будут изменены.

Для реализации данной возможности мы обратились к многообразной сырьевой базе Украины, которая включает в себя как первичные (природные) материалы, так и большое количество побочных продуктов, в том числе из области литейного производства. С точки зрения безотходных технологий, такое решение может быть перспективным.

Целью проведения данной работы является разработка составов алюмофосфатных смесей для тепловой сушки и самотвердеющих алюмофосфатных смесей с заданными свойствами, которые смогли бы обеспечить изготовление высококачественных отливок при минимальных затратах. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Анализ и выбор природных или промышленных материалов, содержащих соединения алюминия, способных к образованию неорганической связующей системы с ортофосфорной кислотой.

2. Установление и проверка на практике химических закономерностей взаимодействия ортофосфорной кислоты с различными соединениями алюминия.

3. Исследование возможностей реализации указанных химических процессов в составе многокомпонентных смесей, которые содержат конкретные промышленные продукты.

4. Определение физико-химических свойств смесей, оптимизация их составов и режимов отверждения.

5. Обобщение полученных данных и лабораторные испытания разработанных смесей.

Одним из материалов для изготовления фосфатных смесей теплового отверждения может быть пирофиллит. Он является природным материалом, который добывается в Украине и представляет собой минерал подкласса слоистых алюмосиликатов. Кристаллическая решетка пирофиллита состоит из двух кремнеземистых и одного расположенного между ними глиноземистого слоя. Общее содержание глинозема 23...25 %. Пирофиллит наиболее доступен по сравнению с другими огнеупорными алюмосиликатами.

В предыдущих наших исследованиях показана эффективность применения пирофиллита в качестве наполнителя для керамических форм в литье по выплавляемым моделям, а также противопригарной добавки в смесях для чугунного литья [4]. Однако он может быть использован и как активный наполнитель для образования в смесях фосфатных систем типа $Al_2O_3-P_2O_5$ по аналогии с другими алюмофосфатными материалами [5].

Большой интерес в качестве алюмодобавки для самотвердеющей смеси представляют шламы, образующиеся при выплавке алюминиевых сплавов. Из шламов извлекают корольки алюминия крупных фракций, после чего остаются мелкозернистые отходы, представляющие собой смесь мелких корольков алюминия, покрытых пленкой Al_2O_3 , частиц измельченных пленок Al_2O_3 и флюсов. Данный продукт называют пылью алюминиевых шламов, она имеет следующий химический состав: Al металлический – до 25 %; Al_2O_3 – 45...50 %; MgO – 2...3 %; SiO_2 – 5,6...14,8 %; Fe_2O_3 – 6,7...11,1 %; $K_2O + Na_2O$ – до 2 %; Cl⁻ – до 0,15 %; P – до 0,15 %; S – до 0,12 % и C – до 0,5 %.

Для приготовления всех смесей использовали 85 %-ортофосфорную кислоту (H_3PO_4), плотность которой составляет 1670 кг/м³.

В качестве наполнителя использован речной кварцевый песок $2K_5O_2O_2$.

Для контроля физико-механических свойств смесей использованы стандартные методики.

В первой части исследований, посвященной разработке смесей, которые упрочняются при повышенных температурах, связующее синтезировано в результате взаимодействия ортофосфорной кислоты с пирофиллитом. Последний реагирует с кислотой при 250...300 °C. В данную реакцию вступает глиноземистый слой пирофиллита, а не кремнеземистый, что можно предположить, учитывая большую активность алюминия и его оксида к H_3PO_4 , в сравнении с оксидом кремния.

В составе смесей использован пирофиллит разных фракций (от 0,05 мм до 0,2 мм). С уменьшением размеров частиц и увеличением их удельной поверхности растет реакционная способность по отношению к кислоте, что ведет к повышению прочности полученных смесей во всем диапазоне содержания ортофосфорной кислоты.

Оптимальное содержание пирофиллита в смеси для обеспечения необходимой прочности не превышает 2,5...5,0 %. При увеличении содержания пирофиллита он полностью не связывается в молекулы фосфатов и как любая свободная пылевидная фракция смеси снижает ее прочность (рис. 1).

Увеличение содержания пирофиллита положительно влияет на поверхностную прочность (осыпаемость) смесей теплового отверждения (рис. 2), что свидетельствует об образовании прочной адгезионной связи фосфатов алюминия с поверхностью наполнителя смеси. Для реализации указанной связи также достаточно 2,5...5,0 % пирофиллита мелкой фракции.

Из закономерностей неорганической химии также известно, что в отличие от оксидов металлов, их соли, гидроксиды, а более того металлы в чистом виде значительно интенсивнее взаимодействуют с кислотами. Однако этого не достаточно для образования литейной

связующей системы, где необходимо установление адгезионных связей. Для исследования возможности перевода алюмофосфатной системы в состояние холодного отверждения нами были приведены следующие химические опыты.

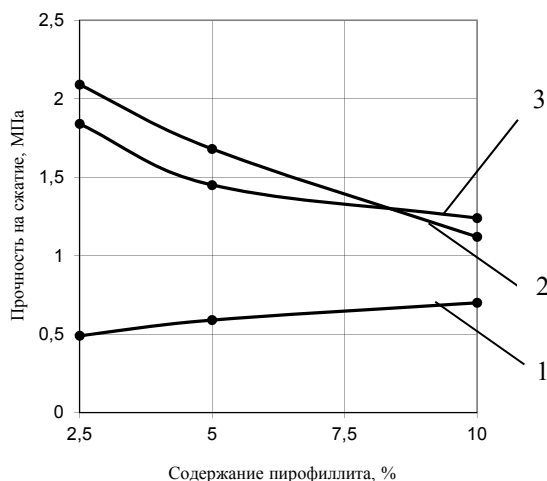
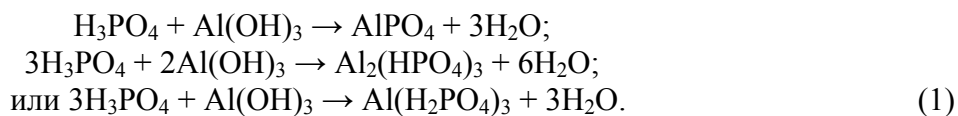


Рис. 1. Прочность смесей теплового отверждения на основе ортофосфорной кислоты с пирофиллитом:

1 – при 2 % кислоты; 2 – при 3 % кислоты; 3 – при 4 % кислоты

Гидроксид алюминия (х.ч.) был смешан с ортофосфорной кислотой в соответствующих расчетных мольных соотношениях для прохождения реакций (1). Полученная смесь тщательно перемешана, после чего выдержана на воздухе на протяжении 72 ч. После выдержки композиция смешана с водой до образования жидкоподвижной массы.



В зависимости от конечного продукта: одно-, двух- или трехзамещенного фосфата алюминия – мольное соотношение $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ изменяется от 1:3 до 1:1. Соответствующее массовое соотношение (с учетом 85 % концентрации кислоты) колеблется в пределах от 1:2,5 до 1:0,8.

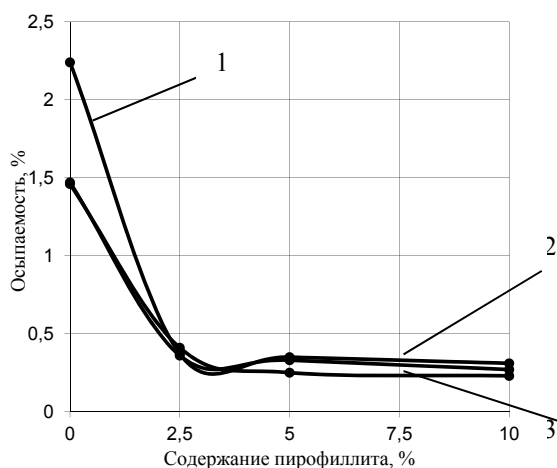


Рис. 2. Зависимость осыпаемости алюмофосфатных смесей теплового отверждения от содержания пирофиллита:

1 – при 2 % кислоты; 2 – при 3 % кислоты; 3 – при 4 % кислоты

При удалении воды как продукта реакций (1) возможно их прохождение слева направо. Однако реализация указанного взаимодействия в толстых слоях форм (стержней) является невозможной из-за медленного течения процесса отверждения. Для его интенсификации необходим нагрев, ускоряющий выделение и удаление воды из зоны реакции. Таким образом, гидроксид алюминия не позволяет приготовить холоднотвердеющую смесь с нормальным периодом отверждения.

В составе шламов, образующихся при выплавке алюминиевых сплавов, присутствует чистый алюминий в достаточно большом количестве (до 25 %). Мелкие частички алюминия в подобных материалах, скорее всего, покрыты пленками Al_2O_3 толщиной 2...3 мкм, поскольку такая пленка образуется на их поверхности мгновенно при контакте с атмосферой, является очень стойкой и предохраняет алюминий от дальнейшего окисления.

Мы получили в лабораторных условиях материалы, которые являются химическими аналогами указанных промышленных продуктов, и проверили на них гипотезу о взаимодействии H_3PO_4 с частичками алюминия, покрытыми тонкой пленкой оксида.

Для этого первичный алюминий марки А95 был измельчен с помощью абразивного инструмента, после чего просеян через сито с размером ячейки 0,1 мм. При выплавке сплава АК12 была собрана оксидная (шлаковая) пленка с поверхности расплава, после чего она была также измельчена с помощью абразивного инструмента и просеяна через сито с размером ячейки 0,1 мм. Кроме этих двух материалов, полученных искусственно, была взята алюминиевая пудра, которая состоит, скорее всего, из мелких частичек алюминия, покрытых пленками его оксида.

Порошки всех трех материалов были смешаны с ортофосфорной кислотой. В случае, если бы оксидной пленки на поверхности частичек алюминия не было, взаимодействие было бы практически мгновенным, что свойственно для чистых металлов и кислот. При наличии же оксидной пленки необходим некоторый инкубационный период, в течение которого кислота прореагирует с ней.

В течение первых 3...5 минут никаких взаимодействий не наблюдалось, однако в дальнейшем реакция проходит очень быстро с выделением большого количества тепла. Наиболее активными проявили себя пыль первичного алюминия А95 и алюминиевая пудра. В пленках, собранных с поверхности расплава, преобладает оксид алюминия, потому что они реагируют не так интенсивно.

Взаимодействие ортофосфорной кислоты с такими материалами может быть представлено следующей схемой (рис. 3), а также химическими уравнениями (2) и (3).

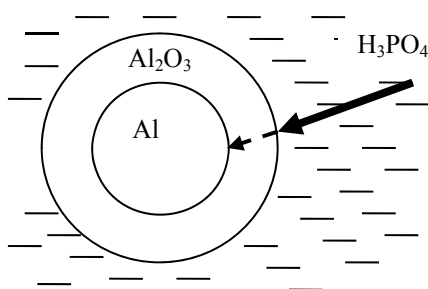
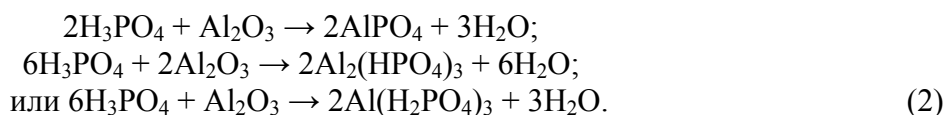
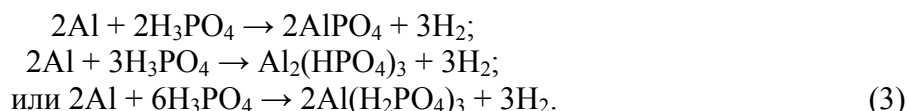


Рис. 3. Схема взаимодействия ортофосфорной кислоты с алюмосодержащими материалами

Сначала кислота проедает оксидную пленку на поверхности частички алюминия, которая имеет толщину порядка 2...3 мкм:



После этого она реагирует непосредственно с частичкой металлического алюминия:



После пересчета мольных соотношений на массовые в уравнениях (3), установлено, что для образования ортофосфата алюминия массовое соотношение $\text{Al}:\text{H}_3\text{PO}_4$ должно составлять 1:3; для образования двухзамещенного фосфата – 1:4,6; для однозамещенного фосфата – 1:9. Как правило, количество кислоты в смесях не превышает количество отвердителя, потому во всех случаях количество отвердителя должно быть достаточным для образования трехзамещенного фосфата AlPO_4 (или его кристаллогидратной формы $\text{AlPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$).

Образование кристаллогидратной формы ортофосфатов более вероятно и характерно для известного ранее ряда холоднотвердеющих смесей. Эти соединения имеют лучшие связующие свойства. В отличие от алюмофосфатных смесей горячего отверждения, ХТС могут содержать некоторое количество влаги при наличии в них кристаллогидратов.

Влага в смеси может быть условно разделена на свободную и химически связанную. Свободная вносится в смесь в виде воды и ортофосфорной кислоты (зная концентрацию которой, можно точно установить количество вносимой влаги). Кроме того, при прохождении реакций (2) на поверхности частичек алюмодобавки выделяется дополнительно небольшое количество воды, которая, скорее всего, частично испаряется вследствие выделения теплоты реакции.

Связанная влага может содержаться в виде соединения $\text{AlPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ или же в одно- и двухзамещенных фосфатах, что, на наш взгляд, менее вероятно.

Для проверки данных допущений проведено следующее исследование. Из алюмофосфатной ХТС (состав: H_3PO_4 – 5 %; пыль алюминиевых шламов – 10 %; вода – 3 %; песок кварцевый – наполнитель) изготовлено 7 стандартных цилиндрических образцов. Через 24 ч отверждения на воздухе они были взвешены и поставлены в нагревательную печь. Температуру в печи плавно повышали до 900 °С, через каждые 100 °С образцы взвешивали. Потерю массы смеси рассчитали как среднее арифметическое по 7 образцам.

График изменения массы представлен на рис. 4. Основное снижение приходится на интервал 105...200 °С и составляет 2,55 %. При нагревании в интервале 200...400 °С потеря массы составляет 1,05 %, а общая потеря массы – 3,60 %. Исходя из того, что расчетное количество влаги, введенной в смесь, составляет 3,65 %, а ее выделение из соединений $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ происходит начиная с 300...350 °С, можно сделать вывод, что в исследованной смеси вся влага находится в свободном виде или в соединении $\text{AlPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Образование данного кристаллогидратного соединения можно также объяснить и тем, что с химической точки зрения прохождение реакций (3) с выделением водорода маловероятны, поскольку такие реакции характерны лишь для металлов с очень высокой химической активностью, к которым алюминий не относится. Потому водород удерживается в связующих пленках в виде молекул воды, которые удаляются при нагреве в интервале 200...400 °С.

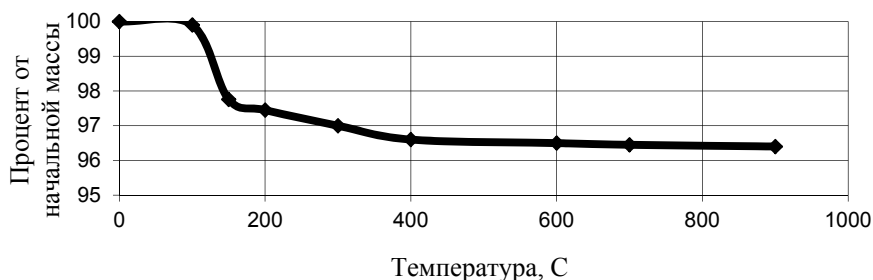


Рис. 4. Кинетика изменения массы алюмофосфатной ХТС при нагреве

Реакция алюминиевых частиц с ортофосфорной кислотой экзотермическая, в результате ее прохождения выделяется значительное количество тепла. Это в свою очередь может создавать местный перегрев и способствовать взаимодействию с кислотой уже оксидов алюминия согласно уравнениям (2).

Отверждение самотвердеющей алюмофосфатной смеси с пылью алюминиевых шламов сопровождается тепловым эффектом (смесь нагревается до 35...40 °С), продолжительность которого зависит от массы замеса и температуры исходных материалов. Экзотермический эффект в данном случае является дополнительным фактором, ускоряющим отверждение. Поэтому при изготовлении крупных стержней необходимо вносить соответствующие коррективы в состав связующей композиции, так как с увеличением массы замеса время отверждения снижается.

При вводе в состав смеси алюминиевой пудры или же тонкоизмельченных частиц алюминия наблюдается еще более значительный нагрев (60...65 °С) и высокая скорость отверждения. Живучесть такой смеси не превышает 10 мин, а конечная прочность на сжатие при содержании 3 % кислоты и 5 % пудры – 0,7...0,9 МПа.

Прочность на сжатие через 1 ч алюмофосфатной самотвердеющей смеси с пылью шламов составляет 0,40...0,80 МПа, через 2 ч она увеличивается приблизительно в два раза, что свидетельствует об относительной длительности процесса кристаллообразования фосфатов алюминия.

По прочности на сжатие через 24 ч рассмотренная ХТС не уступает своим железно-магнийфосфатным аналогам. При этом максимальная прочность (рис. 5) достигается при содержании шламов в количестве, в 1,5...2 раза превышающем содержание ортофосфорной кислоты, что соответствует соотношению $Al : H_3PO_4 = 1:2,5$, достаточному для прохождения реакций (2) и (3) с образованием трехзамещенного ортофосфата.



Рис. 5. Зависимость прочности затвердевшей (24 ч) алюмофосфатной ХТС от соотношения содержания компонентов

Для определения оптимальных составов смесей холодного и горячего отверждения была проведена многокритериальная оптимизация по методу полного факторного эксперимента.

В результате проведенных исследований в качестве оптимального можно рекомендовать следующий состав смеси теплового отверждения: кислота ортофосфорная 5...6 %; пирофиллит фракции 0,05; 0,063 или 0,1 мм – 3...4 %; вода 3...4 %. Оптимальная температура отверждения составляет 300 °С при длительности 30 мин. Смесь данного состава имеет временное сопротивление разрыву 0,8...1,0 МПа.

Предложенную смесь рационально использовать для изготовления стержней 2...3 группы сложности по горячим ящикам пескодувным либо пескострельным способом и для любых форм. Обязательный нагрев смеси в этом случае решает проблему качества изделий (возможность получения наиболее тонкостенных отливок, предупреждения газовых дефектов

на их поверхности). Смесь с повышенной общей и поверхностной прочностью предупреждает появление неметаллических включений в отливках из-за разрушения или размывания поверхности формы или стержня.

Рекомендованный состав алюмофосфатной ХТС следующий: пыль алюминиевых шламов 10...12 %; ортофосфорная кислота 5...6 %; вода 3,0...3,5 %. Смесь данного состава имеет прочность на сжатие через 1 ч – 0,60...0,80 МПа; через 24 ч – 1,5...1,8 МПа.

Термостойкость исследованных связующих является достаточной для заливки форм чугуном и сталью, что доказано прямыми лабораторными испытаниями. Формы, изготовленные из смесей рекомендованного состава, заливали углеродистой сталью 20Л при температуре 1560 °С. Качество поверхности отливок удовлетворительное, что свидетельствует об отсутствии физико-химического взаимодействия между компонентами формы и оксидами металла.

ВЫВОДЫ

В результате взаимодействия ортофосфорной кислоты с алюмосиликатной добавкой пирофиллита мелкой фракции, которое происходит при нагреве до 250...300 °С, образуются фосфаты алюминия, обладающие связующими свойствами и обеспечивающие высокую прочность полученной смеси.

При нормальной температуре ортофосфорная кислота способна взаимодействовать с гидроксидом алюминия и алюминием в чистом мелкодисперсном виде, в результате чего образуются фосфаты алюминия, обладающие связующими свойствами. Взаимодействие с гидроксидом алюминия идет менее интенсивно, что ведет к длительному отверждению смесей.

Побочные продукты производства алюминия и его сплавов в виде пылевидных шламов являются эффективным отвердителем для алюмофосфатных холоднотвердеющих смесей, поскольку содержат в своем составе определенную часть (до 25 %) частичек металлического алюминия, наиболее активных к ортофосфорной кислоте.

Частицы металлического алюминия, содержащиеся в алюминиевой пудре или алюминиевых шламах, покрыты тонкой пленочкой оксида, что способствует замедлению реакции данных материалов с ортофосфорной кислотой и обеспечению достаточной живучести алюмофосфатным холоднотвердеющим смесям.

Связующим в алюмофосфатных смесях горячего отверждения являются, по всей вероятности, трехзамещенные ортофосфаты, не содержащие кристаллогидратной воды. В ХТС связующую функцию выполняют кристаллогидраты трехзамещенных ортофосфатов, которые в интервале 200...400 °С теряют химически связанную воду.

Фосфаты алюминия имеют достаточную огнеупорность, вследствие чего обеспечивают высокую прочность смесей при повышенных температурах. Формы и стержни, изготовленные из исследованных алюмофосфатных смесей, могут применяться для получения стальных отливок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ 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. Гольинко-Вольфсон С. Л. Химические основы технологии и применения фосфатных связок / С. Л. Гольинко-Вольфсон, Л. Г. Судакас. – Л. : Химия, Ленингр. отд., 1968. – 191 с.
3. Илларионов И. Е. Разработка интенсивных технологий и оптимизация составов активированных песчано-глинистых и фосфатных смесей : дис. д-ра техн. наук: 05.16.04 / И. Е. Илларионов. – Чебоксары, 1988. – 503 с.
4. Применение пирофиллита в составах формовочных смесей / А. П. Макаревич, А. С. Кочешков, Р. В. Лютый, Н. Н. Федоров // Металл и литье Украины. – 2004. – № 11–12. – С. 32–35.
5. Огнеупорные бетоны. Справочник / Замятин С. Р., Пургин А. К., Хорошавин Л. Б. и др. – М. : Металлургия, 1982. – 192 с.

Статья поступила в редакцию 04.11.2011 г.