

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
„КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО” МОН УКРАЇНИ

ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ  
НАН УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**ЛЮТИЙ РОСТИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 621.742; 536.12

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ТЕОРЕТИЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ  
ЕКОЛОГІЧНИХ ФОСФАТНИХ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ  
МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЛИВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА**

Спеціальність 05.16.04 – Ливарне виробництво

Подається на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Р. В. Лютий

Київ – 2023

## АНОТАЦІЯ

*Лютий Р. В.* **Теоретичні та технологічні основи створення екологічних фосфатних зв'язувальних матеріалів для ливарного виробництва.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.04 «Ливарне виробництво». Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ, 2023.

У дисертаційній роботі вирішено актуальні науково-прикладні проблеми: створення наукових основ отримання якісних екологічних фосфатних зв'язувальних матеріалів та технологій їх використання, а також удосконалення теоретичних методів визначення теплових полів у ливарних формах і стрижнях.

Робота спрямована на встановлення передумов та закономірностей виникнення неорганічних зв'язувальних речовин фосфатного класу в стрижневих сумішах під дією температури, дослідження механізму хімічних перетворень і впливу результату цього процесу на властивості сумішей, термочасові параметри їх структурування та якість поверхні дрібних виливків із залізовуглецевих сплавів.

Як основний матеріал для створення зв'язувальних компонентів використано кислоту ортофосфору технічну з базовою концентрацією 85%. Досліджували умови її хімічної взаємодії з широким рядом матеріалів: пілоподібні кварц, циркон, дистен-силіманіт, алюмовмісні матеріали, неорганічні солі металів, полімерні фосфати натрію. В результаті визначено речовини, які під час синтезу в температурних межах від 150 до 350 °C набувають зв'язувальних властивостей щодо кварцового піску.

Досліджено хімічну взаємодію пілоподібних кварцу, циркону та дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою при різних температурах та масових співвідношеннях та встановлено умови утворення фосфатних зв'язувальних компонентів для капілярно-пористих систем, які являють

собою стрижневі суміші для ливарного виробництва. В результаті взаємодії ортофосфорної кислоти з пилоподібним кварцом при температурі 300...320 °С утворюється пірофосфат кремнію  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  з параметрами кристалічної ґратки, близькими до кварцового піску. В результаті взаємодії з пилоподібним цирконом при 320...350 °С утворюються пірофосфат цирконію  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , параметри кристалічної ґратки якого наближені до параметрів ґратки циркону, та гексафосфат кремнію  $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ . В результаті взаємодії з пилоподібним дистен-силіманітом при 280...300 °С утворюються аморфний та кристалічний ортофосфати алюмінію  $\text{AlPO}_4$ . Вказані сполуки сприяють необоротному процесу твердіння стрижневих сумішей у вказаних температурних інтервалах. Пояснення цих процесів дає змогу скоротити час та витрати на створення нових стрижневих сумішей з фосфатними зв'язувальними компонентами.

Розроблено опис механізму утворення фосфатів алюмінію із зв'язувальними властивостями під час взаємодії кристалогідратного сульфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  з ортофосфорною кислотою в інтервалі температур 100...200 °С. Виявлено факт утворення при нагріванні проміжної фази – гідроксиду алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , яка, на відміну від його сульфату, взаємодіє з кислотою та утворює фосфати. Під час нагрівання отриманого зв'язувального компонента зафіксовано термічний розпад залишкового сульфату алюмінію, що забезпечує вибиваємість ливарних стрижнів.

Розроблено опис механізмів хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти з натрієвими та калієвими солями галогенових кислот та встановлено термодинамічні умови утворення фосфатних зв'язувальних компонентів у цих системах. З цією метою вперше досліджено процеси взаємодії ортофосфорної кислоти з хлоридом натрію, хлоридом калію та бромідом калію та через термодинамічні розрахунки і прямі експерименти визначено, що у цих системах відбувається пряма хімічна взаємодія в інтервалі температур 250...300 °С, в результаті якої утворюються кислі ортофосфати та метафосфати натрію або калію, які набувають зв'язувальних властивостей у поєднанні з

кварцовим наповнювачем. Отримані результати дають змогу створення стрижневих сумішей, зв'язувальними компонентами в яких є водорозчинні фосфати лужних металів, що дає змогу замінити процес енергозатратного механічного вибивання стрижнів із виливків, виготовлених із сплавів підвищеної крихкості, на їх розчинення у воді.

Установлено особливості структуроутворення в композиції триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою та встановлено, що їх взаємодія при температурі 150...200 °С призводить до утворення нової сполуки – пірофосфату натрію  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , що забезпечує значне (у 2...3 рази) зростання міцності стрижневої суміші порівняно з триполіфосфатом натрію. Отриманий результат відкриває можливості синтезу високоміцного фосфатного зв'язувального матеріалу для ливарного виробництва, а також вилучення екологічно небезпечного триполіфосфату натрію із засобів побутової та промислової хімії.

Досліджено механізм термічних перетворень фосфатних зв'язувальних компонентів, утворених із неорганічних солей натрію та калію, в інтервалі температур від 20 до 1000 °С та їх вплив на формування властивостей стрижневих сумішей із цими зв'язувальними компонентами. Установлено, що у всіх системах, незалежно від того, з яких неорганічних солей (хлориди, броміди, карбонати) утворено ці фосфати, в температурному інтервалі 200...300 °С відбувається перетворення піро- та ортофосфатів на метафосфати натрію або калію, після нагрівання до 550...650 °С відбувається їх плавлення, а після подальшого затвердіння при охолодженні – перехід в аморфний стан. Після цього фосфати залишаються водорозчинними, що забезпечує значне спрощення процесу вилучення ливарних стрижнів із виливків.

Проведено дослідження процесу утворення фосфатів алюмінію із зв'язувальною здатністю під час контакту ортофосфорної кислоти із гідроксидом алюмінію в комбінації з пилоподібним кварцовим наповнювачем. Встановлено, що за умови надлишку гідроксиду алюмінію (10...30 мас. ч.) на 2...10 мас. ч. ортофосфорної кислоти хімічна взаємодія

відбувається при кімнатній температурі, внаслідок чого в суміші утворюються ортофосфати алюмінію, які мають адгезію до вогнетривкого наповнювача і термічну стійкість. Міцність структурованої суміші при статичному вигині не менше 3,0 МПа. Створено холоднотвердну вогнетривку суміш на основі пилоподібного кварцового наповнювача для виготовлення керамічних оболонкових форм за моделями, що витоплюються.

Досліджено процес утворення алюмофосфатного зв'язувального компонента під час взаємодії ортофосфорної кислоти із дрібнодисперсною алюмінієвою пудрою. Установлено, що завдяки наявності оксидних плівок на поверхнях часток пудри інкубаційний період хімічної реакції складає близько 5...10 хв, що забезпечує живучість суміші, після чого вона зміцнюється при кімнатній температурі через утворення ортофосфату алюмінію. Міцність при стисканні через 1 год на рівні 1,5 МПа, і досліджений склад є першим прикладом алюмофосфатної холоднотвердної суміші.

На основі проведених математичних і теплофізичних досліджень розроблено розрахункову методику та здійснено визначення теплових полів ливарних стрижнів під час кристалізації та охолодження сталевих виливків, яка заснована на встановленні динаміки охолодження поверхні виливка у ливарній формі, просування фронту кристалізації від поверхні до центру виливка, розподілу температур у твердій та рідкій частинах виливка, визначенні динаміки зміни температури поверхні ливарного стрижня у процесі контакту з розплавом. Показано різницю між розрахунковими даними, отриманими за наявними та розробленими методами, експериментально підтверджено його достовірність. Наведений розрахунок і відповідний аналіз теплових полів є науковою основою для вибору галузі застосування вже існуючих і розроблених у дисертації сумішей залежно від товщини стінок виливка і типу ливарного сплаву.

Розроблено технологічні схеми отримання фосфатних зв'язувальних компонентів для стрижневих сумішей, які передбачають: безпосереднє утворення зв'язувальних компонентів у складі ливарних стрижнів під час

нагрівання; попереднє змішування та нагрівання ортофосфорної кислоти із неорганічними солями металів з утворенням в підсумку сухого порошкового зв'язувального компонента, який вводиться до складу суміші разом із водою; використання розчину (суспензії) неорганічної солі в ортофосфорній кислоті, взаємодія між компонентами якого відбувається у складі ливарних стрижнів під час нагрівання. На основі індивідуальних схем утворення кожного із зв'язувальних компонентів розроблено оптимальні схеми сумішоприготовування. Проведено дослідження впливу компонентного складу стрижневих сумішей на фізико-механічні властивості і на основі математичного оброблення результатів побудовано рівняння регресії та номограми для оптимізації складу сумішей. Установлено температури зміцнення стрижнів із фосфатами натрію – від 150 до 300 °С, калію – 250...300 °С, марганцю – 150 °С, алюмінію – 200...300 °С.

Визначено стійкість стрижневих сумішей із розробленими зв'язувальними компонентами до утворення пригару на поверхнях виливків із залізобетонних сплавів, роботу вибивання стрижнів із виливків та інші властивості сумішей та розроблено рекомендації щодо їх використання у ливарних цехах. Стрижневі суміші, які не містять у своєму складі залишкових сульфатів, хлоридів або інших неорганічних солей, забезпечують виготовлення виливків із залізобетонних сплавів без пригару при товщині стінок до 40 мм, решта стрижневих сумішей при товщині виливків більше 20 мм потребують використання протипригарних покриттів. Встановлено вплив фізико-хімічних перетворень у складі сумішей на вибиваємість ливарних стрижнів, в результаті чого показано, що найменшу роботу вибивання забезпечують зв'язувальні компоненти, утворені із ортофосфорної кислоти з сульфатами алюмінію та марганцю. При цьому стрижні з водорозчинними фосфатами калію і натрію, незважаючи на значну роботу вибивання, здатні легко вилучатися зануренням виливка у воду.

Розроблено 12 рецептур сумішей, 10 із яких рекомендовано використовувати для виготовлення стрижнів або оболонкових форм, які

зміцнюються при нагріванні в межах 150...350 °С; одна – для стрижнів, які зміцнюються при нормальній температурі; одна – для виготовлення вогнетривких суспензій і відповідно форм за моделями, що витоплюються. Очікуваний економічний ефект від використання (порівняно з піщано-смоляними сумішами гарячого та холодного твердіння) від 200 до 800 грн на 1 тону литва.

Проведено порівняльний аналіз параметрів екологічної ефективності розроблених стрижневих сумішей та їх виробничих аналогів. Аналіз загальних обсягів газовиділення на 1 тону литва показав, що розроблені суміші утворюють їх у кількості 600...1000 г, тоді як традиційні піщано-смоляні ХТС і суміші теплового твердіння – 3000...12000 г. В результаті визначення газотвірності встановлено, що цей показник для розроблених сумішей в межах 6...10 см<sup>3</sup>/г, що значно менше порівняно з піщано-смоляними (15...50 см<sup>3</sup>/г) та рідкоскляними (15...17 см<sup>3</sup>/г) сумішами. Зменшення загальної кількості газових виділень і більш безпечний їх склад характеризують створені зв'язувальні компоненти та суміші на їх основі як екологічні формувальні матеріали.

**Ключові слова:** аналітичний розрахунок, вилівок, властивості суміші, зв'язувальний компонент, екологічні показники, ливарний стрижень, наповнювач, ортофосфорна кислота, період теплової інерційності, рентгенофазовий аналіз, стрижнева суміш, температура, теплові поля, термічна стійкість, фосфат

## SUMMARY

*Liutyi R. V. Theoretical and technological bases of creation of ecological phosphate binders for foundry production. – Qualification scientific work. – Manuscript.*

Dissertation on competition of doctor of technical sciences scientific degree with specialty 05.16.04 – Foundry production. – National Technical University of

Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute». – Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Sciences of Ukraine. – Kyiv, 2023.

Current scientific and applied problems are solved in the dissertation work: the creation of scientific foundations for obtaining high-quality ecological phosphate binders and technologies for their use, as well as the improvement of theoretical methods for determining thermal fields in foundry molds and cores.

The work is aimed at establishing the prerequisites and regularities of the appearance of inorganic phosphate binders in core mixtures under the influence of temperature, researching the mechanism of chemical transformations and the influence of the result of this process on the properties of the mixtures, the thermo-time parameters of their hardening and the surface quality of iron-carbon alloy castings.

Technical orthophosphoric acid with a base concentration of 85% was used as the main material for the creation of binders. The conditions of its chemical interaction with a wide range of materials were investigated: dust-like quartz, zircon, disten-sillimanite, aluminum-containing materials, inorganic metal salts, polymeric sodium phosphates. As a result, substances have been determined that acquire binding properties in relation to quartz sand during synthesis in the temperature range from 150 to 350 °C.

The chemical interaction of dust-like quartz, zircon, and disten-sillimanite with orthophosphoric acid at different temperatures and mass ratios was studied, and the conditions for the formation of phosphate binders for capillary-porous systems, which are core mixtures for foundry production, were established. As a result of the interaction of orthophosphoric acid with dust-like quartz at a temperature of 300...320 °C, silicon pyrophosphate  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  is formed with crystal lattice parameters close to quartz sand. As a result of the interaction with dust-like zircon at 320...350 °C, zirconium pyrophosphate  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , whose crystal lattice parameters are close to those of zircon, and silicon hexaphosphate  $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$  are formed. As a result of the interaction with dust-like disten-sillimanite at 280...300 °C, amorphous and crystalline aluminum orthophosphates  $\text{AlPO}_4$  are formed. The specified compounds contribute to the irreversible process of



hardening of the core mixtures in the specified temperature ranges. Clarification of these processes makes it possible to reduce the time and costs of creating new core compounds with phosphate binders.

A description of the mechanism of formation of aluminum phosphates with binding properties during the interaction of crystalline hydrated aluminum sulfate  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  with orthophosphoric acid in the temperature range of 100...200 °C has been developed. The fact of the formation of an intermediate phase – aluminum hydroxide  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , which interacts with acid and forms phosphates – has been revealed. During heating of the obtained binder, the thermal decomposition of residual aluminum sulfate was recorded, which ensures the knock-out of foundry cores.

A description of the mechanisms of chemical interaction of orthophosphoric acid with sodium and potassium salts of halogen acids has been developed and thermodynamic conditions for the formation of phosphate binders in these systems have been established. For this purpose, for the first time, the processes of interaction of orthophosphoric acid with sodium chloride, potassium chloride, and potassium bromide were investigated, and through thermodynamic calculations and direct experiments, it was determined that direct chemical interaction occurs in these systems in the temperature range of 250...300 °C, resulting in the formation of acid orthophosphates and sodium or potassium metaphosphates, which acquire binding properties in combination with quartz filler. The obtained results make it possible to create core mixtures, the binders of which are water-soluble phosphates of alkali metals, which makes it possible to replace the process of energy-consuming mechanical knocking out of cores from castings made of alloys of increased brittleness with their dissolution in water.

The peculiarities of structure formation in the composition of sodium tripolyphosphate with orthophosphoric acid were established and it was found that their interaction at a temperature of 150...200 °C leads to the formation of a new compound – sodium pyrophosphate  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , which provides a significant (2...3 times) increase in the strength of the core mixture compared to sodium tripolyphosphate. The obtained

result opens up the possibility of synthesis of high-strength phosphate binder for foundry production, as well as extraction of environmentally hazardous sodium tripolyphosphate from household and industrial chemicals.

The mechanism of thermal transformations of phosphate binders formed from inorganic salts of sodium and potassium in the temperature range from 20 to 1000 °C and their influence on the formation of properties of core mixtures with these binders were studied. It was established that in all systems, regardless of which inorganic salts (chlorides, bromides, carbonates) these phosphates were formed from, in the temperature range of 200...300 °C, pyro- and orthophosphates are transformed into sodium or potassium metaphosphates, after heating to 550...650 °C, their melting occurs, and after further solidification upon cooling, the transition to an amorphous state occurs. After that, the phosphates remain water-soluble, which greatly simplifies the process of removing foundry cores from castings.

A study of the process of formation of aluminum phosphates with binding capacity during the contact of orthophosphoric acid with aluminum hydroxide in combination with dust-like quartz filler was carried out. It was established that with an excess of aluminum hydroxide (10...30 wt. parts) by 2...10 wt. parts of orthophosphoric acid, the chemical interaction occurs at room temperature, as a result of which aluminum orthophosphates are formed in the mixture, which have adhesion to the refractory filler and thermal stability. The strength of the structured mixture during static bending is not less than 3.0 MPa. A cold-hardening refractory mixture based on dust-like quartz filler was created for the manufacture of ceramic shell molds.

The process of formation of an aluminum phosphate binder during the interaction of orthophosphoric acid with fine aluminum powder was studied. It was found that due to the presence of oxide films on the surfaces of the powder particles, the incubation period of the chemical reaction is about 5...10 minutes, which ensures the viability of the mixture, after which it hardens at room temperature due to the formation of aluminum orthophosphate. The compressive strength after 1 hour is 1.5 MPa, and the studied composition is the first example of an aluminophosphate cold-hardening mixture.

On the basis of mathematical and thermophysical studies, a calculation method was developed and thermal fields of foundry cores during crystallization and cooling of steel castings were determined. The method is based on establishing the dynamics of cooling of the surface of the casting in the casting mold, the advancement of the crystallization front from the surface to the center of the casting, the temperature distribution in the solid and liquid parts of the casting, determining the dynamics of the temperature change of the surface of the foundry core in the process of contact with the melt. The difference between the calculated data obtained by existing and developed methods is shown, and its reliability is experimentally confirmed. The given calculation and the corresponding analysis of thermal fields are the scientific basis for choosing the field of application of already existing and developed in the dissertation mixtures depending on the thickness of the casting walls and the type of casting alloy.

Technological schemes for obtaining phosphate binders for core mixes have been developed. These methods involve: direct formation of binders in the composition of casting cores during heating; preliminary mixing and heating of orthophosphoric acid with inorganic metal salt resulting in the formation of a dry powder binder, which is introduced into the mixture together with water; use of a solution (suspension) of an inorganic salt in orthophosphoric acid, the interaction between the components of which occurs in the composition of foundry cores during heating.

On the basis of individual schemes of formation of each of the binders, optimal schemes of mixture preparation have been developed. A study of the influence of the composition of core mixtures on physical and mechanical properties was carried out, and on the basis of mathematical processing of the results, regression equations were constructed to optimize the mixture composition. The hardening temperatures of cores with sodium phosphates are set – from 150 to 300 °C, potassium phosphates – 250...300 °C, manganese phosphates – 150 °C, aluminum phosphates – 200...300 °C.

The resistance of core mixtures with developed binders to the formation of burning on the surfaces of iron-carbon alloy castings, the work of knocking out cores from castings, and other properties of the mixtures were determined, and

recommendations for their use in foundries were developed. Core mixtures that do not contain residual sulfates, chlorides or other inorganic salts ensure the production of castings from iron-carbon alloys without burning with a wall thickness of up to 40 mm, the rest of the core mixtures for castings with a thickness of more than 20 mm require the use of non-stick coatings. The effect of physical and chemical transformations in the composition of mixtures on the knock-out of foundry cores was established, as a result of which it was shown that the least knock-out work is provided by binders formed from orthophosphoric acid with aluminum and manganese sulfates. At the same time, cores with water-soluble phosphates of potassium and sodium, despite the significant work of knocking out, can be easily removed by immersing the casting in water.

12 recipes of mixtures have been developed, 10 of which are recommended for use in the manufacture of cores or shell molds that harden when heated in the range of 150...350 °C; one – for cores that harden at normal temperature; one – for the production of refractory suspensions and ceramic shell molds. The expected economic effect from the use (compared to sand-resin mixtures of hot and cold hardening) from 200 to 800 UAH per 1 ton of castings.

A comparative analysis of the environmental efficiency parameters of the developed core mixtures and their production analogues was carried out. The analysis of the total volumes of gas release per 1 ton of cast iron showed that the developed mixtures form them in the amount of 600...1000 g, while traditional sand-resin HTS and thermal hardening mixtures – 3000...12000 g. As a result of determining gas permeability, it was established that this indicator for the developed mixtures is within 6...10 cm<sup>3</sup>/g, which is significantly less compared to sand-resin (15...50 cm<sup>3</sup>/g) and sand-liquid glass (15...17 cm<sup>3</sup>/g) mixtures. The reduction of the total amount of gas emissions and their safer composition characterize the created binders and mixtures based on them as ecological molding materials.

**Keywords:** analytical calculation, casting, mixture properties, binder, environmental indicators, foundry core, filler, orthophosphoric acid, period of thermal inertia, X-ray phase analysis, core mixture, temperature, thermal fields, thermal stability, phosphate

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

### *Розділи у колективних монографіях:*

1. **Liutyi R.**, Tyshkovets M., Liuta D. Physico-chemical fundamentals of synthesis of binding materials from orthophosphoric acid and inorganic salts of metals / Prospektive globale wissenschaftliche trends: Innovative Technik, Transport, Sicherheit. Monografische Reihe «Europäische Wissenschaft». Buch 7. Teil 8. – Karlsruhe: Scientific World-Net Akhat AV, 2021. – Chapter 1. – P.8–45.

<https://doi.org/10.30890/2709-2313.2021-07-08-015>

2. **Liutyi R.** Analytical method of calculation of thermal fields in the process of pouring the foundry mold and crystallization of metal / Науково-технічні дослідження у галузі механічної інженерії та транспорту: Академія технічних наук України. – Ів.-Франківськ: Видавець Кушнір Г.М. – 2023. – С.7–40.

<https://doi.org/10.6084/m9.figshare.2272352>

### *Статті у виданнях категорії А та у закордонних виданнях, які входять до наукометричних баз Web of Science Core Collection та/або Scopus:*

3. **Liutyi R.**, Tyshkovets M., Liuta D. Foundry core mixtures with orthophosphoric acid and different aluminum-containing compounds // Physics and chemistry of solid state. – 2020. – Vol. 21, No. 1. – P. 176–184.

<https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.176-184>

4. **Liutyi R.**, Tyshkovets M., Liuta D., Sheiko O. Physical and chemical fundamentals of sodium phosphate use in foundry production // Physics and chemistry of solid state. – 2020. – Vol. 21, No. 4. – P. 756–763.

<https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.756-763>

5. **Liutyi R.**, Liuta D., Petryk I. Structural Construction of Binders Based on Orthophosphoric Acid and Refractory Materials // Advances in Materials Science and Engineering. – Vol. 2021, Article ID 6667769, 7 p.

<https://doi.org/10.1155/2021/6667769>

6. **Liutyi R.**, Petryk I., Tyshkovets M., Myslyvchenko O., Liuta D., Fyodorov M. Investigating sodium phosphate binders for foundry production // *Advances in Industrial and Manufacturing Engineering*. – 2022. – Vol. 4, Article ID 100082. <https://doi.org/10.1016/j.aime.2022.100082>

7. **Liutyi R.V.**, Solonenko L.I., Osypenko I.O., Fedorov M.M., Moroz B.I. Physicochemical structure features of refractory compositions with inorganic binders // *Physics and chemistry of solid state*. – 2022. – Vol. 23, No. 3. – P. 612–619. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.612-619>

8. **Liutyi R.V.**, Tyshkovets M.V., Yamshinskij M.M., Selivorstov V. Yu., Ivanov V.G., Synthesis of phosphosulphate substance and properties of its structured mixture with quartz sand // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2022, No. 4. – P. 59–65.

<https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-4/059>

9. **Liutyi R.**, Petryk I., Mogylatenko V., Popovych V., Shatska H. Research Thermal Fields in the Crystallization Process of Steel Cast Parts // *Advances in Materials Science and Engineering*. – Volume 2022, Article ID 7331866, 9 p.

<https://doi.org/10.1155/2022/7331866>

10. Petryk I., **Liutyi R.**, Kocheshkov A., Myslyvchenko O., Liuta D. Creation of self-hardening aluminum phosphate binders for manufacturing foundry cores // *Advances in Industrial and Manufacturing Engineering*. – 2023. – Vol. 6, Article ID 100114. <https://doi.org/10.1016/j.aime.2023.100114>

#### ***Статті у фахових виданнях України:***

11. **Лютій Р.В.**, Кочешков А.С., Кеуш Д.В. Формовочные и стержневые смеси с фосфатными связующими и комбинированным наполнителем, отверждаемые при нагреве // *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*. – 2011. – №1(22). – С. 203–206.

12. **Лютій Р.В.**, Кочешков А.С., Кеуш Д.В. Исследование влияния зернового состава кварцевых наполнителей на свойства смесей с фосфатами кремния // *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*. – 2011. – №4(25). – С. 98–103.

13. **Лютій Р.В.**, Гурія І.М., Кеуш Д.В., Надточій О.С. Розроблення технології виготовлення форм і стрижнів із сумішей з ортофосфорною кислотою і солями натрію // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2012. – №4(29). – С. 140–147.

14. **Лютій Р.В.**, Бубликов В.Б., Ясинский А.А., Кеуш Д.В. Разработка и применение методов регрессионного анализа для исследования процессов литейного производства // Процессы литья. – 2013. – № 3(99). – С. 57–63.

15. **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В., Анісімова О.А., Смольська В.С., Шалай І.О. Нові суміші з фосфорними солями калію для виготовлення ливарних стрижнів у гарячому оснащенні // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2014. – №1 (32). – С. 99–104.

16. **Лютій Р. В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В., Дорошенко В.С. Дослідження процесів тверднення стрижневих сумішей з фосфатними зв'язувальними компонентами, в тому числі для адитивного формування // Метал і лиття України. – 2021. – №1 (324). – С. 61–69.

<https://doi.org/10.15407/steelcast2021.01.061>

17. **Лютій Р.В.** Аналітичний метод розрахунку теплових полів литих деталей під час кристалізації // Теорія і практика металургії. – 2021. – №1. – С. 5–13. <https://doi.org/10.34185/tpm.1.2021.01>

18. **Лютій 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.

<https://doi.org/10.34185/tpm.1.2021.01>

19. **Лютій Р.В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В. Створення сухих фосфатних зв'язувальних матеріалів для ливарних стрижнів // Металургійна та гірничорудна промисловість. – 2021. – №3. – С. 18–28.

<http://doi.org/10.34185/0543-5749.2021-3-18-28>

20. **Лютій Р.В.** Аналітичний метод розрахунку теплових полів ливарних стрижнів // Теорія і практика металургії. – 2021. – №3. – С. 56–68.

<https://doi.org/10.34185/tpm.3.2021.08>

21. **Лютій Р.В.**, Селівьорстов В.Ю., Іванов В.Г., Ямшинський М.М. Зв'язувальні матеріали для ливарних форм і стрижнів: проблеми і перспективи // *Метал і лиття України*. – 2022. – №2 (329). – С. 72–82.

<https://doi.org/10.15407/scin15.04.005>

22. **Лютій Р.В.**, Тишковець М.В., Осипенко І.О., Мисливченко О.М. Технологічний рециклінг стрижневої суміші на основі фосфатів натрію // *Теорія і практика металургії*. – 2022. – № 5 (136). – С. 22–28.

23. **Лютій Р.В.**, Федоров М.М., Фесенко М.А., Люта Д.В. Регулювання властивостей піщано-глинястих формувальних сумішей добавками фосфатів натрію // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2023. – №2. – С. 38–45.

<https://doi.org/10.15588/1607-6885-2023-2-6>

#### ***Патент на винахід:***

24. Патент України на винахід №110450. Холоднотвердна суміш для виготовлення ливарних форм і стрижнів / **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В., Думчева К.Ю., Анісімова О.А. – Бюл. №24, 2015 р. Вид. 25.12.2015.

#### ***Патент на корисну модель:***

25. Спосіб зміцнення ливарних стрижнів / **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В., Анісімова О.А., опубл. 25.06.2015. – Бюл. №12.

#### ***Тези доповідей міжнародних науково-технічних конференцій:***

26. **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В. Суміші для ливарних форм і стрижнів з новими зв'язувальними компонентами, які зміцнюються при нагріванні / *Нові матеріали і технології в машинобудуванні*. – Київ, 2012. – С. 43–44.

27. **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В. Формовочные и стержневые смеси с фосфатами алюминия / *Литьё-2012*. – Запоріжжя, 2012. – С. 155–156.

28. **Лютій Р.В.**, Гурія І.М., Кеуш Д.В. Формувальні суміші, які зміцнюються в оснащенні при взаємодії фосфорної кислоти з вогнетривкими



наповнювачами / Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология. – Київ, 2012. – С. 185–187.

29. **Лютый Р.В.**, Кеуш Д.В., Гурія І.М. Основи синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2014. – С. 49–51.

30. **Лютый Р.В.**, Кеуш Д.В. Термодинаміка процесів утворення зв'язувальних компонентів у сумішах для ливарних стрижнів / Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – Київ, 2015. – С. 543–548.

31. **Лютый Р.В.**, Набока В.О. Аналітичний розрахунок параметрів теплової взаємодії ливарних форм і стрижнів з виливками / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2015. – С. 88–89.

32. **Лютый Р.В.**, Набока В.О. Теоретичні основи вибору зв'язувальних компонентів для ливарних стрижнів / Литьє 2015. – Запоріжжя, 2015. – С. 167–169.

33. **Лютый Р.В.**, Кеуш Д.В., Гурія І.М. Теоретичні основи отримання нових зв'язувальних компонентів для ливарних стрижнів / Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве. – Краматорськ, 2015. – С. 94–96.

34. **Лютый Р.В.**, Кеуш Д.В. Техніко-економічні критерії вибору технологій виготовлення стрижнів / Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах. – Запоріжжя, 2015. – С. 59–61.

35. **Лютый Р.В.**, Кеуш Д.В., Пивоцук А.Р., Скирденко М.В. Вогнетривка суміш із фосфатом натрію для виготовлення ливарних стрижнів / Матеріали для роботи в екстремальних умовах-6. – Київ, 2016. – С. 71–73.

36. **Лютый Р.В.**, Кеуш Д.В., Пивоцук А.Р., Скирденко М.В. База формувальних матеріалів України / Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – Київ, 2017. – С. 675–680.

37. **Лютый Р.В.**, Скирденко М.В., Кеуш Д.В. Зв'язувальний компонент із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію для стрижневих сумішей / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2017. – С. 165–166.

38. **Лютій Р.В.**, Прилуцький М.І. Актуальні питання теплових розрахунків у ливарному виробництві / Матеріали для роботи в екстремальних умовах-7. – Київ, 2017. – С. 256–258.

39. **Лютій Р.В.**, Люта Д. В. Перспективи розроблення і застосування зв'язувальних матеріалів для ливарних форм / Прикладні науково-технічні дослідження. – Івано-Франківськ, 2018. – С. 138.

40. **Лютій Р.В.**, Люта Д.В., Скирденко М.В., Кущерева А.С. 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, 2018. – С. 160–161.

41. **Лютій Р.В.**, Люта Д.В., Скирденко М.В. The development of foundry core technologies / Матеріали для роботи в екстремальних умовах-8. – Київ, 2018. – С. 79–80.

42. **Лютій Р.В.**, Скирденко М.В., Прилуцький М.І. Невідомі факти про теплофізичні властивості ливарних формувальних сумішей / Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів. – Київ, 2019. – С. 138–140.

43. **Лютій Р.В.**, Люта Д.В., Скирденко М.В. Наукові основи класифікації зв'язувальних компонентів у ливарному виробництві / Литво, Металургія 2019. – Запоріжжя, 2019. – С. 137–140.

44. **Liutiy R.**, Liuta D., Skyrdenko M. Perspective materials for foundry molds and cores / Perspectives of world science and education. – Osaka, Japan, 2019. – P. 612–617.

45. **Лютій Р.В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В. Екологічні передумови використання фосфатів натрію у ливарному виробництві / Прикладні науково-технічні дослідження. – Івано-Франківськ, 2020. – С. 155–156.

46. **Лютій Р.В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В. Еволюція фосфатних зв'язувальних компонентів у ливарному виробництві / Литво, Металургія 2020. – Запоріжжя, 2020. – С. 89–90.

47. **Лютий Р.В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В., Шейко О.І. Екологічний зв'язувальний матеріал для ливарного виробництва / Матеріали для роботи в екстремальних умовах-10. – Київ, 2020. – С. 230–232.

48. **Лютий Р.В.** Створення математичного методу розрахунку теплових полів ливарних стрижнів у контакті з металевим розплавом / Прикладні науково-технічні дослідження. – Івано-Франківськ, 2021. – С. 295–298.

49. **Лютий Р.В.**, Прилуцький М.І., Кривик О.В. Період теплової інерційності – основа для розрахунку теплових полів ливарних форм і стрижнів / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2021. – С. 115–119.

50. **Лютий Р.В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В., Шейко О.І. Теоретичні основи створення зв'язувальних матеріалів на основі фосфатів натрію для ливарного виробництва / Управління якістю в освіті та промисловості: досвід, проблеми та перспективи. – Львів, 2021. – С. 154–155.

***Інші публікації, що додатково відображають наукові результати докторської дисертації:***

51. **Лютий Р.В.**, Гурія І.М. Формувальні матеріали: Підручник. – К.: КПІ ім. І. Сікорського, 2020. – 257 с.

52. **Лютий Р.В.**, Федоров М.М., Люта Д.В., Бондар А.К., Павлюх С.В. Зміна комплексу властивостей піщано-бентонітової суміші при додаванні звороту стрижнів з фосфатним зв'язувальним компонентом // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2017. – № 2 (41). – С. 54–59.

53. **Лютий Р.В.**, Кочешков А.С., Мисливченко О.М., Люта Д.В. Холоднотвердна алюмофосфатна композиція для виготовлення керамічних оболонкових форм за витоплюваними моделями // Металургійна та гірничорудна промисловість. – 2021. – №3. – С. 36–48.

## ЗМІСТ

	<b>с.</b>
<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....</b>	<b>26</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>27</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ПРОБЛЕМИ ТЕОРІЇ І ПРАКТИКИ СТВОРЕННЯ І ВИКОРИСТАННЯ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ .....</b>	<b>38</b>
1.1 Сучасні наукові та технологічні проблеми технології ливарної форми.....	38
1.2 Передумови вдосконалення методів розрахунку теплових процесів у виливках, ливарних формах і стрижнях.....	41
1.2.1 Процеси теплоперенесення у виливках.....	43
1.2.2 Процеси теплоперенесення у ливарних формах і стрижнях..	48
1.2.3 Взаємозв'язок теплових та фізико-хімічних процесів у ливарних формах і стрижнях .....	54
1.3 Зв'язувальні компоненти та їх історична роль.....	55
1.3.1 Вимоги до зв'язувальних компонентів та їх класифікація....	55
1.3.2 Хронологія використання зв'язувальних компонентів.....	58
1.4 Фосфатні зв'язувальні компоненти та методи їх отримання.....	62
1.4.1 Особливості хімічної будови та властивості фосфатів.....	62
1.4.2 Застосування фосфатних матеріалів у ливарному виробництві	66
1.4.3 Синтез фосфатних зв'язувальних компонентів.....	73
1.5 Технології виготовлення стрижнів та перспективи їх розвитку....	76
1.6 Постановка задач дослідження.....	80
1.7 Висновки по розділу 1.....	83
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ, ЕКСПЕРИМЕНТІВ, ОБРОБЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....</b>	<b>85</b>
2.1 Аналіз та вибір матеріалів для синтезу неорганічних зв'язувальних компонентів.....	85
2.1.1 Вогнетривкі наповнювачі.....	85
2.1.2 Неорганічні солі металів.....	86
2.1.3 Інші матеріали.....	93

	21
2.2	Порядок проведення досліджень..... 93
2.3	Технології синтезу зв'язувальних компонентів і приготування сумішей 94
2.4	Фізико-хімічні методи дослідження..... 95
2.5	Визначення властивостей сумішей..... 96
2.5.1	Фізико-механічні властивості..... 96
2.5.2	Технологічні властивості..... 98
2.5.3	Робочі властивості..... 98
2.6	Виготовлення і заливання ливарних форм та стрижнів, контроль якості виливків..... 100
2.7	Розрахунки вільної енергії хімічних реакцій..... 102
2.8	Планування експериментів, оброблення результатів і розрахунки... 103
2.9	Висновки по розділу 2..... 104
<b>РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ МАТЕМАТИЧНИХ МЕТОДІВ ТА РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРНИХ ПОЛІВ У ЛИВАРНИХ СТРИЖНЯХ..... 106</b>	
3.1	Постановка комплексу задач..... 106
3.2	Розподіл температур всередині виливка та визначення динаміки зміни температури поверхні..... 111
3.2.1	Встановлення математичного закону охолодження поверхні виливка до температури солідусу..... 111
3.2.2	Розрахунок просування фронту твердіння у виливках..... 115
3.2.3	Розроблення методики і розрахунок температурних полів у виливках..... 120
3.3	Метод розрахунку температурних полів стрижня..... 128
3.4	Зміна температури контактної поверхні стрижня..... 129
3.4.1	Встановлення періоду теплової інерційності..... 129
3.4.2	Контактне нагрівання і охолодження поверхні стрижнів..... 131
3.4.3	Розрахунок зміни температури в центрі стрижнів..... 136
3.5	Розрахунок і аналіз температурних полів ливарних стрижнів..... 139
3.5.1	Температурні поля стрижня у товстостінному виливку..... 139
3.5.2	Температурні поля стрижня у тонкостінному виливку..... 144
3.6	Висновки по розділу 3..... 151

<b>РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ФОСФАТНИХ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ ІЗ ПРОМИСЛОВИХ СПОЛУК КРЕМНІЮ, ЦИРКОНІЮ ТА АЛЮМІНІЮ.....</b>	<b>153</b>
4.1 Дослідження зв'язувальних компонентів, утворених у композиціях ортофосфорної кислоти з пилоподібним кварцом і цирконом.....	154
4.1.1 Особливості утворення і склад зв'язувальних компонентів...	154
4.1.2 Вплив природи і складу вогнетривких наповнювачів на реалізацію зв'язувального потенціалу фосфатів кремнію та цирконію...	158
4.1.3 Лабораторна апробація сумішей з фосфатами кремнію і цирконію.....	164
4.2 Розроблення фосфатних зв'язувальних компонентів із алюмовмісних матеріалів.....	167
4.2.1 Дослідження умов утворення зв'язувальних компонентів у композиціях ортофосфорної кислоти із промисловими алюмовмісними матеріалами.....	167
4.2.2 Фазовий склад і термічна стабільність фосфатних зв'язувальних компонентів, утворених із алюмовмісних матеріалів.....	168
4.2.2.1 Дослідження взаємодії ортофосфорної кислоти з алюмосилікатами.....	168
4.2.2.2 Дослідження взаємодії ортофосфорної кислоти з алюмінієвою пудрою.....	172
4.2.2.3 Дослідження взаємодії ортофосфорної кислоти з гідроксидом алюмінію.....	175
4.2.3 Лабораторна апробація зв'язувальних компонентів, створених із алюмовмісних матеріалів.....	179
4.3 Висновки по розділу 4.....	182
<b>РОЗДІЛ 5. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ФОСФАТНИХ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ ІЗ НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ.....</b>	<b>184</b>
5.1 Якісний аналіз хімічних процесів.....	185
5.2 Розроблення фосфатних зв'язувальних компонентів із використанням солей сульфатних кислот.....	188

	23
5.2.1 Аналіз фізико-хімічних процесів у системах ортофосфорної кислоти із сульфатами.....	188
5.2.2 Вплив сумішей із ортофосфорною кислотою і сульфатними солями металів на формування виливків.....	198
5.2.3 Фазовий склад і термічні перетворення зв'язувальних компонентів, утворених із ортофосфорної кислоти і сульфатних солей.....	203
5.3 Розроблення фосфатних зв'язувальних компонентів із використанням галогенових солей.....	207
5.3.1 Аналіз фізико-хімічних процесів у системах ортофосфорної кислоти з галогеновими солями.....	207
5.3.2 Вплив сумішей з ортофосфорною кислотою і галогеновими солями на формування виливків.....	215
5.3.3 Фазовий склад і термічні перетворення зв'язувальних компонентів, утворених із ортофосфорної кислоти і галогенових солей.....	218
5.4 Розроблення фосфатних зв'язувальних компонентів із використанням солей азотної кислоти.....	222
5.4.1 Аналіз фізико-хімічних процесів у системах ортофосфорної кислоти з азотними солями.....	222
5.4.2 Вплив суміші з ортофосфорною кислотою та нітратом алюмінію на формування виливків.....	226
5.4.3 Фазовий склад і термічні перетворення зв'язувального компонента, утвореного із ортофосфорної кислоти і нітрату алюмінію.....	227
5.5 Дослідження процесів зміцнення сумішей із поєднаннями ортофосфорної кислоти та фосфатів металів.....	229
5.5.1 Визначення міцності сумішей з ортофосфорною кислотою та фосфатами металів.....	229
5.5.2 Вплив сумішей з фосфатами кальцію, алюмінію і натрію на формування виливків.....	232
5.5.3 Фазовий склад і термічні перетворення зв'язувальних компонентів, утворених із фосфатів алюмінію і натрію.....	235
5.6 Висновки по розділу 5.....	238

<b>РОЗДІЛ 6. РОЗРОБЛЕННЯ СКЛАДУ СУМІШЕЙ ТА ТЕХНОЛОГІЙ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛИВАРНИХ СТРИЖНІВ.....</b>	<b>241</b>
6.1 Дослідження способів приготування стрижневих сумішей.....	241
6.2 Стрижневі суміші з окремим додаванням ортофосфорної кислоти і активних добавок.....	251
6.3 Стрижневі суміші з попередньо приготовленими зв'язувальними компонентами.....	257
6.4 Стрижневі суміші з розчинами активних добавок в ортофосфорній кислоті.....	261
6.5 Холоднотвердна суміш з ортофосфорною кислотою і алюмінієвою пудрою.....	265
6.6 Технологічні та робочі властивості розроблених стрижневих сумішей...	269
6.6.1 Стійкість до утворення пригару та якість литих поверхонь...	269
6.6.2 Вибиваємість.....	271
6.7 Практичне застосування розроблених стрижневих сумішей.....	281
6.8 Висновки по розділу 6.....	284
<b>РОЗДІЛ 7. ІНТЕГРАЦІЯ СТВОРЕНИХ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ У ТЕХНОЛОГІЮ ЛИВАРНОЇ ФОРМИ.....</b>	<b>286</b>
7.1 Суміші з алюмофосфатами для виготовлення керамічних оболонкових форм.....	286
7.2 Вплив добавок розроблених стрижневих сумішей на властивості оборотних сумішей для виготовлення ливарних форм.....	295
7.2.1 Властивості формувальної суміші.....	295
7.2.2 Гранулометричний склад стрижневих сумішей.....	296
7.2.3 Вплив добавок стрижневих сумішей на фізико-механічні властивості оборотної формувальної суміші.....	302
7.2.4 Вплив добавок стрижневих сумішей на технологічні властивості оборотної формувальної суміші.....	305
7.3 Класифікація зв'язувальних компонентів і сумішей за фізико- хімічними характеристиками.....	308
7.3.1 Систематизація процесів твердіння зв'язувальних компонентів і сумішей.....	308



7.3.2 Класифікація зв'язувальних компонентів за хімічною природою та питомою міцністю.....	312
7.3.3 Класифікація сумішей за процесами твердіння.....	314
7.4 Економічна ефективність розроблених матеріалів і технологій...	315
7.5 Екологічні характеристики розроблених стрижневих сумішей....	319
7.6 Висновки по розділу 7.....	328
<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....</b>	<b>330</b>
<b>СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ.....</b>	<b>333</b>
<b>ДОДАТКИ.....</b>	<b>381</b>
<b>Додаток А.</b> Планування експериментів та математичне оброблення результатів.....	382
<b>Додаток Б.</b> Розрахунок температурних полів ливарних стрижнів.....	385
<b>Додаток В.</b> Стрижневі суміші з ортофосфорною кислотою і пилоподібними вогнетривкими матеріалами.....	410
<b>Додаток Г.</b> Стрижневі суміші з фосфосульфатами алюмінію і марганцю.....	414
<b>Додаток Д.</b> Алюмофосфатна суміш для виготовлення керамічних оболонкових форм за моделями, що витоплюються .....	417
<b>Додаток Е.</b> Визначення шорсткості литих поверхонь.....	421
<b>Додаток Ж.</b> Список опублікованих праць за темою дисертації.....	432
<b>Додаток К.</b> Акти впровадження .....	439

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

ЗК – зв’язувальний компонент

ДТГА – диференційний термогравіметричний аналіз

РФА – рентгенофазовий аналіз

ХТС – холоднотвердна суміш

РСС – рідкорухома самотвердна суміш

ПАР – поверхнево-активна речовина

ПК – пилоподібний кварц

ПЦ – пилоподібний циркон

ТПФН – триполіфосфат натрію

ЛСТ – лігносульфонат технічний

РС – рідке скло

ЛВМ – лиття за моделями, що витоплюються

ЦКП – центральний композиційний план експерименту

T – температура

$\tau$  – час, тривалість

$c$  – питома теплоємність

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності

$b$  – коефіцієнт теплоакумулювальної здатності

$a$  – коефіцієнт температуропровідності

$\sigma_p$  – міцність при розтягуванні

$\sigma_{cm}$  – міцність при стисканні

$\sigma_g$  – міцність при вигині

$\Delta G$  – ізобарно-ізотермічний потенціал (енергія Гіббса)

$Fo$  – критерій Фур’є

МПа – мегапаскаль

нм – нанометр

°C – градус за Цельсієм

мас. ч. – масова частка

г – грам

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Розвиток багатьох галузей техніки базується на використанні литих деталей. Тому технічне озброєння і темпи розвитку ливарного виробництва можна вважати одним із визначальних факторів технічного прогресу [1-4], а ливарне виробництво – його високо-технологічним сегментом, заснованим на наукоємних технологіях [2, 5-9]. В той же час, ливарне виробництво залишається матеріалоємною галуззю, яка споживає велику кількість ресурсів, у т. ч. невідновлюваних [10, 11].

Близько 75% усієї ливарної продукції у світі виготовляють із застосуванням разових ливарних форм [10, 11, 18], для виготовлення яких з початку 90-х рр. XX ст. переважно використовують піщано-смоляні суміші холодного і теплового зміцнення, обмежуючи використання альтернативних зв'язувальних компонентів (ЗК) [10, 11, 19-21].

На сьогодні потенціал відомих органічних ЗК майже вичерпано без досягнення суттєвого покращення якості литва. При цьому будь-які ЗК, в тому числі і смоляні, залишаються джерелами утворення майже половини усіх дефектів литих деталей [5, 6, 10, 19].

Значну кількість дефектів литва, пов'язаних із газотвірною здатністю сумішей, їх податливістю, вибиваємістю, можливо попередити. Для цього, насамперед, треба володіти достовірною інформацією про термочасові поля ливарних форм і стрижнів під час формування виливка [5, 14-18, 35, 36]. Проте, практика свідчить, що точність визначення теплових полів за існуючими аналітичними та числовими розрахунками залишається недостатньою для прийняття відповідних технологічних рішень у ливарних цехах.

У багатьох країнах світу синтез смоляних ЗК значно зменшено через їх екологічну небезпеку [11, 19, 20, 22, 23]. Замість смоляних отримують розвиток неорганічні ЗК. Для України напрямок неорганічних ЗК важливий ще й з економічної точки зору [23, 26-28, 33, 34] оскільки власного

виробництва синтетичних смол в Україні нема. При цьому слід зазначити, що будь-які органічні чи неорганічні ЗК не можуть бути універсальними [5, 6, 11, 20, 35], тобто кожний ЗК буде мати свої межі застосування.

Через це на сьогодні перспективним напрямом є пошук нових технічних рішень з використанням фосфатних ЗК [23-27], які можуть бути отримані у готовому вигляді або утворені безпосередньо у складі сумішей методами хімічного синтезу із недефіцитних та екологічно безпечних матеріалів [11, 20, 21, 28, 29]. Проблемами створення фосфатних ЗК займалися видатні вчені: Дж. Кінгері, Д. Уайгант, Л. Г. Судакас та інші. Дослідження формувальних та стрижневих сумішей із цими ЗК проведено у роботах Ю. П. Васіна, С. С. Жуковського, І. Є. Ілларіонова, С. П. Дорошенка.

При цьому, на сьогодні відомі наукові основи синтезу фосфатів із оксидних матеріалів [20, 29-32], але щодо решти матеріалів, зокрема неорганічних солей металів, така інформація має обмежений та фрагментарний характер. Зокрема, не визначені матеріали та умови виготовлення з них речовин, які під час високотемпературного синтезу набувають зв'язувальних властивостей щодо кварцового піску. Не встановлено закономірностей, умов утворення та особливостей хіміко-термічної взаємодії пилоподібних природних вогнетривких мінералів та неорганічних солей з ортофосфорною кислотою, не досліджено механізм перетворень таких фосфатних речовин в інтервалі температур від 20 до 1000 °С, не визначено властивості таких сумішей, їх схильність до утворення пригару на поверхнях виливків із залізовуглецевих сплавів, не розроблено рекомендації щодо їх практичного застосування.

Тому робота, яка спрямована на встановлення передумов та закономірностей виникнення неорганічних зв'язувальних речовин фосфатного класу в стрижневих сумішах під дією температури, досліджень механізму хімічних перетворень і впливу результату цього процесу на властивості структурованих сумішей, термочасові параметри їх структурування та якість поверхні дрібних виливків із залізовуглецевих сплавів є актуальною.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота має зв'язок з темами, які виконувалися на кафедрі ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського, а саме НДР: № 2632п «Розроблення методології прогнозування структури і властивостей металу у виливках із сплавів на основі заліза з високим вмістом хрому» (номер держреєстрації 0113U000649); № 2851п «Технологічні особливості прогнозування властивостей розплавів і структури металу виливків для роботи в екстремальних умовах» (номер держреєстрації 0115U000406); № Н/1100/03 «Випробування бентоніту формувального». Розроблено інноваційний проєкт «Екологічний зв'язувальний матеріал для ливарного виробництва», який став фіналістом конкурсу “Sikorsky Challenge 2020” (проєкт №87).

**Мета і завдання дисертаційної роботи.** *Мета роботи* – встановлення передумов та закономірностей виникнення неорганічних зв'язувальних речовин фосфатного класу в стрижневих сумішах під дією температури і дослідження впливу результату цього процесу на властивості ливарних стрижнів та якість поверхні дрібних виливків.

Для досягнення поставленої мети сформульовано наступні *завдання*:

1. З числа прийнятих у дослідженнях вихідних матеріалів та умов виготовлення стрижнів визначити речовини, які під час синтезу в температурних межах від 150 до 350 °С набувають зв'язувальних властивостей щодо кварцового піску.

2. Визначити закономірності та особливості хіміко-термічної взаємодії пилоподібних кварцу, циркону та дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою та визначити умови утворення у таких сумішах фосфатних сполук зі зв'язувальними властивостями до вогнетривких наповнювачів.

3. Дослідити та розробити опис механізму і його термочасових параметрів хімічного утворення фосфатів алюмінію із зв'язувальними властивостями в системі сульфату алюмінію з ортофосфорною кислотою.

4. Розробити опис механізмів хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти з натрієвими та калієвими солями галогенових кислот, установити термодинамічні умови утворення фосфатних зв'язувальних речовин у цих системах.

5. Встановити закономірності утворення зв'язувального компонента у системі ортофосфорної кислоти та триполіфосфату натрію залежно від температури та масового співвідношення реагентів.

6. Дослідити механізм термічних перетворень в інтервалі температур від 20 до 1000 °С фосфатних зв'язувальних речовин, утворених із неорганічних солей натрію та калію, та визначити зміни властивостей стрижневих сумішей із цими зв'язувальними компонентами при нагріванні.

7. Провести уточнення аналітичного методу розрахунку теплових полів ливарних стрижнів під час кристалізації та охолодження виливків, оцінити можливі проходження термохімічних перетворень у фосфатних стрижневих сумішах та на цій основі розробити рекомендації щодо їх практичного застосування.

8. Встановити хімічну послідовність, склад, кількість та умови утворення фосфатних зв'язувальних речовин під час контакту ортофосфорної кислоти із гідроксидом алюмінію при кімнатній температурі у сумішах на основі пилоподібного вогнетривкого наповнювача.

9. Встановити закономірності змін фізико-механічних властивостей стрижневих сумішей, що структуровані синтезованими в їхньому складі фосфатними зв'язувальними речовинами, від вмісту вихідних компонентів сумішей та температури їх нагрівання.

10. Визначити схильність стрижневих сумішей із розробленими зв'язувальними речовинами до утворення пригару на поверхнях виливків із залізовуглецевих сплавів, роботу вибивання стрижнів із виливків, розробити рекомендації щодо їх використання у ливарних цехах.

11. Провести порівняльний аналіз екологічної та економічної ефективності розроблених стрижневих сумішей та їх виробничих аналогів.

12. Впровадити наукові та технологічні розробки досліджень в навчальний процес.

**Об'єкт дослідження:** суміші з фосфатними зв'язувальними компонентами для виготовлення ливарних стрижнів.

**Предмет дослідження:** механізм, закономірності та результат впливу хіміко-термічних перетворень фосфатних зв'язувальних компонентів на механічні та технологічні властивості стрижневих сумішей на основі дрібнозернистих вогнетривких матеріалів і якість поверхні виливків, виготовлених з використанням цих сумішей.

**Методи дослідження:** Використані стандартні та оригінальні методи досліджень і розрахунків, лабораторне устаткування, що в комплексі дало змогу встановити об'єктивні взаємозв'язки між параметрами досліджуваних процесів та розробити описи їх механізмів. Використано фундаментальні положення математики, фізики, хімії, термодинаміки та теорії ливарних процесів. Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз на установці Rigaku «Ultima IV», диференційний термогравіметричний аналіз на установці STA 449 C «Jupiter», растрова електронна мікроскопія із мікроспектральним аналізом на мікроскопі PEM-106, оптична мікроскопія на мікроскопах МБС-9 і МБС-10, хімічний аналіз на спектроаналізаторі «Expert 3L», визначення шорсткості литих поверхонь на профілометрі моделі 107622. Проведено також термодинамічні розрахунки, математичне планування експериментів та статистичне оброблення даних, визначення фізико-механічних властивостей зразків із використанням сучасних лабораторних приладів для випробування сумішей. Використано лабораторну методику дослідження схильності сумішей до утворення пригару за шестигранною технологічною пробою М.М. Федорова. Комплексну математичну методику розрахунку теплових полів у виливках і ливарних стрижнях створено автором безпосередньо в роботі.

### **Наукова новизна:**

1. Подальший розвиток отримали уявлення щодо механізмів фізико-хімічної взаємодії концентрованої (85%) ортофосфорної кислоти при температурі 300...350 °С з пилоподібними кварцом, цирконом та дистен-силіманітом у масових співвідношеннях кварцу до кислоти (1...5):1, циркону до кислоти (2...5):1, дистен-силіманіту до кислоти (0,2...2,0):1, результатом чого є утворення хімічно і термічно стабільних фосфатних речовин зі зв'язувальними властивостями по відношенню до кварцового та цирконового наповнювачів.

*Раніше дані щодо особливостей хімічної взаємодії вказаних пилоподібних наповнювачів формувальних та стрижневих сумішей з ортофосфорною кислотою носили фрагментарний характер. Використання отриманих результатів дає змогу скоротити час та витрати на створення нових стрижневих сумішей з фосфатними зв'язувальними компонентами та визначити важелі регулювання рівня їх властивостей.*

2. Вперше встановлено, що при кімнатній температурі після додавання гідроксиду алюмінію до водного розчину ортофосфорної кислоти за умови надлишку гідроксиду алюмінію (10...30 мас. ч. на 2...10 мас. ч. ортофосфорної кислоти) утворюються фосфати алюмінію із зв'язувальними властивостями по відношенню до кварцового наповнювача, що забезпечує сумішам в затверділому стані міцність на вигин 3,0...5,0 МПа.

*Раніше такі дані відомі не були, оскільки синтез усіх фосфатних зв'язувальних компонентів здійснювався при значному надлишку ортофосфорної кислоти по відношенню до гідроксиду алюмінію. Отримані результати дають змогу розширити уявлення щодо зв'язувальних матеріалів, які використовують для виготовлення виливків загальномашинобудівного призначення за витоплюваними моделями.*

3. Вперше розроблено опис механізмів хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти з хлоридами натрію, калію та бромідом калію, за яким в інтервалі температур 250...300 °С відбувається пряма хімічна взаємодія та утворення в результаті кислих ортофосфатів та метафосфатів



натрію або калію зі зв'язувальними властивостями у сумішах на основі кварцового піску.

*Раніше опис механізмів хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти з хлоридами натрію і калію та бромідом калію був невідомий. Отримані результати дають змогу знизити енергоємність процесу видалення стрижнів із виливків та підвищити якість їх литої поверхні за рахунок здатності зв'язувальних компонентів до розчинення у воді.*

4. Вперше розроблено опис механізму утворення фосфатів алюмінію із зв'язувальними властивостями під час взаємодії його сірчаноокислого кристалогідрату  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  з ортофосфорною кислотою в інтервалі температур 100...200 °С.

*Раніше опису цього механізму не було, оскільки взаємодію у вказаній системі не було досліджено. Отримані результати дають змогу зниження собівартості виготовлення виливків за рахунок спрощення технології виготовлення стрижнів для них.*

5. Вперше розроблено опис механізму термічних перетворень фосфатних зв'язувальних компонентів, утворених із ортофосфорної кислоти і неорганічних солей натрію та калію, відповідно до якого незалежно від виду неорганічної солі, використаної для утворення фосфатного зв'язувального компонента (хлорид натрію, хлорид калію, карбонат натрію, бромід калію або триполіфосфат натрію) в інтервалі 200...300 °С усі кислі ортофосфати та пірофосфати перетворюються на метафосфати вказаних елементів, в інтервалі 550...650 °С метафосфати плавляться, після чого переходять в аморфну форму.

*Раніше такий опис механізму був відсутній, а термічні перетворення цих матеріалів не були відомими. Отримані результати дають змогу прогнозувати ймовірність виникнення на виливках пригару та величину роботи вибивання стрижнів із виливків.*

6. Вперше встановлено, що пірофосфат натрію, як продукт хімічної взаємодії при температурі 150...200 °С ортофосфорної кислоти з триполіфосфатом натрію, набуває зв'язувальних властивостей по

відношенню до кварцового піску та забезпечує міцність при стисканні структурованої стрижневої суміші в межах 3,2...3,5 МПа.

*Раніше закономірності утворення пірофосфату натрію зі зв'язувальними властивостями до кварцового піску через хімічну взаємодію між його триполіфосфатом та ортофосфорною кислотою не були відомими. Отриманий результат дає змогу виготовляти ажурні ливарні стрижні, які видаляють з виливків шляхом видалення зв'язувального компонента в воді.*

7. Вперше встановлено закономірності змін фізико-механічних властивостей піщано-фосфатних стрижневих сумішей із утвореними в них під час нагрівання зв'язувальними речовинами залежно від хімічного складу та масового вмісту в суміші ортофосфорної кислоти (від 2 до 5 мас. %) та активних добавок (від 2 до 10 мас. %) при температурі нагрівання сумішей від 150 до 350 °С.

*Раніше ці закономірності не були відомими. Використання цієї розробки дасть змогу вдосконалювати технологічні процеси виготовлення ливарних форм і стрижнів залежно від хімічного складу використовуваних матеріалів, вимог до ливарних форм і стрижнів, особливостей сплаву виливків, що в цілому буде сприяти підвищенню якості литва.*

8. Подальший розвиток отримали уявлення щодо теплофізичних процесів, які відбуваються під час затвердіння виливка як у самому виливку, так і в ливарному стрижні.

*Створений комплексний метод розрахунку теплових полів виливка і ливарного стрижня раніше не був відомий. Наведений розрахунок і відповідний аналіз теплових полів є науковою основою для вибору галузі застосування вже існуючих і розроблених у дисертації сумішей залежно від товщини стінок виливка і типу ливарного сплаву.*

9. Вперше на основі аналізу динаміки фізико-хімічних процесів під час нагрівання встановлено загальні обсяги виділення газоподібних речовин та їх склад та здійснено порівняльний аналіз за цим показником із традиційними стрижневими сумішами, в результаті чого підтверджено екологічність створених зв'язувальних матеріалів.

*Аналіз показників газовиділення і структури продуктів деструкції складових розроблених стрижневих сумішей раніше був невідомий. Комплексний аналіз із розрахунками очікуваних викидів на одиницю маси стрижневої суміші та на тонну придатного литва виконано вперше. Це дає змогу знизити витрати на виготовлення литва за рахунок зменшення витрат на очисні споруди, екологічні збори та заходи з охорони праці.*

**Практичне значення:**

1. Створений комплексний метод розрахунку теплових полів у ливарних формах і стрижнях запропоновано як математичну основу для уточнення прикладних комп'ютерних програм з ливарного виробництва. На основі даних розрахунку і подальшого комп'ютерного моделювання підвищується точність прогнозу щодо можливостей і меж застосування сумішей різного складу. Крім цього, відкривається можливість розраховувати параметри теплової взаємодії для будь-яких об'єктів із високою швидкістю теплообміну.

2. Розроблено рекомендації щодо технологій синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів із загальновідомих, доступних і екологічних матеріалів, які можуть бути реалізовані як на хімічних підприємствах, так і безпосередньо у ливарних цехах. Новими технічними рішеннями є як самі зв'язувальні компоненти, так і технології їх отримання.

3. Доведено, що досягнення потрібного рівня властивостей стрижневих сумішей на основі розроблених зв'язувальних матеріалів можливо при використанні будь-якого кварцового піску із вмістом глинястої складової до 2,0%.

4. Розроблено схеми приготування зв'язувальних компонентів при взаємодії ортофосфорної кислоти і неорганічних солей металів, які можливо застосовувати як у ливарному виробництві, так і в інших галузях техніки.

5. Створено рекомендації щодо технологій виготовлення ливарних стрижнів, які зміцнюються при нормальній температурі (ортофосфорна кислота

з алюмінієвою пудрою) та при нагріванні у межах 150...350 °С. Суміші є конкурентними по відношенню до використовуваних у ливарних цехах.

6. Розроблено склад суміші та умови її використання для виготовлення керамічних оболонкових форм за витоплюваними моделями, яка не передбачає використання пожежонебезпечних та токсичних матеріалів.

### **Особистий внесок здобувача.**

Здобувачем особисто створено методику аналітичного визначення зміни температури поверхні ливарної форми (стрижня) під час контакту з розплавом, розподілу температур у виливку і формі, розраховано температурні поля у стрижнях для виливків із різною товщиною стінок. Систему класифікації зв'язувальних матеріалів розроблено на основі накопиченого світового досвіду та власних експериментів із аспірантами і студентами. Синтез зв'язувальних компонентів із ортофосфорної кислоти та неорганічних матеріалів за ідеєю автора роботи реалізовано спільно із аспірантами та значною кількістю студентів. Термодинамічні розрахунки та висновки із них здійснено особисто здобувачем. Проведення рентгенофазового, диференційного термічного та мікроспектрального аналізу та розшифровку результатів здійснено здобувачем разом із співробітниками відповідних дослідницьких лабораторій. Оброблення і обговорення результатів здійснено спільно із власними аспірантами і студентами, а також за підтримки співробітників кафедри ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського. Узагальнення результатів і представлення – автором особисто. Виготовлення ливарних форм, стрижнів, плавлення і заливання сплавів здійснено за всебічної підтримки і кваліфікованої допомоги колективу лабораторії ливарного виробництва кафедри ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського.

### **Апробація результатів дисертації.**

Основні наукові положення дисертації доповідались та обговорювались на науково-технічних конференціях: «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» III-XIV (м. Київ, 2011-2023 р.р.);

«Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві» III-VIII (м. Краматорськ, 2007-2021 р.р.); «Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология» (м. Київ, 2011, 2012 р.р.); «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейной индустрии» (м. Київ, 2010 р.); «Литво, Металургія» VIII-XVIII (м. Запоріжжя, 2012-2022 р.р.); «Матеріали для роботи в екстремальних умовах» IV-XII (м. Київ, 2013-2021 р.р.); «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» XI-XV (м. Київ, 2013-2017 р.р.); «Прикладні науково-технічні дослідження» I, II, IV, V (м. Івано-Франківськ, 2017-2021 р.р.); «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (м. Київ, 2018, 2019 р.р.); «Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах» (м. Запоріжжя, 2015, 2018, 2021 р.р.), «Perspectives of world science and education» (м. Осака, Японія, 2019 р.), «Управління якістю в освіті та промисловості: досвід, проблеми та перспективи» (м. Львів, 2021 р.).

### **Публікації.**

Основні наукові та практичні результати дисертації опубліковано у 53 роботах, із них 2 розділи у колективних монографіях, 13 статей у фахових виданнях України, 8 статей у журналах, які входять до наукометричних баз, 25 матеріалів міжнародних конференцій, 1 підручник; отримано 1 патент на винахід і 1 патент на корисну модель.

### **Структура та обсяг дисертації.**

Дисертація складається із вступу, 7 розділів, загальних висновків та додатків А...К. Перелік використаної літератури містить 424 позиції. Основний текст дисертації викладено на 380 сторінках, додатки – на 66 сторінках.

# РОЗДІЛ 1

## ПРОБЛЕМИ ТЕОРІЇ І ПРАКТИКИ СТВОРЕННЯ І ВИКОРИСТАННЯ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

### 1.1 Сучасні наукові та технологічні проблеми технології ливарної форми

Світова промисловість в цілому, і безпосередньо металургія, зберігають тенденцію до щорічного розвитку [1, 4, 37-43].

Рушійними силами цього розвитку є не тільки збільшення загальних обсягів виробництва, а в основному створення нових матеріалів [2, 8, 44-53], ливарних сплавів [54-59], наукових теорій і технологій [9, 60-64, 65, 66], інформатизація та комп'ютеризація процесів [6, 12-16, 67-72]. Ливарне виробництво як складова частина металургії являє собою найбільш наукоємну галузь і в першу чергу реалізує вказані тенденції.

Останніми роками в Україні і світі встановилося уявлення, що ливарне виробництво є не науковою, а суто технологічною галуззю. Це стало причиною зменшення кількості наукових робіт, які містять теоретичні дослідження із використанням фундаментальних наук [3]. Як наслідок, сформувався ряд глобальних проблем, які стримують розвиток ливарної науки і технології.

Перша проблема – це відставання теоретичної науки від потреб технічного прогресу. Недостатньо дослідженими і обґрунтованими є параметри фізико-хімічних та теплових процесів. Інформатизація та комп'ютеризація потребують великих масивів інформації щодо властивостей ливарних сплавів та допоміжних матеріалів за різних умов [5, 13-17, 36]. Проте цієї інформації сьогодні недостатньо або вона є неточною.

Друга проблема – екологічна, особливо актуальна для промислового виробництва. Вирішення її полягає у розробленні або пошуку нових

матеріалів та створенні екологічно чистих процесів на їхній основі [11, 22, 42, 43, 66, 73-77].

В масштабах України ці проблеми звісно є актуальними, але до них слід додати незадовільну економічну ситуацію. Обсяги металургійної та ливарної продукції у нас не зростають [78, 79], а порівняно із 1991 роком вони впали майже у 10 разів [3, 11]. Запровадження нових матеріалів і технологій стримується необхідністю їх імпорту. Власних розробок мінімум.

Наука про ливарну форму, як українська, так і світова, розвивається повільніше, ніж наука про сплави. Для забезпечення її сталого розвитку необхідно все більше звертатися до досягнень фундаментальних наук – хімії, фізики, фізичної хімії, математики та інших [3, 74].

У забезпеченні якості литих деталей форма відіграє вирішальну роль [10, 11, 80-86]. Зокрема автор [87] повідомляє, що 45...55% втрат від браку виливків обумовлено коливаннями складу і, відповідно, властивостей формувальних сумішей.

На виготовлення форм і стрижнів витрачається найбільша кількість матеріалів. Наприклад, на час розвалу СРСР використовували щорічно близько 24 млн. тонн формувальних пісків, для видобування яких щороку кар'єри забирали понад 250 га сільськогосподарських площ, а до відвалів вивозили 20 млн. тонн відпрацьованих сумішей, що потребувало ще більших площ [74, 88]. Формувальні матеріали використовують у різних способах лиття. Наприклад, традиційне лиття у об'ємні піщані форми потребує від 4 до 12 тонн формувальної та стрижневої сумішей на 1 тону виливків [10, 82, 83]. Спеціальні способи (лиття в оболонкові форми; за моделями, що витоплюються) – від 0,5 до 1,0 тонни [89, 90].

Формувальні матеріали, які використовуються зараз, враховуючи їх значну потребу, є основною причиною погіршення екології. Забруднення відбувається через викиди до атмосфери газоподібних продуктів [22, 77, 91-94], через вивезення у відвали відпрацьованих сумішей [10, 82, 88].

Найважливішу групу формувальних матеріалів, яка визначає комплекс властивостей формувальних (стрижневих) сумішей, складають зв'язувальні компоненти (ЗК) [10, 11, 22, 82, 83]. Найбільш екологічно небезпечними є синтетичні смоли. Вважається, що їх використання забезпечує високу якість литва, однак у [83] відзначається утворення ряду ливарних дефектів, а автор [95] свідчить, що піщано-смоляні суміші підвищують вміст розчинених в металі газів (наприклад, вміст водню в чавуні зростає у 5...10 разів).

В Україні виробляють незначні обсяги ЗК. Вітчизняні розробки, наприклад бентоніт активований комплексний (БАК) [96, 97], олігофурфурилоксисилан (ОФОС) [24, 98, 99], лужносилікатний ЗК [100] не поширилися у промислових масштабах.

Основними виробниками матеріалів для ливарних форм є фірми Ashland, Hüttenes-Albertus, ASK Chemicals та ін. [101], а постачальниками – «Промтехпостач» (м. Суми), «Формувальні матеріали України» (м. Краматорськ), ТОВ «Альфа» (м. Харків), ТОВ «Укрфаворит» (м. Мелітополь) та деякі інші [102]. Використовувати ці матеріали економічно не вигідно. Крім цього, поступове введення нових екологічних обмежень та заборон у ряді країн можуть витіснити ці екологічно небезпечні матеріали на український ринок.

В результаті проведених наукових досліджень у різні часи підтверджено, що одним із основних інструментів забезпечення якості литва є ливарна форма. Незадовільні властивості форм і стрижнів розглядаються як причини таких дефектів у виливках як пригар, гарячі тріщини, нарости, ужимини, просіки, газові раковини і пористість, неметалеві вкраплення та деякі інші [5, 11, 85, 86, 103-109].

Вирішенням питань якості ливарної форми присвячено багато наукових робіт. Результати системних досліджень сутності фізико-хімічних та теплових процесів у формувальних сумішах із рідким склом виклали А. М. Лясс [110], П. А. Борсук [111], П. П. Берг, І. В. Рижков, Д. М. Кукуй, М. О. Кидалов [113], О. І. Пономаренко [25, 112]. Суміші з фосфатними ЗК



вивчено Ю. П. Васіним [114], Є. С. Гамовим [115], І. Є. Ілларіоновим [20, 116], Л. Г. Судакасом [29, 117]. Піщано-смоляні суміші досліджено у роботах С. С. Жуковського, С. Д. Теплякова [83, 118], Є. О. Білоброва [119, 120], В. Тільха [121] та інших.

Кафедра ливарного виробництва КПІ імені Ігоря Сікорського в усі часи перебувала на провідних місцях у теорії і технології ливарної форми. Засновниками наукової школи є К. І. Ващенко і С. П. Дорошенко, а її продовжувачами – А. П. Сьомик, О. П. Макаревич, В. М. Дробязко та інші. Результатами їх досліджень є відкриття світового рівня у галузі боротьби з пригаром [7, 11, 106, 122-124], розробленні нового класу наливних самотвердних сумішей [7, 11, 125-130], прогресивних процесів зміцнення стрижнів у контакті з холодним і гарячим оснащенням [100, 131, 132], нових зв'язувальних матеріалів [7, 11, 96, 101, 133].

Пошук нових екологічних ЗК для України особливо актуальний, оскільки власні розробки можуть стати основою для імпортозаміщення, покращення екологічної ситуації, а згодом і економічного виграшу від розповсюдження у світовому масштабі. Зважаючи на великі обсяги споживання формувальних матеріалів, економічні переваги можуть бути дуже значними.

## **1.2 Передумови вдосконалення методів розрахунку теплових процесів у виливках, ливарних формах і стрижнях**

Основною метою математичних розрахунків у такій інженерній галузі, як ливарне виробництво, є отримання системи раціональних теоретичних уявлень і аналітичних методів, які дають змогу з необхідною для практичних цілей точністю розраховувати параметри технологічного процесу лиття [134].

Предметами теоретичного вивчення є наступні процеси: тривалість твердіння і тривалість охолодження виливків у формах; швидкість

охолодження і розподіл температур у виливку; швидкість нагрівання і розподіл температур у формі (стрижні) [13, 17, 36, 135-143].

Першим кроком у вирішенні теплофізичних задач був розрахунок промерзання ґрунту, виконаний у 1890 р. професором І. Стефаном [35]. Він вперше установив фізичну величину «коефіцієнт твердіння», який має важливе значення як у інженерних розрахунках, так і у базах даних комп'ютерних програм.

У 20-х рр. Саїто [144] вперше вирішив теплову задачу стосовно металу, що твердіє, тобто зливка або виливка. При цьому було враховано виділення теплоти кристалізації.

На початку 30-х рр. професором С. Шварцем вперше встановлено приблизний закон розподілу температур по перерізу виливка і ливарної форми. Зараз указана система залежностей називається формулами Стефана – Шварца [35, 103, 134, 148].

До середини ХХ ст. було виконано розрахунки просування фронту твердіння всередині виливка. А. Й. Вейник розділив загальну теплову задачу на 5 етапів: заповнення форми розплавом, охолодження розплаву, кристалізація виливка, охолодження твердого виливка, охолодження виливка після вибивання із форми [18, 35, 103, 145, 149]. Для кожного із етапів створено розрахункові формули з метою визначення їх тривалості.

Динаміку просування фронту кристалізації з урахуванням області твердіння (інтервалу ліквідус – солідус) розраховано А. Ф. Спасським і А. А. Рижиковим у 1967-1969 рр. [35].

Г. Ф. Баландін узагальнив інформацію щодо методів розрахунків процесів твердіння і охолодження і створив аналітичні формули, як він сам зазначає, для приблизного розрахунку [18]. Але для ливарного виробництва точності цих формул більш ніж достатньо, тому вони лягли в основу більшості сучасних розрахункових методів.

Температурним полям ливарної форми приділено значно менше уваги, оскільки вважається, що достатнім для забезпечення бездефектного литва є

вивчення теплових процесів виключно у виливку. Проте оскільки виливок і форма являють собою єдину теплову систему, то для точного опису реальних процесів необхідно з високою достовірністю встановити кінетику цих процесів як у виливку, так і у формі.

### 1.2.1 Процеси теплоперенесення у виливках

Під час вирішення першої теплової задачі І. Стефана виливок і форму було розглянуто як напівбезкінечні тіла плоскої форми, система характеризується нескінченною інтенсивністю теплообміну [35, 134]. Прийнято, що розподіл температур у затверділій частині виливка лінійний, у рідкій – температура стала і дорівнює точці кристалізації, температура поверхні виливка не змінюється у часі. В результаті встановлено, що збільшення товщини затверділого шару пропорційно квадратному кореню із часу [18, 35, 103, 134]. Цей закон твердіння, який отримав назву закону «квадратного кореня», в подальшому визнано універсальним для усіх виливків [147]:

$$\tau_T = \left( \frac{R_{зв}}{K} \right)^2 \cdot \mu_{конф} \cdot \mu_{пер} \cdot \mu_{инт} \cdot \mu_{заз}, \quad (1.1)$$

де  $R_{зв}$  – зведений розмір виливка, м;

$K$  – коефіцієнт твердіння;

$\mu_{конф}$  – коефіцієнт, який враховує конфігурацію виливка;

$\mu_{пер}$  – коефіцієнт, який враховує перегрівання металу;

$\mu_{инт}$  – коефіцієнт, який враховує інтервал кристалізації сплаву;

$\mu_{заз}$  – коефіцієнт, який враховує вплив зазору «форма – виливок».

Реальний розподіл температур у виливку не було встановлено.

Відомо, що він описується рівнянням теплопровідності Фур'є [18, 35, 103, 134, 145, 146], яке при стаціонарних умовах може мати аналітичні вирішення при вірному завданні граничних умов, для яких наявної інформації замало. Враховуючи те, що виливок не є однорідним тілом

(теплофізичні параметри рідкого і твердого сплаву дуже відрізняються), а межа затвердіння просувається вглиб виливка, пошук часткових вирішень цього рівняння став безперспективним.

С. Шварц у 1931 р. увів поняття температури контакту виливка з формою, яка визначається співвідношенням їх теплофізичних параметрів, та вивів формулу для її розрахунку [148]. Це дало змогу згодом установити математичні закономірності зміни температур по перерізу виливка, у твердій та рідкій його частинах. Залежності побудовано на основі інтегралу ймовірності Гаусса [35, 103, 134].

На практиці розрахунок ускладнено, оскільки невідомим є положення границі між твердою і рідкою частиною та її пересування у часі. А головне: температура контакту розраховується один раз і вважається незалежною від часу, що насправді неможливо:

$$T_k = \frac{T_0}{1 + \frac{b_\phi}{b_T} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{k}{2 \cdot \sqrt{a_T}}\right)}, \quad (1.2)$$

де  $T_0$  – температура кристалізації;

$b_\phi$  та  $b_T$  – коефіцієнти теплоакумлювальної здатності матеріалів форми та твердого металу відповідно;

$a_T$  – коефіцієнт теплопровідності металу в твердому стані;

$k$  – коефіцієнт затвердіння.

А. Й. Вейник запропонував формулу для розрахунку температурного поля у затверділій частині виливка [35, 146]:

$$\frac{T_0 - T}{T - T_{нов}} = \left(1 - \frac{y}{x}\right)^n, \quad (1.3)$$

де  $x$  – товщина затверділого шару;

$y$  – відстань від поверхні виливка до точки, у якій визначається температура  $T$ ;

$T_0$  – температура кристалізації;

$T_{нов}$  – температура поверхні виливка;

$n$  – величина, яку визначають із досліду.

Формула містить коефіцієнт, який «визначається із досліду», а температуру поверхні визначають графічно і приблизно за критерієм Біо.

Цей же автор запропонував формулу для визначення положення межі затвердіння у часі, яка є досить громіздкою, базується на співвідношенні критеріїв Фур'є, а також ряді емпіричних коефіцієнтів [35].

Ще більш громіздкою стала формула П. Г. Новікова, яка описує температурне поле виливка з урахуванням не тільки положення межі твердіння, а й виділення питомої теплоти кристалізації [134, 149]:

$$\frac{T - T_{\phi.0}}{T_{зал} - T_{\phi.0}} = \frac{K_B}{1 + K_B} \left[ 1 + \frac{Q}{C \cdot (T_{зал} - T_{\phi.0})} \right] \cdot \left\{ \operatorname{erf} \left( \frac{X_1}{2\sqrt{a_{\phi} \cdot \tau}} \right) + \frac{1}{K_B} \left[ \operatorname{erf} \frac{X + X_1}{2\sqrt{a_t \cdot \tau}} - \operatorname{erf} \frac{X_1 - X}{2\sqrt{a_a \cdot \tau}} \right] \right\} \quad (1.4)$$

де  $T_{зал}$  – температура заливання;

$T_{\phi.0}$  – початкова температура форми;

$K_B$  – співвідношення коефіцієнтів теплоакумулювальної здатності сплаву і форми;

$C$  – теплоємність сплаву;

$Q$  – теплота кристалізації сплаву;

$a_{\phi}$  і  $a_t$  – коефіцієнти температуропровідності форми і сплаву відповідно;

$X_1$  – відстань від поверхні до центру виливка;

$X$  – відстань від поверхні до точки, в якій розраховується температура  $T$ .

Розрахунки за цією формулою не дали позитивних результатів: для сталевого виливка із температурою солідусу 1720 К у момент завершення його твердіння температура в центрі 1223 К, що ніяк не логічно.

Під час виведення формул для розрахунку тривалості твердіння і охолодження виливків у піщаних формах Г. Ф. Баландін припустив незмінність температури по перерізу виливка у будь-який момент

часу [18, 103] та вивів універсальну формулу для визначення тривалості твердіння виливків у піщаних формах:

$$\tau_T = \mu \left[ \frac{R_{зв} \left[ Q_{ef} \cdot \rho_{T-p} + C_p \cdot \rho_p \cdot \left( \frac{T_{зал} - T_l}{T_{зал} - T_\phi} \right) \cdot (T_l - T_\phi) \right]}{1,128 \cdot b_\phi \cdot (T_l - T_\phi)} \right]^2, \quad (1.5)$$

де  $R_{зв}$  – зведений розмір виливка, м;

$Q_{ef}$  – ефективна теплота кристалізації сплаву, Дж/кг;

$\rho_{T-p}$  – густина сплаву, кг/м<sup>3</sup>, у твердо-рідкому стані під час його охолодження в інтервалі кристалізації (знаходять як середнє значення між  $\rho_T$  і  $\rho_p$ );  $\rho_T$ ,  $\rho_p$  – густина сплаву відповідно в твердому і рідкому стані, кг/м<sup>3</sup>;

$C_p$  – теплоємність сплаву в рідкому стані, Дж/(кг · К);

$T_{зал}$ ,  $T_l$ ,  $T_\phi$  – температури заливання сплаву, ліквідусу сплаву, форми, К;

$b_\phi$  – теплоакумулювальна здатність форми Вт·с<sup>1/2</sup>/(м<sup>2</sup>·К);

$\mu$  – коефіцієнт, який враховує конфігурацію виливка.

Цей же вчений установив залежність для розрахунку тривалості відведення теплоти перегрівання, яка є важливою для подальшого встановлення динаміки процесу твердіння виливка:

$$\tau_{пер} = \left[ \frac{c_p \cdot \rho_p \cdot R_{зв} \cdot (T_{p.0} - T_l)}{1,128 \cdot b_\phi \cdot (T_{p.0} - T_\phi)} \right]^2, \quad (1.6)$$

де  $C_p$  – теплоємність сплаву в рідкому стані, Дж/(кг · К);

$\rho_p$  – густина сплаву в рідкому стані, кг/м<sup>3</sup>;

$R_{зв}$  – зведений розмір виливка, м;

$b_\phi$  – коефіцієнт теплоакумулювальної здатності форми Вт · с<sup>1/2</sup>/(м<sup>2</sup> · К);

$T_{p.0}$  – початкова температура розплаву (приймають рівній температурі заливання), К;

$T_l$  – температура ліквідусу, К;

$T_\phi$  – початкова температура форми, К.

На перших етапах (коли розплав швидко охолоджується і затвердіває) перепад температур у виливку безсумнівно є. Це підтверджено практичними результатами, але все ще залишається без точного теоретичного опису.

Авторами [150] запропоновано аналітичні формули для визначення температури поверхні виливка та розподілу температур у ньому, які по суті є інтерпретацією методу Стефана – Шварца. Температура поверхні також вважається незалежною від часу:

$$\frac{T_{нов} - T_{ф.0}}{T_{кр} - T_{ф.0}} = \frac{1}{1 + \kappa_B \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{K}{2\sqrt{a}}\right)}, \quad (1.7)$$

де  $T_{нов}$  – температура поверхні виливка;

$T_{ф.0}$  – початкова температура форми;

$T_{кр}$  – температура кристалізації сплаву;

$\kappa_B$  – співвідношення коефіцієнтів теплоакумулювальної здатності сплаву і форми;

$K$  – коефіцієнт твердіння;

$a$  – коефіцієнт теплопровідності сплаву.

За формулами (1.2) і (1.7) отримані значення практично збігаються і виглядають дуже логічними: для сталевого виливка із температурою солідусу 1720 К вони складають 1694...1710 К, але так і невідомо, для якого моменту часу справедливе це значення.

Беззаперечно корисними є висновки, зроблені українськими вченими для розрахунку теплових полів виливка [13, 14, 16, 138], але остаточних відповідей на головні питання вони не дають.

З появою потужної обчислювальної техніки з'явилася можливість повернутися до вирішення рівняння теплопровідності Фур'є у нестационарних умовах. Як правило, програми побудовано на методах кінцевих елементів або кінцевих різниць [17, 141, 151-153]. Однак ці методи потребують точного завдання граничних умов, однією з яких знову є температура поверхні виливка.

Крім того, потрібно установити закон її зміни у часі, що жоден із існуючих методів не дає можливості зробити. Тому і комп'ютерні програми, які описують температурні поля виливка, не мають достовірної теоретичної бази.

### **1.2.2 Процеси теплоперенесення у ливарних формах і стрижнях**

Процес твердіння і охолодження виливка супроводжується тепловіддачею до форми, яка, залежно від інтенсивності цього процесу і власних теплофізичних властивостей, прогрівається по перерізу за певним законом [18, 35, 134, 135, 137, 143, 145, 146, 154].

На відміну від виливка, у формі не відбувається зміни агрегатного стану (за винятком мікропроцесів підплавлення або термічної деструкції ЗК або добавок). З першого погляду, визначення розподілу температур по її перерізу має бути більш простим у математичному плані.

З іншого боку, форма являє собою капілярно-пористе тіло, яке складається із часток наповнювача, плівок та манжет ЗК, а також повітряно-газових пор між твердими частками [5, 10, 11, 82, 83, 103-107, 118, 134, 145]. Теплоперенесення у такому матеріалі з фізичної точки зору є дуже складним процесом. Для подолання цієї важливої проблеми проведено багато експериментів, у результаті яких встановлено значення теплофізичних параметрів формувальних і стрижневих сумішей різних видів [18, 35, 103, 160]. Ці константи можуть бути використані під час розрахунків.

На жаль, значення теплофізичних параметрів установлено не точно. У різних джерелах вони для однієї і тої ж суміші значною мірою відрізняються, як видно із даних у табл. 1.1.



Таблиця 1.1

## Теплофізичні властивості сумішей для виготовлення ливарних форм

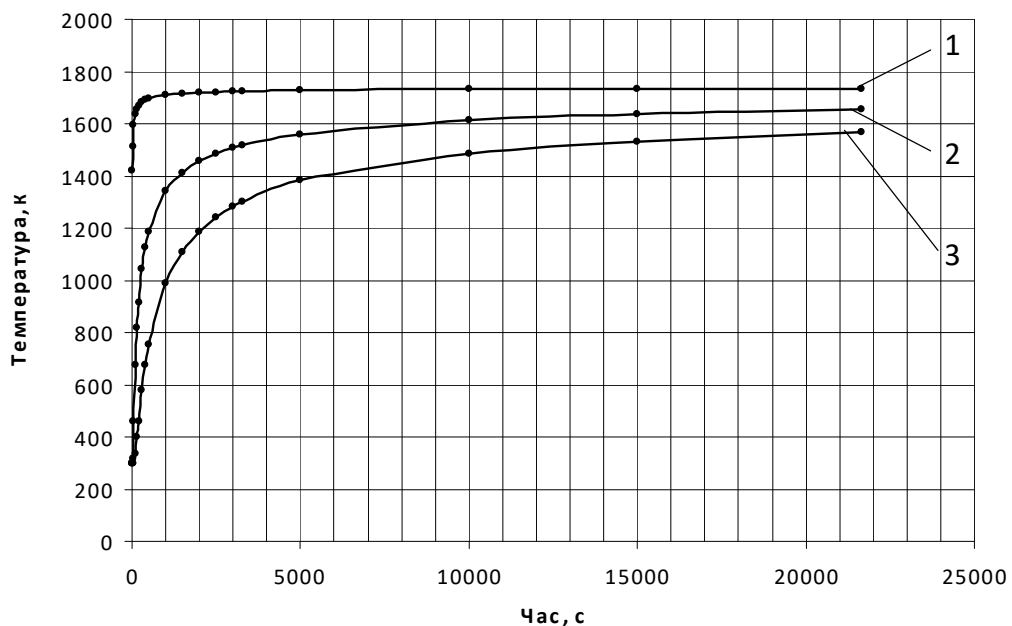
Властивості формувальних сумішей					Джерело інформації
питома теплоємність $C, \frac{Дж}{кг \cdot K}$	коефіцієнт теплопровідності $\lambda, \frac{Вт}{м \cdot K}$	густина $\rho, \frac{кг}{м^3}$	теплоакумулювальна здатність $b, \frac{Вт \cdot c^{\frac{1}{2}}}{м^2 \cdot K}$	коефіцієнт температуро-провідності $a, \frac{м^2}{с}$	
Піщано-глинясті суміші у сирому стані					
1740	0,947	1600	1628	$3,4 \cdot 10^{-7}$	[18]
1425	0,840	1600	1383	$3,6 \cdot 10^{-7}$	[107]
1080	0,384	1600	830	$2,1 \cdot 10^{-7}$	[149]
1670	0,700	1600	1380	$2,6 \cdot 10^{-7}$	[103]
1050	0,290	1800	740	$1,5 \cdot 10^{-7}$	[35, 105]
1090	1,037	1730	1396	$5,5 \cdot 10^{-7}$	[156]
1280	1,080	1600	1500	$5,6 \cdot 10^{-7}$	[157]
Піщано-глинясті суміші у сухому стані					
1080	1,280	1650	1510	$7,0 \cdot 10^{-7}$	[18]
840	0,170	1700	493	$1,2 \cdot 10^{-7}$	[35, 105]

Це негативно впливає на точність розрахунків. Бройтман О. А. пропонує визначати локально-ефективні (характеризують теплову взаємодію на поверхні метал-форма) та інтегрально-ефективні (характеризують сумарне теплопоглинання форми) значення теплових параметрів [158]. Але наведена методика їх визначення є складною і багатофакторною. Найкращим методом залишається практичний експеримент.

Позитивним моментом є те, що у наукових роботах після 2000 року відсутні помилкові твердження: наприклад, якщо температура заливання сталі 1600 °С, то стрижень має повністю прогрітися до цієї температури. Проте часто твердження є такими, які призводять до невірному вибору формувальних матеріалів і, як наслідок, браку литва. Наприклад, стрижень із ЗК органічної природи з термічною стійкістю 700 °С обов'язково легко вилучиться із сталевого вилівка, тому що така або більша температура

гарантовано буде по усьому перерізу стрижня. При цьому не враховують товщину стінок виливка і відповідно тривалість контакту стрижня з виливком. Очевидною стає необхідність визначення реальної теплової картини у ливарних формах, а в першу чергу в стрижнях.

При визначенні теплових полів у ливарних формах, як і у виливках, на практиці схиляються до розрахунків за методами Стефана – Шварца або кінцевих різниць [35, 103]. В першому випадку не враховують залежність температури контакту метал – форма від часу (вона є сталою, як видно із формули 1.2), а тому в результаті розрахунків виходить монотонне нагрівання форми навіть у разі охолодження виливка до середніх і низьких температур [159, 160]. На рис. 1.1 наведено результат визначення теплового поля ливарного стрижня, який виконує внутрішню порожнину діаметром 50 мм у товстостінному циліндричному виливку діаметром 250 мм із вуглецевої сталі.



1 – 1 мм від поверхні виливка; 2 – 12,5 мм від поверхні виливка; 3 – в центрі ливарного стрижня

Рисунок 1.1 – Результати розрахунку зміни температури в різних частинах ливарного стрижня діаметром 50 мм на основі кварцового наповнювача в контактi із сталевим виливком з товщиною стінки 100 мм

Початком розрахунку вважається момент завершення заливання форми, кінцем – охолодження виливка до температури 1000 °С. Значення температур у різних точках ливарного стрижня визначено за формулою С. Шварца:

$$T_C = T_K - (T_K - T_{C0}) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2 \cdot \sqrt{a_C \cdot \tau}}\right), \quad (1.8)$$

де:  $T_C$  – температура стрижня на відстані  $y$  від контактної поверхні, К;

$T_K$  – температура контактної поверхні, К;

$T_{C0}$  – початкова температура стрижня, К;

$y$  – відстань від контактної поверхні, м;

$a_C$  – коефіцієнт теплопровідності стрижня, м<sup>2</sup>/с;

$\tau$  – розрахунковий момент часу, с.

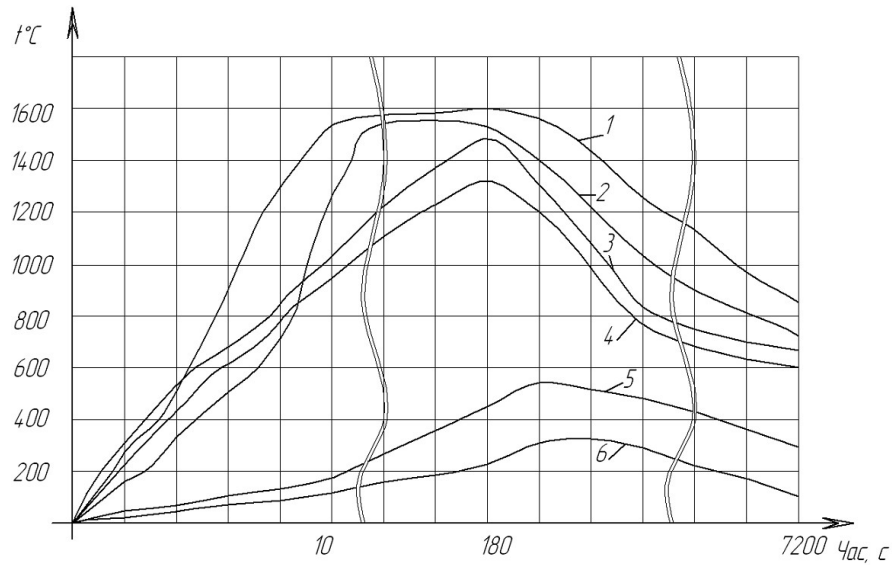
Виявилось очевидним, що межею використання цього методу є момент завершення твердіння виливка, після якого необхідно враховувати зниження температури поверхні виливка і, відповідно, форми.

Для реалізації методу кінцевих різниць, вперше запропонованого у 1941 р., необхідно задати закон зміни температури робочої (внутрішньої) і зовнішньої поверхні форми [161]. У разі стрижня задача ускладнюється, оскільки він, як правило, не має зовнішньої (протилежної від виливка) поверхні, а другою його розрахунковою границею є центр.

Зміну цих граничних температур аналітично не визначено. У практичних розрахунках приймають температуру поверхні форми на етапі охолодження рівною температурі заливання або температурі твердіння сплаву. Динаміку зміни температури поверхні форми і виливка не враховують. Логічно припустити, що поверхня форми стрімко нагрівається після контакту з розплавом, але аж ніяк не стає рівній температурі розплаву з самого початку. Відповідно, поверхня виливка охолоджується також досить інтенсивно, але для обох швидких теплових процесів відсутні аналітичні методи розрахунків.

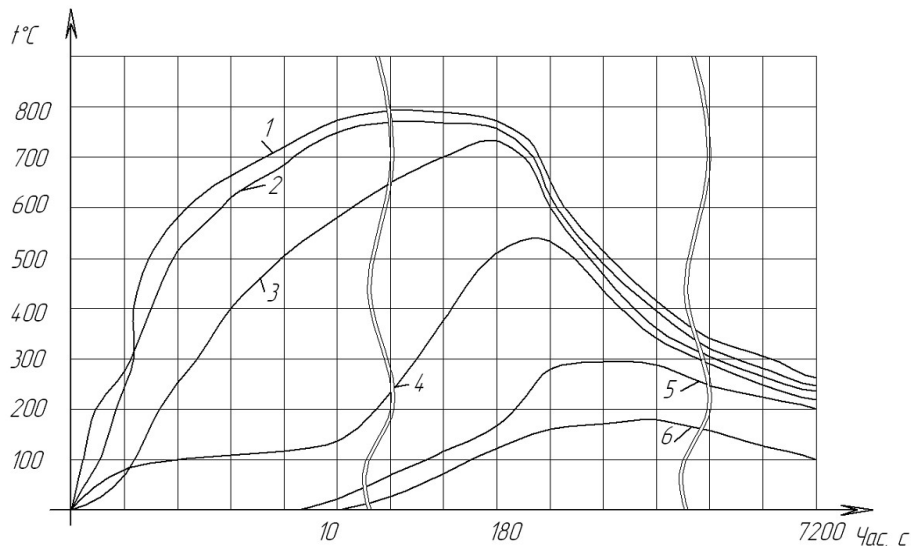
В результаті експериментальних досліджень для сталевих та алюмінієвих виливків встановлено нагрівання поверхні форми у перші 180 с [142, 162], після чого вона разом із виливком охолоджується. Форма, виготовлена із суміші на основі рідкого скла, прогривається на поверхні при заливанні сталлю 25Л до максимальної температури протягом 180 с (рис. 1.2). При заливанні такої ж форми сплавом на основі алюмінію АК7,

поверхня нагрівається до максимальної температури протягом того ж самого часу (рис. 1.3).



1 – у виливку на глибині 25 мм; 2 – у виливку на глибині 5 мм; 3 – на поверхні розділу метал-форма; 4 – у формі на глибині 2 мм; 5 – у формі на глибині 10 мм; 6 – у формі на глибині 30 мм [162]

Рисунок 1.2 – Експериментально визначена зміна температур виливка (сталь 25Л, температура заливання 1630 °С) та ливарної форми (суміш з рідким склом)



1 – у виливку на глибині 25 мм; 2 – у виливку на глибині 5 мм; 3 – на поверхні розділу метал-форма; 4 – у формі на глибині 2 мм; 5 – у формі на глибині 10 мм; 6 – у формі на глибині 30 мм

Рисунок 1.3 – Експериментально визначена зміна температур виливка (сплав АК7, температура заливання 800 °С) та ливарної форми (суміш з рідким склом) [162]

Тобто при заливанні різних сплавів із різними температурами та теплофізичними властивостями у формі отримуємо однаковий характер кривих нагрівання. Ймовірно, тривалість вирівнювання температур поверхонь форми і вилівка залежить лише від теплофізичних властивостей форми та не залежить від її початкової температури та температури і властивостей сплаву. Отже, теоретично можна визначити параметр, який покаже тривалість цього перехідного процесу і стане дуже важливим аргументом для визначення динаміки зміни температурних полів.

Розрахунки можливі також за формулами, наведеними у [150, 163, 164], але вони не враховують зміну температури контакту метал – форма в процесі охолодження вилівка.

В. В. Ясюков виконав розрахунки температурних полів ливарних стрижнів за оригінальною методикою, яка дає більш чіткі результати [165]. Але у розрахунках також відсутній параметр часу, що позбавляє розрахунок динаміки.

Результати експериментів і розрахунків підтверджують те, що ливарні стрижні нагріваються до значних температур тільки у поверхневих шарах, у той час як внутрішні шари прогріваються незначною мірою – як правило, не більше 800 °С [159, 160, 166]. Однак за останні декілька десятиріч дані щодо теоретичного опису цих процесів поодинокі і не несуть нової інформації. В основному вони являють собою математичний апарат на основі вже відомих приблизних формул для побудови програмного забезпечення [13, 36, 135-143, 155].

Аналітичних методів розрахунку зміни температури поверхні форми (стрижня) так і не розроблено. Тому сучасні приклади визначення розподілу температур по перерізу стрижня не можна вважати достовірними. Особливо це стосується дрібних стрижнів, коли весь час перебування вилівка у формі обмежений хвилинами, а процес взаємодії стрижня із розплавом триває не більше секунди. Точне визначення температур для таких об'єктів дасть змогу кардинально уточнити методи розрахунку теплових полів і зробити належні висновки щодо вибору складу стрижневих сумішей.

### 1.2.3 Взаємозв'язок теплових та фізико-хімічних процесів у ливарних формах і стрижнях

Нагрівання та значний температурний перепад у формі (стрижні) призводять до ряду процесів і перетворень, які мають значний вплив на формування якості вилівка [6, 10, 11, 82-86, 96, 103, 105]:

1. Видалення вологи. Волога міститься у сумішах у вигляді вільної води, міжпакетної (у формувальних глинах) [10, 11, 82-84, 105, 167], іммобілізованої (у піщано-рідкоскляних) [10, 110, 111], конституційної у різних матеріалах [10, 83, 168], кристалогідратної у піщано-цементних або піщано-фосфатних сумішах [10, 82, 83]. Наслідками виділення вологи є утворення водяної пари або водню, які призводять до виникнення газової пористості, ужимин, розчинення надлишкової кількості газу в металі, посилення пригару [10, 82-84, 96, 103, 105, 106].

2. Теплове розширення наповнювача [10, 11, 82, 83, 168, 169]. Чим більшим є прогрівання форми, тим більші значення теплового показника розширення, що позначається на геометричній точності литва.

3. Розпад органічних складових із виділенням газоподібних продуктів. В першу чергу це стосується органічних ЗК, які мають температури деструкції у межах від 300 до 800 °С [10, 22, 75, 82, 83, 95].

4. Розпад неорганічних складових – карбонатів, сульфідів, сульфатів та деяких інших, що є шкідливими домішками у вогнетривких наповнювачах. Результатом є утворення небезпечних для металу вилівка газоподібних продуктів (оксиди вуглецю або сірки) [10, 11, 82, 83, 105].

5. Розплавлення подвійних, потрійних і більш складних евтектик у суміші. Джерелом виникнення цих евтектик можуть бути поєднання різних наповнювачів, наявність шкідливих домішок, використання матеріалів із недостатньою термостійкістю. Розплав може вступити в хімічну взаємодію з цими евтектиками, внаслідок чого утворюється пригар [11, 82, 83, 95, 105, 106].

6. Модифікаційні перетворення наповнювача суміші, які відбуваються із зміною питомого об'єму матеріалу [10, 11, 82, 83, 168-170], що також позначається на геометричній точності литва.

Кожному із розглянутих процесів відповідає своя температура. Тому вивчення на теоретичному рівні динаміки прогрівання ливарних стрижнів та її математичний опис є важливим інструментом для керування вказаними процесами і забезпечення якості литва.

### **1.3 Зв'язувальні компоненти та їх історична роль**

#### **1.3.1 Вимоги до зв'язувальних компонентів та їх класифікація**

Сучасні досягнення в галузі хімії органічних та неорганічних полімерів дають широкі можливості для вибору нових зв'язувальних компонентів [11, 29, 82, 83, 171-173]. При цьому використання створених матеріалів у ливарних технологіях можливе виключно за умови їх відповідності ряду специфічних вимог, однією з яких є наявність безпосередньо зв'язувального потенціалу, тобто здатність забезпечувати твердіння суміші на основі вогнетривкого наповнювача (кварцового піску, циркону, хроміту тощо) [10, 11, 83, 103, 105].

В результаті процесу твердіння, або структурування, суміш повинна мати мінімальну міцність при стисканні для стрижнів – 1,5 МПа, для форм – 0,2...1,0 МПа. Вказані показники міцності називають «маніпуляторними», тобто такі, які забезпечують можливість проведення із стрижнем або формою ряду маніпуляцій: зйом півформи з модельної плити, вилучення стрижня з ящика тощо [10].

Зв'язувальний компонент у складі формувальної або стрижневої суміші повинен мати достатню вогнетривкість і бути хімічно інертним до розплаву металу, що заливається. Під час твердіння і охолодження вилівка має бути забезпечена податливість, а після остаточного охолодження форма та стрижень

мають значною мірою втратити міцність. Більшість зв'язувальних компонентів, в першу чергу майже всі неорганічні з них, мають високу міцність не тільки після виготовлення форми, а й після твердіння в ній виливків, тому процес вибивання потребує значних енерговитрат [10, 11, 82, 83].

Узагальнюючи накопичений досвід щодо розроблення, вивчення та використання ЗК, вимоги до них слід сформулювати наступним чином [10, 11, 82, 83]:

1. Належний рівень міцності (цифрові показники наведено вище).
2. Забезпечення технологічних властивостей суміші (текучість, ущільнювальність, формувальність, липкість, живучість тощо).
3. Регульований термін твердіння.
4. Мінімальна здатність до поглинання вологи (гігроскопічність).
5. Максимальна пропускна здатність (газопроникність) суміші.
6. Мінімальне виділення газоподібних речовин під час нагрівання (газотвірність).
7. Достатня термічна стійкість (вогнетривкість).
8. Хімічна інертність до розплавів, які заливаються.
9. Забезпечення податливості суміші.
10. Забезпечення мінімальної трудомісткості вибивання виливків із форм і стрижнів із виливків (вибиваємість).
11. Довговічність (можливість повторного або багаторазового використання).
12. Недефіцитність і низька вартість.
13. Нетоксичність, нерадіоактивність, пожежна і екологічна безпека.

Матеріалів, які відповідають усьому комплексу вимог, поки не виявлено.

Для загальної класифікації і порівняння ЗК найбільшого визнання набула система А. М. Лясса. Основою для цієї системи є природа ЗК, їх характер твердіння та питома міцність [10, 11, 82]. Кількість розроблених і впроваджених у виробництво ЗК з часом збільшується, а наукові основи класифікації залишаються незмінними. Незрозумілим залишається термін «проміжний характер твердіння». Тобто при одних умовах ЗК зміцнюється



зворотно, а в інших випадках – ні. Це протирічить природі матеріалів. Крім цього, деякі ЗК помилково розташовано у класифікаційній таблиці не на своїх місцях. Наприклад, цемент віднесено до зворотного характеру твердіння, а всі фосфати – до незворотних.

Для успішної реалізації в ливарних цехах процесів виготовлення форм і стрижнів, особливо якщо мова йде про впровадження нових матеріалів, необхідно чітко усвідомлювати сутність фізико-хімічних процесів, які відбуваються під час твердіння сумішей. Твердіння формувальних (стрижневих) сумішей із різними ЗК зумовлюють фізико-хімічні процеси, які на сьогодні систематизовано наступним чином:

– згідно першої схеми, твердіння відбувається у три етапи: змочування зв'язувальним компонентом часток наповнювача і утворення адгезійного зв'язку; формування гелю ЗК та початок утворення когезійного зв'язку; під дією зовнішніх факторів (для смоляних сумішей) або самоплинно (рідке скло, етилсилікат) полімеризація (поліконденсація) та власне твердіння [10, 174-176].

– згідно другої схеми, твердіння суміші відбувається у два етапи: утворення адгезійного зв'язку з наповнювачем; після цього ЗК вступає в хімічну реакцію із затверджувачем, при чому утворюються неорганічні полімери з невисоким ступенем полімеризації [10, 83, 116, 176, 177]. Полімери можуть утворюватися і при нагріванні (фосфатні зв'язувальні компоненти без затверджувачів, сольові системи) [10, 20, 116], але в такому разі тверднення буде лише поверхневим, всередині стрижнів процеси відбуваються не повною мірою [176].

– третя схема передбачає утворення кристалогідратних зв'язків. Основними матеріалами, які тверднуть за цією схемою, є гіпс і цемент [10, 11, 83, 172, 173, 178].

Проте наведені схеми не відображають усієї різноманітності процесів, які відбуваються всередині стрижневих сумішей. Тому на сьогодні загальноприйнятої класифікації сумішей за механізмом твердіння не існує, що також стримує розвиток ливарної науки і технології.

### 1.3.2 Хронологія використання зв'язувальних компонентів

Аналіз багаторічної історії розвитку технологій ливарного виробництва, наукових і практичних досліджень показує, що в різні часи надавали перевагу не усім із наведених у попередньому пункті вимогам до ЗК. Загалом їх відомо більше 200, але зараз використовують у складі стрижневих сумішей лише деякі із них [10, 11, 82, 83].

У табл. 1.2 наведено аналіз відповідності викладеним вимогам, а на рис. 1.4 – хронологічну схему використання різних ЗК.

Таблиця 1.2

Загальна характеристика зв'язувальних компонентів для стрижневих сумішей

Вимоги за п. 1.3.1	Відповідність зв'язувальних компонентів указаним вимогам («↑↑» значна перевага, «↑» відповідає, «–» на достатньому рівні, «↓» не відповідає, «↓↓» значний недолік)							
	масла	полі-сахаради	ЛСТ	цемент	рідке скло	фосфати	смоли	соле-кераміка
1	↑	↑	↓	↓	↑	↑	↑↑	↑
2	–	–	↑	–	–	–	↑↑	↓
3	↑	↑	–	↓	↑	↑	↑	↓
4	↑↑	↓	↓	–	↑	↑	↑	↓
5	↑	↑	↑	↑	–	↑	↑	↓
6	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↓	↑
7	↓	↓	↓	↑	–	↑	↓	↑
8	↑	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑
9	↑	↑	↑	–	↓	↑	–	↓
10	↑	↑	↑	–	↓↓	↑	↑	↑
11	↓	↓	↑	↓	↓↓	–	↓	↑
12	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↓	–
13	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↓↓	↑

До стрімкого розвитку технологій хімічного синтезу ливарне виробництво використовувало матеріали, які є природною сировиною або продуктами її оброблення: рослинні олії (лляну, конопляну та інші) та полісахариди (патока, декстрин) [10, 11, 82, 83, 105].

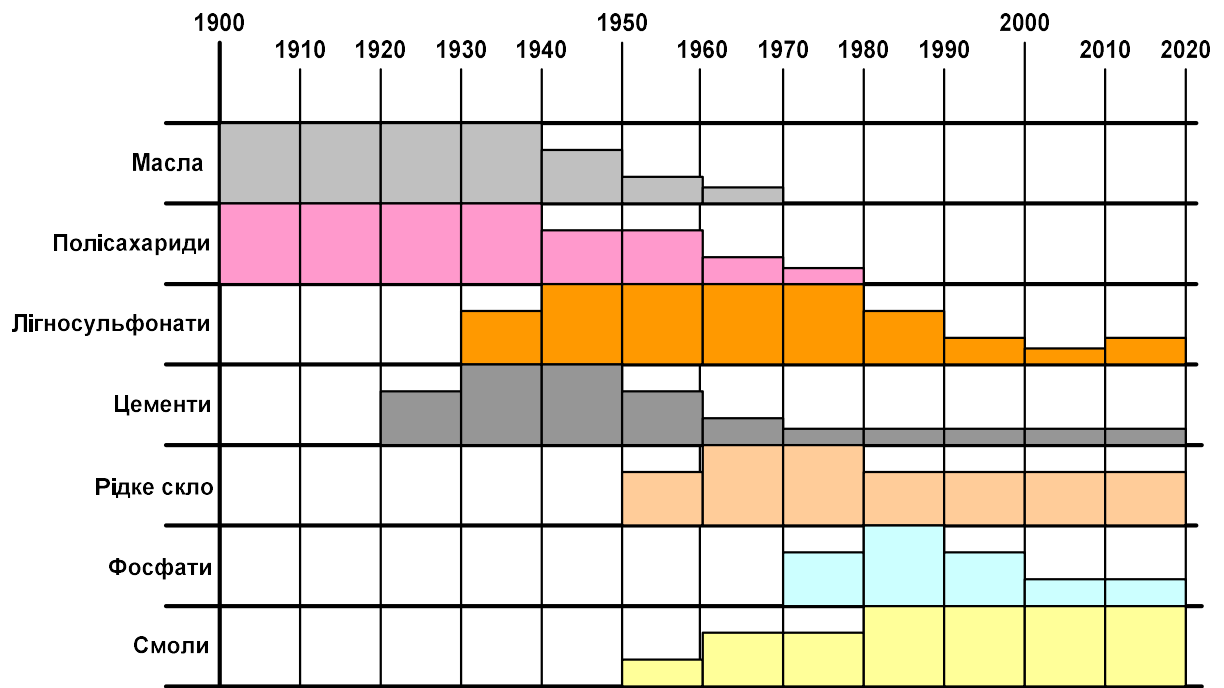


Рисунок 1.4 – Хронологічна схема використання зв'язувальних компонентів у ливарних технологіях

В середині ХХ ст. розроблено модифіковані масляні та полісахаридні ЗК, які отримували методами хімічного синтезу – УСК, КО, ПТ та інші [10, 11, 82, 181, 183]. Головними недоліками сумішей із цими ЗК були неможливість їх холодного зміцнення та великі обсяги газовиділення.

На основі лігносульфонатів технічних (ЛСТ) розроблено ряд ефективних ЗК, у т. ч. синтетичних, безпосередньо для потреб ливарного виробництва [11, 133, 179, 180]. Ці матеріали мають низькі показники питомої міцності та термічної стійкості.

Першим із неорганічних ЗК хронологічно став цемент [10, 83, 177]. Недоліками цементних сумішей є тривалість процесу твердіння та висока витрата ЗК. На сьогодні створено каталізатори твердіння цементних сумішей, а також модифіковані сорти високоміцних цементів [83, 172, 173, 177, 181], які використовують в індивідуальному і дрібносерійному виробництві [83], а також у нових спеціальних способах лиття [182].

У середині 50-х рр. із будівельної промисловості було залучено новий матеріал – рідке скло (РС), на основі якого розроблено новий на той час клас сумішей – самотвердні або холоднотвердні [10, 11, 110, 111, 183]. Найбільш

ефективним для цих сумішей, як показано в ряді наукових робіт, є використання рідких ефірних затверджувачів у поєднанні з продуванням CO<sub>2</sub> або окремо [10, 25, 82, 83, 112, 132, 184].

Найбільш значним недоліком сумішей із РС є дуже велика робота вибивання стрижнів із виливків [10, 82, 83, 177, 185 та ін.]. Для вирішення цієї технічної проблеми протягом 60-х рр. ХХ ст. – початку ХХІ ст. було виконано багато наукових робіт, але остаточного рішення так і не знайдено. Вказані особливості стали причиною пошуку і розроблення нових ЗК.

Солекерамічні ЗК займають особливу нішу в технологіях лиття і не конкурують із іншими. Їх використання пов'язано з виконанням внутрішніх порожнин виливків у методі лиття під тиском [83, 186, 187].

Синтетичні смоли виникли у 50-х рр. ХХ ст. і були призначені спочатку для теплового зміцнення стрижнів. Наприкінці 60-х рр. було розроблено самотвердні піщано-смоляні суміші [188], в т. ч. із термостійкою фурановою смолою [119, 120] а згодом – ряд високопродуктивних процесів: із рідкими затверджувачами (Per-Set, Alpha-Set, No-Bake-Furan-) та з газоподібними затверджувачами (Linocure, Cold-Box-Amin, SO<sub>2</sub>-, Free-Radical, Beta-Set) [11, 83, 189, 190-196]. Разом із значним позитивом, синтетичні смоли внесли значні недоліки в процеси формоутворення. Вони містять токсичні компоненти (фенол, формальдегід, бензол, толуол, ізоціанати, фурфурол тощо), які значною мірою погіршують санітарно-екологічні умови праці [10, 19, 22, 82, 83, 197].

З точки зору екології, важливий у першу чергу загальний вміст смоли у суміші. Цей показник поступово зменшували із 3...4% в середині ХХ ст. до 0,8...1,0% сьогодні [83, 195, 198-200]. Проте це лише зменшує кількість викидів, але не усуває їх. Згідно систематизованих даних, на ливарні форми та стрижні приходиться від 30 до 40% (за масою) всіх токсичних викидів ливарного цеху. Відпрацьовані суміші не менш небезпечні, тому що залишки смол і затверджувачів поступово забруднюють ґрунти і ґрунтові води, збільшуючи показники техногенного забруднення території України [22].

На початку ХХІ ст. переважна більшість стрижнів виготовляється із сумішей на основі синтетичних смол. Решту ЗК використовують не більше ніж

для 10% промислового обсягу [201]. Зважаючи на подальше удосконалення екологічних норм, історична роль піщано-смоляних сумішей підходить до завершення, хоча успішні розробки нових смоляних ЗК продовжуються [24, 189, 202]. На заміну піщано-смоляним мають прийти суміші з неорганічними ЗК, аналогічні або кращі за комплексом властивостей. На сьогодні таких не розроблено, і це є науковою задачею.

Відомо ряд неорганічних ЗК, які мають обмежене використання. Відповідно, рівень вивченості цих ЗК і процесів їх твердіння значно менший. Наприклад, для приготування протипригарних покриттів використовують алюмінат натрію, проте він має невисоку питому міцність і потребує теплового зміцнення [203]. Сульфатні ЗК (сульфати Al і Mg) використовують у складі самотвердних водних протипригарних фарб [10, 82], для стрижнів обов'язково необхідне теплове зміцнення [204].

Оксихлорид Al, оксинітрати Al та Cr використовують у технології лиття за моделями, що витоплюються, для виготовлення оболонкових форм та керамічних стрижнів [11, 170]. Також у цій технології використовують кремнезолі (колоїдні розчині до 80% SiO<sub>2</sub> у воді) [11, 205, 206]. Для ливарних стрижнів ці ЗК не застосовують.

Перші спроби застосувати фосфатні ЗК у ливарному виробництві датуються серединою 70-х рр. ХХ ст. До середини 80-х рр. їх застосовували на багатьох підприємствах, у т. ч. із масовим характером виробництва. Відмічали значну екологічність, позитивний вплив на якість поверхні виливків, вибиваємість і здатність сумішей до регенерації [10, 20, 82, 83, 207, 208].

У попередні роки (2015 – 2022) відновлено наукові та практичні дослідження цих матеріалів у Китаї, Кореї, США та деяких інших країнах [209-213]. При цьому в ряді патентних праць, під впливом значного поширення синтетичних смол, термін «смола» застосовують до рідкого скла, фосфатів та інших неорганічних ЗК [214]. Дослідження цих матеріалів є найбільш актуальним.

## 1.4 Фосфатні зв'язувальні матеріали та методи їх отримання

### 1.4.1 Особливості хімічної будови та властивості фосфатів

Фосфати являють собою неорганічні солі наступного ряду кислот: ортофосфорна  $H_3PO_4$ , пірофосфорна  $H_4P_2O_7$ , метафосфорна  $HPO_3$ , триполіфосфорна  $H_5P_3O_{10}$  і гексаметафосфорна  $H_6P_4O_{13}$ . Перші три кислоти характеризуються поліморфізмом: при температурах  $215\text{ }^\circ\text{C}$  і  $300\text{ }^\circ\text{C}$  відбуваються їх взаємні перетворення. Останні дві кислоти відносяться до поліфосфорних та існують тільки у пересичених розчинах, але відомі їх стійкі солі (наприклад, триполіфосфат натрію) [29]. Таким чином, у складі стрижневих сумішей теоретично можуть утворюватися не тільки орто-, а також піро- або метафосфати.

Широке використання здобули фосфатні матеріали: як мінеральні добрива [215] (90% від усього обсягу), засоби для укріплення ґрунтів, харчові добавки (ортофосфорна кислота зареєстрована як добавка E338, триполіфосфат натрію  $Na_5P_3O_{10}$  – E451, метафосфат натрію  $(NaPO_3)_n$  – E452) [216], лікувально-профілактичні засоби (профілактика підвищеної кислотності та кам'яних хвороб), вогнезахисні розчини у деревообробній промисловості, вогнетривкі лакофарбові матеріали, активні компоненти у промислових і побутових мийних засобах (пом'якшувачі води) [217-220].

Визначальною для технології ливарних форм особливістю фосфатів є зв'язувальна здатність по відношенню до різних вогнетривких матеріалів [29, 172, 173, 221], яка пов'язана із їх кристалічною будовою, що у свою чергу зумовлено положенням фосфору в періодичній системі елементів [20, 30, 31, 222].

Фосфатні ЗК піддано глибокому вивченню починаючи з 40-х рр. ХХ ст. Їх розглядали як найбільш масову групу неорганічних цементів [29-31, 117, 172, 173, 221, 223]. На їхній основі розроблено клеї, замазки, композити [224], пористу кераміку [225], захисні антифрикційні покриття [226] бетони (у т. ч. вогнетривкі) [32, 227, 228].

Фосфатні суміші мають високу механічну міцність і термостійкість, вони майже не містять токсичних речовин. Завдяки особливостям фізико-хімічних процесів під час нагрівання до 600...1200 °С і подальшого охолодження, залишкова міцність сумішей при стисканні не перевищує 0,03...0,40 МПа, що забезпечує задовільну вибиваємість [116, 208, 178].

Суміші на основі фосфатів вважають екологічно чистими, оскільки вони мають нижчі межі виділення токсичних газів під час заповнення стрижневих ящиків сумішшю (0,05 мг/кг · год замість 8,9...214,0 мг/кг · год для піщано-смоляних сумішей) і під час зміцнення форм і стрижнів (0,01 мг/кг · год замість 1,0...37,8 мг/кг · год) [233].

Переважну більшість фосфатів наділено зв'язувальною здатністю, але за цим показником вони мають значні відмінності.

У ряді робіт підтверджено, що зв'язувальна здатність визначається наступними характеристиками: величина радіусу та іонний потенціал; співвідношення радіусів катіона і аніона; координаційне число аніона. Оптимальним співвідношенням іонних радіусів вважається 0,12...0,25. Тому найбільший зв'язувальний потенціал забезпечує використання двохвалентних катіонів, при розмірах катіонів 0,07...0,08 нм (табл. 1.3) [29, 230]. Із цієї таблиці стає очевидним вибір залізо- або магнійоксидних затверджувачів для формувальних сумішей, а також іонів Al і Cr для синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів [231-240].

За кінетичним фактором процеси утворення солей фосфорної кислоти з оксидами металів (табл. 1.4) поділено на 4 групи. Фосфати можуть утворитися у будь-якій із них, але, наприклад, в останній групі через дуже інтенсивну реакцію продукти не матимуть зв'язувальної здатності [29-31, 230].

Таблиця 1.3

## Атомно-кристалічні характеристики фосфатів [230]

Катіон	Іонний радіус $r_k$ , нм	Сила поля катіона, $\frac{n_e}{r_k^2}$	$\frac{r_k}{r_a}$ (аніон – $\text{PO}_4^{3-}$ )	Кoordинаційне число катіона
$\text{B}^{3+}$	0,025	17,24	0,08	4
$\text{Al}^{3+}$	0,057	9,23	0,19	4, 6
$\text{Cr}^{3+}$	0,064	7,3	0,21	6
$\text{Fe}^{3+}$	0,067	6,68	0,22	4, 6, 8
$\text{Mg}^{2+}$	0,074	3,65	0,24	4, 6, 8
$\text{Zn}^{2+}$	0,083	1,92	0,27	4

Ряд активності оксидів металів до  $\text{H}_3\text{PO}_4$  має наступний вигляд (за зростанням активності):  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  [32, 116, 117].

Замість оксидів для досягнення бажаної кінетики взаємодії з фосфорною кислотою часто застосовують гідроксиди, рідше – порошки чистих металів [29, 117, 231, 234].

Процеси твердіння фосфатних ЗК, які досить повно узагальнено Дж. Уайгантом [31], можуть відбуватися за однією із наступних схем: гідратація (утворення кристалогідратів); солеутворення (простий продукт взаємодії кислоти із оксидом); поліконденсаційні процеси у розчині.

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
$\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Co}_2\text{O}_3$ , $\text{SnO}_2$	більше 4,5	5,0...10,0	потрібна активація процесу кислотно-основної взаємодії
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{NiO}$ , $\text{CoO}$ , $\text{FeO}$ , $\text{CuO}$	3,3...4,3	2,5...4,5	тверднення при нормальних умовах
$\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{ZnO}$ , $\text{CdO}$	2,5...3,3	2,0...3,0	потрібне сповільнення процесу кислотно-основної взаємодії
$\text{CaO}$ , $\text{SrO}$ , $\text{BaO}$ , $\text{PbO}$	менше 2	1,4...2,0	потрібні надзвичайні заходи пасивування кислотно-основної взаємодії



Це зумовило нові галузі використання фосфатних ЗК як неорганічних клеїв або цементів. Їх застосовують для склеювання поверхонь, в т. ч. металевих [29, 172, 173, 221], для приготування вогнетривких бетонів і футерувальних мас [21, 29, 235, 241-244].

Фосфати кальцію застосовують в ортопедії для відновлення кісткової тканини [245-247], комплексні фосфати кальцію і цинку у стоматології для виготовлення пломб [29, 117, 248, 249], що свідчить про абсолютну їх екологічність та біосумісність.

Відмічаючи комплекс позитивних властивостей, слід особливо наголосити на екологічних проблемах використання водорозчинних фосфатів, в першу чергу натрію.

Триполіфосфат натрію (ТПФН) як поверхнево-активна добавка входить до складу більшості засобів побутової хімії (зменшує жорсткість води і покращує мийну дію порошку). ТПФН не вловлюється жодними очисними системами, внаслідок чого і потрапляє у водні екосистеми, де діє як добриво. Це призводить до бурхливого розквіту, а потім – до старіння озер, річок і морів [217, 218]. Один грам фосфатної сполуки спричиняє зростання 5...10 кг ціанобактерій і як наслідок масову загибель гідрофауни. Вода із вмістом таких бактерій непридатна з харчової точки зору [220]. Із річкових водних екосистем щорічно тисячами тонн ТПФН виноситься в моря [219].

У європейських країнах засоби побутової хімії містять обмежену кількість фосфатів або не містять їх взагалі (наприклад, в Австрії, Німеччині, Італії, Нідерландах, Норвегії, Швейцарії). Також містять нульову кількість фосфатів мийні засоби в Республіці Корея, Гонконгу, Таїланді, ПАР, Японії та США [217].

Це є глобальною проблемою світової екології, а в Україні обсяги використання поліфосфатів натрію є значними. Очевидно, що вирішення полягає в усуненні фосфатів із складу мийних засобів. Проте припинити їх виробництво не має можливості, оскільки вони є побічними продуктами

хімічних процесів виробництва фосфорних кислот та добрив, а тому зменшення обсягів їх виробництва технічно неможливе.

Очевидним є питання наукового та практичного дослідження варіантів застосування фосфатів натрію, які передбачають неможливість їх потрапляння до екосистеми. Одним із варіантів є технологічна галузь із замкненим циклом, наприклад ливарне виробництво.

#### **1.4.2 Застосування фосфатних матеріалів у ливарному виробництві**

Фосфатні ЗК застосовують у ливарному виробництві з середини 70-х рр. ХХ ст. [10, 11, 20, 29, 115, 250]. Формувальна (стрижнева) суміш вміщує ортофосфорну кислоту або фосфатний ЗК на її основі та обов'язково затверджувач, яким виступає у переважній більшості технологій оксид заліза або магнію. Такий вибір обгрунтовано попередніми науковими положеннями (див. табл. 1.3, 1.4), які на той час уже було сформульовано. Більше того, матеріали із високим вмістом цих оксидів поширені у ливарному виробництві.

Першими прикладами сумішей цього ряду є залізофосфатні [251-255]. Основними компонентами, які зумовлюють їх назву, є різні порошкові матеріали із вмістом оксидів заліза: трифолін, крокус, залізорудний концентрат; окалина, пил обнаждачування виливків; вагранковий, конверторний, доменний і сталеплавильний пил, шлами; побічні продукти хімічного виробництва тощо [10, 82, 83, 115, 176, 251, 256].

Пізніше з'явилися магнійфосфатні суміші, затверджувачами в яких є магнезит або хромомагнезит [238, 257-262].

Вказані типи сумішей відносять до кристалогідратних [10, 82, 263], оскільки до їх зміцнення призводить утворення кристалогідратів фосфатів Fe або Mg [29, 115, 250].

Продукти реакції ЗК і затверджувача – гідрати солей фосфорних кислот – мають власну міцність і адгезію до наповнювача, і в затвердженому стані являють собою неорганічні полімери [10, 32, 116, 208]. Склад таких

сполук –  $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , та багато інших, де Me – це Ba, Mg, Fe, Al, Cr, Ni [264].

Твердіння магнійфосфатних сумішей при нормальній температурі відбувається за рахунок утворення кислих фосфатів магнію кристалогідратного типу  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Фосфатні ЗК також утворюються в результаті взаємодії ортофосфорної кислоти при нагріванні до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  з  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , при нагріванні до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  з  $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ , а також при нормальній температурі – з  $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$  або  $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ . В усіх випадках спостерігається поява основної фази  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [29].

Найбільшу міцність мають фосфатні системи (без наповнювача) з оксидами магнію ( $26,0 \dots 38,4$  МПа при стисканні) і заліза ( $10,0 \dots 12,0$  МПа при стисканні) [10, 117].

Показником термостійкості можна вважати температуру плавлення утворених фосфатів. Для фосфорних солей заліза вона близька до  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , магнію – до  $1380\text{ }^\circ\text{C}$ , тому застосування оксидів магнію більше рекомендують для сталевих литва [10, 208].

Термін «металофосфатні суміші» слід віднести до тих, які замість ортофосфорної кислоти містять фосфатні ЗК, які являють собою спеціально приготовлені розчини в ортофосфорній кислоті оксидів алюмінію, хрому, магнію, бору, кальцію, цинку та деяких інших [28, 29, 209, 210, 247, 250, 265-273]. Такі суміші можуть не містити порошкових затверджувачів, а зміцнюватись при нагріванні (за Дж. Уайгантом [31]), через поліконденсаційні процеси в розчині завдяки вмісту оксидів металів безпосередньо в самому ЗК [20, 210, 236, 274-276].

Накопичено досвід застосування фосфатних ЗК для протипригарних покриттів, вогнетривких мас, точного литва [10, 21, 82, 83, 116, 207, 227, 241, 277-279]. Висока термостійкість дає змогу використовувати їх для виготовлення напівпостійних графітових форм, в яких отримують виливки до 1 т [280, 281].

Суміші з фосфатними ЗК використовували навіть для виготовлення водорозчинних стрижнів для лиття під тиском взамін солекерамічних композицій [279, 282-284].

Структура фосфатів має багато спільного із структурою силікатів: тетраедрична кристалічна ґратка; міжатомна відстань у тетраедрах  $\text{SiO}_4^{4-}$  – 0,162 нм, а в  $\text{PO}_4^{3-}$  – 0,155 нм; іонний радіус  $\text{Si}^{4+}$  – 0,039 нм,  $\text{P}^{5+}$  – 0,034 нм [20, 116, 264]. Вказані особливості кристалічної будови зумовлюють високу міцність формувальних сумішей на основі кварцових наповнювачів з фосфатними ЗК.

У компонентах і продуктах тверднення фосфатних сумішей немає токсичних речовин. Важливо те, що внаслідок нагрівання до високих температур їхня міцність значною мірою зменшується, що забезпечує зниження роботи вибивання стрижнів із виливків (залишкова міцність в інтервалі температур 600...1200 °С становить 0,03...0,40 МПа) [10, 11, 115, 116, 207, 208, 250]. Зокрема, для покращення вибиваємості рекомендують застосовувати комплексний затверджувач (наприклад  $\text{MgO} + \text{ZnO}$ ) [211, 238].

Суміші легко піддаються регенерації, і в них можливо використання до 90% звороту практично без втрати технологічних властивостей [10, 82, 83, 115, 116, 250, 285].

Для чавунного литва використовують суміші із вмістом 7% оксидів заліза і 5% фосфатного ЗК. Для сталевого литва – 4% оксидів заліза, 3% фосфатного ЗК. Суміші мають живучість 10...15 хв, газопроникність 200...300 од, міцність при стисканні через 1 год – 0,8...1,2 МПа [10].

Фосфатні суміші, особливо затверджені оксидами заліза, мають значно більшу теплопровідність (2,0...4,5 Вт/м · К), ніж інші неорганічні суміші (наприклад, рідкоскляні: 1,5...2,5 Вт/м · К). Це веде до прискорення охолодження виливків і формування більш дрібнозеренної структури та підвищення механічних властивостей виливків на 18...30% [286, 287].

Відмічають також знижену газотвірність піщано-фосфатних сумішей. За даними [288], їхня газотвірність у межах 1,7...2,2 см<sup>3</sup>/г, тоді як у піщано-

смоляних сумішей 10...25 см<sup>3</sup>/г, у піщано-рідкоскляних – 12...20 см<sup>3</sup>/г, у піщано-цементних – 2...7 см<sup>3</sup>/г,

Загально визначеними недоліками сумішей з фосфатними ЗК є неконтрольований хімічний склад оксидних затверджувачів, їх дефіцитність, складність регулювання живучості сумішей [10, 82, 83, 208, 256, 289, 290].

Використання фосфатних ЗК для виготовлення сталевих виливків призводить до насичення їх поверхневого шару товщиною до 1мм фосфором з 0,09 до 0,11%, кількість якого пропорційна вмісту фосфатів у формі [116, 277].

Насичення фосфором відбувається при температурах 700...1000 °С, коли в системі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> відбувається перетворення метафосфату алюмінію на ортофосфат з виділенням P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; крім цього, при температурах до 500 °С виділяється кристалогідратна вода. При температурах вище 1300 °С в результаті розпаду AlPO<sub>4</sub> відбувається подальше виділення P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [32]. Виділення фосфорного ангідриду з сумішей на алюмохромфосфатному ЗК відбувається при 1000...1200 °С, з магнійфосфатних сумішей – починаючи з 1200 °С [116, 117].

Найбільш повно вивчено кінетику фізико-хімічних перетворень при нагріванні для окремо взятих металофосфатних ЗК. Алюмофосфатний ЗК на початковій стадії перебуває у вигляді рідкого розчину, в якому виявлено основну фазу AlH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Після затвердіння та при подальшому нагріванні відбуваються перетворення AlH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O → AlH<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>(AlP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)·2...3H<sub>2</sub>O → Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> → AlPO<sub>4</sub> → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32]. От під час останніх двох перетворень і відбувається виділення P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, чого в ливарній формі треба уникати. Отже, під час синтезу нових фосфатних ЗК появу метафосфату алюмінію слід вважати небажаною, найбільш раціональною та безпечною формою є ортофосфат AlPO<sub>4</sub>, оскільки його термічний розпад не починається до 1500...1600 °С.

Схематично процеси фізико-хімічних перетворень у сумішах із фосфатними ЗК узагальнено як послідовні стадії: утворення нових фосфатів, поступове видалення хімічно зв'язаної води і перехід одно- і двозаміщених

фосфатів у тризаміщені, повільний розклад ЗК з виділенням фосфорного ангідриду і перехід його в керамічну форму [32, 117]. Таку закономірність встановлено для залізо-, магнійфосфатних сумішей. Щодо фосфатів, утворених із інших хімічних елементів, інформації недостатньо.

Початок 90-х рр. ХХ ст. ознаменувався стрімким розвитком сумішей з органічними ЗК, і дослідження фосфатів у ливарному виробництві, які були окремим науковим напрямом [20, 263, 291-294], на жаль, згорнулися. Тому, на відміну від сумішей з РС і смолами, кількість затверджувачів і технологічних схем зміцнення фосфатних сумішей незначна [10, 29, 82, 83, 115], а тому і поширення цієї технології було припинено. Зокрема, відомі способи зміцнення сумішей продуванням аміаком або аміном [282, 295, 296], триетаноламіном [297], обробленням електричним струмом [251] або мікрохвильовою енергією [209], але немає інформації про їх реальне використання. Додавання багатоатомних спиртів або карбонових кислот [298, 299], ЛСТ [236], хлориду алюмінію [280], фториду амонію [281], тетрабутоксититану [300] значно підвищує міцність, але забезпечує твердіння сумішей виключно при нагріванні.

Для підвищення фізико-механічних і технологічних властивостей сумішей використовують добавки: відходи виробництва гліцерину [233, 301]; вищі жирні спирти або поліакриламід [302]; соляну кислоту [232]; молочну кислоту [239]; лимонну кислоту [272]; емульсії лапролу [303]; ПАР (наприклад, алкілглікозид) [211], водний розчин аміаку [296].

Фосфатні суміші продовжують обмежено використовувати для ливарних стрижнів, які зміцнюються при нагріванні [267, 276, 304, 305] або оксидами заліза [26, 306], для теплоізоляційних оболонок надливів із алюмофосфатним і магнійалюмофосфатним ЗК [307], для пінокерамічних фільтрів [231]. Існують розробки холоднотвердних алюмофосфатних сумішей, які містять ортофосфорну кислоту і відходи металургійного виробництва [308, 309], але, на жаль, також не отримали поширення.

Китайськими вченими розроблено рідкорухому фосфатну суміш з оксидним затверджувачем [211].

У сучасних умовах активно поширюються наукові дослідження щодо застосування техногенних відходів у складі різних вогнетривких композицій, у т. ч. для ливарного виробництва [26, 227, 243, 265, 310-318]. Зокрема, фосфатні композиції холодного твердіння із використанням відходів перероблення металургійної сировини та виробництва феросплавів розробили і успішно впроваджують у виробництво С. І. Рєпях, І. О. Осипенко та В. Є. Хричиков [23, 27, 33, 34, 319, 320].

Фосфатні ЗК використовували також для приготування вогнетривких суспензій у литті за моделями, що витоплюються [270, 277, 300], але твердіння шарів оболонки відбувається дуже довго, при цьому очікуваного підвищення якості литва не досягнуто.

Для виготовлення вогнетривких виробів та вогнетривких бетонів, які мають багато спільного із стрижневими сумішами, також використовують фосфатні ЗК [29, 32, 213, 321].

З цією метою в роботах [29, 32, 322-326] вивчали результати взаємодії ортофосфорної кислоти з вогнетривкими матеріалами (корундом, шамотом, глиноземом, динасом, діоксидом цирконію, пірофілітом). Зміцнення вогнетриву відбувається внаслідок взаємодії кислоти або фосфатного ЗК з його наповнювачем. Наприклад, вогнетриви на основі  $Al_2O_3$  зміцнюються при 200...300 °С, на основі  $SiO_2$  – при 280...350 °С. У роботі [321] показано, що дрібнодисперсний корунд (менше 0,5 мм) навіть здатен повільно взаємодіяти з кислотою при нормальних умовах, те ж саме відмічають у роботі [323] про гідратні форми глинозему. Так утворюються алюмофосфатні й силікофосфатні зв'язувальні системи.

Проведено численні дослідження системи  $SiO_2 - P_2O_5$ . Висновком є існування пірофосфату кремнію і силікофосфатів змінного складу, в яких співвідношення  $SiO_2:P_2O_5$  змінюється в інтервалі 1,5...2,5 [322]. Утворення

силікофосфатів в інтервалі температур 300...1300°C встановлено також при дослідженнях фазового складу алюмосилікатних розчинів [32].

Досліджено також продукти хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти з деякими алюмосилікатами: муліт  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , каолінит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і пірофіліт  $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ . В результаті встановлено, що у цих системах принципово можливою є хімічна взаємодія при кімнатній температурі, однак її здійснення відбувається занадто повільно (10 діб і більше), що неприйнятно для стрижневої суміші. Для твердіння таких сумішей необхідним є нагрівання – щонайменше до 150 °C, а при нагріванні до 200 °C або 300 °C твердіння відбувається досить швидко (1...2 год) [29].

В результаті хімічної взаємодії каолініту з ортофосфорною кислотою при нагріванні встановлено появу кислих фосфатів алюмінію, частина з яких є аморфними. В результаті аналогічної взаємодії кислоти з пірофілітом виявлено лише аморфні фосфати, однак нагрівання до 900 °C призводить до їх переходу в кристалічний стан [29].

Після взаємодії ортофосфорної кислоти з каолініто-кварцовим цементом при нагріванні до 200 °C утворюється  $\text{AlPO}_4$  у формі кристобаліту. Також показано, що такий фосфат алюмінію термічно стабільний (не має поліморфних перетворень) до 1400 °C, а вже при 1400...1600 °C відбувається процес його термічного розпаду на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$  [32].

Взаємодію таких матеріалів як дистен, силіманіт або кіаніт з ортофосфорною кислотою не досліджено, отже відсутня інформація про кінетику процесів, фазовий склад та термічну стійкість потенційних ЗК.

Фосфати металів I і II груп періодичної системи, згідно наведеного у п. 1.4.1. [31, 32, 230], або не можуть бути стабільно синтезовано, або не мають зв'язувальної здатності. Проте цією якістю наділені полімерні фосфати, наприклад  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  або  $(\text{NaPO}_3)_n$ . Наявна також інформація про суміш, яка містить ортофосфат натрію або калію та алюмінієвий порошок і зміцнюється після нагрівання до 130 °C [327], а також про ХТС із фосфатом натрію [328].



У ливарному виробництві їх не розглядають як ЗК для стрижневих сумішей. Однак використовують триполіфосфат натрію як ЗК для протипригарних фарб [10, 82, 83]; його ж або гексаметафосфат у кількості 0,5...1,5% використовують як технологічні добавки до піщано-бентонітових суспензій для зниження їх в'язкості, що забезпечує зменшення витрат бентонітової глини у формувальній суміші [83, 329].

Окремі спроби використати поліфосфати натрію як ЗК відображено для стрижневої суміші у патентах [315, 327], для вогнетривкого бетону – у [275].

Щодо термічної стійкості фосфатів одновалентних металів, є тільки дослідження В. Уріха [330], який показав, що при нагріванні вони схильні до випаровування або термічної дисоціації, на відміну від фосфатів полівалентних металів. Також встановлено, що при переході від метафосфатів до піро- і ортофосфатів термостійкість збільшується. Проте інформації щодо конкретного фазового складу при різних температурах немає.

Поліфосфати натрію – це саме ті речовини, використання яких у мийних засобах призвело до екологічної катастрофи, і тому є потреба пошуку нової галузі запровадження великих обсягів цих сполук.

### **1.4.3 Синтез фосфатних зв'язувальних компонентів**

Ортофосфорна кислота, яку вводять до складу формувальних або стрижневих сумішей, не має зв'язувальних властивостей. Внаслідок взаємодії з оксидом заліза або магнію, утворюються кристалогідрати відповідних фосфатів, які і виконують роль ЗК [10, 82, 83, 115, 116 та ін.]. Таким чином, синтез ЗК відбувається безпосередньо у складі суміші, і швидкість цього процесу визначає термін її технологічної придатності.

Аналогічну схему синтезу фосфатних ЗК використовують у складі вогнетривких бетонів [29, 32, 321]. Різниця полягає в тому, що реакції взаємодії відбуваються не при нормальних умовах, а при нагріванні до 250...400 °С. Тут застосовують поєднання фосфорної кислоти із оксидами алюмінію у вигляді

корунду, шамоту, муліту; оксидом кремнію у вигляді динасу; оксидом цирконію у чистому вигляді або у складі циркону [32, 235, 242, 274, 279, 325].

Вогнетривкі наповнювачі, які використовують у ливарному виробництві (кварц, циркон, дистен-силіманіт) є кристалічними аналогами наведених речовин [10, 11, 82, 83, 168, 169] і тому вказані схеми синтезу фосфатних ЗК, очевидно, можна реалізувати і у складі стрижневих сумішей.

Найбільш поширеною технологією синтезу фосфатних ЗК є змішування розчину ортофосфорної кислоти з оксидами або гідроксидами перехідних металів [29, 116, 265, 273, 314, 321, 331, 332]. Такі процеси або подібні до них принципово не відрізняються у літературних джерелах середині-кінця ХХ ст., а також у найбільш сучасних публікаціях. До нагрітого розчину  $H_3PO_4$  додають в основному гідроксид алюмінію, оксиди хрому, бору, магнію, цинку, кальцію та деяких інших елементів [209, 210, 232, 237, 270, 271, 274, 313, 333, 334]. У результаті утворюється алюмофосфатний [232, 238, 239], алюмоборфосфатний [269, 295, 335, 336] та ряд більш складних комплексних ЗК [209-211, 270-273, 276, 313, 331], усі з яких представляють собою розчини або суспензії. Іони алюмінію містяться у переважній більшості перелічених ЗК, тому що утворюють найбільш термостійкі фосфати. Винятки складають цинкборфосфатний ЗК, який використовують для захисних покриттів [333], а також ЗК із малим терміном придатності – хромфосфатний [337] і цинкборкальційфосфатний [332].

Для підвищення комплексу властивостей майбутніх сумішей або вогнетривких композицій інколи на стадії приготування фосфатні ЗК модифікують органічними речовинами: амінами, жирними кислотами, ефірами [296]; багатоатомними спиртами та органічними карбоновими кислотами, сахарозою, глюкозою тощо [335, 336, 338]; молочною або полімолочною кислотою [239]; лимонною кислотою та поліакриламідом [272], карбамідо-формальдегідною смолою [240]. Зокрема, значного підвищення міцності досягають додаванням лимонної кислоти, ксиліту та D-сорбіту [211, 269], соляної кислоти [211, 232]. Модифікування сульфатом заліза та

кремнієвою кислотою призводить до зниження гігроскопічності сумішей [209], такого ж ефекту досягають після додавання рідкого скла [270, 339]. Додавання солей РЗМ підвищує живучість композицій [210].

Відомий процес модифікування алюмохромфосфатного ЗК метилолмочевиною, внаслідок якого утворюються складноєфірні сполуки, що знижують гігроскопічність та обсипаємість сумішей, підвищують їх живучість [340, 341]. З метою підвищення міцності та швидкості твердіння відомо [342] до складу сумішей додають будівельний гіпс або високо глиноземистий цемент, а також органічні добавки – ПАР або патоку-мелясу.

Зв'язувальний потенціал фосфатів прийнято оцінювати за рядом атомно-кристалічних характеристик (табл. 1.3, 1.4). Ці таблиці підтверджують доцільність використання наведених іонів для синтезу ЗК. Проте ця інформація стосується виключно ортофосфатів, а у складі ЗК і сумішей на їхній основі зустрічаються також інші їх форми, часто представлені полі- та метафосфатами [225, 343-345] які значною мірою відрізняються за атомно-кристалічними показниками.

Усі відомі варіанти отримання фосфатних ЗК можна узагальнити наступним чином:

- метал +  $H_3PO_4$ ;
- оксид металу +  $H_3PO_4$  (схема твердіння сумішей у ливарному виробництві);
- гідроксид металу +  $H_3PO_4$  (схема хімічного синтезу алюмофосфатних та інших рідких фосфатних ЗК);
- кислий фосфат +  $H_3PO_4$ ;
- сіль хімічно слабкої кислоти (наприклад, карбонат, титаніт, силікат, цирконат) +  $H_3PO_4$  [346].

Взаємодію ортофосфорної кислоти із матеріалами іншої хімічної природи вивчено мало. З наукової та практичної точки зору являє собою інтерес дослідження синтезу фосфатних ЗК із поширених у природі і зокрема у ливарних технологіях сполук лужних металів (натрію, калію). Вважається,

що сполуки активних металів дуже інтенсивно взаємодіють із кислотою, що не дає змогу утворити стабільний ЗК [29, 230], тому про варіанти синтезу фосфатів натрію, калію та інших активних металів відомо лише у виробництві скла [347] або електротехнічних виробів [348, 349].

Іншим науковим напрямом може стати дослідження взаємодії кислоти із неорганічними солями металів і таких кислот як сірчана, соляна, азотна. Дійсно ці кислоти сильніші за ортофосфору, і тому вона не має витіснити їх із солей. Дане твердження коректне при нормальних умовах, а дослідження при підвищених температурах можуть привести до інших висновків.

Для синтезу фосфатних ЗК частково залучено неорганічні солі металів: сульфат заліза [209], сульфат алюмінію [350], солі РЗМ [210], але вони виступають як модифікатори, а не основні активні компоненти.

Виняток складає ряд процесів синтезу фосфатів цирконію через реакції взаємодії фосфорної кислоти або фосфату металу із його водорозчинними неорганічними солями [351-354]. Областю застосування цього фосфату є не ЗК, а нанопорошки або захисні покриття на сталевих валках [226].

Також немає узагальнених даних про взаємодію ортофосфорної кислоти із власними солями або солями інших фосфорних кислот. У таких системах можуть відбуватися перетворення, виділення пересичених фаз тощо. Наприклад, у складі фосфатних ЗК ідентифіковано поліфосфати алюмінію [269].

Вивчення і систематизація цих процесів дасть змогу отримати нові матеріали із заданими властивостями для застосування їх у ливарній технології.

## **1.5 Технології виготовлення стрижнів та перспективи їх розвитку**

Розроблення і впровадження нових ЗК зумовило розвиток технологій виготовлення стрижнів. Стрижням приділяють особливу увагу, тому що за їх допомогою відтворюють найскладніші елементи конфігурації виливків,

внутрішні отвори та порожнини, у багатьох випадках без подальшого механічного оброблення [10-12, 82, 83, 119, 120].

У різні періоди часу, за даними [285], у ливарному виробництві застосовано більше 50 різних технологічних процесів виготовлення стрижнів і форм, більше 40 окремих видів зв'язувальних матеріалів, більше 300 різних протипригарних покриттів.

До середини ХХ ст. усі суміші були виключно теплового твердіння і передбачали використання сушильних плит [10, 11, 180, 285]. Ця технологія зараз мало використовується у ливарних цехах.

З появою самотвердних сумішей з'явилися і потім розвинулися технології виготовлення стрижнів в оснащенні, що значно підвищило їх розмірну точність [7, 83]. На рис. 1.5 показано приблизні межі використання наявних на сьогодні способів виготовлення ливарних стрижнів.

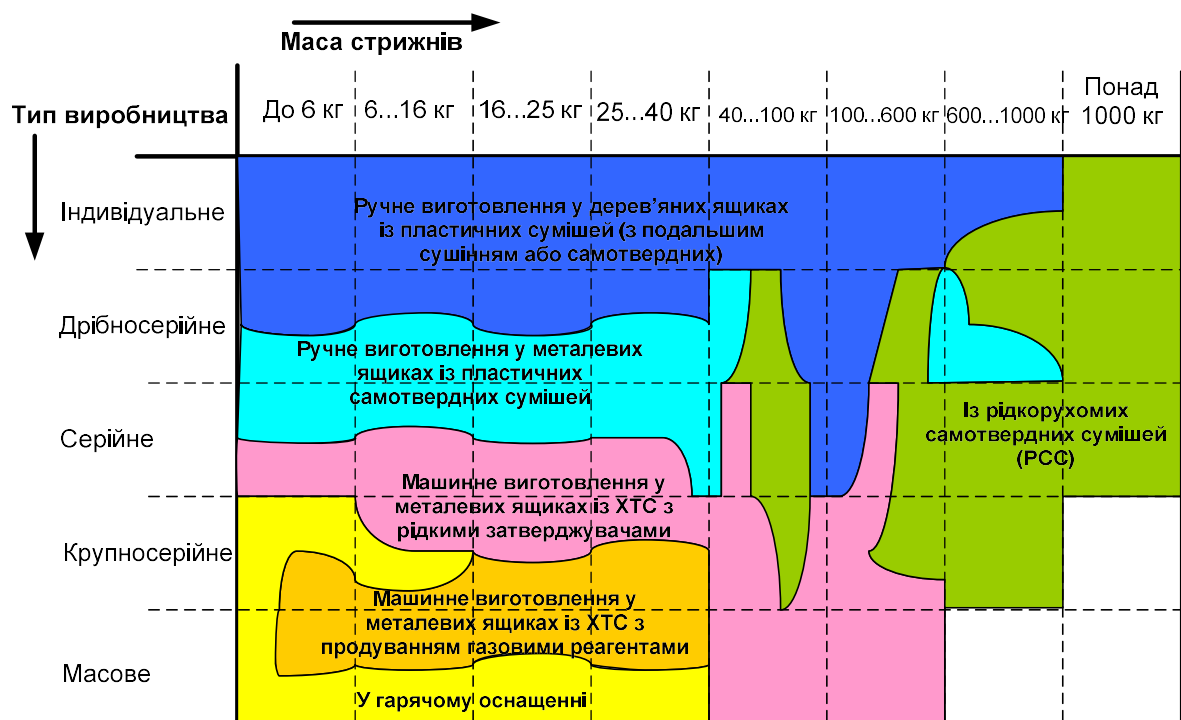


Рисунок 1.5 – Области застосування промислових технологій виготовлення ливарних стрижнів

Як видно, у серійному і масовому виробництві переважають технології виготовлення стрижнів в оснащенні.

Сучасна класифікація технологій передбачає «Hot-Vox» (гаряче оснащення з температурою більше 200 °C), «Warm-Vox» (температура 140...180 °C), «Beach-Vox» (температура 120...150 °C та продування гарячим повітрям), «Cold-Vox» (холодне оснащення) та окремо «Shell» (Кронінг-процес) [189].

Майже усі технології базуються на синтетичних смолах, проте екологічний вектор зумовив активне розроблення і запровадження неорганічних ЗК. Зокрема, фірмою «Laempe» розроблено і запроваджено аналог Alpha-Set процесу, де замість фенольної смоли використано рідке скло з ефірним затверджувачем [355], компанією Hüttenes-Albertus розроблено модифіковане боратами і фосфатами рідке скло «Cordis» із добавкою (затверджувачем) Anorgit, а компанією ASK Chemicals «Inotec» (також на базі PC) [189, 356]. Спроби запровадити ЗК на основі неорганічних солей металів «LKBinder» фірми «Laempe» у 90-х рр. XX ст. не були економічно ефективними [189].

При цьому відмічається, що зміцнення стрижнів у гарячому оснащенні дає змогу у 1,5...2 рази знизити витрату ЗК. Це, у свою чергу, призводить до полегшення вибиваємості та можливості регенерації (в окремих випадках навіть для сумішей, які містять рідке скло) [10, 100, 355, 357].

Суміші з фосфатними ЗК у ряді нових технологічних рішень також рекомендовано зміцнювати при нагріванні [210-212, 236, 239, 266, 276, 304, 316, 317]. Проте загальна кількість стрижнів, які зміцнюються в нагрітому оснащенні, не перевищує 18% [189].

Крім указаних технологій, поширених майже по всьому світу, відоме використання ряду альтернативних способів виготовлення стрижнів [66, 137, 358, 359]. Наприклад, виготовлення заморожених форм і стрижнів [13, 137, 360] забезпечує пришвидшену кристалізацію виливків, а суміш не містить екологічно небезпечних речовин.

Технологія інфрачервоного сушіння [10] та мікрохвильового сушіння [358, 359, 360-365] дають змогу прискорити процеси теплового зміцнення стрижнів. Мікрохвильову енергію застосовано також для процесу

приготування алюмохромфосфатного ЗК [209, 334], комплексних фосфатів Na-Ni-Co [348] та зміцнення вогнетривких виробів на основі ортофосфорної кислоти й рідкого скла [350].

Зміцнення стрижнів із магнітної суміші здійснюють в оснащенні із полюсними наконечниками під дією магнітного поля [366].

Сольові та солекерамічні стрижні виготовляють розплавленням суміші неорганічних солей з подальшою кристалізацією шлікеру, або спіканням попередньо сформованої або спресованої заготовки [83, 194, 284, 367].

Перспективним рішенням є зміцнення в гарячому оснащенні стрижнів із РСС. Для цього суміш запресовують у ящик зусиллям поршня, отримують оболонковий стрижень із розвиненою внутрішньою порожниною, що забезпечує податливість і вибиваємість [100].

Друк стрижнів із піщано-смоляних сумішей на 3D-принтерах [66, 360, 368] внаслідок низької продуктивності застосовують в індивідуальному виробництві для виробництва прототипів або одиничних деталей особливо відповідального призначення. Зокрема, відомий варіант виготовлення стрижнів із алюмофосфатним ЗК цим способом [269].

Актуальною практичною проблемою є використання звороту стрижневих сумішей. Як правило, для виготовлення безпосередньо стрижнів зворот не використовують, але його можна і потрібно залучати для форм, при чому вміст оборотної суміші може складати 90 і більше відсотків [10, 82, 83, 194]. Це можливо за умови відновлення властивостей наповнювача або його регенерації. Проте не усі ЗК дають таку можливість (табл. 1.5) [11].

Значною проблемою будь-якої формувальної суміші є насиченість стрижневою сумішшю з органічними ЗК. Оскільки на даний момент технологічно неможливо виключити потрапляння стрижневої суміші у формувальну в процесі вибивання форм, тому цілком зрозуміле прагнення технологів мінімізувати негативний вплив цих домішок на властивості оборотної суміші [10, 82, 83]. За укрупненими даними, кількість стрижневої суміші по відношенню до формувальної знаходиться у межах від 0 до 30%.

## Придатність до повторного використання сумішей із різними ЗК [11]

Придатні до багаторазового використання із стабільним рівнем властивостей	Придатні до повторного використання після часткової регенерації	Необхідна повна регенерація, переважно термічна	Регенерація практично неможлива
Формувальні глини, ЛСТ	Масла, полісахариди, цементи, гіпс, смоли карбамідні, фосфати	Смоли карбамідо-фуранові, фенол-формальдегідні, феноло-фуранові, поліфуранові	Рідке скло, гіпс, етилсилікат

Розроблення технології виготовлення стрижнів із новими ЗК має врахувати можливість регенерації та використання оборотної суміші з мінімальними негативними наслідками.

### 1.6 Постановка задач дослідження

Аналіз літературних даних показав ряд прогалин у багатьох напрямках ливарного виробництва, зокрема у процесах приготування стрижневих сумішей, та дав змогу уточнити постановку задач дослідження.

Встановлено, що основним недоліком сучасних стрижневих сумішей є використання екологічно небезпечних зв'язувальних матеріалів, повноцінної заміни яким на сьогодні немає. Щодо процесів синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів та їх використання у складі формувальних та стрижневих сумішей інформація носить фрагментарний характер.

Таким чином, в процесі досліджень необхідно створити нові екологічні зв'язувальні матеріали та стрижневі суміші на їх основі, до яких сформульовано наступний ряд вимог:

- утворення (синтез) зв'язувального компонента при відносно невисокій температурі (не більше 300...400 °С);
- утворення (синтез) зв'язувального компонента протягом незначного терміну часу (до 1 год);



- адгезія утворених фосфатних речовин до вогнетривкого наповнювача – кварцового піску;
- забезпечення міцності стрижневої суміші на основі кварцового піску не менше 2,0 МПа при стисканні;
- можливість реалізації процесів сумішоприготування на наявному високопродуктивному устаткуванні;
- забезпечення задовільної вибиваємості ливарних стрижнів за рахунок фізико-хімічних процесів деструкції у складі суміші або за рахунок водорозчинності створених зв'язувальних компонентів;
- використання у складі зв'язувальних компонентів і сумішей виключно екологічно безпечних матеріалів.

**Мета роботи:** Встановлення передумов та закономірностей виникнення неорганічних зв'язувальних речовин фосфатного класу в стрижневих сумішах під дією температури і дослідження впливу результату цього процесу на властивості ливарних стрижнів та якість поверхні дрібних виливків.

На шляху до досягнення вказаної мети сформульовано наступний ряд задач:

1. З числа прийнятих у дослідженнях вихідних матеріалів та умов виготовлення стрижнів визначити речовини, які під час синтезу в температурних межах від 150 до 350 °С набувають зв'язувальних властивостей щодо кварцового піску.
2. Визначити закономірності та особливості хіміко-термічної взаємодії пилоподібних кварцу, циркону та дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою та визначити умови утворення у таких сумішах фосфатних сполук зі зв'язувальними властивостями до вогнетривких наповнювачів.
3. Дослідити та розробити опис механізму і його термочасових параметрів хімічного утворення фосфатів алюмінію із зв'язувальними властивостями в системі сульфату алюмінію з ортофосфорною кислотою.
4. Розробити опис механізмів хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти з натрієвими та калієвими солями галогенових кислот, установити

термодинамічні умови утворення фосфатних зв'язувальних речовин у цих системах.

5. Встановити закономірності утворення зв'язувального компонента у системі ортофосфорної кислоти та триполіфосфату натрію залежно від температури та масового співвідношення реагентів.

6. Дослідити механізм термічних перетворень в інтервалі температур від 20 до 1000 °С фосфатних зв'язувальних речовин, утворених із неорганічних солей натрію та калію, та визначити зміни властивостей стрижневих сумішей із цими зв'язувальними компонентами при нагріванні.

7. Провести уточнення аналітичного методу розрахунку теплових полів ливарних стрижнів під час кристалізації та охолодження виливків, оцінити можливі проходження термохімічних перетворень у фосфатних стрижневих сумішах та на цій основі розробити рекомендації щодо їх практичного застосування.

8. Встановити хімічну послідовність, склад, кількість та умови утворення фосфатних зв'язувальних речовин під час контакту ортофосфорної кислоти із гідроксидом алюмінію при кімнатній температурі у сумішах на основі пілоподібного вогнетривкого наповнювача.

9. Встановити закономірності змін фізико-механічних властивостей стрижневих сумішей, що структуровані синтезованими в їхньому складі фосфатними зв'язувальними речовинами, від вмісту вихідних компонентів сумішей та температури їх нагрівання.

10. Визначити схильність стрижневих сумішей із розробленими зв'язувальними речовинами до утворення пригару на поверхнях виливків із залізовуглецевих сплавів, роботу вибивання стрижнів із виливків, розробити рекомендації щодо їх використання у ливарних цехах.

11. Провести порівняльний аналіз екологічної та економічної ефективності розроблених стрижневих сумішей та їх виробничих аналогів.

12. Впровадити наукові та технологічні розробки досліджень в навчальний процес.

## 1.7 Висновки по розділу 1

1. Робота, що направлена на створення нових екологічно безпечних зв'язувальних матеріалів для стрижневих сумішей, які використовують у виробництві дрібних виливків, є актуальною.

2. Відомі фосфатні ЗК у складі стрижневих сумішей та способи виготовлення ливарних стрижнів не повною мірою відповідають сучасним потребам ливарного виробництва, яке спрямовано на удосконалення технологій виробництва виливків з метою їх здешевлення, стабілізації якості литих деталей, скорочення використання матеріалів закордонного виробництва, прогнозованості результату виробництва виливків.

3. В числі потенційних матеріалів, які після взаємодії з ортофосфорною кислотою можуть утворювати фосфати із зв'язувальною здатністю до наповнювача стрижневої суміші, виділено пилоподібні вогнетриви (кварц, циркон, пірофіліт, дистен-силіманіт), алюмовмісні сполуки (алюмінієва пудра, глини різного мінералогічного складу, гідроксид алюмінію), неорганічні солі металів (сульфати, сульфіти, хлориди, броміди, нітрати) та полімерні фосфати натрію, відомості про зв'язувальні властивості яких на сьогодні відсутні.

4. Закономірності хіміко-термічної взаємодії кремнеземистих, цирконових та алюмосилікатних матеріалів з ортофосфорною кислотою носять фрагментарний характер. При цьому вважається, що вогнетривкий наповнювач стрижневої суміші – це виключно інертна складова суміші, яка має не вступати у хімічну взаємодію як із розплавом, який заливається, так і з іншими компонентами суміші.

5. Взаємодію ортофосфорної кислоти та сульфатів металів, зокрема алюмінію, з метою отримання фосфатних ЗК досліджено не було, а тому відсутній опис механізму хімічних перетворень у цій системі.

6. На сьогодні відомості щодо взаємодії ортофосфорної кислоти із солями галогенових кислот, а також про можливі продукти цих хімічних

реакцій та їх зв'язувальну здатність до кварцового піску відсутні, як і відсутні дані щодо результатів взаємодії ортофосфорної кислоти з полімерними фосфатами натрію та зв'язувальних характеристик продуктів такої взаємодії, продуктів взаємодії ортофосфорної кислоти із солями хімічно сильних кислот, відсутня інформація про фазовий склад та перетворення таких фосфатів під час нагрівання тощо.

7. Відомі аналітичні методи розрахунку температурних полів у виливках та стрижнях не забезпечують потрібну точність прогнозу теплових процесів, що відбуваються в стрижнях під час формування на них виливків і, відповідно, потребують належного корегування або уточнень.

8. На основі аналізу першоджерел сформульовано наукові проблеми, мету та визначено завдання досліджень.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ, ЕКСПЕРИМЕНТІВ, ОБРОБЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

#### 2.1 Аналіз та вибір матеріалів для синтезу неорганічних зв'язувальних компонентів

##### 2.1.1 Вогнетривкі наповнювачі

Як наповнювачі стрижневих сумішей використано піски на основі кварцу різного походження, показники яких наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Гранулометричні показники використаних пісків

Вид піску	Вміст глинястої складової, % мас.	Коефіцієнт однорідності, %	Середній розмір часток, мм	Марка за ГОСТ 2138-91
Дніпровський річковий	0,80...1,00	75...80	0,27...0,28	3К <sub>5</sub> О <sub>3</sub> 025
Оріхівський кар'єрний	1,50...1,70	75...80	0,23...0,24	5К <sub>2</sub> О <sub>2</sub> 02
Старовірівський кар'єр.	0,30...0,40	90...95	0,24...0,25	2К <sub>1</sub> О <sub>1</sub> 025
Гусарівський кар'єрний	0,80...1,00	85...90	0,22...0,23	3К <sub>1</sub> О <sub>1</sub> 02
Новопокровський кар'єр.	11,0...13,0	–	0,10...0,11	Ж <sub>3</sub> 01

Вміст глинястої складової визначали за ГОСТ 29234.1–91. Після цього проводили ситовий аналіз на тих же самих пробах (наважках) піску. Для цього просіювали наважки пісків на стандартному комплекті сит на приладі моделі 029 протягом 15 хв та обробляли результати за допомогою комп'ютерної програми «GranN».

Пилоподібний кварц марки КП 1 ГОСТ 9077-82 використано у вихідному стані (пилоподібна фракція – 95%, фракція 005 – 5%).

Пилоподібний циркон має аналогічний гранулометричний склад, і його також використано у вихідному стані.

Дистен-силіманіт пилоподібний (ГОСТ 10772-78) має аналогічний гранулометричний склад, і його також використано у вихідному стані.

Цирконовий пісок (концентрат) має середній розмір зерен 0,09...0,10 мм. Пірофілітовий пісок отримано з кар'єрного пірофіліту  $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$  у вигляді глиб шляхом подрібнення його в котковому змішувачі моделі 018М та просіювання через систему сит.

### 2.1.2 Неорганічні солі металів

Вибір матеріалів зумовлено літературними даними щодо прикладів їх застосування у технологіях ливарного виробництва та економічними міркуваннями. Усі наведені у цьому пункті матеріали (неорганічні солі металів) використано як основу для створення фосфатних зв'язувальних компонентів у розділі 5.

**Сульфат літію  $Li_2SO_4$**  (разом із сульфатами натрію, барію та заліза) використовують у складі сольових стрижнів [83], а також як добавку для прискорення твердіння піщано-цементних сумішей [118].

Прикладів застосування **карбонату кальцію  $CaCO_3$**  досить багато. Він входить до складу сольових стрижнів разом із карбонатом натрію і фосфатом натрію [83]. Також його використовують у композиціях для склеювання стрижнів на основі рідкого скла [83] або як модельну пудру [82]. Додавання  $CaCO_3$  до складу сумішей, із яких виготовляють оболонкові форми, сприяє усуненню поверхневих дефектів виливків. Ця речовина є основною складовою газотвірних патронів у надливах надатмосферного тиску [369], входить до складу відновлювальних шлаків для виплавлення сталі [370, 371], є рафінувальним флюсом для мідних сплавів [372], модифікувальним флюсом для магнієвих сплавів, рафінувальним для Al-сплавів [369]. Відомо також карбонатний ЗК, який застосовують спільно із карбонатом натрію для

приготування РСС кристалогідратного типу [177].  $\text{CaCO}_3$  використовують як наповнювач у протипригарних фарбах для Al і Mg-литва, а також як добавку у кокільних фарбах [156]. При литті алюмінієвих сплавів методом ЛВМ використовують як обсіпку для подальшого знеміцнення оболонок у воді [369]. Карбонатний пісок на основі цього матеріалу рекомендовано використовувати для керамічних обolonкових форм на основі рідкого скла, що усуває їх спікання [373]. Використовують  $\text{CaCO}_3$  також як добавку у піщано-смоляних сумішах гарячого зміцнення для забезпечення охолоджувального ефекту стрижнів [10]. Із інших прикладів відомо його використання для цементації сталі у твердому карбюризаторі для запобігання спіканню часток карбюризатора [374], або як пороутворювача для отримання спіненого алюмінію методом плавлення [375].

**Триполіфосфат натрію  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$**  має також досить багато прикладів використання. Його застосовують для активації глин [10, 83], для зниження в'язкості піщано-бентонітових суспензій, підвищення живучості і покращення вибиваємості сумішей з рідким склом [83, 370], прискорення твердіння піщано-цементних сумішей [83, 177]. Як окремий ЗК його використовують у протипригарних покриттях, які мають термостійкість більше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [10, 82, 83, 376].

**Карбонат натрію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**  також використовують широко. Його розглядають як добавку для активації глин [83], добавку для зниження в'язкості піщано-бентонітових суспензій [377] компонент сольової композиції (разом із іншими неорганічними солями) для виготовлення стрижнів, добавку 2,8...3,2% в композиції для склеювання стрижнів на основі рідкого скла [83]; прискорювач твердіння піщано-цементних сумішей [118] і сумішей з рідким склом [111]; піногасник у сумішах із ЛСТ, гелеутворювач у композиціях для виготовлення керамічних форм за постійними моделями [369]. Разом із карбонатом кальцію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  представляє собою ЗК кристалогідратного типу [177]. У роботі [378] карбонат натрію вважають самостійним ЗК кристалогідратного класу. Цей

матеріал є основою для приготування силікатної глиби [82]; складовою покривних флюсів для латуней і рафінувальних флюсів для алюмінієвих бронз [369, 379]; основою флюсів для плавлення сплавів благородних металів, активним компонентом для виділення золота із комплексних розчинів [380]. У кварцовому піску його вважають мінералізатором, який знижує температуру кристобалітизації до 1250...1300 °С; у цирконі він сприяє його розпаду на діоксид цирконію та кристобаліт [170]. Карбонат натрію використовують для десульфурації чавуну під час позапічного оброблення [371, 381]; як флюс для поверхневого легування сталевих виливків [382].

**Хлорид натрію NaCl** являється основою композицій для виготовлення сольових та солекерамічних стрижнів [83]; затверджувачем піщано-цементних сумішей [111, 118]; інгібітором твердіння сумішей з рідким склом [177]; основою флюсів для рафінування алюмінієвих сплавів та алюмінієвих бронз, магнієвих сплавів [369, 372]; добавкою в електролітах для отримання чистого алюмінію та порошоків Ti, Ta, Zr, Nb із оксидів або хлоридів [383]; реагентом для активації глини [384]; протипригарною добавкою, яка сприяє спіканню суміші [384]; основою флюсу для поверхневого легування сталевих виливків [382]; добавкою у вогнетривкій суспензії на основі етилсилікату для підвищення міцності оболонок [10].

**Хлорид кальцію CaCl<sub>2</sub>** застосовують як прискорювач твердіння піщано-цементних сумішей [83, 111, 118, 177, 179]; як розділове покриття для оснащення при виготовленні стрижнів із РСС [83]; як затверджувач сумішей із рідким склом [82, 385]. Він також міститься до 10% у рафінувальних флюсах для Al-Mg-сплавів, являється основою флюсів для магнієвих сплавів [369]; добавкою у вогнетривких суспензіях на основі рідкого скла, яка прискорює твердіння; окислювальною добавкою у протипригарних фарбах для сталевих литва [10, 386]; добавкою у ХТС із карбамідофурановою смолою для прискорення твердіння та усунення негативного впливу домішок наповнювача [10]. Хлорид кальцію використовують для сфероїдизувального модифікування чавуну методом



електролізу [381]; методом електролізу із цієї солі (разом із хлоридом натрію) також виплавляють кальцієвий бабіт [379]. У відпаленому вигляді може входити до складу фосфатних ЗК [118].

**Карбонат барію  $\text{BaCO}_3$**  входить до складу сольових та солекерамічних стрижнів [83], використовується як прискорювач твердіння РСС із рідким склом [177], газотвірний заряд у надливах надатмосферного тиску [369], активатор для проведення хіміко-термічного оброблення сталі [374].

**Нітрат натрію  $\text{NaNO}_3$**  також часто входить до складу сольових та солекерамічних стрижнів [83, 382], розчинів для хімічного очищення титанової шихти та водорозчинних модельних композицій для ЛВМ [369]; як окислювач до екзотермічних сумішей для крупних надливів [35]; як добавка для модифікування ЛСТ [387], інгібітор твердіння піщано-смоляних сумішей [10]; разом із карбонатом кальцію та бурою – флюс для виплавлення сплавів золота та срібла [380].

**Хлорид калію  $\text{KCl}$**  входить до складу сольових та солекерамічних стрижнів [83], універсальних флюсів для лиття алюмінієвих сплавів, алюмінієвих бронз, магнієвих сплавів, лігатур [369, 372], електролітів для отримання порошоків  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$  із оксидів або хлоридів [383], флюсів для електрошлакового зварювання магнієвих виробів [388]. Як прискорювач твердіння входить до складу РСС із рідким склом [177] та цементом [111], як модифікатор ЗК – у сумішах із ЛСТ [387].

**Нітрат кальцію  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$**  додають у солеві стрижні на основі хлориду натрію для покращення їх водорозчинності [83]. Його також використовують як ЗК у вогнетривких суспензіях для ЛВМ [369], прискорювач твердіння цементних сумішей [111].

**Хлорид магнію  $\text{MgCl}_2$**  входить до складу флюсів для плавлення і рафінування алюмінієвих сплавів [372, 379], є основою флюсів для виплавлення магнієвих сплавів [369], є безпосередньою сировиною для отримання металевого магнію [389]. Застосовується в технології електролітичного модифікування чавуну магнієм [381]. Прискорює твердіння

сумішей із цементами [177, 156] та рідким склом [385], при змішуванні з водою утворює дуже міцні кристалогідрати [390]. Відомий як ЗК для самотвердних протипригарних фарб для сталевого та чавунного литва, який зміцнюється через взаємодію хлориду магнію із наповнювачем магнезитом [391].

**Хлорид барію  $BaCl_2$**  використовують як прискорювач твердіння піщано-цементних сумішей [118] та РСС із рідким склом [177, 385]. Основне його застосування – як основа або складова частина флюсів для виплавлення алюмінієвих, магнієвих сплавів [369] та електрошлакового зварювання виробів із магнієвих сплавів [388].

**Нітрат алюмінію  $Al(NO_3)_3$**  разом з карбамідом і патокою у складі водного розчину застосовують як затверджувач для піщано-смоляних ХТС [83]. Кристалогідратний нітрат  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  наносять на поверхню ливарних форм з метою закупорювання пор і захисту виливків від пригару [82]. Також цей кристалогідрат використовують як добавку (1,0...1,5%) до протипригарного припили з метою підвищення його зчеплення з поверхнею форми [83].

**Сульфат алюмінію  $Al_2(SO_4)_3$**  має широке застосування. Поширеність цієї сполуки зумовлена її недефіцитністю і відносно низькою вартістю.

З метою підвищення термостійкості протипригарних покриттів до 1200 °С до складу водних протипригарних фарб додають 20% сульфату алюмінію [82]. Натомість у формувальних сумішах для сталевого литва 0,8...0,9% сульфату алюмінію є окислювальною добавкою для утворення легковідокремлюваного пригару [370, 392]. Крім цього, він може використовуватися як самостійний ЗК у протипригарних фарбах [177]. В інтервалі температур 600...700 °С сульфат алюмінію розпадається з виділенням  $Al_2O_3$  [10].

Автори [384] вважають, що в кількості 0,5...2,0% сульфат алюмінію призводить до часткового спікання поверхневого шару форми (стрижня), що забезпечує захист виливків від пригару. Схожий механізм захисту від пригару реалізують у сирих піщано-глинястих формах: на поверхню

наносять сульфат алюмінію у вигляді припили. Після заливання відбувається розплавлення сульфату і створення антипригарного бар'єру [82].

Крім цього, сульфат алюмінію використовують як затверджувач РСС з рідким склом [111, 177] або прискорювач зміцнення РСС із цементами [177]. У складі сольових та солекерамічних стрижнів на основі NaCl та інших солей добавка 10...40% сульфату алюмінію підвищує міцність [83].

**Сульфат магнію  $MgSO_4$**  використовують як добавку або самостійний ЗК у протипригарних фарбах [10, 82, 177], прискорювач твердіння РСС із рідким склом [177], добавку (2...3%) у модельних композиціях для ЛВМ [170, 369]. Є приклад його використання також як ЗК для керамічних форм на основі магнезиту в ЛВМ [393].

**Гіпосульфит натрію  $Na_2S_2O_3$**  використовують для прискорення твердіння піщано-цементних сумішей [111], для титрування розчинів окислювачів, відновлювачів і кислот, травлення шліфів низьковуглецевих сталей [394], для сульфидування чавунних і сталевих виливків [374, 381].

**Гідроксид алюмінію  $Al(OH)_3$**  являється основою для приготування алюмофосфатних та ряду інших ЗК [83], вогнетривких цементів на основі ортофосфорної кислоти [32]. Також його можна зустріти у РСС із рідким склом як покращувач вибиваємості [10, 177].

Про **нітрат стронцію  $Sr(NO_3)_2$**  відомо лише те, що він із сумішшю нітратів вісмуту, міді, кальцію та свинцю є сировиною для виготовлення високотемпературної надпровідної кераміки [395].

**Хлорид нікелю  $NiCl_2$**  використовують як електроліт для металізації порошків або нікелювання поверхонь [382, 396].

**Хлорид марганцю  $MnCl_2$**  має застосування як рафінувальна сіль для плавлення алюмінієвих сплавів та лігатур до них [369, 389] та як окислювальна добавка у протипригарних фарбах для сталевих литва [386].

**Фосфат кальцію  $Ca_3(PO_4)_2$**  додають у суміші з рідким склом для підвищення міцності та покращення вибиваємості [397]. У Японії разом із цементом його застосовують як затверджувач сумішей із полівініловим

спиртом [10]. **Кислий фосфат  $\text{CaHPO}_4$**  також сприяє покращенню вибиваємості сумішей із рідким склом.

**Сульфат марганцю  $\text{MnSO}_4$**  вивчали тільки як добавку-електроліт у піщано-глинястих сумішах, яку додають разом із водою, обробленою магнітним або ультразвуковим полем, з метою підвищення міцності у сирому стані на 30...50% [398].

**Сульфат натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_3$**  використовують в основному у таких галузях як фотографія, будівництво, фармацевтична, текстильна, целюлозно-паперова та хімічна промисловість. У металургії його застосовують під час флотації руд кольорових металів, нейтралізації стоків, водоочищення [399].

**Сульфат заліза  $\text{FeSO}_4$**  застосовують для виробництва фарб і чорнил; у медицині для лікування і профілактики анемії; у сільському господарстві для обприскування садових дерев [400].

**Сульфат кобальту  $\text{CoSO}_4$**  використовують як сировину для отримання інших сполук кобальту; як добриво та кормовий мікроелемент у сільському господарстві; як компонент електролітів для покриття металів кобальтом [401].

**Бромід калію  $\text{KBr}$**  використовують в інфрачервоній спектрофотометрії, медицині, ветеринарії, нафтовидобуванні [402].

**Карбонат літію  $\text{Li}_2\text{CO}_3$**  застосовують у піротехніці, виробництві скла, пластмас і фарфору, у сільському господарстві як добриво і кормову добавку, у медицині. У металургії його додають для десульфурзації сталі.

**Нітрат барію  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**  використовують як компонент емалей і глазури, у піротехніці для фарбування полум'я у зелений колір.

**Метабісульфіт натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$**  у харчовій промисловості відомий як добавка-консервант E223. У фармакології застосовується як наповнювач у деяких таблетках, у системах фільтрації води, дезінфекції обладнання.

**Персульфат натрію (натрій надсірчаноокислий)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$**  використовують в аналітичній хімії, для дезінфекції та відбілювання, у косметології. В металургії його застосовують для гравіювання і травлення міді та її сплавів.

### 2.1.3 Інші матеріали

Ортофосфору кислоту ГОСТ 10678–76 використано з концентрацією 85%, виробництва Китаю. Густина  $1670 \text{ кг/м}^3$ . Зміну концентрації кислоти у ряді дослідів виконано додаванням до неї води.

Як алюмовмісний компонент в сумішах використано пудру алюмінієву пігментну ПАП-1 ГОСТ 5494-95 з насипною щільністю  $170...400 \text{ кг/м}^3$ , вмістом алюмінію 87...95%, середнім розміром частинок –  $10...40 \text{ мкм}$ .

Також як алюмовмісні компоненти використано:

- гідроксид алюмінію технічної чистоти (ГОСТ 11841-76);
- глина каолінова марки  $\text{KP}_2\text{T}_1$  (ГОСТ 3226-77);
- глина бентонітова марки  $\text{P}_1\text{T}_1\text{A}$  (ГОСТ 3226-77).

### 2.2 Порядок проведення досліджень

З метою вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань проведено комплекс теоретичних і експериментальних досліджень, починаючи від вибору компонентів та дослідження фізико-хімічних процесів їх взаємодії з ортофосфорною кислотою і завершуючи лабораторними випробуваннями стрижневих сумішей та аналізом якості виливків.

Дослідження проводили у наступній послідовності:

- попередній експеримент (якісні реакції ортофосфорної кислоти з вибраними вогнетривкими матеріалами, алюмовмісними сполуками та неорганічними солями металів) – для встановлення теоретичної можливості зміцнення вибраної системи;
- теоретичний аналіз можливостей хімічної та фізико-хімічної взаємодії у кожному поєднанні компонентів;
- визначення фізико-механічних властивостей зразків сумішей;

- структурний та хімічний аналіз утворених зв'язувальних компонентів (на наважках без наповнювача, приготовлених виключно із ортофосфорної кислоти і вибраного матеріалу);
- диференційний термічний аналіз нових зв'язувальних компонентів (на аналогічних наважках);
- планування експериментів щодо встановлення впливу складу і технології приготування на властивості сумішей, оптимізації рецептур, реалізація експериментів та побудова рівнянь регресії;
- виготовлення ливарних форм та стрижнів та заливання;
- контроль якості виливків.

### **2.3 Технології синтезу зв'язувальних компонентів і приготування сумішей**

У роботі реалізовано три варіанти синтезу фосфатних ЗК і відповідно приготування стрижневих сумішей:

1. Утворення ЗК реалізовано безпосередньо у складі суміші під час її нагрівання як результат хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти із активною добавкою (пилоподібний матеріал або неорганічна сіль металу). Спочатку змішували сухі компоненти – вогнетривкий наповнювач і пилоподібну добавку. Після цього додавали у змішувач ортофосфорну кислоту, а далі – воду в необхідній кількості. Загальна тривалість приготування 2...3 хв.

2. Варіант також передбачає утворення ЗК безпосередньо у складі суміші під час її нагрівання, однак суміш містить лише 2 компоненти: вогнетривкий наповнювач та розчин (суспензія) неорганічної солі металу або пилоподібної добавки в кислоті  $H_3PO_4$ . Розчини або суспензії додавали у змішувач, після чого приготування суміші здійснювали протягом 1...2 хв.

3. Попередній синтез сухого фосфатного ЗК і використання його у складі суміші в готовому вигляді. Для цієї групи ЗК використано поєднання ортофосфорної кислоти та неорганічних солей металів. Їх змішували в лабораторному посуді, після чого нагрівали до температур 150...300 °С (залежно

від компонентів) протягом 1 год для здійснення хімічної взаємодії, яка призводить до синтезу ЗК. Згодом ЗК діставали з печі, охолоджували на повітрі і подрібнювали в лабораторній ступці, просіювали через сито із розміром комірки 0,2 мм. Приготування сумішей здійснювали в наступній послідовності: вогнетривкий наповнювач змішували з готовим сухим ЗК протягом 1...2 хв, після чого додавали воду та перемішували ще 1...2 хв.

Зважування компонентів сумішей проводили на терезах:

- моделі ВЛТК-500г-М, похибка зважування  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  кг;
- моделі РН10Ц13У, похибка зважування  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$  кг.

## 2.4 Фізико-хімічні методи дослідження

Для визначення структури і фазового складу ЗК використано дифрактометр RIGAKU моделі «Ultima IV» (Японія).

Використано метод «паралельного пучка», який рекомендовано для проб нестандартної геометрії, зразків з поганою якістю поверхонь і для порошків. На дифрактометрі виконували якісний і кількісний фазові аналізи, в окремих випадках аналіз параметрів кристалічної ґратки. Оброблення дифрактограм проведено у співпраці з провідними фахівцями у сфері рентгенофазового аналізу.

Диференційний термогравіметричний аналіз (ДТГА) використано для вивчення фізико-хімічних процесів у складі дослідних систем при нагріванні. Експерименти проводили на синхронному термічному аналізаторі STA 449 С «Jupiter» фірми NETZSCH (Німеччина). Одночасно на зразках проводили дослідження термодинамічних характеристик (теплоємність, теплові ефекти) та фіксували зміну маси. Прилад має унікальну чутливість до  $10^{-7}$  г.

Для проведення ДТГА використано зразки масою до 20...40 мг. Як еталонний зразок використано корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Нагрівання здійснювали в

алундових тиглях із швидкістю 10...30 °С/хв у повітряному середовищі з 20 °С до 900...1000 °С.

Мікроскопічні дослідження виконували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106 із системою енергодисперсійного мікроаналізу, в режимах високого і низького вакууму.

Використано також оптичні мікроскопи МБС-9 і МБС-10, на яких виконували спостереження за зерновим складом і характером розподілу ЗК у сумішах. Фотографії сумішей здійснювали при збільшенні від 8 до 30 разів.

## **2.5 Визначення властивостей сумішей**

### **2.5.1 Фізико-механічні властивості**

Для визначення міцності при стисканні (ГОСТ 23409.7–78) використовували стандартні циліндричні зразки та установку УС-700 (рис. 2.1) з межею вимірювання 3,5 МПа.

Обсипаємість визначали за ГОСТ 23409.9 – 78 на приладі моделі 056.

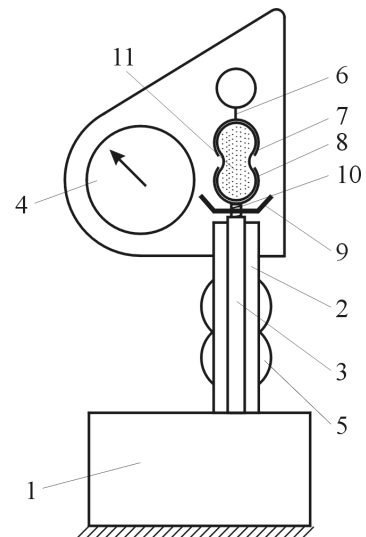
Міцність при розриванні визначали на установці, наведеній на рис. 2.2.

Газопроникність визначали прискореним методом (ГОСТ 23409.6–78) на приладі моделі 042. Газотвірну здатність визначали непрямим методом при нагріванні наважок стрижневих сумішей (ГОСТ 23409.12 – 78).





Рисунок 2.1 – Установка УС-700 для визначення міцності стандартних зразків суміші при стисканні



1 – основа; 2, 3 – стійки; 4 – шкала зі стрілкою; 5 – противага; 6 – підвіска; 7, 8 – оснащення для зразка; 9 – рукоятка; 10 – різбовий елемент; 11 – зразок-вісімка  
Рисунок 2.2 – Прилад РП-5 для визначення міцності при розриванні стандартних зразків-вссімок

Міцність на вигин зразків керамічних оболонкових форм для лиття за моделями, що витоплюються, визначали за методикою, представленою на рис. 2.3.

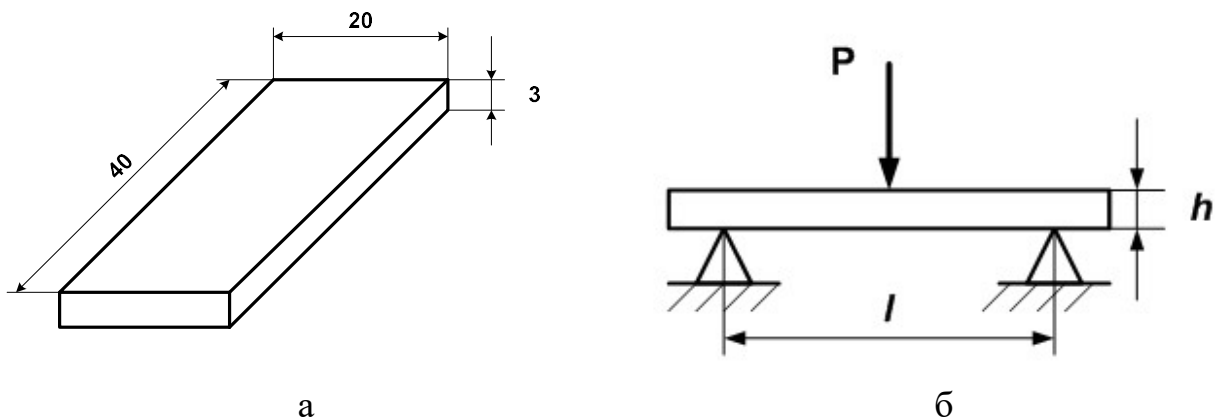


Рисунок 2.3 – Зразок (а) та схема його випробування для визначення міцності на вигин керамічних оболонкових форм

Міцність зразків розраховували, виходячи з маси навантаження, яке відповідало моменту, коли зразок руйнувався. Міцність оболонки, в МПа, розраховували за формулою:

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (2.1)$$

де  $P$  – навантаження при руйнуванні, Н;

$l$  – відстань між опорами,  $l = 0,03$  м;

$b$  – ширина зразка,  $b = 0,02$  м;

$h$  – реальна товщина зразка в місці руйнування, м.

### 2.5.2 Технологічні властивості

Текучість визначали за пробою Г. М. Орлова (ГОСТ 23409.17–78) у стандартній гільзі висотою 120 мм із металевим вкладнем висотою 30 мм за співвідношеннями твердості у нижній частині і над вкладнем.

Ущільнювальність визначали згідно ГОСТ 23409.13–78 за зміною висоти суміші у стандартній гільзі після стандартного (три удари) ущільнення.

Формувальність оцінювали за ГОСТ 23409.15–78 за відносною кількістю суміші (із початкової наважки 200 г), яка просипалась крізь сито барабана (розмір комірки 2,5х2,5 мм) установки моделі 056 протягом 10 с.

Для визначення вологості прискореним методом використано прилад моделі 062.

### 2.5.3 Робочі властивості

Для визначення вибиваємості застосовано прямий метод. У форму встановлювали два стандартних циліндричних зразка та отримували вилівок (рис. 2.4, а). Зразки, які виконували роль стрижнів, потім вибивали із вилівка на лабораторному копрі. За сумарною кількістю ударів копра після остаточного вибивання зразка визначали роботу вибивання у Дж.

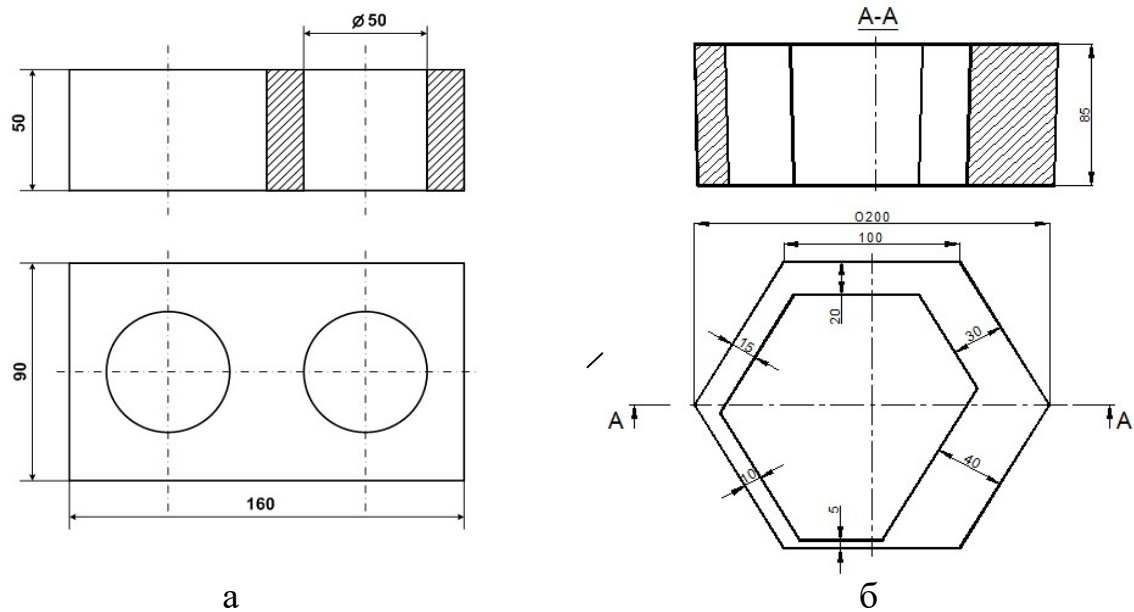


Рисунок 2.4 – Технологічні проби-виливки для дослідження вибиваємості (а) та схильності до утворення пригару (б) стрижневих сумішей

Дослідження схильності до утворення пригару здійснювали за технологічною пробою М. М. Федорова (рис. 2.4, б). Внутрішні порожнини проб виконували шестиграними стрижнями (рис. 2.5) із досліджуваних сумішей. Після заливання форм шорсткість стінок із внутрішнього боку проб визначали методом порівняння з еталонами шорсткості, виготовленими у Китаї (рис. 2.6).

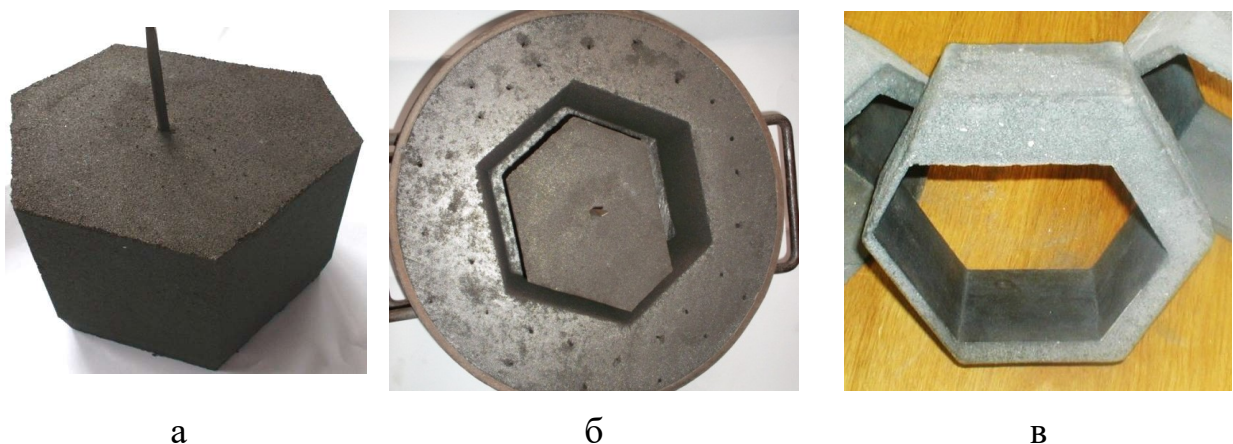


Рисунок 2.5 – Ливарний стрижень (а), ливарна форма із стрижнем (б) та технологічна проба-вилівок (в) для визначення схильності сумішей до утворення пригару



Рисунок 2.6 – Еталони шорсткості литих поверхонь

Для більш точного контролю шорсткості литих поверхонь використано профілометр моделі 107622, обладнаний системою комп'ютерного оброблення даних. Для випробування на профілометрі використовували частини шестикутної проби на пригар (див. рис. 2,5 , в) з товщиною 20 мм.

## 2.6 Виготовлення і заливання ливарних форм та стрижнів, контроль якості виливків

Переважну більшість виливків виготовлено в лабораторії ливарного виробництва КПІ імені Ігоря Сікорського.

Під час попередніх експериментів для візуальної оцінки якості литих поверхонь, пригару та інших дефектів із досліджених сумішей виготовляли оболонкові форми, оснащення для виготовлення яких наведено на рис. 2.7. Заливали форми різними залізовуглецевими сплавами. Контроль якості литих поверхонь здійснювали візуально.

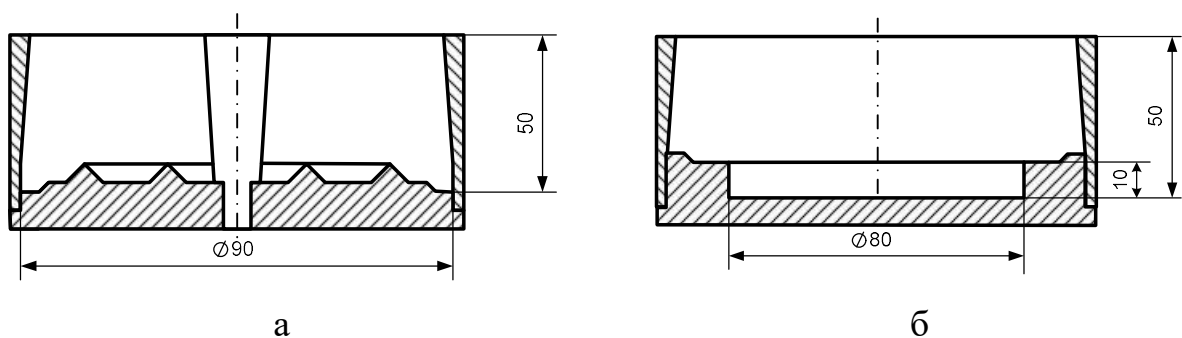


Рисунок 2.7 – Оснащення для виготовлення оболонкових півформ:

а – верхньої, б – нижньої

Із досліджуваних сумішей також виготовляли стрижні в гарячому оснащенні для виготовлення реального виливка, який широко застосовується у теплоенергетиці. Матеріал цих виливків – жаростійкі сталі, але у дослідженнях отримували їх також із чавуну і вуглецевої сталі. Креслення виливків та ливарної форми для їх виготовлення наведено на рис. 2.8, рис. 2.9.

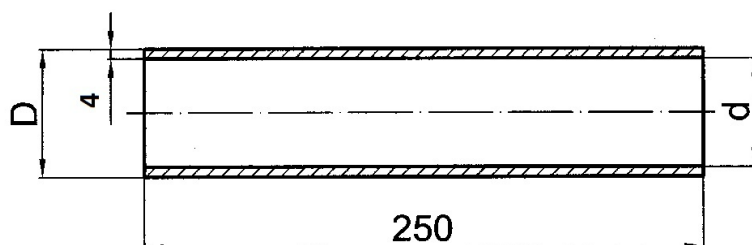
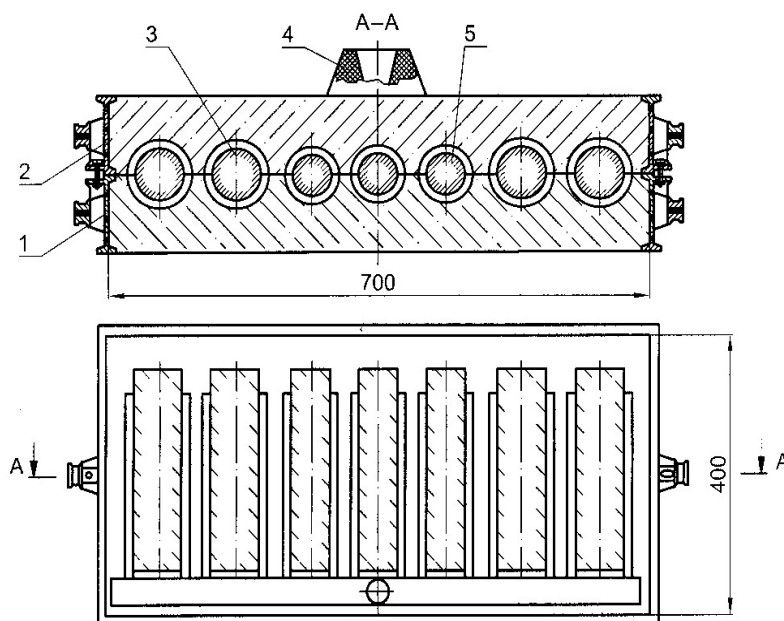


Рисунок 2.8 – Креслення виливків «Насадка пальника котлоагрегата ТЕС» (два типорозміри з діаметрами відповідно  $D = 30$  мм,  $d = 22$  мм;  $D = 24$  мм,  $d = 16$  мм)



1, 2 – нижня і верхня півформи; 3, 5 – стрижні із експериментальних сумішей; 4 – заливальна воронка

Рисунок 2.9 – Ливарна форма для виготовлення виливків «Насадка пальника котлоагрегата ТЕС»

Стрижні виготовляли за наступною технологією:

- нагрівання оснащення (стрижневого ящика) в печі до необхідної температури (150...300 °С);
- нанесення розділового покриття на робочі поверхні ящика (розчин синтетичного терmostійкого каучуку в органічному розчиннику);
- заповнення стрижневого ящика сумішшю (вручну, з ущільненням);
- нагрівання та витримка стрижневого ящика протягом 1 год в печі (150...300 °С);
- вилучення стрижневого ящика з печі;
- вилучення стрижня (стрижнів) із ящика;
- виготовлення ливарної форми, встановлення стрижнів у форму та її складання.

Із експериментальних сумішей виготовляли також форми у парних опоках. При цьому нижню півформу виготовляли із дослідної суміші, а верхню – із традиційної лабораторної піщано-глинястої. Таким чином забезпечено можливість порівняння якості литих поверхонь, які контактували із різними сумішами.

Виготовлено також ряд одиничних литих деталей із чавуну, сталі та алюмінієвого сплаву за спеціальними замовленнями.

## 2.7 Розрахунки вільної енергії хімічних реакцій

Термодинамічну можливість взаємодії ортофосфорної кислоти з неорганічними солями металів теоретично визначали за розрахованими значеннями ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса) для кожної з хімічних реакцій. Розрахунки проводили для трьох випадків: здійснення хімічних реакцій при нормальних умовах, при нагріванні до 200 °С і до 300 °С.

Для знаходження потенціалу реакції при вказаних температурах можливе використання двох методів – більш точного і наближеного. Точний

метод потребує врахування залежності теплоємності від температури, але це можливо тільки за умови знання віріальних коефіцієнтів, які для переважної більшості реагентів точно не встановлено [403, 404 та ін.]. Зважаючи на те, що нагрівання зразків у дослідженнях має бути незначним, залежністю теплоємності від температури знехтували. Розрахунки вільної енергії хімічних реакцій здійснено за формулою:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T \cdot S_{298}^0 + \Delta C_{p298}^0 (T - 298) - \Delta C_{p298}^0 \cdot T \cdot \ln \frac{T}{298}, \quad (2.2)$$

де  $\Delta G_T$  – зміна енергії Гіббса, Дж/моль;

$\Delta H_{298}^0$  – ентальпія, Дж/моль;

$T$  – температура, К;

$S_{298}^0$  – ентропія, Дж/моль·К;

$\Delta C_p$  – питома теплоємність, Дж/моль·К.

За результатами розрахунків робили висновки щодо термодинамічної можливості проходження досліджених реакцій.

## 2.8 Планування експериментів, оброблення результатів і розрахунки

В процесі експериментів використано такі методи математичного планування, які дають змогу отримати нелінійні моделі (рівняння регресії).

Нелінійні (квадратичні) моделі об'єкта (процесу) отримано на основі так званих центральних композиційних планів експерименту [405]. Для їх побудови до планів першого порядку, які використано як ядро, послідовно додано експериментальні «зіркові» точки, які знаходяться на відстані  $\alpha_i$ , яка називається «зірковим плечем» (рис. 2.10).

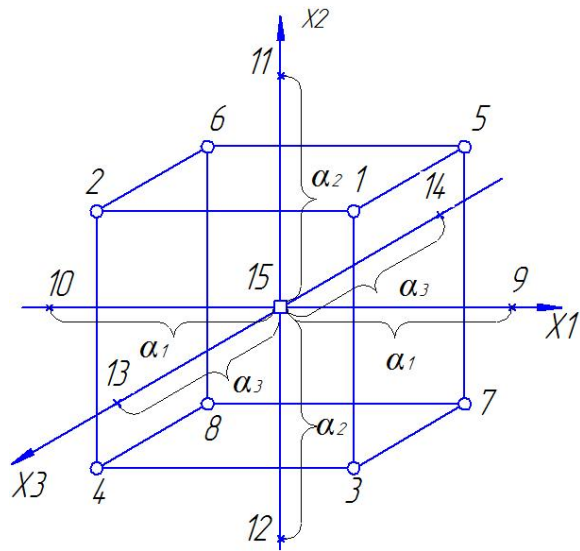


Рисунок 2.10 – Схема центрального композиційного плану експерименту

У роботі використано два види композиційних планів: ортогональний центральний (ОЦКП) та рототабельний центральний (РЦКП). Методику експериментів та їх статистичного оброблення наведено у додатку А.

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

Оптимізацію результатів проводили графічним методом за номограмами, які візуально демонструють зв'язок між складом і властивостями експериментальних сумішей.

## 2.9 Висновки по розділу 2

1. В роботі використано комплексний підхід до виконання досліджень, що дає змогу провести якісну і кількісну оцінку досліджуваних параметрів, розробити опис механізмів усіх досліджуваних процесів та явищ. Передбачено поступовий перехід від теоретичних розрахунків з їх аналізом до створення нових матеріалів з вивченням їх структури та властивостей і в кінцевому підсумку розроблення на їхній основі стрижневих сумішей та контролю якості виготовлених виливків.



2. Для визначення фазового, хімічного складу та динаміки перетворень зв'язувальних матеріалів при нагріванні використано комплекс устаткування: рентгенівський дифрактометр, синхронний термічний аналізатор, растровий електронний мікроскоп, спектральний аналізатор.

3. Визначення фізико-механічних властивостей стрижневих сумішей проведено за стандартними методиками та залучено способи планування експериментів. Використано ортогональні та рототабельні композиційні плани експерименту, при цьому контролювали відтворюваність результатів, статистичну значимість коефіцієнтів регресії та адекватність побудованих рівнянь.

4. Серед нестандартних методик використано: технологічну пробу М. М. Федорова для дослідження схильності стрижневих сумішей до утворення пригару, непрямий метод визначення газотвірної здатності стрижневих сумішей, визначення шорсткості литих поверхонь за допомогою профілометра.

## РОЗДІЛ 3

# РОЗРОБЛЕННЯ МАТЕМАТИЧНИХ МЕТОДІВ ТА РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРНИХ ПОЛІВ У ЛИВАРНИХ СТРИЖНЯХ

### 3.1 Постановка комплексу задач

Для розроблення наукової бази, метою якої є прогнозування галузі використання різних формувальних матеріалів, необхідно розробити метод найбільш точного аналітичного опису процесів теплової взаємодії форм (стрижнів) із виливком.

Відомі методи розрахунків теплової взаємодії у системі «виливок – стрижень» базуються на прийнятті ряду припущень щодо початкової температури форми (стрижня):

1. Вона дорівнює температурі заливання (рис. 3.1, а).
2. Вона дорівнює середньому значенню між температурами ліквідусу ( $T_l$ ) і солідусу ( $T_c$ ) – рис. 3.1, б.
3. Вона дорівнює температурі солідусу ( $T_c$ ) – рис. 3.1, в.
4. Вона плавно знижується від температури заливання до солідусу (рис. 3.1, г).
5. Температура поверхні форми (стрижня) незмінна (метод Стефана – Шварца).

В усіх варіантах не враховується період підвищення температури поверхні форми (стрижня) до вказаних значень. Також завжди температури поверхонь вилівка і форми вважаються однаковими.

Розглядаючи систему «виливок – форма (стрижень)», за основу для розрахунку потрібно взяти динаміку зміни температури вилівка або стрижня. В такому разі динаміка зміни температури другого об'єкта буде визначатися залежно від першого.

Первинним процесом очевидно є охолодження виливка і тепловіддача від нього. До того ж, існують методи аналітичного визначення тривалості його твердіння і охолодження [18, 103]. Залежно від охолодження виливка, певним чином буде змінюватися температура поверхні ( $T_{\text{пов}}$ ) і в інших шарах стрижня.

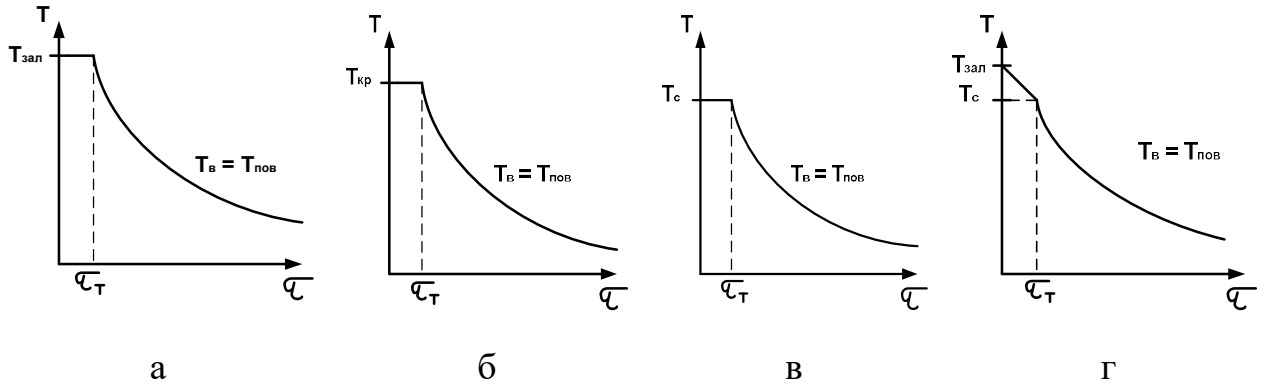


Рисунок 3.1 – Типові варіанти графічного представлення температури поверхонь виливка ( $T_{\text{в}}$ ) і форми (стрижня)  $T_{\text{пов}}$

На рис. 3.2 показано знаками питання усі невідомі на сьогодні параметри, які потребують вирішення для створення математичного методу визначення  $T_{\text{пов}}$ :

- як (за яким законом) знижується температура поверхні виливка?
- як (за яким законом) відбувається нагрівання поверхні стрижня?
- скільки часу пройде до моменту, коли температура поверхні стрижня зрівняється з температурою поверхні виливка?
- яке значення температури контакту «метал – стрижень» буде у цей момент?

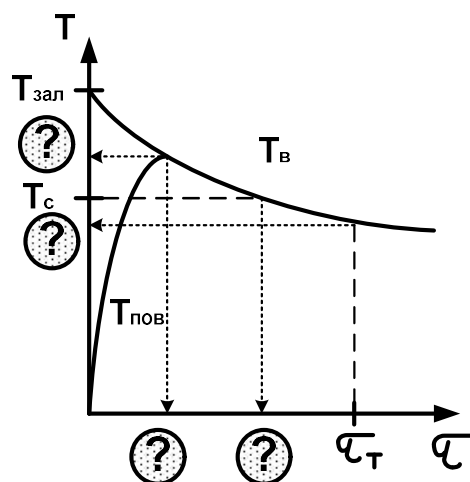


Рисунок 3.2 – Схема до постановки задач теплової взаємодії у системі «виливок – форма (стрижень)»

Із цього моменту загальна задача «**Визначення температурного поля стрижня**» розпадається на декілька окремих задач. Кожна із них має свої умови і рамки застосування.

### **1. Задача про твердіння і охолодження виливка.**

Єдина задача, рішення для якої вже існує. Знаючи матеріал виливка та форми, легко розрахувати за формулами Г. Ф. Баландіна [18, 103] тривалість твердіння ( $\tau_T$ ) і тривалість охолодження виливка у формі ( $\tau_{оф}$ ) до будь-якої заданої температури. Також є можливість визначити тривалість відведення теплоти перегрівання  $\tau_{пер}$  (час до початку процесу кристалізації).

### **2. Задача про зміну температури поверхні виливка.**

Якщо прийняти, що температура в усіх точках виливка однакова, то це значно спрощує задачу, але віддаляє результат від реальності. У момент  $\tau_T$  температура дорівнює солідусу у термічному центрі виливка, а на поверхні вона буде меншою.

Ця задача на сьогодні не має методу аналітичного вирішення.

### **3. Задача про зрівнювання температур поверхонь виливка і стрижня.**

Особливо важливо знати, коли це відбудеться і, відповідно, при якій температурі. Для цього не вистачає даних. Рішення цієї задачі будемо шукати за допомогою критеріального рівняння Фур'є [107].

### **4. Задача про зміну температури поверхні стрижня $T_{пов}$ .**

У результаті вирішення потрібно визначити закон зміни температури поверхні стрижня  $T_{пов} = f(\tau)$  до моменту часу, коли відбудеться зрівняння з температурою поверхні виливка ( $T_{пов} = T_B$ ). З цього моменту виливок буде охолоджуватися за попереднім законом, а поверхня стрижня (у разі повільного охолодження виливка) у будь-який момент матиме температуру поверхні виливка. Вони будуть охолоджуватися спільно. Якщо ж поверхня виливка буде охолоджуватися швидко, що характерно для тонкостінних виливків, очевидно що зміна температури поверхні стрижня (його охолодження) буде відставати у часі. Для цього випадку необхідно

встановити не тільки закон нагрівання до температури поверхні виливка, а й закон «інерційного» охолодження.

Даних для вирішення цієї задачі також не вистачає, оскільки для цього треба достовірно знати  $T_{\text{пов}}$  у декілька певних моментів часу. Тому методу аналітичного вирішення цієї задачі також не існує.

### **5. Розрахунок теплових полів у стрижні.**

Для цього розрахунку, після успішного пошуку рішень усіх попередніх задач, найбільше підходить метод кінцевих різниць. Він потребує двох граничних умов: закон зміни  $T_{\text{пов}}$ , а також закон зміни температури в центрі стрижня. Для центру стрижня може бути застосовано метод Стефана – Шварца із рядом доповнень і уточнень.

Вирішимо весь комплекс поставлених задач для двох виливків різного типу. З аналізу номенклатури сталевих виливків як перший об'єкт розрахунку вибрано найбільш агресивний щодо теплової дії на стрижень товстостінний порожнистий виливок. Другий об'єкт – тонкостінний порожнистий виливок, з максимальною швидкістю зміни температури.

У першому випадку буде досягнуто максимально можливі температури всередині стрижня. У другому прогрівання стрижня буде мінімальним.

Метою вирішення є встановлення розподілу температур у стрижні у різні моменти часу. Конфігурація стрижнів – циліндрична. Такі стрижні піддаються всебічному прогріванню, а циліндрична форма найчастіше зустрічається при виготовленні виливків із різних сплавів.

**Об'єкт розрахунку №1:** Стрижень діаметром 50 мм всередині виливка «Порожнистий циліндр» з товщиною стінки 100 мм (рис. 3.3, а).

**Об'єкт розрахунку №2:** Стрижень діаметром 16 мм всередині виливка «Порожнистий циліндр» з товщиною стінки 4 мм (рис. 3.3, б).

Вихідні дані для виливків:

- сплав: Сталь вуглецева 25Л;
- температура заливання  $T_{\text{зал}} = 1873 \text{ K}$ ;
- температура ліквідусу  $T_{\text{л}} = 1770 \text{ K}$ ;
- температура солідусу  $T_{\text{с}} = 1720 \text{ K}$ .

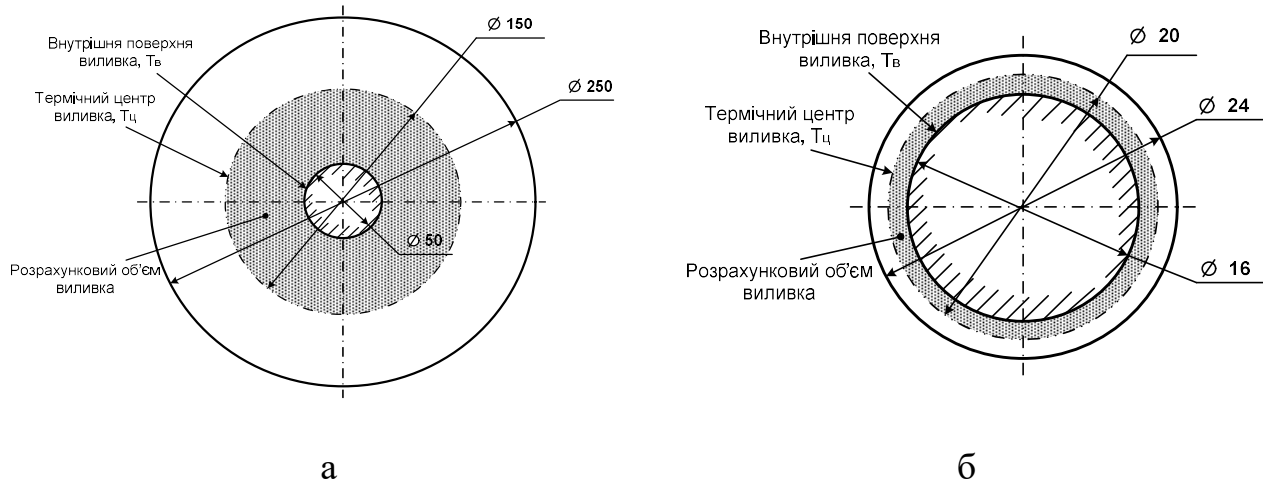


Рисунок 3.3 – Розрахункові схеми товстостінного (а) і тонкостінного (б) виливків із внутрішніми стрижнями

Вихідні дані для форми:

- матеріал: холоднотвердна суміш з кварцовим наповнювачем;
- густина  $1600 \text{ кг/м}^3$ ;
- теплоакумулювальна здатність:  $1600 \frac{\text{Вт} \cdot \text{с}^{\frac{1}{2}}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$ ;
- коефіцієнт теплопровідності:  $1,28 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ ;
- питома теплоємність:  $1250 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ ;
- коефіцієнт температуропровідності:  $6,4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ .

Вихідні дані для стрижня:

- матеріал: суміш теплового зміцнення з кварцовим наповнювачем;
- густина  $1600 \text{ кг/м}^3$ ;
- теплоакумулювальна здатність:  $1350 \frac{\text{Вт} \cdot \text{с}^{\frac{1}{2}}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$ ;
- коефіцієнт теплопровідності:  $1,05 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ ;
- питома теплоємність:  $1080 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ ;
- коефіцієнт температуропровідності:  $6,1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ .

## 3.2 Розподіл температур всередині виливка та визначення динаміки зміни температури поверхні

### 3.2.1 Встановлення математичного закону охолодження поверхні виливка до температури солідусу

Тривалість твердіння виливків (об'єкт 1 і об'єкт 2, див. рис. 3.3) розраховано за формулами Г. Ф. Баландіна. Розрахунки наведено у додатку Б.

Для виливка діаметром 250 мм тривалість твердіння становить 2024 с.

Для виливка діаметром 24 мм тривалість твердіння 3,5 с. Порівняно із першим об'єктом розрахунку, цей виливок твердне дуже швидко, і тому розподіл температур у ньому і стрижні буде значною мірою відрізнятися. Цей випадок являє собою швидкий тепловий процес, параметри якого, за існуючими уявленнями, взагалі не піддаються аналітичному розрахунку.

Для визначення зміни температури поверхні виливка потрібно мати достовірну інформацію про її значення у певні моменти часу.

Скористаємось відомою формулою [18, 103] для визначення тривалості відведення теплоти перегрівання:

$$\tau_{ПЕР} = \left[ \frac{C_p \cdot \rho_p \cdot R_{зв} \cdot (T_{зал} - T_{л})}{1,128 \cdot b_{\phi} \cdot (T_{зал} - T_{\phi})} \right]^2, \quad (3.1)$$

де  $C_p$  – теплоємність сплаву в рідкому стані, Дж/(кг · К);

$\rho_p$  – густина сплаву у рідкому стані, кг/м<sup>3</sup>;

$R_{зв}$  – зведений розмір виливка, м;

$T_{зал}$ ,  $T_{л}$ ,  $T_{\phi}$  – температури заливання сплаву, ліквідусу, форми, К;

$b_{\phi}$  – теплоакумульовальна здатність форми Вт·с<sup>1/2</sup>/(м<sup>2</sup>·К).

Виконуємо розрахунок (значення теплофізичних властивостей сталі беремо із довідкових таблиць [103]):

$$\tau_{\text{ПЕР}} = \left[ \frac{920 \cdot 7000 \cdot 0,05 \cdot (1873 - 1770)}{1,128 \cdot 1600 \cdot (1873 - 293)} \right]^2 = 135 \text{ с.}$$

Після здійснених розрахунків відмічаємо, що температура поверхні виливка у початковий момент становила 1873 К, а в момент 135 с – відповідно 1770 К, тобто точка ліквідусу.

Для другого виливка аналогічний розрахунок дає результат:

$$\tau_{\text{ПЕР}} = \left[ \frac{920 \cdot 7000 \cdot 0,002 \cdot (1873 - 1770)}{1,128 \cdot 1600 \cdot (1873 - 293)} \right]^2 = 0,22 \text{ с.}$$

Температура поверхні у початковий момент 1873 К, а через 0,22 с уже 1770 К. Ці числові значення дають чітко зрозуміти, що нагрівання як поверхні, так і стрижня в цілому, буде мінімально інтенсивним через максимально стрімке охолодження виливка.

Очевидно, що застосовувати формулу (3.1) для визначення тривалості охолодження виливка нижче температури ліквідусу некоректно, тому що в цьому діапазоні відбувається, крім зниження температури, виділення прихованої теплоти кристалізації, чого формула не враховує.

Розрахуємо тривалість охолодження поверхні виливків (див. рис. 3.3) в інтервалі від температури заливання 1873 К до температури солідусу 1720 К. Для цього установимо закон охолодження поверхні.

Постановка цієї задачі для першого виливка наступна:

- температура заливання  $T_0 = 1873$  К;
- розраховане значення температури при  $\tau_{\text{ПЕР}} = 135 \text{ с} = 2,25 \text{ хв}$ :  $T_1 = 1770$  К;
- температура ливарної форми  $T_{\phi} = 293$  К;
- температура солідусу  $T_2 = 1720$  К.

Швидкість охолодження  $\nu$  визначимо наступною залежністю:

$$\nu = \frac{d(T - T_{\phi})}{d\tau}; \quad \frac{dT}{d\tau} = k \cdot (T - T_{\phi}).$$



Звідси:

$$\frac{dT}{T - T_{\phi}} = k \cdot d\tau; \ln(T - T_{\phi}) = k \cdot \tau + \ln C;$$

$$\frac{\ln(T - T_{\phi})}{C} = k \cdot \tau.$$

Аналітичний закон охолодження поверхні виливка:

$$T - T_{\phi} = C \cdot e^{k \cdot \tau}. \quad (3.2)$$

Перша гранична умова:  $T_{\tau=0} = T_0 = 1873 \text{ К}$ ;  $T_{\phi} = 293 \text{ К}$ . Отже:

$$1873 - 293 = C \cdot 1; C = 1580.$$

Тоді:

$$T - 293 = 1580 \cdot e^{k \cdot \tau}.$$

Друга гранична умова:  $T_{\tau=2,25 \text{ хв}} = T_1 = 1770 \text{ К}$ . Отже:

$$1770 - 293 = 1580 \cdot e^{k \cdot 2,25};$$

$$e^{2,25 \cdot k} = 0,935;$$

$$e^k = (0,935)^{\frac{1}{2,25}} = 0,935^{0,444}.$$

Установлений закон охолодження має наступний вигляд:

$$T - 293 = 1580 \cdot 0,935^{0,444 \cdot \tau}, \quad (3.3)$$

де  $\tau$  – час, хв;

$T$  – температура поверхні виливка у розрахунковий момент часу, К.

За формулою (3.3) знайдемо тривалість охолодження поверхні товстостінного виливка до температури солідусу (1720 К):

$$T = T_2 = 1720 \text{ К};$$

$$1720 - 293 = 1580 \cdot 0,935^{0,444 \cdot \tau};$$

$$\ln 1427 = \ln 1580 + 0,444 \cdot \tau \cdot \ln 0,935;$$

$$7,26 = 7,37 - 0,03 \cdot \tau;$$

$$\tau = \frac{7,37 - 7,26}{0,03} = 3,67 \text{ хв} = 220 \text{ с.}$$

Таким чином, для товстостінного виливка (див. рис. 3.3, а) встановлено наступне:

- у момент  $\tau = 0$  на поверхні виливка та в його термічному центрі температура  $T_{\text{в}} = T_{\text{ц}} = T_{\text{зал}} = 1873 \text{ К}$ ;
- у момент  $\tau_{\text{ПЕР}} = 135 \text{ с}$  на поверхні виливка температура  $T_{\text{в}} = 1770 \text{ К}$ ;
- у момент  $\tau_{\text{с}} = 220 \text{ с}$  на поверхні виливка температура  $T_{\text{в}} = 1720 \text{ К}$ ;
- за формулою (3.3) можна визначити температуру поверхні у будь-який момент часу в період охолодження до солідусу (0...220 с).

Постановка аналогічної задачі для другого виливка наступна:

- температура заливання  $T_0 = 1873 \text{ К}$ ;
- розраховане значення температури при  $\tau_{\text{ПЕР}} = 0,22 \text{ с}$ :  $T_1 = 1770 \text{ К}$ ;
- температура ливарної форми  $T_{\text{ф}} = 293 \text{ К}$ ;
- температура солідусу  $T_2 = 1720 \text{ К}$ .

Після складання і вирішення диференційного рівняння, встановлений закон охолодження має наступний вигляд:

$$T - 293 = 1580 \cdot 0,935^{4,545 \cdot \tau}, \quad (3.4)$$

де  $\tau$  – час, с;

$T$  – температура поверхні виливка у розрахунковий момент часу, К.

За формулою (3.4) знайдемо тривалість охолодження поверхні тонкостінного виливка до температури солідусу (1720 К):

$$T = T_2 = 1720 \text{ К};$$

$$1720 - 293 = 1580 \cdot 0,935^{4,545 \cdot \tau};$$

$$\ln 1427 = \ln 1580 + 4,545 \cdot \tau \cdot \ln 0,935;$$

$$7,26 = 7,37 - 0,31 \cdot \tau;$$

$$\tau = \frac{7,37 - 7,26}{0,31} = 0,35c.$$

Таким чином, для тонкостінного виливка (див. рис. 3.1, б) встановлено наступне:

– у момент  $\tau = 0$  на поверхні виливка та у його термічному центрі температура  $T_B = T_C = T_{зал} = 1873 \text{ K}$ ;

– у момент  $\tau_{пер} = 0,22c$  на поверхні виливка температура  $T_B = 1770 \text{ K}$ ;

– у момент  $\tau_c = 0,35c$  на поверхні виливка температура  $T_B = 1720 \text{ K}$ ;

– за формулою (3.4) можна визначити температуру поверхні у будь-який момент часу в період охолодження до солідусу ( $0 \dots 0,35$ ) с.

### 3.2.2 Розрахунок просування фронту твердіння у виливках

Починаючи з 220 с (як встановлено у п. 3.2.1) і до моменту  $\tau_T = 2024c$  у товстостінному виливку (див. рис. 3.3, а) відбувається наростання твердого шару. За період  $2024 - 220 = 1804$  с товщина цього шару збільшується з 0 до 50 мм, тобто фронт твердіння досягає термічного центру виливка.

У тонкостінному виливку (див. рис. 3.3, б) наростання твердого шару відбувається до моменту  $\tau_T = 3,5c$ . За період  $3,5 - 0,35 = 3,15$  с товщина шару збільшується з 0 до 2 мм, тобто також досягає термічного центру виливка.

Якщо би виливок був плоским, то наростання твердого шару відбувалося би відповідно до закону «квадратного кореня», як вказано в [147]. Але виливок циліндричний, і тому збільшення товщини твердого шару має **враховувати його циліндричність**. Із зовнішньої поверхні виливка (з боку форми) буде спостерігатися певне прискорення цього процесу при просуванні від шарів виливка з більшим діаметром до шарів із меншим діаметром. Із внутрішньої поверхні виливка, тобто з боку стрижня (об'єкт нашого розрахунку) процес буде уповільнюватися, оскільки кількість теплоти, яку виділяє кожний подальший шар виливка, більша порівняно із попереднім.

Виходячи із викладених особливостей, розрахунок просування фронту кристалізації слід віднести не до товщини затверділого шару, а до його об'єму, за відомим значенням якого можна буде знайти і товщину.

Режим просування фронту твердіння всередину виливка відповідає закону «квадратного кореня». Тоді:

$$\delta_{yT} = K_X \cdot \sqrt{(\tau - \tau_C)}, \quad (3.5)$$

де  $\delta_{yT}$  – умовна товщина затверділого шару (для плоского виливка дорівнює реальній товщині), м;

$K_X$  – коефіцієнт, який відображає швидкість просування фронту твердіння,  $\frac{m}{c^{1/2}}$ ;

$\tau$  – розрахунковий момент часу, с;

$\tau_C$  – тривалість охолодження поверхні до температури солідусу, с.

Для пошуку коефіцієнтів  $K_X$  скористаємося формулою (3.5), прийнявши  $\delta_{yT} = R_{зв}$ , а  $\tau = \tau_T$ .

Для товстостінного виливка:

$$K_X = \frac{R_{зв}}{\sqrt{\tau_T - \tau_C}} = \frac{0,05}{\sqrt{2024 - 220}} = 0,001177 \frac{m}{c^{1/2}}.$$

Для тонкостінного виливка:

$$K_X = \frac{R_{зв}}{\sqrt{\tau_T - \tau_C}} = \frac{0,002}{\sqrt{3,5 - 0,35}} = 0,001127 \frac{m}{c^{1/2}}.$$

Значення цього коефіцієнта для виливків відрізняються менше ніж на 5%, що пов'язано із незначними округленнями під час розрахунків для тонкостінного виливка, завдяки дуже малим часовим параметрам. Логічно слід припустити, що коефіцієнти просування фронтів твердіння обох виливків мають однакові значення.

Для врахування **циліндричності** виливків виконаємо математичні дії у наступній послідовності:

- 1) визначимо умовну товщину затверділого шару  $\delta_{VT}$  для кожного моменту часу;
- 2) визначимо відносну товщину затверділого шару  $\delta_{VT}/R_{зв}$  для кожного моменту часу;
- 3) визначимо об'єм розрахункового елемента виливка;
- 4) визначимо відносний об'єм затверділого шару виливка для кожного моменту часу;
- 5) розрахуємо реальну товщину затверділого шару виливка для кожного моменту часу.

Розрахунковий об'єм виливків – це їх внутрішня частина (від внутрішнього діаметра до термічного центра), яка контактує із стрижнем (див. рис. 3.3).

Для товстостінного виливка внутрішній діаметр цього елемента 50 мм (внутрішня поверхня виливка), зовнішній 150 мм (положення його термічного центра). Для тонкостінного виливка відповідно внутрішній діаметр 16 мм, а зовнішній – 20 мм. Висоту розрахункового елемента обох виливків прийнято за одиницю.

Розрахунковий об'єм товстостінного виливка:

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot (0,15^2 - 0,05^2) \cdot 1 = 0,0157 \text{ об.од.}$$

Затверділий шар починає з'являтися після моменту 220 с.

Визначимо умовну товщину затверділого шару, починаючи з 220 с і до завершення твердіння (2024 с). На момент часу 300 с:

$$\delta_{VT} = 0,01177 \cdot \sqrt{(300 - 220)} = 0,0105 \text{ м.}$$

Відносна товщина затверділого шару у момент часу 300 с:

$$\frac{\delta_{VT}}{R_{зв}} = \frac{0,0105}{0,05} = 0,210.$$

Відносний об'єм затверділого шару:

$$V_{300} = 0,210 \cdot V = 0,210 \cdot 0,0157 = 0,0033 \text{об.од.}$$

Знаходимо зовнішній діаметр затверділого шару  $d_T$  і його товщину  $\delta_T$ :

$$\frac{\pi}{4} \cdot (d_T^2 - 0,05^2) \cdot 1 = V_{300};$$

$$d_T = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{300}}{\pi} + 0,05^2} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0033}{3,14} + 0,05^2} = 0,082 \text{м.}$$

$$\delta_T = \frac{d_T - 0,05}{2} = \frac{0,082 - 0,05}{2} = 0,016 \text{м.}$$

Як бачимо, реальна товщина затверділого шару майже у півтора рази відрізняється від умовної у більшу сторону. Відповідно, з іншого боку вилівка (з боку форми) товщина затверділого шару буде відрізнятися у меншу сторону.

Проводимо аналогічні розрахунки для моментів часу 500, 1000, 1500, 2000 і 2024 с. До цього додамо, що решту простору вилівка (обмежену діаметрами  $d_T$  і 150 мм) займає рідка зона. Усі результати заносимо до табл. 3.1.

Розрахунки за аналогічним алгоритмом проводимо і для тонкостінного вилівка. Його розрахунковий об'єм:

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot (0,020^2 - 0,016^2) \cdot 1 = 0,000112 \text{об.од.}$$

Затверділий шар починає з'являтися після моменту 0,35 с.

Визначимо умовну товщину затверділого шару, починаючи з 0,35 с і до завершення твердіння (3,5 с). На момент часу 0,5 с:

$$\delta_{yT} = 0,001127 \cdot \sqrt{(0,5 - 0,35)} = 0,00044 \text{м.}$$

Відносна товщина затверділого шару у момент часу 0,5 с:

$$\frac{\delta_{yT}}{R_{3\sigma}} = \frac{0,00044}{0,002} = 0,218.$$

Таблиця 3.1

Розрахункове температурне поле товстостінного виливка діаметром 250 мм за період твердіння

Момент часу $\tau$ , с	0	50	100	135	150	200	220	250	300	500	1000	1500	2000	2024
Умовна товщина затверділого шару $\delta_{UT}$ , м	0	0	0	0	0	0	0	0,0064	0,0105	0,0197	0,0329	0,0421	0,0497	0,0500
Відносна товщина затверділого шару $\delta_{UT}/R_{зв}$	0	0	0	0	0	0	0	0,129	0,210	0,394	0,658	0,842	0,994	1,000
Об'єм затверділого шару, об. од.	0	0	0	0	0	0	0	0,0020	0,0033	0,0062	0,0103	0,0132	0,0156	0,0157
Зовнішній діаметр затверділого шару, м	0	0	0	0	0	0	0	0,071	0,082	0,102	0,125	0,139	0,149	0,150
Реальна товщина затверділого шару, м	0	0	0	0	0	0	0	0,010	0,016	0,026	0,037	0,044	0,049	0,050
Товщина незатверділого шару, м	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,040	0,034	0,024	0,013	0,006	0,001	0
Температура в центрі виливка $T_{ц}$ , К	1873	1871	1859	1848	1844	1831	1826	1820	1810	1782	1748	1732	1721	1720
Температура на поверхні виливка $T_{в}$ , К	1873	1834	1796	1770	1759	1723	1720	1714	1710	1703	1697	1693	1689	

Відносний об'єм затверділого шару:

$$V_{0,5} = 0,218 \cdot V = 0,218 \cdot 0,000112 = 0,000024 \text{ об.од.}$$

Знаходимо зовнішній діаметр затверділого шару  $d_T$  і його товщину  $\delta_T$ :

$$\frac{\pi}{4} \cdot (d_T^2 - 0,016^2) \cdot 1 = V_{0,5};$$

$$d_T = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{0,5}}{\pi} + 0,016^2} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,000024}{3,14} + 0,016^2} = 0,017 \text{ м};$$

$$\delta_T = \frac{d_T - 0,016}{2} = \frac{0,017 - 0,016}{2} = 0,0005 \text{ м.}$$

Проводимо аналогічні розрахунки для моментів часу 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 і 3,5 с. До цього додамо, що решту простору виливка (обмежену діаметрами  $d_T$  і 0,020 мм) займає рідка зона. Всі результати заносимо до табл. 3.2.

### 3.2.3 Розроблення методики і розрахунок температурних полів у виливках

Зміну температури поверхні виливків визначено лише до досягнення температури солідусу. Після цього моменту (220 с для товстостінного і 3,5 с для тонкостінного виливка) динаміку зміни температури поверхні наявними методами визначити неможливо.

Цей розрахунок потребує набагато більше даних, ніж ми маємо. Для отримання додаткової інформації визначимо зміну температури в термічних центрах виливків за період від моменту заливання до остаточного твердіння.

Відомо, що в момент часу  $\tau = 0$  температура в центрі  $T_{\text{ц}} = T_{\text{зал}} = 1873 \text{ К}$ , а у момент завершення твердіння там зникає остання частка рідкої фази, тобто досягається солідус:  $T_{\text{ц}} = T_{\text{с}} = 1720 \text{ К}$ .



Таблиця 3.2

Розрахункове температурне поле тонкостінного виливка діаметром 24 мм за період твердіння

Момент часу $\tau$ , с	0	0,22	0,35	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
Умовна товщина затверділого шару $\delta_{UT}$ , м	0	0	0	0,00044	0,00091	0,00121	0,00145	0,00165	0,00183	0,002
Відносна товщина затверділого шару $\delta_{UT}/R_{зв}$	0	0	0	0,218	0,454	0,604	0,724	0,826	0,917	1,000
Об'єм затверділого шару, об. од.	0	0	0	0,000024	0,000051	0,000068	0,000081	0,000093	0,000103	0,000112
Зовнішній діаметр затверділого шару, м	0	0	0	0,017	0,018	0,0185	0,019	0,00193	0,0197	0,002
Реальна товщина затверділого шару, м	0	0	0	0,0005	0,0010	0,0012	0,0015	0,0017	0,0018	0,002
Товщина незатверділого шару, м	0,002	0,002	0,002	0,0015	0,0010	0,0008	0,0005	0,0003	0,002	0
Температура в центрі виливка $T_{ц}$ , К	1873	1848	1827	1808	1771	1753	1740	1732	1725	1720
Температура на поверхні виливка $T_{в}$ , К	1873	1770	1720	1710	1702	1698	1697	1695	1694	1693

Зміну температури у центрі виливка можна прийняти лінійною, але більш точно її можна розрахувати за методом Стефана – Шварца [35, 103]:

$$T_p = T_{зал} - (T_{зал} - T_0) \cdot \frac{1 - erf\left(\frac{y}{2 \cdot \sqrt{a_p \cdot \tau}}\right)}{1 - erf\left(\frac{K}{2 \cdot \sqrt{a_p}}\right)}, \quad (3.6)$$

де  $T_p$  – температура рідкого металу всередині виливка на відстані  $y$  від поверхні в момент часу  $\tau$ , К;

$T_0$  – температура кристалізації сплаву, К;

$a_p$  – коефіцієнт теплопровідності сплаву у рідкому стані,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$K$  – коефіцієнт твердіння,  $\frac{\text{М}}{\text{с}^{1/2}}$ .

Основою для визначення коефіцієнта  $K$  є умова повного затвердіння виливка, тобто досягнення у його термічному центрі температури солідусу (1720 К). Отже, у формулі (3.6) буде  $T_p = T_c$ ;  $T_0 = T_c$ . Табличне значення коефіцієнта теплопровідності сплаву  $a_p = 0,36 \cdot 10^{-5} \frac{\text{М}^2}{\text{с}}$  [103].

Для товстостінного виливка  $y = 0,05$  м. У такому разі отримаємо:

$$1 - erf\left(\frac{0,05}{2 \cdot \sqrt{a_p \cdot \tau}}\right) = 1 - erf\left(\frac{K}{2 \cdot \sqrt{a_p}}\right),$$

і далі:

$$\frac{0,05}{2 \cdot \sqrt{a_p \cdot \tau}} = \frac{K}{2 \cdot \sqrt{a_p}}.$$

Підставивши  $\tau = \tau_T = 2024$  с, визначимо коефіцієнт  $K$ :

$$K = \frac{R_{36}}{\sqrt{\tau_T}} = \frac{0,05}{\sqrt{2024}} = 0,0011 \frac{\text{М}}{\text{с}^{1/2}}.$$

Для тонкостінного виливка  $y = 0,002$  м. У такому разі:

$$K = \frac{R_{36}}{\sqrt{\tau_T}} = \frac{0,002}{\sqrt{3,5}} = 0,00107 \frac{\text{М}}{\text{с}^{1/2}}.$$

З такими значеннями коефіцієнта розрахункове затвердіння, тобто досягнення температури солідусу, в центрі товстостінного виливка настає рівно через 2024 с, а в центрі тонкостінного виливка – через 3,5 с.

Визначимо за формулою (3.6) температуру в центрі товстостінного виливка у моменти часу 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500, 1000, 1500, 2000 с, а також у моменти  $\tau_{\text{пер}} = 135$  с;  $\tau_c = 220$  с і  $\tau_T = 2024$  с.

Наприклад, у момент  $\tau = 50$  с:

$$T_{\text{Ц}} = 1873 - (1873 - 1720) \cdot \frac{1 - \operatorname{erf} \frac{0,05}{2 \cdot \sqrt{0,36 \cdot 10^{-5} \cdot 50}}}{1 - \operatorname{erf} \frac{0,0011}{2 \cdot \sqrt{0,36 \cdot 10^{-5}}}} = 1871 \text{K}.$$

Усі отримані результати заносимо до табл. 3.1.

Також за формулою (3.6) розраховуємо температуру в центрі тонкостінного виливка у моменти часу 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 с, а також у моменти  $\tau_{\text{пер}} = 0,22$  с;  $\tau_c = 0,35$  с і  $\tau_T = 3,5$  с.

Наприклад, у момент  $\tau = 0,22$  с:

$$T_{\text{Ц}} = 1873 - (1873 - 1720) \cdot \frac{1 - \operatorname{erf} \frac{0,002}{2 \cdot \sqrt{0,36 \cdot 10^{-5} \cdot 0,22}}}{1 - \operatorname{erf} \frac{0,00107}{2 \cdot \sqrt{0,36 \cdot 10^{-5}}}} = 1848 \text{K}.$$

Усі отримані результати заносимо до табл. 3.2.

Тепер у фіксовані моменти часу відомі значення температури в термічних центрах виливків та положення фронту твердіння. Після умовного розділення виливків на дві частини – рідку та тверду, їх можна розглядати як двошарову стінку. В такому разі теплові потоки у рідкій та твердій частинах будуть рівними [134]:  $q_T = q_P$ , а тому:

$$\frac{\lambda_P}{\delta_P} \cdot (T_{\text{Ц}} - T_C) = \frac{\lambda_T}{\delta_T} \cdot (T_C - T_B). \quad (3.7)$$

Із цього рівняння температура поверхні виливка:

$$T_B = T_C - \frac{\lambda_P \cdot \delta_T}{\delta_P \cdot \lambda_T} \cdot (T_{Ц} - T_C).$$

Для врахування конфігурації виливка (форма циліндра) співвідношення товщин твердого і рідкого шарів потрібно замінити на співвідношення їх об'ємів:

$$T_B = T_C - \frac{\lambda_P \cdot V_T}{V_P \cdot \lambda_T} \cdot (T_{Ц} - T_C). \quad (3.8)$$

За попередньо обчисленими значеннями об'ємів твердої та рідкої частин у різні моменти часу визначаємо температуру поверхні (значення теплопровідності сталі у твердому та рідкому станах беремо табличні [103]).

Наприклад, для товстостінного виливка у момент  $\tau = 250$  с:

$$T_B = 1720 - \frac{23,3 \cdot 0,0020}{54,5 \cdot (0,0157 - 0,0020)} \cdot (1820 - 1720) = 1714K.$$

Для тонкостінного виливка у момент  $\tau = 0,5$  с:

$$T_B = 1720 - \frac{23,3 \cdot 0,000024}{54,5 \cdot (0,000112 - 0,000024)} \cdot (1808 - 1720) = 1710K.$$

Виконуємо розрахунки для кожного моменту часу та заносимо результати до табл. 3.1 і 3.2.

Спробуємо визначити температуру поверхні іншими методами, запропонованими у літературі.

Наприклад, за методом Стефана – Шварца [35, 103, 134] визначається певна температура контакту «метал – форма», яку рекомендовано використовувати надалі для визначення розподілу температур як у твердій частині виливка, так і у формі (стрижні). Проте формула не враховує часу, тобто значення температури контакту є єдиним для усього розрахункового періоду. Можливості визначити зміну температури контакту немає.

Формула має наступний вигляд:

$$T_K = \frac{T_C}{1 + \frac{b_\Phi}{b_T} \cdot \operatorname{erf} \frac{K}{2 \cdot \sqrt{a_T}}}, \quad (3.9)$$

де  $T_k$  – власно температура контакту, К;

$T_c$  – температура солідусу сплаву, К;

$b_\phi$  – теплоакумулювальна здатність форми,  $\frac{Bm \cdot c^{\frac{1}{2}}}{m^2 \cdot K}$ ;

$b_T$  – теплоакумулювальна здатність сплаву у твердому стані,  $\frac{Bm \cdot c^{\frac{1}{2}}}{m^2 \cdot K}$ ;

$K$  – коефіцієнт твердіння,  $\frac{M}{c^{1/2}}$ ;

$a_T$  – коефіцієнт температуропровідності сплаву у твердому стані,  $m^2/c$ .

Проведемо розрахунок за цією формулою для товстостінного виливка:

$$T_K = \frac{1720}{1 + \frac{1350}{17540} \cdot \operatorname{erf} \frac{0,0011}{2 \cdot \sqrt{0,95 \cdot 10^{-5}}}} = 1694K.$$

Це значення дуже близьке до температури поверхні виливка при завершенні його твердіння (див. табл. 3.1).

У книзі [150] запропоновано схожу формулу, яка базується на початковій температурі форми:

$$T_B = T_{\phi 0} + \frac{T_c - T_{\phi 0}}{1 + \frac{b_\phi}{b_T} \cdot \operatorname{erf} \frac{K}{2 \cdot \sqrt{a_T}}} = 293 + \frac{1720 - 293}{1 + \frac{1350}{17540} \cdot \operatorname{erf} \frac{0,0011}{2 \cdot \sqrt{0,95 \cdot 10^{-5}}}} = 1698K.$$

Значення також близьке до попередньо отриманих.

Для отримання ще одного результату і порівняння даних вирішимо диференціальне рівняння теплопровідності для моменту часу  $\tau_T = 2024$  с.

Рівняння для однієї лінійної координати має загальний вигляд:

$$\frac{dT}{d\tau} = a_T \cdot \frac{d^2T}{dx^2}.$$

За період повного затвердіння температура у центрі виливка знизилась із  $T_{\text{зал}}$  до  $T_c$ , тому:

$$\frac{1873 - 1720}{2024} = 0,95 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{d^2T}{dx^2}; \quad \frac{d^2T}{dx^2} = 7957.$$

Проведемо перше інтегрування:

$$\frac{dT}{dx} = 7957 \cdot x + c_1.$$

Коефіцієнт  $c_1$  знайдемо за різницею температур у центрі і точці, близькій до нього (5 мм від центру). У цій точці за формулою Стефана – Шварца [103] температура у момент  $\tau_T = 2024$  с буде наступною:

$$T_T = T_K + (T_{Ц} - T_K) \cdot \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{y}{2 \cdot \sqrt{a_T \cdot \tau}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K}{2 \cdot \sqrt{a_T}}\right)} = 1694 + (1720 - 1694) \cdot \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{0,045}{2 \cdot \sqrt{0,95 \cdot 10^{-5} \cdot 2024}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{0,0011}{2 \cdot 0,95 \cdot 10^{-5}}\right)} = 1717,6 \text{ K}.$$

Для центру виливка (точка  $x = 0$ ):

$$\frac{dT}{dx} = \frac{1720 - 1717,6}{0,005} = 480 \text{ K / м}.$$

Отже,  $c_1 = 480 \text{ K / м}$ , і тоді:

$$\frac{dT}{dx} = 7957 \cdot x + 480.$$

Проведемо друге інтегрування:

$$T = 7957 \cdot \frac{x^2}{2} + 480 \cdot x + c_2.$$

При  $T_{x=0} = T_{Ц}$  (у центрі виливка); у момент  $\tau_T$  константа  $c_2 = T_C = 1720$  К.

На поверхні виливка ( $x = 0,05$  м):

$$T_B = T_{Ц} - 7957 \cdot \frac{x^2}{2} + 480 \cdot x = 1720 - 7957 \cdot \frac{0,05^2}{2} + 480 \cdot 0,05 = 1686 \text{ K}.$$

Аналіз отриманих даних (майже повний збіг результатів розрахунків) дає змогу установити, що розроблений у дисертації метод розрахунку температурних полів повною мірою коректний і достатньо точний. Але, на відміну від попередньо відомих, він дає змогу розраховувати **динаміку зміни температури**, а не її певне стає значення.

Розраховані температурні поля виливків наведено на рис. 3.4 і 3.5.

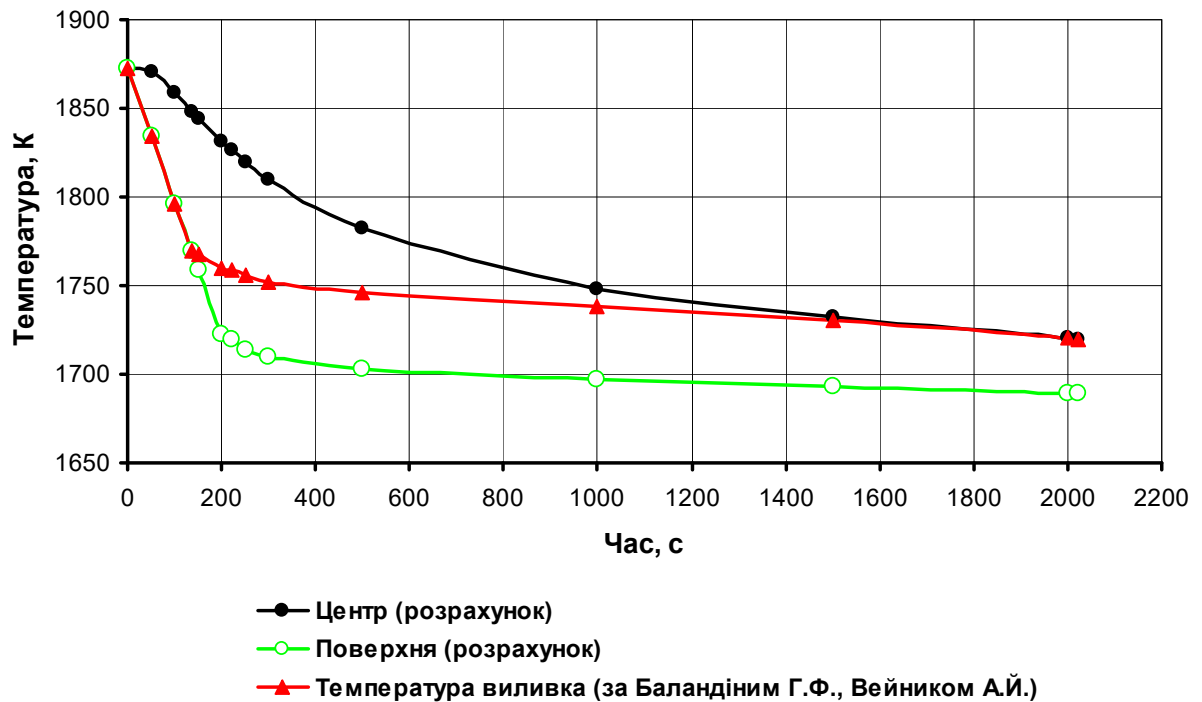


Рисунок 3.4 – Розподіл температур у товстостінному виливку за період від заливання до повного твердіння

На рис. 3.4 і 3.5 помітно відчутну різницю між значеннями середньозваженої (або інтегральної) температури, яку використовують як основу наявних методів розрахунку, і реальним тепловим полем виливка. Протягом усього періоду твердіння перепад температур у виливку є досить значним, а стрижень контактує тільки з його поверхнею. Під час подальшого розрахунку теплового поля стрижня використано уточнене розрахункове значення температури поверхні. Наприкінці твердіння перепад температур є мінімальним, тому в процесі подальшого охолодження у формі вже повністю твердого виливка ним дійсно можна знехтувати і вважати температуру по перерізу виливка однаковою.

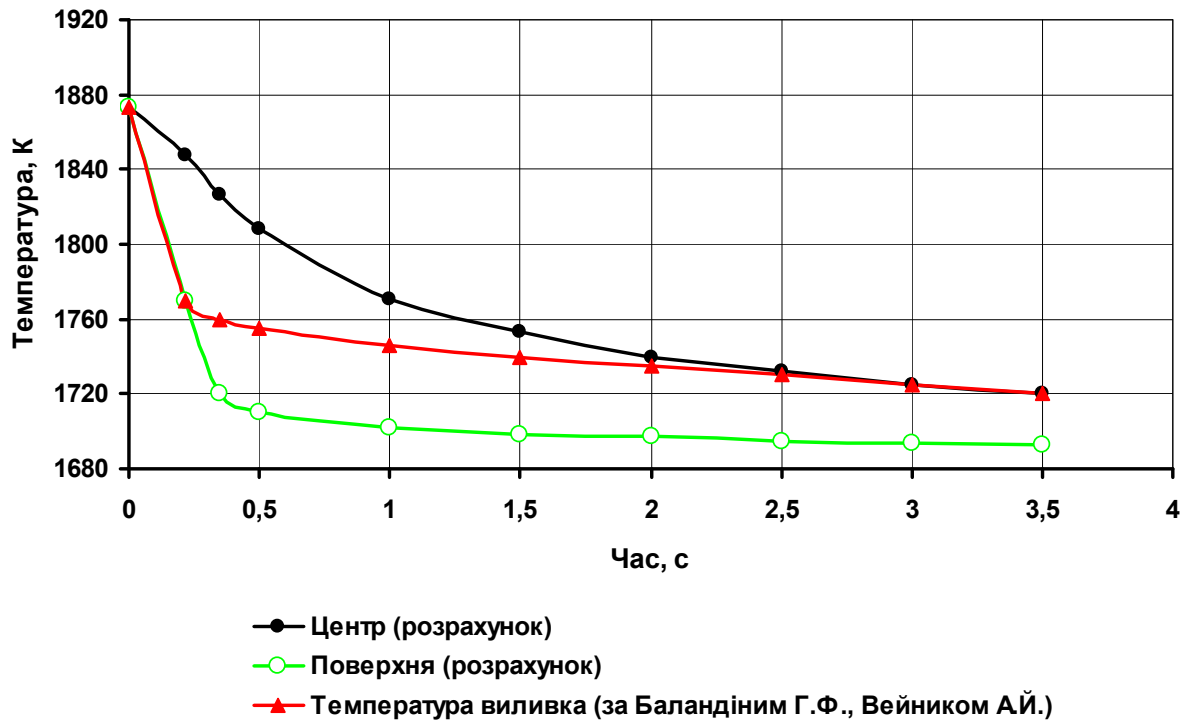


Рисунок 3.5 – Розподіл температур у тонкостінному виливку за період від заливання до повного твердіння

### 3.3 Метод розрахунку температурних полів стрижня

Розрахунок температурних полів стрижня доцільно проводити за методом кінцевих різниць. Він полягає у тому, що у диференційному рівнянні теплопровідності безкінечно малі величини (диференціали) замінено малими, але кінцевими величинами [161].

Для практичної реалізації методу потрібно поділити стрижень на певну кількість рівних шарів товщиною  $\Delta X$ , після чого залежно від товщини елементарного шару визначити одиничний розрахунковий період часу:

$$\Delta \tau = \frac{(\Delta X)^2}{2 \cdot a_{СТР}} \quad (3.10)$$

Діаметр стрижня у товстостінному виливку 50 мм, отже радіус 25 мм. Прогрівання стрижня відбувається від поверхні до центру на відстань радіуса. Розділимо стрижень на 5 шарів товщиною  $\Delta X = 5 \text{ мм}$ , тоді:



$$\Delta\tau = \frac{(0,005)^2}{2 \cdot 61 \cdot 10^{-8}} = 20,5c.$$

Діаметр стрижня у тонкостінному виливку 16 мм, отже радіус 8 мм. Розділимо цей стрижень на 4 шари товщиною  $\Delta X = 2\text{мм}$ , тоді:

$$\Delta\tau = \frac{(0,002)^2}{2 \cdot 61 \cdot 10^{-8}} = 3,3c.$$

Для реалізації методу необхідно обов'язково задати закон (або графік) зміни температури поверхні стрижня, а також закон зміни температури його центра. Оскільки готових формул для цього не запропоновано, постає задача їх теоретичного пошуку.

### 3.4 Зміна температури контактної поверхні стрижня

#### 3.4.1 Встановлення періоду теплової інерційності

Зміна у часі температури поверхні стрижня – основа для визначення теплових полів всередині нього.

Прийнявши температуру поверхні стрижня рівною температурі поверхні товстостінного виливка, ми не внесемо значної помилки у розрахунок, адже мова йде про тривалий тепловий процес. Вплив перших декількох секунд або декількох десятків секунд на загальний результат мінімальний.

При розрахунку швидких теплових процесів, коли затвердіння і охолодження виливка вимірюється секундами, визначення точної температури поверхні стрижня та її зміни грає вирішальну роль.

Незважаючи на високу швидкість теплообмінних процесів між розплавом і поверхнею ливарного стрижня, очевидно, що для підвищення температури його поверхні від кімнатної до температури розплаву потрібен певний час, який ми назвемо **періодом теплової інерційності**.

Для його встановлення скористаємось критеріальним рівнянням Фур'є [107], яке для наших умов має наступний вигляд:

$$\frac{T_B - T}{T_B - T_{СТР}} = f\left(Fo; \frac{X}{X_2}\right), \quad (3.11)$$

де  $T_B$  – температура поверхні виливка, К;

$T_{СТР}$  – температура стрижня на відстані  $X_2$  від поверхні виливка, К;

$X$  – відстань розрахункової точки від поверхні виливка, м;

$T$  – температура у розрахунковій точці, К.

Для визначення критерію Фур'є використовують формулу:

$$Fo = \frac{a_{СТР} \cdot \tau}{X_2^2}, \quad (3.12)$$

де  $a_{СТР}$  – коефіцієнт температуропровідності стрижня, м<sup>2</sup>/с;

$\tau$  – момент часу, с.

Критерій Фур'є визначається у межах від 0 до 1. Значення 1,000 відповідає умові, коли ліва частина рівняння (3.11) мінімальна, а це відповідає умові мінімуму чисельника, тобто максимального наближення розрахункової температури стрижня до температури поверхні виливка або їх зрівнювання.

Відстань від поверхні виливка розрахункової точки  $X$  приймаємо за практичними даними середніх розмірів часток стрижневої суміші [406]. Для контактної передачі тепла між частинками всередину стрижня необхідною умовою є прогрівання його одиничного поверхневого шару. Внаслідок нерівномірності упаковки зерен піску під час ущільнення суміші в ящику, поверхня стрижня не має ідеально рівної форми, що неодноразово підтверджено спостереженнями на мікроскопі. Тому при середньому діаметрі піщинок 0,2 мм відстань  $X = 0,3$  мм. Співвідношення  $\frac{X}{X_2}$  приймаємо рівним

0,1, тоді  $X_2 = 3$  мм.

Приймаємо значення критерію  $Fo = 1,000$ . Тоді:

$$\tau = \frac{X_2^2}{a_{СТР}} = \frac{0,003^2}{61 \cdot 10^{-8}} = 15 \text{ с.}$$

Це означає, що через 15 с температура поверхні стрижня максимально наблизиться до температури поверхні виливка. Як видно із проведених розрахунків, що період теплової інерційності не залежить від початкових температур розплаву та стрижня, а також від тривалості охолодження виливка. Він залежить від коефіцієнта температуропровідності матеріалу стрижня і є однаковим як для товстостінного, так і для тонкостінного виливка у нашому розрахунку.

Основний фізичний зміст періоду теплової інерційності полягає в тому, що температура поверхні стрижня піднімається від кімнатної до температури поверхні виливка протягом 15 с від моменту початку їх контакту. Більше того, принцип теплової інерційності, на наше переконання, можливо використати не тільки під час розрахунків процесів швидкого нагрівання, а і для розрахунків швидкого охолодження поверхні ливарних стрижнів у контакті із виливком.

### **3.4.2 Контактне нагрівання і охолодження поверхні стрижнів**

Для визначення зміни температури поверхні виливка після завершення його твердіння використано відомі формули [18, 103] для розрахунку тривалості охолодження виливка у формі. Розрахунки наведено у додатку Б. Для товстостінного виливка їх виконано до його охолодження до температури 1273 К. Графічно залежність температури поверхні виливка протягом усього розрахункового періоду представлено на рис. 3.6.

Порівнюючи період теплової інерційності (15 с) із елементарним розрахунковим відрізком часу (20,5 с, як визначено у п. 3.3) бачимо, що для

товстостінного виливка період теплової інерційності принципового значення не має. Тобто динамікою зміни температури у період  $0 \dots 15$  с можна знехтувати.

Температура поверхні товстостінного виливка у момент часу 15 с, за раніше установленим законом (3.3), дорівнює 1861 К. Оскільки охолодження поверхні виливка (рис. 3.6) відбувається із малою швидкістю, коректно вважати, що зміна температури поверхні стрижня з цього моменту буде відповідати графіку зміни температури поверхні виливка.

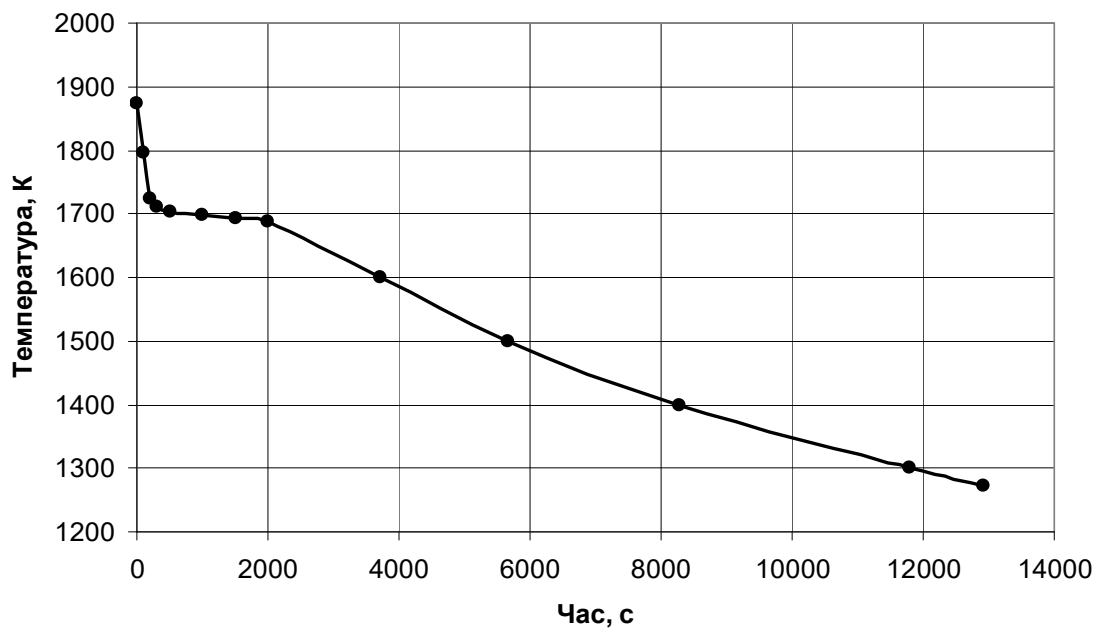


Рисунок 3.6 – Зміна температури поверхні товстостінного виливка під час твердіння і охолодження

Температура поверхні стрижня у контакті з тонкостінним виливком також у момент часу 15 с зрівняється з температурою поверхні самого виливка. Але тривалість твердіння виливка 3,5 с, тому у цей час він буде вже повністю у твердому стані, і його температура буде відчутно нижча за солідус.

За виконаними у додатку Б розрахунками, побудовано графік зміни температури поверхні цього виливка від початку до 473 К. У момент часу 15 с температура за графіком (рис. 3.7) становить близько 1370 К.

Порівнюючи період теплової інерційності (15 с) із елементарним розрахунковим відрізком часу (3,3 с у п. 3.3) бачимо, що для реалізації методу кінцевих різниць необхідно задати значення температури поверхні

стрижня у моменти 3,3; 6,6; 9,9 та 13,2 с. Тобто динаміка зміни температури у період 0...15 с є дуже важливою і грає вирішальну роль!

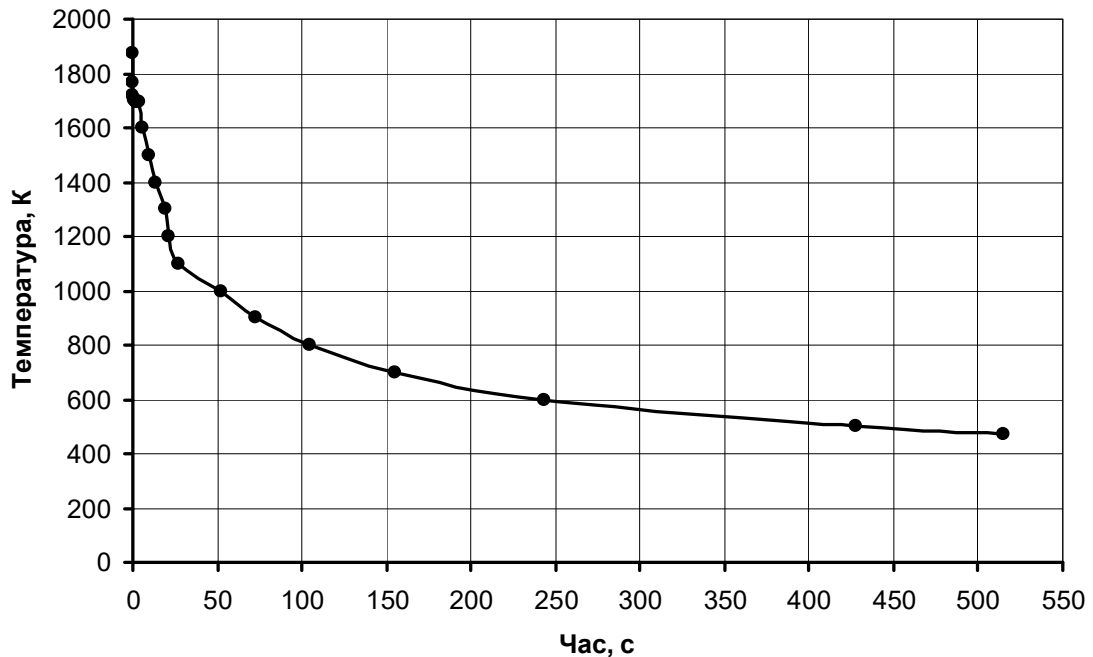


Рисунок 3.7 – Зміна температури поверхні тонкостінного виливка під час твердіння і охолодження

Для цих розрахунків застосуємо методи Стефана – Шварца і критеріальне рівняння Фур'є. Паралельні розрахунки за цими двома методами дадуть змогу порівняти результати та максимально наблизити їх до істинних значень.

Формула Стефана – Шварца для визначення температури стрижня має вигляд [103]:

$$T_C = T_K - (T_K - T_{C0}) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2 \cdot \sqrt{a_C \cdot \tau}}\right), \quad (3.13)$$

де  $T_C$  – температура стрижня на відстані  $y$  від контактної поверхні, К;

$T_K$  – температура контактної поверхні, К;

$T_{C0}$  – початкова температура стрижня, К;

$y$  – відстань від контактної поверхні, м;

$a_C$  – коефіцієнт теплопровідності стрижня,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$\tau$  – час, с.

Важливо правильно задати температуру контактної поверхні  $T_K$ . Розрахувавши це значення за формулою (3.9), отримаємо значення, як раніше встановлено, температури поверхні вилівка у момент завершення його твердіння. Очевидно, що температура поверхні вилівка у кожний момент часу буде відрізнятися. У момент 3,3 с (за графіком 3.7) вона становить 1693 К. За такої умови температура поверхні стрижня (на відстані 0,3 мм від поверхні вилівка) становитиме:

$$T_{пов} = 1693 - (1693 - 293) \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{0,0003}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 3,3}} \right) = 1525 \text{ K}.$$

Отримане значення значно перевищує 1370 К – позначку, на якій зрівняються температури поверхонь вилівка і стрижня через 15 с. Тому стає зрозумілим, що до розрахунку потрібно підставляти не температуру поверхні вилівка у момент 3,3 с (тобто 1693 К), а максимальну температуру, до якої теоретично може нагрітися поверхня стрижня:

$$T_{пов} = 1370 - (1370 - 293) \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{0,0003}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 3,3}} \right) = 1241 \text{ K}.$$

За критеріальним рівнянням Фур'є (3.11) спочатку перевіримо, чи змінюється температура на відстані  $10 \cdot 0,0003 = 0,003 \text{ м} = 3 \text{ мм}$ . Для цієї точки критерій Фур'є:

$$Fo = \frac{61 \cdot 10^{-8} \cdot 3,3}{0,03^2} = 0,0022.$$

Скориставшись довідковими даними [107], встановлено, що ліва частина рівняння (3.11) дорівнює 0,870. У такому разі температура на відстані 3 мм від поверхні вилівка:

$$T = 1370 - (1370 - 293) \cdot 0,870 = 433 \text{ K}.$$

Для точки на відстані 0,3 мм критерій Фур'є:

$$Fo = \frac{61 \cdot 10^{-8} \cdot 3,3}{0,003^2} = 0,001.$$

Ліва частина рівняння (3.11) дорівнює 0,117. Температура на відстані 0,3 мм від поверхні виливка:

$$T = 1370 - (1370 - 293) \cdot 0,117 = 1244 \text{ K}.$$

Отже, результати двох паралельних розрахунків майже ідентичні. Це підтверджує можливість використання обох методів для встановлення динаміки зміни температури поверхні стрижня. З огляду на меншу кількість обчислень (одна ітерація проти двох), вибираємо метод Стефана – Шварца. Незначним його недоліком є те, що температура поверхні стрижня, згідно виконаних розрахунків, не зрівнюється з температурою виливка у момент 15 с. Логіка розрахунку все ж передбачає зрівняння поверхневих температур. Виходячи з цього, приймаємо, що за період часу 3,3...15,0 с температура поверхні стрижня зростає від 1241 до 1370 К, і у цей період, оскільки зміна температури незначна, можна вважати її лінійною. У момент 6,6 с вона дорівнює 1274 К, у момент 9,9 с – 1307 К, у момент 13,2 с – 1340 К.

У подальші моменти часу відбувається стрімке зниження температури поверхні виливка. Для установа закону спільного охолодження виливка із стрижнем потрібно також запровадити **принцип теплової інерційності**, який полягає у тому, що охолодження поверхні стрижня тепер буде відставати у часі від охолодження поверхні виливка. Таким чином, на етапі найбільш стрімкого охолодження виливка попередньо нагріта поверхня стрижня буде мати вищу температуру, ніж виливок.

Раніше установлений період теплової інерційності дорівнює 15 с. Логічно припустити, що поверхня стрижня буде охолоджуватись на ці самі 15 с повільніше, ніж поверхня виливка, тобто фізично вона буде мати таку саму температуру, яку мала поверхня виливка 15 с назад.

У момент часу 15 с температура поверхні стрижня 1370 К. Наступний розрахунковий момент часу – 16,5 с. Температура поверхні виливка 1346 К.

Очевидно, що за 1,5 с охолодження поверхні стрижня на 24 К не відбудеться. Така температура на поверхні стрижня буде через 15 с, тобто через 5 розрахункових інтервалів часу. Вказану особливість реалізовано у розрахунковій матриці методу кінцевих різниць (див. додаток Б).

На базі даних припущень визначено графік зміни температури поверхні стрижня. До 15-ї секунди вона нагрівається, далі починається охолодження. Зниження температури в інтервалі 15...29,7 с становить 1370...1346 К). Враховуючи, що це 1,33 К/с, установимо методом лінійної інтерполяції, що в момент 16,5 с буде 1368 К, у момент 19,8 с – 1362 К, у момент 23,1 с – 1356 К, у момент 26,4 с – 1351 К, у момент 29,7 с – 1346 К. За цими даними і побудовано матрицю (див. додаток Б) та подальші графіки.

### 3.4.3 Розрахунок зміни температури в центрі стрижнів

Для визначення температури у центрі стрижня у кожний розрахунковий момент часу за основу береться температура його поверхні (або поверхні контакту виливок – стрижень).

Як установлено у п. 3.4.2, досить точні результати для визначення температури центра стрижня дає метод Стефана – Шварца. При цьому нами установлено, що його точність можна значною мірою підвищити за умови внесення важливої поправки у формулу (3.13).

Для товстостінного виливка поправка полягає у заміні сталої температури  $T_K$  на змінну температуру поверхні виливка  $T_B$  (значення якої та зміну в часі попередньо установлено, див. рис. 3.6 та Додаток Б).

Визначимо температуру центра стрижня у перший одиничний період часу 20,5 с. Температура поверхні виливка у цей момент дорівнює за формулою (3.3):

$$T_B = 293 + 1580 \cdot 0,935^{0,444 \cdot \frac{20,5}{60}} = 1857 \text{ К.}$$



Температура центра стрижня, який знаходиться на відстані 25 мм (0,025 м) від його поверхні, за формулою (3.13):

$$T_{\text{ЦС}} = 1857 - (1857 - 293) \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 20,5}} \right) \approx 293 \text{ К.}$$

Тобто, як логічно слід було припустити, центр стрижня не починає нагріватися за такий короткий час.

Визначимо температуру центра стрижня у кожний розрахунковий момент часу до завершення твердіння і після його завершення (табл. 3.3, розрахунки наведено у додатку Б).

Таблиця 3.3

Зміна температур поверхні і центра стрижня у товстостінному виливку

Момент часу $\tau$ , с	Температура поверхні стрижня $T_{\text{ПОВ}}$ , К	Температура в центрі стрижня $T_{\text{ЦС}}$ , К
0	1873	293
50	1834	296
100	1796	329
135	1770	368
150	1759	390
200	1723	446
220	1720	470
250	1714	509
300	1710	559
500	1703	737
1000	1697	954
1500	1693	1080
2000	1689	1118
3714	1600	1221
5669	1500	1215
8284	1400	1183
11791	1300	1134
12934	1273	1119

Розрахунки для тонкостінного виливка мають враховувати принцип теплової інерційності, тобто відставання у часі температури поверхні стрижня від температури поверхні виливка на 15 с.

Визначимо температуру в центрі стрижня у перший момент часу, в якому ця температура, згідно методу кінцевих різниць, з'являється у

розрахунку ( $\tau = 13,2$  с). Центр стрижня знаходиться на відстані 8 мм (0,008 м) від його поверхні. Тоді:

$$T_{цс} = 1346 - (1346 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,008}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 13,2}}\right) = 344 \text{ К.}$$

Визначимо температуру центра стрижня у кожний розрахунковий момент часу до завершення твердіння і після його завершення (табл. 3.4, розрахунки наведено у додатку Б).

Таблиця 3.4

Зміна температур поверхні і центра стрижня у тонкостінному виливку

Момент часу $\tau$ , с	Температура поверхні стрижня $T_{пов}$ , К	Температура в центрі стрижня $T_{цс}$ , К
0	293	293
3,3	1241	293
6,6	1277	293
9,9	1313	293
13,2	1346	344
16,5	1368	371
19,8	1362	404
23,1	1356	431
26,4	1351	459
29,7	1346	485
33,0	1316	507
36,3	1291	521
39,6	1247	530
42,9	1207	538
46,2	1173	545
72,6	980	564
79,2	948	565
105,6	850	560
155,1	730	539
244,2	618	502
429	505	448
515	479	432

Отримані на рис. 3.4, 3.5 та у табл. 3.3, 3.4 результати покладено в основу розрахунку температурних полів обох стрижнів за методом кінцевих різниць. Значення температур у кожний одиничний період часу (відповідно 20,5 та 3,3 с) між точками, указаними у табл. 3.3 і 3.4, встановлено лінійною апроксимацією.

### 3.5 Розрахунок і аналіз температурних полів ливарних стрижнів

#### 3.5.1 Температурні поля стрижня у товстостінному виливку

Розрахунок для товстостінного виливка виконано за умови поділу стрижня на 5 рівних шарів за товщиною. Але стрижень циліндричний, і тому прогрівання його шарів буде відбуватися не рівномірно, а з урахуванням кількості теплоти, яку сприймає (або проводить) кожний шар. Тому кожен із них повинен мати однаковий об'єм, і положення усіх розрахункових точок буде зміщено.

Враховуючи загальний об'єм стрижня ( $V$ ), об'єм кожного елементарного шару становитиме:

$$V_1 = \frac{V}{5} = \frac{0,00196}{5} = 0,000395 \text{ об.од.}$$

Внутрішній діаметр першого розрахункового шару:

$$d_1 = \sqrt{d_{CT}^2 - \frac{4 \cdot V_1}{\pi}} = \sqrt{0,05^2 - \frac{4 \cdot 0,000395}{3,14}} = 0,0447 \text{ м.}$$

Товщина першого розрахункового шару:

$$\delta_1 = \frac{d_{CT} - d_1}{2} = \frac{0,05 - 0,0447}{2} = 0,0026 \text{ м} = 2,6 \text{ мм.}$$

Аналогічно отримуємо  $\delta_2 = 3,0 \text{ мм}$ ;  $\delta_3 = 3,6 \text{ мм}$ ;  $\delta_4 = 4,6 \text{ мм}$ ;  $\delta_5 = 11,2 \text{ мм}$ .

На рис. 3.8 показано розрахунковий та реальний поділ стрижня на елементарні шари.

Відповідно до цього рисунка та виконаного розрахунку, побудовано графік температурних полів в указаних зонах стрижня протягом періоду твердіння виливка (рис. 3.9).

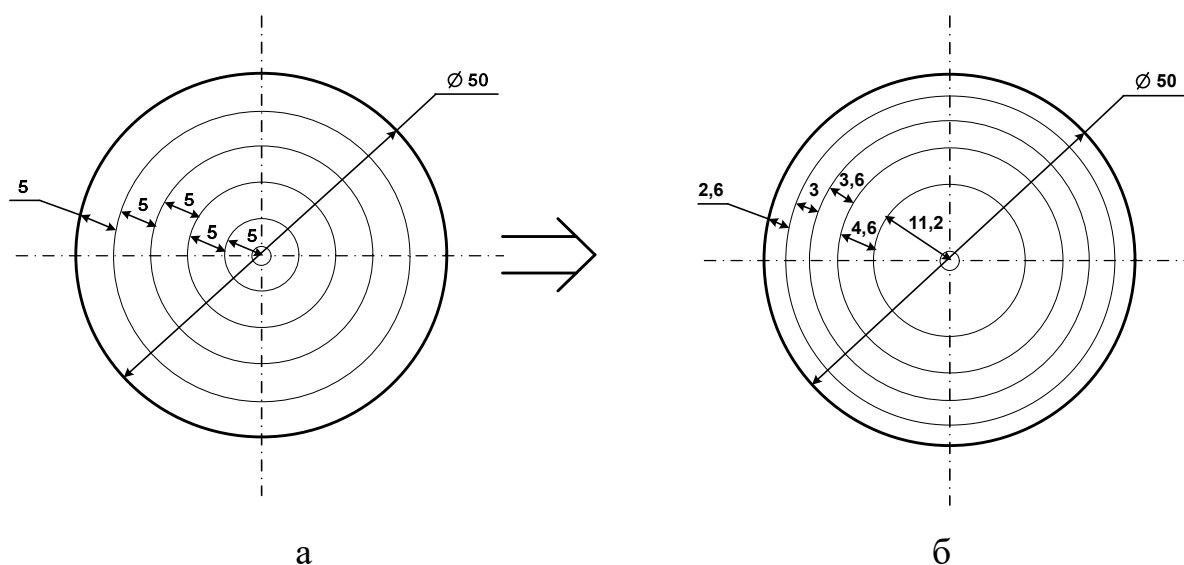


Рисунок 3.8 – Розподіл стрижня діаметром 50 мм на елементарні шари: а – за розрахунком; б – реальний, з урахуванням циліндричності

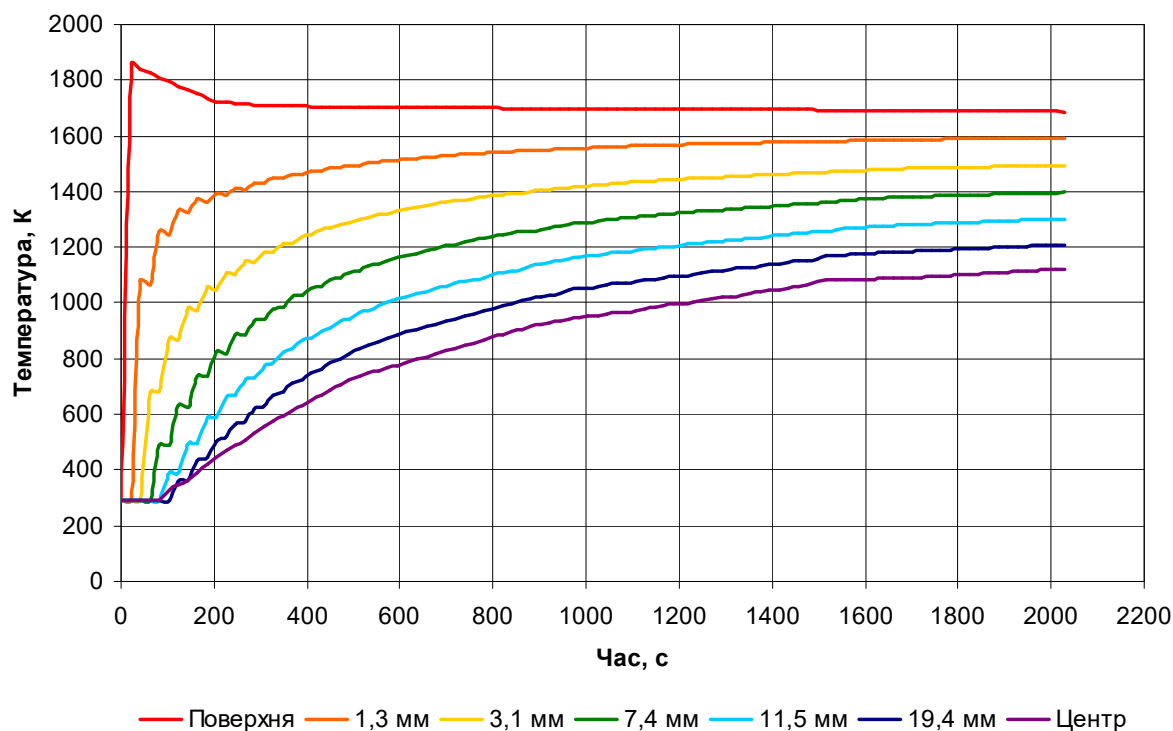


Рисунок 3.9 – Розрахункові температурні поля стрижня у товстостінному виливку протягом періоду його твердіння

Аналогічний розрахунок для порівняння проведено з використанням традиційних спрощень: зміну температури поверхні виливка прийнято як лінійну величину від  $T_{\text{зал}}$  до  $T_c$ ; температуру поверхні стрижня з початкового моменту прийнято рівною температурі поверхні виливка.

Порівнюючи результати за двома варіантами (рис. 3.10), бачимо, що такі, здавалося би, незначні спрощення призводять до отримання недостовірних результатів. На момент завершення відведення теплоти перегрівання різниця розрахункових температур у поверхневій зоні стрижня становить 50 К, а у його центрі – майже 100 К. На момент завершення твердіння вилівка різниця становить відповідно 100 і 130 К. При цьому помилки розрахунку спрямовані у бік перевищення значень.

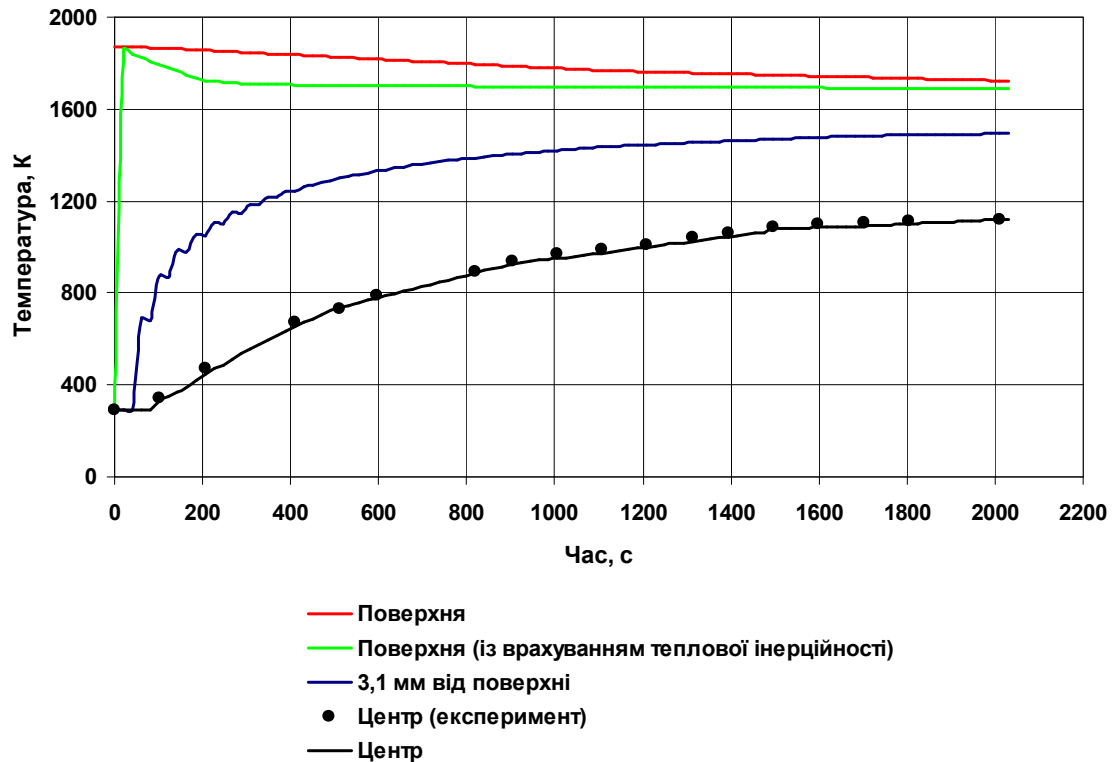
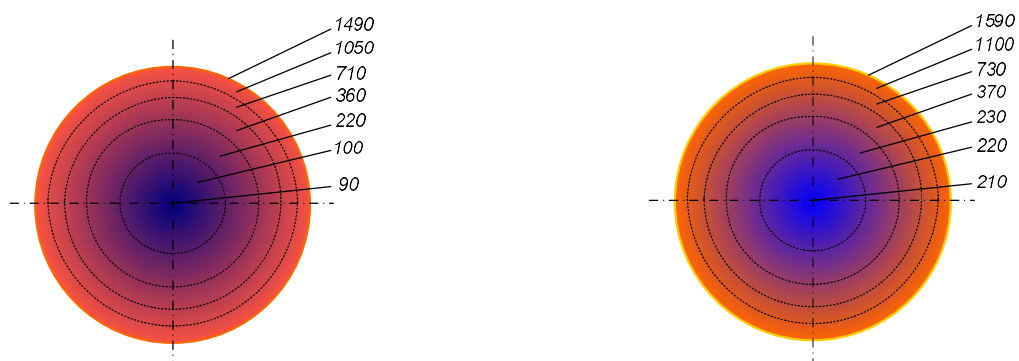


Рисунок 3.10 – Порівняння розрахункових і експериментальних даних теплових полів стрижня у товстостінному виливку

У подальші періоди охолодження вилівка результати обох розрахунків наближаються один до одного. Але усі важливі процеси відбуваються якраз на перших етапах, для яких розроблена методика розрахунків є незамінною.

Для зручності аналізу можливих фізико-хімічних процесів у стрижнях переведемо значення температури із Кельвінів у градуси за Цельсієм.

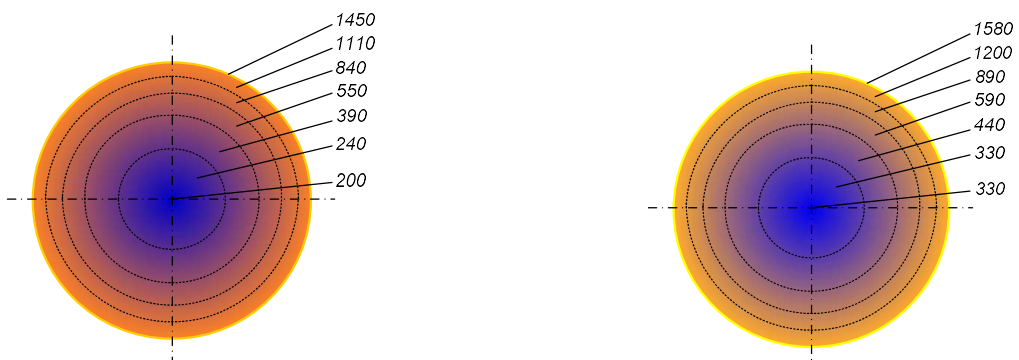
До завершення відведення теплоти перегрівання весь вилівок знаходиться у рідкому стані. У свою чергу поверхнева зона стрижня вже має температуру понад 1000 °С (рис. 3.11, а). За такої температури відбувається деструкція будь-якого органічного ЗК із утворенням газової фази, а часточки наповнювача втрачають зв'язок між собою, що створює передумови для утворення пригару.



Момент відведення теплоти перегрівання (135 с)

а

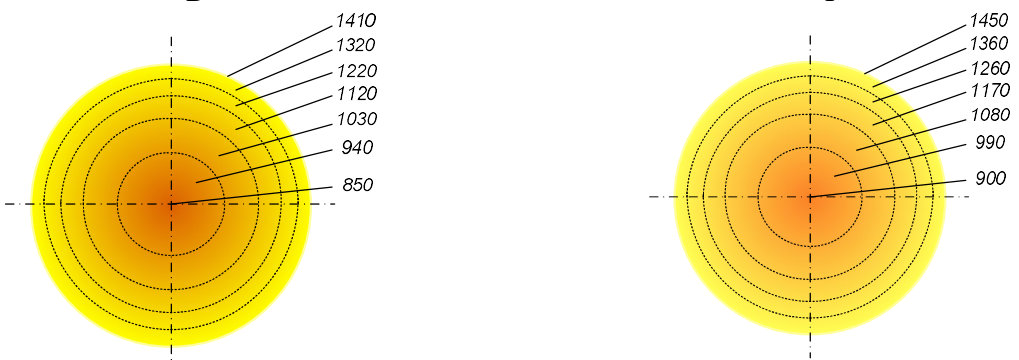
б



Момент охолодження поверхні виливка до температури солідусу (220 с)

в

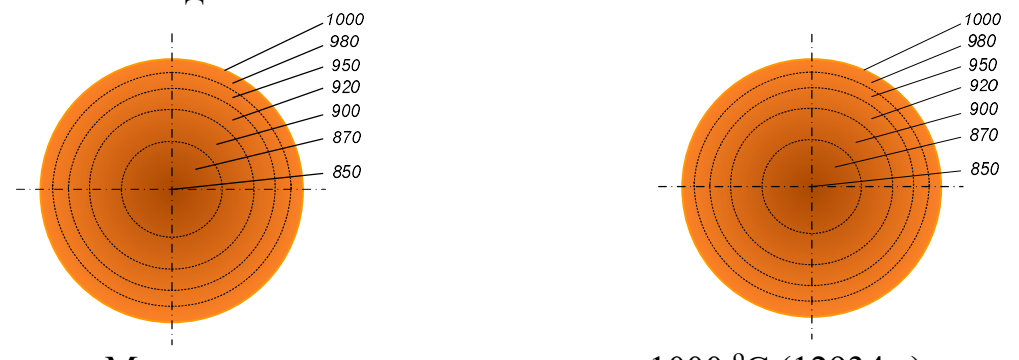
г



Момент завершення твердіння виливка (2024 с)

д

е



Момент охолодження виливка до 1000 °С (12934 с)

ж

к

Рисунок 3.11 – Схема розподілу температурних полів стрижня діаметром 50 мм у товстостінному виливку: а, в, д, ж – за розробленим у дисертації методом; б, г, е, к – за традиційним методом

Протягом наступного періоду (охладження поверхні вилівка в інтервалі ліквідус-солідус) контакт розплаву із формувальним матеріалом є також можливим. Поверхня стрижня нагрівається ще більше, відбувається прогрівання на значну глибину (рис. 3.11, в), і процеси деструкції ЗК відбуваються майже по усьому об'єму стрижня. Внаслідок того, що вилівок ще не почав формувати жорсткої структури, руйнування стрижня призведе до втрати його конфігурації.

Оскільки стрижні у цей період не чинять опору усадці вилівка, небезпеки виникнення гарячих тріщин немає.

До моменту завершення твердіння вилівка (рис. 3.11, д) у центрі стрижня температура перевищує 800 °С, тому усі органічні ЗК повною мірою вигорають, у рідкому склі відбувається розплавлення евтектики, а у цементах і фосфатах заліза чи магнію проходять процеси дегідратації.

Охладження вилівка у формі довготривале, і тому стрижень продовжує нагріватись (рис. 3.11, ж). Максимальна температура у його центрі майже досягає 1000 °С, що призводить до повного розпаду ЗК, а тому робота вибивання стрижня (крім суміші з рідким склом) буде мінімальною. Незворотні зміни у вогнетривкому наповнювачі призведуть до руйнування його часток.

У табл. 3.5 наведено аналіз можливих дефектів товстостінного вилівка за умови використання стрижнів із різними ЗК, враховуючи їх термічну стійкість.

Таблиця 3.5

Аналіз можливості використання різних ЗК у складі стрижневої суміші для виготовлення товстостінного виливка

ЗК та його термічна стійкість	Ймовірність утворення дефектів виливка та технологічних ускладнень						
	порушення геометрії	подутість	пригар	газові раковини і пористість	піщані раковини	гарячі тріщини	ускладнене вибивання стрижня
Масла, смоли карбамідні (300...350 °С)	+	+	+	+	+	-	-
Лігносульфонати (400 °С)	+	+	+	+	+	-	-
Смоли карбамідофуранові (500 °С)	0	+	+	+	+	-	-
Смоли фенолформальдегідні (600...700 °С)	0	+	+	+	+	-	-
Смоли фуранові (750 °С)	-	+	+	+	+	-	-
Рідке скло (800 °С)	-	0	+	0	+	-	+
Цементи (1000 °С)	-	-	+	0	+	-	-
Фосфати (1100...1200 °С)	-	-	0	-	0	-	-

Примітка. Знаком «+» позначено дефекти, які однозначно утворюються; «-» – точно не утворюються; «0» – поява малоїмовірної.

### 3.5.2 Температурні поля стрижня у тонкостінному виливку

Розрахунок виконано за умови поділу стрижня на 4 рівних шари за товщиною. Але стрижень циліндричний, і тому прогрівання його шарів буде відбуватися не рівномірно. Як і для стрижня у товстостінному виливку, враховуючи кількість теплоти, яку сприймає (або проводить) кожний шар. положення розрахункових точок зміститься.

Враховуючи загальний об'єм стрижня ( $V$ ), об'єм кожного шару становитиме:



$$V_1 = \frac{V}{4} = \frac{0,000112}{4} = 0,000028 \text{ об.од.}$$

Внутрішній діаметр першого розрахункового шару:

$$d_1 = \sqrt{d_{CT}^2 - \frac{4 \cdot V_1}{\pi}} = \sqrt{0,016^2 - \frac{4 \cdot 0,000028}{3,14}} = 0,0148 \text{ м.}$$

Товщина першого розрахункового шару:

$$\delta_1 = \frac{d_{CT} - d_1}{2} = \frac{0,016 - 0,0148}{2} = 0,0006 \text{ м} = 0,6 \text{ мм.}$$

Аналогічно отримуємо:  $\delta_2 = 0,7 \text{ мм}$ ;  $\delta_3 = 0,7 \text{ мм}$ ;  $\delta_4 = 6,0 \text{ мм}$ .

На рис. 3.12 показано розрахунковий та реальний поділ стрижня на елементарні шари. Відповідно до цього рисунка, побудовано графік температурних полів в указаних зонах протягом періоду твердіння виливка (рис. 3.13).

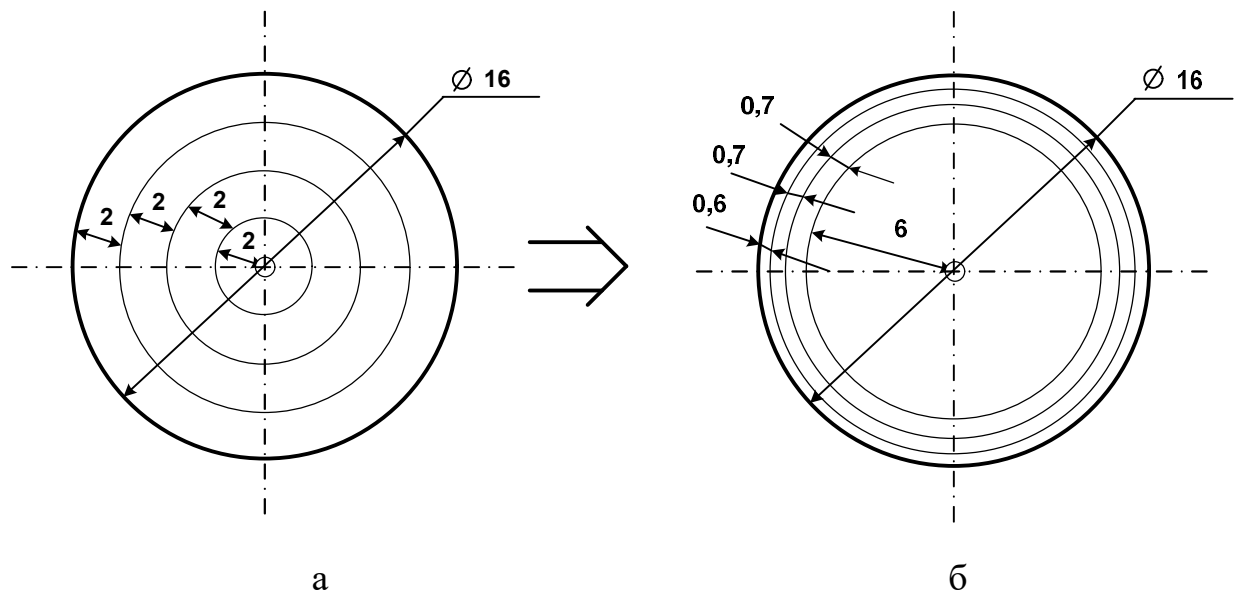


Рисунок 3.12 – Розподіл стрижня діаметром 16 мм на елементарні шари:

а – за розрахунком; б – реальний, з урахуванням циліндричності

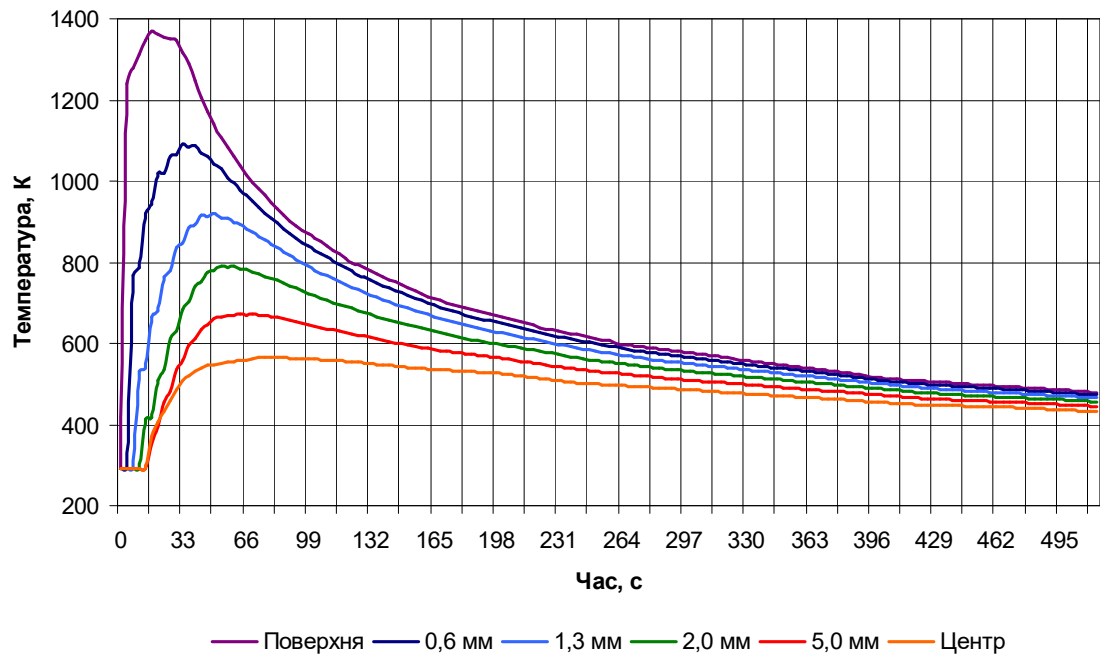


Рисунок 3.13 – Розрахункові температурні поля стрижня у тонкостінному виливку протягом періоду його твердіння

Аналогічний розрахунок проведено за умови прийняття традиційних спрощень: температура поверхні стрижня з початкового моменту дорівнює температурі поверхні виливка, їх спільне охолодження відбувається за лінійним законом. У результаті отримано абсолютно інші результати, які достовірністю не характеризуються (рис. 3.14).

Оскільки процес нагрівання-охолодження дуже швидкий, то спрощення призвели до того, що значення температури поверхні стрижня, наприклад, відрізняються на початковому етапі на 500 К, температура у поверхневій зоні стрижня – більш ніж на 100 К, у центрі – також на 100 К. При цьому в поверхневій зоні значення є завищеними через неврахування динаміки нагрівання поверхні стрижня, а в центрі – заниженими через неврахування теплової інерційності її охолодження. В цілому, аналіз фізико-хімічних процесів із прийнятими спрощеннями некоректний. Розроблені у дисертації методи є єдиним ключем до вірного розрахунку теплових полів стрижня, що дає змогу достовірно прогнозувати галузі використання різних формувальних матеріалів.

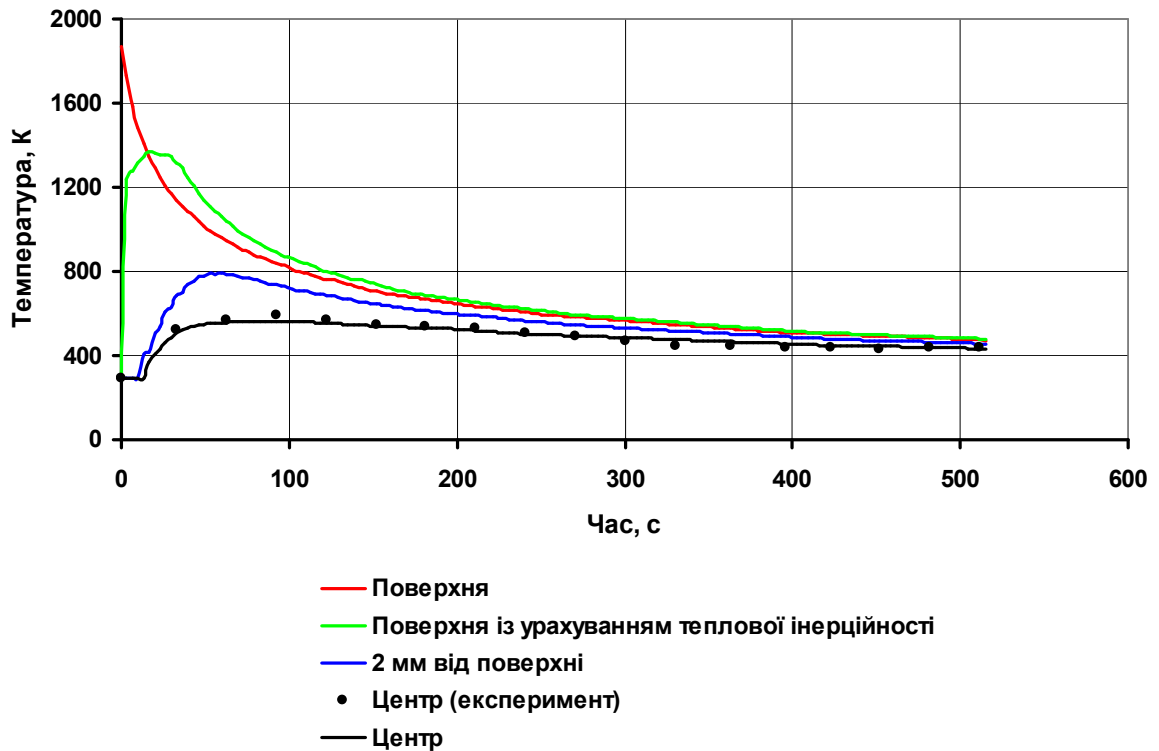


Рисунок 3.14 – Порівняння розрахункових і експериментальних даних теплових полів стрижня у тонкостінному виливку

Твердіння виливка відбувається настільки швидко, що ні до моменту початку утворення твердого шару (рис. 3.15, а), ні до завершення твердіння (рис. 3.15, в) стрижень, у т. ч. його поверхня, не прогрівається до відчутних температур, а це унеможливорює утворення пригару, порушень геометрії виливка, появи у ньому газових дефектів (табл. 3.6).

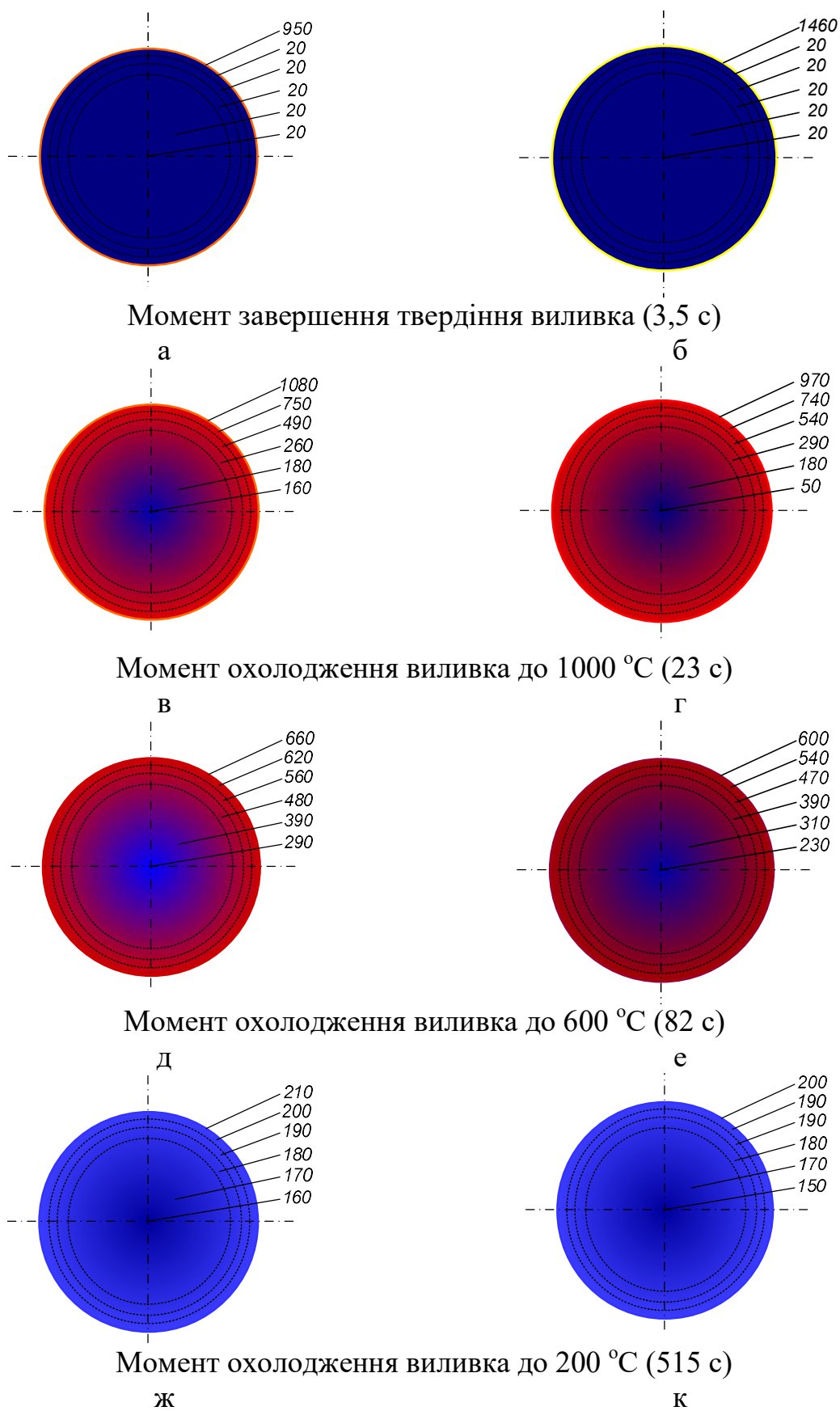


Рисунок 3.15 – Схема розподілу температурних полів стрижня діаметром 16 мм у тонкостінному виливку: а, в, д, ж – за розробленим у дисертації методом; б, г, е, к – за традиційним методом

Таблиця 3.6

Аналіз можливості використання різних ЗК у складі стрижневої суміші для виготовлення тонкостінного виливка

ЗК та його термічна стійкість	Ймовірність утворення дефектів виливка та технологічних ускладнень						
	порушення геометрії	подутість	пригар	газові раковини і пористість	піщані раковини	гарячі тріщини	ускладнене вибивання стрижня
Масла, смоли карбамідні (300...350 °С)	-	-	-	-	-	+	-
Лігносульфонати (400 °С)	-	-	-	-	-	+	0
Смоли карбамідофуранові (500 °С)	-	-	-	-	-	+	+
Смоли фенолформальдегідні (600...700 °С)	-	-	-	-	-	+	+
Смоли фуранові (750 °С)	-	-	-	-	-	+	+
Рідке скло (800 °С)	-	-	-	-	-	+	+
Цементи (1000 °С)	-	-	-	-	-	+	+
Фосфати (1100...1200 °С)	-	-	-	-	-	+	+

Примітка. Знаком «+» позначено дефекти, які однозначно утворюються; «-» – точно не утворюються; «0» – поява малої ймовірності.

У свою чергу, висока міцність стрижня і мінімальна податливість можуть стати причиною гарячих тріщин.

Температурні поля стрижня (рис. 3.13) дають чітко зрозуміти, що процеси термодеструкції в ньому розвиватимуться мінімально. Це призведе до ускладненої вибиваємості стрижнів навіть із найменш термостійкими ЗК. У суміші з рідким склом не буде плавитися евтектика, і його вибивання не викличе особливих ускладнень (але порівняно із іншими неорганічними ЗК ця суміш переваг також не має).

Наповнювач суміші не піддається значному термічному впливу і після обов'язкової регенерації може бути повторно використаний.

Наведені дані ще один раз підтверджують, що немає універсальної стрижневої суміші, яка задовольняла би усім вимогам виробництва. Умови термічної роботи стрижнів узагальнено у вигляді рис. 3.16.

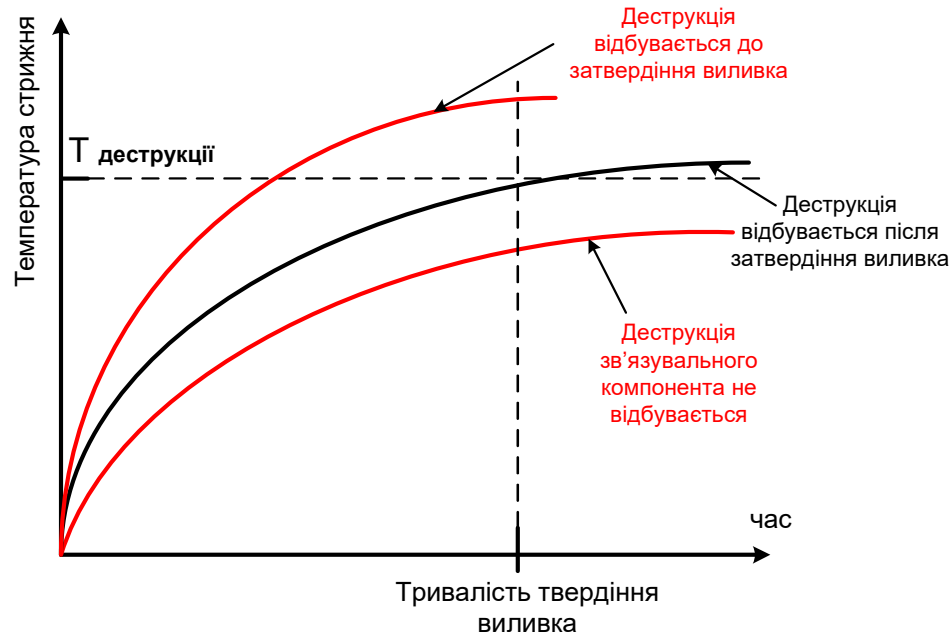


Рисунок 3.16 – Термічні умови роботи зв'язувальних компонентів

Якщо деструкція відбувається до повного затвердіння виливка (верхня крива на рис. 3.16), можливими є порушення конфігурації виливка, ряд поверхневих і газових дефектів, вказаних у табл. 3.5. Проте вилучення стрижня із виливка не потребує особливих зусиль.

Якщо деструкція не відбувається (нижня крива на рис. 3.16), виникають гарячі тріщини, а вибивання стрижня ускладнене, як вказано у табл. 3.6.

Ідеальним варіантом є деструкція (або знеміцнення) ЗК після затвердіння виливка (середня крива на рис. 3.16), в результаті чого забезпечується формування якісного бездефектного виливка, а також податливість та вибиваємість стрижня.

### 3.6 Висновки по розділу 3

1. Показано, що припущення, прийняті в існуючих методиках розрахунків теплообміну в системі «виливок – форма (стрижень)» призводять до хибних результатів розрахунків і відповідних висновків під час обрання рецептури суміші та технології формоутворення.

2. Установлено, що для визначення температури у термічному центрі виливка найбільше підходить метод Стефана – Шварца із умовним коефіцієнтом твердіння  $K_{me}$ , визначеним через вираз  $K_{me} = \frac{R_{зв}}{\sqrt{\tau_T}}$ , за умови що тривалість твердіння виливка  $\tau_T$  розраховано за формулою Г. Ф. Баландіна.

3. Вперше під час розрахунків зміни температури по перерізу виливка створено аналітичні методи визначення динаміки охолодження його поверхні, положення і просування фронту твердіння.

4. Для визначення динаміки охолодження поверхні виливка від  $T_{зал}$  до  $T_c$  запропоновано функцію  $T = T_0 + c \cdot n^{k \cdot \tau}$ , при граничних умовах: у момент ( $\tau = 0$ )  $T = T_{зал}$ , у момент ( $\tau = \tau_{пер}$ )  $T = T_l$ ; при цьому тривалість відведення теплоти перегрівання  $\tau_{пер}$  визначено за формулою Г. Ф. Баландіна. Установлено значення коефіцієнтів рівняння для товстостінного і тонкостінного виливків та визначено динаміку зміни температури їх поверхонь протягом усього розрахункового періоду.

5. Зміну температури поверхні виливка після досягнення солідусу визначено через прирівнювання теплових потоків у рідкій і твердій частинах стінки виливка із урахуванням просування межі твердіння у часі.

6. При розрахунках теплового поля виливка враховано його циліндричність. Для цього визначено об'ємну частку затверділого металу у кожний момент часу і відповідно встановлено положення фронту твердіння всередині стінки виливка. Визначення температурних полів виливків проведено також із урахуванням їх циліндричності.

7. Введено нове поняття «період теплової інерційності» стрижневої суміші та розраховано його значення. Показано, що цей параметр залежить від теплофізичних властивостей матеріалу стрижня та розміру часток наповнювача і не залежить від параметрів виливка. Період теплової інерційності застосовано як основу для визначення зміни температури поверхні стрижня під час її нагрівання, а також охолодження у контакті з металом виливка.

8. Із використанням методу кінцевих різниць розраховано розподіл температурних полів у ливарних стрижнях, які виконують внутрішні порожнини у товсто- та тонкостінному сталевих виливках. Показано, що максимальна температура наскрізного прогрівання стрижня – 950 °С, максимальна температура на поверхні близько 1580 °С. У тонкостінних виливках температура наскрізного прогрівання стрижнів не перевищує 300 °С, на поверхні – не більше 1100 °С.

9. Проаналізовано фізико-хімічні процеси, які відбуваються у стрижневих сумішах із різними зв'язувальними компонентами на різній відстані від поверхні виливка. Показано причини виникнення ливарних дефектів і встановлено наукову основу правильного вибору рецептури стрижневих сумішей.

10. Приведено доказову базу на користь розробленої математичної моделі розрахунків для визначення ряду важливих теплових параметрів виливка і стрижня, які не враховано загальноприйнятими методиками і які є основою для створення та удосконалення комп'ютерних програм.



## РОЗДІЛ 4

### РОЗРОБЛЕННЯ ФОСФАТНИХ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ ІЗ ПРОМИСЛОВИХ СПОЛУК КРЕМНІЮ, ЦИРКОНІЮ ТА АЛЮМІНІЮ

Прикладів хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти з вогнетривкими матеріалами достатньо, як показано у розділі 1. Фосфатні ЗК, які утворюються в результаті цих процесів, мають дві особливості: їх утворення відбувається виключно при нагріванні та вони зберігають міцність як мінімум до температури 1000 °С. Утворення фосфатних ЗК підтверджено в системах ортофосфорної кислоти з алюмосилікатними, кремнеземистими та цирконистими вогнетривкими матеріалами, які за хімічним складом наближені до наповнювачів формувальних і стрижневих сумішей.

За результатами робіт [407, 408, 409] доведено, що ЗК можуть утворюватись під час взаємодії ортофосфорної кислоти з найбільш простими за мінералогічним складом наповнювачами стрижневих сумішей – кварцом, цирконом та дистен-силіманітом. Це також підтверджують дані про параметри хімічних елементів, які є основою цих наповнювачів, наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Атомно-кристалічні характеристики фосфатів [410]

Катіон	Іонний радіус $r_k$ , нм	Сила поля катіона, $\frac{n_e}{r_k^2}$	$\frac{r_k}{r_a}$ (аніон – $\text{PO}_4^{3-}$ )	$\frac{r_k}{r_a}$ (аніон – $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ )	Координаційне число катіона
$\text{Si}^{4+}$	0,039	26,3	0,13	0,08	4
$\text{Zr}^{4+}$	0,082	5,95	0,27	0,20	8
$\text{Al}^{3+}$	0,057	9,23	0,19	0,14	4, 6

За розмірами атомів найближчим до фосфору (0,034 нм) є кремній. Співвідношення радіусів катіона до аніона у  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  близьке до

рекомендованого [29, 230] діапазону (0,12...0,25), в якому забезпечується високий зв'язувальний потенціал. Для цирконію, який утворює пірофосфат, це співвідношення 0,20, для кремнію – лише 0,08, але висока сила поля катіона Si, як і для бора [230], забезпечує зв'язувальну здатність усіх його фосфатів. Щодо алюмінію, то тип фосфату, який утворюється при цих умовах, не є вирішальним, оскільки і для ортоформи (0,19) і для піроформи (0,14) співвідношення іонних радіусів забезпечує високий зв'язувальний потенціал.

Залишаються невирішеними такі питання як масові співвідношення між ортофосфорною кислотою та пілоподібними вогнетривами, уточнення фазового складу ЗК, утвореного із ортофосфорної кислоти та пілоподібного циркону. В суміші з дистен-силіманітом фазовий склад до цього не встановлено.

#### **4.1 Дослідження зв'язувальних компонентів, утворених у композиціях ортофосфорної кислоти з пілоподібним кварцом і цирконом**

##### **4.1.1 Особливості утворення і склад зв'язувальних компонентів**

Пилоподібні кварц і циркон значною мірою відрізняються за кристалічною будовою. Кварц складається тільки з тетраєдрів  $\text{SiO}_2$ , циркон – із поєднання  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{SiO}_2$ . Однак за даними [29, 101] у суміші ортофосфорної кислоти з цирконом виявлено виключно пірофосфат цирконію.

З метою порівняння особливостей взаємодії ортофосфорної кислоти з пілоподібними кварцом та цирконом проведено рентгенофазовий аналіз ЗК, які утворилися у цих системах.

Оброблену дифрактограму композиції кислоти з пілоподібним кварцом (ПК) із визначенням якісного і кількісного складу наведено на рис. 4.1.

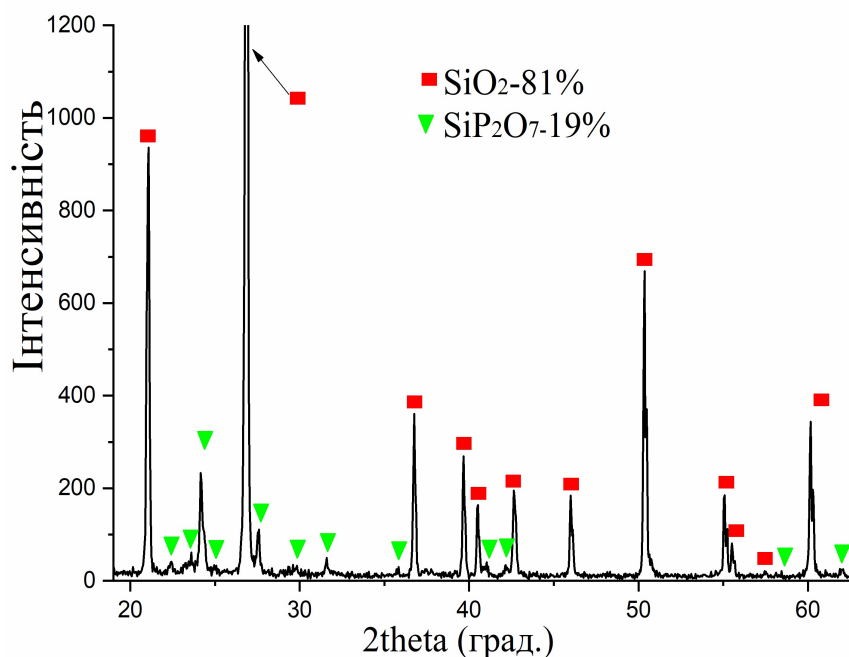


Рисунок 4.1 – Дифрактограма проби ПК (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3,5 мас. ч.), обробленої при температурі 300 °С

Як видно, склад проби представлено двома кристалічними фазами: ПК і пірофосфатом кремнію.

Хімічні реакції, продукти яких зміцнюють цю суміш, можна представити наступним чином:



Отже, процес утворення ЗК по суті складається із двох стадій. На першій ортофосфорна кислота перетворюється на пірофосфору, поки що не вступаючи в реакцію з кварцом. Відповідно до реакції (4.1), для отримання 1 моль пірофосфорної кислоти необхідно 2 моль ортофосфорної.

Для здійснення основної реакції утворення ЗК (4.2) необхідно масове співвідношення в суміші 60 мас. ч. SiO<sub>2</sub> і 178 мас. ч. H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. З урахуванням реакції (4.1), необхідна кількість H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 196 мас. ч., а з урахуванням її концентрації у водному розчині (85%) – 231 мас. ч. Тобто кислоти потрібно майже у 4 рази більше, ніж ПК.

У досліджуваній пробі масове співвідношення кислоти до кварцу 3,5 : 5, тобто на 60 мас. ч. кварцу приходить тільки 42 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В такому разі прореагувало  $100 \cdot \frac{42}{231} = 18,2\% \text{ SiO}_2$ , що збігається із кількісним аналізом проби (див. рис. 4.1). З цього витікає, що реакції (4.1) і (4.2) дійсно повною мірою характеризують перетворення у цій системі.

Циркон є мінералом, який складається із цирконових та кремнеземистих груп. Більшу активність, порівняно із діоксидом кремнію, має діоксид цирконію, але зважаючи на те, що у кристалічній ґратці вони не знаходяться в окремому (вільному) вигляді, у взаємодію з кислотою може вступати як одна, так і інша складова.

Встановлення фазового складу продуктів взаємодії проводили на пробі, яка є сумішшю пилоподібного циркону (ПЦ) і ортофосфорної кислоти. Дослідження проводили після витримки проби при  $360^\circ\text{C}$  впродовж 1 год та її подальшого подрібнення до пилоподібного стану. Дифрактограму цієї проби представлено на рис. 4.2.

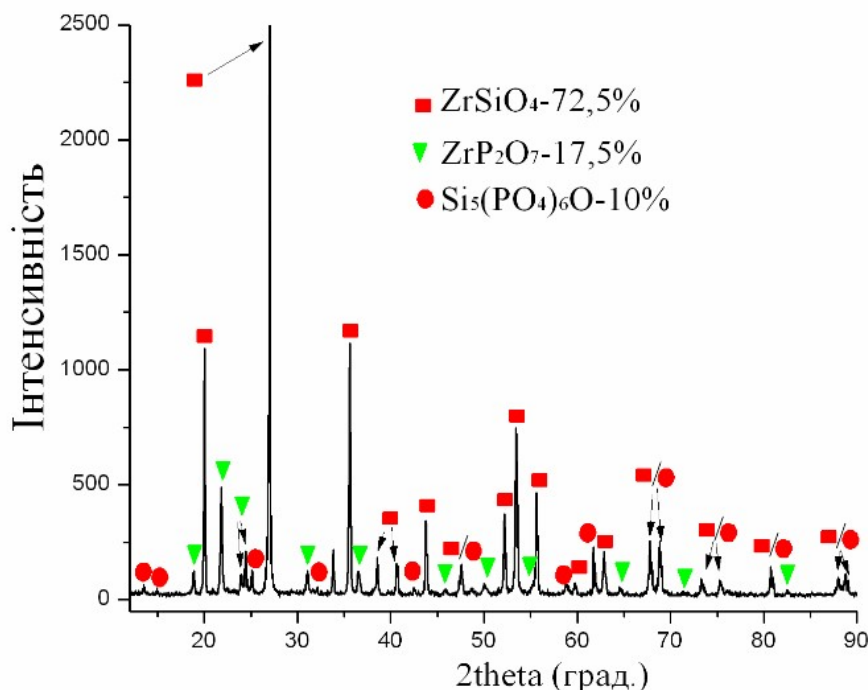
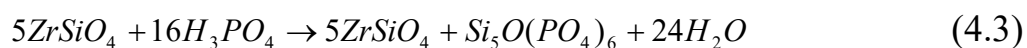


Рисунок 4.2 – Дифрактограма проби ПЦ (5 мас. ч.) та ортофосфорної кислоти (3 мас. ч.), обробленої при температурі  $360^\circ\text{C}$

На дифрактограмі (див. рис. 4.2) виявлено максимуми, які відповідають частині циркону, що не прореагувала, а також пірофосфату цирконію в кількості 17,5%, який являється синтезованим у пробі ЗК. Крім наведених сполук, наявний гексафосфат кремнію у кількості 10,0%, утворення якого є наслідком взаємодії кислоти з кремнеземистою складовою циркону.

Хімічна реакція утворення ЗК у цій пробі має вигляд:



Для повного здійснення цієї реакції масове співвідношення циркону до ортофосфорної кислоти (враховуючи молекулярні маси компонентів) має становити 935 : 1568 мас. ч. У пробі ПЦ з кислотою це співвідношення, враховуючи концентрацію кислоти, було 4704 : 1333 мас. ч. Тому прореагував не весь циркон, а  $935 \cdot \frac{1333}{1568} = 795$  мас. ч., залишок складає  $4704 - 795 = 3909$  мас. ч. У результаті реакції (4.3) утворюється  $1325 \cdot \frac{1333}{1568} = 1126$  мас. ч. пірофосфату цирконію та  $721 \cdot \frac{1333}{1568} = 613$  мас. ч. гексафосфату кремнію. Із сумарної маси проби ( $3909 + 1126 + 613$ ) мас. ч. розрахунковий вміст залишкового циркону становить близько 70%, пірофосфату цирконію – 19%, гексафосфату кремнію – 11%. Цей теоретичний склад близький до результату кількісного фазового аналізу (див. рис. 4.2), що є підтвердженням фазового складу синтезованого ЗК та хімічної реакції (4.3) його утворення.

Таким чином встановлено, що у композиції ортофосфорної кислоти з пілоподібним кварцом утворюється один ЗК – пірофосфат кремнію, а у композиції кислоти з пілоподібним цирконом їх два – пірофосфат цирконію та гексафосфат кремнію.

#### 4.1.2 Вплив природи і складу вогнетривких наповнювачів на реалізацію зв'язувального потенціалу фосфатів кремнію та цирконію

Щодо вибору наповнювача стрижневої суміші, було проведено порівняльне дослідження із піском на основі кварцу (Дніпровський ЗК<sub>5</sub>О<sub>3</sub>025) та піском на основі циркону з середнім розміром часток 0,09 мм.

До складу всіх сумішей входило по 3% Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> і від 0 до 10% пилоподібних добавок кварцу і циркону. Зразки із ПК зміцнювали протягом 1 год при 300 °С, із ПЦ – 1 год при 350 °С. Результати визначення міцності наведено на рис. 4.3.

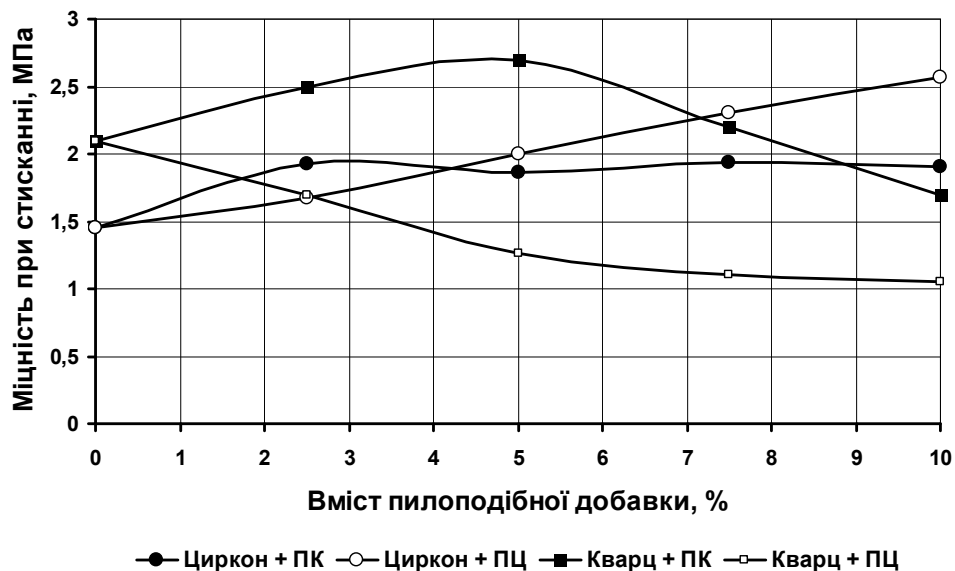


Рисунок 4.3 – Міцність зразків сумішей із кварцовим і цирконовим наповнювачами залежно від кількості добавок пилоподібного кварцу (ПК) і пилоподібного циркону (ПЦ)

Суміш на основі кварцового піску має більшу міцність при додаванні ПК, порівняно із ПЦ. Ця різниця є меншою для суміші на основі цирконового піску, але із графічних залежностей видно, що після додавання різних кількостей ПК міцність залишається незмінною, а збільшення кількості ПЦ призводить до її зростання.

Отже встановлено, що суміш на основі кварцового піску краще зміцнюється із додаванням ПК, а суміш на основі цирконового піску – при

додаванні ПЦ. Така закономірність пояснюється співвідношенням величин параметрів кристалічних ґраток, яке складає для кварцу 0,492 нм, а для пірофосфату кремнію 0,472 нм, що забезпечує адгезійний зв'язок між частками піску різної фракції.

Аналогічна закономірність спостерігається і для циркону, у якого параметр ґратки 0,661 нм, а також пірофосфату цирконію, де параметр ґратки 0,816 нм.

Отже, для сумішей із зв'язувальною системою  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{ZrSiO}_4$  оптимальним наповнювачем є цирконовий пісок, а для сумішей із зв'язувальною системою  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{SiO}_2$  кварцовий пісок.

Вогнетривкі наповнювачі стрижневих сумішей являють собою не пилоподібні, а зернисті матеріали. Враховуючи, що у сумішах ортофосфорної кислоти з пилоподібними наповнювачами відбувається зміцнення, припустили, що аналогічне зміцнення відбудеться і в системі з зернистим наповнювачем. Для отримання зернистого кварцового наповнювача з різним фіксованим розміром часток, кварцовий пісок  $3\text{K}_5\text{O}_3\text{O}25$  розсіювали на фракції, з яких приготувляли суміші із додаванням по 3% ортофосфорної кислоти. Стандартні циліндричні зразки витримували протягом 1,5 год при температурі 250...300 °С. Результати визначення міцності наведено на рис. 4.4.

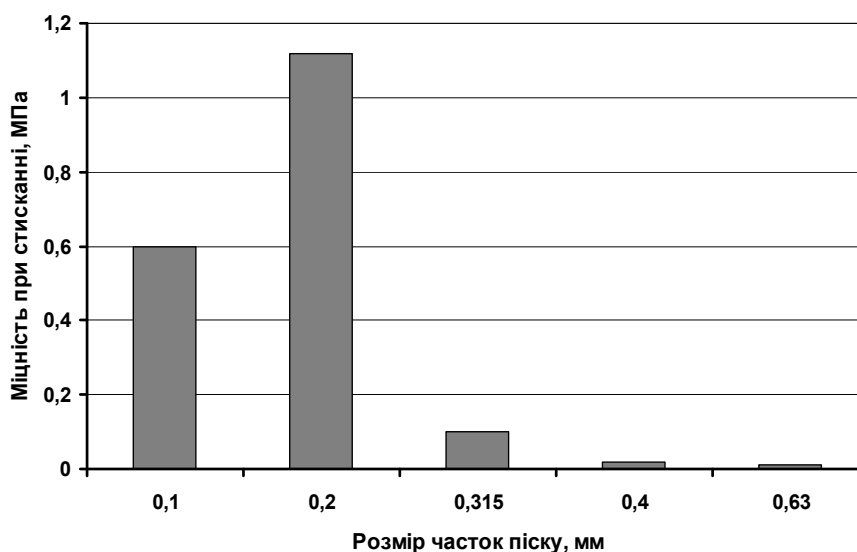


Рисунок 4.4 – Міцність сумішей з ортофосфорною кислотою (3%) та різними фракціями кварцового піску марки  $3\text{K}_5\text{O}_3\text{O}25$

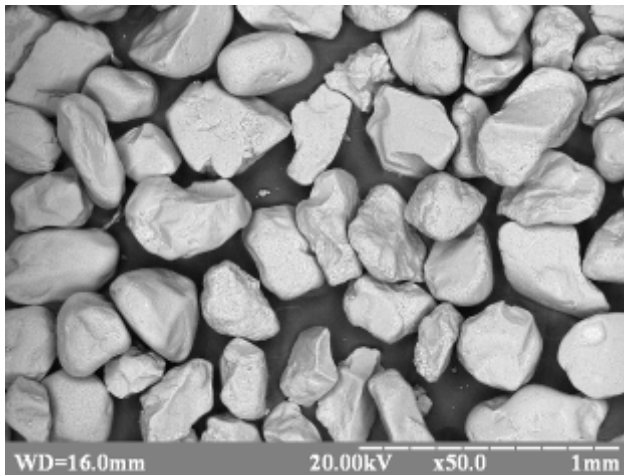
Установлено, що крупні частки річкового кварцового піску  $3K_5O_3025$  (фракції 063, 04, 0315) практично не взаємодіють з ортофосфорною кислотою, про що свідчать низькі показники міцності на рис. 4.4, в той час як фракції 02 і нижче, завдяки високій питомій поверхні часток, вступають в реакцію з утворенням достатньо міцного продукту. Отже вміст дрібних часток або додавання пилоподібного кварцу призводить до утворення більшої кількості ЗК та збільшення кількості точок контакту між частками наповнювача.

Піски на основі кварцу із різних родовищ мають різні гранулометричні показники: кількість глинястої складової, вміст основного мінералу (кварцу), середній розмір частинок, коефіцієнт однорідності, вміст шкідливих домішок та їх хімічний склад. Всі наведені характеристики впливають на формування властивостей суміші після її твердіння.

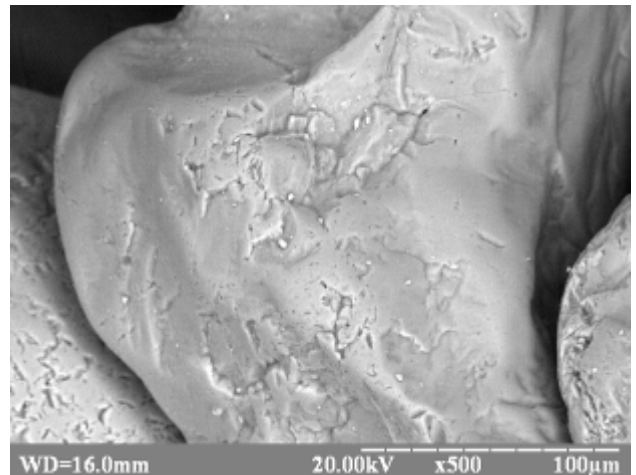
З метою дослідження орієнтації домішок на поверхні піщинок та виявлення їх хімічного складу, частинки кварцового піску досліджували методом растрової електронної мікроскопії.

Встановлено, що кар'єрні піски мають напівкруглу або кутасту форму часток, як видно із зображення на рис. 4.5 (а), поверхня яких не гладка, а має мікродефекти, помітні на рис. 4.5 (б), де можуть розташовуватися домішки (рис. 4.5, в). Такі піски потребують збільшеної витрати ЗК. Згідно хімічного аналізу на рис. 4.5 (г), досліджуваний пісок можна вважати відносно чистим за шкідливими складовими.

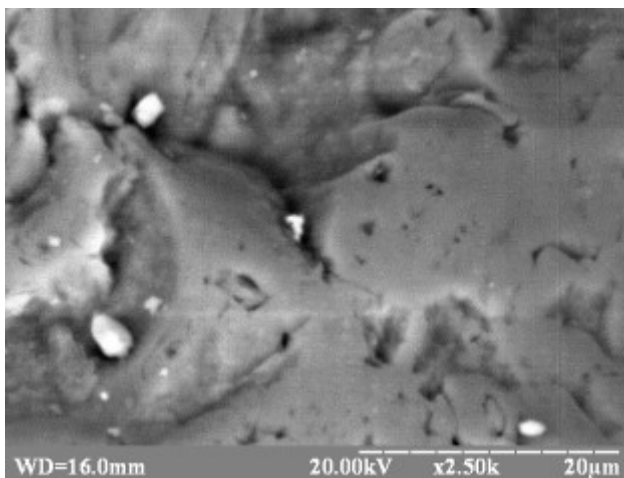




а



б



в

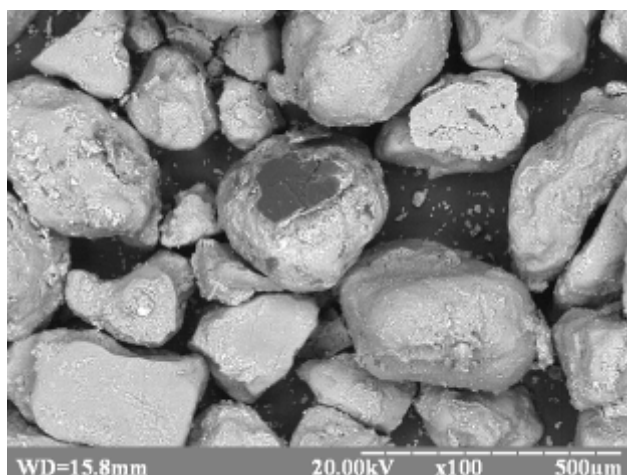
Информация		
Напряжение (кВ): 20.00		
Сумма %: 100.00		
Элемент	Инт.	С %
Mg	K	27
		0.65
Al	K	129
		1.51
Si	K	9475
		96.05
S	K	33
		0.81
Ca	K	-12
		0.00
Ca	L	-1
		0.00
Ti	K	10
		0.13
Ti	L	-4
		0.00
Fe	K	44
		0.84
Fe	L	-9
		0.00

г

Рисунок 4.5 – Зовнішній вигляд часток (а, б, в) та загальний хімічний аналіз (г) кар'єрного піску марки ЗК<sub>1</sub>О<sub>1</sub>02

Оборотний пісок, який неодноразово було використано як наповнювач у формувальній суміші, містить набагато більше домішок, візуально помітних на рис. 4.6 (а), які являють собою глинясті та вуглецеві частки та сполуки заліза, про що свідчить хімічний аналіз, наведений на рис. 4.6 (б).

За допомогою мікроспектрального аналізу встановлено, що домішки розташовуються розосереджено, тобто на поверхнях часток піску існують зони із максимальною концентрацією певних хімічних елементів, тоді як в інших зонах їх вміст майже нульовий (рис. 4.7). Це відноситься і до оксидів заліза. У зразках піску не виявлено рівномірного розподілу заліза по поверхні, а тому не слід вважати, що оксид цього металу утворює суцільні плівки.

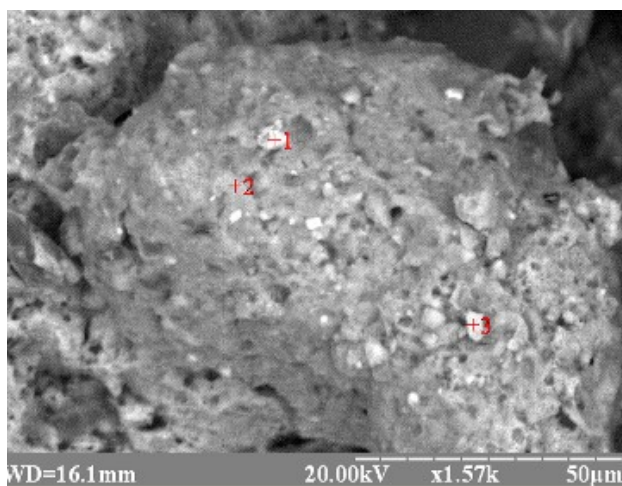


а

Информация		
Напряжение (кВ): 20.00		
Сумма %: 100.00		
Элемент	Инт.	С %
Mg K	4	0.28
Al K	373	13.21
Si K	1433	55.64
S K	22	1.38
Ca K	126	4.11
Ca L	2	0.00
Ti K	46	1.87
Ti L	0	0.00
Fe K	383	23.51
Fe L	-2	0.00

б

Рисунок 4.6 – Зовнішній вигляд часток (а) та загальний хімічний аналіз (б) кар'єрного піску марки  $3K_1O_102$  після використання у складі формувальної суміші



а

Информация		
Напряжение (кВ): 20.00		
Сумма %: 100.00		
Элемент	Инт.	С %
Mg K	79	1.16
Al K	568	4.77
Si K	2118	17.13
S K	26	0.28
Ca K	102	0.70
Ca L	6	0.00
Ti K	128	1.05
Ti L	2	0.00
Fe K	4774	74.92
Fe L	-4	0.00

б

Информация		
Напряжение (кВ): 20.00		
Сумма %: 100.00		
Элемент	Инт.	С %
Mg K	57	1.97
Al K	805	14.83
Si K	2968	59.75
S K	10	0.32
Ca K	462	7.48
Ca L	3	0.00
Ti K	73	1.50
Ti L	0	0.00
Fe K	470	14.15
Fe L	-6	0.00

в

Информация		
Напряжение (кВ): 20.00		
Сумма %: 100.00		
Элемент	Инт.	С %
Mg K	6	0.15
Al K	212	3.02
Si K	878	11.76
S K	43	0.72
Ca K	5819	78.14
Ca L	5	0.00
Ti K	61	1.58
Ti L	1	0.00
Fe K	138	4.62
Fe L	-8	0.00

г

Рисунок 4.7 – Точки визначення (а) і результати мікроспектрального аналізу на поверхні частки піску: б – у точці 1, в – у точці 2, г – у точці 3

На рис. 4.7 показано цифрами точки, у яких проведено мікроспектральний аналіз. За результатами аналізу встановлено, що оксид заліза сконцентровано у точці 1 і він являє собою не плівку, а точкове вкраплення. У точці 2, ймовірно, розташована глиняста частка, зважаючи на підвищений вміст алюмінію та кальцію; в точці 3, ймовірно, розташовано карбонат кальцію.

Частинки глини, оксиди хімічно активних елементів і карбонати також взаємодіють з ортофосфорною кислотою [11], при чому процес може відбуватися при нормальній температурі, а не при температурі теплового зміцнення. Такі домішки забирають на себе частину кислоти, зменшуючи потенціал її взаємодії з  $\text{SiO}_2$ .

З метою порівняння міцності сумішей з ортофосфорною кислотою і кварцовими пісками, які мають різний гранулометричний склад, виготовляли зразки з сумішей, які містили по 3% ортофосфорної кислоти. Зразки зміцнювали витримкою при температурі 300...320 °C протягом 1,5 год. Результати визначення міцності наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Міцність при стисканні сумішей на основі формувальних пісків з різними гранулометричними характеристиками

Марка піску	Міцність при стисканні суміші, МПа
$3\text{K}_5\text{O}_3\text{O}_25$	2,1...2,3
$3\text{K}_1\text{O}_1\text{O}_2$	1,5...1,8
$2\text{K}_1\text{O}_1\text{O}_25$	1,3...1,5
$\text{Ж}_3\text{O}_1$	1,3...1,5
$5\text{K}_2\text{O}_2\text{O}_2$	0,5...0,7

З аналізу даних табл. 4.2 витікає, що найбільш негативний вплив на міцність сумішей має наявність у піску домішок оксидів заліза. Відомо, що

Оріхівський пісок  $5K_2O_2O_2$  багатий на цей оксид. Цим пояснюється той факт, що міцність суміші з таким піском має мінімальне значення.

Високий коефіцієнт однорідності пісків також не дає змоги досягти високої міцності. Пісок Старовірівського кар'єру  $2K_1O_1O_25$  майже не містить домішок, але є монозернистим, не містить достатньої кількості часток дрібної фракції. Аналогічний розподіл часток, але з меншим середнім розміром, має пісок  $3K_1O_1O_2$ .

Значна кількість глинястої складової (12,0%) та інших дрібних домішок, яка міститься у Новопокровському жирному піску  $Ж_3O_1$ , також негативно впливає на міцність.

Річковий пісок  $3K_5O_3O_25$  складається із частинок різного розміру, він також містить мало домішок, що сприяє максимальній реалізації зв'язувальної здатності утворених фосфатів кремнію. Вміст глинястої складової на рівні 0,8% також відіграє позитивну роль у підвищенні міцності суміші.

Таким чином виявлено, що для сумішей з ортофосфорною кислотою і ПК рекомендується використовувати піски із мінімумом домішок оксидів заліза, середнім або крупним розміром часток, низьким коефіцієнтом однорідності, вмістом до 2% глинястої складової. Таким вимогам часто відповідають низькокондиційні і дешеві річкові піски.

#### **4.1.3 Лабораторна апробація сумішей з фосфатами кремнію і цирконію**

За результатами аналізу літературних джерел, для апробації прийняли суміші наступного складу.

Із суміші складу: 3% ортофосфорної кислоти, 6% ПК, 3% води, решта річковий кварцовий пісок  $3K_5O_3O_25$  – виготовлено нижню півформу в опоці розмірами 300x300x100 мм за металевою моделлю для виливка «Троянда», який зображено на рис. 4.8 (а). Півформу зміцнено в печі протягом 2 год при 300 °С. Верхню півформу виготовлено із сирої піщано-глинястої суміші. Форму

залили сталлю 20Л при температурі 1560 °С. Візуальний огляд виливка показав, що якість поверхонь, отриманих в контактi з кремнійфосфатною півформою, краща, ніж поверхонь, отриманих в піщано-глинястій півформі.



Рисунок 4.8 – Виливки, виготовлені у формах із експериментальної суміші з фосфатами кремнію: а – Троянда (сталль 20Л), б – Диск (сталль 20Л)

Із цієї ж суміші було виготовлено оболонкову форму за гарячим оснащенням для виливка «Диск» (рис. 4.8, б). Температура оснащення 300 °С, тривалість витримки 1 год. Форму заливали сталлю 20Л з температурою 1600 °С. За візуальною оцінкою, якість усіх поверхонь виливків задовільна.

Із суміші складу: 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 3% води, 5% пилоподібного циркону, решта цирконовий пісок – виготовили ливарні стрижні. Зміцнення стрижнів виконано протягом 2 год при температурі 350 °С.

Виготовляли фасонні виливки із чавуну СЧ20 з товщиною стінки 5...15 мм, внутрішні отвори діаметром 50...70 мм. Перед встановленням у форму стрижні не фарбували, каркаси також не застосовували. Зовнішній вигляд стрижнів показано на рис. 4.9, а готових виливків у розрізі – на рис. 4.10.



Рисунок 4.9 – Ливарні стрижні з фосфатом цирконію після зміцнення в гарячому оснащенні



Рисунок 4.10 – Виливки (СЧ20) у розрізі, виготовлені з застосуванням ливарних стрижнів з фосфатом цирконію

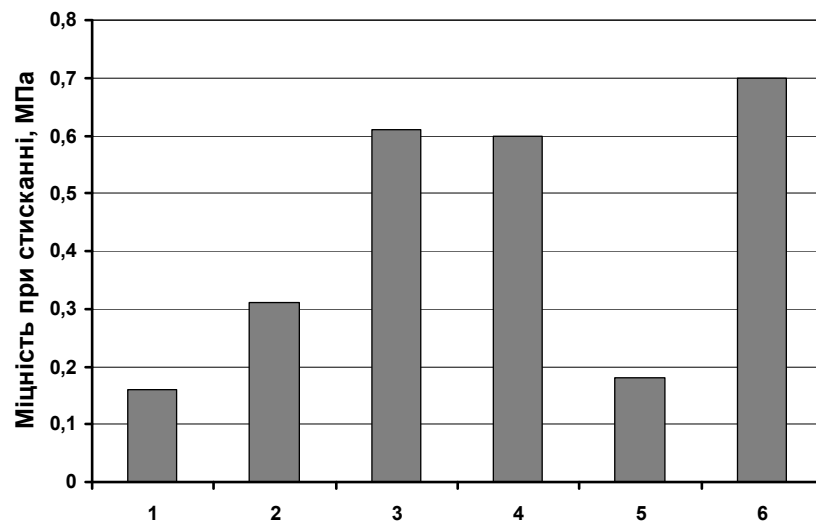
Внутрішні поверхні виливків, виготовлених із використанням експериментальних стрижнів, характеризуються належною чистотою та відсутністю ливарних дефектів. Візуально шорсткість зовнішніх поверхонь, отриманих у формі із сирої піщано-глинястої суміші, більша. Отже, стрижнева суміш не вступає у поверхневу взаємодію із розплавом і є придатною для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів.

Досліджені зв'язувальні системи  $H_3PO_4$  з ПК та ПЦ стали основою для розроблення стрижневих сумішей. Інформацію про ці дослідження наведено у додатку В, порівняння властивостей з іншими сумішами та результати апробації – у розділі 6.

## 4.2 Розроблення фосфатних зв'язувальних компонентів із алюмовмісних матеріалів

### 4.2.1 Дослідження умов утворення зв'язувальних компонентів у композиціях ортофосфорної кислоти із промисловими алюмовмісними матеріалами

Для встановлення можливості утворення ЗК як продуктів взаємодії ортофосфорної кислоти з алюмовмісними матеріалами провели попередній експеримент. До складу кожної суміші входили 3% ортофосфорної кислоти, 5% алюмовмісної речовини та 2,5% води. Основу сумішей складав кварцовий пісок  $3K_2O \cdot 2SiO_2$ . Зміцнення зразків здійснювали протягом 1 год при температурі 250 °С. Результати визначення міцності наведено на рис. 4.11.



1 – глина бентонітова; 2 – глина каолінова; 3 – пірофіліт; 4 – дистен-силіманіт; 5 – гідроксид алюмінію; 6 – алюмінієва пудра

Рисунок 4.11 – Міцність піщано-фосфатних сумішей з різними алюмовмісними речовинами

Каолінова і бентонітова глини через видалення міжшарової води і перебудову кристалічної ґратки при нагріванні не забезпечують зміцнення. Пірофіліт та дистен-силіманіт з числа досліджених сумішей забезпечують

більш високу міцність (0,60...0,65 МПа).

Гідроксид алюмінію, який є основним компонентом для синтезу алюмофосфатних ЗК, у цій ситуації надає сумішам меншу міцність на рівні 0,2 МПа, алюмінієва пудра – на рівні 0,6...0,7 МПа.

Слід зазначити, що усі матеріали у цьому дослідженні мають власні особливості будови, і тому їх взаємодія із кислотою проявляється абсолютно за різних умов. Дані, представлені на рис. 4.11, отримано за умови зміцнення всіх зразків при одній температурі. Природно, що зміцнення зразків при більш високих температурах може призвести не тільки до підвищення їх міцності, але й характеру розподілу міцності між зразками, що потребує додаткових досліджень.

#### **4.2.2 Фазовий склад і термічна стабільність фосфатних зв'язувальних компонентів, утворених із алюмовмісних матеріалів**

##### **4.2.2.1 Дослідження взаємодії ортофосфорної кислоти з алюмосилікатами**

Дослідження сполук, утворених після взаємодії ортофосфорної кислоти з пірофілітом та дистен-силіманітом, проведено за допомогою рентгенофазового аналізу.

Результати аналізу вогнетривкого наповнювача на основі пірофіліту у вихідному стані наведено на рис. 4.12.

За результатами аналізу дифрактограми на рис. 4.12 видно, що в дослідженому матеріалі у рівних кількостях розподілені кварц (50%) та алюмосилікати, серед яких дійсно переважає пірофіліт.

Результатом взаємодії між вогнетривким наповнювачем на основі пірофіліту та ортофосфорною кислотою при нагріванні до 300 °С є проба, дифрактограму якої наведено на рис. 4.13.



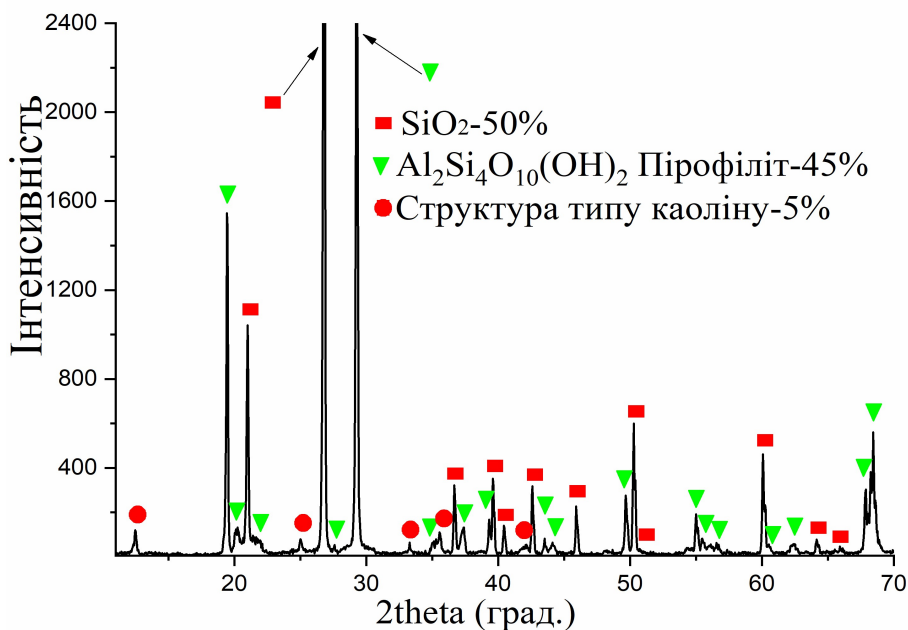


Рисунок 4.12 – Дифрактограма вогнетривкого наповнювача на основі пірофіліту

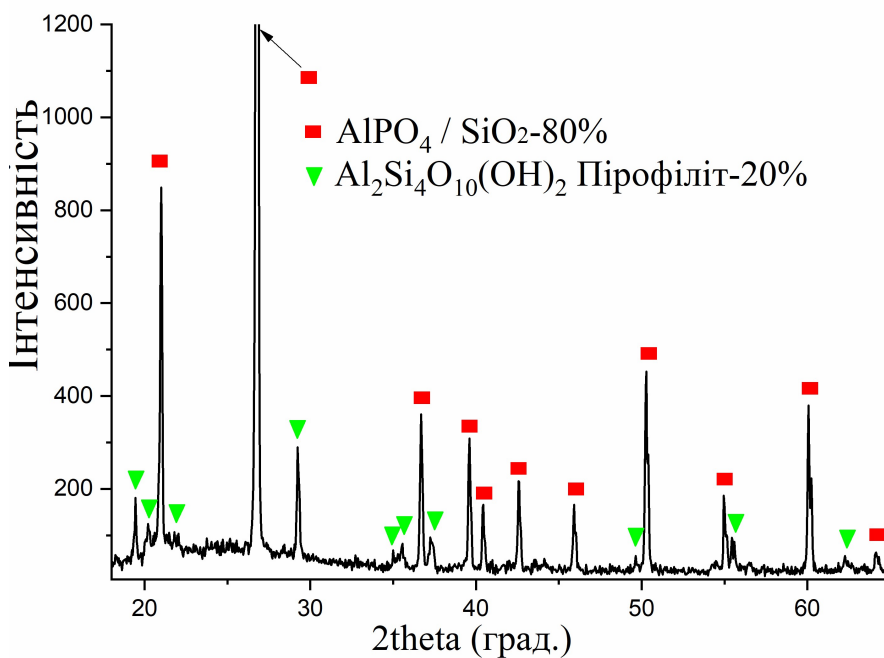


Рисунок 4.13 – Дифрактограма суміші наповнювача на основі пірофіліту (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), витриманої при температурі 300 °С

У суміші (див. рис. 4.13) після нагрівання до 300 °С виявлено лише пірофіліт, а також лінії, які можуть належати двом фазам – ортофосфату алюмінію та кварцу. Фосфатів кремнію в кристалічних формах не виявлено, що, вірогідно, є наслідком більшої активності глиноземної складової

пірофіліту до кислоти, порівняно із кремнеземною. За даними [29, 32], в системах пірофіліту і каолініту з ортофосфорною кислотою утворюються виключно аморфні продукти, але, як видно із рис. 4.13, всі фосфати мають переважно кристалічну форму.

Хімічні перетворення, які відбулися в цій пробі, описуються наступною реакцією:



Для здійснення цієї реакції, враховуючи молекулярні маси усіх речовин, масове співвідношення пірофіліту до  $H_3PO_4$  має становити 360 мас. ч. на 196 мас. ч.  $H_3PO_4$ , а з урахуванням концентрації кислоти – 360 мас. ч. на 231 мас. ч. У пробі, з урахуванням вмісту пірофіліту в вогнетривкому наповнювачі (50%) та концентрації кислоти (85%) містилося 1155 мас. ч. наповнювача і відповідно 580 мас. ч. пірофіліту та 231 мас. ч. кислоти. В такому разі залишок непрореагованого пірофіліту має становити  $580 - 360 = 220$  мас. ч. В результаті за реакцією (4.4) утворюється 244 мас. ч. ортофосфату алюмінію та 240 мас. ч. кварцу.

У дослідженій суміші пірофіліту з ортофосфорною кислотою було 50% кварцу, тобто 580 мас. ч. Додаючи до цього утворений після взаємодії між компонентами суміші кварц, отримуємо 820 мас. ч. В такому разі розрахунковий склад проби складає: 820 мас. ч. (або 64%) кварцу, 244 мас. ч. (або 19%) ортофосфату алюмінію та 220 мас. ч. (або 17%) залишкового пірофіліту. Результат кількісного фазового аналізу (див. рис. 4.13) підтверджує теоретично розрахований склад. Отже у цій системі утворюється ЗК у формі кристалічного ортофосфату алюмінію, але за наявності значної кількості кварцу в наповнювачі на основі пірофіліту та додаткове утворення незв'язаного кварцу за реакцією (4.4) міцність сумішей з таким ЗК може мати низький рівень.

Дифрактограму суміші дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою зображено на рис. 4.14.

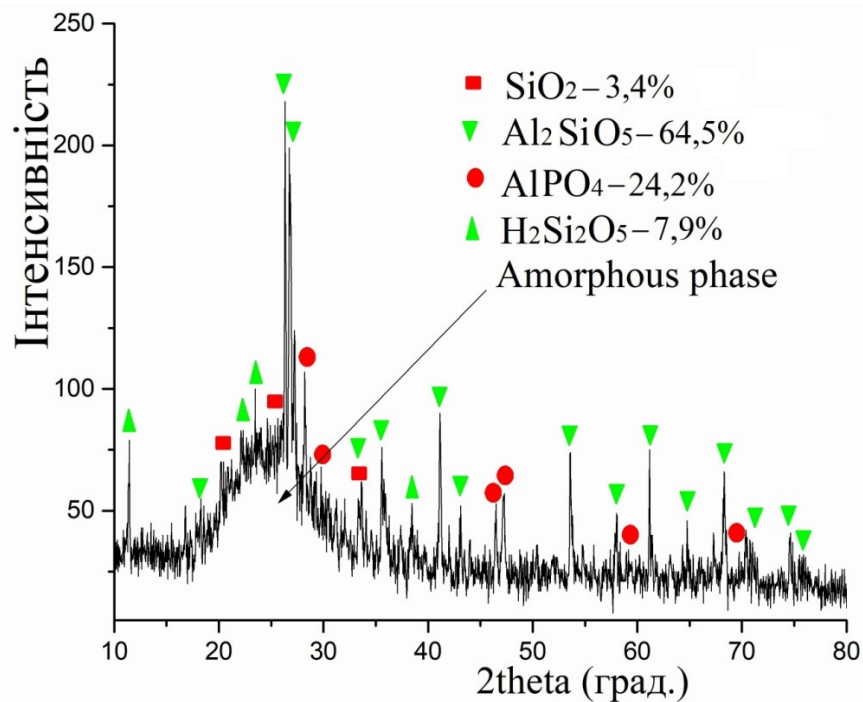
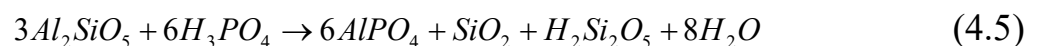


Рисунок 4.14 – Дифрактограма суміші дистен-силіманіту (7 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч.), витриманої при температурі 300 °С

Встановлено наявність чотирьох кристалічних фаз – силіманіту, ортофосфату алюмінію, кварцу, кремнієвої кислоти. Частина проби має аморфний характер.

У системі дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою, як підтверджує фазовий аналіз, відбувається наступна реакція:



За масовими співвідношеннями, ця реакція повною мірою здійснюється за умови змішування 486 мас. ч. дистен-силіманіту з 588 мас. ч. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. У дослідженій пробі дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою, враховуючи концентрацію кислоти, містилося 1372 мас. ч. дистен-силіманіту та 500 мас. ч. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В такому разі прореагувало тільки 413 мас. ч. дистен-силіманіту, а 1372 – 413 = 959 мас. ч. залишилось. За реакцією (4.5) має утворитися 622 мас. ч. ортофосфату алюмінію, а також 51 мас. ч. кварцу та 117 мас. ч. кремнієвої кислоти. Сумарна розрахункова маса проби становить 1749 мас. ч. При цьому невизначена частина фосфату алюмінію знаходиться

в аморфному стані. Для її встановлення скористаємося даними кількісного фазового аналізу, який дає відносний розподіл кристалічних фаз. Якщо встановлена кількість залишкового дистен-силіманіту 64,5%, а його розрахункова кількість 959 мас. ч., то сумарна кількість кристалічних фаз становить  $\frac{959}{0,645} = 1487$  мас. ч. Отже, кількість аморфного фосфату алюмінію  $1749 - 1487 = 262$  мас. ч, а кількість його у кристалічному стані  $622 - 262 = 360$  мас. ч., що становить  $\frac{360}{1487} \cdot 100 = 24,2\%$ .

Виходячи з того, що фази  $\text{AlPO}_4$  і  $\text{SiO}_2$  мають ідентичні рентгенограми, встановити кількісне співвідношення між ними тільки за результатами фазового аналізу неможливо. При цьому за даними рис. 4.14 визначено, що сумарний вміст кристалічних фаз дорівнює  $17,8 + 9,8 = 27,6\%$ . Розрахунковий вміст кристалічного  $\text{AlPO}_4$  дорівнює 24,2%, тоді кварцу буде  $27,6 - 24,2 = 3,4\%$ . За реакцією (4.5) розрахункова кількість  $\text{SiO}_2$  дорівнює  $\frac{51}{1487} \cdot 100 = 3,4\%$ . Розрахункова кількість кремнієвої кислоти  $\frac{117}{1487} \cdot 100 = 7,9\%$ , що повною мірою співпадає з експериментально отриманим значенням.

#### **4.2.2.2 Дослідження взаємодії ортофосфорної кислоти з алюмінієвою пудрою**

Як відомо, алюмінієва пудра при нормальних умовах має вступати в хімічну реакцію з будь-якою кислотою. Дифрактограму суміші алюмінієвої пудри з ортофосфорною кислотою після змішування при нормальній температурі наведено на рис. 4.15.

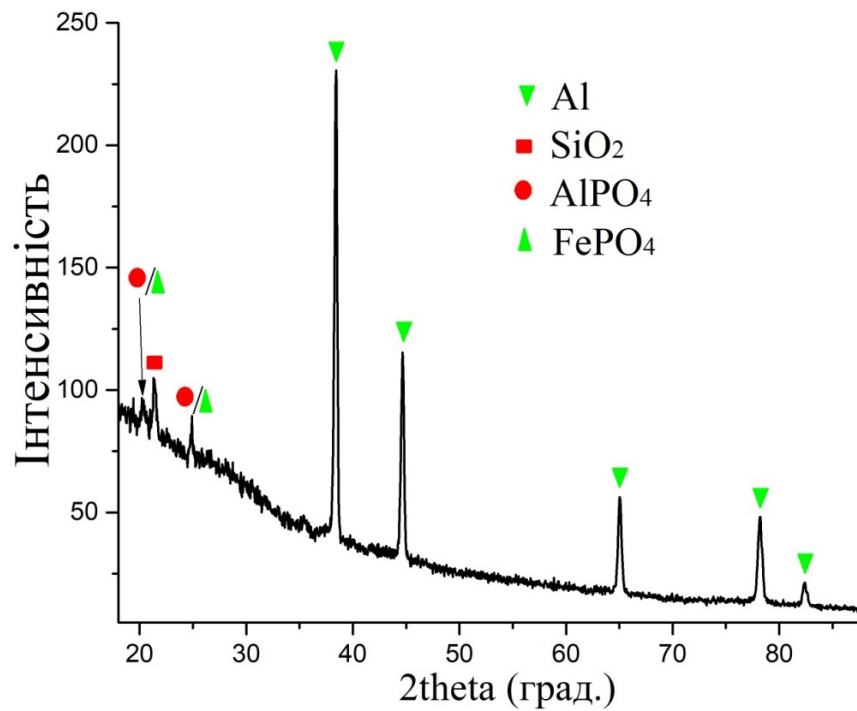


Рисунок 4.15 – Дифрактограма суміші алюмінієвої пудри (1 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (2 мас. ч.) після холодного твердіння продуктів їх хімічної взаємодії

На дифрактограмі, зображеній на рис. 4.15, визначено максимуми, які відповідають алюмінію і фосфату алюмінію  $\text{AlPO}_4$ . Кількісний аналіз показав наявність металевого алюмінію 80,2%, а  $\text{AlPO}_4$  – 19,8%. Також існує вірогідність існування у пробі  $\text{SiO}_2$  та  $\text{FePO}_4$ . Оскільки в пробі містилися тільки ортофосфорна кислота та алюмінієва пудра і ймовірності утворення оксиду кремнію та фосфату заліза не існує, склад проби є двофазним – фосфат алюмінію та залишковий алюміній.

Зв'язувальним компонентом в утвореній суміші є ортофосфат алюмінію у простій, а не кристалогідратній формі. Тому на кривій термоаналізу відсутні характерні для розпаду кристалогідратів ендотермічні ефекти в низькотемпературній області, як це видно з графіків на рис. 4.16.

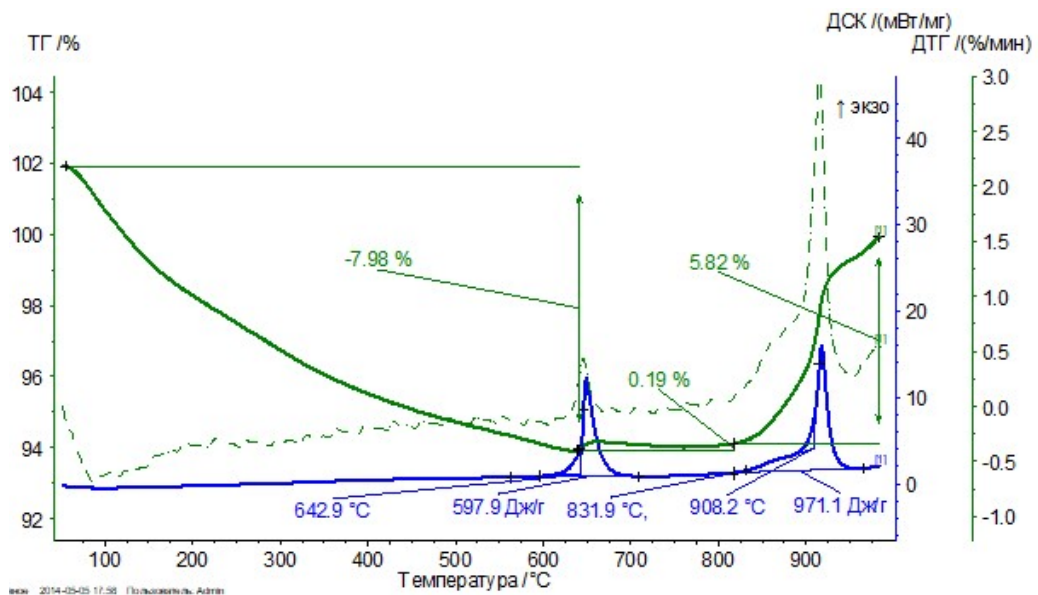
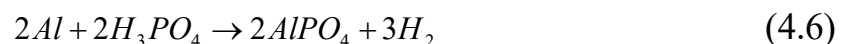


Рисунок 4.16 – ДТГА суміші алюмінієвої пудри (1 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (2 мас. ч.) після холодного твердіння продуктів їх хімічної взаємодії

Оскільки у суміші алюмінієвої пудри з ортофосфорною кислотою наявний залишковий алюміній у вигляді дрібнодисперсних часток, то тепловий ефект в інтервалі 643...680 °С пояснюється його плавленням, а ефект при 908 °С – частковим окисненням до оксиду алюмінію. При цьому ж процесі відбувається збільшення маси, як встановлено, на 5,82%. У реальній стрижневій суміші вміст алюмінієвої пудри не перевищуватиме 2...3%, тому кількість залишкового алюмінію буде незначною, а окиснення його при високій температурі може сприяти відновленню оксидів заліза та легувальних елементів і захисту поверхні виливків від пригару.

Твердіння проби при нормальній температурі зумовлено утворенням ЗК, який виникає за реакцією:



Ця реакція проходить інтенсивно та із значним виділенням тепла, як показано в п. 6.5. Проте під час приготування проби ця взаємодія почалася через 5...10 хв після початку змішування компонентів та супроводжувалась значним тепловиділенням перед зміцненням проби.

Дрібнодисперсні частинки алюмінію в пудрі покрито плівками  $Al_2O_3$  або  $Al(OH)_3$ , оскільки така плівка завжди утворюється на їх поверхні при контакті з атмосферою, є дуже стійкою і захищає алюміній від подальшого окислення.

Після перерахунку мольних співвідношень на масові у рівнянні (4.6) встановлено, що для утворення ортофосфату алюмінію масове співвідношення  $Al : H_3PO_4$  має становити 1 : 3. Приблизно цього співвідношення потрібно дотримуватися і в процесі приготування стрижневих сумішей.

#### **4.2.2.3 Дослідження взаємодії ортофосфорної кислоти з гідроксидом алюмінію**

Гідроксид алюмінію використовують для приготування алюмофосфатних та комплексних ЗК, розчиняючи його в ортофосфорній кислоті при нагріванні.

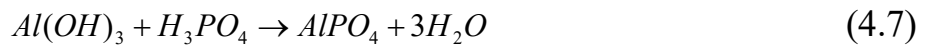
Установлено, що утворити фосфатний ЗК за участю гідроксиду алюмінію також можливо і при нормальній температурі. Для цього гідроксид алюмінію потрібно змішати з ортофосфорною кислотою та витримати на повітрі протягом 72 год. Після цього до утвореної суміші додають воду при постійному змішуванні до утворення рідкорухомої маси. Тривалість твердіння на повітрі шару цієї маси товщиною не більше 1 мм не перевищує 3 год.

Швидкість утворення ЗК у цій системі не дає змоги використати її для приготування стрижневої суміші, але її можна використати для виготовлення оболонкових керамічних форм за моделями, що витоплюються.

Встановлено, що суміш пилоподібного кварцу, гідроксиду алюмінію, каолінової глини та ортофосфорної кислоти твердіє протягом 2...3 год, отже продукти взаємодії гідроксиду і кислоти мають зв'язувальну здатність до кварцового наповнювача.

Процес утворення фосфатів алюмінію, які забезпечують твердіння суміші при нормальній температурі, є можливим при дотриманні певного масового

співвідношення компонентів. Наприклад, для приготування алюмофосфатного ЗК вміст гідроксиду алюмінію від загальної маси ортофосфатної кислоти не перевищує 10...15%, і такий ЗК твердіє тільки при нагріванні або потребує затверджувачів. В складі дослідженої суміші використано діаметрально зворотне співвідношення: 2...3 мас. ч. гідроксиду алюмінію на 1 мас. ч. ортофосфатної кислоти. За такого співвідношення процес твердіння при нормальній температурі повільно відбувається за хімічною реакцією:



За даними рентгенофазового аналізу, наведеного на рис. 4.17, в досліджуваній пробі утворюються виключно кристалічні ортофосфати алюмінію, однак вони мають три різних кристалічних типи.

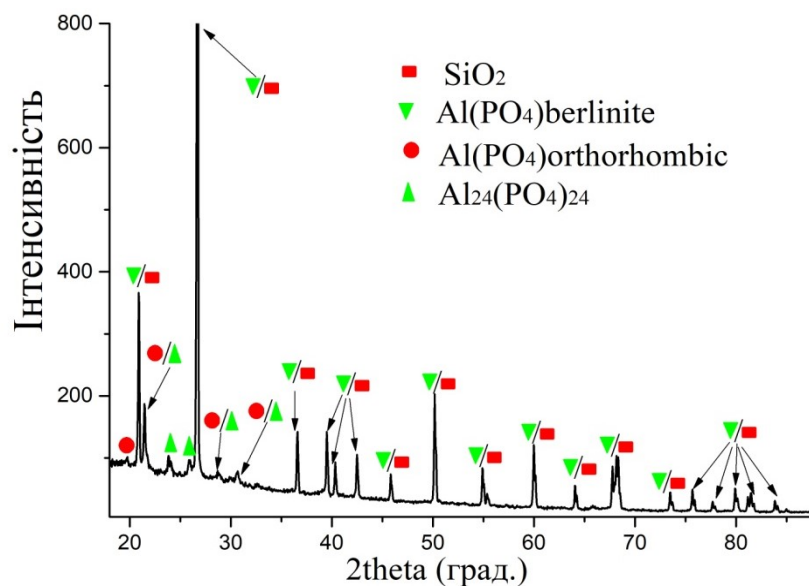


Рисунок 4.17 – Дифрактограма проби в стані після холодного твердіння складу:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – 38 мас. ч., пілоподібний кварц – 21 мас. ч., глина каолінова – 30 мас. ч., ортофосфатна кислота – 15 мас. ч.

Зважаючи на те, що необхідним технологічним процесом перед заливанням оболонкових керамічних форм для лиття за моделями, що витоплюються, є прожарювання, виконано також фазові аналізи суміші після нагрівання до 800 °C (рис. 4.18) і 900 °C (рис. 4.19).



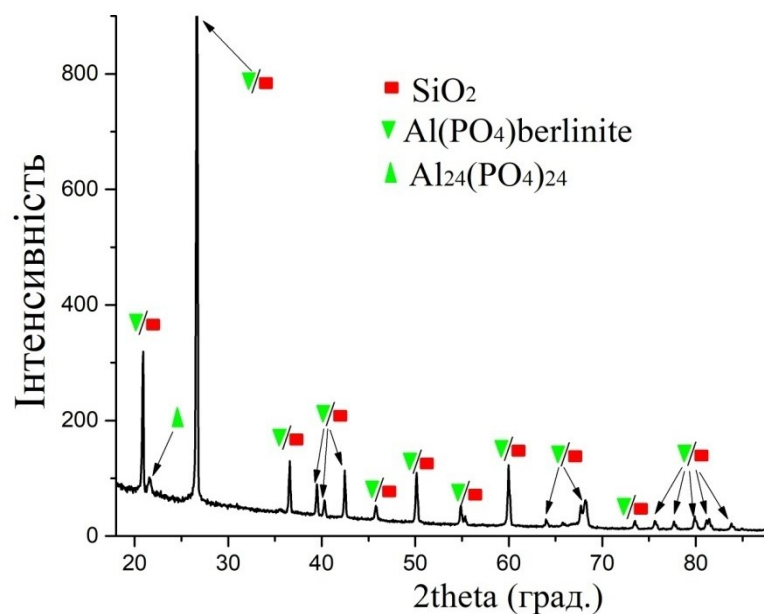


Рисунок 4.18 – Дифрактограма проби в стані після прожарювання при 800 °С складу: Al(OH)<sub>3</sub> – 38 мас. ч., пілоподібний кварц – 21 мас. ч., глина каолінова – 30 мас. ч., ортофосфорна кислота – 15 мас. ч.

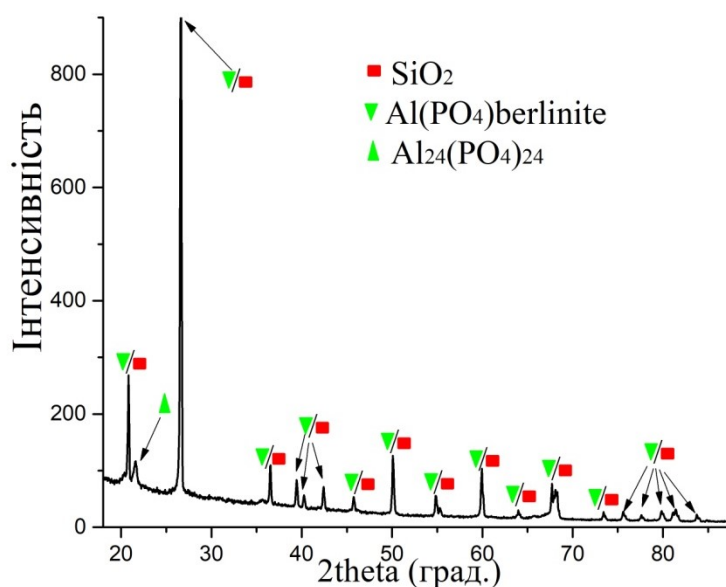


Рисунок 4.19 – Дифрактограма проби в стані після прожарювання при 900 °С складу: Al(OH)<sub>3</sub> – 38 мас. ч., пілоподібний кварц – 21 мас. ч., глина каолінова – 30 мас. ч., ортофосфорна кислота – 15 мас. ч.

Після холодного твердіння в автоматичному режимі визначено, що в пробі міститься близько 60,0% кварцу, а також три різні форми кристалічних фосфатів алюмінію: AlPO<sub>4</sub> (берлініт) – 27,9%, AlPO<sub>4</sub> (ortoromb) – 7,3%,

$\text{Al}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$  – 4,8%. Після прожарювання до 800 °С збільшилася відносна кількість кварцу (до 63,5%) та основної форми  $\text{AlPO}_4$  (до 29,6%), в той час як кількість двох інших фосфатів алюмінію дещо знизилася. Після прожарювання до 900 °С відносний склад проби стабілізувався. При цьому, через подібність кристалічних ґраток, реальне співвідношення між кварцом та ортофосфатом алюмінію а автоматичному режимі установити немає можливості.

За результатами досліджень встановлено, що зміни фазового складу досліджуваної проби мінімальні. Це вказує на те, що ЗК не має змінювати своїх властивостей під час нагрівання до високої температури.

За термограмою, наведеною на рис. 4.20, встановлено відсутність гігроскопічності, що підтверджується стабільністю маси проби при нагріванні до 200 °С, а також термічну стабільність. Втрата маси з помітним екзотермічним ефектом в інтервалі 200...300 °С пов'язана з наявністю каолінової глини та виділенням міжшарової води.

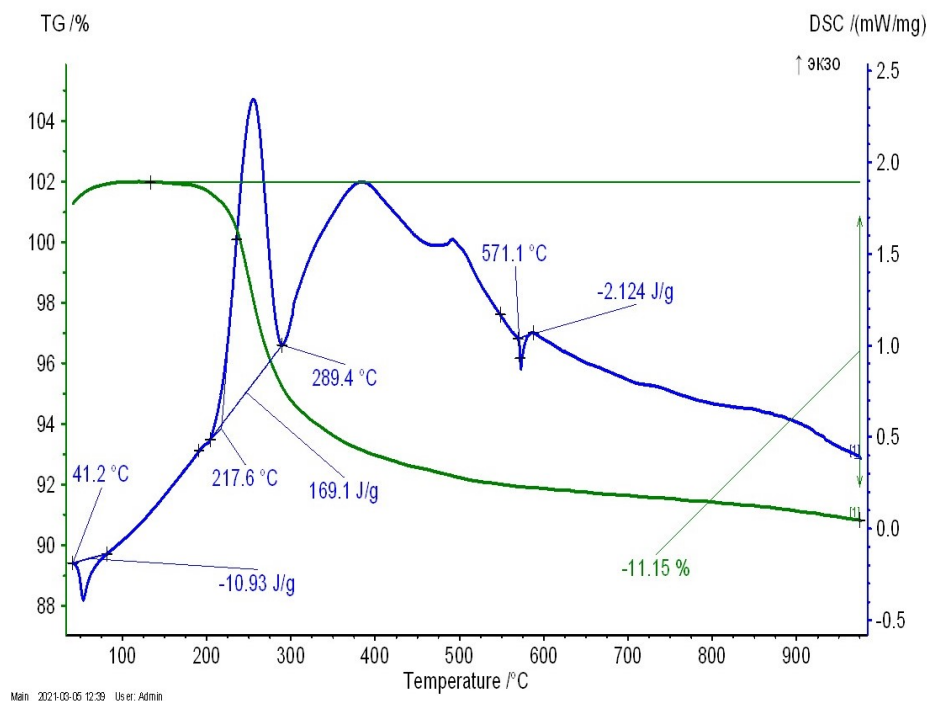


Рисунок 4.20 – ДТГА проби в стані після холодного твердіння складу:  
 $\text{Al}(\text{OH})_3$  – 38 мас. ч., пилоподібний кварц – 21 мас. ч., глина каолінова –  
 30 мас. ч., ортофосфорна кислота – 15 мас. ч.

Ендотермічний ефект при 571 °С пов'язано з поліморфним перетворенням кварцу, але це дало змогу визначити реальне масове співвідношення компонентів проби. Кількість теплоти, яка поглинається під час перетворення  $\beta \rightarrow \alpha$  кварц, становить 10,45 Дж/г, а на кривій ДСК встановлено ендотермічний ефект 2,12 Дж/г, що відповідає початковому вмісту кварцу у пробі (21 мас. ч.). Сумарна кількість ортофосфату алюмінію (берлініту) і кварцу близько 90%, тому за відомою кількістю 21% кварцу визначаємо, що берлініту в реальності 69%, а сумарна кількість фосфатів алюмінію – 79%.

Особливою відмінністю дослідженого ЗК від раніше відомих алюмофосфатів є те, що він утворюється під час взаємодії ортофосфорної кислоти із надлишком гідроксиду алюмінію. Це дає змогу реалізувати синтез фосфатного ЗК при нормальній температурі, а готовий продукт являє собою суху порошкову композицію, здатну до зв'язування та твердіння після додавання води.

#### **4.2.3 Лабораторна апробація зв'язувальних компонентів, створених із алюмовмісних матеріалів**

Дистен-силіманіт і пірофіліт під час взаємодії з ортофосфорною кислотою утворюють зв'язувальні компоненти при нагріванні. У суміші алюмінієва пудра – кислота твердіння відбувається при нормальній температурі.

Із використанням усіх наведених матеріалів виготовлено оболонкові форми для виготовлення виливків «Диск» діаметром 80 мм і товщиною 15 мм. Наповнювачем в усіх сумішах є річковий кварцовий пісок 3K<sub>5</sub>O<sub>3</sub>025.

Суміш із пірофілітом містила 5% наповнювача на основі пірофіліту, 3% кислоти, 2% води. Температура оснащення 300 °С, тривалість витримки 1 год. Форму залили сталлю 30X25Ю2ТЛ при температурі 1580 °С.

Суміш із дистен-силіманітом містила 5% дистен-силіманіту, 3% кислоти, 2% води. Температура оснащення 300 °С, тривалість витримки 1 год. Форму залили сталлю 30X25Ю2ТЛ при температурі 1580 °С.

Суміш із алюмінієвою пудрою містила 1,5% пудри, 3% кислоти, 2,5% води. Форма затверділа на повітрі. Її залили сталлю 20Л при температурі 1600 °С.

Загальний вигляд виливків надано на рис. 4.21.



а



б



в



г



д



е

Рисунок 4.21 – Експериментальні виливки, виготовлені в оболонкових формах: а, б – з пірофілітом (сталь 30Х25Ю2ТЛ); в, г – з дистен-силіманітом (сталь 30Х25Ю2ТЛ); д, е – з алюмінієвою пудрою (сталь 20Л)

Усі виливки не мають пригару, тому слід відзначити, що суміші в цілому забезпечують належну якість литих поверхонь.

В процесі виготовлення оболонкові форми з пірофілітом проявили недостатню маніпуляційну міцність, яка стала причиною незначних дефектів поверхні (див. рис. 4.21, а, б). Аналогічної проблеми не виникло під час виготовлення форми з дистен-силіманітом.

Така різниця пов'язана із кристалічною будовою та водопоглинальною здатністю цих речовин. Пірофіліт має шарувату будову та схильний до незначного водопоглинання, притаманного у більшій мірі глинястим мінералам. Крім цього, використаний природний матеріал складається із суміші пірофіліту з кварцом та іншими домішками, які виконують роль «баласту». Вказані фактори не сприяють досягненню високої міцності суміші, в якій ЗК синтезується із поєднання ортофосфорної кислоти з цим матеріалом. Виходячи з аналізу отриманих результатів, стрижневу суміш на його основі розробляти не доцільно.

Як відомо, дистен-силіманіт має більш просту кристалічну будову, ніж пірофіліт, не схильний до водопоглинання, що, ймовірно, зумовлює вільний доступ кислоти до реакційних груп глинозему. Завдяки цим властивостям, дистен-силіманіт більш придатний до утворення під час взаємодії з ортофосфорною кислотою алюмофосфатного ЗК, що дає змогу розробити на його основі стрижневу суміш із керованими властивостями.

Алюмінієва пудра – єдина із досліджених речовин, яка забезпечує твердіння суміші без нагрівання. Очевидно актуальним і цікавим є розроблення на її основі холоднотвердної алюмофосфатної суміші. Результати цих досліджень представлено у розділі 6.

### 4.3 Висновки по розділу 4

1. Експериментально підтверджено утворення ЗК в композиціях ортофосфорної кислоти та ряду пилоподібних вогнетривких наповнювачів (кварцових, цирконових, алюмосилікатних) при нагріванні. Вказані ЗК утворюються в результаті безпосередньої хімічної взаємодії вогнетривких наповнювачів з ортофосфорною кислотою. В суміші ортофосфорної кислоти з пилоподібним кварцом відбувається утворення одного ЗК, який має будову пірофосфату кремнію, а в суміші ортофосфорної кислоти з пилоподібним цирконом утворюються два ЗК – пірофосфат цирконію та гексафосфат кремнію.

2. Експериментально визначено, що більш високу міцність сумішей на основі кварцового піску забезпечує пірофосфат кремнію, а на основі цирконового піску – пірофосфат цирконію. Такий ефект пов'язано із близькими параметрами кристалічних ґраток утворених фосфатів і вогнетривких наповнювачів, з яких вони утворилися, що забезпечує їх високу взаємну адгезію.

3. Показано, що міцність сумішей з ЗК, утвореними із ортофосфорної кислоти і пилоподібного кварцу, значною мірою залежить від гранулометричних показників кварцового наповнювача. Наявність оксидних домішок знижує адгезію фосфатів кремнію до часток піску і тим самим знижує міцність. Піски з низьким коефіцієнтом однорідності внаслідок утворення комірчастої структури забезпечують більш високу міцність сумішей. Найбільш раціональним для кремнійфосфатної суміші є використання річкових пісків, які характеризуються середнім розміром частинок близько 0,2...0,3 мм, наявністю частинок різних фракцій, у тому числі дрібних, вмістом глинястої складової не більше 2% і мінімумом оксидних домішок.

4. Встановлено, що наявність кристалогідратної води та схильність до водопоглинання алюмосилікатних матеріалів, які взаємодіють з

ортофосфорною кислотою та утворюють алюмофосфатні ЗК, негативно впливають на кінцеву міцність сумішей. Тому із досліджених матеріалів (бентонітова та каолінова глина, пірофіліт, дистен-силіманіт) найвищу міцність мають суміші з дистен-силіманітом.

5. Установлено, що в суміші ортофосфорної кислоти з дистен-силіманітом утворюється ортофосфат алюмінію, який до температури 400...450 °С перебуває приблизно у рівних кількостях у кристалічній та аморфній формах, після чого поступово переходить повністю в кристалічну форму, що забезпечує суміші високу міцність та термічну стабільність.

6. В результаті взаємодії алюмінієвої пудри з ортофосфорною кислотою при нормальних умовах утворюється тризаміщений ортофосфат алюмінію, який має зв'язувальну здатність до кварцового наповнювача та під час нагрівання до 1000 °С не має жодних перетворень.

7. У системі гідроксиду алюмінію з ортофосфорною кислотою за умови надлишку гідроксиду алюмінію хімічна взаємодія відбувається при нормальній температурі, а її продуктами є ортофосфати алюмінію трьох типів, які відрізняються будовою кристалічних ґраток. Під час нагрівання до 900 °С ці фосфати практично не зазнають фазових змін, що забезпечує термічну стабільність суміші на основі такої зв'язувальної системи. Значна тривалість твердіння не дає змоги використати систему у складі стрижневої суміші, але є технологічно прийнятною для створення на її основі холоднотвердної суміші для лиття за моделями, що витоплюються.

## РОЗДІЛ 5

# ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ФОСФАТНИХ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ ІЗ НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ

З аналізу літературних джерел та результатів попередніх досліджень (див. розділ 4) відносно фосфатних зв'язувальних речовин встановлено, що:

1. Зміцнення піщано-фосфатних сумішей може бути зумовлено прямою хімічною взаємодією між активною добавкою та ортофосфорною кислотою, внаслідок чого утворився відповідний фосфат металу.

2. Зміцнення сумішей може бути забезпечено самою неорганічною сіллю внаслідок наявності у неї зв'язувального потенціалу, без участі або за незначної участі ортофосфорної кислоти (зміна кислотності середовища).

3. Зміцнення піщано-фосфатних сумішей може відбуватися внаслідок процесу взаємодії ортофосфорної кислоти із кварцовим наповнювачем суміші (як встановлено у розділі 4), без участі неорганічної солі.

4. Ряд неорганічних солей схильний до гідратації у водному середовищі, а це значною мірою змінює активність цих солей до ортофосфорної кислоти. Тому необхідно провести порівняльний аналіз активності кристалогідратних та безводних солей.

5. Ряд неорганічних солей схильні до гідролізу у водному середовищі, внаслідок чого утворюються або кислоти, або основи. У цьому випадку характер хімічного процесу подальшої взаємодії змінюється.

6. Неорганічні солі, введені у суміш у вигляді кристалогідратів, поступово втрачають хімічно зв'язану воду, а деяким із них притаманний термічний розпад при досить низьких (до 200 °C) температурах, що також значною мірою впливає на перетворення у системах і потребує відповідних досліджень.

Дослідження проводили на сумішах на основі кварцового піску марки

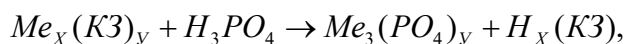


$3K_5O_3O_{25}$ , в який додавали (за масою) 3% неорганічної солі металу, 3% ортофосфорної кислоти (85%-й розчин) і 2% води, а також на сумішах кварцового піску з 5% води та 5% сухої композиції, для отримання якої попередньо неорганічну сіль (5 мас. ч.) та ортофосфорну кислоту (1 мас. ч.) змішували між собою та витримували протягом 1 год при температурі 200 °С.

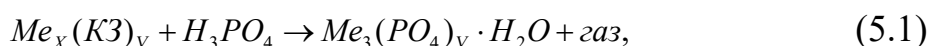
Міцність при стисканні структурованих стандартних циліндричних зразків з виготовлених сумішей досліджували після їх витримки при нормальній температурі, а також після сушіння при 100, 150 і 200 °С впродовж 1 год.

### 5.1 Якісний аналіз хімічних процесів

Загальну хімічну схему, за якою можуть відбуватися процеси взаємодії неорганічних солей металів з ортофосфорною кислотою, у спрощеному вигляді можна представити так:



або:



де Me – катіон, основа майбутнього фосфату;

KZ – аніон кислоти;

x, y – валентності аніона та катіона відповідно.

Найпоширенішими серед кислотних залишків (KZ) є наступні:  $SO_4$ ,  $SO_3$ ,  $NO_3$ , Cl, а також  $PO_4$  [411, 412]. При цьому, лише окремі фосфати  $Me_3(PO_4)_y$  або ж їх кристалогідратні форми  $Me_3(PO_4)_y \cdot nH_2O$  мають зв'язувальні властивості [29].

Щодо реакції (5.1), то тут треба зазначити, що кислота  $H_3PO_4$  слабша за  $H_2SO_4$ ;  $H_2SO_3$ ; HCl; HBr і  $HNO_3$ , і з цієї точки зору проходження реакцій (5.1) з солями більш сильних кислот є неможливим. Але якщо серед продуктів хімічної реакції є нерозчинні солі або газоподібні речовини, тоді є

теоретична можливість витіснення аніонів сильних кислот аніонами більш слабких кислот, наприклад ортофосфорної.

Фосфати в більшості своїй нерозчинні, за винятком фосфату натрію і малорозчинного фосфату магнію. Отже, теоретична ймовірність здійснення обмінних реакцій (5.1) існує.

Для якісного аналізу вибрали матеріали, представлені в табл. 5.1. Дослідження взаємодії ортофосфорної кислоти з цими сполуками проводили для визначення можливості реалізації реакцій при нормальній або підвищеній температурі та для перевірки наявності потенційних зв'язувальних властивостей у продуктів даних реакцій.

Для цього неорганічні солі металів у кількості 5 мас. ч. змішували із ортофосфорною кислотою 85%-ї концентрації у кількості 1 мас. ч. До отриманих таким чином проб додавали воду для переведення їх у рідкорухомий стан.

Аналогічні наважки з кожної суміші було піддано температурному обробленню при 150...200 °С, після чого до них також додавали воду.

Твердіння проб визначали за допомогою голки Віка, при цьому контролювали їх умовну міцність. У разі, якщо голка проходила крізь усю пробу, фіксували відсутність будь-яких зв'язувальних властивостей (0). Якщо голка не досягала дна проби, фіксували мінімальну міцність – 1, у разі проходження голки до половини проби – умовну міцність 2, у разі занурення голки на 10...15 мм – умовну міцність. Підвищену міцність 4 фіксували у разі занурення голки на декілька міліметрів, а високу міцність 5 – якщо голка не занурювалась у пробу взагалі. Результати спостережень представлено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Якісний аналіз процесів взаємодії ортофосфорної кислоти з неорганічними  
солями металів

Інд. поз.	Основна речовина наважки	Процеси при змішуванні з $H_3PO_4$	Стан проб після додавання води і витримки (умовна міцність, бал)	
			у вихідному стані	оброблених в печі при 150...200 °С
1	2	3	4	5
1	$Li_2SO_4$	без видимої реакції	0	1
2	$Na_2SO_3$	виділення газу, різкий запах	1	4
3	$Na_2S_2O_5$	виділення газу, різкий запах	1	4
4	$Na_2S_2O_8$	виділення газу, різкий запах	0	1
5	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	без видимої реакції	0	1
6	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	без видимої реакції	0	1
7	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	змінює колір на бордовий	0	1
8	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	без видимої реакції	0	1
9	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	без видимої реакції	0	2
10	KCl	без видимої реакції	0	1
11	KBr	без видимої реакції	0	2
12	NaCl	без видимої реакції	0	3
13	$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	активна реакція з нагріванням, різкий запах	0	3
14	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	без видимої реакції	0	1
15	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	різкий запах	1	4
16	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	виділення газу, різкий запах	0	1
17	$BaCl_2$	без видимої реакції	0	1
18	$NaNO_3$	без видимої реакції	0	1
19	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	без видимої реакції	2	5
20	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	без видимої реакції	0	1
21	$Sr(NO_3)_2$	без видимої реакції	0	1

Продовження табл. 5.1

1	2	3	4	5
22	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	без видимої реакції	0	1
23	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	активна реакція	0	1
24	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	активна реакція	1	1
25	NaHCO <sub>3</sub>	активна реакція	1	1
26	CaCO <sub>3</sub>	реакція із незначним нагріванням	2	1
27	BaCO <sub>3</sub>	без видимої реакції	1	1
28	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	без видимої реакції	2	4
29	CaHPO <sub>4</sub>	без видимої реакції	1	2
30	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	без видимої реакції	0	5
31	Al <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2,5H <sub>2</sub> O	без видимої реакції	0	2

Отримані дані свідчать про те, що загальної закономірності взаємодії в системах, як і передбачалося, не існує.

На наступному етапі, для більш детального аналізу фізико-хімічних процесів у всіх досліджених системах, проведено термодинамічний аналіз, при якому визначали зміну стандартної енергії Гіббса за нормальних умов, а також при нагріванні до 200 °С і 300 °С для усіх можливих реакцій, для яких відомі значення вільної енергії всіх речовин, які входять до цих реакцій.

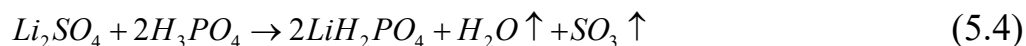
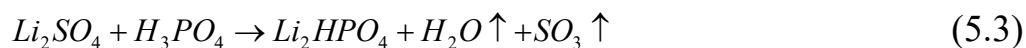
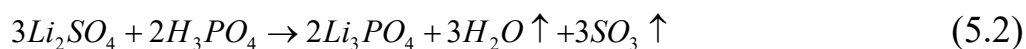
## 5.2 Розроблення фосфатних зв'язувальних компонентів із використанням солей сульфатних кислот

### 5.2.1 Аналіз фізико-хімічних процесів у системах ортофосфорної кислоти із сульфатами

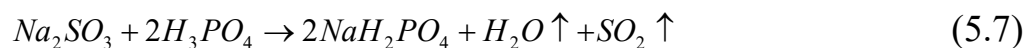
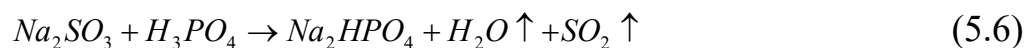
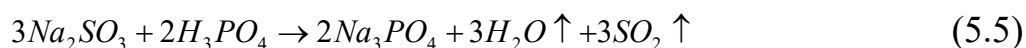
Вибрані для дослідження матеріали являють собою солі сірчаної кислоти H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, сірчистої кислоти H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, а також мішані або складні солі із аніонами (SO<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

Термодинамічні розрахунки проводили для наступних хімічних реакцій взаємодії ортофосфорної кислоти із рядом сульфатних солей (5.2)...(5.18).

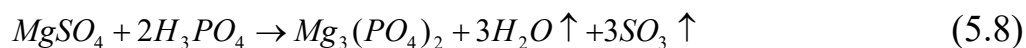
Для сульфату літію проаналізовано наступні реакції:



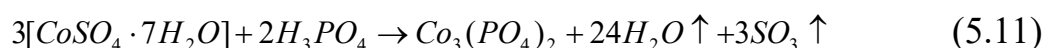
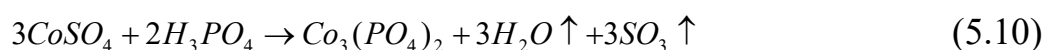
Для сульфату натрію проаналізовано наступні реакції:



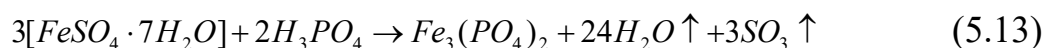
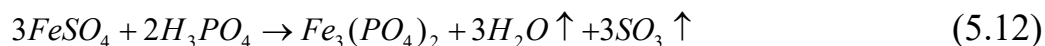
Для сульфату магнію проаналізовано наступні реакції:



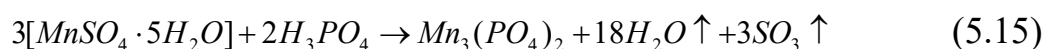
Для сульфату кобальту проаналізовано наступні реакції:



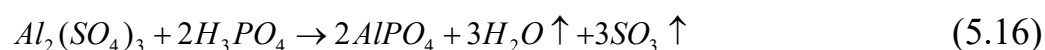
Для сульфату заліза проаналізовано наступні реакції:

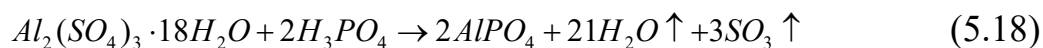
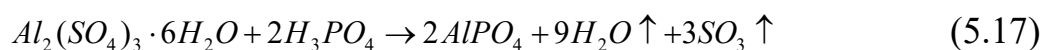


Для сульфату марганцю проаналізовано наступні реакції:



Для сульфату алюмінію проаналізовано наступні реакції:





Зважаючи на відсутність даних про термодинамічні властивості піросульфату натрію  $Na_2S_2O_5$  та персульфату натрію  $Na_2S_2O_8$ , аналіз взаємодії  $H_3PO_4$  із цими сполуками здійснено лише за експериментальними даними.

Результати розрахунків зміни вільної енергії реакцій в інтервалі від 20 до 300 °С (від 293 до 573 К) представлені у вигляді залежностей на рис. 5.1...5.7.

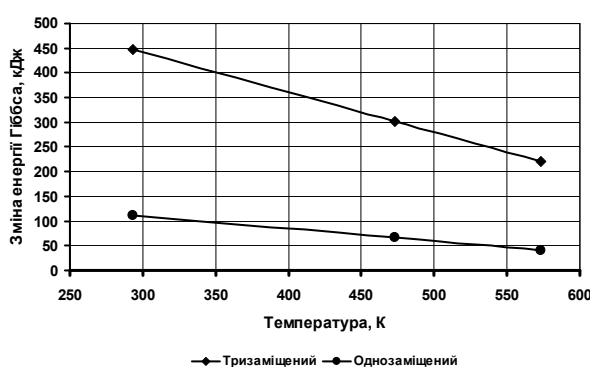


Рисунок 5.1 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії сульфату літію з ортофосфорною кислотою

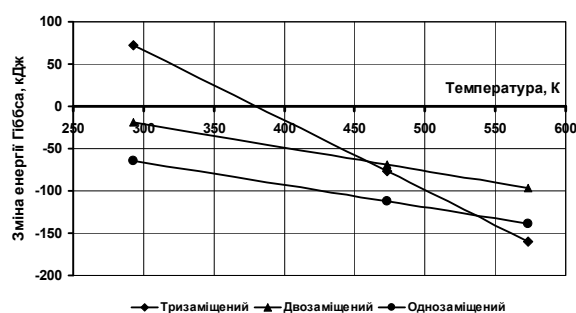


Рисунок 5.2 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії сульфату натрію з ортофосфорною кислотою

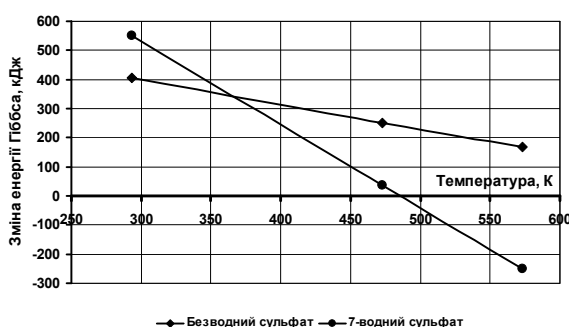


Рисунок 5.3 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії сульфату магнію з ортофосфорною кислотою

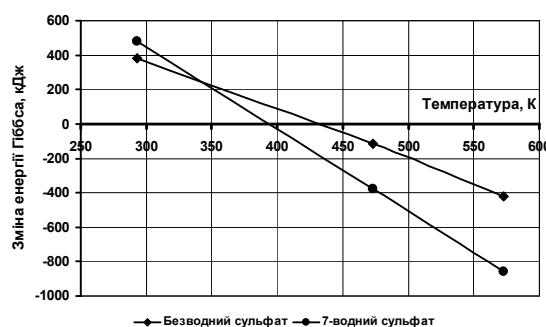


Рисунок 5.4 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії сульфату кобальту з ортофосфорною кислотою

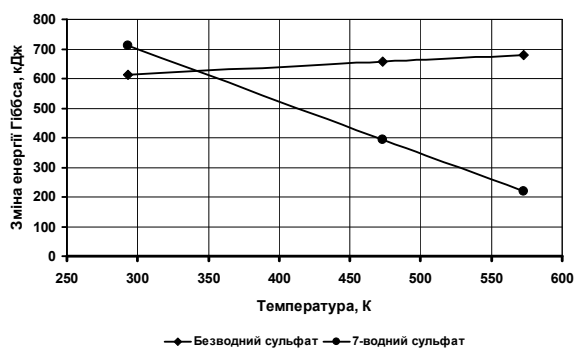


Рисунок 5.5 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії сульфату заліза з ортофосфорною кислотою

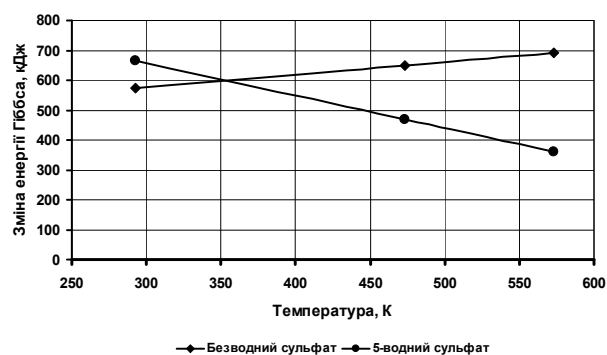


Рисунок 5.6 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії сульфату марганцю з ортофосфорною кислотою

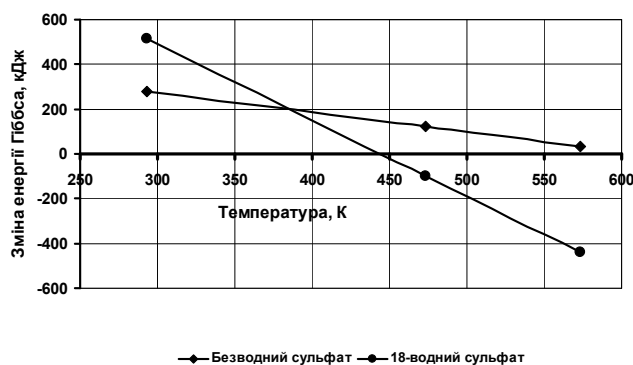


Рисунок 5.7 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для хімічних реакцій взаємодії ортофосфорної кислоти з сульфатом алюмінію

З проведеного термодинамічного аналізу витікає, що деякі із досліджених сульфатних солей можуть вступати в реакції з утворенням фосфатів. До таких солей у першу чергу відноситься сіль слабшої за сірчану сірчистої кислоти, для реакцій якої вільна енергія приймає від'ємні значення (див. рис. 5.2), а також кристалогідратні форми сульфатів магнію (див. рис. 5.3), кобальту (див. рис. 5.4) та алюмінію (див. рис. 5.7). Для цих кристалогідратів при незначному нагріванні вільна енергія набуває від'ємних значень. Для сульфатів заліза (див. рис. 5.5) та марганцю (див. рис. 5.6) реакції є неможливими у будь-якій формі, оскільки на вказаних рисунках значення

вільної енергії в усьому дослідженому інтервалі залишається у додатній області.

Сульфат літію не схильний до гідратації та гідролізу, тому крім реакцій (5.2)...(5.4) інших процесів відбуватися не може. Термодинамічно встановлено, що і ці реакції неможливі, а отже фосфатів у цій системі не утворюється. Це підтверджується даними попереднього експерименту (див. табл. 5.1), а тому і зміцнення суміші із цією системою відбувається мінімально. Тобто максимальні значення міцності таких сумішей за залежностями на рис. 5.8 не перевищують 0,3 МПа.

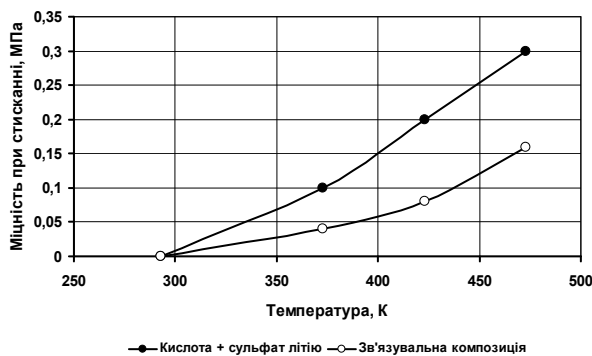


Рисунок 5.8 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом літію від температури

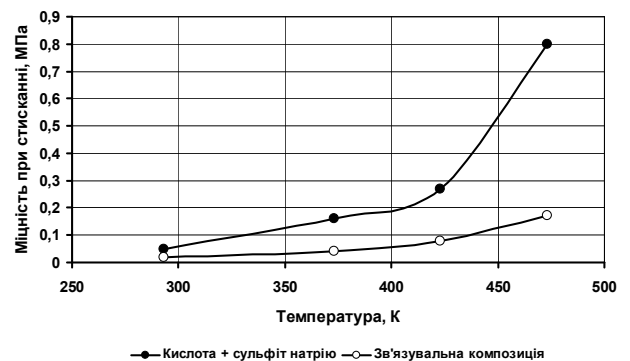


Рисунок 5.9 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом натрію від температури

Враховуючи неактивність реагентів та низький показник міцності, що не дає можливості виготовити форму або стрижень, подальші дослідження із розглянутою системою не проводили.

Сульфат натрію – сіль сірчистої кислоти, яка також сильніша за ортофосфору. Термодинамічно встановлено, що хімічна реакція утворення фосфатів натрію можлива за будь-якої температури, у т. ч. за нормальних умов (див. рис. 5.2). Попередній експеримент (див. табл. 5.1) показав виділення газу із різким запахом, за результатами аналізу хімічних реакцій це  $\text{SO}_2$ . Отже, основним процесом у системі являється утворення фосфатів натрію. Однак задовільного показника міцності досягти не вдалося:



за аналізом графіків на рис. 5.9 цей показник не перевищує 0,9 МПа. При цьому суміш із готовим ЗК, яким теоретично має бути ортофосфат натрію, взагалі не придатна для виготовлення стрижнів, оскільки її міцність менше 0,2 МПа. Враховуючи склад композиції (5 мас. ч. сульфїту натрію на 1 мас. ч. кислоти), можлива кількість утвореного фосфату натрію мінімальна, решту (63%, як встановлено розрахунком за балансом хїмічної реакції) становить залишковий сульфїт натрію.

Пїросульфїт натрію являється змішаною сіллю сірчаної та сірчистої кислот. Він нестабільний і вже під час нагрівання до 65 °С виділяє газ SO<sub>2</sub>, а при 150 °С плавиться, при 302 °С розпадається повністю [411]. За даними попереднього експерименту (див. табл. 5.1) виділення газу в процесі змішування цієї солі з кислотою свідчить про хїмічну реакцію, в результаті якої, очевидно, утворюється фосфат натрію. Як видно із ходу залежностей на рис. 5.10, рівень міцності у цїй системі набагато більший (2,7 МПа), ніж у системі з сульфїтом натрію.

Аналогічні процеси, згідно спостережень за пробою (див. табл. 5.1), відбуваються також у системі із персульфатом натрію Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, який являється сіллю сірчаної кислоти, але менш стійкою і схильною до розпаду. Проте розпад, очевидно, відбувається лише частково (до утворення звичайного сульфату натрію Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), який з ортофосфорною кислотою не реагує, а отже і утворення фосфатів у цїй системі, скоріше за все, не відбувається. Міцність суміші із ЗК, досягнута на рис. 5.11 при 100 °С, свідчить про те, що у нїй, крім фосфату натрію, наявний ще один ЗК, який і забезпечує цю міцність. Очевидно ним є сульфат натрію, який утворився внаслідок часткового розпаду складної солі Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

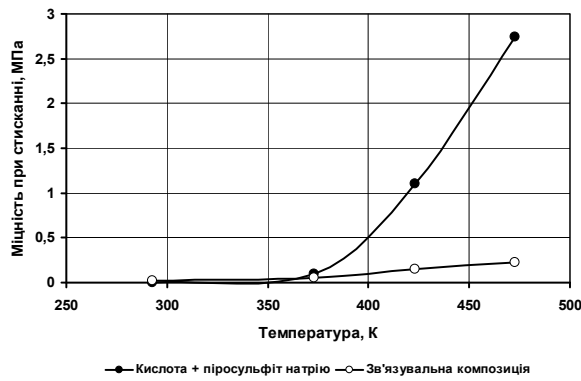


Рисунок 5.10 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і піросульфатом натрію від температури

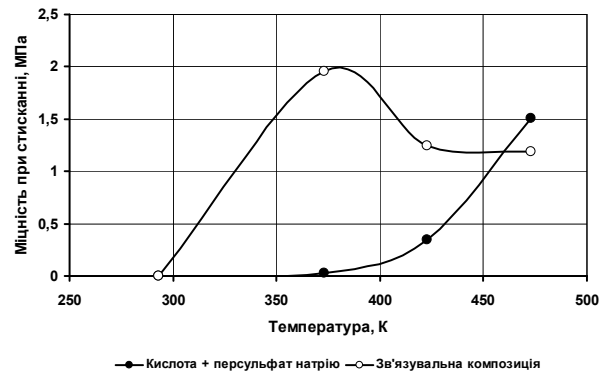


Рисунок 5.11 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і пересульфатом натрію від температури

Із усіх перевірених натрієвих солей найбільш високий результат по міцності зразків показав піросульфат. Проте зважаючи на газовиділення під час змішування компонентів і висушування зразків суміші, використовувати її у ливарних цехах недоцільно з екологічної точки зору. Готовий ЗК, позбавлений газовиділення і тому потенційно придатний до використання, не забезпечує необхідного рівня міцності, як видно із графічної залежності на рис. 5.10, де міцність менша за 0,5 МПа.

Сульфат магнію також являється сіллю сильної кислоти. У роботі використано кристалогідратний (7-водний) сульфат магнію, який при температурі 200 °С і більше має взаємодіяти з ортофосфорною кислотою за реакцією (5.9). Оскільки ця сіль не піддається гідролізу та має високу термічну стабільність (температура розпаду 1137 °С) [411], то у цій системі дійсно має утворюватися фосфатний ЗК. Вказані висновки підтверджуються властивостями зразків суміші. До 200 °С показники дуже низькі, а при цій температурі зразки досягають 2,1 МПа, як установлено за графіком на рис. 5.12. Суміш із готовим ЗК не забезпечує міцності, і це пояснюється тим, що у ній вже відбулося перетворення сульфату магнію на фосфат, а він малорозчинний у воді і тому після введення його у суміш разом із водою не створює адгезійних зв'язків із наповнювачем.

Таким чином, вперше встановлено, що заміна солі сильної кислоти на її кристалогідратний аналог може призвести до створення фосфатного ЗК.

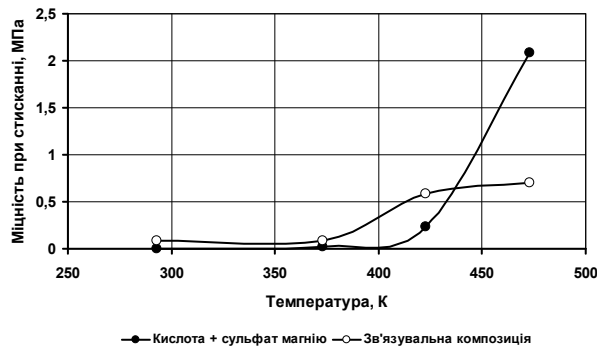


Рисунок 5.12 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом магнію від температури

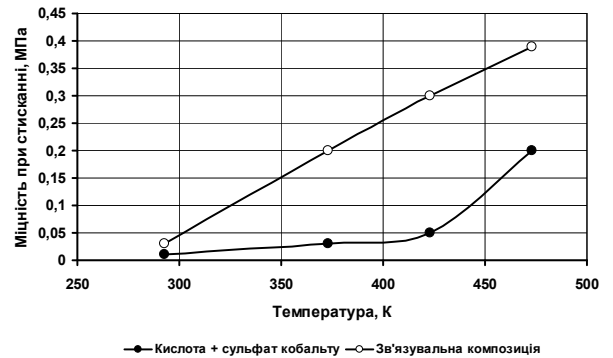


Рисунок 5.13 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом кобальту від температури

Сульфат кобальту є набагато менш стійкою хімічною сполукою, порівняно із попередньо розглянутими. 7-водний сульфат кобальту, за даними [412], при 41...43 °С перетворюється на 6-водний, при 71 °С – на одноводний і в інтервалі 250...420 °С повністю втрачає кристалогідратну воду. Термодинамічну можливість реакцій доведено із будь-якою формою сульфату: згідно даних зміни вільної енергії на рис. 5.4, взаємодія з ортофосфорною кислотою може починатися вже при 100...150 °С. Внаслідок цього можуть утворюватися нерозчинні у воді фосфати кобальту – як безводний, так і 8-водний (існує до 140 °С) та 2-водний (існує до 600 °С) [412]. Ці фосфати мають фіолетовий колір, і саме такого забарвлення набула проба ЗК та зразки стрижневої суміші.

Для порівняння сульфату та фосфату кобальту виготовлено також зразки із суміші складу 3% сульфату кобальту, 3% води, решта – кварцовий пісок. Після висушування при 200 °С середня міцність становить 0,15 МПа. Таку саму міцність мають зразки із поєднанням сульфату кобальту та ортофосфору кислоти (рис. 5.13). Із другого графіку на рис. 5.13 стає зрозумілим, що сульфат

кобальту дає змогу утворити готовий ЗК, а збільшення температури позитивно впливає на його міцність.

Сульфат заліза використано також у кристалогідратній (7-водній) формі. Термодинамічний аналіз за даними рис. 5.5 показав, що жодна із реакцій (5.12), (5.13) утворення фосфату заліза не є можливою, навіть припустивши значне нагрівання вище 300 °С. Однак сульфат заліза може піддаватися гідролізу за катіоном, у результаті якого утворюється гідрокосульфат  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$  або навіть гідроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  [411]. У суміші, в якій наявна вода, цей процес є можливим. А гідроксид заліза, у свою чергу, може взаємодіяти із ортофосфорною кислотою та утворювати фосфат заліза.

Ймовірно, в інтервалі температур 150...200 °С відбувається саме такий хімічний процес взаємодії утвореного гідроксиду заліза із кислотою, який забезпечує в кінцевому підсумку високу міцність – більше 2,0 МПа за даними рис. 5.14.

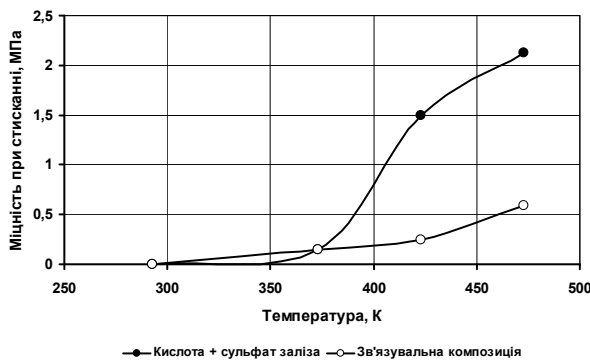


Рисунок 5.14 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом заліза від температури

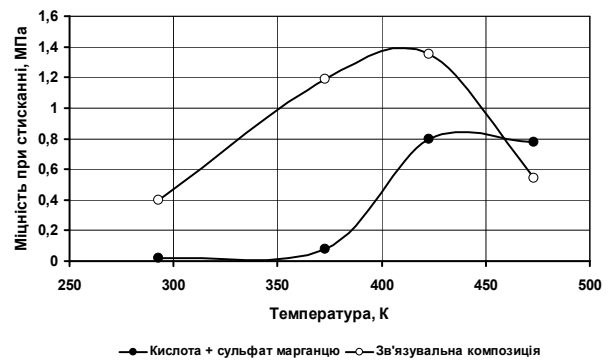


Рисунок 5.15 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом марганцю від температури

Відносно низька міцність зразків із попередньо приготовленим ЗК пояснюється тим, що фосфат заліза нерозчинний у воді і не забезпечує утворення адгезійних зв'язків із наповнювачем. Показник 0,6 МПа при 200 °С може бути пов'язаний з утворенням кристалогідратів  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , але цього значення все одно недостатньо для ливарних стрижнів.

Сульфат марганцю також за термодинамічними показниками не може вступати у реакцію з ортофосфорною кислотою, як слідє із аналізу графіків зміни вільної енергії на рис. 5.6. Проте він, як і сульфат заліза, піддається гідролізу до утворення гідроксиду  $Mn(OH)_2$  [411]. Гідроксид, у свою чергу, здатен взаємодіяти з кислотою та утворювати фосфати. Фосфати марганцю, на відміну від аналогічних солей заліза, є водорозчинними (особливо  $Mn(H_2PO_4)_2$ ), крім цього вони більшою мірою схильні до гідратації. Отже, у цій системі слід очікувати не тільки на утворення фосфатного ЗК, а й на кристалогідратний характер зміцнення суміші.

Суміші із готовим ЗК мають більшу міцність, ніж з окремими компонентами. На рис. 5.15 вона досягає 1,5 МПа. Це вказує на те, що у даному випадку міцність зумовлено не сульфатом марганцю, а продуктами його взаємодії з ортофосфорною кислотою. Додатково на це вказує факт, що після витримки у печі композиція змінила свій колір із рожевого, притаманного сульфату марганцю, на світло-сірий. Загальні показники міцності є достатніми для виготовлення простих стрижнів.

В експериментах використано 18-водний сульфат алюмінію. За ходом залежностей на рис. 5.7 встановлено, що як і для інших сульфатних матеріалів, кристалогідрат більш активний, і ця активність зростає при збільшенні кількості молів води. Безводний сульфат алюмінію не може хімічно взаємодіяти з кислотою, але залишається ймовірність реакції з нею 18-водного сульфату алюмінію при температурі 150...200 °С. Крім цього, сульфат алюмінію схильний до гідролізу за катіоном, у результаті якого утворюється гідроксид  $Al(OH)_3$  [411]. Такий гідроксид при температурі близько 100 °С може реагувати з кислотою, на чому базується процес приготування широко відомих алюмофосфатних та інших комплексних ЗК.

У температурній області 150...200 °С, порівняно із більш низькими температурами, відбувається значне зміцнення зразків суміші. Із аналізу рис. 5.16 слід припустити, що міцність сумішей може бути зумовлено як окремо сульфатом алюмінію, так і продуктами його взаємодії з кислотою.

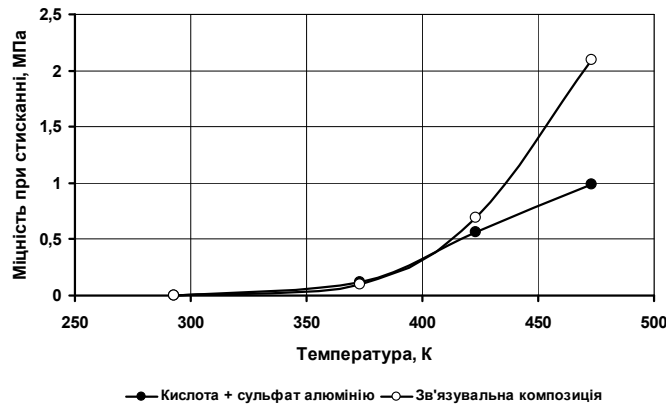


Рисунок 5.16 – Температурна залежність міцності зразків суміші з 18-водним сульфатом алюмінію та ортофосфорною кислотою

Додатковим експериментом встановлено, що суміш, яка містить 3% 18-водного сульфату алюмінію і 5% води, після нагрівання до 200 °С має міцність при стисканні 1,5...1,8 МПа, що близько до отриманих на рис. 5.16 значень. Це ставить задачу подальшого вивчення фізико-хімічних процесів у системі сульфату алюмінію з ортофосфорною кислотою на предмет утворення нових фаз із зв'язувальними властивостями.

### 5.2.2 Вплив сумішей із ортофосфорною кислотою і сульфатними солями металів на формування виливків

Попередній експеримент показав, що зразки суміші, які містять сульфат магнію з ортофосфорною кислотою, характеризуються високою міцністю, достатньою для виготовлення стрижнів. Було виготовлено оболонкову форму за гарячим оснащенням для заливання чавуном. Півформи зміцнювали при температурі 250 °С. Суміш добре відтворює контури оснащення. Після витримки 1 год в гарячому оснащенні візуального зміцнення не відбувається, суміш залишається м'якою. Після вилучення із печі і охолодження 2...2,5 хв на повітрі півформи повністю затверділи. Вилучення півформ із оснащення ускладнене, внаслідок прилипання суміші.

Витримка форми декілька днів перед заливанням призвела до поглинання вологи, що свідчить про значну гігроскопічність цієї суміші. Як наслідок, форма втрачає маніпуляційну міцність. Повторне підсушування при 250 °С повертає початковий рівень міцності.

Форму залито чавуном СЧ25 при температурі 1420 °С. Залиту оболонкову форму представлено на рис. 5.17 (а), вилівок – на рис. 5.17 (б).

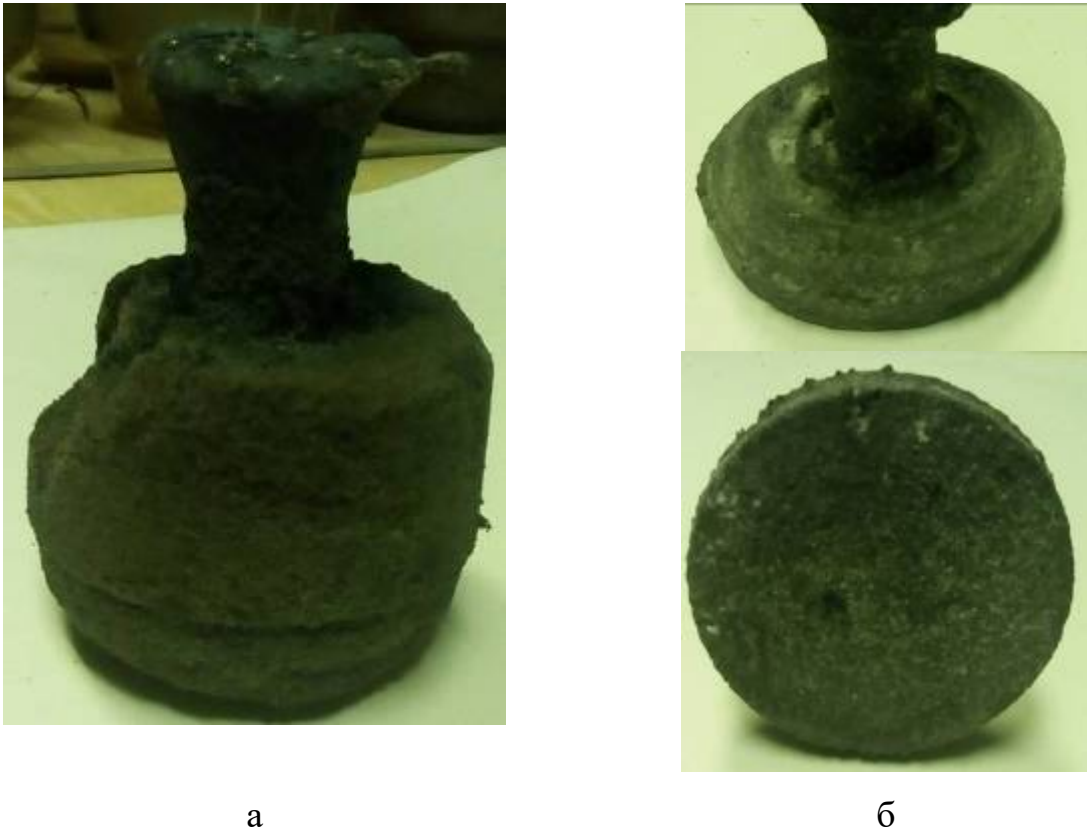


Рисунок 5.17 – Оболонкова форма із ортофосфорною кислотою і сульфатом магнію у залитому стані (а) і зовнішній вигляд вилівка із СЧ25 (б)

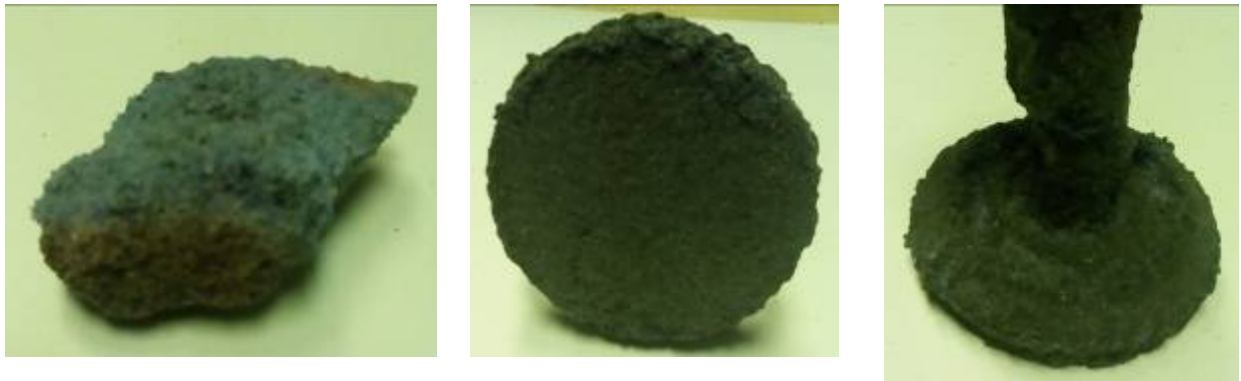
Контури вилівка повною мірою відтворено. Після вилучення із форми на поверхні вилівка помічено шар спеченої суміші товщиною приблизно 5 мм. З нижньої (рівної) поверхні вилівка цю суміш відносно легко вилучено металевією щіткою. З верхньої (рельєфної) поверхні суміш легко не вилучається. Очевидною є наявність пригару (див. рис. 5.17, б).

Виходячи із результатів лабораторного дослідження, суміш не можна рекомендувати як стрижневу для ливарного виробництва.

Із суміші, яка містить сульфат кобальту з ортофосфорною кислотою, виготовлено оболонкову форму за гарячим оснащенням із температурою 250 °С. Вилучення півформ із оснащення ускладнено їх низькою міцністю. По суті, твердіння суміші відбулося на поверхні півформ, всередині суміш залишається майже незв'язаною (так само, як і зразки для випробувань на міцність, які використано для побудови графіків на рис. 5.13).

Витримка протягом декількох днів перед заливанням показала значну гігроскопічність суміші. Повторне підсушування форми при 250 °С усуває цей недолік і візуально підвищує міцність до початкового рівня.

Форму залили чавуном СЧ 25 при температурі 1420 °С, вилівок наведено на рис. 5.18.



а

б

в

Рисунок 5.18 – Частина оболонкової форми із ортофосфорною кислотою і сульфатом кобальту після заливання (а) і зовнішній вигляд виливка із СЧ25 (б, в)

Конфігурацію виливка в цілому відтворено задовільно, включаючи рельєфну поверхню. Вибивання здійснено легко, зважаючи на низьку міцність суміші, яка на поверхні набула притаманного фосфатам кобальту фіолетового кольору (рис. 5.18, а). Вилівок має ряд дефектів, у т. ч. просіки та значний пригар як на нижній, так і на верхній площинах. Важке відокремлення пригару свідчить про його не тільки механічний, а й хімічний характер, тобто причиною є не тільки низька міцність, а і склад суміші.



Сульфат кобальту не забезпечує задовільного рівня міцності суміші та якості виливків. При цьому його вартість (більше 400 грн/кг) є додатковою причиною вилучення його із подальших досліджень.

Висока міцність дає змогу використати суміш, яка містить сульфат заліза й ортофосфорну кислоту, для ливарних стрижнів. Із суміші виготовлено оболонкову форму в гарячому оснащенні з температурою 200 °С. Витримка протягом декількох днів перед заливанням показала значну гігроскопічність суміші та значне зниження її міцності. Повторне підсушування перед заливанням усуває цей недолік.

Форму залили чавуном СЧ 25 при температурі 1420 °С. Загальний вигляд залитої форми та вилівка показано на рис. 5.19.



а

б

Рисунок 5.19 – Оболонкова форма із ортофосфорною кислотою і сульфатом заліза у залитому стані (а) та зовнішній вигляд виливка із СЧ25 (б, в)

Конфігурацію виливка і рельєф його поверхонь відтворено задовільно. Проте відмічено досить утруднене вибивання виливка із форми та важке відокремлення суміші від нього. Шорсткість литих поверхонь візуально

висока. Наявний також пригар, особливо виражений на нижній (гладкій) поверхні і менше на верхній (рельєфній).

Незадовільна шорсткість литих поверхонь і наявність пригару, незважаючи на високі механічні властивості, не дає змоги на основі цієї зв'язувальної системи розробити стрижневу суміш.

Із суміші із готовим ЗК на основі сульфату марганцю виготовлено оболонкову форму в гарячому оснащенні, температура якого  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , згідно максимуму міцності на рис. 5.15. Міцність під час вилучення із оснащення низька. Твердіння суміші відбувається на поверхні, всередині півформи (як і зразки для випробувань) розсипчасті. Витримка протягом декількох днів перед заливанням показала мінімальну гігроскопічність суміші.

Форму залили чавуном СЧ 25 при температурі  $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Загальний вигляд виливка показано на рис. 5.20.



Рисунок 5.20 – Зовнішній вигляд виливка із СЧ25, виготовленого в оболонковій формі із ортофосфорною кислотою і сульфатом марганцю

В цілому конфігурацію виливка відтворено задовільно. Незважаючи на низьку міцність суміші, відсутні просіки і механічний пригар, рельєфна поверхня має візуально задовільну якість. Вибивання і відокремлення суміші від поверхонь виливка здійснено без надлишкових зусиль. Таким чином, цю систему можна розглядати як перспективну для виготовлення ливарних стрижнів.

Із суміші з готовим ЗК на основі сульфату алюмінію виготовили оболонкову форму у гарячому оснащенні, температура якого 200 °С. Півформи мали достатню міцність, витримка протягом декількох днів перед заливанням не виявила гігроскопічності, на відміну від сумішей із сульфатами магнію, кобальту та заліза.

Форму залили сталлю 25Л при температурі 1600 °С. Виливок легко видалено із форми, шару важковідокремлюваної суміші і тим більше пригару не виявлено. Конфігурацію виливка відтворено чітко, якість литих поверхонь задовільна. Виливок наведено на рис. 5.21.



Рисунок 5.21 – Зовнішній вигляд виливка із сталі 25Л, виготовленого в оболонковій формі із ортофосфорною кислотою і сульфатом алюмінію

### **5.2.3 Фазовий склад і термічні перетворення зв'язувальних компонентів, утворених із ортофосфорної кислоти і сульфатних солей**

Для встановлення складу продуктів взаємодії між компонентами проведено рентгенофазовий аналіз. Об'єктом цього дослідження є композиція із 10 мас. ч. сульфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  і 1 мас. ч. ортофосфорної кислоти з 85%-ю концентрацією. Після змішування названих компонентів композицію було витримано в печі при 200 °С протягом 1 год.

З метою встановлення складу композиції проведено рентгенофазовий аналіз, дифрактограму композиції наведено на рис. 5.22.

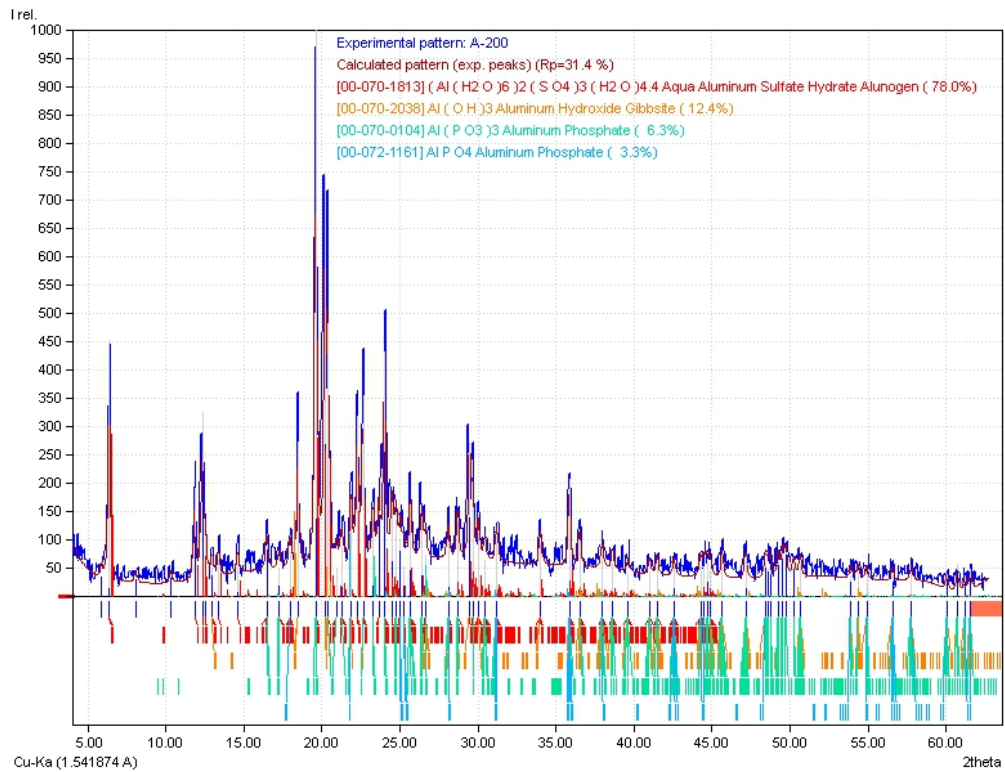


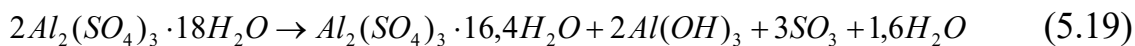
Рисунок 5.22 – Рентгенофазовий аналіз проби із 10 мас. ч. 18-водного сульфату алюмінію та 1 мас. ч. ортофосфорної кислоти після витримки при температурі 200 °С

У пробі виявлено ряд нових фаз. Найбільшу масову частку має сульфат алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16,4\text{H}_2\text{O}$ , який відрізняється від початкового 18-водного сульфату меншою кількістю молів води. Також знайдено два види фосфатів та гідроксид алюмінію, який може бути продуктом часткового розпаду кристалогідратного сульфату. Отже, роль ЗК тут очевидно виконують як фосфати алюмінію, так і його сульфат, який все ще переважає у складі проби.

На основі результатів цього дослідження проведено аналіз кінетики перетворень, які призвели до утворення вказаного фазового складу.

На першому етапі відбувся частковий розпад кристалогідратного сульфату алюмінію. У статті [413] досліджено усі форми існування кристалогідратів цієї солі і показано, що 16,4-водний сульфат дійсно існує, а відокремлення всіх 18 молів кристалогідратної води відбувається поступово у широкому інтервалі температур – від 86,5 °С до 420 °С.

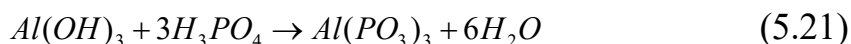
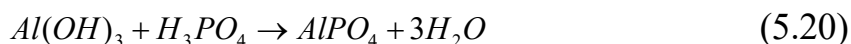
У нашому випадку хімічна реакція має наступний вигляд:



Використовуючи мольні маси компонентів, можна розрахувати, що при розпаді 1332 мас. ч. 18-водного сульфату утворюється 637 мас. ч. 16,4-водного сульфату та 210 мас. ч. гідроксиду алюмінію.

Сульфат алюмінію не вступає у взаємодію з ортофосфорною кислотою, як встановлено термодинамічно. Однак гідроксид вже при температурі 90...110 °С може з нею взаємодіяти. Цей принцип покладено в основу приготування широко відомого алюмофосфатного ЗК.

Фосфати алюмінію у нашій пробі утворюються за реакціями:



У складі проби масове співвідношення сульфату алюмінію до кислоти 10:1. Повернувшись до реакції (5.19), встановимо: у нас на 1332 мас. ч. 18-водного сульфату приходиться 133 мас. ч. кислоти, а взявши до уваги її концентрацію – 112 мас. ч.  $H_3PO_4$ . Для повного здійснення реакції (5.20) на 105 мас. ч. гідроксиду необхідно 98 мас. ч.  $H_3PO_4$ . Отже, кількість гідроксиду, яка прореагує:  $105 \cdot \frac{112}{98} = 120 \text{ мас.ч.}$  При цьому залишиться  $210 - 120 = 90$  мас. ч. гідроксиду. Також за цією реакцією має утворитися 122 мас. ч. фосфату алюмінію, а насправді утворилося із 120 мас. ч. гідроксиду:  $122 \cdot \frac{120}{105} = 140 \text{ мас.ч.}$

Після перетворень (5.19) і (5.20) у складі проби за розрахунком має бути 637 мас. ч. (або 73,5%) 16,4-водного сульфату алюмінію, 90 мас. ч. (або 10,4%) гідроксиду алюмінію, 140 мас. ч. (або 16,1%) ортофосфату алюмінію.

Однак у пробі утворилося два різні фосфати, тому для визначення умов виникнення кожного з них, потрібно дослідити також реакцію (5.21). Для її повного здійснення на 105 мас. ч. гідроксиду потрібно 297 мас. ч. кислоти, тобто з врахуванням її концентрації – 350 мас. ч. водного розчину  $H_3PO_4$ .

Оскільки в експерименті було використано лише 133 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , то частина гідроксиду, який вступає в хімічну реакцію, складе:  $105 \cdot \frac{133}{350} = 40 \text{ мас.ч.}$

При цьому залишиться  $210 - 40 = 170$  мас. ч. гідроксиду. Також за цією реакцією має утворитися 264 мас. ч. метафосфату алюмінію, а враховуючи наявні тільки 40 мас. ч. гідроксиду:  $264 \cdot \frac{40}{105} = 100 \text{ мас.ч.}$

Після перетворень (5.19) і (5.21) у складі проби за розрахунком має бути 637 мас. ч. (або 70,2%) 16,4-водного сульфату алюмінію, 170 мас. ч. (або 18,7%) гідроксиду алюмінію, 100 мас. ч. (або 11,0%) фосфату алюмінію.

Розрахунковий склад проби дуже близький до визначеного фазовим аналізом, тому проаналізовані хімічні процеси (5.19) – (5.21) повною мірою відображають кінетику утворення ЗК у цій системі. Оскільки у складі ЗК містяться два типи неорганічних солей, його слід віднести до нового класу, тобто комбінований **фосфосульфатний ЗК**.

Для встановлення складу ЗК, який утворився у системі «сульфат марганцю – ортофосфорна кислота», також проведено рентгенофазовий аналіз, результат якого зображено на рис. 5.23.

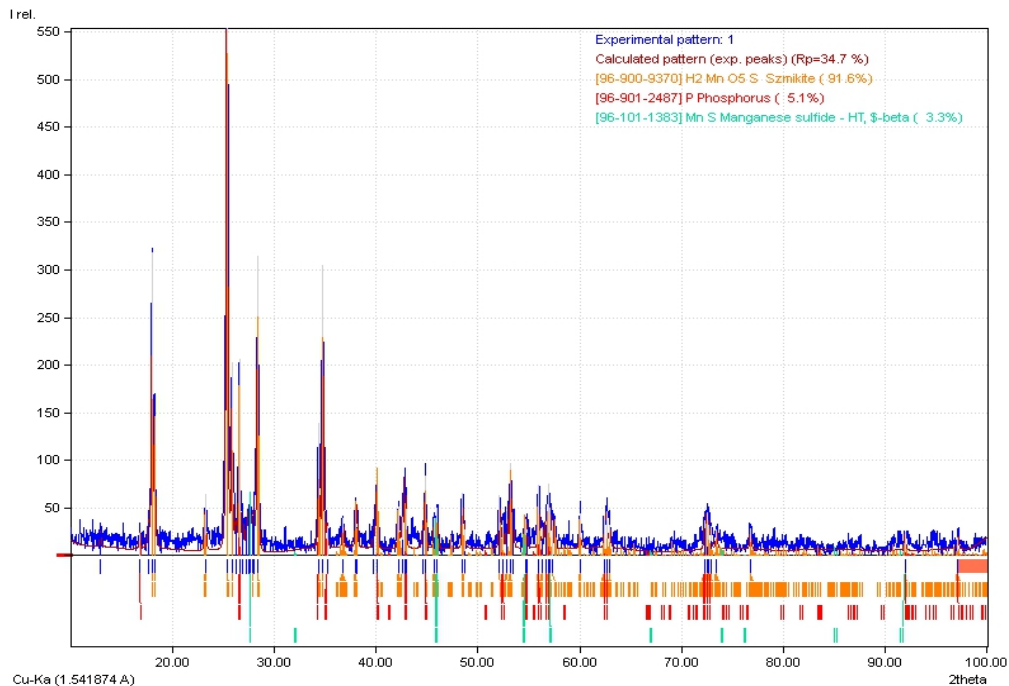
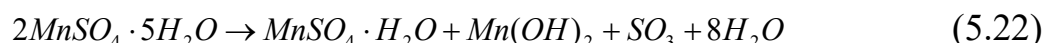


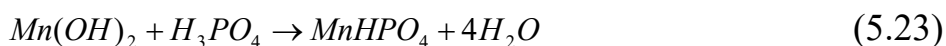
Рисунок 5.23 – Рентгенофазовий аналіз проби сульфату марганцю (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.) після витримки при 150 °С

В результаті не встановлено жодного продукту взаємодії сульфату марганцю з кислотою. Також майже відсутні фази, які вміщують фосфор (на рівні домішок). Зразок виглядає цілком однофазним, тобто складається із одноводного сульфату марганцю. Цей результат не вказує на утворення ЗК у системі, незважаючи на те, що вона має достатню міцність.

Найбільш ймовірним виглядає сценарій утворення фосфосульфатного ЗК, як і у системі із сульфатом алюмінію. У першу чергу має відбутися частковий розпад 5-водного сульфату марганцю:



Після цього гідроксид марганцю вступає у взаємодію з ортофосфорною кислотою:



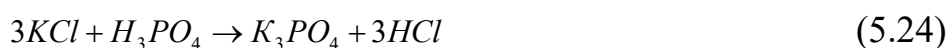
На утворення гідрофосфату марганцю замість тризаміщеного фосфату  $Mn_3(PO_4)_2$  вказує той факт, що суміш із досліджуваним сухим ЗК зміцнюється після додавання води та нагрівання. Гідрофосфат марганцю частково розчинний у воді та може утворювати кристалогідрати [412]. Тому він наділений зв'язувальною здатністю.

### **5.3 Розроблення фосфатних зв'язувальних компонентів із використанням галогенових солей**

#### **5.3.1 Аналіз фізико-хімічних процесів у системах ортофосфорної кислоти з галогеновими солями**

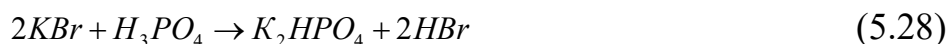
З метою встановлення принципів можливостей хімічного синтезу фосфатних ЗК у цих системах проведено термодинамічні розрахунки.

Для хлориду калію проаналізовано наступні реакції:





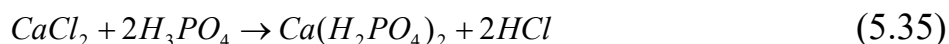
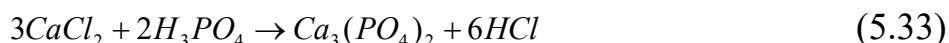
Для бромиду калію проаналізовано наступні реакції:



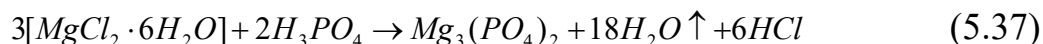
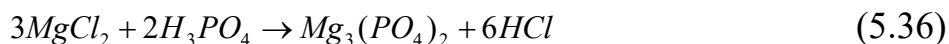
Для хлориду натрію проаналізовано наступні реакції:



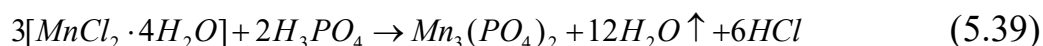
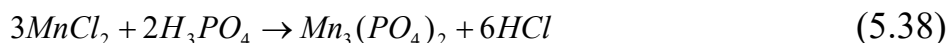
Для хлориду кальцію проаналізовано наступні реакції:



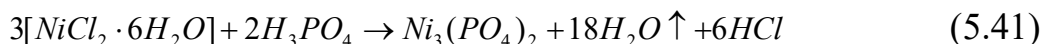
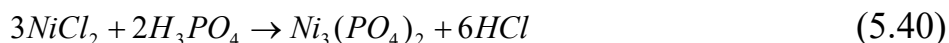
Для хлориду магнію проаналізовано наступні реакції:



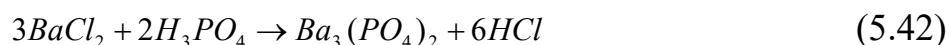
Для хлориду марганцю проаналізовано наступні реакції:



Для хлориду нікелю проаналізовано наступні реакції:



Для хлориду барію проаналізовано реакцію:



Зміну енергії Гіббса для усіх наведених реакцій залежно від температури наведено на рис. 5.24...5.31.



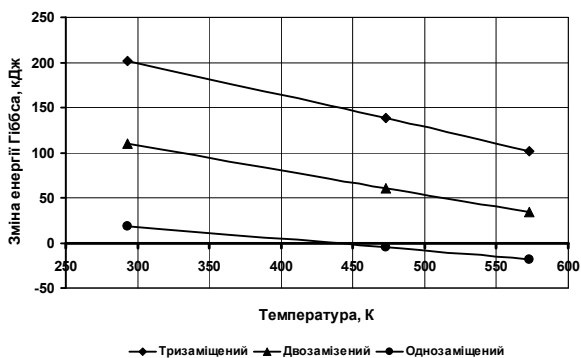


Рисунок 5.24 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії хлориду калію з ортофосфорною кислотою

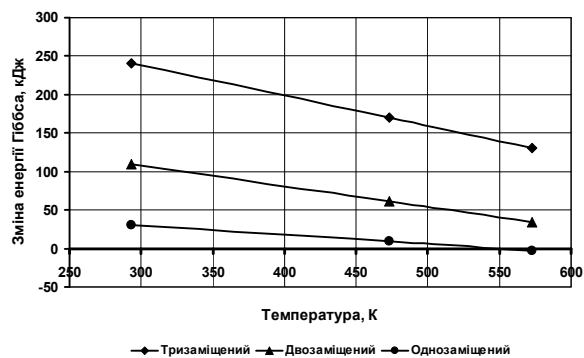


Рисунок 5.25 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії броміду калію з ортофосфорною кислотою

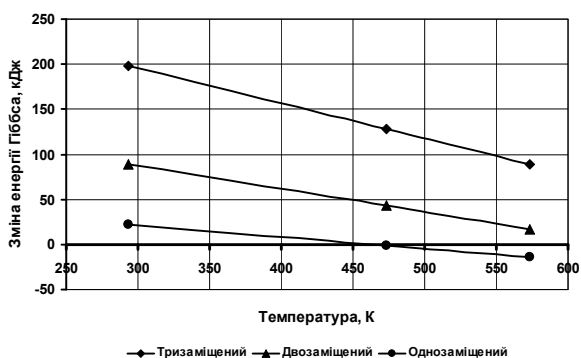


Рисунок 5.26 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії хлориду натрію з ортофосфорною кислотою

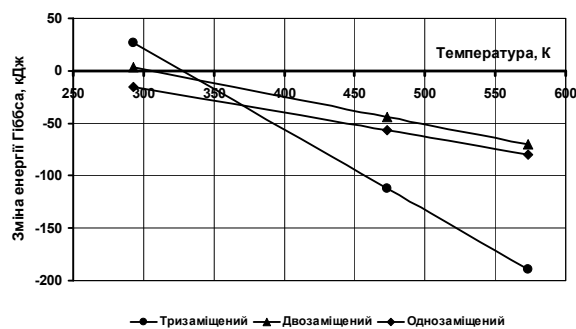


Рисунок 5.27 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії хлориду кальцію з ортофосфорною кислотою

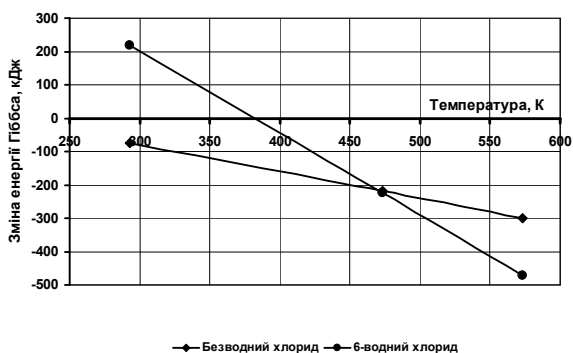


Рисунок 5.28 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії хлориду магнію з ортофосфорною кислотою

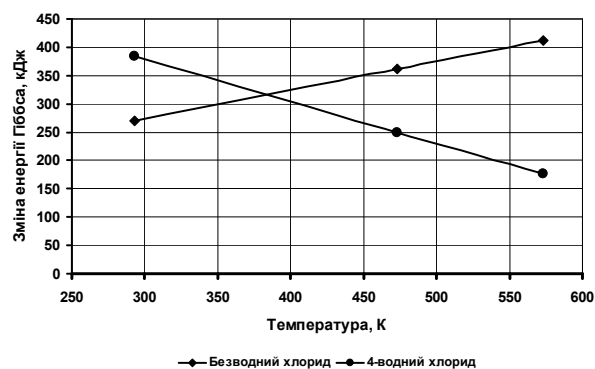


Рисунок 5.29 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії хлориду марганцю з ортофосфорною кислотою

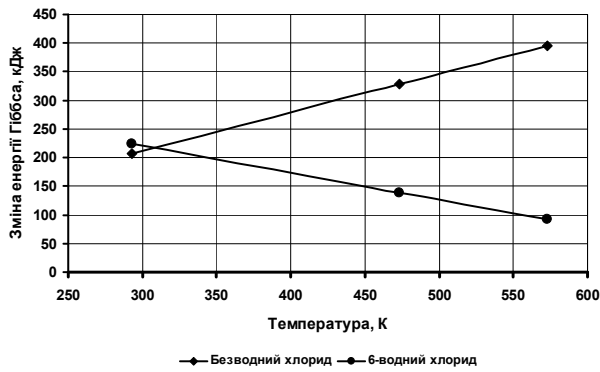


Рисунок 5.30 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії хлориду нікелю з ортофосфорною кислотою

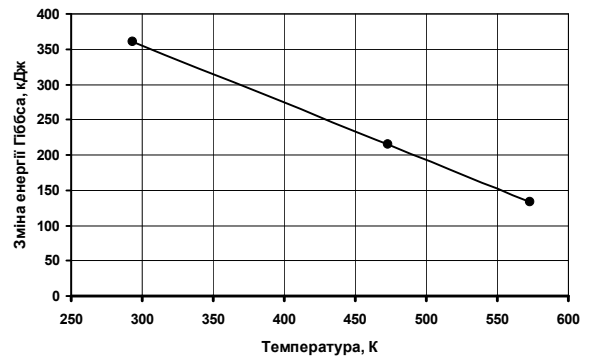


Рисунок 5.31 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакції взаємодії хлориду барію з ортофосфорною кислотою

Незважаючи на відносну слабкість ортофосфорної кислоти і на розчинність фосфатів калію та натрію, термодинамічно реакції утворення таких фосфатів стають можливими при нагріванні, як свідчать графіки зміни вільної енергії, наведені на рис. 5.24, 5.25, 5.26. Найбільш ймовірним є утворення однозаміщених ортофосфатів, яке може відбуватися, починаючи з 200 °С. Хлориди натрію та калію, а також бромід калію не схильні до гідролізу, тому цей механізм взаємодії ми не враховуємо.

Експериментально підтверджено, що зразки з хлоридом калію, висушені при температурі 200 °С, мають високу міцність, про що свідчать графічні залежності на рис. 5.32.

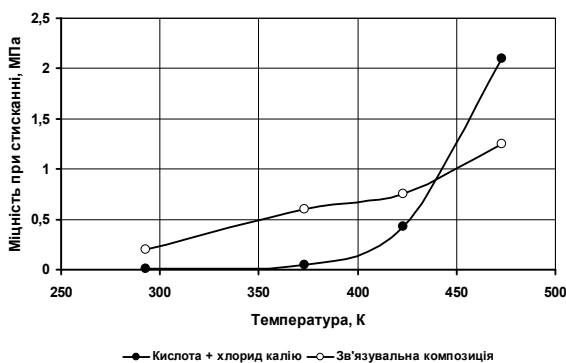


Рисунок 5.32 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом калію від температури

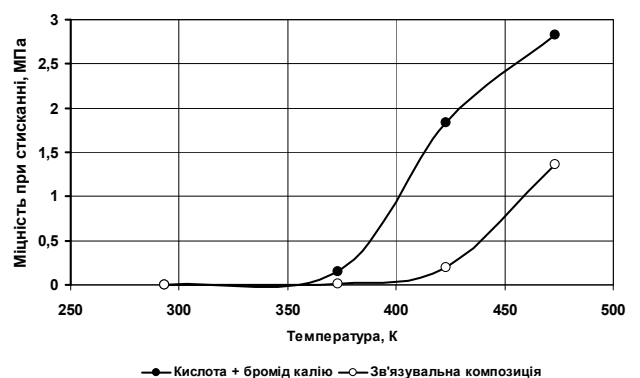


Рисунок 5.33 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і бромідом калію від температури

Це являється підтвердженням утворення у системі фосфатного ЗК, чого раніше не було досягнуто у системах ортофосфорної кислоти із сполуками металів І групи внаслідок їх надто високої активності. У цьому та подальших варіантах активний метал знаходився у формі неорганічної солі, що дає змогу передбачувати зміну властивостей суміші, в якій ця сіль використовується. Слід зазначити, що для здійснення досліджених хімічних перетворень необхідне нагрівання і витримка.

Внаслідок надлишку хлориду калію та недостатньої кількості ортофосфорної кислоти у другій пробі з попередньо приготовленим ЗК реакція утворення фосфатів відбувається неповною мірою. За балансом хімічних реакцій (5.24) – (5.26), за масового співвідношення хлориду калію до кислоти 5 : 1 максимально може прореагувати 39% хлориду калію. Тому, незважаючи на ймовірне утворення фосфатів калію, міцність зразків такої суміші приблизно удвічі менша.

Бромід калію в поєднанні з кислотою призводить до значного зміцнення зразків суміші, як видно з аналізу залежностей на рис. 5.33. Із підвищенням температури міцність зростає, що додатково підтверджує висновок, зроблений за аналізом графіків на рис. 5.25, що термодинамічно реакції можливі при нагріванні вище 200 °С. У свою чергу, більш низька міцність суміші із готовим ЗК, яку показує нижній графік на рис. 5.33, пояснюється неповним проходженням хімічних перетворень (5.27) – (5.29) внаслідок надлишку неорганічної солі. Розраховано, що максимальна кількість броміду калію, яка могла прореагувати, становить 62% від його кількості у пробі.

Термодинамічні розрахунки та практичний експеримент довели ймовірність синтезу фосфатів натрію внаслідок взаємодії його хлориду з ортофосфорною кислотою. Міцність зразків, висушених при 200 °С, як видно за графіками на рис. 5.34, однозначно свідчить про утворення ЗК у складі суміші. Ймовірно, числовий показник міцності можна значною мірою підвищити за рахунок збільшення температури.

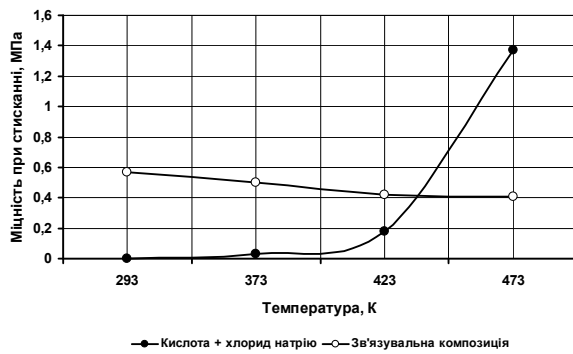


Рисунок 5.34 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію від температури

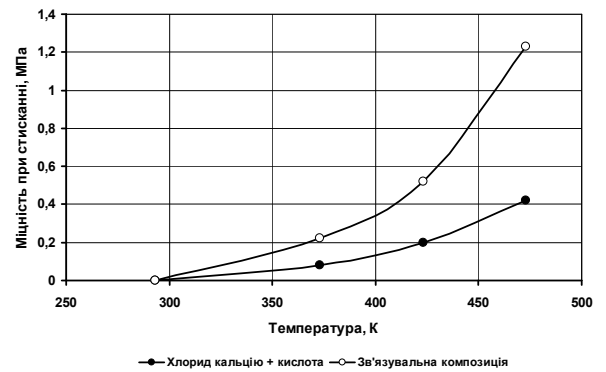


Рисунок 5.35 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом кальцію від температури

Низька міцність суміші із готовим ЗК вказує на надлишок хлориду натрію. Показані значення на рівні 0,5 МПа (див. рис. 5.34) ймовірно зумовлено самим хлоридом натрію. Розрахунок матеріального балансу реакцій (5.30) – (5.32) вказує, що у пробі максимально могло прореагувати 30% хлориду натрію.

Для хлориду кальцію з ортофосфорною кислотою встановлено принципову можливість проходження усіх трьох реакцій (5.33) – (5.35), при цьому значного нагрівання для цього не потрібно, оскільки вільна енергія набуває від'ємних значень вже при нормальних умовах (див. рис. 5.27). У табл. 5.1 відмічено, що після змішування цих реагентів відбувається активна взаємодія із виділенням газоподібних речовин, які мають різкий запах. Загальна міцність, яку мають зразки цієї суміші, також знаходиться на невисокому рівні, як слідує із залежностей на рис. 5.35. Причиною зміцнення зразків є утворення фосфатів кальцію, які є нерозчинними у воді сполуками, проте наділені зв'язувальною здатністю.

Спроба виготовити оболонкову форму за гарячим оснащенням не призвела до позитивного результату: суміш має низьку поверхневу міцність, пристає до оснащення. Отже, незважаючи на факт утворення фосфату кальцію у цій системі, суміш як стрижнева непридатна для використання.

Хлорид магнію в експерименті використано в кристалогідратній формі. За аналізом показників вільної енергії на рис. 5.28 встановлено, що для реакції безводного хлориду з кислотою потрібно нагрівання, а кристалогідрат може вступати у взаємодію і за нормальних умов. Хімічна взаємодія призводить до утворення малорозчинного фосфату магнію. У суміші з готовим ЗК міцність забезпечує як цей фосфат, так і залишковий хлорид магнію, при цьому достатня температура сушіння лежить у межах 100...150 °С, що позитивно з точки зору технології виготовлення стрижнів. Після 116,7 °С кристалогідрат хлориду магнію втрачає хімічно зв'язану воду [414], яка надає йому зв'язувальні властивості, цим пояснюється максимум і подальше падіння міцності на графіку, зображеному на рис. 5.36.

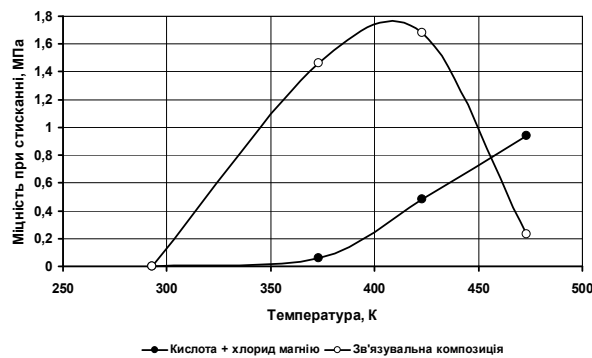


Рисунок 5.36 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом магнію від температури

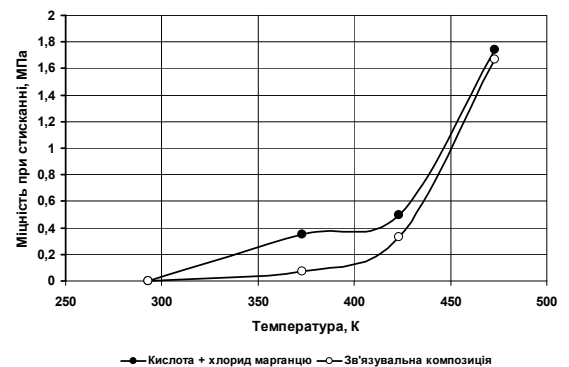


Рисунок 5.37 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом марганцю від температури

Хлорид марганцю в експерименті використано у кристалогідратній 4-водній формі. Зразки суміші, незважаючи на теоретичну неможливість взаємодії у досліджуваній системі, проявили достатньо високий рівень міцності після сушіння при 200 °С, як слідує із графіків, зображених на рис. 5.37. Змішування компонентів цієї системи супроводжувалося виділенням газу із різким запахом, що відмічено у табл. 5.1, тому хімічний процес однозначно відбувся.

Хлорид марганцю схильний до гідролізу за катіоном, а також до утворення складної нерозчинної сполуки  $MnO(OH)_2$  коричневого кольору.

Саме такого кольору набула суміш після теплового зміцнення і відповідно проба. Але ця сполука не має зв'язувальних властивостей, тому все ж міцність забезпечили фосфати марганцю, які утворилися після реакції його хлориду з кислотою. Різкий запах викликано виділенням хлору або хлористого водню, тому як висновок, суміш не підходить для ливарних технологій.

Хлорид нікелю в експерименті використано у кристалогідратній 6-водній формі, яка має блакитний колір. Аналіз термодинаміки реакцій цього хлориду з ортофосфорною кислотою показав, що реакції неможливі, оскільки значення зміни вільної енергії на рис. 5.30 в усьому діапазоні додатні.

Зразки суміші зміцнюються в інтервалі 150...200 °С, як видно із графіку на рис. 5.38, а проба хлориду нікелю з кислотою після нагрівання не змінює кольору. Тому міцність зразків, яка не перевищує 1,0 МПа, зумовлена самим хлоридом нікелю. Цього показника недостатньо для виготовлення стрижнів, хімічних процесів утворення нового ЗК у системі не встановлено.

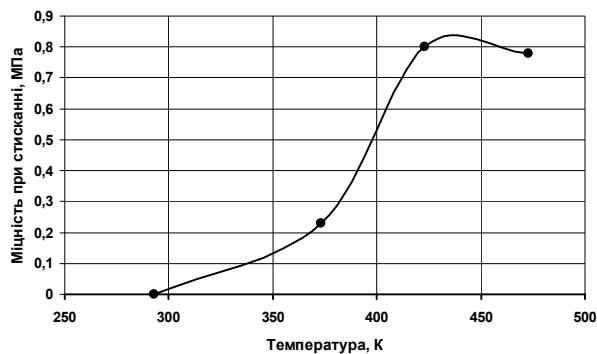


Рисунок 5.38 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом нікелю від температури

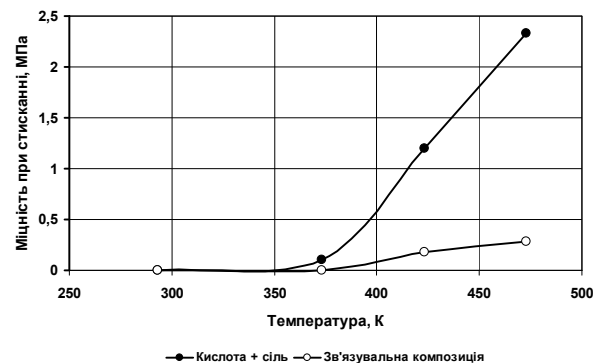


Рисунок 5.39 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом барію від температури

У системі з хлоридом барію відмічено значне зміцнення після нагрівання до 200 °С, як встановлено за ходом залежності на рис. 5.39, але за даними зміни вільної енергії на рис. 5.31 утворення фосфату барію неможливе. Додатково, враховуючи дані про токсичність солей барію в цілому, систему визнано неперспективною для подальшого дослідження.

### 5.3.2 Вплив сумішей з ортофосфорною кислотою і галогеновими солями на формування виливків

Із суміші з ортофосфорною кислотою (3%) і хлоридом калію (3%) виготовлено оболонкову форму в гарячому оснащенні, температура якого 250 °С. Після теплового зміцнення суміш залишається м'якою, але після вилучення із печі швидко набуває міцності. Витримка протягом декількох днів перед заливанням показала наявність гігроскопічності. Повторне підсушування перед заливанням усуває цей недолік.

Форму залили чавуном СЧ 25 при температурі 1420 °С. Загальний вигляд виливка показано на рис. 5.40.

Виливок виготовлено без пригару і поверхневих дефектів. Вилучення суміші з рельєфної поверхні виливка досить ускладнене. В цілому конфігурацію відтворено.

Отже, на основі зв'язувальної системи із ортофосфорної кислоти і хлориду калію доцільно розробити стрижневу суміш.



Рисунок 5.40 – Зовнішній вигляд виливка із СЧ 25, виготовленого в оболонковій формі із ортофосфорною кислотою і хлоридом калію

Із суміші з бромідом калію (3%) та ортофосфорною кислотою (3%) виготовили оболонкову форму за гарячим оснащенням, температура якого

250 °С. Після теплового зміцнення суміш залишається м'якою, але після вилучення із печі швидко набуває міцності. Витримка протягом декількох днів перед заливанням показала значну гігроскопічність. Повторне підсушування перед заливанням усуває цей недолік.

Форму залили чавуном СЧ 25 при температурі 1420 °С. Загальний вигляд залитої форми і виливка показано на рис. 5.41.

Вилучення виливка із форми і відокремлення суміші від його поверхні виконано без надлишкових зусиль. Конфігурацію виливка відтворено чітко. Пригару немає. Досліджена зв'язувальна система може розглядатися як основа для створення стрижневої суміші.

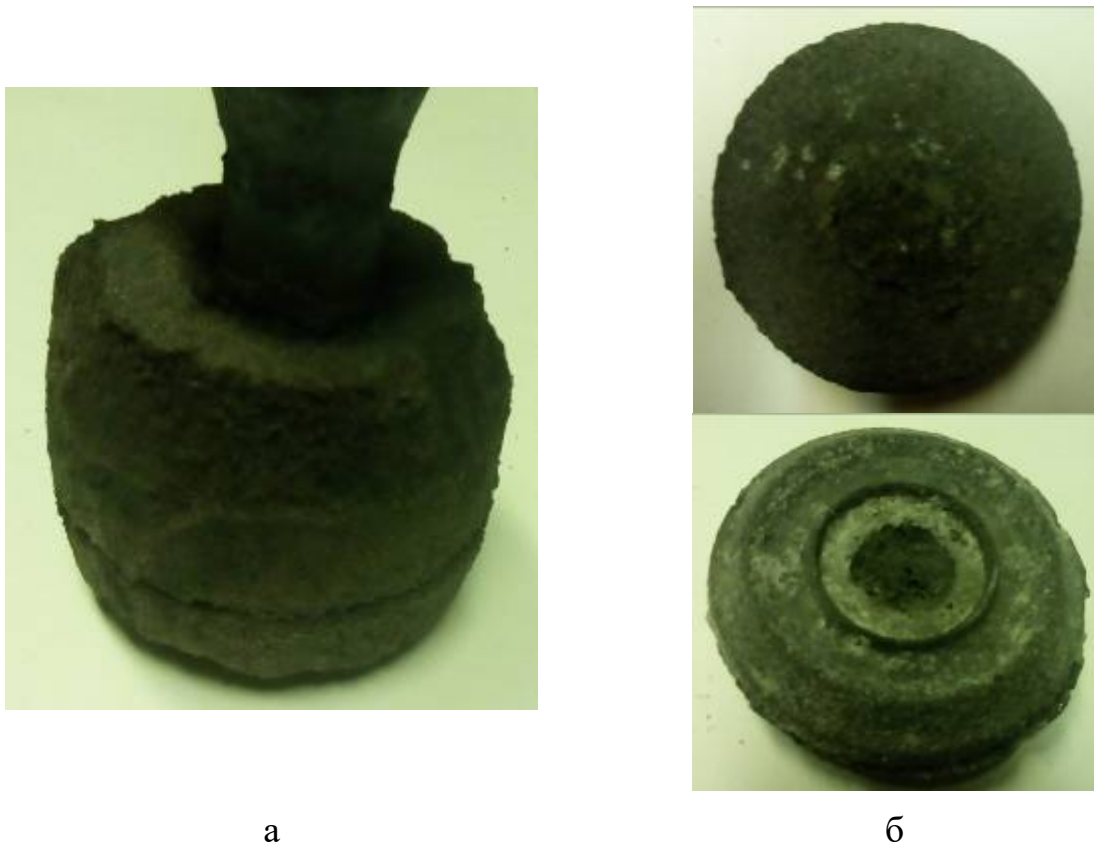


Рисунок 5.41 – Загальний вигляд оболонкової форми із ортофосфорною кислотою і бромідом калію у залитому стані (а) та виливок із СЧ 25 (б)

Із суміші з ортофосфорною кислотою (3%) і хлоридом натрію (3%) виготовлено оболонкову форму в гарячому оснащенні, температура якого 300 °С. Форму залито сталлю 25Л при температурі 1600 °С, виливок представлено на рис. 5.42, а.





а



б

Рисунок 5.42 – Виливки із сталі 25Л (а) і сталі 20Х25Ю2ТЛ (б), виготовлені із застосуванням суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію

Із дослідної суміші виготовили також половину (нижню) ливарної форми для контрольного вилівка «Козак». Півформу зміцнювали при 300 °С в печі протягом 2 год. З метою порівняння якості литих поверхонь, верхню півформу виготовили із сиріої піщано-глинястої суміші. Заливання здійснили при температурі 1560 °С. Як видно на рис. 5.42, б, на поверхнях вилівка відсутній пригар та інші недоліки. Крім цього, якість литої поверхні, яка контактувала з півформою із дослідної суміші, значно краща ніж у поверхні, отриманої з боку піщано-глинястої півформи.

Із суміші з хлоридом марганцю та ортофосфорною кислотою виготовлено оболонкову форму у гарячому оснащенні. Нагрівання до 200 °С до зміцнення не призвело. Після нагрівання до 250...270 °С суміш покрилася біло-жовтими плямами, а під час вилучення із печі вона затверділа. За добу витримки на повітрі відмічено дуже високу гігроскопічність: півформи розвалились під дією власної ваги. Враховуючи указані технологічні недоліки, суміш із ортофосфорною кислотою і хлоридом марганцю визнана непридатною для ливарних технологій.

### 5.3.3 Фазовий склад і термічні перетворення зв'язувальних компонентів, утворених із ортофосфорної кислоти і галогенових солей

Хлорид калію, згідно результатів термодинамічного аналізу, може вступати у взаємодію з кислотою при нагріванні, причому достатньою температурою є 250 °С (див. рис. 5.24). Найбільш ймовірним є утворення однозаміщеного ортофосфату калію.

Фазовий аналіз проби наведено на рис. 5.43. ЗК представлено 20,8% однозаміщеного ортофосфату калію, 25,5% метафосфату калію, решта – залишковий хлорид калію. Причиною утворення метафосфату є температурні умови здійснення реакції (вище 250 °С).

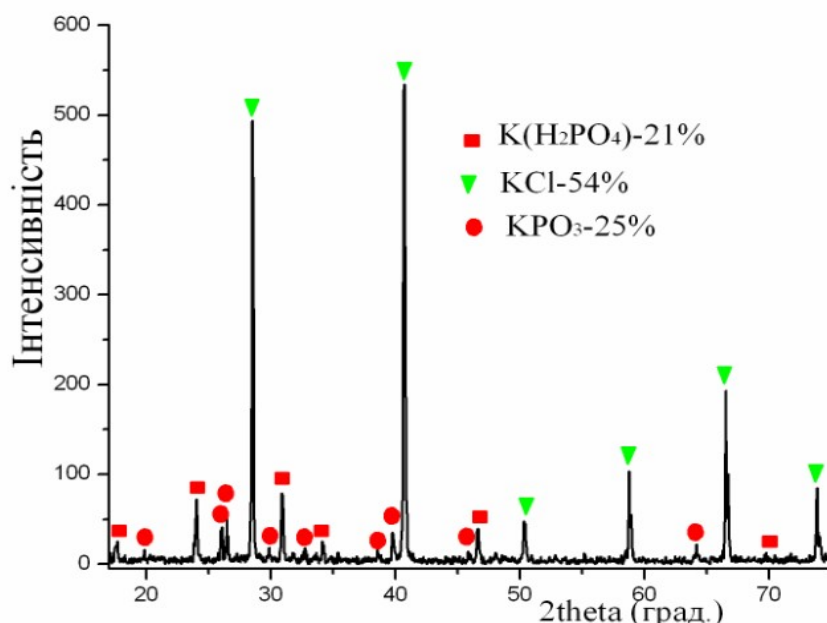


Рисунок 5.43 – Фазовий аналіз суміші хлориду калію (2 мас. ч.) і ортофосфорної кислоти (1 мас. ч.) після витримки при 250 °С

Утворення фосфатів калію відбувається як за уже проаналізованою реакцією (5.26), так і за наступною:



За матеріальним балансом цієї реакції до 75 мас. ч. хлориду калію слід додати 98 мас. ч. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (або 115 мас. ч. кислоти 85%-ї концентрації). У нашій

пробі кислоти 37,5 мас. ч., тому прореагувало тільки 24 мас. ч. хлориду, а залишилося 51 мас. ч. Утворитися має 38 мас. ч. метафосфату калію. Розрахунковий вміст хлориду калію 57%, метафосфату калію – 43%.

Аналогічний розрахунок для реакції (5.26) дає результат 54% хлориду і 46% однозаміщеного ортофосфату калію. За результатом фазового аналізу сумарний вміст фосфатів 46%, що підтверджує правильність проведених розрахунків і зроблених висновків.

Послідовність термічних перетворень ЗК, утвореного із ортофосфорної кислоти і хлориду калію, встановлено за диференціальним термоаналізом проби, наведеним на рис. 5.44.

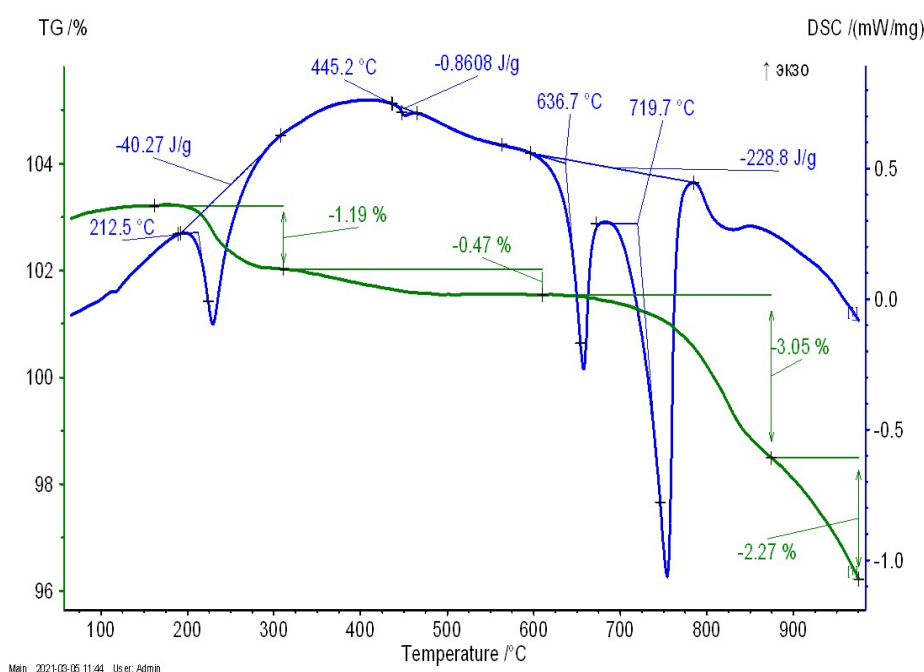


Рисунок 5.44 – Диференціальний термогравіметричний аналіз суміші хлориду калію (2 мас. ч.) і ортофосфорної кислоти (1 мас. ч.) після витримки при 250 °С

Ендотермічний ефект при температурі 212,5 °С пов'язано із перетворенням кислого фосфату калію на метафосфат за реакцією:



За матеріальним балансом цієї реакції 136 мас. ч. гідрофосфату калію перетворюються на 118 мас. ч. метафосфату калію. У нашій пробі відповідно

208 мас. ч. гідрофосфату перетворилось на 180 мас. ч. метафосфату калію. Втрати маси на кривій ТГ пояснюється виділенням  $H_2O$ .

Після цього проба складається із 435 мас. ч. (або 43,5%) метафосфату калію і 56,5% залишкового хлориду калію.

Як встановлено, температура плавлення метафосфату калію  $637\text{ }^\circ\text{C}$ , а самого хлориду калію  $720\text{ }^\circ\text{C}$  (див. рис. 5.44). Розплавлення ЗК у поверхневих шарах ливарного стрижня має попередити утворення пригару на поверхні виливків. Висока залишкова міцність, викликана спіканням стрижнів, не повинна створювати проблем під час вибивання, оскільки фосфати калію, як і фосфати натрію, є водорозчинними.

Бромід калію також за результатом термодинамічного аналізу, зображеного на рис. 5.25, має вступати у взаємодію з кислотою при нагріванні. Для нього, як і для хлориду калію, достатнім є нагрівання до температури  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , а найбільш ймовірною фазою є однозаміщений фосфат калію.

Фазовий аналіз проби наведено на рис. 5.45. ЗК представлено 13,3% однозаміщеного ортофосфату калію, який утворився за реакцією (5.29), та 12,0% метафосфату калію, утвореного за реакцією (5.43). Решту проби складає залишковий бромід калію.

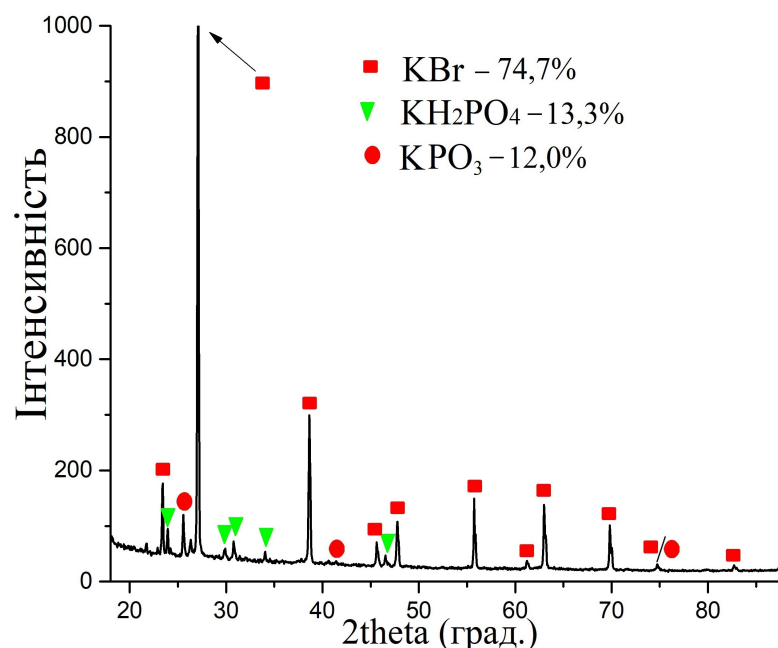
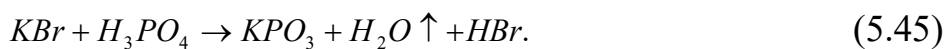


Рисунок 5.45 – Фазовий аналіз суміші броміду калію (4 мас. ч.) і ортофосфорної кислоти (1 мас. ч.) після витримки при  $250\text{ }^\circ\text{C}$

За матеріальним балансом реакції (5.29) до 119 мас. ч. броміду калію слід додати 98 мас. ч.  $H_3PO_4$  (або 115 мас. ч. кислоти 85%-ї концентрації). У пробі кислоти 30 мас. ч., тому прореагувало тільки 31 мас. ч. броміду, а залишилося 88 мас. ч. Утворитися має 35 мас. ч. гідрофосфату калію. Розрахунковий вміст: броміду калію 72%, гідрофосфату калію – 28%.

Аналогічний розрахунок проведено для реакції:



Результат розрахунку: 74% броміду і 26% метафосфату калію. За результатом фазового аналізу, сумарний вміст фосфатів калію близько 25%, що підтверджує правильність проведених розрахунків і зроблених висновків.

З аналізу ходу залежностей на рис. 5.46 видно, що основний ендотермічний ефект знаходиться в області 600...700 °С. Він є подвійним: перша частина близько 650 °С припадає на плавлення метафосфату калію, а друга – близько 700 °С (за довідником – 734 °С) відповідає плавленню броміду калію.

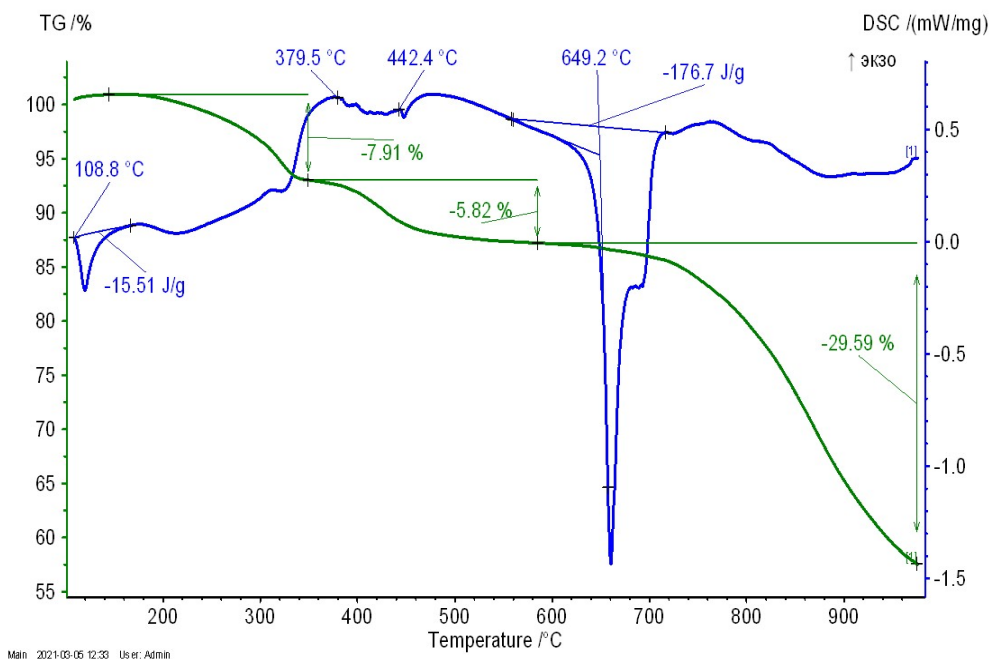


Рисунок 5.46 – Диференційний термогравіметричний аналіз суміші броміду калію (4 мас. ч.) і ортофосфорної кислоти (1 мас. ч.) після витримки при 250 °С

Втрата маси в інтервалі 200...300 °С відповідає перетворенню кислого ортофосфату калію на його метафосфат за реакцією (5.44).

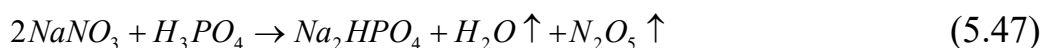
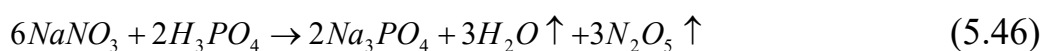
Загалом установлено, що ЗК у системах із хлоридом калію та із бромідом калію, а також схеми їх термічних перетворень, схожі.

## 5.4 Розроблення зв'язувальних компонентів із використанням солей азотної кислоти

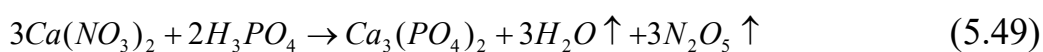
### 5.4.1 Аналіз фізико-хімічних процесів у системах ортофосфорної кислоти з азотними солями

Для установлення принципів можливостей хімічного синтезу фосфатних ЗК у системах із солями азотної кислоти проведено термодинамічні розрахунки.

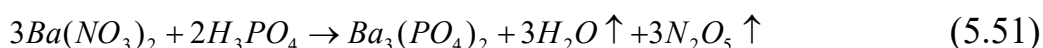
Для нітрату натрію проаналізовано наступні реакції:



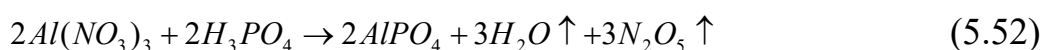
Для нітрату кальцію проаналізовано наступні реакції:



Для нітрату барію проаналізовано реакцію:



Для нітрату алюмінію проаналізовано наступні реакції (через відсутність термодинамічних даних про 9-водний нітрат алюмінію, який було використано в експериментах, розрахунок проведено для 6-водного нітрату):



Зміну енергії Гіббса для усіх наведених реакцій залежно від температури наведено на рис. 5.47...5.50.

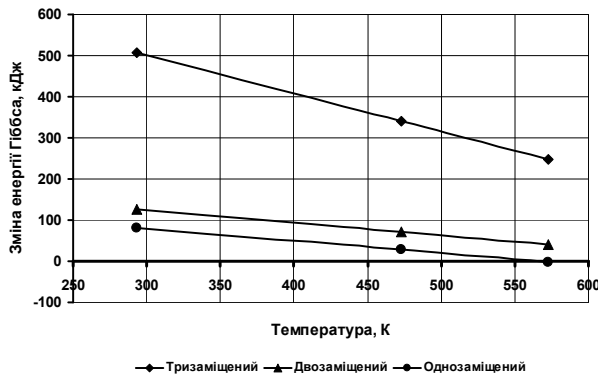


Рисунок 5.47 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії нітрату натрію з ортофосфорною кислотою

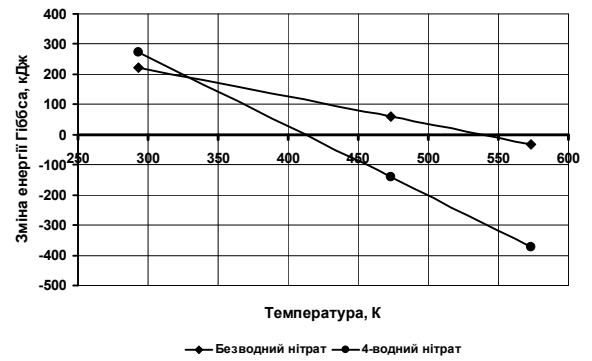


Рисунок 5.48 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії нітрату кальцію з ортофосфорною кислотою

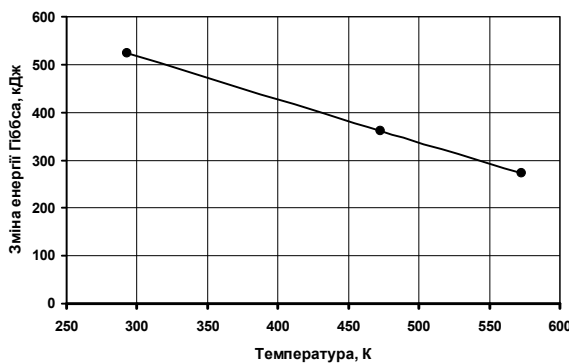


Рисунок 5.49 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакції взаємодії нітрату барію з ортофосфорною кислотою

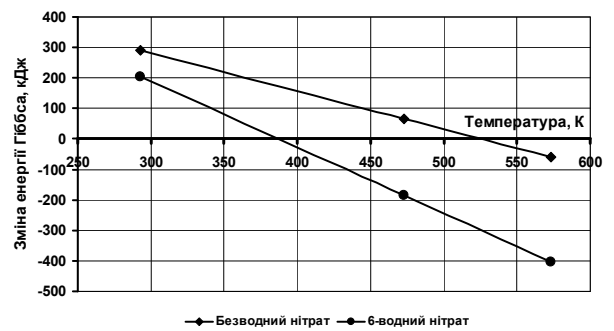


Рисунок 5.50 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі до 573 К для реакцій взаємодії нітрату алюмінію з ортофосфорною кислотою

За значеннями вільної енергії реакцій на рис. 5.47 встановлено, що нітрат натрію із ортофосфорною кислотою не можуть взаємодіяти як при нормальних умовах, так і при нагріванні. Ймовірність утворення однозаміщеного фосфату з'являється тільки після нагрівання до 300 °С, а уже при 308 °С нітрат натрію розпадається з утворенням нітриту натрію [412]. Отже, отримати фосфатний ЗК із нітрату натрію неможливо.

Міцність суміші із окремими компонентами вища, ніж із композицією, як слідує із аналізу залежностей, зображених на рис. 5.51.

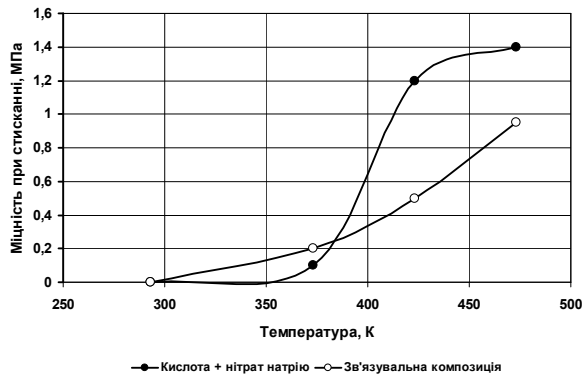


Рисунок 5.51 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і нітратом натрію від температури

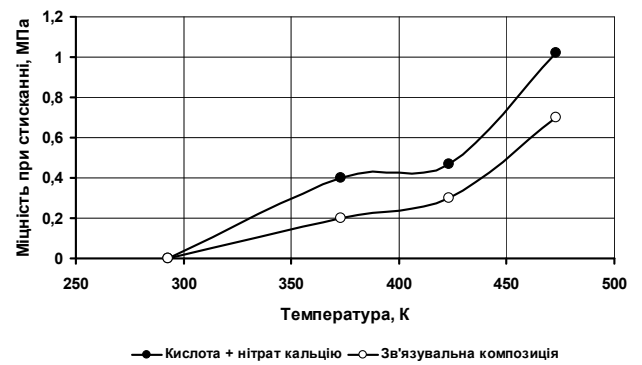


Рисунок 5.52 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і нітратом кальцію від температури

Оскільки хімічної реакції утворення фосфату натрію не відбувається, композиція являє собою переважно нітрат натрію, і на нижньому графіку (див. рис. 5.51) ми спостерігаємо його власний зв'язувальний потенціал. Нового ЗК тут не утворено, тому для розроблення стрижневої суміші цю систему надалі не використано.

В експерименті використано кристалогідратний (4-водний) нітрат кальцію. Установлено, що як і для інших неорганічних солей, кристалогідратний нітрат кальцію являється більш активним і при нагріванні до 150...200 °С теоретично може утворювати фосфати кальцію, про що свідчить від'ємне значення енергії Гіббса на рис. 5.48. Проте 4-водний нітрат кальцію при температурі 132 °С втрачає хімічно зв'язану воду [412], а для взаємодії з кислотою безводного нітрату необхідне нагрівання вище 250 °С. Тому міцність суміші як із окремими компонентами, так і з готовим ЗК забезпечується виключно нітратом кальцію, і результати практично однакові, як видно за графіками на рис. 5.52. Вказані припущення підтверджено експериментально: із суміші складу 4-водний нітрат кальцію 5%, вода 3%, пісок кварцовий ЗК<sub>5</sub>О<sub>3</sub>025 виготовлено стандартні зразки і висушено при 200 °С. Міцність таких зразків 0,96 МПа, а на рис. 5.52 – близько 0,75 МПа.



Отже, вказану міцність дійсно забезпечує нітрат кальцію, і синтезу фосфатного ЗК у цій системі також не відбувається.

Термодинамічного аналізу хімічної реакції (5.51) ортофосфорної кислоти з нітратом барію, показаного на рис. 5.49, виявилось достатньо для встановлення загального характеру можливих перетворень у цій системі. Нітрат барію не має взаємодіяти з ортофосфорною кислотою ні через пряму реакцію, ні через гідроліз, оскільки ця сіль не піддається гідролізу. Отриманий результат досить високої міцності зразків на рис. 5.53 вказує на утворення нового хімічного продукту. При цьому продукт взаємодії не водорозчинний, тому суміш із готовим ЗК не має міцності (нижній графік на рис. 5.53) внаслідок відсутності адгезійних зв'язків. Через помірну токсичність барію та його солей більш глибоке дослідження цієї системи не проведено.

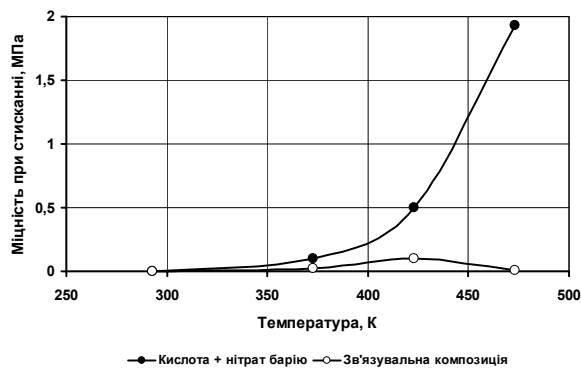


Рисунок 5.53 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і нітратом барію від температури

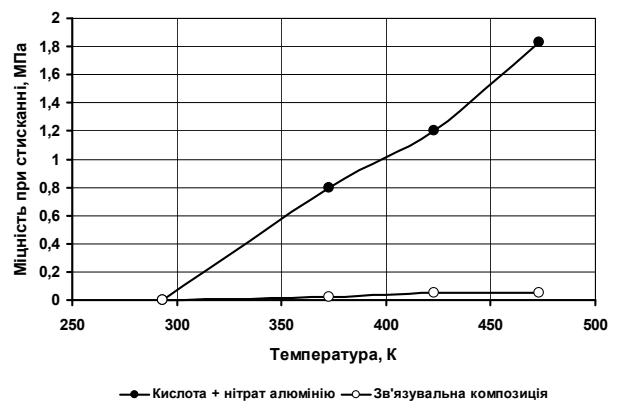


Рисунок 5.54 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і нітратом алюмінію від температури

В експериментах використано нонагідрат алюмінію  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Він при нагріванні дещо більше температури плавлення ( $73,6^\circ\text{C}$ ) втрачає спочатку одну, а потім ще дві молекули води, перетворюючись на гексагідрат  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [415-417]. В результаті аналізу зміни вільної енергії реакцій (5.52) і (5.53), графіки якої наведено на рис. 5.50, встановлено, що як гексагідрат, так і безводний нітрат алюмінію мають можливість прореагувати

з кислотою. Для безводного нітрату необхідним є нагрівання близько 250 °С, для 6-водного – понад 100 °С.

У композиції можливі також процеси гідролізу з утворенням гідроксонітрату алюмінію або гідроксиду алюмінію. Термічний розпад безводного нітрату алюмінію при 200 °С призводить до утворення аморфного оксиду алюмінію [418]. Так чи інакше, алюмовмісні сполуки взаємодіють з ортофосфорною кислотою, в результаті чого утворюються нерозчинні у воді фосфати алюмінію. При додаванні їх у суміш разом із водою адгезійного зв'язку із частками наповнювача не утворюється. Це підтверджує нижній графік на рис. 5.54, який показує, що зразки із готовим ЗК практично не мають міцності. На відміну від них, зразки, в яких взаємодія нітрату алюмінію з кислотою відбувається під час нагрівання суміші, мають високу міцність, яку показує верхній графік на рис. 5.54.

Для порівняння виготовлено зразки із суміші 5% нітрату алюмінію, 3% води, решта – пісок  $3K_5O_3O_{25}$ , які висушено при 200 °С. Міцність становить 0,57 МПа, що набагато менше, ніж на рис. 5.54. Високий показник забезпечує явно не нітрат алюмінію, а продукт його взаємодії з ортофосфорною кислотою.

#### **5.4.2 Вплив суміші з ортофосфорною кислотою та нітратом алюмінію на формування виливків**

Для лабораторної перевірки виготовлено оболонкову форму в гарячому оснащенні, температура якого 200 °С, із суміші складу: 3% нітрату алюмінію, 3% кислоти, решта пісок  $3K_5O_3O_{25}$ . Форму залито сталлю 25Л при температурі 1600 °С. Виливок представлено на рис. 5.55.



Рисунок 5.55 – Виливок із сталі 25Л, виготовлений із застосуванням суміші з ортофосфорною кислотою і нітратом алюмінію

Контури виливка, включаючи рельєфну поверхню, відтворено достатньо чітко. Суміш легко відокремилась від виливка, пригару та явних поверхневих дефектів не утворено. Якість литих поверхонь задовільна. Отже, на основі цієї зв'язувальної системи доцільно розробити стрижневу суміш.

#### **5.4.3 Фазовий склад і термічні перетворення зв'язувального компонента, утвореного із ортофосфорної кислоти і нітрату алюмінію**

Для встановлення факту синтезу фосфатного ЗК у цій системі проведено рентгенофазовий аналіз, результати якого приведено на рис. 5.56.

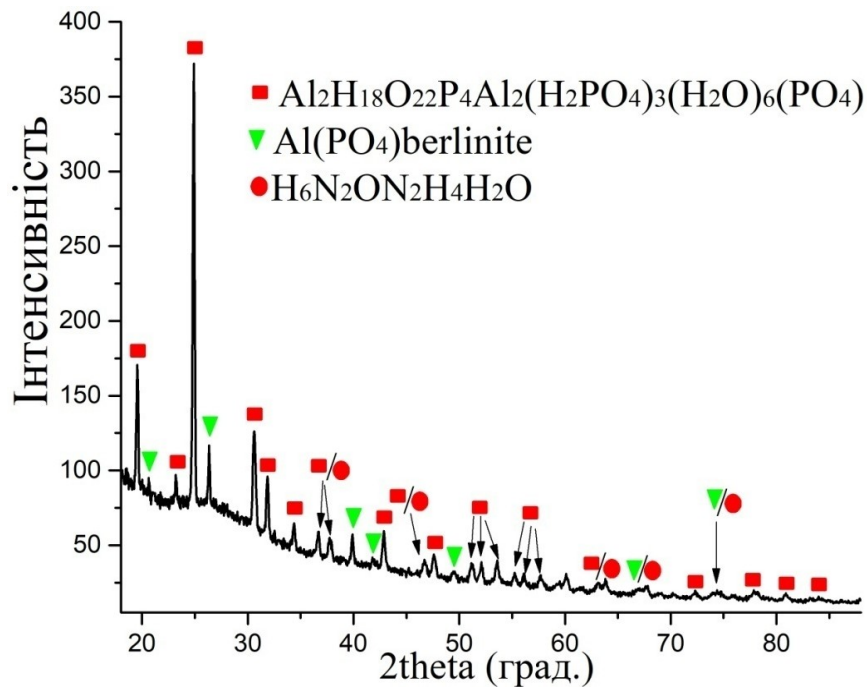


Рисунок 5.56 – Фазовий аналіз суміші нітрату алюмінію (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч.), витриманої при 200 °С

У композиції ідентифіковано виключно продукти взаємодії – це комплексний фосфат алюмінію (92,8%), ортофосфат алюмінію у формі берлініту (6,2%) та залишкова азотовмісна фаза (0,9%). Нітрату алюмінію у пробі не виявлено, отже він повною мірою розпався та прореагував із кислотою.

Комплексний фосфат алюмінію являє собою ортофосфат  $AlPO_4$ , хімічно з'єднаний із гідрофосфатом  $Al(H_2PO_4)_3$ . Шість молів кристалогідратної води залишилось від гексагідрату нітрату алюмінію.

На графіку ДТГА, зображеному на рис. 5.57, наявний ряд теплових ефектів: при 148 °С, 222 °С, 386 °С і 490 °С. Перші два ефекти пов'язано із розпадом кристалогідратів, а два останні – із розпадом азотовмісної фази та перетворенням кислого фосфату алюмінію на тризаміщений (берлініт). У подальшому ЗК складається із одної фази –  $AlPO_4$ , яка є стабільною до високих температур, тому при нагріванні вище 500 °С жодних перетворень немає.

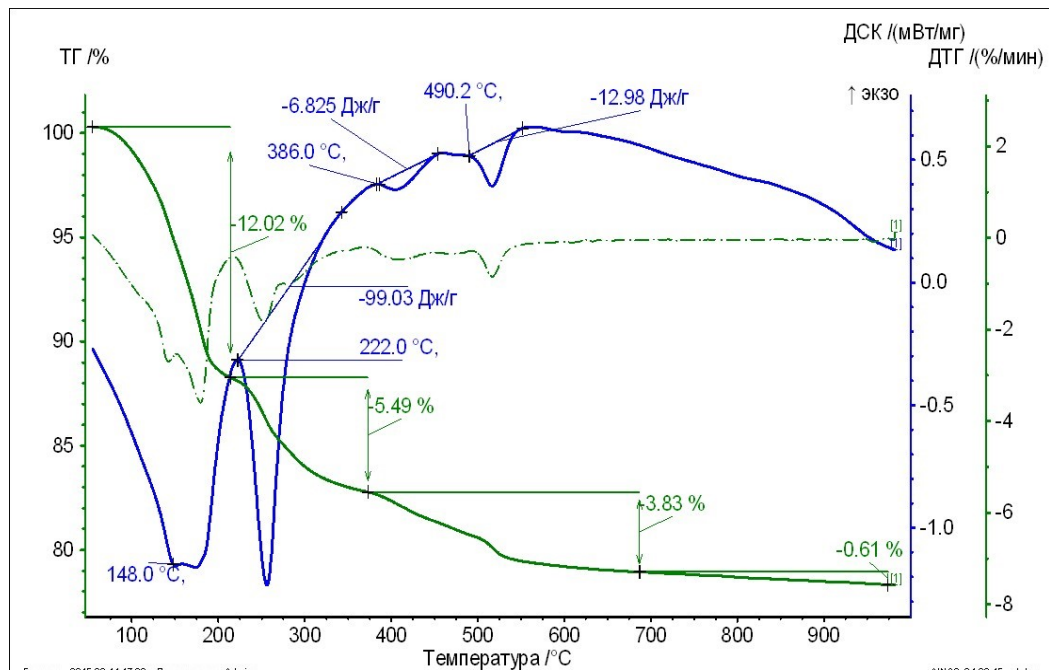


Рисунок 5.57 – Диференційний термогравіметричний аналіз суміші нітрату алюмінію (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч.), витриманої при 200 °С

Виготовлення ливарних стрижнів із цим ЗК орієнтовно має відбуватися при температурі 200...250 °С, тому перші два перетворення мають відбутися до встановлення стрижня у форму. Виділення газоподібних продуктів і відповідний вплив стрижня на якість виливків за таких умов буде мінімальним.

## 5.5 Дослідження процесів зміцнення сумішей із поєднаннями ортофосфорної кислоти та фосфатів металів

### 5.5.1 Визначення міцності сумішей з ортофосфорною кислотою та фосфатами металів

У композиціях фосфатів з ортофосфорною кислотою хімічна взаємодія мінімально ймовірна, тому аналіз термодинаміки реакцій не проводили. З чотирма фосфорними солями (фосфат та гідрофосфат кальцію, гідрофосфат алюмінію, триполіфосфат натрію) проведено дослідження, аналогічні усім попереднім неорганічним солям.

Фосфати кальцію по-різному зміцнюють суміш при додаванні ортофосфорної кислоти, як видно із графіків на рис. 5.58.

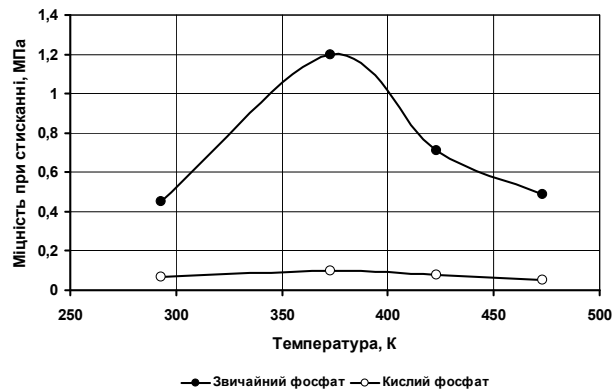


Рисунок 5.58 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і фосфатами кальцію від температури

Ортофосфат кальцію забезпечує задовільний рівень міцності після сушіння при 100 °С, хоча суміш із ним має ознаки самотвердіння (міцність при нормальних умовах 0,4...0,5 МПа). Гідрофосфат кальцію взагалі не забезпечує твердіння суміші.

Перетворення у системах із фосфатами кальцію складні і багатогранні [246]. Можливим є утворення багатьох різних фаз. У переважній більшості випадків виділяють  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Скоріше за все, зміцнення суміші з ортофосфатом кальцію пов'язано із утворенням подібної сполуки, а оскільки твердіння відбувається за кімнатної температури, це вказує на провідну роль процесу гідратації.

Гідрофосфат алюмінію  $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  у поєднанні з кислотою забезпечує високу міцність, достатню для виготовлення ливарних стрижнів. У цій системі відбувається процес розчинення гідрофосфату в кислоті, а під час теплового зміцнення (150 °С і вище) кристали фосфату виділяються із розчину, зростаються і утворюють когезійний зв'язок. Цей процес зумовлює високі показники міцності після сушіння зразків при 150 °С, як слідує із верхнього графіка на рис. 5.59. Гідрофосфат алюмінію не розчиняється у воді, а тому міцність суміші з попередньо приготовленим ЗК мінімальна, що витікає із нижнього графіка на рис. 5.59.

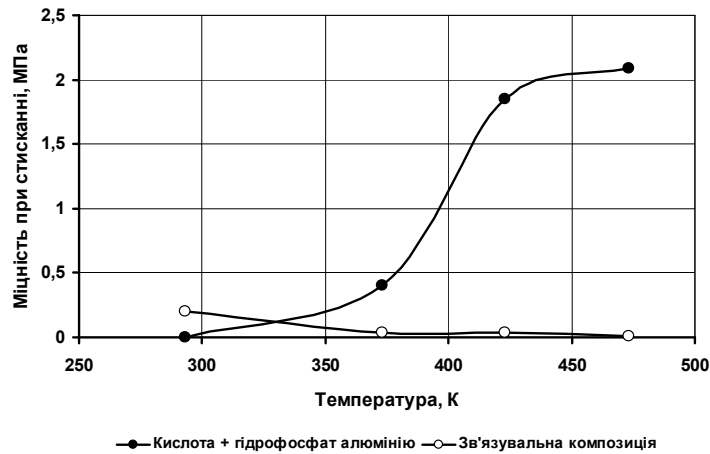
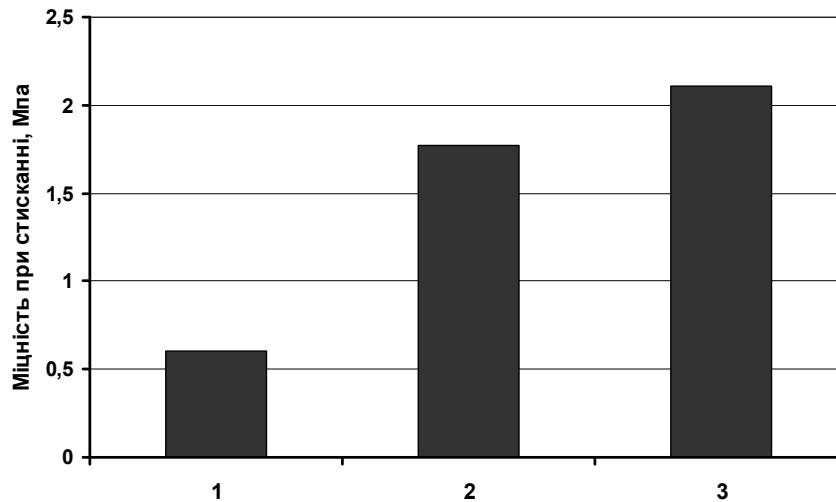


Рисунок 5.59 – Залежність міцності зразків суміші з ортофосфорною кислотою і гідрофосфатом алюмінію від температури

По суті, гідрофосфат алюмінію за хімічною формулою наближений до загальновідомого алюмофосфатного ЗК. Тільки у класичному ЗК кристали фосфатів алюмінію знаходяться в розчиненому вигляді у фосфорній кислоті, що відрізняється від умов експерименту, де розчинення реалізується безпосередньо у складі суміші. Таким чином встановлено, що для використання нерозчинного фосфату із високим зв'язувальним потенціалом у стрижневій суміші необхідно замінити воду на ортофосфорну кислоту.

Найбільшу міцність у поєднанні з ортофосфорною кислотою забезпечує триполіфосфат натрію (ТПФН), як видно із порівняльної діаграми на рис. 5.60. Суміш, у якій використано ТПФН як окремий ЗК (без кислоти) має міцність у 2,5...3 рази меншу, ніж із кислотою.

Враховуючи екологічні аспекти та позитивні результати міцності, особливу увагу приділено розробленню суміші з ортофосфорною кислотою і триполіфосфатом натрію.



1 – зразки із 5% ТПФН; 2 – зразки із 3% ТПФН і 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  
 3 – зразки з 5% попередньо перемішаної і нагрітої до температури  
 200 °С суміші (5 мас. ч. ТПФН+ 1 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Рисунок 5.60 – Міцність при стисканні зразків сумішей із ТПФН

### 5.5.2 Вплив сумішей з фосфатами кальцію, алюмінію і натрію на формування виливків

Результати визначення міцності усіх сумішей (за виключенням гідрофосфату кальцію) показали їхню потенційну придатність для виготовлення стрижнів або форм. Отже, вони потребують лабораторної перевірки.

Із суміші з фосфатом кальцію  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (5%) та ортофосфорною кислотою (5%) виготовлено оболонкову форму у нагрітому оснащенні, температура якого 100 °С. Необхідність теплового зміцнення пов'язано із тим, що на повітрі суміш твердне дуже повільно і через 24 год наскрізного твердіння півформ не відбулося.

Під час перемішування суміш незначною мірою гріється, грудки  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  погано розосереджуються в об'ємі наповнювача. Суміш швидко висихає, що потребує додавання мінімум 5% води.



Після теплового зміцнення півформи витримано до заливання 72 год. Ніяких змін не відбулося, гігроскопічності не помічено. Заливання здійснено чавуном СЧ 25 при температурі 1420 °С, вилівок показано на рис. 5.61.

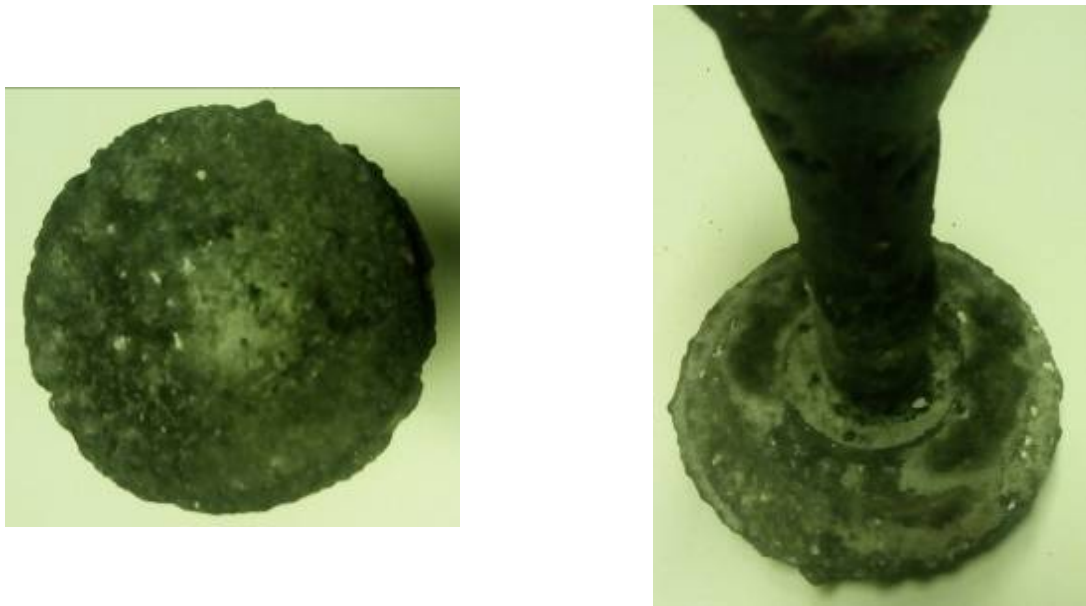


Рисунок 5.61 – Вилівок із чавуну СЧ 25, виготовлений із застосуванням суміші з ортофосфорною кислотою і фосфатом кальцію

Під час вибивання форма зруйнувалася легко, але суміш важко видалялась із рельєфної поверхні вилівка. Очевидним є наявність механічного пригару та порушення поверхневої конфігурації вилівка, що стало наслідком низької поверхневої міцності форми. Зважаючи на складність процесу приготування суміші та ряд недоліків отриманого вилівка, цю зв'язувальну систему в подальшому не розглядали.

Із суміші з гідрофосфатом алюмінію  $Al_2(HPO_4)_3 \cdot 2,5H_2O$  (3%) та ортофосфорною кислотою (3%) виготовлено оболонкову форму у гарячому оснащенні, температура якого 150 °С. Після вилучення з оснащення форму витримано до заливання 72 год, підвищення гігроскопічності не встановлено. Форму залили сталлю 25Л при температурі 1600 °С, вилівок представлено на рис. 5.62.



Рисунок 5.62 – Виливок із сталі 25Л, виготовлений із застосуванням суміші з ортофосфорною кислотою і гідрофосфатом алюмінію

Конфігурацію виливка відтворено чітко, усі поверхні мають належну якість. Пригару та поверхневих дефектів немає. Суміш придатна для виготовлення форм і стрижнів.

Із суміші з ТПФН (3%) і ортофосфорною кислотою (3%) виготовлено оболонкову форму у гарячому оснащенні, температура якого 150 °С. Під час витримки на повітрі форма не проявила гігроскопічності, візуальна міцність дуже висока. Заливання здійснено чавуном СЧ 25 при температурі 1420 °С. Ливарну оболонкову форму після заливання, а також виливок наведено на рис. 5.63 (а, б, в). Усі поверхні виливка чітко відтворено, пригар відсутній.

Також із суміші з ТПФН та кислотою виготовили нижню півформу для відливання виливка «Собака», зображеного на рис. 5.63 (г) в опоці розміром 300x300x100 мм. Півформу зміцнювали при 150 °С в печі протягом 1 год. З метою порівняння якості литих поверхонь, верхню півформу виготовили із сирієї піщано-глинястої суміші. Заливання здійснили при температурі 1560 °С. Як видно на рис. 5.63, г, на поверхнях виливків відсутній пригар та інші недоліки. Крім цього, якість литої поверхні, яка контактувала із

півформою із дослідної суміші, не поступається поверхні, отриманій з боку піщано-глинястої півформи.



а



б



в



г

Рисунок 5.63 – Оболонкова форма після заливання (а), виліток із чавуну СЧ25 (б, в) та виліток із сталі 20Х25Ю2ТЛ (г), виготовлені із застосуванням суміші з ортофосфорною кислотою і триполіфосфатом натрію

### 5.5.3 Фазовий склад і термічні перетворення зв'язувальних компонентів, утворених із фосфатів алюмінію і натрію

Проведено рентгенофазовий аналіз композиції гідрофосфату алюмінію з ортофосфорною кислотою. За дифрактограмою, наведеною на рис. 5.64, встановлено її склад.

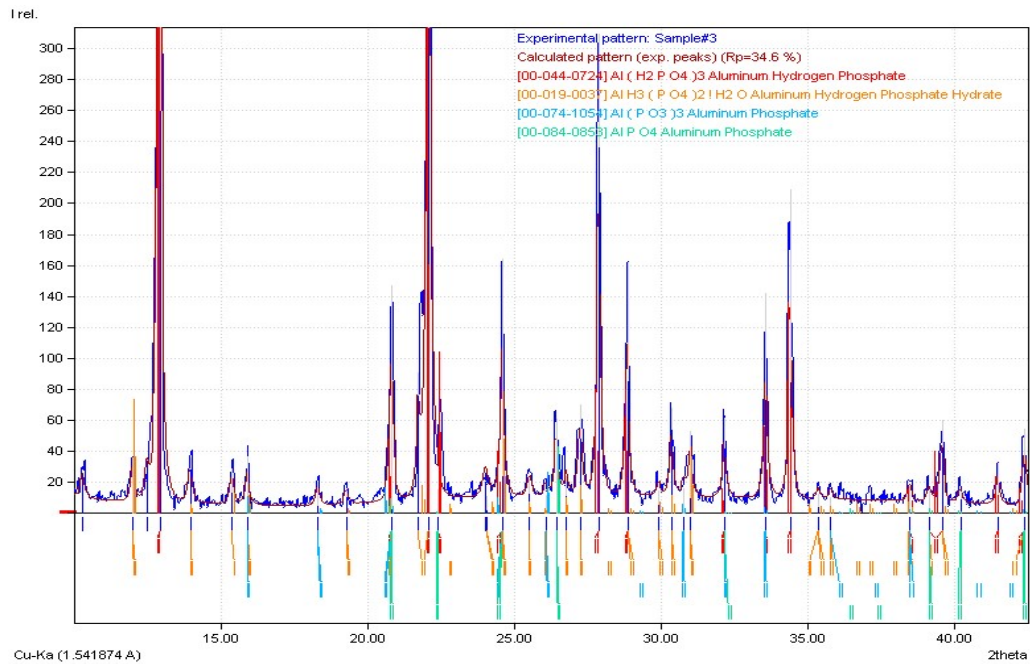


Рисунок 5.64 – Рентгенофазовий аналіз суміші гідрофосфату алюмінію (2 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), витриманої при 150 °С

За результатами проведеного аналізу стає очевидним, що у системі відбулися фізико-хімічні перетворення, оскільки вихідна речовина – однозаміщений гідрофосфат алюмінію  $Al_2(HPO_4)_3$  – після взаємодії з кислотою перетворилася на ряд інших фосфатів. Отже, процес твердіння суміші з цією композицією не пояснюється просто розчиненням гідрофосфату алюмінію в кислоті та подальшим його виділенням із розчину. Підвищену зв'язувальну здатність мають двоаміщений гідрофосфат  $Al_2(HPO_4)_3$  та фаза  $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Такі фази або подібні до них було раніше ідентифіковано у складі поширених алюмофосфатних ЗК [29, 32].

Під час нагрівання проба з гідрофосфатами алюмінію у декілька стадій втрачає масу, як встановлено за графіками диференційного термічного аналізу, зображеними на рис. 5.65.

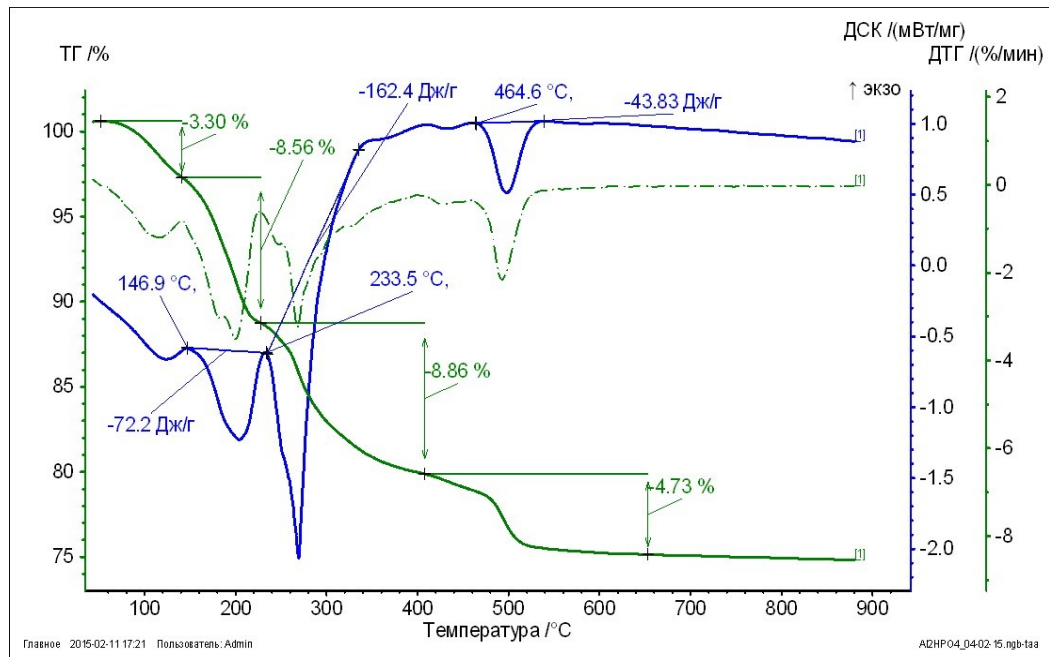
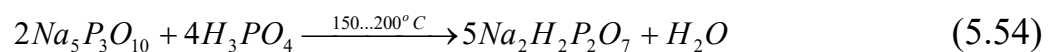


Рисунок 5.65 – Диференційний термоаналіз суміші гідрофосфату алюмінію (2 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), витриманої при 150 °С

Виділення кристалогідратної води відбувається при 147 і 233 °С. При температурі 464,6 °С гідрофосфати алюмінію перетворюються на безводний ортофосфат  $AlPO_4$  або на метафосфат  $Al(PO_3)_3$  які, як відомо, існують без змін до 1500 °С [29, 32]. Таким чином, суміш можна вважати термічно стабільною, а сам спосіб її приготування за рахунок використання готового сухого фосфату алюмінію – новим та оригінальним.

Як встановлено, при поєднанні ортофосфорної кислоти з ТПФН і нагріванні композиції цих матеріалів до 150...200 °С відбувається пряма хімічна взаємодія, чим і пояснюється ефект значного зростання міцності зразків. У результаті хімічної взаємодії утворюється двозаміщений пірофосфат натрію:



Рентгенофазовим аналізом, розшифровку якого наведено на рис. 5.66, підтверджено факт утворення пірофосфату натрію.

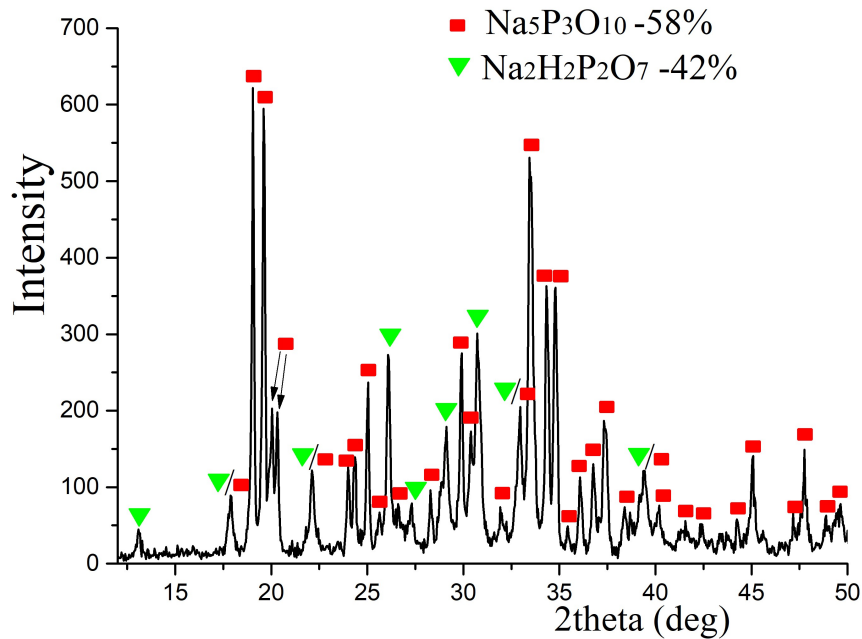


Рисунок 5.66 – Фазовий аналіз суміші триполіфосфату натрію (5 мас. ч.) та ортофосфорної кислоти (1 мас. ч.), обробленої при температурі 200 °С

На основі ТПФН і ортофосфорної кислоти у розділі 6 розроблено нову стрижневу суміш та проведено її лабораторні випробування.

## 5.6 Висновки по розділу 5

1. Вперше проведено термодинамічні розрахунки для деяких хімічних реакцій взаємодії ортофосфорної кислоти з неорганічними солями різних металів та встановлено теоретичні передумови синтезу нових ЗК. Встановлено вплив температури на здійснення вивчених хімічних реакцій та показано можливості утворення фосфатів, відповідно встановлено потенційні температури твердіння ливарних стрижнів.

2. Теоретично встановлено і практично доведено можливість взаємодії ортофосфорної кислоти із рядом неорганічних солей більш сильних кислот. Підтверджено, що утворення фосфатних ЗК у системах ортофосфорної кислоти з хлоридами калію та натрію, а також бромідом калію відбувається внаслідок прямих хімічних реакцій, які стають термодинамічно можливими

після нагрівання вище температури 200 °С. Фазовим аналізом встановлено утворення відповідних фосфатів.

3. Показано принципову різницю у процесах хімічної взаємодії з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  неорганічних солей у безводному та кристалогідратному станах. Для кожної з досліджених неорганічних солей температура можливої взаємодії кристалогідрату з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  є значно меншою, а для хлоридів Mg і Ca реакції утворення фосфатів стають можливими при нормальній температурі. Встановлена закономірність розширює можливості процесів синтезу фосфатних ЗК.

4. Утворення ЗК у системі ортофосфорна кислота – сульфат алюмінію можливе виключно при використанні кристалогідратної форми  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , яка при нагріванні менше 200 °С частково втрачає зв'язану воду з утворенням проміжної фази гідроксиду алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , який взаємодіє з  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , утворюючи фосфат алюмінію, при цьому решта сульфату алюмінію залишається. Такий ЗК відноситься до змішаного класу – фосфосульфати, тобто поєднання неорганічних солей сірчаної та ортофосфорної кислот.

5. Виявлено, що нітрати металів, окрім Na, здатні вступати у хімічну взаємодію з ортофосфорною кислотою. Внаслідок термічної нестабільності нітратів, у хімічну взаємодію з ортофосфорною кислотою вступають не самі нітрати, а продукти їх розпаду. Встановлено, що в системі 9-водного нітрату алюмінію з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  після нагрівання до 200...250 °С кінцевими продуктами являються кислі ортофосфати алюмінію, які забезпечують високу міцність стрижневої суміші.

6. Установлено особливості процесів зміцнення у композиціях ортофосфорної кислоти із фосфатами металів (Ca, Al, Na) і показано, що вони значною мірою відрізняються і зумовлені гідратацією (фосфат кальцію), утворенням нових фаз (фосфат алюмінію), повноцінною хімічною взаємодією і утворенням нового неорганічного ЗК (фосфат натрію). Зокрема, термічний вплив (150...200 °С) на систему триполіфосфату натрію  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  з  $\text{H}_3\text{PO}_4$

призводить до утворення в ній двозаміщеного пірофосфату натрію  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , який характеризується значно міцнішою структурою порівняно з  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  і є більш ефективним ЗК для стрижневої суміші.

7. Введення в суміш готового двозаміщеного гідрофосфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (у сухому стані) разом з ортофосфорною кислотою з подальшим нагріванням до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  сприяє фізико-хімічній взаємодії гідрофосфату з кислотою, утворенню нових, у т.ч. кристалогідратних, фосфатів алюмінію, що посилює адгезійний зв'язок ЗК з наповнювачем і міцність суміші.



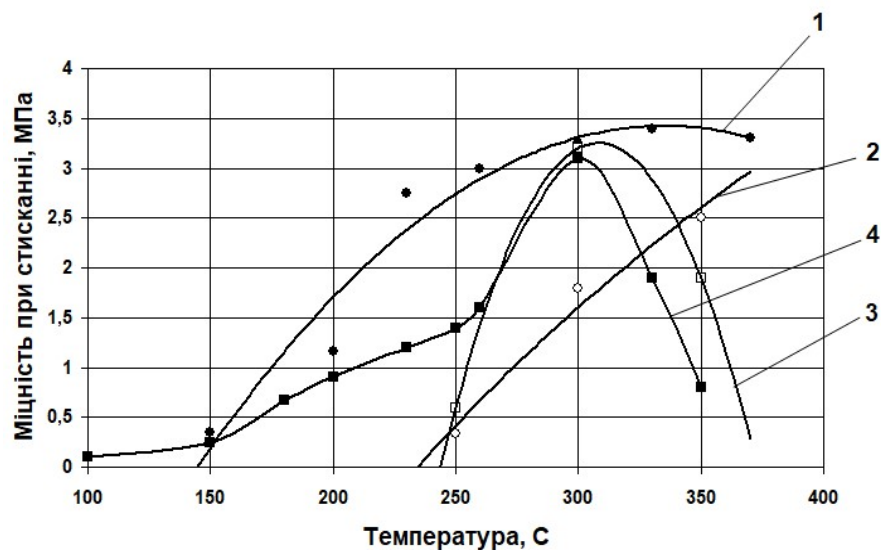
## РОЗДІЛ 6

### РОЗРОБЛЕННЯ СКЛАДУ СУМІШЕЙ ТА ТЕХНОЛОГІЙ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛИВАРНИХ СТРИЖНІВ

#### 6.1 Дослідження способів приготування стрижневих сумішей

Усі досліджені в роботі системи, за виключенням поєднання  $H_3PO_4$  з алюмінієвою пудрою, не є холоднотвердними.

Для встановлення температур або температурних інтервалів, в яких проходить твердіння кожної із сумішей, з них виготовляли стандартні циліндричні зразки, які сушили протягом 1 год при температурах від 100 до 350 °С. Після охолодження до нормальної температури визначали міцність зразків при стисканні. За максимальними показниками міцності встановлено оптимальні температури та інтервали їх змін. Результати досліджень представлені у вигляді залежностей на рис. 6.1.



1 – суміш з  $H_3PO_4$  і пилоподібним кварцом; 2 – суміш із  $H_3PO_4$  і пилоподібним цирконом; 3 – суміш із  $H_3PO_4$  і пилоподібним дистен-силіманітом; 4 – суміш із  $H_3PO_4$  і хлоридом натрію

Рисунок 6.1 – Залежність міцності зразків стрижневих сумішей від температури їх попереднього нагрівання

З аналізу залежностей на рис. 6.1 витікає, що для зміцнення зразків з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і пилоподібним кварцом (ПК) нагрівання нижче  $250\text{ }^\circ\text{C}$  є недостатнім, а в інтервалі  $300\dots370\text{ }^\circ\text{C}$  показники міцності майже однакові.

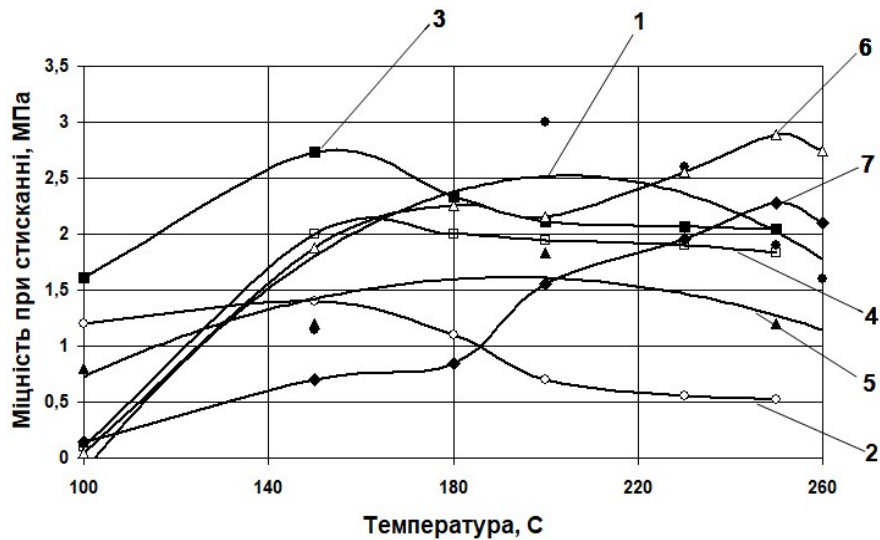
За даними фазового аналізу, в результаті утворився ЗК у вигляді пірофосфату кремнію. Отже, для цієї суміші необхідною і достатньою температурою зміцнення є  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Графічна залежність 2 на рис. 6.1 монотонно зростає, тобто збільшення температури у досліджених межах призводить до підвищення міцності зразків з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і пилоподібним цирконом (ПЦ). Проте для ливарних стрижнів зміцнення при температурі понад  $350\text{ }^\circ\text{C}$  економічно невиправдано, а міцність зразків при цій температурі дорівнює  $2,5\text{ МПа}$ , що є достатнім показником. Отже, для цієї суміші оптимальною температурою є  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для сумішей із  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і пилоподібним дистен-силіманітом, як витікає з ходу залежності 3 на рис. 6.1, оптимальною температурою є  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Це пов'язано з тим, що при меншій температурі хімічна взаємодія відбувається повільно, а тому міцність не перевищує  $0,6\text{ МПа}$ . Нагрівання до  $350\text{ }^\circ\text{C}$  також не призводить до підвищення міцності.

Суміш із  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і хлоридом натрію також максимально зміцнюється після нагрівання до  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , як видно із графіка 4 на рис. 6.1. Ця температура повною мірою узгоджується із термодинамічним аналізом хімічної взаємодії між  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{NaCl}$  і встановленим фазовим складом продуктів реакції, наведеним у розділі 5.

На рис. 6.2 наведено температурні залежності міцності зразків сумішей, які тверднуть в інтервалі від  $100$  до  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .



1 – суміш з  $H_3PO_4$  і сульфатом алюмінію; 2 – суміш з  $H_3PO_4$  і сульфатом марганцю; 3 – суміш з  $H_3PO_4$  і триполіфосфатом натрію; 4 – суміш з  $H_3PO_4$  і карбонатом натрію; 5 – суміш з  $H_3PO_4$  і нітратом алюмінію; 6 – суміш з  $H_3PO_4$  і хлоридом калію; 7 – суміш з  $H_3PO_4$  і бромідом калію

Рисунок 6.2 – Залежність міцності зразків стрижневих сумішей від температури їх попереднього нагрівання

Виникнення максимуму на кривій 1 рис. 6.2 при температурі  $200\text{ }^\circ\text{C}$  пояснюється фізико-хімічними процесами, які призводять до твердіння суміші. Зв'язувальний компонент у цій суміші представлено комбінацією двох різних фосфатів алюмінію і залишкового сульфату алюмінію, як це встановлено у п. 5.2.3. Внаслідок водорозчинності цього ЗК процес сумішопріготування супроводжується утворенням адгезійних зв'язків із наповнювачем, а процес твердіння – видаленням води із плівок ЗК. Інтенсифікація процесу дегідратації при температурі більше  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , ймовірно, призводить до утворення додаткових напружень у плівках ЗК і зниження міцності. Схожі за характером процеси відбуваються у сумішах із усіма водорозчинними ЗК [10, 11, 82].

У суміші, яка містить ЗК на основі сульфату марганцю та ортофосфорної кислоти, характер перетворень аналогічний. Цій суміші

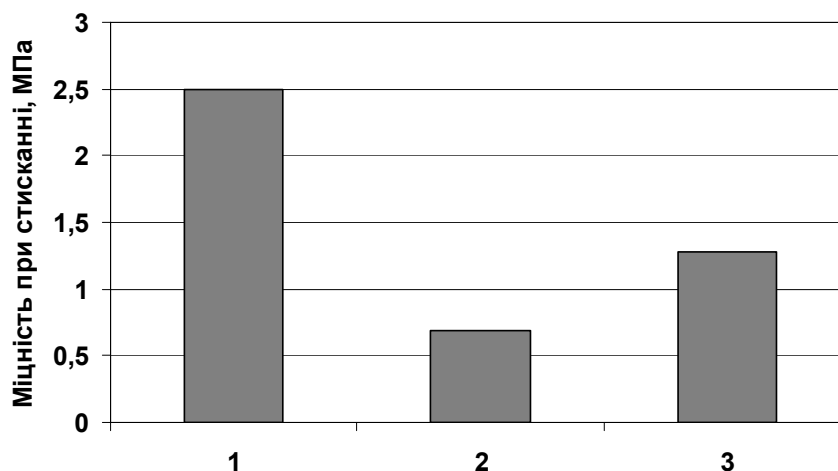
відповідає залежність 2 на рис. 6.2. За ходом цієї залежності встановлено, що необхідною і достатньою температурою для цієї суміші є 150 °С.

За виглядом графічної залежності 3 на рис. 6.2 виявлено, що і для сумішей із ЗК на основі  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і триполіфосфату натрію (ТПФН) достатньою температурою зміцнення є 150 °С. При цій же температурі відмічено максимум і на графіку 4, який відповідає суміші з карбонатом натрію. Незважаючи на те, що взаємодія карбонату натрію  $\text{H}_3\text{PO}_4$  відбувається при нормальній температурі, для зміцнення зразків і відповідно стрижнів все одно обов'язковим є нагрівання, яке має на меті видалити побічний продукт хімічних реакцій –  $\text{H}_2\text{O}$ .

На кривій 5, яка відповідає зразкам з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і нітратом алюмінію, максимум міцності (близько 1,8 МПа) відповідає температурі 200 °С. На кривих 6 і 7, які відповідають зразкам із хлоридом і бромідом калію відповідно, максимальна міцність спостерігається при 250 °С. Це повною мірою узгоджується із термодинамічним аналізом реакцій ортофосфорної кислоти з хлоридом калію (5.24)–(5.26) та із бромідом калію (5.27)–(5.29). Обидві системи, як свідчать графіки вільної енергії реакцій, наведені на рис. 5.24 і 5.25, стають реакційно активними тільки при нагріванні вище 200 °С.

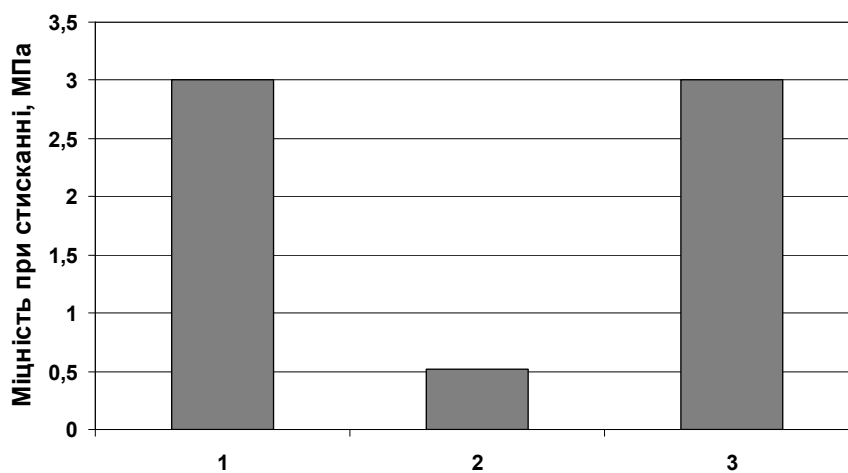
Як було встановлено у розділі 5, міцність зразків сумішей з одними і тими ж компонентами значною мірою відрізняється залежно від способу приготування сумішей. З метою встановлення найбільш раціональних способів приготування для кожної із них проведено порівняльний аналіз.

Способи приготування детально описано у п. 2.3. Стандартні циліндричні зразки витримували протягом 1 год при попередньо встановлених за рис. 6.1 і 6.2 температурах. Результати визначення міцності представлено на рис. 6.3 – 6.11.



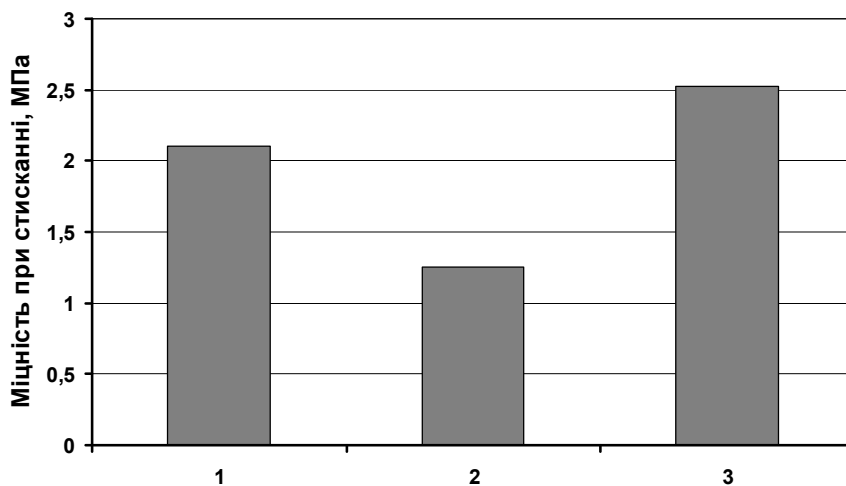
1 – 5% пилоподібного циркону і 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 2 – 5% суміші (2 мас. ч. пилоподібного циркону та 1 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), обробленої при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , та 5% води; 3 – 5% суспензії (1 мас. ч. пилоподібного циркону та 1 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Рисунок 6.3 – Міцність зразків суміші з ортофосфорною кислотою і пилоподібним цирконом при різних способах її приготування



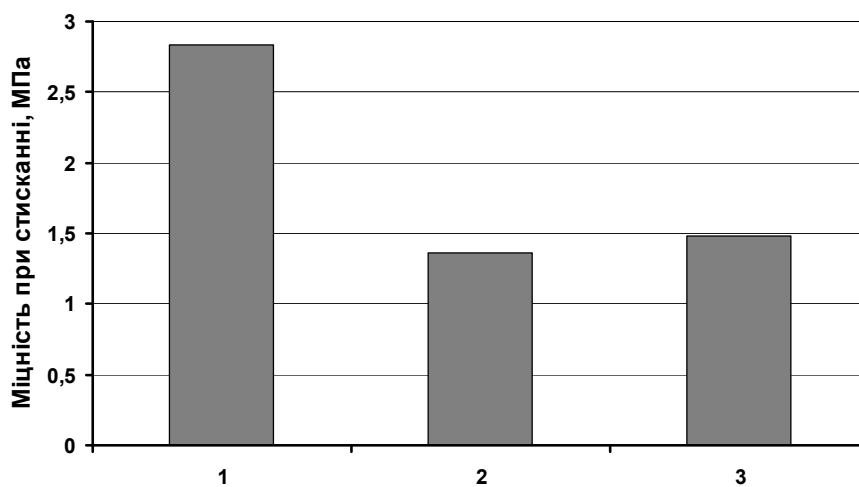
1 – 8%  $\text{NaCl}$  і 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 2 – 5% суміші (5 мас. ч.  $\text{NaCl}$  та 1 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), витриманої при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , та 5% води; 3 – 5% розчину (1 мас. ч.  $\text{NaCl}$  та 1 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Рисунок 6.4 – Міцність зразків суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію при різних способах її приготування



1 – 3% KCl і 3%  $H_3PO_4$ ; 2 – 5% суміші (5 мас. ч. KCl та 1 мас. ч.  $H_3PO_4$ ), витриманої при 200 °С, та 5% води; 3 – 5% розчину (1 мас. ч. KCl та 1 мас. ч.  $H_3PO_4$ )

Рисунок 6.5 – Міцність зразків суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом калію при різних способах її приготування



1 – 3% KBr і 3%  $H_3PO_4$ ; 2 – 5% суміші (5 мас. ч. KBr та 1 мас. ч.  $H_3PO_4$ ), витриманої при 200 °С, та 5% води; 3 – 5% розчину (1 мас. ч. KBr та 1 мас. ч.  $H_3PO_4$ )

Рисунок 6.6 – Міцність зразків суміші з ортофосфорною кислотою і бромідом калію при різних способах її приготування

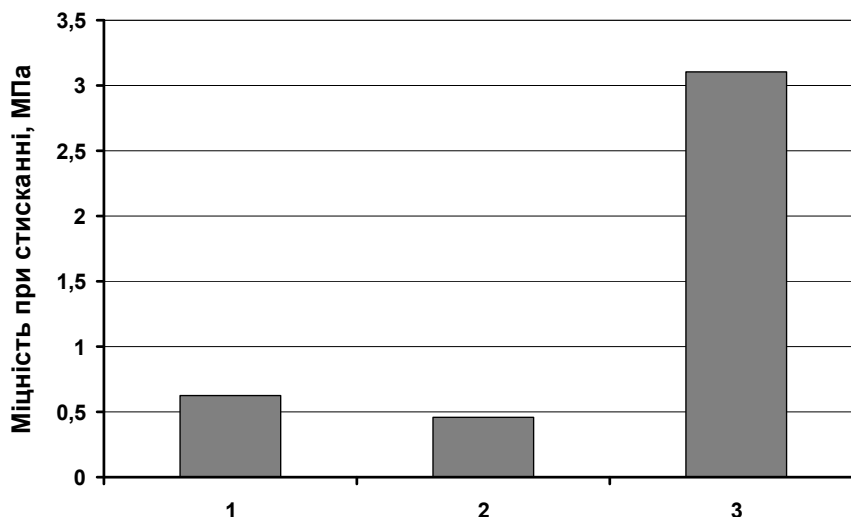
За порівняльною діаграмою, наведеною на рис. 6.3, встановлено, що найбільшу міцність суміш із ортофосфорною кислотою і ПЦ забезпечує за умови окремого введення усіх її компонентів, без попереднього змішування.

Готовий ЗК у вигляді пірофосфату цирконію, який міститься у суміші за способом №2, очевидно, утворює слабкі адгезійні зв'язки з частинками наповнювача внаслідок своєї нерозчинності у воді, разом з якою додається у суміш. Отже раціональним способом приготування для цієї суміші є такий, який забезпечує хімічну взаємодію між  $H_3PO_4$  і ПЦ безпосередньо у складі стрижня або зразка.

Спосіб №1 можна вважати раціональним і для сумішей з хлоридом натрію, як встановлено за рис. 6.4; хлоридом калію, як встановлено за рис. 6.5; бромідом калію, як встановлено за рис. 6.6. Майже ідентичні результати дає спосіб №3.

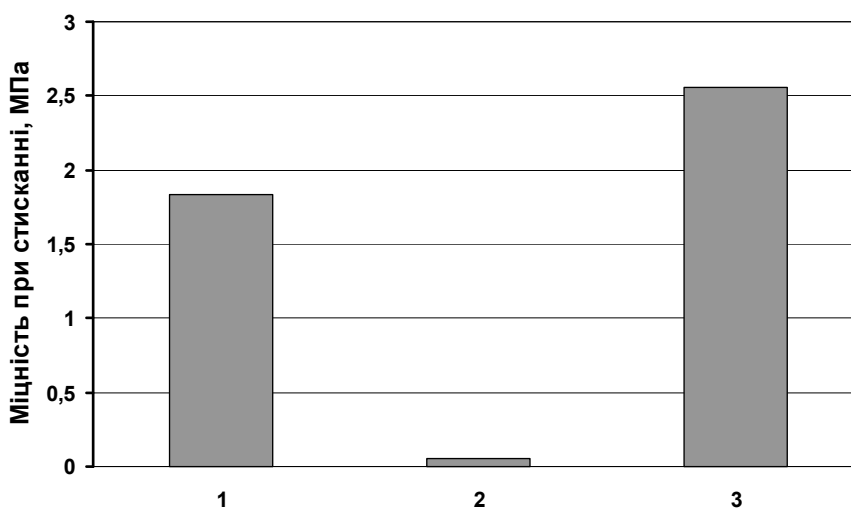
Однак ці способи сумішоприготування принципово відрізняються один від одного за масовим співвідношенням компонентів. Спосіб №1 передбачає надлишок активної добавки (в даному випадку неорганічної солі металу) і, як встановлено у п. 5.3.3, в хімічні реакції з ортофосфорною кислотою вступає лише частина цих неорганічних солей, а решта залишається у початковому стані. Якщо у складі суміші наявні такі солі як NaCl, KCl або KBr, це спричиняє, за даними [10, 82], підвищений пригар на виливках із залізвуглецевих сплавів, оскільки ці солі є окислювачами в сумішах. Натомість спосіб №3 передбачає рівне масове співвідношення реагентів або надлишок ортофосфорної кислоти, внаслідок чого відносна кількість утворених фосфатів збільшується, а неорганічні солі реагують майже повністю. Отже, для цих трьох сумішей найбільш придатним є спосіб №3.

Найбільш раціональним спосіб №3 виявився і для сумішей з дистен-силіманітом, про що свідчить діаграма на рис. 6.7, а також із нітратом алюмінію, як видно із діаграми на рис. 6.8. Дистен-силіманіт за такого способу найбільш повно реагує з кислотою за реакцією (4.5), утворює ЗК у вигляді ортофосфату алюмінію та, очевидно, не залишається в манжетах суміші як домішка.



1 – 5% пилоподібного дистен-силіманіту і 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  
 2 – 5% суміші (7 мас. ч. пилоподібного дистен-силіманіту та 3 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ),  
 обробленої при 300 °С, та 5% води; 3 – 5% суспензії (3 мас. ч. пилоподібного  
 дистен-силіманіту та 7 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Рисунок 6.7 – Міцність зразків суміші з ортофосфорною кислотою і пилоподібним дистен-силіманітом при різних способах її приготування



1 – 3%  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  і 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 2 – 5% суміші (5 мас. ч.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  та  
 1 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), витриманої при 250 °С, та 5% води; 3 – 5% розчину (3 мас. ч.  
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  та 7 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

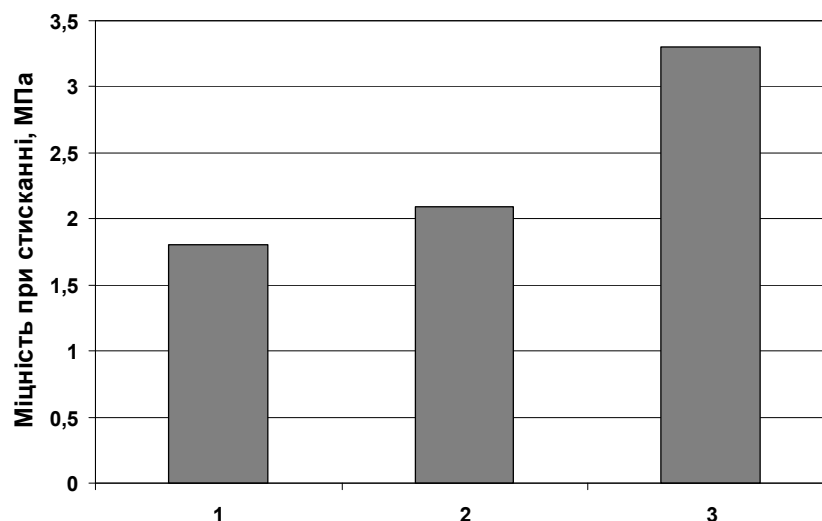
Рисунок 6.8 – Міцність зразків суміші з ортофосфорною кислотою і нітратом алюмінію при різних способах її приготування



Для дистен-силіманіту, а також для нітрату алюмінію, як видно із рис. 6.7 і 6.8, невелику міцність мають зразки, виготовлені способом №2. Вони містять уже готові фосфати алюмінію, нерозчинні у воді, а тому не схильні до утворення адгезійних зв'язків з частинками наповнювача. Зразки з  $H_3PO_4$  і нітратом алюмінію, виготовлені способом №1 (див. рис. 6.8), не містять залишкового нітрату алюмінію, оскільки у п. 5.4.3 встановлено, що він повністю розпадається при нагріванні до температури до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , але в суміші можуть міститися продукти розпаду, що є небажаним. Тому для цієї суміші найбільш придатним слід вважати спосіб №3.

У способі приготування №2, на відміну від інших, використовували сухий ЗК. Якщо він нерозчинний, наприклад, у системах ортофосфорної кислоти з ПЦ (див. рис. 6.3), дистен-силіманіту (див. рис. 6.7) та нітрату алюмінію (див. рис. 6.8), зразки сумішей мають мінімальну або нульову міцність. У складі сухих ЗК, утворених в системах ортофосфорної кислоти з неорганічними солями  $NaCl$ ,  $KCl$  і  $KBr$ , значну кількість становлять залишкові неорганічні солі та кількісно переважають утворені фосфати натрію та калію. Такий хімічний склад призводить до невисоких показників міцності зразків, виготовлених способом №2, як видно із діаграм на рис. 6.4, 6.5 і 6.6.

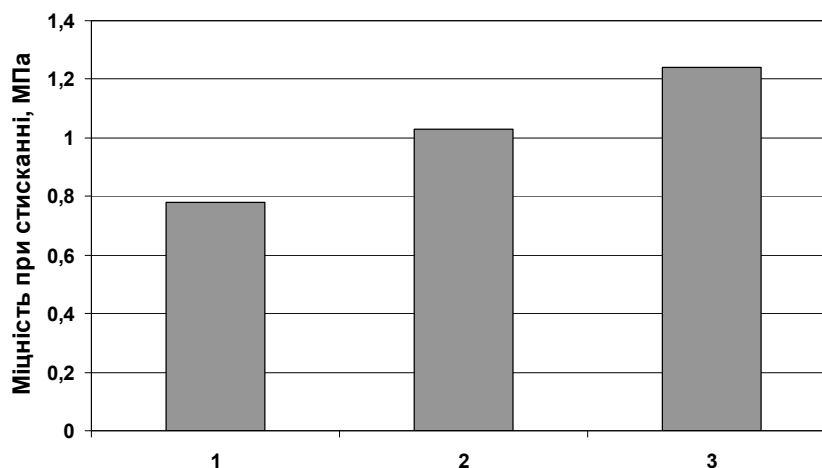
Для ряду сумішей спосіб №2 забезпечує високу міцність зразків. Окремо слід виділити суміш із  $H_3PO_4$  і сульфатом алюмінію, показники міцності якої для всіх способів приготування майже ідентичні, як видно із діаграми на рис. 6.9.



1 – 3%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  і 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 2 – 5% суміші (10 мас. ч.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  та 1 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), витриманої при 200 °С, та 5% води;  
3 – 5% розчину (3 мас. ч.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  та 7 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

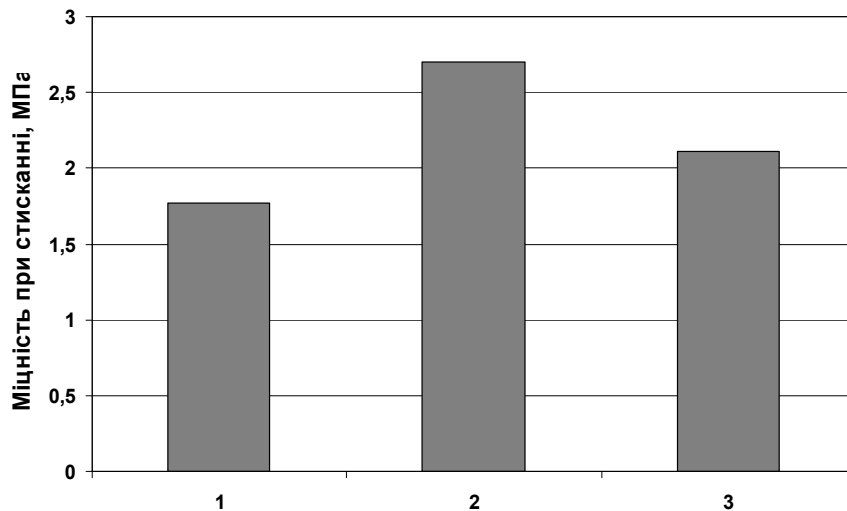
Рисунок 6.9 – Міцність зразків суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом алюмінію при різних способах її приготування

Аналогічні висновки зроблено із аналізу діаграм на рис. 6.10 для суміші із сульфатом марганцю та на рис. 6.11 для суміші із ТПФН.



1 – 3%  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 2 – 5% суміші (5 мас. ч.  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та 1 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), витриманої при 150 °С, та 5% води;  
3 – 5% розчину (1 мас. ч.  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та 1 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Рисунок 6.10 – Міцність зразків суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом марганцю при різних способах її приготування



1 – 3%  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  і 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 2 – 5% суміші (5 мас. ч.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  та 1 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), витриманої при 150 °С, та 5% води; 3 – 5% розчину (1 мас. ч.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  та 9 мас. ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Рисунок 6.11 – Міцність зразків суміші з ортофосфорною кислотою і триполіфосфатом натрію при різних способах її приготування

Склад фосфатних ЗК, які утворюються у сумішах з сульфатами алюмінію і марганцю та триполіфосфатом натрію, визначено у розділі 5. Установлено, що це є водорозчинні матеріали, тому у складі сумішей вони забезпечують утворення адгезійних зв'язків із частинками кварцового наповнювача та твердіння суміші під час нагрівання внаслідок видалення води із плівок ЗК без будь-яких хімічних перетворень у складі самих цих ЗК. Отже для цих сумішей спосіб №2 є найбільш раціональним.

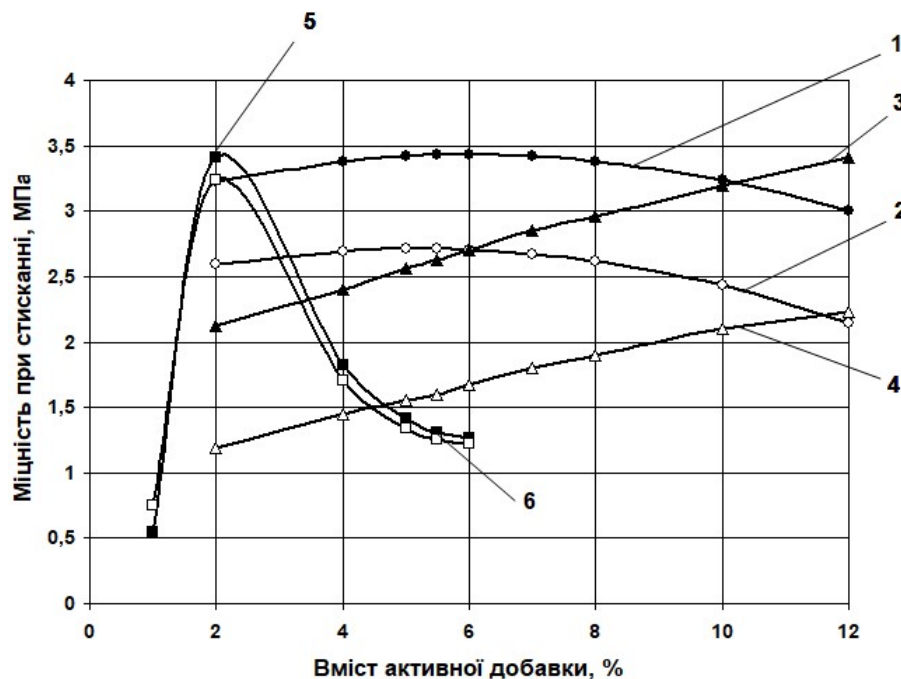
## 6.2 Стрижневі суміші з окремим додаванням ортофосфорної кислоти і активних добавок

З метою встановлення складу кожної стрижневої суміші, який забезпечує максимальний рівень її властивостей, виконано ряд дослідів із використанням методів планування експерименту.

Дослідження впливу вмісту компонентів на властивості суміші з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і пилоподібним кварцом виконано за рототабельним центральним композиційним планом експерименту. Результати та їх математичне оброблення наведено у додатку В. Властивості суміші з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і пилоподібним цирконом вивчали за ортогональним центральним композиційним планом, представленим також у додатку В.

Властивості визначали на стандартних циліндричних зразках, які висушували при попередньо встановлених у п. 6.1 температурах.

Після оброблення експериментальних даних для кожної суміші отримано по два рівняння регресії: одне описує залежність міцності від змінних факторів експерименту, друге – залежність від них обсипаємості. Установлено, що для досліджених сумішей ці властивості є взаємозалежними, тобто зростанню міцності відповідає зниження обсипаємості. Тому графічні залежності представлено виключно для міцності. Вплив кількості активних добавок на міцність сумішей наведено на рис. 6.12.



- 1 – 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , температура 300 °C; 2 – 4%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , температура 300 °C;  
 3 – 3,5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , температура 350 °C; 4 – 1,5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , температура 350 °C;  
 5 – 4%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , температура 150 °C; 6 – 3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , температура 150 °C

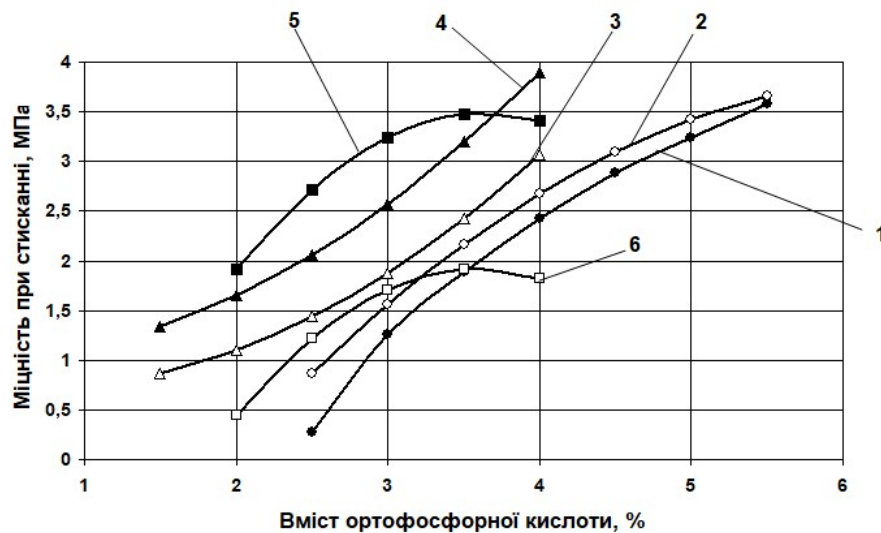
Рисунок 6.12 – Залежність міцності сумішей від вмісту пилоподібного кварцу (1, 2), пилоподібного циркону (3, 4) та карбонату натрію (5, 6)

За ходом залежностей 1 і 2 на рис. 6.12 встановлено, що для утворення пірофосфату кремнію в дисперсній системі, якою є суміш із наповнювачем, потрібно дотримуватись масового співвідношення  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : ПК  $\approx 1,5$ , оскільки максимальна міцність суміші з 5% кислоти приходить на 6...8% ПК, а суміші з 4% кислоти – на 5...7% ПК. За такої умови абсолютна кількість утвореного пірофосфату кремнію становить 2,0...2,5%, при цьому міцність, як видно із графіків на рис. 6.12, у межах 2,7...3,5 МПа. Отже, цей ЗК відноситься до матеріалів із високою питомою міцністю (більше 0,5 МПа).

Міцність зразків з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і ПЦ, як слідує із вигляду залежностей 3 і 4 на рис. 6.12, монотонно зростає із збільшенням кількості добавки ПЦ. Цей матеріал містить близько 60% активної складової  $\text{ZrO}_2$ , яка після взаємодії з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  утворює пірофосфат цирконію, а тому потрібна більша його кількість, порівняно із ПК, для реалізації процесу утворення ЗК. При цьому, суміш із мінімумом (1,5%) кислоти, як видно із графічної залежності 4, вже має достатню міцність. Однак за наведеними графіками установити оптимальний вміст добавки ПЦ та співвідношення компонентів не є можливим, тому в подальшому проведено багатофакторну оптимізацію.

Суміші з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і карбонатом натрію, як можна встановити за графіками 5 і 6 на рис. 6.12, мають максимальну міцність при надлишку кислоти над карбонатом натрію. Для досягнення найвищого рівня властивостей масове співвідношення лежить у межах від 3 : 2 до 2 : 1. Отже, оптимальною кількістю карбонату натрію, як витікає з графічних залежностей, є 2%.

Вплив вмісту ортофосфорної кислоти на властивості досліджених сумішей описується залежностями, представленими на рис. 6.13.



1 – 10% пилоподібного кварцу, температура 300 °C; 2 – 7% пилоподібного кварцу, температура 300 °C; 3 – 4% пилоподібного циркону, температура 350 °C; 4 – 10% пилоподібного циркону, температура 350 °C; 5 – 2% карбонату натрію, температура 150 °C; 6 – 4% карбонату натрію, температура 150 °C

Рисунок 6.13 – Залежність міцності сумішей з дошками пилоподібного кварцу (1, 2), пилоподібного циркону (3, 4) та карбонату натрію (5, 6) від вмісту ортофосфорної кислоти

Міцність сумішей, які містять дошки ПК і ПЦ, як видно із ходу графічних залежностей 1, 2, 3 і 4 на рис. 6.13, монотонно зростає при збільшенні вмісту  $H_3PO_4$ . Це пояснюється тим, що при температурах, які відповідають нагріванню таких зразків, кислота взаємодіє не тільки з пилоподібними дошками, а також із зернистим наповнювачем суміші. Однак утворені внаслідок такої взаємодії продукти, як показано в [101], мають нестабільний склад. Тому для цих сумішей потрібно дотримуватись масового співвідношення між  $H_3PO_4$  і активними дошками для забезпечення утворення ЗК в результаті безпосередньої хімічної взаємодії між ними.

Суміші з карбонатом натрію тверднуть при 150 °C. При цій температурі взаємодія кислоти з наповнювачем неможлива, тому міцність залежить виключно від співвідношення  $H_3PO_4$  і  $Na_2CO_3$ . Тому збільшення вмісту кислоти понад 3% призводить до зниження міцності, як видно із ходу залежностей 5 і 6 на рис. 6.13.

Для вибору оптимального складу суміші найбільш доцільно використати номограму, яка пов'язує склад суміші із її властивостями. Номограму залежності міцності та обсипаємості суміші з ортофосфорною кислотою та ПК від вмісту компонентів представлено на рис. 6.14.

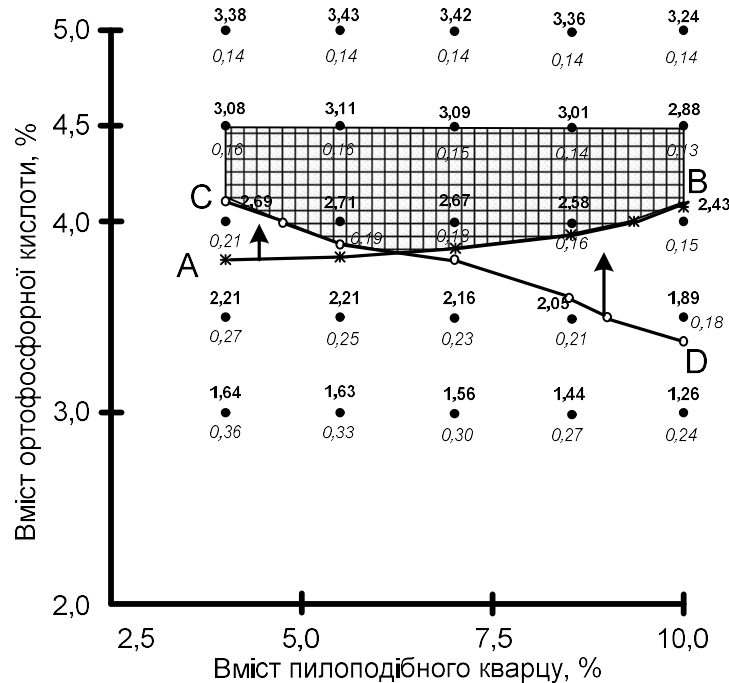


Рисунок 6.14 – Номограма залежності міцності та обсипаємості сумішей від вмісту ортофосфорної кислоти та пилоподібного кварцу

Номограму побудовано за умови зміцнення зразків при температурі 300 °С. Верхні числа над точками відповідають значенням міцності при стисканні, нижні – значенням обсипаємості. Лінія АВ на номограмі відповідає міцності при стисканні 2,5 МПа. Стрілкою показано напрямок, у якому цей показник збільшується. Лінія CD відповідає обсипаємості 0,20%, а стрілкою, відповідно, вказано напрямок, у якому обсипаємість знижується.

За критерій оптимізації прийнято міцність більше 2,5 МПа, обсипаємість менше 0,20%. При цьому з економічної точки зору є недоцільним вміст у суміші понад 4,5% ортофосфорної кислоти. Заштрихована область на номограмі відповідає межам вмісту ортофосфорної кислоти і пилоподібного кварцу для забезпечення заданих властивостей суміші.

Рекомендований склад стрижневої суміші наведено у табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Рекомендований склад і властивості суміші з ортофосфорною кислотою і пилоподібним кварцом

Склад суміші, % (за масою)				Властивості суміші після теплового зміцнення при 300 °С впродовж 1 год	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	кварц пилоподібний	вода	пісок кварцовий	міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
3,0...4,0	6,0...8,0	0...3,0	решта	2,5...3,5	0,1...0,3

Оптимізацію складу суміші з цирконовим наповнювачем провели за номограмою, зображеною на рис. 6.15.

Номограму побудовано за умови зміцнення зразків при 350 °С. Числа над точками відповідають значенням міцності суміші при стисканні, під точками – значенням обсипаємісті. Лінія АВ відповідає міцності суміші при стисканні 2,5 МПа, а стрілкою показано напрямок збільшення цього показника. Лінія CDE відповідає обсипаємісті рівно 0,50%, а стрілками показано напрямки зменшення обсипаємісті.

За критерії оптимізації прийнято міцність при стисканні більше 2,0 МПа, обсипаємість менше 0,5%. Заштрихована область на номограмі відповідає складу сумішей, які задовольняють даним умовам.

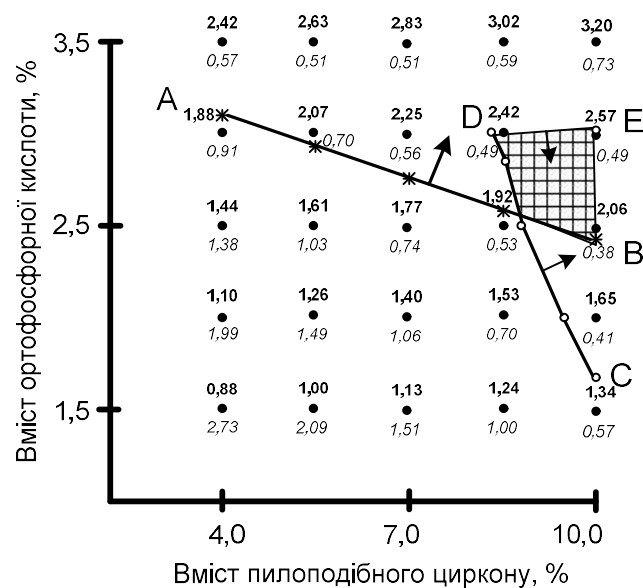


Рисунок 6.15 – Номограма залежності міцності і обсипаємісті сумішей від вмісту ортофосфорної кислоти і пилоподібного циркону



Рекомендований склад суміші, яка зміцнюється в результаті взаємодії ортофосфорної кислоти і пилоподібного циркону, представлено у табл. 6.2.

Таблиця 6.2

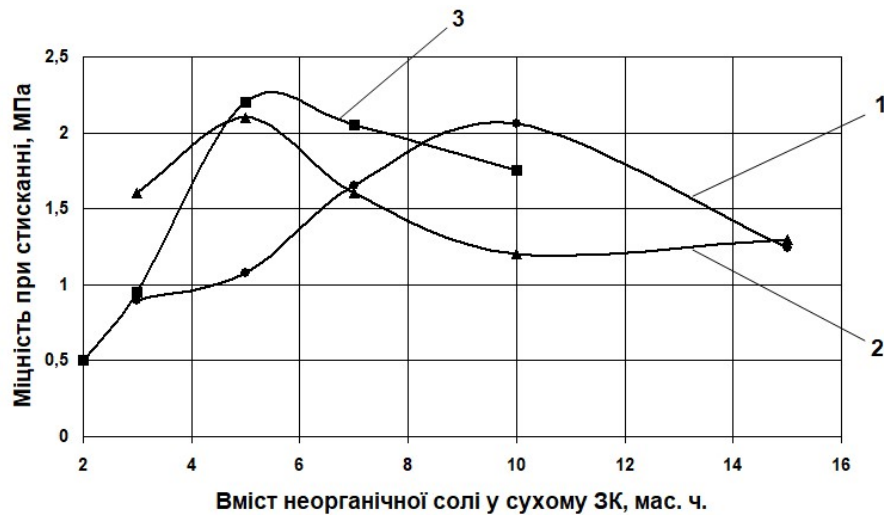
Рекомендований склад і властивості суміші з ортофосфорною кислотою і пилоподібним цирконом

Склад суміші, % (за масою)				Властивості суміші після теплового зміцнення при 350 °С впродовж 1 год	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	циркон пилоподібний	вода	пісок цирконовий	міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
3,0...3,5	7,0...8,0	0...3,0	решта	3,0...3,2	0,3...0,5

### 6.3 Стрижневі суміші з попередньо приготовленими зв'язувальними компонентами

Приготування сухих ЗК засновано на попередньому проходженні хімічних реакцій між ортофосфорною кислотою і неорганічними солями металів.

З метою встановлення оптимальних масових співвідношень для синтезу цих ЗК ортофосфорну кислоту змішували з сульфатом алюмінію, сульфатом марганцю і триполіфосфатом натрію (ТПФН). Утворені суміші витримано протягом 1 год при встановлених у п. 6.1 температурах, охолоджено, подрібнено та просіяно через сито з розміром комірки 0,2 мм. До складу стрижневих сумішей, крім кварцового піску, входило по 5% утворених ЗК та води. Зразки сушили протягом 1 год при встановлених у п. 6.1 температурах, після чого випробовували на міцність. Результати представлено на рис. 6.16.



- 1 – ЗК із  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – ЗК із  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  
 3 – ЗК із  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Рисунок 6.16 – Залежність міцності зразків сумішей від складу сухих фосфатних зв'язувальних компонентів

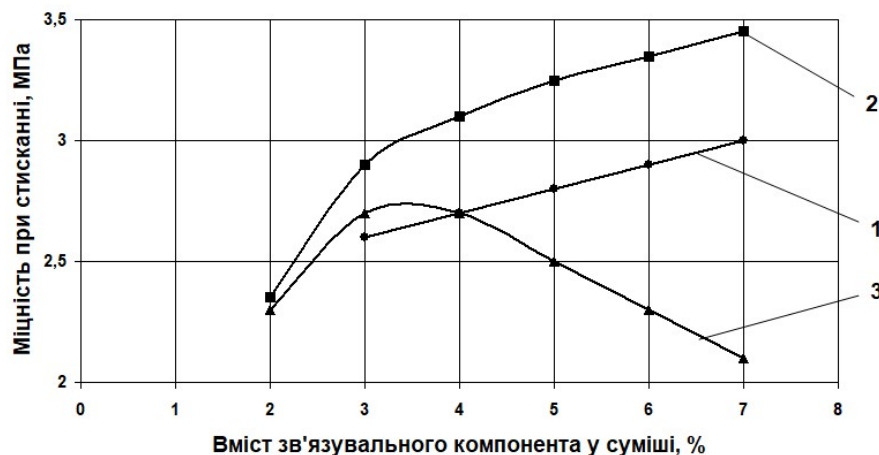
Як встановлено, у кожній дослідженій системі існує максимум міцності на графіку, що свідчить про можливе оптимальне масове співвідношення компонентів. За ходом залежності 1 видно, що ЗК із сульфатом алюмінію максимально міцний за умови 10 мас. ч. сульфату на 1 мас. ч. кислоти. ЗК із сульфатом марганцю, як видно із ходу залежності 2, має містити 5 мас. ч. сульфату на 1 мас. ч. кислоти. За ходом залежності 3 встановлено, що до складу ЗК має входити 5 мас. ч. ТПФН на 1 мас. ч. кислоти.

Як встановлено у розділі 5, за таких масових співвідношень повне перетворення вказаних неорганічних солей на фосфати неможливе. За даними п. 5.2.3, у складі ЗК на основі сульфату алюмінію міститься близько 10% фосфатів алюмінію і 78% залишкового сульфату алюмінію. У складі ЗК на основі сульфату марганцю відносний вміст фосфатів більший, а залишкова кількість сульфату марганцю 60%. За даними п. 5.5.3, ЗК на основі ТПФН містить 42% пірофосфату натрію і 58% залишкового ТПФН. Наявність залишкових сульфатів є важливим фактором, тому що під час нагрівання відбувається їх термічний розпад, що значною мірою зменшує роботу вибивання ливарних стрижнів.

Для комплексної оцінки складу сухих ЗК та їх вмісту в сумішах виконано серії дослідів із використанням методів планування експерименту. Дослідження властивостей суміші з ЗК на основі  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і сульфату алюмінію виконано за ортогональним центральним композиційним планом експерименту. Результати та їх математичне оброблення наведено у додатку Г. Властивості суміші з ЗК на основі  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і сульфатом марганцю досліджували також за ортогональним центральним композиційним планом, представленим у додатку Г. Властивості суміші з ЗК на основі  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і ТПФН визначено без використання методів планування експерименту.

Властивості визначали на стандартних циліндричних зразках. Зміцнення зразків виконували при встановлених у п. 6.1 температурах.

Залежність міцності зразків від загальної кількості сухих ЗК у сумішах наведено на рис. 6.17.



1 – ЗК із  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – ЗК із  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ;  
3 – ЗК із  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Рисунок 6.17 – Залежність міцності сумішей від вмісту зв'язувальних компонентів

Встановлено, що міцність зразків із ЗК на основі ТПФН значною мірою зростає при збільшенні кількості ЗК до 3...4%, як видно із залежності 2 на рис. 6.17. Подальше збільшення вмісту ЗК призводить до незначного зростання міцності.

Зв'язувальний компонент, утворений в системі  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і сульфату марганцю, є комплексним – фосфосульфатним, представленим сумішшю фосфату та сульфату марганцю. На відміну від сульфату алюмінію, сульфат марганцю в меншій мірі наділений зв'язувальною здатністю. Тому збільшення кількості цього ЗК у суміші, як видно за ходом графічної залежності 3 на рис. 6.17, понад 3...4% призводить до зниження міцності. Отже, цей вміст ЗК є оптимальним.

Монотонне зростання міцності при збільшенні вмісту ЗК на основі  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і сульфату алюмінію, як видно із графіка 1 на рис. 6.17, пояснюється тим, що обидві складові цього ЗК (фосфат і сульфат алюмінію) наділені зв'язувальною здатністю. Рекомендований для виготовлення ливарних стрижнів склад стрижневої суміші, наведено в табл. 6.3.

Таблиця 6.3

Рекомендований склад і властивості стрижневої суміші з сухим ЗК на основі ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію

Склад суміші, % (за масою)			Властивості суміші після теплового зміцнення при 200 °С впродовж 1 год		
10 мас. ч. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ з 1 мас. ч. $\text{H}_3\text{PO}_4$ (ЗК оброблено при 200 °С)	вода	пісок кварцовий	міцність при стисканні, МПа	обсипає- мість, %	газопро- никність, од.
6,0...7,0	6,0...7,0	решта	2,5...3,0	0,3...0,6	200...235

Рекомендований склад сумішей із сухими ЗК на основі сульфату марганцю і ТПФН визначено за побудованими графічними залежностями і представлено у табл. 6.4 і 6.5.

Таблиця 6.4

Рекомендований склад і властивості стрижневої суміші з сухим ЗК на основі ортофосфорної кислоти і сульфату марганцю

Склад суміші, % (за масою)			Властивості суміші після теплового зміцнення при 150 °С впродовж 1 год	
4...5 мас. ч. $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з 1 мас. ч. $\text{H}_3\text{PO}_4$ (ЗК оброблено при 200 °С)	вода	пісок кварцовий	міцність при стисканні, МПа	обсипає- мість, %
2,5...3,0	4,5...5,0	решта	2,6...3,5	0,5...0,6

Рекомендований склад і властивості стрижневої суміші з сухим ЗК на основі ортофосфорної кислоти і триполіфосфату натрію

Склад суміші, % (за масою)			Властивості суміші після теплового зміцнення при 150 °С впродовж 1 год	
5 мас. ч. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ з 1 мас. ч. $\text{H}_3\text{PO}_4$ (ЗК оброблено при 200 °С)	вода	пісок кварцовий	міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
4,5...5,0	4,5...5,0	решта	2,8...3,2	0,3...0,4

#### 6.4 Стрижневі суміші з розчинами активних добавок в ортофосфорній кислоті

Стрижневі суміші із розчинами або суспензіями активних добавок в ортофосфорній кислоті тверднуть внаслідок хімічної взаємодії при нагріванні. Зважаючи на виключно хімічну природу твердіння цих сумішей, необхідним є встановлення масових співвідношень компонентів, тобто по суті складу розчинів.

Для вирішення цієї задачі було приготовлено розчини в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  різних добавок із їх вмістом від 10% до 50%. Для приготування стрижневих сумішей додавали по 5% розчинів до вогнетривкого наповнювача (кварцовий пісок  $\text{ЗК}_5\text{O}_3\text{025}$ ) та виготовляли стандартні циліндричні зразки. Зразки сушили протягом 1 год при температурах, установлених попередньо в п. 6.1. Результати визначення міцності зразків наведено на рис. 6.18.



- 1 – суспензія дистен-силіманіту в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 2 – розчин  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  
 3 – розчин  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 4 – розчин  $\text{NaCl}$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 5 – розчин  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 6 – розчин  $\text{KBr}$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 7 – розчин  $\text{KCl}$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Рисунок 6.18 – Залежності міцності сумішей від складу та вмісту активної речовини у зв'язувальних розчинах

За ходом графічної залежності 1 видно, що міцність зразків із дистен-силіманітом знаходиться на рівні більше 2 МПа при його вмісті в суспензії 20...40%. Аналіз масових співвідношень для проходження хімічної реакції (4.5) утворення фосфату алюмінію показує, що кількість дистен-силіманіту має складати близько 40%. Отже, за такого його вмісту утворюється фосфат алюмінію без побічних продуктів, чим і пояснюється максимум міцності.

Аналіз графічної залежності (2) показує, що максимальну міцність зразки із розчинами нітрату алюмінію в кислоті мають також при вмісті нітрату алюмінію 30...40%. Враховуючи встановлену багатостадійність взаємодії у цій системі (розпад нітрату та реакцію з кислотою вже продуктів його розпаду), а також виявлений у п. 5.4.3 склад продуктів взаємодії, розрахункове масове співвідношення нітрату до кислоти близьке до 3 : 7.

Максимальна міцність відповідає цьому складу, отже його дійсно вважаємо оптимальним.

Графічна залежність 3 на рис. 6.18 монотонно знижується, але вплив вмісту сульфату алюмінію на міцність мінімальний. Це пояснюється тим, що сульфат алюмінію сам є водорозчинним ЗК і додатково зміцнює зразки. У п. 5.2.3 було встановлено, якщо процес утворення сухого ЗК відбувається при надлишку сульфату, в результаті він повною мірою не перетворюється на фосфати алюмінію. Приготування рідкого ЗК здійснюється при надлишку кислоти, а тому процес утворення фосфатів алюмінію відбувається практично повною мірою. Згідно експериментальним даним, найбільш доцільною слід вважати суміш з 10...20%-м розчином сульфату алюмінію в ортофосфорній кислоті.

Залежності міцності від складу розчинів з хлоридом натрію (графік 4 на рис. 6.18) і з бромідом калію (графік 7 на рис. 6.18) мають схожий характер із максимумом при 30% неорганічної солі. Для повного проходження реакції утворення метафосфату натрію, який являється ЗК у цій суміші, за розрахунком має бути 34% хлориду натрію і 66% кислоти. Відповідно для повного проходження реакції (5.29) утворення гідрофосфату калію, який складає основу ЗК, необхідно близько 40% броміду калію. Отже, встановлені масові співвідношення забезпечують повне проходження хімічних реакцій утворення фосфатних ЗК у цих системах.

Графічні залежності 5 для карбонату натрію і 7 для хлориду калію мають максимуми при 20% цих неорганічних солей у розчинах. Такий результат також узгоджується із визначеними масовими співвідношеннями компонентів для реакцій утворення фосфатних ЗК у цих системах.

Дотримуючись визначених за рис. 6.18 масових співвідношень, забезпечується відсутність залишкових хлоридів, бромідів, нітратів у складі сумішей після їх твердіння, оскільки вони повною мірою витрачаються на утворення фосфатних ЗК.

Склад і властивості стрижневих сумішей із розчинами неорганічних солей металів в ортофосфорній кислоті наведено у табл. 6.6 – 6.11.

Таблиця 6.6

Рекомендований склад і властивості стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і дистен-силіманітом

Склад суміші, % (за масою)		Властивості суміші після теплового зміцнення при 300 °С впродовж 1 год	
суспензія 3 мас. ч. дистен-силіманіту з 7 мас. ч. $H_3PO_4$	пісок кварцовий	міцність при стисканні, МПа	обсипаемість, %
4,0...5,0	решта	2,8...3,2	0,2...0,5

Таблиця 6.7

Рекомендований склад і властивості стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і нітратом алюмінію

Склад суміші, % (за масою)		Властивості суміші після теплового зміцнення при 200 °С впродовж 1 год	
розчин 3 мас. ч. нітрату алюмінію з 7 мас. ч. $H_3PO_4$	пісок кварцовий	міцність при стисканні, МПа	обсипаемість, %
4,5...5,5	решта	2,3...2,8	0,5...0,8

Таблиця 6.8

Рекомендований склад і властивості стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і сульфатом алюмінію

Склад суміші, % (за масою)		Властивості суміші після теплового зміцнення при 200 °С впродовж 1 год	
розчин 1...2 мас. ч. сульфату алюмінію з 8...9 мас. ч. $H_3PO_4$	пісок кварцовий	міцність при стисканні, МПа	обсипаемість, %
3,0...3,5	решта	2,5...3,0	0,2...0,3

Таблиця 6.9

Рекомендований склад і властивості стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію

Склад суміші, % (за масою)		Властивості суміші після теплового зміцнення при 300 °С впродовж 1 год	
розчин 3 мас. ч. хлориду натрію з 7 мас. ч. $H_3PO_4$	пісок кварцовий	міцність при стисканні, МПа	обсипаемість, %
4,5...5,0	решта	2,8...3,0	0,5...0,8



Таблиця 6.10

Рекомендований склад і властивості стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою та хлоридом калію

Склад суміші, % (за масою)		Властивості суміші після теплового зміцнення при 250 °С впродовж 1 год	
розчин 2 мас. ч. хлориду калію з 8 мас. ч. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	пісок кварцовий	міцність при стисканні, МПа	обсипає- мість, %
4,5...5,0	решта	3,0...3,5	0,1...0,2

Таблиця 6.11

Рекомендований склад і властивості стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою та бромідом калію

Склад суміші, % (за масою)		Властивості суміші після теплового зміцнення при 250 °С впродовж 1 год	
розчин 3...4 мас. ч. броміду калію з 6...7 мас. ч. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	пісок кварцовий	міцність при стисканні, МПа	обсипає- мість, %
4,5...5,0	решта	2,8...3,2	0,1...0,2

### 6.5 Холоднотвердна суміш з ортофосфорною кислотою і алюмінієвою пудрою

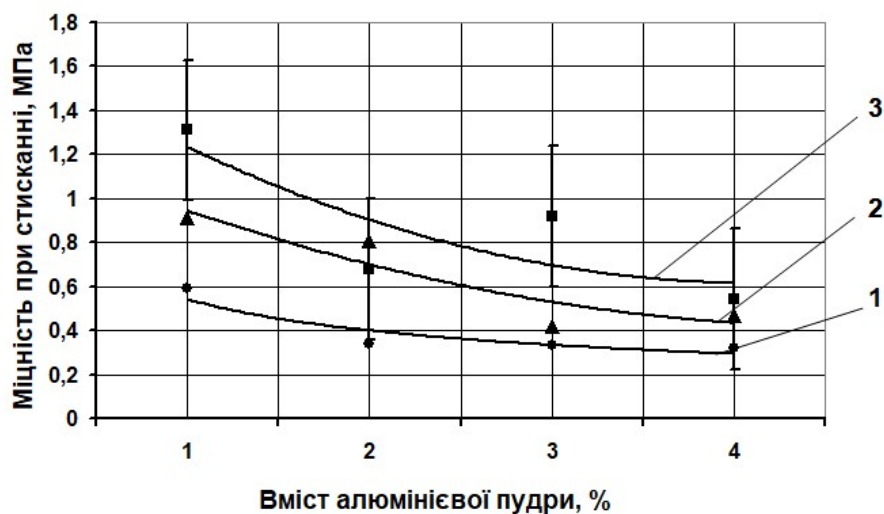
Алюмінієва пудра – єдина із усього комплексу досліджених сполук, схильна до утворення холоднотвердого ЗК з H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. З метою визначення залежностей основних властивостей (міцності при стисканні  $\sigma$  та обсипаємості  $O$ ) від вмісту компонентів та встановлення кінетики твердіння холоднотвердної суміші проведено серію експериментів, результати яких представлено у табл. 6.12.

Таблиця 6.12

Склад і властивості експериментальних ХТС з ортофосфорною кислотою і пудрою Al

Індекс	Склад, мас. ч.			Властивості					
	пісок кварц.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	пудра Al	через 1 год		через 2 год		через 24 год	
				σ, МПа	O, %	σ, МПа	O, %	σ, МПа	O, %
1	100	3	2,0	0,34	0,17	0,81	0,21	0,68	0,32
2	100	3	3,0	0,34	0,31	0,42	0,97	0,92	0,31
3	100	3	4,0	0,32	0,41	0,47	1,00	0,54	0,77
4	100	3	1,0	0,59	0,2	0,91	0,19	1,31	0,33
5	100	4	2,0	1,40	0,13	2,28	0,16	1,72	0,17
6	100	5	2,5	1,81	0,11	2,90	0,14	3,08	0,24
7	100	2	0,5	0,01	0,088	0,048	0,078	1,07	0,28
8	100	6	3,0	–	–	–	–	3,36	0,18

У п. 4.2.2.2 було встановлено, що масове співвідношення пудри до H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> для найбільш повної реалізації реакції утворення ортофосфату алюмінію (4.6) має бути близьким до 1 : 3. Визначення основних властивостей ХТС підтвердило це припущення, як слідує з аналізу графічних залежностей, наведених на рис. 6.19. При побудові цих залежностей взято фіксований вміст ортофосфорної кислоти – по 3%. Наповнювачем сумішей був Дніпровський пісок 3K<sub>5</sub>O<sub>3</sub>025.



1 – через 1 год; 2 – через 2 год; 3 – через 24 год

Рисунок 6.19 – Залежність міцності ХТС від вмісту в суміші алюмінієвої пудри

Як видно із ходу залежностей, при вмісті 3% кислоти максимальна зв'язувальна здатність реалізується у сумішах з 1% алюмінієвої пудри, отже масове співвідношення 1 : 3 дійсно забезпечує найбільшу міцність. Залежності обсипаємості від вмісту алюмінієвої пудри представлено на рис. 6.20.

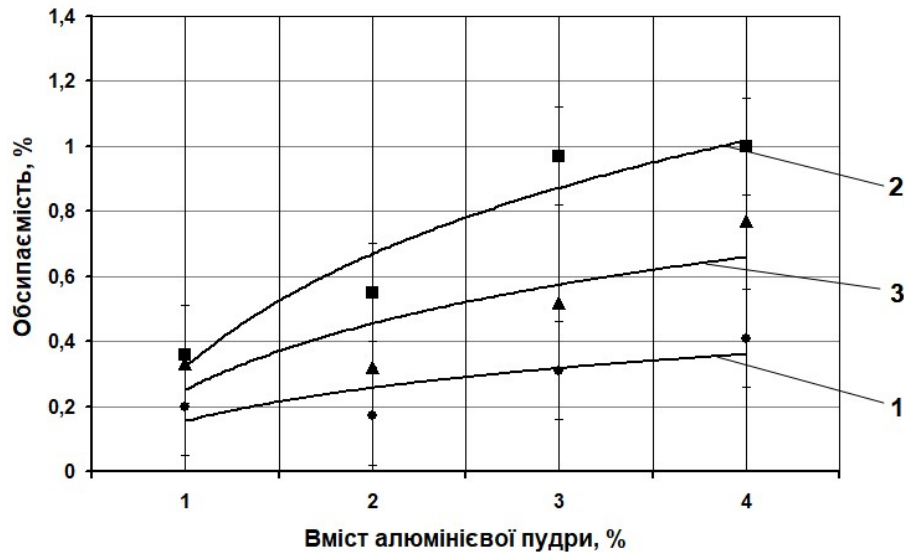
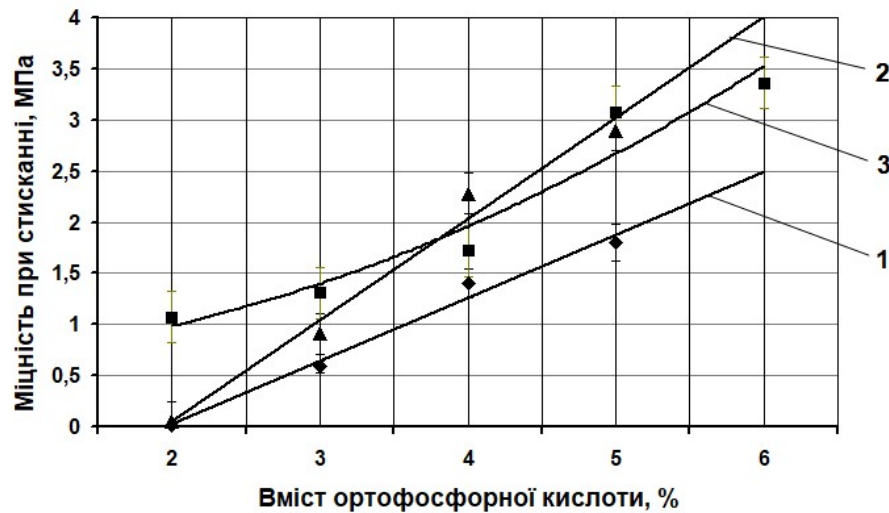


Рисунок 6.20 – Залежність обсипаємості ХТС від вмісту алюмінієвої пудри в суміші

Мінімальні значення обсипаємості, як і максимальні значення міцності, відповідають масовому співвідношенню пудри до кислоти 1 : 3, оскільки залежності на рис. 6.20 мають мінімум при 1% пудри.

Виходячи з того, що в алюмінієвій пудрі, як правило, не міститься 100% чистого алюмінію, а є певна кількість оксидних плівок, слід внести поправку, тобто встановити масове співвідношення кислоти до пудри 2 : 1.

Суміш має термін живучості 5...10 хв. При цьому під час перемішування відбувається її нагрівання. Встановлено, що температура всередині суміші із 4% кислоти і 2% пудри знаходиться в межах 60...70 °С, а при збільшенні вмісту вказаних компонентів ця температура зростає. Тому, незважаючи на монотонне зростання міцності при збільшенні вмісту кислоти, як слідує з графічних залежностей на рис. 6.21, суміші з вмістом понад 4% кислоти і 2% пудри будуть непридатні для виготовлення стрижнів.



1 – через 1 год; 2 – через 2 год; 3 – через 24 год

Рисунок 6.21 – Залежність міцності ХТС від вмісту ортофосфорної кислоти при масовому співвідношенні кислоти до алюмінієвої пудри 2 : 1

Як встановлено, суміш із вмістом 3,5...4,0%  $H_3PO_4$  і 1,5...2,0% алюмінієвої пудри уже через 1 год забезпечує міцність на рівні 1,5 МПа, як вказано в табл. 6.13. Через низьку живучість (до 10 хв) таку суміш можна рекомендувати для виготовлення дрібних стрижнів в умовах серійного і масового виробництва виливків.

Таблиця 6.13

Рекомендований склад і властивості суміші з ортофосфорною кислотою й алюмінієвою пудрою

Склад суміші, % (за масою)				Властивості		
$H_3PO_4$	пудра Al	вода	пісок кварцовий	міцність при стисканні через 1 год, МПа	обсипає-мість, %	газопро-никність, од.
3,5...4,0	1,5...2,0	2...3	решта	1,2...1,6	0,1...0,5	170...220

## 6.6 Технологічні та робочі властивості розроблених стрижневих сумішей

Важливими властивостями для стрижневих сумішей є стійкість до утворення пригару на поверхнях виливків та вибиваємість. Вказані властивості визначено за методиками, наведеними у п. 2.5.3.

Загальну характеристику всіх розроблених стрижневих сумішей, включаючи способи їх приготування, наведено у табл. 6.14.

Таблиця 6.14

Загальна характеристика стрижневих сумішей

Індекс	Активний матеріал	Характеристика суміші		
		спосіб приготування	температура зміцнення, °С	міцність при стисканні, МПа
1	Пилоподібний кварц $\text{SiO}_2$	1	300	2,5...3,5
2	Пилоподібний циркон $\text{ZrSiO}_4$	1	350	3,0...3,2
3	Пилоподібний дистен-силіманіт $\text{Al}_2\text{SiO}_5$	3	300	2,8...3,2
4	Алюмінієва пудра	1	20	1,2...1,6
5	Нітрат алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3	200	2,3...2,8
6	Сульфат алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2, 3	200	2,5...3,0
7	Триполіфосфат натрію $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	2	150	3,2...3,5
8	Хлорид натрію $\text{NaCl}$	3	300	2,8...3,0
9	Хлорид калію $\text{KCl}$	3	250	2,6...3,0
10	Бромід калію $\text{KBr}$	3	250	2,8...3,2
11	Сульфат марганцю $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2	150	2,6...3,5

### 6.6.1 Стійкість до утворення пригару та якість литих поверхонь

Для проведення досліджень використано чавун із структурно зв'язаним вуглецем. Температура заливання чавуну в форми складала  $1450 \pm 10$  °С. Склад стрижневих сумішей вибрано за таблицями, наведеними у цьому розділі. Стрижні перед встановленням у форми не фарбували. Таким чином створено максимально небезпечні умови для утворення пригару.

Аналіз якості литих поверхонь виливків на наявність або відсутність пригару наведено у табл. 6.15.

## Аналіз литих поверхонь на наявність пригару

Склад суміші (табл.)	Активний компонент	Наявність пригару на литих поверхнях з товщиною стінок, мм					
		5	10	15	20	30	40
6.1	SiO <sub>2</sub>	–	–	–	–	+	+
6.2	ZrSiO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–
6.6	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	–	–	–	–	–	–
6.13	Al-пудра	–	–	–	–	–	–
6.7	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	–	–	–	–	+	+
6.8	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	–	–	–	–	+	+
6.9	NaCl	–	–	–	+	+	+
6.5	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	–	–	–	–	+	+
6.10	KCl	–	–	–	–	+	+
6.11	KBr	–	–	–	–	–	+
6.4	MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–	–

Проведений експеримент показав, що деякі із розроблених сумішей забезпечують чисту литу поверхню без пригару і можуть бути використані без протипригарних покриттів. До цієї групи належать суміші із пірофосфатом цирконію та фосфатами алюмінію, синтезованими із дистен-силіманіту та алюмінієвої пудри. Перелічені суміші мають стабільні форми ЗК, які під час нагрівання не піддаються перетворенням.

Стрижневі суміші із ЗК, отриманими із нітрату алюмінію та із сульфату алюмінію, внаслідок наявності у структурі ЗК гідратної води, забезпечують чисту поверхню виливків тільки при стінках товщиною до 20 мм, тому для таких сумішей рекомендовано використовувати протипригарні покриття. Суміш із пилоподібним кварцом також забезпечує чисту поверхню при товщині стінок до 20 мм. Стрижневі суміші із фосфатами натрію і калію внаслідок наявності у своєму складі кислих фосфатів не забезпечують стабільно чистих поверхонь виливків, тому потрібно їх використовувати з протипригарними покриттями.

Результати визначення шорсткості литих поверхонь, виконані на профілометрі мод. 107622, наведено у табл. 6.16. Повні результати вимірювань, профілограми та їх комп'ютерне оброблення наведено у додатку Е.

Таблиця 6.16

## Шорсткість литих поверхонь

Склад суміші (табл.)	Активний компонент	Результати визначення шорсткості, мкм					
		окремі вимірювання			середнє	ступінь точності за ГОСТ 26645-85	клас за ГОСТ 26645-85
		1	2	3			
6.1	SiO <sub>2</sub>	30,0	24,5	29,0	27,8	13	2
6.2	ZrSiO <sub>4</sub>	19,8	22,6	18,3	20,0	11	2
6.6	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	22,1	29,8	20,1	24,0	12	2
6.13	Al-пудра	21,9	26,2	26,2	24,8	12	2
6.7	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	26,3	28,5	23,8	26,2	13	2
6.8	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	35,7	38,1	25,4	33,1	14	2
6.9	NaCl	25,8	46,8	34,1	35,6	14	2
6.5	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	22,0	29,8	22,6	24,8	12	2
6.10	KCl	27,7	29,5	25,9	27,7	13	2
6.11	KBr	22,1	20,3	31,6	24,7	12	2
6.4	MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	35,6	19,0	26,4	27,0	13	2

За даними табл. 6.16 видно, що усі стрижневі суміші забезпечують належну якість литих поверхонь, яка відповідає 2 класу, а значення шорсткості знаходяться в інтервалі від 20 до 36 мкм. Найкращу якість литих поверхонь забезпечила стрижнева суміш із цирконовим наповнювачем, що пояснюється хімічною інертністю до розплаву самого наповнювача. Решта сумішей містили кварцовий пісок ЗК<sub>5</sub>О<sub>3</sub>025. Щодо створених ЗК, то отримані дані підтверджують можливість їх застосування у складі стрижневих сумішей.

### 6.6.2 Вибиваємість

Проведено аналіз можливих фізико-хімічних перетворень, які відбуваються після заливання розплавом у складі ливарних стрижнів, які виконують внутрішні отвори у товсто- та тонкостінних сталевих виливках. Результати проведеного аналізу представлено у табл. 6.17.

Таблиця 6.17

Термічна стійкість та перетворення у ливарних стрижнях із розроблених в дисертації сумішах

Інд.	Активна добавка	Термічна стійкість, °C	Вид перетворення
1	SiO <sub>2</sub>	> 1000	–
2	ZrSiO <sub>4</sub>	> 1000	–
3	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	> 1000	–
4	Al-пудра	650	плавлення
		910	окислення
5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	860	розпад
6	MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	860	розпад
7	NaCl	550	плавлення метафосфату Na
		800	плавлення хлориду Na
8	KCl	640	плавлення метафосфату K
		720	плавлення хлориду K
9	KBr	650	плавлення метафосфату K
		730	плавлення броміду K
10	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	> 1000	–
11	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	520	плавлення

Як видно із даних табл. 6.17, у сумішах 1, 2, 3 і 10 не відбувається жодного фізико-хімічного перетворення, яке має вплив на взаємодію з розплавом або змінює властивості суміші в цілому. У складі сумішей 4, 7, 8, 9, 11 відбувається утворення рідкої фази, яка після охолодження значною мірою підвищує залишкову міцність. У складі сумішей 5 і 6 навпаки відбувається термічна деструкція ЗК, для якої, однак, потрібно нагрівання до високих температур.

Аналіз динаміки фізико-хімічних перетворень у ливарних стрижнях проведено із застосуванням методики, створеної у розділі 3 дисертації. За основу взято розрахункові розподіли теплових полів стрижнів у товстостінному і тонкостінному сталевих виливках, представлені на рис. 3.10 і 3.14.

Схему фізико-хімічних перетворень у стрижнях із ХТС з H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> і алюмінієвою пудрою схематично наведено на рис. 6.22.



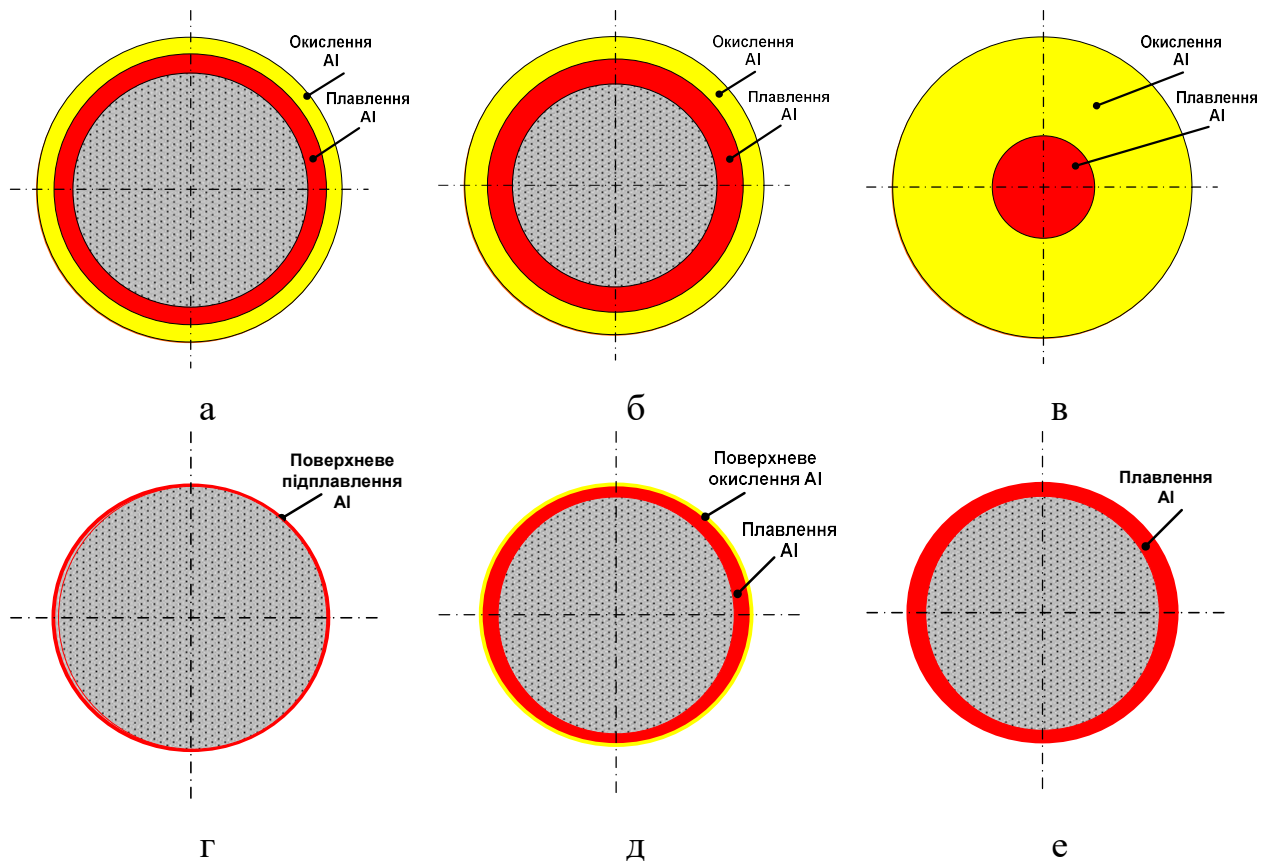


Рисунок 6.22 – Схема фізико-хімічних перетворень по перерізу ливарних стрижнів із ХТС з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і алюмінієвою пудрою у товстостінному (а, б, в) та тонкостінному (г, д, е) сталевих виливках: а – на поверхні виливка температура ліквідус, б – на поверхні виливка температура солідус; в, г – завершення твердіння виливків; д – охолодження виливка до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , е – охолодження виливка до  $200\text{ }^\circ\text{C}$

Як видно з зображень на рис. 6.22, стрижень у товстостінному виливку проходить дві стадії перетворень майже по всьому об'єму: розплавлення залишкової Al-пудри та подальше окислення часточок алюмінію. У тонкостінному виливку суміш майже не змінює своєї структури, тому її властивості залишатимуться на початковому рівні. Внаслідок відсутності підплавлення складових суміші її робота вибивання має бути низькою.

Отже, цю суміш можна рекомендувати для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів без обмеження за товщиною стінок. Очевидно також, що при виробництві виливків із алюмінієвих сплавів жодних перетворень у складі ЗК не відбудеться, а тому суміш можна рекомендувати і для алюмінієвого лиття.

Схему фізико-хімічних процесів у стрижнях із сумішей з фосфосульфатами алюмінію та марганцю (позиції 5 і 6 у табл. 6.17), зважаючи на їх аналогічний характер, показано на рис. 6.23.

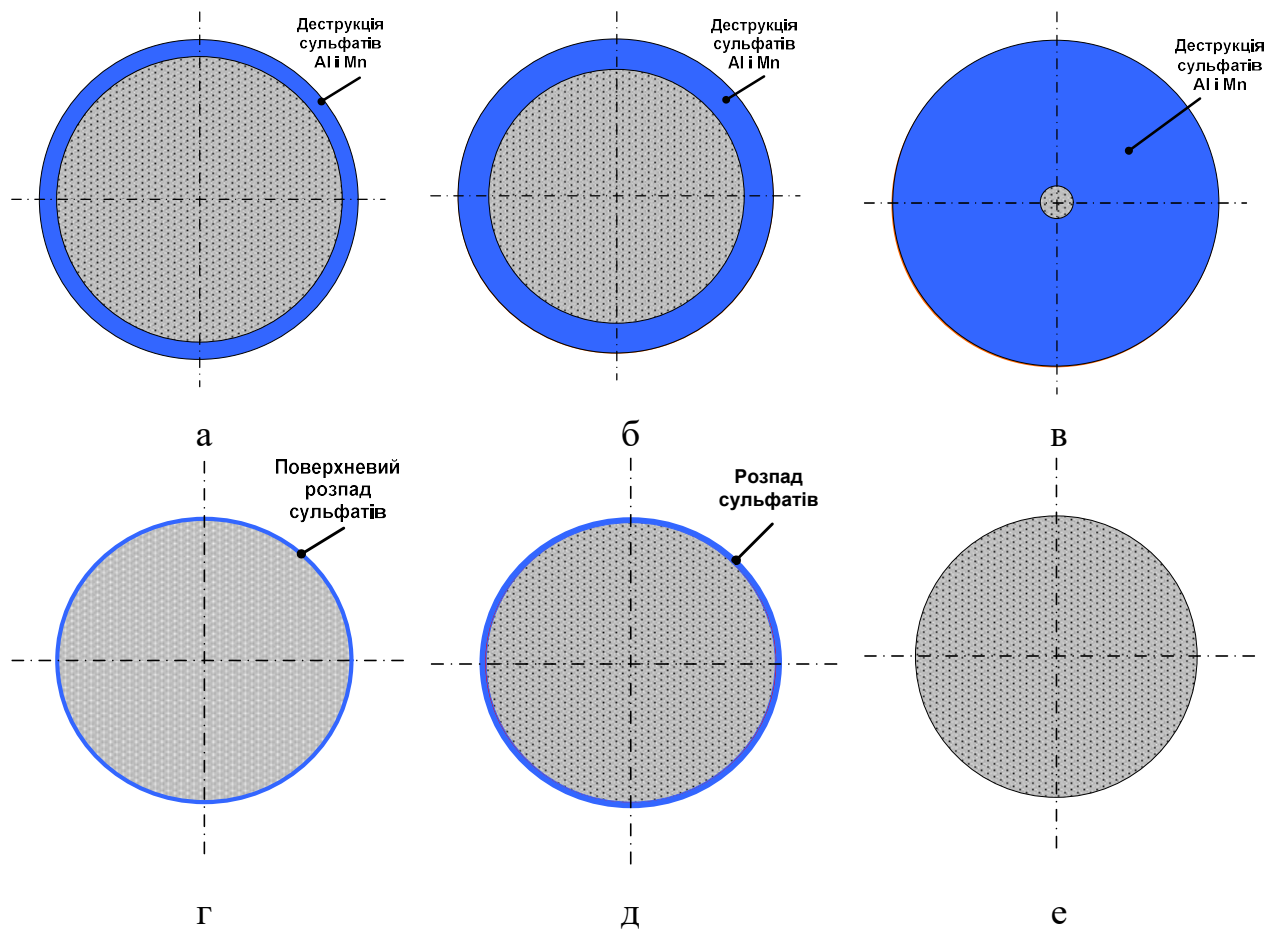


Рисунок 6.23 – Схема фізико-хімічних перетворень по перерізу ливарних стрижнів із фосфосульфатами алюмінію та марганцю в товстостінному (а, б, в) та тонкостінному (г, д, е) сталевих виливках: а – на поверхні виливка температура ліквідус, б – на поверхні виливка температура солідус; в, г – завершення твердіння виливків, д – охолодження виливка до 1000 °С, е – охолодження виливка до 200 °С

Застосування цих сумішей для товстостінних виливків призводить до майже повного розпаду ЗК і мінімальної роботи вибивання.

Поверхневий процес розпаду ЗК в тонкостінному виливку починається вже після завершення його твердіння і впливає тільки на зниження залишкової міцності та покращення вибиваємості стрижня. Отже, ці суміші також можна рекомендувати для виготовлення виливків із залізовуглецевих

сплавів. Для алюмінієвого лиття вони не підходять, оскільки усі процеси термічної деструкції, які забезпечують вибиваємість, відбуваються при більш високій температурі, ніж має алюмінієвий розплав.

Суміш з триполіфосфатом натрію (поз. 11 у табл. 6.17) має у своєму складі лише одну легкоплавку складову – метафосфат натрію. Отже, сутність фізико-хімічного процесу в складі цієї суміші може бути проаналізовано схемою, наведеною на рис. 6.24.

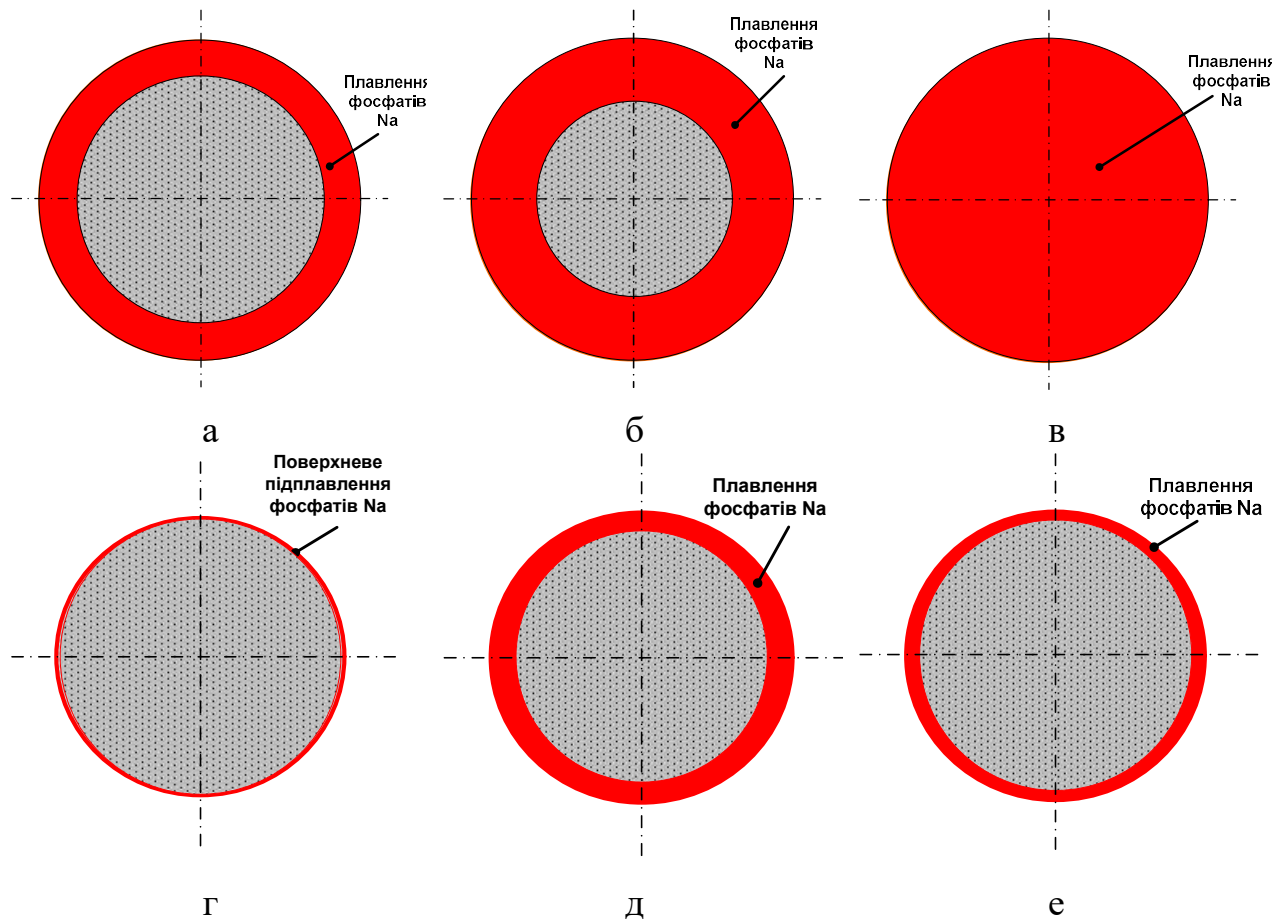


Рисунок 6.24 – Схема фізико-хімічних перетворень по перерізу ливарних стрижнів з  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і триполіфосфатом натрію в товстостінному (а, б, в) та тонкостінному (г, д, е) сталевих виливках: а – на поверхні виливка температура ліквідус, б – на поверхні виливка температура солідус; в, г – завершення твердіння виливків, д – охолодження виливка до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , е – охолодження виливка до  $200\text{ }^\circ\text{C}$

Із поступового поширення зони плавлення на весь переріз стрижня в товстостінному виливку стає зрозумілим, що залишкова міцність таких стрижнів буде дуже високою. Процес механічного вибивання максимально ускладнюється, але тут на перший план виходить водорозчинність ЗК.

У тонкостінному виливку розплавленню піддається ЗК лише у поверхневому шарі (див. рис. 6.24), а в більш глибоких зонах стрижня він залишається без змін. Отже такі стрижні у будь-якому разі мають зберігати водорозчинність і можуть бути застосовані як для сталевого, так і для алюмінієвого лиття.

Схему фізико-хімічних перетворень у ливарних стрижнях, заснованих на поєднаннях ортофосфорної кислоти із хлоридом натрію та бромідами натрію і калію (поз. 7, 8, 9 у табл. 6.17), наведено на загальній схемі рис. 6.25.

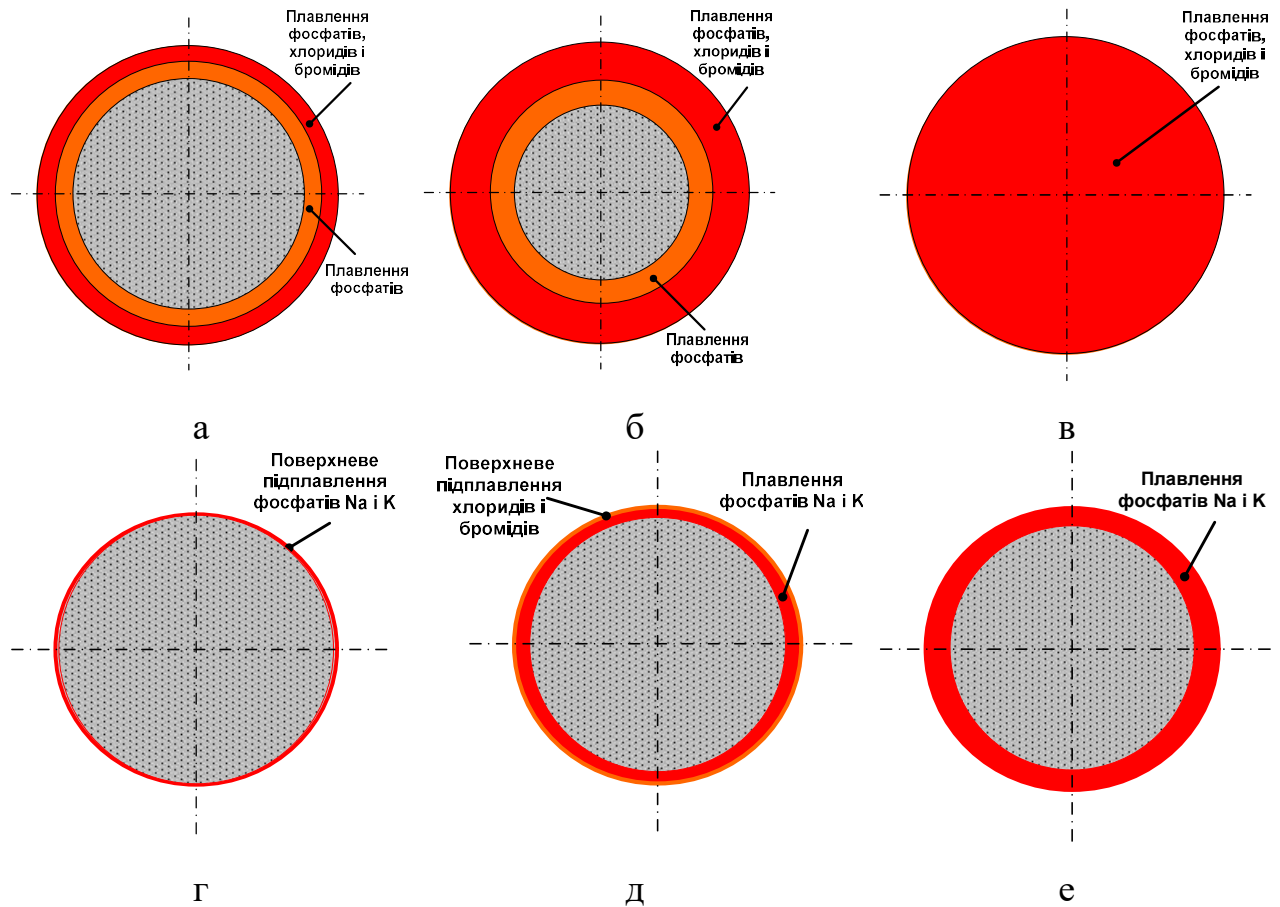


Рисунок 6.25 – Схема фізико-хімічних перетворень по перерізу ливарних стрижнів з поєднаннями  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  у товстостінному (а, б, в) та тонкостінному (г, д, е) сталевих виливках: а – на поверхні виливка температура ліквідус, б – на поверхні виливка температура солідус; в, г – завершення твердіння виливків, д – охолодження виливка до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , е – охолодження виливка до  $200\text{ }^\circ\text{C}$

Наявність залишкових хлоридів або бромідів у складі сумішей та їх розплавлення у поверхневих шарах стрижнів під час контакту з розплавом призводить до утворення пригару [10, 82]. Отже, використання таких сумішей

для виготовлення товстостінних виливків має передбачати обов'язкове фарбування стрижнів. Повне розплавлення ЗК і висока залишкова міцність стрижнів компенсується в такому разі водорозчинністю ЗК, яка за наявності залишкових хлоридів або бромідів значною мірою зростає.

В тонкостінних виливках небезпеки утворення пригару немає, а збільшення залишкової міцності стрижня також компенсується водорозчинністю ЗК.

Вибиваємість визначали за роботою вибивання стандартних зразків із виливка. Сплав – чавун із структурно зв'язаним вуглецем. Температура заливання  $1450 \pm 10$  °С. Склад сумішей – аналогічний тим, що було використано для контролю стійкості до пригару.

Результати визначення роботи вибивання співпали з характером висновків, зроблених під час аналізу динаміки розподілу теплових полів. Робота вибивання стрижнів, у яких відбуваються процеси розплавлення ЗК, є достатньо високою, як показано на рис. 6.26.

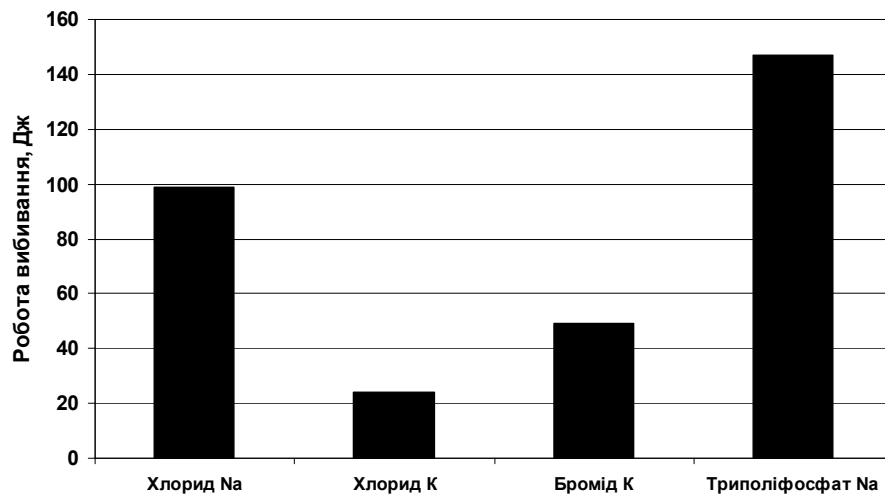


Рисунок 6.26 – Робота вибивання сумішей із ЗК, утвореними із неорганічних солей натрію і калію

Висока залишкова міцність суміші з ТПФН пов'язана із тим, що залишковий ТПФН зберігає свою початкову міцність. У сумішах з хлоридами та бромідами відносна кількість ЗК і відповідно розплаву є меншою, а самі ці неорганічні солі не мають зв'язувальних властивостей, тому залишкова міцність є меншою.

Також слід відмітити кращу вибиваємість сумішей із солями калію порівняно із солями натрію. Це пояснюється тим, що плавлення фосфатів калію відбувається при температурі на 100 °С більшій, ніж у фосфатів натрію. У зразках з солями натрію процес розплавлення ЗК поширюється на більшу глибину, що і призводить до підвищення роботи вибивання.

Результати визначення роботи вибивання стрижневих сумішей із фосфатами та фосфосульфатами алюмінію, кремнію, цирконію та марганцю наведено на рис. 6.27.

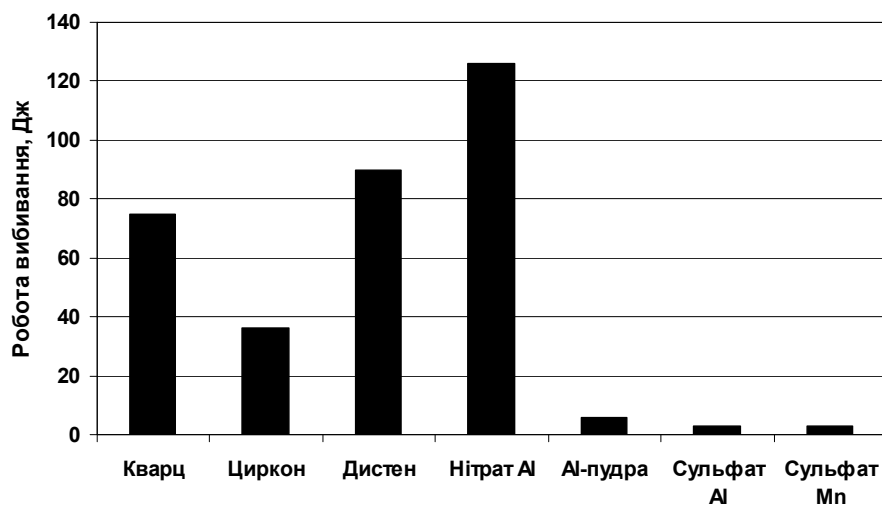


Рисунок 6.27 – Робота вибивання сумішей із фосфатами кремнію, цирконію, алюмінію, марганцю

Зв'язувальні компоненти, утворені із вогнетривких оксидів кремнію (кварц) та алюмінію (дистен-силіманіт), мають високу термічну стійкість, як показано у розділі 4, однак внаслідок відсутності фізико-хімічних перетворень зразки цих сумішей вибиваються задовільно.

Суміші з фосфосульфатами алюмінію і марганцю повністю втрачають міцність після нагрівання до температур розпаду ЗК. Робота їх вибивання, як видно із діаграм на рис. 6.27, мінімальна, тому їх можна рекомендувати для виготовлення товстостінних сталевих виливків. Суміші, які вибиваються найбільш легко, засновані на фосфосульфатних ЗК. Під час нагрівання в обох сумішах термічна деструкція відбувається близько 860 °С

(див. табл. 6.17). Наскрізного прогрівання зразка до цієї температури не відбувається, але в поверхневих шарах процес завершується, що і забезпечує низьке значення роботи вибивання.

Особливої уваги заслуговує різниця у роботі вибивання суміші з пилоподібними кварцом, яка становить 75 Дж, та з пилоподібним цирконом, яка становить 36 Дж за даними рис. 6.27.

Причину такої різниці встановлено в ході наступного випробування. Стандартні циліндричні зразки нагрівали в печі від 20 °С до різних температур у межах від 500 до 1000 °С з витримкою протягом 30 хв. Зразки охолоджували на повітрі до кімнатної температури, після чого визначали їх залишкову міцність.

Для суміші з пилоподібним кварцом, зразки з якої попередньо було нагріто до 300 °С, визначали залишкову міцність залежно від температури попереднього нагрівання. Результати досліджень наведено на рис. 6.28.

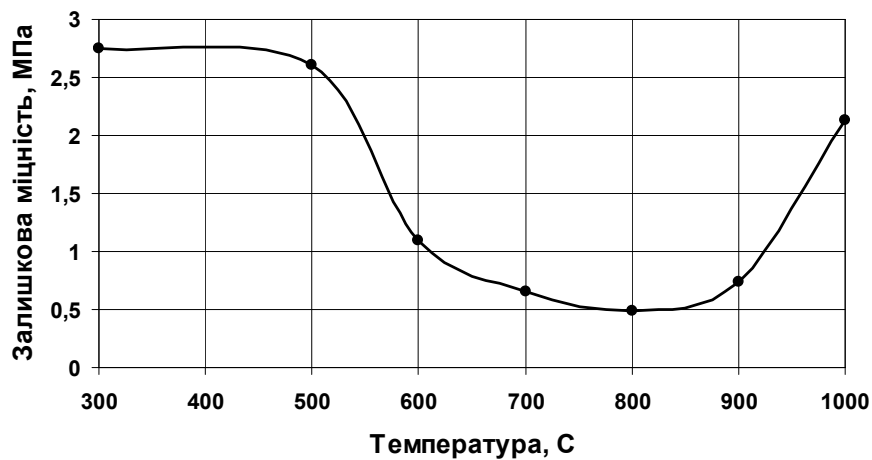


Рисунок 6.28 – Залежність залишкової міцності суміші з пірофосфатом кремнію від температури нагрівання зразків

Залишкова міцність після нагрівання зразків до температури понад 500 °С значною мірою знижується. Це можна пояснити виникненням напружень у півках ЗК при нагріванні. Крім того, кварцовий наповнювач при температурі близько 570 °С має поліморфне перетворення, яке додатково вносить напруження у систему наповнювач – ЗК. Саме в цій області

відбувається найбільше знеміцнення зразків, і до 800 °С міцність досягає мінімальних значень. Нагрівання до 900 °С та до 1000 °С сприяє вторинному зміцненню зразків, що можна пояснити процесами часткового спікання. Отже, суміші з пірофосфатом кремнію можуть бути використані для тих стрижнів, які прогріваються наскрізно не вище 800 °С.

Для суміші із пилоподібним цирконом результат визначення залишкової міцності зразків, виготовлених при температурі 350 °С, показано на рис. 6.29.

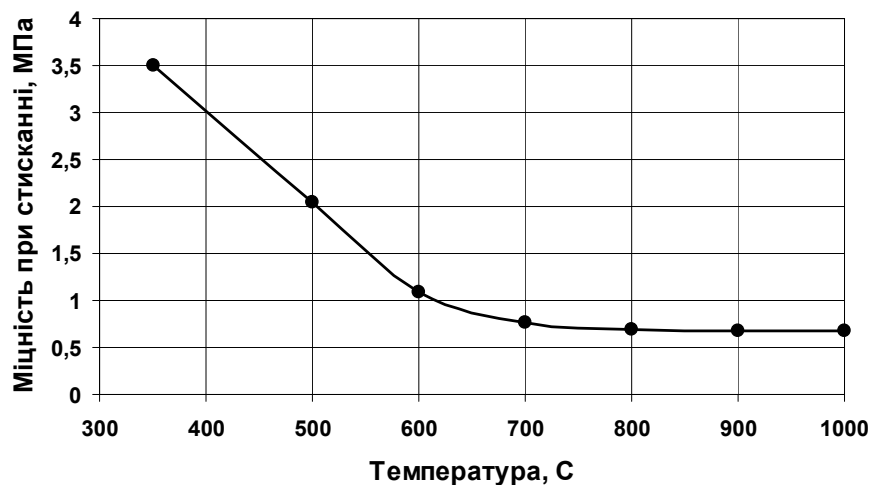


Рисунок 6.29 – Залишкова міцність суміші з пірофосфатом цирконію залежно від температури нагрівання зразків

Залишкова міцність цирконових зразків монотонно знижується до 700 °С і залишається низькою до 1000 °С. Особливе знеміцнення спостерігається при прогріванні до 500...600 °С. Це пояснюється тими самими причинами, що і для кварцових зразків, але у високотемпературній області спікання не відбувається. У цій суміші містяться два ЗК – пірофосфат цирконію та гексафосфат кремнію. Різниця у коефіцієнтах термічного розширення цих матеріалів створює напруження у суміші при високих температурах. Ця особливість забезпечує вибиваємість навіть за умов значного наскрізного прогрівання стрижнів, яке має місце у товстостінних сталевих виливках.



## 6.7 Практичне застосування розроблених стрижневих сумішей

Розроблені суміші використано для виготовлення ливарних стрижнів, які зміцнювали при нагріванні від 150 до 350 °С. Заливання проводили сплавами АК12, СЧ20, СЧ25, 25Л, 30Х25Ю2ТЛ.

Виливки «Насадка пальника котлоагрегата ТЕС» із хромоалюмінієвої жаростійкої сталі мають товщину стінок 4 мм, температура заливання 1580 °С. Виливки із стрижнями представлено на рис. 6.30.



Рисунок 6.30 – Блок виливків «Насадка пальника котлоагрегата ТЕС» із сталі 30Х25Ю2ТЛ, виготовлених із використанням розроблених стрижневих сумішей

За результатами якісної оцінки вилучення стрижнів із внутрішніх порожнин виливків їх трудомісткість характеризується наступним чином:

- стрижні із суміші з пилоподібним кварцом відносно легко вилучено із чавунних виливків, вибивання їх із сталевих виливків визвало складність;
- стрижні із суміші з дистен-силіманітом вилучено із сталевих виливків без особливих зусиль;
- стрижні із суміші з алюмінієвою пудрою легко вилучено із чавунних і сталевих виливків;

– стрижні із суміші з сульфатом алюмінію легко вилучено із чавунних і сталевих виливків;

– стрижні із сумішей з неорганічними солями натрію та калію вилучалися максимально складно. Їх успішне вилучення здійснено після того, як сталеві виливки було покладено у холодну воду. Тривалість витримки виливків із стрижнями у воді, яка забезпечила вилучення стрижнів, наступна:

- стрижні з бромідом калію за 10...15 хв;
- стрижні з хлоридом калію за 15...20 хв;
- стрижні з хлоридом натрію за 25...30 хв;
- стрижні з триполіфосфатом натрію за 40...50 хв;
- стрижні з карбонатом натрію за 30...40 хв.

Отримані результати дають змогу знизити енергоємність процесу видалення стрижнів із виливків та підвищити якість їх литої поверхні за рахунок здатності зв'язувальних компонентів до розчинення у воді.

Пригар та інші поверхневі дефекти у виливків відсутні. Отже встановлено, що усі суміші придатні для виготовлення дрібних виливків із залізовуглецевих сплавів.

Стрижневі суміші використано також для виготовлення промислових виливків із сплаву АК12. Стрижні наведено на рис. 6.31, а виливки – на рис. 6.32.

Вилучення стрижнів із внутрішніх порожнин виливків не викликало надлишкових зусиль, що свідчить про їх хорошу вибиваємість по відношенню до алюмінієвого литва.

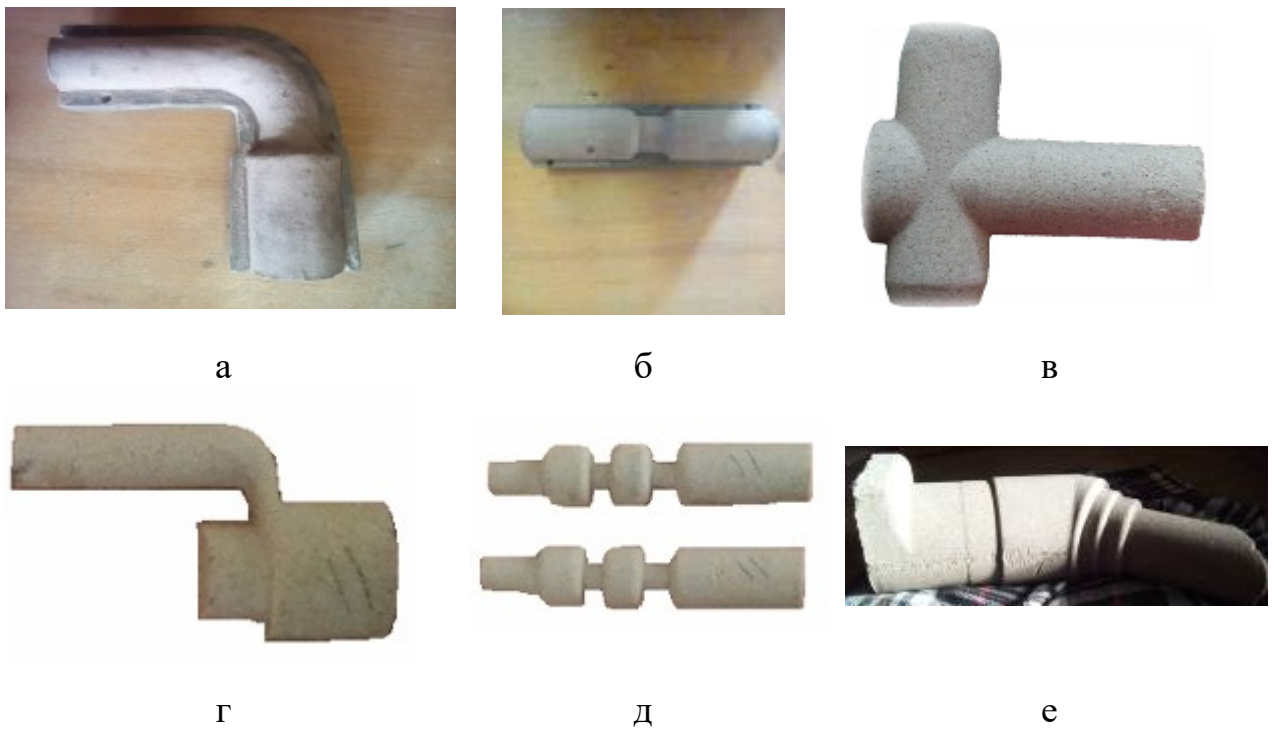


Рисунок 6.31 – Ливарні стрижні, виготовлені із розроблених сумішей: а – із цирконовим наповнювачем,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і пилоподібним  $\text{ZrSiO}_4$ ; б...е – із кварцовим наповнювачем (б – із  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і пилоподібним  $\text{SiO}_2$ , в – із сухим ЗК на основі  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , г – із сухим ЗК на основі  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; д – із  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , е – із сухим ЗК на основі триполіфосфату натрію і  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )



Рисунок 6.32 – Виливки із сплаву АК12, температура заливання  $680^\circ\text{C}$ , виготовлені із застосуваннями стрижнів із сухими ЗК на основі  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , триполіфосфату натрію і  $\text{H}_3\text{PO}_4$

## 6.8 Висновки по розділу 6

1. Розроблено наукові основи створення фосфатних стрижневих сумішей зі зв'язувальними компонентами, які виникають в них в результаті хімічних перетворень між ортофосфорною кислотою та солями одно- та двоосновних кислот при нагріванні до температур 150...350 °С.

2. Досліджено три способи підготовки фосфатних сумішей до термічного структурування: використання в суміші ортофосфорної кислоти та активної добавки як окремих компонентів, попередній синтез ЗК у вигляді сухої композиції з ортофосфорної кислоти та активної добавки, використання розчину або суспензії активної добавки з ортофосфорною кислотою. Для кожного конкретного складу суміші визначено найбільш придатний із числа вище названих способів.

3. На основі дослідження впливу компонентного складу на властивості структурованих стрижневих сумішей і його оптимізації, розроблено рецептури стрижневих сумішей на основі поєднань ортофосфорної кислоти з пілоподібними кварцом, цирконом, дистен-силіманітом, а також ортофосфорної кислоти з сульфатом алюмінію, сульфатом марганцю, нітратом алюмінію, хлоридом натрію, хлоридом калію, бромідом калію, триполіфосфатом натрію, карбонатом натрію, які після ущільнення в стрижневих ящиках зміцнюються при їх нагріванні до 150...350 °С.

4. Стрижні, виготовлені з сумішей з термічно стабільними ЗК без газотвірних та активних складових, забезпечують виготовлення дрібних виливків із залізовуглецевих сплавів без пригару. Решта досліджених та рекомендованих сумішей потребує використання протипригарних покриттів у зв'язку з підвищеною обсипаємістю та схильністю до виникнення механічного пригару на виливках.

5. Мінімальною роботою вибивання характеризуються стрижні із сумішей, в яких продуктами хімічної взаємодії після температурного структурування є фосфосульфатні ЗК. Стрижні із сумішей з

легкоплавкими фосфатами натрію і калію рекомендовано вилучати шляхом попередньої витримки виливків у воді.

6. Використання у складі сумішей пилоподібного алюмінію та ортофосфорної кислоти дає змогу проводити її структурування при кімнатній температурі, що надає структурованим сумішам міцність не менше 1,5 МПа та обсіпаємість не більше 0,2% за масою.

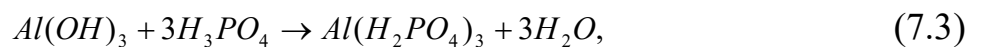
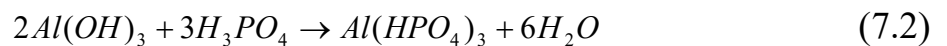
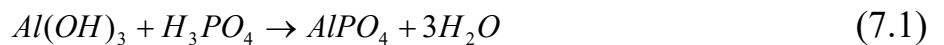
7. Розроблені стрижневі суміші дають змогу виготовляти сталеві та чавунні дрібні виливки без механічного пригару з 11...13 ступенем точності (чистоти поверхні) за ГОСТ 26645-85, що відповідає вимогам до таких виливків загальномашинобудівного призначення.

## РОЗДІЛ 7

### ІНТЕГРАЦІЯ СТВОРЕНИХ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ У ТЕХНОЛОГІЮ ЛИВАРНОЇ ФОРМИ

#### 7.1 Суміші з алюмофосфатами для виготовлення керамічних оболонкових форм

У п. 4.2.2 встановлено, що із усіх алюмовмісних сполук холодне твердіння суміші забезпечують алюмінієва пудра та деякою мірою гідроксид алюмінію. З метою встановлення динаміки холодного твердіння композицій ортофосфорної кислоти з гідроксидом алюмінію ці компоненти було змішано у рівних кількостях. Під час їх взаємодії можливим є проходження однієї із реакцій:



де мольне співвідношення  $H_3PO_4 : Al(OH)_3$  змінюється від 1 : 1 до 3 : 1. В дослідженнях відповідне масове співвідношення (з урахуванням використаної 85%-ї концентрації кислоти) змінювали в межах від 1,5 : 1 до 4,4 : 1. Отриману суміш висушували на повітрі протягом 72 год, після чого змішували із водою до утворення рідкорухомої маси.

За результатами візуального оцінювання встановлено, що досліджувана композиція схильна до холодного твердіння, а проходження реакцій (7.1), (7.2), (7.3) відбувається лише при 90...110 °С за умови забезпечення необхідного надлишку кислоти, що і покладено в основу синтезу відомих алюмофосфатних зв'язувальних компонентів [29, 232, 238, 239]. У нашому дослідженні масове співвідношення кислоти та гідроксиду алюмінію було рівним, отже наведені вище реакції утворення алюмофосфатів проведено із надлишком гідроксиду алюмінію.

Для перевірки зв'язувальних властивостей продуктів таких реакцій із суміші на основі кварцового піску  $3K_5O_3 \cdot 25H_2O$  із вмістом 5% композиції ортофосфорної кислоти з гідроксидом алюмінію і 5% води було виготовлено стандартні циліндричні зразки для випробування на міцність. Встановлено, що при 20...25 °С зразки на повітрі не тверднуть протягом 72 год. В той же час, зразки, що були висушені при 200 °С, мали міцність на стиск не більше 0,5 МПа. Виходячи з цього, можна стверджувати, що застосування такого алюмофосфатного ЗК для виготовлення ливарних стрижнів за описаною технологією є недоцільним.

Після додавання кислоти до суміші сухих компонентів та перемішування відбувається повільна взаємодія її з гідроксидом алюмінію з утворенням (див. п. 4.2.2.3) ортофосфатів алюмінію із різною кристалічною будовою. Після додавання до такої сухої суміші води фосфати рівномірно розподіляються по поверхні наповнювача, а після видалення води утворюють між ними міцну зв'язку. При цьому твердіння проявляється не в об'ємі, а у відносно тонких (до 5 мм) шарах, що може бути використано, наприклад, при виготовленні керамічних оболонкових форм у технології за моделями, що витоплюються.

Дослідження властивостей сумішей для керамічних оболонкових форм здійснено на основі плану експерименту, матрицю якого, результати експериментів та їх математичне оброблення наведено у додатку Д.

Відповідно до плану експерименту (див. додаток Д), до складу сумішей входили: гідроксид алюмінію (від 10 до 50%), каолінова глина (від 0 до 50%), наповнювач – пілоподібний кварц (від 0 до 100%), ортофосфорна кислота (2...20% понад 100% твердих компонентів). Каолінову глину додавали з метою виявлення можливості її позитивного впливу на компенсацію теплового розширення форм за рахунок відомого ефекту усадки глини при зневодненні [10, 83].

Для виготовлення зразків суміш готували наступним чином. Після змішування сухих компонентів в них додавали кислоту і ретельно змішували.

Суміш висушували на повітрі впродовж 24 год, після чого додавали воду до необхідної умовної в'язкості вогнетривкої суспензії (35...55 с за віскозиметром ВЗ-4). Із отриманої суспензії виготовляли керамічні зразки для випробування міцності на вигин.

Міцність на вигин визначали при нормальній температурі зразків, при 600...1000 °С, а також після охолодження до нормальної температури.

Встановлено, що зі збільшенням вмісту гідроксиду алюмінію, особливо понад 35%, міцність значною мірою знижується, що витікає з аналізу ходу залежності, наведеної на рис. 7.1.

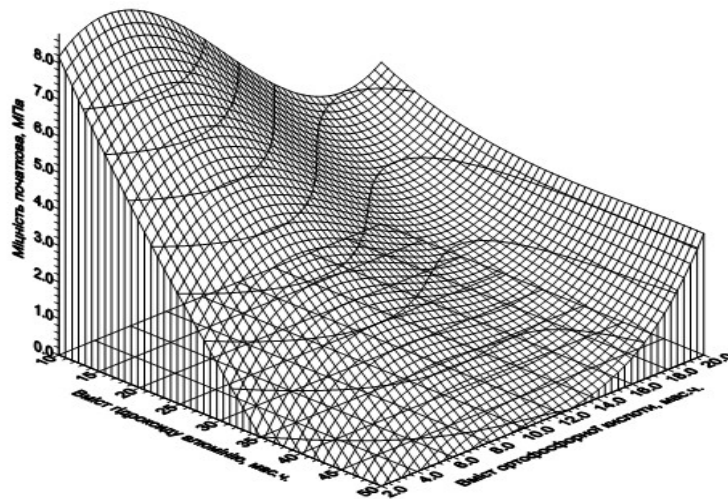


Рисунок 7.1 – Залежність міцності на вигин непрожарених алюмофосфатних керамічних оболонкових форм від вмісту в суміші гідроксиду алюмінію і ортофосфорної кислоти

Така закономірність пояснюється тим, що гідроксид, який перебуває в суміші у значному стехіометричному надлишку, не реагує з кислотою, розташовується у манжетах між частками наповнювача, що знижує загальну кількість адгезійних зв'язків цього наповнювача із утвореним ЗК та, відповідно, призводить до зниження міцності зразків.

Відповідно до рис. 7.2, оптимальним вмістом каолінової глини для досягнення максимуму міцності, є 15...20%.



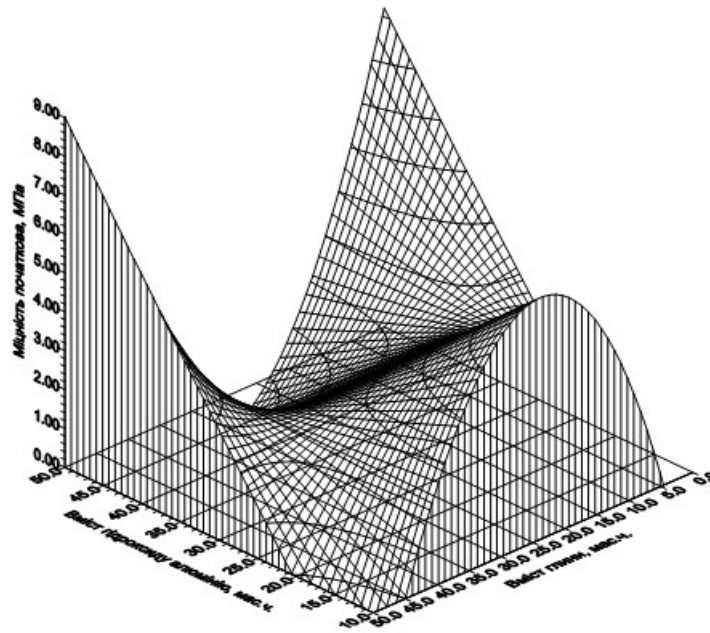


Рисунок 7.2 – Залежність міцності на вигин непрожарених алюмофосфатних керамічних оболонкових форм від вмісту в суміші гідроксиду алюмінію і каолінової глини

При кількості гідроксиду алюмінію до 15% глина також здатна повільно реагувати з ортофосфорною кислотою, утворюючи зв'язувальні фосфати. Підвищення вмісту гідроксиду алюмінію забезпечує формування фосфатів виключно із нього, і в такому разі глина при будь-якому вмісті негативно впливає на міцність.

Введення більше 20% каолінової глини значною мірою збільшує усадку при твердінні вогнетривких покриттів, як впливає із рис. 7.3.

Збільшення усадки пояснюється схильністю глини до водопоглинання і подальшого видалення поглиненої води під час сушіння [10, 83]. При 50% глини усадка досягає 7%. Це негативно впливає також на міцність, яка при 45% глини повністю втрачається (див. рис. 7.2).

Збільшення кількості кислоти для всієї області експерименту веде до підвищення міцності. Але з технологічної точки зору висока кількість кислоти (15...20%) значною мірою подовжує тривалість сушіння шарів вогнетривкого покриття. Суміш комкується та погано перемішується; тривалість твердіння шарів покриття більше 8 год, що технологічно

непринятно. Із залежності, наведеної на рис. 7.1, видно, що вже при 5...12% кислоти міцність досягає 3...4 МПа на вигин, і цей показник є достатнім.

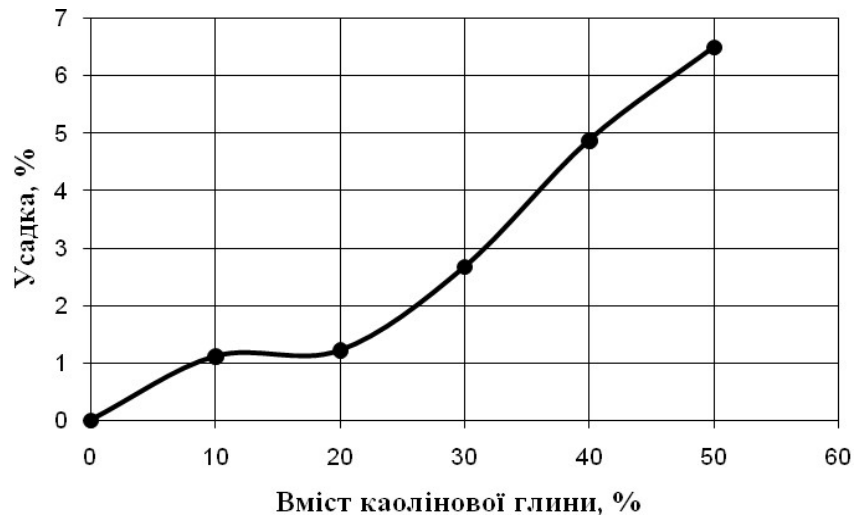


Рисунок 7.3 – Залежність лінійної усадки непрожарених алюмофосфатних керамічних оболонкових форм від вмісту в суміші каолінової глини

Залежність залишкової міцності зразків після прожарювання та охолодження від кількості ортофосфорної кислоти та  $Al(OH)_3$ , яку представлено на рис. 7.4, носить такий самий характер, як і залежність, початкової міцності на вигин зразків до їх прожарювання (див. рис. 7.1).

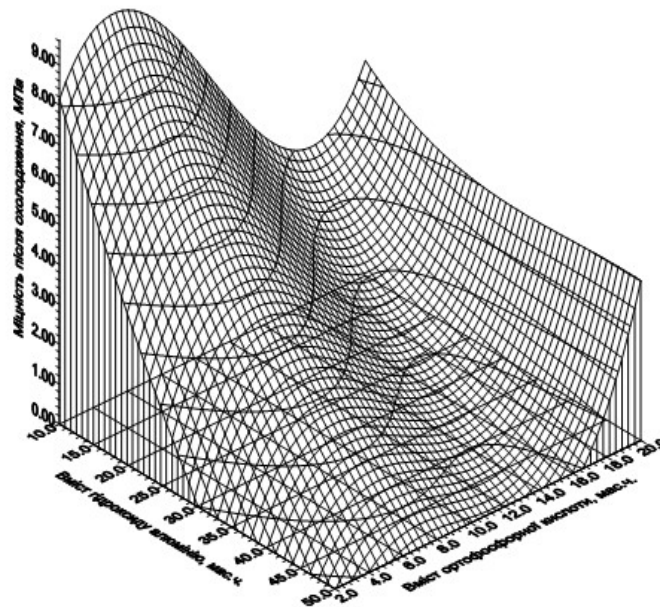


Рисунок 7.4 – Залежність міцності на вигин прожарених алюмофосфатних керамічних оболонкових форм від вмісту в суміші гідроксиду алюмінію і ортофосфорної кислоти

Така закономірність пояснюється тим, що хімічний та фазовий склад керамічних оболонкових форм після прожарювання майже не змінюється, і ЗК у них представлено ортофосфатами алюмінію.

Важливою властивістю, яка забезпечує стійкість керамічних форм під час заливання у них розплаву, є високотемпературна (гаряча) міцність.

Для сумішей, в яких вміст гідроксиду алюмінію низький (10...15%), кислота при нагріванні, починаючи з 250...300 °С, взаємодіє з каоліновою глиною, що призводить до додаткового утворення фосфатів алюмінію. Реакція відбувається під час прожарювання форм. Завдяки цьому процесу глина у кількості 15...20% підвищує міцність, як можна установити за графічною залежністю, представленою на рис. 7.5.

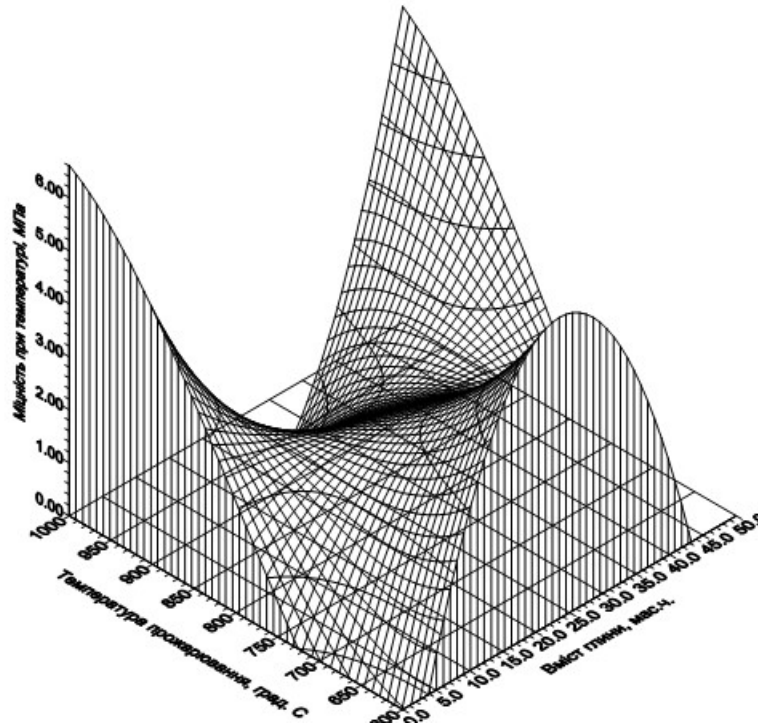


Рисунок 7.5 – Залежність високотемпературної міцності на вигин алюмофосфатних керамічних оболонкових форм від температури і вмісту в суміші каолінової глини

Додавання більшої кількості глини веде до зворотного ефекту. По-перше, надлишок глини при нагріванні не реагує з кислотою, тому перебуває у незв'язаному стані. По-друге, вона збільшує усадку суміші, яка

проявляється не тільки під час твердіння, а й під час прожарювання, що і призводить до додаткового зниження міцності.

Із порівняння залежностей, зображених на рис. 7.5 і 7.6, витікає, що більш термостійкі зв'язувальні плівки утворює гідроксид, а не каолінова глина. Підвищення температури випробування зразків з 600 до 1000 °С при будь-якому вмісті глини (див. рис. 7.5) призводить до зниження міцності. І навпаки, у високотемпературній області (750...1000 °С) із збільшенням вмісту гідроксиду алюмінію від 10% до 35% міцність підвищується.

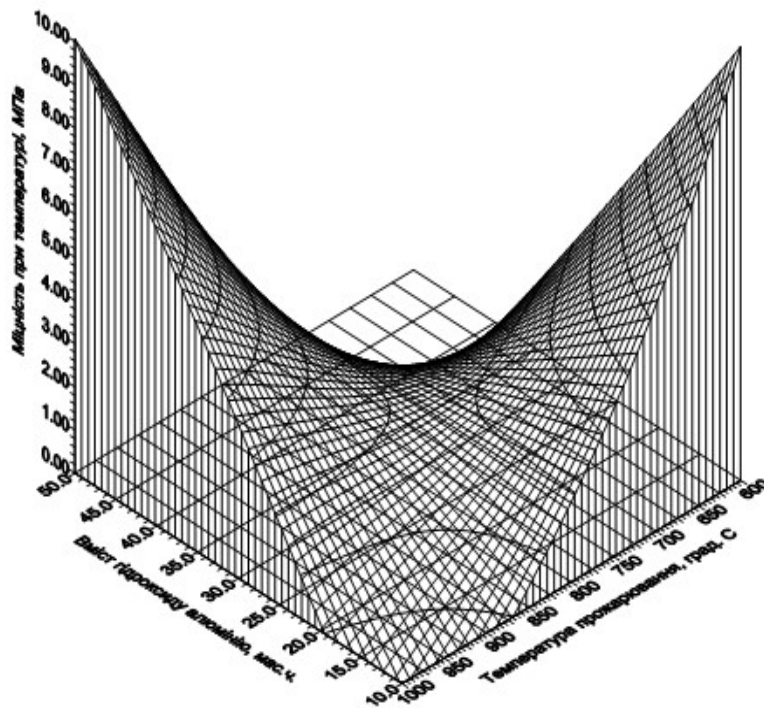


Рисунок 7.6 – Залежність високотемпературної міцності на вигин алюмофосфатних керамічних оболонкових форм від температури і вмісту в суміші гідроксиду алюмінію

Більш висока високотемпературна міцність керамічних оболонкових форм із фосфатами алюмінію, утвореними із його гідроксиду, досягається завдяки тому, що ЗК утворився внаслідок повільної хімічної взаємодії ще перед додаванням до сухої суміші води. Фосфати алюмінію під час тривалого контакту з вогнетривким наповнювачем мають достатньо часу для більш рівномірного розосередження по його частинках та утворення більш міцного адгезійного зв'язку. Фосфати, які утворено під час взаємодії кислоти з каоліновою глиною,

вже під час прожарювання (при 250...300 °С), мають знижену зв'язувальну здатність внаслідок відносно швидкого процесу їх утворення.

Збільшення кількості кислоти веде до зростання міцності зразків при високих температурах, особливо при нагріванні понад 700 °С, що видно із залежності на рис. 7.7. При нагріванні до температури 1000 °С достатньою міцністю характеризуються зразки, до складу яких входить не менше 7...8% ортофосфорної кислоти та 10...15% гідроксиду алюмінію.

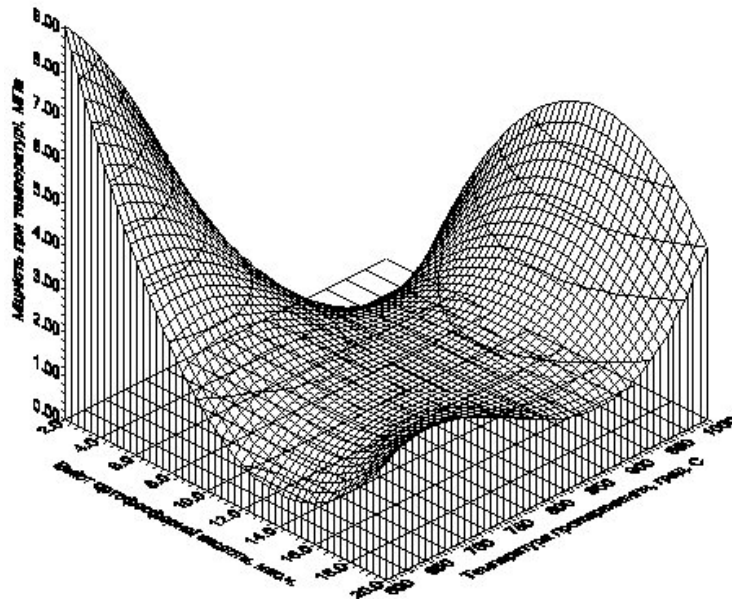


Рисунок 7.7 – Залежність високотемпературної міцності на вигин алюмофосфатних керамічних оболонкових форм від температури і вмісту в суміші ортофосфорної кислоти

Виходячи з отриманих даних, рекомендовану для способу лиття за моделями, що витоплюються, рецептуру суміші представлено в табл. 7.1.

Таблиця 7.1

Склад і характеристики міцності алюмофосфатної суміші для виготовлення керамічних форм за моделями, що витоплюються

Вміст компонентів, мас. ч.					Міцність кераміки на вигин, МПа		
кварц пило-подібний	Al(OH) <sub>3</sub>	глина каолін.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	вода (до умовної в'язкості за ВЗ-4 35...55 с)	початкова	гаряча	залишкова
60...70	15...20	10...15	5...10	200...300	4,0...5,0	4,5...5,5	4,0...5,0

Суміш для виготовлення керамічних оболонкових форм за моledями, що витоплюються, пройшла виробничі випробування на підприємстві «Вишневий ливарно-ковальський завод».

Виготовлено дві керамічні оболонкові форми для заливання блоків виливків «Ніж м'ясорубки» (високовуглецева сталь марки У10) і «Гайка» (легована сталь 40Х13Л). Тривалість твердіння кожного шару вогнетривкого покриття – 4 год. Температура прожарювання форм – 1000 °С.

Виливки представлено на рис. 7.8.



а



б

Рисунок 7.8 – Блок виливків «Ніж м'ясорубки» (а) та виливок «Гайка» (б), виготовлені за витоплюваними моделями у формах із розробленої алюмофосфатної суміші

Очищення поверхонь виливків від керамічної суміші не потребує жодних змін у традиційній технології. Шорсткість усіх литих поверхонь, отриманих у формах із розробленої алюмофосфатної суміші, відповідає вимогам якості, прийнятих на виробництві.

## 7.2 Вплив добавок розроблених стрижневих сумішей на властивості оборотних сумішей для виготовлення ливарних форм

### 7.2.1 Властивості формувальної суміші

У дослідженнях використано формувальну суміш з автоматичної лінії заводу «Дніпропромліт», де форми виготовляють за Сейатцу-процесом. Результати лабораторного контролю комплексу властивостей суміші представлено в табл. 7.2.

Таблиця 7.2

Властивості суміші з автоматичної лінії

Властивості	Числові значення
Вологість, % мас.	3,3
Міцність при стисканні, кПа	93
Газопроникність, од	160
Обсипаємість, % мас.	3,3
Текучість, %	74
Формувальність, %	86
Ущільнювальність, %	25
Вміст глинястої складової, % мас.	14,3

Гранулометричний склад суміші визначено за стандартною методикою. Діаграму розподілу зерен за розмірами наведено на рис. 7.9.

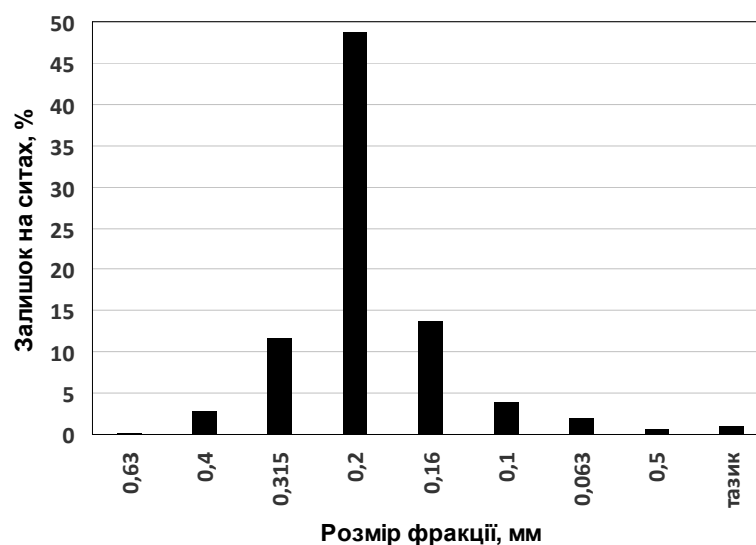
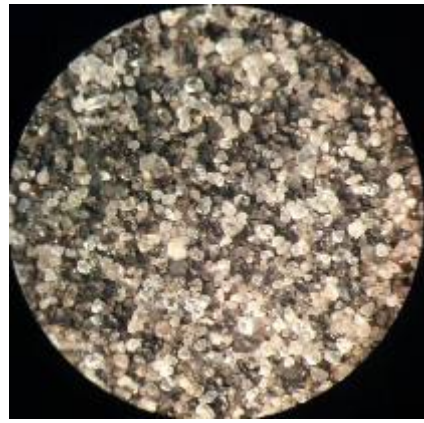


Рисунок 7.9 – Гранулометричний склад оборотної формувальної суміші

На фотографії, представлений на рис. 7.10, а, видно, що суміш має однорідний склад, глина рівномірно розподілена по зернах наповнювача. На рис. 7.10, б, наведено цю ж саму суміш після стандартного випробування на вміст глинястої складової, з якого видно, що зернова основа складається з округлих та напівокруглих часточок кварцу із значними вкрапленнями вуглецевих часток, які є залишком від використання протипригарних добавок.



а



б

Рисунок 7.10 – Вигляд під оптичним мікроскопом (збільшення у 8 разів) оборотної формувальної суміші: а – готова суміш для формування по-сірому, б – після вилучення глинястої складової

### 7.2.2 Гранулометричний склад стрижневих сумішей

З метою встановлення впливу добавок стрижневих сумішей на комплекс властивостей оборотної формувальної суміші в експериментах було використано дві стрижневі суміші: з ортофосфорною кислотою і пилоподібним кварцом на основі кварцового піску (див. табл. 6.1), з ортофосфорною кислотою і пилоподібним цирконом на основі цирконового піску (див. табл. 6.2). Ситовий аналіз суміші з кварцовим наповнювачем після вибивання із виливків та розмелювання протягом 5 хв у котковому змішувачі моделі 018М наведено на рис. 7.11. Середній розмір часток стрижневої суміші, як встановлено програмою «Gran N», складає 0,32 мм.



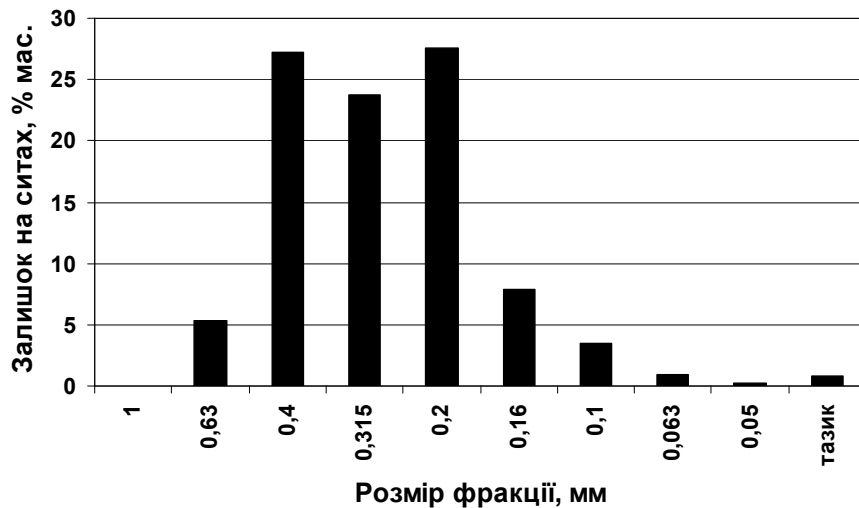


Рисунок 7.11 – Гранулометричний склад оборотної стрижневої суміші з кварцовим наповнювачем

Оборотну суміш додавали обмеженими порціями (від 5% до 30%) до формувальної. Оскільки після додавання звороту стрижнів питома кількість глини знижується, при кожному циклі сумішопріготування додавали константинівську бентонітову глину марки П1Т<sub>1</sub> у кількості по 5% від доданого звороту стрижнів. Таку кількість вибрано для підтримання вмісту активної глини в суміші.

Також при кожному циклі сумішопріготування визначали прискореним методом вологість, яку підтримували у межах 3,0...3,3%.

Після поступового додавання звороту стрижнів помітно наповнення формувальної суміші часточками кварцу, вільними від ЗК, сажистого вуглецю тощо. Ці часточки візуально мають округлу форму. Як видно із рис. 7.12 та за результатом гранулометричного аналізу (рис. 7.13), спостерігається збільшення середнього розміру часток порівняно із вихідною формувальною сумішшю, що виражено у збільшенні відсоткового вмісту фракцій розмірами 0,63 мм, 0,4 мм і 0,315 мм, порівняно із рис. 7.9.

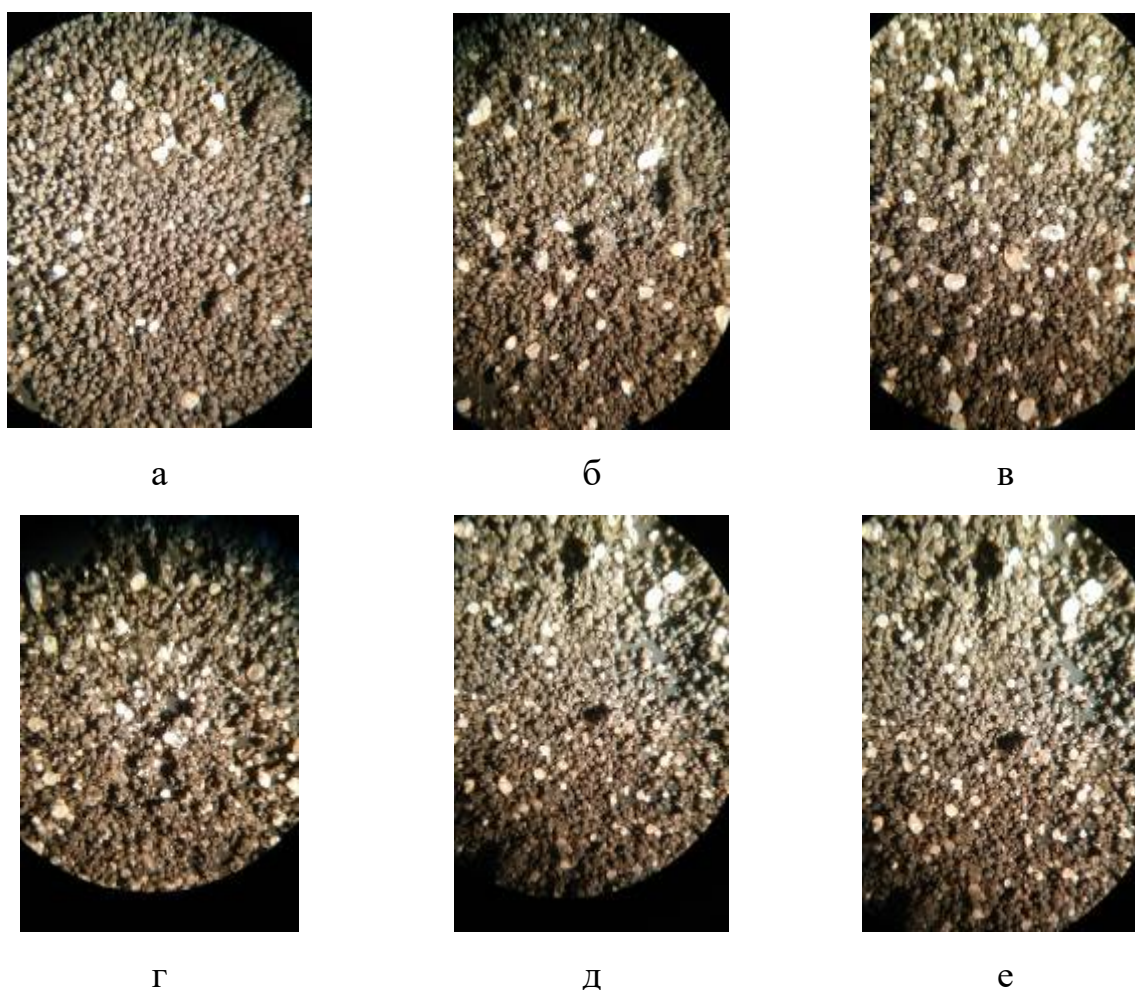


Рисунок 7.12 – Зміна вигляду суміші (збільшення у 8 разів) після додавання звороту стрижнів у кількості: а – 5%; б – 10%; в – 15%; г – 20%; д – 25%; е – 30%

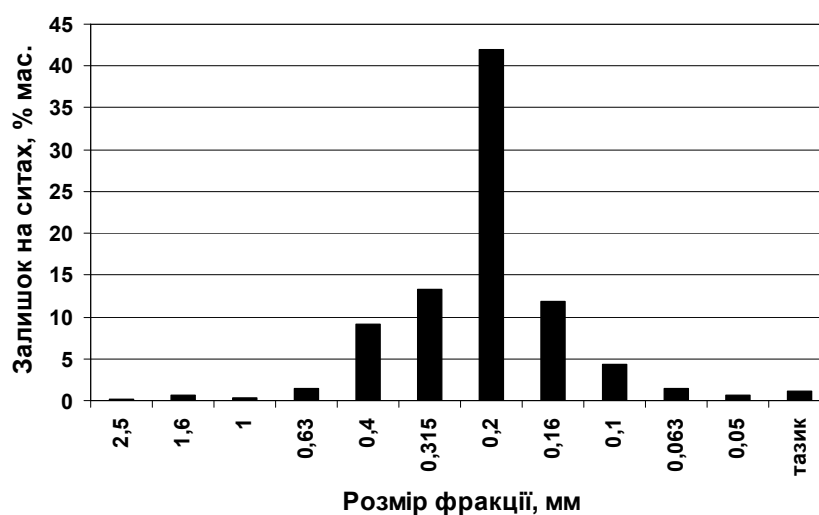


Рисунок 7.13 – Гранулометричний склад оборотної формувальної суміші після додавання 30% звороту стрижнів з кварцовим наповнювачем

Друга стрижнева суміш як наповнювач містить цирконовий зернистий концентрат, ситовий аналіз якого наведено на рис. 7.14.

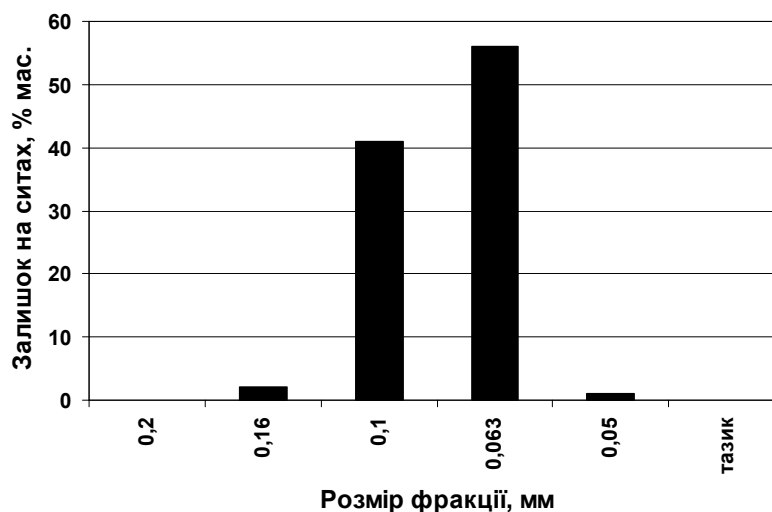


Рисунок 7.14 – Гранулометричний склад цирконового концентрату

Цирконовий концентрат, як встановлено за програмою «Gran N», має середній розмір зерен 0,09 мм, вміст глинястої складової у ньому – 0,96%.

Ситовий аналіз стрижневої суміші після вибивання із виливків наведено на рис. 7.15.

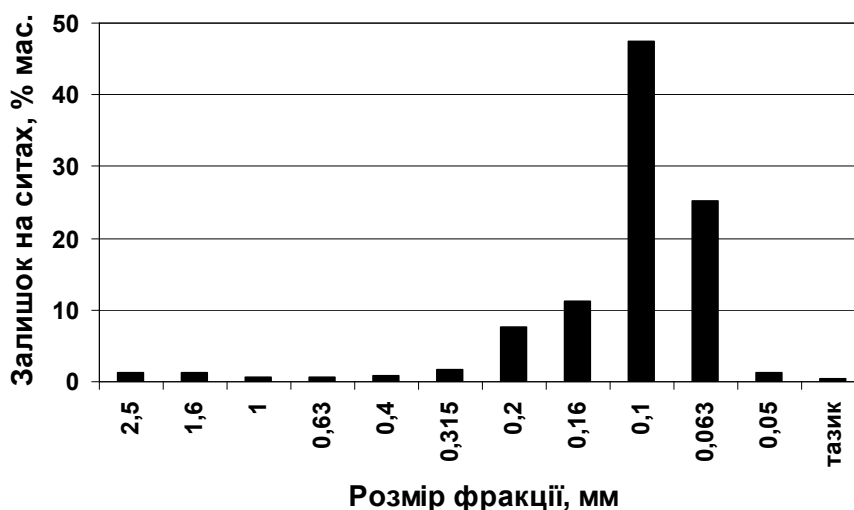


Рисунок 7.15 – Гранулометричний склад оборотної стрижневої суміші з цирконовим наповнювачем

Середній розмір часток стрижневої суміші, фото якої представлено на рис. 7.16, б, візуально більший, ніж у цирконового наповнювача (див. рис. 7.16, а) і складає 0,12 мм. Кількість глинястої складової – 1,54%.

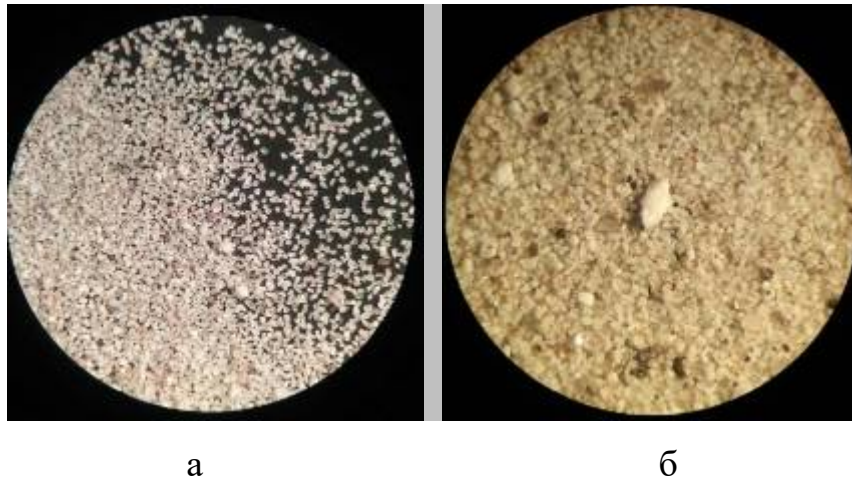


Рисунок 7.16 – Вигляд цирконового концентрату (а) і оборотної стрижневої суміші (б) під оптичним мікроскопом (збільшення у 8 разів)

До формувальної суміші поступово додавали зворот стрижнів у кількості по 5%. Паралельно із цим розраховували і додавали бентонітову глину марки П1Т<sub>1</sub> по 5% від доданого звороту стрижнів. Вологість підтримували в межах від 2,9 до 3,9%. Зміну зернового складу можна спостерігати на рис. 7.17.

Як витікає із зображення на рис. 7.17, в суміші помітні дрібні часточки циркону, розташовані серед більш крупних часток кварцової основи.

Діаграму гранулометричного складу формувальної суміші після додавання 30% звороту стрижнів наведено на рис. 7.18, із якого видно, що кількість дрібних фракцій (розмірами 0,1 і 0,063 мм) дійсно збільшилась. Основною фракцією, як і раніше, залишилась 0,2 мм.

Згідно сучасних уявлень про міцність зернистих матеріалів, якими є формувальні суміші, поєднання більш крупних із більш дрібними фракціями має призводити до підвищення загальної міцності за рахунок збільшення ступеню упаковки зерен наповнювача [82, 118].

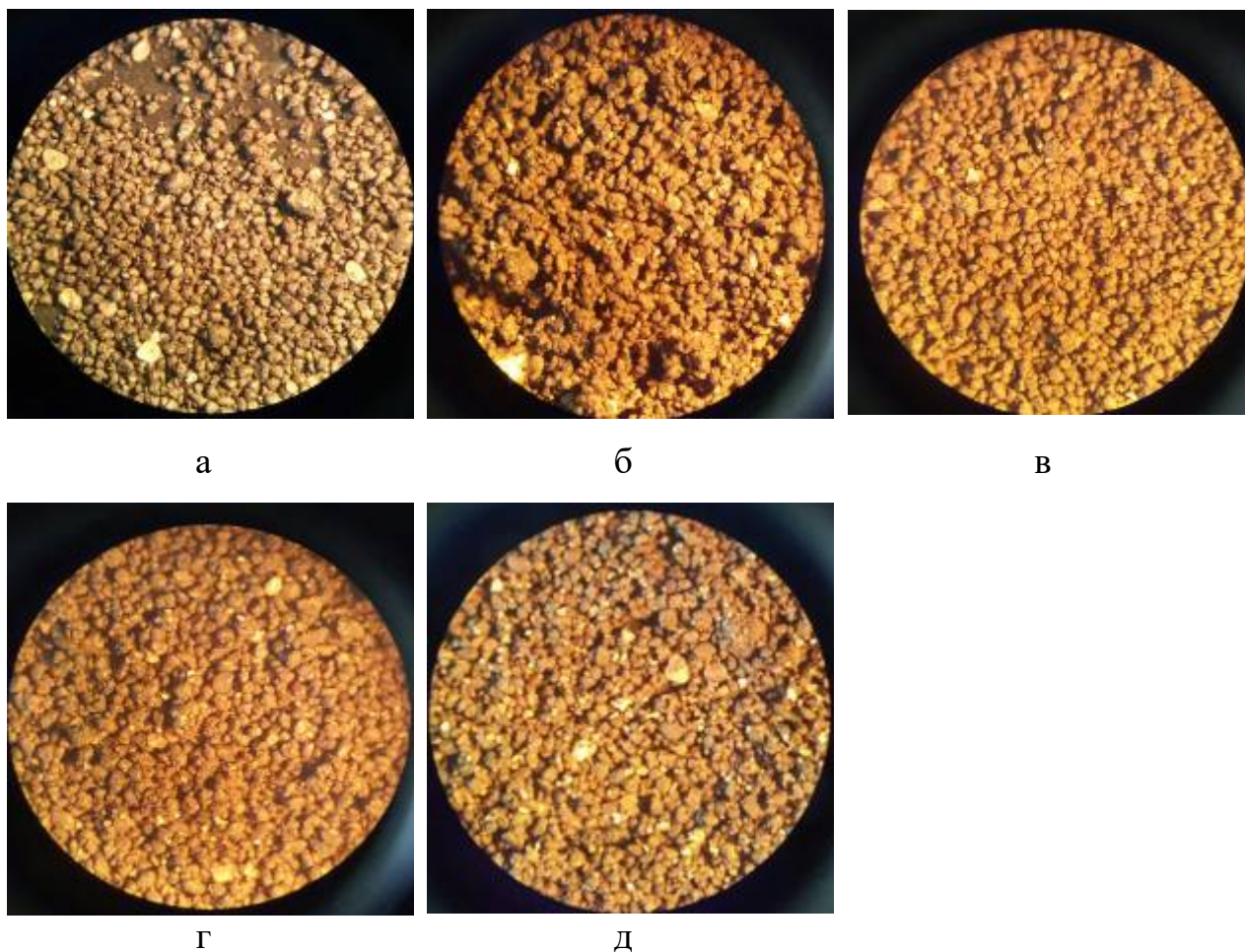


Рисунок 7.17 – Вигляд зернового складу формувальної суміші після додавання звороту стрижнів з цирконовим наповнювачем у кількості: а – 10%, б – 15%, в – 20%, г – 25%, д – 30% (збільшення у 8 разів)

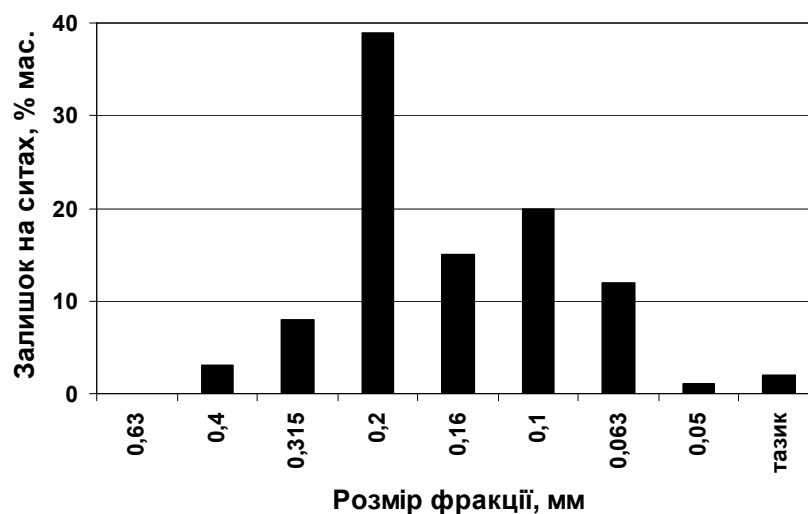


Рисунок 7.18 – Гранулометричний склад оборотної формувальної суміші після додавання 30% звороту стрижнів з цирконовим наповнювачем

Із проведених досліджень стає зрозумілим, що додавання звороту стрижнів із кварцовим наповнювачем збільшує середній розмір часток оборотної формувальної суміші. Додавання звороту стрижнів із цирконовим наповнювачем, навпаки, зменшує цей показник. Обидві стрижневі суміші внаслідок цього сприяють зменшенню коефіцієнтів однорідності.

### 7.2.3 Вплив добавок стрижневих сумішей на фізико-механічні властивості оборотної формувальної суміші

Залежність міцності зразків оборотної формувальної суміші після стандартного ущільнення від кількості добавок стрижневих сумішей наведено на рис. 7.19.

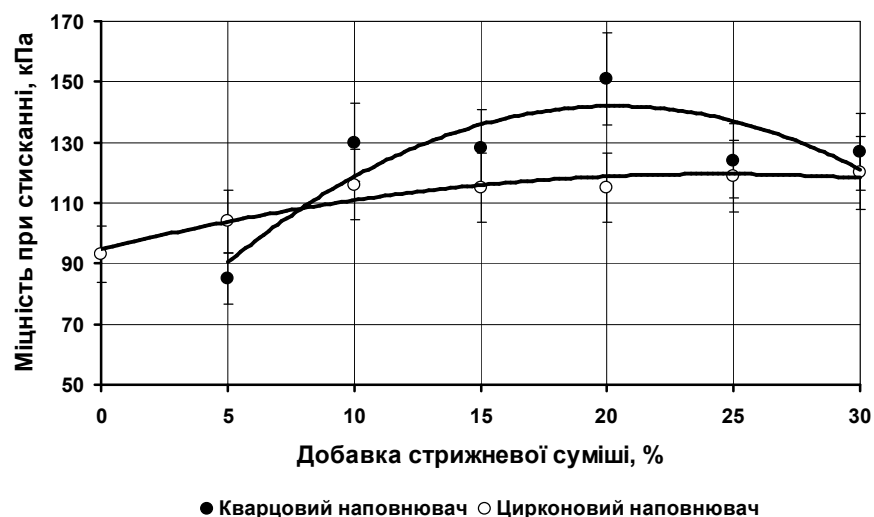


Рисунок 7.19 – Залежність міцності оборотної формувальної суміші від кількості добавок стрижневих сумішей

Як витікає з аналізу ходу залежностей на рис. 7.19, загальна міцність зростає після додавання до 20% стрижнів із кварцовим наповнювачем. Це пояснюється тим, що стрижнева суміш із кварцовим наповнювачем складається із більш крупних часточок, наближених до округлої форми. Такі часточки потребують зменшеної витрати глини.

Частки піску у складі цієї суміші майже не зазнали змін, як видно із зображення на рис. 7.20, оскільки ЗК (пірофосфат кремнію) розташовано тонким шаром на їх поверхні. Утворення цього ЗК відбувається у місцях контактів часток піску між собою, або у місцях контактів ортофосфорної кислоти із частинками пилоподібного кварцу, як показано на рис. 7.20. Решта поверхонь часток піску залишається вільною. Це зумовлює позитивний вплив на міцність оборотної суміші.

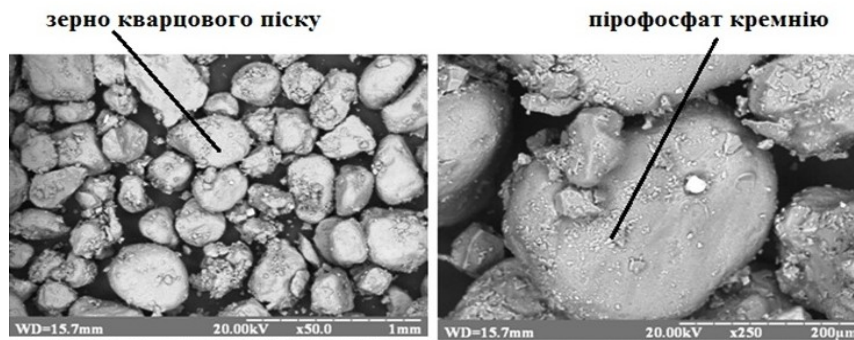


Рисунок 7.20 – Вигляд оборотної стрижневої суміші із пірофосфатом кремнію під растровим електронним мікроскопом

Монотонне зростання міцності після додавання суміші з цирконовим наповнювачем пояснюється поєднанням більш крупного (пісок формувальної суміші) і більш дрібного (циркон) наповнювачів та армуванням частками циркону міжзернових проміжків. Пірофосфат цирконію розташовується на поверхні часток циркону також тільки у тих точках, де відбулася хімічна взаємодія пилоподібного циркону з ортофосфорною кислотою, як видно із рис. 7.21. Тому негативного впливу на міцність формувальної суміші така добавка не чинить.

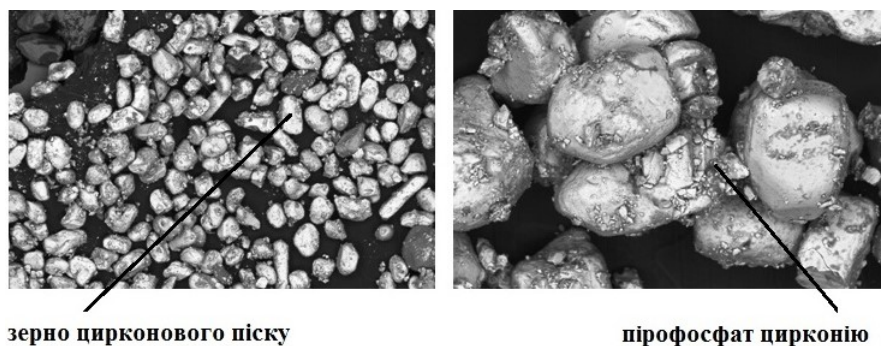


Рисунок 7.21 – Вигляд оборотної стрижневої суміші із пірофосфатом цирконію під растровим електронним мікроскопом

Поверхнева міцність після стандартного ущільнення залежно від кількості доданого звороту стрижнів також підвищується, що видно із зменшення відсотка обсипаємості на графічних залежностях, зображених на рис. 7.22.

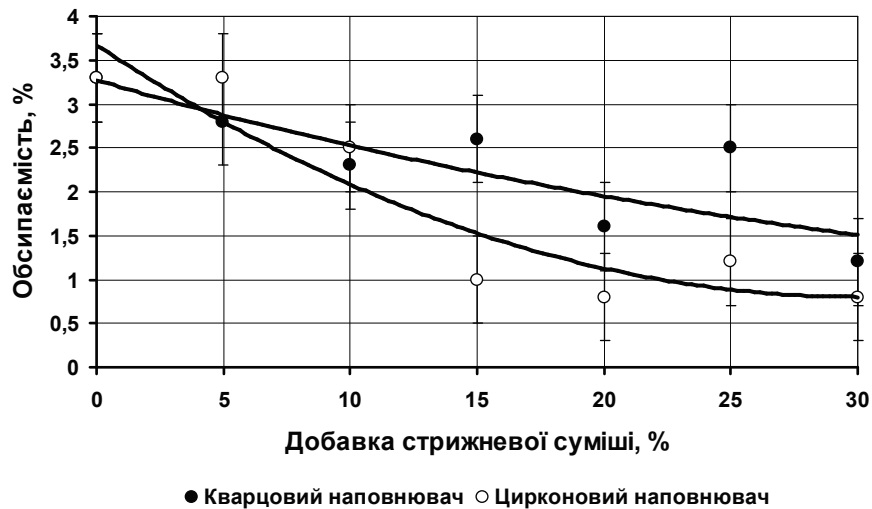


Рисунок 7.22 – Залежність обсипаємості оборотної формувальної суміші від кількості добавок стрижневих сумішей

Після додавання більше 15% стрижневої суміші з цирконовим наповнювачем обсипаємість не перевищує 1%. Це відбувається, по-перше, за рахунок збільшення загальної міцності, а по-друге, через позитивний вплив дрібних фракцій наповнювача на поверхневу міцність.

Вихідна суміш має газопроникність близько 160 од., як показано на рис. 7.23.

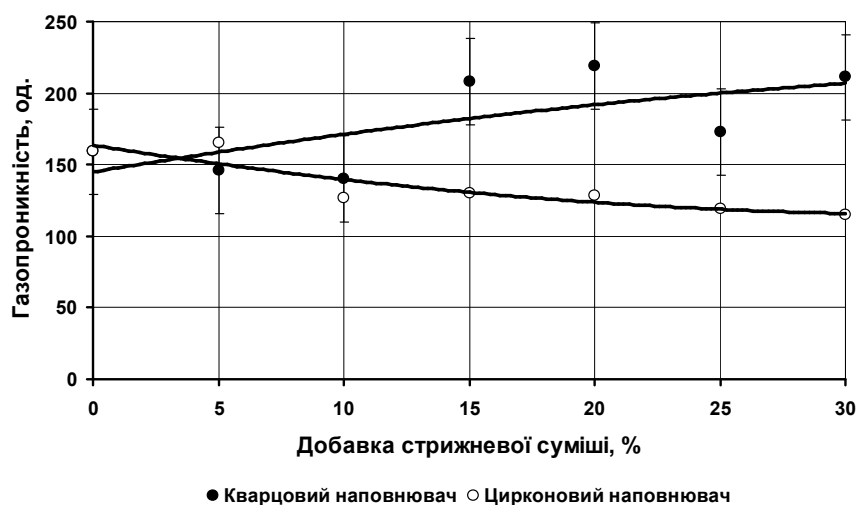


Рисунок 7.23 – Залежність газопроникності оборотної формувальної суміші від кількості добавок стрижневих сумішей



Додавання звороту стрижнів із кварцовим наповнювачем призвело до збільшення цієї характеристики. Це пов'язано з тим, що кількість часток крупнішої фракції збільшилась, що полегшує проходження повітря через форму.

Із збільшенням вмісту стрижневої суміші з цирконовим наповнювачем газопроникність навпаки монотонно знижується та при цьому залишається більшою 100 од. (див. рис. 7.23).

#### 7.2.4 Вплив добавок стрижневих сумішей на технологічні властивості оборотної формувальної суміші

Після додавання обох стрижневих сумішей текучість знижується, що можна спостерігати за графічними залежностями, наведеними на рис. 7.24.

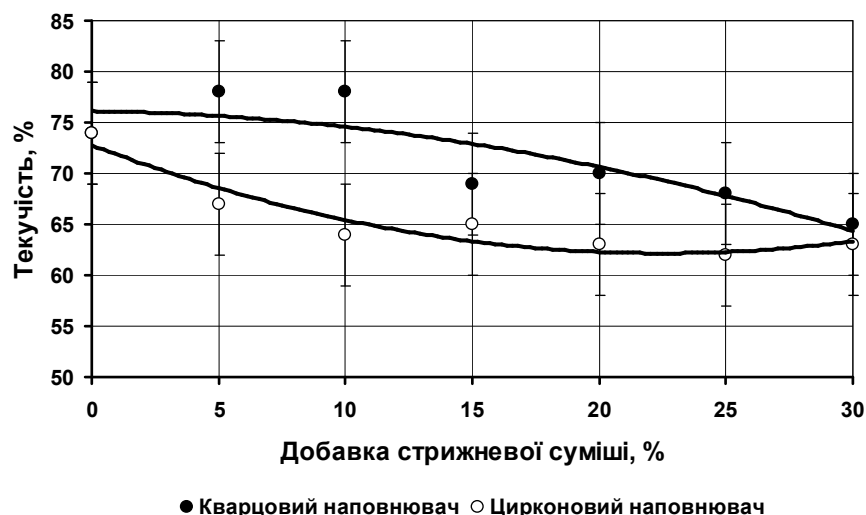


Рисунок 7.24 – Залежність текучості оборотної формувальної суміші від кількості добавок стрижневих сумішей

Частки стрижневої суміші значно відрізняються від часток формувальної, і тому для гомогенізації складу потрібно, очевидно, тривале перемішування. У дослідженні перемішування тривало 5 хв. Але текучість залишилась на технологічно достатньому рівні (більше 60%).

Зміна текучості після додавання звороту стрижнів з цирконовим наповнювачем є незначною. Оскільки кварц та циркон є наповнювачами

різної природи, то утворена суміш є неоднорідною і це стало причиною незначного зниження текучості. Але після додавання 10% звороту стрижнів текучість також стабілізується на рівні не менше 60%.

Ущільнювальність, у свою чергу, збільшується при додаванні звороту стрижнів до 15%, а при більшій кількості починає зменшуватись, як свідчать графічні залежності на рис. 7.25.

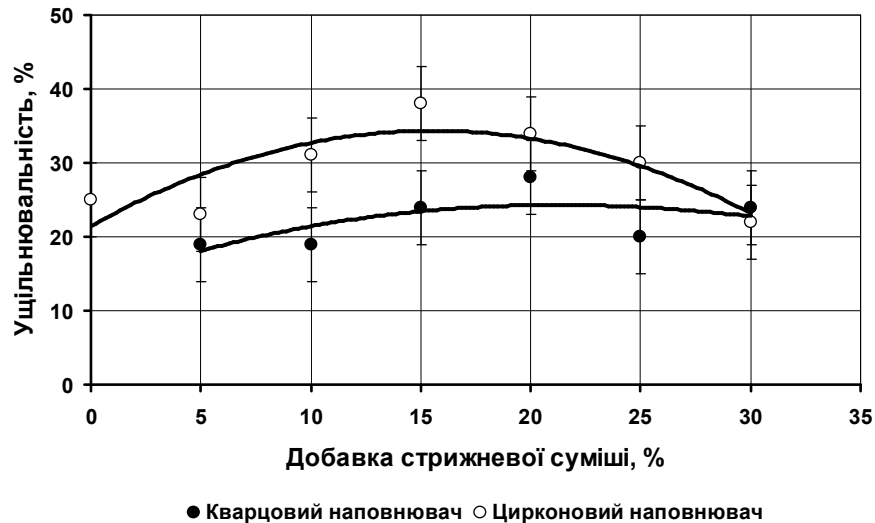


Рисунок 7.25 – Залежність ущільнювальності оборотної формувальної суміші від кількості добавок стрижневих сумішей

Оскільки частки циркону мають гладку поверхню, менше покриті глинястими плівками, то вони зменшують зусилля внутрішнього тертя суміші. Це призводить до того, що при стандартному ущільненні вона більшою мірою ущільнюється (див. рис. 7.25). Ця тенденція спостерігається при вмісті до 15% циркону. Надалі дрібні часточки цього наповнювача заповнюють міжзернові простори, що перешкоджає зменшенню об'єму суміші при накладенні навантаження, і ущільнювальність знижується.

Формувальність значною мірою залежить від вологості. В процесі експериментів вологість була майже незмінною, що і пояснює однакові або дуже близькі значення формувальності, як представлено на рис. 7.26. У свою чергу, графіки підтверджують, що додавання обидвох стрижневих сумішей не має значного впливу на цю властивість: значення формувальності підтримується на високому рівні (більше 70%).

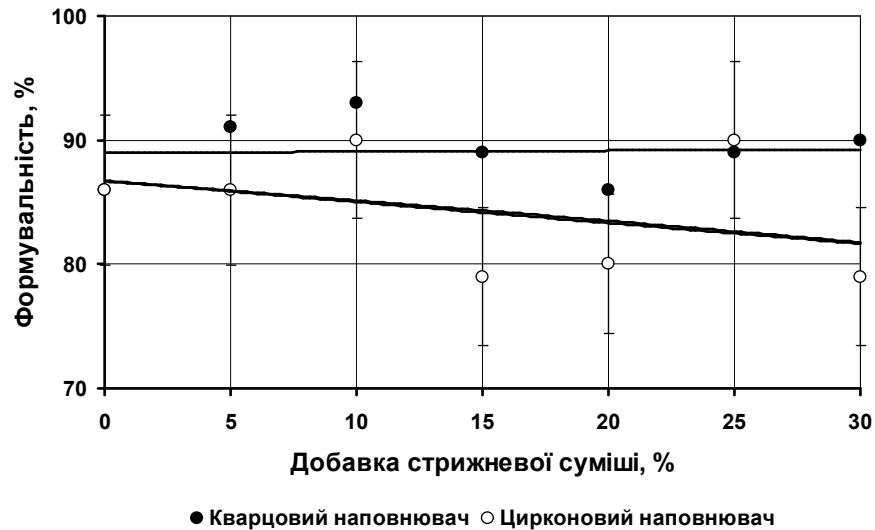


Рисунок 7.26 – Залежність формувальності оборотної формувальної суміші від кількості добавок стрижневих сумішей

За результатами дослідження впливу звороту стрижневих сумішей із пірофосфатами кремнію та цирконію на фізико-механічні та технологічні властивості формувальної суміші встановлено наступне. Добавки обидвох сумішей у кількості до 30% позитивно впливають на міцність та обсипаємість. Добавка суміші з пірофосфатом кремнію підвищує газопроникність, а з пірофосфатом цирконію – незначною мірою знижує її. Технологічні властивості після додавання звороту стрижнів майже не змінюються. Встановлені закономірності вказують на те, що оборотна формувальна суміш із додаванням до 30% звороту стрижнів залишається повністю придатною до використання на автоматичній формувальній лінії.

### **7.3 Класифікація зв'язувальних компонентів і сумішей за фізико-хімічними характеристиками**

#### **7.3.1 Систематизація процесів твердіння зв'язувальних компонентів і сумішей**

Успішна реалізація технологічних процесів виготовлення ливарних форм і стрижнів залежить від ступеню вивченості фізико-хімічних процесів, які призводять до їх твердіння. Для усіх існуючих ЗК процеси вивчено достатньою мірою, що дає змогу розробляти процеси виготовлення стрижнів (хімічне, теплове зміцнення тощо) та успішно керувати властивостями сумішей.

Місце розроблених у цій дисертації сумішей поки що не визначено. Встановлення фізико-хімічних особливостей їхнього твердіння важливо для прогнозування можливих способів формоутворення, галузі використання та технологічних обмежень у ливарних процесах.

Аналіз процесів твердіння розроблених сумішей неможливий без порівняння їх із поширеними аналогами, встановлення загальних закономірностей та принципів відмінностей.

У першу чергу слід зупинитися на термінології, запропонованій А.М. Ляссом: зворотний, проміжний та незворотний характер твердіння ЗК. До матеріалів з «проміжним» характером твердіння віднесено нафтові масла, комплексні ЗК на основі лігносульфонатів (ЛСТ) та полісахариди [10, 82]. Очевидно, до цієї категорії матеріали потрапили не на основі фізико-хімічних процесів твердіння, а за значеннями питомої міцності (0,3...0,5 МПа). ЗК з меншою питомою міцністю визначено як зворотні, а ЗК із більшою міцністю – як незворотні.

Така градація (на основі виключно числових показників) має ряд очевидних помилок: цемент потрапив до ЗК із зворотним твердінням, водорозчинний алюмінат натрію – до ЗК з незворотним твердінням. Масла потрапили у дві різні категорії, те ж саме стосується і ЛСТ.

Очевидним є те, що «проміжного» характеру твердіння принципово бути не може. Матеріал зміцнюється зворотно або незворотно. Розподіл ЗК на зворотний та незворотний характер твердіння зараз дуже умовний і потребує уточнення. Виходячи із наведеного, слід сформулювати наступні ознаки ЗК.

**ЗК із зворотним характером твердіння** – матеріал, який забезпечує повторне (багаторазове) зміцнення суміші, якщо він не був нагрітий до температури, за якої у його структурі відбулися незворотні процеси.

**ЗК із незворотним характером твердіння** – матеріал, який забезпечує одноразове зміцнення суміші.

На основі викладених у фундаментальних працях [10, 82, 83, 156] загальних принципів класифікації процесів твердіння ЗК та їх узагальнення, а також власних теоретичних та експериментальних досліджень, визначено наступні групи фізико-хімічних процесів.

**1. Полімеризація та поліконденсація.** Зв'язувальний компонент у вихідному стані являє собою мономер або олігомер. Внаслідок певного фізичного або хімічного впливу відбувається процес полімеризації з утворенням або без утворення побічних продуктів. Процес є незворотним, тому усі ЗК, у яких він відбувається, носять незворотний характер твердіння. Ця схема зміцнення характерна для органічних ЗК: синтетичних смол, рослинних, нафтових та сланцевих масел.

**2. Дегідратація.** Зв'язувальний компонент являє собою нерозчинний матеріал, який у поєднанні з водою утворює пасту або суспензію, здатну створювати адгезійні зв'язки з частками наповнювача. Поки суспензія утримує воду всередині, плівки ЗК є пластичними і м'якими. Після видалення вологи (як правило, при нагріванні) вони стають твердими і міцними. Така схема твердіння характерна для усіх типів формувальних глин і носить зворотний характер.

**3. Гідратація.** Зв'язувальний компонент являє собою матеріал, який під час взаємодії з водою утворює кристалогідрати. Кристалогідрати

зростаються і утворюють адгезійні зв'язки з наповнювачем та когезійні зв'язки між собою. Суміш твердне при нормальній температурі.

Ця схема твердіння характерна для цементів та гіпсу. Також за цією схемою можуть зміцнюватися суміші з неорганічними солями металів, але вони не набули поширення у ливарних технологіях.

**4. Кристалізація із розчину.** Зв'язувальний компонент являє собою розчин певного матеріалу. Процес твердіння полягає у виділенні цього матеріалу із розчину, подальшого зрощування і зміцнення плівок ЗК.

Утворені плівки ЗК можуть мати кристалічний або аморфний характер або складатися із кристалогідратів. Однак гідратація тут не є визначальним процесом, оскільки кристалогідрати не утворюються під час твердіння, а виділяються із розчину у готовому вигляді.

Процес кристалізації із розчину характерний для багатьох різних за хімічною природою ЗК. Усіх їх об'єднує те, що вони мають зворотний характер твердіння, оскільки додавання розчинника повертає затверділі плівки ЗК назад у розчин.

**4.1 Кристалізація із водного розчину** характерна для ЛСТ, полісахаридів, алюмінату натрію, сульфатів алюмінію та магнію, оксихлоридів та оксинітратів, триполіфосфату натрію (ТПФН), полівінілацетату.

У п. 5.5.3 було встановлено, що ЗК, синтезований із ТПФН і ортофосфорної кислоти (пірофосфат натрію), – також водорозчинний матеріал, здатний повторно зміцнювати суміш. Особливістю сумішопріготування є те, що порошковий ЗК змішується з наповнювачем і з водою. Утворюючи розчин, він покриває частки наповнювача, а після нагрівання кристалізується із розчину. Отже, він відноситься до цієї групи.

Також встановлено здатність до повторного зміцнення ЗК, синтезованих із ортофосфорної кислоти та сульфатів алюмінію і марганцю. Процес сумішопріготування та теплового зміцнення стрижнів аналогічний.

**4.2 Кристалізація із органічного розчину** характерна для бітумів, пеків, полівінілбутиралу, полістиролу. Видалення органічного розчинника може відбуватися як при нормальній температурі, так і при нагріванні. Повторне додавання розчинника переводить ЗК назад у розчин, тому ці ЗК відносяться також до зворотного характеру твердіння.

**4.3 Кристалізація із кислотного розчину** характерна для фосфатних ЗК (алюмофосфатного, алюмохромфосфатного, алюмоборфосфатного та інших) під час теплового сушіння. Ці ЗК являють собою розчини фосфатів алюмінію, хрому та інших елементів у фосфорній кислоті. Під час нагрівання фосфати виділяються із розчину, плівки ЗК зміцнюються. При повторному додаванні кислоти ЗК повертається у стан розчину. Цей факт підтверджено у 5 розділі в результаті експериментів із використанням ортофосфорної кислоти і  $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ .

**5. Гелеутворення.** Зв'язувальний компонент являє собою мономер або золь, який під дією фізичних, хімічних чинників або самоплинно переходить у твердий стан (гель). Схема твердіння характерна для рідкого скла, незалежно від режимів зміцнення сумішей, та інших золів кремнієвої кислоти – кремнезолу та етилсилікату. Також гелеутворення відбувається із ЛСТ у разі використання затверджувачів, які містять  $\text{CrO}_3$ .

**6. Хімічний синтез.** Зв'язувального компонента у суміші під час її приготування немає. Він утворюється внаслідок хімічного процесу між компонентами суміші.

Таку схему зміцнення реалізовано у дисертації. Це в першу чергу суміш, яка зміцнюється при нормальній температурі внаслідок взаємодії ортофосфорної кислоти й алюмінієвої пудри. У роботі також отримано ЗК із ортофосфорної кислоти і кварцу, який утворюється при нагріванні до 300...320 °С і являє собою пірофосфат кремнію. Також отримано ЗК із ортофосфорної кислоти і циркону, який утворюється при нагріванні до 320...350 °С і являє собою пірофосфат цирконію. Вказані ЗК мають незворотний характер твердіння.

ЗК, синтезовані із ортофосфорної кислоти та неорганічних солей лужних металів (NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, KBr) мають зворотний характер твердіння в силу розчинності фосфатів натрію і калію.

**7. Кристалізація із розплаву.** Процес характерний для композицій неорганічних солей металів та солекераміки. Суміш солей з наповнювачем або без нього розплавляють, після чого вона кристалізується і зміцнюється внаслідок цього. Процес є зворотним, а усі сольові композиції – водорозчинними.

На основі проведеної систематизації удосконалено і доповнено систему класифікації ЗК і сумішей на їх основі.

### **7.3.2 Класифікація зв'язувальних компонентів за хімічною природою та питомою міцністю**

За основу прийнято класифікаційну схему А. М. Лясса, яку модифіковано наступним чином:

- вилучено термін «проміжний характер твердіння»;
- уточнено питому міцність наступних ЗК: алюмінат натрію, фосфати Fe і Mg, сульфати Al і Mg;
- ЗК розташовано згідно із визначеними у п. 7.3.1 ознаками зворотного та незворотного характеру твердіння;
- ЗК із зворотним і незворотним характером твердіння розділено на три групи за питомою міцністю.

Оновлену класифікацію сучасних ЗК (включаючи створені у цій роботі, які виділено жирним шрифтом) наведено у табл. 7.3.



Доповнена системна класифікація зв'язувальних матеріалів для ливарного  
виробництва

Характер твердіння	Питома міцність, МПа	Клас А (органічні неводні )	Клас Б (органічні водні)	Клас В (неорганічні)
Незворотне	висока >0,5	– синтетичні смоли неводні – рослинні олії	– синтетичні смоли водні – етилсилікат	– рідке скло – кремнезоль – <b>пірофосфат Si</b> – <b>пірофосфат Zr</b> – <b>фосфати Al<sup>1</sup></b>
	середня 0,3...0,5	– нафтові масла – сланцеві масла – рослинні та тваринні жири – полівініл-бутираль	– полівініл-ацетат	– фосфати Fe, Mg
	низька <0,3	– полістирол	– ЛСТ <sup>2</sup>	– цементи – гіпс
Зворотне	висока >0,5	–	–	– сольові, солекерамічні ЗК – металофосфати <sup>3</sup> – рідке скло <sup>4</sup> – <b>пірофосфат Na</b> – <b>фосфати Na, K</b> – <b>фосфосульфати Al, Mn</b>
	середня 0,3...0,5	–	– полісахариди	– триполіфосфат Na – сульфати Al і Mg – оксихлорид Al – оксинітрати Al, Ca, Cr
	низька <0,3	– пеки – бітуми	– ЛСТ <sup>2</sup>	– глина каолінова – глина бентонітова – глина полімінеральна – органофільний бентоніт – алюмінат Na

Примітки:

1. Фосфати алюмінію, отримані з алюмінієвої пудри, алюмосилікатів або нітрату алюмінію.
2. Технічний лігносульфонат зворотно твердне внаслідок теплового сушіння або незворотно у разі використання затверджувача оксиду хрому.
3. До металофосфатів із зворотним твердінням відносяться АФС, АХФС та інші готові фосфатні ЗК без використання хімічних затверджувачів.
4. Рідке скло має зворотний характер твердіння за умови дегідратації.

### 7.3.3 Класифікація сумішей за процесами твердіння

Розроблено класифікацію формувальних і стрижневих сумішей, яка охоплює усі відомі на сьогодні процеси їх твердіння, представлені у табл. 7.4. Суміші, які розроблено в дисертації, виділено жирним шрифтом.

Таблиця 7.4

Класифікація формувальних і стрижневих сумішей за процесами твердіння

Інд.	Характер твердіння	Зв'язувальні компоненти	Затверджувач або режим зміцнення
1	2	3	4
1.	Полімеризація (поліконденсація)	– синтетичні смоли	– кислоти, аміни, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , ефіри; – нагрівання 200...250 °С
		– рослинні олії – нафтові масла – сланцеві масла – рослинні та тваринні жири	– нагрівання 180...240 °С
2.	Дегідратація	– глина бентонітова	– нагрівання 150...180 °С
		– глина каолінова	– нагрівання 200...350 °С
		– глина полімінеральна	– нагрівання 200...350 °С
		– рідке скло	– нагрівання 50...350 °С
3.	Гелеутворення	– рідке скло	– CO <sub>2</sub> , двокальцієві силікати, ефіри;
		– кремнезоль	– ефіри, нагрівання 200...220 °С
		– ЛСТ	– CrO <sub>3</sub>
		– етилсилікат	– вода
4.	Гідратація	– цемент	– вода
		– гіпс	– вода
		– неорганічні солі	– вода
5.	Кристалізація із розчину:  Водні розчини	– полісахариди	– нагрівання 160...220 °С
		– ЛСТ	– нагрівання 180 °С
		– алюмінат Na	– нагрівання 150...200 °С
		– сульфати Al і Mg	– нагрівання 150...200 °С
		– оксихлорид Al	– самотвердні
		– оксинітрати Al, Ca, Cr	– самотвердні
		– триполіфосфат Na	– нагрівання 120...160 °С
		– полівінілацетат (ПВА)	– самотвердні
		– <b>пірофосфат Na</b>	– нагрівання 150 °С
		– <b>фосфосульфат Mn</b>	– нагрівання 150 °С
– <b>фосфосульфат Al</b>	– нагрівання 200 °С		

## Продовження табл. 7.4

1	2	3	4
	Органічні розчини	– пеки, бітуми	– нагрівання 200...250 °С
		– полівінілбутираль (ПВБ)	– самотвердні
		– полістирол	– нагрівання 150...180 °С
	Кислотні розчини	- металофосфатні ЗК	– нагрівання 150...300 °С
6.	Хімічний синтез	– фосфати Fe і Mg	– Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MgO
		– <b>пірофосфат Si</b>	– нагрівання 300 °С
		– <b>пірофосфат Zr</b>	– нагрівання 350 °С
		– <b>фосфати Na, K</b>	– нагрівання 250...300 °С
		– <b>фосфати Al із нітрату Al або алюмосилікатів</b>	– нагрівання 200...300 °С
		– <b>фосфат Al</b>	– алюмінієва пудра
7.	Розплавлення і кристалізація	– сольові ЗК – солекерамічні ЗК – борна кислота	– плавлення або спікання при 500...1000 °С

Вибір процесів сумішопріготування і виготовлення ливарних стрижнів доцільно здійснювати на основі розроблених класифікаційних ознак, тому що вони дають вичерпну інформацію щодо природи і фізико-хімічних особливостей ЗК – як уже відомих, так і створених у цій роботі.

#### 7.4 Економічна ефективність розроблених матеріалів і технологій

У табл. 7.5 за відомою вартістю компонентів, використовуючи результати визначення рецептур (див. розділ 6) визначено собівартість кожної із розроблених у дисертації сумішей.

Таблиця 7.5

#### Собівартість 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	2	3	4	5
1	Кислота ортофосфорна (85%)	35	36,00	1 260
	Кварц пилоподібний	65	2,50	160
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	900	0,50	450
	<b>Разом</b>			<b>1 870</b>
2	Кислота ортофосфорна (85%)	30	36,00	1 080
	Циркон пилоподібний	70	25,00	1 750
	Пісок цирконовий	900	7,00	6 300
	<b>Разом</b>			<b>9 130</b>
3	Кислота ортофосфорна (85%)	45	36,00	1 620
	Дистен-силіманіт	5	11,00	60
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	950	0,50	480
	<b>Разом</b>			<b>2 160</b>

Продовження табл. 7.5

1	2	3	4	5
4	Кислота ортофосфорна (85%)	35	36,00	1 260
	Пудра алюмінієва ПАП 1	15	160,00	2 400
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	950	0,50	480
	<b>Разом</b>			<b>4 140</b>
5	Кислота ортофосфорна (50%)	45	23,00	1 035
	Нітрат алюмінію	5	140,00	700
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	950	0,50	480
	<b>Разом</b>			<b>2 215</b>
6.1	Кислота ортофосфорна (85%)	7	36,00	252
	Сульфат алюмінію	63	11,00	693
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	930	0,50	465
	<b>Разом</b>			<b>1 410</b>
6.2	Кислота ортофосфорна (85%)	27	36,00	972
	Сульфат алюмінію	3	11,00	33
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	970	0,50	485
	<b>Разом</b>			<b>1 490</b>
7	Кислота ортофосфорна (85%)	35	36,00	1 260
	Хлорид натрію	15	15,00	225
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	950	0,50	480
	<b>Разом</b>			<b>1 965</b>
8	Кислота ортофосфорна (85%)	8	36,00	288
	Триполіфосфат натрію	42	40,00	1 680
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	950	0,50	480
	<b>Разом</b>			<b>2 448</b>
9	Кислота ортофосфорна (85%)	40	36,00	1 440
	Хлорид калію	10	11,00	110
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	950	0,50	480
	<b>Разом</b>			<b>2 030</b>
10	Кислота ортофосфорна (85%)	35	36,00	1 260
	Бромід калію	15	25,00	375
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	950	0,50	480
	<b>Разом</b>			<b>2 115</b>
11	Кислота ортофосфорна (85%)	5	36,00	1 260
	Сульфат марганцю	25	25,00	625
	Вод. розчин NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (25%)	50	60,00 / 4	750
	Пісок кварцовий 3K <sub>5</sub> O <sub>3</sub> 025	920	0,50	460
	<b>Разом</b>			<b>2 995</b>
12	Кислота ортофосфорна (85%)	120	36,00	4 320
	Гідроксид алюмінію	160	28,00	4 480
	Глина каолінова	120	3,50	420
	Кварц пилоподібний	600	2,50	1 500
	<b>Разом</b>			<b>10 720</b>

У табл. 7.6 наведено результати розрахунку собівартості 1 тонни традиційних сумішей: для виготовлення стрижнів у гарячому оснащенні (з кварцовим та цирконовим наповнювачами), для виготовлення стрижнів у холодному оснащенні, а також суміші для виготовлення керамічних оболонкових форм для лиття за моделями, що витоплюються.

Таблиця 7.6

## Собівартість промислових сумішей

Компонент суміші	Кількість в розрахунку на 1 т суміші, кг	Вартість за 1 кг, грн.	Вартість компонента в суміші, грн
<b>Суміш для виготовлення стрижнів у гарячому оснащенні (кварц. наповнювач)</b>			
Смола КФ-90	30	60,00	1 800
Затверджувач КЧ-41	5	30,00	150
Пісок кварцовий групи 1К <sub>1</sub> або 2К <sub>1</sub>	965	1,10	1062
<b>Разом</b>			<b>3012</b>
<b>Суміш для виготовлення стрижнів у гарячому оснащенні (циркон. наповнювач)</b>			
Смола КФ-90	30	60,00	1 800
Затверджувач КЧ-41	5	30,00	150
Пісок цирконовий	965	7,00	6 755
<b>Разом</b>			<b>9 705</b>
<b>Суміш для виготовлення стрижнів у холодному оснащенні (Cold-Vox-Amin-процес)</b>			
Смола поліуретанова	8	166,00	1 328
Поліізоціанат	8	45,00	360
Триетиламін	1	86,00	86
Пісок кварцовий групи 1К <sub>1</sub> або 2К <sub>1</sub>	983	1,10	1081
<b>Разом</b>			<b>2 855</b>

У табл. 7.7 наведено порівняння собівартості розроблених сумішей із промисловими аналогами та визначено очікуваний економічний ефект.

Таблиця 7.7

Порівняння собівартості розроблених стрижневих сумішей з традиційними та економічний ефект на тону литва

Індекс за табл. 7.5	Склад суміші	Вартість 1 т суміші, грн.	Відносна вартість, % <sup>1</sup>	Економічний ефект на 1 т литва, грн.
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + пилоподібний кварц + кварцовий пісок	1 870	62,1	571
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + пилоподібний циркон + цирконовий пісок	9 130	94,1 <sup>2</sup>	387
3	Суспензія дистен-силіманіту в H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + кварцовий пісок	2 160	71,7	426
5	Розчин нітрату алюмінію в H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + кварцовий пісок	2 215	73,5	398
6.1	Сухий ЗК на основі сульфату алюмінію та H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + кварцовий пісок	1 410	46,8	801
6.2	Розчин сульфату алюмінію в H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + кварцовий пісок	1 490	49,5	761
7	Розчин хлориду натрію в H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + кварцовий пісок	1 965	65,2	523
8	Сухий ЗК на основі триполіфосфату натрію та H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + кварцовий пісок	2 448	81,3	282
9	Розчин хлориду калію в H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + кварцовий пісок	2 030	67,4	491
10	Розчин броміду калію в H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + кварцовий пісок	2 115	70,2	449
11	Сухий ЗК на основі сульфату марганцю та H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + кварцовий пісок	2 995	99,4	9

Примітки:

1. Відносну вартість усіх сумішей розраховано порівняно із піщано-смоляною сумішшю теплового зміцнення (див. табл. 7.6) із кварцовим наповнювачем.
2. Відносну вартість суміші №2 розраховано порівняно із піщано-смоляною сумішшю теплового зміцнення (див.табл. 7.6) із цирконовим наповнювачем
3. В розрахунках прийнято витрату стрижневої суміші 500 кг на тону литва.

## 7.5 Екологічні характеристики розроблених стрижневих сумішей

Стрижневі суміші з відомими фосфатними ЗК мають екологічні переваги. Створені у цій роботі нові ЗК принципово відрізняються за схемами отримання, хімічним складом та механізмом твердіння, а тому їх екологічність необхідно підтвердити. Загальноприйнятими характеристиками, за якими оцінюють екологічність формувальних та стрижневих сумішей, є класи хімічної небезпеки матеріалів, гранично допустимі концентрації газоподібних викидів, загальний обсяг і хімічний склад газоподібних викидів.

Для встановлення загального обсягу виділення газоподібних продуктів із формувальних та стрижневих сумішей з поширеними органічними ЗК, які є аналогами розроблених у роботі сумішей, використано інформацію [419-421]. Окремо визначено обсяги шкідливих викидів на етапах приготування сумішей, виготовлення та зміцнення (холодного або теплового) стрижнів, заливання форм та кристалізації виливків. Для порівняння вибрано суміші з наступними органічними ЗК:

- смоли марок КФ-90 і Фурітол-107 (карбамідо-фуранові), які використовують у складі ХТС для виготовлення ливарних форм і стрижнів;
- смола марки ОФ-1 (фенол-формальдегідна), яку використовують у складі ХТС для виготовлення ливарних форм і стрижнів;
- смоли ФМЛ і СФ-480 (фенол-формальдегідні), які використовують для виготовлення стрижнів та оболонкових форм у гарячому оснащенні;
- порошкова смола СФП-015 (фенол-формальдегідна), яку використовують для виготовлення оболонкових форм та стрижнів у гарячому оснащенні;
- КО (побічний продукт виробництва жирних кислот) – для виготовлення стрижнів, які тверднуть при нагріванні;
- УСК (побічний продукт перероблення нафти) – для виготовлення стрижнів, які тверднуть при нагріванні;

– ЛСТ (лігносульфонат технічний, побічний продукт виробництва целюлози) – для виготовлення стрижнів, які тверднуть при нагріванні.

З метою приведення розрахункового обсягу шкідливих викидів до обсягів литва прийнято середньостатистичну витрату стрижневої суміші 500 кг на тонну придатного литва. Розрахунок газових виділень на етапі сумішоприготування наведено в табл. 7.8, на етапі заповнення стрижневих ящиків і твердіння сумішей – в табл. 7.9, на етапі заливання – в табл. 7.10.

Порівняння даних цих трьох таблиць вказує на те, що максимальна кількість газоподібних виділень спостерігається на етапі заливання, але суміші із синтетичними смолами утворюють шкідливі викиди на усіх трьох етапах. При цьому в повітря робочої зони виділяються газоподібні сполуки, які мають I і II класи хімічної небезпеки.

Загальні (сумарні) обсяги газоподібних викидів для усіх сумішей наведено у табл. 7.11. В цій же таблиці наведено результати розрахунків їх газотвірної здатності. Оскільки основу газової атмосфери, яка утворюється в суміші, за даними цієї таблиці складає оксид вуглецю, для розрахунку взято його молекулярну масу – 44 г/моль. Також враховано, що під час нагрівання об'єм газової атмосфери значною мірою збільшується. Для порівняння розрахункових даних із результатами експериментального визначення газотвірної здатності, яке здійснювали при температурі 900...1000 °С, визначено, що об'єм газової атмосфери при цій температурі зростає у 4,0 рази. Таким чином, 1 моль газу займає об'єм 89600 см<sup>3</sup>, що і враховано у формулі (7.4). Таким чином, газотвірна здатність суміші дорівнює:

$$\Gamma = \frac{m_{\Gamma} \cdot 89600}{M_{CO_2} \cdot 500000}, \quad (7.4)$$

де  $\Gamma$  – газотвірна здатність суміші, см<sup>3</sup>/г;

$m_{\Gamma}$  – сумарна кількість газів за даними табл. 7.11, г;

$M_{CO_2}$  – молекулярна маса газу, який переважає, г/моль;

500000 – витрата стрижневої суміші на тонну придатного литва, г.



Таблиця 7.8

## Розрахунок обсягів шкідливих викидів на етапі сумішопріготування

Шкідливі газоподібні речовини			Обсяги викидів для сумішей із зв'язувальними компонентами								
назва	гранично допустима концентрація, мг/м <sup>3</sup>	клас хімічної небезпеки	фурітол 107	ОФ-1	КО	ЛСТ	УСК	СФ-480	ФМЛ	СФП-015	КФ-90
Фенол	0,3	II	–	0,02	–	–	–	0,03	0,02	0,45	–
Формальдегід	0,5	II	–	0,08	–	–	–	0,02	0,01	0,65	0,01
Фурфурол	0,5	II	0,03	–	–	–	–	–	–	–	0,17
Метанол	5,0	III	1,5	0,2	–	–	–	0,5	0,05	–	0,17
Аміак	20,0	IV	–	–	–	–	–	–	–	0,08	–

Примітки: 1. Результати розрахунків представлено у грамах на тонну придатного литва.

- В розрахунках прийнято витрату стрижневої суміші 500 кг на тонну придатного литва.
- В розрахунках прийнято тривалість сумішопріготування 120 с.
- Статистичні дані по шкідливих викидах взято із табл. X.5, X.9 [419].

Таблиця 7.9

## Розрахунок обсягів шкідливих викидів на етапі виготовлення і твердіння ливарних стрижнів

Шкідливі газоподібні речовини			Обсяги викидів для сумішей із зв'язувальними компонентами								
назва	гранично допустима концентрація, мг/м <sup>3</sup>	клас хімічної небезпеки	фурітол 107	ОФ-1	КО	ЛСТ	УСК	СФ-480	ФМЛ	СФП-015	КФ-90
Фенол	0,3	II	–	0,01	–	–	–	24,3	11,2	93,4	–
Формальдегід	0,5	II	0,05	–	17,9	5,9	13,7	3,0	9,8	53,8	14,9
Фурфурол	0,5	II	0,01	–	5,2	5,1	3,0	–	–	–	141,6
Метанол	5,0	III	0,06	0,01	105,5	85,6	85,7	18,2	20,0	46,3	3,0
Акролеїн	0,2	I	–	–	31,9	–	20,5	–	–	–	–
Аміак	20,0	IV	–	–	–	–	–	0,8	–	819	–
Ацетон	200,0	IV	–	1,43	–	–	–	–	–	–	–

Примітки: 1. Результати розрахунків представлено у грамах на тонну придатного литва.

- В розрахунках прийнято витрату стрижневої суміші 500 кг на тонну придатного литва, продуктивність змішувача аналогічна.
- В розрахунках прийнято наступну тривалість зміцнення стрижнів: із ХТС 1800 с, із тепловим сушінням (КО, УСК, ЛСТ) – 3600 с, у гарячому оснащенні 300 с.
- Статистичні дані по шкідливих викидах взято із табл. X.6, X.7, X.10 [419], для смоли СФП-015 – із табл. 1.13 [420], для ОФ-1 по ацетону – із табл. 1.9 [420]

Таблиця 7.10

## Розрахунок обсягів шкідливих викидів на етапі заливання форм

Шкідливі газоподібні речовини			Обсяги викидів для сумішей із зв'язувальними компонентами								
назва	гранично допустима концентрація, мг/м <sup>3</sup>	клас хімічної небезпеки	фурітол 107	ОФ-1	КО	ЛСТ	УСК	СФ-480	ФМЛ	СФП-015	КФ-90
Фенол	0,3	II	–	329	–	–	–	47	48	47	2,7
Формальдегід	0,5	II	–	14	–	–	–	–	–	–	–
Фурфурол	0,5	II	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Метанол	5,0	III	–	210	–	–	–	–	–	–	–
Оксиди вуглецю	20,0	III	3875	8750	4905	2640	8280	6750	4100	2400	48,7
Метан	300,0	IV	–	–	898	260	898	–	–	–	–
Аміак	20,0	IV	639	–	–	–	–	105	274	610	–
Ціаніди	0,3	II	220	–	–	–	–	44	412	169	750
Бензол	5,0	II	–	2640	–	–	–	–	–	–	–

Примітки:

1. Результати розрахунків представлено у грамах на тонну придатного литва.
2. В розрахунках прийнято витрату стрижневої суміші 500 кг на тонну придатного литва.
3. Статистичні дані по шкідливих викидах взято із табл. X.8, X.11 [419], для смоли СФ-015 – із табл. 1.13 [420], для ОФ-1 – із табл. 1.9 [420]

Таблиця 7.11

## Розрахунок сумарних обсягів шкідливих викидів

Шкідливі газоподібні речовини			Обсяги викидів для сумішей із зв'язувальними компонентами								
назва	гранично допустима концентрація, мг/м <sup>3</sup>	клас хімічної небезпеки	фурітол 107	ОФ-1	КО	ЛСТ	УСК	СФ-480	ФМЛ	СФП-015	КФ-90
Фенол	0,3	II	–	329,3	–	–	–	71,33	59,22	140,85	2,7
Формальдегід	0,5	II	0,05	14,08	17,9	5,9	13,7	3,02	9,81	54,45	14,91
Фурфурол	0,5	II	0,04	–	5,2	5,1	3,0	–	–	–	141,77
Метанол	5,0	III	1,56	210,21	105,5	85,6	85,7	18,7	20,05	46,3	3,17
Оксиди вуглецю	20,0	III	3875	8750	4905	2640	8280	6750	4100	2400	4870
Метан	300,0	IV	–	–	898	260	898	–	–	–	–
Акролеїн	0,2	I	–	–	31,9	–	20,5	–	–	–	–
Аміак	20,0	IV	639	–	–	–	–	105	274	610	–
Ціаніди	0,3	II	220	–	–	–	–	44	412	169	750
Ацетон	200,0	IV	–	1,43	–	–	–	–	–	–	–
Бензол	5,0	II	–	2640	–	–	–	–	–	–	–
<b>Разом</b>			<b>4736</b>	<b>11945</b>	<b>5964</b>	<b>2997</b>	<b>9301</b>	<b>6992</b>	<b>4875</b>	<b>3421</b>	<b>5783</b>
<b>Газотвірність, см<sup>3</sup>/г</b>			<b>19,3</b>	<b>48,6</b>	<b>24,3</b>	<b>12,2</b>	<b>37,9</b>	<b>28,5</b>	<b>19,9</b>	<b>13,9</b>	<b>23,6</b>

Примітка. Для розрахунку газотвірності взято наступні параметри:

- основний газ: CO<sub>2</sub> (молекулярна маса 44 г/моль);
- витрата стрижневої суміші на тону придатного литва – 500 кг;
- об'єм одного моля газу в 4 рази більший, ніж за н. у. – тобто 89600 см<sup>3</sup>.

Крім сумішей з органічними ЗК, наведеними у табл. 7.8, 7.9, 7.10 та 7.11, для порівняння додано суміші з неорганічними ЗК (рідким склом та металофосфатами) та статистичні дані по їх газотвірності.

Для декількох розроблених у дисертації сумішей проведено експериментальне визначення газотвірної здатності, результати якого наведено в табл. 7.12. У цій же таблиці наведено класи хімічної небезпеки матеріалів, використаних для утворення фосфатних ЗК.

Таблиця 7.12

## Екологічні показники розроблених стрижневих сумішей

Інд.	Активна добавка	Клас хімічної небезпеки	Гази, які виділяються <sup>4</sup>	Температура виділення газів, °С	Зменшення маси за кривою ДТГА <sup>1</sup> , %	Газотвірна здатність суміші, см <sup>3</sup> /г	Сумарні виділення, г/тонну литва <sup>3</sup>
1	SiO <sub>2</sub>	III	H <sub>2</sub> O	100...250	6	9,0	900
2	ZrSiO <sub>4</sub>	III	H <sub>2</sub> O	100...200	7	5,8	580
3	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	III	H <sub>2</sub> O	100...200; 420	17	7,7	770
4	Al-пудра	III	–	–	1	–	–
5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	IV	H <sub>2</sub> O (40% мас.) <sup>2</sup>	100...250	73	6,1	350
			SO <sub>2</sub> (30% мас.)	865			260
6	MnSO <sub>4</sub>	IV	H <sub>2</sub> O	200...250; 535	23	–	–
			SO <sub>2</sub>	855			–
7	NaCl	IV	H <sub>2</sub> O	100...150	4	–	–
8	KCl	IV	H <sub>2</sub> O	200...250; 440	4	–	–
9	KBr	III	H <sub>2</sub> O	150...200; 380	7	–	–
10	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	IV	H <sub>2</sub> O	100...250; 385; 490	22	10,2	1020
11	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	IV	H <sub>2</sub> O	300	5	–	–

Примітки:

1. Криві ДТГА знімали для окремо взятих ЗК без вогнетривкого наповнювача.
2. Розділення масових долів H<sub>2</sub>O і SO<sub>2</sub> здійснено за графіками термогравіметрії.
3. В розрахунку прийнято витрату стрижневої суміші на 1 тонну литва – 500 кг.
4. Склад газів, які виділяються, встановлено за результатами аналізу фізико-хімічних процесів у ЗК, представленими у розділах 4 і 5.

Із даних табл. 7.12 видно, що усі матеріали мають низький рівень хімічної небезпеки, тобто в цілому є екологічними.

Порівняльну діаграму газотвірності традиційних та розроблених сумішей наведено на рис. 7.27.

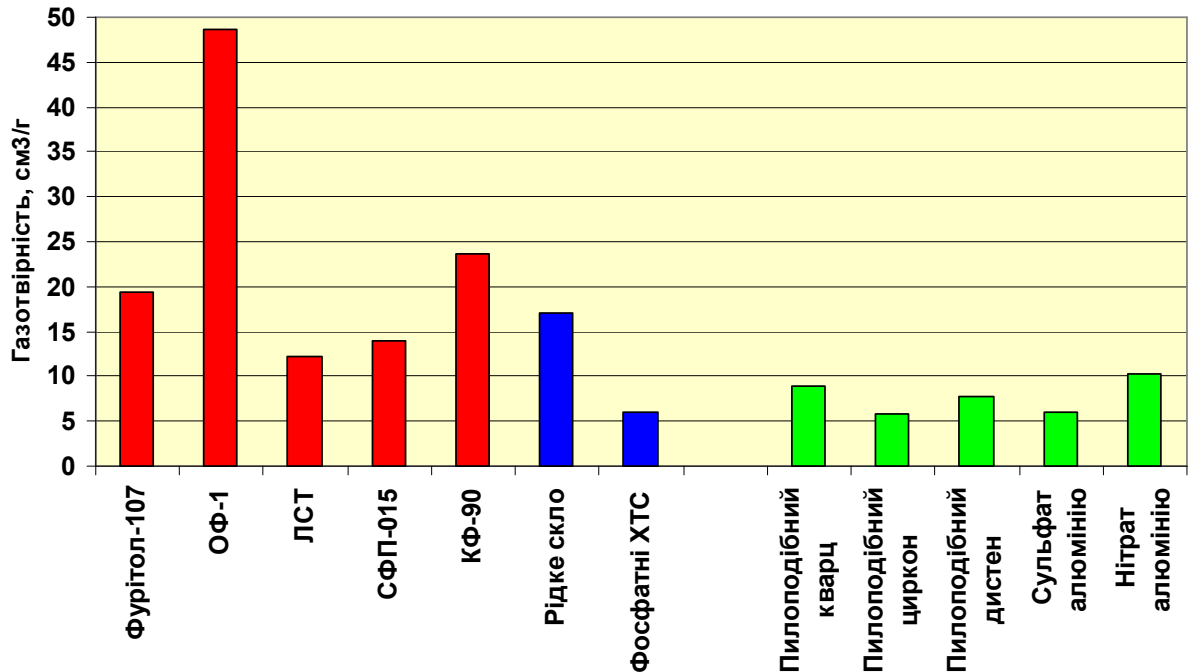


Рисунок 7.27 – Газотвірна здатність сумішей з органічними ЗК (за розрахунком), неорганічними ЗК (літературні дані) та розроблених у дисертації (експериментальні дані)

Із діаграми на рис. 7.27 видно, що розроблені суміші мають менші обсяги газовиділення порівняно із композиціями на синтетичних смолах та рідкому склі і за цим показником наближаються до ХТС із фосфатними ЗК.

З метою порівняння абсолютної загальної кількості газоподібних речовин для різних стрижневих сумішей зроблено відповідний перерахунок: за відомою в результаті експериментів газотвірністю (см<sup>3</sup>/г, див. рис. 7.27) та умовною витратою стрижневої суміші 500 кг на тонну придатного литва визначено сумарну масу газів на тонну придатного литва (г). Результати в останній колонці табл. 7.12 отримано з урахуванням того, що основним газом, який виділяється, за даними цієї ж таблиці, є Н<sub>2</sub>О із молекулярною масою 18 г/моль.

Порівняння розроблених сумішей із промисловими аналогами за сумарними об'ємами газовиділення на тону придатного литва наведено на рис. 7.28.

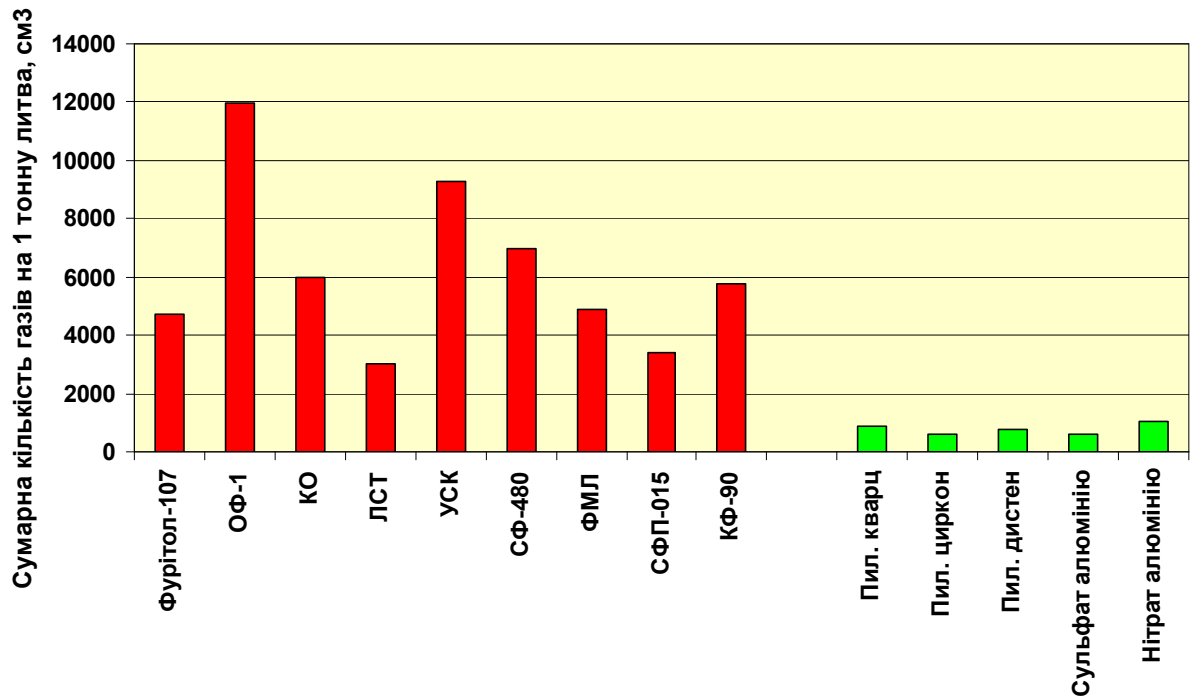


Рисунок 7.28 – Сумарний об'єм газоподібних продуктів, які виділяються із стрижневих сумішей

Порівняльна діаграма загального газовиділення на рис. 7.28 свідчить про те, що розроблені в дисертації суміші мають значну перевагу.

Крім загального об'єму виділених газів, дуже важливим є їх склад, оскільки навіть мінімальна кількість токсичних або отруйних речовин в атмосфері цеху є неприпустимою. На рис. 7.29 наведено склад газової атмосфери по хімічним сполукам, без урахування оксиду вуглецю, який у кожному випадку займає більше 80% атмосфери.

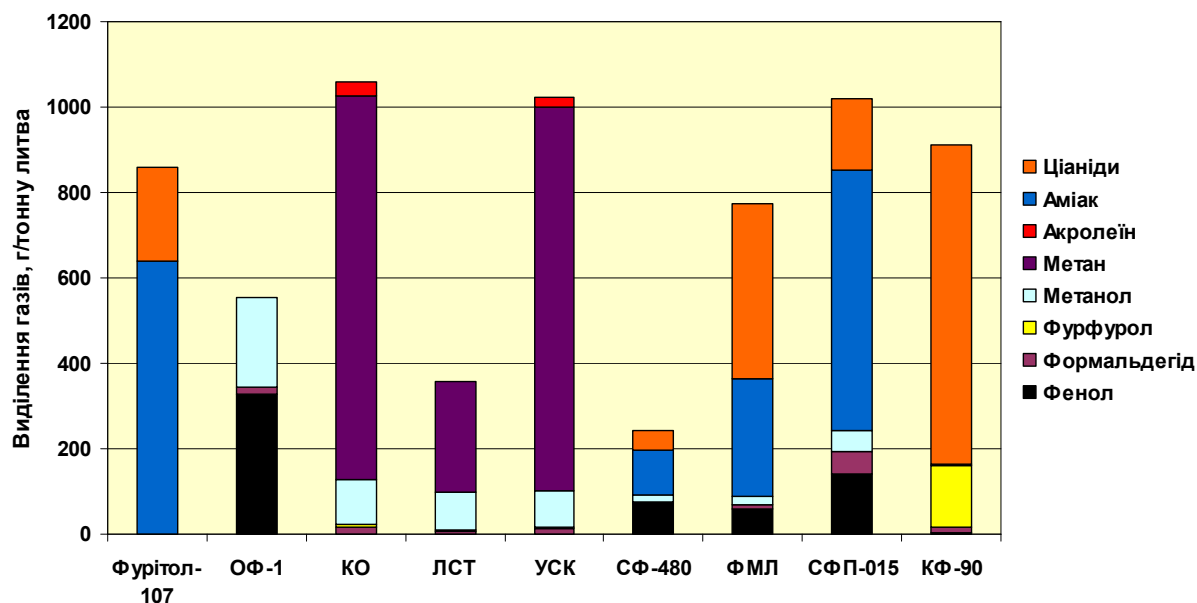


Рисунок 7.29 – Розподіл газових продуктів, які виділяють стрижневі суміші з органічними ЗК, по хімічним сполукам

Як видно із рис. 7.29, майже усі суміші виділяють хімічні сполуки I або II класу небезпеки. Саме ці фактори є вирішальними для нашого аналізу. На противагу їм, розроблені в дисертації суміші не виділяють хімічно небезпечних речовин, як видно із рис. 7.30.

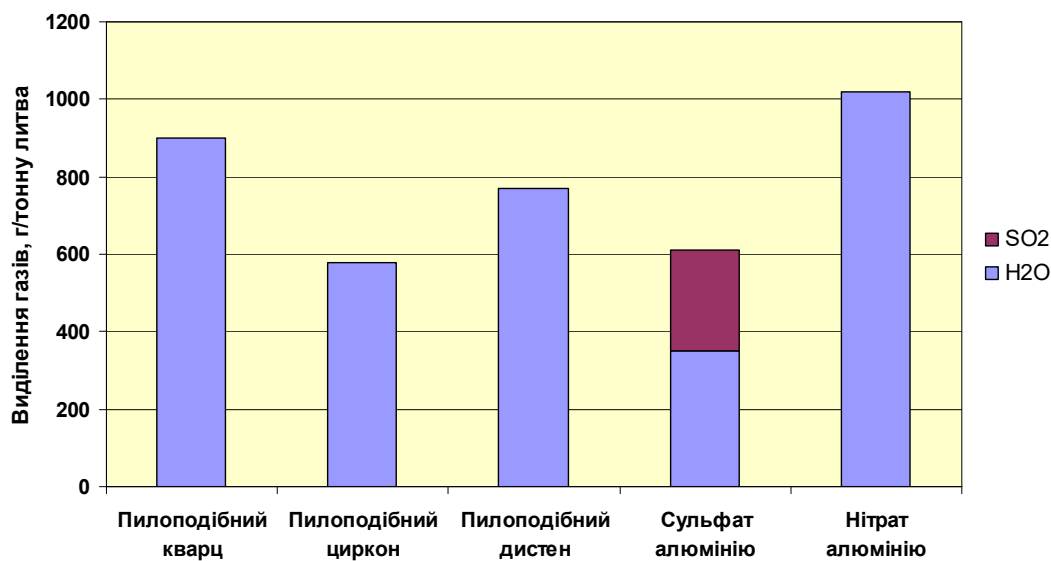


Рисунок 7.30 – Розподіл газових продуктів, які виділяють розроблені стрижневі суміші, по хімічним сполукам

## 7.6 Висновки по розділу 7

1. Розроблено склад холоднотвердної алюмофосфатної суміші на основі ортофосфорної кислоти та гідроксиду алюмінію, призначеної для виготовлення керамічних оболонкових форм для лиття за моделями, що витоплюються. Установлено, що форми мають високу міцність у початковому, прожареному та особливо в гарячому стані, а фосфати алюмінію забезпечують їм високу вогнетривкість та інертність до металевого розплаву.

2. Досліджено вплив добавок стрижневої суміші на основі зв'язувальної системи ортофосфорної кислоти та пилоподібного кварцу у кількості до 30% на властивості оборотної піщано-бентонітової суміші для формування по-сирому. Показано, що газопроникність, загальна та поверхнева міцність після додавання звороту стрижнів зростають, оскільки при цьому в формувальну суміш потрапляють більш крупні часточки, які забезпечують підвищену пористість в ущільненому стані. Залежність технологічних властивостей (формувальності, ущільнювальності, текучості) від вмісту звороту стрижневої суміші, мінімальна.

3. Досліджено вплив добавок стрижневої суміші на основі зв'язувальної системи ортофосфорної кислоти та пилоподібного циркону у кількості до 30% на властивості оборотної піщано-бентонітової суміші для формування по-сирому. Установлено підвищення загальної та поверхневої міцності та зниження газопроникності, зумовлене більш дрібною фракцією циркону. Залежність технологічних властивостей (текучості, формувальності, ущільнювальності) від вмісту звороту стрижневої суміші є мінімальною.

4. Удосконалено систему класифікації ЗК за хімічною природою, зворотністю процесу твердіння та питомою міцністю та доповнено її новими матеріалами, створеними у дисертації.

5. З метою успішної реалізації створених ЗК у технологічних процесах виготовлення форм і стрижнів розроблено класифікацію стрижневих сумішей за механізмом твердіння. Установлено, що створені в дисертації суміші відносяться до таких, які зміцнюються внаслідок хімічного синтезу або



кристалізації із розчину, на відміну від раніше відомих фосфатних сумішей, які зміцнюються внаслідок утворення кристалогідратів.

6. Розраховано собівартість приготування досліджених стрижневих сумішей із фосфатними зв'язувальними компонентами та проведено порівняння із промисловими аналогами (піщано-смоляними сумішами холодного та теплового твердіння). Показано, що економія від використання розроблених сумішей на 1 тону литва становить від 200 до 800 грн.

7. Проаналізовано параметри екологічності розроблених стрижневих сумішей: класи хімічної небезпеки усіх матеріалів, загальні обсяги газовиділення та склад газових продуктів. Показано, що у порівнянні з традиційними піщано-смоляними та іншими сумішами з органічними ЗК, які виділяють такі небезпечні сполуки як фенол, формальдегід, фурфурол, акролеїн, бензол та інші, створені у роботі матеріали не містять небезпечних хімічних речовин, а під час нагрівання виділяють лише водяну пару і діоксид сірки.

8. Порівняння загальних обсягів газовиділення на 1 тону придатного литва показало, що розроблені суміші утворюють їх у кількості 600...1000 г, тоді як традиційні піщано-смоляні ХТС і суміші для теплового твердіння – 3000...12000 г. Газотвірність розроблених сумішей в межах 6...10 см<sup>3</sup>/г, що у порівнянні з піщано-смоляними (15...50 см<sup>3</sup>/г) та рідкоскляними (15...17 см<sup>3</sup>/г) значно менше. Зменшення загальної кількості газових виділень і більш безпечний їх склад характеризують створені зв'язувальні компоненти та суміші на їх основі як екологічні формувальні матеріали.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. З аналізу результатів обробки літературних джерел встановлено, що робота, яка спрямована на встановлення передумов та закономірностей виникнення неорганічних зв'язувальних речовин фосфатного класу в стрижневих сумішах під дією температури, дослідження механізму хімічних перетворень і впливу результату цього процесу на властивості структурованих сумішей, термочасові параметри їх структурування та якість поверхні дрібних виливків з залізобуглецевих сплавів, є актуальною.

2. Подальший розвиток отримали уявлення щодо теплофізичних процесів, які відбуваються під час затвердіння вилівка як у самому виливку, так і у ливарній формі та стрижнях, що дає змогу підвищити точність прогнозування якості виливків і використовувати найбільш значущі важелі щодо скерованості цих процесів.

3. Визначено, що в результаті взаємодії ортофосфорної кислоти з пілоподібним кварцом при температурі 300...320 °C утворюється пірофосфат кремнію  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  з параметрами кристалічної ґратки, близькими до кварцового піску. В результаті взаємодії кислоти з пілоподібним цирконом при 320...350 °C утворюються пірофосфат цирконію  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , параметри кристалічної ґратки якого наближені до параметрів ґратки циркону, та гексафосфат кремнію  $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ . В результаті взаємодії кислоти з пілоподібним дистен-силіманітом при 280...300 °C утворюються аморфний та кристалічний ортофосфати алюмінію  $\text{AlPO}_4$ . Утворення вказаних сполук сприяє незворотному процесу твердіння стрижневих сумішей у вказаних температурних інтервалах.

4. Розроблено опис механізму утворення фосфатів алюмінію із зв'язувальними властивостями до кварцового наповнювача під час взаємодії кристалогідратного сульфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  з ортофосфорною кислотою в інтервалі температур 100...200 °C внаслідок появи при нагріванні проміжної фази – гідроксиду алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , який, на відміну від його сульфату, вступає у взаємодію з кислотою з утворенням в результаті орто- та метафосфату алюмінію.

5. В інтервалі температур 250...300 °С взаємодія ортофосфорної кислоти з хлоридом натрію, хлоридом калію та бромідом калію відбувається за прямими хімічними реакціями з утворенням кислих ортофосфатів та метафосфатів натрію або калію, які набувають зв'язувальних властивостей у поєднанні з кварцовим наповнювачем стрижневої суміші і забезпечують структурованій суміші при нормальній температурі міцність при стисканні не менше 2,5 МПа.

6. При температурі 150...200 °С в системі триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою за прямою хімічною реакцією утворюється двозаміщений пірофосфат натрію ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), завдяки чому, порівняно із триполіфосфатом натрію, у 2...3 рази підвищується міцність при стисканні структурованої стрижневої суміші на основі кварцового піску.

7. Незалежно від того, з якої неорганічної солі натрію або калію після взаємодії з ортофосфорною кислотою утворюється фосфатний зв'язувальний компонент, характер його фізико-хімічних перетворень при нагріванні до 650 °С залишається незмінним, а продукти реакцій – водорозчинними, що забезпечує значне спрощення процесу вилучення ливарних стрижнів із виливків.

8. В системі ортофосфорної кислоти з гідроксидом алюмінію за умови надлишку гідроксиду алюмінію (10...30 мас. ч.) та 2...10 мас. ч. ортофосфорної кислоти хімічна взаємодія відбувається при нормальній температурі, внаслідок чого в суміші утворюються ортофосфати алюмінію, які мають адгезію до вогнетривкого наповнювача і характеризуються термічною стійкістю, забезпечуючи міцність суміші на основі пилоподібного кварцу при статичному вигині не менше 3,0 МПа.

9. Досліджено вплив термочасових умов процесу виникнення фосфатних зв'язувальних компонентів та компонентного складу стрижневих сумішей на фізико-механічні властивості. Для зміцнення стрижнів із фосфатами натрію оптимальною є температура – від 150 до 300 °С, із фосфатами калію – 250...300 °С, із фосфатами алюмінію – 200...300 °С, із фосфатами марганцю – 150 °С.

10. Для отримання піщано-фосфатних стрижнів, залежно від індивідуальних схем утворення кожного ЗК, доцільно використовувати

спосіб, який передбачає безпосереднє утворення ЗК у складі ливарних стрижнів під час нагрівання за хімічною реакцією між ортофосфорною кислотою з активною добавкою, або спосіб, за яким проводять попереднє змішування та нагрівання ортофосфорної кислоти з неорганічними солями металів з утворенням в підсумку готового сухого зв'язувального компонента.

11. Стрижневі суміші, які не містять у своєму складі залишкових сульфатів, хлоридів або інших неорганічних солей, забезпечують виготовлення виливків із залізобуглецевих сплавів без пригару при товщині стінок до 40 мм, решта стрижневих сумішей з числа досліджених – при товщині виливків більше 20 мм потребують використання протипригарних покриттів.

12. Найменшу роботу вибивання забезпечують зв'язувальні компоненти, утворені як продукти хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти з сульфатами алюмінію та марганцю. При цьому стрижні з водорозчинними фосфатами калію і натрію рекомендовано вилучати попереднім зануренням виливків у воду.

13. Економічна ефективність розроблених сумішей над піщано-смоляними сумішами гарячого та холодного твердіння складає від 200 до 800 грн на 1 тону литва.

14. Порівняння загальних обсягів газовиділення на 1 тону литва показало, що розроблені суміші утворюють їх у кількості 600...1000 г, тоді як традиційні піщано-смоляні ХТС і суміші для теплового зміцнення – 3000...12000 г. В результаті визначення газотвірності встановлено, що цей показник для розроблених сумішей в межах 6...10 см<sup>3</sup>/г, що у порівнянні з піщано-смоляними (15...50 см<sup>3</sup>/г) та рідкоскляними (15...17 см<sup>3</sup>/г) значно менше. Зменшення загальної кількості газових виділень і більш безпечний їх склад характеризують створені зв'язувальні компоненти та суміші на їх основі як екологічні формувальні матеріали.

15. Результати роботи впроваджено у навчальний процес КПІ ім. Ігоря Сікорського по 4 освітнім компонентам.

## СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Гнатуш В. А. Состояние и перспективы развития мирового рынка металлоотливок / В. А. Гнатуш, В. С. Дорошенко // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2018. – № 3. – С. 66–70.
2. Найдек В. Л. Новые нетрадиционные материалы – основа современной наукоемкой техники / В. Л. Найдек, С. С. Затуловский, А. С. Затуловский // Metallurgia машиностроения. – 2005. – №6. – С. 18–28.
3. Лютый Р. В. Прошлое, настоящее и будущее науки в публикациях журнала «Литейное производство» / Р. В. Лютый, Г. И. Кошовник, В. Я. Жук // Литейное производство. – 2013. – №6. – С. 34–37, №7. – С. 37–40, №8. – С. 35–38.
4. 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 лиття України. – 2018. – №1-2. – С. 29–32.
5. Литейные свойства металлов и сплавов для прецизионного литья: Учебник / [В. А. Богуслаев, С. И. Репях, В. Г. Могилатенко та ін.]. – Запоріжжя: Изд-во АО «Мотор Сич», 2016. – 400 с.
6. Управление литейными системами и процессами: Монография / [О. И. Пономаренко, Т. В. Лысенко, А. Л. Становский, О. И. Шинский]. – Харків: НТУ «ХП», 2012. – 368 с.
7. Історія литва у Київському політехнічному: кафедрі ливарного виробництва НТУУ «КП» 90 років / [В. А. Косячков, В. А. Гнатуш, Р. В. Лютий, А. С. Кочешков]. – Київ: НТУУ «КП», 2015. – 130 с.
8. Использование нанотехнологий при изготовлении отливок / [Т. В. Лысенко, В. В. Ясюков, О. И. Воронова та ін.] // Литье и металлургия. – 2019. – №4. – С. 94–99.
9. Дорошенко В. С. 3D-технологии для формовки и литья / В. С. Дорошенко // Литье и металлургия. – 2015. – №3(80). – С. 30–39.
10. Формовочные материалы и смеси / С. П. Дорошенко, В. П. Авдокушин, К. Русин, И. Мацашек. – Київ: Вища школа, 1980. – 416 с.

11. Лютий Р.В. Формувальні матеріали: Підручник / Р. В. Лютий, І. М. Гурія. – Київ: КПІ ім. І. Сікорського, 2020. – 257 с.
12. Шинский О. И. Снижение металлоемкости литейной продукции – основа развития отрасли / О. И. Шинский // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2011. – №1. – С. 78–79.
13. Lysenko T. V. Spline interpolation for data processing at determining heat conduction coefficient of antistich coatings of frozen molds / T. V. Lysenko, N. I. Zamyatin, N. P. Khudenko // Metallurgical and Mining Industry. – 2014. – №4. – С. 37–41.
14. Хрычиков В. Е. Математическое моделирование процесса затвердевания прокатных валков в комбинированных литейных формах / В. Е. Хрычиков, Н. П. Котешов, В. А. Колесник // Науково-технічна конференція «Применение ЭВМ для разработки технологических процессов литья, проектирования оснастки и анализа качества отливок». – 1987. – С.23–24.
15. Доній О. М. Математичні моделі для розрахунків параметрів кристалізації та попередньої фільтрації кривої охолодження при комп'ютерному термічному аналізі / О. М. Доній // Вісник СевНТУ. – 2010. – №110. – С. 193–197.
16. Доній О. М. Імітаційна модель структуроутворення при кристалізації / О. М. Доній // Вісник ДДМА. – 2009. – №1 (15). – С. 116–120.
17. Порівняльний аналіз систем комп'ютерного моделювання металургійних і ливарних процесів / М. І. Тарасевич, І. В. Корнієць, І. М. Тарасевич, О. В. Дудченко // Метал і лиття України. – 2010. – №5. – С. 20–25.
18. Баландин Г. Ф. Теория формирования оливы / Г. Ф. Баландин. – Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1988. – Ч. 1. – 360 с.
19. Изготовление отливок в формах из ХТС в массовом и серийном производстве / Е. А. Белобров, Р. И. Бульштейн, А. Ф. Подуздинов, О. С. Ковригин // Литейное производство. – 2001. – №8. – С. 21–23.

20. Илларионов И. Е. Металлофосфатные связующие и смеси / И. Е. Илларионов. – Чебоксары: ЧГУ, 1995. – 524 с.

21. Разработка и применение металлофосфатных связующих для получения формовочных, стержневых и теплоизоляционных смесей и покрытий / [И. Е. Илларионов, И. А. Стрельников, В. А. Гартфельдер и др.] // Теория и технология металлургического производства. – 2018. – №4(27). – С. 4–11.

22. System analysis of modern areas of increasing environmental and sanitary hygienic safety of using cold hardening mixtures in foundry / [L. Solonenko, I. Prokopovitch, S. Reryakh та ін.] // Праці Одеського політехнічного університету. – 2019. – №1(57). – С. 90–98.

23. Холоднотвердеющая смесь для форм и стержней / [И. А. Осипенко, А. З. Исагулов, С. И. Репях та ін.] // Литейное производство. – 2021. – №6. – С. 18–21.

24. 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.

25. Пономаренко О. И. Влияние жидких отвердителей с разными добавками на свойства жидкостекольных смесей / О. И. Пономаренко, Н. С. Евтушенко, Т. В. Берлизева // Литейное производство. – 2011. – №4. – С. 21–23.

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

27. Осипенко И. А. Применение тонкодисперсного кремнийсодержащего материала сухой газоочистки ферросплавного производства в формовочных смесях / И. А. Осипенко, С. И. Репях // Весник КГИУ. – 2020. – №4(31). – С. 36–41.

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

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

30. Kingery W. D. Introduction to Ceramics, 2nd Edition / W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. – Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1976. – 1056 с.

31. Уайгант Д. Ф. Химия фосфатных связующих // Процессы керамического производства / Дж. Ф. Уайгант. – Москва: Изд-во иностранной литературы, 1960. – С. 210–232.

32. Копейкин В. А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В. А. Копейкин, В. С. Клементьева, Б. Л. Красный. – Москва: Metallurgia, 1986. – 102 с.

33. Осипенко І. О. Системне використання пилу техногенного походження у складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей / І. О. Осипенко, Л. І. Солоненко, О. П. Білий // Системні технології. – 2018. – №5 (118). – С. 97–104.

34. Свойства фосфатных холодно-твердеющих смесей с использованием кремнеземистой тонкодисперсной пыли / В. Е. Хрычиков, И. А. Осипенко, В. Л. Солошенко, Д. А. Кобиков // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. – 2002. – №2. (208) – С. 33–36.

35. Гуляев Б. Б. Теория литейных процессов / Б. Б. Гуляев. – Ленинград: Машиностроение (ленингр. отд.), 1976. – 216 с.

36. Дорошенко В. С. Неперервно-дискретні крайові задачі в математичних моделях тепломасопереносу з огляду розробки концепцій ливарних роторно-конвеєрних комплексів / В. С. Дорошенко В. П. Кравченко, В. О. Шинський // XVII міжнародна конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра». – 2018. – С. 345–349.

37. Гнатуш В. А. Мировой рынок литья: повышательный тренд / В. А. Гнатуш // IX Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали та технології в машинобудуванні». – 2016. – С. 35–38.



38. Гнатуш В. А. Тренди світового ринку сталі на початку ХХІ століття / В. А. Гнатуш, В. П. Самарай // *Металознавство та обробка металів*. – 2017. – №3. – С. 51–56.

39. Гнатуш В. А. Перспективы развития рынка литья в контексте «Индустрия 4.0» / В. А. Гнатуш, В. С. Дорошенко // *Литье Украины*. – 2017. – №6. – С. 18–21.

40. Гнатуш В. А. Рост производства алюминиевого литья в начале ХХІ века / В. А. Гнатуш, В. С. Дорошенко // *Метал і литво України*. – 2019. – №3-4. – С. 25–33.

41. Гнатуш В. А. Тенденции мирового рынка литья из чугуна с шаровидным графитом / В. А. Гнатуш, В. С. Дорошенко // *Процессы литья*. – 2017. – №2 (122). – С. 70–77.

42. Экономика, экология, организация производств литья по газифицируемым моделям / [О. И. Шинский, Е. И. Марукович, И. А. Шалевская и др.] // *Литьё и металлургия*. – 2017. – №4 (89). – С. 53–59.

43. Шинский О. И. Образование и нейтрализация вредных выбросов при производстве литья с использованием моделей из пенополистирола / О. И. Шинский, И. А. Шалевская // *Метал і лиття України*. – 2016. – №1. – С. 21–25.

44. Дорошенко В. С. Способы получения каркасных и ячеистых литых материалов и деталей по газифицируемым моделям / В. С. Дорошенко // *Литейное производство*. – 2008. – №9. – С. 28–33.

45. Microstructure and mechanical properties of a directionally solidified Mo-12Hf-24B alloy / V. Volbut, I. Bogomol, P. Loboda, M. Krüger // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – №735. – P. 2324–2330.

46. Евтектичні сплави систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}_2\text{B}_5$  / П. І. Лобода, Г. П. Кисла, М. О. Сисоєв, Ю. І. Богомол // *Металознавство та обробка металів*. – 2010. – №3. – С. 29–33.

47. Loboda P. Directionally solidified ceramic Eutectics for high-temperature applications / P. Loboda, I. Bogomol // MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments. – 2013. – С. 303–322.

48. Затуловский А. С. Литые гетерогенные композиты, армированные макроэлементами и эндогенными частицами / А. С. Затуловский, В. А. Лакеев, В. А. Щерецкий // Литейное производство. – 2019. – №11. – С. 15–16.

49. Щерецкий В. А. Новые литые композиты на основе несмешивающихся компонентов / В. А. Щерецкий, А. С. Затуловский, Е. А. Набока // Литейное производство. – 2018. – №9. – С. 14–15.

50. Верховлюк А. М. Особливості взаємодії нанопорошків з металічними розплавами / А. М. Верховлюк, О. А. Щерецький, Р. А. Сергієнко, Д. С. Каніболоцький, М. В. Афанасьєв // XIV Міжнародна науково-технічна конференція «Литьє-2018». – 2018. – С. 49–50.

51. Шумихин В. С. Особенности получения объемно-аморфизованных и наноструктурных материалов / В. С. Шумихин, А. М. Верховлюк // Metallurgia машиностроения. – 2008. – №4. – С. 7–9.

52. Стасовский Ю. Н. Исследование мирового уровня, анализ традиционных технологий и разработка концептуальных основ перспективного применения нанотехнологий и наноматериалов при изготовлении прецизионной металлопродукции / Ю. Н. Стасовский, В. В. Страшна // Метал і лиття України. – 2010. – №3. – С. 8–14.

53. Fesenko M. In-Mould Graphitizing, Spheroidizing, and Carbide Stabilizing Inoculation of Cast Iron Melt / M. Fesenko, A. Fesenko // Progress in Physics of Metals. – 2020. – №1. – P. 83–101.

54. Study into properties of the resource-saving chromium-containing briquetted alloying additive from ore raw materials / [M. Yamshinskij, S. Hryhoriev, A. Petryshchev та ін.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – №4/12 (88). – P. 38–43.

55. Верховлюк А. М. Аморфные и наноструктурные сплавы на основе циркония и алюминия / А. М. Верховлюк, П. А. Верховлюк // *Металлы*. – 2010. – №3. – С. 65–74.

56. Милонин Е. В. Направленная кристаллизация литых изделий из опытного жаропрочного сплава на базе ЖС32-ВИ / Е. В. Милонин, Н. А. Лысенко, В. В. Наумик // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2016. – №8. – С. 83–89.

57. Klochikhin V. Improvement of technological processes obtaining a heat-resistant nickel alloys for turbine blades using foundry return / V. Klochikhin, V. Naumyk // *Materials science and technology*. – 2019. – P. 1454–1458.

58. Agraval P. G. Thermodynamic properties of iron melts with titanium, zirconium, and hafnium / P. G. Agraval, L. A. Dreval, M. A. Turchanin // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2017. – №11. – С. 707–716.

59. Turchanin M. A. Temperature–composition dependence of thermodynamic mixing functions of liquid alloys of copper with rare-earth metals / M. A. Turchanin // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2011. – №7-8. – P. 512–527.

60. Верховлюк А. М. Разработки для литейного производства и металлургии / А. М. Верховлюк, В. Л. Лахненко // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві». – 2017. – С. 32–33.

61. Замятин Н. И. Определение граничных условий применимости метода литья в замороженные формы с замороженными стержнями / Н. И. Замятин, Т. В. Лысенко, С. А. Замятин // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві». – 2017. – С. 63–64.

62. Production of fdm-patterns via 3D-printing for gas turbine castings / В. В. Наумик, Н. А. Лысенко, А. А. Педаш, В. В. Клочихин // *Aerospace technic and technology*. – 2019. – №7. – С. 128–133.

63. Пономаренко О. И. Оптимизация технологических решений в условиях работы литейных цехов / О. И. Пономаренко. – Харків: НТУ «ХП», 2007. – 320 с.

64. Андерсон В. А. Опыт освоения инновационных технологий и оборудования / В. А. Андерсон, А. В. Котович // Литейное производство. – 2014. – №6. – С. 32–36.

65. A New Technology for Producing the Polystyrene Foam Molds Including Implants at Foundry Industry / [O. Ponomarenko, N. Yevtushenko, T. Lysenko та ін.] // Advances in Design, Simulation and Manufacturing. Lecture Notes in Mechanical Engineering, 2020.

66. Зленко М. А. Аддитивные технологии в машиностроении / М. А. Зленко, А. А. Попович, И. Н. Мутылина. – Санкт-Петербург, 2013. – 211 с.

67. Дорошенко В. С. Создание математической модели пропитки поверхностного слоя песка связующим при получении оболочковых форм / В. С. Дорошенко, В. П. Кравченко // Процессы литья. – 2008. – №5. – С. 67–77.

68. Филиппенко Е. В. Использование статистических методов анализа при мониторинге брака отливок в литейных цехах / Е. В. Филиппенко, В. М. Карпенко, В. П. Самарай // Метал і лиття України. – 2011. – №5(216). – С. 10–15.

69. Компьютерное прогнозирование и диагностика дефектов отливок на основе моделирования уплотнения формы / Т. Ю. Мазнюк, В. П. Самарай, В. П. Авдокушин, С. П. Дорошенко // Литейное производство. – 2004. – №9. – С. 26–30.

70. Богушевський В. С. Розробка моделі і алгоритмічного забезпечення системи керування машиною лиття під тиском на основі нечіткої логіки / В. С. Богушевський, В. П. Самарай, Р. В. Самарай // Наукові праці Національного університету харчових технологій. – 2016. – №2(22). – С. 16–21.

71. Бовнегра Л. В. Обобщение метода виртуального объекта на расчеты оптимальных параметров сложных систем / Л. В. Бовнегра, Т. В. Лысенко,

А. А. Становский // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – №4. – С. 33–37.

72. Хрычиков В. Е. Инженерные методы расчета, построения и экспериментального исследования температурных полей и напряжений в отливках / В. Е. Хрычиков, Н. П. Котешов. – Днепр: НМетАУ, 1996. – 56 с.

73. Евтушенко Н. С. Основные направления по улучшению экологических условий в литейных цехах / Н. С. Евтушенко, С. Д. Евтушенко // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві». – 2017. – С. 57.

74. Дорошенко С. П. Современные технологические процессы производства отливок / С. П. Дорошенко // Теория и технология металлургических и машиностроительных процессов / С. П. Дорошенко. – Липецк, 1994. – С. 178–187.

75. Экология литейного производства / [А. Н. Болдин, С. С. Жуковский, А. Н. Поддубный и др.]. – Брянск: Изд-во БГТУ, 2001. – 315 с.

76. Ткаченко С. С. Экология – как критерий эффективности литейного производства будущего / С. С. Ткаченко, А. Н. Болдин // Литье Украины. – 2013. – №7 (155). – С. 19–23.

77. Чернышев Е. Г. Интенсивные ресурсосберегающие технологии в металлургическом производстве машиностроения на основе металлофосфатных материалов / Е. Г. Чернышев // Теория и технология металлургических и машиностроительных процессов. – Липецк, 1994. – С. 201–207.

78. Гнатуш В. А. Состояние и перспективы развития мирового рынка металлоотливок / В. А. Гнатуш, В. С. Дорошенко // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2018. – №3. – С. 66–70.

79. Гнатуш В. А. Сучасні тренди світового ринку металевих виливків: нелегкі умови, що визвані пандемією, та позитивні сподівання / В. А. Гнатуш, В. С. Дорошенко // Литье Украины. – 2021. – №3. – С. 27–34.

80. Контроль якості продукції в машинобудуванні / Г. Є.Федоров, А. М. Фесенко, М. М. Ямшинський, М. А. Фесенко. – Краматорськ: ДДМА, 2008. – 332 с.

81. Лютий Р. В. Роль ливарної форми у забезпеченні якості виливків / Р. В. Лютий, С. В. Павлюх, А. К. Бондар // XV Міжнародна науково-технічна конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра». – 2017. – С. 681–686.

82. Дорошенко С. П. Формувальні суміші / С. П. Дорошенко. – Київ: ІЗМН, 1997. – 140 с.

83. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия / [А. Н. Болдин, Н. И. Давыдов, С. С. Жуковский та ін.]. – москва: Машиностроение, 2006. – 507 с.

84. Самарай В. П. Экспертная система прогнозирования и диагностики дефектов отливок / В. П. Самарай, С. П. Дорошенко, В. М. Мазнюк // Литейное производство. – 2008. – №4. – С. 31–34.

85. К вопросу об образовании горячих трещин в литых изделиях и сварных швах / С. И.Репях, Е. В. Меняйло, Ю. С. Пройдак, В. Е. Хрычиков // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2014. – №3. – С. 37–41.

86. Коровин В. А. Механизм образования и меры предотвращения дефектов чугунных и стальных отливок / В. А. Коровин, И. О. Леушин. – москва: Металлургия, 2013. – 112 с.

87. Кваша Ф. С. Влияние колебаний состава и свойств формовочных смесей на вероятность образования дефектов отливок / Ф. С. Кваша // Библиотечка литейщика. – 2013. – №8. – С. 9–14.

88. Бронников Л. Н. Анализ состояния производства литых заготовок / Л. Н. Бронников // Литейное производство. – 1991. – №1. – С. 2–4.

89. Шкленник Я. И. Литье по выплавляемым моделям / Я. И. Шкленник, В. А. Озеров. – москва: Машиностроение, 1984. – 408 с.

90. Гини Э. Ч. Технология литейного производства: Специальные виды литья: учебник для студ. высш. учеб. заведений / Э. Ч. Гини, А. М. Зарубин, В. А. Рыбкин. – Москва: Издательский центр «Академия», 2007. – 352 с.

91. Технологические основы получения безопасных разовых форм / [Е. П. Готовский, С. Н. Репин, В. В. Скуридин та ін.] // Теория и технология металлургических и машиностроительных процессов. – Липецк, 1994. – С. 418–427.

92. Ханин А. В. Совершенствование эффективности использования в ХТС формовочного песка и связующих материалов / А. В. Ханин, И. А. Пахомов, Ф. Т. Аслаев, А. В. Андреев // Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна. – Липецк, 1989. – С. 41.

93. Шадрин Н. И. Замена песчано-смоляных смесей – важный резерв улучшения санитарных условий литейных цехов в экологии окружающей среды / Н. И. Шадрин, В. А. Иванов // Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна. – Липецк, 1989. – С. 14–17.

94. Иванов Н. Х. Канцерогенная опасность использования кубовых остатков в литейном производстве / Н. Х. Иванов, В. Н. Климовский, В. А. Улицкий и др. // Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок. Липецк, 1987. – С. 43 – 44.

95. Тен Э. Б. Повышение качества отливок из чугуна, стали и никелевых сплавов внепечной обработкой расплавов: дис. докт. техн. наук: 05.16.04 / Тен Э. Б. – Москва, 1992.

96. Федоров М. М. Формувальні суміші з комплексним зв'язувальним матеріалом на основі бентоніту Костянтинівського родовища: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Федоров М. М. – Київ, 2006.

97. Федоров Н. Н. Влияние кварцевых песков на формирование технологических свойств песчано-бентонитовых формовочных смесей / Н. Н. Федоров // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2012. – №4 (29). – С. 148–153.

98. Формовочные смеси с новым смоляным связующим / [А. М. Каратеев, О. И. Пономаренко, Н. С. Евтушенко и др.] // Литейное производство. – 2010. – №1. – С. 31–34.

99. Использование смолы ОФОС в литейном производстве / О. И. Пономаренко, А. М. Каратеев, Н. С. Евтушенко, А. В. Бережная // Процессы литья. – 2010. – №6 (84). – С. 27–32.

100. Юрченко О. В. Формувальні та стрижневі суміші з лужно-силікатними зв'язуючими, що тверднуть в контактi з нагрітою оснасткою: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Юрченко О. В. – Київ, 2000.

101. Кеуш Д. В. Стрижневі суміші з неорганічними зв'язувальними компонентами і комбінованим наповнювачем для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Кеуш Д. В. – Київ, 2016.

102. Лютий Р. В. База формувальних матеріалів України / Р. В. Лютий, Д. В. Кеуш, А. Р. Пивошук, М. В. Скирденко // XV Міжнародна науково-технічна конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра». – 2017. – С. 675–680.

103. Теоретичні основи ливарного виробництва / [В. Г. Могилатенко, О. І. Пономаренко, В. М. Дробязко та ін.]. – Харків: НТУ «ХП», 2011. – 288 с.

104. Ливарна гідравліка: Навчальний посібник / В. М. Дробязко, А. М. Фесенко, Р. В. Лютий, М. А. Фесенко. – Краматорськ: ДДМА, 2010. – 108 с.

105. Дорошенко С. П. Взаємодія піщаної форми з виливком / С. П. Дорошенко. – Київ: НМК ВО, 1991. – 76 с.

106. Дорошенко С. П. Получение отливок без пригара в песчаных формах / С. П. Дорошенко, В. Н. Дробязко, К. И. Ващенко. – Москва: Машиностроение, 1980. – 208 с.

107. Медведев Я. И. Технологические испытания формовочных материалов / Я. И. Медведев, И. В. Валисовский. – Москва: Машиностроение, 1973. – 310 с.



108. Мухоморов И. А. Песчаные раковины в отливках. Причины образования и способы их предупреждения / И. А. Мухоморов // Литейное производство. – 2013. – №4. – С. 16–17.

109. Изучение трещиностойкости холоднотвердеющих смесей / В. Н. Ромашкин, Ф. А. Нуралиев, Ю. А. Степашкин, А. А. Койков // Литейное производство. – 2015. – №1. – С. 25–27.

110. Лясс А. М. Быстротвердеющие формовочные смеси / А. М. Лясс. – Москва: Машиностроение, 1965. – 332 с.

111. Борсук П. А. Жидкие самотвердеющие смеси / П. А. Борсук, А. М. Лясс. – Москва: Машиностроение, 1979. – 256 с.

112. Влияние фурфурилоксипропилциклокарбонатов (ФОПЦК) с различными добавками на свойства холоднотвердеющих смесей на жидком стекле / Т. В. Берлизева, О. И. Пономаренко, А. М. Каратеев, Д. А. Литвинов // Компрессорное и энергетическое машиностроение. – 2013. – №3 (33). – С. 26–29.

113. Кидалов Н. А. Использование отходов химических и металлургических производств при разработке ресурсосберегающих технологий для изготовления стальных отливок: дис. докт. техн. наук: 05.16.04 / Кидалов Н. А. – Волгоград, 2006.

114. Васин Ю.П. Теоретические основы выбора фосфатных формовочных смесей / Ю. П. Васин // Международная конференция «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – Липецк, 1987. – С. 9–11.

115. Гамов Е. С. Теория твердения и технология применения формовочных смесей на основе железофосфатных связующих: дис. докт. техн. наук: 05.16.04 / Гамов Е. С. – Липецк, 1990. – 312 с.

116. Илларионов И. Е. Разработка интенсивных технологий и оптимизация составов активированных песчано-глинистых и фосфатных смесей: дис. докт. техн. наук: 05.16.04 / Илларионов И. Е. – Чебоксары, 1988. – 503 с.

117. Голышко-Вольфсон С. Л. Химические основы технологии и применения фосфатных связок / С. Л. Голышко-Вольфсон, Л. Г. Судакас. – ленинград: Химия (ленингр. отд.), 1968. – 191 с.
118. Жуковский С. С. Прочность литейной формы / С. С. Жуковский. – москва: Машиностроение, 1989. – 288 с.
119. Белобров Е. А. Из истории создания выдающихся литейных технологий / Е. А. Белобров // Библиотечка литейщика. – 2014. – №4. – С. 30–32.
120. Белобров Е. А. Из истории создания выдающихся литейных технологий. Фурановые технологии / Е. А. Белобров // Библиотечка литейщика. – 2014. – №6. – С. 30–33.
121. Flemming E. Formstoffe und Formverfahren / E. Flemming, W. Tilch. – Leipzig, Stuttgart: Deutsche Verlag fur Grundstoffindustrie, 1993. – 448 с.
122. Дорошенко С. П. Исследование условий образования легкоотделяемого пригара: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Дорошенко С. П. – Київ, 1963.
123. Дробязко В. Н. Исследование технологических свойств цирконового и дистен-силлиманитовых противопопригарных красок: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Дробязко В. Н. – Київ, 1974.
124. Шейко А. И. Получение отливок без пригара путем повышения прочности поверхности форм, стержней и противопопригарных покрытий при высоких температурах: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Шейко А. И. – Київ, 1988.
125. Дорошенко С. П. Наливные (жидкие) самотвердеющие смеси: дис. докт. техн. наук: 05.16.04 / Дорошенко С. П. – Київ, 1973.
126. Кривда В. И. Твердение наливных самотвердеющих смесей: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Кривда В. И. – Київ, 1968.
127. Авдокушин В. П. Влияние вибрации на свойства наливных самотвердеющих смесей: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Авдокушин В. П. – Київ, 1970.
128. Евлаш К. Ф. Регулирование свойств наливных самотвердеющих смесей с сульфитно-дрожжевой бражкой и соединениями шестивалентного хрома: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Евлаш К. Ф. – Київ, 1970.

129. Зацарный В. В. Поверхностно-активные вещества для получения самоотвердеющих формовочных смесей с сульфитно-дрожжевой бражкой и жидким стеклом: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Зацарный В. В. – Київ, 1975.

130. Новые приборы и методы испытания жидких самоотвердеющих смесей / [С. П. Дорошенко, А. П. Макаревич, А. П. Сёмик и др.] // Библиотечка литейщика. – 2016. – №5. – С. 22–23.

131. Макаревич А. П. Ресурсосберегающие формовочные и стержневые смеси, упрочняемые в контакте с оснасткой: дис. докт. техн. наук: 05.16.04 / Макаревич А. П. – Київ, 1992.

132. Кочешков А. С. Холоднотвердіючі суміші зі зниженим вмістом рідкого скла, що твердіють під дією складних ефірів: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Кочешков А. С. – Київ, 1994.

133. Сьомик А. П. Формувальні і стрижневі суміші із зв'язуючими матеріалами на основі технічних лігносульфонатів: дис. докт. техн. наук: 05.16.04 / Сьомик А. П. – Київ, 1988.

134. Вопросы теории литейных процессов / [П. Н. Аксенов, П. П. Берг, Н. М. Бодашков та ін.]. – москва: Машгиз, 1960. – 696 с.

135. Регулирование свойств литых конструкций интенсификацией теплообмена в литейной форме с газифицированной моделью / О. И. Шинский, Е. И. Марукович, В. С. Дорошенко, П. Б. Калюжный // Литьё и металлургия. – 2018. – №4 (89). – С. 60–67.

136. Шинский О. И. Интенсификация теплообмена отливки с дисперсным наполнителем литейной формы при применении хладагента и вынужденной конвекции / О. И. Шинский, В. С. Дорошенко, В. П. Кравченко // Процессы литья. – 2009. – №5. – С. 74–82.

137. Моделирование процессов теплопередачи в замороженных формах / Н. И. Тарасевич, И. В. Корниец, О. И. Шинский, О. И. Васильев // Процессы литья. – 2000. – №2. – С. 61–64.

138. Репях С. И. Массоперенос в двухфазной зоне затвердевающих сплавов / С. И. Репях, В. М. Смирнов, И. И. Снисарь // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. – 1991. – №2. – С. 70–71.

139. Савинов А. С. Расчет теплового поля сырой песчано-глинистой формы / А. С. Савинов, А. С. Тубольцева, Д. В. Варламова // Черные металлы. – 2011. – №6-S. – С. 36–38.

140. Dhodare A. S. Review on Interfacial Heat Transfer Coefficient During Solidification in Casting / A. S. Dhodare, P. M. Ramanan, N. A. Dodiya // International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT). – 2017. – №2. – P. 464–467.

141. Prediction of thermal field dynamics of mould in casting using artificial neural networks / F.Susac, V. Tăbăcaru, N. Baroiu, V. Păunoiu // MATEC Web of Conferences. – 2018. – №178. – P. 1–6.

142. Rajaraman R. Interfacial heat transfer coefficient estimation during solidification of rectangular aluminum alloy casting using two different inverse methods / R. Rajaraman, A. Gowsalya, R. Velraj // Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT). – 2018. – №11.

143. Rafique M. Modeling and Simulation of Heat Transfer Phenomenon Related to Mold Heating during Investment Casting / M. Rafique, U. Shah // Engineering. – 2020. – №12. – С. 291–314.

144. Saito S. Science Reports / S. Saito // Tohoku Imperial University. – 1921. – №10. – P. 305.

145. Ващенко К. И. Теоретические основы литейной технологии / К. И. Ващенко. – Київ: Вища школа, 1981. – 317 с.

146. Вейник А. И. Расчет отливки / А. И. Вейник. – москва: Машиностроение, 1964. – 404 с.

147. Бахтиаров Р. А., Воробьева Л. А. Практическое использование тепловых расчетов в металлургических процессах: Обзорная информация. – москва: ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии, 1977. – 72 с.

148. Schwartz C. Science Reports / C. Schwartz // Arch. Eisenhüttenwesen. – 1931. – №5. – P. 139–177.

149. Новиков П. Г. Температурное поле плоской стенки при изменении агрегатного состояния / П. Г. Новиков // Труды МТИПП / П. Г. Новиков. – Москва: Госэнергоиздат, 1957.

150. Инженерные расчеты по теории литейных процессов / [С. В. Инкин, И. Ф. Мазолов, М. В. Пикунов и др.]. – Алма-Ата: Рауан, 1991. – 224 с.

151. Огородникова О. Литейные CAE-системы AFSolid и WinCast / О. Огородникова, В. Черменский // САПР и графика. – 2001. – №8.

152. Марширов В. В. Численное on-line моделирование процесса затвердевания отливок / В. В. Марширов, Л. Е. Марширова // Литейное производство. – 2015. – №9. – С. 31–34.

153. Идрис Г. Г. Компьютерно-интегрированное проектирование литых поршней / Г. Г. Идрис, О. В. Акимов, А. П. Марченко // Литейное производство. – 2016. – №5. – С. 33–37.

154. Skočilasová V. Effect of mold material on temperature distribution in alloy cast / V. Skočilasová, J. Skočilas // AIP Conference Proceedings. – 2016. – №1768.

155. Физические свойства низкотемпературных литейных форм / О. И. Шинский, В. О. Шинский, Т. В. Лысенко, Л. И. Солоненко // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2017. – №3. – С. 33–36.

156. Сварика А. А. Формовочные материалы и смеси: Справочник / А. А. Сварика. – Київ: Техніка, 1983. – 144 с.

157. Чуркин Б. С. Методические указания и контрольные задания по курсу «Основы литейной гидравлики и теплофизики» / Б. С. Чуркин, Г. П. Шумихин. – Свердловск: Свердловский педагогическо-инженерный институт, 1990. – 71 с.

158. Бройтман О. А. Численный анализ процесса теплообмена и определение эффективных теплофизических свойств формовочных

материалов на основе построения их структурных моделей: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.16.04 «Литейное производство» / Бройтман О. А. – Санкт-Петербург, 2006. – 17 с.

159. Лютий Р. В. Теоретичні основи вибору зв'язувальних компонентів для ливарних стрижнів / Р. В. Лютий, В. О. Набока // XI Міжнародна науково-технічна конференція «Литьє 2015». – 2015. – С. 167–169.

160. Лютий Р. В. Аналітичний розрахунок параметрів теплової взаємодії ливарних форм і стрижнів з вилівками / Р. В. Лютий, В. О. Набока // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». – 2015. – С. 88–89.

161. Кривандин В. А. Металлургические печи / В. А. Кривандин, Н. Г. Молчанов, С. Л. Соломенцев. – Москва: Metallurgizdat, 1962. – 600 с.

162. Кушталов В. П. Холоднотвердеющие смеси повышенной живучести и термостойкости с синтетическими смолами: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Кушталов В. П. – Київ, 1984.

163. Ясюков В. В. Моделирование температурных полей отливок / В. В. Ясюков, Т. Н. Панова, Е. А. Науменко // V Міжнародна науково-технічна конференція «Литьє 2009». – 2009. – С. 160–163.

164. Колокольцев В. М. Моделирование температурных полей при получении отливок / В. М. Колокольцев, Е. В. Синицкий, А. С. Семенов // Вестник Магнитогорского ГТУ им. Г.И. Носова. – 2015. – №3. – С. 39–43.

165. Ясюков В. В. Исследование и разработка процесса получения легкоудаляемых стержней для тонкостенных отливок: дис. канд. техн. наук: 05.16.94 / Ясюков В. В. – Одесса, 1979. – 198 с.

166. Универсальная добавка для улучшения выбиваемости жидкостекольной смеси / [В. Г. Иванов, А. Ф. Кузовов, А. В. Малый и др.] // Литейное производство. – 2015. – №8. – С. 10–12.

167. Кирюхина Т. Н. Значение воды в песчано-глинистых системах / Т. Н. Кирюхина, А. Н. Болдин, Н. Н. Кузьмин // Международная научная

конференция «Современные проблемы металлургического производства». – волгоград, 2002. – С.170–172.

168. Энциклопедия неорганических материалов / Под ред. И. М. Федорченко. – Київ: Главная редакция Украинской советской энциклопедии, 1977. – в 2 т.: Т.1 – 840 с., Т.2 – 814 с.

169. Эйтель В. Физическая химия силикатов: Пер. с англ. / В. Эйтель. – москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 1056 с.

170. Селиванов Ю. А. Процессы формообразования на основе стабилизированного кремнезёма / Ю. А. Селиванов, Л. А. Иванова. – Київ: Либідь, 1991. – 226 с.

171. Донцова Т. А. Інноваційні неорганічні технології: Підручник / Т. А. Донцова. – Київ: КПІ ім. І. Сікорського, 2018. – 291 с.

172. Сычев М. М. Неорганические клеи / М. М. Сычев. – ленинград: Химия, 1974. – 160 с.

173. Фрейдин А. С. Полимерные и водные клеи / А. С. Фрейдин. – москва: Химия, 1985. – 144 с.

174. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Р. К. Айлер. – москва: Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1959. – 288 с.

175. Копылов А. И. К вопросу об ускоренном изготовлении жидкостекольных форм по выплавляемым моделям / А. И. Копылов, Ю. П. Васин, А. Н. Логиновский // Міжнародна конференція «Применение малоотходной технологии изготовления отливок из черных и цветных металлов для энергонасыщенных тракторов». – чебоксары, 1984. – С. 26–27.

176. Илларионов И. Е. Металлофосфатные смеси с повышенной термостойкостью / И. Е. Илларионов, Н. В. Багрова, Г. П. Королев // Міжнародна конференція «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – липецк, 1987. – С. 58–59.

177. Дорошенко С. П. Наливная формовка / С. П. Дорошенко, К. И. Ващенко. – Київ: Вища школа, 1980. – 176 с.

178. Дорошенко С. П. Состояние, проблемы и перспективы применения ХТС / С. П. Дорошенко // Міжнародна конференція «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – липецк, 1987. – С. 6–8.

179. Ткаченко К. М. Минеральные связующие материалы / К. М. Ткаченко // Формовочные материалы / К. М. Ткаченко. – москва: Машгиз, 1954. – С. 219–223.

180. Соколова В. А. Связующие материалы для стержней и форм в литейном производстве / В. А. Соколова // Формовочные материалы / В. А. Соколова. – москва: Машгиз, 1954. – С. 67–77.

181. Дорошенко С. П. Влияние сахаросодержащих добавок на прочность холоднотвердеющих цементных смесей / С. П. Дорошенко, А. П. Семик // Кристаллогидратные самотвердеющие смеси / С. П. Дорошенко, А. П. Семик. – липецк, 1976. – С. 16–22.

182. Дорошенко В. С. Теоретичні і технологічні основи отримання піщаних форм із сухого дисперсного наповнювача для виробництва легковагих литих конструкцій: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.16.04 «Ливарне виробництво» / Дорошенко В. С. – Київ, 2018. – 37 с.

183. Лясс А. М. Быстросохнувшие смеси с жидким стеклом / А. М. Лясс, И. Б. Куманин // Формовочные материалы / А. М. Лясс, И. Б. Куманин. – москва: Машгиз, 1954. – С. 78–93.

184. Strength Properties Control of Mixtures Based on Soluble Glass with Ethers Solidifiers / [O. Ponomarenko, T. Berlizeva, I. Grimzin та ін.] // Advances in Design, Simulation and Manufacturing. Lecture Notes in Mechanical Engineering. – 2020. – P. 511–521.

185. 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.



186. Белов В. М. Литье стали и сплавов под давлением / В. М. Белов // Библиотечка литейщика. – 2014. – №2. – С. 11–14.

187. Изготовление соляных стержней для получения прецизионных отливок / [Т. Р. Гильманшина, И. В. Усков, С. В. Беляев и др.] // Литейное производство. – 2014. – №8. – С. 17–20.

188. Влияние отвердителей на свойства стержневых смесей с фурановыми связующими / [А. М. Петриченко, Е. И. Капкова, О. Г. Карташевская и др.] // Технологические свойства формовочных смесей. – Москва: Наука, 1968. – С. 101–105.

189. Попов А. Разные варианты получения стержней на оборудовании фирмы Laetpre / А. Попов // Литейное производство. – 2014. – №2. – С. 8–13.

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

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

192. Тищенко А. Связующие для холоднотвердеющих смесей / А. Тищенко, И. Юрков // Литьё Украины. – 2009. – №6. – С. 28–34.

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

194. Белобров Е. А. Из истории создания выдающихся литейных технологий. Фурановые технологии / Е. А. Белобров // Библиотечка литейщика. – 2014. – №6. – С. 30–32.

195. Попов А. Стержневые автоматы фирмы Laetpre последнего поколения / А. Попов // Литейное производство. – 2013. – №3. – С. 25–28.

196. Соколов А. В. Применение Repset™-процесса для получения отливок ответственного назначения из алюминиевых и магниевых сплавов / А. В. Соколов, Е. И. Исаева // Литейное производство. – 2016. – №6. – С. 18–19.

197. Иванов Н. Х. Канцерогенная опасность использования кубовых остатков в литейном производстве / Н. Х. Иванов, В. Н. Климовский, В. А. Улицкий // Міжнародна конференція «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – липецк, 1987. – С. 43–44.

198. Формовочные смеси на карбамидфурановых смолах повышенной живучести и термостойкости / С. Г. Конунникова, Т. Ж. Жукебаева, Н. Б. Айтбаев, Д. Б. Бахриденова // Литейное производство. – 2014. – №3. – С. 8–9.

199. Буданов Е. Н. Современные варианты Cold-box-amin-технологии и возможности ее применения на базе опыта фирмы Laempe / Е. Н. Буданов // Литейное производство. – 2016. – №5. – С. 23–27.

200. Соколова В. А. Состояние разработок и использования песчано-смоляных ХТС для стержней / В. А. Соколова, Т. И. Пешкина, А. А. Сорокина // Библиотечка литейщика. – 2016. – №3. – С. 19–21.

201. Псимено А. К. Новая малотоксичная связующая система для холодного отверждения стержней PUR-COLD-BOX фирмы FURTENBACH GmbH с высокой устойчивостью к водоразбавимым противопопригарным покрытиям / А. К. Псимено, М. М. Сипо, Г. Едер // Литейщик россии. – 2006. – №10. – С. 7–13.

202. Пономаренко О. И. Исследование прочностных свойств смоляных ХТС на хромитовых песках / О. И. Пономаренко, Н. С. Евтушенко, Е. В. Колесник // Литейное производство. – 2015. – №3. – С. 5–7.

203. Пат. GB2074065 Велика Британія, МПК B22C9/10, B22D29/00. Water-soluble casting core / P. J. Hayward, C. E. Silverstone. – № GB19810007309, заявл. 08.03.1980, опубл. 28.10.1981. – 3 с.

204. Евстигнеев А. И. Стержневая смесь с сульфатным связующим / А. И. Евстигнеев, Э. А. Дмитриев, В. А. Сайгушкина // Литейное производство. – 2014. – №8. – С. 11–12.

205. Иванов В. Н. Перспективы использования кремнезольного связующего / В. Н. Иванов, И. Н. Гагин // Литейное производство. – 2000. – №7. – С. 42–43.

206. Использование кремнезоля для изготовления форм по выплавляемым моделям / А. Д. Чулкова, Н. А. Шабанова, Ю. И. Растегин, В. Н. Иванов // Библиотечка литейщика. – 2016. – №3. – С. 29–30.

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

208. Жуковский С. С. Состояние и перспективы применения холоднотвердеющих смесей с фосфатными связующими / С. С. Жуковский Ю. М. Юнович // Міжнародна конференція «Состояние и перспективы получения отливок на основе ресурсосберегающих формовочных смесей». – 1983. – С. 3–6.

209. Пат. 108907069 Китай, МПК В 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. – № CN201810852459, заявл. 27.07.18, опубл. 30.11.18. – 6 с.

210. 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. – № CN201611211654, заявл. 25.12.16, опубл. 31.05.17. – 5 с.

211. 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. – № CN201610339000, заявл. 20.05.16, опубл. 28.09.16. – 7 с.

212. Пат. 20180017400 Корея, МПК В 22 С 1/20, В 22 С 3/00, В 22 С 9/06. Method for preparing casting mold with high strength using ternary inorganic binder / Jung Yeon Gil, Kim Eun Hee, Woo Ta Kwan, Lee Je Hyun. – № KR20160101166, заявл. 09.08.16, опубл. 21.02.18. – 20 с.

213. 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.

214. Пат. 109014018 Китай, МПК В 22 С 1/16. Inorganic adhesive, as well as preparation and application methods thereof / Liu Suzhen. – № CN20181142099, заявл. 07.09.18, опубл. 18.12.18. – 5 с.

215. Пат. FR2372654 Франція, МПК В01J2/28, С01D3/22, С01D5/00, С01D5/12, С01D7/38, С01D9/18, С05С5/00, С05D1/00. Granulating potassium-salts with inorganic phosphate binder – water and opt. magnesium salt, giving structurally stable fertiliser granules / W. B. Dancy, K. L. Nichols. – № FR19770031778, заявл. 21.10.1977, опубл. 30.06.1978. – 9 с.

216. Патент NL7117627 Нідерланди, МПК А23В4/02, А23В4/20, А23В1/01. Meat products with low sodium content – using potassium phosphate binder / T. B. Zuss, M. D. Appleman. – № NL19710017627, заявл. 22.12.1971, опубл. 26.06.1973. – 21 с.

217. Україна і фосфати: що нас вбиває? [Електронний ресурс] // Ecobusiness. – 2018. – Режим доступу до ресурсу: <http://ecolog-ua.com/news/ukrayina-i-fosfaty-shcho-nas-vbyvaye>.

218. Крижановський Є.М. Дослідження тенденцій використання фосфатних миючих засобів [Електронний ресурс] / [Крижановський Є.М., Гурко О.В., Жак А.В.] // Збірник наукових статей III-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю. – Вінниця, 2011. – Том.1. – С. 216–219.

219. Дубовий В. І. Екологічна культура: навчальний посібник / В. І. Дубовий, О. В. Дубовий. – Херсон: Грінь, 2016. – 256 с.

220. Почапський В. Є. Дослідження впливу фосфатів синтетичних миючих засобів на процеси евтрофікації / В. Є. Почапський, С. О. Осипенко // Міжнародна науково-практична конференція «Екологічні проблеми навколишнього середовища та раціонального природокористування в контексті сталого розвитку». – Полтава, 2019. – С. 90–94.

221. Копейкин В. А. Материалы на основе металлофосфатов / В. А. Копейкин, А. П. Петрова, И. Л. Рашкован. – Москва: Химия, 1976. – 200 с.
222. Бутт Ю. М. Неорганические материалы / Ю. М. Бутт, В. Е. Каушанский. – Москва: Химия, 1973. – 263 с.
223. Журавлев В. Ф. Химия вяжущих веществ / В. Ф. Журавлев. – Ленинград: Госхимиздат, 1951. – 268 с.
224. Преображенский И. И. Синтез и исследование свойств композитов на основе фосфатных связок / И. И. Преображенский, А. Ю. Шаулов // Успехи в химии и химической технологии. – Том XXXII. – 2018. – №2. – С. 140–142.
225. Fabrication of porous silicon carbide ceramics at low temperature using aluminum dihydrogen phosphate as binder / [Y. Li, L. Chen, L. Hong та ін.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – №785. – P. 838–845.
226. Improved magnetic properties of grain-oriented silicon steel by in-situ formation of potassium zirconium phosphate in insulating coating / Y.Zhang, G. Huazhi, A. Huang, S. Yang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – №506.
227. Хлыстов А. А. Применение фосфатного связывания в процессах получения жаростойких бетонов на основе карбонатсодержащих отходов / А. А. Хлыстов, Е. А. Чернова // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии. – 2015. – С. 62–67.
228. Абдрахимов В. З. Использование в производстве жаростойких бетонов алюмосодержащего нанотехногенного сырья и отходов углеобогащения / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Строительство и реконструкция. – 2021. – №1. – С. 96–105.
229. Колунтаев В. С. Влияние железофосфатов на эффективность и снижение металлоемкости литых станкостроительных заготовок / В. С. Колунтаев, В. П. Абрамов, И. Т. Дмитриев // Міжнародна конференція «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – Липецк, 1987. – С. 20.

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

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

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

233. 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. – № RU19990108017, заявл. 13.04.99, опубл. 27.01.01. – 5 с.

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

235. Пат. 1133246 СРСР, МПК С 04 В 28/34, С 04 В 35/106. Композиционная холоднотвердеющая масса / Михашук Е.П., Карпинос Д.М., Михашук В.Е., Рискин Б.В., Маев В.М., Сыровец М.Н. – №SU3611130, заявл. 24.06.83, опубл. 07.01.85, бюл. № 1. – 5 с.

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

237. 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. – № SU19782655838, заявл. 14.07.80, опубл. 30.01.83, бюл. № 6. – 2 с.

238. 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. – № US19950371643, заявл. 12.01.95, опубл. 10.12.96. – 5 с.

239. Пат. 106734861 Китай, МПК В 22 С1/16. Phosphate inorganic binding agent based on lactic acid and polylactic acid modification and preparing method of phosphate inorganic binding agent / Gong Xi. – № CN201611162930, заявл. 15.12.16, опубл. 31.05.17. – 11 с.

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

241. Илларионов И. Е. Теплоизоляционные металлофосфатные смеси и методы их применения в литейном производстве / И. Е. Илларионов, И. А. Стрельников // Теория и технология металлургического производства. – 2017. – №1. – С. 27–30.

242. Lateritic soil based-compressed earth bricks stabilized with phosphate binder / [A. G. Mimboe, M. T. Abo, J. N. Djobo та ін.] // Journal of Building Engineering. – 2020. – №31.

243. Abyzov V. A. Refractory Cellular Concrete Based on Phosphate Binder from Waste of Production and Recycling of Aluminum / V. A. Abyzov // Procedia Engineering. – 2017. – №206. – P. 783–789.

244. Abyzov V. A. Lightweight Refractory Concrete Based on Aluminum-Magnesium-Phosphate Binder / V. A. Abyzov // Procedia Engineering. – 2016. – №150. – P. 1440–1445.

245. Вересов А. Г. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция / А. Г. Вересов, В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков // Журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2004. – №4. – С. 52–64.

246. Сафронова Т. В. Неорганические материалы для регенеративной медицины / Т. В. Сафронова // Неорганические материалы. – 2021. – №5. – С. 467–499.

247. Bashah S. K. The influence of silicon addition in modulation of HA/TCP ratio in biphasic calcium phosphate / S. K. Bashah, A. F. Noor // Materials today: Proceedings. – 2019. – №16. – Part 4. – P. 1796–1803.

248. Романенко А. А. Цинк-фосфатный цемент / А. А. Романенко // Вестник современных исследований. – 2019. – №1.3 (28). – С. 174–183.

249. Патент CN108395237 Китай, МПК А61L27/02, А61L27/12, А61L27/50, А61L27/54, А61L27/58, С04В35/447, С04В35/622, С04В35/64. High-strength calcium silicon-phosphate biological ceramic material and preparation method thereof / Deng Fanyan, Ning Congqin. – № CN201810175886, заявл. 02.03.18, опубл. 14.08.18. – 14 с.

250. Илларионов И. Е. Теоретические и технологические основы разработки фосфатных смесей / И. Е. Илларионов. – Липецк, 1989. – 148 с.

251. Юнович С. М. Самоотвердеющие фосфатные смеси для стального и чугунного литья / С. М. Юнович, С. С. Жуковский // Применение самоотвердеющих смесей в литейном производстве / С. М. Юнович, С. С. Жуковский. – Київ, 1975. – С. 19.

252. Пат. SU 1156805 СРСР, МПК В 22 С 1/18. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / И. Е. Илларионов, Г. П. Королев, Н. А. Охотникова и др. – Заявл. 20.12.1983, опубл. 23.05.1985, бюл. №19.

253. Пат. SU 1222391 СРСР, МПК В 22 С 1/18. Состав холоднотвердеющей смеси для изготовления литейных форм и стержней / И. Е. Илларионов, Г. П. Королев, А. И. Тибекин и др. – Заявл. 29.06.1984, опубл. 07.04.1986, бюл. №13.

254. Пат. SU 1276422 СРСР, МПК В 22 С 1/18. Связующее для изготовления литейных форм и стержней / И. Е. Илларионов, Н. В. Багрова, Г. П. Королев, А. И. Тибекин. – Заявл. 18.07.1985, опубл. 15.12.1986, бюл. №46.



255. Пат. 339090 СРСР, МПК В 22 С 1/00. Смесь для литейных форм и стержней / А. М. Лясс, С. С. Жуковский, С. Д. Тепляков. – Заявл. 27.12.1968, опубл. 05.12.1977, бюл. №45.

256. Макаревич А. П. Особенности твердения феррифосфатных самотвердеющих смесей / А. П. Макаревич, И. Н. Сиротюк, И. А. Макаревич // Международная конференция «Применение малоотходной технологии изготовления отливок из черных и цветных металлов для энергонасыщенных тракторов». – чебоксары, 1984. – С. 53–54.

257. Пат. SU 1346322 СРСР, МПК В 22 С 1/00, 1/22. Смесь для вакуумной формовки / И. В. Матвеевко, Л. Н. Мараховец, Т. Д. Ахвледиани и др. – Заявл. 26.12.1984, опубл. 23.10.1987, бюл. №39.

258. Пат. 531624 СРСР, МПК В 22 С 3/00. Противопригарное покрытие для литейных форм и стержней / А. Ф. Мащенко, В. Н. Вакулич. – Заявл. 03.04.1975, опубл. 15.10.1976, бюл. №38.

259. Пат. 850254 СРСР, МПК В 22 С 1/18. Самотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / Н. И. Шадрин, С. Ж. Жалимбетов, В. А. Трусов. – Заявл. 30.06.1978, опубл. 30.07.1981, бюл. №28.

260. Пат. 732068 СРСР, МПК В 22 С 1/18. Смесь для изготовления литейных форм преимущественно многократного использования / Ю. П. Поручиков, Г. А. Мустафин, В. В. Бабусенков, Р. Ф. Шайхутдинов. – Заявл. 28.06.1976, опубл. 05.05.1980, бюл. №17.

261. Пат. 835594 СРСР, МПК В 22 С 3/00. Противопригарное покрытие для литейных форм и стержней / Н. И. Шадрин, С. Ж. Жалимбетов. – Заявл. 11.03.1979, опубл. 07.06.1981, бюл. №21.

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

263. Кристаллогидратные самотвердеющие смеси / Под ред. Е. С. Гамова, Т. И. Ляпиной. – липецк, 1976. – 190 с.

264. Гамов Е.С. Модифицирование формовочных песков и регенерация отработанных ХТС металлофосфатами / Е. С. Гамов // Международная конференция «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – Липецк, 1987. – С. 30.

265. 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. – № SU3253797/22-02, заявл. 16.02.81, опубл. 07.09.82, бюл. №33. – 8 с.

266. Илларионов И. Е. Металлофосфатные связующие и смеси, особенности их отверждения / И. Е. Илларионов, И. А. Стрельников, Н. В. Петрова // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. – 2012. – №4 (76). – Ч.2. – С. 79–85.

267. Некоторые вопросы и особенности применения металлофосфатных смесей для получения отливок из черных металлов и сплавов / [И. Е. Илларионов, И. А. Стрельников, Н. В. Петрова та ін.] // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексеева. – 2012. – №4(97). – С. 262–265.

268. Исследования процессов синтеза модифицированных фосфатных связующих и огнеупорных композиций на их основе / О. Ю. Тихоненко, В. А. Дьяконов, Н. В. Нефедова, А. А. Степко // Успехи в химии и химической технологии. – Том 33. – 2019. – №8 (218). – С. 42–44.

269. 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. – № CN201510544874, заявл. 19.08.16, опубл. 09.03.17. – 17 с.

270. 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. – № SU19813274886, заявл. 13.04.81, опубл. 16.02.83, бюл. № 6. – 4 с.

271. Пат. 992476 СРСР, МПК С 04 В 12/02, С 04 В 28/34, С 04 В 29/02 (РС1-7). 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. – № SU19802990024, заявл. 14.07.80, опубл. 30.01.83, бюл. № 4. – 5 с.

272. Пат. 104815943 Китай, МПК В 22 С1/18. Novel modified phosphate inorganic binder for aluminum alloy casting, and preparation method thereof / Jing Jinlong, Chen Xuegeng. – № CN20151095523, заявл. 04.03.15, опубл. 05.08.15. – 6 с.

273. 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. – № SU3253797/22-02, заявл. 16.02.81, опубл. 07.09.82. бюл. №33. – 8 с.

274. 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. – № SU19854014621, заявл. 19.11.85, опубл. 07.06.87, бюл. № 21. – 3 с.

275. Патент RU2228310 російська федерація, МПК С04В35/043; С04В35/66. Огнеупорный мертель / Баранов А. П., Коптелов В. Н., Назмутдинов Р. Ш., Поспелова Е. И. – заявл. 05.04.2002, опубл. 10.05.2002. – 4 с.

276. Пат. 108405794 Китай, МПК В 22 С1/18. Hot core sand inorganic binder and preparing method thereof / Xia Lu, Ren Yanzhen, Zhang Qian, ZhangYoushou, Liu Dong, Zhou Lei. – № CN201810202036, заявл. 12.03.18, опубл. 17.08.18. – 7 с.

277. Чулкова А. Д. Использование фосфатных связующих в литье по выплавляемым моделям / А. Д. Чулкова, В. Н. Иванов // Международная конференция «Состояние и перспективы получения отливок на основе ресурсосберегающих формовочных смесей». – липецк, 1983. – С. 31–33.

278. Леушин И. О. Улучшение свойств форм и стержней обработкой упрочняющими композициями / И. О. Леушин, А. О. Бурмистров // Литейное производство. – 2001. – №9. – С. 18–19.

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

280. Пат. 967664 СРСР, МПК В 22С 1/18. Смесь для изготовления литейных полупостоянных форм методом прессования / Моксунов А. М., Поручиков Ю. П., Шкундин Р. М., Буньков Ю. Л., Максунув И. А., Говырин Ю. П. – №SU2961231, заявл. 11.07.80, опубл. 23.10.82, бюл. №39. – 4 с.

281. Пат. 969417 СРСР, МПК В 22С 1/18. Смесь для изготовления полупостоянных литейных форм / Моксунов А. М., Поручиков Ю. П., Шкундин Р. М., Говырин Ю. П., Максунув И. А. – №SU3004403, заявл. 13.11.80, опубл. 30.01.83, бюл. №40. – 4 с.

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

283. Патент US4298051 США, МПК В22С1/18, В22С3/00, В22С9/02, В22D17/24. Method of die casting utilizing expendable sand cores / Page E. H. – № US19790078794, заявл. 25.09.79, опубл. 03.11.81. – 5 с.

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

285. Лясс А. М. Главные направления прогресса технологических процессов изготовления стержней и форм / А. М. Лясс // Библиотечка литейщика. – 2015. – №1. – С. 7–11.

286. Ермаков В. Е. Технологические свойства и опыт применения железофосфатных холоднотвердеющих смесей / В. Е. Ермаков, А. А. Тимофеев, В. В. Требухин и др. // Міжнародна конференція

«Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна». – липецк, 1989. – С. 160–162.

287. Гамов Е. С. Основы теории и практики получения и применения феррифосфатных ХТС / Е. С. Гамов // Міжнародна конференція «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – липецк, 1987. – С. 12–16.

288. Осипенко І. О. Використання пилоподібних відходів електromеталургійних виробництв для створення металофосфатних композицій формувальних та стрижневих сумішей: дис. канд. техн. наук: 05.16.04 / Осипенко І. О. – Дніпро, 2021. – 161 с.

289. Болдырев Е. В. Самоотвердеющие смеси на основе окислов железа с использованием модификаторов / Е. В. Болдырев // Международная конференция «Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна». – липецк, 1989. – С. 17–19.

290. Получение железистых порошков для полифосфатных ХТС из промышленных отходов / В. К. Ханин, В. Г. Пыльнев, А. С. Букреев, В. В. Григорьев // Международная конференция «Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна». – липецк, 1989. – С. 36–39.

291. Применение малоотходной технологии изготовления отливок из черных и цветных металлов для энергонасыщенных тракторов: Сб. тезисов конференции / Под общ. ред. И.Е. Илларионова. – чебоксары, 1984. – 88 с.

292. Состояние и перспективы получения отливок на основе ресурсосберегающих формовочных смесей: Сб. тезисов конференции / Под общ. ред. С.С. Жуковского. – липецк, 1983. – 86 с.

293. Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок: Сб. тезисов конференции / Под общ. ред. С.П. Дорошенко. – липецк, 1987. – 112 с.

294. Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна: Сб. тезисов конференции / Под общ. ред. Е.С. Гамова. – Липецк, 1989. – 210 с.

295. 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. – № US19780943446, заявл. 18.09.78, опублик. 24.06.80. – 9 с.

296. Пат. 2241571 российская федерация, 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. – № RU20030127049, заявл. 08.09.03, опублик. 10.12.04.

297. Пат. 1028413 СРСР, МПК В 22С 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. – № SU3309262, заявл. 30.06.81, опублик. 15.07.83, бюл. № 26. – 4 с.

298. Пат. 4089692 США, МПК В 22 С1/18, С 04 В 28/34, (IPC1-7): В 28 В 7/34. Settable composition containing aluminum phosphate and method for preparing same / Toeniskoetter Richard H., Spiwak John J. – № US19750588121, заявл. 18.06.75, опублик. 16.05.78. – 16 с.

299. Пат. 917686 СРСР, МПК В 22С 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, опублик. 30.02.82, бюл. №12. – 8 с.

300. Пат. 1009603 СРСР, МПК В 22С 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. – № SU3329134, заявл. 30.07.81, опублик. 07.04.83, бюл. №13. – 4 с.

301. Пат. 1002080 СРСР, МПК В22С1/18, С04В 35/00. Самоотвердеющая смесь / Гамов Е. С., Гусев В. Г., Ханин В. К. и др. – Заявл. 03.06.81, опубл. 07.03.83. бюл. №9 – 8 с.

302. А.с. 1026925 СРСР, МПК В22С 1/02, В22С 1/18. Смесь для изготовления форм и стержней / Клемчук Л.В., Антипенко В.Ф., Акарцев Ю.Г. и др. – № SU 3309336, заявл. 19.07.88, опубл. 23.04.90, бюл. №15 – 2 с.

303. А. с. 1662736 СРСР, МПК В22С1/02, 1/18. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / Илларионов И.Е., Багрова Н.В., Свешников А.Р. и др. – № SU 4661396, заявл. 13.03.89: опубл. 15.07.91, бюл. №26 – 2 с.

304. Илларионов И. Е. Перспективы применения металлофосфатных смесей в литейном производстве / И. Е. Илларионов, А. Ф. Журавлев // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. – 2013. – №4 (80). – Ч.2. – С. 87–90.

305. Исследования свойств фосфатных связующих и композиций на их основе / О. Ю.Тихоненко, В. А. Дьяконов, Н. В. Нефедова, А. А. Степко // Успехи в химии и химической технологии. – Том XXXIV. – 2020. – №4. – С. 94–96.

306. Илларионов И. Е. Об особенностях применения металлофосфатных смесей / И. Е. Илларионов, И. А. Стрельников, А. В. Королев // Литейное производство. – 2016. – №6. – С. 5–7.

307. Илларионов И. Е. О применении теплоизоляционных металлофосфатных смесей / И. Е. Илларионов, И. А. Стрельников // Литейное производство. – 2015. – №7. – С. 14–16.

308. Исследование технологических свойств фосфатных холодноотвердеющих смесей с добавками пыли аспирационной установки дробления боксита и агломерационной пыли мультициклона / В. Е. Хрычиков, И. А. Осипенко, В. Ю. Селивёрстов, О. Л. Кисельгоф // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2001. – №5. – С. 37–39.

309. Хрычиков В. Е. Составы фосфатных холодноотвердеющих смесей для литейных форм с добавками полидисперсной пыли от выплавки

электрокорунда / В. Е. Хрычиков, И. А. Осипенко, О. Л. Кисельгоф // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2001. – №3. – С. 29–31.

310. Сватовская Л. Б. Классификация загрязнителей по разным признакам при их утилизации в фосфатные вяжущие системы / Л. Б. Сватовская, Е. И. Макарова, П. Д. Кондратьев // *Новые исследования в материаловедении и экологии*. – 2010. – С. 16–20.

311. Илларионов И. Е. О применении техногенных отходов в литейном производстве / И. Е. Илларионов, И. А. Стрельников // *Вестник МГТУ им. Г. И. Носова*. – 2016. – Том 14. – №4. – С. 36–41.

312. Огнеупорные материалы на основе вторичных ресурсов и фосфатных соединений / К. Б. Подболотов, А. Т. Волочко, Н. А. Хорт, С. В. Гусаров // *Новые огнеупоры*. – 2018. – №12. – С. 9–13.

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

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

315. Пат. 1192633 Великобританія, МПК В 22 С 1/16. Self-Hardening Foundry Sand / Kawasaki heavy ind. ltd (Японія). – № GB19670023686, заявл. 22.05.67, опубл. 20.05.70. – 3 с.

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

317. Пат. 942858 СРСР, МПК В 22С 1/18. Самоотвердеющая 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. – №SU2783403, заявл. 19.07.79, опубл. 15.07.82, бюл. №26. – 6 с.

318. Пат. 1009604 СРСР, МПК В 22С 1/16. Самоотвердеющая 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. – № SU3331151, заявл. 14.08.81, опубл. 07.04.83, бюл. №13. – 3 с.

319. Пат. України на корисну модель UA 147287, МПК В22С 1/18. Спосіб підготовки суміші для виготовлення ливарних форм та стрижнів / Осипенко І. О., Реп'ях С. І. – Вид. 28.04.2021, бюл.№ 17.

320. Микрокремнезем сухой газоочистки производства ферросилиция как наполнитель литейных антипригарных красок / [В. Е. Хрычиков, И. А. Осипенко, О. С. Наумов та ін.] // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. – 2005. – №5. – С. 23–26.

321. Трепалина Ю. Н. Алюмосиликатные механохимически активированные фосфатсодержащие вяжущие и композиты на их основе: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / Трепалина Ю. Н. – белгород, 2013.

322. Огнеупорные бетоны: Справочник / [С. Р. Замятин, А. К. Пургин, Л. Б. Хорошавин и др.]. – москва: Metallurgiya, 1982. – 192 с.

323. Тарасов Р. В. Анализ состояния производства жаростойких композиционных материалов [Электронный ресурс] / Р. В. Тарасов, Л. В. Макарова, В. А. Калинина // Современные научные исследования и инновации. – 2015. – Режим доступа до ресурсу: <http://web.snauka.ru/issues/2015/02/46518>.

324. Анецирис Г. Оксидные бетоны на основе новых цементов, фосфатов и наноксидов алюминия/кремния / Г. Анецирис, С. Дагзиг, Ж. Сурен // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – №4-5. – С. 69–70.

325. Кинетические закономерности взаимодействия монокристаллических оксида алюминия и диоксида кремния с фосфорной кислотой / А. И. Доманский, Ю. И. Орлов, П. Ф. Румянцев, О. В. Шидловская // Физика и химия стекла. – 2007. – №1. – С. 80–89.

326. Огнеупорные композиции на основе пиррофиллитового сырья / [У. Ш. Шаяхметов, А. У. Шаяхметов, А. В. Захаров и др.] // Новые огнеупоры. – 2018. – №6. – С. 8–17.

327. Пат. 4078599 США, МПК В 22 С 1/00, В 22 С 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.

328. Пат. 5711792 США, МПК В 22 С1/18. Foundry binder / Miller Nigel David (Великобританія). – № US19960647923, заявл. 09.09.96, опубл. 27.01.98. – 12 с.

329. Сыч Е. И. Регулирование свойств концентрированных глинистых суспензий / Е. И. Сыч // Новые технологические процессы литейного производства / Е. И. Сыч. – Москва, 1967. – С. 205–210.

330. Урих С. Физико-химические процессы твердения фосфатных цементов: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук / С. Урих – Алма-Ата, 1968. – 18 с.

331. Пат. 2132827 російська федерація, МПК С 04 В 12/02. Связующее / Ефимов К.М., Козлов Б.И. – № RU 97122216/03, заявл. 29.12.97, опубл. 10.07.99.

332. 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. – № SU4095929/33, заявл. 24.07.86, опубл. 07.10.91, бюл. №37. – 4 с.

333. Пат. 2529688 російська редерація, МПК С 04 В 12/02. Сырьевая смесь для получения фосфатного связующего / Лукьяненко Н.А., Лукьяненко К.Н., Веренкова Э.М. – № RU20120129755, заявл. 16.07.12, опубл. 27.09.14, бюл. №3. – 5 с.

334. Пат. 20090058977 Корея, МПК С 09 J 1/00, С 09 J 11/04. Method of making chromium-aluminium-phosphate binder using microwave / Kim Jay Ha, Hur Yang Wuk, Son San Hang, Chu Kian. – заявл. 05.12.07, опубл. 10.06.09. – 11 с.

335. 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.

336. Пат. 1499676 Австралия, 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. (Австралия). – № AU19760014996, заявл. 17.06.76, опубл. 24.11.77.

337. Пат. 2152913 российская федерация, МПК С 04 В 12/02. Сырьевая смесь для изготовления фосфатного вяжущего и способ его получения / Шаповалова Е.В., Туренко Ф.П. – № RU98118293/03, заявл. 08.10.98, опубл. 20.07.00.

338. А.с. 0339091 СРСР, МКИ В 22 С 5/04, 1/00. Способ приготовления самотвердеющей формовочной смеси / Лясс А. М., Жуковский С. С., Тепляков С. Д. – № 401180/22-02, заявл. 16.22.70, опубл. 05.12.77, бюл. №45.

339. Владимирова А. В. Исследования стержневых смесей на основе связующего «жидкое стекло-металлофосфаты» / А. В. Владимирова, О. В. Кузьмина, Н. В. Петрова // Новые технологии науки, техники, педагогики высшей школы. – 2017. – С. 166–171.

340. А. с. 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. – № SU3253797/22-02, заявл. 16.02.81, опубл. 07.09.82, бюл. №33. – 8 с.

341. А. с. 1660830 СРСР, МПК В 22 С 1/02, 1/16. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / Илларионов И. Е., Багрова Н. В., Багров Ф. В., Свешников А. Р., Королев Г. П. – № 4660177/22-02, заявл. 09.03.89, опубл. 07.07.91, бюл. №25.

342. А. с. 1074653 СРСР, МПК В 22 С 1/10, 1/18. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / Лунева Н. А., Семенов А. А., Антипенко В. Ф., Сеница В. П., Голубев К. Б., Ершов В. А., Воронцов Э. А., Клемчук Л. В. – № 3309817/22-02; заявл. 02.07.81; опубл. 23.02.84, бюл. №7. – 5 с.

343. А. с. 865481 СРСР, МПК В 22 С 3/00. Самотвердеющее противопопригарное покрытие для литейных форм и стержней / Давыдов Н. И., Сокортова Т. В., Глазкова А. Р., Александрова Г. Г., Кубасова Л. В., Овечко Л. Т. – № 2811843/22-02, заявл. 30.08.79, опубл. 23.09.81, бюл. №35. – 4 с.

344. А. с. 1057162 СРСР, МПК В 22 С 1/16. Смесь для изготовления форм и стержней и способ ее приготовления / Спрыгин А. И., Хорошавин Л. В., Тихомиров А. В., Филин Ю. А., Иванов Н.П. – № 3486418/22-02, заявл. 24.08.82, опубл. 30.11.83, бюл. №44. – 5 с.

345. А. с. 1115838 СРСР, МПК В 22 С 3/00. Состав для противопопригарного покрытия литейных форм и стержней / Кузьмин Ю. Д., Корниенко А. И., Варава Н. Н., Цивадиц Е. Е., Большаков Л.А. – № 3584784/22-02, заявл. 27.04.83, опубл. 30.09.84, бюл. № 36. – 4 с.

346. Сычев М. М. Твердение вяжущих веществ / М. М. Сычев. – Ленинград: Стройиздат, 1974. – 80 с.

347. Structural and thermochemical properties of sodium magnesium phosphate glasses / [O. O. Refka, A. Kaoutarb, A. El. Jazoulib та ін.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – №632. – P. 766–771.

348. Microwave synthesis of sodium nickel-cobalt phosphates as high-performance electrode materials for supercapacitors / [L. Meilin, S. Ningzhao, Z. Xiaoyu та ін.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – №791. – P.929–935.

349. Self-supported cobalt phosphate nanoarray with pseudocapacitive behavior: An efficient 3D anode material for sodium-ion batteries / [Y. Zuguang, P. Qi, W. Zhenguо та ін.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – №848.

350. Пат. 2148045 СРСР. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционных материалов и способ её получения / Киселев В.М., Пилюк С.А., Мохов С.Н., Гасников Ю.П. – 3458038/22-02, заявл. 07.06.85, опубл. 10.05.87, бюл. №17. – 2 с.

351. Пат. CN108485058 Китай, МПК В01J27/16, С01В25/37, С08К3/32, С08L23/12. Method for preparing size-controllable easily-peelable layered nanometer zirconium phosphate / Lai Xuejun, Li Jiaxin, Zeng Xingrong, Li

Hongqiang, Xie Huali, Liu Yuncong. – № CN201810173375, заявл. 02.03.18, опубл. 04.09.18. – 12 с.

352. Пат. CN106276840 Китай, МПК В82У30/00, С01В25/37, С08К3/32, С08L23/06, С08L23/12, С08L27/06, С08L67/02, С08L69/00, С08L77/00. Preparation method of zirconium phosphate for ion capture / Tao Zhiqing, Gu Haibin, Cui Lili. – № CN201610618795, заявл. 01.08.16, опубл. 04.01.17. – 5 с.

353. Пат. US2003103888 США, МПК С01В25/37, С01В15/16. Granular zirconium phosphate and methods for synthesis of same / Ton That Hai, P. Sanders, M. Nordhaus, S. Karoor, Cong Jiang, B. Melnick, № 09/993,737, заявл. 13.11.01, опубл. 05.06.03. – 12 с.

354. Пат. JPS60103008 Япония, МПК С01В25/37, С01F5/38. Manufacture of crystalline zirconium phosphate / Ito Katsuhiko, Kawaguchi Masanori, Takada Yukito, Kunibe Kiyouchirou. – № JP19830208023, заявл. 04.11.83, опубл. 07.06.85. – 12 с.

355. Кукарцев В. А. Опыт применения жидкостекольной смеси в Alfaset-процессе / В. А. Кукарцев // Литейное производство. – 2014. – №3. – С. 5–7.

356. Исследование стержневой смеси на связующей композиции Cordis-Anorgit / А. Б. Финкельштейн, Н. Ю. Новожилов, Д. В. Хуснуллин, А. А. Шефер // Литейное производство. – 2015. – №4. – С. 15–18.

357. Использование отвалов отработанной жидкостекольной смеси при изготовлении форм / В. А. Кукарцев, Т. Н. Дроздова, В. В. Кукарцев, А. В. Атрошенко // Литейное производство. – 2015. – №5. – С. 6–8.

358. Солоненко Л. И. Оценка реального уровня мощности СВЧ-излучения в рабочей камере СВЧ-печи / Л. И. Солоненко, С. И. Репях // Abstracts of I international scientific and practical Conference «Priority directions of science development». – 2019. – С. 122–125.

359. Репях С. И. Оценка равномерности нагрева графитсодержащих формовочных смесей и тел СВЧ-излучением / С. И. Репях, А. В. Андреева // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2015. – №2. – С. 29–32.

360. Гнатуш В. А. Метали: Подорож у часі / В. А. Гнатуш. – Київ,

2019. – 155 с.

361. Пат. US5158130 США, Фінляндія, МПК В22С1/18, В22С7/02, В22С9/04. Method for preparation of moulds and cores used in the casting of metals / Sahari Harri. – № F1 19870005405, заявл. 30.11.88, опубл. 27.10.92. – 5 с.

362. Puzio S., Kamińska J., Major-Gabryś K., Angrecki M., Hosadyna-Kondracka M. Microwave-Hardened Moulding Sands with Hydrated Sodium Silicate for Modified Ablation Casting // Archives of foundry engineering, Vol. 19. – Issue 2/2019. – P. 91–96.

363. Пат. 58187232 Японія, МПК В 22 С 1/18, В 22 С 1/00. Material of casting mold for microwave heating / Sasaki Hiroshi, Furuya Tamio. – № JP19820070999, заявл. 26.04.82, опубл. 01.11.83. – 2 с.

364. Пат. CN108500215 Китай, МПК В22С1/02; В22С9/10. Method for rapidly forming microwave curing water-soluble core / Zhang Long, Xie Lingling, Zhang Xiaofeng, Yang Xiaona, Peng Lei. – № CN201810409115, заявл. 28.04.18, опубл. 07.09.18. – 11 с.

365. Пат. CN108380826 Китай, МПК В22С9/12. Sand mold microwave drying method / Wang Yong'en, Ma Long, Huang Budong. – № CN20181038529, заявл. 17.01.18, опубл. 10.08.18. – 9 с.

366. Пат. 2424866 російська федерація, МПК В 22 С 9/10. Способ изготовления группы литейных магнитных стержней разного вида / Левшин Г. Е. – № 2009144951/02, заявл. 03.12.2009, опубл. 27.07.2011.

367. Пат. 105964935 Китай, МПК В 22 С /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.

368. Пат. CN106799461 Китай, МПК В22С1/00, В22С9/02. Casting mold three-dimensional printing formation method / Wei Qingsong, Cai Daosheng, Tian Le, Mao Yiwei. – № CN201611220527, заявл. 26.12.16, опубл. 06.06.17. – 7 с.

369. Цветное литье: Справочник / [Н. М. Галдин, Д. Ф. Чернега, Д. Ф. Иванчук и др.]. – москва: Машиностроение, 1989. – 528 с.

370. Макаревич О. П. Виробництво виливків із спеціальних сталей / О. П. Макаревич, Г. Є. Федоров, Є. О. Платонов. – Київ: НТУУ «КПШ», 2005. – 712 с.

371. Ващенко К. И. Плавка и выпечная обработка чугуна для отливок / К. И. Ващенко, В. С. Шумихин. – Київ: Вища школа, 1992. – 246 с.

372. Найдек В. Л. Повышение качества отливок из алюминиевых и медных сплавов плазмореагентной обработкой их расплавов / В. Л. Найдек, А. В. Наривский. – Київ: Наукова думка, 2008. – 184 с.

373. Клименко В. А. Жидкостекольные смеси для упрочнения оболочек при литье по выплавляемым моделям / В. А. Клименко, А. И. Савчишин, Н. А. Жевага // Міжнародна конференція «Применение малоотходной технологии изготовления отливок из черных и цветных металлов для энергонасыщенных тракторов». – чебоксары, 1984. – С. 29–33.

374. Ермаков С. С. Порошковые стали и изделия: 4-е изд., перераб. и доп. / С. С. Ермаков, Н. Ф. Вязников. – ленинград: Машиностроение (ленингр. отд.), 1990. – 319 с.

375. Термодинаміка реакцій порофорів в алюмінієвому розплаві / В. Г. Могилатенко, І. М. Гурія, О. І. Малай, А. А. Яблонський // IV Міжнародна конференція «Стратегия качества в промышленности и образовании». – Т.1. – Варна, 2008. – С. 403–405.

376. Дорошенко С. П. Высокотермостойкие противопригарные покрытия с фосфатными связующими / С. П. Дорошенко, В. Н. Дробязко, А. И. Шейко // Міжнародна конференція «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – липецк, 1987. – С. 82–83.

377. Иткис З. Я. Исследование величины электрокинетического потенциала и его влияния на коагуляционную устойчивость бентонитовых суспензий / З. Я. Иткис, В. А. Смолко, А. В. Хрусталева // Міжнародна конференція «Новые перспективные материалы и технологии в металлургии». –

1994. – С.10.

378. Анисович Г. А. Живучесть самотвердеющих смесей / Г. А. Анисович, Т. И. Ляпин, Е. С. Гамов // Кристаллогидратные самотвердеющие смеси. – липецк, 1976. – С. 79–84.

379. Баранов А. А. Технология вторичных цветных металлов и сплавов / А. А. Баранов, О. П. Микуляк, А. А. Резняков. – Київ: Вища школа, 1988. – 163 с.

380. Назимок М. М. Благородні метали: Навчальний посібник / М. М. Назимок, О. Я. Боровиков, В. В. Сергеев. – Київ: Воля, 2011. – 300 с.

381. Справочник по чугунному литью / Под ред. Гиршовича Н.Г. – 3-е изд., перераб. и доп. – ленинград: Машиностроение (ленингр. отд.), 1978. – 758 с.

382. Оболенцев Ф. Д. Физикохимия и технология композиционного литья: Учебное пособие / Ф. Д. Оболенцев. – Одесса: ОНПУ, 1984. – 97 с.

383. Кипарисов С. С. Оборудование предприятий порошковой металлургии / С. С. Кипарисов, О. В. Падалко. – москва: Металлургия, 1988. – 448 с.

384. Баландин Г. Ф. Физико-химические основы литейного производства / Г. Ф. Баландин, В. А. Васильев. – москва: Машиностроение, 1971. – 216 с.

385. Рыжков И. В. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом / И. В. Рыжков, В. С. Толстой. – Харків: Вища школа, 1975. – 140 с.

386. Васин Ю. П. Исследование противопригарного влияния красок на основе хлоридов / Ю. П. Васин, А. Я. Расулов // 23 Всесоюзная НТК литейного производства «Прогрессивная технология процессов формообразования литых деталей». – 1968. – С. 34.

387. Спасский А. Е. О физических состояниях лигносульфонатов при горячем отверждении / А. Е. Спасский // Прогрессивные способы изготовления литейных форм / А. Е. Спасский. – челябинск, 1979. – С. 48–52.



388. Магниеые сплавы / [М. Е. Дриц, М. Б. Альтман, А. Ф. Белов и др.]. – москва: Наука, 1978. – 224 с.
389. Фізикохімія металургійних процесів і систем / [В. А. Шурхал, В. К. Ларін, Д. Ф. Чернега та ін.]. – Київ: Вища школа, 2000. – 407 с.
390. Жуковский С. С. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей / С. С. Жуковский, А. М. Лясс. – москва: Машиностроение, 1978. – 224 с.
391. Иванов Н. Х. Получение и нанесение самоотвердеющих и самовысыхающих красок / Н. Х. Иванов // Кристаллогидратные самоотвердеющие смеси. – липецк, 1976. – С. 71–78.
392. Васин Ю. П. Окислительные смеси в конвейерном производстве стального литья / Ю. П. Васин, З. Я. Иткис. – челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1973. – 153 с.
393. Кондаков Г. Н. Керамические формы из плавленного магнезита / Г. Н. Кондаков, В. А. Озеров, А. И. Токарев // Повышение качества и надежности литых изделий / Г. Н. Кондаков, В. А. Озеров, А. И. Токарев. – ярославль, 1976. – С. 90–92.
394. Киселева С. А. Цветная металлография / С. А. Киселева, Г. А. Файвилевич. – москва: Металлургиздат, 1960. – 112 с.
395. Разработка криохимической технологии получения высокотемпературной сверхпроводящей керамики на основе купратов висмута / А. Ф. Алексеев, М. В. Белоус, Т. Я. Гридасова, П. П. Бедеке // Сб. научных и методических трудов к 50-летию ИФФ. – Київ, 1994. – С. 66–72.
396. Степанчук А. Н. Технология порошковой металлургии / А. Н. Степанчук, И. И. Билык, П. А. Бойко. – Київ: Вища школа, 1989. – 415 с.
397. Алиев А. О. Влияние сажесмоляной пульпы и кальцийборфосфата на работу выбивки жидкостекольной смеси / А. О. Алиев, Н. А. Кидалов, Н. А. Осипова // Современные проблемы металлургического производства. – волгоград: РПК «Политехника», 2002. – С. 311–314.

398. Фоминых И. П. Циклическая обработка формовочных материалов магнитным и ультразвуковым полями / И. П. Фоминых, Б. Н. Тузов, Е. С. Гамов // Кристаллогидратные самотвердеющие смеси. – липецк, 1976. – С. 36–42.

399. <https://www.chempack.ru/ru/chemical-raw-materials/natriya-sulfit-bezvodnyy.html>

400. <https://www.wikiwand.com>

401. [http://chemsystema.com/index.php?route=product/product&product\\_id=290](http://chemsystema.com/index.php?route=product/product&product_id=290)

402. <https://www.systopt.com.ua/>

403. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. / [Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.]. – москва: Наука, 1978-1986.

404. Сайт о химии [Электронный ресурс]: термодинамические свойства веществ. – Режим доступа: [http://www. Xumuk.ru/tdsv\\_poisk/search.php](http://www.Xumuk.ru/tdsv_poisk/search.php).

405. Голицын В. С. Математические методы планирования экспериментов (Методические указания). Часть I: Планы второго порядка / В. С. Голицын. – Луганськ, 1979. – 48 с.

406. Борсук П. А. Особенности структуры формовочных смесей / П. А. Борсук // Литейное производство. – 2015. – №1. – С. 28–30.

407. Лютий Р.В., Кочешков А.С., Кеуш Д.В. Формовочные и стержневые смеси с фосфатными связующими и комбинированным наполнителем, отверждаемые при нагреве // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії, 2011. – №1(22). – С. 203–206.

408. Лютий Р.В., Кочешков А.С., Кеуш Д.В. Исследование влияния зернового состава кварцевых наполнителей на свойства смесей с фосфатами кремния // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії, 2011. – №4(25). – С. 98–103.

409. Liutyi R., Liuta D., Petryk I. Structural Construction of Binders Based on Orthophosphoric Acid and Refractory Materials // *Advances in Materials Science and Engineering*. – Vol. 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6667769>

410. Лютий Р.В., Кеуш Д.В. Вплив атомно-кристалічних характеристик на процеси синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів // *Метал і лиття України*, 2015. – №10. – С. 26–29.

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

412. Лидин Р. А. Константы неорганических веществ: Справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – москва: Дрофа, 2006. – 685 с.

413. Коган Б. С., Трифонова Л. А., Потапова Т. Г. Термодинамика основных сульфатов алюминия.

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

415. Рипан Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. – москва: Мир, 1972. – 872 с.

416. Вайтнер В.В., Калиниченко И.И., Антропова О.А., Печерских Е.Г., Габдуллин А.Н. Исследование кинетики термического гидролиза нитратов алюминия и магния.

417. Косенко Н. Ф. Термолиз гидроксонитратов алюминия / Н. Ф. Косенко, Н. В. Филатова, Е. А. Липина // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2017. – №8. – С. 31–36.

418. Downs A. J. Chemistry of aluminium, gallium, indium, and thallium. – First edition / A. J. Downs. – London: Chapman & Hall, 1993. – 526 с.

419. Збірник показників емісії (питомих викидів) забруднюючих речовин в атмосферне повітря різними виробництвами. – Т. II. – Донецьк: Український науковий центр технічної екології. – 2004. – 220 с.

420. Шульдинер Е. С. Расчет количественных характеристик выбросов вредных веществ в атмосферу от основных видов технологического оборудования предприятий отрасли: Методические материалы. – Москва: НИИ технологии и организации производства, 1981. – 139 с.

421. Кириллова Ю. А. Экологические аспекты совершенствования изготовления форм и стержней в технологии литейного производства / [Ю. А. Кириллова, А. Г. Герасимова, Е. С. Мелтонян та ін.] // Збірник праць сибірського федерального університету.

422. Рябчий В. А., Рябчий В. В. Теорія похибок вимірювань: Навч. посібник. – Дніпро: НГУ, 2006. – 166 с.

423. Репях С. И., Соценко О. В., Жегур А. А. О типичных ошибках при обработке экспериментальных данных // Литье Украины, 2011. – №11. – С. 18–30.

424. 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.

# ДОДАТКИ

## ДОДАТОК А

### ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА МАТЕМАТИЧНЕ ОБРОБЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

У роботі використано два основних методи планування, які забезпечують отримання нелінійних рівнянь регресії та відповідно побудову залежностей, на яких можна спостерігати максимуми і мінімуми: ортогональний центральний композиційний план (на два або три фактори) та рототабельний центральний композиційний план (на три фактори).

Визначення фізико-механічних властивостей стрижневих сумішей проводили не менше ніж на трьох зразках.

Статистичне оброблення результатів проводили традиційним методом з використанням розподілу Стюдента для обмеженого числа дослідів [422, 423]. Параметр довірчої ймовірності, як правило, приймали на рівні 0,90. Визначали для кожної експериментальної точки довірчі інтервали, які використано під час побудови графічних залежностей.

Під час оброблення результатів враховано рекомендації [423] щодо усунення грубих помилок і промахів та вірної інтерпретації представлення графічних залежностей.

Відтворюваність результатів експерименту встановлювали методом порівняння розрахункових і табличних значень критерію Кохрена [405, 424]:

$$G_p = \frac{(S_u^2)_{\max}}{\sum S_u^2}, \quad (\text{A.1})$$

де  $G_p$  – розрахункове значення критерію Кохрена;

$S_u^2$  – середнє квадратичне відхилення результатів;

$u$  – кількість проведених дослідів згідно плану.

З метою встановлення статистичної значимості розрахованих коефіцієнтів регресії, для кожного із них визначали дисперсію (або середнє квадратичне відхилення) та умовні критерії Стюдента [424]:

$$t_{pi} \geq t_T, \quad (\text{A.2})$$

де  $t_T$  – табличний критерій Стюдента;

$i$  – індекс коефіцієнта регресії.

Умовний критерій Стюдента для кожного із коефіцієнтів визначали за формулою:

$$t_{pi} = \frac{|b_i|}{S_{\bar{y}} / \sqrt{N}}, \quad (\text{A.3})$$

де  $b_i$  – коефіцієнт регресії;

$S_{\bar{y}}$  – загальна помилка (середнє квадратичне відхилення) експерименту;

$N$  – кількість проведених дослідів згідно плану.

З метою встановлення адекватності моделі, тобто рівняння регресії, визначали розрахункове значення критерію Фішера та порівнювали його з табличним (допустимим) значенням [405, 424]:

$$F_{f_1, f_2}^{\text{розрах}} = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2} \leq F_{f_1, f_2}^{\text{табл}}, \quad (\text{A.4})$$

де  $S_{ад}$  – дисперсія адекватності;

$S_y$  – дисперсія дослідів.

Дисперсію дослідів розраховували за формулою [424]:

$$S_y^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^u (y_{ui} - \bar{y}_u)^2, \quad (\text{A.5})$$

де  $m$  – кількість однакових вимірювань на кожну експериментальну точку;

$u$  – кількість проведених дослідів згідно плану.

Дисперсію адекватності розраховували за формулою [424]:

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_{u=1}^{N_k} (y_u^{розрах} - y_u^{експ})^2 - \sum_{u=1}^{n_0} (y_{ou} - \bar{y}_0)^2}{f_2}, \quad (\text{A.6})$$

де  $f_2$  – кількість ступенів свободи:

$$f_2 = N - k' - (n_0 - 1), \quad (\text{A.7})$$

де  $k'$  – кількість коефіцієнтів регресії, для яких підтверджено статистичну значимість;

$N$  – кількість проведених дослідів згідно плану;

$n_0$  – кількість дослідів у центрі плану (на основному рівні).



## ДОДАТОК Б

### РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРНИХ ПОЛІВ ЛИВАРНИХ СТРИЖНІВ

#### Б.1 Розрахунок тривалості твердіння і охолодження циліндричного виливка діаметром 250 мм

Тривалість твердіння визначаємо за формулою [103]:

$$\tau_T = \mu \left\{ \frac{R_{зв} \left[ Q_{эф} \cdot \rho_{T-p} + C_p \cdot \rho_p \cdot \left( \frac{T_{зал} - T_l}{T_{зал} - T_\phi} \right) \cdot (T_l - T_\phi) \right]}{1,128 \cdot b_\phi \cdot (T_l - T_\phi)} \right\}^2, \quad (Б.1)$$

де  $R_{зв}$  – зведений розмір виливка, м;

$Q_{эф}$  – ефективна теплота кристалізації сплаву, Дж/кг;

$\rho_{T-p}$  – густина сплаву, кг/м<sup>3</sup>, у твердо-рідкому стані під час його охолодження в інтервалі кристалізації (знаходять як середнє значення між  $\rho_T$  і  $\rho_p$ );

$\rho_T, \rho_p$  – густина сплаву відповідно у твердому і рідкому стані, кг/м<sup>3</sup>;

$C_p$  – теплоємність сплаву в рідкому стані, Дж/(кг · К);

$T_{зал}, T_l, T_\phi$  – температури заливання сплаву, ліквідусу, форми, К;

$b_\phi$  – теплоакумулювальна здатність форми Вт·с<sup>1/2</sup>/(м<sup>2</sup>·К);

$\mu$  – коефіцієнт, який враховує конфігурацію виливка.

Для циліндричних виливків та виливків у формі кулі  $\mu$  розраховують за формулами [103]:

$$\mu = \left[ \frac{1}{B} \cdot (\sqrt{1 + 2 \cdot B} - 1) \right]^2, \quad (Б.2)$$

$$B = \frac{\pi \cdot k}{4(k+1)} \cdot \frac{C_T \cdot \rho_T}{C_\phi \cdot \rho_\phi} \cdot \left[ \frac{Q_{эф} \cdot \rho_{T-p}}{C_T \cdot (T_l - T_\phi) \cdot \rho_T} + \frac{C_p \cdot \rho_p}{C_T \cdot \rho_T} \cdot \left( 1 - \frac{T_l - T_\phi}{T_c - T_\phi} \right) \right], \quad (Б.3)$$

де  $k = 1$  для циліндра,  $k = 2$  для кулі;

$C_\Phi$  – теплоємність форми, Дж/(кг·К);

$C_p$  і  $C_T$  – теплоємність сплаву відповідно у рідкому і твердому стані, Дж/(кг · К);

$\rho_T, \rho_p$  – густина сплаву відповідно в твердому і рідкому стані, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_\Phi$  – густина форми, кг/м<sup>3</sup>;

$T_C$  – температура солідусу сплаву, К.

Підставляємо дані та виконуємо розрахунки:

$$B = \frac{\pi \cdot l}{4(l+1)} \cdot \frac{750 \cdot 7500}{1250 \cdot 1600} \cdot \left[ \frac{294000 \cdot 7250}{750 \cdot (1770 - 293) \cdot 7500} + \frac{920 \cdot 7000}{750 \cdot 7500} \cdot \left( 1 - \frac{1770 - 293}{1720 - 293} \right) \right] = 0,233;$$

$$\mu = \left[ \frac{l}{0,233} \cdot (\sqrt{l + 2 \cdot 0,233} - 1) \right]^2 = 0,82;$$

Зведений розмір виливка:

$$R_{зв} = \frac{R - r}{2} = \frac{0,25 - 0,05}{2} = 0,05 \text{ м.}$$

Тривалість твердіння:

$$\tau_T = 0,82 \cdot \left\{ \frac{0,05 \cdot \left[ 294000 \cdot 7250 + 920 \cdot 7000 \cdot \left( \frac{1873 - 1770}{1873 - 293} \right) \cdot (1770 - 293) \right]}{1,128 \cdot 1600 \cdot (1770 - 293)} \right\}^2 = 2024 \text{ с.}$$

Для визначення тривалості охолодження  $\tau_{o.\Phi}$  у формі нижче температури солідусу використаємо такі формули [103]:

$$\tau_{o.\Phi} = 2 \left[ \frac{C_T \cdot \rho_T \cdot R_{зв}}{\sqrt{\frac{2 \cdot n}{n+1}} \cdot b_\Phi} \right]^2 \cdot \left[ \left( \frac{T_C - T_\Phi}{T_B - T_\Phi} - 1 \right) \cdot (l + D) + \ln \frac{T_B - T_\Phi}{T_C - T_\Phi} \right], \quad (\text{Б.4})$$

$$D = \frac{T_l - T_\Phi}{T_C - T_\Phi} \cdot \left[ \frac{C_p \cdot \rho_p}{C_T \cdot \rho_T} \cdot \left( \frac{T_{зал} - T_\Phi}{T_C - T_\Phi} - 1 \right) + \frac{Q_{ef} \cdot \rho_{T-p}}{C_T \cdot (T_l - T_\Phi) \cdot \rho_T} \right], \quad (\text{Б.5})$$

де усі величині відомі.

Підставивши значення для виливка, форми і відповідні температури, розрахуємо тривалість охолодження до  $T_B = 1000^\circ\text{C} = 1273\text{ K}$ :

$$D = \frac{1770 - 293}{1720 - 293} \cdot \left[ \frac{920 \cdot 7000}{750 \cdot 7500} \cdot \left( \frac{1873 - 293}{1720 - 293} - 1 \right) + \frac{294000 \cdot 7250}{750 \cdot (1770 - 293) \cdot 7500} \right] = 0,393;$$

$$\tau_{o.ф.} = 2 \left[ \frac{750 \cdot 7500 \cdot 0,05}{\sqrt{\frac{2 \cdot 2,75}{2,75 + 1}} \cdot 1600} \right]^2 \cdot \left[ \left( \frac{1720 - 293}{1273 - 293} - 1 \right) \cdot (1 + 0,393) + \ln \frac{1273 - 293}{1720 - 293} \right] = 10910 \text{ c.}$$

Аналогічно розраховуємо тривалість охолодження виливка у формі до температур 1600, 1500, 1400, 1300 К.

## Б.2 Розрахунок тривалості твердіння і охолодження циліндричного виливка діаметром 24 мм

Зведений розмір виливка:

$$R_{зв} = \frac{R - r}{2} = \frac{0,012 - 0,008}{2} = 0,002 \text{ м.}$$

Тривалість твердіння (коефіцієнти  $B$  і  $\mu$  мають аналогічні значення):

$$\tau_T = 0,82 \cdot \left\{ \frac{0,002 \cdot \left[ 294000 \cdot 7250 + 920 \cdot 7000 \cdot \left( \frac{1873 - 1770}{1873 - 293} \right) \cdot (1770 - 293) \right]}{1,128 \cdot 1600 \cdot (1770 - 293)} \right\}^2 = 3,5 \text{ c.}$$

Тривалість повного охолодження виливка у формі до  $200^\circ\text{C}$  (до 473 К) становитиме:

$$\tau_{o.ф.} = 2 \left[ \frac{750 \cdot 7500 \cdot 0,002}{\sqrt{\frac{2 \cdot 2,75}{2,75 + 1}} \cdot 1600} \right]^2 \cdot \left[ \left( \frac{1720 - 293}{473 - 293} - 1 \right) \cdot (1 + 0,393) + \ln \frac{473 - 293}{1720 - 293} \right] = 512 \text{ c.}$$

Аналогічно розраховуємо тривалість охолодження до температур, починаючи із 1600 К, із кроком 100 К.

### **Б.3 Температурне поле стрижня діаметром 50 мм у циліндричному сталевому виливку діаметром 250 мм**

Розрахунок температурного поля проведено за методом кінцевих різниць. Для його успішної реалізації потрібно задати закон зміни двох граничних поверхонь: зовнішня (поверхня контакту з виливком) і внутрішня (центр стрижня).

Графік зміни температури зовнішньої поверхні стрижня у цьому випадку визначається графіком зміни температури поверхні виливка.

#### **Б.3.1 Визначення температури у центрі стрижня**

Розрахунок температури у центрі стрижня проведено методом Стефана – Шварца, з обов'язковим урахуванням зміни у часі температури поверхні контакту «виливок – стрижень».

Згідно розрахункової матриці (табл. Б.1), температура центра стрижня бере участь у розрахунку починаючи з 5-го елементарного інтервалу часу, тобто з моменту 102,5 с. Тому починаючи з 100 с у фіксовані моменти часу, прийняті у попередніх розрахунках, визначаємо цю температуру.

У момент  $\tau = 100$  с:

$$T_{цс} = 1796 - (1796 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 100}}\right) = 329\text{K}.$$

У момент  $\tau = 135$  с (відведення теплоти перегрівання):

$$T_{цс} = 1770 - (1770 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 135}}\right) = 368\text{K}.$$

У момент  $\tau = 150$  с:

$$T_{\text{ис}} = 1759 - (1759 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 150}}\right) = 390\text{K}.$$

У момент  $\tau = 200$  с:

$$T_{\text{ис}} = 1723 - (1723 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 200}}\right) = 446\text{K}.$$

У момент  $\tau = 220$  с (охладження поверхні до температури солідусу):

$$T_{\text{ис}} = 1720 - (1720 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 220}}\right) = 470\text{K}.$$

У момент  $\tau = 250$  с:

$$T_{\text{ис}} = 1714 - (1714 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 250}}\right) = 509\text{K}.$$

У момент  $\tau = 300$  с:

$$T_{\text{ис}} = 1710 - (1710 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 300}}\right) = 559\text{K}.$$

У момент  $\tau = 500$  с:

$$T_{\text{ис}} = 1703 - (1703 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 500}}\right) = 737\text{K}.$$

У момент  $\tau = 1000$  с:

$$T_{\text{ис}} = 1697 - (1697 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 1000}}\right) = 954\text{K}.$$

У момент  $\tau = 1500$  с:

$$T_{\text{ис}} = 1693 - (1693 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 1500}}\right) = 1080\text{K}.$$

У момент  $\tau = 2024$  с (завершення твердіння виливка):

$$T_{\text{ис}} = 1689 - (1689 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 2024}}\right) = 1118\text{K}.$$

У момент  $\tau = 3714$  с (охладження до 1600 K):

$$T_{\text{ис}} = 1600 - (1600 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 3714}}\right) = 1221\text{K}.$$

У момент  $\tau = 5669$  с (охладження до 1500 K):

$$T_{\text{цс}} = 1500 - (1500 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 5669}}\right) = 1215 \text{ K}.$$

У момент  $\tau = 8284$  с (охладження до 1400 К):

$$T_{\text{цс}} = 1400 - (1400 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 8284}}\right) = 1183 \text{ K}.$$

У момент  $\tau = 11791$  с (охладження до 1300 К):

$$T_{\text{цс}} = 1300 - (1300 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 11791}}\right) = 1134 \text{ K}.$$

У момент  $\tau = 12934$  с (охладження до 1273 К):

$$T_{\text{цс}} = 1273 - (1273 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 12934}}\right) = 1119 \text{ K}.$$

### Б.3.2 Розподіл температур у стрижні

Отримані вище результати задано як граничні умови для розрахункової матриці. Значення температур у всіх 5 шарах стрижня виконано за відомою методикою кінцевих різниць (табл. Б.1).

Таблиця Б.1

Розрахункове температурне поле стрижня діаметром 50 мм у сталевому виливку

Момент часу, с	Темп-ра поверхні, К	Темп-ра першого шару, К	Темп-ра другого шару, К	Темп-ра третього шару, К	Темп-ра четвертого шару, К	Темп-ра п'ятого шару, К	Темп-ра центра, К
0	293	293	293	293	293	293	293
20,5	1873	293	293	293	293	293	293
41	1871	1083	293	293	293	293	293
61,5	1869	1082	688	293	293	293	293
82	1867	1279	688	491	293	293	293
102,5	1865	1277	885	490	392	293	326
123	1863	1375	884	638	392	359	400
143,5	1861	1373	1006	638	499	396	479
164	1859	1434	1006	752	517	489	490
184,5	1857	1432	1093	761	621	503	535
205	1855	1475	1097	857	632	578	578
225,5	1853	1476	1166	864	717	605	603
246	1851	1509	1170	942	735	660	624
266,5	1849	1511	1226	952	801	679	644

287	1847	1537	1232	1013	816	722	670
307,5	1845	1539	1275	1024	868	743	694
328	1843	1560	1282	1072	883	781	711
348,5	1841	1562	1316	1082	926	797	728
369	1839	1578	1322	1121	940	827	745
389,5	1837	1581	1350	1131	974	842	762
410	1835	1593	1356	1162	987	868	779
430,5	1833	1595	1378	1171	1015	883	797
451	1831	1605	1383	1196	1027	906	814
471,5	1829	1607	1401	1205	1051	921	830
492	1827	1615	1406	1226	1063	941	846
512,5	1825	1617	1420	1235	1083	954	859
533	1823	1623	1426	1252	1094	971	866
553,5	1821	1624	1437	1260	1111	980	873
574	1819	1629	1442	1274	1120	992	880
594,5	1817	1631	1452	1281	1133	1000	887
615	1815	1634	1456	1293	1141	1010	894
635,5	1813	1635	1463	1298	1151	1017	901
656	1811	1638	1467	1307	1158	1026	908
676,5	1809	1639	1473	1312	1167	1033	915
697	1807	1641	1476	1320	1173	1041	922
717,5	1805	1641	1480	1324	1180	1047	929
738	1803	1643	1483	1330	1186	1055	936
758,5	1801	1643	1487	1334	1193	1061	943
779	1799	1644	1489	1340	1198	1068	950
799,5	1797	1644	1492	1343	1204	1074	957
820	1795	1644	1493	1348	1208	1080	964
840,5	1793	1644	1496	1351	1214	1086	971
861	1791	1644	1498	1355	1219	1092	978
881,5	1789	1644	1500	1358	1224	1098	985
902	1787	1644	1501	1362	1228	1104	992
922,5	1785	1644	1503	1365	1233	1110	999
943	1783	1644	1504	1368	1237	1116	1006
963,5	1781	1644	1506	1371	1242	1122	1013
984	1779	1644	1507	1374	1246	1128	1020
1004,5	1777	1643	1509	1377	1251	1133	1024
1025	1775	1643	1510	1380	1255	1137	1029
1045,5	1773	1642	1511	1382	1259	1142	1034
1066	1771	1642	1512	1385	1262	1146	1039
1086,5	1769	1642	1514	1387	1266	1151	1044
1107	1767	1641	1515	1390	1269	1155	1049
1127,5	1766	1641	1515	1392	1272	1159	1054
1148	1765	1641	1516	1394	1275	1163	1059
1168,5	1764	1641	1517	1396	1278	1167	1064
1189	1763	1641	1518	1398	1282	1171	1069
1209,5	1762	1641	1519	1400	1285	1175	1074
1230	1761	1641	1520	1402	1288	1179	1079
1250,5	1760	1641	1521	1404	1291	1183	1084
1271	1759	1641	1522	1406	1294	1187	1088
1291,5	1758	1641	1523	1408	1297	1191	1092

1312	1757	1641	1524	1410	1299	1194	1096
1332,5	1756	1641	1525	1412	1302	1198	1100
1353	1755	1641	1526	1414	1305	1201	1104
1373,5	1754	1641	1527	1415	1307	1204	1108
1394	1753	1641	1528	1417	1310	1208	1112
1414,5	1752	1641	1529	1419	1312	1211	1116
1435	1751	1640	1530	1421	1315	1214	1120
1455,5	1750	1640	1531	1422	1317	1217	1124
1476	1749	1640	1531	1424	1320	1221	1128
1496,5	1748	1640	1532	1426	1322	1224	1132
1517	1747	1640	1533	1427	1325	1227	1134
1537,5	1746	1640	1534	1429	1327	1229	1135
1558	1745	1640	1534	1430	1329	1231	1137
1578,5	1744	1640	1535	1432	1331	1233	1138
1599	1743	1640	1536	1433	1332	1234	1140
1619,5	1742	1639	1536	1434	1334	1236	1141
1640	1741	1639	1537	1435	1335	1237	1143
1660,5	1740	1639	1537	1436	1336	1239	1144
1681	1739	1639	1537	1437	1338	1240	1146
1701,5	1738	1638	1538	1437	1338	1242	1147
1722	1737	1638	1538	1438	1340	1243	1149
1742,5	1736	1637	1538	1439	1340	1244	1150
1763	1735	1637	1538	1439	1342	1245	1152
1783,5	1734	1637	1538	1440	1342	1247	1153
1804	1733	1636	1538	1440	1343	1248	1155
1824,5	1732	1636	1538	1441	1344	1249	1156
1845	1731	1635	1538	1441	1345	1250	1158
1865,5	1730	1635	1538	1442	1345	1251	1159
1886	1729	1634	1538	1442	1346	1252	1161
1906,5	1728	1634	1538	1442	1347	1254	1163
1927	1727	1633	1538	1442	1348	1255	1165
1947,5	1726	1632	1538	1443	1349	1257	1167
1968	1725	1632	1538	1443	1350	1258	1169
1988,5	1724	1631	1538	1444	1351	1259	1172
2009	1723	1631	1538	1444	1352	1261	1174
2029,5	1720	1630	1537	1445	1353	1263	1174
2050	1718	1629	1537	1445	1354	1263	1175
2070,5	1716	1628	1537	1446	1354	1264	1175
2091	1714	1626	1537	1446	1355	1265	1176
2111,5	1712	1625	1536	1446	1355	1265	1176
2132	1710	1624	1536	1446	1356	1266	1177
2152,5	1708	1623	1535	1446	1356	1266	1177
2173	1706	1621	1534	1445	1356	1266	1178
2193,5	1704	1620	1533	1445	1356	1267	1178
2214	1702	1619	1533	1444	1356	1267	1179
2234,5	1700	1617	1532	1444	1356	1268	1179
2255	1698	1616	1531	1444	1356	1267	1180
2275,5	1696	1614	1530	1443	1355	1268	1180
2296	1694	1613	1529	1443	1356	1268	1181
2316,5	1692	1611	1528	1442	1355	1268	1181



2337	1690	1610	1527	1441	1355	1268	1182
2357,5	1688	1608	1526	1441	1355	1269	1182
2378	1686	1607	1525	1440	1355	1268	1183
2398,5	1684	1605	1524	1440	1354	1269	1183
2419	1682	1604	1523	1439	1354	1269	1184
2439,5	1680	1602	1521	1438	1354	1269	1184
2460	1678	1601	1520	1438	1354	1269	1185
2480,5	1676	1599	1519	1437	1353	1269	1185
2501	1674	1598	1518	1436	1353	1269	1186
2521,5	1672	1596	1517	1436	1353	1270	1186
2542	1670	1594	1516	1435	1353	1269	1187
2562,5	1668	1593	1515	1434	1352	1270	1187
2583	1666	1591	1514	1433	1352	1270	1188
2603,5	1664	1590	1512	1433	1351	1270	1188
2624	1662	1588	1511	1432	1351	1270	1189
2644,5	1660	1587	1510	1431	1351	1270	1189
2665	1658	1585	1509	1430	1351	1270	1190
2685,5	1656	1584	1508	1430	1350	1270	1190
2706	1654	1582	1507	1429	1350	1270	1191
2726,5	1652	1580	1505	1428	1349	1271	1191
2747	1650	1579	1504	1427	1350	1270	1192
2767,5	1648	1577	1503	1427	1349	1271	1192
2788	1646	1576	1502	1426	1349	1270	1193
2808,5	1644	1574	1501	1425	1348	1271	1193
2829	1642	1572	1500	1424	1348	1271	1194
2849,5	1641	1571	1498	1424	1348	1271	1194
2870	1640	1570	1497	1423	1348	1271	1195
2890,5	1639	1569	1496	1422	1347	1271	1195
2911	1638	1568	1496	1422	1347	1271	1196
2931,5	1637	1567	1495	1421	1346	1271	1196
2952	1636	1566	1494	1420	1346	1271	1197
2972,5	1635	1565	1493	1420	1346	1272	1197
2993	1634	1564	1493	1419	1346	1271	1198
3013,5	1633	1563	1492	1419	1345	1272	1198
3034	1632	1562	1491	1419	1346	1272	1199
3054,5	1631	1562	1490	1418	1345	1272	1199
3075	1630	1561	1490	1418	1345	1272	1200
3095,5	1629	1560	1489	1418	1345	1273	1200
3116	1628	1559	1489	1417	1345	1272	1201
3136,5	1627	1558	1488	1417	1345	1273	1201
3157	1626	1558	1488	1416	1345	1273	1202
3177,5	1625	1557	1487	1416	1345	1274	1202
3198	1624	1556	1487	1416	1345	1273	1203
3218,5	1623	1555	1486	1416	1345	1274	1203
3239	1622	1554	1486	1415	1345	1274	1204
3259,5	1621	1554	1485	1415	1345	1274	1204
3280	1620	1553	1485	1415	1345	1274	1205
3300,5	1619	1552	1484	1415	1344	1275	1205
3321	1618	1551	1483	1414	1345	1275	1206
3341,5	1617	1551	1483	1414	1344	1275	1206

3362	1616	1550	1482	1414	1345	1275	1207
3382,5	1615	1549	1482	1414	1344	1276	1207
3403	1614	1548	1481	1413	1345	1276	1208
3423,5	1613	1548	1481	1413	1344	1276	1209
3444	1612	1547	1480	1413	1345	1277	1210
3464,5	1611	1546	1480	1413	1345	1277	1211
3485	1610	1545	1479	1412	1345	1278	1212
3505,5	1609	1545	1479	1412	1345	1278	1213
3526	1608	1544	1478	1412	1345	1279	1214
3546,5	1607	1543	1478	1412	1345	1280	1215
3567	1606	1542	1478	1412	1346	1280	1216
3587,5	1605	1542	1477	1412	1346	1281	1217
3608	1604	1541	1477	1411	1346	1281	1218
3628,5	1603	1540	1476	1411	1346	1282	1219
3649	1602	1540	1476	1411	1347	1283	1220
3669,5	1601	1539	1476	1411	1347	1283	1220
3690	1600	1538	1475	1411	1347	1284	1221
3710,5	1600	1538	1475	1411	1347	1284	1221
3731	1599	1537	1474	1411	1348	1284	1221
3751,5	1598	1537	1474	1411	1348	1284	1221
3772	1597	1536	1474	1411	1348	1284	1221
3792,5	1596	1535	1474	1411	1348	1284	1221
3813	1595	1535	1473	1411	1348	1284	1221
3833,5	1594	1534	1473	1410	1347	1284	1221
3854	1593	1533	1472	1410	1347	1284	1221
3874,5	1592	1533	1472	1410	1347	1284	1221
3895	1591	1532	1471	1409	1347	1284	1221
3915,5	1590	1531	1471	1409	1347	1284	1221
3936	1589	1530	1470	1409	1347	1284	1221
3956,5	1588	1530	1470	1408	1346	1284	1221
3977	1587	1529	1469	1408	1346	1284	1221
3997,5	1586	1528	1468	1407	1346	1284	1221
4018	1585	1527	1468	1407	1345	1283	1221
4038,5	1584	1526	1467	1407	1345	1283	1221
4059	1583	1526	1466	1406	1345	1283	1220
4079,5	1582	1525	1466	1406	1345	1282	1220
4100	1581	1524	1465	1405	1344	1282	1220
4120,5	1580	1523	1465	1405	1344	1282	1220
4141	1579	1522	1464	1404	1343	1282	1220
4161,5	1578	1521	1463	1404	1343	1282	1220
4182	1577	1521	1463	1403	1343	1282	1220
4202,5	1576	1520	1462	1403	1342	1281	1220
4223	1575	1519	1461	1402	1342	1281	1220
4243,5	1574	1518	1461	1402	1342	1281	1220
4264	1573	1517	1460	1401	1341	1281	1220
4284,5	1572	1516	1459	1401	1341	1281	1220
4305	1571	1516	1458	1400	1341	1280	1220
4325,5	1570	1515	1458	1400	1340	1280	1220
4346	1569	1514	1457	1399	1340	1280	1220
4366,5	1568	1513	1456	1399	1340	1280	1220

4387	1567	1512	1456	1398	1339	1280	1220
4407,5	1566	1511	1455	1398	1339	1280	1220
4428	1565	1511	1454	1397	1339	1279	1220
4448,5	1564	1510	1454	1397	1338	1279	1220
4469	1563	1509	1453	1396	1338	1279	1220
4489,5	1562	1508	1452	1396	1338	1279	1219
4510	1561	1507	1452	1395	1337	1278	1219
4530,5	1560	1506	1451	1395	1337	1278	1219
4551	1559	1506	1450	1394	1336	1278	1219
4571,5	1558	1505	1450	1393	1336	1278	1219
4592	1557	1504	1449	1393	1336	1277	1219
4612,5	1556	1503	1448	1392	1335	1277	1219
4633	1555	1502	1448	1392	1335	1277	1219
4653,5	1554	1501	1447	1391	1334	1277	1219
4674	1553	1500	1446	1391	1334	1277	1219
4694,5	1552	1500	1446	1390	1334	1277	1219
4715	1551	1499	1445	1390	1333	1276	1219
4735,5	1550	1498	1444	1389	1333	1276	1219
4756	1549	1497	1444	1389	1333	1276	1219
4776,5	1548	1496	1443	1388	1332	1276	1219
4797	1547	1495	1442	1388	1332	1276	1219
4817,5	1546	1495	1441	1387	1332	1275	1219
4838	1545	1494	1441	1387	1331	1275	1219
4858,5	1544	1493	1440	1386	1331	1275	1219
4879	1543	1492	1439	1386	1331	1275	1219
4899,5	1542	1491	1439	1385	1330	1275	1219
4920	1541	1490	1438	1385	1330	1275	1218
4940,5	1540	1490	1437	1384	1330	1274	1218
4961	1539	1489	1437	1384	1329	1274	1218
4981,5	1538	1488	1436	1383	1329	1273	1218
5002	1537	1487	1435	1382	1328	1273	1218
5022,5	1536	1486	1435	1382	1328	1273	1218
5043	1535	1485	1434	1381	1327	1273	1218
5063,5	1534	1484	1433	1381	1327	1273	1218
5084	1533	1484	1433	1380	1327	1273	1218
5104,5	1532	1483	1432	1380	1326	1272	1218
5125	1531	1482	1431	1379	1326	1272	1218
5145,5	1530	1481	1431	1379	1326	1272	1218
5166	1529	1480	1430	1378	1325	1272	1218
5186,5	1528	1479	1429	1378	1325	1272	1218
5207	1527	1479	1429	1377	1325	1271	1218
5227,5	1526	1478	1428	1377	1324	1271	1217
5248	1525	1477	1427	1376	1324	1271	1217
5268,5	1524	1476	1426	1376	1323	1270	1217
5289	1523	1475	1426	1375	1323	1270	1217
5309,5	1522	1474	1425	1374	1323	1270	1217
5330	1521	1474	1424	1374	1322	1270	1217
5350,5	1520	1473	1424	1373	1322	1270	1217
5371	1519	1472	1423	1373	1321	1269	1217
5391,5	1518	1471	1422	1372	1321	1269	1217

5412	1517	1470	1422	1372	1321	1269	1217
5432,5	1516	1469	1421	1371	1320	1269	1217
5453	1515	1468	1420	1371	1320	1269	1217
5473,5	1514	1468	1420	1370	1320	1269	1217
5494	1513	1467	1419	1370	1319	1268	1217
5514,5	1512	1466	1418	1369	1319	1268	1217
5535	1511	1465	1418	1369	1319	1268	1216
5555,5	1510	1464	1417	1368	1318	1267	1216
5576	1509	1463	1416	1368	1318	1267	1216
5596,5	1508	1463	1415	1367	1317	1267	1216
5617	1507	1462	1415	1366	1317	1267	1216
5637,5	1506	1461	1414	1366	1317	1266	1216
5658	1505	1460	1413	1365	1316	1266	1216
5678,5	1500	1459	1413	1365	1316	1266	1215
5699	1500	1456	1412	1364	1315	1265	1215
5719,5	1500	1456	1410	1364	1315	1265	1215
5740	1500	1455	1410	1363	1314	1265	1215
5760,5	1499	1455	1409	1362	1314	1265	1214
5781	1499	1454	1409	1361	1313	1264	1214
5801,5	1499	1454	1408	1361	1313	1264	1214
5822	1498	1453	1407	1360	1312	1263	1214
5842,5	1498	1453	1407	1360	1312	1263	1213
5863	1498	1452	1406	1359	1312	1262	1213
5883,5	1497	1452	1406	1359	1311	1262	1213
5904	1497	1451	1406	1358	1311	1262	1213
5924,5	1497	1451	1405	1358	1310	1262	1212
5945	1496	1451	1405	1357	1310	1261	1212
5965,5	1496	1450	1404	1357	1309	1261	1212
5986	1496	1450	1404	1357	1309	1261	1212
6006,5	1495	1450	1403	1356	1309	1261	1211
6027	1495	1449	1403	1356	1309	1260	1211
6047,5	1495	1449	1403	1356	1308	1260	1211
6068	1494	1449	1402	1355	1308	1259	1211
6088,5	1494	1448	1402	1355	1307	1259	1210
6109	1494	1448	1402	1355	1307	1259	1210
6129,5	1493	1448	1401	1354	1307	1259	1210
6150	1493	1447	1401	1354	1307	1258	1210
6170,5	1493	1447	1401	1354	1306	1258	1209
6191	1492	1447	1400	1353	1306	1258	1209
6211,5	1492	1446	1400	1353	1305	1258	1209
6232	1492	1446	1400	1353	1305	1257	1209
6252,5	1491	1446	1399	1353	1305	1257	1208
6273	1491	1445	1399	1352	1305	1257	1208
6293,5	1491	1445	1399	1352	1304	1256	1208
6314	1490	1445	1399	1352	1304	1256	1208
6334,5	1490	1444	1398	1351	1304	1256	1207
6355	1490	1444	1398	1351	1304	1255	1207
6375,5	1489	1444	1398	1351	1303	1255	1207
6396	1489	1443	1397	1350	1303	1255	1207
6416,5	1489	1443	1397	1350	1303	1255	1206

6437	1488	1443	1397	1350	1303	1254	1206
6457,5	1488	1442	1396	1350	1302	1254	1206
6478	1488	1442	1396	1349	1302	1254	1206
6498,5	1487	1442	1396	1349	1302	1254	1205
6519	1486	1441	1396	1349	1302	1253	1205
6539,5	1485	1441	1395	1349	1301	1253	1205
6560	1484	1440	1395	1348	1301	1253	1205
6580,5	1483	1439	1394	1348	1300	1253	1204
6601	1482	1439	1394	1347	1300	1252	1204
6621,5	1481	1438	1393	1347	1300	1252	1204
6642	1480	1437	1392	1346	1300	1252	1204
6662,5	1479	1436	1392	1346	1299	1252	1203
6683	1478	1435	1391	1345	1299	1251	1203
6703,5	1477	1435	1390	1345	1298	1251	1203
6724	1476	1434	1390	1344	1298	1251	1203
6744,5	1475	1433	1389	1344	1297	1250	1202
6765	1474	1432	1388	1343	1297	1250	1202
6785,5	1473	1431	1388	1343	1296	1250	1202
6806	1472	1430	1387	1342	1296	1249	1202
6826,5	1471	1429	1386	1342	1296	1249	1201
6847	1470	1429	1386	1341	1295	1248	1201
6867,5	1469	1428	1385	1340	1295	1248	1201
6888	1468	1427	1384	1340	1294	1248	1201
6908,5	1467	1426	1383	1339	1294	1248	1200
6929	1466	1425	1383	1339	1293	1247	1200
6949,5	1465	1424	1382	1338	1293	1247	1200
6970	1464	1423	1381	1337	1292	1246	1200
6990,5	1463	1423	1380	1337	1292	1246	1199
7011	1462	1422	1380	1336	1291	1245	1199
7031,5	1461	1421	1379	1336	1291	1245	1199
7052	1460	1420	1378	1335	1290	1245	1199
7072,5	1459	1419	1377	1334	1290	1245	1198
7093	1458	1418	1377	1334	1290	1244	1198
7113,5	1457	1417	1376	1333	1289	1244	1198
7134	1456	1416	1375	1332	1288	1243	1198
7154,5	1455	1416	1374	1332	1288	1243	1197
7175	1454	1415	1374	1331	1288	1242	1197
7195,5	1453	1414	1373	1331	1287	1242	1197
7216	1452	1413	1372	1330	1286	1242	1197
7236,5	1451	1412	1371	1329	1286	1242	1196
7257	1450	1411	1371	1329	1286	1241	1196
7277,5	1449	1410	1370	1328	1285	1241	1196
7298	1448	1409	1369	1327	1284	1240	1196
7318,5	1447	1409	1368	1327	1284	1240	1195
7339	1446	1408	1368	1326	1284	1239	1195
7359,5	1445	1407	1367	1326	1283	1239	1195
7380	1444	1406	1366	1325	1282	1239	1195
7400,5	1443	1405	1365	1324	1282	1239	1194
7421	1442	1404	1365	1324	1282	1238	1194
7441,5	1441	1403	1364	1323	1281	1238	1194

7462	1440	1402	1363	1322	1280	1237	1194
7482,5	1439	1402	1362	1322	1280	1237	1193
7503	1438	1401	1362	1321	1280	1236	1193
7523,5	1437	1400	1361	1321	1279	1236	1193
7544	1436	1399	1360	1320	1278	1236	1193
7564,5	1435	1398	1359	1319	1278	1236	1192
7585	1434	1397	1359	1319	1278	1235	1192
7605,5	1433	1396	1358	1318	1277	1235	1192
7626	1432	1395	1357	1317	1276	1234	1192
7646,5	1431	1395	1356	1317	1276	1234	1191
7667	1430	1394	1356	1316	1276	1233	1191
7687,5	1429	1393	1355	1316	1275	1233	1191
7708	1428	1392	1354	1315	1274	1233	1191
7728,5	1427	1391	1353	1314	1274	1233	1190
7749	1426	1390	1353	1314	1274	1232	1190
7769,5	1425	1389	1352	1313	1273	1232	1190
7790	1424	1388	1351	1312	1272	1231	1190
7810,5	1423	1388	1350	1312	1272	1231	1189
7831	1422	1387	1350	1311	1272	1230	1189
7851,5	1421	1386	1349	1311	1271	1230	1189
7872	1420	1385	1348	1310	1270	1230	1188
7892,5	1419	1384	1347	1309	1270	1229	1188
7913	1418	1383	1347	1309	1269	1229	1188
7933,5	1417	1382	1346	1308	1269	1229	1187
7954	1416	1381	1345	1307	1268	1228	1187
7974,5	1415	1381	1344	1307	1268	1228	1187
7995	1414	1380	1344	1306	1267	1227	1186
8015,5	1413	1379	1343	1305	1267	1227	1186
8036	1412	1378	1342	1305	1266	1226	1186
8056,5	1411	1377	1341	1304	1266	1226	1186
8077	1410	1376	1341	1303	1265	1226	1185
8097,5	1409	1375	1340	1303	1265	1225	1185
8118	1408	1374	1339	1302	1264	1225	1185
8138,5	1407	1374	1338	1301	1264	1224	1185
8159	1406	1373	1338	1301	1263	1224	1185
8179,5	1405	1372	1337	1300	1263	1224	1184
8200	1404	1371	1336	1300	1262	1223	1184
8220,5	1403	1370	1335	1299	1261	1223	1184
8241	1402	1369	1335	1298	1261	1223	1184
8261,5	1401	1368	1334	1298	1261	1223	1184
8282	1400	1367	1333	1297	1260	1222	1183
8302,5	1400	1367	1332	1297	1260	1222	1183
8323	1399	1366	1332	1296	1259	1221	1182,5
8343,5	1399	1365	1331	1295	1259	1221	1182
8364	1398	1365	1330	1295	1258	1220	1181,5
8384,5	1398	1364	1330	1294	1258	1220	1181
8405	1397	1364	1329	1294	1257	1219	1180,5
8425,5	1397	1363	1329	1293	1257	1219	1180
8446	1396	1363	1328	1293	1256	1218	1179,5
8466,5	1396	1362	1328	1292	1255	1218	1179

8487	1395	1362	1327	1292	1255	1217	1178,5
8507,5	1395	1361	1327	1291	1254	1217	1178
8528	1394	1361	1326	1291	1254	1216	1177,5
8548,5	1394	1360	1326	1290	1253	1216	1177
8569	1393	1360	1325	1290	1253	1215	1176,5
8589,5	1393	1359	1325	1289	1252	1215	1176
8610	1392	1359	1324	1289	1252	1214	1175,5
8630,5	1392	1358	1324	1288	1251	1214	1175
8651	1391	1358	1323	1288	1251	1213	1174,5
8671,5	1391	1357	1323	1287	1250	1213	1174
8692	1390	1357	1322	1287	1250	1212	1173,5
8712,5	1390	1356	1322	1286	1249	1212	1173
8733	1389	1356	1321	1286	1249	1211	1172,5
8753,5	1389	1355	1321	1285	1248	1211	1172
8774	1388	1355	1320	1285	1248	1210	1171,5
8794,5	1388	1354	1320	1284	1247	1210	1171
8815	1387	1354	1319	1284	1247	1209	1170,5
8835,5	1387	1353	1319	1283	1246	1209	1170
8856	1386	1353	1318	1283	1246	1208	1169,5
8876,5	1386	1352	1318	1282	1245	1208	1169
8897	1385	1352	1317	1282	1245	1207	1168,5
8917,5	1385	1351	1317	1281	1244	1207	1168
8938	1384	1351	1316	1281	1244	1206	1167,5
8958,5	1384	1350	1316	1280	1243	1206	1167
8979	1383	1350	1315	1280	1243	1205	1166,5
8999,5	1383	1349	1315	1279	1242	1205	1166
9020	1382	1349	1314	1279	1242	1204	1165,5
9040,5	1382	1348	1314	1278	1241	1204	1165
9061	1381	1348	1313	1278	1241	1203	1164,5
9081,5	1381	1347	1313	1277	1240	1203	1164
9102	1380	1347	1312	1277	1240	1202	1163,5
9122,5	1380	1346	1312	1276	1239	1202	1163
9143	1379	1346	1311	1276	1239	1201	1162,5
9163,5	1379	1345	1311	1275	1238	1201	1162
9184	1378	1345	1310	1275	1238	1200	1161,5
9204,5	1378	1344	1310	1274	1237	1200	1161
9225	1377	1344	1309	1274	1237	1199	1160,5
9245,5	1377	1343	1309	1273	1236	1199	1160
9266	1376	1343	1308	1273	1236	1198	1159,5
9286,5	1376	1342	1308	1272	1235	1198	1159
9307	1375	1342	1307	1272	1235	1197	1158,5
9327,5	1375	1341	1307	1271	1234	1197	1158
9348	1374	1341	1306	1271	1234	1196	1157,5
9368,5	1374	1340	1306	1270	1233	1196	1157
9389	1373	1340	1305	1270	1233	1195	1156,5
9409,5	1373	1339	1305	1269	1232	1195	1156
9430	1372	1339	1304	1269	1232	1194	1155,5
9450,5	1372	1338	1304	1268	1231	1194	1155
9471	1371	1338	1303	1268	1231	1193	1154,5
9491,5	1371	1337	1303	1267	1230	1193	1154

9512	1370	1337	1302	1267	1230	1192	1153,5
9532,5	1370	1336	1302	1266	1229	1192	1153
9553	1369	1336	1301	1266	1229	1191	1152,5
9573,5	1369	1335	1301	1265	1228	1191	1152
9594	1368	1335	1300	1265	1228	1190	1151,5
9614,5	1368	1334	1300	1264	1227	1190	1151
9635	1367	1334	1299	1264	1227	1189	1150,5
9655,5	1367	1333	1299	1263	1226	1189	1150
9676	1366	1333	1298	1263	1226	1188	1149,5
9696,5	1366	1332	1298	1262	1225	1188	1149
9717	1365	1332	1297	1262	1225	1187	1148,5
9737,5	1365	1331	1297	1261	1224	1187	1148
9758	1364	1331	1296	1261	1224	1186	1147,5
9778,5	1364	1330	1296	1260	1223	1186	1147
9799	1363	1330	1295	1260	1223	1185	1146,5
9819,5	1363	1329	1295	1259	1222	1185	1146
9840	1362	1329	1294	1259	1222	1184	1145,5
9860,5	1362	1328	1294	1258	1221	1184	1145
9881	1361	1328	1293	1258	1221	1183	1144,5
9901,5	1361	1327	1293	1257	1220	1183	1144
9922	1360	1327	1292	1257	1220	1182	1143,5
9942,5	1360	1326	1292	1256	1219	1182	1143
9963	1359	1326	1291	1256	1219	1181	1142,5
9983,5	1359	1325	1291	1255	1218	1181	1142
10004	1358	1325	1290	1255	1218	1180	1141,5
10024,5	1358	1324	1290	1254	1217	1180	1141
10045	1357	1324	1289	1254	1217	1179	1140,5
10065,5	1357	1323	1289	1253	1216	1179	1140
10086	1356	1323	1288	1253	1216	1178	1139,5
10106,5	1356	1322	1288	1252	1215	1178	1139
10127	1355	1322	1287	1252	1215	1177	1138,5
10147,5	1355	1321	1287	1251	1214	1177	1138
10168	1354	1321	1286	1251	1214	1176	1137,5
10188,5	1354	1320	1286	1250	1213	1176	1137
10209	1353	1320	1285	1250	1213	1175	1136,5
10229,5	1353	1319	1285	1249	1212	1175	1136
10250	1352	1319	1284	1249	1212	1174	1136
10270,5	1352	1318	1284	1248	1211	1174	1136
10291	1351	1318	1283	1248	1211	1174	1136
10311,5	1351	1317	1283	1247	1211	1173	1136
10332	1350	1317	1282	1247	1210	1173	1136
10352,5	1350	1316	1282	1246	1210	1173	1136
10373	1349	1316	1281	1246	1210	1173	1136
10393,5	1349	1315	1281	1245	1209	1173	1136
10414	1348	1315	1280	1245	1209	1173	1136
10434,5	1348	1314	1280	1245	1209	1172	1136
10455	1347	1314	1279	1244	1209	1172	1136
10475,5	1347	1313	1279	1244	1208	1172	1136
10496	1346	1313	1279	1244	1208	1172	1136
10516,5	1346	1312	1278	1243	1208	1172	1136



10537	1345	1312	1278	1243	1208	1172	1135
10557,5	1345	1311	1278	1243	1208	1171	1135
10578	1344	1311	1277	1243	1207	1171	1135
10598,5	1344	1311	1277	1242	1207	1171	1135
10619	1343	1311	1276	1242	1207	1171	1135
10639,5	1343	1310	1276	1241	1207	1171	1135
10660	1342	1310	1276	1241	1206	1171	1135
10680,5	1342	1309	1276	1241	1206	1171	1135
10701	1341	1309	1275	1241	1206	1171	1135
10721,5	1341	1308	1275	1240	1206	1170	1135
10742	1340	1308	1274	1240	1205	1170	1135
10762,5	1340	1307	1274	1240	1205	1170	1135
10783	1339	1307	1273	1240	1205	1170	1134
10803,5	1339	1306	1273	1239	1205	1169	1134
10824	1338	1306	1273	1239	1204	1169	1134
10844,5	1338	1305	1273	1238	1204	1169	1134
10865	1337	1305	1272	1238	1204	1169	1134
10885,5	1337	1304	1272	1238	1204	1169	1134
10906	1336	1304	1271	1238	1203	1169	1134
10926,5	1336	1304	1271	1237	1203	1169	1133
10947	1335	1304	1270	1237	1203	1168	1133
10967,5	1335	1303	1270	1237	1203	1168	1133
10988	1334	1303	1270	1237	1202	1168	1133
11008,5	1334	1302	1270	1236	1202	1168	1133
11029	1333	1302	1269	1236	1202	1168	1133
11049,5	1333	1301	1269	1235	1202	1167	1133
11070	1332	1301	1268	1235	1201	1167	1132
11090,5	1332	1300	1268	1235	1201	1167	1132
11111	1331	1300	1267	1235	1201	1167	1132
11131,5	1331	1299	1267	1234	1201	1166	1132
11152	1330	1299	1267	1234	1200	1166	1132
11172,5	1330	1298	1267	1233	1200	1166	1132
11193	1329	1298	1266	1233	1200	1166	1132
11213,5	1328	1297	1266	1233	1200	1166	1131
11234	1327	1297	1265	1233	1199	1165	1131
11254,5	1326	1296	1265	1232	1199	1165	1131
11275	1325	1295	1264	1232	1199	1165	1131
11295,5	1324	1295	1264	1231	1199	1165	1131
11316	1323	1294	1263	1231	1198	1165	1131
11336,5	1322	1293	1262	1231	1198	1165	1131
11357	1321	1292	1262	1230	1198	1164	1131
11377,5	1320	1291	1261	1230	1197	1164	1131
11398	1319	1291	1261	1229	1197	1164	1131
11418,5	1318	1290	1260	1229	1197	1164	1131
11439	1317	1289	1259	1228	1196	1164	1131
11459,5	1316	1288	1259	1228	1196	1164	1131
11480	1315	1287	1258	1227	1196	1164	1130
11500,5	1314	1286	1257	1227	1195	1163	1130
11521	1313	1286	1257	1226	1195	1163	1130
11541,5	1312	1285	1256	1226	1195	1162	1130

11562	1311	1284	1255	1225	1194	1162	1130
11582,5	1310	1283	1255	1225	1194	1162	1130
11603	1309	1282	1254	1224	1193	1162	1129
11623,5	1308	1281	1253	1224	1193	1161	1129
11644	1307	1281	1253	1223	1192	1161	1129
11664,5	1306	1280	1252	1222	1192	1161	1129
11685	1305	1279	1251	1222	1192	1161	1129
11705,5	1304	1278	1250	1221	1191	1160	1129
11726	1303	1277	1250	1221	1191	1160	1128
11746,5	1302	1276	1249	1220	1191	1159	1128
11767	1301	1276	1248	1220	1190	1159	1128
11787,5	1300	1275	1248	1219	1190	1159	1128
11808	1299	1274	1247	1219	1189	1159	1128
11828,5	1299	1273	1246	1218	1189	1159	1128
11849	1298	1273	1245	1217	1188	1158	1127
11869,5	1298	1272	1245	1217	1188	1158	1127
11890	1297	1272	1244	1216	1187	1157	1127
11910,5	1297	1271	1244	1216	1187	1157	1127
11931	1296	1270	1243	1215	1186	1157	1127
11951,5	1296	1270	1243	1215	1186	1157	1127
11972	1295	1269	1242	1215	1186	1157	1126
11992,5	1295	1269	1242	1214	1186	1156	1126
12013	1294	1269	1241	1214	1185	1156	1126
12033,5	1294	1268	1241	1213	1185	1155	1126
12054	1293	1268	1240	1213	1184	1155	1126
12074,5	1293	1267	1240	1212	1184	1155	1126
12095	1292	1267	1240	1212	1184	1155	1125
12115,5	1292	1266	1239	1212	1184	1154	1125
12136	1291	1266	1239	1212	1183	1154	1125
12156,5	1290	1265	1239	1211	1183	1154	1125
12177	1290	1264	1238	1211	1182	1154	1125
12197,5	1289	1264	1238	1210	1182	1154	1125
12218	1289	1263	1237	1210	1182	1154	1124
12238,5	1288	1263	1237	1209	1182	1153	1124
12259	1288	1262	1236	1209	1181	1153	1124
12279,5	1287	1262	1236	1209	1181	1153	1124
12300	1287	1261	1235	1208	1181	1153	1124
12320,5	1286	1261	1235	1208	1180	1152	1124
12341	1286	1260	1235	1208	1180	1152	1123
12361,5	1285	1260	1234	1207	1180	1152	1123
12382	1285	1260	1234	1207	1180	1151	1123
12402,5	1284	1259	1233	1207	1179	1151	1123
12423	1284	1259	1233	1206	1179	1151	1123
12443,5	1283	1259	1232	1206	1179	1151	1123
12464	1283	1258	1232	1206	1178	1151	1122
12484,5	1282	1258	1232	1205	1178	1150	1122
12505	1282	1257	1232	1205	1178	1150	1122
12525,5	1281	1257	1231	1205	1178	1150	1122
12546	1281	1256	1231	1204	1177	1150	1122
12566,5	1280	1256	1230	1204	1177	1150	1122

12587	1280	1255	1230	1204	1177	1149	1121
12607,5	1279	1255	1229	1203	1177	1149	1121
12628	1279	1254	1229	1203	1176	1149	1121
12648,5	1278	1254	1229	1203	1176	1149	1121
12669	1278	1253	1228	1202	1176	1148	1121
12689,5	1277	1253	1228	1202	1175	1148	1121
12710	1277	1252	1228	1202	1175	1148	1120
12730,5	1276	1252	1227	1201	1175	1148	1120
12751	1276	1251	1227	1201	1174	1147	1120
12771,5	1275	1251	1226	1201	1174	1147	1120
12792	1275	1251	1226	1200	1174	1147	1120
12812,5	1274	1251	1225	1200	1174	1147	1119
12833	1274	1250	1225	1199	1173	1146	1119
12853,5	1273	1250	1225	1199	1173	1146	1119
12874	1273	1249	1224	1199	1173	1146	1119
12894,5	1273	1249	1224	1199	1172	1146	1119
12915	1273	1248	1224	1198	1172	1146	1119
12935,5	1273	1248	1223	1198	1172	1146	1119

#### **Б.4 Температурне поле стрижня у циліндричному сталевому виливку діаметром 24 мм**

##### **Б.4.1 Визначення температури у центрі стрижня**

Розрахунок температури у центрі стрижня проведено методом Стефана – Шварца, з обов'язковим урахуванням зміни у часі температури поверхні контакту «виливок – стрижень».

Згідно розрахункової матриці (табл. Б.2), температура центра стрижня бере участь у розрахунку починаючи з 4-го елементарного інтервалу часу, тобто з моменту 16,5 с. Визначаємо цю температуру для різних розрахункових моментів часу. У формулі враховано теплову інерційність (тобто запізнення на 15 с графіку охолодження поверхні стрижня від поверхні виливка).

У момент  $\tau = 16,5$  с:

$$T_{15c} = 1368 - (1368 - 293) \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 16,5}} \right) = 371K.$$

У момент  $\tau = 19,8$  с:

$$T_{uc} = 1362 - (1362 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 19,8}}\right) = 404K.$$

У момент  $\tau = 23,1$  с (охолодження вилівка до  $1000$  °C):

$$T_{uc} = 1356 - (1356 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 23,1}}\right) = 431K.$$

У момент  $\tau = 26,4$  с:

$$T_{uc} = 1351 - (1351 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 26,4}}\right) = 459K.$$

У момент  $\tau = 29,7$  с:

$$T_{uc} = 1346 - (1346 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 29,7}}\right) = 485K.$$

У момент  $\tau = 33,0$  с:

$$T_{uc} = 1316 - (1316 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 33,0}}\right) = 507K.$$

У момент  $\tau = 36,3$  с:

$$T_{uc} = 1291 - (1291 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 36,3}}\right) = 521K.$$

У момент  $\tau = 39,6$  с:

$$T_{uc} = 1247 - (1247 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 39,6}}\right) = 530K.$$

У момент  $\tau = 42,9$  с:

$$T_{uc} = 1207 - (1207 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 42,9}}\right) = 538K.$$

У момент  $\tau = 46,2$  с:

$$T_{uc} = 1173 - (1173 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 46,2}}\right) = 545K.$$

У момент  $\tau = 72,6$  с:

$$T_{\text{ис}} = 980 - (980 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 72,6}}\right) = 564K.$$

У момент  $\tau = 79,2$  с:

$$T_{\text{ис}} = 948 - (948 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 79,2}}\right) = 565K.$$

У момент  $\tau = 105,6$  с:

$$T_{\text{ис}} = 850 - (850 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 105,6}}\right) = 560K.$$

У момент  $\tau = 155,1$  с:

$$T_{\text{ис}} = 730 - (730 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 155,1}}\right) = 539K.$$

У момент  $\tau = 244,2$  с:

$$T_{\text{ис}} = 618 - (618 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 244,2}}\right) = 502K.$$

У момент  $\tau = 429$  с:

$$T_{\text{ис}} = 505 - (505 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 429}}\right) = 448K.$$

У момент  $\tau = 515$  с:

$$T_{\text{ис}} = 479 - (479 - 293) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0,025}{2 \cdot \sqrt{61 \cdot 10^{-8} \cdot 515}}\right) = 432K.$$

#### Б.4.2 Розподіл температур у стрижні

Отримані вище результати задано як граничні умови для розрахункової матриці. Значення температур у всіх 4 шарах стрижня виконано за відомою методикою кінцевих різниць (табл. Б.2).

Розрахункове температурне поле стрижня діаметром 16 мм у сталевому  
випливу

Момент часу, с	Темп-ра поверхні, К	Темп-ра першого шару, К	Темп-ра другого шару, К	Темп-ра третього шару, К	Темп-ра четвертого шару, К	Темп-ра центра, К
0	293	293	293	293	293	293
3,3	1241	293	293	293	293	293
6,6	1277	767	293	293	293	293
9,9	1313	785	530	293	293	293
13,2	1346	922	539	412	293	344
16,5	1368	943	667	416	378	371
19,8	1362	1017	679	522	394	404
23,1	1356	1021	770	536	463	431
26,4	1351	1063	779	616	484	459
29,7	1346	1065	840	631	538	485
33	1316	1093	848	689	558	507
36,3	1291	1082	891	703	598	521
39,6	1247	1091	892	744	612	530
42,9	1207	1070	918	752	637	538
46,2	1173	1062	911	777	645	545
49,5	1140	1042	920	778	661	548
52,8	1107	1030	910	790	663	551
56,1	1082	1009	910	787	671	553
59,4	1060	996	898	790	670	555
62,7	1038	979	893	784	673	557
66	1017	966	881	783	670	559
69,3	996	949	874	776	671	562
72,6	980	935	862	773	669	564
75,9	964	921	854	766	668	565
79,2	948	909	843	761	665	565
82,5	932	896	835	754	663	564
85,8	916	884	825	749	659	564
89,1	900	871	816	742	657	563
92,4	890	858	806	736	653	562
95,7	880	848	797	729	649	562
99	870	839	789	723	646	561
102,3	860	829	781	717	642	561
105,6	850	820	773	712	639	560
108,9	840	812	766	706	636	559
112,2	830	803	759	701	633	558
115,5	820	794	752	696	629	557
118,8	810	786	745	691	626	556
122,1	800	778	738	686	623	555
125,4	793	769	732	681	620	554
128,7	786	762	725	676	617	552
132	779	756	719	671	614	550
135,3	772	749	713	667	611	548

138,6	765	743	708	662	607	547
141,9	758	736	702	658	604	545
145,2	751	730	697	653	601	543
148,5	744	724	692	649	598	542
151,8	737	718	687	645	596	540
155,1	730	712	681	641	592	539
158,4	723	706	676	637	590	538
161,7	716	700	671	633	587	537
165	710	694	666	629	585	536
168,3	705	688	662	626	583	535
171,6	700	683	657	622	580	534
174,9	696	679	653	619	578	533
178,2	692	674	649	615	576	532
181,5	688	670	645	612	574	531
184,8	684	666	641	609	572	530
188,1	680	663	638	606	570	529
191,4	676	659	635	604	568	528
194,7	672	655	631	601	566	527
198	668	652	628	599	564	526
201,3	664	648	625	596	562	525
204,6	660	645	622	594	561	523
207,9	656	641	619	591	558	521
211,2	652	638	616	589	556	519
214,5	648	634	613	586	554	517
217,8	644	631	610	584	552	515
221,1	640	627	607	581	549	513
224,4	636	624	604	578	547	511
227,7	633	620	601	575	545	509
231	630	617	598	573	542	507
234,3	627	614	595	570	540	505
237,6	624	611	592	567	537	503
240,9	621	608	589	565	535	502
244,2	618	605	586	562	533	502
247,5	615	602	584	560	532	501
250,8	612	599	581	558	530	500
254,1	609	597	579	556	529	499
257,4	606	594	576	554	527	498
260,7	600	591	574	552	526	497
264	598	587	571	550	524	496
267,3	596	585	568	548	523	495
270,6	594	582	566	546	521	494
273,9	592	580	564	544	520	493
277,2	590	578	562	542	518	492
280,5	588	576	560	540	517	491
283,8	586	574	558	538	516	490
287,1	584	572	556	537	514	489
290,4	582	570	554	535	513	488
293,7	580	568	553	534	512	487
297	578	566	551	532	510	486
300,3	576	564	549	531	509	485

303,6	574	563	548	529	508	484
306,9	572	561	546	528	507	483
310,2	570	559	544	526	505	482
313,5	568	557	543	525	504	481
316,8	566	555	541	523	503	480
320,1	564	553	539	522	502	479
323,4	562	552	538	520	500	478
326,7	560	550	536	519	499	477
330	558	548	534	518	498	476
333,3	556	546	533	516	497	475
336,6	554	544	531	515	496	474
339,9	552	543	530	513	494	473
343,2	550	541	528	512	493	472
346,5	548	539	526	511	492	471
349,8	546	537	525	509	491	470
353,1	544	535	523	508	490	469
356,4	542	534	522	506	488	468
359,7	540	532	520	505	487	467
363	538	530	518	504	486	466
366,3	536	528	517	502	485	465
369,6	534	526	515	501	484	464
372,9	532	525	514	499	482	463
376,2	530	523	512	498	481	462
379,5	528	521	510	497	480	461
382,8	526	519	509	495	479	460
386,1	524	517	507	494	478	459
389,4	522	516	506	492	476	458
392,7	520	514	504	491	475	457
396	518	512	502	490	474	456
399,3	516	510	501	488	473	455
402,6	514	508	499	487	472	454
405,9	512	507	498	485	470	453
409,2	511	505	496	484	469	452
412,5	510	504	494	483	468	451
415,8	509	502	493	481	467	450
419,1	508	501	492	480	466	449
422,4	507	500	490	479	464	448
425,7	506	499	489	477	463	448
429	505	498	488	476	463	448
432,3	504	497	487	475	462	447
435,6	503	495	486	475	461	447
438,9	502	494	485	474	461	446
442,2	501	494	484	473	460	446
445,5	500	493	483	472	459	445
448,8	499	492	482	471	458	445
452,1	498	491	481	470	458	444
455,4	497	490	480	470	457	444
458,7	496	489	480	469	457	443
462	495	488	479	468	456	443
465,3	494	487	478	467	456	442



468,6	493	486	477	467	455	442
471,9	492	485	476	466	454	441
475,2	491	484	475	465	453	441
478,5	490	483	475	464	453	440
481,8	489	482	474	464	452	440
485,1	488	481	473	463	452	439
488,4	487	481	472	463	451	438
491,7	486	480	472	462	450	437
495	485	479	471	461	449	436
498,3	484	478	470	460	448	435
501,6	483	477	469	459	447	435
504,9	482	476	468	458	447	434
508,2	481	475	467	458	446	433
511,5	480	474	466	457	445	433
514,8	479	473	465	456	445	432

**ДОДАТОК В**  
**СТРИЖНЕВІ СУМІШІ З ОРТОФОСФОРНОЮ КИСЛОТОЮ І**  
**ПИЛОПОДІБНИМИ ВОГНЕТРИВКИМИ МАТЕРІАЛАМИ**

**В.1 Суміш з ортофосфорною кислотою і пилоподібним кварцом**

**В.1.1 Експериментальні дані**

Експерименти проведено за рототабельним центральним композиційним планом, результати представлено в табл. В.1.

Таблиця В.1

План і результати експериментів

Індекс досліджу	Вміст пилоподіб. кварцу, % мас.	Вміст $H_3PO_4$ , % мас.	Температура, °С	Міцність при стиску, МПа	Обсипаемість, % мас.
1	10,0	5,0	340	3,50	0,15
2	4,0	5,0	340	3,50	0,25
3	10,0	3,0	340	0,90	0,43
4	4,0	3,0	340	1,05	0,45
5	10,0	5,0	260	3,45	0,08
6	4,0	5,0	260	3,50	0,10
7	10,0	3,0	260	1,55	0,10
8	4,0	3,0	260	2,05	0,24
9	12,0	4,0	300	1,80	0,19
10	2,0	4,0	300	2,40	0,29
11	7,0	5,7	300	3,15	0,21
12	7,0	2,3	300	0,70	0,52
13	7,0	4,0	370	2,25	0,15
14	7,0	4,0	230	2,15	0,60
15	7,0	4,0	300	2,65	0,50
16	7,0	4,0	300	1,70	0,16
17	7,0	4,0	300	3,20	0,11
18	7,0	4,0	300	3,25	0,08
19	7,0	4,0	300	2,80	0,04
20	7,0	4,0	300	2,55	0,16

### В.1.2 Побудова рівнянь регресії

Розрахунок коефіцієнтів регресії проведено за рекомендаціями [405].

Коефіцієнти регресії для рівняння залежності міцності зразків стрижневої суміші від факторів експерименту:

$$b_0 = a_1 \sum_{u=1}^{N_k} y_u - a_2 \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^{N_k} x_{iu}^2 \cdot y_u = 0,1663 \cdot 48,15 - 0,0568 \cdot 94,04 = 2,67;$$

$$b_1 = a_3 \sum_{u=1}^{N_k} x_{1u} \cdot y_u = 0,0732 \cdot (-1,71) = -0,13;$$

$$b_2 = a_3 \sum_{u=1}^{N_k} x_{2u} \cdot y_u = 0,0732 \cdot 12,68 = 0,93;$$

$$b_3 = a_3 \sum_{u=1}^{N_k} x_{3u} \cdot y_u = 0,0732 \cdot (-1,4) = -0,1;$$

$$b_{11} = a_5 \sum_{u=1}^{N_k} x_{1u}^2 \cdot y_u + a_6 \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^{N_k} x_{iu}^2 \cdot y_u - a_2 \sum_{u=1}^{N_k} y_u = 0,0625 \cdot 31,54 + 0,0069 \cdot 94,04 - 0,0568 \cdot 48,15 = -0,11;$$

$$b_{22} = 0,0625 \cdot 30,45 + 0,0069 \cdot 94,04 - 0,0568 \cdot 48,15 = -0,18;$$

$$b_{33} = 0,0625 \cdot 32,05 + 0,0069 \cdot 94,04 - 0,0568 \cdot 48,15 = -0,08;$$

$$b_{12} = a_4 \sum_{u=1}^{N_k} x_{1u} \cdot x_{2u} \cdot y_u = 0,125 \cdot 0,44 = 0,66;$$

$$b_{13} = a_4 \sum_{u=1}^{N_k} x_{1u} \cdot x_{3u} \cdot y_u = 0,125 \cdot 0,5 = 0,06;$$

$$b_{23} = a_4 \sum_{u=1}^{N_k} x_{2u} \cdot x_{3u} \cdot y_u = 0,125 \cdot 1,76 = 0,22.$$

Коефіцієнти регресії для рівняння залежності обсипаємості зразків стрижневої суміші від факторів експерименту:

$$b_0 = 0,1663 \cdot 4,76 - 0,0568 \cdot 10,74 = 0,18;$$

$$b_1 = 0,0732 \cdot (-0,47) = -0,03;$$

$$b_2 = 0,0732 \cdot (-1,085) = -0,08;$$

$$b_3 = 0,0732 \cdot (-0,011) = -0,001;$$

$$b_{11} = 0,0625 \cdot 3,08 + 0,0069 \cdot 10,74 - 0,0568 \cdot 4,76 = -0,003;$$

$$b_{22} = 0,0625 \cdot 3,76 + 0,0069 \cdot 10,74 - 0,0568 \cdot 4,76 = 0,039;$$

$$b_{33} = 0,0625 \cdot 3,9 + 0,0069 \cdot 10,74 - 0,0568 \cdot 4,76 = 0,048;$$

$$b_{12} = 0,125 \cdot 0,02 = 0,003;$$

$$b_{13} = 0,125 \cdot 0,06 = 0,008;$$

$$b_{23} = 0,125 \cdot (-0,3) = -0,038.$$

## В.2 Суміш з ортофосфорною кислотою і пилоподібним цирконом

Експерименти проведено за ортогональним центральним композиційним планом на два фактори, результати представлено в табл. В.2.

Таблиця В.2

План і результати експериментів

Індекс досліджу	Вміст $\text{H}_3\text{PO}_4$ , % мас.	Вміст пилоподібного циркону, % мас.	Міцність при стисканні, МПа	Обсипаемість, % мас.
1	3,5	10,0	3,35	0,40
2	1,5	10,0	1,55	0,65
3	3,5	4,0	2,25	0,80
4	1,5	4,0	0,80	3,30
5	3,5	7,0	0,85	0,65
6	1,5	7,0	1,10	0,80
7	2,5	10,0	1,80	0,65
8	2,5	4,0	1,70	0,55
9	2,5	7,0	1,75	1,30

Коефіцієнти регресії розраховано за рекомендаціями [424].

Для рівняння, яке описує міцність зразків суміші:

$$b_0 = 1,77; b_1 = 0,85; b_2 = 0,31; b_{12} = 0,077; b_{11} = 0,21; b_{22} = -0,022.$$

Для рівняння, яке описує обсипаемість зразків суміші:

$$b_0 = 0,74; b_1 = -0,5; b_2 = -0,5; b_{12} = 0,58; b_{11} = 0,27; b_{22} = 0,14.$$

### В.3 Суміш з ортофосфорною кислотою і пилоподібним дистен-силіманітом

В розділі 6 встановлено, що найбільш раціональним способом приготування цієї суміші є використання суспензії дистен-силіманіту в ортофосфорній кислоті. Експерименти проведено за ортогональним центральним композиційним планом на три фактори, результати представлено в табл. В.3.

Таблиця В.3

План і результати експериментів

Індекс досліду	Кількість дистен-силіманіту в складі суспензії, % мас.	Вміст суспензії в суміші, % мас.	Вміст води в суміші, % мас.	Міцність при стисканні, МПа
1	50,0	6,0	3,0	0,45
2	50,0	6,0	0	0,10
3	50,0	3,0	3,0	0,12
4	50,0	3,0	0	0,13
5	10,0	6,0	3,0	2,40
6	10,0	6,0	0	2,70
7	10,0	3,0	3,0	0,35
8	10,0	3,0	0	0,25
9	30,0	4,5	3,3	0,60
10	30,0	4,5	0	0,10
11	30,0	6,3	1,5	1,45
12	30,0	2,7	1,5	0,16
13	54,0	4,5	1,5	0,05
14	6,0	4,5	1,5	2,20
15	30,0	4,5	1,5	0,40

Коефіцієнти регресії для рівняння залежності міцності зразків стрижневої суміші від факторів експерименту розраховано за рекомендаціями [424].

Для рівняння, яке описує міцність зразків суміші:

$$b_0 = 0,256; b_1 = -0,683; b_2 = 0,584; b_3 = 0,069; b_{12} = -0,51;$$

$$b_{13} = 0,07; b_{23} = 0,005; b_{11} = 0,486; b_{22} = 0,253; b_{33} = -0,08.$$

**ДОДАТОК Г**  
**СТРИЖНЕВІ СУМІШІ З ФОСФОСУЛЬФАТАМИ АЛЮМІНІЮ**  
**І МАРГАНЦЮ**

**Г.1 Стрижнева суміш з фосфосульфатом алюмінію**

Експерименти проведено за ортогональним центральним композиційним планом на три фактори, результати представлено в табл. Г.1.

Таблиця Г.1

Склад і властивості сумішей з фосфосульфатом алюмінію

Індекс досліджу	Фактори експерименту			Міцність при стисканні, МПа	Обсипаємість, % мас.
	вміст ЗК, % мас.	вміст води, % мас.	температура зміцнення, °С		
1	7,0	7,0	250	1,24	0,66
2	3,0	7,0	250	0,98	0,80
3	7,0	3,0	250	1,12	1,70
4	3,0	3,0	250	1,95	0,43
5	7,0	7,0	150	1,72	0,40
6	3,0	7,0	150	1,88	1,14
7	7,0	3,0	150	2,46	0,34
8	3,0	3,0	150	1,90	0,62
11	5,0	7,4	200	3,03	0,53
13	5,0	5,0	260	1,07	0,83
14	5,0	5,0	140	0,71	2,65
15	5,0	5,0	200	1,54	1,12

ЗК (фосфосульфат алюмінію) складається із 10 мас. ч. 18-водного сульфату алюмінію і 1 мас. ч. кислоти. Його готували нагріванням до 200 °С з подальшим охолодженням і подрібненням.

При обробленні результатів деякі точки (досліди №№ 9, 10, 12) було вилучено для забезпечення адекватності рівнянь регресії.

Рівняння залежності міцності зразків стрижневої суміші від факторів експерименту:

$$\sigma = 2,04 - 0,1 \cdot x_1 + 0,27 \cdot x_2 - 0,19 \cdot x_3 + 0,31 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,1 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,08 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,02 \cdot x_1^2 + 0,47 \cdot x_2^2 - 1,27 \cdot x_3^2.$$

Рівняння залежності обсіпаєності зразків стрижневої суміші від факторів експерименту:

$$O = 0,79 - 0,14 \cdot x_1 - 0,32 \cdot x_2 + 0,16 \cdot x_3 + 0,11 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,06 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,02 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,02 \cdot x_1^2 + 0,23 \cdot x_2^2 + 0,06 \cdot x_3^2.$$

## Г.2 Стрижнева суміш з фосфосульфатом марганцю

Експерименти проводили за ортогональним центральним композиційним планом, матрицю представлено в табл. Г.2.

Таблиця Г.2

Склад експериментальних сумішей

Індекс досліду	Компоненти сумішей				Температура зміцнення зразків, °С	Тривалість, год
	вміст $Mn_2SO_4 \cdot 5H_2O$ у ЗК, мас. ч.	вміст ЗК у суміші, мас. ч.	водний розчин $NH_4H_2PO_4$			
			концентрація, %	вміст мас. ч.		
1	15,0	7,0	30,0	5,0	150	1,0
2	5,0	7,0	30,0	5,0	150	1,0
3	15,0	3,0	30,0	5,0	150	1,0
4	5,0	3,0	30,0	5,0	150	1,0
5	15,0	7,0	10,0	5,0	150	1,0
6	5,0	7,0	10,0	5,0	150	1,0
7	15,0	3,0	10,0	5,0	150	1,0
8	5,0	3,0	10,0	5,0	150	1,0
9	16,0	5,0	20,0	5,0	150	1,0
10	4,0	5,0	20,0	5,0	150	1,0
11	10,0	7,5	20,0	5,0	150	1,0
12	10,0	2,5	20,0	5,0	150	1,0
13	10,0	5,0	32,0	5,0	150	1,0
14	10,0	5,0	8,0	5,0	150	1,0
15	10,0	5,0	20,0	5,0	150	1,0

Вміст  $Mn_2SO_4 \cdot 5H_2O$  у складі сухого ЗК (фактор  $X_1$ ) змінювали в межах 4...16 мас. ч., питомий вміст сухого ЗК в суміші (фактор  $X_2$ ) в межах 2,5...7,5 мас. ч., а концентрацію розчину  $NH_4H_2PO_4$  (фактор  $X_3$ ) в межах 8...32%. Результати експериментів представлено у табл. Г.3.

Таблиця Г.3

## Результати експериментів

Індекс досліджу	Компоненти			Міцність при стисканні, МПа
	вміст $Mn_2SO_4 \cdot 5H_2O$ у ЗК, мас. ч	вміст ЗК, мас.ч.	концентрація розчину $NH_4H_2PO_4$	
1	15,0	7,0	30,0	0,58
2	5,0	7,0	30,0	2,42
3	15,0	3,0	30,0	1,31
4	5,0	3,0	30,0	1,74
5	15,0	7,0	10,0	0,77
6	5,0	7,0	10,0	0,31
7	15,0	3,0	10,0	0,76
8	5,0	3,0	10,0	1,25
9	16,0	5,0	20,0	0,87
10	4,0	5,0	20,0	3,00
11	10,0	7,5	20,0	0,12
12	10,0	2,5	20,0	1,69
13	10,0	5,0	32,0	0,44
14	10,0	5,0	8,0	0,64
15	10,0	5,0	20,0	1,15

За результатами проведеного експерименту після їх оброблення отримали наступну залежність міцності суміші від її складу:

$$\sigma = 1,12 - 0,45 \cdot X_1 - 0,26 \cdot X_2 + 0,25 \cdot X_3 - 0,06 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,28 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,11 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,55 \cdot X_1^2 - 0,14 \cdot X_2^2 - 0,39 \cdot X_3^2,$$

де  $X_1$  – вміст марганцю сірчаноокислого у зв'язувальній композиції (від 4 до 16 мас. ч.);

$X_2$  – вміст зв'язувальної композиції у суміші (від 2,5 до 7,5 мас. ч.);

$X_3$  – концентрація водного розчину амонію фосфорнокислого (від 8% до 32%).



## ДОДАТОК Д

### АЛЮМОФОСФАТНА СУМІШ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ОБОЛОНКОВИХ ФОРМ ЗА МОДЕЛЯМИ, ЩО ВИТОПЛЮЮТЬСЯ

#### Д.1 Експериментальні дані

Дослідження впливу складу суміші на її властивості здійснено за планом експерименту, який побудовано за ЛПт-послідовністю.

Незалежні змінні величини (фактори):

$X_1$  – вміст гідроксиду алюмінію, мас. ч. (10...50 з кроком 5 мас. ч.);

$X_2$  – вміст глини каолінової, мас. ч. (0...50 з кроком 10 мас. ч.);

$X_3$  – вміст кислоти ортофосфорної, мас. ч. (2...20 з кроком 2 мас. ч.);

$X_4$  – температура прожарювання зразків, °С (600...1000 з кроком 100 °С).

Залежні змінні величини (відгуки):

$Y_1$  – міцність на вигин при нормальній температурі (початкова), МПа;

$Y_2$  – міцність на вигин після прожарювання і охолодження (залишкова), МПа;

$Y_3$  – міцність на вигин при високих температурах (гаряча), МПа.

Матрицю експерименту наведено у табл. Д.1.

Таблиця Д.1

Матриця експерименту

Індекс досліджу	Вміст компонентів, % мас.				Температура прожарювання зразків, °С
	гідроксид алюмінію	глина $KP_2T_2$	ортофосфорна кислота	кварц пилоподібний	
1	30,0	20,0	10,0	50,0	800
2	20,0	40,0	16,0	40,0	700
3	40,0	10,0	6,0	50,0	900
4	15,0	50,0	14,0	35,0	1000
5	35,0	20,0	4,0	45,0	700
6	25,0	0	8,0	75,0	900
7	45,0	30,0	18,0	25,0	600
8	10,0	10,0	20,0	80,0	900
9	35,0	40,0	10,0	25,0	600
10	20,0	30,0	4,0	40,0	1000
11	45,0	0	14,0	55,0	800
12	15,0	40,0	8,0	45,0	700
13	40,0	10,0	18,0	50,0	1000
14	25,0	20,0	12,0	55,0	600
15	50,0	50,0	2,0	0	800
16	10,0	10,0	12,0	80,0	800

## Д.2 Побудова рівнянь регресії

Узагальнена таблиця результатів (за моделями)

Найменуван.	1-а точка	2-а точка	3-я точка
Ефективн.	0.984198	0.915486	0.855646
Ім'я відгуку	-	-	-
Y1	7.37063	6.04866	4.85467
Y2	7.7793	6.80864	5.61168
Y3	6.45129	5.21682	4.47901
Фактори	-	-	-
X1	15.625	10.625	32.5
X2	21.0938	39.8438	21.875
X3	3.40625	19.1563	5.375
X4	718.75	868.75	925

Узагальнена таблиця результатів (за експериментом)

Найменуван.	1-а точка	2-а точка	3-я точка
Ефективн.	0.988603	0.86402	0.618313
Ім'я відгуку	-	-	-
Y1	7.70667	7.97667	3.53333
Y2	8.88667	8.02667	3.41
Y3	8.60333	5.86	2.58667
Фактори	-	-	-
X1	10	45	25
X2	10	30	0
X3	20	18	8
X4	900	600	900

Для визначення міцності на вигин при нормальній температурі отримано модель:

$$Y_1 = 2,684 + 11,117x_1z_2x_3x_4 - 3,565x_1v_2u_4 + 1,533v_1v_2z_4 + 0,978u_3 + 1,021z_2x_4 - 6,876z_1z_2v_3x_4 + 1,128u_2z_3z_4 - 0,808u_2x_3u_4, \quad (Д.1)$$

$$\text{де } x_1 = 0,047*(X_1 - 28,75);$$

$$z_1 = 1,632*((x_1)^2 - 0,031*x_1 - 0,356);$$

$$v_1 = 8,281*((x_1)^4 - 0,181*(x_1)^3 - 0,885*(x_1)^2 + 0,0867*x_1 + 0,100);$$

$$x_2 = 0,038*(X_2 - 23,75);$$

$$\begin{aligned}
z_2 &= 1,850*((x_2)^2 - 0,111*x_2 - 0,379); \\
u_2 &= 4,292*((x_2)^3 - 0,112*(x_2)^2 - 0,662*x_2 + 0,001); \\
v_2 &= 10,045*((x_2)^4 - 0,176*(x_2)^3 - 0,968*(x_2)^2 + 0,078*x_2 + 0,118); \\
x_3 &= 0,111*(X_3 - 11); \\
z_3 &= 1,528*((x_3)^2 - 0,346); \\
u_3 &= 3,028*((x_3)^3 - 0,670*x_3); \\
v_3 &= 6,285*((x_3)^4 - 0,931*(x_3)^2 + 0,090); \\
x_4 &= 0,005*(X_4 - 800); \\
z_4 &= 1,882*((x_4)^2 - 0,469); \\
u_4 &= 3,333*((x_4)^3 - 0,85*x_4).
\end{aligned}$$

Для визначення міцності на вигин після прожарювання та охолодження отримано модель:

$$Y_2 = 2,513 - 4,02x_1v_2u_4 + 13,176x_1z_2x_3x_4 + 1,744u_3 + 1,537v_1v_2z_4 - 1,115v_1z_2z_4 - 6,073z_1z_2v_3x_4, \quad (Д.2)$$

$$\begin{aligned}
\text{де } x_1 &= 0,047*(X_1 - 28,75); \\
z_1 &= 1,632*((x_1)^2 - 0,031*x_1 - 0,356); \\
v_1 &= 8,281*((x_1)^4 - 0,181*(x_1)^3 - 0,885*(x_1)^2 + 0,087*x_1 + 0,100); \\
x_2 &= 0,038*(X_2 - 23,75); \\
z_2 &= 1,850*((x_2)^2 - 0,111*x_2 - 0,379); \\
v_2 &= 10,045*((x_2)^4 - 0,176*(x_2)^3 - 0,968*(x_2)^2 + 0,078*x_2 + 0,118); \\
x_3 &= 0,111*(X_3 - 11); \\
u_3 &= 3,028*((x_3)^3 - 0,670*x_3); \\
v_3 &= 6,285*((x_3)^4 - 0,931*(x_3)^2 + 0,090); \\
x_4 &= 0,005*(X_4 - 800); \\
z_4 &= 1,882*((x_4)^2 - 0,469); \\
u_4 &= 3,333*((x_4)^3 - 0,85*x_4).
\end{aligned}$$

Для визначення міцності на вигин при високих температурах отримано модель:

$$Y_3 = 1,874 - 7,594x_1v_2z_3u_4 + 7,788x_1z_2x_3x_4 - 1,119v_2v_4 - 2,381v_1u_2u_4 - 0,632x_2, \quad (Д.3)$$

$$\text{де } x_1 = 0,047*(X_1 - 28,75);$$

$$\begin{aligned}v_1 &= 8,281*((x_1)^4-0,181*(x_1)^3-0,885*(x_1)^2+0,087*x_1+0,100); \\x_2 &= 0,038*(X_2 - 23,75); \\z_2 &= 1,850*((x_2)^2-0,111*x_2-0,379); \\u_2 &= 4,292*((x_2)^3-0,113*(x_2)^2-0,662*x_2+0,001); \\v_2 &= 10,045*((x_2)^4-0,176*(x_2)^3-0,968*(x_2)^2+0,078*x_2+0,118); \\x_3 &= 0,111*(X_3 - 11); \\z_3 &= 1,528*((x_3)^2-0,346); \\x_4 &= 0,005*(X_4 - 800); \\u_4 &= 3,333*((x_4)^3-0,85*x_4); \\v_4 &= 9,037*((x_4)^4-1,086*(x_4)^2+0,111).\end{aligned}$$

# ДОДАТОК Е

## ВИЗНАЧЕННЯ ШОРСТКОСТІ ЛИТИХ ПОВЕРХОНЬ

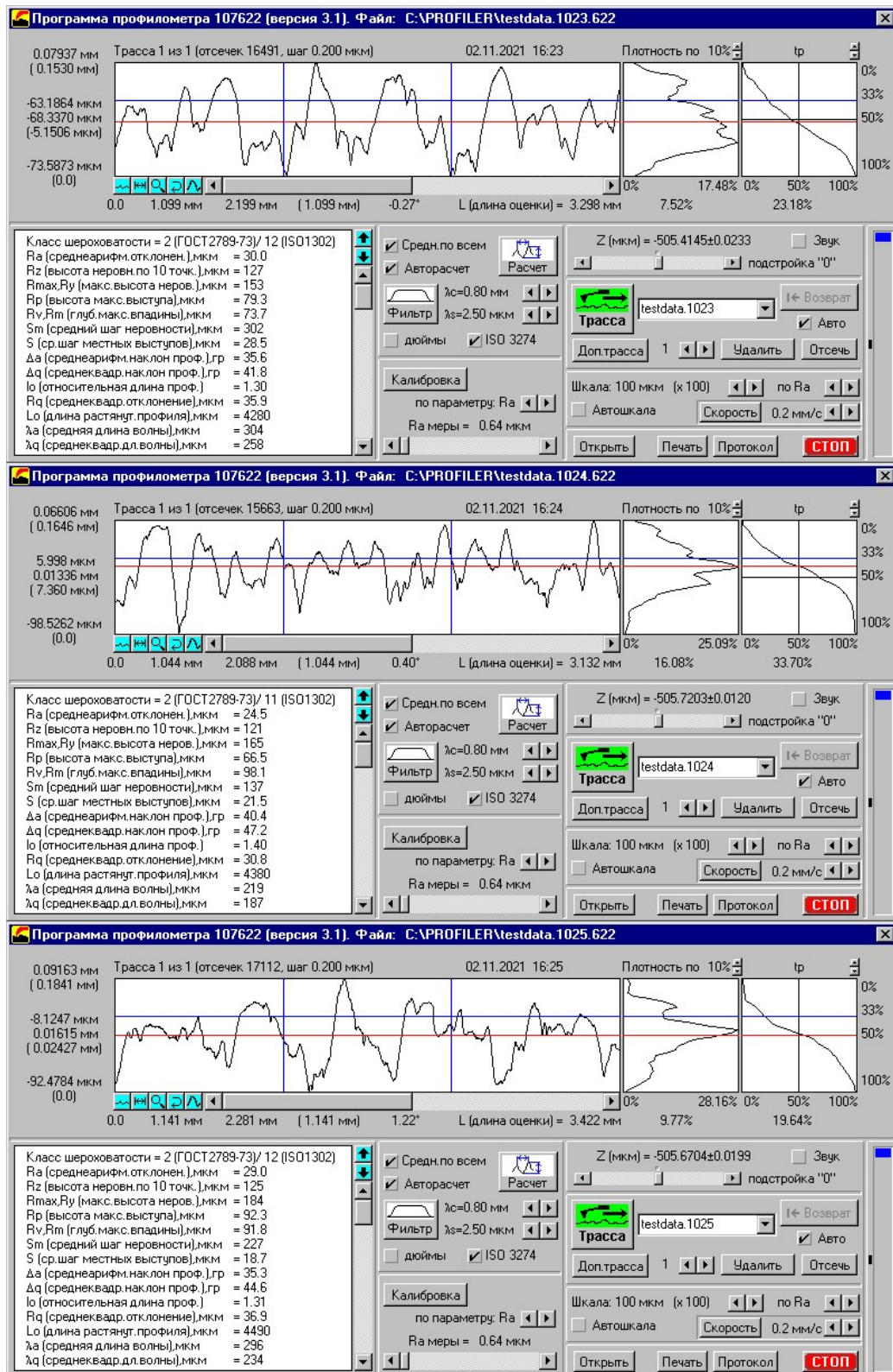


Рисунок Е.1 – Профілограми поверхонь виливка, виготовленого із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і пилоподібним кварцом

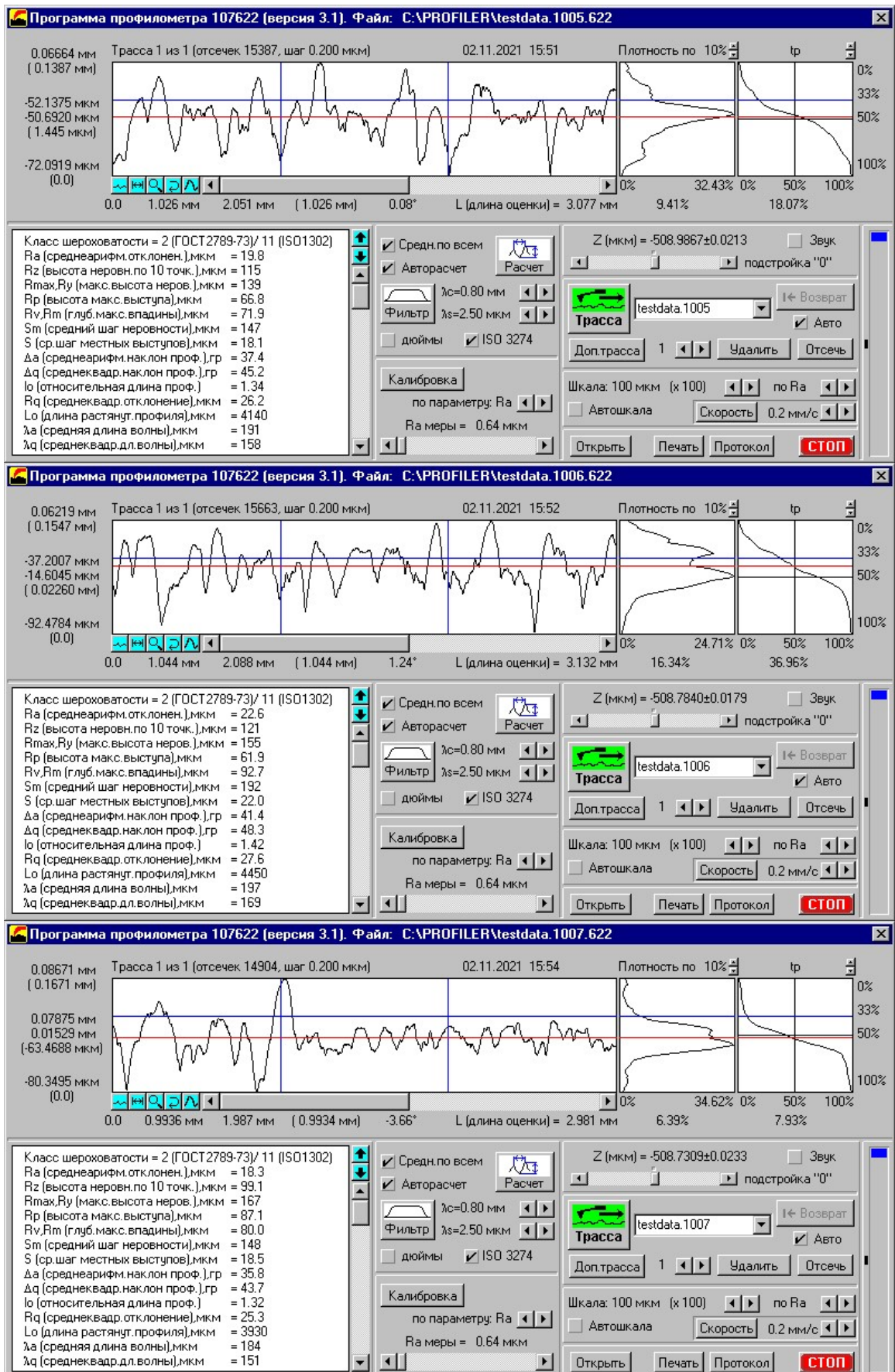


Рисунок Е.2 – Профілограми поверхонь вилівка, виготовленої із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і пилоподібним цирконом

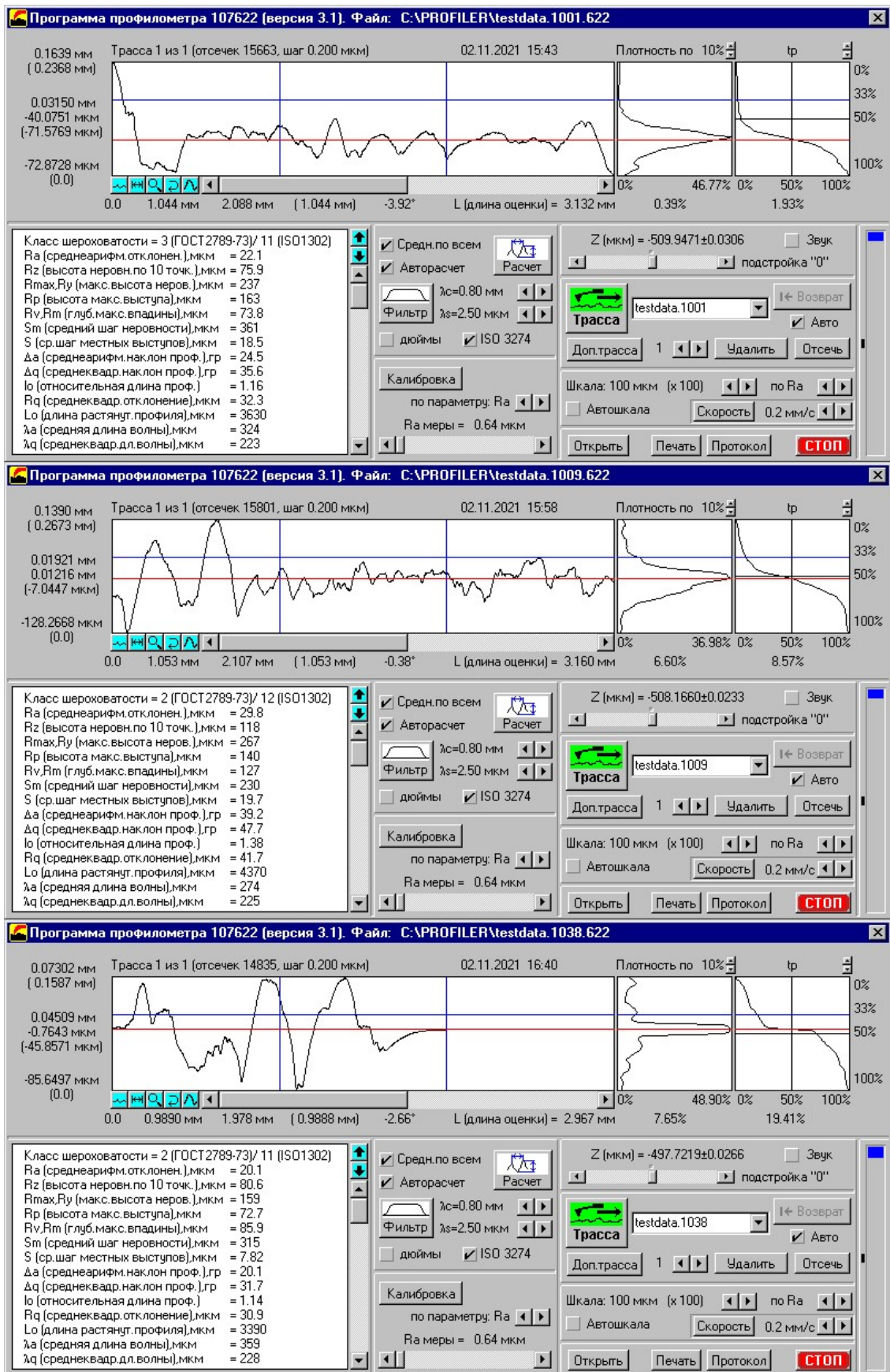


Рисунок Е.3 – Профілограми поверхонь виливка, виготовленого із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і пилоподібним дистен-силіманітом

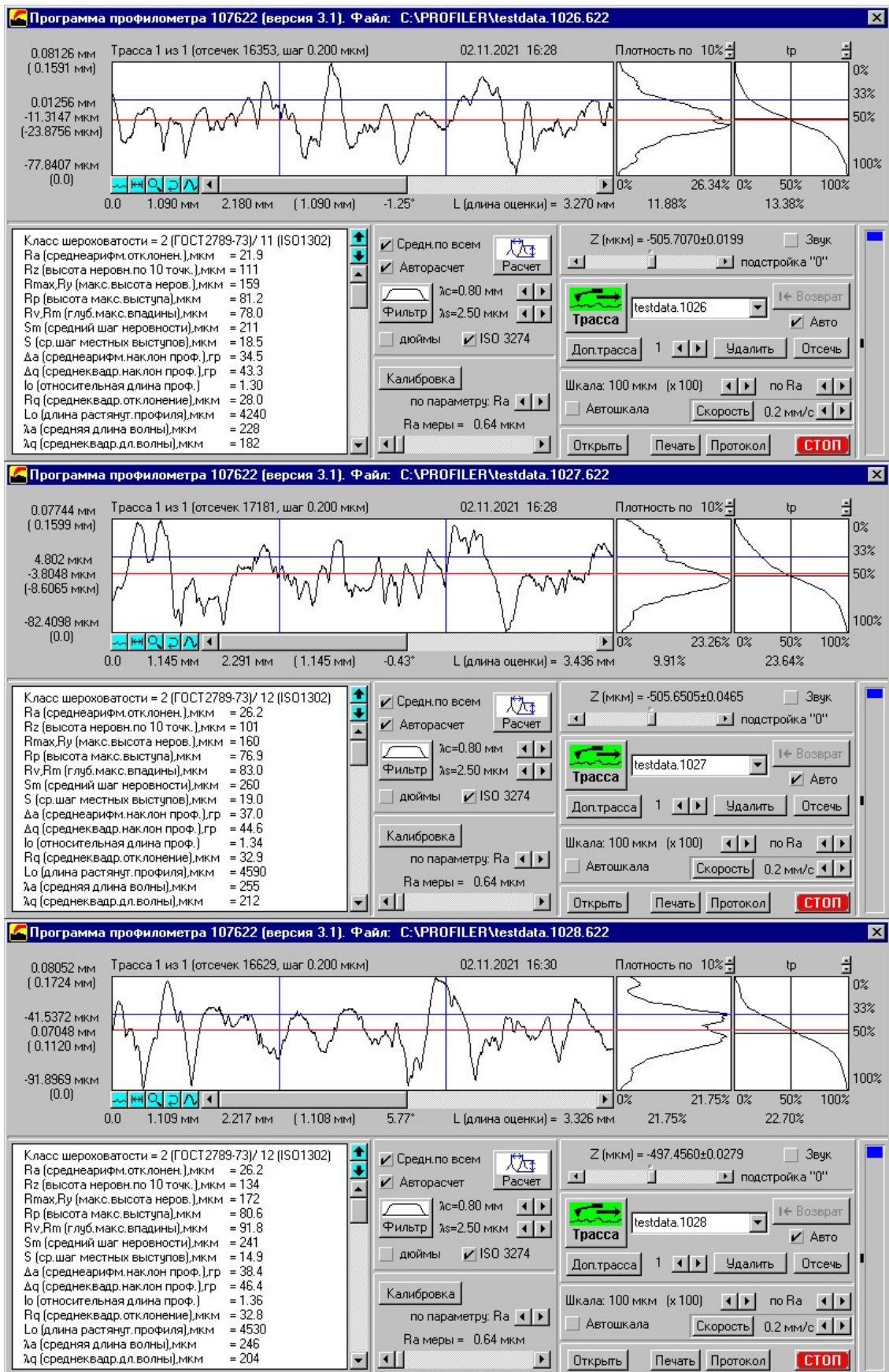


Рисунок Е.4 – Профілограми поверхонь виливка, виготовленого із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і алюмінієвою пудрою



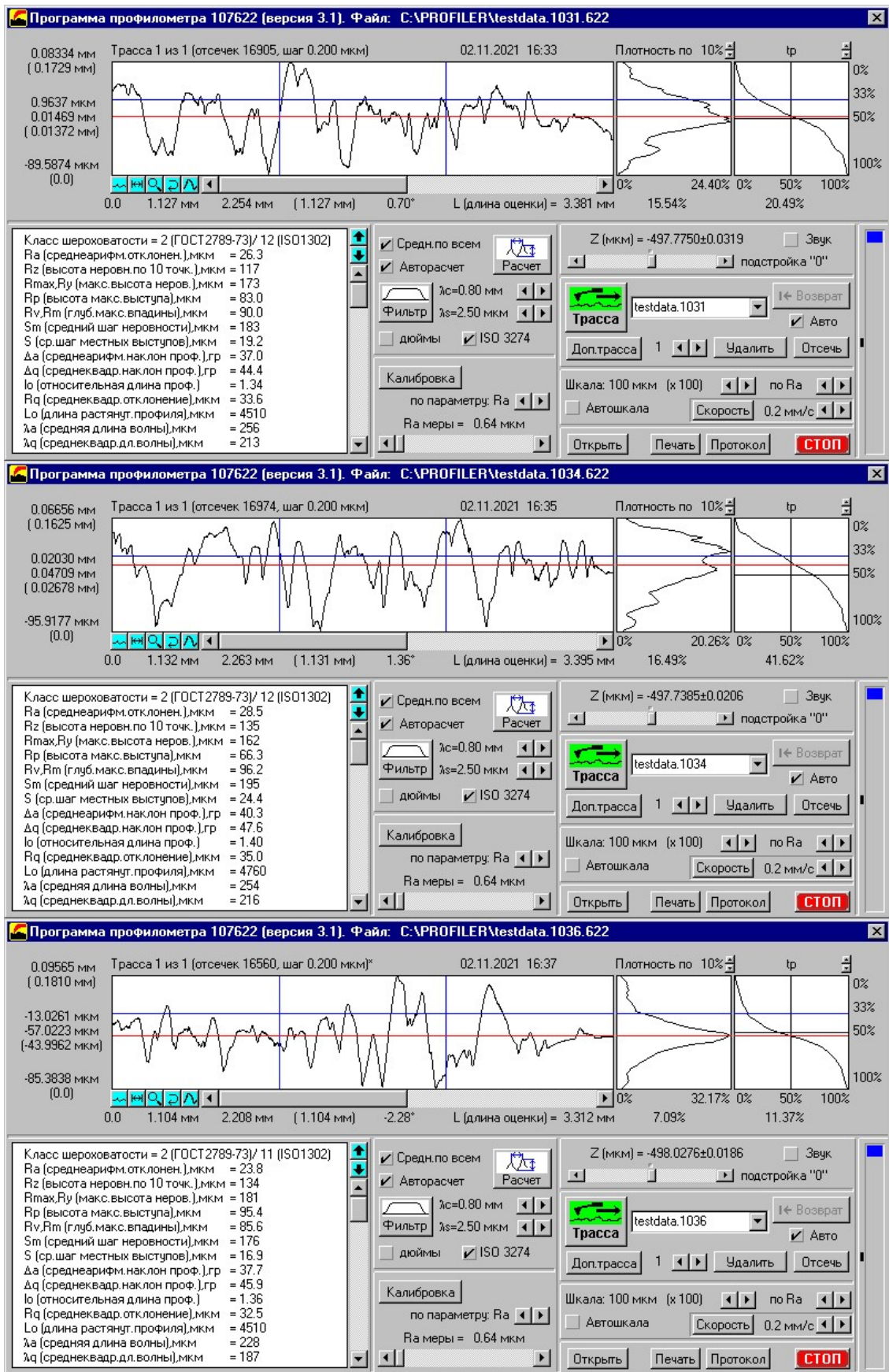


Рисунок Е.5 – Профілограми поверхонь вилівка, виготовленого із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і нітратом алюмінію

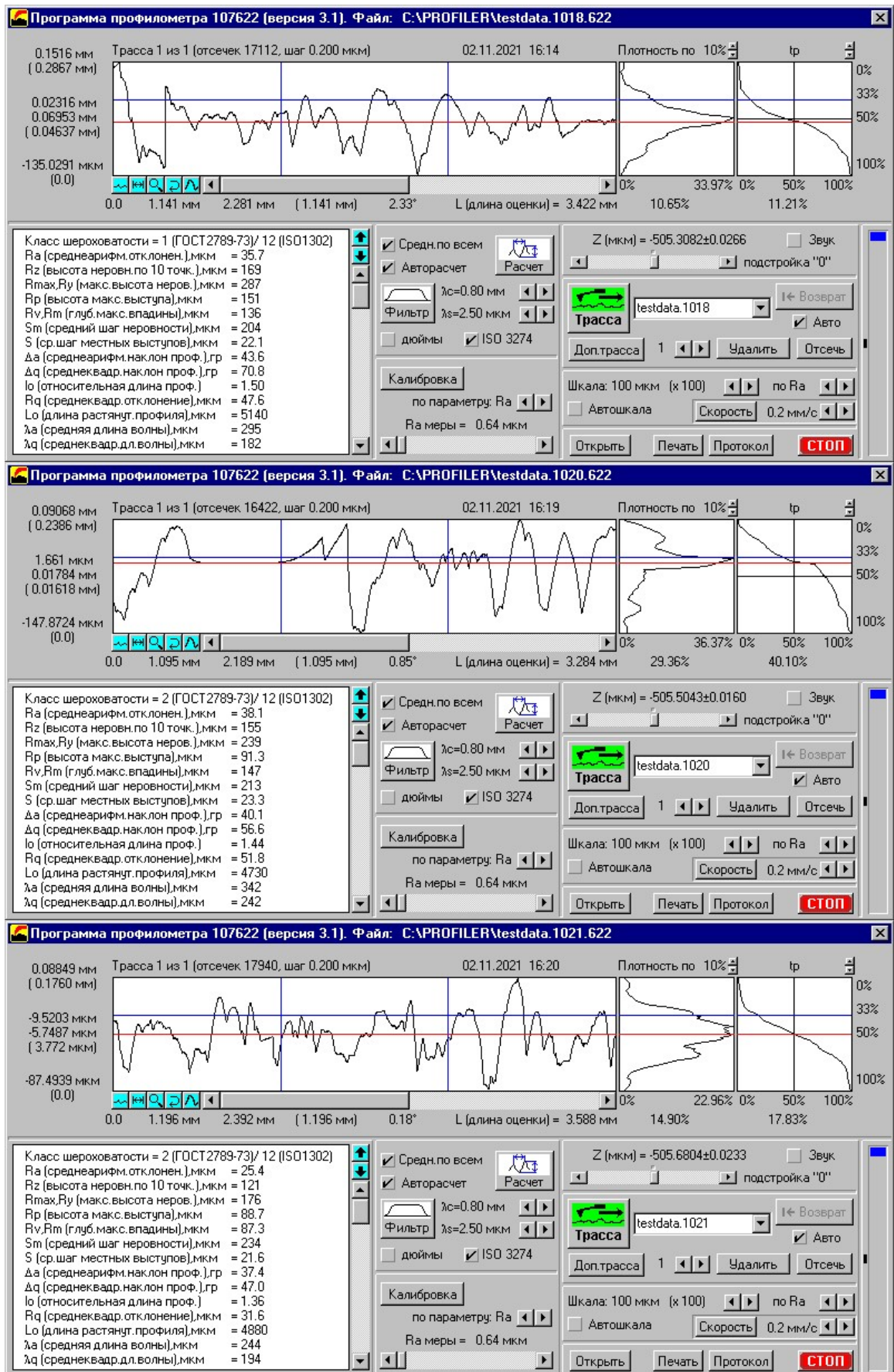


Рисунок Е.6 – Профілограми поверхонь виливка, виготовленого із використанням стрижневої суміші з фосфосульфатом алюмінію

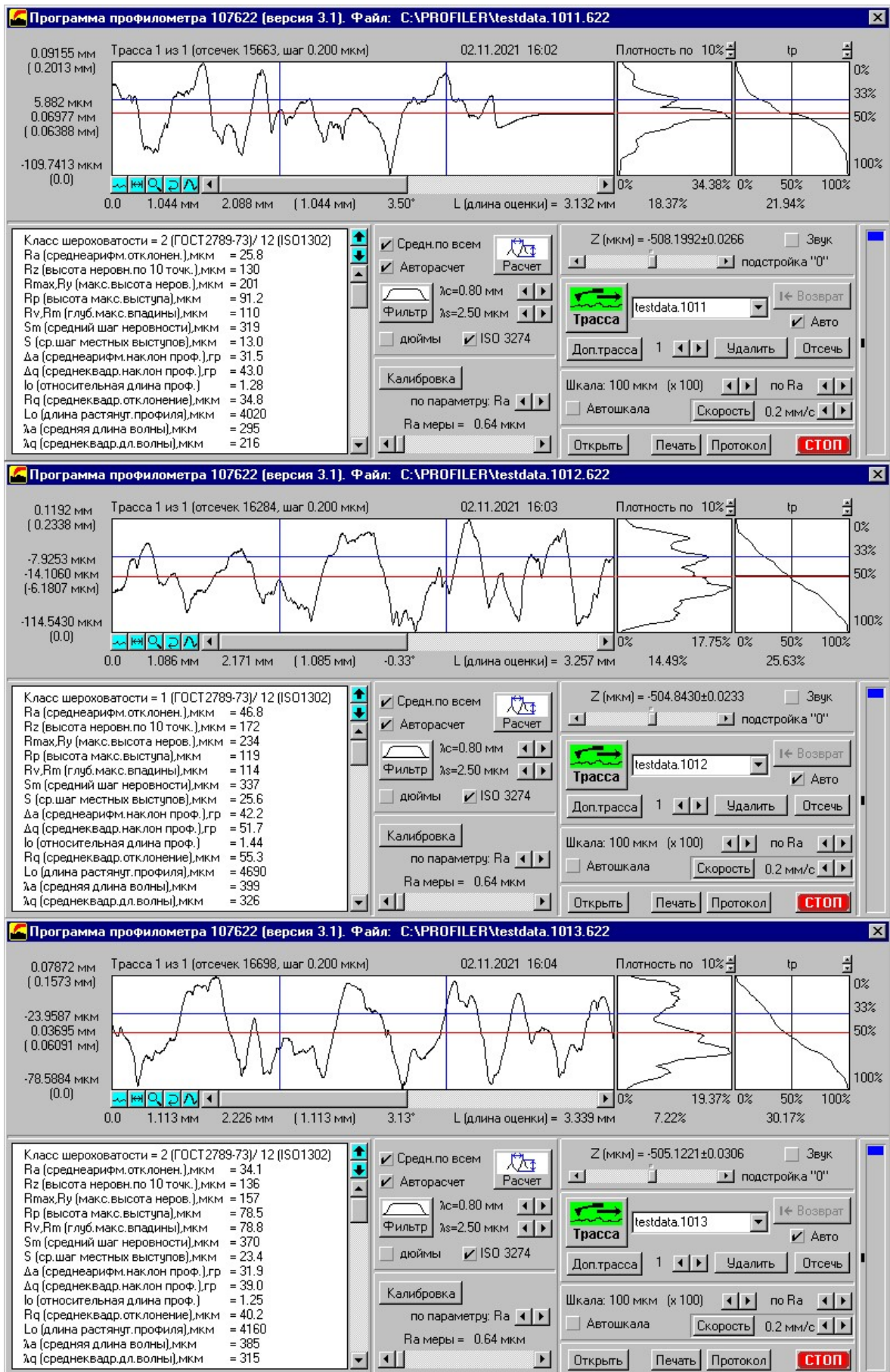


Рисунок Е.7 – Профілограми поверхонь вилівка, виготовленої із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію

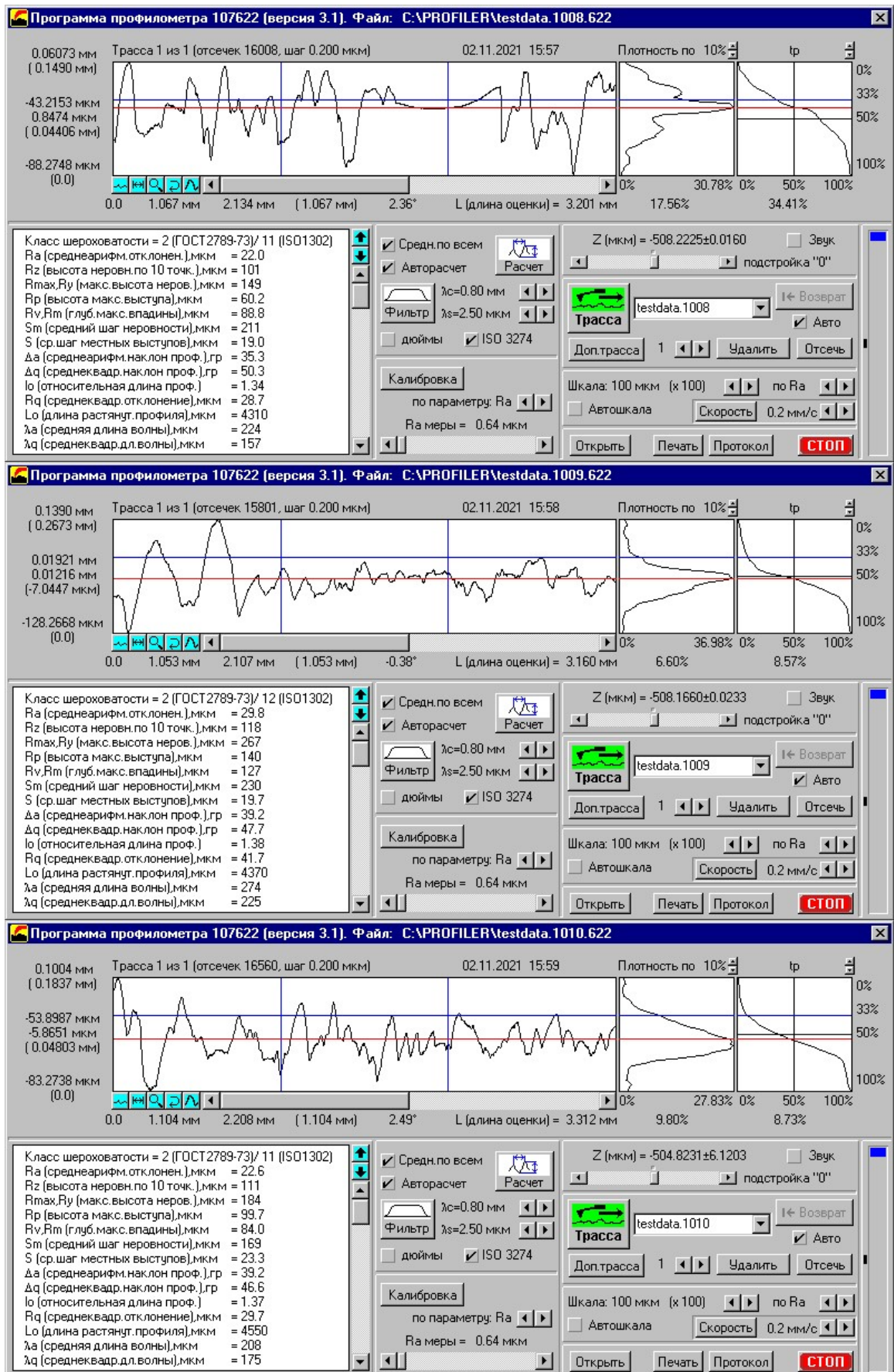


Рисунок Е.8 – Профілограми поверхонь виливка, виготовленого із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і триполіфосфатом натрію

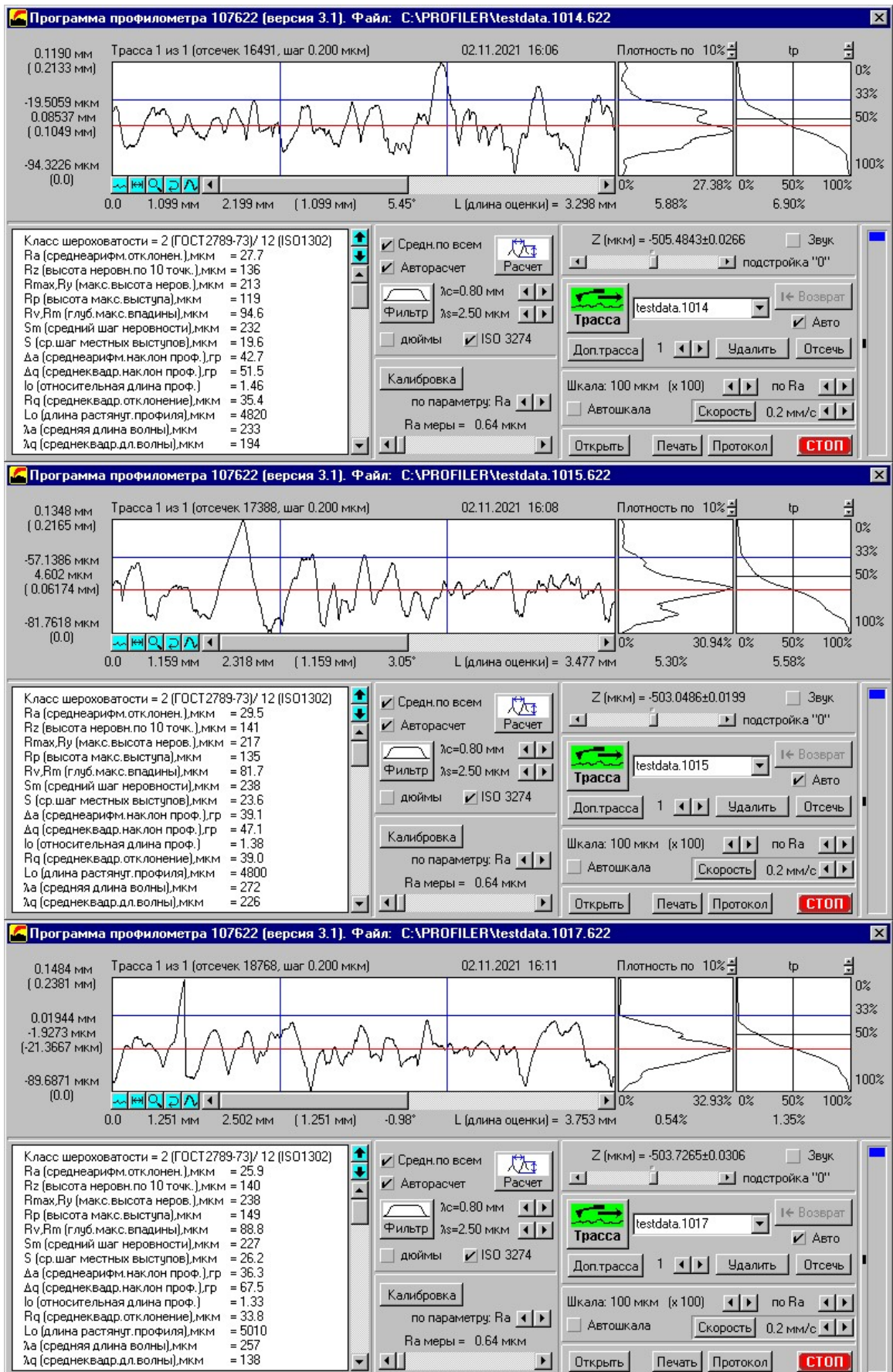


Рисунок Е.9 – Профілограми поверхонь вилівка, виготовленої із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом калію

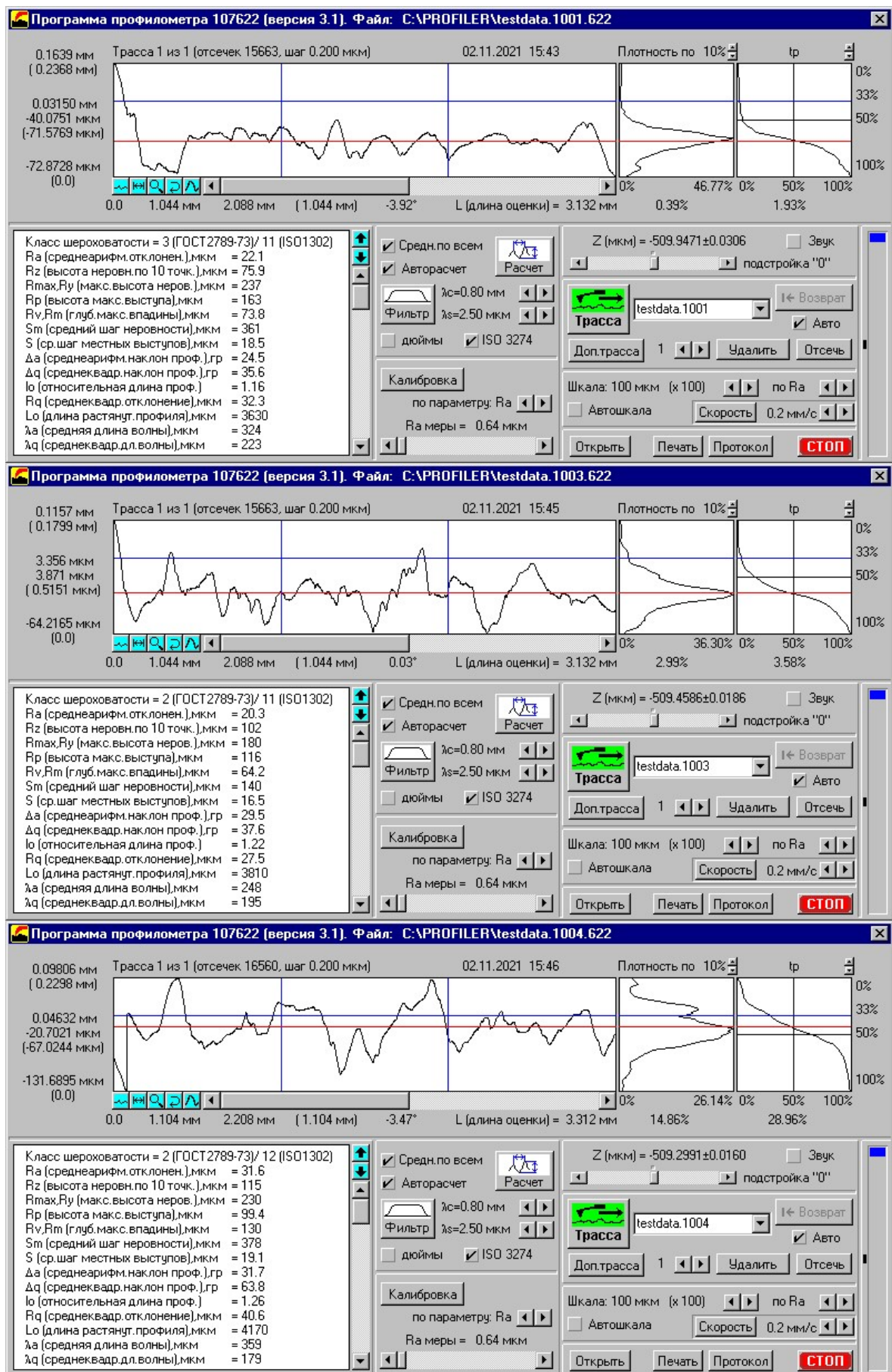


Рисунок Е.10 – Профілограми поверхонь виливка, виготовленого із використанням стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і бромідом калію

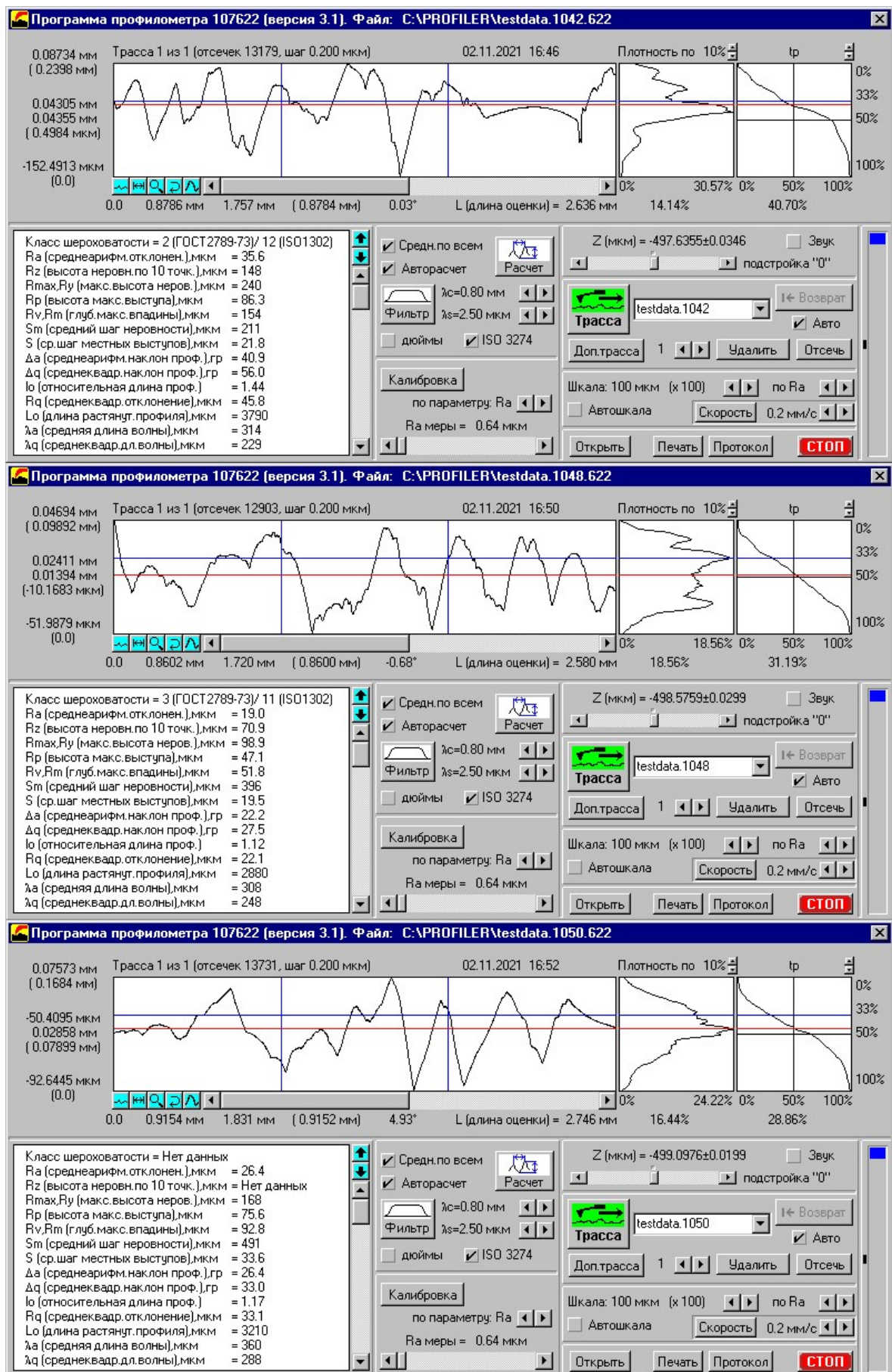


Рисунок Е.11 – Профілограми поверхонь вилівка, виготовленого із використанням стрижневої суміші з фосфосульфатом марганцю

## ДОДАТОК Ж

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Liutyi R.**, Tyshkovets M., Liuta D. Physico-chemical fundamentals of synthesis of binding materials from orthophosphoric acid and inorganic salts of metals / Prospektive globale wissenschaftliche trends: Innovative Technik, Transport, Sicherheit. Monografische Reihe «Europäische Wissenschaft». Buch 7. Teil 8. – Karlsruhe: Scientific World-Net Akhat AV, 2021. – Chapter 1. – P.8–45.

<https://doi.org/10.30890/2709-2313.2021-07-08-015>

2. **Liutyi R.** Analytical method of calculation of thermal fields in the process of pouring the foundry mold and crystallization of metal / Науково-технічні дослідження у галузі механічної інженерії та транспорту: Академія технічних наук України. – Ів.-Франківськ: Видавець Кушнір Г.М. – 2023. – С.7–40.

<https://doi.org/10.6084/m9.figshare.2272352>

3. **Liutyi R.**, Tyshkovets M., Liuta D. Foundry core mixtures with orthophosphoric acid and different aluminum-containing compounds // Physics and chemistry of solid state. – 2020. – Vol. 21, No. 1. – P. 176–184.

<https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.176-184>

4. **Liutyi R.**, Tyshkovets M., Liuta D., Sheiko O. Physical and chemical fundamentals of sodium phosphate use in foundry production // Physics and chemistry of solid state. – 2020. – Vol. 21, No. 4. – P. 756–763.

<https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.756-763>

5. **Liutyi R.**, Liuta D., Petryk I. Structural Construction of Binders Based on Orthophosphoric Acid and Refractory Materials // Advances in Materials Science and Engineering. – Vol. 2021, Article ID 6667769, 7 p.

<https://doi.org/10.1155/2021/6667769>

6. **Liutyi R.**, Petryk I., Tyshkovets M., Myslyvchenko O., Liuta D., Fyodorov M. Investigating sodium phosphate binders for foundry production // Advances in Industrial and Manufacturing Engineering. – 2022. – Vol. 4, Article ID 100082. <https://doi.org/10.1016/j.aime.2022.100082>



7. **Liutyi R.V.**, Solonenko L.I., Osypenko I.O., Fedorov M.M., Moroz B.I. Physicochemical structure features of refractory compositions with inorganic binders // Physics and chemistry of solid state. – 2022. – Vol. 23, No. 3. – P. 612–619.

<https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.612-619>

8. **Liutyi R.V.**, Tyshkovets M.V., Yamshinskij M.M., Selivorstov V. Yu., Ivanov V.G., Synthesis of phosphosulphate substance and properties of its structured mixture with quartz sand // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, 2022, No. 4. – P. 59–65.

<https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-4/059>

9. **Liutyi R.**, Petryk I., Mogylatenko V., Popovych V., Shatska H. Research Thermal Fields in the Crystallization Process of Steel Cast Parts // Advances in Materials Science and Engineering. – Volume 2022, Article ID 7331866, 9 p.

<https://doi.org/10.1155/2022/7331866>

10. Petryk I., **Liutyi R.**, Kocheshkov A., Myslyvchenko O., Liuta D. Creation of self-hardening aluminum phosphate binders for manufacturing foundry cores // Advances in Industrial and Manufacturing Engineering. – 2023. – Vol. 6, Article ID 100114. <https://doi.org/10.1016/j.aime.2023.100114>

11. **Лютый Р.В.**, Кочешков А.С., Кеуш Д.В. Формовочные и стержневые смеси с фосфатными связующими и комбинированным наполнителем, отверждаемые при нагреве // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2011. – №1(22). – С. 203–206.

12. **Лютый Р.В.**, Кочешков А.С., Кеуш Д.В. Исследование влияния зернового состава кварцевых наполнителей на свойства смесей с фосфатами кремния // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2011. – №4(25). – С. 98–103.

13. **Лютый Р.В.**, Гурія І.М., Кеуш Д.В., Надточій О.С. Розроблення технології виготовлення форм і стрижнів із сумішей з ортофосфорною кислотою і солями натрію // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2012. – №4(29). – С. 140–147.

14. **Лютый Р.В.**, Бубликов В.Б., Ясинский А.А., Кеуш Д.В. Разработка и применение методов регрессионного анализа для исследования процессов литейного производства // Процессы литья. – 2013. – № 3(99). – С. 57–63.

15. **Лютый Р.В.**, Кеуш Д.В., Анісімова О.А., Смольська В.С., Шалай І.О. Нові суміші з фосфорними солями калію для виготовлення ливарних стрижнів у гарячому оснащенні // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2014. – №1 (32). – С. 99–104.

16. **Лютый Р. В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В., Дорошенко В.С. Дослідження процесів тверднення стрижневих сумішей з фосфатними зв'язувальними компонентами, в тому числі для адитивного формування // Метал і лиття України. – 2021. – №1 (324). – С. 61–69.

<https://doi.org/10.15407/steelcast2021.01.061>

17. **Лютый Р.В.** Аналітичний метод розрахунку теплових полів литих деталей під час кристалізації // Теорія і практика металургії. – 2021. – №1. – С. 5–13. <https://doi.org/10.34185/tpm.1.2021.01>

18. **Лютый 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.

<https://doi.org/10.34185/tpm.1.2021.01>

19. **Лютый Р.В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В. Створення сухих фосфатних зв'язувальних матеріалів для ливарних стрижнів // Металургійна та гірничорудна промисловість. – 2021. – №3. – С. 18–28.

<http://doi.org/10.34185/0543-5749.2021-3-18-28>

20. **Лютый Р.В.** Аналітичний метод розрахунку теплових полів ливарних стрижнів // Теорія і практика металургії. – 2021. – №3. – С. 56–68.

<https://doi.org/10.34185/tpm.3.2021.08>

21. **Лютый Р.В.**, Селівьорстов В.Ю., Іванов В.Г., Ямшинський М.М. Зв'язувальні матеріали для ливарних форм і стрижнів: проблеми і перспективи // Метал і лиття України. – 2022. – №2 (329). – С. 72–82.

<https://doi.org/10.15407/scin15.04.005>

22. **Лютій Р.В.**, Тишковець М.В., Осипенко І.О., Мисливченко О.М. Технологічний рециклінг стрижневої суміші на основі фосфатів натрію // Теорія і практика металургії. – 2022. – № 5 (136). – С. 22–28.

23. **Лютій Р.В.**, Федоров М.М., Фесенко М.А., Люта Д.В. Регулювання властивостей піщано-глинястих формувальних сумішей добавками фосфатів натрію // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2023. – №2. – С. 38–45.

<https://doi.org/10.15588/1607-6885-2023-2-6>

24. Патент України на винахід №110450. Холоднотвердна суміш для виготовлення ливарних форм і стрижнів / **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В., Думчева К.Ю., Анісімова О.А. – Бюл. №24, 2015 р. Вид. 25.12.2015.

25. Спосіб зміцнення ливарних стрижнів / **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В., Анісімова О.А., опубл. 25.06.2015. – Бюл. №12.

26. **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В. Суміші для ливарних форм і стрижнів з новими зв'язувальними компонентами, які зміцнюються при нагріванні / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2012. – С. 43–44.

27. **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В. Формовочные и стержневые смеси с фосфатами алюминия / Литьё-2012. – Запоріжжя, 2012. – С. 155–156.

28. **Лютій Р.В.**, Гурія І.М., Кеуш Д.В. Формувальні суміші, які зміцнюються в оснащенні при взаємодії фосфорної кислоти з вогнетривкими наповнювачами / Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология. – Київ, 2012. – С. 185–187.

29. **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В., Гурія І.М. Основи синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2014. – С. 49–51.

30. **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В. Термодинаміка процесів утворення зв'язувальних компонентів у сумішах для ливарних стрижнів / Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – Київ, 2015. – С. 543–548.

31. **Лютій Р.В.**, Набока В.О. Аналітичний розрахунок параметрів теплової взаємодії ливарних форм і стрижнів з виливками / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2015. – С. 88–89.

32. *Лютий Р.В.*, Набока В.О. Теоретичні основи вибору зв'язувальних компонентів для ливарних стрижнів / Литьє 2015. – Запоріжжя, 2015. – С. 167–169.

33. *Лютий Р.В.*, Кеуш Д.В., Гурія І.М. Теоретичні основи отримання нових зв'язувальних компонентів для ливарних стрижнів / Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве. – Краматорськ, 2015.– С. 94–96.

34. *Лютий Р.В.*, Кеуш Д.В. Техніко-економічні критерії вибору технологій виготовлення стрижнів / Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах. – Запоріжжя, 2015. – С. 59–61.

35. *Лютий Р.В.*, Кеуш Д.В., Пивоцук А.Р., Скирденко М.В. Вогнетривка суміш із фосфатом натрію для виготовлення ливарних стрижнів / Матеріали для роботи в екстремальних умовах-6. – Київ, 2016. – С. 71–73.

36. *Лютий Р.В.*, Кеуш Д.В., Пивоцук А.Р., Скирденко М.В. База формувальних матеріалів України / Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – Київ, 2017. – С. 675–680.

37. *Лютий Р.В.*, Скирденко М.В., Кеуш Д.В. Зв'язувальний компонент із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію для стрижневих сумішей / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2017. – С. 165–166.

38. *Лютий Р.В.*, Прилуцький М.І. Актуальні питання теплових розрахунків у ливарному виробництві / Матеріали для роботи в екстремальних умовах-7. – Київ, 2017. – С. 256–258.

39. *Лютий Р.В.*, Люта Д. В. Перспективи розроблення і застосування зв'язувальних матеріалів для ливарних форм / Прикладні науково-технічні дослідження. – Івано-Франківськ, 2018. – С. 138.

40. *Лютий Р.В.*, Люта Д.В., Скирденко М.В., Кущерева А.С. 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, 2018. – С. 160–161.

41. **Лютій Р.В.**, Люта Д.В., Скирденко М.В. The development of foundry core technologies / *Матеріали для роботи в екстремальних умовах-8*. – Київ, 2018. – С. 79–80.

42. **Лютій Р.В.**, Скирденко М.В., Прилуцький М.І. Невідомі факти про теплофізичні властивості ливарних формувальних сумішей / *Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів*. – Київ, 2019. – С. 138–140.

43. **Лютій Р.В.**, Люта Д.В., Скирденко М.В. Наукові основи класифікації зв'язувальних компонентів у ливарному виробництві / *Литво, Металургія 2019*. – Запоріжжя, 2019. – С. 137–140.

44. **Liutiy R.**, Liuta D., Skyrdenko M. Perspective materials for foundry molds and cores / *Perspectives of world science and education*. – Osaka, Japan, 2019. – P. 612–617.

45. **Лютій Р.В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В. Екологічні передумови використання фосфатів натрію у ливарному виробництві / *Прикладні науково-технічні дослідження*. – Івано-Франківськ, 2020. – С. 155–156.

46. **Лютій Р.В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В. Еволюція фосфатних зв'язувальних компонентів у ливарному виробництві / *Литво, Металургія 2020*. – Запоріжжя, 2020. – С. 89–90.

47. **Лютій Р.В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В., Шейко О.І. Екологічний зв'язувальний матеріал для ливарного виробництва / *Матеріали для роботи в екстремальних умовах-10*. – Київ, 2020. – С. 230–232.

48. **Лютій Р.В.** Створення математичного методу розрахунку теплових полів ливарних стрижнів у контакті з металевим розплавом / *Прикладні науково-технічні дослідження*. – Івано-Франківськ, 2021. – С. 295–298.

49. **Лютій Р.В.**, Прилуцький М.І., Кривик О.В. Період теплової інерційності – основа для розрахунку теплових полів ливарних форм і стрижнів / *Нові матеріали і технології в машинобудуванні*. – Київ, 2021. – С. 115–119.

50. **Лютій Р.В.**, Тишковець М.В., Люта Д.В., Шейко О.І. Теоретичні основи створення зв'язувальних матеріалів на основі фосфатів натрію для

ливарного виробництва / Управління якістю в освіті та промисловості: досвід, проблеми та перспективи. – Львів, 2021. – С. 154–155.

51. *Лютий Р.В.*, Гурія І.М. Формувальні матеріали: Підручник. – К.: КПІ ім. І. Сікорського, 2020. – 257 с.

52. *Лютий Р.В.*, Федоров М.М., Люта Д.В., Бондар А.К., Павлюх С.В. Зміна комплексу властивостей піщано-бентонітової суміші при додаванні звороту стрижнів з фосфатним зв'язувальним компонентом // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2017. – № 2 (41). – С. 54–59.

53. *Лютий Р.В.*, Кочешков А.С., Мисливченко О.М., Люта Д.В. Холоднотвердна алюмофосфатна композиція для виготовлення керамічних оболонкових форм за витоплюваними моделями // Металургійна та гірничорудна промисловість. – 2021. – №3. – С. 36–48.

## ДОДАТОК К

### АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ

#### АКТ

впровадження в освітній процес

результатів дисертаційної роботи

доцента кафедри ливарного виробництва

Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона

**Лютого Ростислава Володимировича**

Цей акт створено про те, що результати дисертаційної роботи доцента Лютого Ростислава Володимировича на тему: «Теоретичні та технологічні основи створення екологічних фосфатних зв'язувальних матеріалів для ливарного виробництва» впроваджено у навчальний процес на кафедрі ливарного виробництва Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Результати теоретичних досліджень теплових полів литих деталей в процесі їх кристалізації, поверхневої теплової взаємодії виливків із ливарними формами та стрижнями, створену автором методичку розрахунку теплових полів ливарних стрижнів використано під час підготовки та викладання освітнього компонента: «Теплотехніка ливарного виробництва» (розділ «Тепло- і масообмін») для першого рівня підготовки здобувачів освіти спеціальності 136 Металургія.

Теоретичні та практичні результати опубліковано у періодичному виданні, індексованому у наукометричних базах Scopus, Web of Science:

Liutyi R., Petryk I., Mogylatenko V., Popovych V., Shatska H. Research Thermal Fields in the Crystallization Process of Steel Cast Parts // Advances in Materials Science and Engineering. – Volume 2022.

<https://doi.org/10.1155/2022/7331866>

а також у вигляді розділу монографії:

Liutyi R. Analytical method of calculation of thermal fields in the process of pouring the foundry mold and crystallization of metal / Науково-технічні дослідження у галузі механічної інженерії та транспорту: Колективна монографія. – Академія технічних наук України. – Івано-Франківськ: Видавець Кушнір Г.М. – 2023. – 184 с. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.2272352>

Директор

НН ІМЗ ім. Є.О. Патона



Ігор ВЛАДИМИРСЬКИЙ

Голова методичної комісії

НН ІМЗ ім. Є.О. Патона

(Протокол № 12/23 від 28.06.2023 р.)

Ірина ГУРІЯ

Завідувач кафедри

ливарного виробництва

(Протокол № 11 від 07.06.2023 р.)

Михайло ЯМШИНСЬКИЙ



**АКТ**

впровадження в освітній процес  
результатів дисертаційної роботи  
доцента кафедри ливарного виробництва

Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона  
**Лютого Ростислава Володимировича**

Цей акт створено про те, що результати дисертаційної роботи доцента Лютого Ростислава Володимировича на тему: «Теоретичні та технологічні основи створення екологічних фосфатних зв'язувальних матеріалів для ливарного виробництва» впроваджено у навчальний процес на кафедрі ливарного виробництва Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Результати теоретичних досліджень та їх практичної реалізації щодо застосування екологічних зв'язувальних матеріалів фосфатного класу для виготовлення ливарних стрижнів використано під час підготовки та викладання освітнього компонента: «Технологія ливарної форми» (розділ «Ливарні стрижні») для першого рівня підготовки здобувачів освіти спеціальності 136 Металургія.

Теоретичні та практичні результати опубліковано у періодичних виданнях, індексованих у наукометричних базах Scopus, Web of Science:

1) Liutyi R.V., Tyshkovets M.V., Yamshinskij M.M., Selivorstov V. Yu., Ivanov V.G., Synthesis of phosphosulphate substance and properties of its structured mixture with quartz sand // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2022, № 4. – P. 59-65. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-4/059>

2) Petryk I., Liutyi R., Kocheshkov A., Myslyvchenko A., Liuta D. Creation of self-hardening aluminum phosphate binders for manufacturing foundry cores // *Advances in Industrial and Manufacturing Engineering* 6 (2023) 100114. <https://doi.org/10.1016/j.aime.2023.100114>

3) Liutyi R., Tyshkovets M., Liuta D., Sheiko O. Physical and chemical fundamentals of sodium phosphate use in foundry production // *Physics and chemistry of solid state*. - 2020. - V. 21, N4. - P. 756-763.

<https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.756-763>

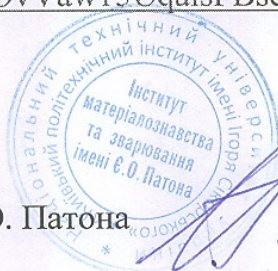
Також наукові та практичні результати відображено в підручнику:

Лютий Р.В., Гурія І.М. Формувальні матеріали: Підручник для підготовки здобувачів вищої освіти за спеціальністю 136 Металургія. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 257 с.

[https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiU6\\_zfiYT\\_AhXSzIsKHW5xDY8QFnoECCcQAQ&url=https%3A%2F%2Fela.kpi.ua%2Fbitstream%2F123456789%2F37398%2F1%2FPidruchnyk\\_Formuvalni-materialy\\_LiutyiRV-GuriiaIM.pdf&usg=AOvVaw15UqalsFBsejROzh6fGXJ1](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiU6_zfiYT_AhXSzIsKHW5xDY8QFnoECCcQAQ&url=https%3A%2F%2Fela.kpi.ua%2Fbitstream%2F123456789%2F37398%2F1%2FPidruchnyk_Formuvalni-materialy_LiutyiRV-GuriiaIM.pdf&usg=AOvVaw15UqalsFBsejROzh6fGXJ1)

Директор

НН ІМЗ ім. Є.О. Патона



Ігор ВЛАДИМИРСЬКИЙ

Голова методичної комісії

НН ІМЗ ім. Є.О. Патона

(Протокол № 12/23 від 28.06.2023 р.)

Ірина ГУРІЯ

Завідувач кафедри

ливарного виробництва

(Протокол № 11 від 07.06.2023 р.)

Михайло ЯМШИНСЬКИЙ

**АКТ**

впровадження в освітній процес  
результатів дисертаційної роботи  
доцента кафедри ливарного виробництва

Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона  
**Лютого Ростислава Володимировича**

Цей акт створено про те, що результати дисертаційної роботи доцента Лютого Ростислава Володимировича на тему: «Теоретичні та технологічні основи створення екологічних фосфатних зв'язувальних матеріалів для ливарного виробництва» впроваджено у навчальний процес на кафедрі ливарного виробництва Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Результати теоретичних досліджень теплових полів литих деталей в процесі їх кристалізації та створену автором методіку розрахунку використано під час підготовки та викладання освітнього компонента: «Теоретичні основи ливарного виробництва» (розділ «Теплові процеси») для першого рівня підготовки здобувачів освіти спеціальності 136 Металургія.

Теоретичні та практичні результати опубліковано у періодичному виданні, індексованому у наукометричних базах Scopus, Web of Science:

1) Liutyi R., Petryk I., Mogylatenko V., Popovych V., Shatska H. Research Thermal Fields in the Crystallization Process of Steel Cast Parts // Advances in Materials Science and Engineering. – Volume 2022.

<https://doi.org/10.1155/2022/7331866>

у фахових журналах України категорії Б:

2) Лютий Р.В. Аналітичний метод розрахунку теплових полів литих деталей під час кристалізації // Теорія і практика металургії, 2021. – №1. – С.5–13, <https://doi.org/10.34185/tpm.1.2021.01>

3) Лютий Р.В. Аналітичний метод розрахунку теплових полів ливарних стрижнів // Теорія і практика металургії, 2021. – №3. – С.56–68, <https://doi.org/10.34185/tpm.3.2021.08>

а також у вигляді розділу монографії:

4) Liutyi R. Analytical method of calculation of thermal fields in the process of pouring the foundry mold and crystallization of metal / Науково-технічні дослідження у галузі механічної інженерії та транспорту: Колективна монографія. – Академія технічних наук України. – Івано-Франківськ: Видавець Кушнір Г.М. – 2023. – 184 с. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.2272352>

Директор

НН ІМЗ ім. Є.О. Патона



Ігор ВЛАДИМИРСЬКИЙ

Голова методичної комісії

НН ІМЗ ім. Є.О. Патона

(Протокол № 12/23 від 28.06.2023 р.)

Ірина ГУРІЯ

Завідувач кафедри

ливарного виробництва

(Протокол № 11 від 07.06.2023 р.)

Михайло ЯМШИНСЬКИЙ

## АКТ

впровадження в освітній процес  
результатів дисертаційної роботи  
доцента кафедри ливарного виробництва

Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона  
**Лютого Ростислава Володимировича**

Цей акт створено про те, що результати дисертаційної роботи доцента Лютого Ростислава Володимировича на тему: «Теоретичні та технологічні основи створення екологічних фосфатних зв'язувальних матеріалів для ливарного виробництва» впроваджено у навчальний процес на кафедрі ливарного виробництва Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Результати теоретичних досліджень та їх практичної реалізації щодо створення нових неорганічних зв'язувальних матеріалів на основі фосфатів кремнію, цирконію, алюмінію, марганцю, натрію та калію використано під час підготовки та викладання освітнього компонента: «Формувальні матеріали» (розділ «Зв'язувальні компоненти») для першого рівня підготовки здобувачів освіти спеціальності 136 Металургія.

Теоретичні та практичні результати опубліковано у періодичних виданнях, індексованих у наукометричних базах Scopus, Web of Science:

1) Liutyi R., Tyshkovets M., Liuta D. Foundry core mixtures with orthophosphoric acid and different aluminum-containing compounds // Physics and chemistry of solid state. (2020, vol. 21, №1, pp. 176-184).

<https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.176-184>

2) Liutyi R., Petryk I., Tyshkovets M., Myslyvchenko O., Liuta D., Fyodorov M. Investigating sodium phosphate binders for foundry production // Published by Elsevier B.V. Advances in Industrial and Manufacturing Engineering. (2022, vol. 4, pp. 1-9). <https://doi.org/10.1016/j.aime.2022.100082>

3) Liutyi R., Liuta D., Petryk I. Structural Construction of Binders Based on Orthophosphoric Acid and Refractory Materials // Advances in Materials Science and Engineering. – Volume 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6667769>

а також у вигляді розділу монографії:

Liutyi R., Tyshkovets M., Liuta D. Physico-chemical fundamentals of synthesis of binding materials from orthophosphoric acid and inorganic salts of metals / “Prospektive globale wissenschaftliche trends: Innovative Technik, Transport, Sicherheit. Monografische Reihe «Europäische Wissenschaft». Buch 7. Teil 8”. – Karlsruhe: ScientificWorld-NetAkhatAV, 2021. – Chapter 1. – PP.8–45.  
<https://doi.org/10.30890/2709-2313.2021-07-08-015>

Директор

НН ІМЗ ім. Є.О. Патона



Ігор ВЛАДИМИРСЬКИЙ

Голова методичної комісії

НН ІМЗ ім. Є.О. Патона

(Протокол № 12/23 від 28.06.2023 р.)

Ірина ГУРІЯ

Завідувач кафедри

ливарного виробництва

(Протокол № 11 від 07.06.2023 р.)

Михайло ЯМШИНСЬКИЙ