

## МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

---

УДК 621.74

А.И. Евстигнеев, В.В. Петров, Э.А. Дмитриев, А.А. Тарасова

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ С СВЯЗУЮЩИМИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА МАГНИЯ

Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет

Представлены исследования нового типа неорганического связующего на основе сульфата магния. Исследованные связующие предназначены для получения песчаных литейных форм и стержней, отверждаемых тепловой сушкой.

*Ключевые слова:* песчаная форма, сульфат магния, неорганическое связующее.

#### Постановка задачи

Задача данной статьи – исследование новых неорганических связующих, обладающих следующими характеристиками: высокая прочность в отвержденном состоянии; легкая выбиваемость после затвердевания отливки; возможность многократной регенерации; низкая себестоимость и недефицитность; экологическая безопасность на всех технологических этапах и процессах утилизации.

Для синтеза неорганических связующих были отобраны следующие типы соединений: сульфаты и фосфаты. Фосфаты достаточно широко используются в литейном производстве как самостоятельные связующие. Сульфаты, согласно литературным данным, в качестве связующих начали внедряться в литейное производство с 2003 г., но в качестве неорганических клеев они известны достаточно давно. Так, известно [59, 150], что прочностные свойства смеси  $\text{SiO}_2$ , затворенного сульфатами или фосфатами некоторых металлов, изменяется в ряду  $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Co} > \text{Cu}$ , т. е. коррелируются с возрастанием силы поля катиона. Свойства алюмо-, ферро-, магний-фосфатных связующих применительно к литейному производству достаточно подробно изучены [64], и определены области их использования. Анализ свойств сульфатов металлов из представленного ряда показал, что наиболее подходящими по термостойкости для литейного производства являются сульфаты алюминия и магния, к тому же эти соединения производятся химической промышленностью в больших объемах и не являются дефицитными и дорогостоящими. Однако предварительные исследования показали, что смеси на основе кварцевого песка и сульфата алюминия после сушки нагревом ( $110\text{--}120^\circ\text{C}$ ) резко теряют прочность, тогда как смеси с сульфатом магния, наоборот, набирают прочность. Это связано со специфическими свойствами сульфата магния – плавиться при нагревании и в дальнейшем, по мере удаления кристаллизационной воды, кристаллизоваться, тем самым связывая зерна песка.

#### Исследование связующих свойств сульфата магния

Первоначально было выявлено, что сухая смесь кварцевого песка и мелкодисперсного порошка  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при нагревании не переходит в связанное состояние. По-видимому, это связано с тем, что мелкие частицы сульфата магния при нагревании достаточно быстро

теряют кристаллизационную воду, соответственно быстро минуют фазу плавления, за период которой не успевают сплавиться между собой и образовать устойчивые контакты с зернами наполнителя. При увлажнении смеси кварцевого песка и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  водой смесь в процессе сушки приобретает прочность за счет испарения воды и плавления с последующей кристаллизацией  $\text{MgSO}_4$  (рис. 1). Причем было замечено, что с увеличением влажности смеси ее прочность в сухом состоянии увеличивается. С целью изучения влияния влажности и температуры сушки на прочность смеси с сульфатом магния был разработан трехуровневый план эксперимента. Варьируемыми факторами были приняты влажность смеси и температура ее сушки. Исследуемая функция отклика – прочность смеси на разрыв. Варьирование факторов производилась на трех уровнях: влажность – 0,5, 2,5, 4,5 масс. ч., температура сушки – 100, 125, 150 °С. При проведении экспериментов смесь готовилась следующим образом: в сухой песок вводился порошок  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в количестве 5 масс. ч., после перемешивания в смесь вводилось расчетное количество воды с последующим перемешиванием. Сырую смесь с сульфатным связующим также подвергали испытанию на прочность, при этом было выявлено, что вода в смеси изменяет ее сырую прочность от 0 до 0,02 МПа, т. е. смесь в сыром состоянии имеет низкую прочность.

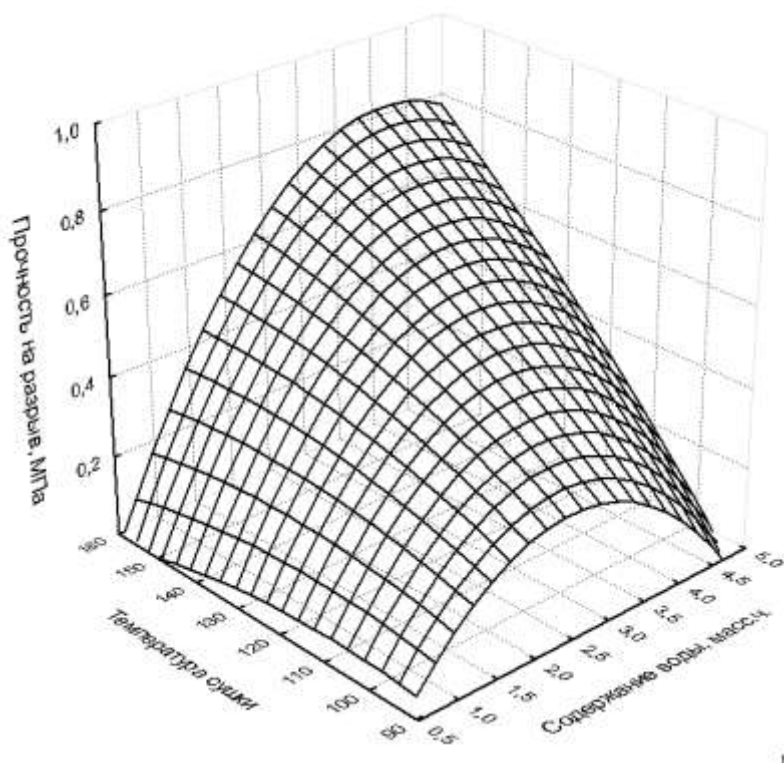


**Рис. 1. Структура смеси песка,  $\text{MgSO}_4$  и воды после сушки при температуре 180 °С (x 25)**

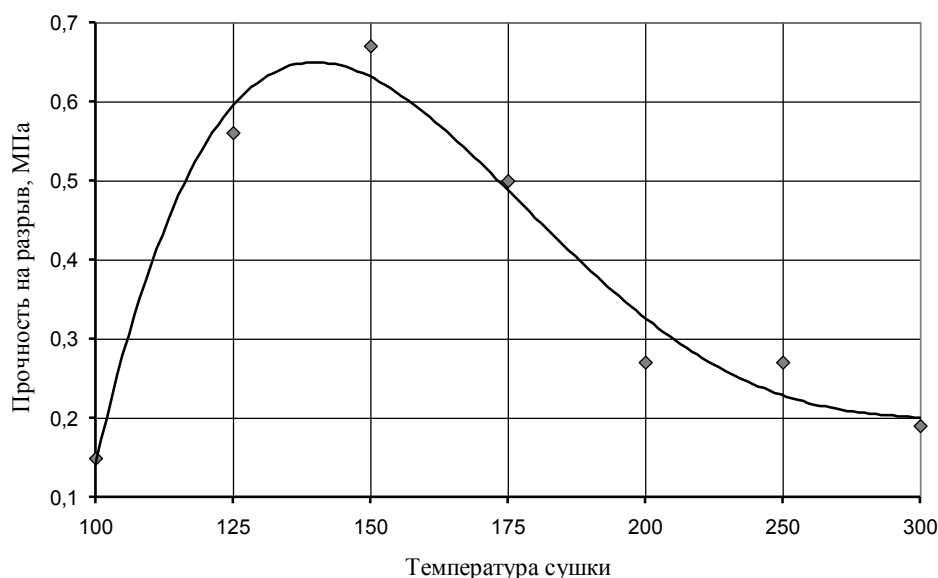
В результате обработки экспериментальных данных была получена поверхность отклика (рис. 2), из которой видно, что оптимальное количество воды зависит от температуры сушки. При минимальной температуре сушки (100 °С) оптимальное содержание воды в смеси соответствует 2,5–3,0 масс. ч. С увеличением температуры сушки оптимальное содержание воды несколько увеличивается. Так, при температуре сушки 150 °С оптимальное количество воды в смеси 4,0–4,5 масс. ч. Таким образом, с целью получения максимальной прочности смеси содержание  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и воды при условии, что температура последующей сушки смеси 150 °С, должно быть в соотношении 1 : 0,8–0,9.

Увеличение содержания воды в смеси выше оптимального приводит к некоторому падению прочности, что наиболее заметно при низких температурах сушки. Очевидно, что падение прочности при этом объясняется тем, что при высокой влажности смеси наблюдается наиболее интенсивная миграция  $\text{MgSO}_4$  в наполнителе вслед за парами воды, удаляющимися по порам смеси с поверхности образца в атмосферу.

Помимо содержания воды в смеси, значительное влияние на прочность оказывает и температура сушки. Так, при одинаковом содержании воды в смеси (к примеру 2,5 масс. ч.) прочность при температуре сушки 100 °С достигает 0,38 МПа, а при увеличении температуры сушки до 150 °С прочность повышается почти в два раза и достигает 0,67 МПа. Очевидно, что прочность образцов при различных температурах сушки зависит от получаемой структуры гидрата  $\text{MgSO}_4$ .



**Рис. 2. Зависимость прочности смеси на разрыв от содержания воды и температуры сушки**



**Рис. 3. Зависимость прочности смеси с связующим  $\text{MgSO}_4$  от температуры сушки**

С целью определения влияния структуры гидрата  $\text{MgSO}_4$  на прочность образцов была приготовлена смесь песка с содержанием 5 масс. ч.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с добавлением 3,5 масс. ч. воды. Из смеси изготавливались стандартные образцы «восьмерка», которые сушились при различных температурах и подвергались испытанию на прочность. В результате была получена зависимость прочности смеси от температуры сушки (рис. 3), из которой следует, что наиболее оптимальной с точки зрения получения максимальной прочности является температура сушки 140–150 °С.

Сопоставляя полученную зависимость (рис. 3) с данными термоанализа сульфата магния, можно видеть, что максимальной прочностью обладает моногидрат  $\text{MgSO}_4$ . Дальней-

шее обезвоживание приводит к резкому падению прочности с последующей ее стабилизацией при температуре от 300 °С. При нагреве отвержденной смеси до 1000 °С смесь практически полностью разрушается, что вызвано механическим разрушением связующего в манжетах.

Результаты исследования смесей с использованием в качестве связующего  $MgSO_4$  показали возможность его использования в качестве связующего в формовочных и стержневых смесях. Сульфат магния термически устойчив до температуры 1100 °С, что позволит использовать его в качестве связующего при литье цветных сплавов и чугуна. Способность  $MgSO_4$  восстанавливать содержание воды в кристаллизационной решетке позволит легко регенерировать отработанные смеси.

Однако, в ходе исследований связующих свойств  $MgSO_4$  были выявлены существенные недостатки:

- низкая прочность смеси песка с  $MgSO_4$  в сыром состоянии;
- невысокая прочность смеси в отвержденном состоянии, что затрудняет использование сульфата магния для получения сложных стержней и форм.

Для устранения выявленных недостатков дальнейшие исследования проводились в направлении улучшения свойств сульфата магния путем получения на его основе двойных солей. Наилучшие результаты были получены при добавлении к  $MgSO_4$  сульфатов и ряда водорастворимых полимеров.

#### Исследование связующих свойств смеси солей $MgSO_4 - Na_2SO_4$

Исследования изменения прочностных свойств смеси песка с смесью солей  $MgSO_4-Na_2SO_4$  проводились следующим образом: в раствор  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  с водой (1 : 0,9) вводилось заданное количество  $Na_2SO_4$  (10, 20, 30, 40 % от массы порошка  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , содержащегося в растворе), полученный раствор смеси солей вводили в кварцевый песок фракции 04 в количестве 5 % массы сухой двойной соли в растворе. Сформированные из полученных смесей образцы «восьмерка» отверждались при температуре 150 °С до полной стабилизации массы. Изменение прочности полученных образцов от содержания  $Na_2SO_4$  в связующем  $MgSO_4$  представлено на рис. 4.

Полученная зависимость показывает, что увеличение содержания  $Na_2SO_4$  в  $MgSO_4$  повышает прочностные свойства смеси. Причем при содержании в  $MgSO_4$  до 30 %  $Na_2SO_4$  прочность смеси увеличивается практически в 2,2 раза.

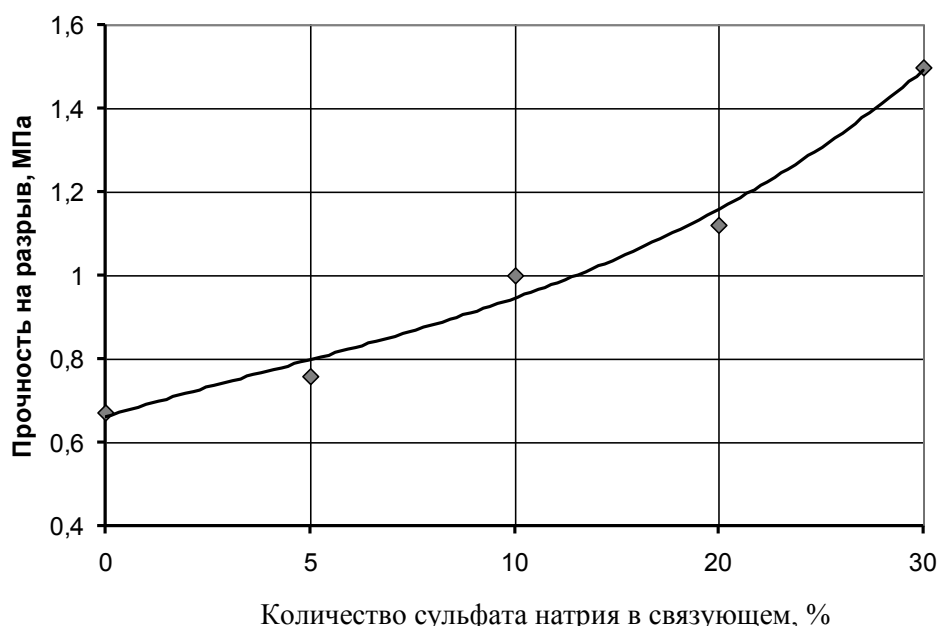
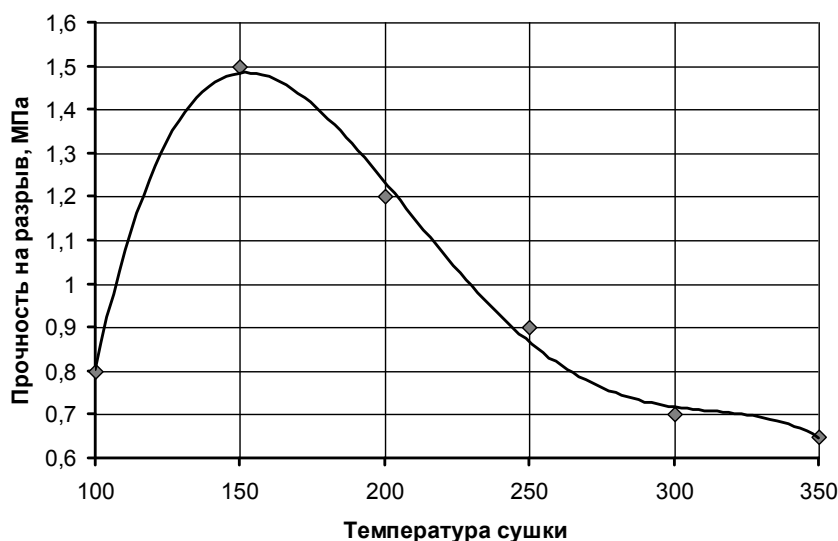


Рис. 4. Влияние количества  $Na_2SO_4$  в связующем  $MgSO_4$  на прочность песчаной смеси

Увеличение содержания  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в  $\text{MgSO}_4$  более чем на 30 % приводит к резкому падению прочности. Так, в случае модифицирования  $\text{MgSO}_4$  40 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  прочность на разрыв песчаной смеси упала до 0,4 МПа.

Анализ структур отвержденных смесей, содержащих в качестве связующего смесь солей  $\text{MgSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , показал, что при содержании в связующем  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в количестве от 10 до 30 % затвердевшее связующее находится на поверхности зерен и в местах их контакта в виде прозрачной стекловидной пленки, а в случае содержания в связующем более 30 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  затвердевшее связующее имеет преимущественно белый матовый цвет с белыми кристаллическими вкраплениями. Очевидно, что отдельные кристаллические вкрапления в основной массе связующего играют роль концентраторов напряжений, что приводит к падению прочности связующего и, как следствие, всей смеси в целом.

Прочность отвержденной смеси, содержащей в качестве связующего смесь солей  $\text{MgSO}_4$  - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , так же, как и при использовании в качестве связующего  $\text{MgSO}_4$  в чистом виде, во многом зависит от температуры сушки (рис. 5). Максимальная прочность достигается при температуре сушки 150 °С, с повышением температуры прочность смеси снижается до 0,7–0,65 МПа, что, как и при использовании чистого  $\text{MgSO}_4$ , обусловлено полным обезвоживанием связующего.



**Рис. 5.** Зависимость прочности смеси кварцевого песка с связующим  $\text{MgSO}_4$ , содержащим 30 масс. ч.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , от температуры сушки

Следует отметить, что при использовании смеси солей  $\text{MgSO}_4$  - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в структуре смеси, высушенной при температурах 300 – 400 °С, растрескивание манжет в смеси не обнаружено. При прокаливании (до 1000 °С) смеси с связующим  $\text{MgSO}_4$  - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  отслоение связующего от зерен и растрескивание манжет также не было обнаружено, что, очевидно, связано с плавлением входящего в состав связующего  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при температуре 790 °С. Плавление  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  способствует снятию внутренних напряжений, возникающих в связующем при высокотемпературном нагреве.

Использование  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в составе связующего на основе  $\text{MgSO}_4$  позволяет повысить прочность смеси в отвержденном состоянии, но при этом связующее  $\text{MgSO}_4$  - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , как и связующее на основе чистого  $\text{MgSO}_4$ , значительно теряет прочность при температурах от 150 до 300 °С.

### Выводы

В ходе исследований установлено:

- прочность смесей с связующим на основе сульфата магния зависит от содержания в них воды. Оптимальным является содержание воды в соотношении связующее – вода 1 : 0,8–0,9;

• максимальной прочностью обладает моногидрат сульфата магния, получаемый при температуре сушки смеси 150 °С. Последующее полное обезвоживание MgSO<sub>4</sub>, происходящее при более высоких температурах сушки, снижает прочность смеси за счет разрыхления и частичного растрескивания пленки связующего;

• при введении в состав связующего MgSO<sub>4</sub> добавки Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 30% путем их совместного растворения в воде прочность связующего и, как следствие, всей смеси после сушки резко возрастает. Однако при этом выявлено, что термостабильность синтезированного связующего MgSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> значительно хуже связующего на чистом MgSO<sub>4</sub>. Так, с повышением температуры смеси с связующим MgSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 350 °С ее прочность падает практически на 60 %

*Дата поступления  
в редакцию 30.03.2010*

**A.I. Evstigneev, V.V. Petrov, E.A. Dmitriev, A.A. Tarasova**

**RESEARCH OF PROPERTIES OF MIXES BINAERS BASED  
ON MAGNESIUM SULPHATE**

The article presents investigations of a new type of inorganic binaers based on magnesium sulphate. Information on the effect of initial humidity of moulding sand and drying temperature on the strength properties of hardened sand is given.

*Key words:* sand of moulding, magnesium sulphate, inorganic binaers.