Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ТИШКОВЕЦЬ МАРІЯ ВЯЧЕСЛАВІВНА

УДК 621.742

ДИСЕРТАЦІЯ

СТВОРЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ І ПРОЦЕСІВ ФОРМОУТВОРЕННЯ ЛИВАРНИХ СТРИЖНІВ НА ЇХ ОСНОВІ

136 Металургія
13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня *доктора філософії*

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ *М. В. Тишковець*

Науковий керівник: *Лютий Ростислав Володимирович, к. т. н., доцент*

Київ – 2022

АНОТАЦІЯ

Тишковець М. В. Створення неорганічних зв'язувальних компонентів і процесів формоутворення ливарних стрижнів на їх основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 Механічна інженерія за спеціальністю 136 Металургія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2022.

Дисертацію присвячено створенню нових екологічно безпечних фосфатних зв'язувальних компонентів (ЗК) зі стабільним хімічним та мінералогічним складом, розробленню спрощених технологій їх отримання та реалізацію процесів формоутворення ливарних стрижнів на їх основі з підвищеними технологічними властивостями для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів.

З метою створення нових неорганічних ЗК проведено аналіз фізико-хімічних процесів, які відбуваються у системах ортофосфорної кислоти з неорганічними солями натрію, теоретично встановлено нові варіанти синтезу фосфатних ЗК та підтверджено їх на практиці. Досліджено кінетику утворення ЗК у системах ортофосфорної кислоти з карбонатом, триполіфосфатом та хлоридом натрію (Na_2CO_3, $Na_5P_3O_{10}$, NaCl). Зокрема, вперше установлено механізм утворення фосфатів натрію із зв'язувальними властивостями в результаті прямої хімічної взаємодії хлориду натрію з ортофосфорною кислотою.

З метою визначення фазового та мінералогічного складу ЗК, утворених внаслідок взаємодії неорганічних солей натрію з ортофосфорною кислотою, установлено, що ЗК, які утворюються при нормальній температурі або при нагріванні не вище 150 °С, мають будову ортофосфатів, при 150…250 °С – пірофосфатів, а при 250...300 °С – метафосфатів натрію.

З метою дослідження динаміки структурних перетворень під час нагрівання ЗК, утворених у системах ортофосфорної кислоти з триполіфосфатом натрію та сульфатом алюмінію, розроблено опис їх механізмів термічних перетворень. Зокрема, визначено фазовий склад фосфосульфатного ЗК, утвореного із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію, при різних температурах в інтервалі від 200 до 1000 °С. Установлено, що під час нагрівання відбувається поступове видалення кристалогідратної води, перетворення метафосфату алюмінію на ортофосфат, термічний розпад сульфату алюмінію. Установлено, що у складі натрійфосфатного ЗК, утвореного із ортофосфорної кислоти та триполіфосфату натрію, у складі суміші під час нагрівання відбуваються перетворення пірофосфату натрію на метафосфат в інтервалі 200…300 °С, який після розплавлення при температурі близько 550 °С і подальшого затвердіння при охолодженні переходить в аморфний стан.

З метою дослідження залежності фізико-механічних властивостей стрижневих сумішей від їх складу вперше встановлено закономірності впливу кристалічної будови синтезованих фосфатів натрію на їх зв’язувальну здатність у складі формувальних та стрижневих сумішей. Показано, що найбільшу міцність забезпечує двозаміщений пірофосфат натрію – $Na_2H_2P_2O_7$, який утворюється у системі триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою. Це пояснюється наявністю водневих зв’язків та співвідношенням іонних радіусів Na^+ та $P_2O_7^{4-}$, яке дорівнює 0,196.

Розроблено два варіанти синтезу фосфосульфатного та натрійфосфатних ЗК. Перший варіант передбачає утворення сухих ЗК під час витримки сульфату алюмінію або триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою при температурі 200 °С, з масовими співвідношеннями 10:1 та 5:1 відповідно. За другим варіантом ЗК утворюються безпосередньо під час теплового зміцнення стрижнів (150…300 °С) із розчинів сульфату алюмінію (10…20%), триполіфосфату (20…30%), хлориду (25…30%), карбонату (25…30%) натрію в ортофосфорній кислоті.

З метою визначення оптимальних рецептур стрижневих сумішей проведено плановані експерименти та математичне оброблення їх результатів. Фосфосульфатний ЗК при вмісті в суміші 3,0…3,5% забезпечує міцність при стисканні 2,5…3,0 МПа, ЗК на основі ортофосфорної кислоти та NaCl при вмісті 4,5…5,0% – 2,8…3,0 МПа, ЗК на основі ортофосфорної кислоти та Na_2CO_3 при вмісті 3,0…3,2% – 2,6…2,8 МПа, ЗК на основі ортофосфорної кислоти та $Na_5P_3O_{10}$ при вмісті 4,5…5,0% – 3,2…3,6 МПа.

Проведені лабораторні випробування розроблених стрижневих сумішей та визначено їх робочі властивості. Після заливання залізовуглецевими розплавами стрижні з фосфосульфатним ЗК мають мінімальну залишкову міцність, що зумовлено термічною деструкцією цього ЗК при нагріванні. У складі стрижнів з усіма натрійфосфатними ЗК під час нагрівання утворюється розплав метафосфату натрію, що сприяє значному збільшенню їх залишкової міцності, однак через водорозчинність метафосфату натрію забезпечується мінімальна робота вибивання стрижнів.

Практичне значення результатів дисертації обумовлене тим, що на основі теоретичних досліджень створено нові технології синтезу фосфатних ЗК та розроблено на їх основі стрижневі суміші з підвищеними технологічними властивостями для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів. Процеси синтезу ЗК прості, малоопераційні, потребують мінімуму матеріалів та можуть бути реалізовані як у складі стрижневої суміші під час теплового зміцнення стрижня, так і перед приготуванням суміші на хімічному підприємстві або безпосередньо у ливарному цеху. Готові ЗК мають практично необмежений термін придатності, максимально екологічні.

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес на кафедрі ливарного виробництва ІМЗ імені Є. О. Патона Національного технічного університету України «КПІ імені Ігоря Сікорського».

Результати теоретичних досліджень та їх практичної реалізації щодо створення нових неорганічних зв’язувальних матеріалів на основі фосфатів алюмінію та натрію, а також технологій виготовлення ливарних стрижнів з

використанням розроблених матеріалів увійшли до змісту навчальних дисциплін: «Формувальні матеріали» (бакалаврський рівень, 5 семестр, розділ «Зв’язувальні компоненти») та «Технологія ливарної форми» (бакалаврський рівень, 6 семестр, розділ «Ливарні стрижні»).

Ключові слова: залізовуглецевий сплав, виливок, стрижнева суміш, сульфат алюмінію, триполіфосфат натрію, хлорид натрію, карбонат натрію, метафосфат натрію, термогравіметричний аналіз, технологія синтезу, зв’язувальний компонент.

ABSTRACT

Tyshkovets M. V. The formation of inorganic binders and processes of production of foundry cores on their based. – The qualification scientific work presented as a manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 13 Mechanical Engineering, major in 136 Metallurgy. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2022.

The dissertation is devoted to the formation of new environmentally friendly phosphate binders with stable chemical and mineralogical composition, the development of simplified technology for their production and implementation of processes of forming foundry cores based on them with improved technological properties for iron-carbon alloy castings.

In order to create new inorganic binders, the analysis of physicochemical processes occurring in orthophosphoric acid systems with inorganic sodium salts was carried out, new variants of phosphate binder synthesis were theoretically established and confirmed in practice. The kinetics of binder formation in systems of phosphoric acid with carbonate, tripolyphosphate, and sodium chloride (Na_2CO_3, $Na_5P_3O_{10}$, NaCl) has been studied. In particular, the mechanism of formation of sodium phosphates with binding properties as a result of direct chemical interaction of sodium chloride with orthophosphoric acid was established for the first time.

In order to determine the phase and mineralogical composition of the binder components formed by the interaction of inorganic sodium salts with orthophosphoric acid, it was found that binders formed at normal temperature or heat not exceeding 150 ℃ have the structure of orthophosphates, at 150…250 ℃ – pyrophosphates, and at 250…300 ℃ – sodium metaphosphates.

In order to study the dynamics of structural transformations during heating of binders formed in systems of orthophosphoric acid with sodium tripolyphosphate and aluminum sulfate, descriptions of the mechanisms of thermal transformations have been developed. In particular, the phase composition of phosphosulfate binder formed

from orthophosphoric acid and aluminum sulfate at different temperatures in the range from 200 to 1000 °C was determined. It has been established that when heated, there is a gradual removal of crystalline water, the transformation of aluminum metaphosphate into orthophosphate, and thermal decomposition of aluminum sulfate. It has been established that in the composition of the sodium phosphate binder formed from orthophosphoric acid and sodium tripolyphosphate, as part of the mixture, when heated, sodium pyrophosphate is converted into metaphosphate in the range of 200…300 °C, which, after melting at a temperature of about 550 °C and the next hardening, passes into amorphous state.

In order to study the dependence of physical and mechanical properties of core mixtures on their composition, for the first time the regularities of the influence of the crystal structure of synthesized sodium phosphates on their binding capacity in the composition of molding and core mixtures were established. It has been shown that disubstituted sodium pyrophosphate $Na_2H_2P_2O_7$, which is formed in the system of sodium tripolyphosphate with phosphoric acid, provides the greatest strength. This is explained by the presence of hydrogen bonds and the ratio of the ionic radii of Na^+ and $P_2O_7^{4-}$ equal to 0.196.

Two variants of phosphosulfate and sodium phosphate binder synthesis have been developed. The first option provides for the formation of dry binders by holding aluminum sulfate or sodium tripolyphosphate with phosphoric acid at a temperature of 200 °C with mass ratios of 10:1 and 5:1, respectively. According to the second option, the binders are formed directly during the thermal hardening of the cores (150…300 °C) from solutions of aluminum sulfate (10…20%), tripolyphosphate (20…30%), chloride (25…30%), carbonate (25…30%) sodium in orthophosphoric acid.

In order to determine the optimal formulations of core mixtures, the planned experiments and mathematical processing of their results were carried out. Phosphosulfate binder at a content of 3.0...3.5% in the mixture provides compressive strength of 2.5...3.0 MPa, a binder based on orthophosphoric acid and NaCl at a content of 4.5… 5.0% – 2.8…3.0 MPa, binder based on orthophosphoric acid and Na_2CO_3 at a content of 3.0… 3.2% – 2.6…2.8 MPa, binder based on orthophosphoric acid and $Na_5P_3O_{10}$ at a content of 4.5…5.0% – 3.2…3.6 MPa.

Laboratory tests of the developed core mixtures were carried out and their working properties were determined. Cores with phosphosulfate binder after pouring iron-carbon melts have a minimum residual strength due to thermal destruction of this binder when heated. In the composition of the cores with all the sodium phosphate binder, when heated, a melt of sodium metaphosphate is formed, which contributes to a significant increase in their residual strength, however, due to the water solubility of sodium metaphosphate, the minimum work of knocking out the cores is provided.

The practical significance of the results of the dissertation is due to the fact that, on the basis of theoretical research, new technologies for the synthesis of phosphate binders have been created and core mixtures with improved technological properties have been developed on their basis for the manufacture of castings from iron-carbon alloys. The processes of synthesis of binders are simple, low-operational, require a minimum of materials and can be implemented as part of the core mixture during thermal hardening of the core, and before preparing the mixture at a chemical plant or directly in the foundry. Ready-made binders have a virtually unlimited shelf life; they are as environmentally friendly as possible.

The results of the dissertation work have been introduced into the educational process at the Department of Foundry Production, E. O. Paton Educational and Research Institute of Materials Science and Welding, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”.

The results of theoretical research and their practical implementation on the creation of new inorganic binders based on aluminum and sodium phosphates, as well as technologies for making foundry cores using the developed materials are included in the content of disciplines: “Molding materials” (Bachelor’s degree, 5th semester, section “Binders”) and “Foundry technology” (Bachelor’s degree, 6th semester, section “Foundry cores”).

Keywords: iron-carbon alloy, casting, core mixture, aluminum sulfate, sodium tripolyphosphate, sodium chloride, sodium carbonate, sodium metaphosphate, thermogravimetric analysis, synthesis technology, binder.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Основні результати дисертаційної роботи викладено в 36 публікаціях, у тому числі: 1 закордонна монографія, 5 статей, 1 з яких – у закордонному виданні, що входить до наукометричних баз Scopus та WoS, ще 2, які входять до наукометричних баз Scopus та WoS, та 2 фахові статті, категорії «Б», також опубліковано 1 патент та 28 тез доповідей на міжнародних науково-технічних і науково-практичних конференціях та 1 стаття в іншому виданні.

1. Tyshkovets Mariia, Liutyi Rostyslav, Liuta Daria. (2021). *Physico-chemical fundamentals of synthesis of binding materials from orthophosphoric acid and inorganic salts of metals*. Prospective global scientific trends: Innovative technology, transport, security. Monographic series «European Science». Book 7. Part 8. Chapter 1, 8-45.doi: https://doi.org/10.30890/2709-2313.2021-07-08-015. *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментів, побудова графічних залежностей та формулювання висновків.

2. Tyshkovets M., Luityi R., Petryk I., Myslyvchenko O., Luita D., Fyodorov M. (2022). Investigating sodium phosphate binders for foundry production. *Advances in Industrial and Manufacturing Engineering, 4*, 1-9.doi: https://doi.org/10.1016/j.aime.2022.100082. *Особистий внесок здобувача:* підготовка зразків до дослідження, виконання експериментів.

3. Tyshkovets M. V., Liutyi R. V., Liuta D. V. (2020). Foundry core mixtures with orthophosphoric acid and different aluminum-containing compounds. *Physics and chemistry of solid state, 21(1),* 176-184. doi: https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.176-184. *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментальних досліджень, побудова графічних залежностей, аналіз та підготовка до публікації отриманих даних, переклад статті.

4. Tyshkovets M. V., Liutyi R. V., Liuta D. V., Sheiko O. I. (2020). Physical and chemical fundamentals of sodium phosphate use in foundry production. *Physics and chemistry of solid state, 21(4),* 756-763. doi: https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.756-763. *Особистий внесок здобувача:* підготовка зразків, виконання

експериментів, формулювання висновків, підготовка та оформлення статті до публікації.

5. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Дорошенко В. С. (2021). Дослідження процесів тверднення стрижневих сумішей з фосфатними зв'язувальними компонентами, в тому числі для адитивного формування. *Метал і литво України, 1(324),* 61-69. doi: https://doi.org/10.15407/steelcast2021.01.061. *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментів, обговорення результатів та формулювання висновків.

6. Лютий Р. В., **Тишковець М. В.,** Люта Д. В. (2021). Створення сухих фосфатних зв'язувальних матеріалів для ливарних стрижнів. *Металургійна та гірничорудна промисловість*. 3, 18-28. doi: http://doi.org/10.34185/0543-5749.2021-3-18-28. *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментальної частини та формулювання висновків.

7. Скирденко М. В., Кеуш Д. В., Лютий Р. В. (2017). Технологічні властивості стрижневих сумішей, які зміцнюються при взаємодії ортофосфорної кислоти з компонентами наповнювача. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні*, 2, 9-12. doi: https://doi.org/10.20535/2519-450x.2.2017.119169. *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментів, оформлення статті.

8. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Дорошенко В. С., Шинський О. Й. (2021). Патент України 148770. Київ: ДП «Український інститут інтелектуальної власності». *Особистий внесок здобувача:* реалізація експериментальної частини корисної моделі.

9. Скирденко М. В., Кеуш Д. В., Лютий Р. В., Пивощук А. Р. (Ред.). (2016). *Вогнетривка суміш із фосфатом натрію для виготовлення ливарних стрижнів*, Матеріали для роботи в екстремальних умовах-6. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментів.

10. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Кеуш Д. В., Пивощук А. Р. (Ред.). (2017). *Нові стрижневі суміші для ливарного виробництва*, Прикладні науково-технічні дослідження. Івано-Франківськ: Академія технічних наук України. *Особистий внесок здобувача:* аналіз отриманих результатів, оформлення тексту.

11. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Кеуш Д. В., Пивощук А. Р. (Ред.). (2017). *База формувальних матеріалів України*, Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* аналіз літературних даних, оформлення тези.

12. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Кеуш Д. В., Пивощук А. Р. (Ред.). (2017). *Новые стержневые смеси с неорганическими связующими и комбинированным наполнителем*, Литье, Металлургия. Запоріжжя. *Особистий внесок здобувача:* аналіз експериментальних даних, оформлення тексту.

13. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Кеуш Д. В. (Ред.). (2017). *Зв'язувальний компонент із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію для стрижневих сумішей*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* розроблення технології отримання зв'язувального компонента, визначення властивостей стрижневої суміші.

14. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2017). *Теоретичні основи отримання фосфатних зв'язувальних компонентів*, Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві. Краматорськ: Донбаська державна машинобудівна академія. *Особистий внесок здобувача:* дослідження властивостей стрижневих сумішей.

15. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Кущерева А.С. (Ред.). (2018). *Технологія синтезу і фазовий склад фосфатних зв'язувальних компонентів для ливарних стрижнів*, Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* підготовка зразків для проведення фазового аналізу, аналіз результатів.

16. Скирденко М. В., Лютий Р. В. (Ред.). (2018). *Дослідження дії рідких затверджувачів на суміші з фосфатними зв'язувальними компонентами*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментів та формулювання висновків.

17. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Кущерева А.С. (Ред.). (2018). *Дослідження процесів зміцнення сумішей з алюмінатом натрію*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* планування і реалізація експериментів, оброблення результатів та побудова графічних залежностей.

18. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2018). *Матеріали для виготовлення стрижнів – резерв підвищення якості ливарної продукції*, Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах. Запоріжжя: Національний університет «Запорізька політехніка». *Особистий внесок здобувача:* узагальнення результатів проведених експериментів то оформлення тексту.

19. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2018). *The development of foundry core technologies*, Матеріали для роботи в екстремальних умовах-8. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* оброблення результатів експериментів, підготовка презентації.

20. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Прилуцький М. І. (Ред.). (2019). *Невідомі факти про теплофізичні властивості ливарних формувальних сумішей*, Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* аналіз літературних джерел та формулювання висновків.

21. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2019). *Наукові основи класифікації зв'язувальних компонентів у ливарному виробництві*, Литво, Металургія. Запоріжжя. *Особистий внесок здобувача:* аналіз накопиченого досвіду використання зв'язувальних матеріалів та удосконалення системи їх класифікації.

22. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2019). *Система класифікації формувальних і стрижневих сумішей*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* проведення аналітичного огляду та оформлення тексту.

23. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2019). *Нові матеріали для ливарних форм*, Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві. Краматорськ: Донбаська державна машинобудівна академія. *Особистий внесок здобувача:* аналіз результатів проведених експериментів та оформлення тези.

24. Skyrdenko M. V.,Liutyi R. V. (Eds.). (2019). *Perspective materials for foundry molds and cores*, Perspectives of world science and education. Osaka. *Особистий внесок здобувача:* проведення експериментів, формулювання висновків та переклад тексту.

25. Скирденко М. В., Лютий Р. В., (Ред.). (2019). *Створення і застосування неорганічного зв'язувального матеріалу для ливарних стрижнів*, Матеріали для роботи в екстремальних умовах-9. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* реалізація технології отримання неорганічного зв'язувального матеріалу та проведення експериментів з ним.

26. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2020). *Екологічні передумови використання фосфатів натрію у ливарному виробництві*, Прикладні науково-технічні дослідження. Івано-Франківськ: Академія технічних наук України. *Особистий внесок здобувача:* дослідження впливу фосфатів натрію на екологію за даними різних джерел, розроблення фосфатного зв'язувального матеріалу для ливарного виробництва.

27. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Шейко О. І. (Ред.). (2020). *Перспективи використання фосфатів натрію в ливарному виробництві*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* дослідження властивостей стрижневих сумішей з новими зв'язувальними матеріалами.

28. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2020). *Еволюція фосфатних зв'язувальних компонентів у ливарному виробництві*, Литво, Металургія. Запоріжжя. *Особистий внесок здобувача:* проведення аналітичного огляду та формулювання висновків.

29. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Шейко О. І. (Ред.). (2020). *Екологічний зв'язувальний матеріал для ливарного виробництва*, Матеріали для роботи в екстремальних умовах-10. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментів та формулювання висновків.

30. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2021). *Створення екологічних зв'язувальних матеріалів на основі фосфатів натрію для ливарного виробництва*, Прикладні науково-технічні дослідження. Івано-Франківськ: Академія технічних наук України. *Особистий внесок здобувача:* розроблення зв'язувальних матеріалів на основі фосфатів натрію, дослідження властивостей стрижневих сумішей.

31. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2021). *Наукові основи утворення зв'язувальних компонентів із ортофосфорної кислоти і неорганічних солей металів*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* узагальнення результатів проведених експериментів та формулювання висновків.

32. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Шейко О. І. (Ред.). (2021). *Теоретичні основи створення зв'язувальних матеріалів на основі фосфатів натрію для ливарного виробництва*, Управління якістю в освіті та промисловості: досвід, проблеми та перспективи. Львів: Львівська Піраміда. *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментів, оформлення тексту.

33. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2021). *Технології створення екологічних формувальних матеріалів для ливарного виробництва*, Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах. Запоріжжя: Національний університет «Запорізька політехніка». *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментів, обговорення та узагальнення результатів.

34. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2021). *Наукові основи створення екологічних зв'язувальних матеріалів для ливарного виробництва*, Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві. Краматорськ: Донбаська державна машинобудівна академія. *Особистий внесок здобувача:* відпрацювання технології створення

зв’язувальних матеріалів на основі фосфатів натрію та алюмінію, формулювання висновків.

35. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2021). *Синтез фосфатних зв’язувальних матеріалів для виготовлення ливарних стрижнів*, Матеріали для роботи в екстремальних умовах-11. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* виконання експериментів, побудова графічних залежностей та оформлення тексту.

36. Лютий Р.В., **Тишковець М.В.,** Люта Д.В. (Ред.). (2022). *Екологічні показники стрижневих сумішей з фосфатними зв’язувальними компонентам.* Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. *Особистий внесок здобувача:* аналіз літературних даних, побудова діаграм.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 19
ВСТУП 21
РОЗДІЛ 1. ЗВ'ЯЗУВАЛЬНІ КОМПОНЕНТИ ДЛЯ ЛИВАРНИХ СТРИЖНІВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ РОЗВИТКУ 27
1.1 Характеристика сучасних стрижневих сумішей та вимоги до них 27
1.2 Стрижневі суміші, які зміцнюються при нагріванні 30
1.2.1 Суміші з органічними зв'язувальними компонентами 30
1.2.2 Суміші з неорганічними зв'язувальними компонентами 31
1.3 Фосфатні зв'язувальні компоненти 34
1.3.1 Особливості використання фосфатних зв'язувальних компонентів у ливарному виробництві 34
1.3.2 Фізико-хімічні процеси зміцнення фосфатних сумішей 35
1.4 Процеси синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів 40
1.5 Вогнетривкі суміші з фосфатними зв'язувальними компонентами 45
1.6 Висновки та постановка задач дисертаційної роботи 51
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ 54
2.1 Матеріали 54
2.2 Термодинамічні розрахунки 54
2.3 Фазовий та термічний аналіз 55
2.4 Технології приготування стрижневих сумішей 57
2.5 Визначення властивостей стрижневих сумішей 58
2.6 Планування експериментів та оброблення даних 60
2.7 Методика виготовлення стрижнів і заливання форм 62
РОЗДІЛ 3. ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИЙ КОМПОНЕНТ ІЗ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ І СУЛЬФАТУ АЛЮМІНІЮ ТА СТРИЖНЕВА СУМІШ НА ЙОГО ОСНОВІ 64
3.1 Процес утворення та загальна характеристика зв'язувального компонента 64

3.2 Динаміка термічних перетворень фосфосульфатного зв'язувального компонента 68
3.3 Дослідження способів приготування стрижневої суміші 72
3.4 Дослідження властивостей стрижневої суміші із сухим фосфосульфатним зв'язувальним компонентом 74
3.5 Дослідження властивостей стрижневої суміші з розчином сульфату алюмінію в ортофосфорній кислоті 81
3.6 Висновки по розділу 3 83
РОЗДІЛ 4. ЗВ'ЯЗУВАЛЬНІ КОМПОНЕНТИ ІЗ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ І НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ НАТРІЮ ТА СТРИЖНЕВІ СУМІШІ НА ЇХ ОСНОВІ 85
4.1 Дослідження кінетики взаємодії неорганічних солей натрію з ортофосфорною кислотою 85
4.1.1 Взаємодія карбонатів натрію з ортофосфорною кислотою 85
4.1.2 Взаємодія хлориду натрію з ортофосфорною кислотою 88
4.1.3 Взаємодія триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою 90
4.2 Аналіз фазового складу і структурних перетворень у системах ортофосфорної кислоти з неорганічними солями натрію 91
4.3 Дослідження властивостей стрижневих сумішей з ортофосфорною кислотою і неорганічними солями натрію 103
4.3.1 Стрижневі суміші з ортофосфорною кислотою і карбонатом натрію 103
4.3.2 Стрижневі суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію... 112
4.3.3 Стрижневі суміші з ортофосфорною кислотою і триполіфосфатом натрію 116
4.4 Висновки 120
РОЗДІЛ 5. ВЛАСТИВОСТІ РОЗРОБЛЕНИХ СУМІШЕЙ ТА ЇХ ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ 122
5.1 Стійкість розроблених стрижневих сумішей до утворення пригару 122
5.2 Шорсткість литих поверхонь 128
5.3 Гігроскопічність стрижневих сумішей 134

5.4 Дослідження умов вилучення стрижнів із виливків 136
5.4.1 Вибиваємість стрижневих сумішей 136
5.4.2 Вилучення стрижнів за допомогою води 137
5.5 Економічна ефективність розроблених матеріалів 140
5.6 Висновки по розділу 5 142
ВИСНОВКИ 143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 145
ДОДАТКИ 158

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЗК – зв’язувальний компонент(и);

ХТС – холоднотвердна суміш;

МБС – мікроскоп стереоскопічний;

ДТГА – диференційний термогравіметричний аналіз;

ДСК – диференційна сканувальна калориметрія;

ТПФН – триполіфосфат натрію;

АМФ – алюмомагнійфосфатний зв’язувальний компонент;

АЦМФ – алюмоцинкмагнійфосфатний зв’язувальний компонент;

АБФ – алюмоборфосфатний зв’язувальний компонент;

АХФ – алюмохромфосфатний зв’язувальний компонент;

АФ – алюмофосфатний зв’язувальний компонент;

РЗМ – рідкоземельний(і) метал(и);

КЗ – кубовий залишок;

ПАР – поверхнево-активна речовина;

МІТ – Масачусетський інститут технологій;

ЛТІ – Ленінградський технічний інститут;

Ме – метал;

РС – рідке скло;

(О)ЦКП – (ортогональний) центральний композиційний план;

$б_р$ – міцність при розтягуванні;

$б_{ст}$ – міцність при стисканні;

γ – густина, щільність;

t, T – температура;

τ – тривалість, час;

ΔG_T – ізобарно-ізотермічний потенціал (енергія Гіббса);

r_k – іонний радіус катіона;

r_a – іонний радіус аніона;

$n_в$ – кількість валентних електронів;

$\frac{n_e}{r_k^2}$ – сила поля катіона;

мВт – міліват;

МПа – мегапаскаль;

°С – градус за Цельсієм;

мм – міліметр;

мкм – мікрометр;

нм – нанометр;

мас. ч. – масова частина;

т – тонна;

г – грам;

мг – міліграм;

год – година;

хв – хвилина;

Å – ангстрем;

pH – водневий показник або ступінь кислотності;

град. – градус;

к-та – кислота.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Для забезпечення темпів розвитку технологій формоутворення, які відповідають загальному рівню ливарних процесів, актуальними завданнями є розроблення нових екологічних і економічно ефективних матеріалів із заданим комплексом функціональних властивостей [1, 2].

Для виготовлення ливарних форм і стрижнів традиційно використовують піщано-смоляні суміші, які мають ряд відомих недоліків, особливо під час виготовлення сталевих і чавунних виливків. До них відносяться обмежена термічна стійкість (не більше 750 °С), необхідність використання більш дорогих високоякісних наповнювачів [3]. Все більше уваги приділяється екологічним вимогам. Викиди шкідливих газів на етапах виготовлення форм та заливання [4] поступово обмежують на законодавчому рівні використання піщано-смоляних сумішей.

Вказані фактори призвели до того, що у провідних країнах світу активізувалися пошуки неорганічних екологічно безпечних зв'язувальних компонентів (ЗК). Найбільшу увагу вчені приділяють дослідженням фосфатних [5, 6, 7] та силікатних (на основі рідкого скла) систем [8]. Фосфати є більш перспективними з точки зору забезпечення необхідного комплексу властивостей стрижневих сумішей, максимально екологічними, доступними. Крім цього, вже відомі приклади їх успішного використання у ливарному виробництві [9-10].

Важливим науковим питанням залишається технологія синтезу фосфатних зв'язувальних матеріалів. У всіх відомих прикладах, які відносяться до ливарного виробництва, а також до інших галузей техніки, існують дві основні схеми [5, 7, 11-12]. Перша передбачає використання ортофосфорної кислоти із порошковими затверджувачами, а друга – приготування розчинів оксидів або гідроксидів у цій кислоті [13]. Недоліками цих схем є нестабільність хімічного та мінералогічного складу затверджувачів, тривалість, енергоємність та багатоопераційність процесів синтезу ЗК, нестабільні властивості при тривалому зберіганні. Не зважаючи на очевидні переваги фосфатних сумішей для здоров'я

та довкілля, розширення їх комерційного використання потребує постійних технічних удосконалень [14].

Отже, актуальним є пошук матеріалів та розроблення простих технологій синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів із комплексом функціональних властивостей для ливарного виробництва.

Метою дисертаційної роботи є створення технології синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів та розроблення на їх основі екологічних стрижневих сумішей з підвищеними технологічними властивостями для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів.

Задачі дослідження:

1. Проаналізувати фізико-хімічні процеси, які відбуваються у системах ортофосфорної кислоти з неорганічними солями металів; встановити теоретичні передумови синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів та здійснити їх практичну перевірку.

2. Визначити фазовий та мінералогічний склад зв'язувальних компонентів, утворених при взаємодії неорганічних солей натрію з ортофосфорною кислотою.

3. Дослідити динаміку структурних перетворень під час нагрівання зв'язувальних компонентів, утворених у системах ортофосфорної кислоти із сульфатом алюмінію та триполіфосфатом натрію.

4. За методами планованих експериментів установити залежність фізико-механічних властивостей стрижневих сумішей від складу та визначити їх оптимальні рецептури.

5. Провести лабораторні випробування розроблених стрижневих сумішей, встановити їх робочі властивості та параметри якості виливків із залізовуглецевих сплавів.

6. Розрахувати економічну ефективність від впровадження нових стрижневих сумішей та технологій виготовлення ливарних стрижнів та визначити рекомендації щодо їх застосування.

Об’єктами дослідження є фосфатні зв’язувальні компоненти, синтезовані з ортофосфорної кислоти та неорганічних солей металів, стрижневі суміші та виливки із залізовуглецевих сплавів.

Предмет дослідження: фізико-механічні та технологічні властивості стрижневих сумішей; фазовий склад та термічна стабільність зв’язувальних компонентів; шорсткість поверхонь виливків.

Синтез ЗК, приготування стрижневих сумішей, виготовлення зразків та контроль властивостей, виготовлення стрижнів та заливання здійснено у лабораторії ливарного виробництва. Властивості сумішей контролювали за стандартними методиками. Кількісний та якісний фазовий аналіз проб ЗК виконано на дифрактометрі «Rigaku Ultima IV». Диференційний термічний аналіз виконано на аналізаторі «STA 449 C Jupiter» у повітряній атмосфері із швидкістю нагрівання 20 градусів на хвилину. Оптичну мікроскопію проведено на мікроскопах МБС-9 та МБС-10. Вибиваємість контролювали за сумарною роботою вибивання стандартного зразка із технологічної проби (виливка) на лабораторному копрі. Для визначення схильності стрижневих сумішей до утворення пригару застосовано технологічну пробу – шестикутний виливок із різними товщинами стінок від 5 до 40 мм, внутрішню порожнину якого формували стрижнями із досліджуваних сумішей. Шорсткість литих поверхонь визначали на профілометрі моделі 107622 з комп’ютерним обробленням даних та побудовою профілограм. Для реакцій синтезу фосфатних ЗК проведено термодинамічні розрахунки зміни вільної енергії Гіббса. Дослідження властивостей стрижневих сумішей проведено із застосуванням математичного планування експериментів та статистичного оброблення даних.

Наукова новизна:

1. Вперше встановлено механізм утворення фосфатів натрію із зв’язувальними властивостями в результаті прямої хімічної взаємодії хлориду натрію з ортофосфорною кислотою при температурі близько 300 °С.

2. Вперше визначено кінетику утворення фосфатів натрію в результаті хімічної взаємодії його неорганічних солей (Na_2CO_3, $Na_5P_3O_{10}$, NaCl) з

ортофосфорною кислотою та показано, що залежно від температурних інтервалів взаємодії між вказаними компонентами утворюються орто-, піро- та метафосфати натрію.

3. Вперше встановлено закономірності впливу кристалічної будови (співвідношення радіусів катіона та аніона та водневих зв'язків) синтезованих фосфатів натрію на їх зв'язувальну здатність у складі формувальних та стрижневих сумішей.

4. Вперше розроблено опис механізму термічних перетворень зв'язувального компонента, утвореного із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію, та визначено його фазовий склад при різних температурах в інтервалі від 200 до 1000 °С.

5. Досліджено динаміку фізико-хімічних перетворень зв'язувального компонента, утвореного із ортофосфорної кислоти і триполіфосфату натрію при нагріванні від 200 до 1000 °С.

Теоретичне значення результатів дисертаційної роботи.

Вперше піддано теоретичним дослідженням фазовий склад і термічну стабільність фосфатних зв'язувальних компонентів, утворених у нових системах із ортофосфорної кислоти та неорганічних солей алюмінію і натрію. Проведено ґрунтовний аналіз хімічних процесів, які відбуваються у цих системах. Досліджено механізми утворення фосфатних зв'язувальних компонентів, створено наукову базу для технологій їх синтезу. Досліджено процеси зміцнення сумішей із зернистим кварцовим наповнювачем та розробленими зв'язувальними компонентами для реалізації у процесах виготовлення ливарних стрижнів.

Практичне значення результатів дисертаційної роботи.

Розроблено нові фосфатні зв'язувальні компоненти для ливарного виробництва, які відрізняються тим, що утворюються внаслідок хімічної взаємодії при нагріванні між ортофосфорною кислотою та неорганічними солями алюмінію і натрію. Процеси синтезу ЗК можуть бути реалізовані як у складі стрижневої суміші під час теплового зміцнення стрижня, так і перед

приготуванням суміші на хімічному підприємстві або безпосередньо у ливарному цеху. Процеси синтезу прості, малоопераційні, потребують мінімуму матеріалів. Готові ЗК мають практично необмежений термін придатності, максимально екологічні. Стрижневі суміші забезпечують належну якість поверхонь виливків із залізовуглецевих сплавів.

Особистий внесок здобувача.

Здобувачем здійснено аналітичний огляд літератури, зокрема патентної інформації більш ніж 10 провідних країн; проведено розрахунки термодинамічних параметрів хімічних реакцій; відпрацьовано технологічні схеми синтезу фосфатних ЗК; підготовлено проби для проведення рентгенофазового та диференційного термічного аналізів; складено плани експериментів, виконано дослідження властивостей стрижневих сумішей та оброблено результати; підготовлено зразки для визначення шорсткості литих поверхонь. Аналіз даних рентгенофазового та диференційного термічного аналізів, формулювання наукової новизни та висновків, підготовку доповідей на конференції, статей у наукові видання, заявок на патенти та стартап-проєкту виконано спільно із науковим керівником. Виготовлення ливарних стрижнів, ливарних форм, їх заливання та вибивання здійснено спільно із колективом лабораторії ливарного виробництва та студентами.

Апробація матеріалів дисертації.

Основні наукові положення дисертації доповідались та обговорювались на науково-технічних конференціях: «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» IX-XIII (м. Київ, 2017-2022); «Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві» VII, VIII (м. Краматорськ, 2019, 2021); «Литьё, Металлургия» (м. Запоріжжя, 2017-2021); «Матеріали для роботи в екстремальних умовах» IX-XII (м. Київ, 2018-2021); «Прикладні науково-технічні дослідження» IV, V (м. Івано-Франківськ, 2020, 2021); «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів» (м. Київ, 2018, 2019); «Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах» (м. Запоріжжя, 2018, 2021),

«Perspectives of world science and education» (м. Осака, 2019), «Управління якістю в освіті та промисловості: досвід, проблеми та перспективи» (м. Львів, 2021). У 2020 році інноваційний проєкт «Екологічний зв'язувальний матеріал для ливарного виробництва» пройшов до фіналу IX міжнародного конкурсу Sikorsky Challenge.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (115 джерел) та додатків (1, 2). Вона викладена на 157 сторінках машинописного тексту і містить 33 таблиці, 67 рисунків, 36 формул.

РОЗДІЛ 1
ЗВ'ЯЗУВАЛЬНІ КОМПОНЕНТИ ДЛЯ ЛИВАРНИХ СТРИЖНІВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ РОЗВИТКУ

1.1 Характеристика сучасних стрижневих сумішей та вимоги до них

Технологія виготовлення форми або стрижня охоплює всі сфери виробництва у ливарному цеху від підготовки вихідних матеріалів до регенерації сумішей і фінішного оброблення виливків, має прямий вплив на трудомісткість вибивання, обрубки та очищення, точність і якість поверхонь виливків та інші показники. Це зумовлює комплекс вимог до формувальних та стрижневих сумішей [3, 15, 16].

Перша група вимог – технологічні, які забезпечують стабільність процесу сумішоприготування, виготовлення стрижнів та їх властивостей [3]:

– зміцнення бажано без нагрівання при витримці на повітрі або шляхом оброблення хімічним реагентом;

– можливість регулювання швидкості зміцнення в межах, визначених характером виробництва;

– висока загальна і поверхнева міцність форм та стрижнів;

– мінімальна робота ущільнення для досягнення технологічно необхідної щільності стрижня або форми;

– низька гігроскопічність, мінімальна розчинність зв'язувального компонента у воді або органічних розчинниках, які застосовуються у складі протипригарних композицій;

– комплекс високотемпературних властивостей, які забезпечують отримання виливків без поверхневих дефектів;

– легка вибиваємість стрижнів із виливків;

– можливість регенерації сумішей відомими методами.

Друга група вимог – санітарно-гігієнічні [3]:

– мінімальні виділення в навколишнє середовище токсичних речовин на всіх стадіях технологічного процесу виготовлення виливків;

– відсутність неприємних або дратівливих запахів;

– відсутність шкідливої дії компонентів суміші на шкіру при прямих контактах.

Третя група вимог – економічні [3]:

– наявність сировинної бази та потужностей із виробництва компонентів суміші на тривалий період часу;

– недефіцитність і відносно низька вартість компонентів.

Для одиничного і дрібносерійного виробництва стрижнів рекомендовані значення міцності при стисканні 2,0...4,0 МПа; для крупносерійного і масового – 3,0...5,0 МПа [3].

Для легкого вибивання стрижнів необхідно, щоб зв'язувальний компонент (ЗК) втратив міцність у певному температурному інтервалі, положення якого залежить від виду сплаву, товщини стінок і конфігурації виливка [3].

Технологічний процес виготовлення ливарних стрижнів повною мірою залежить від складу стрижневої суміші та її властивостей. Суміші для виготовлення стрижнів поділяють на дві великі групи: холоднотвердні (ХТС) та суміші теплового твердіння. Загальноприйнятої класифікації ХТС на сьогодні не існує, тому ми представляємо їх у наступній послідовності:

1. Пластичні самотвердні суміші – композиції, схильні до ущільнення під зовнішнім тиском [17], твердіння яких при нормальній температурі зумовлено додаванням твердого чи рідкого затверджувача або продуванням газоподібним затверджувачем;

– піщано-рідкоскляні суміші з ферохромовим шлаком (твердий затверджувач) [18];

– піщано-рідкоскляні суміші з ефірами (рідкий затверджувач) [19];

– No-bake-kaltharz процес: суміш з карбамідофурановою смолою і кислотним затверджувачем (рідкий затверджувач) [20];

– Alpha-set процес: суміш з модифікованою фенол-формальдегідною смолою і ефірним затверджувачем (рідкий затверджувач) [20, 21];

– No-bake-furan процес: суміш з поліфурановою смолою і кислотним затверджувачем (рідкий затверджувач) [21, 22];

– Pep-Set-процес: суміш з бензилефірною або поліефірною смолою та амінним затверджувачем (рідкий затверджувач) [15, 17];

– Linocure-процес: суміш з алкідною смолою та поліізоціанатним затверджувачем (рідкий затверджувач) [15, 17];

– CO_2-процес: піщано-рідкоскляна суміш, яку продувають вуглекислим газом (газоподібний затверджувач) [3, 15, 17, 23];

– Resol-CO_2 процес (Fenoxy-CO_2-процес): суміш з модифікованою фенол-формальдегідною смолою, яку продувають вуглекислим газом (газоподібний затверджувач) [20, 24];

– Cold-box-amin процес: суміш з бензилефірною смолою, яку продувають газоподібним аміном (газоподібний затверджувач) [21];

– Beta-set процес: суміш з модифікованою фенол-формальдегідною смолою, яку продувають метилформіатом (газоподібний затверджувач) [24];

– SO_2-процес: суміш з поліфурановою або епоксидною смолою, яку продувають діоксидом сірки (газоподібний затверджувач) [15, 17];

– Free-Radical-процес: суміш з акриловою або епоксиакриловою смолою, яку продувають діоксидом сірки (газоподібний затверджувач) [15, 17].

2. Рідкорухомі самотвердні суміші – в’язкі композиції, які мають високу текучість завдяки додаванню піноутворювачів, не ущільнюються під зовнішнім тиском, їх твердіння при нормальній температурі зумовлено додаванням твердого чи рідкого затверджувача:

– піщано-рідкоскляні [25];

– піщано-лігносульфонатні;

– піщано-смоляні.

1.2 Стрижневі суміші, які зміцнюються при нагріванні

1.2.1 Суміші з органічними зв'язувальними компонентами

Усі синтетичні смоли здатні зміцнюватися при нагріванні, але в технологіях гарячого оснащення використовують лише ті з них, суміші з якими мають кращі технологічні і фізико-механічні властивості порівняно із ХТС.

У стрижневих сумішах за Hot-box процесом використовують фенольні смоли під загальною комерційною назвою «Резитал». Вміст ЗК у суміші близько 2,2 мас. ч. Каталізатором теплового зміцнення виступає сірчанокисла речовина у кількості 0,5 мас. ч. Також до складу суміші входить Fe_2O_3 у кількості 0,3 мас. ч. для покращення якості поверхні виливків. Стрижні застосовують для чавунного та сталевого литва [20].

У стрижневих сумішах за Shell-moulding процесом використовують модифіковану синтетичну смолу із зниженим вмістом фенолу (не більше 1%) під загальною комерційною назвою «Corrodur» та каталізатор теплового зміцнення – гексаметилентетрамін 10…15% від маси смоли. Суміш застосовують для виготовлення оболонкових форм і стрижнів.

Поширеним для виготовлення оболонкових форм та стрижнів є Croning-shell процес. Тут використовують такі ЗК як СФ-015, СФП-011Л (фенолформальдегідні смоли, модифіковані уротропіном), КФ-90, КФ-35, КФ-40М (карбамідо-фуранові смоли), ФПР-24 (феноло-карбамідна смола).

Менше поширення мають інші ЗК, які зміцнюються при нагріванні (табл. 1.1). Суміші цієї групи не гігроскопічні, тому при встановленні виготовлених з них стрижнів у сирі форми не лімітується термін витримування форм перед їх заливанням.

Таблиця 1.1 – Склад, властивості та температури сушіння сумішей з органічними неводними ЗК

Найменування інгредієнтів та їх вміст у суміші, мас. ч.			Властивості			Температура сушіння, °С
пісок кварцовий	ЗК	вода	міцність, МПа, при:		газопроник-ність, од.	
			стисканні в сирому стані	розриванні в сухому стані		
98,5	льняна олія 1,5...2,5	1...3	0,003...0,005	0,7...1,0	130...150	200...220
98,5	оліфа натуральна 1,5...2,5	3	0,003...0,005	0,7...1,0	130...150	200...220
98,0	оліфа оксоль 2,0	2	0,003...0,005	0,7...0,9	130...150	200...220
100	4ГУ 1,5...2,5	1...3	0,003...0,006	0,7...1,0	130...150	180...220
100	КЗ (кубовий залишок) 2...3	–	0,006...0,008	0,7...0,8	≥ 150	220...240

1.2.2 Суміші з неорганічними зв’язувальними компонентами

Суміші з органічними ЗК виділяють велику кількість токсичних газоподібних речовин як на стадії формоутворення, так, особливо, під час заливання форм. Тому очевидною є необхідність їх заміни нетоксичними неорганічними ЗК.

Найбільш поширеним із таких матеріалів є рідке скло. Найвищу міцність мають суміші з рідким склом модуля 1,5. Їх міцність при розриванні ≥ 2 МПа при вмісті рідкого скла всього 2%. Для збільшення міцності у суміш додають дрібнодисперсні аморфні часточки кремнезему у вигляді утеплювальної люнкеритної засипки (УЛЗ-90), що дає змогу зменшити вміст ЗК до 1,5% при збереженні міцності на рівні 2 МПа [26].

Лужносилікатні суміші – це новий тип сумішей, в яких ЗК синтезується (а не виготовляється попередньо) і твердіє безпосередньо в формі або в

стрижні під час їх теплового сушіння. ЗК, який синтезується, за мінералогічною природою – лужний силікат натрію, тобто рідке скло. Лужносилікатні суміші характеризуються високою міцністю (до 4,2 МПа при розриванні) [26].

Оптимальний вміст компонентів у сумішіх з рідким склом та лужносилікатними ЗК наведено у табл. 1.2, а їх властивості – у табл. 1.3.

Таблиця 1.2 – Рецептури рідкоскляних та лужносилікатних сумішей для теплового зміцнення стрижнів [26]

Індекс	Призначення та реологічний стан суміші	Компоненти суміші, мас. ч.			
		наповнювач	спеціальні добавки		рідке скло та його характеристика
			найменування	кіль-кість	
1	Для крупних виливків з високолегованих сталей, пластична суміш	хромо-магнезит 100	NaOH (10%-й розчин)	1,5	(M = 2,61...3,0; γ = 1480...1500 кг/м^3)
2	Для форм та стрижнів сталевих виливків, пластична, для гарячих ящиків	пісок кварцовий 100	Глина ПАР УЛЗ-90	2,0...2,5 0,04 1...1,5	2,5...3,0 (M = 1,5; γ = 1500 кг/м^3)
3	Для форм та стрижнів сталевих виливків, пластична для гарячих ящиків	пісок кварцовий 100	Глина ПАР УЛЗ-90	1,5...2,0 0,1 1,0...1,5	3,0...3,5 (M = 1,5; γ = 1500 кг/м^3)
4	Для форм та стрижнів сталевих виливків, пластична з синтезом ЗК в гарячому оснащенні	пісок кварцовий 100	Глина УЛЗ-90 ПАР NaOH (γ = 1170 кг/м^3)	3,0...5,0 3,0...4,0 0,05 3,5...6,0	–
5	Для форм та стрижнів сталевих виливків, рідкорухома з синтезом ЗК в гарячому оснащенні	пісок кварцовий 100	Глина УЛЗ-90 ПАР NaOH (γ = 1400 кг/м^3)	1,5...2,0 1,5...2,0 0,1 1,5...2,0	–

Таблиця 1.3 – Властивості рідкоскляних і лужносилікатних сумішей після теплового зміцнення [26]

Індекс	Міцність, МПа		Вологість, %	Газопроник-ність, од.	Обсипає-мість, %	Живучість, хв.
	при стисканні	на розрив після сушіння				
1	0,02...0,022	3	4,8...5,5	50...70	-	> 24 год
2	0,004	1,5...2,0	3...4	170	0,2	> 12 год
3	-	1,5...2,0	4...5	-	-	5
4	0,004	2...3,0		130	0,2	24 год
5	-	1,5...2,0	5...6	-	-	> 12 год

Додаткова перевага таких сумішей у порівнянні з тими, які містять синтетичні смоли, – низька газотвірність (втрати при прожарюванні не перевищують 0,4%). Це сприяє максимальному усуненню газових дефектів з вини форми і зменшує шорсткість поверхні виливків.

Властивості рідкорухомих рідкоскляних та лужносилікатних сумішей майже не відрізняються між собою. Ці суміші використовують для виготовлення оболонкових стрижнів та оболонкових півформ. Раціональна область їх застосування – виробництво дрібних за масою та габаритами виливків з вуглецевих і легованих сталей.

Також використовують близький за природою до рідкого скла та лужносилікатних композицій зв’язувальний компонент CORDIS 8323/VW 31, який являє собою розчин силікату з синтетичними добавками: ANORGIT 8370, 8396. Міцність на вигин: одразу після виготовлення – 1,0…1,2 МПа; через 1 год – 3,3…3,9 МПа. Суміш застосовують для виготовлення геометрично складних стрижнів, для виливків типу головки блоку циліндрів з алюмінієвого сплаву [20].

Незважаючи на доступність, недефіцитність та низьку вартість рідкого скла і подібних до нього ЗК, проблему складного вибивання стрижнів із виливків до цього часу не вирішено, що не дає змоги широко використовувати цей ЗК у сучасних технологічних процесах.

1.3 Фосфатні зв’язувальні компоненти

1.3.1 Особливості використання фосфатних зв’язувальних компонентів у ливарному виробництві

Основою для утворення усіх ЗК цього класу є ортофосфорна кислота H_3PO_4. Підвищення температури, концентрації та інші зовнішні впливи призводять до існування наступних форм кислот: пірофосфорної $H_4P_2O_7$, метафосфорної HPO_3, триполіфосфорної $H_5P_3O_{10}$ і гексаметафосфорної $H_6P_4O_{13}$. Наприклад, пірофосфорна кислота може утворитися при нагріванні ортофосфорної до 215 °С, а метафосфорна – до 300 °С [5].

Отже, продуктами взаємодії ортофосфорної кислоти з певними реагентами при нагріванні до цих температур можуть бути піро- або метафосфати.

Перший патент на фосфатні ХТС видано в 1970 р., перше згадування в літературі з’явилося в 1974 р. На початку 80-х рр. XX ст. їх розглядали як альтернативу дорогим та екологічно небезпечним піщано-смоляним сумішам. Вони мають необхідний комплекс властивостей: твердіння при нормальній температурі, висока міцність, термостійкість, хороша вибиваємість, можливість регенерації та повторного використання [27, 28].

У ливарному виробництві накопичено досвід застосування фосфатних ЗК для протипригарних покриттів, вогнетривких мас, точного литва [3, 5, 28, 29, 30]. У компонентах цих ЗК і продуктах твердіння немає токсичних речовин. Після високотемпературного нагрівання і охолодження вони втрачають міцність і забезпечують добру вибиваємість (залишкова міцність в інтервалі температур 600…1200 °С становить 0,03…0,40 МПа) [27, 30, 31].

З метою підвищення комплексу властивостей формувальних та стрижневих сумішей, замість ортофосфорної кислоти, як правило, використовують попередньо синтезовані фосфатні ЗК, які являють собою частково нейтралізовану кислоту: алюмофосфатний, алюмохромфосфатний.

алюмоборфосфатний, магній-алюмофосфатний, кальцій-магній-алюмофосфатний, цинк-магній-алюмофосфатний.

У ливарному виробництві використовують переважно композиції, які утворюють ХТС, тобто залізофосфатні та магнійфосфатні. Без додавання затверджувачів (оксидів заліза або магнію) суміші при нормальних умовах не зміцнюються. Але можливим є зміцнення фосфатних ЗК також при нагріванні.

Зокрема, було розроблено суміш на основі алюмофосфатного ЗК, яка зміцнюється при температурі 230 °С. Її висока термостійкість дає змогу одержувати виливки з великою товщиною стінок (до 250 мм) без пригару [32]. Також застосовують алюмохромфосфатний ЗК, який зміцнюється при нагріванні до 180 °С. Відома і суміш, до складу якої входить фосфат натрію, оксид магнію і один із фосфатів міді, заліза, кобальту, нікелю. Вона зміцнюється в результаті високотемпературного (більше 600 °С) нагрівання [33].

Фосфатні ЗК в нашій країні не виробляють [12, 28, 34-36]. Високоякісні зв’язувальні матеріали дорогі, а використання дешевих замін призводить до погіршення санітарно-гігієнічних умов праці і підвищення браку виливків [37]. Тому актуальним є проведення досліджень щодо розроблення простих і ефективних технологій отримання фосфатних ЗК для ливарного виробництва.

1.3.2 Фізико-хімічні процеси зміцнення фосфатних сумішей

Наукові основи твердіння неорганічних зв’язувальних систем, у тому числі фосфатних, закладено вченими двох відомих у світі установ – Масачусетського інституту технологій (МІТ), наукова школа Д. Кінжері, та Ленінградського технічного інституту (ЛТІ), роботи В. Ф. Журавльова, С. Л. Голинко-Вольфсона, М. М. Сичова та Л. Г. Судакаса [5, 11, 38, 39].

Д. Кінжері узагальнив наступні наукові положення:

– оптимальними композиціями «порошок – ортофосфорна кислота» для зміцнення при кімнатній температурі є ті, які містять слабоосновні або амфотерні оксиди (катіони з невеликими іонними радіусами). Високоосновні елементи

мають великі іонні радіуси, низьку електронегативність і високі координаційні числа. Тому зв'язок такого катіона з аніонами відносно слабкий, і в результаті утворюються гідрати, більш схильні до кристалізації та впорядковування. Менш основні елементи мають невисокі іонні радіуси і утворюють більш міцну структуру. В результаті аморфності і сильної електронегативності цих катіонів виникає велика кількість силових полів, що збільшує адгезійні властивості [11];

– велике значення має виділення тепла в процесі твердіння, тому що воно сприяє видаленню води з системи і кристалізації продуктів реакції;

– зв'язувальними властивостями наділені лише ті композиції, в яких утворюються кислі фосфати.

У подальшому, в процесі вивчення фізико-хімічних процесів, які зумовлюють твердіння фосфатних сумішей, установлено, що на хід їх протікання вирішальний вплив мають активність затверджувача, кислотність ЗК, температура і вологість навколишнього середовища та деякі інші фактори [12, 27, 28, 31].

Властивості фосфатних систем визначаються особливостями головного елемента – фосфору. Ці властивості зумовлено його місцем у періодичній системі і тим, що він як елемент 4-ої групи використовує в тетраедрі PO_4 d – p зв'язок за умови максимальної кількості d-орбіталей.

У розвиток теорії Д. Кінжері щодо особливостей атомно-кристалічної будови фосфатів, у роботі [40] підтверджено, що суттєвий вплив на зв'язувальну здатність мають: величина радіусу та сила поля катіона, співвідношення радіусів катіона і аніона та координаційне число аніона (яке має складати 4…6). Оптимальним відношенням іонних радіусів катіона до аніона для найкращих зв'язувальних властивостей вважається 0,12…0,25. Як найбільш вдалий приклад катіона, який має утворити міцні фосфати, наведено алюміній [40].

У своїй монографії початку XXI ст. автор [5] узагальнив основи прояву зв'язувальних властивостей у наступних положеннях:

– найбільш міцні структури фосфатів утворюються при оптимальних розмірах катіонів 0,7…0,8 Å;

– аналогія аніонних характеристик призводить до аналогічного рівня міцності систем;

– найбільш міцні структури утворюються при використанні двох-валентних катіонів.

За принципом зміцнення Дж. Уайгант запропонував ділити зв'язувальні системи на три групи [41]:

– системи, в яких головним процесом є гідратація;

– системи, в яких активні продукти утворюються в результаті солеутворення (наприклад, оксид металу + кислота = сіль);

– системи, в яких виділення нової фази відбувається внаслідок поліконденсаційних процесів у розчині.

У добре відомих зв'язувальних системах знаходимо підтвердження цих положень: ЗК завжди представлені гідратами (аквакомплексами) – сильними і середніми гідрофосфатами, гідратами сульфатів, оксихлоридів тощо [42, 43]. Таким чином, обов'язкова наявність полярних груп у складі новоутворень вважається необхідною умовою для зв'язувальних систем і носить принциповий характер.

У ЛТІ [44] було також установлено, що як рідку частину для утворення фосфатного ЗК можна використовувати, крім ортофосфорної кислоти, її суміші з іншими: азотною, сірчаною, соляною, а також із лугом та фтористоводневою кислотою. Якщо реакція проходить дуже бурхливо або занадто повільно, застосовують менш або більш активний порошковий компонент.

Загальні наукові основи хімії фосфатних цементів узагальнено у наступних схемах хімічних реакцій:

– Me (метал) + H_3PO_4;

– MeO + H_3PO_4;

– $Me(OH)_x$ + H_3PO_4;

– середній фосфат + H_3PO_4;

– сіль слабкої кислоти (титаніт, силікати, цирконати) + H_3PO_4.

Як видно, взаємодія з H_3PO_4 солей сильних кислот предметом досліджень не вважалась. Обмінні хімічні реакції типу:

$$Me_x(КЗ)_y + H_3PO_4 = Me_3(PO_4)_y + H_x(КЗ), \quad (1.1)$$

де Ме – метал;

КЗ – кислотний залишок;

х, у – валентності кислотного залишку і металу відповідно.

вважаються неможливими, оскільки ортофосфорна кислота теоретично неспроможна витісняти сильні кислоти із їхніх солей. Це твердження цілком актуально при нормальних умовах, але під час нагрівання, яке відбувається при виготовленні ливарних стрижнів, умови можуть значною мірою змінитися. Однак даних щодо можливих процесів у таких системах немає, отже вони підлягають глибокому теоретичному і практичному дослідженню.

У літературі також сформульовано дві важливі для практичного застосування умови прояву зв’язувальних властивостей [43].

По-перше, співвідношення твердої і рідкої фаз має знаходитись у певній чітко обмеженій області, пов’язаній із масовим співвідношенням компонентів хімічної реакції. Стосовно розроблення сумішей ця вимога визначається економічними міркуваннями – вартість рідкого компонента (кислоти) на порядок-два вище вартості інших компонентів.

По-друге, важливим є забезпечення оптимальної швидкості твердіння композиції [33]. Надмірно швидке здійснення процесів у системі призводить до утворення маломіцних структур, навіть якщо утворюються високоактивні продукти [43, 45]. Обмеження у бік великих швидкостей [11, 46] має за мету забезпечення необхідної живучості зв’язувальної системи, а також оптимальної міцності.

Виходячи із виконання цих умов, композиції на основі ортофосфорної кислоти та оксидів металів за кінетичним фактором розділено на 4 групи, наведені у табл. 1.4 [5, 47-48].

Таблиця 1.4 – Умови прояву зв'язувальних властивостей в системах «оксид – ортофосфорна кислота»

Оксид	Робота виходу електрона, еВ	Іонний потенціал (валентність/ радіус)	Умови прояву зв'язувальних властивостей
SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, MnO_2, Cr_2O_3, Co_2O_3, SnO_2	більше 4,5	5,0…10,0	зміцнюються лише при нагріванні (потрібна активація процесу кислотно-основної взаємодії)
Fe_2O_3, Mn_2O_3, NiO, CoO, FeO, CuO	3,3…4,3	2,5…4,5	нормально зміцнюються при 20 °С
Nd_2O_3, La_2O_3, MgO, ZnO, CdO	2,5…3,3	2,0…3,0	швидко зміцнюються (потрібне сповільнення процесу кислотно-основної взаємодії)
CaO, SrO, BaO, PbO	менше 2	1,4…2,0	бурхливо реагують (потрібні надзвичайні заходи пасивування кислотно-основної взаємодії)

Установлено також [39], що висококонцентрована кислота відрізняється високою в'язкістю і малою рухливістю аніонів, що може призводити до значного уповільнення процесу твердіння. До того ж, отримані фосфати відрізняються підвищеною гігроскопічністю [48], в результаті чого утворюються композиції з низькою міцністю.

Автор [5] вважає, що за рахунок таких технологічних факторів як фазовий склад реагентів, дисперсність порошкового компонента, концентрація та ступінь нейтралізації кислоти, рідко-тверде співвідношення, можна наблизити температуру зміцнення більшості фосфатних систем до нормальних умов.

Важливо також, що із уповільненням швидкості зміцнення композиції змінюється співвідношення між кристалічною і аморфною фазами в бік підвищення вмісту аморфної, яка має щільнішу і менш напружену структуру. Найвищі показники міцності досягаються при комбінованому стані продуктів, тобто поєднанні кристалічних і аморфних фаз.

До основних властивостей фосфатних зв'язувальних систем, необхідних для отримання ливарних стрижнів, відносяться механічна міцність, термічна та хімічна стійкість.

Механічна міцність – одна з найважливіших характеристик. Вона завжди знижується при заміні ортофосфорної кислоти на фосфатний ЗК. Більш високу міцність можуть забезпечувати, наприклад, попередньо обпалені або плавлені затверджувачі, а також фосфатні ЗК з більш високим значенням pH.

Показником термостійкості можна вважати температуру плавлення утворених ЗК, яка для фосфатів заліза складає 1150 °С, а для фосфатів магнію 1380 °С, тому застосування оксиду магнію як затверджувача більш придатне для сталевого литва [3, 27].

В. Уріх [49] показав: фосфати одновалентних металів при нагріванні схильні до випаровування, а фосфати полівалентних металів піддаються термічній дисоціації без помітного випаровування. Встановлено також, що метафосфати 2- і 3-валентних металів практично стійкі до температур, близьких до точки плавлення. При переході від мета- до піро- і ортофосфатів термостійкість збільшується.

Перетворення фосфатів при нагріванні умовно поділяється на 4 стадії: втрата механічно зв’язаної (іммобілізованої) води; втрата кристалізаційної води; розкладання (дисоціація) фосфатів; розпад залишкових фаз. Ендо- та екзотермічні ефекти, які відповідають цим перетворенням, зафіксовано на переважній більшості кривих термоаналізу фосфатних композицій.

Хімічна стійкість – третя найважливіша характеристика фосфатних матеріалів, яка має велике значення в нашій роботі: суміш після заливання металу має з ним безпосередній контакт. В цілому хімічна стійкість фосфатних матеріалів у порівнянні з аналогами досить висока.

1.4 Процеси синтезу фосфатних зв’язувальних компонентів

Синтез фосфатних (або металофосфатних) ЗК відбувається за наступною загальною схемою. До підігрітого водного розчину ортофосфорної кислоти додають гідроксид алюмінію, оксиди хрому, магнію, цинку, кальцію, сполуки бору, а також в окремих випадках технологічні добавки. Процес розчинення, або

правильніше з хімічної точки зору – часткової нейтралізації кислоти, здійснюють протягом 1…5 год, залежно від складу майбутнього ЗК.

Узагальнено склад та схеми синтезу відомих на сьогодні фосфатних ЗК представлено у табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Процеси синтезу фосфатних ЗК

№	Al-вмісний компонент	Cr-вмісний компонент	Mg-вмісний компонент	B-вмісний компонент	Zn-вмісний компонент	Інші компоненти (оксиди, гідроксиди, солі)	Добавки	t, °C τ, год	Патент (країна, рік)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	$Al(OH)_3$ – 10,8%	-	MgO – 1,3%	HBO_3 – 1,9%	-	H_2O – 31,8%;	H_2SiO_3 – 1,3%; $FeSO_4$ – 0,2%	200; 1 год	CN108907069 (Китай, 2018) [50]
2	$Al(OH)_3$ – 9,3%	-	MgO, модифіко-ваний хлоридами La, Ce, Pr, Nd, Eu – 2,8%	-	ZnO – 6,9%	H_2O (деіонізована) – 18,5%	-	80…100; 1,6 год	CN106734858 (Китай, 2017), [51]
3	$Al(OH)_3$ – 4,5…9,5%; $AlPO_4$ – 1,5…6,5%; $Al(H_2PO_4)_3$ – 1,5…6,5%	-	$MgCO_3$ – 1…4%	HBO_3 – 2,5…6,5%	-	H_2O (деіонізована) – 7…37%	Мочевина – 0,5…1,5%; Ксиліт – 1…3%; D-сорбіт – 1…3% Лимонна кислота – 0,5…1,5%;	60…100; 4…5 год	WO 2017036316 (Китай, 2017) [52]
4	$Al(OH)_3$ – 8…12%	-	-	HBO_3 – 3…6%	-	H_2O – 34%	Лимонна кислота – 2…4%	110…130 1 год	CN105964891 (Китай, 2016) [53]
5	-	-	-	HBO_3 – 0,5…3,0%	ZnO – 4,0…8,0%	H_2O – 27…35%; CaO – 0,5…2,5%;	ОП-10 – 0,1…2,0% HNO_3 – 12…20%; NaF – 0,1…2,0%	50, до повного розчиненн я	RU2529688 (РФ, 2014), для захисних покриттів [54]
6	Al_2O_3 – 0,3…4,8%	-	-	HBO_3 – 7,85…27,4%	-	H_2O – 15…50%	-	100…120 1…4 год	US4209056 (США, 1980) [55]
7	$Al(OH)_3$ – 27,0…32,3%	-	-	-	-	-	HCl – 32,4…51,6%	102…112 45…55 хв	SU1458340 (СРСР, 1989) [56]
8	-	-	-	-	-	BaO – 11…16%; H_2O – 12…21%	-	210, 20 хв	SU1315414 (СРСР, 1987) [57]
9	$Al(OH)_3$ – 8,0…18,0%	Cr_2O_3 – 5…10%	MgO – 2,0…4,0%	-	-	H_2O – 2…28%	Формалін – 2…6%; РС – 3…8% H_3PO_4 – 52…54%	100…120	SU996380 (СРСР, 1983) [58]
10	$Al(OH)_3$ – 4,0…8,0%	CrO_3 – 14,0… 20,0%; Cr_2O_3 – 1…5%	$Mg(OH)_2$ і/або MgO – 1,7…3,5%	-	-	$Ca(OH)_2$ і/або CaO – 2,5…5,2%	Формалін – 3,0…5,0%	-	SU992476 (СРСР, 1983) [59]

Продовження табл. 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	$Al(OH)_3$ – 3,0…31,5%	CrO_3 – 3,5… 10,0%;	-	-	-	-	Формалін – 3,0…5,0%; MgO · CaO – 3,0…10,0%	100…120	SU715543 (СРСР, 1980) [60]
12	Al_2O_3 – 34,4…52,0%	Cr_2O_3 – 5,5… 11,4%	-	HBO_3 або $Ca_3(BO_3)_2$ (перерахунок на CaO) – 0,2…2,5%	-	TiO_2 – 5,0…15,0%; H_3PO_4 (100%) – 25…50%	-	-	RU 94018632 (РФ, 1997) [61]
13	Борований фосфат алюмінію (Al:B = 2…4:1) – 28,6…81,6% (1) 50-95 мас.% від (1)+(2)	-	Лужнозем. метал (наприклад, MgO + алюмінат кальцію) – 2,0…46,0% (2); 5-45 мас.% від (1)+(2)	-	-	H_2O – 7,8…28,6% (3); 15-50 мас.% від (1)+(3)	Багатоатомні спирти (сорбіт, глюкоза і т.д.) і/або органічні карбонові кислоти – 0,2…19,6 % (4); 0,5-25,0 мас.% від (1)+(4)	Поступове нагрівання до 1400, ≈ 3 год	GB1530641 (Великобританія, 1978) [62]
14	Борований фосфат алюмінію, де P:(Al+B) = (2…4):1 та B = 5…30 мол.% – 50…95%	-	Лужнозем. матеріал (оксиди, алюмінати, силікати Ca та Mg) – 5…50%	HBO_3 у складі борованого фосфату алюмінію	-	Вода у складі борованого фосфату алюмінію	-	Поступове нагрівання до 95…120 та витримка 2…3 год	US4070195 (США, 1978) [63]
15	Монофосфат Al (або Mg, Ca, Zn, Na, NH_4) – 25…55% (1)	-	-	-	-	Водний розчин 30…50% (піро-, орто-, тримета-, тертамета-, полі-) фосфорної к-ти – 45…75% (2)	-	90…120	US5582232 (США, 1996) [64]
16	Борований фосфат алюмінію (Al:B = (2…4):1) B = 5…40 мол.% (1) $AlPO_4$ 50-95 мас.% від ($AlPO_4$ + B)	-	-	-	-	H_2O (2) – 50…76 мас.% від (1)+(2)	Багатоатомні спирти (сорбіт, глюкоза, дигідроуксусна к-та і т.д.) або органічні карбонові к-ти (3); 0,5-25,0 мас.% від (1)+(3)	-	AU1499676 (Австралія, 1978) [65]
17	$Al(OH)_3$ – 11,0…12,0%	-	MgO – 1,14…1,57%	HBO_3 – 3…6%	-	H_2O – 32…34%; CuO – 0,05…0,07%	H_2SiO_3 – 0,89…0,92%	180…200 1…2 год	CN108405794 (Китай, 2018) [66]
18	$Al(OH)_3$ – 16,0…17,0% (H_3PO_4 : $Al(OH)_3$ = (3,2…3,6):1)	-	-	-	-	H_2O – 33…35%	Молочна к-та – 4…6%; можлива добавка полімолочної к-ти – 6…8%	110…120 1…2 год	CN106734861 (Китай, 2017) [67]
19	$Al(OH)_3$ – 8,0…12,0%	-	-	HBO_3 – 3…6%	-	H_2O – 30…34%	Лимонна кислота – 2…4%;	100…130 1…2 год	CN105964891 (Китай, 2016) [68]

Закінчення табл. 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	$Al(OH)_3$ – 4,0…12,0%	-	$MgCO_3$ – 0,2…6,2%	HBO_3 – 0,5…4,5%	ZnO – 0,8…4,8%	Деіонізована вода – 35…55%	Поліакриламід – 0,3…0,7%	100…120 3…4 год	CN104815943 (Китай, 2015) [69]
21	$Al(OH)_3$ – 26,0…28,0% Al_2O_3 – 4…6%	CrO_3 – 33…36% Cr_2O_3 – 6…9%	MgO додати за 2 год до використання MgO – 0,2…1,0%	-	-	H_3PO_4 (62,3%) – 24…27% H_2O – 48…58%; P_2O_5 – 30…36,2%	Формалін – 12,5%;	17…104 3…4 год	RU2132827 (РФ, 1999) [70]
22	$Al(OH)_3$ – 6,5…7,3%	CrO_3 – 11…12,5%	-	-	-	H_3PO_4 (60%) – 77…78%	Параформ – 2,5…3,0%	17…111 1…2 год	RU2148042 (РФ, 2000) [71]
23	$Al(OH)_3$ – 12…13%	CrO_3 – 5…6%	-	-	-	H_3PO_4 (65%) – 79…80%	Карбамідофор-мальдегідний концентрат (мас. %: формальдегід у всіх формах – 54,5…59, карбамід у всіх формах – 20…24,5, вода 20…23) – 1,5…2%	15…100 1,5…2 год	RU2187478 (РФ, 2002) [72]
24	-	CrO_3 – 13…16%	-	-	-	H_3PO_4 (100%) – 33…36% $Ca(OH)_2$ – 3…8%; H_2O – 30…40%	Формалін – 10…13%	Ткім, 10…30 хв	RU 2152913 (РФ, 2000) [73]
25	-	-	-	Сполуки B (перерах. на борний ангідрид) – 0,1…3,0%	Zn або сполуки з Zn (перерах. на ZnO) – 6…9%	H_3PO_4 (100%) – 30…55%; Сполуки Ca (перерах. на CaO) – 0,5…3,9%, H_2O – решта	-	50, 10…30 хв	SU1682339 (СРСР, 1991) [74]
26	Відходи виробництва при електроізоляційному покритті сталі (P_2O_5 – 45,0…60,0%, MgO – 3,5…5,6%, Cr_2O_3 – 1,1…1,2%, $Cr(NO_3)_3$ – 0,4…1,0%, H_3BO_3 – 0,1…0,5%) – 10…60% та залізорудний концентрат – 40,0…90,0%					-	-	ХТС	SU952407 (СРСР, 1982) [75]
27	Пил від зачистки виливків (оксиди Fe – 53,7…86,0%; Al – 12,0…28,0%; Si – 1,8…15,0; Ca – 0,01…0,1%; Mg – решта) – 35…80%					H_3PO_4 – 20…65%	-	ХТС	SU956130 (СРСР, 1982) [76]

Як видно, склад фосфатних ЗК може бути багатокомпонентним, а температура та тривалість їх синтезу значною мірою відрізняються.

Загальним недоліком усіх фосфатних ЗК є обмежений термін їх зберігання (від 3 до 12 місяців). З метою подовження цього терміну поширеною добавкою є боровмісний компонент, наявний у багатьох запропонованих рецептурах [50, 52, 53, 54, 55, 61, 63, 66, 68, 69, 74]. Стабільність розчину і відповідно збільшення терміну зберігання забезпечують також добавки лимонної кислоти [52], соляної

кислоти [56], кремнієвої кислоти [66], параформу [71], карбамідо-формальдегідного концентрату [72].

Найважливішою функцією ЗК являється забезпечення адгезійного зв'язку із іншими матеріалами, що в кінцевому результаті регулює міцність отриманого виробу (форми, стрижня, футерівки, покриття, з'єднання двох поверхонь тощо). Міцність фосфатних ЗК у затверділому стані значною мірою підвищують такі добавки як борна кислота [52 та ін.], соляна кислота [56], спирти та карбонові кислоти [62], алюмінати або силікати Са та Mg [14], молочна та полімолочна кислоти [67], оксид цинку [64, 69] та кабамідоформальдегідний концентрат [72].

У складі формувальних та стрижневих сумішей, особливо у разі використання затверджувачів MgO, фосфатні ЗК мають низьку живучість, яка інколи не перевищує 1…2 хв. З метою підвищення цієї властивості у ЗК на етапі їх синтезу додають, наприклад, хлориди РЗМ [51], решту технологічних добавок використовують вже на етапі приготування сумішей.

Для зниження гігроскопічності та підвищення водостійкості ефективним є додавання сульфату заліза [50], карбонату магнію [52], ксиліту або Д-сорбіту [52], сполук кальцію [74].

Покращення текучості сумішей забезпечують додаванням лимонної кислоти [53], покращення вибиваємості – алюмінатами та силікатами Са та Mg [63], або ж у поєднанні з комплексним затверджувачем MgO + ZnO [64].

Прискорення твердіння сумішей досягають введенням у ЗК добавок MgO · CaO [60], або MgO окремо [70].

Підвищення хімічної стійкості футерівок і покриттів забезпечують додаванням борату кальцію, оксиду титану [61], азотної кислоти та фториду натрію [54].

У разі використання ЗК для виготовлення керамічних оболонкових форм у ЛВМ додають рідке скло з метою усунення деформації форм під час витоплювання модельної композиції [58]. У суспензіях для електрофорезу добавка Cu_2O_3 підвищує електропровідність та скорочує термін сушіння форми [59].

В окремих технічних рішеннях синтез ЗК запропоновано здійснювати без традиційного основного компонента – гідроксиду алюмінію. Таких прикладів небагато і основні галузі їх застосування не стосуються ливарних форм і стрижнів. Цинк-кальцій-борфосфатний ЗК використовують для захисних покриттів [54], хром-кальційфосфатний ЗК [73] та цинк-кальцій-борфосфатний ЗК [74] для виготовлення вогнетривких виробів.

Отже, процеси синтезу є тривалими та багатоопераційними, тому актуальним завданням є їх спрощення і забезпечення мінімальної кількості компонентів. Крім цього, багато ЗК містять оксид 6-валентного хрому, який відноситься до небезпечних речовин.

Для синтезу усіх матеріалів необхідним є нагрівання від 50 до 200 °С і досить тривала витримка.

Також усі наведені матеріали представлені у вигляді рідких композицій. Прикладів синтезу сухих фосфатних ЗК також немає.

1.5 Вогнетривкі суміші з фосфатними зв'язувальними компонентами

У складі формувальних та стрижневих сумішей у різний час було перевірено практично усі відомі фосфатні ЗК.

Крім цього, поширеним варіантом приготування суміші є поєднання у складі H_3PO_4 із оксидним затверджувачем. У такому разі синтез фосфатного ЗК відбувається безпосередньо у складі суміші, при чому цей процес проходить при нормальній температурі.

Узагальнено рецептури відомих на сьогодні сумішей з фосфатними ЗК та їх властивості представлено у табл. 1.6.

Таблиця 1.6 – Аналіз складу і властивостей сумішей з фосфатними ЗК

№	Фосфатний ЗК	Затверджувач	Наповнювач	Тип суміші	Добавки	Властивості	Патент (країна, рік)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	АМФ – 2,5%	-	Пісок – 100%	Мікрохвильове сушіння	-	бр – 1,4…1,9 МПа	CN108907069 (Китай, 2018) [50]
2	АЦМФ, модифікований РЗМ – 2,5…3,0%	-	Пісок – 100%	200…220 °С, 2…3 год	-	бр – 1,6…1,9 МПа	CN106734858 (Китай, 2017), [51]
3	АБФ – 0,4%	ZnO, MgO, Al_2O_3, CuO, CaO або Fe_2O_3 – 0,32%	Обпалений пісок – 100%	110…150 °С, 20…30 хв	l-61, l-62, S80, МОА-9Р або SiO_2 – 0,2%	бр – 1,8…1,9 МПа	CN105964891 (Китай, 2016) [53]
4	АХФ – 36…54%; Каолін – 0,8…1,2%	Дрібнодисперсний порошок Al – 0,5…5,0%	Al_2O_3 – 30,2…48,8%	При Т експлуатації фільтрів	Водна акрилова емульсія (45…52%) 4,0…6,0%; Оксидал 4,0…6,0%	бст – 3,6…4,3 МПа	UA90425 (Україна, 2013) [77]
5	H_3PO_4 – 10…12%	-	Електрокорунд 25А: FERA20 – 28…36% Карбід кремнію: FERA46 – 18…24%	Низькотемпературний відпал (до 1000 °С)	-	бст – 68…75 МПа бст – 64…75 МПа	US2014175323 (США, 2014) [78]
6	АБФ – 3%	Газоподібний аміак або аміни	Будь-який – 100%	1) продування газами (15…60 с) 2) витримка при 180°С (15…45 хв)	Лужноземельні метали, оксиди, багатоатомні спирти, тверді органічні карбонові к-ти	1) бр – 0,1…1,3 МПа 2) бр – 0,3…2,0 МПа	US4209056 (США, 1980) [55]
7	АФ (з добавкою HCl) – 35%	-	Al_2O_3 – 65,0%	100…300°С	-	бзсув – 5,4…7,8 МПа	SU1458340 (СРСР, 1989) [56]
8	H_3PO_4 (з добавкою BaO) – 20%	-	MgO – 80,0%	Відпал – 700 °С; 2 год	-	Не вказано	SU1315414 (СРСР, 1987) [57]
9	АХФ, модифіковано метилмочевинами (0,6…1,1%) – 2,0…6,0%	Амін АМ-1 – 0,2…3,0%	SiO_2 – 91,0…97,8%	ХТС	-	Не вказано	RU2241571 (Росія, 2004) [79]
10	H_3PO_4 : АХФ = 1:6 – 3,5…4,0%	-	Вогнетрив – 94,6…96,7%	120…150 °С; 15…30 хв	Відходи переробки гліцерину: NaCl (14…15,0%), H_2O (36,0…40,0%), полігліцерин (50,0…40,0%) – 0,5…0,7%	бр – 1,4…2,2 МПа; Живучість > 6 год; Газопроникність – 264…315 од.	RU2162384 (Росія, 2001) [80]
11	$Na_5P_3O_{10}$ – 3,0…6,0%	-	MgO – 84,0…92,0% (0,5-0 мм : <0,09 мм = (3…4):1) та вогнетривка глина (<0,09 мм) – 5,0…10,0%	Відпал – 900 °С	-	бст – 2,3…2,4 МПа	RU2228310 (Росія, 2001) [61]
12	АБФ (P:(Al+B) = (2…4):1) – 0,3…3,5%	Fe_2O_3 – 1,0…4,0% + амінами	Цирконовий або кварцовий пісок – 100%	Продування амінами	H_2O – 15,0…50,0%	Не вказано	FR2476515 (Франція, 1981) [81]

Продовження табл. 1.6

1	2	3	4	5	6	7	8
13	$AlPO_4$ – 10,0…12,0%	Al-порошок – 0,3…1,0%	Електрокорунд – 89,7…87,0%	Зміцнення через тиждень	-	бст – 11,7…13,8 МПа	FR2149589 (Франція, 1973), [82]
14	Гуарова камедь 3%, акрилова к-та 0,5%, алкенілянтарний ангідрид 0,3%, персульфат амонію 0,01%, лігносульфонат кальцію 1%, силановий зв'язувальний агент КН-570 0,1%, вода 40%) – 10…15%	-	Al_2O_3-порошок – 5,0…10,0%; Графіт – 40…50%; Оксид ітрію – 3…5%;	200 °С; 12 год	Сульфонат натрію – 0,1…0,2%; Фосфат натрію – 5,0…10,0%; Триетаноламін – 1,0…2,0%; РС – 3,0…5,0%; K_2CO_3 – 5…10,0%; Поліетиленгліколь – 2,0…4,0%; Ізопроксид Al – 0,1...0,15%;	бр – 7,0 МПа; Розчинність у воді ≤ 10 хв; Термостійкість: ≤ 1200 °С	CN105964935 (Китай, 2016) [83]
15	K_3PO_4 або Na_3PO_4 – 1…5%	Al-порошок – 0,2…3,0%	Al_2O_3 – 100%	На плиті Т = 130 °С; 5 хв, а потім охолодження у атмосфері	H_2O – 3,0%; Можливо: $K_2Al_2O_4$ або $Na_2Al_2O_4$ – 1…5%; K_2CO_3 або Na_2CO_3 – 1…5%;	бст – 0,7…3,0 МПа	US4078599 (США, 1978) [84]
16	Дрібнозернистий порошок доменного шлаку або пуцолану (1…100 мкм) – 10%	Лужні матеріали (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, Na_3PO_4 та $NaCO_3$) та $MgCO_3$ у вигляді 8-% водного розчину – 3…8%	Кварцовий пісок – 100%	На повітрі	-	бст – 0,2…2,0 МПа	GB1192633 (Великобританія, 1970) [85]
17	H_3PO_4 (60%-вий розчин) – 67,97…75,95%	-	MgO (каустичний або спечений магнезит)– 24…32%	На повітрі	Дигідрофосфат магнію – 0,01…3,00%	Адгезійна міцність – 70..75 МПа	RU2344101 (РФ, 2009) [86]
18	АБФ (борований фосфат Al, де P:(Al+B)=(2…4):1 та B = 5…30 мол. %) – 50…95% та ЛЗМ (оксиди, алюмінати, силікати Ca та Mg) – 5…50%) – 0,5…10% - для форм; 5…20% - для стрижнів та вогнетривів	-	SiO_2 з вмістом кремнію > 70 мас.%, циркон, олівін, алюмосилікатний пісок, хромітовий пісок, тощо – 100%	На повітрі за температури від 10 до 50 °С	H_2O – 0,3%	бр – 0,9…1,3 МПа	US4070195 (США, 1978) [63]
19	АБФ (борований фосфат алюмінію, де P:(Al+B) = (2…4):1 та B = 0…40 мол.%) – 2,5…3,5 %	$CaAl_2O_4$ (Al_2O_3 : CaO = 5:1) – 0,4…3,0%	SiO_2 з вмістом кремнію > 80 мас.% – 100%	-	H_2O – 0,9…3,0%; Тверда органічна карбонова кислота (винна, лимонна, уксусна, щавлева, малеїнова та інші) – 0,04…0,32%	бр (через 72 год) – 0,6…2,0 МПа	US4089692 (США, 1978) [87]

Продовження табл. 1.6

1	2	3	4	5	6	7	8
20	АЦМФ (до кислого монофосфату Al можуть бути додані монофосфати Zn, Na, Mg, Ca, Na, NH_4) – кислий монофосфат у водному розчині фосфорної кислоти (30…50%) – = 0,25…7,5%	MgO+ZnO – 0,25…7,5% (ЗК + затверджувач = 1…10%, ЗК/затверджувач = (1…3)/(3…1))	кварцовий пісок (Wedron 540) – 100%	-	Необов'язкові добавки: полівініловий спирт, мочевина, лимонна кислота, цемент, нейлон, поліакрилова кислота, хроміт, фосфат калію	бр (через 24 год) – 2,2…2,5 МПа	US5582232 (США, 1996) [64]
21	АБМФ – 2,5…3,0%	-	кварцовий пісок (200… 420 мкм)– 100%	У гарячій пресформі 160…180 °С 5…10 хв	Оксид міді у складі комплексного ЗК	бр – 1,3…2,0 МПа; б на вигин – 3,0…5,5 МПа	CN108405794 (Китай, 2018) [66]
22	АФ (модифікований молочною і/або полімолочною кислотами) – 8%	MgO – 0,3…0,6% (5…10% від ЗК)	кварцовий пісок (50…100 меш) – 100%	Т = 150 °С; 30…60 хв	-	бр – 1,0…2,0 МПа	CN106734861 (Китай, 2017) [67]
23	АБФ (з добавкою лимонної кислоти, фосфорна к-та 70%-концентрації) – 4%	оксиди Mg, Al, Zn, Fe, Ca або/та Cu – 0,32%	Відпалений пісок (400…1200 меш) – 100%	Т = 155 °С; 23…40 хв	Алкілглікозиди (l-61, l -62, S - 80 і/або МОА - 9Р) + інші неіоногенні розчини ПАР та SiO_2 (400…800 меш) у співвідношенні 1:(3…5) – 0,2%	бр – 1,8…2,0 МПа	CN105964891 (Китай, 2016) [68]
24	АБЦМФ (модифіковане поліакриламідом) – 3%	-	Стандартний пісок – 100%	На повітрі	-	бст – 3,5…4,0 МПа	CN104815943 (Китай, 2015) [69]
25	45%-водний розчин фосфату натрію (30% Na_2O, 69,5% P_2O_5, 0,5% H_2O) –4%	-	Будь-який пісок – 100%	На повітрі	ПАР – 0,8%	бр – 1,0…1,4 МПа	US5711792 (США, 1998) [88]
26	АХФ – 9…10%; H_3PO_4 – 5…8%	-	Електрокорунд (0,8…1,0 мм) – 25…29%; Електрокорунд (0,12…0,2 мм) – 13…34%	-	ZrO_2 (40 мкм) – 25…42%	бст (300 °С) – 30…91,2МПа; бст (1200 °С) – 35…40МПа; бзал – 30…80 МПа	SU1133246 (СРСР, 1985), [89]
27	H_3PO_4 (>84%) – 10…15%	-	Відпрацьований каталізатор ИМ-2201 (Al_2O_3 >70%) – 10…15%	Нагрівання до 500 °С: з швидкістю 60 °С/год до 200 °С, потім з 150 °С/год, витримування 4 год та ↓Т разом з піччю	Щебінь (5…10 мм) – 33…40%; АХ-відходи травлення Al-сплавів (0,1…5 мкм) – 24…30%; Феропил із шлаку з низьковуглецевого ферохрому (0,001…1,000 мм) – 10…13%	бст (300°С) – 30…91,2 МПа	RU2602542 (РФ, 2016) [90]
28	H_3PO_4 (1,56…1,70 г/см^3) – 2…4%; Кремнезоль – 3…8%	-	Магнезит металургійний – 88…95%	Прожарювання при 900 °С, 1,5…2,0 год	-	бст (по-сирому через 1 год) – 0,4…0,5 МПа	SU906640 (СРСР, 1982) [91]
29	Борований фосфат алюмінію з водою та матеріалом на основі оксиду ЛЗМ – 0,5…40,0%	-	Кварцовий пісок – 55…95%	-	багатоатомні спирти або карбоксильні кислоти – 0,001…0,5%	бр (через 24 год) – 0,8…1,7МПа	SU917686 (СРСР, 1982) [92]

Закінчення табл. 1.6

1	2	3	4	5	6	7	8
30	H_3PO_4 (40…80%)– 2…10%	-	Кварцовий пісок – 75…86%	На повітрі	сполуки магнезитного або магнезитношпинельного типу – 2…20%; вода – 0,5…6,0%	бст (по-сирому через 1 год) – 1,4…4,5 МПа	SU942858 (СРСР, 1982) [93]
31	АХФ зв'язка – 1,8…2,7%; сульфітно-дріжджова брага – 3,7…4,1%; формувальна глина – 1,4…1,8%	Кубовий залишок – 0,46…0,91%	Вогнетрив – 90,5…92,5%	180…200 °С, 3-6 год	-	бст (по-сирому) – 0,014… 0,019 МПа; бр (по-сухому) – 1,7…2,0 МПа	SU954137 (СРСР, 1982) [94]
32	Однозаміщений фосфат алюмінію (1,35…1,55 г/см^3) – 14…17%; Вогнетривка глина – 10…18%	-	Цирконовий порошок – 15…65%; Графітовий порошок – 10…50%;	270…300 °С (2…3 год); 650…700 °С (4…5 год)	Хлорид Al – 0,2…1,8%; Графітовий порошок – 10…50%;	бст (по-сирому) – 0,28…0,38; бст (по-сухому) – 20,1… 37,9 МПа	SU967664 (СРСР, 1982) [95]
33	Вогнетривка глина – 8…18%; Однозаміщений фосфат алюмінію (1,50…1,55 г/см^3) – 12…16%	-	Корунд – 10…15; Карбокорунд – 12…45%; Графітовий порошок – 20…58%	270…300 °С, а потім 900…1000 °С	Фтористий амоній – 0,2…0,9%	бст (270 °С) – 2,0…3,5 МПа; бст (1000 °С) – 24,4…31,9 МПа	SU969417 (СРСР, 1982) [96]
34	Бентоніт – 3…6%; Сульфітно-дріжджова брага – 0,8…1,2%	-	Шамот зернистий – 72…83%	200…250 °С, потім прожар. при 850 °С	H_3PO_4 – 3,5…4,5%; вода – 5…7%; шунгіт – 5…10%	бст – 0,8…1,0 МПа; бст (850 °С) – 15,5… 18,5 МПа	SU992114 (СРСР, 1983) [97]
35	Етилсилікат – 1,4…5,7%; АНФЗК (оксид Al - 7,0%, оксид Na – 7,0%, фосфорний ангідрид – 34,0%, вода – 52,0%) – 5,7…10,0%	-	Матеріал на основі кремнезема (маршаліт) - решта	200…250 °С, потім прожарювання при 900 °С	Тетрабутокси-титан – 0,01…0,02 Вода – 17…21%; ПАР (сульфоноли) – 0,01…0,03%; Неорганічна кислота (HCl) – 0,2…0,3%.	бст (200…250 °С) – 79,0…105,6 МПа; бст (при 900 °С) – 75,0…83,2 МПа бст (після 900 °С) – 30,2…44,2 МПа	SU1009603 (СРСР, 1983) [98]
36	Ортофосфорна кислота – 6…8%	Ваграночний гар – 40…50%	Кварцовий пісок – 42…54%	На повітрі (СТС)	-	бст (по-сирому) – 0,015…0,04 МПа; бст (через 1 год) – 0,1…0,32 МПа	SU1009604 (СРСР, 1983) [99]
37	АХФС – 2,0…2,3	-	Вогнетрив – 96,7…97,5%	Т = 150…160 °С 15…20 хв	Гліцерин – 0,5…1,0%	бст – 4,2…5,4 МПа бр – 1,5…1,95 МПа	SU1026925 (СРСР, 1983) [100]
38	АХФС – 3,0…5,0%	Триетанола-мін – 0,2…0,5%	Кремнезем – 94,5…96,8%	ХТС	-	бст (через 1 год) – 0,46…0,7 МПа; бст (через 24 год) – 2,0…3,5 МПа	SU1028413 (СРСР, 1983) [101]

Найбільш простий склад мають фосфатні ХТС, запропоновані авторами [86, 91, 93] (суміші відносяться до магнійфосфатних) та [99] (залізофосфатна ХТС).

Композиції H_3PO_4 з каоліном та корундом [77, 90], електрокорундом [78], магнезитом [57, 91], шамотом [97] твердіють під час нагрівання і відносяться до вогнетривких бетонів. Вони зберігають високу міцність після нагрівання і охолодження, тому для ливарного виробництва не є перспективними.

Є приклади використання як ЗК фосфатів натрію. Наприклад, автори [61] пропонують зміцнювати футерівки на основі MgO триполіфосфатом натрію, провівши відпал при Т = 900 °С. У патенті [84] суміш на основі Al_2O_3 містить комплексний ЗК із фосфатів та алюмінатів натрію і калію, при додаванні Al-порошку досить швидко твердне при 130 °С. Отже, зв'язувальний потенціал фосфатів натрію, а разом із ним і фізико-хімічні процеси під час нагрівання, досліджено дуже мало.

Значну увагу приділено регулюванню фізико-механічних і технологічних властивостей сумішей. Вони значною мірою залежать від типу фосфатного ЗК, характеру наповнювача і використаних добавок.

Наприклад, додавання алюмінатів та карбонатів Na та K разом із їх ортофосфатами значною мірою підвищує міцність [84]. Міцність також зростає при додаванні у суміш карбонових кислот [87, 92], молочної або полімолочної кислоти [67], багатоатомних спиртів [92], ЛСТ та кубових залишків [94], шунгіту [97], гліцерину [100], при використанні комплексного затверджувача MgO + ZnO [64].

Для покращення живучості до складу сумішей додають метил-мочевину [79], відходи перероблення гліцерину [80], дигідрофосфат магнію [86], сполуки магнезіально-шпінельного типу [93]. І навпаки, для прискорення твердіння використовують такі добавки як кремнезоль або непрожарений магнезит як затверджувач [91].

Вибиваємість стрижневих сумішей покращують за рахунок вибору режиму зміцнення. Використання таких затверджувачів як MgO + ZnO [64], ваграночний

гар [99] або продування амінами [101] забезпечують зниження роботи вибивання. Авторами [63] запропоновано склад водорозчинного ЗК, суміші з яким є самотвердними.

Авторами [95] і [96] запропоновано суміші для вогнетривких бетонів, які завдяки збалансованому складу мають температуру прожарювання не 900…1000 °С, а 270…300 °С, що також може бути реалізовано для ливарних стрижнів.

Аналіз зібраних у табл. 1.6 даних показав, що незалежно від того, використовується H_3PO_4 або фосфатний ЗК, для твердіння при нормальній температурі потрібен твердий (порошковий) або газоподібний (амінний) затверджувач. В іншому випадку суміші тверднуть при нагріванні.

Фосфати Al, Cr, B, Mg та деяких інших металів, з яких складаються плівки ЗК у цих сумішах, є високотермостійкими хімічними сполуками. Виготовлення ливарних стрижнів із таких композицій однозначно призведе до їх ускладненої вибиваємості.

Фосфатних ЗК, які під час нагрівання частково або повністю втрачають міцність, не розроблено. Також не розроблено ЗК, які мають достатню водорозчинність при забезпеченні простого складу суміші та мінімальної температури її зміцнення.

1.6 Висновки та постановка задач дисертаційної роботи

У результаті аналітичного огляду установлено необхідність пошуку неорганічних екологічно безпечних зв’язувальних компонентів. Конкурентноздатних матеріалів, які би забезпечили високі технологічні властивості суміші та якість литва, поки не розроблено. Фосфати є більш перспективними з точки зору забезпечення необхідних властивостей стрижневих сумішей, максимально екологічними, доступними. Крім цього, вже відомі приклади їх успішного використання у ливарному виробництві. Однак матеріали, які було застосовано у цих технологіях, нестабільні за хімічним та

мінералогічним складом і не можуть забезпечити стабільну якість стрижнів і литих деталей.

Для утворення фосфатів використовують різні схеми. При цьому дуже мало інформації щодо взаємодії ортофосфорної кислоти з неорганічними солями металів. Є дані щодо синтезу зв'язувального компонента з сульфату алюмінію та ортофосфорної кислоти, але він потребує більш ґрунтовного дослідження.

Велику групу матеріалів у ливарному виробництві складають неорганічні солі натрію, в першу чергу його хлорид та карбонат. Але даних щодо можливості синтезу натрійфосфатних ЗК із цих матеріалів на сьогодні немає.

Для стрижневих сумішей важливою характеристикою є термічна стабільність. Вона залежить від хімічного та фазового складу складових суміші, у першу чергу, зв'язувального компонента. Щодо фосфатних ЗК, синтезованих із неорганічних солей металів, такої інформації немає.

Успішне застосування нових зв'язувальних компонентів неможливе також без дослідження їх впливу на параметри якості поверхонь виливків.

Метою дисертаційної роботи є створення технології синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів та розроблення на їх основі екологічних стрижневих сумішей з підвищеними технологічними властивостями для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів.

Для успішної реалізації поставленої мети сформульовано перелік задач – від теоретичного аналізу та розрахунків до практичного втілення створених матеріалів для виготовлення литих деталей.

Задачі дослідження:

1. Проаналізувати фізико-хімічні процеси, які відбуваються у системах ортофосфорної кислоти з неорганічними солями металів; встановити теоретичні передумови синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів та здійснити їх практичну перевірку.

2. Визначити фазовий та мінералогічний склад зв'язувальних компонентів, утворених при взаємодії неорганічних солей натрію з ортофосфорною кислотою.

3. Дослідити динаміку структурних перетворень під час нагрівання зв’язувальних компонентів, утворених у системах ортофосфорної кислоти із сульфатом алюмінію, хлоридом, карбонатом та триполіфосфатом натрію.

4. За методами планованих експериментів установити залежність фізико-механічних властивостей стрижневих сумішей від складу та визначити їх оптимальні рецептури.

5. Провести лабораторні випробування розроблених стрижневих сумішей, встановити їх робочі властивості та параметри якості виливків із залізовуглецевих сплавів.

6. Розрахувати економічну ефективність від впровадження нових стрижневих сумішей та технологій виготовлення ливарних стрижнів та визначити рекомендації щодо їх застосування.

РОЗДІЛ 2
МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали

У роботі використано формувальні матеріали та ливарні сплави на основі заліза.

Наповнювачем усіх стрижневих сумішей використано річковий Дніпровський пісок на основі кварцу марки $3К_5О_3025$ ГОСТ 2138 – 91.

Основним матеріалом для синтезу зв'язувальних компонентів є ортофосфорна кислота технічна термічна ГОСТ 10678–76, у вигляді водного розчину концентрації 85%, густина 1670 кг/м^3, виробництва Китаю. Для зміни концентрації кислоти додавали воду в необхідній за розрахунком кількості.

Також у роботі використано наступні неорганічні матеріали:

– алюмінію сульфат 18-водний ГОСТ 12966-85 хімічно чистий;

– натрію хлорид ТУ У 14.4-34161267-001:2007 хімічно чистий;

– натрію триполіфосфат ГОСТ 13493 – 86 хімічно чистий;

– натрію карбонат ГОСТ 5100-73 хімічно чистий.

Із ливарних сплавів в експериментах використано вуглецеву сталь 25Л, сірий чавун СЧ20, леговану жаростійку сталь 30Х25Ю2ТЛ, чавун зі структурно зв'язаним вуглецем.

2.2 Термодинамічні розрахунки

Основними умовами здійснення взаємодій у досліджуваних системах є хімічна і термодинамічна можливість проходження відповідних реакцій. Термодинамічну можливість оцінювали за розрахунковими значеннями ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса) в інтервалі температур від 293 К до 573 К. Розрахунок при 293 К проводили за формулою:

$$\Delta G_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot S^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT - T \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p dT}{T}, \quad (2.1)$$

де ΔG_T – ізобарно-ізотермічний потенціал (енергія Гіббса), Дж/моль;

ΔH^0_{298} – стандартна ентальпія, Дж/моль;

T – температура, К;

S^0_{298} – стандартна ентропія, Дж/моль·К;

ΔC_p – теплоємність, Дж/моль·К.

Оскільки нагрівання зразків у дослідженнях відносно незначне, тому залежністю теплоємності від температури можна знехтувати. Для знаходження потенціалу реакцій при температурах 473 К і 573 К використовували формулу:

$$\Delta G_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot S^0_{298} + \Delta C^0_{p298}(T - 298) - \Delta C^0_{p298} \cdot T \cdot ln\frac{T}{298}, \quad (2.2)$$

де ΔC^0_{p298} – стандартна теплоємність, Дж/моль·К.

За результатами розрахунків робили висновок щодо термодинамічної ймовірності досліджених реакцій.

2.3 Фазовий та термічний аналіз

Для визначення структури і фазового складу проб (потенційних зв’язувальних компонентів) використано дифрактометр RIGAKU моделі «Ultima IV» (рис. 2.1).

Ця техніка дає змогу отримати тривимірну структурну інформацію на атомарному рівні. Крім того, дифрактометр надає точні кількісні дані, такі як міжатомна відстань і кути зв’язку.

Рисунок 2.1 – Дифрактометр RIGAKU моделі «Ultima IV»

Для вивчення структурних і фазових перетворень у дослідних матеріалах під час нагрівання використано метод диференційного термогравіметричного аналізу (ДТГА). Дослідження проводили на синхронному термічному аналізаторі STA 449 C Jupiter (рис. 2.2), виробник фірма NETZSCH (Німеччина). Установка поєднує два методи дослідження: диференційну сканувальну калориметрію (ДСК) та термогравіметрію (ТГА). Одночасно на одному зразку проводяться дослідження термодинамічних характеристик (теплоємність, теплові ефекти) та фіксується зміна маси.

Рисунок 2.2 – Синхронний термічний аналізатор STA 449 C Jupiter

Для досліджень використано проби, (потенційні зв’язувальні компоненти), кожна із яких складалася із ортофосфорної кислоти та однієї з неорганічних солей алюмінію або натрію. Проби перед дослідженням

піддавали тепловому обробленню при температурі від 150 до 300 °С, залежно від їх складу. Маса проб до 35 мг. Як еталонний зразок використано корунд (Al_2O_3). Нагрівання здійснювали в алундових тиглях із швидкістю 10…30 °С/хв у повітряному середовищі з 20 °С до 1000 °С.

2.4 Технології приготування стрижневих сумішей

У роботі досліджено три способи приготування сумішей:

1. Окреме введення усіх компонентів.
2. З використанням готового сухого зв'язувального компонента.
3. З використанням готового рідкого зв'язувального компонента.

Зважування компонентів сумішей проводили на лабораторних терезах 2-го класу моделі ВЛТК-500г-М з механізмом компенсації тари, похибка зважування яких становить $\pm$ 500 мг. Зважування піску та інших компонентів, кількість яких у суміші становила 100 г і більше, відбувалося на терезах марки РН10Ц13У, похибка зважування яких становить $\pm$ 5 г, мінімальна маса зваженого матеріалу 50 г.

Суміші готували в лабораторному змішувачі з вертикальними котками моделі 018М.

За першим способом спочатку змішували сухі компоненти: кварцовий пісок та неорганічну сіль алюмінію або натрію. Після цього додавали у змішувач ортофосфорну кислоту, а далі – воду в необхідній кількості. Загальна тривалість приготування 2…3 хв.

Другий спосіб передбачає використання готового сухого ЗК. Вихідними матеріалами для їх приготування були ортофосфорна кислота та неорганічні солі. Наважки неорганічних з ортофосфорною кислотою змішували та витримували при температурі 150…200 °С протягом 1 год для здійснення хімічної взаємодії між компонентами. Отримані ЗК просіювали через сито із розміром комірки 0,2 мм, після чого використовували для приготування сумішей.

Третій спосіб передбачає використання зв'язувальні рідких ЗК, які являють собою розчини солей металів у H_3PO_4. Вміст неорганічних солей у розчинах 10…50%, концентрація кислоти – від 50% до 85%. Перед застосуванням розчини витримували 24 год при температурі 20 °С.

2.5 Визначення властивостей стрижневих сумішей

Для всіх зразків сумішей, згідно планованих експериментів, визначали наступні властивості:

– міцність при стисканні, МПа;

– обсипаємість, %;

Дві названі характеристики визначали за стандартними методиками. Для цього виготовляли циліндричні зразки за ГОСТ 23409.7–78.

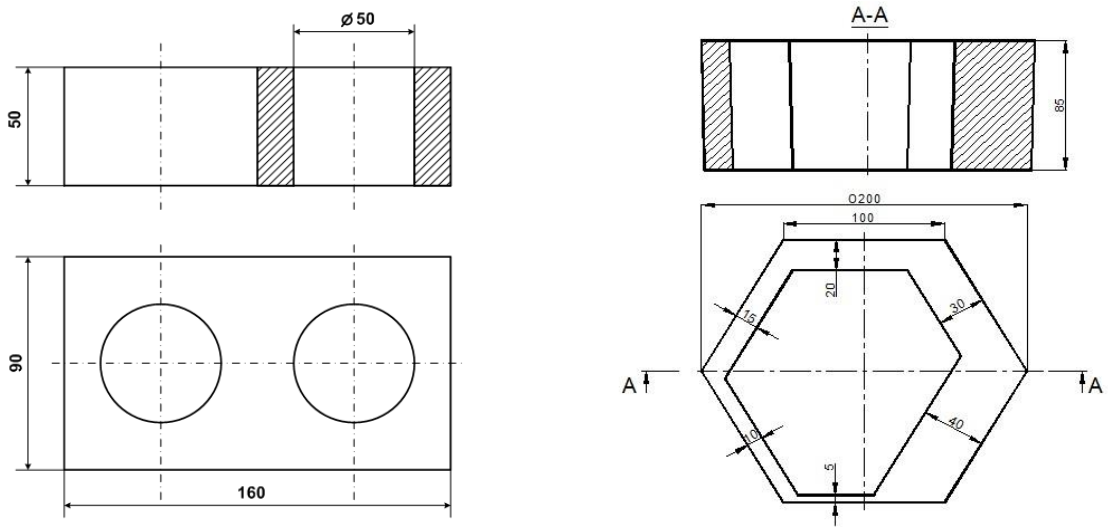
Зразки виготовляли ущільненням формувальної суміші в спеціальному оснащенні на лабораторному копрі моделі 030М трьома ударами. Зразки сушили в лабораторній камерній електропечі моделі СНОЛ-1,6.2,5/11-И2.

Міцність при стисканні (ГОСТ23409.0 – 78) вимірювали на універсальній установці моделі УС-700, межа вимірювання 3,5 МПа.

Обсипаємість визначали за ГОСТ 23409.9-78 на приладі моделі 022 з подальшими розрахунками втрати маси у відсотках.

Для визначення гігроскопічності за ГОСТ 23409-78 стандартний циліндричний зразок у зміцненому стані зважували та розміщували в ексикаторі на фільтрувальному папері, розміщеному на шарі кварцового піску із вмістом вологи 5 %, і витримували протягом 2 год. Після цього зразок знову зважували. Гігроскопічність у % розраховували за збільшенням маси зразка.

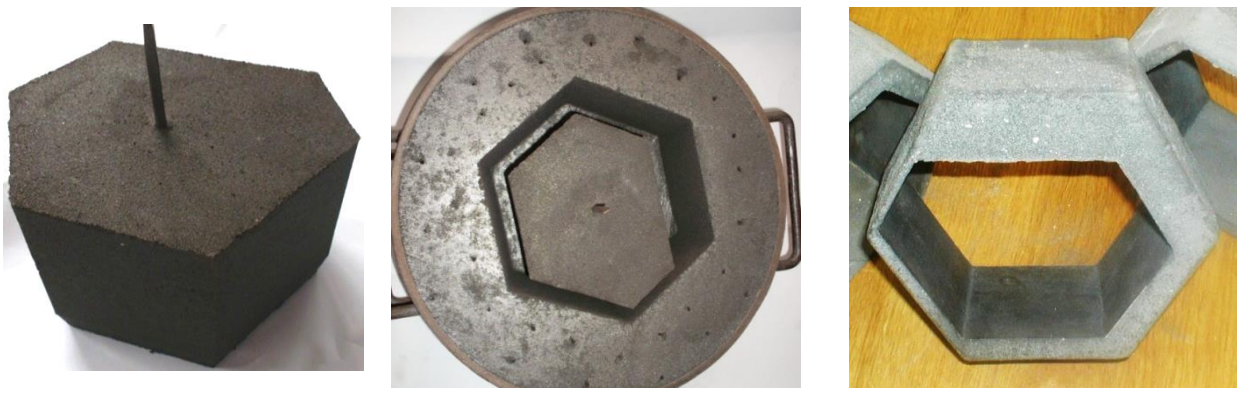
Вибиваємість визначали прямим методом. Заливали технологічну пробу із двома стандартними циліндричними зразками, зображену на рис. 2.3, а. Після охолодження виливка вибивали ці зразки із проби на лабораторному копрі без бойка за допомогою штока діаметром 15…16 мм. Роботу вибивання визначали за кількістю ударів копра, необхідною для вибивання зразка.



а б

Рисунок 2.3 – Технологічні проби для визначення роботи вилучення стрижнів із литих деталей (а) та схильності формувальних і стрижневих сумішей до утворення пригару (б)

Для визначення схильності стрижневих сумішей до утворення пригару застосовано технологічну пробу М. М. Федорова, зображену на рис. 2.3, б. Проба має форму шестикутника із різною товщиною стінок від 5 до 40 мм. Внутрішню порожнину проб виконували стрижнями (рис. 2.4, а) із досліджуваних сумішей. Шестигранний стрижень виготовляли за витряхним ящиком. Після заливання форм і вилучення стрижнів візуально визначали наявність або відсутність пригару на кожній поверхні.



а б в

Рисунок 2.4 – Методика виготовлення технологічної проби на пригар: а – стрижень; б – ливарна форма із стрижнем; в – виливок

Шорсткість литих поверхонь визначали на профілометрі моделі 107622 з комп'ютерною обробкою отриманих даних та побудовою профілограм. Для визначення шорсткості використовували плоскі зразки, відбиті від шестикутної проби на пригар (див. рис. 2,4 , в) з товщиною 20 мм.

2.6 Планування експериментів та оброблення даних

Математичні методи планування експериментів, які отримали в останні роки значне використання в студентських наукових роботах, обмежуються в більшості випадків одержанням лінійної моделі об'єкта, що не дає змоги встановити оптимальні значення факторів за побудованими рівняннями та графічними залежностями.

Одним із шляхів отримання нелінійних залежностей є варіювання усіх факторів на трьох рівнях, тобто реалізація матриць типу 3^K, або використання композиційних планів. Для цього до планів першого порядку, які використані як ядро, послідовно добудовують експериментальні «зіркові» точки, які знаходяться на відстані α_i, яка називається «зірковим плечем» (рис. 2.5).

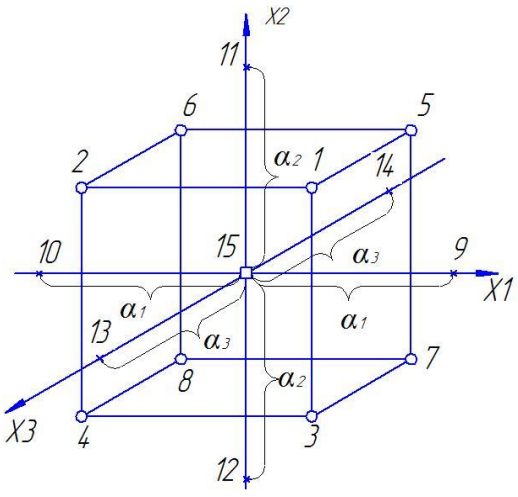


Рисунок 2.5 – Схема композиційного центрального плану експерименту

Кількість дослідів у композиційному плані N_k дорівнює:

$$N_k = N + 2k + n_0, \qquad (2.3)$$

де N – число дослідів ядра плану (здебільшого $N = 2^K$);

$2k$ – число зіркових точок;

n_0 – число дослідів у центрі плану.

Число рівнів варіювання кожного фактора в ЦКП дорівнює 5 ($-\alpha$, -1, 0, +1, $+\alpha$), проте таке планування більш економічне у порівнянні з повними факторними експериментами типу 3^K.

У роботі використано ортогональні центральні композиційні плани експерименту (ОЦКП) на два та на три фактори. Матрицю для виконання експерименту за цим планом при трьох факторах наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Матриця експерименту

№ досліду	x_0	x_1	x_2	x_3	$(x_1^2)'$	$(x_2^2)'$	$(x_3^2)'$	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3
1	+1	+1	+1	+1	+0,37	+0,37	+0,37	+1	+1	+1
2	+1	-1	+1	+1	+0,37	+0,37	+0,37	-1	-1	+1
3	+1	+1	-1	+1	+0,37	+0,37	+0,37	-1	+1	-1
4	+1	-1	-1	+1	+0,37	+0,37	+0,37	+1	-1	-1
5	+1	+1	+1	-1	+0,37	+0,37	+0,37	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	+0,37	+0,37	+0,37	-1	+1	-1
7	+1	+1	-1	-1	+0,37	+0,37	+0,37	-1	-1	+1
8	+1	-1	-1	-1	+0,37	+0,37	+0,37	+1	+1	+1
9	+1	+1,215	0	0	+0,75	-0,73	-0,73	0	0	0
10	+1	-1,215	0	0	+0,75	-0,73	-0,73	0	0	0
11	+1	0	+1,215	0	-0,73	+0,75	-0,73	0	0	0
12	+1	0	-1,215	0	-0,73	+0,75	-0,73	0	0	0
13	+1	0	0	+1,215	-0,73	-0,73	+0,75	0	0	0
14	+1	0	0	-1,215	-0,73	-0,73	+0,75	0	0	0
15	+1	0	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0

Побудовані рівняння регресії та усі їх коефіцієнти були перевірені на адекватність. Відтворюваність експериментів визначали за розрахунковим значенням критерію Кохрена і його порівнянням із табличним значенням [102, 103]:

$$G_p = \frac{(S_u^2)\max}{\sum S_u^2}, \tag{2.4}$$

де G_p – розрахункове значення критерію Кохрена;

S_u^2 – дисперсія;

u – число дослідів у плані експерименту.

Статистичну значущість коефіцієнтів регресії визначали, виходячи із розрахунку їх дисперсій і значень критеріїв Стьюдента щодо кожного коефіцієнта [74]:

$$t_{pi} \geq t_T; \tag{2.5}$$

де t_T – табличне значення критерію Стьюдента;

i = 0, 1…$к$.

$$t_{pi} = \frac{|b_i|}{S_{\bar{y}} / \sqrt{N}}, \tag{2.6}$$

де b_i – коефіцієнт регресії;

$S_{\bar{y}}$ – загальна помилка експерименту;

N – кількість дослідів у плані експерименту.

За критерії оптимізації вибрано максимальне значення міцності при стисканні і мінімальне значення обсипаємості суміші.

2.7 Методика виготовлення стрижнів і заливання форм

Із досліджуваних сумішей також виготовляли стрижні в гарячому оснащенні. Креслення виливків та ливарної форми для їх виготовлення наведені на рис. 2.6 та рис. 2.7.

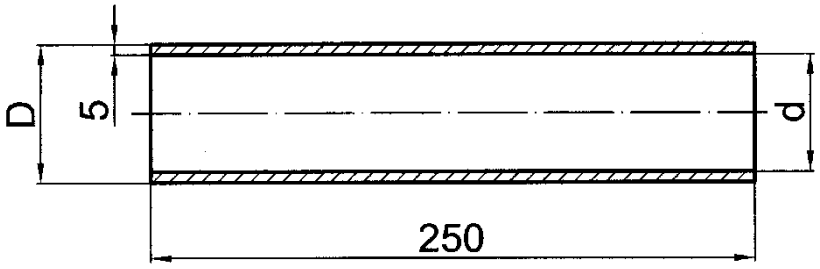
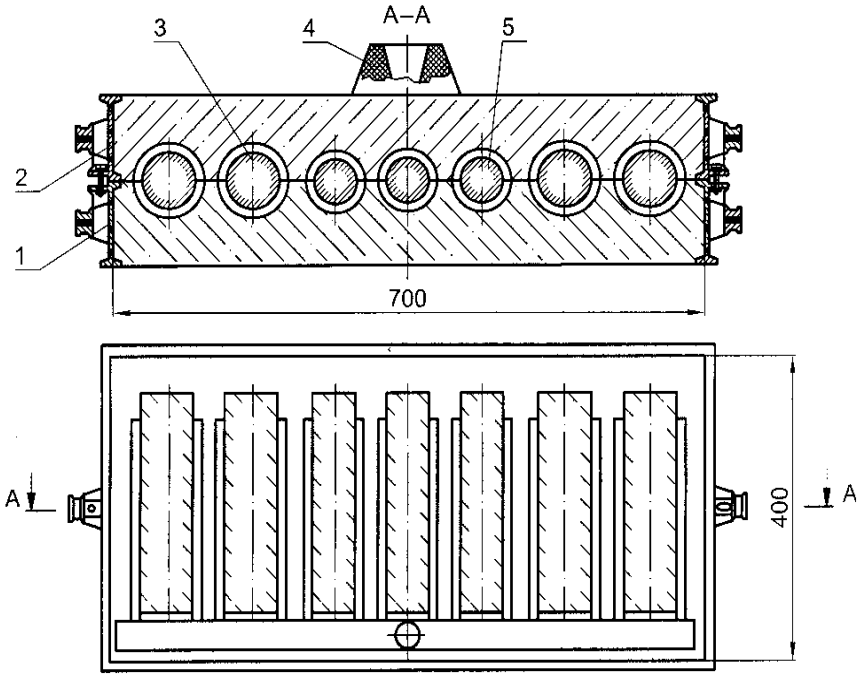


Рисунок 2.6 – Креслення виливка «Наконечник газового пальника»



1 – нижня півформа; 2 – верхня півформа; 3, 5 – стрижні; 4 – чаша-нарощувалка

Рисунок 2.7 – Ливарна форма для виготовлення виливків

Стрижні виготовляли за наступною технологією:

– нагрівання оснащення в печі до необхідної температури 150…300 ºС;

– нанесення розділового покриття на робочу порожнину ящика;

– заповнення порожнини ящика стрижневою сумішшю (вручну, з ущільненням);

– витримка оснащення, заповненого сумішшю, в печі протягом 1 год при заданій температурі;

– виймання оснащення з печі;

– вилучення стрижнів;

– встановлення готових стрижнів у ливарну форму та складання її.

Після заливання здійснювали вибивання стрижнів, контролювали якість литих поверхонь на відсутність дефектів.

РОЗДІЛ 3
ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИЙ КОМПОНЕНТ ІЗ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ І СУЛЬФАТУ АЛЮМІНІЮ ТА СТРИЖНЕВА СУМІШ НА ЙОГО ОСНОВІ

3.1 Процес утворення та загальна характеристика зв'язувального компонента

У системах H_3PO_4 із солями більш сильних кислот взаємодія з хімічної точки зору неможлива. При цьому слід враховувати додаткові фактори. У першу чергу, це зміна температури. Також важливими є схильність неорганічних солей до гідратації, гідролізу, термічного розпаду тощо. Вказані процеси можуть значною мірою впливати на процес взаємодії та її продукти.

Поширеними формами сульфату алюмінію є звичайна (безводна), а також кристалогідрати із різною кількістю молів H_2O.

Проаналізовано ізобарно-ізотермічний потенціал (енергію Гіббса) для наступних хімічних реакцій:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ AlPO_4 + 3\ H_2O \uparrow + 3\ SO_3 \uparrow \quad (3.1)$$

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ AlPO_4 + 9\ H_2O \uparrow + 3\ SO_3 \uparrow \quad (3.2)$$

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ AlPO_4 + 21\ H_2O \uparrow + 3\ SO_3 \uparrow \quad (3.3)$$

Зміну енергії Гіббса розраховано для нормальних умов (293 К), а також за умов проведення реакцій при нагріванні до 200 °С (473 К) та 300 °С (573 К). Результати розрахунків наведено на рис. 3.1.

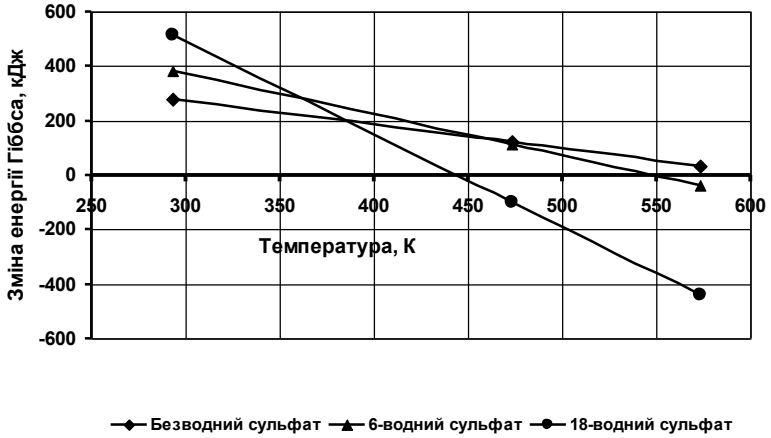


Рисунок 3.1 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі від 293 до 573 К для реакцій взаємодії сульфату алюмінію з ортофосфорною кислотою

Установлено, що безводний сульфат алюмінію не може вступити в реакцію з ортофосфорною кислотою у розглянутому інтервалі температур. 18-водний сульфат здатен вступити у взаємодію при нагріванні в інтервалі 150…200 °С (523…573 К). Тому в експериментах використано 18-водний сульфат алюмінію.

Приготування експериментальних стрижневих сумішей здійснювали у два різних способи. Згідно першого вони містили 3% сульфату алюмінію, 3% ортофосфорної кислот (85%-й розчин) і 2% води.

За другим способом сульфат алюмінію (5 мас. ч.) та ортофосфорну кислоту (1 мас. ч.) змішано окремо та витримано протягом 1 год при температурі 200 °С. Отриману після охолодження композицію додавали у суміш у кількості 5%, разом із 5% води.

Виготовляли стандартні циліндричні зразки, які витримували при нормальній температурі, а також піддавали тепловому сушінню про 100, 150 і 200 °С, після чого визначали міцність при стисканні.

У температурній області 150…200 °С відбувається зміцнення зразків суміші (рис. 3.2).

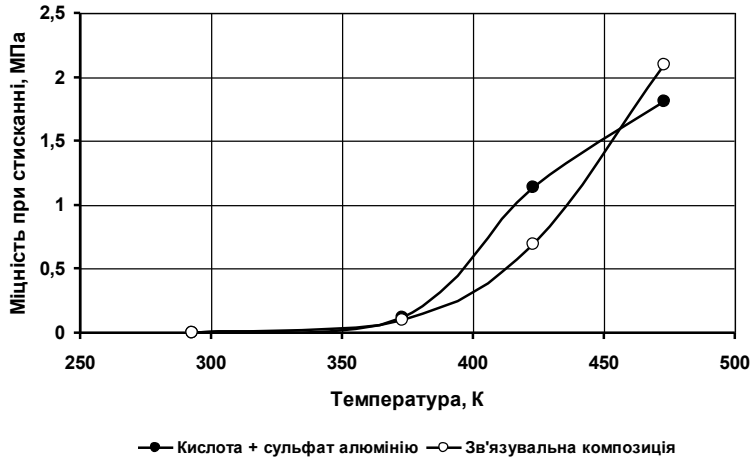


Рисунок 3.2 – Міцність зразків суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом алюмінію залежно від температури

Незалежно від способу приготування, досягається приблизно однаковий рівень міцності. Для порівняння, зразки суміші із 3% сульфату алюмінію і 5% води, висушені при 200 °С, мають міцність при стисканні 1,5…1,8 МПа, що співпадає з отриманими на рис. 3.2 значеннями.

Такі результати пояснюються тим, що під час взаємодії ортофосфорної кислоти із кристалогідратним сульфатом алюмінію взаємодія процеси проходять у декілька стадій. Замість прямої хімічної взаємодії сульфат відокремлює декілька молів води, при чому виділяється гідроксид алюмінію. Цей гідроксид і вступає у взаємодію з кислотою, що призводить до утворення фосфатів алюмінію. Дифрактограму утвореного ЗК наведено на рис. 3.3.

Аналіз даних, наведених на рис. 3.1, дає змогу встановити, що після нагрівання до 200 і більше градусів сульфат алюмінію може взаємодіяти з ортофосфорною кислотою. Однак цього не відбувається саме тому, що в композиції утворюється більш активний гідроксид і саме йому належить вирішальна роль у формуванні фосфатного ЗК, оскільки його взаємодія з кислотою відбувається при значно меншій температурі.

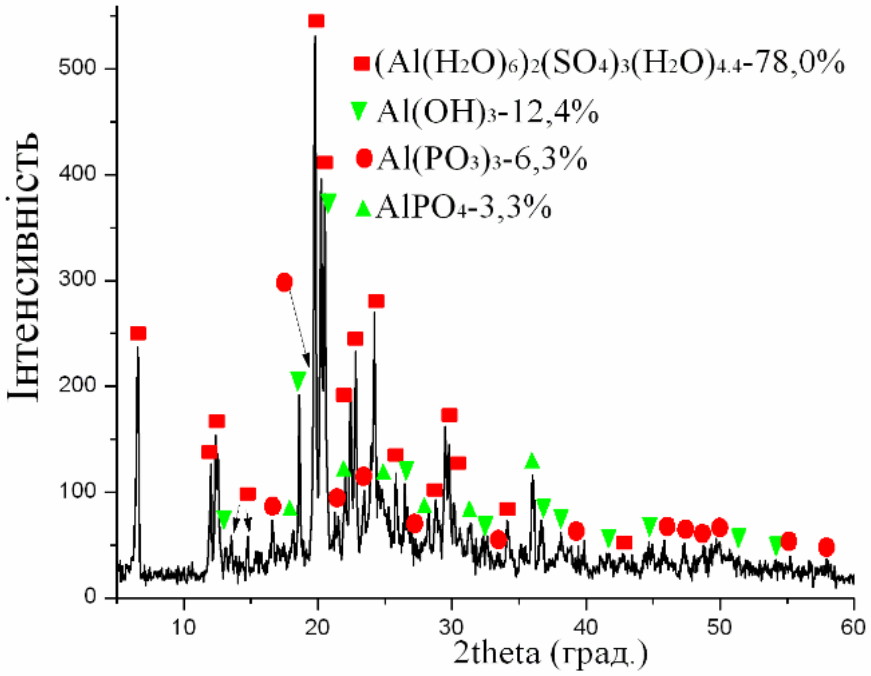


Рисунок 3.3 – Рентгенофазовий аналіз композиції сульфату алюмінію (10 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), обробленої при температурі 200 °С

Як видно, основну частину ЗК становить сульфат алюмінію і тільки близько 10% займають фосфати. Це пояснює близькі значення міцності зразків сумішей, які містять окремо сульфат алюмінію, поєднання сульфату з ортофосфорною кислотою та попередньо оброблену зв'язувальну композицію. До утворення встановленого на рис. 3.3 фазового складу призвели наступні хімічні процеси:

$$2Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \cdot 16{,}4H_2O + 2Al(OH)_3 + 3SO_3 + 1{,}6H_2O \quad (3.4)$$

$$Al(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow AlPO_4 + 3H_2O \quad (3.5)$$

$$Al(OH)_3 + 3H_3PO_4 \rightarrow Al(PO_3)_3 + 6H_2O \quad (3.6)$$

У результаті усереднений склад ЗК (за фазовим аналізом) такий: 780 мас. ч. (або 78,0%) 16,4-водного сульфату, 124 мас. ч. гідроксиду алюмінію, 63 мас. ч. метафосфату алюмінію та 33 мас. ч. ортофосфату алюмінію. Оскільки у складі ЗК містяться два типи неорганічних солей, його віднесено до нового класу – фосфосульфатний ЗК.

3.2 Динаміка термічних перетворень фосфосульфатного зв'язувального компонента

Єдиною достовірною інформацією щодо нового фосфосульфатного ЗК, яку отримано до виконання цієї роботи, є фазовий склад ЗК, утвореного при температурі 200 °С, який зображено на рис. 3.3. Тепер важливо отримати інформацію щодо його поведінки під час нагрівання, тобто вже у робочих умовах. Для цього провели диференційний термогравіметричний аналіз (ДТГА), графіки якого зображено на рис. 3.4.

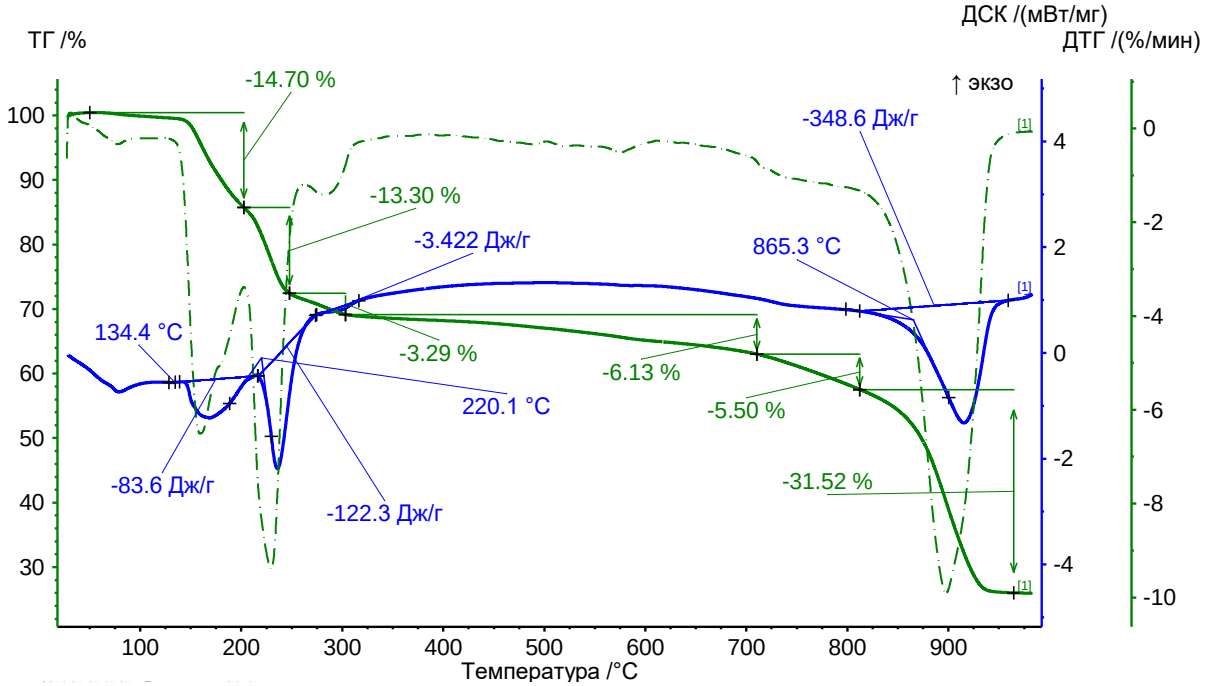


Рисунок 3.4 – ДТГА композиції сульфату алюмінію (10 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), обробленої при температурі 200 °С

Кристалогідратний сульфат алюмінію поступово втрачає молі зв'язаної води. Цей процес є двох- або навіть тристадійним (на графіку ДСК виявлено два великі ендоефекти і один ефект із незначною інтенсивністю близько 300 °С). У реальності ці перетворення мають відбутися під час зміцнення стрижнів у ящику (200…250 °С). Узагальнено процес виражається рівнянням:

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16{,}4H_2O \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 16{,}4H_2O\uparrow \qquad (3.7)$$

За мольними співвідношеннями компонентів у реакції (3.7) бачимо, що 637 мас. ч. кристалогідратного сульфату утворює 342 мас. ч. безводного сульфату і 297 мас. ч. H_2O. Відповідно у нашому випадку 780 мас. ч. кристалогідратного сульфату утворює 417 мас. ч. безводного сульфату і 363 мас. ч. H_2O. Виділення води від загальної маси проби становить 36,3%, а сумарна втрата маси за кривою ДТГ 14,7% + 13,3% + 3,29% = 31,29%, що близько до розрахункових даних.

Результати фазового аналізу проби після нагрівання до 400 °С (тобто після завершення усіх вказаних перетворень) наведено на рис. 3.5.

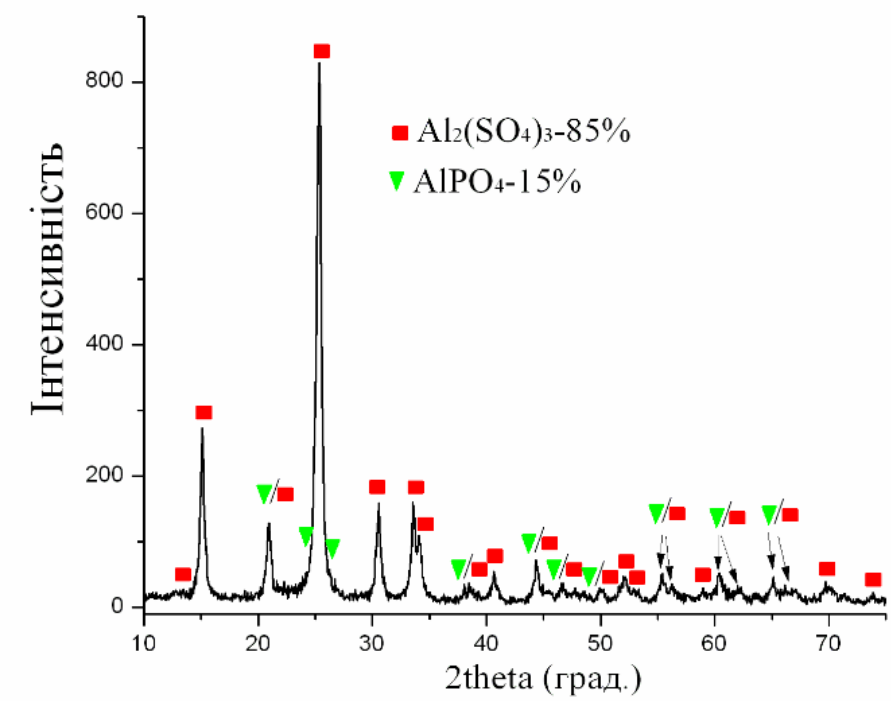


Рисунок 3.5 – Рентгенофазовий аналіз композиції сульфату алюмінію (10 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), обробленої при температурі 400 ºС

Фазовий аналіз показує відсутність кристалогідратів, а також відсутність метафосфату алюмінію. У пробі наявний виключно ортофосфат. Отже перетворення (3.7) дійсно відбулося, але після нього, враховуючи наявність у попередньому складі проби гідроксиду алюмінію, ще відбувається процес взаємного перетворення фосфатів:

$$Al(PO_3)_3 + 2Al(OH)_3 \rightarrow 3AlPO_4 + 3H_2O\uparrow \qquad (3.8)$$

За мольними співвідношеннями цієї реакції бачимо, що 264 мас. ч. метафосфату алюмінію має прореагувати із 210 мас. ч. гідроксиду алюмінію, в результаті чого утворилося би 366 мас. ч. ортофосфату алюмінію і 54 мас. ч. H_2O. У нашій пробі наявно 63 мас. ч. метафосфату, тому в реакцію вступає тільки 50 мас. ч. гідроксиду, а залишається 124 – 50 – 74 мас. ч. $Al(OH)_3$. У результаті утворюється 87 мас. ч. ортофосфату алюмінію і 13 мас. ч. H_2O.

Після перетворення (3.8) у пробі має залишатися 417 мас. ч. сульфату алюмінію, 33 + 87 = 120 мас. ч. ортофосфату алюмінію та 74 мас. ч. гідроксиду алюмінію. Але гідроксиду у пробі не виявлено (див. рис. 3.5), тому очевидно, що він розпався за реакцією:

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O\uparrow \qquad (3.9)$$

За матеріальним балансом цієї реакції, 210 мас. ч. гідроксиду алюмінію утворюють 102 мас. ч. оксиду алюмінію та 54 мас. ч. H_2O. В реальності 74 мас. ч. гідроксиду призвели до утворення 36 мас. ч. оксиду алюмінію та 19 мас. ч. H_2O.

Після перетворення (3.9) у пробі буде 417 мас. ч. сульфату алюмінію, 120 мас. ч. ортофосфату алюмінію та 36 мас. ч. оксиду алюмінію. Проте і оксиду алюмінію рентгенофазовим аналізом не виявлено. Очевидно, весь наявний алюміній повністю пішов на утворення фосфату $AlPO_4$. У такому разі стехіометричне співвідношення між алюмінієм і фосфором буде порушено, але такі приклади широко відомі [104, 105]. При цьому нестехіометричні речовини не відрізняються від звичайних за параметрами кристалічних граток. Тому утворення пересиченого алюмінієм ортофосфату в нашому випадку є цілком реальним.

Значний ендотермічний ефект при температурі 865 °С пов’язано із термічною деструкцією сульфату алюмінію:

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3SO_3\uparrow \qquad (3.10)$$

За даними [106] цей процес має відбуватися при 580 °С. У нашому випадку ЗК є комплексним – фосфосульфатним. Фосфат алюмінію виконує роль

мінералізатора, значною мірою підвищуючи температуру перетворення сульфатної складової. З ливарної точки зору це дуже важливо: збільшення температури розпаду сульфату алюмінію значною мірою зменшує газовиділення стрижнів. На відміну від сульфатного ЗК, фосфосульфатний має менші передумови для утворення пригару.

За матеріальним балансом реакції (3.10) із 342 мас. ч. сульфату алюмінію утворилося би 102 мас. ч. оксиду алюмінію та виділилося 240 мас. ч. SO_3. У нашому зразку 417 мас. ч. сульфату утворює 124 мас. ч. Al_2O_3 і 293 мас. ч. SO_3. Втрата маси на видалення газоподібного продукту 29,3%, за кривою ДТГ – 31,52%, що підтверджує здійснення реакції (3.10).

Після завершення цього останнього перетворення у пробі мають залишатися тільки оксид алюмінію у кількості 36 + 124 = 160 мас. ч. та фосфат алюмінію у кількості 120 мас. ч. Однак, як показує фазовий аналіз проби після прожарювання до 1000 °С (рис. 3.6), оксиду алюмінію там не виявлено. Це означає, що весь алюміній міститься у складі пересиченого ортофосфату.

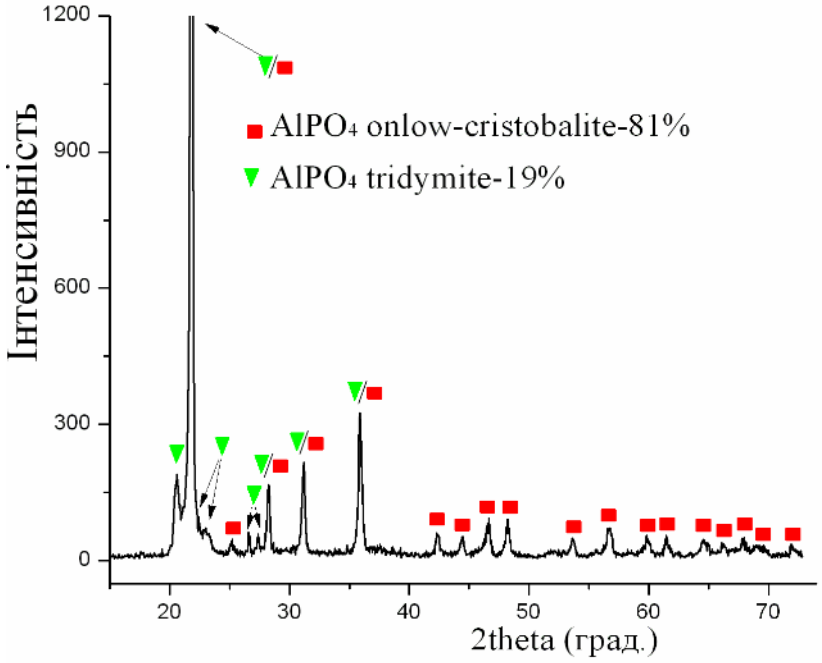


Рисунок 3.6 – Рентгенофазовий аналіз композиції сульфату алюмінію (10 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), обробленої при температурі 1000 °С

Розрахунковий матеріальний баланс дає нам 160 + 120 = 280 мас. ч. твердих фаз. Це 28,0% від початкової маси зразка. На графіку ДТГА (див.

рис. 3.4) залишкова маса у межах 25…30%, що повністю співпадає з теоретично отриманим значенням.

Ливарні стрижні працюють в умовах всебічного нагрівання, тому більшість із проаналізованих перетворень можуть відбутися у складі стрижневої суміші.

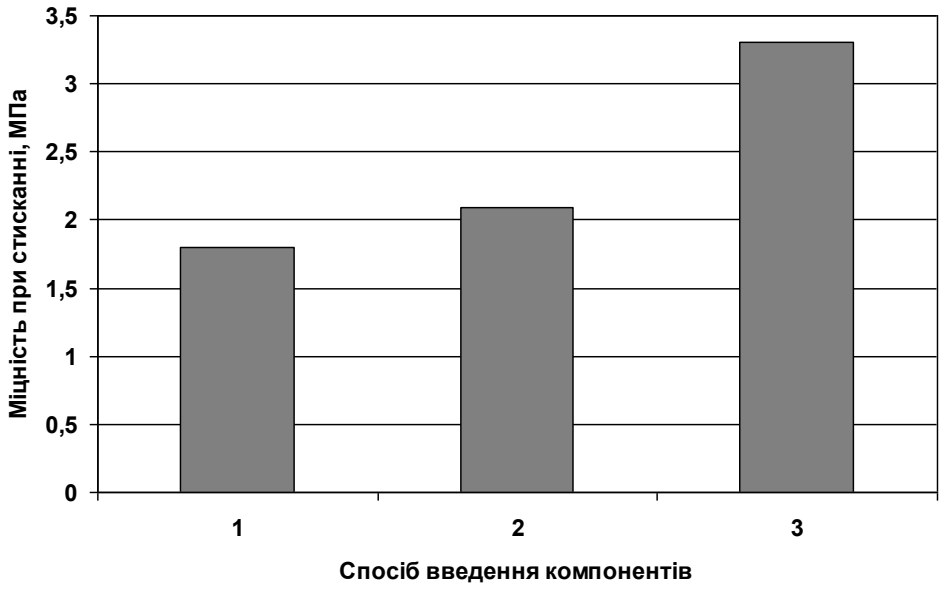
Виділення газоподібних продуктів є небажаним. Але воно відбувається в основному в температурній області до 250 °С та більше 850 °С. Зміцнення стрижнів в оснащенні усуває небезпеку виділення газоподібних продуктів внаслідок розпаду кристалогідратів. У свою чергу, прогріванню до 850 °С, піддаються тільки поверхневі шари стрижнів, і при достатній газопроникності суміші утворені гази можуть бути легко виведені у знакові частини і далі у форму. Термічний розпад сульфату алюмінію має знизити залишкову міцність суміші та значно покращити вибиваємість стрижнів.

3.3 Дослідження способів приготування стрижневої суміші

Значний інтерес являє розроблення стрижневої суміші, у який ЗК представлено у максимально простій (бажано у вже готовій) формі. Тому суміш із окремим додаванням сульфату алюмінію і ортофосфорної кислоти менш пріоритетна ніж та, в яку входить попередньо приготовлена і нагріта композиція із цих двох складових, тобто фосфосульфатний ЗК.

Перспективним може бути і третій спосіб сумішоприготування з використанням не сухої, а рідкої композицій, яка являє собою розчин сульфату алюмінію в ортофосфорній кислоті.

Порівняння міцності зразків, висушених при 200 °С, за усіма трьома способами приготування сумішей наведено на рис. 3.7. Показники міцності за способами №1 і №2 взято з рис. 3.2. Склад розчину в способі №3 – 30% $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ і 70% H_3PO_4, його вміст у суміші – 5%.



1 – додавання кислоти і сульфату алюмінію окремо; 2 – суміш із сухою композицією із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію; 3 – суміш із розчином сульфату алюмінію в ортофосфорній кислоті

Рисунок 3.7 – Міцність зразків з ортофосфорною кислотою і сульфатом алюмінію залежно від способу сумішоприготування

Як видно, усі три способи дають приблизно однаковий результат, але зважаючи на необхідність спрощення процесу сумішоприготування та зменшення кількості компонентів, більше уваги слід приділити процесам попереднього приготування ЗК у сухому або рідкому вигляді.

Зв’язувальні компоненти на основі ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію готували за п. 2.4. Вміст сульфату алюмінію змінювали у межах від 0,11 мас. ч. до 20 мас. ч. на одну масову частину H_3PO_4. Готові зв’язувальні розчини або сухі композиції використано для приготування сумішей, до складу яких вони входили у кількості 5%. Зміцнення зразків здійснювали протягом 1 год при 200 °С. Результати визначення міцності наведено на рис. 3.8.

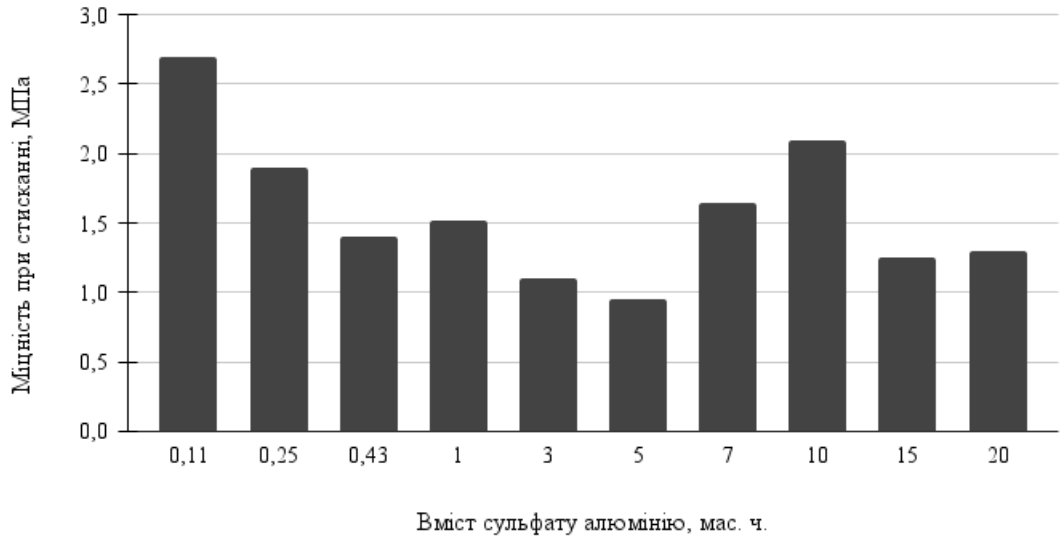


Рисунок 3.8 – Залежність міцності зразків від співвідношення сульфату алюмінію і ортофосфорної кислоти

Міцність сумішей зростає з 0,8…1,1 МПа до 2,0 МПа при зміні вмісту сульфату алюмінію у зв'язувальному компоненті від 3 до 10 мас. ч.. Тому оптимальним складом сухого ЗК слід вважати 10 мас. ч. $Al_2(SO_4)_3$ на 1 мас. ч. H_3PO_4, при якому забезпечується найвищий рівень властивостей суміші.

З іншого боку, в області рідких ЗК, де вміст H_3PO_4 переважає над вмістом $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ і де взаємодія між компонентами та формування фосфосульфатного ЗК відбувається уже під час теплового зміцнення зразків, також досягнуто підвищення міцності при вмісті 0,11…0,25 мас. ч. сульфату алюмінію. Отже, такий спосіб приготування стрижневої суміші (із рідким ЗК) також підлягає подальшому детальному дослідженню.

3.4 Дослідження властивостей стрижневої суміші із сухим фосфосульфатним зв'язувальним компонентом

Зв'язувальний компонент після витримки в печі та проходження взаємодії між ортофосфорною кислотою та сульфатом алюмінію ми одержуємо у сухому вигляді. Крім порошкової складової, у ньому наявні спечені грудки склоподібної

фази, які важко піддаються подрібненню. Цей ЗК непогано розчинний у воді, або ж він утворює стійку суспензію. Введення сухого ЗК у стрижневу суміш без додавання рідких компонентів унеможливило би процес виготовлення стрижня або зразка. З цих двох причин (необхідність введення рідкого компонента в суміш та часткова розчинність ЗК у воді) додавання води в суміш є необхідним.

Зважаючи на те, що при 5% ЗК забезпечується міцність на рівні 2 МПа (п. 3.1, рис. 3.2), вміст у суміші набагато більшої кількості ЗК не є доцільним. Вміст ЗК змінювали від 3 до 7%. У цих же самих межах змінювали вміст води. Також температура 200 ℃, згідно отриманих даних, близька до оптимальної, тому в експерименті її змінювали як в бік зменшення, так і в бік збільшення. Експерименти проведено за центральним композиційним ортогональним планом на три фактори. Відгуками є міцність при стисканні та обсипаємість зразків. Результати експериментів представлено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Склад і властивості сумішей з сухим ЗК на основі ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію

Номер досліду	Номер зразка	Міцність, МПа	Середня міцність, МПа	Обсипаємість, %	
				зразків	середня
1	2	3	4	5	6
1	1	1,24	1,24	0,76	0,66
	2	1,28		0,70	
	3	1,21		0,51	
2	1	0,92	0,98	0,99	0,80
	2	0,92		0,71	
	3	1,10		0,70	
4	1	1,44	1,12	2,10	1,70
	2	1,09		1,48	
	3	0,83		1,53	
5	1	1,88	1,95	1,26	0,43
	2	2,05		0,55	
	3	1,92		0,31	
6	1	1,96	1,72	0,39	0,40
	2	1,33		0,48	
	3	1,88		0,34	
8	1	1,97	1,88	1,06	1,14
	2	1,90		0,85	
	3	1,78		1,52	
9	1	1,98	2,46	0,34	0,34
	2	2,83		1,46	
	3	2,58		2,01	

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6
10	1	1,88	1,90	0,59	0,62
	2	1,87		0,54	
	3	1,95		0,72	
11	1	3,40	3,03	0,51	0,53
	2	3,16		0,52	
	3	2,52		0,57	
13	1	1,01	1,07	0,57	0,83
	2	0,92		0,99	
	3	1,29		0,94	
14	1	0,83	0,71	9,95	2,65
	2	0,4		8,48	
	3	0,9		13,51	
15	1	1,69	1,54	1,31	1,12
	2	1,4		0,92	
	3	1,53		2,46	

Після проведення усієї запланованої серії експериментів і усунення значних похибок результатів побудовано рівняння регресії 2-го порядку для двох відгуків. Рівняння для розрахунку міцності:

$$\sigma = 2{,}04 - 0{,}1 \cdot x_1 + 0{,}27 \cdot x_2 - 0{,}19 \cdot x_3 + 0{,}31 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0{,}1 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0{,}08 \cdot x_2 \cdot x_3 + \\ + 0{,}02 \cdot x_1^2 + 0{,}47 \cdot x_2^2 - 1{,}27 \cdot x_3^2 \quad (3.11)$$

Рівняння для розрахунку обсипаємості:

$$O = 0{,}79 - 0{,}14 \cdot x_1 - 0{,}32 \cdot x_2 + 0{,}16 \cdot x_3 + 0{,}11 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0{,}06 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0{,}02 \cdot x_2 \cdot x_3 + \\ + 0{,}02 \cdot x_1^2 + 0{,}23 \cdot x_2^2 + 0{,}06 \cdot x_3^2 \quad (3.12)$$

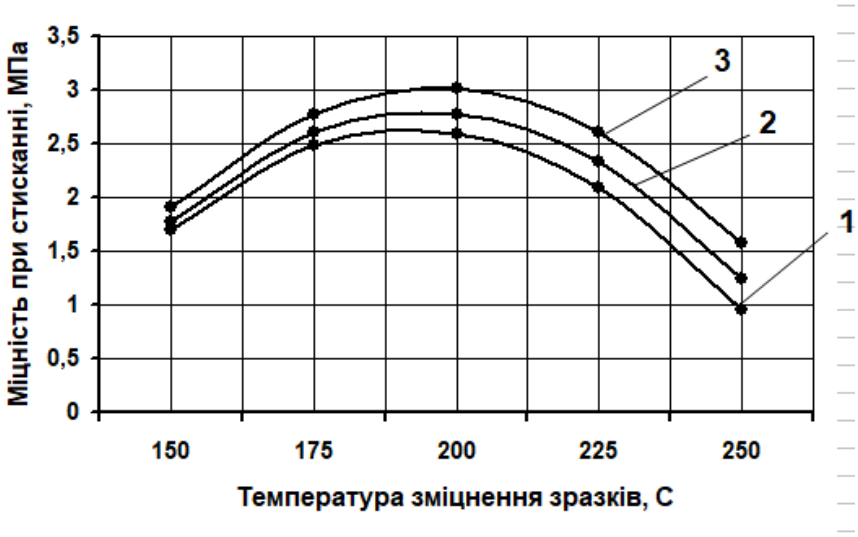
де x_1 – вміст сухого ЗК (нульовому рівню $x_1 = 0$ відповідає 5% ЗК);

x_2 – вміст води (нульовому рівню $x_2 = 0$ відповідає 5% води);

x_3 – температура (нульовому рівню $x_3 = 0$ відповідає 200 °С);

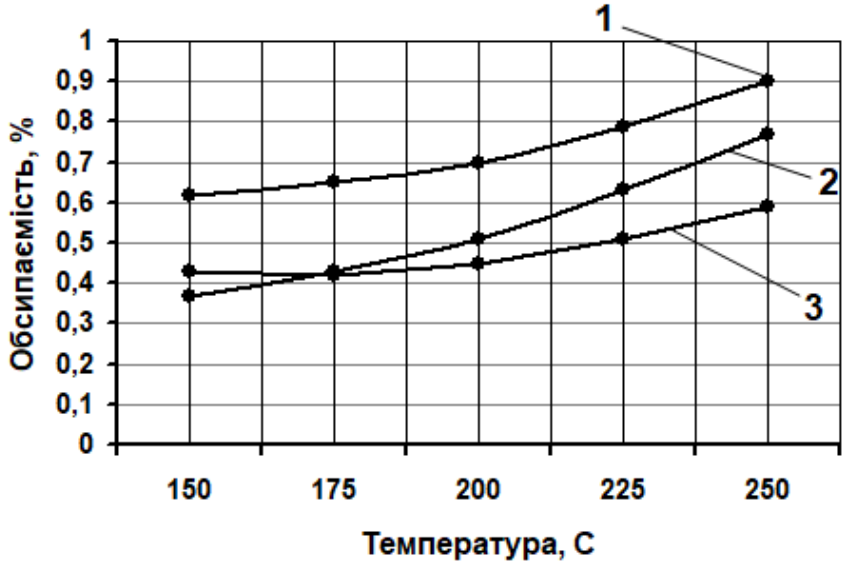
Вплив температури зміцнення на властивості досліджуваних сумішей представлено на рис. 3.9 та 3.10. Ці графіки однозначно свідчать про те, що оптимальною температурою, незалежно від складу суміші, є 200 °С. При таких умовах досягається максимум міцності (2,5…3,0 МПа) та мінімум обсипаємості 0,4…0,5%. Кількість ЗК незначною мірою впливає на властивості, тому його

високий вміст (7%), скоріш за все, не є обов'язковим. При цьому обсипаємість зразків із 5% ЗК є навіть меншою, ніж у зразків із більшим його вмістом.



1 – 3% ЗК; 2 – 5% ЗК; 3 – 7% ЗК

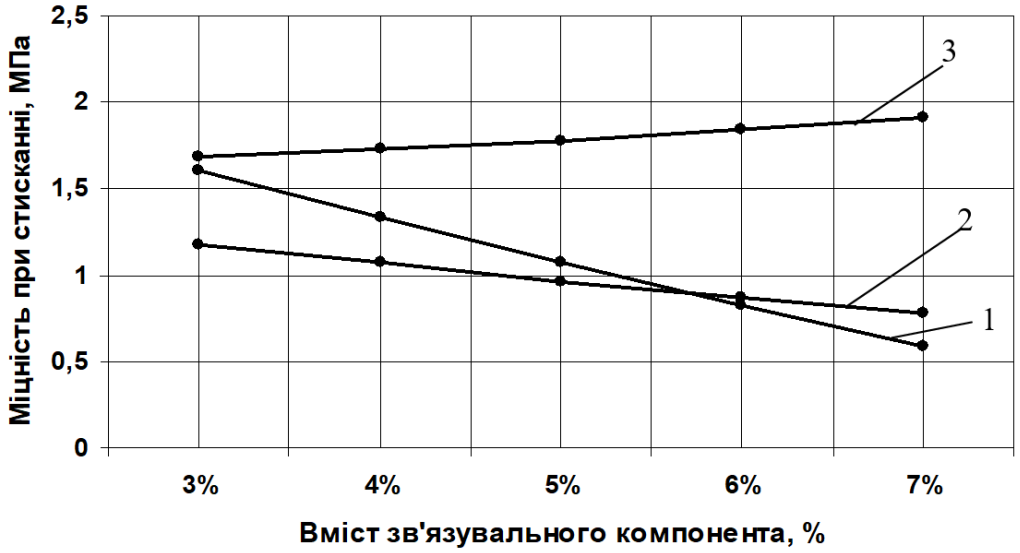
Рисунок 3.9 – Залежність міцності сумішей від температури



1 – 3% ЗК; 2 – 5% ЗК; 3 – 7% ЗК

Рисунок 3.10 – Залежність обсипаємості сумішей від температури

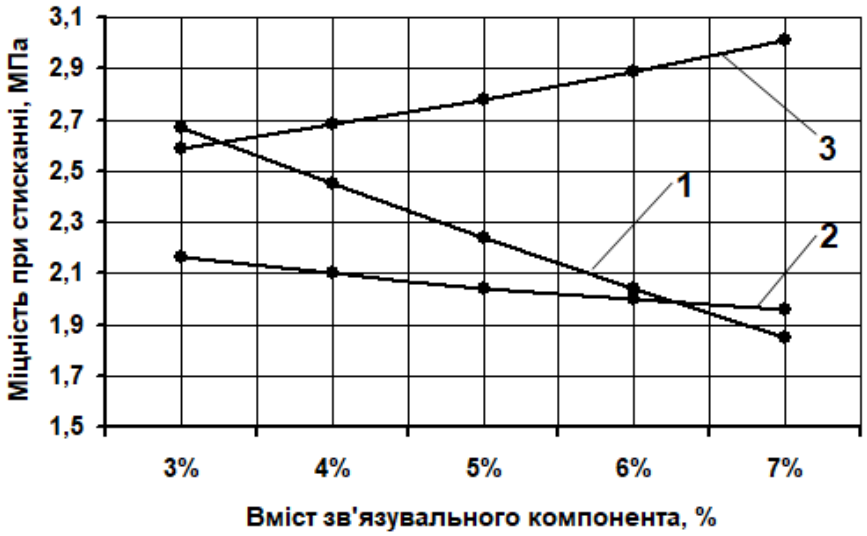
Дослідження зразків, висушених при 150 °С, показало важливу роль води у формуванні властивостей суміші. Всі зразки, які містять до 3% і 5% води, показують зниження міцності сумішей при збільшенні вмісту ЗК. І лише при вмісті 7% води спостерігається традиційна залежність: зростання міцності при збільшенні кількості ЗК від 3 до 7%.



1 – 3% води в суміші; 2 – 5% води в суміші; 3 – 7% води в суміші

Рисунок 3.11 – Міцність зразків суміші при температурі 150 °С

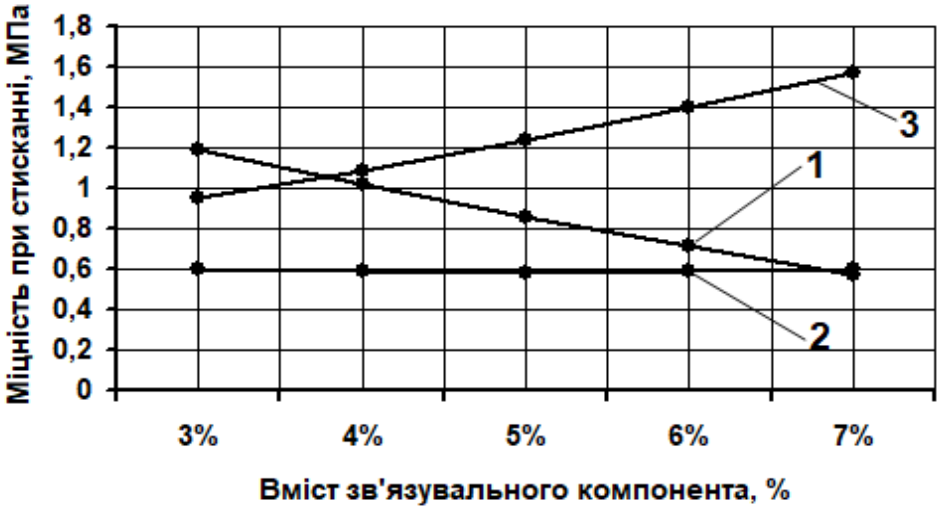
Для сумішей із 7% води, зміцнених при 200 °С (рис. 3.12), максимум міцності відповідає максимальному вмісту ЗК (7%). Це ще раз підтверджує доцільність додавання значної кількості води для створення адгезійних зв’язків ЗК із частинками наповнювача.



1 – 3% води в суміші; 2 – 5% води в суміші; 3 – 7% води в суміші

Рисунок 3.12 – Міцність зразків суміші при температурі 200 °С

Із порівняння абсолютних значень міцності на рис. 3.12 і рис. 3.13 стає очевидним, що зміцнення зразків із цієї суміші при температурі 250 °С не забезпечує підвищення міцності у порівнянні із тими ж самими зразками, зміцненими при 200 °С. Підвищення кількості ЗК при цій температурі, так же як і при всіх інших, підвищує міцність лише тих сумішей, які містять 7% води. Виходячи із аналізу залежностей, представлених вище, робимо висновок, що для наших сумішей є необхідною близька до максимально прийнятої в експериментах (7%) кількість води.



1 – 3% води в суміші; 2 – 5% води в суміші; 3 – 7% води в суміші

Рисунок 3.13 – Міцність зразків суміші при температурі 250 °С

Для комплексної оцінки впливу факторів на властивості суміші було побудовано номограму (рис. 3.14). По осям номограми відкладено вміст компонентів суміші (фосфосульфатного ЗК та води) у реальних одиницях (мас. ч.). Значення третього фактора – температури – прийнято фіксованим (200 °С, згідно рис. 3.9). Цифри над точками на полі номограми показують розрахункові значення міцності при стисканні, а цифри під точками – обсипаємість сумішей даного складу.

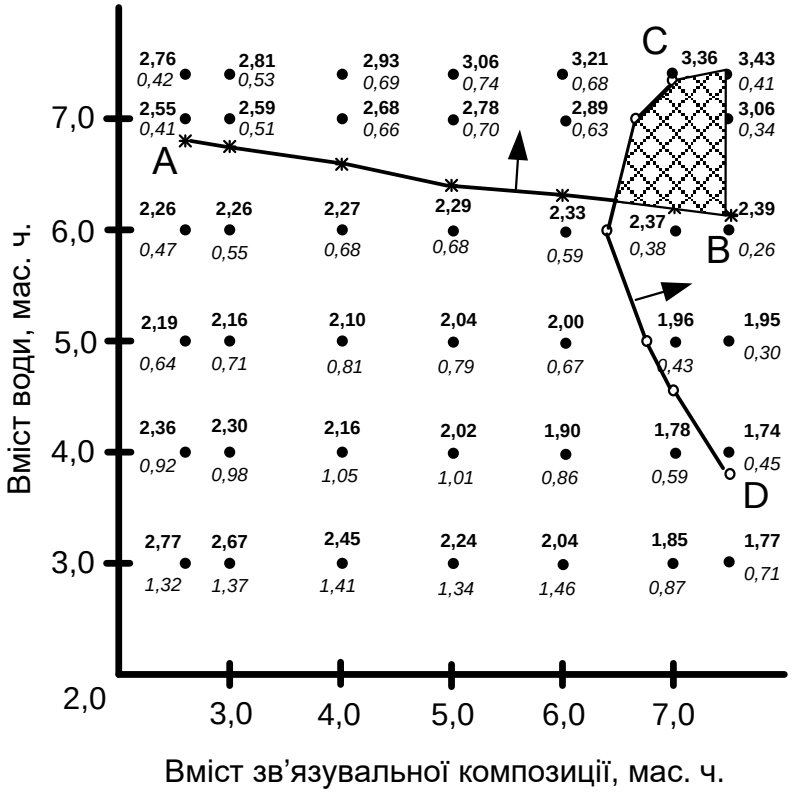


Рисунок 3.14 – Номограма для визначення оптимального складу стрижневої суміші з сухим фосфосульфатним ЗК

Для забезпечення належного рівня властивостей стрижнів приймаємо, що міцність має бути не менше 2,5 МПа. Лінія АВ відповідає сукупності сумішей із міцністю 2,5 МПа, а стрілка показує напрямок, у якому цей показник збільшується. Обсипаємість сумішей має не перевищувати 0,5%, такому значенню відповідає лінія CD. Стрілкою показано напрямок зменшення обсипаємості. Область сумішей, які задовольняють вимогам по обом визначеним властивостям, на номограмі заштриховано. Звідси знаходимо оптимальний склад, який разом із властивостями суміші наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Склад і властивості розробленої стрижневої суміші

Компоненти, мас. ч.			Температура зміцнення, °С	Властивості	
сухий фосфосульфатний ЗК[1)]	вода	пісок кварц.		міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
6…7	6…7	100	200	2,5…3,0	0,3…0,6

[1)] Зв'язувальний компонент, виготовлений змішуванням 10 мас. ч. сульфату алюмінію і 1 мас. ч. ортофосфорної кислоти та витримкою 1 год при температурі 200 °С

3.5 Дослідження властивостей стрижневої суміші з розчином сульфату алюмінію в ортофосфорній кислоті

Приготування рідкого ЗК замість сухого спрощує технологію сумішоприготування, тому що кількість компонентів суміші скорочується до двох, а також усувається необхідність попередньої теплової витримки. Для приготування ЗК теоретично може бути використано ортофосфорну кислоту різної концентрації, що може стати додатковою економічною перевагою.

Як було встановлено під час проведення попереднього експерименту, додавання 5% ЗК, який являє собою розчин сульфату алюмінію в кислоті, забезпечує суміші таку міцність при стисканні, яка знаходиться поза верхньою межею вимірювання лабораторної установки УС-700. Тому вміст ЗК знизили до 3%.

Використано розчини ортофосфорної кислоти 85%, 70% і 50%-ї концентрації. Результати визначення міцності наведено на рис. 3.15, обсипаємості – на рис. 3.16.

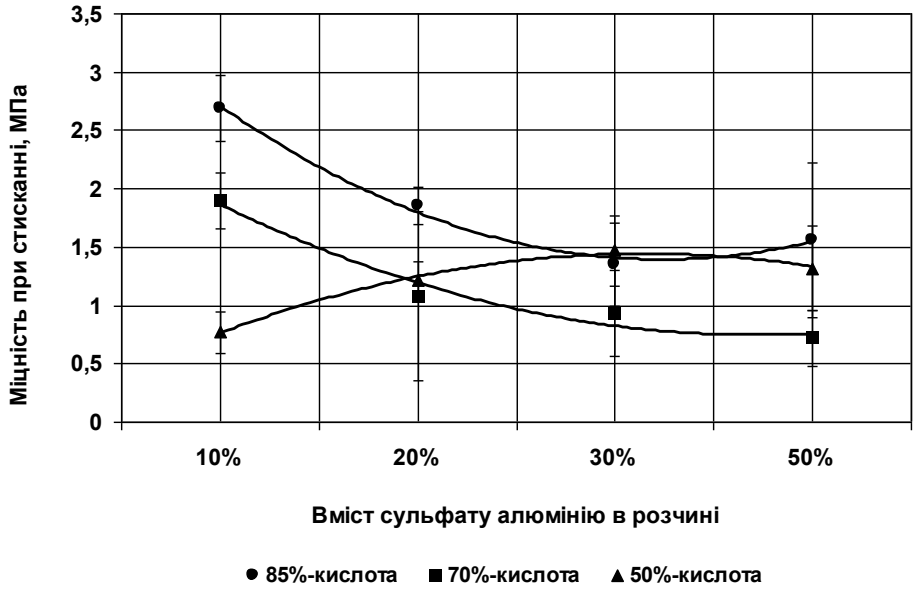


Рисунок 3.15 – Міцність сумішей з розчинами сульфату алюмінію в ортофосфорній кислоті різної концентрації

Установлено, що для приготування стрижневих сумішей зниження концентрації кислоти не є недоцільним, оскільки максимальна міцність відповідає розчинам, приготовленим із кислоти 85%-ї концентрації. Крім цього, введення великої кількості (20% і більше) сульфату алюмінію в розчин також веде до зниження міцності. Сульфат алюмінію погано розчиняється в кислоті, і це є додатковим чинником, який вказує на необхідність підтримання його вмісту не більше 10…20%.

Розчини із мінімальним (10…20%) вмістом сульфату алюмінію забезпечують, крім високої міцності, також і мінімальну обсипаємість по абсолютним показникам (рис. 3.16). Але і в цьому випадку необхідно використовувати кислоту з максимальною концентрацією (85%), оскільки її розбавлення призводить до зростання обсипаємості.

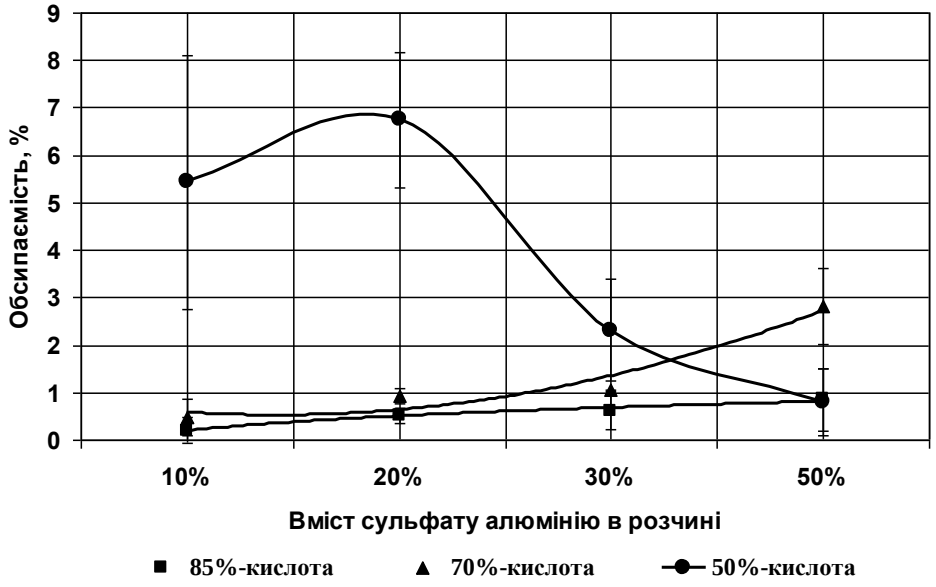


Рисунок 3.16 – Обсипаємість сумішей з розчинами сульфату алюмінію в ортофосфорній кислоті різної концентрації

Згідно експериментальним даним, оптимальною слід вважати суміш із 10…20%-м розчином сульфату алюмінію в ортофосфорній кислоті 85%-ї концентрації (табл. 3.3). У п. 3.2 було установлено, що хімічна взаємодія між цими речовинами під час приготування сухого ЗК відбувається при значному надлишку сульфату. Приготування рідкого ЗК здійснюється при достатній

кількості кислоти, і тому перетворення сульфату на гідроксид, а далі і на фосфат алюмінію відбувається більш повною мірою.

Таблиця 3.3 – Склад і властивості рекомендованої стрижневої суміші

Склад суміші			Температура зміцнення	Властивості	
зв'язувальний компонент		пісок кварц., мас. ч.		міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
склад	мас. ч.				
10…20%-розчин сульфату алюмінію у 85%-й H_3PO_4	3,0…3,5	100	200 °С	2,5…3,0	0,2…0,3

3.6 Висновки по розділу 3

1. Проведено термодинамічний аналіз реакцій ортофосфорної кислоти із безводним, 6-водним, 18-водним сульфатом алюмінію і показано, що активність сульфату зростає зі збільшенням кількості молів кристалогідратної води. При цьому виявлено причини раніше установленого механізму утворення фосфатного ЗК через появу проміжної фази у вигляді гідроксиду алюмінію. Термодинамічно взаємодія у системі стає можливою після нагрівання до 200 °С, а гідроксид утворюється при значно меншій температурі.

2. Досліджено динаміку фізико-хімічних перетворень під час нагрівання зв'язувального компонента, утвореного із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію. Установлено, що в інтервалі температур 130…220 °С відбувається поступове видалення кристалогідратної води із залишкового сульфату алюмінію. Протягом нагрівання у межах від 300 до 1000 °С відбувається перетворення метафосфату алюмінію на ортофосфат. Залишковий сульфат алюмінію піддається деструкції при 865 °С.

3. Досліджено способи приготування сумішей із сульфатом алюмінію та ортофосфорною кислотою та визначено, що для досягнення більшої міцності зразків доцільно використовувати розчин сульфату алюмінію в кислоті або готовий сухий зв'язувальний компонент, приготовлений із цих матеріалів.

4. За центральним композиційним планом експерименту встановлено залежності міцності та обсипаємості стрижневої суміші із сухим фосфосульфатним зв’язувальним компонентом. За допомогою графічної оптимізації установлено склад суміші, яка забезпечує міцність при стисканні не менше 2,5 МПа та обсипаємість – не більше 0,5%.

5. Досліджено властивості стрижневих сумішей із розчинами від 10 до 50% сульфату алюмінію в ортофосфорній кислоті різної концентрації. Визначено, що найкращі властивості має суміш із 10…20% розчином сульфату алюмінію в концентрованій (85%-й) кислоті.

РОЗДІЛ 4
ЗВ'ЯЗУВАЛЬНІ КОМПОНЕНТИ ІЗ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ І НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ НАТРІЮ ТА СТРИЖНЕВІ СУМІШІ НА ЇХ ОСНОВІ

4.1 Дослідження кінетики взаємодії неорганічних солей натрію з ортофосфорною кислотою

Неорганічні солі натрію являють собою велику групу хімічних сполук, ряд із яких широко використовують на сьогодні у технологіях ливарного виробництва. Цим матеріалам приділено увагу, оскільки вони є поширеними, недефіцитними, а також екологічними.

Карбонати натрію Na_2CO_3 і $NaHCO_3$ є солями слабкої вугільної кислоти, отже вони мають вступати з ортофосфорною кислотою в реакції при нормальній температурі, внаслідок чого потенційно може утворитися холоднотвердний ЗК.

Хлорид натрію NaCl є сіллю сильної соляної кислоти, отже із H_3PO_4 теоретично взаємодіяти не може. Тут є наукові питання з точки зору дослідження впливу температури на кінетику взаємодії цих речовин.

Триполіфосфат натрію уже відноситься до фосфатних матеріалів і має власний зв'язувальний потенціал. Але його невисока питома міцність та низька термічна стійкість поки що не дають змоги застосовувати його як ЗК для стрижнів. Отже, слід провести дослідження щодо посилення його зв'язувального потенціалу і термічної стабільності.

4.1.1 Взаємодія карбонатів натрію з ортофосфорною кислотою

У дослідженнях використано дві форми – карбонат Na_2CO_3 і гідрокарбонат $NaHCO_3$ натрію. Оскільки за хімічною природою ці сполуки мають вступати у хімічні реакції з H_3PO_4, в першу чергу проаналізовано термодинаміку цих реакцій.

Для карбонату натрію проаналізовано наступну групу реакцій:

$$3Na_2CO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2Na_3PO_4 + 3CO_2\uparrow + 3H_2O\uparrow \quad (4.1)$$

$$Na_2CO_3 + H_3PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow \quad (4.2)$$

$$Na_2CO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2NaH_2PO_4 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow \quad (4.3)$$

Для гідрокарбонату натрію проаналізовано наступну групу реакцій:

$$3NaHCO_3 + H_3PO_4 \rightarrow Na_3PO_4 + 3CO_2\uparrow + 3H_2O\uparrow \quad (4.4)$$

$$2NaHCO_3 + H_3PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 + 2CO_2\uparrow + 2H_2O\uparrow \quad (4.5)$$

$$NaHCO_3 + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow \quad (4.6)$$

Усі реакції утворення фосфатів не тільки термодинамічно можливі, але й відбуваються за нормальної температури (рис. 4.1, 4.2).

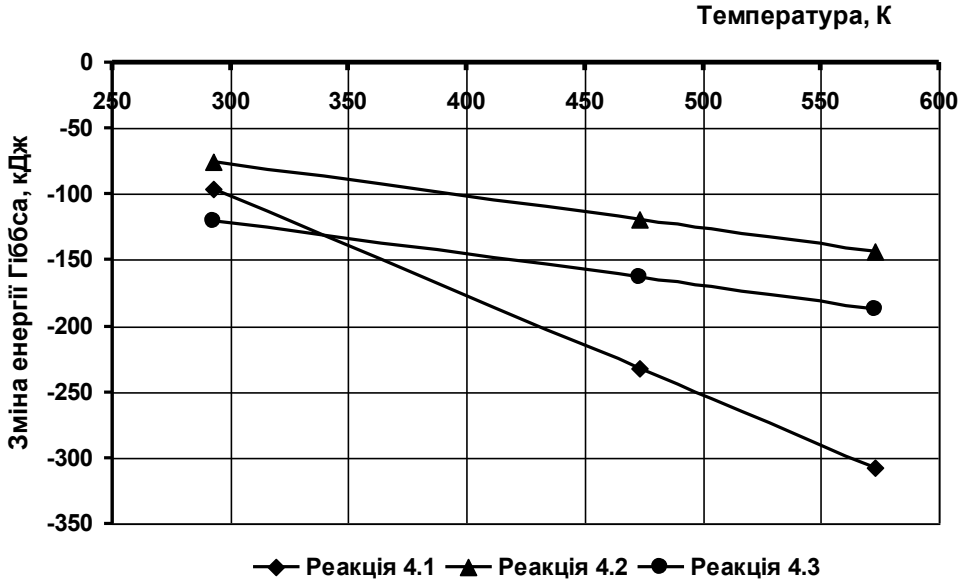


Рисунок 4.1 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі від 20 до 300 °С для реакцій взаємодії карбонату натрію з ортофосфорною кислотою

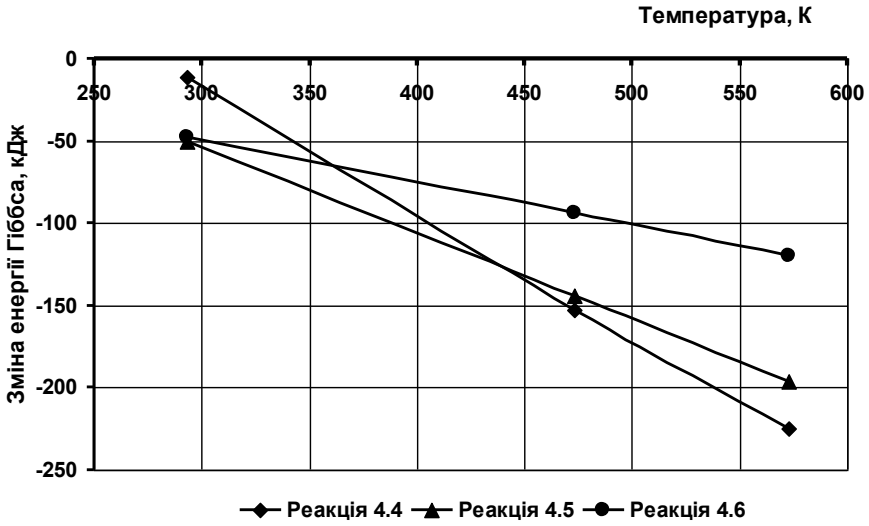


Рисунок 4.2 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі від 20 до 300 °С для реакцій взаємодії гідрокарбонату натрію з ортофосфорною кислотою

Це відкриває теоретичні можливості для створення холоднотвердних сумішей. Однак визначення міцності після холодного твердіння протягом 24 год не показало позитивних результатів (рис. 4.3, 4.4). Це пов’язано із бурхливим проходженням реакцій (4.1)…(4.6), внаслідок чого утворені фосфати не мають часу на утворення міцних адгезійних зв’язків із наповнювачем.

Для зміцнення суміші з карбонатом натрію обов’язковим є нагрівання, але тут достатньо температури 150 °С (рис. 4.3), що значною мірою спрощує технологію виготовлення стрижнів.

Залежність міцності зразків з гідрокарбонатом натрію від температури (рис. 4.4) має аналогічний характер. Отже, ці результати приводять до висновку, що хімія взаємодії обох різновидів карбонату натрію з ортофосфорною кислотою не відрізняється і для створення натрійфосфатної суміші однаково придатні обидві досліджені солі.

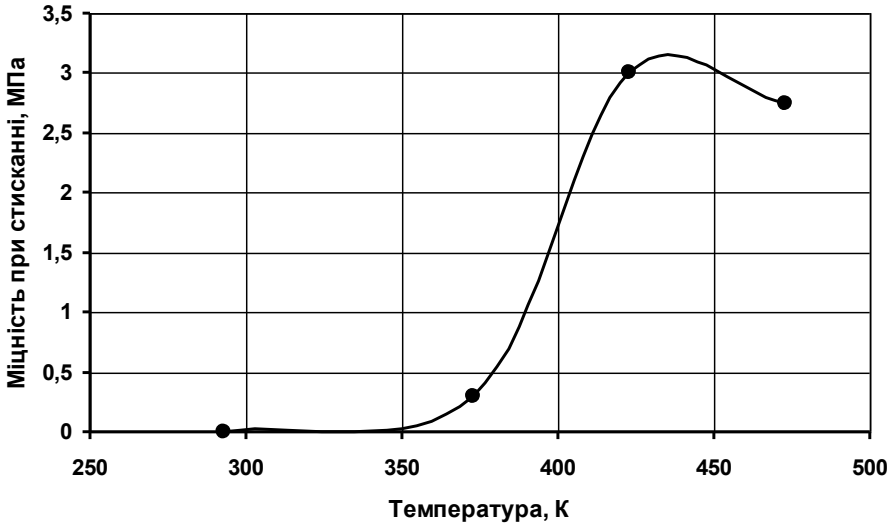


Рисунок 4.3 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і карбонатом натрію від температури

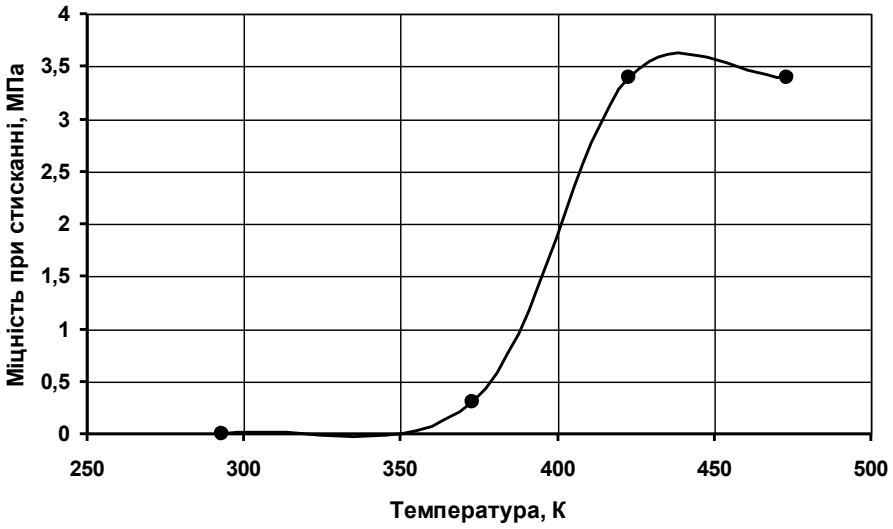


Рисунок 4.4 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і гідрокарбонатом натрію від температури

4.1.2 Взаємодія хлориду натрію з ортофосфорною кислотою

У системі ортофосфорної кислоти з хлоридом натрію хімічної взаємодії при нормальній температурі не відбувається, і це відомий факт. Однак для багатьох хімічних реакцій вирішальним чинником, який змінює їх напрямок, є температура.

Проаналізовано ізобарно-ізотермічні потенціали наступних реакцій:

$$NaCl + H_3PO_4 = NaH_2PO_4 + HCl\uparrow \quad (4.7)$$

$$2NaCl + H_3PO_4 = Na_2HPO_4 + 2HCl\uparrow \quad (4.8)$$

$$3NaCl + H_3PO_4 = Na_3PO_4 + 3HCl\uparrow \quad (4.9)$$

Термодинамічні розрахунки доводять ймовірність утворення ортофосфату натрію в цій системі. Про це свідчить від'ємне значення енергії Гіббса на рис. 4.5 при температурі більше 250 ℃. Зростання міцності зразків, висушених при температурі більше 200 ℃ (рис. 4.6), однозначно свідчить про утворення ЗК у складі суміші. Максимум міцності приходиться на 300 ℃, що співпадає із інтервалом ймовірної взаємодії хлориду натрію з ортофосфорною кислотою.

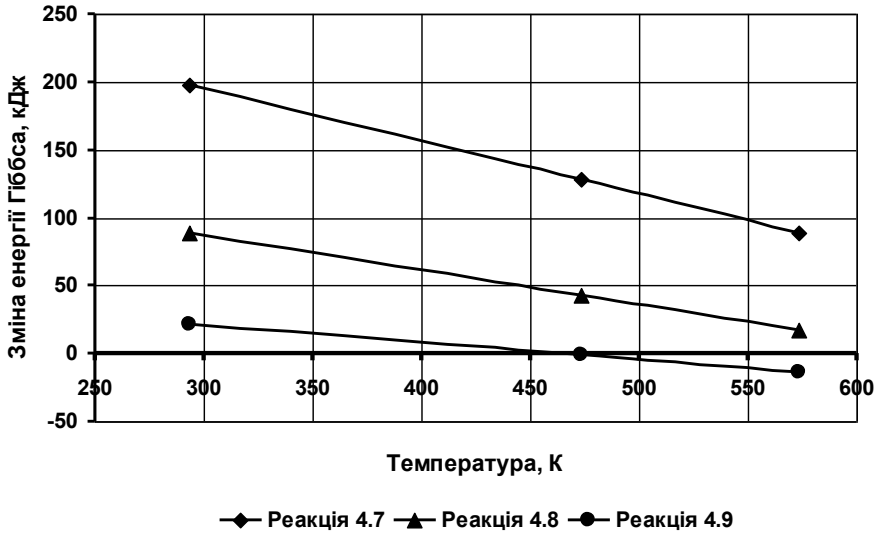


Рисунок 4.5 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі від 20 до 300 ℃ для реакцій взаємодії хлориду натрію з ортофосфорною кислотою

За результатами цього експерименту установлено, що у системі відбувається утворення фосфатного ЗК у результаті прямої хімічної взаємодії. Постають задачі вивчення складу і властивостей цього ЗК.

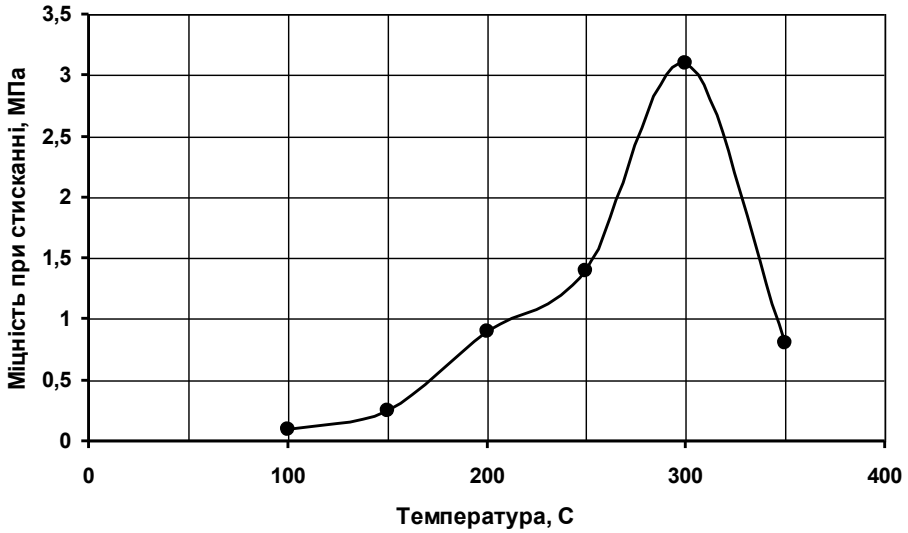
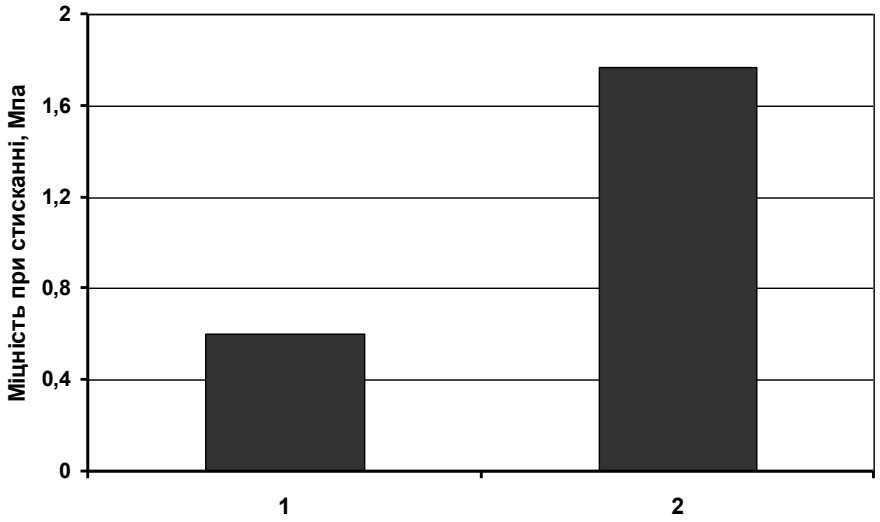


Рисунок 4.6 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію від температури

4.1.3 Взаємодія триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою

Триполіфосфат натрію раніше не було використано як самостійний ЗК для формувальних або стрижневих сумішей. Пояснення причини такого до нього ставлення знаходимо з рис. 4.7: зразки суміші із 5% ТПФН, висушені при 200 °С, мають міцність менше 1 МПа. Спроби визначити міцність аналогічної суміші після 24 год витримки при нормальній температурі були невдалими: ТПФН не забезпечує об’ємного холодного твердіння.

Разом із тим, поєднання ТПФН із ортофосфорною кислотою дає змогу значною мірою покращити показники міцності більш ніж удвічі. Це є наслідком того, що у системі відбуваються фізико-хімічні процеси з утворенням нових, більш міцних фаз.



1 – суміш із 5% $Na_5P_3O_{10}$; 2 – суміш із 3% $Na_5P_3O_{10}$ і 3% H_3PO_4

Рисунок 4.7 – Міцність зразків сумішей з триполіфосфатом натрію після висушування при 200 °С

4.2 Аналіз фазового складу і структурних перетворень у системах ортофосфорної кислоти з неорганічними солями натрію

У п. 4.1.1 підтверджено, що карбонат і гідрокарбонат натрію під час взаємодії з ортофосфорною кислотою поводять себе аналогічно. Тому встановлення продуктів взаємодії достатньо провести на одному із них. Проведено рентгенофазовий аналіз композиції карбонату натрію з ортофосфорною кислотою після термічного оброблення при 150 °С, в результаті якого за дифрактограмою, наведеною на рис. 4.8, встановлено якісний і кількісний склад продуктів хімічної взаємодії.

У пробі виявлено 91% однозаміщеного фосфату натрію NaH_2PO_4, 6% кристалогідратного триполіфосфату $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ та 3% двозаміщеного фосфату Na_2HPO_4. Це підтверджує утворення фосфатних ЗК у цій системі, а також і те, що взаємодія починається при нормальній температурі, при якій термодинамічно більш стійким є однозаміщений фосфат натрію, що підтверджують термодинамічні графіки на рис. 4.1, 4.2.

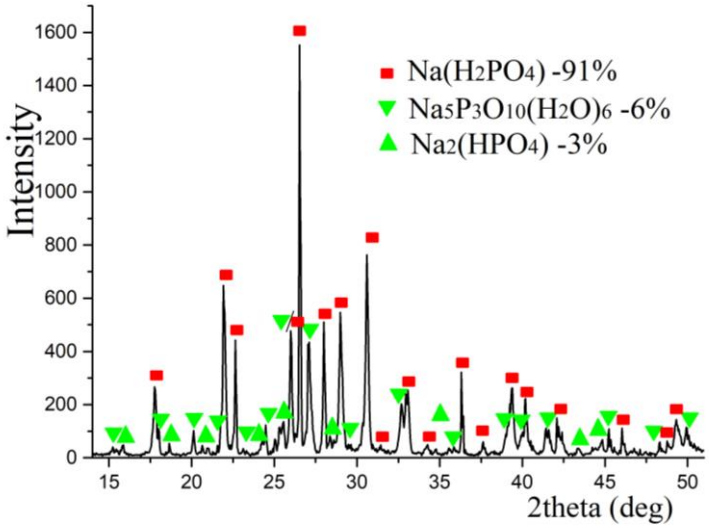


Рисунок 4.8 – Рентгенофазовий аналіз композиції карбонату натрію (1 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1,5 мас. ч.) після термічного оброблення при 150 °С

Появу у пробі триполіфосфату натрію свідчить про проходження додаткової реакції:

$$5Na_2CO_3 + 6H_3PO_4 \rightarrow 2Na_5P_3O_{10} + 5CO_2\uparrow + 9H_2O\uparrow \qquad (4.10)$$

Аналіз масових співвідношень для усіх реакцій, які відбулися у системі (4.2), (4.3) і (4.10), з урахуванням 85%-ї концентрації кислоти та співставлення із складом проби приводить до наступних висновків.

Масове співвідношення для реакції (4.2) – 0,45:1; для (4.10) – 0,75:1. А для реакції (4.1) утворення тризаміщенного ортофосфату необхідно 1,4 мас. ч. карбонату натрію на 1 мас. ч. кислоти. Оскільки у пробі у надлишку є кислота, то реакція (4.1) стала неможливою, і тому сполуки Na_3PO_4 у складі ЗК не виявлено. Реакції (4.2) та (4.3) є більш ймовірними, а реакція (4.10) стала можливою внаслідок нагрівання до 150 °С.

Отже, при масовому співвідношенні 1 мас. ч. Na_2CO_3 на 1,5 мас. ч. H_3PO_4 частина карбонату при нормальній температурі не вступає у реакцію і утворює

фосфати уже при нагріванні. Це слід врахувати під час розроблення складу стрижневої суміші для вибору раціонального співвідношення компонентів.

Під час нагрівання відбувається ряд перетворень у дослідженій пробі, про що свідчать графіки диференційного термоаналізу (рис. 4.9).

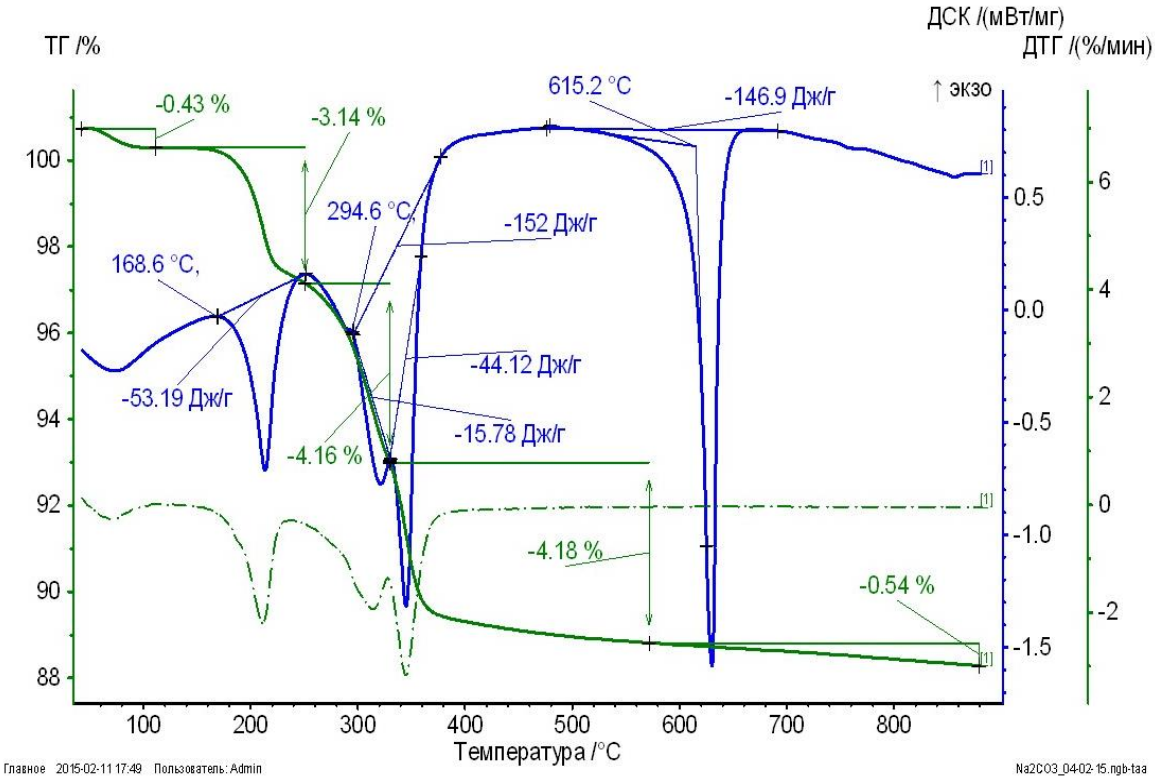


Рисунок 4.9 – Диференційний термогравіметричний аналіз композиції карбонату натрію (1 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1,5 мас. ч.) після термічного оброблення при 150 °С

Перший ефект, який відмічено при 168,6 °С, пов’язано із дегідратацією 6-водного триполіфосфату натрію. Після цього проба має складатися із 92,5% NaH_2PO_4, 4,5% безводного триполіфосфату та 3% Na_2HPO_4.

Наступний подвійний ендотермічний ефект при 294,6 °С пов’язано із взаємними перетвореннями фосфатів натрію. Згідно даних [107, 108], кислі фосфати натрію під час нагрівання на метафосфат. Ці процеси описуються наступними хімічними рівняннями:

$$NaH_2PO_4 \rightarrow NaPO_3 + H_2O \quad (4.11)$$

$$2\ Na_2HPO_4 \rightarrow NaPO_3 + Na_3PO_4 + H_2O \quad (4.12)$$

Тепловий ефект при температурі 615,2 °С пов'язано із плавленням утвореного метафосфату натрію $NaPO_3$. Тепловий ефект плавлення цієї 168 Дж/г [109], що близько до значення, отриманого за кривою ДСК.

Плавлення метафосфату натрію, який у кінцевому підсумку складає основу проби і в майбутньому основу ЗК, можна вважати негативним явищем, якщо припустити наскрізне прогрівання стрижня вище 600 °С. Однак на поверхні стрижня цей процес може сприяти закупорюванню пор суміші і попередженню виливка від пригару. Фосфати натрію – водорозчинні солі, і тому слід припустити, що навіть наскрізне прогрівання стрижня не призведе до його ускладненої вибиваємості.

Як установлено в результаті фазового аналізу проби дослідженого ЗК, після розплавлення і подальшого охолодження метафосфат натрію переходить в аморфний стан (рис. 4.10). Враховуючи мінімальну кількість у пробі інших фосфатів, їх у результаті фазового аналізу не виявлено.

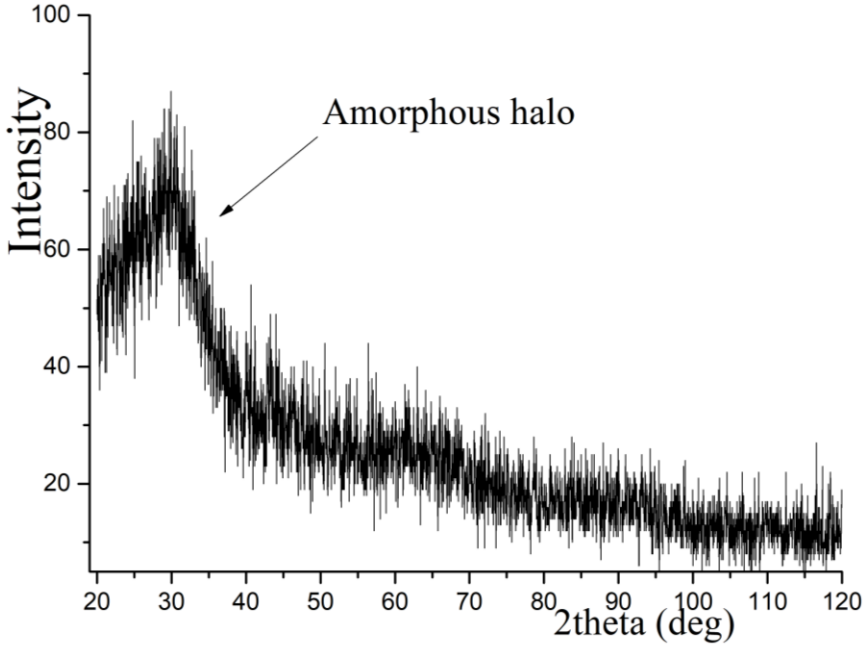


Рисунок 4.10 – Рентгенофазовий аналіз композиції карбонату натрію (1 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1,5 мас. ч.) після термічного оброблення при 700 °С

Наступному дослідженню піддано систему ортофосфорної кислоти з хлоридом натрію. Рентгенофазовий аналіз проби, обробленої при температурі 300 °С, наведено на рис. 4.11.

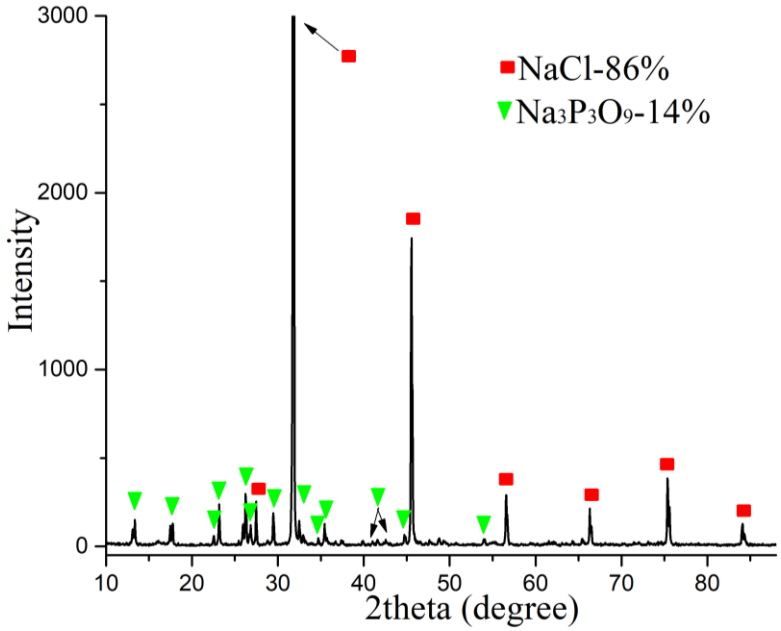


Рисунок 4.11 – Фазовий аналіз композиції хлориду натрію (8 мас. ч.) і ортофосфорної кислоти (3 мас. ч.) після витримки при 300 °С

Фазовий аналіз показав, що жодна із реакцій (4.7)-(4.9), для яких було проведено термодинамічні розрахунки, не проходить, оскільки продуктів цих реакцій не виявлено у готовій пробі. Роль ЗК тут виконує метафосфат натрію. Тепер стало очевидним, що до утворення ЗК у цій системі призвела наступна хімічна реакція:

$$3NaCl + 3H_3PO_4 = Na_3P_3O_9 + 3HCl\uparrow + 3H_2O\uparrow \qquad (4.13)$$

$Na_3P_3O_9$ – це одна із форм метафосфатів натрію, а отже за фізичними властивостями та хімічною природою ЗК у цій пробі має дещо спільне із тим, що утворився у композиції з Na_2CO_3. Утворення триметафосфату натрію пояснюється тим, що хімічна взаємодія соляної та ортофосфорної кислот відбувається у температурному інтервалі 250…300 °С. При цьому відомо, що при температурі нижче 215 °С найбільш стабільною є ортофосфорна кислота H_3PO_4, від 215 до 300 °С – пірофосфорна кислота $H_4P_2O_7$, а при 300 °С і більше –

метафосфорна кислота HPO_3 [5]. Отже, у зразку витриманому при 300 °С, абсолютно логічним є утворення метафосфату натрію.

Диференційний термогравіметричний аналіз цієї проби представлено на рис. 4.12.

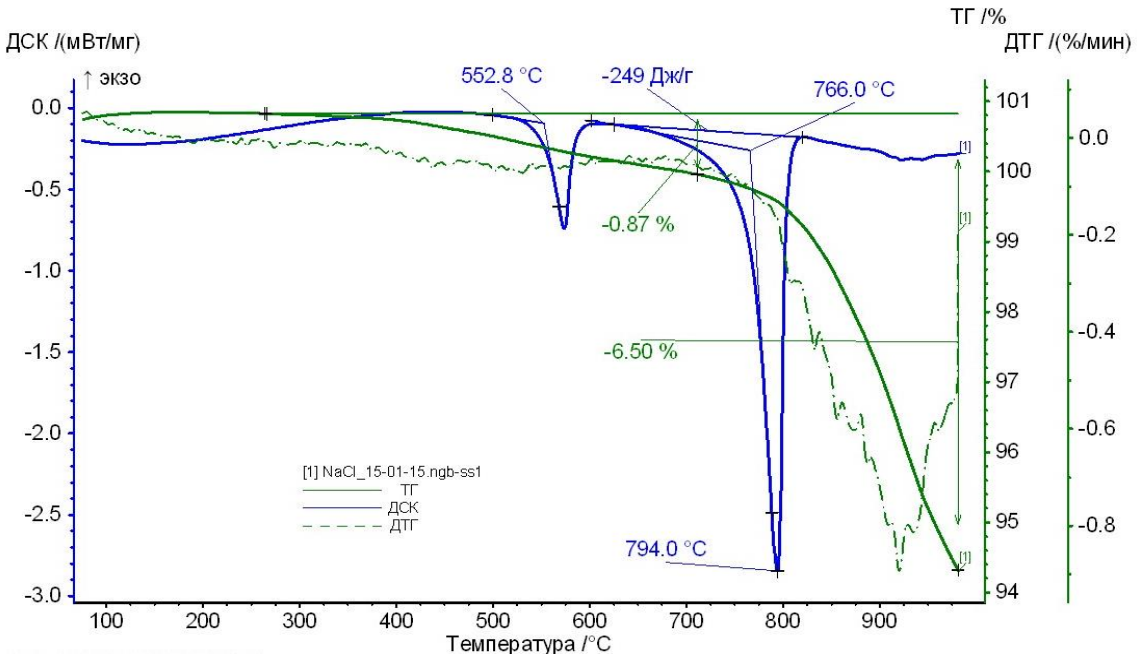


Рисунок 4.12 – Диференційний термогравіметричний аналіз композиції хлориду натрію (8 мас. ч.) і ортофосфорної кислоти (3 мас. ч.) після витримки при 300 °С

Ендотермічний ефект при 553 °С пов’язано із плавленням метафосфату натрію. Ендотермічний ефект при 794 °С пов’язано із плавленням хлориду натрію. Фазовий аналіз (рис. 4.13) проби, обробленої при 700 °С, показує наявність у кристалічному стані виключно хлориду натрію. Отже, метафосфат натрію, як і в попередньому випадку (під час дослідження системи з карбонатом натрію) переходить після розплавлення та затвердіння в аморфний стан. У цілому, досліджений ЗК термічно стабільний, не виділяє газоподібних речовин.

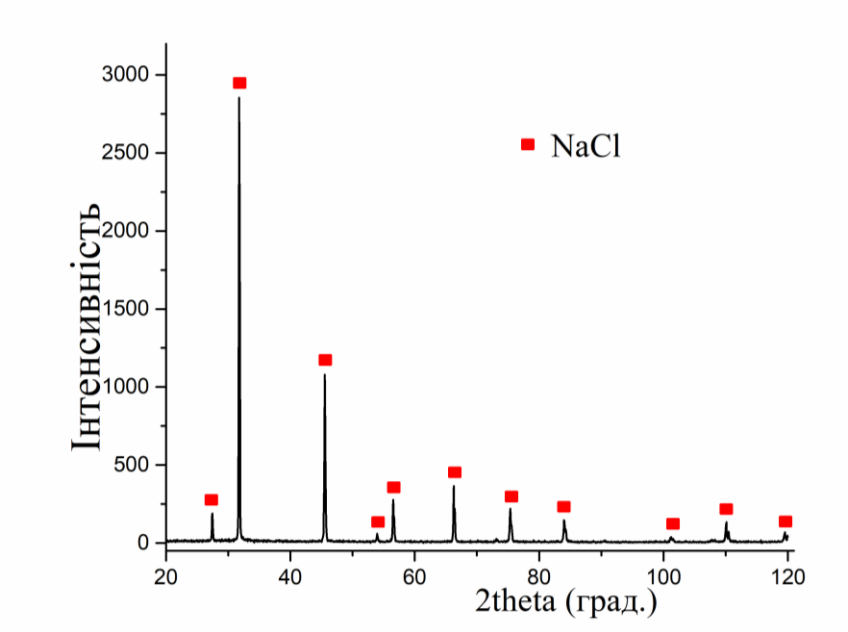


Рисунок 4.13 – Фазовий аналіз композиції хлориду натрію (8 мас. ч.) і ортофосфорної кислоти (3 мас. ч.) після витримки при 700 °С

Наявність залишкового NaCl у складі готового ЗК і відповідно у ливарних стрижнях під час заливання очевидно є небажаним, оскільки це окислювальна добавка, яка може посилити фізико-хімічну взаємодію на межі розплав-форма. Тому під час розроблення складу стрижневої суміші кількість залишкового хлориду натрію потрібно мінімізувати.

Як установлено раніше, при поєднанні ортофосфорної кислоти з триполіфосфатом натрію (ТПФН) дійсно відбувається хімічне перетворення. Ефект значного зростання міцності при поєднанні цих компонентів, показаний на рис. 4.7, пояснюється тим, що нагрівання цієї композиції призводить до утворення двозаміщеного пірофосфату натрію:

$$2Na_5P_3O_{10} + 4H_3PO_4 \xrightarrow{150...200^oC} 5Na_2H_2P_2O_7 + H_2O \qquad (4.14)$$

Факт утворення цього пірофосфату підтверджено рентгенофазовим аналізом, дифрактограму якого наведено на рис. 4.14.

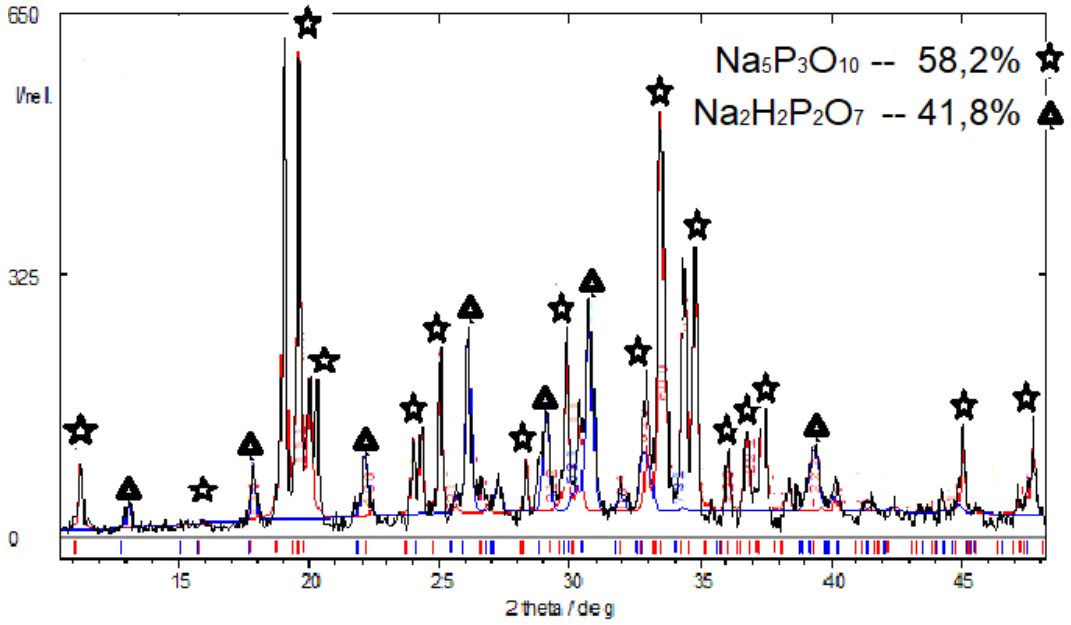
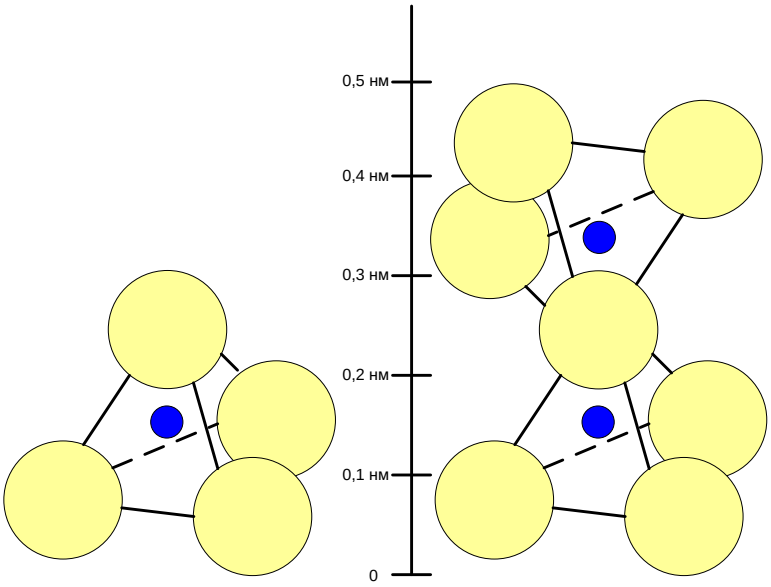


Рисунок 4.14 – Рентгенофазовий аналіз композиції ТПФН (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), обробленої при температурі 200 °С

Співвідношення радіусів катіона (Na^+) до аніона ($P_2O_7^{4-}$) у цьому пірофосфаті визначено розрахунком, виконаним з використанням схематичної будови фосфогруп на рис. 4.15.



а – фосфат-іон PO_4^{3-}; б – пірофосфат-іон $P_2O_7^{4-}$

Рисунок 4.15 – Схематична будова аніонів орто- і пірофосфорної кислот

Вказане співвідношення дорівнює 0,196, що потрапляє у підтверджений діапазон (0,12…0,25) для досягнення найвищого зв'язувального потенціалу. Співвідношення іонних радіусів у сполуках натрію із аніонами PO_4^{3-} або PO_3^- у цей діапазон не входить (табл. 4.1), тому орто- та метафосфати натрію поступаються пірофосфату за зв'язувальними властивостями. На додаток пірофосфат має водневі зв'язки, які підвищують зв'язувальний потенціал будь-яких неорганічних цементів. Це є причиною ефекту значного зміцнення суміші.

Таблиця 4.1 – Порівняння атомно-кристалічних характеристик ортофосфатів

Катіон	Іонний радіус r_k, нм	Сила поля катіона, $\frac{n_e}{r_k^2}$	$\frac{r_k}{r_a}$ (аніон – PO_4^{3-})	Координаційне число катіона
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	4, 6, 8
Zn^{2+}	0,083	1,92	0,27	4
Na^+	**0,098**	**1,04**	**0,33**	**4**

При цьому відомо, що будь-які форми фосфатів металів перших двох груп, які містять атоми водню (тобто є кислими формами) не є термічно стабільними. За даними [108, 110, 111, 112], під час нагрівання вони піддаються частковому розпаду та перетворенням у більш стійкі форми.

Для встановлення перетворень синтезованого ЗК при нагріванні було виконано диференційний термогравіметричний аналіз (ДТГА). Він показав, що в цілому синтезований ЗК, який складається із ТПФН і пірофосфату натрію, характеризується термічною стабільністю (рис. 4.16).

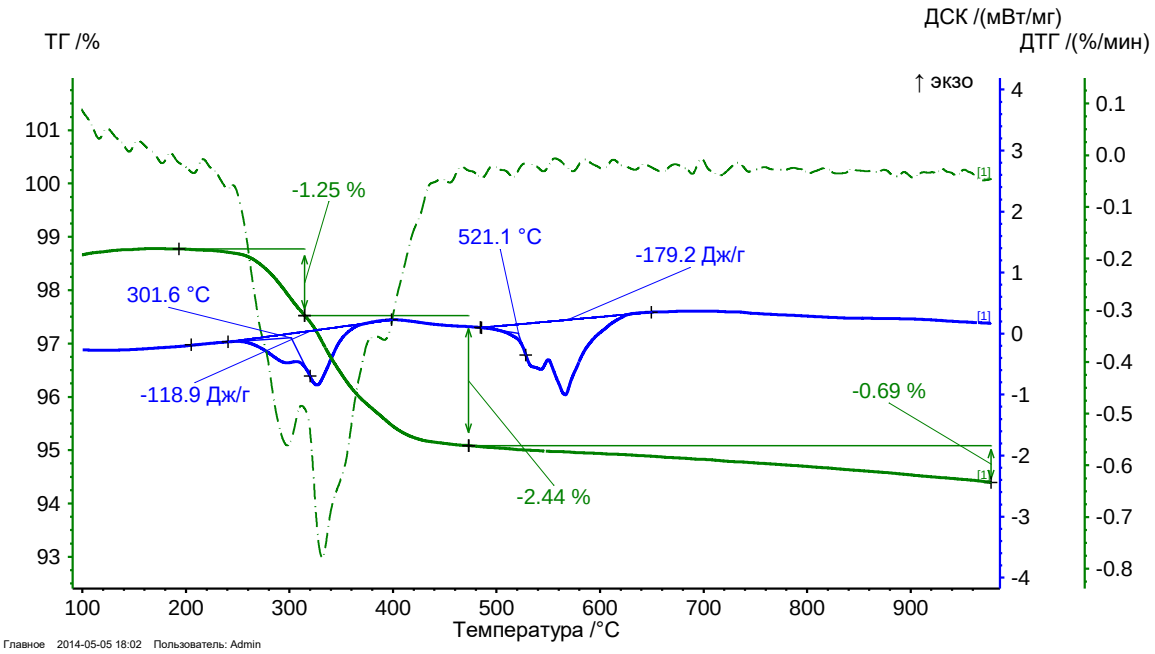


Рисунок 4.16 – Диференційний термогравіметричний аналіз композиції ТПФН (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), обробленої при температурі 200 °С

Автори [110] установили за кривими нагрівання суміші ТПФН із дигідрофосфатом натрію $Na_2HPO_4 \cdot nH_2O$, що при 180 °С відбувається відщеплення кристалогідратної води, при температурі 245 °С із цієї солі видаляється структурна вода, а при нагріванні до 300…370 °С відбуваються стадії його розпаду. Схожі ендотермічні ефекти, пов’язані із поліморфними перетвореннями $Na_4P_2O_7$, виділено в результаті термоаналізу [108].

На кривій ДТА дослідної проби початок першого ендоефекту близький до 250 °С. За даними [108, 111], в інтервалі температур 220…250 °С має відбуватися перетворення гідрофосфатів, що у нашому випадку описується наступною схемою:

$$Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{220...250^oC} 2NaPO_3 + H_2O \qquad (4.15)$$

Розрахунки показали, що, за реакцією (4.15), втрата маси у вигляді H_2O має становити 8,1%. Враховуючи вміст пірофосфату натрію у пробі (41,8%), розрахункова втрата маси становитиме 3,4%, а за кривою термоаналізу (див. рис. 4.16) цей показник 3,7%, що майже співпадає з теоретичним. Таким чином,

можна стверджувати, що у пробі при 220…250 ℃ пірофосфат дійсно перетворився на метафосфат натрію, форма якого також важлива для подальшого аналізу.

Автори [111, 112] установили ендотермічний ефект на кривій термоаналізу ТПФН при температурі 510…520 ℃, який відповідає поліморфному перетворенню $Na_5P_3O_{10}$ (II) у $Na_5P_3O_{10}$ (I).

При проведенні досліджень нами виявлено аналогічний ендоефект при температурі 521,1 ℃. На основі співставлення теоретичного та експериментального фактів можна зробити висновок, що тут відбулося поліморфне перетворення ТПФН, яке жодного впливу на якість виливків у майбутньому мати не буде.

У пробі, яку було досліджено, міг утворитися як простий метафосфат $(NaPO_3)_n$ (сіль Грема), так і гексаметафосфат натрію ($Na_6P_6O_{18}$). Вони відрізняються за температурою плавлення майже на 200 ℃. На кривій термоаналізу $(NaPO_3)_n$ ендотермічний ефект плавлення відповідає різним температурам: 580 ℃ [113, 114] та 630 ℃ [115].

На нашій кривій термоаналізу (див. рис. 4.16) спостерігається подвійний ендотермічний ефект, перша частина якого ближча до температури 520 °С, тобто поліморфного перетворення ТПФН, а друга – в районі 580 °С, що очевидно відповідає процесу плавлення метафосфату. Отже, форма цього метафосфату близька до солі Грема.

Після плавлення та подальшого затвердіння метафосфат натрію, як і у попередніх досліджених пробах, набуває аморфної форми, про що свідчить дифрактограма, наведена на рис. 4.17. Залишковий ТПФН у кількості 58%, очевидно, також після нагрівання переходить в аморфну форму, оскільки жодної кристалічної фази у пробі не виявлено. Оскільки процесу плавлення триполіфосфату не відбувалося, аморфізація відбулася під час його поліморфного перетворення.

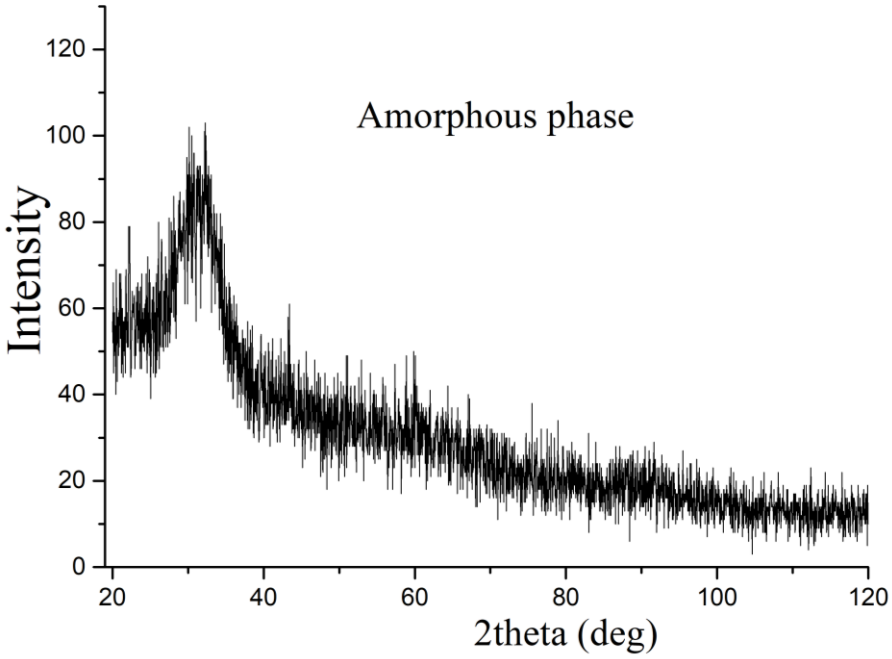


Рисунок 4.17 – Рентгенофазовий аналіз композиції ТПФН (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), обробленої при температурі 700 °С

Інших фізико-хімічних процесів і таких, які можуть негативно впливати на якість виливків (виділення газоподібних фаз, розпад фосфатів), у процесі термічного аналізу не виявлено.

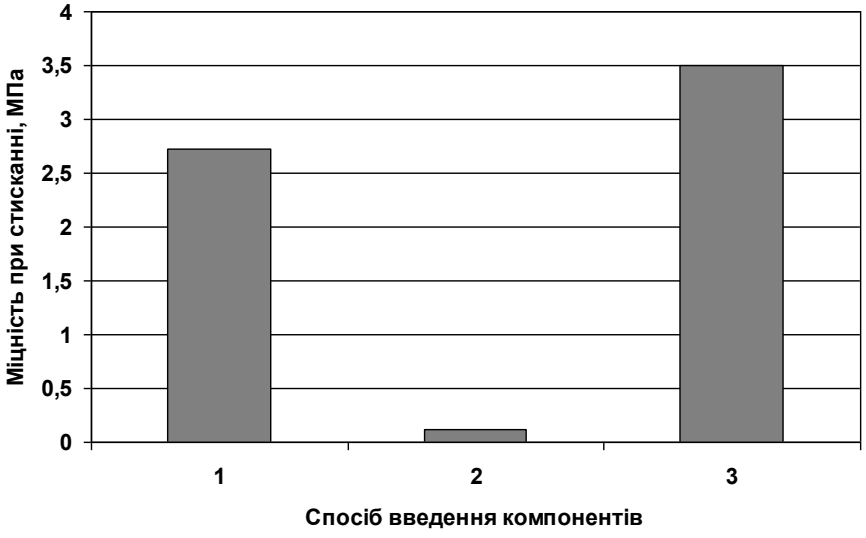
Порівнюючи результати термічного аналізу ЗК, утворених у системах з карбонатом, хлоридом і триполіфосфатом натрію, бачимо, що у всіх трьох під час нагрівання утворюються метафосфати натрію, які плавляться і в подальшому аморфізуються. Відмінність полягає у тому, що у першій системі плавлення відбувається при 615 °С, у другій – при 553 °С, у третій – при 580 °С. Це пояснюється різною формою утворених метафосфатів.

4.3 Дослідження властивостей стрижневих сумішей з ортофосфорною кислотою і неорганічними солями натрію

4.3.1 Стрижневі суміші з ортофосфорною кислотою і карбонатом натрію

Попередньо встановлено, що ортофосфорна кислота хімічно взаємодіє з карбонатом натрію при нормальній температурі, але для зміцнення стрижневі суміші необхідне нагрівання до 150 °С через наявність H_2O як побічного продукту реакції. Отже, наступними задачами є встановлення способу сумішоприготування та оптимального поєднання компонентів.

Суміші готували трьома різними способами та визначали міцність при стисканні (рис. 4.18). До складу суміші №1 входить 3% кислоти і 1,5% карбонату натрію. До складу суміші №2 – 5% готового ЗК (5 мас. ч. карбонату натрію та 1 мас. ч. кислоти, витримка при 150 °С протягом 1 год) та 5% води. Суміш №3 містить 30%-й розчин карбонату натрію в кислоті у кількості 5%.



1 – суміш із окремими компонентами; 2 – суміш із сухим ЗК; 3 – суміш із розчином карбонату натрію в кислоті

Рисунок 4.18 – Міцність сумішей із ортофосфорною кислотою і карбонатом натрію залежно від способу приготування

Виявилось, що приготування розчину карбонату натрію в кислоті ускладнене. Між цими компонентами відбувається бурхлива взаємодія з виділенням великої кількості білої піни та зростанням об'єму реакційного середовища в кілька разів, тому без ретельного перемішування приготувати такі розчини практично неможливо. Однак після 10…15 хв перемішування розчин стає прозорим і може зберігатися тривалий час. Суміші з окремих компонентів і з використанням розчину забезпечують майже однаково високу міцність, тому для експериментів щодо регулювання складу обрано обидва варіанти.

Експерименти проведено за ортогональним центральним композиційним планом на два фактори. Склад сумішей наведено у табл. 4.2, результати визначення властивостей – у табл. 4.3.

Вміст ортофосфорної кислоти змінювали в межах 2…4%, а карбонату натрію – в межах 2…6 %.

Таблиця 4.2 – Склад експериментальних сумішей

Індекс	Вміст H_3PO_4		Вміст Na_2CO_3		Вміст H_2O	
	%	Г	%	г	%	г
1	4	20	6	30	-	-
2	2	10	6	30	2	10
3	4	20	2	10	-	-
4	2	10	2	10	-	-
5	4	20	4	20	-	-
6	2	10	4	20	2	10
7	3	15	6	30	1	5
8	3	15	2	10	-	-
9	3	15	4	20	-	-

Таблиця 4.3 – Властивості експериментальних сумішей

Індекс	Обсипаємість, %				Міцність, МПа	
	маса до випробування	маса після випробування	зразків	середня	зразків	середня
1	145,15 146,93 147,91	143,86 145,67 146,60	0,89 0,86 0,93	0,89	1,36 1,1 1,32	1,26
2	148,05 147,07 147,66	132,18 134,86 133,49	10,72 8,30 9,59	9,54	0,35 0,25 0,22	0,27
3	156,70 155,20 153,32	156,70 155,18 153,30	0,000 0,013 0,013	0,0086	3,5 3,5 3,6	3,23
4	153,40 154,90 154,24	152,67 154,45 153,81	0,48 0,29 0,28	0,35	1,75 1,53 1,88	1,72
5	152,75 153,24 152,55	152,50 152,95 152,55	0,16 0,19 0,00	0,12	2,55 1,53 1,93	2,00
6	145,03 141,94 141,34	139,67 138,06 137,00	3,69 2,73 3,07	3,16	0,63 0,67 0,57	0,62
7	150,43 149,08 149,80	149,65 147,84 148,67	0,52 0,83 0,75	0,7	0,48 0,40 0,48	0,45
8	153,94 153,07 151,34	153,23 152,97 151,34	0,46 0,065 0,00	0,18	3,6 3,6 3,6	3,6
9	145,44 147,08 146,41	140,14 141,82 139,46	3,64 3,58 4,75	3,99	1,44 1,22 1,36	1,34

За результатами експериментів проведено їх математичне оброблення з метою пошуку коефіцієнтів для побудови рівнянь регресії. Залежність міцності від компонентного складу суміші описано рівнянням:

$$\sigma = 1{,}71 + 0{,}69 \cdot X_1 - 1{,}01 \cdot X_2 - 0{,}06 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0{,}58 \cdot X_1^2 + 0{,}52 \cdot X_2^2, \qquad (4.16)$$

де X_1 – вміст H_3PO_4 (нульовому рівню $X_1 = 0$ відповідає 3% H_3PO_4);

X_2 – вміст карбонату натрію (нульовому рівню $X_2 = 0$ відповідає 4% Na_2CO_3).

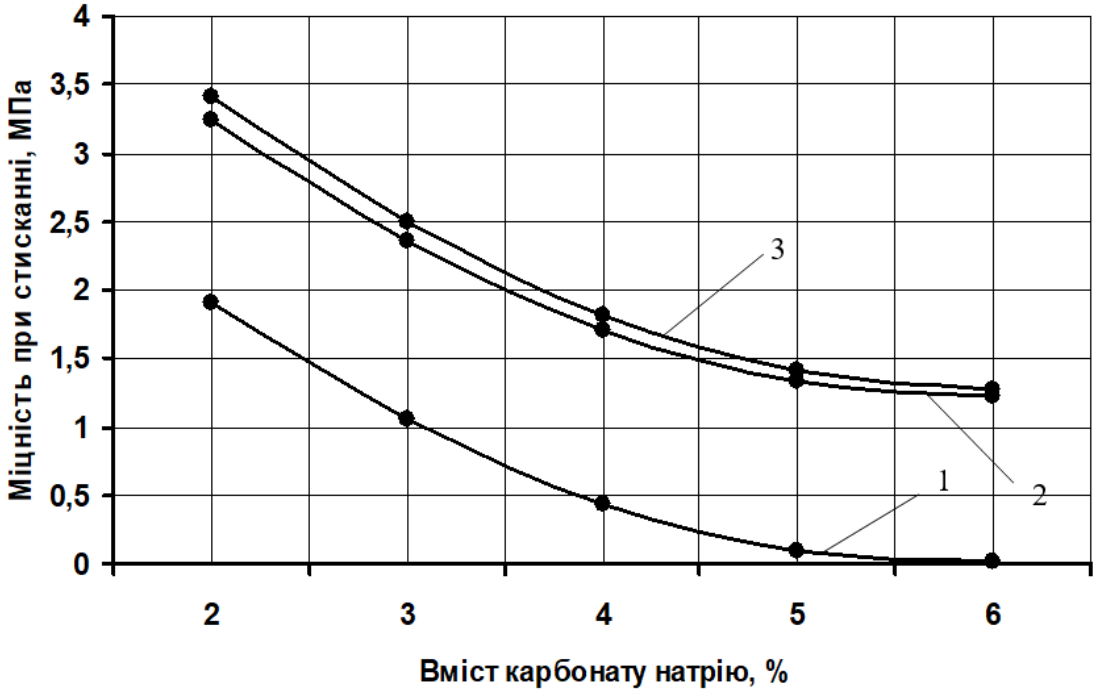
Залежність обсипаємості від компонентного складу описано рівнянням:

$$\sigma = 1{,}94 - 2{,}01 \cdot X_1 + 1{,}77 \cdot X_2 - 2{,}08 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0{,}58 \cdot X_1^2 - 0{,}48 \cdot X_2^2, \qquad (4.17)$$

де X_1 – вміст H_3PO_4;

X_2 – вміст карбонату натрію.

Зміна кількості введеного до складу суміші карбонату натрію найбільше впливає на властивості. Для досягнення максимальної міцності, яка може перевищувати 3 МПа (рис. 4.19), необхідним і достатнім є 2% Na_2CO_3. Двох відсотків кислоти в такому разі буде недостатньо для остаточного зміцнення суміші, тоді як 3 і 4% кислоти забезпечують майже однакову міцність.



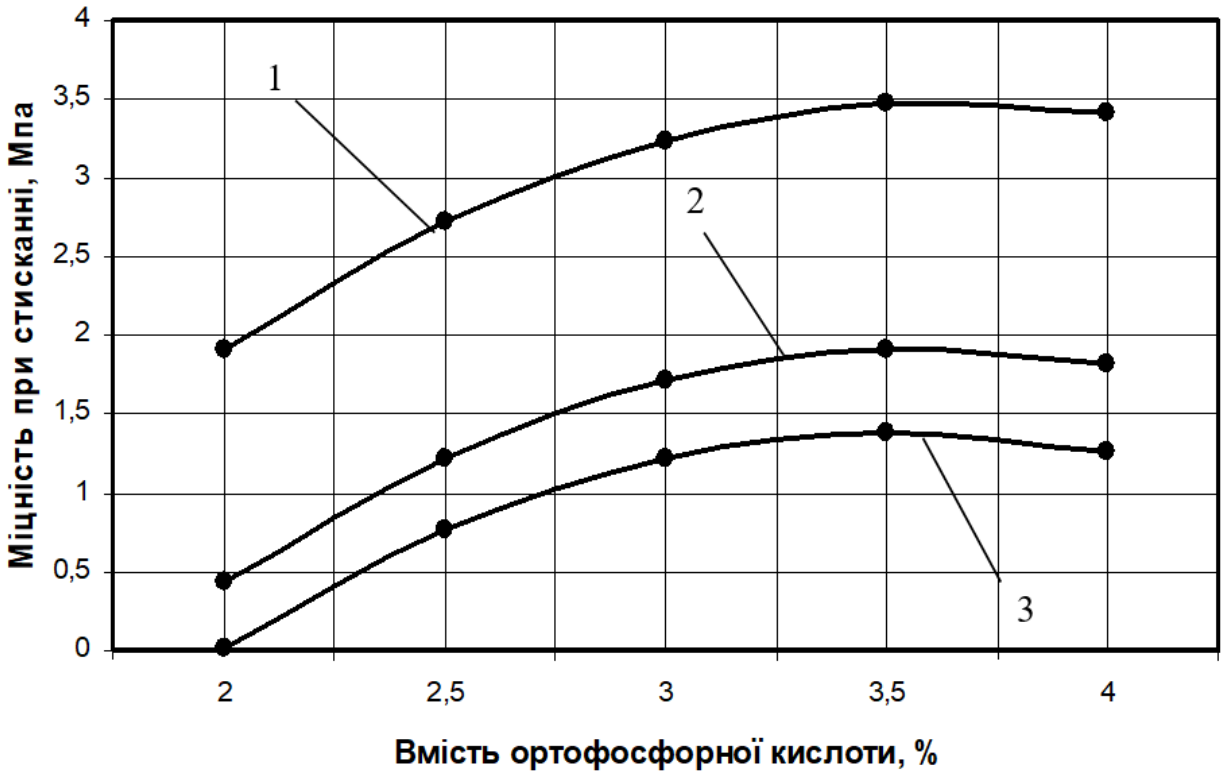
1 – суміш з 2% H_3PO_4; 2 – суміш з 3% H_3PO_4; 3 – суміш з 4% H_3PO_4

Рисунок 4.19 – Залежність міцності сумішей від вмісту карбонату натрію

Згідно отриманих даних, масове співвідношення кислоти до карбонату натрію H_3PO_4 : Na_2CO_3 для досягнення найвищого рівня міцності лежить у межах від 3:2 до 2:1. Такі співвідношення найбільше відповідають здійсненню реакції

(4.3), в результаті якої утворюється однозаміщений фосфат натрію NaH_2PO_4, який, згідно даних фазового аналізу (див. рис. 4.8), складає основу ЗК.

Установити достатню кількість кислоти для зміцнення сумішей можна за рис. 4.20. При збільшенні вмісту кислоти до 3% міцність монотонно зростає, а в області 3,0…4,0% практично не змінюється. Тому вважаємо, що достатньою кількістю кислоти є 3,0…3,5%.



1 – суміш з 2% Na_2CO_3; 2 – суміш з 4% Na_2CO_3; 3 – суміш з 6% Na_2CO_3

Рисунок 4.20 – Залежність міцності сумішей від вмісту ортофосфорної кислоти

Отримані графічні залежності не дають остаточної відповіді на питання про оптимальний вміст Na_2CO_3, оскільки максимум міцності спостерігається при 2,0% цієї добавки, а це була її мінімальна кількість в експерименті. Для встановлення впливу зменшення кількості Na_2CO_3 проведено додаткові досліди (із вмістом цієї добавки 1,5%). За їх результатами точно встановлено раціональну кількість карбонату натрію. Про це свідчить чіткий максимум на графіках міцності (рис. 4.21) при 2,0%, незалежно від кількості у суміші H_3PO_4.

1 – суміш з 2 % H_3PO_4; 2 – суміш з 3 % H_3PO_4; 3 – суміш з 4 % H_3PO_4

Рисунок 4.21 – Залежність міцності сумішей від кількості карбонату натрію

Згідно проведених досліджень, розроблено суміш, яка зміцнюється на основі зв'язувальної системи ортофосфорна кислота – карбонат натрію. Склад і властивості цієї суміші наведено у табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Склад і властивості суміші з ортофосфорною кислотою та карбонатом натрію

Вміст компонентів, мас. %				Температура зміцнення, °С	Властивості	
H_3PO_4	карбонат натрію	наповнювач (пісок кварцовий)	вода		міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
3,0…3,5	1,8…2,5	решта	2,0…3,0	150	3,0…3,6	0,1…0,3

Іншим способом сумішоприготування є, як установлено раніше (див. рис. 4.18), використання заздалегідь приготовленого розчину карбонату натрію в ортофосфорній кислоті, у складі якого ймовірно вже завершилась хімічна взаємодія та утворився натрійфосфатний ЗК.

Для приготування розчинів використано ортофосфорну кислоту різної концентрації (85%, 70% і 50%). У результаті попереднього експерименту

встановлено, що введення 5% такого розчину в суміш призводить до отримання зразків із занадто високою міцністю, яка лежить на межі вимірювання установки УС-700, в основному експерименті вміст розчинів у кожній суміші витримано на рівні 3,0%. Усі результати визначення властивостей представлено у табл. 4.5, 4.6, 4.7.

Таблиця 4.5 – Властивості сумішей із розчинами на основі 85%-ї ортофосфорної кислоти та карбонату натрію

Індекс	Склад суміші		Результати визначення обсипаємості				Результати визначення міцності, МПа	
	вміст компонентів	вміст ЗК в суміші, %	маса зразків, г		обсипаємість, %		зразків	середня
			до випроб.	після випроб.	зразків	середня		
1	27 г H_3PO_4 3 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	152,75	150,72	1,33	0,74±0,33	1,95	1,73±0,12
			151,82	150,98	0,55		1,24	
			132,54	130,02	1,90		1,30	
			160,42	159,33	0,68		1,88	
			161,43	160,95	0,30		1,87	
			161,18	160,54	0,40		1,75	
2	22 г H_3PO_4 5,5 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	159,59	158,78	0,51	0,51±0,19	2,83	2,64±0,78
			160,48	159,49	0,62		2,98	
			158,63	158,00	0,40		2,11	
3	21 г H_3PO_4 9 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	158,80	157,30	0,94	1,02±0,61	1,81	1,56±0,37
			158,17	155,94	1,41		1,43	
			158,13	157,03	0,70		1,43	
4	15 г H_3PO_4 15 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	151,43	150,38	0,69	0,70±0,15	1,48	1,58±0,15
			151,71	150,79	0,61		1,64	
			149,30	148,12	0,79		1,63	

Таблиця 4.6 – Властивості сумішей із розчинами на основі 70%-ї ортофосфорної кислоти та карбонату натрію

Індекс	Склад суміші		Результати визначення обсипаємості				Результати визначення міцності, МПа	
	вміст компонентів	вміст ЗК в суміші, %	маса зразків, г		обсипаємість, %		зразків	Середня
			до випроб.	після випроб.	зразків	середня		
1	27 г H_3PO_4 3 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	155,40	154,88	0,33	0,29±0,07	1,36	1,15±0,33
			153,18	152,79	0,25		0,97	
			155,03	154,61	0,27		1,11	
2	24 г H_3PO_4 6 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	157,03	155,86	0,75	0,58±0,25	1,25	1,26±0,02
			156,75	155,92	0,53		1,27	
			156,22	155,49	0,47		1,25	

Продовження табл. 4.6

3	21 г H_3PO_4 9 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	157,37	156,65	0,46	0,46±0,47	2,51	2,68±0,30
			155,70	154,54	0,75		2,86	
			157,13	156,83	0,19		2,68	
4	15 г H_3PO_4 15 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	153,58	145,85	5,03	3,99±3,11	0,36	0,41±0,07
			149,15	146,37	1,86		0,42	
			149,96	142,34	5,08		0,44	

Таблиця 4.7 – Властивості сумішей із розчинами на основі 50%-ї ортофосфорної кислоти та карбонату натрію

Індекс	Склад суміші		Результати визначення обсипаємості				Результати визначення міцності, МПа	
	вміст компонентів	вміст ЗК в суміші, %	маса зразків, г		обсипаємість, %		зразків	середня
			до випроб.	після випроб.	зразків	середня		
1	27 г H_3PO_4 3 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	151,28	150,16	0,74	0,95±0,58	1,66	1,65±0,14
			154,11	152,04	1,34		1,57	
			150,06	148,93	0,75		1,73	
2	24 г H_3PO_4 6 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	154,55	152,51	1,32	1,40±0,34	1,89	2,03±0,21
			147,98	146,13	1,25		2,13	
			153,20	150,71	1,63		2,07	
3	21 г H_3PO_4 9 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	150,84	135,15	10,40	10,55±2,94	-	0,62±0,00
			150,32	131,72	12,37		0,62	
			149,34	136,07	8,89		0,62	
4	15 г H_3PO_4 15 г Na_2CO_3 500 г пісок	3	143,98	92,74	35,59	20,48±22,06	-	0,31±0,01
			144,53	125,67	13,05		0,31	
			142,26	124,03	12,81		0,30	

Залежності, отримані в результаті експериментів (рис. 4.22) мають досить складний характер.

Кислота 50%-ї концентрації максимально зміцнює суміш при додаванні 15…20% карбонату натрію. Тобто по суті масове співвідношення H_3PO_4 : Na_2CO_3 тут близьке до 2:1, що відповідає формуванню кислих фосфатів натрію, в основному NaH_2PO_4 за реакцією (4.3). Додавання більшої кількості Na_2CO_3 не збільшує міцність, тому що починають утворюватися Na_2HPO_4 та Na_3PO_4, які мають менший зв'язувальний потенціал.

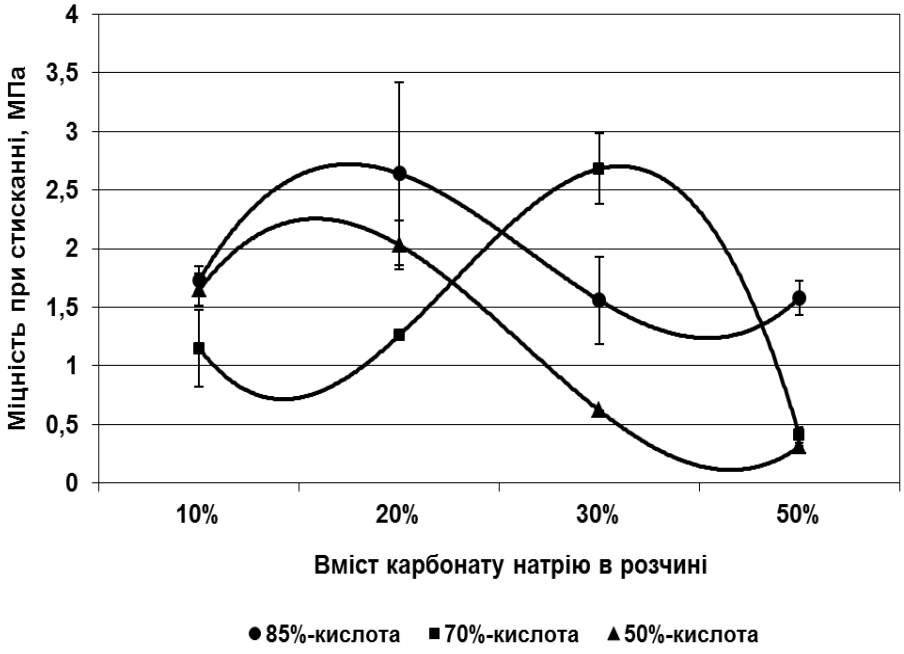


Рисунок 4.22 – Міцність сумішей з розчинами карбонату натрію в ортофосфорній кислоті різної концентрації

Аналогічне співвідношення H_3PO_4 до Na_2CO_3 і у пробі з 70%-м розчином кислоти та добавкою 30% карбонату натрію. Але значення міцності тут приблизно у 1,5 рази більше, що є наслідком збільшення вмісту утворених фосфатів натрію у суміші.

У сумішах з 85%-ю кислотою слід було очікувати максимуму зміцнення в області 35…40% Na_2CO_3, але цього не сталося. Очевидно, концентрована кислота знижує рухомість утвореного розчину фосфатів натрію, а додавання більшої кількості Na_2CO_3 посилює цей ефект, що впливає на зменшення сили адгезійних зв’язків і відповідно призводить до зниження міцності.

Аналіз двох досліджених способів приготування сумішей показав, що в обох випадках масове співвідношення H_3PO_4 : Na_2CO_3 близьке до (1,5…2):1, що сприяє утворенню однозаміщеного фосфату натрію NaH_2PO_4.

Але у разі використання розчинів Na_2CO_3 у кислоті є ряд переваг. По-перше, високі показники міцності досягаються при меншому абсолютному вмісті компонентів. По-друге, можна використовувати більш дешеву кислоту 70%-ї концентрації. По-третє, спрощується процес сумішоприготування.

За результатами визначення властивостей, оптимальною за складом можна вважати суміш, яка містить 30%-й розчин карбонату натрію в ортофосфорній кислоті 70%-ї концентрації (табл. 4.8).

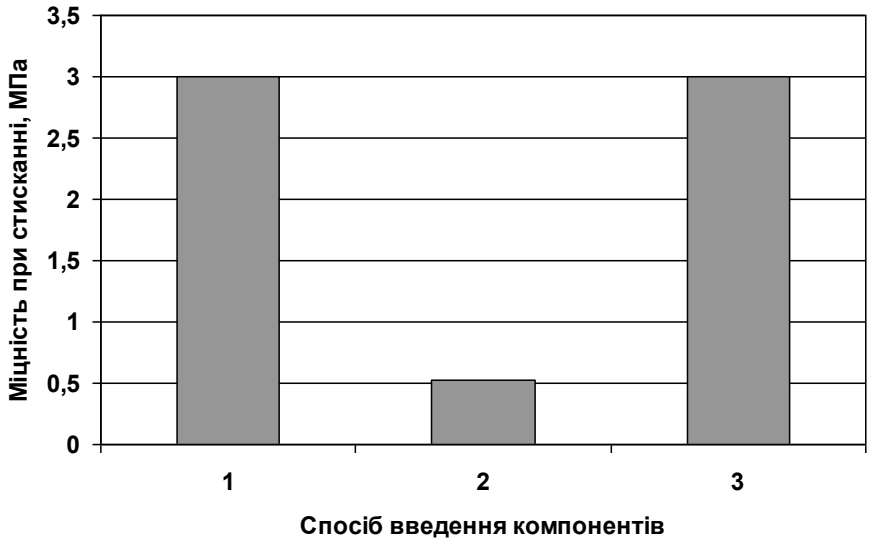
Таблиця 4.8 – Склад і властивості суміші з розчином карбонату натрію в ортофосфорній кислоті

Склад суміші			Температура зміцнення, °С	Властивості	
зв'язувальний компонент		наповнювач (пісок кварцовий)		міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
склад	% мас.				
30%-й розчин Na_2CO_3 у 70%-й H_3PO_4	3,0…3,2	решта	150	2,6…2,8	0,4…0,6

4.3.2 Стрижнева суміш з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію

У даній системі зміцнення відбувається не через випаровування води або кристалізацію твердих речовин із розчину, а завдяки хімічним реакціям, у першу чергу (4.13). Для їх здійснення обов'язковим є нагрівання, і найбільшої інтенсивності, як уже встановлено, взаємодія досягає при 300 °С (див. рис. 4.6).

Суміші готували трьома різними способами, викладеними в розділі 2. Порівняння міцності зразків, виготовлених із цих сумішей, наведено на рис. 4.23. До складу першої увійшло 8% хлориду натрію і 3% кислоти. Для приготування сухого ЗК взято 5 мас. ч. хлориду натрію і 1 мас. ч. кислоти, витримано при 300 °С протягом 1 год. Отриманий ЗК у суміші міститься у кількості 5%, також у ній міститься 5% води. Для приготування рідкого ЗК використано хлорид натрію і кислоту у співвідношенні 1:1. Кількість цього розчину в суміші – 5%.



1 – суміш із окремими компонентами; 2 – суміш із сухим ЗК; 3 – суміш із розчином хлориду натрію в кислоті

Рисунок 4.23 – Міцність сумішей з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію залежно від способу приготування

Приготування сухого ЗК виявилось неефективним, у той час як інші два способи забезпечують високу міцність.

Як установлено фазовим аналізом (див. рис. 4.11), введення хлориду натрію і кислоти як окремих компонентів призводить до залишкової кількості хлориду, який не вступає у реакцію. Тому підвищення відносної кількості кислоти має на меті створити умови для більш повного його перетворення на метафосфат натрію. Для проходження реакції (4.13) у повному обсязі необхідно, щоб масове співвідношення H_3PO_4 до Na_2Cl складало приблизно 2 : 1. Крім цього, спосіб сумішоприготування із використанням розчину хлориду натрію в кислоті більш простий і швидкий.

Використано розчини хлориду натрію з кислотою 85%, 70% та 50%-ї концентрації. Вміст таких розчинів у кожній суміші становить 5%. Результати експериментів наведено у табл. 4.9, 4.10, 4.11.

Таблиця 4.9 – Властивості сумішей із розчинами на основі 85%-ї ортофосфорної кислоти та хлориду натрію

Індекс	Склад суміші		Результати визначення обсипаємості				Результати визначення міцності, МПа	
	вміст компонентів	вміст ЗК в суміші, %	маса зразків, г		обсипаємість, %		зразків	середня
			до випроб.	після випроб.	зразків	середня		
1	27 г H_3PO_4 3 г NaCl 500 г пісок	5	158,76	150,45	5,2	4,2±1,55	0,88	1,56
			163,58	156,97	4,0		2,25	
			163,41	157,76	3,4		1,54	
2	24 г H_3PO_4 6 г NaCl 500 г пісок	5	160,36	158,29	1,3	1,4±0,26	2,1	2,2±0,28
			157,78	155,19	1,6		2,1	
			157,88	155,60	1,4		2,39	
3	21 г H_3PO_4 9 г NaCl 500 г пісок	5	154,75	152,36	1,5	1,23±0,42	3,1	3,0±0,6
			155,79	153,95	1,2		2,44	
			157,42	155,84	1,0		3,0	
4	15 г H_3PO_4 15 г NaCl 500 г пісок	5	153,14	150,70	1,6	1,4±0,34	1,84	1,64±0,29
			153,91	152,13	1,2		1,55	
			153,20	151,09	1,4		1,53	

Таблиця 4.10 – Властивості сумішей із розчинами на основі 70%-ї ортофосфорної кислоти та хлориду натрію

Індекс	Склад суміші		Результати визначення обсипаємості				Результати визначення міцності, МПа	
	вміст компонентів	вміст ЗК в суміші, %	маса зразків, г		обсипаємість, %		зразків	Середня
			до випроб.	після випроб.	зразків	середня		
1	27 г H_3PO_4 3 г NaCl 500 г пісок	5	124,03	120,83	2,58	2,11±1,24	2,50	2,73±0,55
			152,85	149,82	2,49		2,58	
			159,13	157,74	1,26		3	
2	24 г H_3PO_4 6 г NaCl 500 г пісок	5	155,44	154,82	0,39	3,39±5,71	2,82	2,85±0,32
			162,63	157,67	2,72		2,62	
			164,23	152,61	7,06		3	
3	21 г H_3PO_4 9 г NaCl 500 г пісок	5	167,28	153,64	8,13	6,3±4,06	3	2,78±0,84
			145,47	140,29	3,58		2,00	
			185,63	172,22	7,22		2,52	
4	15 г H_3PO_4 15 г NaCl 500 г пісок	5	158,40	156,43	1,26	2,77±2,55	1,00	1,00±0,34
			159,41	152,26	4,28		1,20	
			145,52	141,95	2,76		0,80	

Таблиця 4.11 – Властивості сумішей із розчинами на основі 50%-ї ортофосфорної кислоти та хлориду натрію

Індекс	Склад суміші		Результати визначення обсипаємості				Результати визначення міцності, МПа	
	вміст компонентів	вміст ЗК в суміші, %	маса зразків, г		обсипаємість, %		зразків	Середня
			до випроб.	після випроб.	зразків	середня		
1	27 г H_3PO_4	5	171,45	168,62	1,63	1,78±1,31	0,63	0,73±0,20
	3 г NaCl		164,65	162,81	1,09		0,71	
	500 г пісок		160,88	156,60	2,62		0,86	
2	24 г H_3PO_4	5	172,28	158,48	8,01	5,57±5,06	0,42	0,41±0,10
	6 г NaCl		175,62	164,21	6,49		0,34	
	500 г пісок		162,43	158,88	2,22		0,46	
3	21 г H_3PO_4	5	154,82	151,24	2,45	1,71±1,38	0,51	0,58±0,10
	9 г NaCl		168,61	167,23	0,83		0,62	
	500 г пісок		173,02	169,87	1,85		0,61	
4	15 г H_3PO_4	5	160,42	155,43	3,12	3,01±0,17	1,20	1,24±0,24
	15 г NaCl		156,85	152,27	2,93		1,40	
	500 г пісок		155,17	150,49	2,97		1,12	

Залежності міцності сумішей від концентрації кислоти і вмісту у розчині NaCl показано на рис. 4.24.

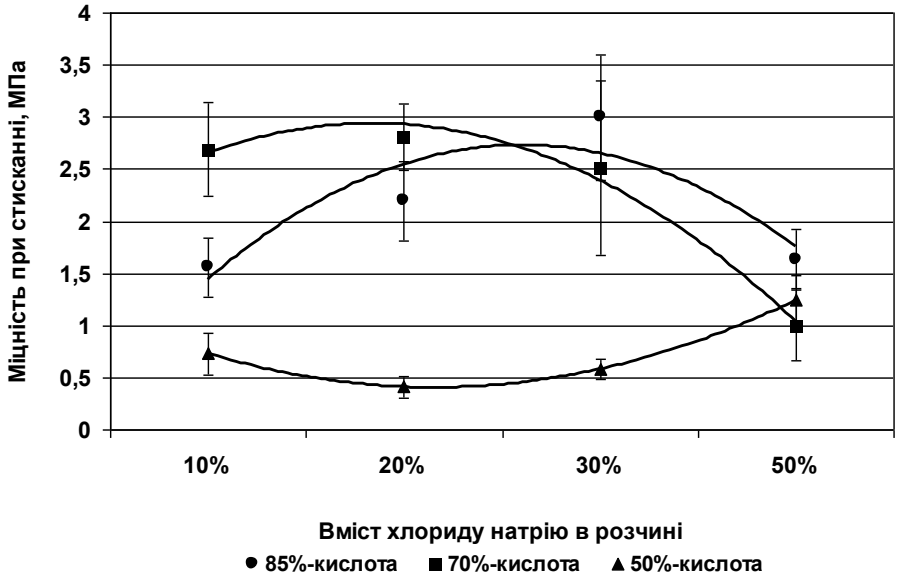


Рисунок 4.24 – Міцність сумішей з розчинами хлориду натрію в ортофосфорній кислоті різної концентрації

Міцність, яка досягається зразками, виготовленими на 85%-й і 70%-й кислоті, приблизно однакова. Максимум міцності для сумішей з 85%-ю кислотою

відповідає вмісту хлориду натрію в розчині 30%, а максимум міцності з 70%-ю кислотою – вмісту хлориду натрію в розчині 20%. Таке розташування максимумів має просте хімічне пояснення: більш концентрована кислота потребує більшої кількості реактиву, який з нею взаємодіє. В обох випадках масове співвідношення H_3PO_4 : NaCl близьке до 2:1, тобто забезпечується повне перетворення хлориду натрію на його метафосфат. 50%-ва кислота здатна забезпечувати належне зміцнення тільки починаючи з 50% NaCl.

Максимальна міцність відповідає суміші, до складу якої входить 30%-й розчин хлориду натрію в ортофосфорній кислоті 85%-ї концентрації Використання такого розчину дає змогу максимально повно забезпечити утворення фосфатного ЗК. Рекомендований склад і властивості цієї суміші наведено в табл. 4.12.

Таблиця 4.12 – Склад і властивості рекомендованої стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію

Склад суміші			Температура зміцнення, °С	Властивості	
зв'язувальний компонент		наповнювач (пісок кварцовий)		міцність при стисканні, МПа	обсипає-мість, %
склад	% мас.				
30%-розчин NaCl у 85%-й H_3PO_4	4,5…5,0	решта	300	2,8…3,0	0,5…1,0

4.3.3 Стрижневі суміші з ортофосфорною кислотою і триполіфосфатом натрію

При проведенні досліджень змішували у різних масових співвідношеннях ТПФН із ортофосфорною кислотою, витримували протягом 1 год при температурі 150…200 °С. Отримані наважки використовували для виготовлення стандартних зразків для випробування на міцність. Зразки висушували протягом 1 год при температурі 150 °С. Вміст ЗК у кожній суміші 5% води. Максимальну міцність мають зразки із масовим співвідношенням 5:1 (рис. 4.25).

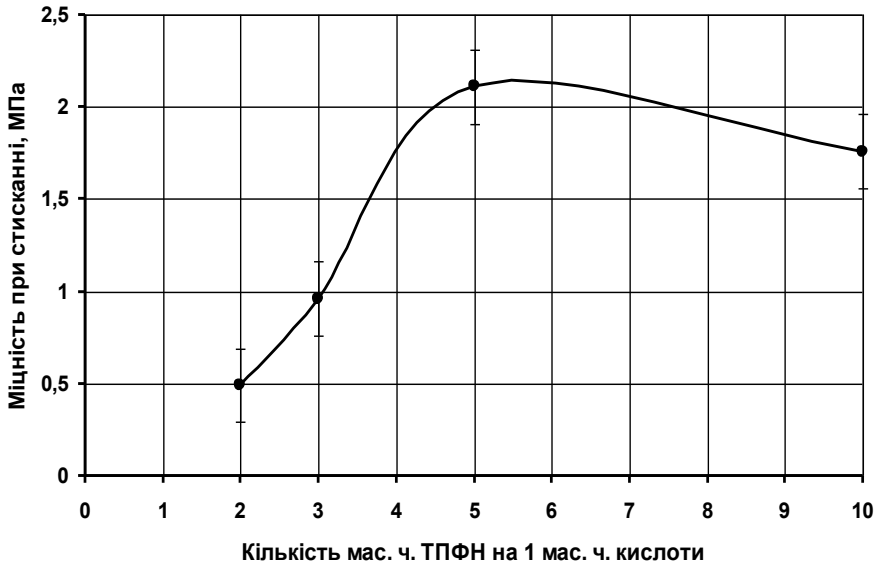


Рисунок 4.25 – Залежність міцності суміші від співвідношення ТПФН і кислоти у складі ЗК

Це максимальне значення міцності не можна пояснити фазовим складом проби, оскільки при такому масовому співвідношенні тільки приблизно половина ТПФН перетворюється на пірофосфат. Зменшення вмісту ТПФН і відповідно підвищення вмісту H_3PO_4 сприятиме більш повному перетворенню. Але з технологічної точки зору приготування сумішей із ЗК з менше 5 мас. ч. ТПФН дуже ускладнено. Після хімічної взаємодії утворений продукт дуже важко піддається подрібненню, а при 2 мас. ч. ТПФН – не піддається взагалі. Саме недостатньо подрібнений сухий ЗК є причиною зниження міцності, але ніяк не хімічний склад самого ЗК.

Очевидно, реалізувати більш повне перетворення ТПФН на пірофосфат натрію можливо при застосуванні рідкої композиції (розчин ТПФН в H_3PO_4), яка не підлягає подрібненню і дає змогу розширити діапазон варіювання співвідношення компонентів.

Як правило, для усіх сумішей існує деякий оптимальний вміст ЗК, при якому забезпечується максимальна міцність. Цей вміст у відсотках залежить від поверхневого натягу розчину цього ЗК і, як наслідок, від товщини його плівок на поверхні часток наповнювача. Після перевищення оптимального вмісту

надлишок ЗК не контактує з наповнювачем, і міцність сумішей як правило не підвищується.

Для дослідженої суміші спостерігається зазначена картина (рис. 4.26) при чому міцність більше 3 МПа досягається вже при 4…5% ЗК. Надалі міцність майже незмінна.

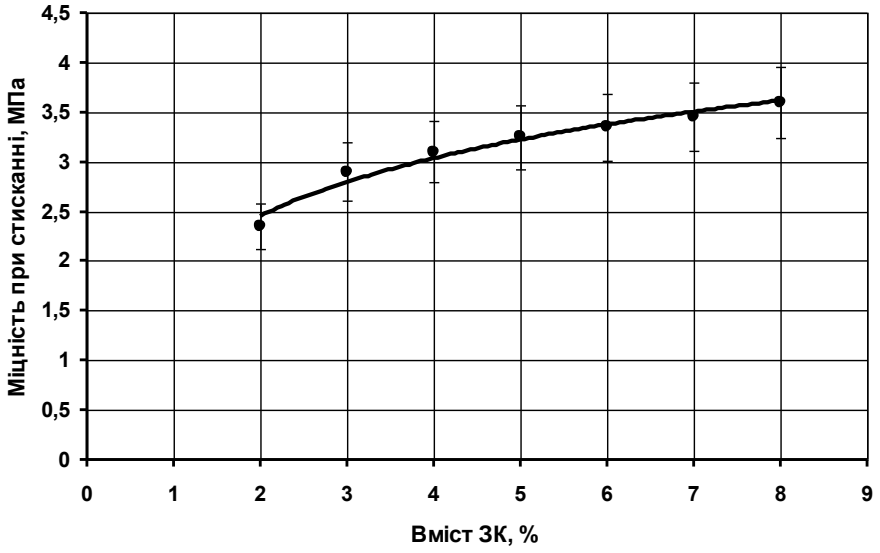


Рисунок 4.26 – Залежність міцності суміші від кількості ЗК на основі ортофосфорної кислоти і ТПФН

Для виготовлення стрижнів, які зміцнюються при нагріванні, важливими є, з економічної точки зору, температура і тривалість їх зміцнення. Досліджена суміш твердне за рахунок видалення води. Нагрівання в даному випадку сприяє значному пришвидшенню процесу її випаровування. При цьому ЗК, виділяючись із розчину, утворює міцний каркас із затверділих плівок. Максимальний рівень властивостей в експерименті отримано при 150 °С (рис. 4.27).

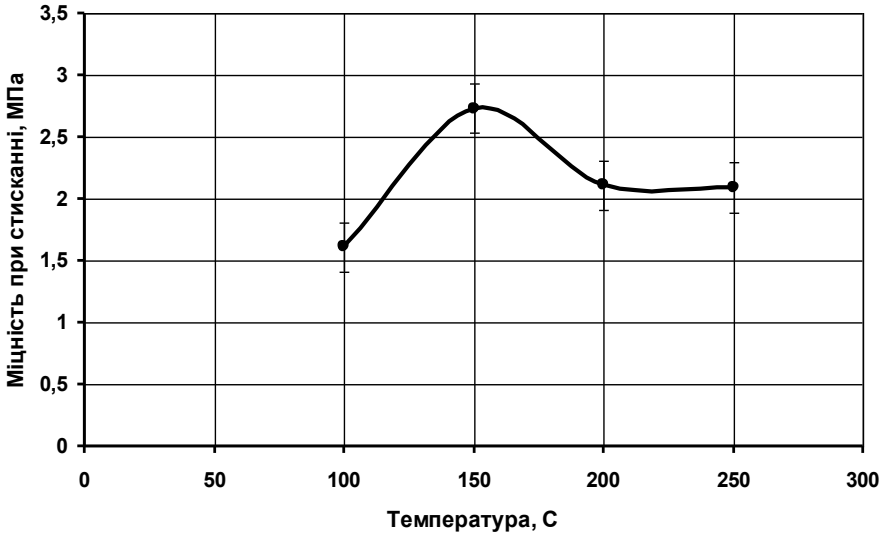


Рисунок 4.27 – Залежність міцності сумішей із ЗК на основі ТПФН і ортофосфорної кислоти від температури

Приготування розчину ТПФН в ортофосфорній кислоті, як і приготування сухих ЗК, супроводжується технологічним ускладненням. Ця натрієва сіль, яка обмежено розчинна в воді, так само обмежено розчиняється в кислоті, утворюючи пастоподібну суспензію. Максимальна кількість ТПФН, яку вдалося ввести в кислоту, – 30 %. Результати визначення міцності зразків із розчинами ТПФН в кислоті наведено на рис. 4.28. Кожна суміш містить по 5% розчинів ТПФН в кислоті, зразки зміцнювали 1 год при 150 °С.

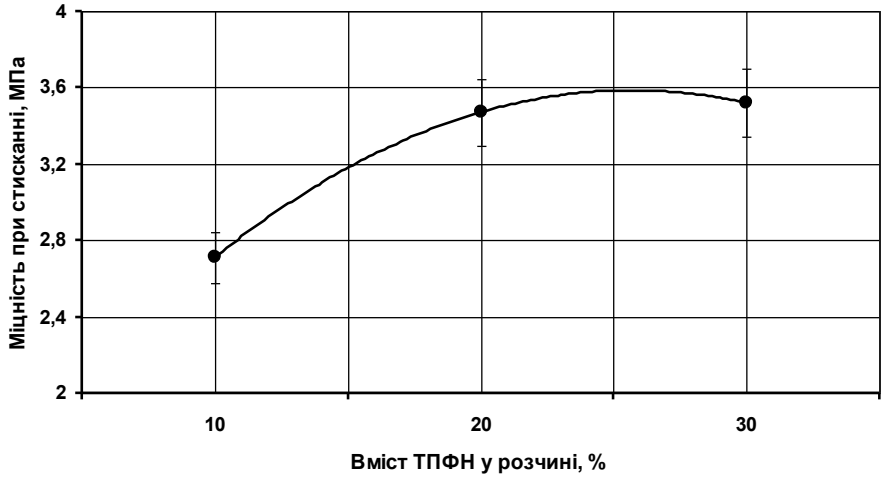


Рисунок 4.28 – Міцність сумішей із розчинами різної концентрації ТПФН в ортофосфорній кислоті

Обидва способи приготування суміші дають позитивні результати, значення міцності і температура, за якої вони досягаються, майже однакові. Тому за результатами експериментів слід рекомендувати обидва варіанти для виготовлення стрижнів (табл. 4.13).

Таблиця 4.13 – Склад і властивості сумішей із ЗК на основі ортофосфорної кислоти і триполіфосфату натрію

Склад суміші			Температура зміцнення, °С	Властивості	
зв'язувальний компонент		наповнювач (кварцовий пісок)		міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
склад	% мас.				
5 мас. ч. $Na_5P_3O_{10}$ і 1 мас. ч. H_3PO_4, оброблені при 150…200 °С	4,5…5,0	Решта	150	2,8…3,2	0,3…0,4
25%-розчин $Na_5P_3O_{10}$ у 85%-й H_3PO_4	4,5…5,0	Решта	200	3,2…3,6	0,2…0,5

4.4 Висновки

1. Встановлено закономірності фізико-хімічних процесів, які призводять до утворення зв'язувального компонента у системі ортофосфорної кислоти з карбонатом натрію. Фазовим аналізом установлено, що він переважно складається з ортофосфатів натрію. Під час нагрівання в інтервалі 200…300 °С кислі ортофосфати перетворюються на метафосфат натрію, який піддається плавленню при 615 °С.

2. Проведено дослідження перетворень, які відбуваються у системі ортофосфорної кислоти з хлоридом натрію. Термодинамічним аналізом доведено, що ці речовини при нагріванні вище 250 °С вступають між собою в хімічну взаємодію та утворюють зв'язувальний компонент, який за даними фазового аналізу має будову триметафосфату натрію. Отриманий зв'язувальний

компонент під час нагрівання плавиться при температурі 553 °С, інші фізико-хімічні перетворення цій системі не притаманні.

3. Проведено порівняльний аналіз атомно-кристалічних параметрів різних фосфатів натрію та фосфатів інших елементів. Визначено, що найкращу зв'язувальну здатність забезпечує двозаміщений пірофосфат натрію, який утворюється в результаті хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти та триполіфосфату натрію. Його зв'язувальний потенціал пояснюється оптимальним співвідношенням іонних радіусів натрію та фосфогрупи (0,196) та наявністю двох додаткових водневих зв'язків. Вказаний матеріал під час нагрівання в інтервалі 200…300 °С перетворюється на метафосфат натрію, який піддається плавленню при температурі близько 580 °С.

4. Досліджено способи приготування сумішей із неорганічними солями натрію та ортофосфорною кислотою та визначено, що для досягнення більшої міцності зразків доцільно використовувати готовий сухий зв'язувальний компонент на основі триполіфосфату натрію та ортофосфорної кислоти, а також розчини карбонату, хлориду та триполіфосфату натрію у кислоті.

5. Досліджено властивості сумішей із усіма натрійфосфатними зв'язувальними компонентами та визначено їх оптимальні рецептури. Суміш із зв'язувальним компонентом, утвореним із карбонату натрію, має міцність при стисканні не менше 3,0 МПа та обсипаємість – не більше 0,3%, із хлоридом натрію та триполіфосфатом натрію – міцність не менше 2,8 МПа та обсипаємість не більше 0,5%.

РОЗДІЛ 5
ВЛАСТИВОСТІ РОЗРОБЛЕНИХ СУМІШЕЙ ТА ЇХ ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ

5.1 Стійкість розроблених стрижневих сумішей до утворення пригару

У цілому відомо, що суміші із фосфатними ЗК забезпечують належну якість литих поверхонь та не утворюють пригару. Синтезовані у нашій роботі ЗК використовуються у стрижневих сумішах вперше. А тому жодної інформації щодо їх фізико-хімічної взаємодії з металевими розплавами немає.

Із ЗК, який синтезується із ортофосфорної кислоти та сульфату алюмінію, виготовлено дві суміші, які принципово відрізняються технологією отримання ЗК (табл. 5.1, 5.2).

Таблиця 5.1 – Склад суміші з сухим ЗК на основі ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію

Індекс	Вміст компонентів, мас. ч.			Температура виготовлення стрижня, °С
	сухий ЗК на основі сульфату алюмінію*	Вода	пісок кварцовий	
1.1	5,0	5,0	100,0	200

* Сухий ЗК складається із 5 мас. ч. $Al_2(SO_4)_3$*18H_2O і 1 мас. ч. H_3PO_4

У цій суміші міститься готовий ЗК, який складається із поєднання сульфату та фосфату алюмінію. Тривалість повного зміцнення стрижня склала 1 год 20 хв при загальній масі стрижня 2,6 кг. Після виготовлення стрижень зберігався у лабораторії протягом 48 год, візуально він не гігроскопічний.

Таблиця 5.2 – Склад суміші з рідким ЗК на основі ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію

Індекс	Вміст компонентів, мас. ч.			Температура виготовлення стрижня, °С
	рідкий ЗК на основі сульфату алюмінію*	Вода	пісок кварцовий	
1.2	4,0	1,0	100,0	250

* Рідкий ЗК складається із 1 мас. ч. $Al_2(SO_4)_3$*18H_2O і 4 мас. ч. H_3PO_4.

Оскільки у цій суміші не міститься готового ЗК, то його синтез відбувається безпосередньо у стрижні. Цим пояснюється необхідність збільшення температури сушіння (до 250 °С) і тривалості процесу (до 3 год).

Із ЗК, який синтезується із ортофосфорної кислоти та триполіфосфату натрію, виготовлено також дві суміші, які принципово відрізняються технологією підготовки ЗК (табл. 5.3, 5.4).

Таблиця 5.3 – Склад суміші з сухим ЗК на основі ортофосфорної кислоти і триполіфосфату натрію

Індекс	Вміст компонентів, мас. ч.			Температура виготовлення стрижня, °С
	сухий ЗК на основі триполіфосфату натрію*	Вода	пісок кварцовий	
2.1	5,0	5,0	100,0	150

* Сухий ЗК складається із 5 мас. ч. $Na_5P_3O_{10}$ і 1 мас. ч. H_3PO_4

У цій суміші міститься готовий ЗК, який являє собою, як установлено в розділі 4, двозаміщений пірофосфат натрію. Тривалість повного зміцнення стрижня склала 2 год 15 хв. Після виготовлення стрижень зберігався у лабораторії протягом 48 год. Візуально він має незначну гігроскопічність, тому перед встановленням у форму його було підсушено.

Таблиця 5.4 – Склад суміші з рідким ЗК на основі ортофосфорної кислоти і триполіфосфату натрію

Індекс	Вміст компонентів, мас. ч.			Температура виготовлення стрижня, °С
	рідкий ЗК на основі триполіфосфату натрію*	Вода	пісок кварцовий	
2.2	5,0	1,25	100,0	150

* Рідкий ЗК складається із 1 мас. ч. $Na_5P_3O_{10}$ і 4 мас. ч. H_3PO_4

Оскільки у цій суміші не міститься готового ЗК, то його синтез відбувається безпосередньо у стрижні. Цим пояснюється необхідність збільшення тривалості процесу сушіння стрижня (до 3 год).

Як установлено у розділі 4, застосування розчину хлориду натрію в ортофосфорній кислоті більш ефективне порівняно з іншими способами сумішоприготування. Тому стрижень виготовлено із суміші, представленої у табл. 5.5.

Таблиця 5.5 – Склад суміші з рідким ЗК на основі ортофосфорної кислоти і хлориду натрію

Індекс	Вміст компонентів, мас. ч.			Температура виготовлення стрижня, °С
	рідкий ЗК на основі хлориду натрію*	Вода	пісок кварцовий	
3	5,0	–	100,0	300

* Рідкий ЗК складається із 3 мас. ч. NaCl й 7 мас. ч. H_3PO_4

У цій суміші ЗК являє собою метафосфат натрію, який утворюється після взаємодії хлориду натрію з ортофосфорною кислотою. Тривалість теплового зміцнення стрижня 2 год 30 хв. Після витримки на повітрі він проявив гігроскопічність, тому перед встановленням у форму потребував підсушування.

Для суміші із карбонатом натрію, як установлено у розділі 4, також оптимальним способом є використання розчину карбонату в ортофосфорній кислоті (табл. 5.6).

Таблиця 5.6 – Склад суміші з рідким ЗК на основі ортофосфорної кислоти і карбонату натрію

Індекс	Вміст компонентів, мас. ч.			Температура виготовлення стрижня, °С
	рідкий ЗК на основі карбонату натрію*	Вода	пісок кварцовий	
4	4,5	–	100,0	150

* Рідкий ЗК складається із 3 мас. ч. Na_2CO_3 і 7 мас. ч. H_3PO_4

Взаємодія між кислотою та карбонатом натрію відбувається при нормальній температурі. ЗК являє собою композицію із декількох простих фосфатів натрію. Однак одним із продуктів реакції є H_2O, тому для зміцнення стрижня та видалення з нього вологи необхідним є нагрівання. Тривалість

зміцнення стрижня становить близько 1 год 45 хв. Витримка його на повітрі протягом 24 год показала, що він має певну гігроскопічність.

Вуглецеві сталі та чавун, який кристалізується з відбілом, мають найбільшу схильність до утворення пригару. У свою чергу сталь, за наявності у складі стрижневої суміші сульфатних або хлоридних солей, може утворювати на поверхні виливків легковідокремлюваний пригар, що небажано у нашому випадку.

Для дослідів обрали сплав – чавун із структурно зв’язаним вуглецем. Температуру заливання вибрали підвищеною – 1450 °С. Стрижні перед встановленням у форми не фарбували. Таким чином створено максимально небезпечні умови для утворення пригару.

Чавун виплавляли в індукцій печі підвищеної частоти місткістю 60 кг. Заливання здійснювали дворучним ковшем.

Виливки із стрижнями представлено на рис. 5.1 – 5.4.

а Б

а – виливок із стрижнем; б – виливок із стрижнем у ливарній формі

Рисунок 5.1 – Технологічні проби зі стрижнями, виготовленими із сумішей з ортофосфорною кислотою і сульфатом алюмінію

Після вилучення виливка із форми стрижень вибито вручну доволі легко. Виливок, виготовлений із суміші, яка містила сухий ЗК на основі сульфату алюмінію, має пригар на усіх внутрішніх поверхнях. А рідкий ЗК забезпечує відсутність пригару. Це пояснюється тим, що у суміші з сухим ЗК міститься

значна кількість залишкового сульфату алюмінію, який і сприяє утворенню пригару. У суміші з рідким ЗК сульфат алюмінію майже повною мірою прореагував з кислотою і перетворився на хімічно менш активний до розплаву фосфат алюмінію. Отже, використання суміші із сухим ЗК обов'язково потребує нанесення на стрижні протипригарних покриттів.

а б

а – виливок із стрижнем; б – виливок із стрижнем у ливарній формі

Рисунок 5.2 – Технологічні проби зі стрижнями, виготовленими з сумішей з ортофосфорною кислотою і триполіфосфатом натрію

Стрижень було важко вибити із внутрішньої порожнини виливка, однак вибивання здійснено вручну, без додаткових технологічних прийомів.

Використання сухого ЗК у складі суміші призводить до утворення пригару на усіх внутрішніх поверхнях виливка, у той час як рідкий ЗК забезпечує чисті поверхні виливка з товщиною стінок до 20 мм. На більш товстих стінках помічено утворення пригару. Крім цього дефекту, стрижнева суміш із сухим ЗК утворила на поверхнях виливка газові раковини. Причиною їх утворення були грудки недостатньо подрібненого ЗК. У місцях їх контакту з розплавом відбулось перетворення пірофосфату натрію на метафосфат, яке супроводжується газовиділенням. Таким чином суміш із сухим ЗК можна використовувати виключно із протипригарним покриттям, а сам ЗК необхідно подрібнювати до розмірів менше 0,5 мм. Суміш із рідким ЗК можна використовувати для тонкостінних виливків без покриття.

а

б

а – виливок із стрижнем з ортофосфорної кислоти і NaCl; б – виливок із стрижнем у ливарній формі з ортофосфорної кислоти і Na_2CO_3

Рисунок 5.3 – Технологічні пробі зі стрижнями, виготовленими із сумішей з неорганічними солями натрію

Стрижень з хлоридом натрію було важко вибити із внутрішньої порожнини виливка, однак вибивання здійснено вручну, без додаткових технологічних прийомів. Особливо високу міцність мала суміш біля стінок виливка.

Після остаточного вилучення стрижня установлено, що на усіх поверхнях виливка наявний пригар, тому що суміш, крім утвореного ЗК, містить залишковий хлорид натрію, який сприяє утворенню пригару. Отже, використання суміші цього складу потребує нанесення на стрижні протипригарного покриття.

Після вилучення виливка із форми стрижень із карбонатом натрію з внутрішньої порожнини виливка вручну вибити не вдалося.

Усі внутрішні поверхні виливка не мають пригару та інших дефектів. Це пояснюється тим, що у цій суміші відбулося повне перетворення карбонату натрію на ряд фосфатів цього металу. Отже, стрижні із цієї суміші можна використовувати без протипригарних покриттів.

5.2 Шорсткість литих поверхонь

Після очищення технологічних проб від стрижневої суміші кожну поверхню внутрішньої стінки перевірили на наявність пригару та визначили їх шорсткість.

Методику даного досліду описано в п. 2.5. На першому етапі провели візуальне визначення шорсткості поверхонь методом порівняння з еталонами. Виливки зображено на рис. 5.4, 5.5, 5.6 і 5.7.

1.1 1.2

Рисунок 5.4 – Технологічні проби, виготовлені із стрижнями з ортофосфорною кислотою і сульфатом алюмінію

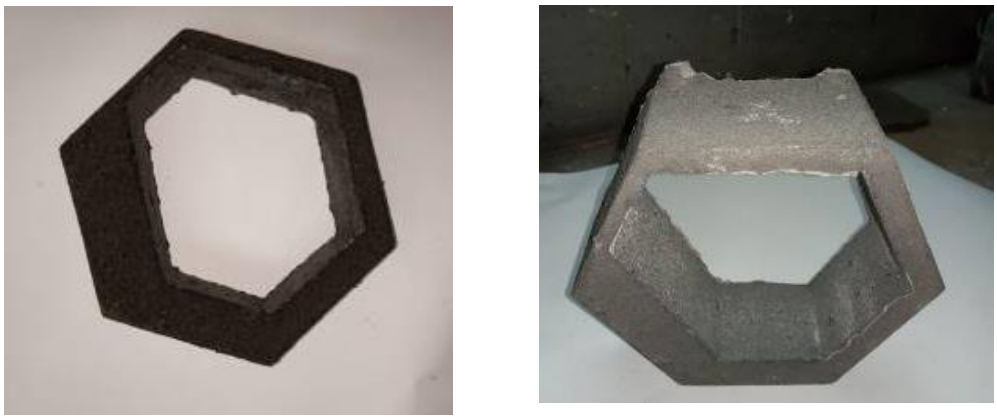


Рисунок 5.5 – Технологічні проби, виготовлені із стрижнями з ортофосфорною кислотою і триполіфосфатом натрію

Рисунок 5.6 – Технологічні проби, виготовлені із стрижнями з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію

Рисунок 5.7 – Технологічні проби, виготовлені із стрижнями з ортофосфорною кислотою і карбонатом натрію

За отриманими даними побудовано діаграми розподілу шорсткості залежно від товщини стінок виливка для кожної технологічної проби. На діаграмах червоним кольором позначено поверхні, на яких є пригар, сірим – поверхні без пригару. Діаграми наведено на рис. 5.8, 5.9, 5.10, 5.11.

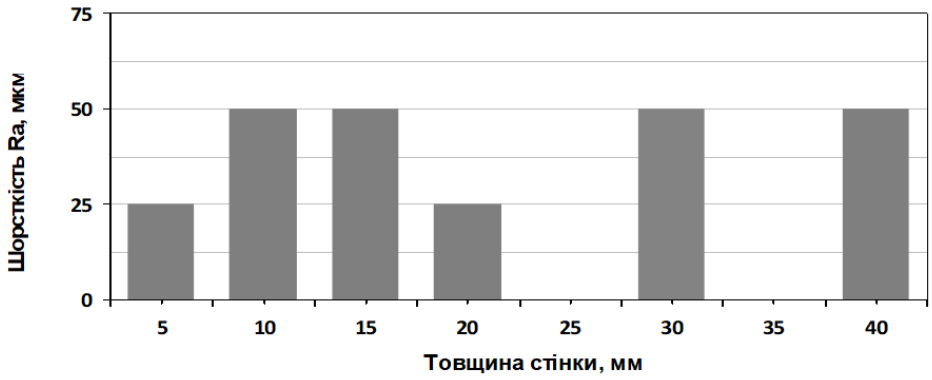


Рисунок 5.8 – Шорсткість поверхонь виливка, виготовленого із використанням стрижневої суміші №1.2

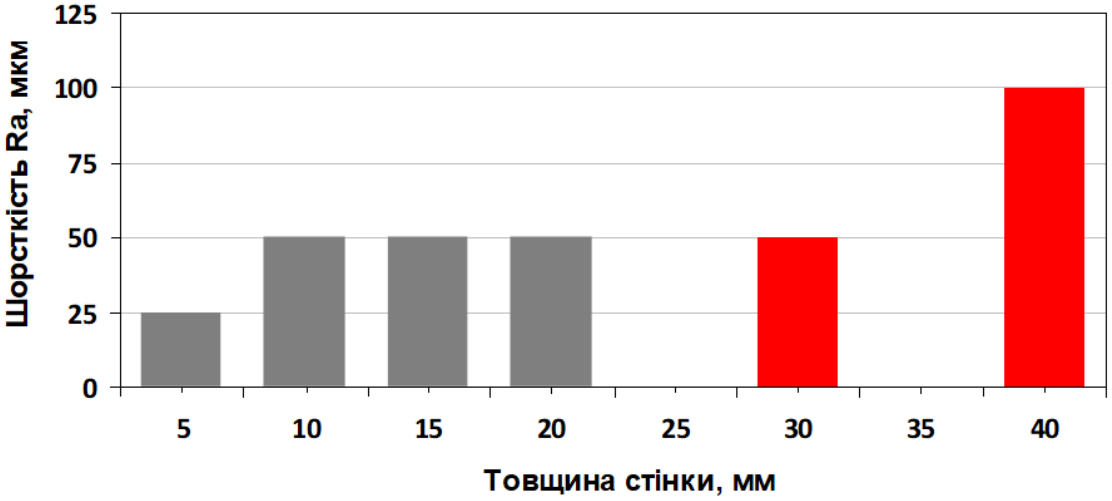


Рисунок 5.9 – Шорсткість поверхонь виливка, виготовленого із використанням стрижневої суміші №2.2

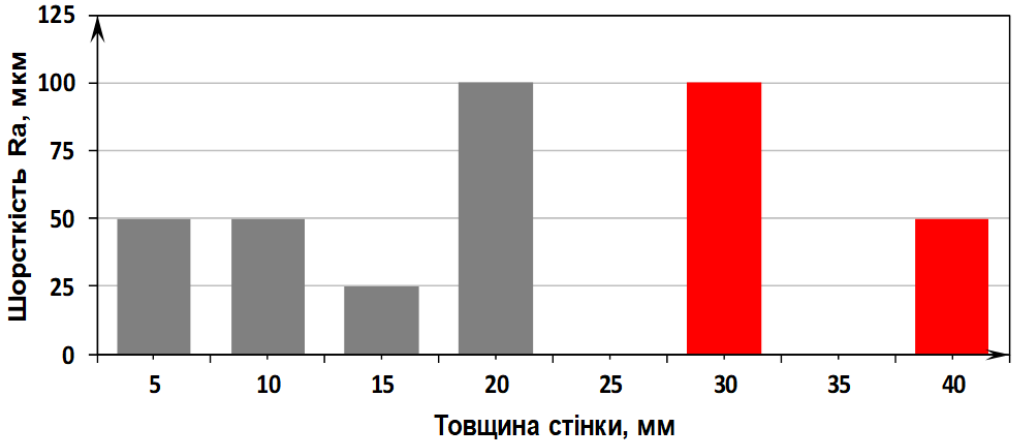


Рисунок 5.10 – Шорсткість поверхонь виливка, виготовленого із використанням стрижневої суміші №3

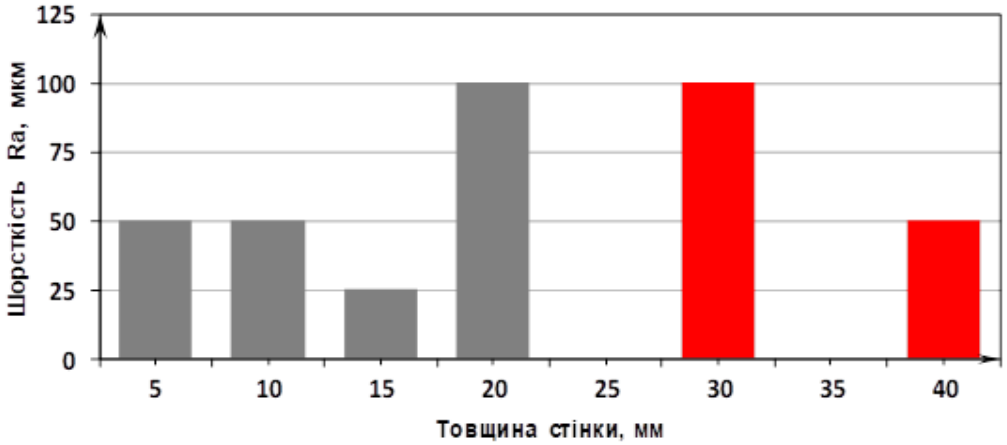
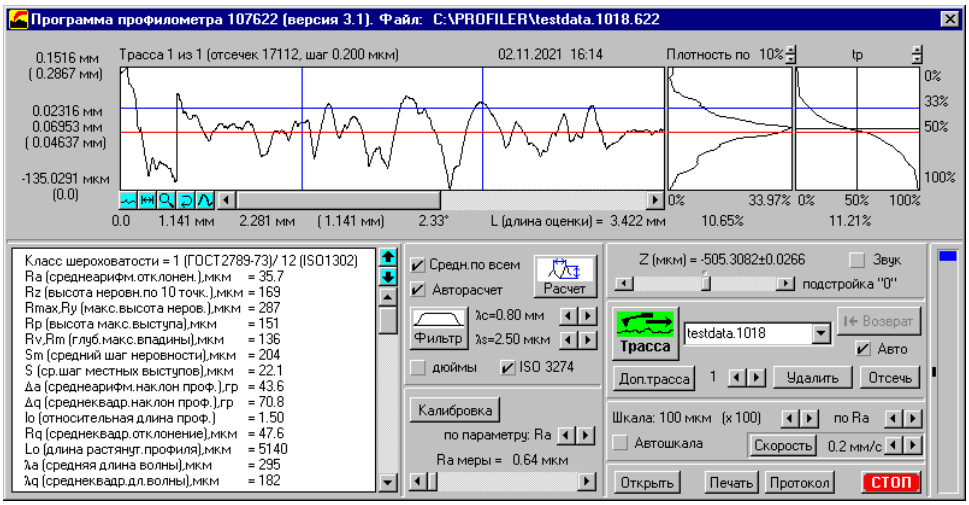
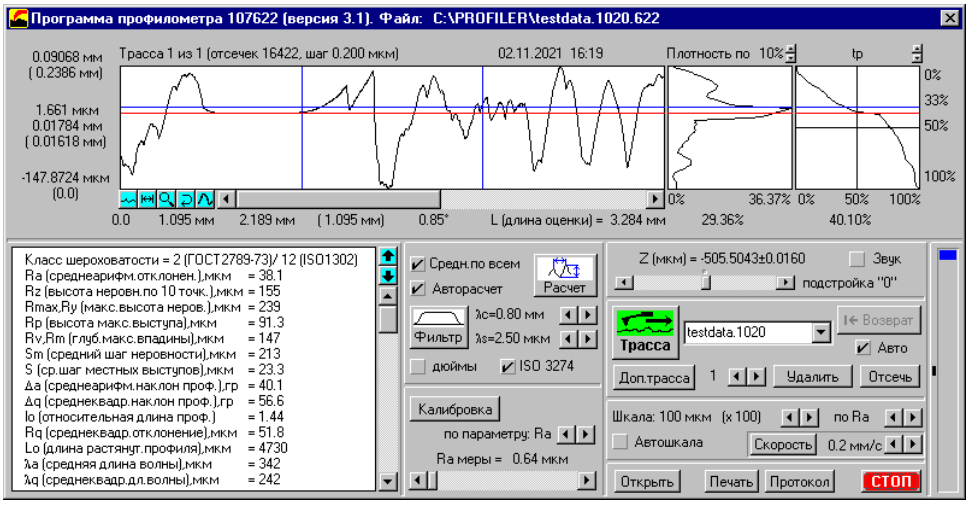


Рисунок 5.11 – Шорсткість поверхонь виливка, виготовленого із використанням стрижневої суміші №4

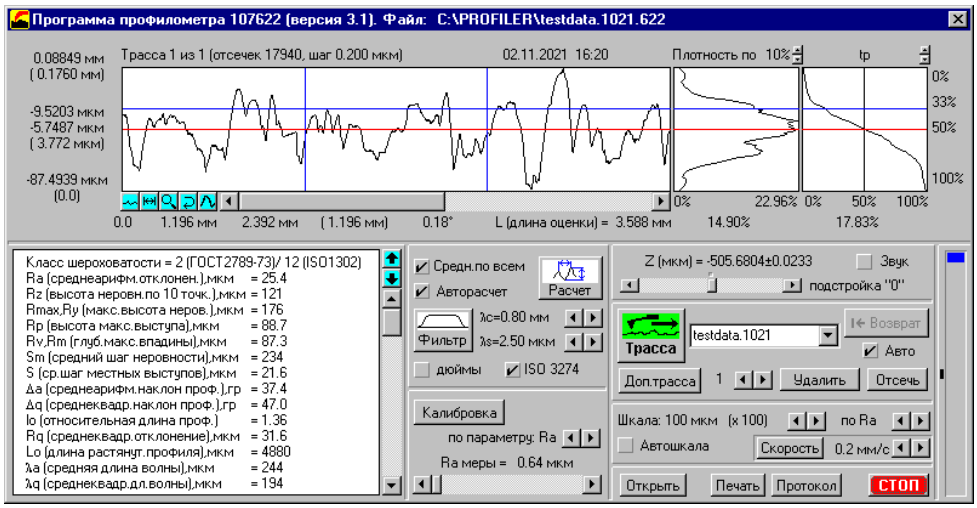
Профілограми внутрішніх поверхонь виливка з товщиною 20 мм, виготовленого із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом алюмінію, наведено на рис. 5.12 (а, б, в).



а



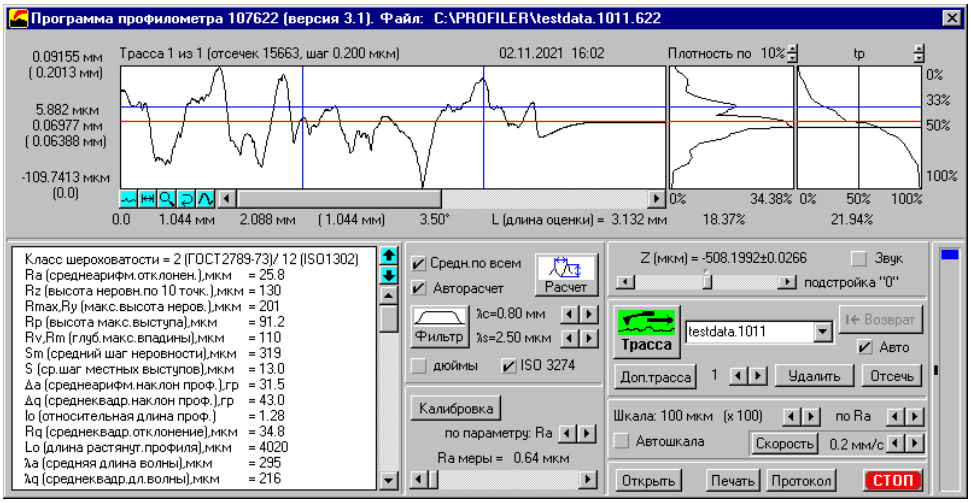
б



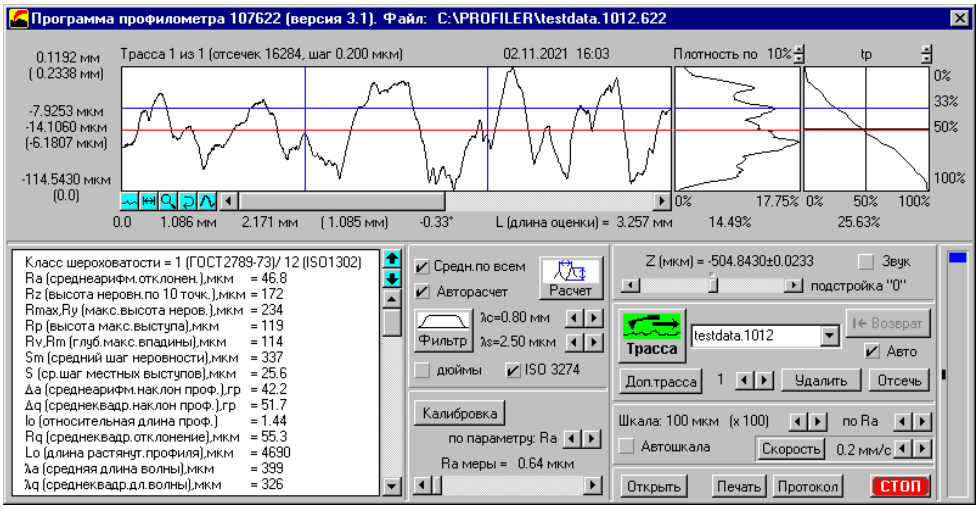
в

Рисунок 5.12 – Профілограми поверхонь виливка, виготовленого із застосуванням стрижневої суміші №1.2

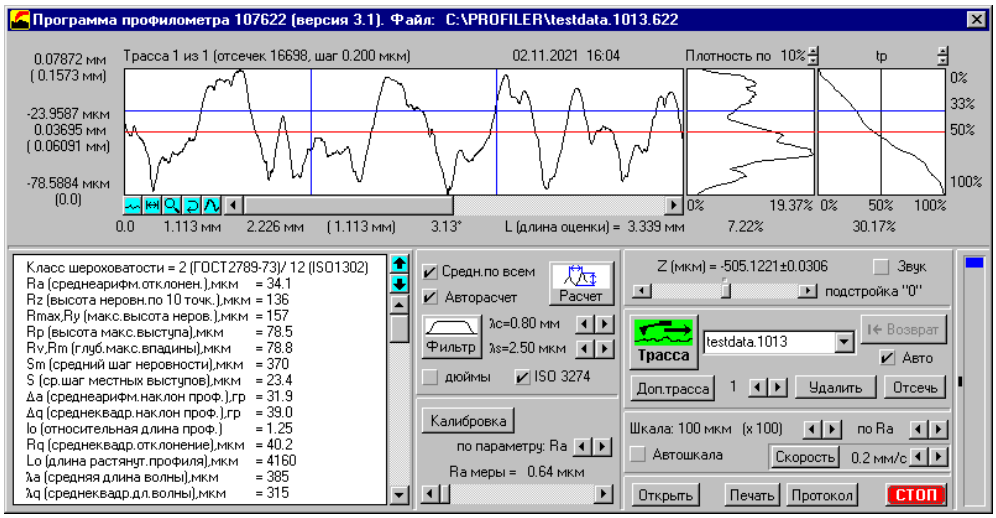
Профілограми внутрішніх поверхонь виливка з товщиною 20 мм, виготовленого із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію, наведено на рис. 5.13.



а



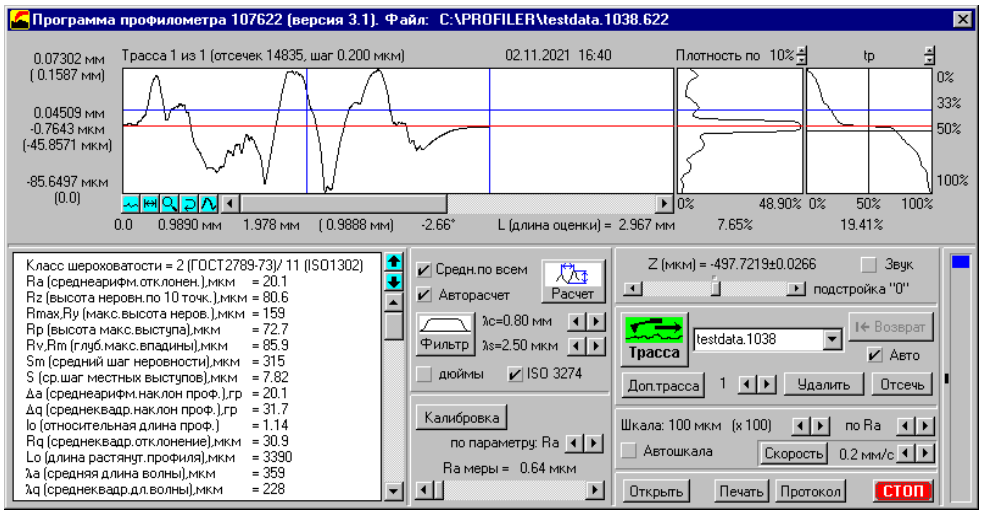
б



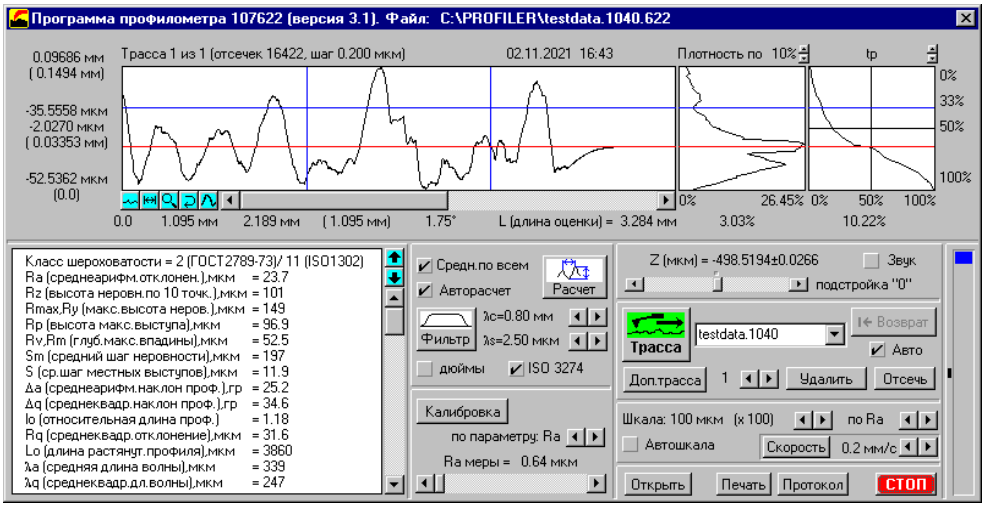
в

Рисунок 5.13 – Профілограми поверхонь, виливка виготовленого із застосуванням стрижневої суміші №3

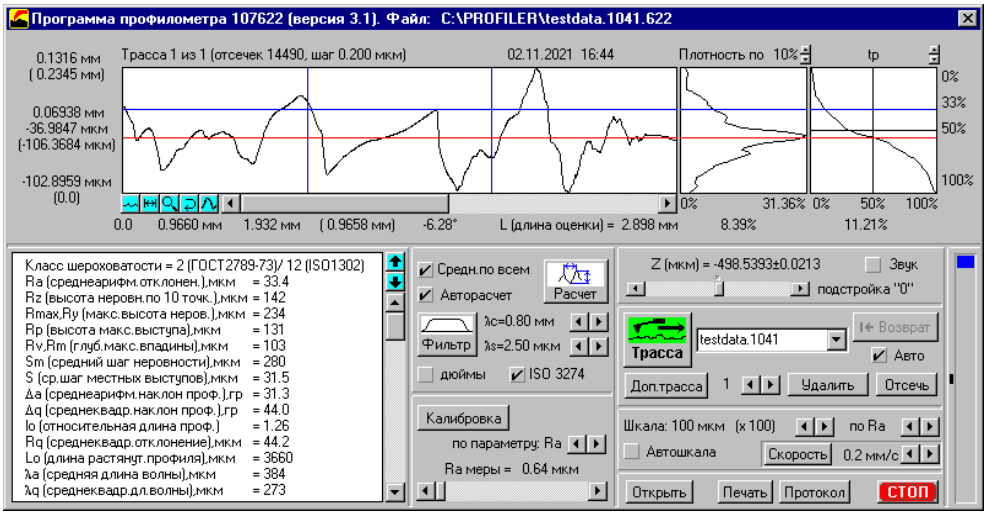
Профілограми внутрішніх поверхонь виливка з товщиною 20 мм, виготовленого із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і карбонатом натрію, наведено на рис. 5.14.



а



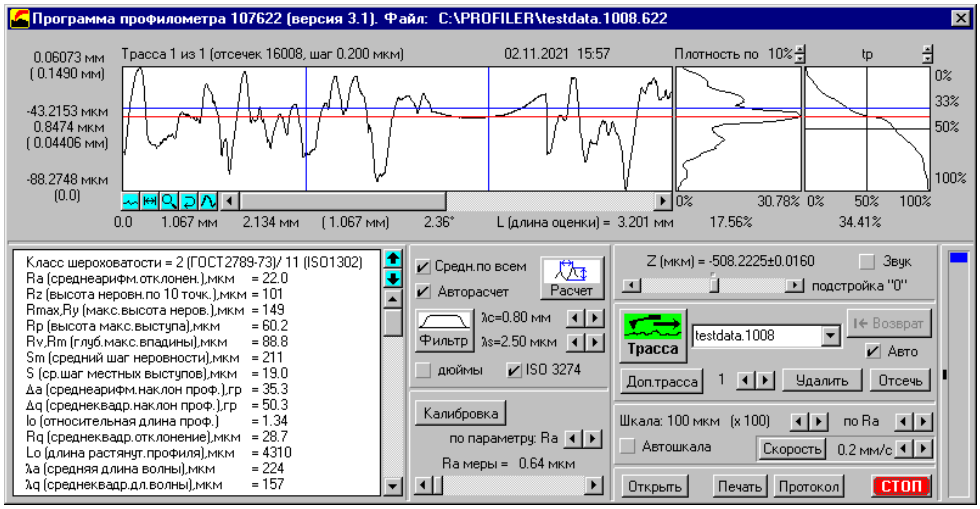
б



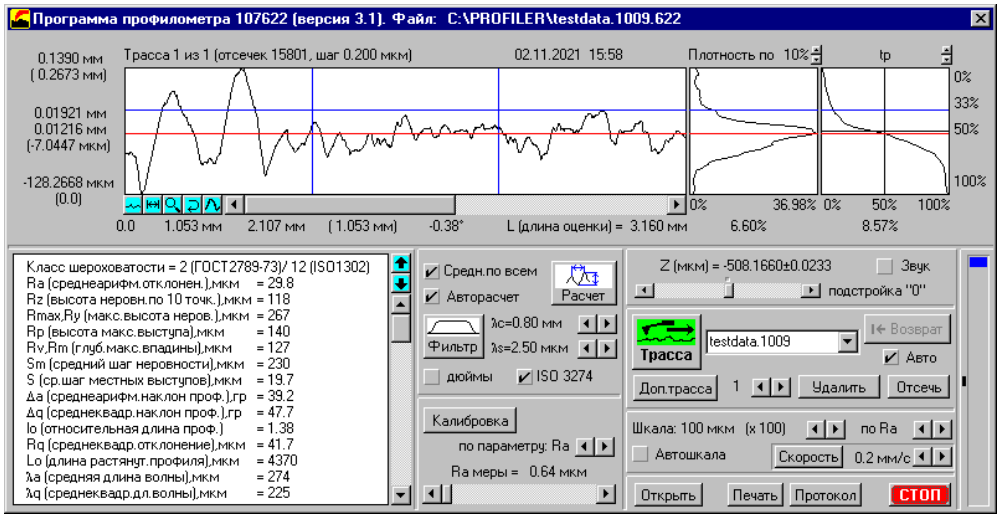
в

Рисунок 5.14 – Профілограми поверхонь виливка виготовленого із застосуванням стрижневої суміші №4

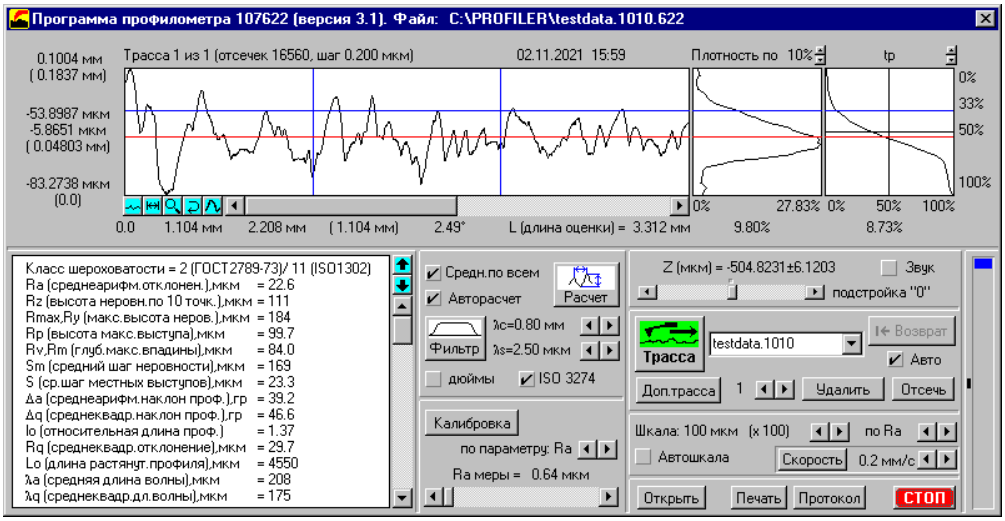
Профілограми внутрішніх поверхонь виливка з товщиною 20 мм, виготовленого із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і триполіфосфатом натрію, наведено на рис. 5.15.



а



б



в

Рисунок 5.15 – Профілограми поверхонь виливка, виготовленого із застосуванням стрижневої суміші №2.2

Ряд стрижневих сумішей продемонстрував можливість застосування їх без використання протипригарних покриттів.

5.3 Гігроскопічність стрижневих сумішей

У результаті попередньої підготовки стрижнів до складання і заливання форм установлено незначне зниження їх міцності після витримки в атмосфері лабораторії від 24 до 72 год. Це зниження міцності візуально зумовлено насиченням стрижнів вологою, тобто властивістю гігроскопічності.

Особливо негативному впливу атмосферного повітря піддаються суміші №№ 3, 4. Меншою мірою схильні до знеміцнення під час вистоювання стрижні із сумішей №№ 1, 2.

Визначення гігроскопічності проведено за стандартною методикою, описаною в п. 2.5. Результати представлено у табл. 5.7 і на рис. 5.16.

Таблиця 5.7 – Результати випробування на гігроскопічність стрижневих сумішей

Індекс суміші	Маса зразка, г		Гігроскопічність, %
	до випробування	після випробування	
1	2	3	4
1.1 (сухий ЗК)	460,93	462,03	0,24
1.2 (рідкий ЗК)	112,56	113,13	0,51
2.1 (сухий ЗК)	107,89	108,16	0,25
2.2 (рідкий ЗК)	122,40	123,27	0,71
3	474,02	475,75	0,36
4	70,06	70,41	0,50

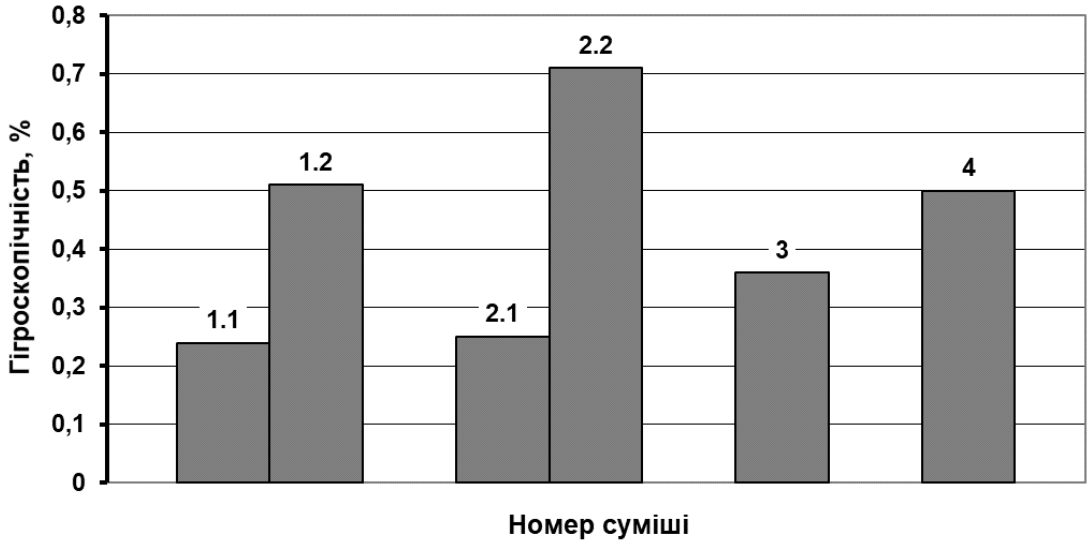


Рисунок 5.16 – Гігроскопічність стрижневих сумішей

Як видно із рис. 5.16, суміші №№ 3 і 4 дійсно мають більшу гігроскопічність. Суміші №№ 1.1 та 2.1, які містять у своєму складі сухі ЗК, характеризуються набагато меншою гігроскопічністю, ніж аналогічні суміші з рідкими ЗК. При цьому очевидно, що уже 0,5% і більше гігроскопічності призводить до значних технологічних ускладнень. Насичення вологою не тільки збільшує небезпеку утворення пригару і газових дефектів у виливках, а й значною мірою знижує міцність стрижнів.

Для усунення цього негативного ефекту в результаті експериментів установлено необхідність підігрівання стрижнів, які мають підвищену гігроскопічність, перед встановленням у форму до температури, за якої цей стрижень було попередньо виготовлено.

5.4 Дослідження умов вилучення стрижнів із виливків

5.4.1 Вибиваємість стрижневих сумішей

Роботу вибивання стрижневих сумішей визначали за методикою, описаною в п. 2.5. Результати її визначення наведено на рис. 5.17.

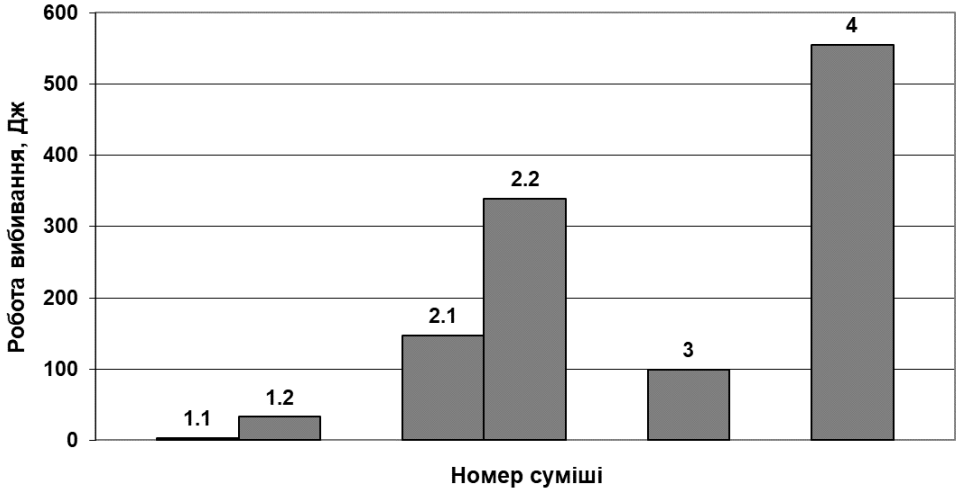


Рисунок 5.17 – Робота вибивання стрижневих сумішей із чавунних виливків

Із гістограми видно, що суміші із солями натрію мають значно більшу роботу вибивання порівняно із сумішшю з сульфатом алюмінію. Це пов'язано із розплавленням складових ЗК, які являють собою фосфати натрію, і навпаки – термічним розпадом сульфату алюмінію. У свою чергу фосфати натрію, які не мають фазових перетворень при нагріванні (такий ЗК міститься в суміші №3), забезпечують кращу вибиваємість.

Рідкі ЗК, порівняно із сухими ЗК, створюють більше складнощів під час вибивання стрижнів. Це пояснюється тим, що перетворення сульфату алюмінію на його термостійкий і нерозчинний фосфат у суміші № 1.2, та перетворення триполіфосфату натрію на більш міцний пірофосфат у суміші № 2.2 відбуваються більш повною мірою. Це підвищує міцність сумішей як початкову, так і залишкову.

5.4.2 Вилучення стрижнів за допомогою води

Зважаючи на водорозчинність фосфатів натрію, суміші з якими мають незадовільну вибиваємість, проведено дослідження щодо можливості вилучення стрижнів із вузьких внутрішніх порожнин виливків з використанням холодної води.

Виливки «Насадка пальника котлоагрегата ТЕС» виготовлено із розробленої на кафедрі ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського хромоалюмінієвої жаростійкої сталі. Товщина стінок виливка 4 мм, рідкотекучість сплаву низька, тому заливання здійснено через дощову ливникову систему в формах із вертикальним роз’ємом. Після вилучення із ливарної форми виливки представлено на рис. 5.18.

а б в г д е ж к л

м

н

п

Рисунок 5.18 – Виливки «Насадка пальника котлоагрегата ТЕС» із сталі 30Х25Ю2ТЛ (температура заливання 1580 °С): а, б, в – стрижнева суміш із сухим ЗК на основі $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ і H_3PO_4; г, д, е – стрижнева суміш з сухим ЗК на основі триполіфосфату натрію і H_3PO_4; ж, к, л – стрижнева суміш з розчином Na_2CO_3 в H_3PO_4; м, н, п – стрижнева суміш з розчином NaCl в H_3PO_4

Вилучення стрижнів із внутрішніх порожнин виливків здійснено із різною трудомісткістю:

– стрижні із суміші з сульфатом алюмінію вилучено легко без застосування води;

– стрижні із сумішей з хлоридом натрію, карбонатом натрію, триполіфосфатом натрію вилучалися максимально складно. Для їх вилучення виливки було покладено у холодну воду. Після цього усі стрижні легко видалено із виливків. Це підтверджує усі попередні припущення щодо водорозчинності утворених у сумішіх фосфатів натрію. Вилучення стрижнів у воді здійснено за наступні інтервали часу:

– стрижні з хлоридом натрію за 25…30 хв;

– стрижні з триполіфосфатом натрію за 40…50 хв;

– стрижні з карбонатом натрію за 30…40 хв.

Таким чином доведено можливість вилучення стрижнів із найбільш складних внутрішніх порожнин виливків, які не можна піддавати ударним навантаженням (ковкий чавун, високолеговані сталі).

Пригар, просіки, піщані й газові раковини відсутні. Усі суміші придатні для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів.

5.5 Економічна ефективність розроблених матеріалів

У табл. 5.8 за відомою вартістю компонентів, використовуючи результати визначення оптимальних рецептур визначено собівартість кожної із розроблених у дисертації суміші.

Таблиця 5.8 – Розрахунок вартості розроблених сумішей

Індекс суміші	Компонент суміші	Кількість в розрахунку на 1 т суміші, кг	Вартість за 1 кг, грн.	Вартість компонента в суміші, грн
1.1	Кислота ортофосфорна (85%)	7	36,00	252
	Сульфат алюмінію	63	11,00	693
	Пісок кварцовий $3К_5О_3025$	930	0,50	465
	Разом			**1 410**
1.2	Кислота ортофосфорна (85%)	27	36,00	972
	Сульфат алюмінію	3	11,00	33
	Пісок кварцовий $3К_5О_3025$	970	0,50	485
	Разом			**1 490**
2.1	Кислота ортофосфорна (85%)	8	36,00	288
	Триполіфосфат натрію	42	40,00	1 680
	Пісок кварцовий $3К_5О_3025$	950	0,50	480
	Разом			**2 448**
2.2	Кислота ортофосфорна (85%)	40	36,00	1440
	Триполіфосфат натрію	10	40,00	400
	Пісок кварцовий $3К_5О_3025$	950	0,50	480
	Разом			**2 320**
3	Кислота ортофосфорна (85%)	35	36,00	1 260
	Хлорид натрію	15	15,00	225
	Пісок кварцовий $3К_5О_3025$	950	0,50	480
	Разом			**1 965**
4	Кислота ортофосфорна (85%)	21	36,00	756
	Карбонат натрію	9	10,50	95
	Пісок кварцовий $3К_5О_3025$	970	0,50	485
	Разом			**1 336**

У табл. 5.9 наведено розрахунок собівартості 1 тону традиційних сумішей: для виготовлення стрижнів у гарячому оснащенні з кварцовим наповнювачем.

Таблиця 5.9 – Розрахунок вартості промислової суміші у гарячому оснащенні

Компонент суміші	Кількість в розрахунку на 1 т суміші, кг	Вартість за 1 кг, грн.	Вартість компонента в суміші, грн
Смола КФ-90	30	60,00	1 800
Затверджувач КЧ-41	5	30,00	150
Пісок кварцовий групи $1К_1$ або $2К_1$	965	1,10	1062
Разом			**3012**

У табл. 5.10 наведено порівняння вартості розроблених сумішей із піщано-смоляною сумішшю теплового зміцнення із кварцовим наповнювачем.

Таблиця 5.10 – Порівняльна характеристика розроблених стрижневих сумішей з традиційними

Індекс	Склад суміші	Вартість 1 т суміші, грн.	Відносна вартість, %	Економія на 1 т суміші, грн.
1	2	3	4	5
1.1	Сухий ЗК на основі сульфату алюмінію та H_3PO_4 + кварцовий пісок	1 410	46,8	1 602
1.2	Розчин сульфату алюмінію в H_3PO_4 + кварцовий пісок	1 490	49,5	1 522
2.1	Сухий ЗК на основі триполіфосфату натрію та H_3PO_4 + кварцовий пісок	2 448	81,3	564
2.2	Рідкий ЗК на основі триполіфосфату натрію та H_3PO_4 + кварцовий пісок	2 320	77,0	692
3	Розчин хлориду натрію в H_3PO_4 + кварцовий пісок	1 965	65,2	1 047
4	Розчин карбонату натрію в H_3PO_4 + кварцовий пісок	1 336	44,4	1 676

5.6 Висновки по розділу 5

1. У результаті дослідження комплексу властивостей розроблених стрижневих сумішей установлено наступне. Використання рідких ЗК забезпечує підвищену стійкість до пригару, але при цьому більш високу гігроскопічність та значне збільшення роботи вибивання. Використання сухих ЗК, внаслідок меншого вмісту утворених фосфатів, забезпечує кращу вибиваємість і гігроскопічність, але більшу схильність до утворення пригару.

2. Показано, що усі суміші з сухими ЗК, внаслідок підвищеної схильності до пригару та високої шорсткості литих поверхонь, мають використовуватись виключно із протипригарними покриттями. Суміші із рідкими ЗК на основі сульфату алюмінію та карбонату натрію забезпечують чисті поверхні виливків із шорсткістю не більше 40 мкм при товщині стінки виливка до 40 мм. Рідкий ЗК на основі триполіфосфату натрію та хлориду натрію забезпечує відсутність пригару при товщині стінки до 20 мм.

3. Установлено, що водорозчинність фосфатів натрію забезпечує вилучення стрижнів із внутрішніх порожнин виливків за допомогою води. Незважаючи на високу роботу вибивання сумішей із фосфатами натрію (від 100 до 555 Дж), усі стрижні діаметром 16 і 22 мм та довжиною 200 мм вилучено у холодній воді протягом 25…60 хв.

4. Порівняння вартості розроблених стрижневих сумішей із традиційною піщано-смоляною сумішшю для виготовлення стрижнів у гарячому оснащенні показує зменшення витрат під час виробництва стрижнів на 20..55%, що у гривневому еквіваленті на тону суміші становить від 550 до 1700 гривень. Економічний ефект забезпечується меншою вартістю компонентів, в першу чергу неорганічних солей Al та Na, а також використанням вдвічі дешевшого річкового кварцового наповнювача.

ВИСНОВКИ

1. Установлено, що в результаті прямої хімічної взаємодії хлориду натрію з ортофосфорною кислотою утворюється фосфатний зв'язувальний компонент. Термодинамічним розрахунком показано, що взаємодія стає можливою після нагрівання до 250…300 °С. За результатами фазового аналізу утворений зв'язувальний компонент представлено у формі $Na_3P_3O_9$.

2. Досліджено кінетику утворення фосфатних зв'язувальних компонентів у системах ортофосфорної кислоти із неорганічними солями натрію (Na_2CO_3, $Na_5P_3O_{10}$, NaCl). Доведено, що зв'язувальні компоненти, які утворюються при нормальній температурі або при нагріванні не вище 150 °С мають будову ортофосфатів, при 150…250 °С – пірофосфатів, а при 250..300 °С – метафосфатів натрію.

3. Установлено закономірності впливу кристалічної будови синтезованих фосфатів натрію на їх зв'язувальний потенціал. Показано, що найбільшу міцність у складі стрижневої суміші забезпечує двозаміщений пірофосфат натрію – $Na_2H_2P_2O_7$, який утворюється у системі триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою. Це пояснюється наявністю водневих зв'язків та співвідношення іонних радіусів Na^+ та $P_2O_7^{4-}$, яке дорівнює 0,196.

4. Установлено, що під час нагрівання зв'язувального компонента утвореного із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію відбувається поступове видалення кристалогідратної води та перетворення метафосфату алюмінію на ортофосфат. Залишковий сульфат алюмінію, який міститься у цьому зв'язувальному компоненті, піддається деструкції при 860 °С, що призводить до знеміцнення ливарних стрижнів після їх нагрівання та забезпечує мінімальну роботу вибивання.

5. Визначено, що зв'язувальний компонент утворений із ортофосфорної кислоти та триполіфосфату натрію під час нагрівання піддається ряду фізико-хімічних перетворень. Встановлено перетворення пірофосфату натрію на метафосфат в інтервалі 200…300 °С. Метафосфат натрію являє собою легкоплавку фазу з температурою плавлення близько 550 °С, після чого він

переходить в аморфний стан. Нагрівання ливарних стрижнів вище цієї температури сприяє значному збільшенню їх залишкової міцності, однак враховуючи водорозчинність метафосфату натрію також забезпечується мінімальна робота вибивання стрижнів.

6. Досліджено основні властивості стрижневих сумішей на основі створених у роботі зв'язувальних компонентів, визначено оптимальні рецептури та рекомендації до їх застосування. Проведено лабораторні випробування ливарних стрижнів і отримано пробну партію виливків із залізовуглецевих сплавів.

7. Для практичного застосування розроблено 2 варіанти синтезу фосфосульфатного та натрійфосфатного ЗК. Перший варіант передбачає утворення сухих ЗК під час витримки сульфату алюмінію або триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою при температурі 200 °С, з масовими співвідношеннями 10:1 та 5:1 відповідно. За другим варіантом ЗК утворюється безпосередньо під час теплового сушіння стрижня (150…200 °С) із розчинів сульфату алюмінію (10…20%) або триполіфосфату натрію (20…30%) в ортофосфорній кислоті.

8. Лабораторними дослідженнями установлено технологічні межі використання розроблених стрижневих сумішей. Стрижні із сухими зв'язувальними компонентами внаслідок вмісту залишкових сульфату алюмінію або триполіфосфату натрію проявляють хімічну активність до залізовуглецевих розплавів і тому потребують нанесення протипригарних покриттів. Стрижні із розчинами вказаних солей у кислоті через максимальне їх перетворення на фосфати є стійкими до утворення пригару і забезпечують шорсткість литих поверхонь не більше 50 мкм.

9. Порівняння вартості розроблених стрижневих сумішей із традиційною піщано-смоляною сумішшю для виготовлення стрижнів у гарячому оснащенні показує зменшення витрат під час виробництва стрижнів на 20…55%, що у гривневому еквіваленті на тону суміші становить від 550 до 1700 гривень. Економічний ефект забезпечується меншою вартістю компонентів, у першу чергу неорганічних солей Al та Na, а також використанням вдвічі дешевшого річкового кварцового наповнювача.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гнатуш В. А. Тенденции мирового и украинского рынков отливок и развития технологии литья в зеркале 2016 г. / В. А. Гнатуш, В. С. Дорошенко // Метал і литво України. – 2018. – №1-2. – С. 29-32.

2. Шинский О. И. Снижение металлоемкости литейной продукции – основа развития отрасли // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2011. – № 1. – С. 78-79.

3. Формовочные материалы и смеси / С. П. Дорошенко, В. П. Авдокушин, К. Русин, И. Мацашек. – Київ: Вища школа, 1990. – 415 с.

4. System analysis of modern areas of increasing environmental and sanitary hygienic safety of using cold hardening mixtures in foundry / [L. Solonenko, I. Prokopovitch, S. Repyakh та ін.]. // Праці Одеського політехнічного університету. – 2019. – №1(57). – С. 90-98. – DOI: https://doi.org/10.15276/opu.1.57.2019.11 .

5. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. – Санкт-Петербург: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.

6. Илларионов И. Е. Применение технологии получения металло-фосфатных связующих стержневых и формовочных смесей на их основе // Черные металлы. – 2018. – №4. – С. 13-19.

7. Металлофосфатные связующие и смеси / И. Е. Илларионов [и др.]. – Чебоксары: ЧГУ, 1995. – 524 с.

8. Евтушенко Н. С. Исследование свойств регенерируемых смесей на основе ОФОС / Н. С. Евтушенко, О. И. Шинский, О. И. Пономаренко // Компрессорное и энергетическое машиностроение. – 2013. – №4. – С. 48–51.

9. Усенко Р. В., Хрычиков В. Е., Селиверстов В. Ю., Мазорчук В. Ф. Использование вторичных материалов в новых составах железофосфатных холоднотвердеющих смесей // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2006. – №6/1(24). – С. 40-42.

10. И. А. Осипенко, А. З. Исагулов, С. И. Репях, В. Ю. Куликов, С. С. Квон, Е. П. Щербакова. Холоднотвердеющая смесь для форм и стержней // Литейное производство, 2021. – №6. – С.18-21.

11. Кинжери Дж. Введение в керамику. Пер с англ. – 2-е изд. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1967. – 499 с.

12. Копейкин В. А., Клементьева В. С., Красный Б. Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. – М.: Металлургия, 1986. – 102 с.

13. Лютий Р. В., Ямшинський М. М., Селівьорстов В. Ю., Іванов В. Г. Удосконалення системи класифікації зв'язувальних матеріалів, формувальних і стрижневих сумішей у ливарному виробництві // Теорія і практика металургії, 2021. – № 2. – С. 5-13.

14. Fortini A., Merlin M. & Raminella G. A Comparative Analysis on Organic and Inorganic Core Binders for a Gravity Diecasting Al Alloy Component // Inter Metalcast 16, 674-688 (2022). DOI: https://doi.org/10.1007/s40962-021-00628-1.

15. Болдин А. Н., Давыдов Н. И., Жуковский С. С., Кирюхина Т. Н., Кузьмин Н. Н., Тепляков С. Д., Яковлев А. И. Литейные формовочные материалы / Формовочные, стержневые смеси и покрытия. – М.: Машиностроение, 2006. – 507 с.

16. Лысенко Т. В. Малахов В. П., Становский А. Л. Управление процессами в литейной форме. – Одесса: ВМВ, 2009. – 475 с.

17. Лютий Р. В. Формувальні матеріали / Р. В . Лютий, І. М. Гурія. – Київ: КПІ ім. І. Сікорського, 2020. – 257 с.

18. Габерис С., Антонович В. Влияние добавок на свойства жидкостекольных композиций // Литейное производство, 2002. – № 8. – С. 22-24.

19. Пономаренко О. І., Євтушенко Н. С. та ін. Дослідження фізико-хімічних властивостей холоднотвердних сумішей на рідкому склі з використанням рідких затверджувачів / Литьё-2010. – Запорожье, 2010. – С. 236-237.

20. Григорьев А. В. Материалы для изготовления опочных и безопочных разовых литейных форм и стержней по ХТС-процессу // Литьё Украины, 2008. – № 3. – С. 22-31.

21. Власов А. Т., Поляков С. С. Связующие для изготовления песчано-смоляных форм и стержней по ХТС-процессу // Литьё Украины, 2007. – № 11. – С. 10-25.

22. Кузнецов П. Б. Связующие для фуран-процесса (кислотное отверждение) // Литьё Украины, 2009. – № 7. – С. 28-34.

23. Комиссаров В. А. Состояние и перспективы разработки и использования жидкостекольных самотвердеющих смесей / В. А. Комиссаров, С. Д. Тепляков, В. А. Соколова // Библиотечка литейщика. – 2016. – №3. – С. 16-18.

24. Тищенко А., Юрков И. Связующие для холоднотвердеющих смесей // Литьё Украины, 2009. – № 6. – С. 33-37.

25. Тищенко А. Связующие для холоднотвердеющих смесей / А. Тищенко, И. Юрков // Литьё Украины. – 2009. – № 6. – С. 33-37.

26. Опыт изготовления отливок на основе жидкого стекла с использованием АЦЭГ / О. И. Пономаренко, А. М. Каратеев, Н. С. Евтушенко, Т. В. Берлизева // Металл и литье Украины. – 2010. – № 11. – С. 20-23.

27. Жуковский С. С., Юнович Ю. М. Состояние и перспективы применения холоднотвердеющих смесей с фосфатными связующими / Тр. Междунар. конф. «Состояние и перспективы получения отливок на основе ресурсосберегающих формовочных смесей». – Липецк, 1983. – С. 3-6.

28. Илларионов И. Е. Разработка интенсивных технологий и оптимизация составов активированных песчано-глинистых и фосфатных смесей: Дис. д-ра техн. наук: 05.16.04. – Чебоксары, 1988. – 503 с.

29. Ханин А. В. Железомагнийфосфатные связующие / Тр. Междунар. конф. «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – Липецк, 1987. – С. 71-72.

30. Ткаченко С. С., Колодий Г. А., Николаева В. А. Холоднотвердеющие смеси и противопригарные покрытия с фосфатным связующим // Литейное производство, 1998. – № 6. – С. 20.

31. Болдырев Е. В., Виноградов И. А., Колунтаев В. С., Котов Ю. В., Гнидина Н. М. Опыт работы липецкого им. 60-летия СССР литейного завода «Центролит» с ФХТС / Состояние и перспективы получения отливок на основе ресурсосберегающих формовочных смесей. – Липецк, 1983. – С. 70-73.

32. Авторское свидетельство СССР SU №1660830, МПК B22 C1/02, 1/16 «Смесь для изготовления литейных форм и стержней», опубл. 07.07.1991 р. – Бюл. №25.

33. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1966. – С. 3-16.

34. Илларионов И. Е., Багрова Н. В., Королев Г. П. Металлофосфатные смеси с повышенной термостойкостью / Тр. Междунар. конф. «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – Липецк, 1987. – С. 58-59.

35. Болдырев Е. В. Самотвердеющие смеси на основе окислов железа с использованием модификаторов / Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна. – Липецк, 1989. – С. 17-19.

36. Войтович З. Н., Куракевич Б. В., Булойчик Т. Е., Колесник О. К., Пасюк Г. И. К вопросу использования малотоксичных связующих материалов в технологии изготовления стержней по ХТС-процессу / Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна. – Липецк, 1989. – С. 21-25.

37. Бакиров Р.Б., Сульменев В.С., Туревский Б.М., Жолнеров В.П., Гандыль Г.Л. Состояние и пути совершенствования технологии изготовления литейных форм и стержней из полифосфатных холоднотвердеющих смесей / Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна. – Липецк, 1989. – С. 149-151.

38. Голынко-Вольфсон С. Л., Судакас Л. Г. Химические основы технологии и применения фосфатных связок. – Л.: Химия, Ленингр. отд., 1968. – 191 с.

39. Журавлев В. Ф. Химия вяжущих веществ. – Л.: Госхимиздат, 1951. – 268 с.

40. Фокин В. И., Багрова Н. В., Королев Г. П., Багров Д. Ф. Влияние клеящей способности металлофосфатных связующих на прочность смесей // Литейное производство, 1998. – № 9. – С. 17-18.

41. Уайгант Дж. Д. – В кн.: Процессы керамического производства. Пер. с англ. – М.: Изд. инлит, 1960. – С. 210-232.

42. Комарова Т. И., Корнеева Т. Ф., Борисова Л. М. и др. Получение связки на основе 5/6 оксихлорида алюминия. – В сб.: Нестроительные вяжущие вещества. – Л.: ЛТИ, 1975. – С. 10-12.

43. Сычев М.М. Закономерности проявления вяжущих свойств. – М: ВНИИ ЭСМ, 1974. – 123 с.

44. Получение железоокисных порошков для полифосфатных ХТС из промышленных отходов / Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна / В. К. Ханин, В. Г. Пыльнев, А. С. Букреев, В. В. Григорьев. – Липецк, 1989. – С. 36-39.

45. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1971. – 132 с.

46. Федоров Н. Ф. – В кн.: Тезисы докладов третьего всесоюзного совещания по высокотемпературной химии силикатов и окислов. – М.: Наука, 1968. – С. 29…30.

47. Чернинский Ю. С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. – М.: Химия, 1967. – 224 с.

48. Копейкин В. А. Материалы на основе металлофосфатов. – М.: Химия, 1978. – 246 с.

49. Урих В. А. Автореферат кандидатской диссертации. – Алма-Ата, 1971.

50. Пат. 108907069 Китай, МПКВ 22 С 1/18. Ferrous sulfate modified phosphate binder and preparation method thereof / Zhang Youshou, Liu Dong, Xia Lu, Ren Yanzhen, Cai Peng, Zhou Lei (Китай). – № CN201810852459, заявл. 27.07.18, опубл. 30.11.18. – 6 с.

51. Пат. 106734858 Китай, МПК В 22 С 1/02, В 22 С 1/18, В 22 С 9/02. Preparation method of modified heat-hardened phosphate cast sand mold / Yang Yang (Китай). – № CN201611211654, заявл. 25.12.16, опубл. 31.05.17. – 5 с.

52. Пат. 2017036316 Китай, МПК В 22 С 1/18, В 33 Y 70/00. Inorganic composite phosphate binder for 3D sand printing, and preparation method thereof / Xing Jinlong, Han Wen (Китай). – № WO2016CN96039, заявл. 19.08.16, опубл. 09.03.17. – 17 с.

53. Пат. 105964891 Китай, МПК В 22 С 1/18. High-fluidity phosphate inorganic binder sand and preparation method thereof / Liang Hanxue, Xiao Dongmei, Gan Manying (Китай). – № CN201610339000, заявл. 20.05.16, опубл. 28.09.16. – 7 с.

54. Пат. 2529688 російська федерація, МПК С 04 В 12/02. Сырьевая смесь для получения фосфатного связующего / Лукьяненко Н.А., Лукьяненко К.Н., Веренкова Э.М. (рф). – № RU20120129755 (А), заявл. 16.07.12, опубл. 27.09.14, Бюл. № 3. – 5 с.

55. Пат. 4209056 США, МПК В 22 С 1/18, С 04 В 35/63. Aluminum phosphate binder composition cured with ammonia and amines / Gardikes John J., Toeniskoetter Richard H. (США). – № US19780943446, заявл. 18.09.78, опубл. 24.06.80. – 9 с.

56. Пат. 1458340 СРСР, МПК С 04 В 12/02. Способ получения фосфатного связующего / Кузьменков М. И., Голдар Т. Е., Чумаевский В. А. (СРСР). – № SU19874176691, заявл. 05.01.87, опубл. 15.02.89, Бюл. № 6. – 3 с.

57. Пат. 1315414 СРСР, МПК С 04 В 12/02. Сырьевая смесь для получения фосфатного связующего / Комлев В. Г., Пушкин С. А., Круглова В. Ю., Сычев М. М. (СРСР). – № SU19854014621, заявл. 19.11.85, опубл. 07.06.87, Бюл. № 21. – 3 с.

58. Пат. 996380 СРСР, МПК С 04 В 12/02. Сырьевая смесь для изготовления фосфатной связки / Лунева Н. А., Охотникова Н. А., Клемчук Л. В., Пахомов Б. А., Семененко А. А., Журин Ю. Н., Антипенко В. Ф., Зевалкина Г. В. (СРСР). – № SU19813274886, заявл. 13.04.81, опубл. 16.02.83, Бюл. № 6. – 4 с.

59. Пат. 992476 СРСР, МПК С 04 В 12/02, С 04 В 28/34, С 04 В 29/02 (IPC1-7). Сырьевая смесь для изготовления фосфатного связующего / Рыжков И. В., Лучко С. Т., Охотникова Н. А., Зевалкина Г. В., Сыч Б. И., Максюк В. Я., Ильин О. П., Некрасова А. П. (СРСР). – № SU19802990024, заявл. 14.07.80, опубл. 30.01.83, Бюл. № 4. – 5 с.

60. Пат. 715543 СРСР, МПК С 04 В 12/02, С 04 В 29/02 (IPC1-7). Сырьевая смесь для изготовления фосфатного связующего / Лунева Н. А., Охотникова Н. А., Зевалкина Г. В., Семененко А. А,, Ильин О. П., Клемчук Л. В. (СРСР). – № SU19782655838, заявл. 14.07.80, опубл. 30.01.83, Бюл. № 6. – 2 с.

61. Пат. 94018632 російська федерація, МПК С 04 В 12/02. Сырьевая смесь для получения фосфатного связующего / Кучин В. Д. (рф). – № RU19940018632, заявл. 25.05.94, опубл. 10.05.97.

62. Пат. 1530641 США, МПК В 22 С 1/16. Aluminium phosphate binder composition containing alcohols or acids / ASHLAND OIL Inc (Великобританія). – № GB19760024830, заявл. 16.06.76, опубл. 01.11.78. – 13 с.

63. Пат. 4070195 США, МПК В 22 С 1/18. Process for fabricating foundry shapes / Toeniskoetter Richard H., Spiwak John J. (США). – № US19760676728, заявл. 14.04.76, опубл. 24.01.78. – 12 с.

64. Пат. 5582232 США, МПК В 22 С 1/18, С 04 В 28/34, С 04 В 35/63. Inorganic foundry binder systems and their uses / Bambauer Ruth A., Langer Heimo J., Akey Steven C. (США). – № US19950371643, заявл. 12.01.95, опубл. 10.12.96. – 5 с.

65. Пат. 1499676 Австралія, МПК В 22 С 1/16, В 22 С1/18, С 04 В 28/34, С 04 В 35/00, (IPC1-7): В 22 С 1/00, В 22 С 1/22. Aluminum phosphate binder / ASHLAND OIL Inc (Австралія). – № AU19760014996, заявл. 17.06.76, опубл. 24.11.77.

66. Пат. 108405794 Китай, МПК B 22 C1/18. Hot cores and inorganic binder and preparing method thereof / Xia Lu, Ren Yanzhen, Zhang Qian, Zhang Youshou, Liu Dong, Zhou Lei (Китай). – № CN201810202036, заявл. 12.03.18, опубл. 17.08.18. – 7 с.

67. Пат. 106734861 Китай, МПК B 22 C1/16. Phosphate inorganic binding agent based on lactic acid and polylactic acid modification and preparing method of phosphate inorganic binding agent / Gong Xi (Китай). – № CN201611162930, заявл. 15.12.16, опубл. 31.05.17. – 11 с.

68. Пат. 105964891 Китай, МПК B 22 C1/18. High-fluidity phosphate inorganic binder sand and preparation method thereof / Liang Hanxue, Xiao Dongmei, Gan Manying (Китай). – № CN201610339000, заявл. 20.05.16, опубл. 28.09.16. – 7 с.

69. Пат. 104815943 Китай, МПК B 22 C1/18. Novel modified phosphate inorganic binder for aluminum alloy casting, and preparation method thereof / Jing Jinlong, Chen Xuegeng (Китай). – № CN20151095523, заявл. 04.03.15, опубл. 05.08.15. – 6 с.

70. Пат. 2132827 російська федерація, МПК C 04 B 12/02. Связующее / Ефимов К. М., Козлов Б. И. (рф). – № RU97122216/03, заявл. 29.12.97, опубл. 10.07.99.

71. Пат. 2148042 російська федерація, МПК C 04 B 12/02. Способ получения фосфатного связующего / Ефимов К. М., Джуринский Б. Ф., Козлов Б. И. (рф). – № RU98119514/03, заявл. 28.10.98, опубл. 27.04.00.

72. Пат. 2187478 російська федерація, МПК C 04 B 12/02. Способ получения хромалюмофосфатного связующего / Махлай В. Н., Афанасьев С. В., Барышева М. А., Виноградов А. С. (рф). – № RU2000127344/03, заявл. 01.11.00, опубл. 20.08.02.

73. Пат. 2152913 російська федерація, МПК C 04 B 12/02. Сырьевая смесь для изготовления фосфатного вяжущего и способ его получения / Шаповалова Е. В., Туренко Ф. П. (рф). – № RU98118293/03, заявл. 08.10.98, опубл. 20.07.00.

74. Пат. 1682339 СРСР, МПК С 04 В 12/02. Сырьевая смесь для получения связующего / Веренкова Э. М., Копейкин В. А., Моисеенко Г. Н., Красный Б. Л. (СРСР). – № SU4095929/33, заявл. 24.07.86, опубл. 07.10.91. Бюл. № 37. – 4 с.

75. Пат. 952407 СРСР, МПК В 22 С 1/18. Самотвердеющее связующее / Амов Е. С., Андреев В. В., Виноградов И. А., Княжеченко Г. В., Колунтаев В. С., Котов Ю. В., Ланин Ю. Т., Ланин В. Ю., Малык В. Ф., Нагорнов Г. М., Серебряков В. В., Ханин В. К., Шумов И. Д., Кучеренков Б. П. (СРСР). – № SU3268324/22-02, заявл. 30.03.81, опубл. 23.08.82. Бюл. № 31. – 6 с.

76. Пат. 956130 СРСР, МПК В 22 С 1/00. Холоднотвердеющее связующее / Серебряков В. В., Андреев В. В., Гамов Е. С., Дурандин В. Ф., Каминский Ю. Б., Ланин Ю. Т., Нагорнов Г. М., Фишкин Ю. Е., Шахнес Ю. А., Шумов И. Д., Чуваткин Г. М. (СРСР). – № SU3253797/22-02, заявл. 16.02.81, опубл. 07.09.82. Бюл. № 33. – 8 с.

77. Пат. 90425 Україна, МПК С 04 С 8/34. Смесь для изготовления керамических пенных фильтров / Квасницька Ю. Г., Максюта І. І., Шинський О. Й., Мяльниця Г. П., Верховлюк А. М., Михнян О. В. (Україна) – № UAU201315253U, заявл. 26.12.13, опубл. 26.05.14.

78. Пат. 2014175323 США, МПК С 04 С 8/34. Thermoinsulative and thermoconductive concretes based on an aluminophosphate binder (variants) / Alferyev S. D., Polyakov V. A. (рф) – № US201314046967, заявл. 05.10.13, опубл. 26.06.14, Бюл. № 14. – 4 с.

79. Пат. 2241571 російська федерація, МПК В 22 D 1/16. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / Афанасьев С. В., Махлай В. Н., Сайкин С. А., Барышева М. А., Кузьмичев Н. И., Тетерин Н. Е. (рф). – № RU20030127049, заявл. 08.09.03, опубл. 10.12.04.

80. Пат. 2162384 російська федерація, МПК В 22 D 1/16. Смесь для изготовления литейных стержней, отверждаемых тепловой сушкой / Багрова Н. В., Фокин В. И., Королев Г. П., Багров Д. Ф. (рф). – № RU19990108017, заявл. 13.04.99, опубл. 27.01.01. – 5 с.

81. Пат. 2476515 Франція, МПК B 22 D 17/22, (IPC1-7): B 22 C 1/18, B 22 D 17/24. Expendable die casting cores for forming undercut castings – contain boronated aluminium phosphate binder having alkaline earth hardener / Page Enno H. (Франція). – № FR19800004254, заявл. 26.02.80, опубл. 28.08.81. – 13 с.

82. Пат. 2149589 Франція, МПК C 04 B 35/10, (IPC1-7): C 04 B 35/00. Refractory material based on electrocorundum and aluminium – phosphate binder – contgaluminium powder for normal temp hardening / Murov L., Prudkina G., Sassa V. (Франція). – № FR19710029664 заявл. 13.08.71, опубл. 30.03.73. – 5 с.

83. Пат. 105964935 Китай, МПК B 22 C /10. High temperature-resistant water-soluble mold core and preparation method thereof / Zhang Hongbin (Китай). – № CN20161090161 заявл. 18.02.16, опубл. 28.09.16. – 4 с.

84. Пат. 4078599 США, МПК B 22 C 1/00, B 22 C 1/10. Self-curing and water-soluble mold / Makiguchi Toshisada, Muramatsu Akira, Kurabe Hyojiro (Японія). – № GB19670023686, заявл. 17.02.77, опубл. 14.03.78. – 5 с.

85. Пат. 1192633 Великобританія, МПК B 22 C 1/16. Self-Hardening Foundry Sand / KAWASAKI HEAVY IND LTD (Японія). – № GB19670023686, заявл. 22.05.67, опубл. 20.05.70. – 3 с.

86. Пат. 2344101 російська федерація, МПК C 04 B 9/04. Магнийфосфатный цемент / Косенко Н. Ф., Виноградова Л. А. (рф). – № RU2007114862/03, заявл. 19.04.07, опубл. 20.01.09, Бюл. № 2. – 5 с.

87. Пат. 4089692 США, МПК B 22 C1/18, C 04 B 28/34, (IPC1-7): B 28 B 7/34. Settable composition containing aluminum phosphate and method for preparing same / Toeniskoetter Richard H., Spiwak John J. (США). – № US19750588121, заявл. 18.06.75, опубл. 16.05.78. – 16 с.

88. Пат. 5711792 США, МПК B 22 C1/18. Foundry binder / Miller Nigel David (Великобританія). – № US19960647923, заявл. 09.09.96, опубл. 27.01.98. – 12 с.

89. Пат. 1133246 СРСР, МПК C 04 B 28/34, C 04 B 35/106. Композиционная холоднотвердеющая масса / Михащук Е. П., Карпинос Д. М., Михащук В. Е., Рискин Б. В., Маев В. М., Сыровец М. Н. (СРСР) – № SU3611130, заявл. 24.06.83, опубл. 07.01.85, Бюл. № 1. – 5 с.

90. Пат. 2602542 російська федерація, МПК C 04 B 28/34. Композиция для изготовления жаростойких композитов / Абдрахимов В. З. (рф), Абдрахимова Е. С. (рф), Кайракбаев А. К. (Казахстан) – № RU2015141244/03, заявл. 28.09.15, опубл. 20.11.16.

91. Пат. 906640 СРСР, МПК B 22C 1/10. Самотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней при литье химически активных металлов / Сиганов В. П., Демидова А. А., Гонцова Л. И. (СРСР) – №SU2930867, заявл. 23.05.80, опубл. 23.02.82, Бюл. № 7. – 3 с.

92. Пат. 917686 СРСР, МПК B 22 C 1/18. Масса для изготовления литейных стержней и форм, а также огнеупорных и абразивных изделий / Ричард Х. Тонискоттер, Джон Дж. Спивак (США) – № SU2373642, заявл. 17.06.76, опубл. 30.02.82, Бюл. № 12. – 8 с.

93. Пат. 942858 СРСР, МПК B 22C 1/18. Самотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / Юнович Ю. М., Перцовский В. Н., Ренжин И. П., Жуковский С. С., Колесников В. С., Невская О. Е. (СРСР) – №SU2783403, заявл. 19.07.79, опубл. 15.07.82, Бюл. № 26. – 6 с.

94. Пат. 954137 СРСР, МПК B 22C 1/16. Смесь для изготовления литейных форм и стержней, отверждаемых тепловой сушкой / Илларионов И. Е., Багрова Н. В., Евлампиев А. А., Смоляков А. Г. (СРСР) – № SU2995534, заявл. 14.07.80, опубл. 30.08.82, Бюл. № 32. – 4 с.

95. Пат. 967664 СРСР, МПК B 22C 1/18. Смесь для изготовления литейных полупостоянных форм методом прессования / Моксунов А. М., Поручиков Ю. П., Шкундин Р. М., Буньков Ю. Л., Максунов И. А., Говырин Ю. П. (СРСР) – № SU2961231, заявл. 11.07.80, опубл. 23.10.82, Бюл. № 39. – 4 с.

96. Пат. 969417 СРСР, МПК B 22C 1/18. Смесь для изготовления полупостоянных литейных форм / Моксунов А. М., Поручиков Ю. П., Шкундин Р. М., Говырин Ю. П., Максунов И. А. (СРСР) – № SU3004403, заявл. 13.11.80, опубл. 30.01.83, Бюл. № 40. – 4 с.

97. Пат. 992114 СРСР, МПК В 22 С 1/02. Смесь для изготовления опорного слоя двухслойных керамических форм / Кашуба Н. А., Траймак Н. С. (СРСР) – № SU3284745, заявл. 04.05.81, опубл. 30.10.82, Бюл. № 4. – 4 с.

98. Пат. 1009603 СРСР, МПК В 22 С 1/16. Суспензия для изготовления оболочковых форм по выплавляемым моделям / Цапенко И. Н., Осипчик В. С., Деев В. В., Власов А. С., Демонис И. М., Акутин М. С., Айзикович В. Я., Панкратов В. А. (СРСР) – № SU3329134, заявл. 30.07.81, опубл. 07.04.83, Бюл. № 13. – 4 с.

99. Пат. 1009604 СРСР, МПК В 22 С 1/16. Самотвердеющая смесь / Андреев В. В., Фирсов В. Г., Гамов Е. С., Шумов И. Д., Нагорнов Г. М., Силантьев В. Д., Похомова Л. К., Бражнев В. В., Локтионов Г. А., Семенихина В. П. (СРСР) – № SU3331151, заявл. 14.08.81, опубл. 07.04.83, Бюл. № 13. – 3 с.

100. Пат. 1026925 СРСР, МПК В 22 С 1/10. Смесь для изготовления литейных стержней / Илларионов И. Е., Багрова Н. В., Глотова Е. В. (СРСР) – № SU3309226, заявл. 26.06.81, опубл. 07.07.83, Бюл. № 25. – 3 с.

101. Пат. 1028413 СРСР, МПК В 22 С 1/10. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / Воронцов Э. А., Носов В. А., Павловская Г. А., Ершов В. А., Лебедева Т. С., Лунева Н. А., Клемчук Л. В., Антипенко В. Ф. (СРСР) – № SU3309262, заявл. 30.06.81, опубл. 15.07.83, Бюл. № 26. – 4 с.

102. Новик Ф. С., Арсов Я. Б. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов. – М.: Машиностроение, 1980. – 304 с.

103. Сучков А. Н., Жураковский В. М. Применение математических методов планирования экспериментов в лабораторных и научно-исследовательских работах. – Ростов-на-Дону: Ред.-изд. отдел РИСХМа, 1980. – 14 с.

104. Richter, J. B. Anfangsgründe der Stöchyometrie oder Meßkunst chymischer Elemente [Принципи стехіометрії або мистецтво вимірювання хімічних

елементів] – Breslau and Hirschberg, (Germany) : Johann Friedrich Korn der Aeltere, 1792. – Vol. 1. – P. 121.

105. Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.

106. Химический энциклопедический словарь / Редкол.: Кнунянц И. Л. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

107. Lorent B. Thermogravimetrische und thermoanalytische Untersuchungen kondensierden Phosphate / B. Lorent, M. Szeplaki // Technische. – 1967. – № 11. – С. 357-363.

108. Домбровский Н. М. Термографическое исследование динатрий-фосфата / Н. М. Домбровский // Журнал научной химии. – 1960. – № 8. – С. 1699-1710.

109. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Ленинград: Химия, 1977. – 85 с.

110. Lorent B. Thermogravimetrische und thermoanalytische Untersuchungen kondensierden Phosphate / B. Lorent, M. Szeplaki // Technische. – 1967. – №11. – С. 357-363.

111. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. / Р. А. Лидин. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

112. Домбровский Н. М. Исследование процесса образования трифосфата при нагревании различных смесей пиро- и ортофосфатов натрия / Н. М. Домбровский // Журнал научной химии. – 1962. – №1. – С. 104-112.

113. S. I. Berul', N. K. Voskresenskaya // J. Sci. Chem. – 1965. – v. 10, No. 5 – pp. 1110-1120.

114. P. N. Fedorov, M. V. Mekhoseev, V. N. Krivenko // J. Sci. Chem. – 1962. – v. 7, No. 1 – pp. 76-80.

115. N. M. Smirnova, N. I. Silant'eva, R. G. Lepilina et al. // Research in the production of phosphorus and its compounds. – 1977. – No. 27. – pp. 74-79.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Tyshkovets Mariia, Liutyi Rostyslav, Liuta Daria. (2021). *Physico-chemical fundamentals of synthesis of binding materials from orthophosphoric acid and inorganic salts of metals*. Prospective global scientific trends: Innovative technology, transport, security. Monographic series «European Science». Book 7. Part 8. Chapter 1, 8-45. doi: https://doi.org/10.30890/2709-2313.2021-07-08-015.

2. Tyshkovets M., Luityi R., Petryk I., Myslyvchenko O., Luita D., Fyodorov M. (2022). Investigating sodium phosphate binders for foundry production. *Advances in Industrial and Manufacturing Engineering, 4*, 1-9. doi: https://doi.org/10.1016/j.aime.2022.100082.

3. Лютий Р. В., **Тишковець М. В.,** Люта Д. В. (2021). Створення сухих фосфатних зв'язувальних матеріалів для ливарних стрижнів. *Металургійна та гірничорудна промисловість*. 3, 18-28. doi: http://doi.org/10.34185/0543-5749.2021-3-18-28.

4. Tyshkovets M. V., Liutyi R. V., Liuta D. V. (2020). Foundry core mixtures with orthophosphoric acid and different aluminum-containing compounds. *Physics and chemistry of solid state, 21(1),* 176-184. doi: https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.176-184.

5. Tyshkovets M. V., Liutyi R. V., Liuta D. V., Sheiko O. I. (2020). Physical and chemical fundamentals of sodium phosphate use in foundry production. *Physics and chemistry of solid state, 21(4),* 756-763. doi: https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.756-763.

6. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Дорошенко В. С. (2021). Дослідження процесів тверднення стрижневих сумішей з фосфатними зв'язувальними компонентами, в тому числі для адитивного формування. *Метал і литво України, 1(324),* 61-69. doi: https://doi.org/10.15407/steelcast2021.01.061.

7. Скирденко М. В., Кеуш Д. В., Лютий Р. В. (2017). Технологічні властивості стрижневих сумішей, які зміцнюються при взаємодії ортофосфорної кислоти з компонентами наповнювача. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні*, 2, 9-12. doi: https://doi.org/10.20535/2519-450x.2.2017.119169.

8. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Дорошенко В. С., Шинський О. Й. (2021). Патент України 148770. Київ: ДП «Український інститут інтелектуальної власності».

9. Скирденко М. В., Кеуш Д. В., Лютий Р. В., Пивощук А. Р. (Ред.). (2016). *Вогнетривка суміш із фосфатом натрію для виготовлення ливарних стрижнів*, Матеріали для роботи в екстремальних умовах-6. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

10. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Кеуш Д. В., Пивощук А. Р. (Ред.). (2017). *Нові стрижневі суміші для ливарного виробництва*, Прикладні науково-технічні дослідження. Івано-Франківськ: Академія технічних наук України.

11. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Кеуш Д. В., Пивощук А. Р. (Ред.). (2017). *База формувальних матеріалів України*, Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

12. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Кеуш Д. В., Пивощук А. Р. (Ред.). (2017). *Новые стержневые смеси с неорганическими связующими и комбинированным наполнителем*, Литье, Металлургия. Запоріжжя.

13. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Кеуш Д. В. (Ред.). (2017). *Зв'язувальний компонент із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію для стрижневих сумішей*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

14. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2017). *Теоретичні основи отримання фосфатних зв'язувальних компонентів*, Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві. Краматорськ: Донбаська державна машинобудівна академія.

15. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Кущерева А. С. (Ред.). (2018). *Технологія синтезу і фазовий склад фосфатних зв'язувальних*

компонентів для ливарних стрижнів, Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

16. Скирденко М. В., Лютий Р. В. (Ред.). (2018). *Дослідження дії рідких затверджувачів на суміші з фосфатними зв'язувальними компонентами*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

17. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Кущерева А. С. (Ред.). (2018). *Дослідження процесів зміцнення сумішей з алюмінатом натрію*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

18. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2018). *Матеріали для виготовлення стрижнів – резерв підвищення якості ливарної продукції*, Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах. Запоріжжя: Національний університет «Запорізька політехніка».

19. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2018). *The development of foundry core technologies*, Матеріали для роботи в екстремальних умовах-8. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

20. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Прилуцький М. І. (Ред.). (2019). *Невідомі факти про теплофізичні властивості ливарних формувальних сумішей*, Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

21. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2019). *Наукові основи класифікації зв'язувальних компонентів у ливарному виробництві*, Литво, Металургія. Запоріжжя.

22. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2019). *Система класифікації формувальних і стрижневих сумішей*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

23. Скирденко М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2019). *Нові матеріали для ливарних форм*, Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві. Краматорськ: Донбаська державна машинобудівна академія.

24. Skyrdenko M. V., Liutyi R. V. (Eds.). (2019). *Perspective materials for foundry molds and cores*, Perspectives of world science and education. Osaka.

25. Скирденко М. В., Лютий Р. В., (Ред.). (2019). *Створення і застосування неорганічного зв'язувального матеріалу для ливарних стрижнів*, Матеріали для роботи в екстремальних умовах-9. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

26. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2020). *Екологічні передумови використання фосфатів натрію у ливарному виробництві*, Прикладні науково-технічні дослідження. Івано-Франківськ: Академія технічних наук України.

27. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Шейко О. І. (Ред.). (2020). *Перспективи використання фосфатів натрію в ливарному виробництві*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

28. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2020). *Еволюція фосфатних зв'язувальних компонентів у ливарному виробництві*, Литво, Металургія. Запоріжжя.

29. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Шейко О. І. (Ред.). (2020). *Екологічний зв'язувальний матеріал для ливарного виробництва*, Матеріали для роботи в екстремальних умовах-10. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

30. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2021). *Створення екологічних зв'язувальних матеріалів на основі фосфатів натрію для ливарного виробництва*, Прикладні науково-технічні дослідження. Івано-Франківськ: Академія технічних наук України.

31. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2021). *Наукові основи утворення зв'язувальних компонентів із ортофосфорної кислоти і неорганічних солей металів*, Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

32. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В., Шейко О. І. (Ред.). (2021). *Теоретичні основи створення зв'язувальних матеріалів на основі фосфатів*

натрію для ливарного виробництва, Управління якістю в освіті та промисловості: досвід, проблеми та перспективи. Львів: Львівська Піраміда.

33. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2021). *Технології створення екологічних формувальних матеріалів для ливарного виробництва*, Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах. Запоріжжя: Національний університет «Запорізька політехніка».

34. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2021). *Наукові основи створення екологічних зв'язувальних матеріалів для ливарного виробництва*, Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві. Краматорськ: Донбаська державна машинобудівна академія.

35. Тишковець М. В., Лютий Р. В., Люта Д. В. (Ред.). (2021). *Синтез фосфатних зв'язувальних матеріалів для виготовлення ливарних стрижнів*, Матеріали для роботи в екстремальних умовах-11. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

36. Лютий Р.В., **Тишковець М.В.,** Люта Д.В. (Ред.). (2022). *Екологічні показники стрижневих сумішей з фосфатними зв'язувальними компонентам.* Нові матеріали і технології в машинобудуванні. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.