

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

ЛЮТИЙ РОСТИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 621.742; 536.12

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

Спеціальність 05.16.04 – Ливарне виробництво

РЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ – 2023

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі ливарного виробництва Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України, м. Київ

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Шинський Олег Йосипович

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів
НАН України, м. Київ, завідувач відділу
фізико-хімії ливарних процесів

доктор технічних наук, професор

Пономаренко Ольга Іванівна

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
МОН України, м. Харків,
професор кафедри ливарного виробництва

доктор технічних наук, старший дослідник

Реп'ях Сергій Іванович

Український державний університет
науки та технологій МОН України, м. Дніпро
професор кафедри ливарного виробництва

Захист дисертації відбудеться «16» листопада 2023 року об 11:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.232.01 Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульвар Академіка Вернадського, 34/1.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України за адресою: м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 34/1.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д26.232.01,
кандидат технічних наук

Жанна ПАРХОМЧУК

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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, а ливарне виробництво – його високотехнологічним сегментом, заснованим на наукоємних технологіях. У той же час, ливарне виробництво залишається матеріалоемною галуззю, яка використовує велику кількість ресурсів, у т. ч. невідновлюваних.

Близько 75% усієї ливарної продукції в світі виготовляють із застосуванням разових ливарних форм, 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).

На сьогодні потенціал відомих органічних ЗК майже вичерпано без досягнення суттєвого покращення якості литва. При цьому будь-які ЗК, у тому числі і смоляні, залишаються джерелами утворення майже половини всіх дефектів литих деталей.

Значну кількість дефектів литва, пов'язаних із газотвірною здатністю сумішей, їх податливістю, вибиваємістю, можна попередити. Для цього, насамперед, треба оволодіти достовірною інформацією щодо термочасових полів ливарних форм і стрижнів під час формування виливка. 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. Замість смоляних отримують розвиток неорганічні ЗК. Для України напрямок неорганічних ЗК важливий ще й з економічної точки зору, оскільки власного виробництва синтетичних смол в Україні немає. Одночасно слід зазначити, що будь-які органічні чи неорганічні ЗК не можуть бути універсальними, тобто кожний ЗК буде мати свої межі застосування.

Через це на сьогодні перспективним напрямом є пошук нових технічних рішень з використанням фосфатних ЗК, які можуть бути отримані у готовому вигляді або утворені безпосередньо у складі сумішей методами хімічного синтезу із недефіцитних та екологічно безпечних матеріалів. Проблемами створення фосфатних ЗК займалися видатні вчені: Дж. Кінгері, Д. Уайгант, Л. Г. Судакас та інші. Дослідження формувальних і стрижневих сумішей із цими ЗК виконано в 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, але щодо решти матеріалів, зокрема неорганічних солей металів, така інформація має обмежений і 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 закономірності, умови утворення та особливості хіміко-термічної взаємодії пилоподібних природних вогнетривких мінералів і неорганічних солей з ортофосфорною кислотою, не досліджено механізм перетворення 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 залізобуглецевих 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, дослідження механізму хімічних перетворень і впливу результату цього процесу на властивості структурованих сумішей, термочасові параметри їх структурування та якості поверхні дрібних виливків із залізобуглецевих 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 та 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 якості 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 й визначити умови утворення в таких сумішах фосфатних сполук із 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 та визначити

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, й визначити зміни властивостей стрижневих сумішей із цими зв'язувальними компонентами під час нагрівання.

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 і 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 за кімнатної температури в 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 і 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 і 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 у 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. Використано стандартні та оригінальні методи досліджень і розрахунків, лабораторне устаткування, що в комплексі дало змогу встановити об'єктивні взаємозв'язки між параметрами досліджуваних процесів і описати їх механізми. Використано фундаментальні положення математики, фізики, хімії, термодинаміки та теорії ливарних процесів. Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз, диференційний термогравіметричний аналіз, растрова та оптична мікроскопія, хімічний і спектральний аналіз,

визначення шорсткості литих поверхонь. Виконано термодинамічні розрахунки, математичне планування експериментів і статистичне оброблення даних, визначення фізико-механічних властивостей зразків із використанням сучасних лабораторних приладів для дослідження властивостей та випробування сумішей. Використано лабораторні методики дослідження схильності сумішей до утворення пригару та вибиваємості зразків. Комплексну математичну методику розрахунку теплових полів у виливках і ливарних стрижнях створено автором безпосередньо під час виконання роботи.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Подальший розвиток отримали уявлення щодо механізмів фізико-хімічної взаємодії концентрованої (85%) ортофосфорної кислоти при температурі 300...350 °С з пілоподібними 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 пілоподібних 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 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 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 одержаних результатів:

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 та формі, розраховано температурні поля в 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 аспірантами і студентами, а також за підтримки співробітників. Виготовлення ливарних форм, стрижнів, плавлення та заливання сплавів у форми здійснено за всебічної підтримки й кваліфікованої допомоги колективу лабораторії ливарного виробництва кафедри ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Особистий внесок здобувача в роботах, опублікованих у співавторстві (в порядку, представленому у списку публікацій): генерування ідей, теорій і робочих гіпотез [6, 19, 22, 24, 25, 28, 35, 37, 45, 49, 53], проведення аналітичного огляду [4, 7, 8, 10, 11, 18, 21, 36, 38, 39, 41, 42, 43, 44, 50, 51], постановка задач [1, 4, 12, 13, 15, 31, 41, 47, 49, 52], вибір матеріалів [1, 3, 16, 26, 27, 33, 36, 40, 44, 45, 51, 52], розроблення методик [3, 14, 16, 22, 51, 53], організація проведення експериментів [1, 26, 40, 52], підготовка дослідних зразків і проб [7, 23, 35, 37, 40, 47], проведення експериментів [5, 11, 12, 18, 23, 35, 43, 47, 51, 53], проведення розрахунків [9, 14, 30, 31, 38, 49], аналіз та узагальнення результатів [3, 4, 6, 7, 8, 10, 13, 15, 16, 18, 19, 21, 27, 28, 29, 32, 33, 36, 38, 41, 43, 44, 46, 50, 51, 53], формулювання висновків [1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 19, 22, 23, 30, 33, 34, 37, 39, 40, 42, 43, 45, 47, 50, 52], обґрунтування технічних рішень, захищених охоронними документами [24, 25].

Апробація результатів дисертації. Основні наукові положення дисертації доповідались та обговорювались на науково-технічних конференціях: «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» III-XIV (м. Київ, 2011-2022 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.); «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 в 53 роботах, із них 2 розділи колективних монографій, 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 і додатків А...К. Перелік використаної літератури містить 424 позиції. Основний текст дисертації викладено на 380 сторінках, додатки – на 66 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі представлено актуальність, мету, завдання дисертації, наукову новизну та практичне значення результатів. Особливо наголошено на необхідності фундаментальних досліджень теплової взаємодії, висновки із яких мають стати теоретичною основою для розроблення і використання нових матеріалів. Наведено загальну інформацію щодо структури та змісту дисертації, висвітлення її результатів на конференціях, у фахових вітчизняних і закордонних виданнях та провідних наукометричних базах.

У першому розділі виконано ґрунтовний огляд друкованих та інших інформаційних джерел за тематикою фундаментальних проблем, які стосуються теми дисертації.

Показано, що для чіткого прогнозування властивостей формувальних і стрижневих сумішей за високих температур недостатньо існуючої теоретичної бази. Процеси контактної теплової взаємодії форми з розплавом потребують розширення та удосконалення математичного підґрунтя. Температурні поля стрижнів за наявними розрахунковими методами визначаються із значними похибками, що часто призводить до помилкового вибору матеріалів для виготовлення ливарних форм і в підсумку – до браку литва.

Установлено, що резерви піщано-смоляних сумішей як холодного, так і гарячого твердіння, практично вичерпано. Під дією екологічних та економічних чинників процеси формоутворення переорієнтовуються на неорганічні матеріали. Однак наразі вони не мають технологічних переваг, тому обсяги їх використання незначні. Це призвело до необхідності розроблення нових матеріалів.

Накопичений у різних галузях техніки, в т.ч. в металургії та ливарному виробництві, досвід використання фосфатних матеріалів представлено як теоретичну базу для створення нових неорганічних ЗК й оригінальних технологій їх синтезу, досі не реалізованих у світі.

Проаналізовано можливості значного розширення бази неорганічних ЗК для ливарного виробництва внаслідок синтезу фосфатів кислотних (кремній), амфотерних (алюміній, марганець, цирконій) та активних основних (натрій, калій) елементів. Останній варіант особливо перспективний у площині вирішення глобальної екологічної проблеми – усунення фосфатів натрію із засобів побутової хімії.

Установлено необхідність удосконалення існуючої або розроблення нової системи класифікації зв'язувальних матеріалів і технологій виготовлення ливарних форм і стрижнів.

На основі викладеного критичного аналізу сучасного стану теорії й технології ливарних форм сформульовано мету дисертації та поставлено завдання.

У другому розділі обґрунтовано причини вибору матеріалів для проведення досліджень та охарактеризовано їх особливості. Представлено опис методик дослідження та устаткування. Описано технологічні схеми синтезу ЗК, приготування стрижневих сумішей, виготовлення та заливання форм, методи контролю параметрів якості виливків. З метою прогнозування хімічних методів синтезу ЗК для хімічних реакцій кожного матеріалу з ортофосфорною кислотою в інтервалі від 20 °С до 300 °С проведено термодинамічні розрахунки.

Використано ряд фізико-хімічних методів дослідження структури й властивостей матеріалів: рентгенофазовий якісний і кількісний аналіз на установці Rigaku «Ultima IV», диференційний термогравіметричний аналіз на установці STA 449 C «Jupiter», растрова мікроскопія із мікроспектральним аналізом на мікроскопі РЕМ-106, оптична мікроскопія на мікроскопах МБС-9 і МБС-10, хімічний та спектральний аналіз на спектроаналізаторі «Expert 3L».

Для приготування сумішей використано лабораторні коткові та шнекові змішувачі. Для визначення міцності властивостей сумішей виготовляли стандартні циліндричні зразки та зразки-вісімки відповідно ГОСТ 23409.7–78. Газопроникність визначали за стандартною методикою, газотвірність – за непрямим методом нагрівання наважок суміші до 1000 °С.

Вибиваємість стрижневих сумішей визначали за спеціальною методикою, розробленою на кафедрі ливарного виробництва КПП ім. Ігоря Сікорського. Схильність до утворення пригару оцінювали за шестигранною технологічною пробою М. М. Федорова. Шорсткість литих поверхонь визначали на профілометрі моделі 107622.

Для скорочення кількості дослідів та отримання повнішої інформації щодо об'єкта дослідження застосовано методи планування експериментів – у більшості випадків центральні композиційні плани. Виконано аналіз відтворюваності результатів, значимості коефіцієнтів регресії, адекватності моделей і побудовано графічні залежності та оптимізаційні номограми, за якими оцінювали залежність властивостей сумішей від їхнього складу.

Екологічні показники промислових сумішей (клас безпеки, кількість виділених газоподібних речовин та їх склад) визначали за довідковою інформацією, для досліджуваних сумішей ці показники визначено експериментально на основі результатів визначення газотвірності та даних диференційного термогравіметричного аналізу.

У третьому розділі викладено вирішення ряду математичних та теплофізичних задач, які підвищують достовірність розрахунків розподілу теплових полів у ливарних стрижнях, оскільки ці поля є визначальним фактором для аналізу фізико-хімічних процесів, які відбуваються в складі стрижневої суміші.

На поведінку стрижня під час нагрівання впливає в першу чергу ЗК, якому притаманна певна термічна стійкість, тобто максимальне значення температури нагрівання, за якої в структурі ЗК відбуваються незворотні зміни (термічна деструкція, розплавлення, хімічний розпад тощо), які кардинально змінюють властивості стрижневої суміші. Узагальнені результати аналізу термостійкості ЗК і наслідків цієї властивості для ливарних стрижнів показано на рис. 1.

Якщо стрижень наскрізь прогрівається до критичної температури до завершення твердіння вилівка, спостерігається поява піщаних та газових раковин, значного пригару, подутості, а також порушення геометрії вилівка.

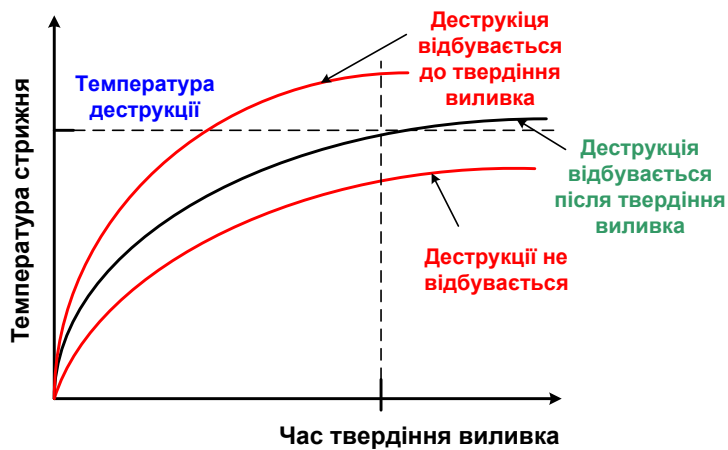


Рис. 1 – Теплові умови роботи зв'язувальних компонентів у ливарній формі

основі кварцового наповнювача, які виконують отвір діаметром 50 мм у товстостінному сталевому циліндричному виливку зовнішнім діаметром 250 мм (рис. 2, а) та отвір діаметром 16 мм у сталевому тонкостінному циліндричному виливку зовнішнім діаметром 24 мм (рис. 2, б) загальноприйнятим методом кінцевих різниць. При цьому вперше створено та застосовано аналітичні методи розрахунку зміни температур контактної поверхні стрижня та його центра.

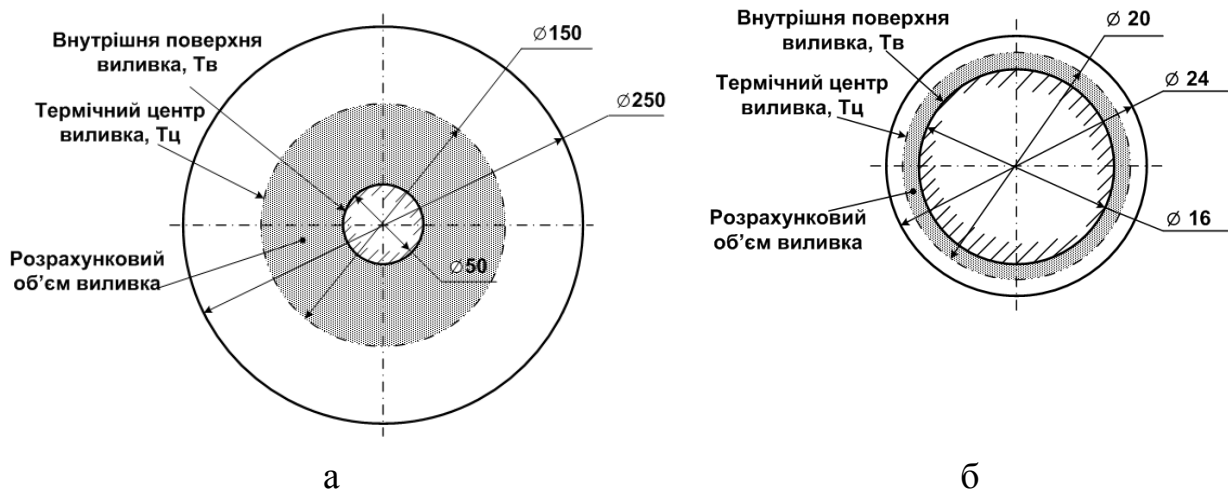


Рис. 2 – Розрахункові схеми товстостінного (а) і тонкостінного (б) циліндричних сталевих виливків із внутрішніми стрижнями

Для визначення зміни температури контактної поверхні стрижня виконано детальне теоретичне дослідження процесів теплоперенесення у виливках. У першу чергу встановлено математичний закон зміни температури поверхні виливка від моменту заливання до завершення процесу його твердіння.

За відомою формулою Г.Ф. Баландіна виконано розрахунок часу охолодження поверхні виливка до температури ліквідусу. Тривалість охолодження до температури солідусу визначено через складання диференціальних рівнянь для швидкості охолодження та безпосередньо для температури:

Якщо нагрівання стрижня до критичної температури взагалі не відбувається, він спричиняє появу гарячих тріщин внаслідок низької податливості, а також значною мірою ускладнюється його вибивання із виливка та процес регенерації суміші. При цьому слід враховувати, що ливарні стрижні прогріваються нерівномірно.

У дисертації розрахунки виконано для стрижнів на

$$v = \frac{d(T - T_{\phi})}{d\tau}, \quad (1)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = k \cdot (T - T_{\phi}), \quad (2)$$

де v – швидкість охолодження, T – температура виливка, T_{ϕ} – температура форми, τ – час, k – коефіцієнт.

Як граничні умови використано значення температур заливання й ліквідусу, а також попередньо розраховану тривалість охолодження виливка в цьому інтервалі температур. Вирішенням рівняння є функція наступного виду:

$$T = T_0 + c \cdot n^{k\tau}, \quad (3)$$

де T_0 – початкова температура форми (стрижня), К; c , n , k – коефіцієнти, які визначаються із граничних умов; τ – час від моменту завершення заливання, с.

Таким чином отримано аналітичну нелінійну залежність для визначення миттєвих значень температури в інтервалі від заливання до солідусу.

З моменту охолодження поверхні виливка до температури солідусу починається утворення твердого шару. Товщина цього шару, як беззаперечно підтверджено багатьма дослідниками теорії ливарних процесів, збільшується залежно від часу за законом «квадратного кореня». Під час цього процесу відбувається виділення виливком прихованої теплоти кристалізації, що значною мірою сповільнює зниження температури.

Для визначення розподілу температур у твердій і рідкій частинах виливка вперше використано формулу двошарової стінки, яка заснована на рівності теплових потоків в її частинах. Формула передбачає плоску форму виливка, тому до неї введено поправку, яка враховує його циліндричність: товщину затверділого та рідкого шарів замінено на їхні об'єми, оскільки саме вони визначають кількість теплоти, яку віддають і проводять частини виливка. В результаті формула для визначення розподілу температур набула вигляду:

$$\frac{\lambda_P}{V_P} \cdot (T_{Ц} - T_C) = \frac{\lambda_T}{V_T} \cdot (T_C - T_B), \quad (4)$$

де λ_P і λ_T – коефіцієнти теплопровідності сплаву в рідкому й твердому станах, $\frac{Вт}{м \cdot К}$; V_P і V_T – об'єми рідкої та твердої частин виливка, $м^3$; $T_{Ц}$ – температура в центрі виливка, К; T_C – температура солідусу, К; T_B – температура поверхні виливка, К.

Температуру в центрі виливка $T_{Ц}$ для кожного моменту часу визначено за формулою С. Шварца через інтеграл ймовірності Гаусса.

Температуру поверхні виливка в процесі охолодження від солідусу до завершення періоду його твердіння визначено за формулою:

$$T_B = T_C - \frac{\lambda_P \cdot V_T}{V_P \cdot \lambda_T} \cdot (T_{Ц} - T_C), \quad (5)$$

Після виконаних розрахунків встановлено, що порівняно із результатами, отриманими за формулами Г. Ф. Баландіна, А. Й. Вейника та інших вчених, значення температури поверхні виливка суттєво відрізняється (рис. 3, а, б).

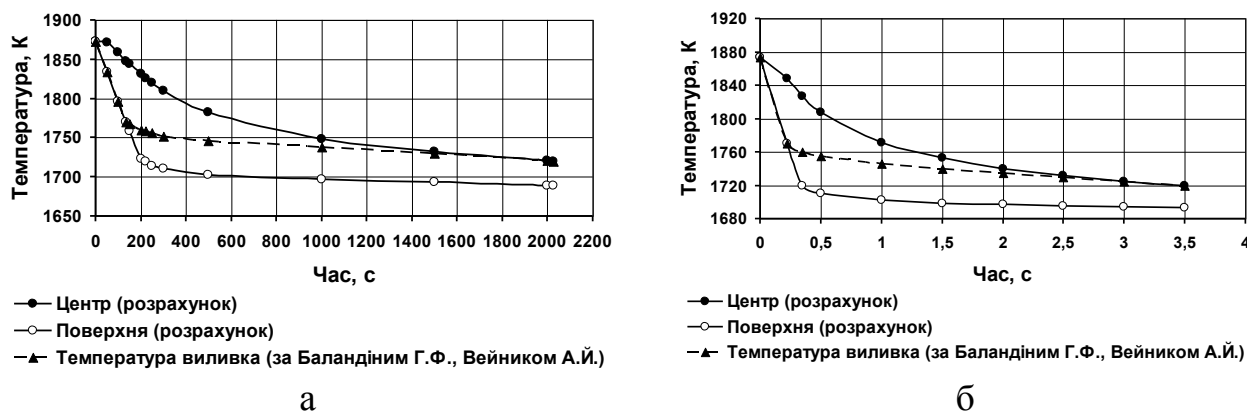


Рис. 3 – Розрахункова зміна температури поверхонь і центрів товстостінного (а) і тонкостінного (б) сталевих виливків за період їхнього твердіння

Після завершення твердіння градієнт температур у виливку є незначним і тому (тільки не в процесі твердіння!) ним можна знехтувати і вважати температуру в усіх точках виливка приблизно однаковою.

Отримані розрахункові дані температури поверхонь виливків використано як основу для розрахунку зміни температури поверхні стрижнів. Безперечно, температура контактної поверхні стрижня не може миттєво піднятися до температури виливка, як це закладено в основу наявних методів розрахунку. Для цього процесу потрібен певний час, який ми назвали *періодом теплової інерційності*. Фізичний зміст цього параметра полягає в тому, що температура поверхні одного тіла, яке перебуває в контакті з іншим, змінюється не миттєво, а протягом певного часу, після завершення якого температура поверхонь обох тіл стає рівною. Тривалість цього періоду визначено за критеріальним рівнянням Фур'є:

$$\frac{T_B - T}{T_B - T_{СТР}} = f\left(Fo; \frac{X}{X_2}\right), \quad (6)$$

де T_B – температура поверхні виливка, К; $T_{СТР}$ – температура стрижня на відстані X_2 від поверхні виливка, К; Fo – критерій Фур'є; X – відстань розрахункової точки від поверхні виливка, м; T – температура у розрахунковій точці, К.

Ліва частина критеріального рівняння наближається до нуля, коли критерій Фур'є дорівнює одиниці. Це, у свою чергу, відбувається, якщо до нуля наближається чисельник лівої частини, тобто температура T у розрахунковій точці стрижня стає рівною температурі поверхні виливка T_B .

Для контактної передачі тепла між частинками стрижневої суміші необхідною умовою є прогрівання одиничного поверхневого шару. Тому розрахункова точка, в якій визначається температура контактної поверхні, лежить на відстані одного середнього діаметра частинок суміші. Оскільки поверхня не є ідеально гладкою й щільність упаковки частинок нерівномірна (як підтверджено власними мікроскопічними дослідженнями та даними інших авторів), розрахункова точка зміщується углиб стрижня на відстань 1,5

середнього діаметра частинок суміші. Для піску із середнім розміром частинок 0,2 мм розрахункова точка лежить на глибині 0,3 мм.

Із формули для визначення критерію Фур'є, прийнявши його значення $Fo = 1$ і врахувавши, що при відстані розрахункової точки від поверхні вилівка $X = 0,3$ мм у рівнянні відстань $X_2 = 3$ мм, отримано:

$$Fo = \frac{a_{СТР} \cdot \tau}{X_2^2}; \tau = \frac{Fo \cdot X_2^2}{a_{СТР}} = \frac{1 \cdot 0,003^2}{61 \cdot 10^{-8}} = 15с. \quad (7)$$

де $a_{СТР}$ – коефіцієнт температуропровідності стрижня, $м^2/с$.

Розрахований період теплової інерційності, як видно із формули (7), залежить від теплофізичних властивостей матеріалу стрижня та розміру частинок наповнювача й не залежить від параметрів вилівка. Отриманий результат розрахунку означає, що температура поверхні стрижня стане рівною (або максимально близькою) до температури поверхні вилівка через 15 с.

Для визначення зміни температури поверхні стрижня в період від 0 до 15 с використано метод Стефана – Шварца. Цей же метод взято за основу для визначення зміни температури в центрі стрижня:

$$T_C = T_K - (T_K - T_{C0}) \cdot erf\left(\frac{y}{2 \cdot \sqrt{a_C \cdot \tau}}\right), \quad (8)$$

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 температуропровідності стрижня, $м^2/с$; τ – час, с.

Формула (8) передбачає використання фіксованого значення T_K , що не дає змоги отримувати правильні результати. Замість фіксованої температури T_K у формулу (8) під час кожного нового розрахунку підставлено реальні миттєві значення температури поверхні контакту вилівок – стрижень, які визначено раніше.

Визначивши динаміку зміни температури поверхні і центра стрижнів, для реалізації методу кінцевих різниць їх поділено на ряд елементарних шарів, які є нерівномірними за товщиною з урахуванням циліндричності (рис. 4) та визначено елементарні розрахункові періоди часу, залежно від товщини елементарних шарів: для стрижня на рис. 4, а – 20,5 с, для стрижня на рис. 4, б – 3,3 с.

Виконано розрахунки розподілу теплових полів у стрижнях традиційним (із загальноприйнятими припущеннями) та розробленим у дисертації способами. У першому варіанті передбачено з початкового моменту рівність поверхневих температур вилівка та стрижня й їх охолодження за лінійним законом. У другому варіанті основою є комплекс наведених вище математичних методів.

Розрахункові дані для обох ливарних стрижнів кардинально відрізняються (рис. 5, рис. 6), при чому відхилення досягають сотень градусів як в один, так і в інший бік. Ці результати, в т.ч. їх експериментальні підтвердження, повною мірою відображають недоліки існуючих на сьогодні розрахункових методів, а також коректність математичного апарату, розробленого в дисертації.

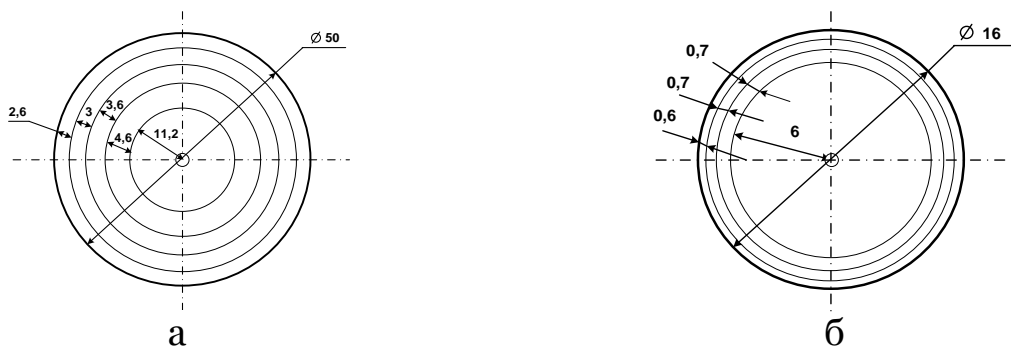
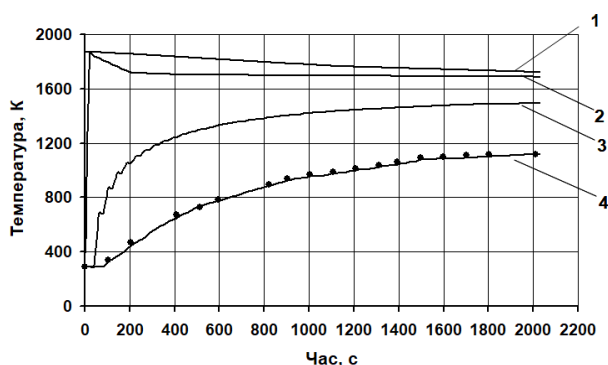
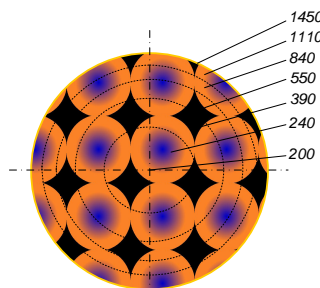


Рис. 4 – Розподіл перерізу стрижнів діаметром 50 мм (а) та діаметром 16 мм (б) на елементарні розрахункові шари

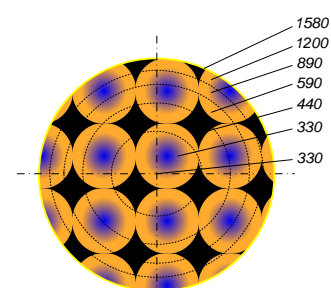


1 – поверхня; 2 – поверхня (із врахуванням теплової інерційності); 3 – 3 мм від поверхні, 4 – центр; точки – центр (за експериментом)

а

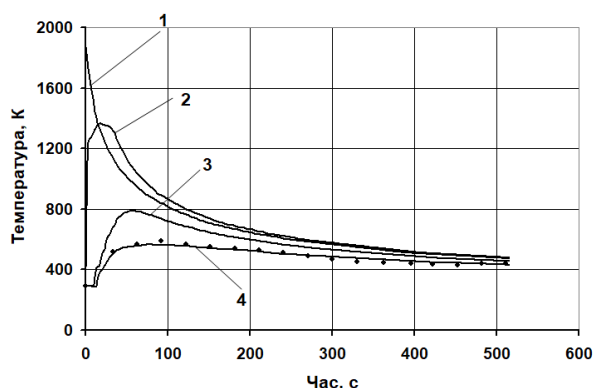


б



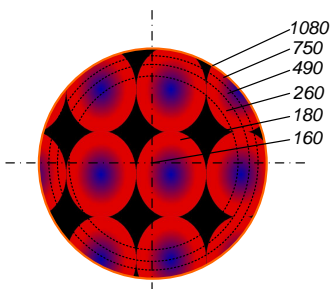
в

Рис. 5 – Теплове поле стрижня діаметром 50 мм у товстостінному сталевому виливку: а – порівняння розрахункових та експериментальних даних; б – розподіл температур ($^{\circ}\text{C}$) в момент охолодження поверхні виливка до температури солідус (за розробленим методом); в – розподіл температур в цей же момент (за традиційним методом)

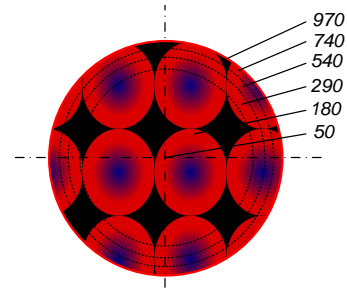


1 – поверхня; 2 – поверхня (із врахуванням теплової інерційності); 3 – 2 мм від поверхні, 4 – центр; точки – центр (за експериментом)

а



б



в

Рис. 6 – Теплове поле стрижня діаметром 16 мм у тонкостінному сталевому виливку: а – порівняння розрахункових та експериментальних даних; б – розподіл температур ($^{\circ}\text{C}$) в момент охолодження поверхні виливка до 1000°C (за розробленим методом); в – розподіл температур в цей же момент (за традиційним методом)

Основними причинами, які забезпечують достовірність результатів розрахунку, є введення в дисертації поняття періоду теплової інерційності, а також детальні розрахунки граничних температур і теплових полів виливків, які й визначають, у свою чергу, теплові поля стрижнів.

Розроблений математичний апарат є універсальним методом для точного розрахунку теплових полів ливарних форм і стрижнів, а також основою для побудови або уточнення комп'ютерних програм моделювання теплових процесів. Виконані дослідження та розрахунки дають можливість із високою достовірністю прогнозувати використання будь-якої із наявних або розроблених у майбутньому стрижневих сумішей залежно від їх складу, а також від маси, конфігурації, товщини стінок та матеріалу виливка.

У четвертому розділі викладено результати теоретичних і практичних експериментів із розроблення неорганічних ЗК, утворення яких відбувається внаслідок хімічної взаємодії в подвійних системах, що складаються із ортофосфорної кислоти й вогнетривкого матеріалу із ряду поширених у ливарній практиці наповнювачів або алюмовмісних сполук.

Для створення фосфатних ЗК підтверджено можливість використання таких матеріалів як пілоподібні кварц, дистен-силіманіт і циркон. Отже, наповнювач стрижневої суміші за певних умов перетворюється з інертної на активну складову.

Досліджено особливості будови утворених фосфатів Si, Zr і Al і встановлено, що вони принципово відрізняються від тих, які являються ЗК у раніше відомих металофосфатних ХТС. По-перше, внаслідок підвищеної температури їх утворення, поява характерних для ХТС кристалогідратних сполук є неможливою. По-друге, ортофосфорна кислота H_3PO_4 після нагрівання вище температури $215\text{ }^\circ\text{C}$ перетворюється на пірофосфору $H_4P_2O_7$, яка і вступає в хімічну реакцію з вогнетривким наповнювачем. Тому фінальна форма ЗК являє собою пірофосфати, що підтверджено рентгенофазовим аналізом (рис. 7, б).

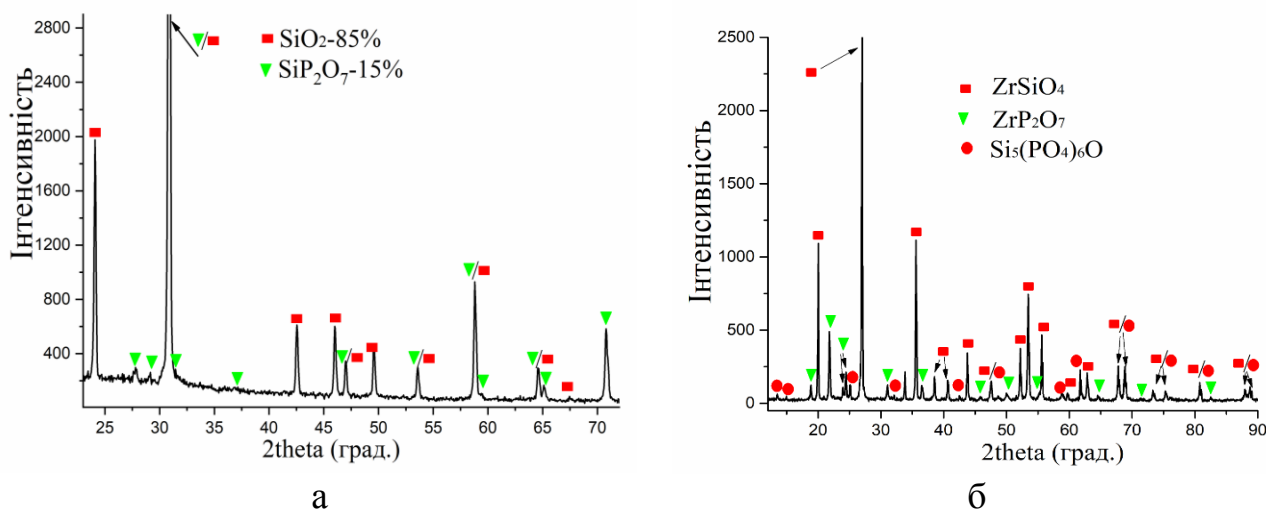


Рис. 7 – Фазовий склад сумішей: а – пілоподібного кварцу (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3,5 мас. ч.), зміцненої за $300\text{ }^\circ\text{C}$; б – пілоподібного циркону (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч.), зміцненої за $350\text{ }^\circ\text{C}$

Оскільки утворення пірофосфатів кремнію й цирконію відбувається безпосередньо в складі суміші, вони розташовуються на поверхнях часток наповнювача, із якого вони утворились (рис. 8), і тому за відносно невеликої абсолютної кількості (до 2,0%) утворених ЗК забезпечується міцність не менше 3,0 МПа.

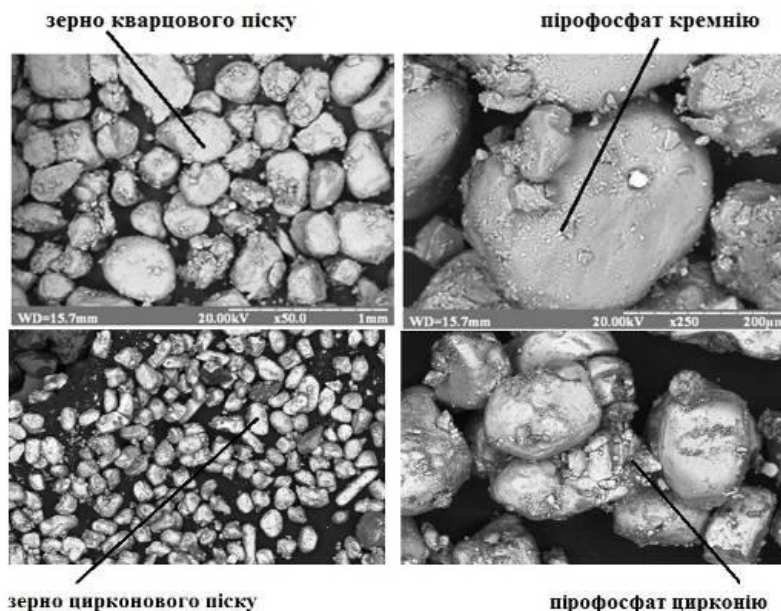


Рис. 8 – Орієнтація пірофосфатів кремнію та цирконію на частках вогнетривких наповнювачів

Крім цього, встановлено подібність параметрів кристалічних ґраток кварцу (0,492 нм) і пірофосфату кремнію (0,472 нм), що і забезпечує міцний адгезійний зв'язок між ними. Параметр ґратки циркону 0,661 нм, а пірофосфату цирконію – 0,816 нм. Ця різниця більш відчутна, але параметри ґратки циркону є ближчими до пірофосфату цирконію, ніж до пірофосфату

кремнію. Тому для сумішей із зв'язувальною системою $H_3PO_4 - ZrSiO_4$ оптимальним наповнювачем є цирконовий пісок, а для сумішей із зв'язувальною системою $H_3PO_4 - SiO_2$ – кварцовий пісок.

Процеси в сумішах ортофосфорної кислоти з алюмосилікатами складніші й до цього не систематизовані. Виконані дослідження привели до висновку, що чим менша схильність алюмосилікату до водопоглинання та іонного обміну, тим стабільніший фосфатний ЗК утворюється в результаті його взаємодії з H_3PO_4 . Тому бентонітова та каолінова глина, а також алюмосилікат шаруватого класу пірофіліт, хоча й вступають у взаємодію з ортофосфорною кислотою під час нагрівання вище $200^\circ C$, не утворюють фосфатних ЗК із достатнім зв'язувальним потенціалом.

У роботах Л. Г. Судакаса, В. А. Копейкіна та інших вчених показано, що в результаті взаємодії шаруватих алюмосилікатів із кислотою утворюються виключно аморфні фосфати, а в системах з шамотом та корундом – кристалічні фосфати алюмінію. Аналогічний результат отримано нами у вперше дослідженій композиції кислоти з дистен-силіманітом. За рентгенограмою встановлено появу ортофосфату алюмінію, який приблизно в рівних кількостях розподілено між кристалічною та аморфною фазами (рис. 9, а).

Установлено, що в цій системі відбувається наступне хімічне перетворення:



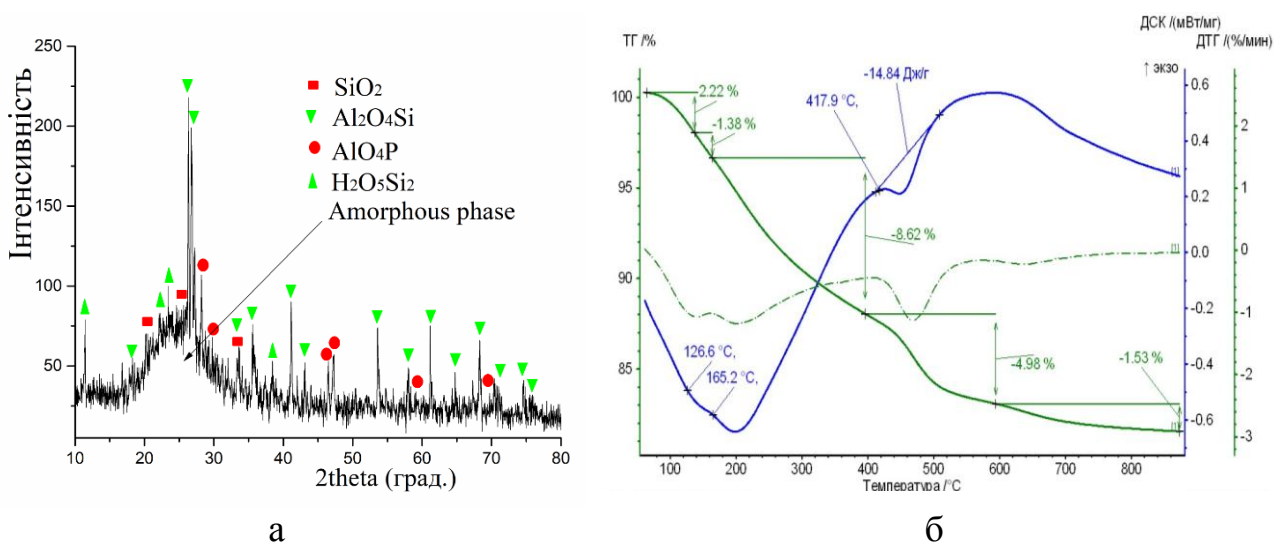
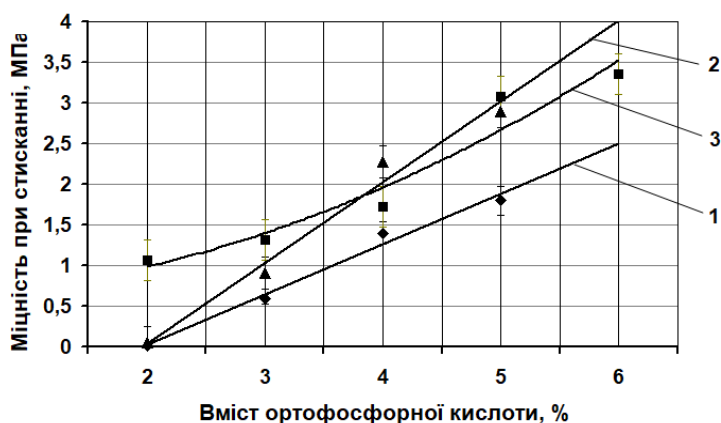


Рис. 9 – Фазовий (а) та диференційний термогравіметричний аналізи (б) суміші дистен-силіманіту (7 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч.), зміщеної за температури 300 °С

Нагрівання проби призводить до переходу аморфного фосфату алюмінію в кристалічну форму, що виражено в поступовому підвищенні теплоємності (рис. 9, б). Два маловиражені ендотермічні ефекти за температури до 200 °С пов'язані з наявністю гігроскопічної фази $H_2Si_2O_5$, а за температури 417,9 °С – із розпадом цієї фази.

Зразки стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою й дистен-силіманітом мають високі фізико-механічні властивості, достатні для виготовлення стрижнів.

Дослідження щодо динаміки взаємодії з ортофосфорною кислотою здійснено також із рядом інших алюмовмісних матеріалів. Позитивні результати щодо холодного твердіння отримано в системах з дрібнодисперсною алюмінієвою пудрою ПАП-1 та гідроксидом алюмінію.



1 – 1 год; 2 – 2 год; 3 – 24 год

Рис. 10 – Залежність міцності ХТС від вмісту ортофосфорної кислоти (масове співвідношення кислоти до алюмінієвої пудри 2:1)

Алюмінієва пудра складається із дуже дрібних часток металевого алюмінію, які природно покриті оксидними плівками. Під час контакту з ортофосфорною кислотою ці плівки вступають у хімічну реакцію, яка відбувається за нормальних умов дуже повільно, але, як встановлено експериментально, плівка повністю реагує з кислотою протягом 5...10 хв. Цей час є терміном технологічної придатності

(живучості) суміші. Після завершення цього періоду відбувається взаємодія

кислоти із алюмінієм, яка супроводжується екзотермічним ефектом і призводить до швидкого твердіння суміші. Міцність зразків з 3...4% H_3PO_4 при стисканні через 1 год не менше 1,0 МПа (рис. 10).

Новий науковий результат отримано також у суміші ортофосфорної кислоти з гідроксидом алюмінію. На відміну від широковідомих алюмофосфатних ЗК, для синтезу яких застосовують добавку не більше 10...15% гідроксиду алюмінію до кислоти, в роботі масове співвідношення принципово змінено. Додавання 5...10 мас. ч. ортофосфорної кислоти і 10...30 мас. ч. гідроксиду алюмінію до пилоподібного вогнетривкого наповнювача ініціює твердіння такої суміші за нормальної температури. ЗК представлено ортофосфатами алюмінію різної кристалічної будови (рис. 11, а), які характеризуються високою вогнетривкістю та інертністю до металевих розплавів. При цьому фазовий склад проби після холодного твердіння, а також після нагрівання до 900 °С (рис. 11, б) майже не змінюється.

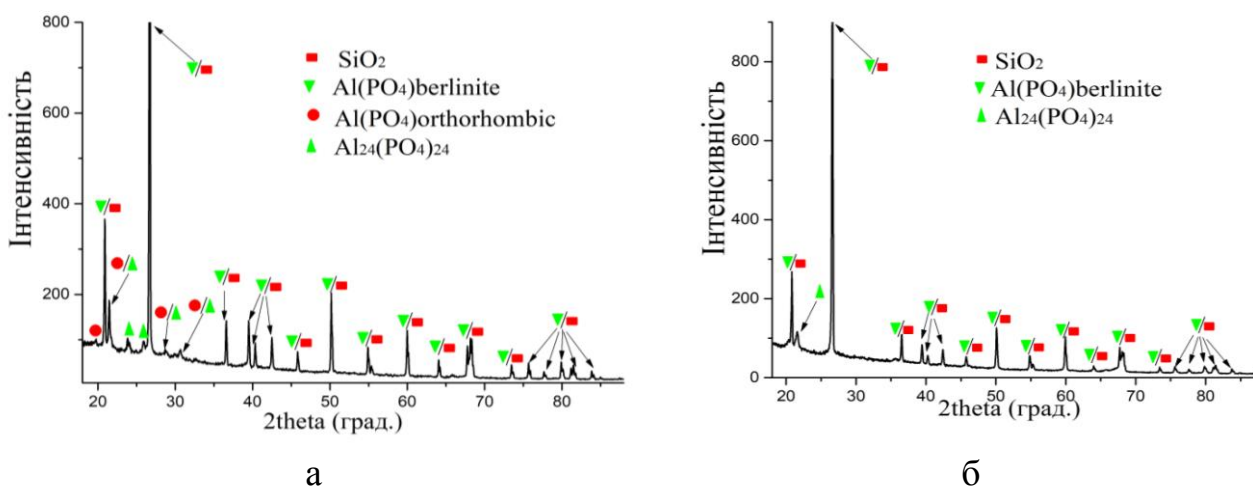


Рис. 11 – Фазовий аналіз суміші пилоподібного кварцу (21 мас. ч.), гідроксиду алюмінію (38 мас. ч.), каолінової глини (30 мас. ч.) та ортофосфорної кислоти (15 мас. ч.): а – після холодного твердіння; б – після прожарювання при температурі 900 °С

Твердіння цієї суміші, на відміну від суміші з алюмінієвою пудрою, занадто повільне, щоб застосовувати її для виготовлення стрижнів. Однак у тонких шарах, якими є, наприклад, оболонки для лиття за моделями, що витоплюються, твердіння відбувається протягом технологічно прийняттого періоду.

У п'ятому розділі дисертації викладено наукові положення, які відкривають шлях до технологій використання розповсюдженого класу хімічних сполук – неорганічних солей металів – для створення фосфатних ЗК.

За існуючими хімічними уявленнями, обмінні реакції між ортофосфорною кислотою й солями більш сильних кислот (сірчаної, соляної, азотної) неможливі. Тому й схеми синтезу фосфатів із таких сполук не були до цього досліджені та реалізовані.

Установлено, що за певних умов солі сильних кислот здатні вступати в реакції з ортофосфорною кислотою, внаслідок чого утворюються фосфати, які в більшості випадків характеризуються зв'язувальною здатністю.

На основі термодинамічних розрахунків, аналізу всіх можливих варіантів процесів та встановлення фазового складу продуктів реакцій визначено, що утворення фосфатних ЗК за участю неорганічних солей металів (крім раніше відомих реакцій ортофосфорної кислоти з солями слабших кислот) може відбуватися за однією із трьох наступних схем:

1. Пряма хімічна взаємодія між ортофосфорною кислотою та сіллю сильної кислоти під час нагрівання.

На першому плані в цій схемі взаємодії стоїть термодинамічний принцип. Установлено можливість проходження хімічних реакцій у системах H_3PO_4 із хлоридом натрію, хлоридом калію (рис. 12, а), бромідом калію (рис. 12, б), а також хлоридами кальцію та магнію.

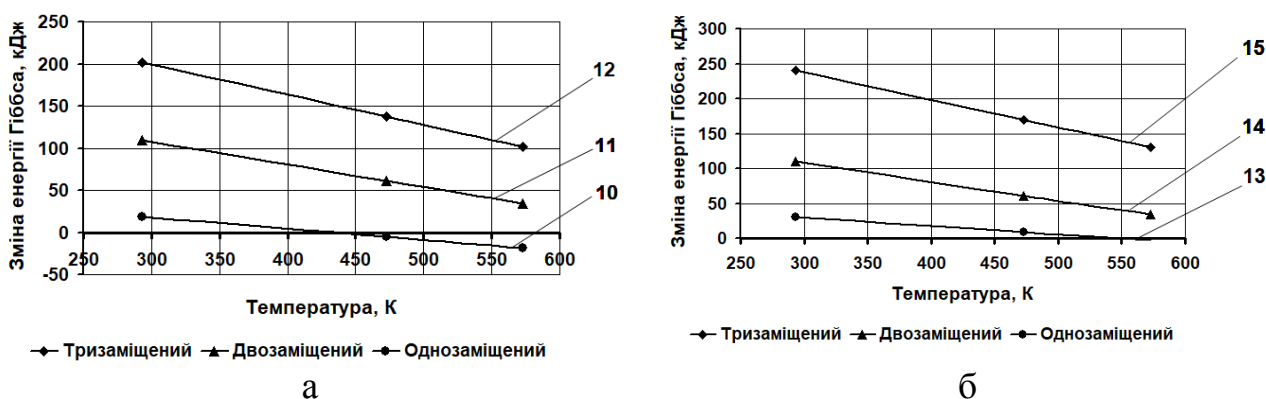
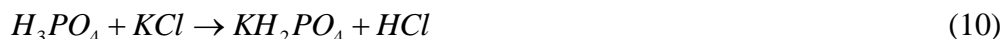


Рис. 12 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі від 293 К до 573 К для реакцій взаємодії ортофосфорної кислоти із хлоридом (а) і бромідом калію (б)

На рис. 12 наведено термодинамічний аналіз наступних реакцій:



За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено, що утворені ЗК складаються із орто- та метафосфатів калію (рис. 13). Утворення метафосфатів пояснюється тим, що в температурній області біля 300 °С ортофосфорна кислота частково перетворюється на метафосфорну кислоту HPO_3 .

Нагрівання обох ЗК призводить до фізико-хімічних перетворень. У системі, де ЗК синтезовано із H_3PO_4 і хлориду калію (рис. 14, а), відбувається перетворення кислого ортофосфату калію на його метафосфат (212 °С), після чого відбувається плавлення цього метафосфату (637 °С), а потім і залишкового хлориду калію (720 °С).

У системі, де ЗК синтезовано із H_3PO_4 і броміду калію (рис. 14, б), також відбувається перетворення кислого ортофосфату калію на його метафосфат (до 300 °С), після чого відбувається плавлення цього метафосфату (649 °С), а потім і залишкового броміду калію (біля 700 °С).

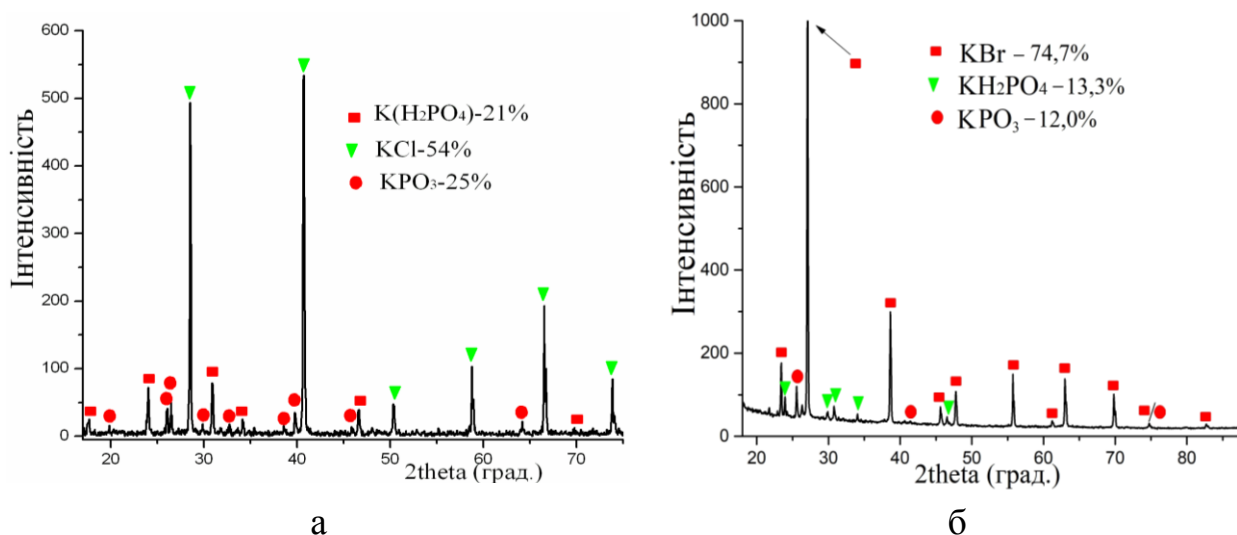


Рис. 13 – Фазовий аналіз сумішей: а – 2 мас. ч. хлориду калію і 1 мас. ч. ортофосфорної кислоти, термічне оброблення 250 °С; б – 4 мас. ч. броміду калію і 1 мас. ч. ортофосфорної кислоти, термічне оброблення за 250 °С

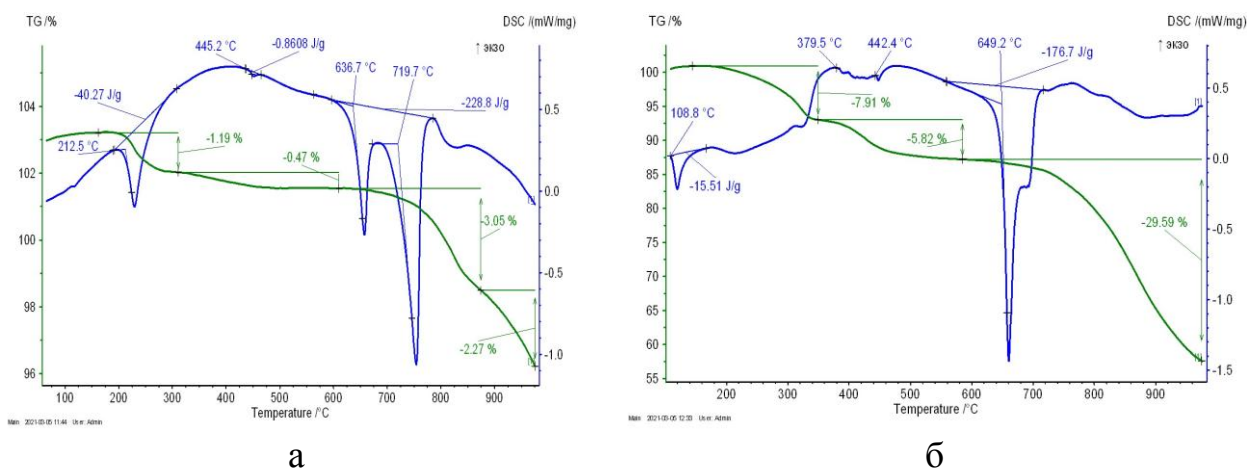


Рис. 14 – Диференційний термогравіметричний аналіз сумішей: а – 2 мас. ч. хлориду калію і 1 мас. ч. ортофосфорної кислоти, термічне оброблення за 250 °С; б – 4 мас. ч. броміду калію і 1 мас. ч. ортофосфорної кислоти, термічне оброблення за 250 °С

2. Хімічна взаємодія з кристалогідратними солями сильних кислот.

Утворення ЗК за цією схемою має двохстадійний характер. Термодинамічним аналізом встановлено, що взаємодія ортофосфорної кислоти з сульфатами як при нормальній температурі, так і при нагріванні, неможлива. Це підтверджено для систем ортофосфорної кислоти з сульфатами магнію, заліза, літію, алюмінію (рис. 15, а), марганцю (рис. 15, б).

Усупереч результатам термодинамічного аналізу, виявлено ефект твердіння в системах ортофосфорної кислоти з сульфатами. На прикладі системи ортофосфорна кислота – сульфат алюмінію показано, що дуже важливу роль відіграє форма, в якій використано неорганічну сіль. Кристалогідратна форма, яка містить хімічно зв'язану воду (в експерименті $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), здатна до часткового розпаду за незначного нагрівання вище 100 °С.

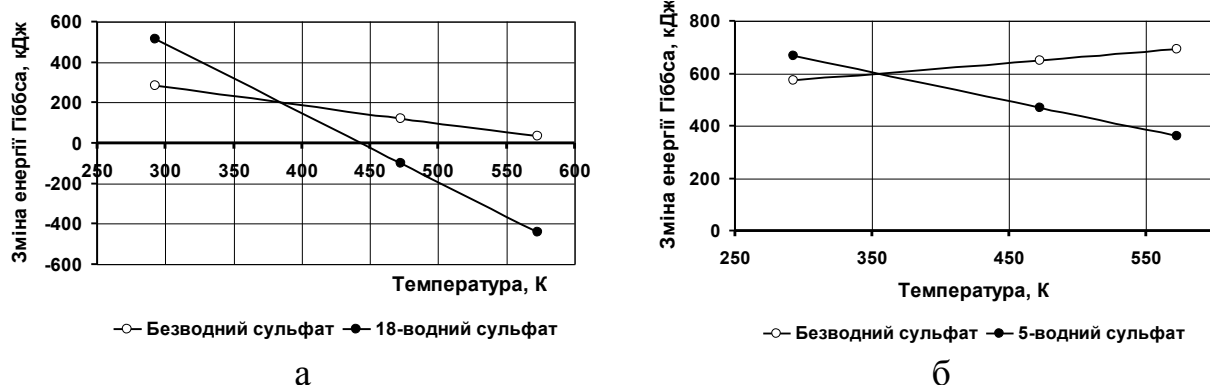


Рис. 15 – Зміна енергії Гіббса в інтервалі від 293 К до 573 К для реакцій взаємодії ортофосфорної кислоти із сульфатом алюмінію (а) та сульфатом марганцю (б)

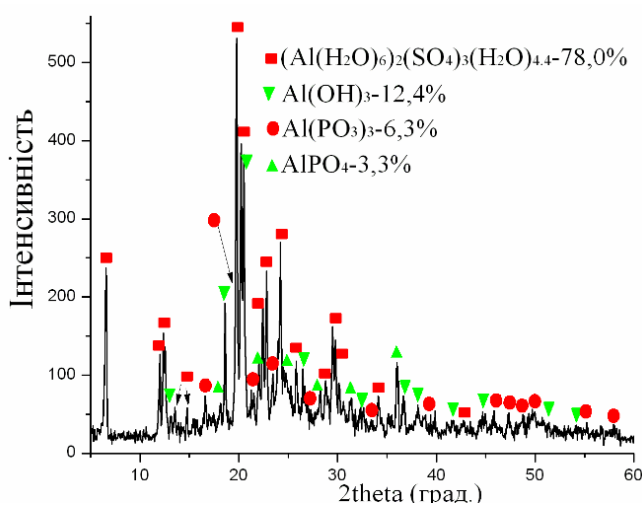


Рис. 16 – Рентгенофазовий аналіз суміші 18-водного сульфату алюмінію (10 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.) після витримки при 200 °С

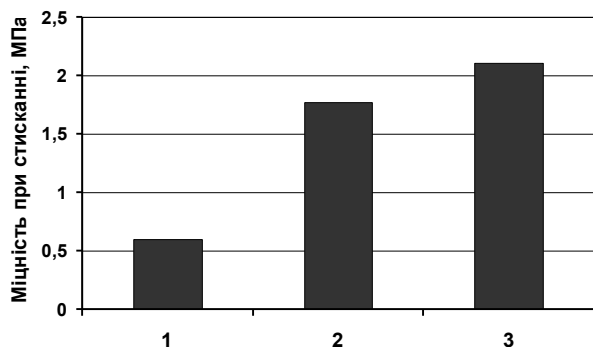
У результаті цього процесу, як встановлено фазовим аналізом (рис. 16), утворюється проміжна хімічна сполука – гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Саме він вступає в реакцію з ортофосфорною кислотою, і цей процес є причиною утворення фосфатного ЗК. При цьому сульфат алюмінію, як встановлено раніше, в реакцію не вступає й залишається в суміші.

Схожі за фізико-хімічною сутністю перетворення відбуваються і в дослідженій системі ортофосфорної кислоти з сульфатом марганцю.

3. Хімічна взаємодія ортофосфорної кислоти з уже готовими фосфатами.

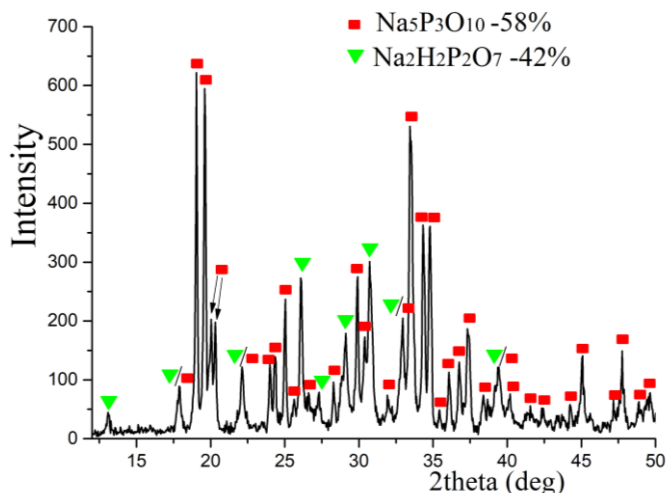
Досліджено процеси в системах із фосфатом кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гідрофосфатом алюмінію $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ та триполіфосфатом натрію $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (ТПФН).

Найпозитивніший результат отримано з ТПФН. У цій системі відбувається особливо важливе з наукової й технологічної точки зору перетворення. Суміш, в якій використано ТПФН як окремий ЗК (без кислоти) має міцність у 2,5...3,0 рази меншу, ніж із кислотою, як видно з гістограм на рис. 17, а. Наведений ефект пояснюється тим, що нагрівання до 150...200 °С суміші ТПФН з ортофосфорною кислотою призводить до хімічної взаємодії між ними, в результаті якої утворюється двозаміщений пірофосфат натрію, що підтверджено фазовим аналізом (рис. 17, б). Цей пірофосфат забезпечує значне підвищення міцності суміші.



1 – суміш з 5% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; 2 – суміш з 3% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ і 3% H_3PO_4 ; 3 – суміш з 5% попередньо перемішаної й нагрітої до 200°C композиції (5 мас. ч. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ + 1 мас. ч. H_3PO_4)

а



б

Рис. 17 – Міцність зразків сумішей із триполіфосфатом натрію (а) та фазовий аналіз проби (5 мас. ч. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ + 1 мас. ч. H_3PO_4) після термічного оброблення за температури 200°C (б)

У результаті розроблено і пояснено на фізико-хімічному рівні оригінальні схеми синтезу фосфатних і комплексних неорганічних ЗК, які можуть бути використані в різних галузях техніки. Однак для ливарного виробництва одного факту утворення фосфатів у цих сумішах недостатньо. Необхідно, щоб вони забезпечували міцність в поєднанні з вогнетривким наповнювачем (наприклад, кварцовим піском), а також не чинили негативного впливу на метал виливка.

З метою встановлення подальшої перспективності суміші з H_3PO_4 і неорганічними солями металів перевірено за комплексом техніко-економічних показників у лабораторних умовах. Результати моніторингу наведено в табл. 1.

Перевірку в лабораторних умовах на предмет взаємодії з виливками проведено тільки для тих сумішей, які мають належний рівень міцності й не виділяють потенційно небезпечних речовин на етапах приготування та твердіння. Частина сумішей не проявили себе позитивно, на поверхнях виливків утворювався пригар. Установлено, що для розроблення реальних стрижневих сумішей доцільно використовувати тільки ті неорганічні солі, які мають значок «+» в останній колонці табл. 1.

У шостому розділі дисертації викладено результати розроблення компонентного складу стрижневих сумішей із кожним попередньо створеним фосфатним ЗК, визначено режими приготування сумішей та технології виготовлення стрижнів.

Установлено, що залежно від фізико-хімічних особливостей синтезу ЗК і їх подальшого твердіння, доцільно застосовувати наступні режими сумішоприготування:

1. Суміш із трьох компонентів: вогнетривкий наповнювач, ортофосфорна кислота та активна добавка, яка забезпечує синтез фосфату після взаємодії з кислотою.

2. Суміш із трьох компонентів: вогнетривкий наповнювач; фосфатний ЗК, який являє собою суху субстанцію із ортофосфорної кислоти та активного

матеріалу, попередньо термічно оброблену для здійснення хімічної взаємодії та утворення фосфату, та вода. Роль води в сумішах цієї групи – забезпечення адгезійного зв'язку сухого ЗК з частинками вогнетривкого наповнювача.

3. Суміш із двох компонентів: вогнетривкий наповнювач та фосфатний ЗК, який являє собою розчин (або суспензію) активного матеріалу в ортофосфорній кислоті.

Таблиця 1 – Аналіз можливостей розроблення стрижневих сумішей на основі поєднань ортофосфорної кислоти з неорганічними солями металів

Неорганічна сіль, використана для синтезу ЗК	Техніко-економічні показники ¹⁾			
	вартість матеріалів	міцність (МПа) зразків суміші ²⁾	екологічна безпека	поверхнева взаємодія з виливком ³⁾
Sr(NO ₃) ₂	0	0,03 (-)	0	не визначали
Li ₂ CO ₃	+	0,1 (-)	+	не визначали
Li ₂ SO ₄	+	0,3 (-)	+	не визначали
BaCO ₃	+	0,3 (-)	0	не визначали
CaCO ₃	+	0,6 (-)	+	не визначали
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0	0,8 (-)	0	не визначали
Na ₂ SO ₃	+	0,8 (-)	-	не визначали
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	+	1,0 (-)	0	не визначали
CaCl ₂ ·4H ₂ O	+	1,2 (-)	-	не визначали
NaNO ₃	+	1,4 (+)	0	-
NaCl	+	1,4 (+)	0	+
MnSO ₄ ·5H ₂ O	+	1,5 (+)	+	+
MgCl ₂ ·6H ₂ O	+	1,7 (+)	0	-
MnCl ₂ ·4H ₂ O	+	1,7 (+)	-	не визначали
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	+	1,8 (+)	0	+
CoSO ₄ ·7H ₂ O	-	1,9 (+)	+	-
Ba(NO ₃) ₂	+	1,9 (+)	0	-
Ca ₃ (PO ₄) ₂	+	2,0 (+)	+	-
Na ₂ S ₂ O ₈	+	2,0 (+)	-	не визначали
MgSO ₄ ·7H ₂ O	+	2,1 (+)	+	-
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	+	2,1 (+)	+	+
FeSO ₄ ·7H ₂ O	+	2,1 (+)	+	-
KCl	+	2,1 (+)	0	+
Al ₂ (HPO ₄) ₃ ·2,5H ₂ O	+	2,1 (+)	+	+
BaCl ₂	+	2,3 (+)	0	не визначали
Na ₂ CO ₃	+	2,7 (+)	+	+
Na ₂ S ₂ O ₅	+	2,7 (+)	-	не визначали
Na ₅ P ₃ O ₁₀	+	2,7 (+)	+	+
KBr	+	2,8 (+)	0	+

Примітки: 1. Знаком «+» відзначено позитивний результат, знаком «0» – нейтральний, знаком «-» негативний.

2. До складу сумішей входили по 3 мас. ч. ортофосфорної кислоти та неорганічної солі металу. У таблиці наведено максимальні значення міцності, отримані під час попередніх експериментів.

3. Перевірку можливостей використання сумішей проведено на виливках із сталі 25Л.

У результаті виконаної роботи розроблено ряд сумішей і відповідних технологій виготовлення стрижнів (табл. 2).

Таблиця 2 – Загальна характеристика стрижневих сумішей із розробленими ЗК

Індекс позиції	Активна добавка	Характеристика суміші		
		режим приготування	температура зміцнення, °С	міцність при стисканні, МПа
1	Пилоподібний кварц SiO_2	1	300	2,5...3,5
2	Пилоподібний циркон ZrSiO_4	1	350	3,0...3,2
3	Пилоподібний дистен-силіманіт Al_2SiO_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 NaCl	3	300	2,8...3,0
9	Хлорид калію KCl	3	250	2,6...3,0
10	Бромід калію 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

Стрижнева суміш із алюмінієвою пудрою (поз. 4 в табл. 2) – єдина, яка відноситься до холоднотвердних. Наведена в табл. 3 міцність при стисканні досягається через 1 год.

Суміші з розчинними солями (поз. 5, 6, 8, 9, 10 в табл. 2) доцільно готувати з використанням рідкого ЗК (розчину неорганічної солі металу в ортофосфорній кислоті). Активні добавки вступають у взаємодію з кислотою під час нагрівання.

У сумішах із сульфатами алюмінію (поз. 6 в табл. 2) і марганцю (поз. 11 в табл. 2) відбувається, як раніше встановлено, утворення комплексних – фосфосульфатних ЗК. Важливим для цього є наявність кристалогідратної води у вихідних сульфатах, але кількість її молів не є принциповою. Тому замість 18-водного сульфату алюмінію можна використати, наприклад 9- або 6- водний сульфат із тим самим ефектом.

У суміші з триполіфосфатом натрію (поз. 7 в табл. 2) відбувається утворення комплексного ЗК, який складається із залишкового триполіфосфату та новоутвореного пірофосфату натрію. Усі суміші з готовими фосфатами (поз. 6, 7, 11 в табл. 2) тверднуть внаслідок видалення вологи.

Ґрунтовне дослідження процесів утворення ЗК і твердіння розроблених сумішей зумовило необхідність оновлення та реструктуризації системи класифікації ЗК і сумішей у ливарному виробництві. За основу взято наявну модель класифікації А. М. Лясса, до якої внесено ряд доповнень і поправок. Удосконалену систему класифікації ЗК для ливарного виробництва наведено в табл. 3. Жирним шрифтом виділено матеріали, які розроблено в межах дисертації.

Вибір технології виготовлення ливарних форм і стрижнів базується на властивостях ЗК і режимах твердіння сумішей. Отже, сформульована в табл. 3 інформація є науковою основою для найраціональнішого вибору технологій.

Інформація щодо розроблених у дисертації матеріалів відображає їх можливі місця використання у майбутніх технологічних процесах.

Однак високий рівень міцності, наведений у табл. 3, не характеризує можливі процеси, які будуть відбуватися під час контакту створених стрижневих сумішей з розплавом.

Таблиця 3 – Удосконалена та доповнена класифікація зв'язувальних матеріалів для ливарного виробництва

Характер твердіння	Питома міцність, МПа	Клас А (органічні неводні)	Клас Б (органічні водні)	Клас В (неорганічні)
Зворотне	висока >0,5	- синтетичні смоли неводні - рослинні олії	- синтетичні смоли водні - етилсилікат	- рідке скло - кремнезоль - пірофосфат Si - пірофосфат Zr - фосфати Al¹
	середня 0,3...0,5	- нафтові масла - сланцеві масла - рослинні та тваринні жири - полівініл-бутираль	- полівініл-ацетат	- фосфати Fe, Mg
	низька <0,3	- полістирол	-	- цементи - гіпс
Незворотне	висока >0,5	-	-	- сольові, солекерамічні ЗК - металофосфати ² - рідке скло ³ - пірофосфат Na - фосфати Na, K - фосфосульфати Al, Mn
	середня 0,3...0,5	-	- полісахариди	- триполіфосфат Na - сульфати Al і Mg - оксихлорид Al - оксинітрати Al, Ca, Cr
	низька <0,3	- пеки - бітуми	- ЛСТ	- глина каолінова - глина бентонітова - органофільний бентоніт - алюмінат Na

Примітки: 1. Фосфати алюмінію, синтезовані із алюмінієвої пудри, алюмосилікатів або нітрату алюмінію.

2. До металофосфатів із оборотним твердінням відносяться алюмофосфатний, алюмохромфосфатний та інші готові ЗК без використання хімічних затверджувачів.

3. Рідке скло має зворотний характер твердіння за умови дегідратації.

У табл. 4, на основі отриманих експериментальних даних щодо перетворень розроблених ЗК під час нагрівання, проаналізовано можливі процеси, які можуть відбутися в ливарних стрижнях. За еталон товстостінного виливка взято використаний у розрахунках розд. 3 сталевий виливок з товщиною стінок 100 мм і внутрішнім стрижнем діаметром 50 мм, за еталон тонкостінного виливка – сталевий виливок із товщиною стінок 4 мм і стрижнем діаметром 16 мм.

Таблиця 4 – Аналіз фізико-хімічних процесів у ливарних стрижнях із розроблених сумішей

Індекс позиції	Активна добавка	Термічна стійкість, °С	Вид перетворення	Ймовірність перетворень під час виготовлення виливків			
				товстостінних		тонкостінних	
				поверхня стрижня	центр стрижня	поверхня стрижня	центр стрижня
1	SiO ₂	> 1000	–	–	–	–	–
2	ZrSiO ₄	> 1000	–	–	–	–	–
3	Al ₂ SiO ₅	> 1000	–	–	–	–	–
4	Al-пудра	650	плавлення	+	+	+	–
5	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	860	розпадання	+	+	+	–
6	MnSO ₄ ·5H ₂ O	860	розпадання	+	+	+	–
7	NaCl	550	плавлення	+	+	+	–
8	KCl	640	плавлення	+	+	+	–
9	KBr	650	плавлення	+	+	+	–
10	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	> 1000	–	–	–	–	–
11	Na ₅ P ₃ O ₁₀	520	плавлення	+	+	+	–

Суміші з фосфосульфатами алюмінію й марганцю (поз. 5, 6 в табл. 4) повністю втрачають міцність після нагрівання до температур розпадання ЗК, про що свідчить схема розподілу теплових полів у цих стрижнях (рис. 18).

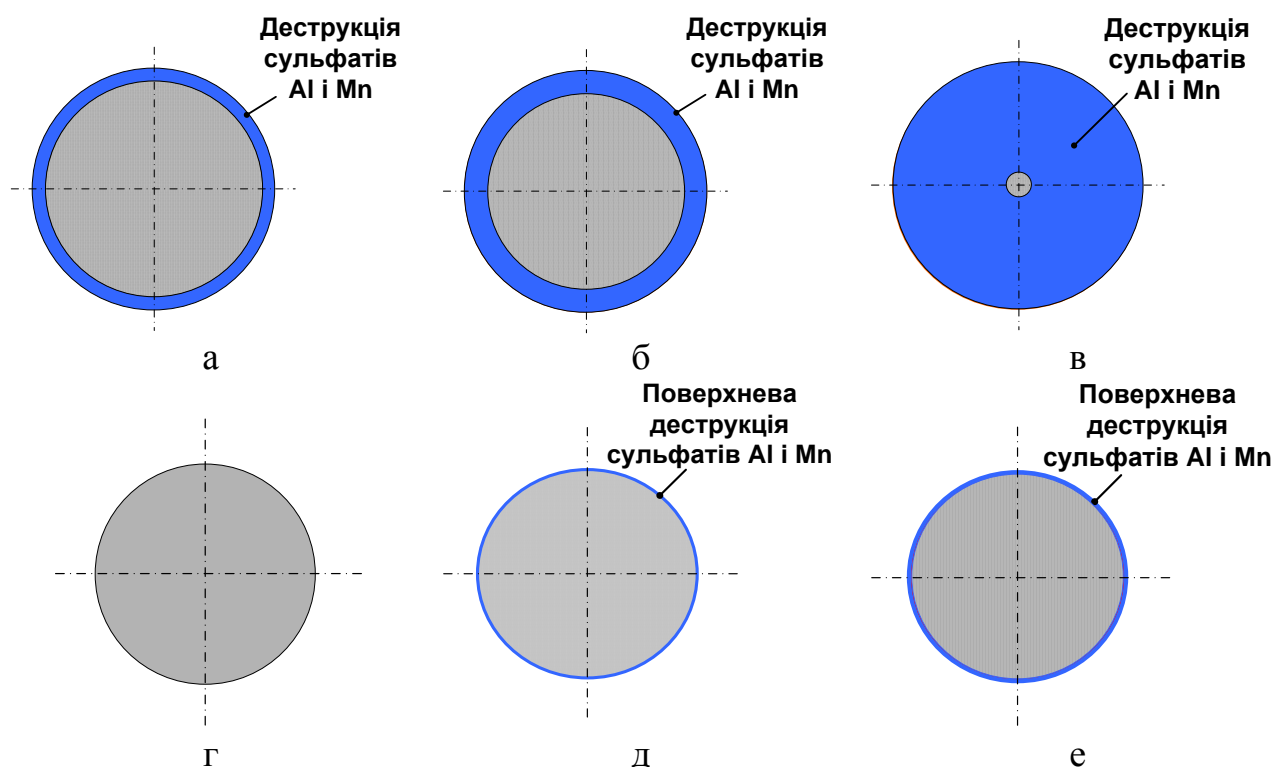


Рис. 18 – Схема фізико-хімічних перетворень по перерізу ливарних стрижнів із фосфосульфатами алюмінію та марганцю в товстостінному (а, б, в) та тонкостінному (г, д, е) сталевих виливках: а – на поверхні виливка температура ліквідус, б – на поверхні виливка температура солідус; в, г – завершення твердіння виливків, д – охолодження виливка до 1000 °С, е – охолодження виливка до 200 °С

Указані процеси призводять до мінімальної роботи вибивання стрижнів із виливків (рис. 19), тому їх слід рекомендувати для виготовлення товстостінних виливків із залізовуглецевих сплавів.

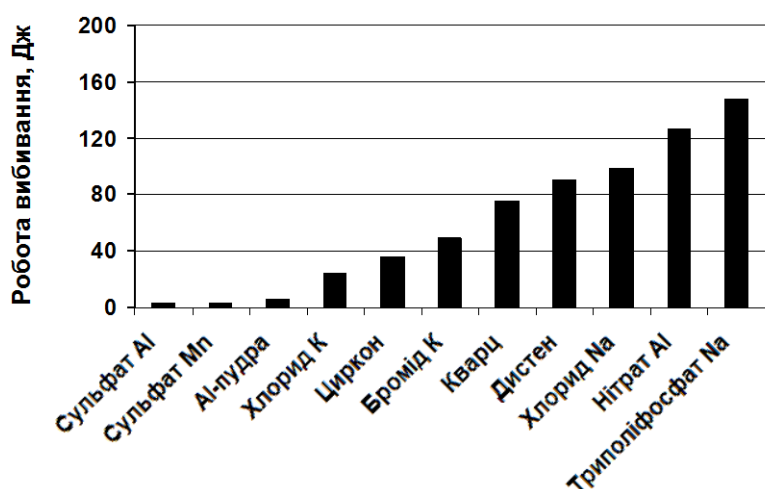


Рис. 19 – Робота вибивання стрижнів із внутрішніх порожнин виливків

невисоких температур призводить до підвищення залишкової міцності зразків (див. рис. 19). Схему процесів поступового розплавлення складових суміші показано на рис. 20.

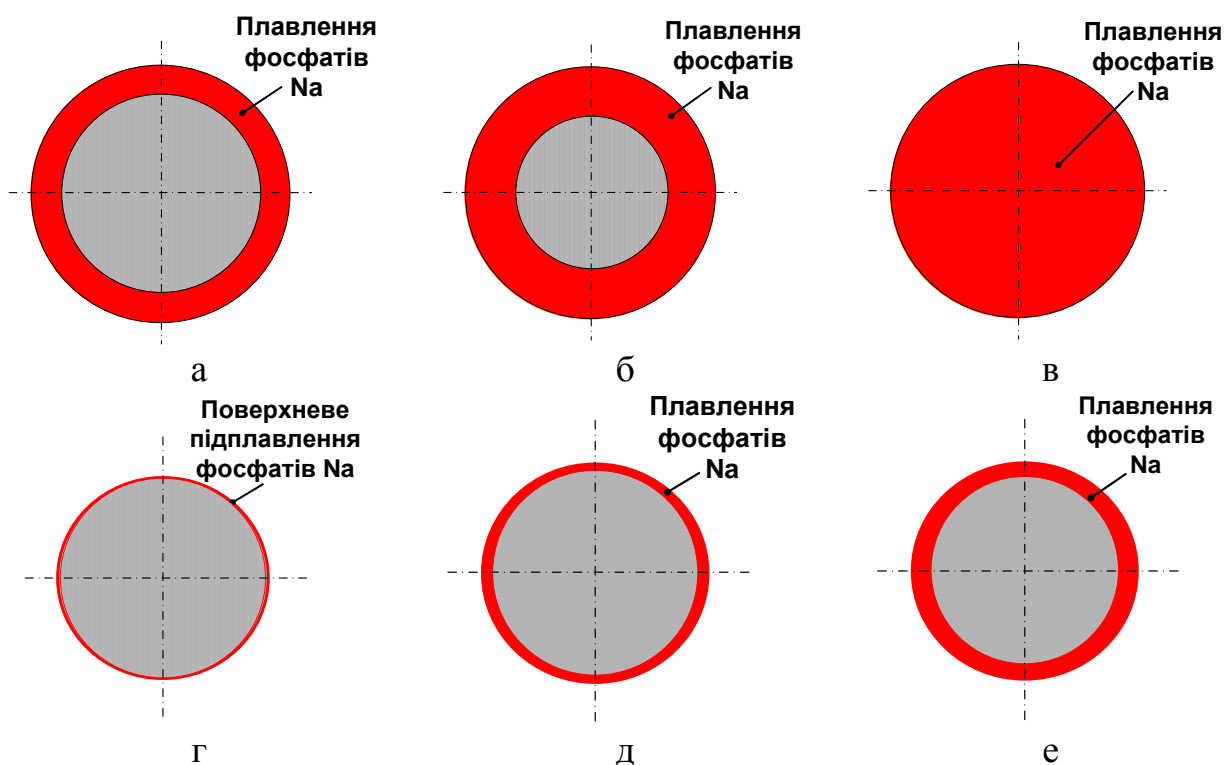


Рис. 20 – Схема фізико-хімічних перетворень по перерізу ливарних стрижнів з H_3PO_4 й триполіфосфатом натрію в товстостінному (а, б, в) та тонкостінному (г, д, е) сталевих виливках: а – на поверхні виливка температура ліквідус, б – на поверхні виливка температура солідус; в, г – завершення твердіння виливків, д – охолодження виливка до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, е – охолодження виливка до $200\text{ }^\circ\text{C}$

Зв'язувальні компоненти, утворені внаслідок взаємодії ортофосфорної кислоти й вогнетривких оксидів кремнію та алюмінію (поз. 1 і 3 в табл. 4), мають високу термічну стійкість, але відсутність фізико-хімічних перетворень під час нагрівання зумовлює більшу трудомісткість вибивання стрижнів (див. рис. 19).

Плавлення фосфатів натрію та калію в решті сумішей за відносно

Усі розроблені суміші успішно пройшли лабораторні випробування. Деякі стрижні показано на рис. 21, вилівки – на рис. 22.

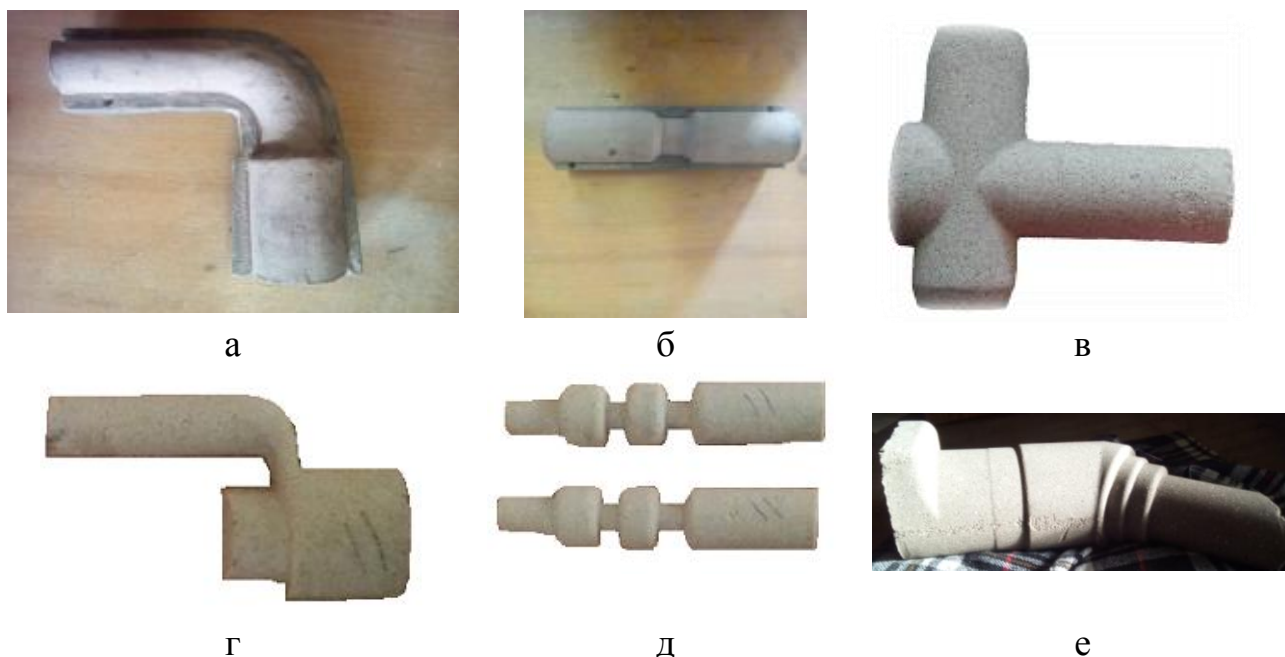


Рис. 21 – Ливарні стрижні, виготовлені із розроблених сумішей: а – із цирконовим наповнювачем і ЗК пірофосфатом цирконію; б...е – із кварцовим наповнювачем (б – із ЗК пірофосфатом кремнію, в – із ЗК фосфосульфатом марганцю, г – із ЗК фосфосульфатом алюмінію; д, е – із ЗК пірофосфатом натрію)

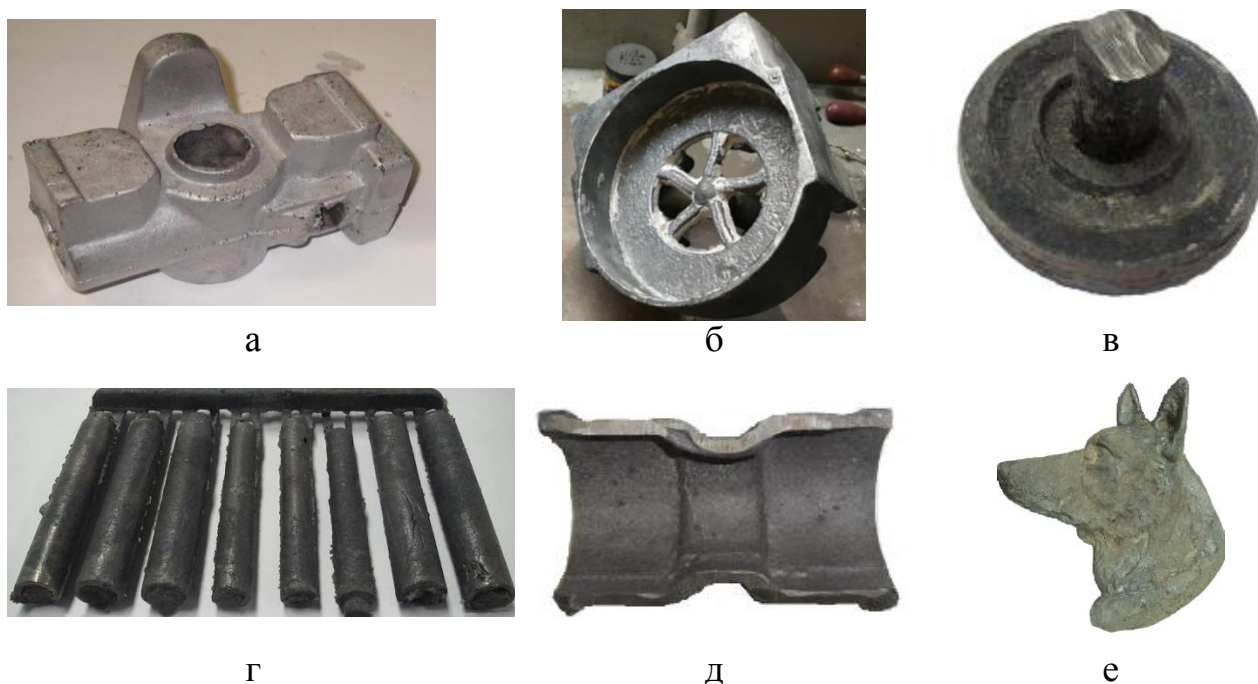


Рис. 22 – Вилівки, виготовлені з використанням стрижнів із розроблених сумішей: а – сплав АК12; б – сталь 50Л; в – сталь 20Л (використано оболонкову форму); г, е – сталь 30Х25Ю2ТЛ; д – чавун СЧ20 (вилівок показано в розрізі)

Розплавлення складових стрижневих сумішей з першого погляду аналогічне процесу, який відбувається в сумішах з рідким склом. Однак, на відміну від такого процесу, ЗК у представлених сумішах є водорозчинними солями, а тому

стрижні вилучаються із виливків за допомогою води. Наприклад, стрижні діаметром 16 і 24 мм та довжиною 200 мм вилучаються із сталевих виливків, представлених на рис. 22 (г, е) у холодній воді за період від 30 до 60 хв.

Дослідження умов утворення пригару для кожної із розроблених сумішей проведено за допомогою шестигранної технологічної проби М. М. Федорова, що являє собою виліток із різною товщиною стінок (від 5 до 40 мм), внутрішню порожнину якого виконує стрижень із дослідженої суміші.

В експериментах використано чавун з температурою заливання форм 1420...1450 °С. Стрижні перед встановленням у форми не фарбували. Таким чином створено максимально сприятливі умови для утворення пригару.

Установлено, що стрижневі суміші, які не вміщують у своєму складі залишкових сульфатів, хлоридів або інших неорганічних солей, забезпечують виготовлення виливків із залізобуглецевих сплавів без пригару за товщини стінок до 40 мм, а решта стрижневих сумішей з числа досліджених – за товщини виливків понад 20 мм потребують використання протипригарних покриттів. Результати візуального контролю шорсткості поверхонь (метод порівняння з еталонами) наведено в табл. 5.

Таблиця 5 – Аналіз якості литих поверхонь

Індекс позиції	Активна добавка	Шорсткість поверхонь виливка із товщиною стінки, мм					
		5	10	15	20	30	40
1	SiO ₂	25	50	50	50	пригар	пригар
2	ZrSiO ₄	12,5	12,5	25	25	25	25
3	Al ₂ SiO ₅	25	50	50	50	50	50
4	Al-пудра	12,5	12,5	25	25	25	25
5	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	25	50	50	50	пригар	пригар
6	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	50	50	50	50	пригар	пригар
7	NaCl	50	50	пригар	пригар	пригар	пригар
8	Na ₅ P ₃ O ₁₀	25	50	50	50	пригар	пригар
9	KCl	50	50	50	50	пригар	пригар
10	KBr	25	50	50	50	50	пригар
11	MnSO ₄ ·5H ₂ O	25	25	25	50	50	50

Шорсткість усіх литих поверхонь, визначена за допомогою профілометра, не виходить за межі 20...40 мкм.

У цьому розділі викладено результати запровадження розроблених ЗК у технології виготовлення ливарних стрижнів та проаналізовано параметри екологічності створених у роботі матеріалів.

Досліджено можливість поєднання запропонованих у роботі стрижневих сумішей із традиційними піщано-глинястими, які найбільшою мірою використовують для виготовлення разових форм.

За основу взято суміш з автоматичної формувальної лінії. Як оборотні стрижневі використано суміші на основі кварцового наповнювача із ЗК пірофосфатом кремнію (табл. 2, поз. 1) і на основі цирконового наповнювача із ЗК пірофосфатом цирконію (табл. 2, поз. 2).

Установлено, що додавання звороту суміші з кварцовим наповнювачем у кількості до 30% (така кількість відповідає максимальній межі поступового накопичення залишків стрижневої суміші в складі формувальної) сприяє підвищенню міцності та газопроникності (рис. 23, а, б) через збільшення середнього розміру часточок.

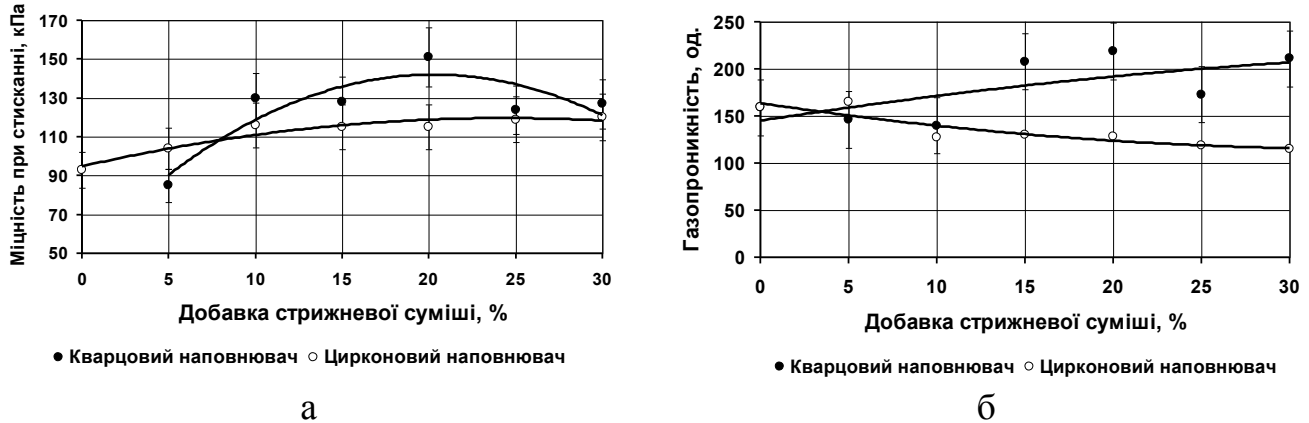


Рис. 23 – Вплив вмісту оборотних стрижневих сумішей із кварцовим та цирконовим наповнювачами на фізико-механічні властивості оборотної піщано-бентонітової формувальної суміші: а – міцність при стисканні в сирому стані, б – газопроникність

Оборотна стрижнева суміш із цирконовим наповнювачем також сприяє підвищенню міцності при стисканні (див. рис. 23, а) за рахунок армування дрібнішими частинками циркону, але ці частинки зменшують пористість суміші і знижують її газопроникність (див. рис. 23, б). У діапазоні до 30% оборотної суміші значення газопроникності залишається на технологічно достатньому рівні, тобто більше 100 одиниць.

Значного впливу на важливі технологічні властивості не помічено: текучість зменшується на 5...8%, формувальність зростає на 5...8%, ущільнювальність змінюється в межах похибки експерименту. Указані результати дають змогу продовжувати використовувати цю суміш на формувальній лінії.

Можливості використання фосфатних ЗК розширено на спеціальні методи, зокрема лиття за моделями, що витоплюються. Для цього процесу розроблено склад холоднотвердної вогнетривкої суміші для виготовлення керамічних оболонкових форм. До складу суміші входить пилоподібний наповнювач, ортофосфорна кислота та гідроксид алюмінію. Повільна взаємодія гідроксиду алюмінію з кислотою (без нагрівання) забезпечує поступове (протягом декількох днів) утворення фосфатів алюмінію.

Отримана суха суміш має практично необмежений термін придатності. Вогнетривку суспензію необхідної в'язкості із неї можна отримати додаванням води. Твердіння шарів суспензії на блоках витоплюваних моделей відбувається протягом 3...4 год. Висока міцність оболонкової форми на усіх етапах (після витоплювання моделей, після прожарювання та під час заливання форм металом –

не менше 2,0 МПа на вигин) зумовлена високою термічною стійкістю фосфатів алюмінію та їх адгезійною активністю до наповнювача.

Виливки, виготовлені методом лиття за моделями, що витоплюються, показано на рис. 24. Вони мають належну якість, очищення їх поверхонь від керамічної суміші не потребує особливих зусиль і зміни загально використовуваних технологій.

Порівняно із промисловими аналогами (піщано-смоляними сумішами холодного та гарячого зміцнення), розроблені екологічні ЗК мають знижену вартість, що підтверджено розрахунками. Очікуваний економічний ефект на 1 тонну придатного литва, залежно від використаної рецептури стрижневої суміші, в межах від 200 до 800 грн. Враховуючи обсяг ринку формувальних матеріалів, зокрема ЗК, тільки в Україні, мова йде про значні економічні переваги.



а

б

Рис. 24 – Виливки, виготовлені методом лиття за моделями, що витоплюються, із використанням алюмофосфатної суміші: а – блок виливків «Ніж м'ясорубки», сталь У10; б – виливок «Гайка», сталь 40Х13Л

Загальноприйнятими характеристиками, за якими оцінюють екологічність формувальних і стрижневих сумішей, є класи хімічної небезпеки матеріалів, гранично допустимі концентрації газоподібних речовин, загальний обсяг і хімічний склад газоподібних викидів.

Для встановлення загального обсягу виділення газоподібних продуктів із формувальних та стрижневих сумішей з поширеними органічними ЗК використано інформацію із загальнодоступних джерел. Для розроблених у дисертації сумішей проведено експериментальне визначення газотвірної здатності, а склад виділених продуктів встановлено в результаті аналізу графіків диференційного термографічного аналізу. Після цього виконано перерахунок загальної кількості газоподібних речовин, враховуючи умовну витрату 500 кг стрижнів на 1 тонну придатного литва.

Порівняльну діаграму сумарної кількості газових виділень традиційних та розроблених сумішей показано на рис. 25.

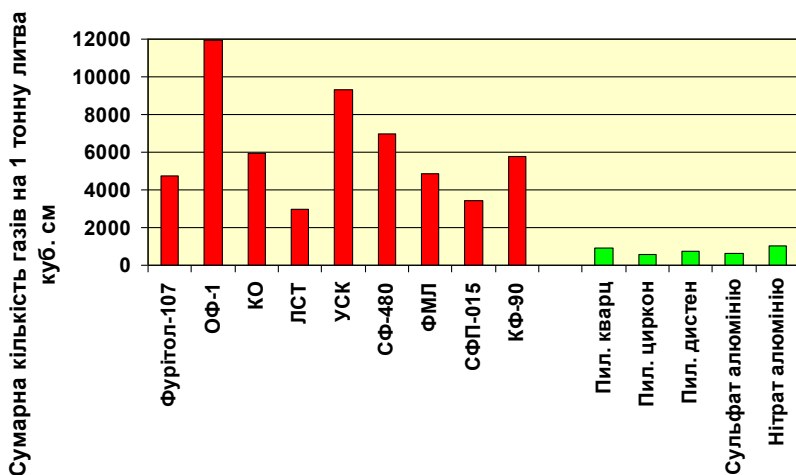


Рис. 25 – Загальна кількість газоподібних речовин, які виділяються із стрижневих сумішей

Порівняння показників загального газовиділення на рис. 25 дає змогу встановити, що розроблені суміші мають значно менші його обсяги, що є також позитивним з екологічної точки зору.

При цьому найважливішим є не загальний обсяг виділених газів, а їх склад, оскільки навіть мінімальна кількість токсичних або отруйних речовин в атмосфері цеху є неприпустимою. На рис. 26 (а) наведено склад газової атмосфери за хімічними сполуками, без урахування оксиду вуглецю, який в кожному випадку займає більше 80% атмосфери.

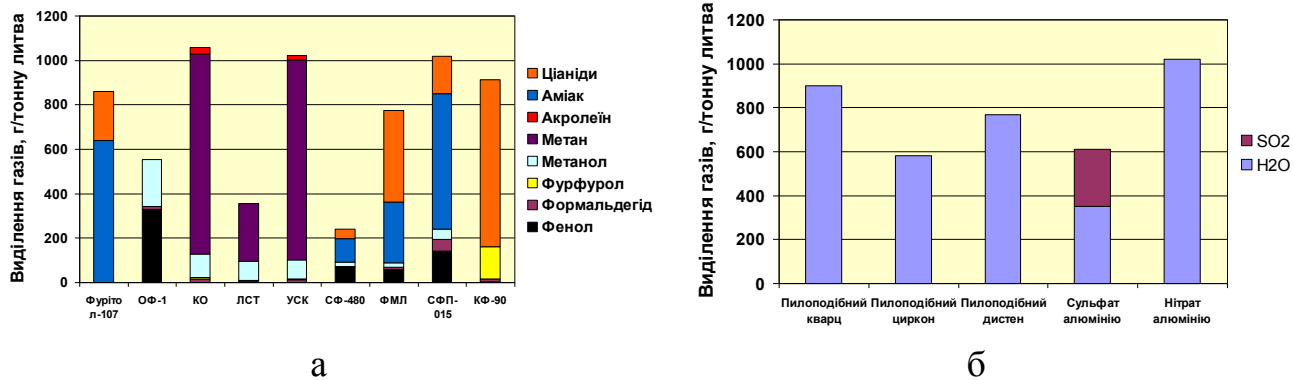


Рис. 26 – Порівняльний розподіл газових продуктів, які виділяють стрижневі суміші

Як видно із гістограм на рис. 26, а, майже всі суміші з органічними ЗК виділяють хімічні сполуки I або II класу небезпеки. На противагу ним, розроблені в дисертації суміші не виділяють хімічно небезпечних речовин, як видно із гістограм на рис. 26, б. Під час нагрівання вони виділяють тільки водяну пару та в деяких випадках незначну кількість діоксиду сірки, який відноситься до відносно помірної III класу хімічної небезпеки.

Таким чином, за загальною кількістю та за складом газових речовин, які можуть утворюватися, розроблені стрижневі суміші є екологічними.

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 залізовуглецевих 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 за температури 300...320 °С утворюється пірофосфат кремнію SiP_2O_7 з параметрами кристалічної ґратки, близькими до кварцового піску. У результаті взаємодії кислоти з пілоподібним цирконом за 320...350 °С утворюються пірофосфат цирконію ZrP_2O_7 , параметри кристалічної ґратки якого наближені до параметрів ґратки циркону, та гексафосфат кремнію $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$. У результаті взаємодії кислоти з пілоподібним дистен-силіманітом за 280...300 °С утворюються аморфний та кристалічний ортофосфати алюмінію AlPO_4 . Утворення вказаних сполук сприяє незворотному процесу твердіння стрижневих сумішей в указаних 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 °С внаслідок появи під час нагрівання проміжної фази – гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$, який, на відміну від його сульфату, вступає у взаємодію з кислотою з утворенням у 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 і метафосфатів натрію або калію, які набувають зв'язувальних властивостей у поєднанні з кварцовим наповнювачем стрижневої суміші і забезпечують структурованій суміші за нормальної температури 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, в 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 за нормальної температури, внаслідок чого в суміші утворюються ортофосфати алюмінію, які мають адгезію до вогнетривкого наповнювача й характеризуються термічною стійкістю, забезпечуючи міцність суміші на основі пілоподібного кварцу при статичному вигині не менше 3,0 МПа.

9. Досліджено вплив термочасових умов процесу виникнення фосфатних зв'язувальних компонентів і 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 вміщують у своєму складі залишкових сульфатів, хлоридів або інших неорганічних солей, забезпечують виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів без пригару за товщини стінок до 40 мм, решта стрижневих сумішей з числа досліджених – за товщини виливків понад 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 та 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. У результаті визначення газотвірності установлено, що цей показник для розроблених сумішей в межах 6...10 см³/г, що у порівнянні з піщано-смоляними (15...50 см³/г) та рідкоскляними (15...17 см³/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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

Наукові праці, в яких опубліковані основні 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>

Особистий внесок: Постановка наукової проблеми, вибір матеріалів, організація проведення експериментів, оброблення даних, формулювання висновків.

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>

Особистий внесок: Вибір матеріалів, розроблення методики проведення експериментів, узагальнення результатів, формулювання висновків.

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>

Особистий внесок: Постановка задач, аналітичний огляд, обговорення результатів, формулювання висновків.

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>

Особистий внесок: Проведення досліджень та формулювання висновків по фосфатним зв'язувальним компонентам.

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>

Особистий внесок: Ідея створення фосфосульфатного зв'язувального компонента, обговорення результатів експериментів, формулювання висновків.

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>

Особистий внесок: Аналітичний огляд, підготовка проб, аналіз результатів, формулювання висновків.

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>

Особистий внесок: Аналітичний огляд, аналіз та обговорення результатів, формулювання висновків.

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>

Особистий внесок: Розроблення експериментальних розрахункових схем, проведення розрахунків, формулювання новизни дослідження.

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>

Особистий внесок: Аналітичний огляд, обговорення результатів, формулювання висновків.

Статті у фахових виданнях України:

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.

Особистий внесок: Проведення аналітичного огляду, виконання експериментів, формулювання висновків.

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.

Особистий внесок: Постановка задач, виконання експериментів, формулювання висновків.

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.

Особистий внесок: Постановка задач, узагальнення результатів, формулювання висновків.

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.

Особистий внесок: Розроблення методів оброблення експериментальних даних, проведення розрахунків, формулювання висновків.

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.

Особистий внесок: Постановка задач, обговорення результатів, формулювання висновків.

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>

Особистий внесок: Вибір матеріалів, розроблення методики проведення експериментів, аналіз результатів.

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>

Особистий внесок: Проведення аналітичного огляду, дослідження процесів твердіння створених у дисертації сумішей, порівняльний аналіз результатів.

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>

Особистий внесок: Розроблення ідеї створення зв'язувальних компонентів, обговорення результатів, формулювання висновків.

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>

Особистий внесок: Проведення аналітичного огляду, систематизація даних..

22. **Лютый 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.

Особистий внесок: Ідея створення стрижневої суміші багаторазового використання, розроблення методики експериментів, формулювання висновків.

23. **Лютий 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>

Особистий внесок: Приготування формувальних сумішей, контроль властивостей, формулювання висновків.

Патент на винахід:

24. Патент України на винахід №110450. Холоднотвердна суміш для виготовлення ливарних форм і стрижнів / **Лютий 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 / **Лютий Р.В.**, Кеуш Д.В., Анісімова О.А., опубл. 25.06.2015. – Бюл. №12.

Тези доповідей міжнародних науково-технічних конференцій:

26. **Лютий 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. **Лютий Р.В.**, Кеуш Д.В. Формовочные и стержневые смеси с фосфатами алюминия / Лиття-2012. – Запоріжжя, 2012. – С. 155–156.

28. **Лютий 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. **Лютий Р.В.**, Кеуш Д.В., Гурія І.М. Основи синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2014. – С. 50–51.

30. **Лютий 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. **Лютий 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 / Лиття 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 газу у ливарних сплавах. – Запоріжжя, 2015. – С. 59–61.

35. **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В., Пивошук 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. **Лютій Р.В.**, Кеуш Д.В., Пивошук А.Р., Скирденко М.В. База формувальних матеріалів України / Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – Київ, 2017. – С. 675–680.
37. **Лютій 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. 155–157.
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. **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. Ігоря 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.

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 екологічних фосфатних зв'язувальних матеріалів і технологій їх використання, а також удосконалення теоретичних методів визначення теплових полів у ливарних формах і стрижнях.

Робота спрямована на встановлення 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 залізобуглецевих сплавів.

Проаналізовано фізико-хімічні процеси взаємодії ортофосфорної кислоти з вогнетривкими матеріалами (пилоподібні кварц, циркон, дистен-силіманіт), неорганічними солями металів і сполуками алюмінію різної хімічної природи,

створено наукові основи синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів у вказаних системах. Наукове пояснення цих процесів дає змогу скоротити час та витрати на створення нових стрижневих сумішей.

Установлено, що в системах ортофосфорної кислоти з натрієвими та калієвими солями галогенових кислот (хлоридом натрію, хлоридом калію та бромідом калію) відбуваються процеси прямої хімічної взаємодії в інтервалі температур 250...300 °С, в результаті чого утворюються фосфати натрію або калію, які набувають зв'язувальних властивостей у поєднанні з кварцовим наповнювачем.

Описано механізм утворення фосфатів алюмінію із зв'язувальними властивостями під час взаємодії кристалогідратного сульфату алюмінію $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ з ортофосфорною кислотою в інтервалі температур 100...200 °С. Виявлено факт утворення при нагріванні проміжної фази – гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$, яка безпосередньо взаємодіє з кислотою та утворює фосфати алюмінію.

На основі ґрунтового аналізу взаємних перетворень групи фосфатів натрію розроблено схему синтезу зв'язувального компонента із підвищеною міцністю в результаті взаємодії ортофосфорної кислоти з триполіфосфатом натрію. Установлено, що в результаті їх взаємодії утворюється нова сполука – пірофосфат натрію $Na_2H_2P_2O_7$, що забезпечує зростання міцності стрижневої суміші в 2...3 рази порівняно з триполіфосфатом натрію. Отриманий результат створює додаткову перспективу 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 °С до 1000 °С та їх вплив на формування властивостей стрижневих сумішей. Установлено, що після нагрівання та охолодження фосфати залишаються водорозчинними. Отримані результати дають змогу створити на їх основі стрижневі суміші та замінити трудомісткий процес механічного вибивання стрижнів із виливків на їх розчинення у воді.

Досліджено процес утворення холоднотвердого алюмофосфатного зв'язувального компонента під час взаємодії ортофосфорної кислоти із дрібнодисперсною алюмінієвою пудрою. Завдяки наявності оксидних плівок на поверхнях частинок пудри, забезпечується живучість суміші 5...10 хв, після чого вона твердне при кімнатній температурі внаслідок утворення ортофосфату алюмінію. Міцність при стисканні через 1 год становить біля 1,5 МПа.

На основі проведених математичних і теплофізичних досліджень розроблено методику розрахунку теплових полів ливарних стрижнів під час кристалізації та охолодження виливків, яка заснована на встановленні динаміки охолодження поверхні виливка в 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 в процесі контакту з розплавом. Показано різницю між розрахунковими даними, отриманими за раніше відомими та розробленим у дисертації методами, та 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 вилівка й типу ливарного сплаву.

Проведено дослідження впливу компонентного складу стрижневих сумішей на фізико-механічні властивості. Установлено температури зміцнення стрижнів із фосфатами натрію – від 150 °С до 300 °С, калію – 250...300 °С, марганцю – 150 °С, алюмінію – 200...300 °С. Додатково встановлено мінімальний вплив типу та гранулометричних характеристик кварцових наповнювачів на властивості сумішей, що дає змогу використовувати менш кондиційні річкові або регенеровані піски.

Розроблені технології синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів передбачають використання загальновідомих, доступних та екологічних матеріалів і можуть бути реалізовані як на хімічних підприємствах, так і безпосередньо в ливарних цехах.

Визначено, що стрижневі суміші, які не вміщують у своєму складі залишкових сульфатів, хлоридів або інших неорганічних солей, забезпечують виготовлення виливків із залізобуглецевих сплавів без пригару з товщиною стінок до 40 мм, решта стрижневих сумішей потребують використання протипригарних покриттів. Також встановлено зв'язок між динамікою фізико-хімічних перетворень у складі сумішей та вибиваємістю ливарних стрижнів. Найменшу роботу вибивання забезпечують зв'язувальні компоненти, утворені із ортофосфорної кислоти з сульфатами алюмінію та марганцю.

Очікуваний економічний ефект від використання створених матеріалів (порівняно з піщано-смоляними сумішами гарячого та холодного твердіння) становить від 200 до 800 грн на 1 тонну литва.

Аналіз загальних обсягів газовиділення на 1 тонну литва показав, що розроблені суміші утворюють їх у кількості 600...1000 г, тоді як традиційні ХТС і суміші теплового твердіння – 3000...12000 г. Зменшення загальної кількості газових виділень і 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. – Ukrainian State University of Science and Technologies. – 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: creation of scientific bases for obtaining ecological phosphate binders and technologies for their use, as well as improvement of theoretical methods for determining thermal fields in foundry molds and cores.

The work is aimed at establishing the regularities of the appearance of inorganic phosphate binders in core mixtures under the influence of temperature, studying 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 small castings from iron-carbon alloys.

The physicochemical processes of the interaction of orthophosphoric acid with refractory materials (pulverized quartz, zircon, disten-sillimanite), inorganic metal salts and various aluminum compounds were analyzed, and the scientific basis for the synthesis of phosphate binders in the specified systems was created. The scientific explanation of these processes makes it possible to reduce the time and costs of creating new core mixtures.

It was established that in the systems of orthophosphoric acid with sodium and potassium salts of halogen acids (sodium chloride, potassium chloride, and potassium bromide), processes of direct chemical interaction take place in the temperature range of 250...300 °C, as a result of which sodium or potassium phosphates are formed, which acquire binding properties in combination with quartz filler.

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 directly interacts with acid and forms aluminum phosphates, has been revealed.

On the basis of a thorough analysis of the mutual transformations of the sodium phosphate group, a scheme for the synthesis of a binder with increased strength as a result of the interaction of orthophosphoric acid with sodium tripolyphosphate was developed. It was established that as a result of their interaction, a new compound is formed – sodium pyrophosphate $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, which ensures an increase in the strength of the core mixture by 2...3 times compared to sodium tripolyphosphate. The obtained result creates an additional perspective for the 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 was investigated. It was established that after heating and cooling, phosphates remain water-soluble. The obtained results make it possible to create core mixtures based on them and to replace the time-consuming process of mechanically knocking out cores from castings by dissolving them in water.

The process of formation of a cold-hardening aluminum phosphate binder during the interaction of orthophosphoric acid with fine aluminum powder was studied. Due to the presence of oxide films on the surfaces of the powder particles,

the durability of the mixture is ensured for 5...10 minutes, after which it hardens at room temperature due to the formation of aluminum orthophosphate. Compressive strength after 1 hour at the level of 1.5 MPa.

On the basis of mathematical and thermo physical studies, a methodology for calculating the thermal fields of foundry cores during crystallization and cooling of castings has been developed. The methodology 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 casting core in the process of contact with the melt. The difference between calculated data obtained by previously known and developed in the dissertation 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.

The influence of the composition of core mixtures on the physical and mechanical properties was studied. The hardening temperatures of cores with sodium phosphates are set from 150 to 300 °C, cores with potassium phosphates – 250...300 °C, cores with manganese phosphates – 150 °C, cores with aluminum phosphates – 200...300 °C. In addition, the minimal influence of the type and granulometric characteristics of quartz fillers on the properties of the mixtures was established, which makes it possible to use less conditioned river or regenerated sands.

The developed technologies for the synthesis of phosphate binders involve the use of well-known, affordable and ecological materials and can be implemented both at chemical enterprises and directly in foundries.

It was determined that core mixtures that do not contain residual sulfates, chlorides or other inorganic salts in their composition 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 require the use of non-stick coatings. The relationship between the dynamics of physicochemical transformations in the composition of mixtures and the knockability of foundry cores has also been established. The least knocking out work is provided by binders components formed from orthophosphoric acid with aluminum and manganese sulfates.

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 cast iron.

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 cold hardening and thermal hardening mixtures – 3000...12000 g. The reduction of the total amount of gas emissions and their safe composition characterize the created binders and mixtures based on them as ecological molding materials.

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