

УДК 621.742

Лютый Р. В., Кеуш Д. В., Анісімова О. А., Смольська В. С., Шалай І. О.

## НОВІ СУМІШІ З ФОСФОРНИМИ СОЛЯМИ КАЛІЮ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛИВАРНИХ СТРИЖНІВ У ГАРЯЧОМУ ОСНАЩЕННІ

Удосконалення процесів формоутворення – це резерв для загального підвищення якості литва [1, 2]. Тому розроблення нових неорганічних зв'язувальних компонентів для стрижневих сумішей є актуальним.

До теперішнього часу в ливарному виробництві обмежено застосовували в стрижневих сумішах фосфорнокислі солі заліза та магнію, зв'язувальна здатність яких широко відома. Вони являють собою кристалогідратну форму гідрофосфатів відповідних металів [3]. Утворення таких солей відбувається безпосередньо у формі (в стрижні) при їх зміцненні. До складу таких сумішей мають входити чиста або частково нейтралізована ортофосфорна кислота та порошковий затверджувач на основі оксиду відповідного металу [1].

Свого часу промисловістю активно вироблялися фосфатні зв'язувальні компоненти (ЗК), серед яких найбільш відомими є алюмофосфатний та алюмохромфосфатний. Вони є прикладами частково нейтралізованої  $H_3PO_4$ . Крім них, відомі також магнійалюмофосфатний, кальціймагнійалюмофосфатний, цинк-магнійалюмофосфатний та інші ЗК [4], які на цей час не виробляються.

Основним чинником, який стримав розвиток технологій виготовлення стрижнів із таких сумішей, була нестабільність хімічного складу порошкових матеріалів, які використовували як оксидні затверджувачі. Суміш може зміцнюватися і без затверджувача – при нагріванні. В залежності від типу ЗК, температура зміцнення є різною, від цього же залежить і структура зв'язувальних плівок. В ній переважають фосфати алюмінію, хрому, кальцію, магнію, та інших металів.

З іншого боку, аналогічні за структурою і властивостями суміші можна отримати на основі двокомпонентної системи, яка складається з ортофосфорної кислоти та хімічної сполуки, яка після взаємодії з нею забезпечить утворення фосфату відповідного металу. Згідно теоретичних даних, катіони з великим іонним радіусом  $0,74\text{--}1,04 \text{ \AA}$  – метали I та II груп K, Na, Ca, Cu, Zn та інші – з  $H_3PO_4$  утворюють кристалічну структуру зв'язувальних плівок при високій швидкості тверднення. При цьому міцність близька до нуля [5]. Таким чином, отримати суміш, зміцнену фосфатами даних металів, вважалось неможливим.

Але нами попередньо встановлено, що утворення сполук з високою зв'язувальною здатністю можливе при взаємодії ортофосфорної кислоти з водорозчинними солями металів – сульфатами, хлоридами, нітратами тощо [6]. Крім цього, вже розроблені ефективні стрижневі суміші на основі водорозчинних солей натрію, які забезпечують отримання якісних виливків із залізобуглецевих сплавів [7].

Зв'язувальні компоненти, які ймовірно утворюються при взаємодії ортофосфорної кислоти та солей калію, досі не досліджувалися.

Постановка задач дослідження.

Метою проведення роботи є розроблення стрижневих сумішей із простою схемою зміцнення на основі ортофосфорної кислоти і неорганічних солей калію для отримання виливків із залізобуглецевих сплавів.

1. Проаналізувати хімічні умови синтезу зв'язувальних компонентів із ортофосфорної кислоти та неорганічних солей калію.

2. Встановити оптимальні температурні та часові режими зміцнення сумішей із водорозчинними солями калію.

3. Дослідити властивості сумішей із ортофосфорною кислотою і солями калію при різних умовах зміцнення.

4. Використовуючи математичні методи планування експериментів та оброблення даних, оптимізувати рецептури сумішей для досягнення максимального рівня властивостей.

5. Розробити технологію виготовлення стрижнів із досліджених сумішей та провести лабораторні заливання з подальшим аналізом якості поверхонь виливків, отриманих з використанням експериментальних стрижнів.

Фізико-хімічними передумовами вступу солей активних металів у реакцію з ортофосфорною кислотою є підвищена температура (порядку 200 °С і більше), а також утворення нерозчинного продукту реакції. Дана схема реалізована для таких солей, як триполіфосфат натрію та хлорид натрію [6, 7].

Хлорид калію та бромід калію за своїми хімічними властивостями близькі до даних солей, отже вони також теоретично можуть утворювати зв'язувальні сполуки з ортофосфорною кислотою. Для підтвердження цього нами проведено порівняльне дослідження, яке стосувалося різних водорозчинних солей лужних металів – натрію і калію.

До складу сумішей введено по 3 % кожної із даних солей, по 3 % ортофосфорної кислоти та по 1 % води. Із сумішей робили стандартні циліндричні зразки, які зміцнювали протягом 1 год в лабораторній печі з температурою 200 °С. Визначали міцність при стисканні зразків на установці УС-700. Результати наведені на рис. 1.

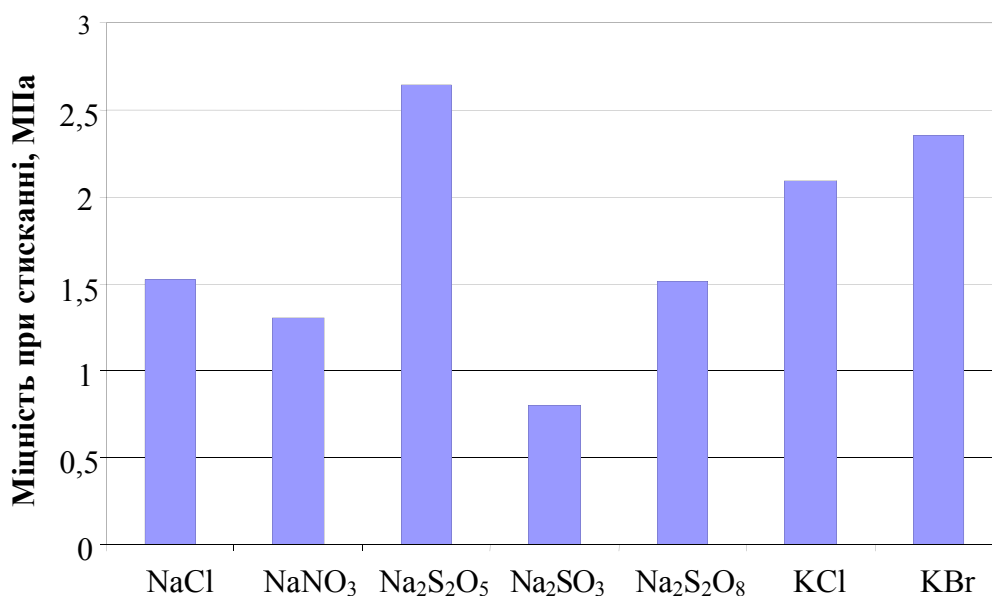


Рис. 1. Порівняння міцності сумішей з ортофосфорною кислотою та солями лужних металів

Висока міцність, яка досягається в досліджених сумішах, є свідченням проходження реакції між солями металів і ортофосфорною кислотою з утворенням нового зв'язувального компонента. Ймовірніше за все, у сумішах із солями калію ним є звичайний або кислий фосфат калію, а в сумішах з натрієвими солями утворюються фосфати натрію. Взаємодія KCl з кислотою може відбуватися за наступними хімічними реакціями:



В свою чергу, взаємодія  $KBr$  з кислотою може відбуватися за реакціями:



Такі реакції мало ймовірні з хімічної точки зору, тому що серед продуктів немає нерозчинної речовини. Але в умовах експерименту така взаємодія стає можливою, оскільки для зміцнення сумішей здійснено нагрівання зразків до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . При такій температурі вода випаровується, і тому реакція не проходить у розчині; розчинність компонентів відходить на другий план. Натомість, сполуки  $HCl$  і  $HBr$ , які при нормальних умовах добре розчинні в воді, позбавляються свого розчинника і, як наслідок, видаляються із зони реакції через газоподібну фазу. Рівновага такої реакції зміщується у бік її продуктів, тому утворення фосфатів калію має відбуватися до завершення взаємодії реагентів.

Для здійснення хімічної взаємодії існує оптимальне масове співвідношення компонентів, тобто кислоти та відповідної солі калію, яке необхідно встановити. Для зменшення загального числа експериментів та отримання максимуму інформації використано математичне планування експериментів. Найбільш доцільним в даному випадку є ортогональний центральний композиційний план, який дає змогу отримувати рівняння регресії другого порядку і відповідно графічно встановити максимуми та мінімуми значень факторів.

Незалежними факторами були: вміст солі калію, вміст кислоти та вміст води. Як відгук вибрана основна властивість стрижневої суміші – міцність при стисканні. Її визначали на стандартних циліндричних зразках, які зміцнювали в печі при температурі  $230\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ . Окремо виконаний експеримент по сумішам із хлоридом калію, окремо – із бромідом калію. Кількість дослідів в кожному експерименті – 15.

В першому експерименті змінювали вміст кислоти від 2 до 4 %, хлориду калію – від 2 до 6 %, води – від 1 до 4 %. Порівняльна характеристика сумішей із мінімальним та максимальним вмістом води (рис. 2, а, б), показує, що більш висока міцність досягається зразками із 4 % води, а введення кислоти в кількості 4 % сприяє максимальному ефекту утворення зв'язувального компонента. Незалежно від решти факторів, оптимальна кількість хлориду калію – 4 %. Ортофосфорна кислота як основа для утворення зв'язувального компонента позитивно впливає на зростання міцності сумішей (рис. 3). Незважаючи на переважну роль реактиву  $KCl$  в утворенні зв'язувального компонента, графічним та кореляційним аналізом встановлений його незначний вплив на загальний рівень властивостей сумішей.

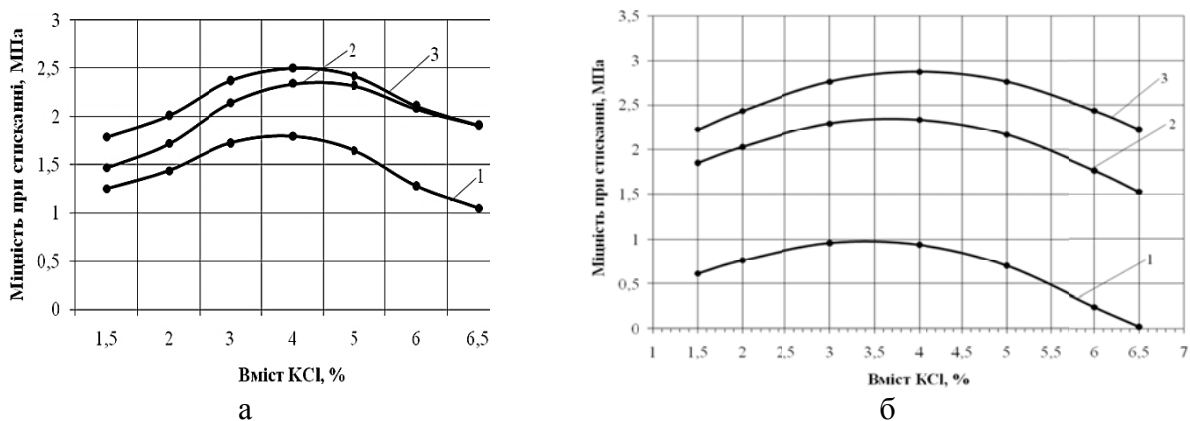


Рис. 2. Залежність міцності зразків стрижневої суміші від кількості хлориду калію і ортофосфорної кислоти:

а – суміші із вмістом 1 % води; б – суміші із вмістом 4 % води; 1 – вміст  $H_3PO_4$  – 2 %; 2 – вміст  $H_3PO_4$  – 3 %; 3 – вміст  $H_3PO_4$  – 4 %

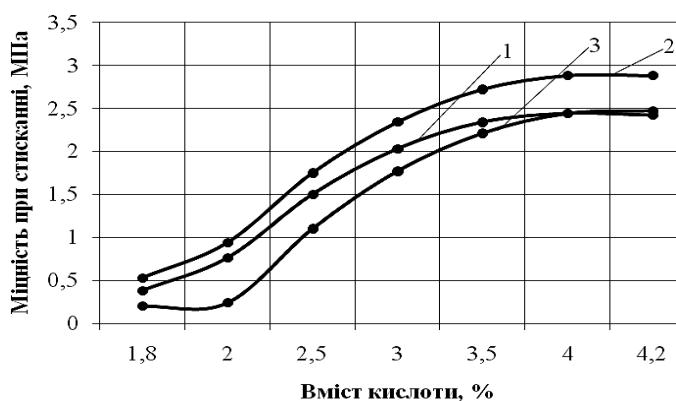


Рис. 3. Залежність міцності зразків суміші з хлоридом калію від кількості ортофосфорної кислоти:

1 – вміст KCl – 2 %; 2 – вміст KCl – 4 %; 3 – вміст KCl – 6 %; вміст води в усіх сумішах 4 %

Максимум міцності за будь-якого вмісту кислоти забезпечується при 4 % KCl. Оскільки встановлено, що оптимальна кількість ортофосфорної кислоти та хлориду калію становить по 4 %. В такому разі масове співвідношення даних компонентів дорівнює 1 : 1, що робить найбільш ймовірним проходження реакцій (2) або (3). Отже, зв'язувальним компонентом в дослідженій суміші виступає кислий фосфат калію.

В другому експерименті змінювали вміст кислоти від 2 до 4 %, броміду калію – від 2 до 8 %, води – від 1 до 4 %. Зразки також зміцнювали в печі при 230–250 °С. Суміші з ортофосфорною кислотою і бромідом калію мають значно вищу міцність в разі додавання в них більшої кількості води (рис. 4, а, б). Оптимальний вміст броміду калію знаходиться у межах 3,5–6,5 %, що можна чітко встановити за наведеними графіками. Додавання кислоти в межах до 3,5 % призводить до стрімкого зростання міцності, а введення більшої кількості кислоти не покращує властивості значною мірою (рис. 5). Таким чином, найкращі властивості сумішей даної системи досягаються при 5–6 % KBr, та ортофосфорної кислоти 3,5–4,0 %. Це відповідає приблизному масовому співвідношенню 1,5 : 1, яке вказує на найбільшу ймовірність проходження реакцій (5) та (6). В результаті цих реакцій утворюються кислі фосфати калію, аналогічні тим, які утворюються в реакціях (2) і (3). Це порівняння приводить до висновку, що зв'язувальними компонентами в сумішах як з хлоридом, так і з бромідом калію, є однакові фосфати калію.

Нові неорганічні зв'язувальні компоненти в розроблених сумішах мають достатню термічну і фізико-хімічну стійкість до залізюглицевих розплавів. Це дозволяє отримувати із стрижнями, виготовленими за нашою технологією, виливків без пригару, поверхневих дефектів та з точною геометрією, що підтверджено лабораторними дослідженнями.

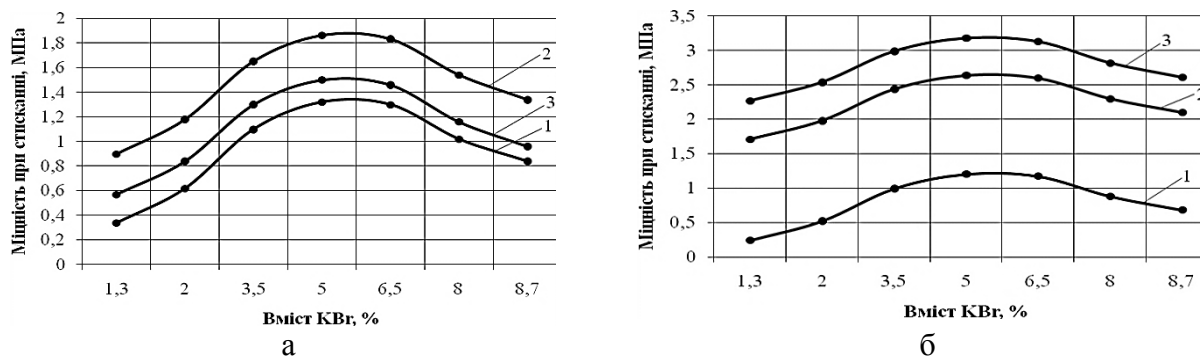


Рис. 4. Залежність міцності зразків стрижневої суміші від кількості броміду калію і ортофосфорної кислоти:

а – суміші із вмістом 1 % води; б – суміші із вмістом 4 % води; 1 – вміст  $H_3PO_4$  – 2 %; 2 – вміст  $H_3PO_4$  – 3 %; 3 – вміст  $H_3PO_4$  – 4 %

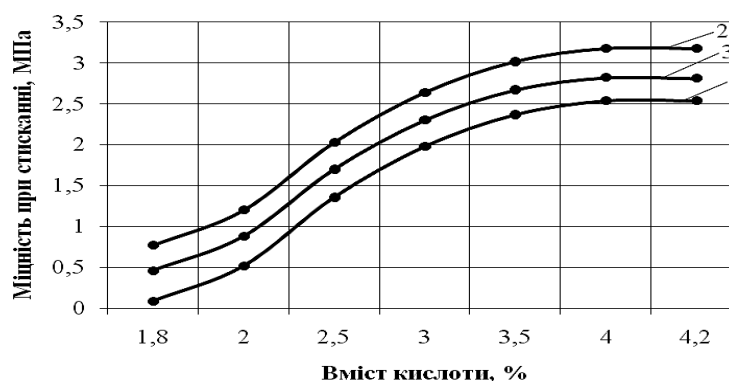


Рис. 5. Залежність міцності зразків суміші з бромідом калію від кількості ортофосфornoї кислоти:

1 – вміст KBr – 2 %; 2 – вміст KBr – 5 %; 3 – вміст KBr – 8 %; вміст води в усіх сумішах 4 %

Ливарні форми заливали чавуном, температура заливання 1460 °С. Виливки циліндричної форми з товщиною стінки 4 мм отримані повністю із білого чавуну. Вилучення стрижнів із виливків проведено витримкою їх у холодній воді. Стрижні із суміші з бромідом калію вилучені протягом 10–15 хв, при цьому вони максимально втратили свою міцність і спокійно могли бути витиснені вручну із внутрішньої порожнини виливка. Суміш нагадувала мокрий пісок. Стрижні із суміші з хлоридом калію вилучені ще швидше – за 5–7 хв. Це свідчить про водорозчинність зв'язувальних компонентів навіть після заливання стрижнів залізовуглецевим сплавом.

Якість внутрішньої поверхні задовільна, що свідчить про відсутність фізико-хімічної взаємодії між компонентами форми і розплавом. Відтворення конфігурації тонкостінних виливків свідчить про достатню термостійкість стрижнів. Виливки представлені на рис. 6.

Областю використання сумішей можуть бути стрижні, які виконують складні порожнини у виливках. Стрижні із цих порожнин можна вилучити при витримці виливків у воді. Це стосується виливків із білого чавуну, корозійностійких та жаростійких сталей, які не можна піддавати ударним навантаженням при вибиванні стрижнів.

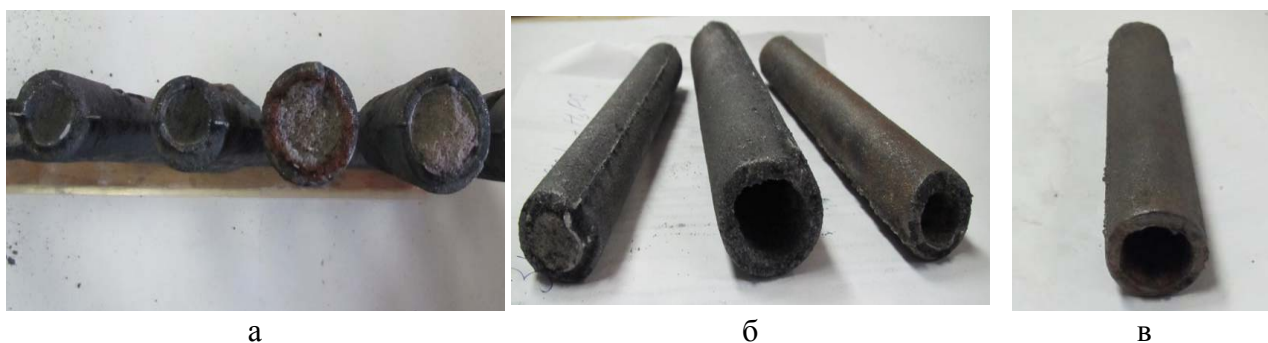


Рис. 6. Виливки, отримані з використанням нових стрижнів:

а – виливки із білого чавуну (температура заливання 1460 °С) із стрижнями; б – окремі виливки до і після видалення стрижнів на основі ортофосфornoї кислоти і хлориду калію; в – виливок після видалення стрижня на основі ортофосфornoї кислоти і броміду калію

## ВИСНОВКИ

1. Доведено, що зв'язувальний компонент у стрижневих сумішах може бути синтезований в результаті хімічної взаємодії при нагріванні між ортофосфornoю кислотою та водорозчинними неорганічними солями калію. Можливість проходження реакцій між цими компонентами сумішей пояснюється зміщенням хімічної рівноваги в бік кінцевих продуктів.

2. Зважаючи на досягнення приблизно однаково високих показників міцності у сумішах з хлоридом і з бромідом калію, зв'язувальний компонент, який утворюється в них, має подібну хімічну структуру. За масовими співвідношеннями речовин, які беруть участь в хімічних реакціях, визначено, що, в результаті утворюються кислі фосфати калію, які і забезпечують зв'язок між частинками наповнювача.

3. В результаті виконання композиційного плану експерименту та оброблення даних визначено оптимальний склад суміші з ортофосфорною кислотою та хлоридом калію. При вмісті 4 % кислоти, 4 % KCl та 4 % води забезпечується міцність при стисканні до 3,0 МПа за умови зміцнення при 230–250 °С.

4. Суміші з ортофосфорною кислотою та бромідом калію досягають міцності при стисканні 3,2 МПа при вмісті 4 % кислоти, 5–6 % KBr та 3–4 % води за умови зміцнення при 230–250 °С.

5. Розроблені суміші (табл. 1) є придатними для виготовлення стрижнів у гарячому оснащенні. Утворений при взаємодії ортофосфорної кислоти та солей калію зв'язувальний компонент має достатню термічну стійкість та неактивний до рідкого металу. Це дозволяє отримувати виливки із залізобетонних сплавів без пригару та поверхневих дефектів.

Таблиця 1

Склад і властивості розроблених стрижневих сумішей

Вміст компонентів, мас.ч					Режим зміцнення	Властивості	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	KCl	KBr	H <sub>2</sub> O	пісок кварцовий		міцність при стисканні МПа	Обсипає-мість, %, не більше
3,5–4,0	3,5–4,0	–	3,5–4,0	решта	230–250 °С, 1 год	2,6–3,0	0,2
3,5–4,0	–	5,0–6,0	3,0–3,5	решта	230–250 °С, 1 год	2,8–3,2	0,2

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Формовочные материалы и смеси / С. П. Дорошенко, В. П. Авдокушин, К. Русин, И. Мацашек – К. : Вища школа, 1980. – 416 с.
2. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия / А. Н. Болдин, Н. И. Давыдов, С. С. Жуковский [и др.] – М. : Машиностроение, 2006. – 507 с.
3. Ханин А. В. Железистый фосфатный связующий. Тр. Международ. конф. «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок» / А. В. Ханин – Липецк, 1987. – С. 71–72.
4. Илларионов И. Е. Разработка интенсивных технологий и оптимизация составов активированных песчано-глинистых и фосфатных смесей. Диссертация доктора технических наук / И. Е. Илларионов – Чебоксары, 1988. – 503 с.
5. Влияние клеящей способности металлофосфатных связующих на прочность смесей / В. И. Фокин, Н. В. Багрова, Г. П. Королев, Д. Ф. Багров // Литейное производство, 1998. – № 9. – С. 17–18.
6. Образование связующих композиций в формовочных смесях на основе ортофосфорной кислоты и солей металлов / Р. В. Лютый, І. М. Гурія, Д. В. Шаповалова, Д. В. Кеуш // Литейное производство, 2013. – № 5. – С. 16–19.
7. Розроблення технології виготовлення форм і стрижнів із сумішей з ортофосфорною кислотою і солями натрію / Р. В. Лютый, І. М. Гурія, Д. В. Кеуш, О. С. Надточій // Вестник Донбаської державної машинобудівної академії : збірник наукових праць. – Краматорськ : ДДМА, 2012. – № 4 (29). – 352 с.