

Вплив атомно-кристалічних характеристик на процеси синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів

Наведено літературні дані та розрахунки авторів щодо визначення атомно-кристалічних характеристик фосфатів різних металів. Показано, що за рівнем цих характеристик фосфати кремнію, цирконію, натрію, калію і кальцію теоретично мають бути наділені високою зв'язувальною здатністю, не нижчою за відомі фосфати заліза, хрому, алюмінію, магнію. Також розрахунками підтверджено, що пірофосфати даних елементів мають міцнішу структуру, ніж ортофосфати. Для синтезу пірофосфатів необхідне нагрівання понад 200 °С. Отримано принципово нові неорганічні зв'язувальні компоненти для стрижневих сумішей.

Ключові слова: аніон, зв'язувальний компонент, іонний радіус, катіон, міцність, сила поля, стрижнева суміш, фосфат

Вступ. Неорганічні зв'язувальні компоненти (ЗК) для стрижневих сумішей мають ряд переваг, серед яких: висока термічна стійкість, низька газотвірність, незначна хімічна активність до металевих розплавів. Але сьогодні неорганічні ЗК мають все менше поширення в стрижневих сумішах, оскільки за комплексом технологічних властивостей суміші поступаються піщано-смоляним. Також вони мають меншу міцність, що вимагає збільшення кількості ЗК в суміші.

Особливе місце серед неорганічних ЗК займають фосфати, які широко застосовуються в багатьох галузях, але дуже обмежено – в ливарному виробництві [1, 2]. Ці сполуки добре досліджені, і показано, що вони можуть забезпечувати високі показники міцності систем, які складаються із власне фосфатного ЗК і вогнетривкого наповнювача. Даний ефект дослідники [3, 4] пов'язують із особливостями кристалічної будови фосфатів (ЗК) і силікатів (вогнетривких наповнювачів).

Зокрема, відмічаються близькі значення іонних радіусів (за Паулінгом) основних структуроутворювальних елементів (Si^{4+} – 0,038 нм; P^{5+} – 0,034 нм), а також подібність кристалічних структур тетраєдрів фосфат-іона PO_4^{3-} і силікат-іона SiO_4^{4-} (рис. 1, великі сфери – атоми кисню, маленькі – атом фосфору і атом кремнію відповідно).

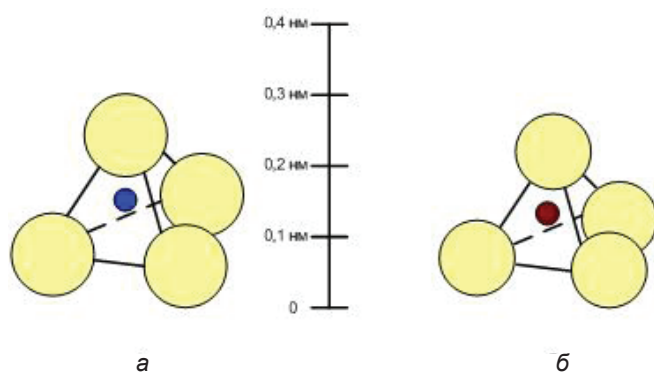


Рис. 1. Порівняльна характеристика структури фосфат-іона (а) та силікат-іона (б)

Основний вогнетривкий наповнювач у стрижневих сумішах – пісок на основі кварцу. Його структура складається із зображених на рис. 1, б, силікатних груп. Після кварцового піску за поширеністю йдуть алюмосилікатні наповнювачі $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$ та циркон $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, які у своїй структурі також обов'язково містять подібні групи. Тому фосфатні ЗК здатні ефективно зміцнювати суміші з більшістю вогнетривких наповнювачів.

Розглядаючи сам фосфатний ЗК, автори [1, 3] рекомендують звернути особливу увагу на його власну склеювальну, або зв'язувальну здатність. Фосфати різних металів, хоч і мають схожу структуру, але проявляють різну зв'язувальну здатність. Вона залежить від наступних характеристик:

– співвідношення іонних радіусів катіона r_k (металу, фосфат якого утворюється в суміші) і аніона r_a (PO_4^{3-});

– величини сили поля катіона $\frac{n_e}{r_k^2}$ – відношення

кількості валентних електронів до квадрату іонного радіусу металу;

– координаційне число катіона.

Останній показник (координаційне число) не дає змоги класифікувати фосфатні ЗК, оскільки це дискретна величина і для більшості елементів складає 4, 6 або 8. Різниця ж іонних радіусів і сили поля у різних елементів є більш значною (табл. 1, [3]). Вка-

зується також, якщо співвідношення $\frac{r_k}{r_a}$ лежить у

межах 0,12...0,25, солеві системи характеризуються максимумом зв'язувальної здатності.

З викладених теоретичних міркувань, фосфати з найкращим зв'язувальним потенціалом утворюють залізо, магній, алюміній та хром. Саме вони і знайшли застосування в ливарному виробництві: на основі залізо- і магній-затверджувачів існують відомі холоднотвердні суміші, а алюміній і хром використовують для приготування алюмофосфатного та алюмохромфосфатного ЗК [2].

Зараз ці ЗК є дефіцитними, а затверджувачі для цих сумішей – досить дорогими або неякісними. Інші

катиони для фосфатних ЗК в ливарному виробництві не вивчалися.

Матеріали і методи. В роботі проведено математичні розрахунки основних атомно-кристалічних показників фосфатів різних металів і здійснено їх порівняння із відомими характеристиками вже існуючих фосфорних солей. За отриманими теоретичними даними вибрано катиони для створення нових ЗК. В експериментальній частині роботи готували стрижневі суміші на основі кварцового піску $Zr_5O_3O_{25}$, до складу яких входить ортофосфорна кислота 85%-ї концентрації та компонент, який містить необхідні катиони. Стандартні циліндричні зразки зміцнювали в лабораторній печі в інтервалі температур від 150 до 350 °С, в залежності від складу сумішей. Міцність зразків визначали на установці УС-700.

Результати і обговорення. Аналізуючи сировинну базу, стає очевидним, що найпоширенішими в ливарному виробництві є неорганічні сполуки натрію, калію і кальцію. До того ж, вони мають низьку вартість. З іншого боку, цікавим є розроблення ЗК на основі оксидів кремнію і цирконію, тобто отримання їх безпосередньо із вогнетривких наповнювачів. Розглянемо теоретично зв'язувальний потенціал фосфатів цих металів. В роботі були розраховані атомно-кристалічні характеристики, аналогічні представленим у табл. 1. Результати наших розрахунків наведені в табл. 2.

Отримані дані показують, що отримання фосфатів натрію, калію і кальцію, з точки зору забезпечення високого зв'язувального потенціалу, є недоцільним. Сила поля катіонів низька, а великий атомний радіус цих елементів не дає змоги отримати міцні фосфати. В реальності це виражається у хімічному запереченні

можливості синтезу фосфатів натрію, калію або кальцію. Оксиди або гідроксиди цих елементів вступають у бурхливу взаємодію з ортофосфорною кислотою з утворенням пухкої спученої структури, яка має низьку міцність. Але якщо застосувати неорганічні солі ($NaCl$, $NaNO_3$, Na_2CO_3 , KCl , KBr тощо), які при нормальній температурі з H_3PO_4 не взаємодіють – можна підібрати температурні умови зміцнення стрижнів, при яких утворюються фосфати даних активних металів.

Фосфат цирконію має задовільні кристалічні показники (табл. 2), незважаючи на відносно великий іонний радіус цього елемента. Теоретично, зв'язувальна здатність цього фосфату знаходиться на рівні відповідних солей заліза та магнію. Основою для його отримання може бути $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (вогнетривкий наповнювач циркон). При нормальних умовах він з H_3PO_4 не взаємодіє, але температуру зміцнення стрижнів можна визначити експериментально.

Найкращими показниками характеризується фосфат кремнію. Маючи велику силу поля при малому іонному радіусі, Si^{4+} не тільки здатен утворити міцну фосфорну сіль, а й вона буде мати найкращу адгезію до кварцового наповнювача в силу подібності їх кристалічних структур (див. рис. 1). На жаль, SiO_2 з H_3PO_4 при нормальних умовах не взаємодіють, але температуру зміцнення стрижнів в оснащенні також можна визначити експериментально.

Зміцнення стрижневих сумішей, у яких ЗК буде утворюватися при взаємодії ($H_3PO_4 + SiO_2$); ($H_3PO_4 + ZrO_2 \cdot SiO_2$); ($H_3PO_4 +$ неорганічні солі Na , K або Ca), необхідно здійснювати при нагріванні. Якщо це нагрівання більше 200 °С, ортофосфорна кислота H_3PO_4 , введена до складу суміші, може перетворюватися на пірофосфорну $H_4P_2O_7$. В такому разі зв'язувальними солями будуть пірофосфати відповідних елементів – SiP_2O_7 ; ZrP_2O_7 або $Na_4P_2O_7$; $K_4P_2O_7$; $Ca_2P_2O_7$.

Атомно-кристалічні особливості будови таких сполук досі не розглянуті, тому що у відомих стрижневих сумішах спостерігалось утворення виключно ортофосфатів. Аніон пірофосфорної кислоти (рис. 2, б) має схожі елементи з аніоном ортофосфорної кислоти (рис. 2, а). Великими сферами на схемі позначені атоми кисню, маленькими – атоми фосфору.

Атомно-кристалічні характеристики фосфатів, які використовуються

Катіон	Іонний радіус r_k , нм	Сила поля катіона,		Координаційне число катіона
		$\frac{n_e}{r_k^2}$	$\frac{r_k}{r_a}$ (аніон – PO_4^{3-})	
B^{3+}	0,025	17,24	0,08	4
Al^{3+}	0,057	9,23	0,19	4, 6
Cr^{3+}	0,064	7,3	0,21	6
Fe^{3+}	0,067	6,68	0,22	4, 6, 8
Mg^{2+}	0,074	3,65	0,24	
Zn^{2+}	0,083	1,92	0,27	4

Таблиця 1

Атомно-кристалічні характеристики фосфатів, синтез яких планується

Катіон	Іонний радіус r_k , нм	Сила поля катіона,		Координаційне число катіона
		$\frac{n_e}{r_k^2}$	$\frac{r_k}{r_a}$ (аніон – PO_4^{3-})	
K^+	0,133	0,57	0,44	4
Na^+	0,098	1,04	0,33	
Ca^{2+}	0,106	1,78	0,35	4, 6, 8
Zr^{4+}	0,082	5,95	0,27	8
Si^{4+}	0,039	26,3	0,13	4

Таблиця 2

Цілковим очевидно, що розглядаючи співвідношення іонних радіусів катіона і аніона, необхідно враховувати, який саме аніон бере участь у формуванні структури фосфату. За наведеною схемою можна визначити, що пірофосфат-іон має радіус приблизно 0,50 нм. Тоді співвідношення r_k / r_a для фосфату цирконію буде не 0,27, як вказано в табл. 2, а 0,164, для фосфатів натрію – 0,196; калію – 0,266; кальцію – 0,212. Всі отримані значення

потрапляють або є близькими до рекомендованих меж (0,12...0,25) для максимальної реалізації зв'язувального потенціалу.

Таким чином, утворення фосфатів одновалентних металів, кальцію, а також кремнію і цирконію є шляхом отримання принципово нових неорганічних ЗК для стрижневих сумішей. При цьому формування їх властивостей повністю узгоджується із існуючими науковими уявленнями.

Для підтвердження результатів розрахунків проведено експериментальні дослідження. Були виготовлені зразки стрижневих сумішей, до складу яких входило по 3 % H_3PO_4 85 %-ї концентрації і по 3...5 % матеріалів, які містять розглянуті в статті хімічні елементи. Зразки зміцнені при різних температурах (для кожної суміші цю температуру попередньо встановлено), результати наведені на рис. 3.

За міцністю зразків сумішей очевидно, що утворені в них зв'язувальні компоненти в результаті взаємодії ортофосфорної кислоти із активними добавками забезпечують міцний зв'язок між частинками наповню-

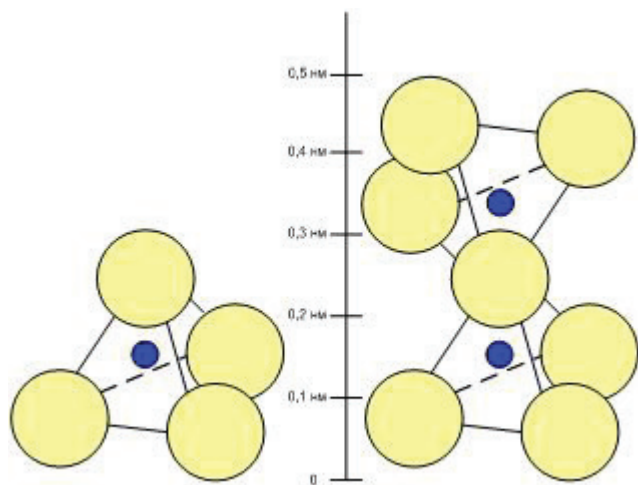


Рис. 2. Будова аніонів орто- і пірофосфорної кислот: фосфат-іон PO_4^{3-} (а); пірофосфат-іон $P_2O_7^{4-}$ (б)

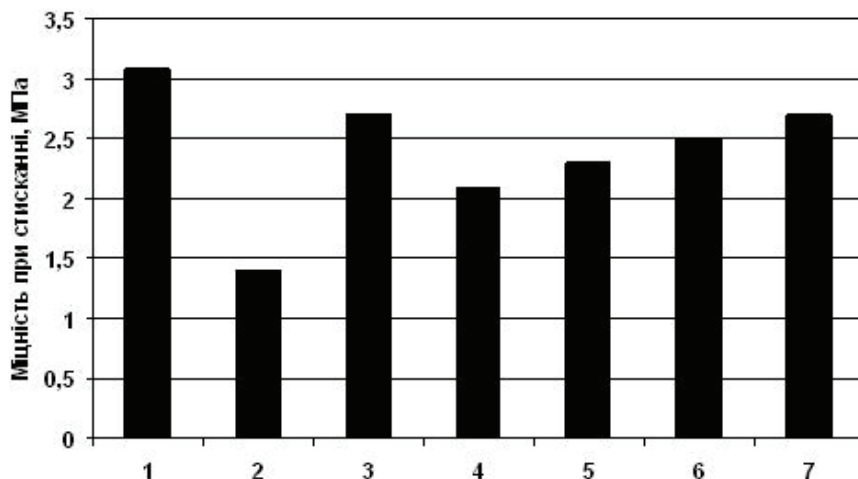


Рис. 3. Міцність стрижневих сумішей на основі розроблених фосфатних зв'язувальних компонентів: 1 – суміш із 3 % $NaCl$, $t = 300$ °С; 2 – суміш із 3 % $NaNO_3$, $t = 200$ °С; 3 – суміш із 3 % Na_2CO_3 , $t = 150$ °С; 4 – суміш із 3 % KCl , $t = 250$ °С; 5 – суміш із 3 % KBr , $t = 250$ °С; 6 – суміш із 5 % пилоподібного циркону, $t = 350$ °С; 7 – суміш із 5 % пилоподібного кварцу, $t = 300$ °С

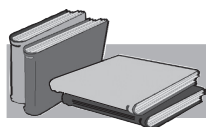
вача. Отже, ці ЗК є перспективними для розроблення і оптимізації складу стрижневих сумішей.

Висновки

Проведено аналіз атомно-кристалічних структур фосфорних солей деяких елементів, які не використовувались як зв'язувальні компоненти в ливарному виробництві. Показано, що за комплексом основних характеристик високою зв'язувальною здатністю наділені фосфати кремнію і цирконію.

Визначено умови отримання фосфатів активних металів (натрію, калію, кальцію), при яких вони будуть мати високий зв'язувальний потенціал. Зокрема, взаємодія сполук цих металів з ортофосфорною кислотою при підвищеній (більше 200 °С) температурі призводить до утворення пірофосфатів, атомно-кристалічні показники яких, за існуючими науковими уявленнями, дозволяють утворювати більш міцні зв'язки у порівнянні з ортофосфатами.

Експериментально отримано фосфати кремнію, цирконію, кальцію, натрію і калію у складі стрижневих сумішей і показано, що ці зв'язувальні компоненти забезпечують достатній рівень міцності для виготовлення ливарних стрижнів будь-якої складності.



ЛИТЕРАТУРА

1. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. – СПб: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
2. 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.
3. Влияние клеящей способности металлофосфатных связующих на прочность смесей / В. И. Фокин, Н. В. Багрова и др. // Литейное производство. – 1998. – № 9. – С. 17-18.
4. Гамов Е. С. Модифицирование формовочных песков и регенерация отработанных ХТС металлофосфатами / Е. С. Гамов // Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок: Липецк, 1987. – С. 30.

Аннотация

Кеуш Д. В., Лютый Р. В.

Влияние атомно-кристаллических характеристик на процессы синтеза фосфатных связующих

Приведены литературные данные и расчёты авторов по определению атомно-кристаллических характеристик фосфатов различных металлов. Показано, что по уровню этих характеристик фосфаты кремния, циркония, натрия, калия и кальция теоретически должны быть наделены высокой связующей способностью, не ниже, чем известные фосфаты железа, хрома, алюминия, магния. Также расчётами подтверждено, что пиррофосфаты данных элементов имеют более прочную структуру, чем ортофосфаты. Для синтеза пиррофосфатов необходим нагрев свыше 200 °С. На основе изложенных положений получены принципиально новые неорганические связующие для стержневых смесей.

Ключевые слова

анион, ионный радиус, катион, прочность, связующее, сила поля, стержневая смесь, фосфат

Summary

Keush D., Luytyy R.

Influence of atomic-crystalline characteristics on the processes of synthesis of phosphate binders

In the article presents the literature data and the authors' calculations to determine the atomic-crystalline characteristics of the phosphates of various metals. It is shown that the level of these characteristics phosphates Si, Zr, Na, K and Ca theoretically should be endowed with high binding capacity, not less than the known phosphate Fe, Cr, Al, Mg. Also calculations confirmed that pyrophosphates these elements have a stronger structure than orthophosphate. For the synthesis of pyrophosphate needed heating above 200 °C. On the basis of the provisions set out produced fundamentally new inorganic binders for core mixtures. On the basis of the set out provisions obtained fundamentally new inorganic binders for core mixtures.

Keywords

anion, binder, cation, core mixture, field force, ionic radius, phosphate, strength

Поступила 22.09.2015

Телефон редакции журналов
«Металл и литьё Украины» и «Процессы литья»
(044) 424-04-10

Информация о журналах на сайте:

www.ptima.kiev.ua