

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ОСИПЕНКО ІРИНА ОЛЕКСАНДРІВНА**

УДК 621.742.4

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ВИКОРИСТАННЯ ПИЛОПОДІБНИХ ВІДХОДІВ**  
**ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ**  
**МЕТАЛОФОСФАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ ФОРМУВАЛЬНИХ ТА**  
**СТРИЖНЕВИХ СУМІШЕЙ**

Спеціальність 05.16.04 – Ливарне виробництво

Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

\_\_\_\_\_ І.О. Осипенко

Науковий керівник – Реп'ях С.І., д-р техн. наук

Дніпро – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Осипенко І.О.* Використання пилоподібних відходів електрометалургійних виробництв для створення металофосфатних композицій формувальних та стрижневих сумішей. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.16.04 – Ливарне виробництво. Національна металургійна академія України Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро, 2021.

Підвищення рівня вимог, що пред'являються споживачами до якості металопродукції, що випускається, викликає необхідність удосконалення існуючих і пошуку нових технічних і технологічних рішень.

Сучасний розвиток ливарної технології, обумовлює такі тенденції: підвищення розмірної геометричній точності і чистоти поверхні виливків, підвищення міцності і газопроникності, зниження рівня вологості, газотворності і токсичності сумішей формувальних ХТС, а також забезпечення легкої вибиваємості та можливості повної регенерації сумішей з одночасним зниженням їх собівартості. Такі вимоги, в свою чергу, пов'язані з удосконаленням процесу формоутворення. На сучасному етапі більшість виливків (~ 80%) отримують в піщані форми, серед яких найбільшого поширення отримують формувальні суміші, які тверднуть в результаті хімічних реакцій – ХТС. У технологічний процес виготовлення форм і стрижнів з таких сумішей не входить їх сушка, що в умовах дефіцитності і високої вартості енергоресурсів, безсумнівно, важливо.

Досвід вітчизняних і зарубіжних цехів показує, що великі резерви підвищення точності виливків і забезпечення більшості вищевказаних тенденцій, реалізуються при використанні в технологічному процесі фосфатних ХТС і оптимальному співвідношенні найбільш ефективних для кожного випадку технологічних властивостей, часу перемішування, витримки на повітрі застосовуваних сумішей.

Одним з можливих шляхів удосконалення методів регулювання технологічних властивостей фосфатних ХТС є використання дисперсних матеріалів електromеталургійного виробництва замість синтетичних сполучних (смол).

Іншим важливим завданням, що вирішувалося в рамках цієї роботи, було підвищення ефективності роботи природоохоронного комплексу, шляхом утилізації пилоподібних відходів.

Метою роботи є розробка наукових основ створення складів фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що містять пилоподібні відходи електromеталургійних виробництв України і забезпечують потрібний рівень якості виливків, у тому числі, з високоманганової сталі.

Для розробки фосфатних ХТС в роботі були вивчені властивості ряду вторинних матеріалів і відходів електromеталургійного виробництва, визначені теоретичні передумови застосування вищевказаних матеріалів в якості зв'язуючих для сумішей. Розроблено склади та технологія приготування комплексних зв'язуючих для фосфатних ХТС з використанням пилоподібних відходів електromеталургійного виробництва. Встановлено залежності технологічних властивостей розроблених ХТС від кількості і порядку введення дисперсних матеріалів, часу перемішування і витримки на повітрі.

Практична цінність роботи полягає в розробці оптимальних складів ХТС із заданими технологічними, міцності і теплофізичними властивостями.

Розроблені склади ХТС пройшли апробацію в ливарних цехах на декількох металургійних підприємствах України.

Ключові слова: суміш, ортофосфорна кислота, твердіння, газопроникність, обсіпальність, міцність, живучість, виливок

## ABSTRACT

*Osypenko I.O.* The use of pulverized waste from electrometallurgical industries to create metal-phosphate compositions of molding and core mixtures. – Qualification scientific work as the manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences (Ph.D.) in specialty 05.16.04 – Foundry. National Metallurgical Academy of Ukraine of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2021.

Increasing the level of consumer requirements for the quality of metal products, necessitates the improvement of existing and search for new technical and technological solutions.

Modern development of foundry technology causes the following trends: increasing the dimensional geometric accuracy and surface cleanliness of castings, increasing strength and gas permeability, reducing moisture, gas and toxicity of mixtures of forming HTS. Such requirements, in turn, are associated with the improvement of the shaping process. At the present stage, most castings (~ 80%) are obtained in sand molds, among which the most common are molding mixtures that harden as a result of chemical reactions - HTS. The technological process of manufacturing molds and rods from such mixtures does not include their drying, which in conditions of scarcity and high cost of energy, of course, is important.

The experience of domestic and foreign shops shows that large reserves of improving the accuracy of castings and ensuring most of the above trends are realized when using phosphate HTS in the process and the optimal ratio of the most effective for each case technological properties, mixing time, air exposure of mixtures.

One of the possible ways to improve the methods of regulating the technological properties of phosphate HTS is to use dispersed materials of electrometallurgical production instead of synthetic binders (resins).

Another important task addressed in this work was to increase the efficiency of the environmental complex by disposing of dusty waste.

The aim of the work is to develop the scientific basis for the creation of compositions of phosphate cold-curing mixtures containing pulverized waste from electrometallurgical industries of Ukraine and provide the required level of quality of castings, including high manganese steel.

To develop phosphate HTS, the properties of a number of secondary materials and wastes of electrometallurgical production were studied, and the theoretical preconditions for the use of the above materials as binders for mixtures were determined. Compositions and technology for preparation of complex binders for phosphate HTS using pulverized waste from electrometallurgical production have been developed. The dependences of the technological properties of the developed HTS on the quantity and order of introduction of dispersed materials, mixing time and exposure to air are established.

The practical value of the work lies in the development of optimal compositions of HTS with given technological, strength and thermophysical properties.

The developed warehouses of HTS have been tested in foundries at several metallurgical enterprises of Ukraine.

Key words: mixture, orthophosphoric acid, hardening, gas permeability, scattering, strength, survivability, casting

#### Список публікацій здобувача

*Статті у виданнях, що включені до міжнародних науково-метричних баз:*

1. **Осипенко І.О.,** Солоненко Л.І., Білий О.П. Системне використання пилу техногенного походження у складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей. *Системні технології*. 2018. № 5 (118). С. 97–104. (Index Copernicus International).

*Статті у наукових фахових виданнях:*

2. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Кисельгоф О.Л. Составы фосфатных холодно-твердеющих смесей для литейных форм с добавками полидисперсной пыли от выплавки электрокорунда. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2001. № 3 (203). С. 29–31.

3. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Селиверстов В.Ю., Кисельгоф О.Л. Исследование технологических свойств фосфатных холодно-твердеющих смесей с добавками пыли аспирационной установки дробления боксита и агломерационной пыли мультициклона. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2001. № 5 (205). С. 37–39.

4. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Солошенко В.Л., Кобиков Д.А. Свойства фосфатных холодно-твердеющих смесей с использованием кремнеземистой тонкодисперсной пыли. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2002. № 2 (208). С. 33–36.

5. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Наумов О.С., Фоменко Г.В., Солошенко В.П. Микрокремнезем сухой газоочистки производства ферросилиция как наполнитель литейных антипригарных красок. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2005. № 5. С. 23–26.

*Статті у закордонних виданнях:*

6. **Осипенко И.А.**, Репях С.И. Применение тонкодисперсного кремнийсодержащего материала сухой газоочистки ферросплавного производства в формовочных смесях. *Вестник КГИУ*. 2020. № 4 (31). С. 36–41.

*Заявка на патент України на корисну модель:*

7. Спосіб підготовки суміші для виготовлення ливарних форм і стрижнів / **Осипенко І.О.**, Реп'ях С. І. // Заявка № u2020 06816 від 23.10.20 р.

*Заявка на патент Казахстана на корисну модель:*

8. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / Исагулов А.З. (KZ), Ибатов М.К. (KZ), Квон С.С.(KZ), Куликов В.Ю.(KZ), Щербакова Е.П.(KZ), **Осипенко И.А.**, Репях С.И. // Заявка 2021/0077.2 от 28.01.21 г.

*Матеріали наукових конференцій:*

9. **Осипенко И.А.**, Белый А.П. Применение кремнеземистой тонкодисперсной пыли в составах холоднотвердеющих формовочных смесей. *Экономический путь к высококачественному литью* : тез. докл., Киев, 7-9 июня 2005 г. Киев, 2005. С. 126–127.

10. **Osypenko I.** Properties of phosphatic cold hardening mixtures (CHM) with use of ferrosilicon finely dispersed dust, obtained in dry gas cleaning of ferroalloy furnaces. *Energy transformations in industry : 10th International Scientific Conference*, june 13 – 15. Tatranska Strba, 2007. С. 268–271.

11. **Osypenko I.**, Shurapey S. Properties of phosphatic cold hardening mixtures (CHM) with use of ferrosilicon finely dispersed dust. *MATERIALS AND METALLURGY : 11th INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF CROATIAN METALLURGICAL SOCIETY ŠIBENIK*, JUNE 22 – 26. ŠIBENIK, 2014. С. 52.

12. Gupalo O., Vorobiova L., **Osypenko I.** Ring furnace regenerative heating system efficiency. *Energy transformations in industry : 14<sup>th</sup> International Scientific Conference*, September 23 – 25. Lubovna, 2015. С. 31–39.

## ЗМІСТ

стор.

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....                                                                                                                        | 12 |
| ВСТУП .....                                                                                                                                           | 13 |
| РОЗДІЛ 1 СТАН ПИТАННЯ І ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ<br>ДОСЛІДЖЕННЯ .....                                                                                      | 20 |
| 1.1 Види фосфатних ХТС, області їх застосування, вимоги до властивостей<br>фосфатних ХТС, що використовують для лиття високоманганових<br>сталей..... | 20 |
| 1.2 Сучасні суміші на основі фосфатних зв'язуючих .....                                                                                               | 25 |
| 1.3 Склади та властивості сучасних фосфатних ХТС з ПТП .....                                                                                          | 32 |
| 1.3.1 Фосфатні ХТС з залізовмісними ПТП .....                                                                                                         | 32 |
| 1.3.2 Фосфатні ХТС з магнієвмісними ПТП .....                                                                                                         | 37 |
| 1.4 Мета і завдання дослідження .....                                                                                                                 | 43 |
| 1.5 Висновки .....                                                                                                                                    | 44 |
| РОЗДІЛ 2 ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ<br>ДОСЛІДЖЕНЬ.....                                                                                     | 46 |
| 2.1 Методика приготування формувальних сумішей та виготовлення<br>циліндричних зразків на іспити.....                                                 | 46 |
| 2.2. Методика визначення якісного рівня хімічної та технологічної<br>активності пилу по відношенню до ортофосфорної кислоти.....                      | 47 |
| 2.3. Визначення живучості сумішей.....                                                                                                                | 48 |
| 2.4 Визначення питомої поверхні пилу .....                                                                                                            | 48 |
| 2.5 Визначення газопроникності та газотвірної здатності структурованої<br>формувальної суміші .....                                                   | 48 |
| 2.6 Визначення текучості формувальної суміші.....                                                                                                     | 49 |
| 2.7 Визначення міцності на стиск та обсіпальності структурованої<br>суміші .....                                                                      | 50 |

|                                                                |                                                                                                                                                     |           |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.8                                                            | Визначення фазового, мінералогічного, хімічного складу та щільності пилу.....                                                                       | 51        |
| 2.9                                                            | Визначення шорсткості поверхні та розмірів виливка.....                                                                                             | 52        |
| 2.10                                                           | Статистична обробка експериментальних даних .....                                                                                                   | 53        |
| 2.11                                                           | Оптимізація складів фосфатних холодно-твердіючих сумішей .....                                                                                      | 54        |
| 2.12                                                           | Висновки .....                                                                                                                                      | 56        |
| <b>РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПИЛОВИДНИХ МАТЕРІАЛІВ</b>              |                                                                                                                                                     |           |
| <b>ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ В УКРАЇНІ.....</b>                  |                                                                                                                                                     | <b>58</b> |
| 3.1                                                            | Пил газовідчистки виробництва феросиліцію (ПГВФ) .....                                                                                              | 60        |
| 3.2                                                            | Пил газовідчистки плавки нормального електрокорунду (ПГПНЕ) .....                                                                                   | 64        |
| 3.3                                                            | Пил з аспіраційної установки дроблення бокситу (ПАУДБ) .....                                                                                        | 68        |
| 3.4                                                            | Пил газової очистки спікання бокситу на мультициклоні (ПБМЦ) .....                                                                                  | 71        |
| 3.5                                                            | Пили газовідчисток виробництва силіко - і феромарганцю .....                                                                                        | 75        |
| 3.6                                                            | Технологічна активність пилу техногенного походження до фосфорної кислоти в формувальних і стрижневих сумішах на основі кварцового піску .....      | 80        |
| 3.7                                                            | Висновки .....                                                                                                                                      | 86        |
| <b>РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ</b> |                                                                                                                                                     |           |
| <b>ФОСФАТНИХ ХОЛОДНО-ТВЕРДІЮЧИХ СУМІШЕЙ .....</b>              |                                                                                                                                                     | <b>88</b> |
| 4.1                                                            | Властивості структурованих фосфатних ХТС з ПГВФ .....                                                                                               | 88        |
| 4.1.1                                                          | Залежність міцності на стиск та газопроникності структурованих сумішей від концентрації $\text{H}_3\text{PO}_4$ у її водному розчині.....           | 88        |
| 4.1.2                                                          | Залежність міцності на стиск та газопроникності структурованих сумішей від вмісту ПГВФ та 60% водного розчину кислоти $\text{H}_3\text{PO}_4$ ..... | 89        |
| 4.1.2                                                          | Залежність міцності на стиск від часу витримки структурованих зразків суміші з ПГВФ на повітрі.....                                                 | 91        |
| 4.2                                                            | Вплив пилу техногенного походження на механічні і технологічні властивості фосфатних ХТС .....                                                      | 93        |
| 4.3                                                            | Оптимізація складу фосфатних ХТС з ПГВФ.....                                                                                                        | 99        |

|                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4 Оптимізація складу фосфатних ХТС з ПГПНЕ .....                                                                                                                      | 107 |
| 4.5 Оптимізація складу фосфатних ХТС з ПГВФ+ ПГПНЕ.....                                                                                                                 | 112 |
| 4.6 Оптимізація складу фосфатних ХТС з ПАУДБ+ ПБМЦ.....                                                                                                                 | 117 |
| 4.7 Вплив вмісту бентонітової глини на міцність при стиску та обсіпальність структурованих ф-ХТС з пилом ПГВФ та ПГПНЕ через 3 години з моменту їх структурування ..... | 122 |
| 4.8 Живучість ф-ХТС з ПГВФ та ПГПНЕ та додаванням 3% бентонітової глини.....                                                                                            | 123 |
| 4.9 Висновки .....                                                                                                                                                      | 124 |
| РОЗДІЛ 5 ПРОМИСЛОВЕ ВИПРОБУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....                                                                                                            | 127 |
| 5.1 Технологічні рекомендації що до виготовлення ливарних форм і стрижнів з ф-ХТС та пилом газовідчистки (ПГВФ, ПГПНЕ, ПГВФ+ПГПНЕ).....                                 | 127 |
| 5.1.1 Матеріали.....                                                                                                                                                    | 127 |
| 5.1.2 Технологічні операції підготування матеріалів.....                                                                                                                | 127 |
| 5.1.3 Приготування формувальної та стрижневої суміші.....                                                                                                               | 128 |
| 5.1.4 Зберігання приготовленої суміші .....                                                                                                                             | 129 |
| 5.1.5 Виготовлення та використання форм та стрижнів .....                                                                                                               | 129 |
| 5.1.6 Вторинне використання суміші.....                                                                                                                                 | 130 |
| 5.1.7 Утилізація суміші непридатної до використання.....                                                                                                                | 130 |
| 5.2 Шорсткість поверхні виливків зі сталі 110Г13Л, що отримані в ливарних формах ф-ХТС з ПГВФ, ПГПНЕ, ПГВФ+ПГПНЕ.....                                                   | 130 |
| 5.3 Точність розмірів виливків, що отримані в форми з ф-ХТС та ПГВФ                                                                                                     | 134 |
| 5.4 Висновки .....                                                                                                                                                      | 136 |
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....                                                                                                                                                 | 138 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....                                                                                                                                         | 141 |
| Додаток А СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....                                                                                                           | 156 |

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| Додаток Б АКТ ПРОМИСЛОВОГО ВИПРОБУВАННЯ.....                | 159 |
| Додаток В Відгук про застосування формувальної суміші ..... | 160 |
| Додаток Г АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ В НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС .....    | 161 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НМетАУ – Національна металургійна академія України;

АТ «ДнСЗ» – Акціонерне товариство «Дніпропетровський стрілочний завод»;

ВАТ «ПРМЗ» – Відкрите акціонерне товариство «Придніпровський ремонтно-механічний завод»;

ПГВФ – пил газовідчистки виробництва феросиліцію;

ПГПНЕ – пил газовідчистки виробництва нормального електрокорунду;

ПАУДБ – пил газовідчистки дроблення бокситу;

ПБМЦ – пил газовідчистки спікання бокситу;

ГАС-2, ГАС-3 – пил газовідчистки виробництва силіко- і феромарганцю;

в.п.п. – втрати після прожарювання;

ДТА – диференціально термічний аналіз;

ПП – питома поверхня;

ПТП – пил техногенного походження;

$\sigma_{\text{ст}}$  – міцність на стиск;

К – газопроникливість;

Об – обсіпальність.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** У порівнянні з традиційними піщано-глинистими сумішами, холодно-твердіючі суміші (ХТС) мають значний ряд явних технологічних переваг. Однак, всі смоляні ХТС (с-ХТС), доля яких з числа зв'язуючих матеріалів у ливарних цехах досягає 80%, незалежно від типу смоли є джерелом виділення значної кількості токсичних, агресивних або задушливих речовин. Ці речовини (формальдегід, фенол, фурфуріловий спирт, стирол тощо) навіть при використанні найсучасніших систем і схем вентиляції цеху і уловлювання газів, що відходять з залитої форми, представляють серйозну загрозу не тільки здоров'ю та життю людей, а і навколишньому середовищу.

Альтернативою с-ХТС є ХТС з неорганічними зв'язуючими, зокрема, фосфатні ХТС (ф-ХТС). Фосфатні ХТС характеризуються не тільки відсутністю високотоксичних речовин, але і високим рівнем технологічності. Істотним недоліком сучасних ф-ХТС є нестабільність їх властивостей, що зумовлено нестабільністю рівня хімічної активності оксиду заліза (меленої залізної окалини), який використовують у якості речовини, що за результатами хімічної взаємодії з ортофосфорною кислотою утворює зв'язуюче у ф-ХТС.

Один з напрямків вирішення цієї задачі є заміна меленої залізної окалини на високодисперсні відходи металургійного виробництва, зокрема, пилу техногенного походження (ПТП).

Питаннями використання ПТП у складі ф-ХТС займалися відомі вчені та дослідники у числі яких Жуковський С.С., Васін Ю. П. Іларіонов І.Е., Корольов Г.П., Багрова Н.В., Рижов В.І., Чурсін В.М. та інші.

На сьогодні відомо, що у складі ф-ХТС, певна кількість ПТП підвищує міцність і термостійкість форм і стрижнів, стабілізує і зумовлює тривалість їх твердіння без збільшення трудомісткості процесу вибивання виливків з форм

і стрижнів з виливків. Проте, дані про вплив природи, складу і кількості ПТП на властивості ф-ХТС не носять системного характеру, а для ряду ПТП, зокрема ПТП українського походження, – відсутні. Не досліджено вплив мінералогічного, хімічного, фракційного складу пилу на його технологічну активність у складі ф-ХТС, відповідно не оптимізовані склади таких ф-ХТС і не досліджено їх вплив на якість виливків, у тому числі виливків з високоманганових сталей. Тому, робота, що спрямована на вивчення ПТП та виявлення закономірностей їх впливу на властивості ф-ХТС і якість виливків, є актуальною.

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

Виконання дисертаційної роботи пов'язано з тематичними планами держбюджетних науково-дослідних робіт Національної металургійної академії України (шифр теми Г522Г10003 «Розробка новітньої технології твердофазного гідродинамічного модифікування сплавів на основі заліза з використанням методів фрактального оцінювання» №ДР 011U003264). Автор була виконавицею цієї роботи.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є розробка наукових основ створення складів фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що містять пилоподібні відходи електрометалургійних виробництв України і забезпечують потрібний рівень якості виливків, у тому числі, з високоманганової сталі.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані наступні задачі:

1. За результатами аналізу сучасних технологій виробництва фосфатних холодно-твердіючих ливарних форм та стрижнів, науково-технічної та патентної літератури провести аналіз стану питання, визначити основні напрями вирішення поставленої у роботі мети.

2. Дослідити хімічний, гранулометричний склад, фізичні властивості ряду високодисперсних вторинних матеріалів (пилу) електрометалургійних

підприємств України та механізм їх твердіння при контакті з ортофосфорною кислотою.

3. Встановити вплив хімічного складу та питомої поверхні пилу на величину технологічної активності пилу у складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей.

4. Побудувати ряд технологічної активності пилу, який додається до складу фосфатних холодно-твердіючих сумішей.

5. Встановити комплексний вплив вмісту ортофосфорної кислоти, пилу та часу витримки структурованої суміші на повітрі на її властивості, оптимізувати склад фосфатних холодно-твердіючих сумішей з пилом газовідчисток електропечей.

6. Встановити функціональну залежність між обсіпальністю структурованих фосфатних холодно-твердіючих сумішей від часу витримки їх на повітрі, величини газопроникності та міцності на стиск.

7. Дослідити вплив бентонітової глини в оптимізованому складі суміші на її міцність, живучість та якість поверхні стрижнів і ливарних форм.

8. Випробувати розроблені склади фосфатних ХТС з пилом в умовах поточного виробництва виливків зі сталі 110Г13Л промислових підприємств, дослідити якість поверхні та розмірну точність виливків.

9. Результати роботи впровадити в учбовий процес відповідної спеціальності Національної металургійної академії України.

**Об'єкт дослідження.** Процес одержання фосфатних холодно-твердіючих сумішей з додаванням пилу для виготовлення ливарних форм та стрижнів, що використовують у виробництві виливків з високоманганової сталі.

**Предмет дослідження.** Вплив пилу електromеталургійного виробництва на закономірності процесу структурування, фізико-механічні, хімічні та технологічні властивості ливарних форм та стрижнів з додаванням в них пилу електromеталургійного виробництва підприємств України.

**Методи дослідження.** В роботі використані стандартні методи і загальноприйняті методики, в числі яких методи: рентгенофазового, диференційно-термічного аналізів, растрової електронної мікроскопії, обладнання для визначення механічних і технологічних властивостей формувальних матеріалів і сумішей та статистична обробка експериментальних даних.

Апаратура, обладнання, вимірювальні прилади, які були використані у лабораторних та промислово-дослідних дослідженнях, пройшли метрологічну повірку, що забезпечує надійність одержаних результатів, у сукупності з використанням сучасних методів і методик досліджень.

Виробничі дослідження виконані в умовах АТ «ДнСЗ» (м. Дніпро) та ВАТ «ПРМЗ» (м. Дніпро).

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в наступному:

Наукове значення роботи полягає в подальшому розвитку уявлень щодо процесу структурування та його результату для фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що використовують для виготовлення ливарних форм та стрижнів, у тому числі при виготовленні виливків з високоманганових сталей.

1. *Вперше встановлено закономірності комплексного впливу хімічного складу і дисперсності пилу з аспіраційних установок і мультициклонів металургійних підприємств України на технологічну активність в фосфатних холодно-твердіючих сумішах, що обумовлено необхідністю врахування площі поверхні пилу як елементу впливу на загальну енергію досліджуваних систем.*

Раніше такі дані були не відомі. Використання цих даних дозволить не тільки прогнозувати можливість використання будь-якого пилу техногенного походження для виготовлення фосфатних холодно-твердіючих сумішей але і частково утилізувати такі відходи.

2. Вперше встановлено закономірності комплексного впливу вмісту пилу техногенного походження і ортофосфорної кислоти в межах від 1 до 10 % за масою на властивості фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що обумовлено рівнем технологічності та собівартості досліджуваних сумішей.

Раніше такі дані були не відомі. Використання цих даних дозволить виготовляти суміші з прогнозованим рівнем властивостей, що сприяє не тільки покращенню якості виливків, але й розширенню їх номенклатури.

3. Вперше встановлено якісний рівень хімічної активності  $MnO$  і  $MnO_2$  в пилу техногенного походження по відношенню до ортофосфорної кислоти в її водному розчині, що обумовлено відсутністю такої інформації для цих оксидів у досліджуваній системі.

Раніше такі дані були не відомі. Використання цих даних дозволить розширити уявлення щодо хімічної активності ряду оксидів металів, які присутні у пилах та впливають на властивості структурованих сумішей.

4. Вперше встановлено адитивний характер впливу хімічного складу кристалічних фаз та питомої поверхні пилу на величину технологічної активності фосфатних холодно-твердіючих сумішей та, відповідно, їх властивостей, що обумовлено характером та кількістю зв'язуючих матеріалів які виникають між поверхнею пилу та частинок піску.

Раніше такі дані були не відомі. Використання цих даних дозволить підвищити рівень прогнозування можливостей використання будь якого пилу та ряду властивостей фосфатних холодно-твердіючих сумішей.

5. Подальший розвиток отримали уявлення про механізм структурування фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що містять пил техногенного походження металургійних підприємств України.

Такі дані для фосфатних холодно-твердіючих носили фрагментарний характер. Використання даної інформації розширить уявлення про

можливості управління процесами формоутворення ливарних форм та стрижнів зокрема для виготовлення виливків з високоманганових сталей.

**Практичне значення одержаних результатів.** За результатами проведених досліджень, встановлено хіміко-технологічні умови використання у формувальних фосфатних ХТС вторинних матеріалів (пиловидних відходів електротермічного виробництва) в якості зв'язуючих матеріалів, що дозволило підвищити якість виливків з високоманганової сталі 110Г13Л та частково утилізувати високодисперсні відходи електрометалургійного виробництва підприємств України.

Результати роботи пройшли дослідно-промислову апробацію на підприємствах: АТ «ДнСЗ» (м. Дніпро) та ВАТ «ПРМЗ» (м. Дніпро) з позитивним результатом (Акт від 20.01.2021 р. та відгук №4 від 13.01.2003 р.).

Результати досліджень впроваджено в навчальний процес Національної металургійної академії України і використовуються при виконанні випускних кваліфікаційних робіт бакалаврів та магістрів (Акт від 01.09.2020 р.).

**Особистий внесок здобувача.** Всі наукові результати, отримані в дисертації, базуються на дослідженнях, проведених особисто здобувачем. Публікації відображають результати досліджень, виконаних здобувачем. У дисертації не використані ідеї співробітників, які сприяли виконанню роботи. Здобувач безпосередньо розробив наукові основи створення фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що містять пилоподібні відходи електрометалургійних виробництв України, провів експерименти, аналіз та обробку отриманих даних. Особистий внесок здобувача в роботах, опублікованих в співавторстві (в порядку, наведеному у списку публікацій здобувача):

– досліджено фізико-технологічні властивості фосфатних холодно-твердіючих сумішей з пилами [2-4, 6-11];

– досліджено закономірності обсіпальності фосфатних холодно-твердіючих сумішей, розроблено відповідну функціональну залежність з урахуванням часу витримки структурованої суміші на повітрі [1];

– досліджено можливості використання тонкодисперсного кремнійвмісного матеріалу в формувальних сумішах та футерувальних сумішах [5, 12].

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи були представлені та обговорені на міжнародних науково-технічних та науково-практичних конференціях: XIII Международная специализированная выставка «Литье-Форум Украина-2005» (Запоріжжя, 2005 р.); Молодежный научно-практический форум «Интерпайп-2005» (Дніпро, 2005 р.); Экономический путь к высококачественному литью (Київ, 2005 р.); 10th International Scientific Conference «Energy transformations in industry» (Tatranska Strba, 2007); 11th International symposium of croatian metallurgical society «Materials and metallurgy» (Šibenik, 2014); 14th International Scientific Conference «Energy transformations in industry» (Lubovna, 2015).

**Публікації.** Основні положення дисертаційної роботи викладені у 12 друкованих працях, в тому числі: у 6 фахових виданнях, з яких 1 входить до міжнародних наукометричних баз та 1 у закордоннім виданні; у 2 патентах на корисну модель; у 4 тезах доповідей на міжнародних науково-технічних та науково-практичних конференціях.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, основної частини – п'яти розділів з висновками до кожного з них, загальних висновків, списку використаних джерел з 129 найменувань і 4 додатки. Загальний обсяг дисертаційної роботи викладено на 161 сторінках загального машинописного тексту, містить 65 рисунків і 35 таблиці.

## РОЗДІЛ 1

### СТАН ПИТАННЯ І ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1 Види фосфатних ХТС, області їх застосування, вимоги до властивостей фосфатних ХТС, що використовують для лиття високоманганових сталей

Призначення, конфігурація і маса виливків з високоманганових сталей – найважливіші чинники, які необхідно враховувати при виборі матеріалу ливарної форми, тобто суміші, що мають високу хімічну інертність по відношенню до оксидів рідкого металу, вогнетривкість і теплопровідність. Приймаючи до уваги підвищену лінійну усадку і схильність сталі до утворення гарячих і холодних тріщин, застосовують податливі формувальні і стрижневі суміші, а також у склад сумішей часто вводять тирсу, застосовують оболонкові стрижні і інше. Також для попередження важковидалаємого пригару, піщані форми без покриттів можна застосовувати лише при виготовленні тонкостінних виливків. Порожнину ливарних форм середніх і крупних виливків доцільно облицьовувати складами з основних вогнетривких матеріалів, наприклад таких як магнезит, хромомагнезит, або наносити на поверхню порожнини покриття. При цьому однак слід додати, що хромітові і хромомагнезитові суміші не виправдовують себе при виробництві тонкостінних деталей з високоманганової сталі, так як інтенсивне охолодження металу призводить до росту браку виливків за спаями та недоливами [1, 2]. Висока газонасиченість високоманганової сталі вимагає витримувати досить високий рівень газопроникливості суміші. Крім того, високоманганова сталь характеризується поганою обробляемістю, та для деяких виливків з неї існує ряд обмежень для виправлення дефектів заварюванням та кінцевого браку взагалі [1-5]. Тому суміші для виготовлення форм та стрижней для виливків

зі сталі 110Г13Л де що відрізняються від інших. Таким вимогам відповідають холодно-твердіючі суміші (ХТС), що тверднуть під дією різних хімічних реагентів або тверднуть під дією нагріву [6-11].

Технологія виготовлення форм з сучасних самотверднучих сумішей дозволяє впродовж заданого часу (від декількох хвилин до декількох годин) зміцнити форми у контакті з оснащенням, тобто безпосередньо в стрижньовому ящику або до витягання моделі з напівформи. В результаті різко збільшується продуктивність праці, підвищується точність форм і відповідно виливків, виключаються багато транспортних операцій та ін. Застосування ХТС дозволяє механізувати і частково автоматизувати процеси виготовлення форм і стрижнів [6-9].

Наприклад, на підприємстві АТ «Дніпропетровський стрілочний завод» (АТ «ДнСЗ») для виробництва стрижнів була успішно випробувана холодно-твердіюча суміш на основі Вільногірського кварцового піску, рідка композиція якої складалась з 2,0-2,5 % смоли КФ-90 та 0,5-0,6 % ортофосфорної кислоти [1]. Застосування цієї суміші дозволило повністю виключити операцію вибивки стрижнів, однак для більшості випадків застосування смол у складах ХТС у крупносерійному виробництві тонкостінних сталевих виливків необхідно проведення робіт по покращенню властивостей смол, а саме в'язкості, швидкості отвердження, міцності, піддатливості, живучості і т. інше. Також, такі недоліки суміші, як токсичність, шкідливі виділення на усіх стадіях виробництва - від приготування суміші до вибивки виливків, відсутність бази виробництва смол в Україні та їх велика вартість стали на перешкоді впровадженню технології ХТС зі смолами у подальшому [6, 7, 10-14]. Також відомий опит при виробництві виливків з високоманганових сталей використання хромітових та хромомангезитових сумішей, які мають високу інертність по відношенню до оксидів рідкого металу, а також вогнетривкістю та теплопровідністю [15]. Однак, дефіцитність та висока вартість компонентів,

які входять до складу суміші, перешкоджають широкому впровадженню таких сумішей.

У загальному випадку до складу ХТС входять наповнювач, зв'язуюча композиція і спеціальні добавки [6-8]. Ці компоненти повністю визначають технологічні властивості сумішей і умови їх використання у виробництві. Проте принципові особливості кожного типу ХТС залежать головним чином від складу і властивостей єднальної композиції, яка визначає тип устаткування, параметри технологічного процесу виготовлення стрижнів або форми, якість поверхні виливків, вибиваємість, спосіб регенерації і так далі. У зв'язку з цим розробка нових складів ХТС або удосконалення відомих переважно спрямована на створення зв'язуючих композицій із заданими властивостями. Іншим рішенням задачі є поєднання їх з наповнювачами, які могли б забезпечити високу якість поверхні виливків.

Зв'язуюча композиція повинна мати дві обов'язкові властивості - здатність тверднути без нагріву при витримці на повітрі або обробці газоподібними реагентами і високу адгезію до наповнювача. Ці властивості має значне число органічних і неорганічних систем, до яких відносяться багато видів синтетичних і природних полімерів (смола, рослинних олій, сульфітно-дріжджової браги СДБ, цементів, силікатного скла, водосольових і кислотно-основних композицій і т. д.). Узагальнення досвіду, накопиченого у будівництві, машинобудуванні, виготовленні деталей машин і приладів з композиційних матеріалів, технології вогнетривів, привело до створення фактично нової галузі технічної наук - технології отримання і промислового застосування систем, що самотверднучих (чи в'язучих) [16-18]. Очевидно, що стосовно умов ливарного виробництва існують широкі можливості отримання ХТС із заданими технологічними властивостями [6,8].

Усі холодно-твердіючі суміші з яких виготовляють ливарні форми та стрижні за своїми фізико-механічними і технологічними властивостями повинні задовольняти вимогам, представленим у табл.1.1 [6,8].

У металофосфатних ХТС застосовують зв'язуючу композицію з порошку оксиду металу (чи інших їх з'єднань) і розчину ортофосфорної кислоти (чи деяких її солей) [6-9, 19]. Хімічна взаємодія між ними призводить до затвердіння зв'язуючої композиції і ХТС на повітрі. Продукти реакції (гідрати солей ортофосфорної кислоти) мають зв'язуючі властивості (адгезію до наповнювача) і в затверділому стані є неорганічними полімерами. Взагалі, процес утворення у ХТС адгезійних контактів, які обумовлюють міцність стрижнів і форм, можна представити у вигляді послідовного двохстадійного процесу, а саме: формірування міцністних контактів між зв'язуючою композицією і наповнювачем та взаємодією контактуючих компонентів. При нагріві затверділої фосфатної композиції у формі (після заливки в неї металу) вона втрачає кристалогідратну воду і може знову отверджуватися. Це дозволяє повторно її використовувати разом з відпрацьованими сумішами, що значно збільшує ресурсозбереженість цієї технології [6-9]. Принципові особливості цих сумішей – хороша вибиваємість, висока міцність і термостійкість, відсутність в їх складі токсичних речовин.

Аналіз даних науково-технічної літератури і патентної літератури по дослідженню складів і технологічних властивостей металофосфатних ХТС, як в нашій країні, так і за кордоном, дозволили встановити, що для виробництва виливків загальномашинобудівного призначення формувальні та стрижневі суміші повинні мати такі показники властивостей: міцність не менше 1МПа, газопроникність не менше 100 од, обсипальність не більше 0,2%, живучість не менше 10-15 хвилин, що показує перспективність їх застосування при виготовленні форм і стержнів як в одиничному, так і у масовому виробництві виливків. Також відмічено, що такі ХТС мають високу міцність, термостійкість, низьку газотворність і забезпечують потрібну якість поверхні виливків, у тому числі і з високоманганової сталі.

Таблиця 1.1 – Фізико-механічні і технологічні властивості холодно-твердіючих сумішей

| Властивості                      | Вид зв'язуючого, у ХТС                    |                                          |                             |                                  |                                      |                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
|                                  | ХТС зі смолами, які отверджують кислотами | Рідкоскляні ХТС з рідкими отверджувачами | Фері- і магній фосфатні ХТС | Рідкі самотверднучі суміші (РСС) | Пластичні самотверднучі суміші (ПСС) | Цементні самотверднучі суміші (ЦСС) |
| Міцність при стиску, МПа, через  |                                           |                                          |                             |                                  |                                      |                                     |
| 1 год                            | 0,60-0,95                                 | 0,12-0,65                                | 0,7-1,0                     | 0,35-0,5                         | 0,4-0,55                             | 0,15-0,45                           |
| 3 год                            | 1,65-2,0                                  | 1,0-1,7                                  | 1,60-2,0                    | 0,3-0,7                          | 0,6-0,85                             | 0,50-0,85                           |
| 24 год                           | 2,5-3,8                                   | 2,9-2,0                                  | 2,5-3,5                     | 0,8-1,3                          | 0,92-1,23                            | 0,9-1,4                             |
| Обсипальність, %                 | 0,1-0,3                                   | 0,1-0,3                                  | 0,01-0,3                    | 0,35-0,8                         | 0,1-0,42                             | 0,45-1,6                            |
| Газопроникність, од              | 80-100                                    | 140-200                                  | 100-120                     | 200-500                          | 80-200                               | 100-130                             |
| Живучість, хв                    | 25-60                                     | До 6                                     | 15-25                       | До 7                             | 5-50                                 | 10-30                               |
| Газотворність см <sup>3</sup> /г | 10-25                                     | 15-17                                    | 6-7                         | 13-18                            | 5-7                                  | 4-8                                 |

Фосфатні ХТС (ф-ХТС) об'єднуючи переваги ХТС з органічними і рідкоскляними зв'язуючими і виключаючи їх недоліки, відносяться до легковибиваємих, малотоксичних композиціям з регульованими властивостями [6,8].

Однак, головною проблемою при застосуванні металофосфатних ХТС, залишається вибір оптимального поєднання складу сумішей необхідному рівню їх технічних властивостей і пояснення механізму затвердіння цих зв'язуючих композицій.

## 1.2 Сучасні суміші на основі фосфатних зв'язуючих

На сьогодні відомі формувальні і стрижневі суміші на основі металофосфатних зв'язуючих, таких як: алюхромфосфатне (АХФЗ), алюмомагнійфосфатне (АМФЗ), алюмозалізофосфатне (АЗФЗ), алюмоцінкфосфатне (АЦФЗ) і алюмоборфосфатне (АБФЗ), магнійалюмоцінкофосфатне (МАЦФЗ), магнійалюмоборфосфатне (МABЗ), кальціймагнійалюмофосфатне (КМАФЗ)[6-9, 20-47]. Такі металофосфатні зв'язуючі як АХФЗ, АМФЗ, АЗФЗ, АЦФЗ і АБФЗ об'єднані тим, що у їх складі присутній алюміній, тобто вони є алюмофосфатами, причому для усіх зв'язуючих характерна присутність 8...10%  $Al_2O_3$ . [48]. Склади і властивості ХТС з фосфатними зв'язуючими наведено у таблиці 1.2 [6, 7, 36].

Для приготування ф- ХТС синтезовані АХФЗ, МАФЗ, КМАФЗ та інші гідратні зв'язуючі на основі водного розчину ортофосфорної кислоти, гідроокису алюмінію і оксидів різних металів. У разі застосування ортофосфорної кислоти зв'язуюче утворюється у суміші тільки за рахунок хімічної взаємодії  $H_3PO_4$  з порошкоподібним отверджувачем. При використанні фосфатних зв'язуючих твердіння обумовлено процесами, які пов'язані з реакцією взаємодії компонентів сумішей, з утворенням кристалічних та аморфних цементуючих фаз з розчину, а також процесами поліконденсації, полімеризації, адгезії і когезії [49-51]. Фосфатні зв'язуючі мають високу чутливість до зміни хімічного складу. Обов'язковою умовою досягнення високих міцністних властивостей фосфатних сумішей є щільна структура, яка забезпечується ущільненням під дією зовнішніх сил або власної ваги. При цьому зв'язуюче сприяє збільшенню площі контакту між мінеральними частками і одночасно гарантує плинність та ущільненість часток суміші і, у кінцевому розрахунку, формуванню щільної структури. При контакті отверджувача ХТС, яка містить оксиди металів (Fe, Ca, Mg та інш.) з фосфатним зв'язуючим чи кислотою, відбувається розчинення та

руйнування структури, яке супроводжується поглинанням тепла, а також гідратація катіонів металу та виділення великої кількості тепла. Таким чином, у суміші виникають сили сольватації (гідратації) на поверхні наповнювача. Таким чином, умовою початку отвердження ф-ХТС є перевищення енергії гідратації над енергією кристалічної решітки. Повна гідратація оксидів металу супроводжується об'ємним отвердженням суміші. При витримці фосфатні суміші розміцнюються при зменшенні вологості навколишнього середовища [51]. Склад та властивості ф-ХТС наведені у табл.1.2 [6-9].

Таблиця 1.2 – Склад та властивості ХТС з фосфатними зв'язуючими

| Складові ХТС                                 | Номер та склад суміші, мас. доля, % |      |      |      |
|----------------------------------------------|-------------------------------------|------|------|------|
|                                              | 1                                   | 2    | 3    | 4    |
| Пісок $1K_1O_3O_2$ , $1K_3O_3O_3$            | 93,5                                | 93,5 | 92   | 95,5 |
| Зв'язуюче:                                   |                                     |      |      |      |
| алюмофосфатне                                | 3,5                                 |      |      |      |
| магнійалюмофосфатне                          |                                     | 3,5  |      |      |
| цинкмагнійфосфатне                           |                                     |      | 4,0  |      |
| алюмоборфосфатне                             |                                     |      |      | 4,0  |
| ПТП*                                         | 3,0                                 | 3,0  | 4,0  |      |
| Порошок **                                   |                                     |      |      | 0,5  |
| Фізико-механічні властивості                 |                                     |      |      |      |
| $\sigma_{ст}$ , МПа, через 1 годину          | 0,44                                | 0,24 | 0,6  | 0,8  |
| через 24 години                              | 1,0                                 | 1,36 | 2,1  | 3,5  |
| Живучість, хвилин                            | 10                                  | 13   | 12   | 10   |
| Обсипальність, %                             | 0,05                                | 0,01 | 0,05 | 0,35 |
| Газотворність при $1000^{\circ}C$ , $cm^3/g$ | 2,0                                 | 2,0  | 2,2  | 1,9  |

Примітки: \*- Відходи електросталеплавильного виробництва; \*\*- Порошок прокалений магнезитовий каустичний

У складах ХТС з фосфатними солями окрім відходів електросталеплавильного виробництва також використовують відход теплових електростанцій - золу-уносу [22]. При додаванні її у суміш відбувається утворення півтора- та двозаміщених фосфатів алюмінію, залізу і

кальцію, які осаджуються у порах форм та стрижнів, зменшуючи тим самим капілярну енергію пор.

Найбільш широко впровадженням у ливарний процес виробництва форм та стрижнів є алюмохромфосфатне зв'язуюче, яке централізовано виготовляється [21-23, 25, 29-31, 33, 34, 33-42, 44]. До складу таких сумішей окрім алюмохромфосфатного зв'язуючого також може входити поліконденсаційна синтетична смола кислотного отвердження. Така смола сприяє утворенню нових гідрофобних фаз з фосфатами знижує гігроскопічність, підвищує міцність та газопроникність суміші [23].

Для підвищення міцності та живучості до складу сумішей з АХФЗ додають олігосилоксан. Ця речовина сприяє утворенню зшитого полімеру розгалуженої будови, наявність якого призводить до збільшення кінцевої міцності. Крім того, олігосилоксан містить меншу кількість реакційних амінних груп, тому швидкість його взаємодії з АХФЗ значно менше, внаслідок чого підвищується живучість суміші, підвищення ж початкової міцності відбувається за рахунок взаємодії алюмохромфосфату з олігосилоксаном з невеликим екзотермічним ефектом [23].

У основі залізофосфатних холодно-твердіючих сумішей лежить використання у якості отверджувачів матеріалів, різних за своїм хімічними і мінералогічними властивостями. Серед них найбільше розповсюдження отримали трифолін, крокус, залізорудний концентрат та різні відходи промислового виробництва. У якості рідкого компонента у таких системах використовують або ортофосфорну кислоту, або її модифікований варіант – алюмохромфосфатну зв'язку. Додавання до сумішей з АХФЗ трифоліну або крокусу, замість залізорудного концентрату сприяє підвищенню живучості суміші до 15-30 хвилин, за рахунок того, що трифолін складається з оксидів залізу ( $\text{FeO}$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) без яких сторонніх домішок, тоді як залізорудний концентрат являє собою оксиди залізу ( $\text{FeO}$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) у поєднанні з іншими оксидами металів ( $\text{CaO}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Наявність таких оксидів навіть у невеликих

домішках призводить до збільшення швидкості хімічної реакції при взаємодії АХФЗ з залізорудним концентратом, так як Са та Al є більш активними металами, ніж Fe, і як наслідок живучість сумішей на основі таких компонентів різко скорочується [25, 26, 35].

З метою зниження гігроскопічності і обсипальності, підвищення живучості та характеристик міцності у відомій суміші алюмохромфосфатне зв'язуюче замінено на модифіковану метилолмочевинами алюмохромфосфатну зв'язку, у якій метилолмочевини і алюмохромфосфати знаходяться у вигляді складноефірних з'єднань, а у якості отверджувача взято залізооксидний відход виробництва. Модифікація на стадії синтезу, дозволяє знизити гігроскопічність та обсипальність ливарних форм та стрижней, підвищити живучість композиції, уникнути її розміцнення після отвердження [23, 36, 38]. До недоліків таких сумішей слід віднести непостійний склад залізооксидного відходу та необхідність його вводу у тонкодисперсному стані у формувальні композиції, що погіршує санітарно-гігієнічні умови праці, тому авторами роботи [39] було запропоновано суміш для виготовлення ливарних форм та стрижнів, яка містить вогнетривкий наповнювач на основі діоксиду кремнію, модифіковане алюмохромфосфатне зв'язуюче та отверджувач – вогнетривкий склад «ОСА-1».

Наявність у складах сумішей відходу гальванічного виробництва на основі сульфату трьохвалентного заліза та у якості отверджувача нейтралізованих осадків хромвмісних гальваностоків підвищує міцність суміші після теплової сушки та її живучість, поліпшує формуємість суміші та санітарно-гігієнічних умов праці [27, 32, 35].

З метою підвищення міцності та швидкості твердіння і зниження обсипальності відомо [38] використання у складі сумішей будівельного гіпсу та високоглиноземистого цементу, а також ПАРи та патоки-меляси. Вказані переваги суміші досягаються тим, що введення високоглиноземистого цементу з гіпсом у суміш на АХФЗ сприяє спочатку швидкого твердіння

суміші у об'ємі за рахунок гідратації гіпсу, а потім цементу і утворення кислих та середніх фосфатів.

Використання у складі суміші з АХФЗ порошкоподібної протипригарної речовини, яка містить електрокорундовий порошок, сприяє при температурній обробці взаємодії його з алюмохромфосфатним зв'язуючим, що призводить до прискорення процесу утворення твердої фази на зернах наповнювача. При кімнатній температурі взаємодія електрокорунду і алюмохромфосфатного зв'язуючого не відбувається, що не відбивається на живучості суміші, але у той же час дрібнодисперсний порошок збільшує питому поверхню наповнювача, що призводить до зменшення оболонки зв'язуючого та сил когезії у сирому стані, яке підвищує формуємість (текучість) суміші [33].

При затвердженні залізофосфатних сумішей у якості каталізатору також додають водний розчин аміаку. При цьому у суміші відбуваються складні фізико-хімічні процеси, які сприяють утворенню амінокомплексних сполук, що підвищують міцність суміші та знижують обсіпальність [40].

Відома також високо міцна суміш яку отверджують тепловою обробкою, що містить вогнетривкий наповнювач, формувальну глину, алюмохромфосфатну зв'язку, сульфітно-дріжджову бражку, закріплювач – кубові залишки від дистиляції синтетичних жирних кислот, які поєднані з уайт - спірітом [29].

Автори роботи [45-53] відзначають, що виконання вимог зі швидкості отвердження, достатньої для забезпечення темпу роботи стрижньової лінії не завжди є прийнятною оскільки це призводило до ускладненням при витяганні стрижней з ящиків. Висока швидкість твердіння, значна усадка і крихкість у навчальній стадії затвердіння сумішей з ортофосфорною кислотою ускладнили керування процесом. Авторами [54] для порівняльних випробувань були підібрані склади сумішей (табл. 1.3), які не призводять до розміцнення сумішей через 24 год [6-12].

Таблиця 1.3 – Склади ф- ХТС та їх міцність на стиск [54]

| №  | Склад зв'язуючої композиції                                                                                                                                            | Міцність на стиск, МПа через 3 год | Міцність на стиск, МПа через 24 год |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1  | 4 ортофосфорної кислоти, 4 трифоліну (залізооксидного відходу)                                                                                                         | 0,77                               | 1,25                                |
| 2  | 4 алюмохромфосфатного зв'язуючого, 3,5 трифоліну                                                                                                                       | 0,37                               | 0,85                                |
| 3  | 3,5 магнійфосфатного зв'язуючого (МАФЗ), 3 трифоліну, 1 магнєзистового порошку (ПМК-75)                                                                                | 0,38                               | 0,90                                |
| 4  | 5 рідкої композиції (2 об.ч. АХФС і 1 об.ч. $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 7 крокусу (залізооксидного оксиду)                                                              | 0,57                               | 1,17                                |
| 5  | 3,5 МАФЗ, 1,5 ПМК-75, 2,5 феропилу (залізооксидного оксиду), 0,5 розчину ПАР (33-ного %)                                                                               | 0,48                               | 0,95                                |
| 6  | 3 рідкої композиції (на основі ортофосфорної і лимонної кислоти), 2 плавленого магнєзиту                                                                               | 0,43                               | 0,89                                |
| 7  | 2,1 МАФЗ, 1,4 $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 4,5 трифоліну                                                                                                                  | 0,65                               | 1,34                                |
| 8  | 3,5 МАФЗ, 4,5 трифоліну                                                                                                                                                | 0,15                               | 0,63                                |
| 9  | 1,8 фенолоформальдегідної смоли СФ-3042, модифікованої силаном, 0,8 75%-ного розчину бензосульфокислоти (БСК) у 4,5-ному спиртовому розчині полівінілбутирального лаку | 1,7                                | 2,56                                |
| 10 | 3 рідкого скла, 0,3 ефірного отверджувача                                                                                                                              | 0,37                               | 0,89                                |

Для фосфатних сумішей у більшій мірі, ніж для смоляних, характерна залежність зміни міцності від температури і вмісту вологи. Крім того, до цих параметрів додається вплив дисперсності і стану поверхні пилоподібного отверджувача. Для того, щоб уповільнити процес твердіння, необхідно застосовувати металофосфатні зв'язки і плакування отверджувачів органічними полімерами. Наприклад (див. таб.1.3), введення у суху суміш 0,2% полівінілбутирального лаку достатньо, щоб уповільнити взаємодію між металургійним магнєзитом і ортофосфорною кислотою та отримати кінцеву міцність на стиск більше 0,9 МПа. Якщо у якості показника, який побічно характеризує структурну крихкість суміші, що затверднула, взяти  $\sigma_{ст}/\sigma_p$ , то

для фосфатних сумішей воно може знаходитися між 2,9 та 8,2. При цьому вплив на цей показник спричиняють не тільки властивості, але і кількість обох фаз – рідкого зв'язуючого і металооксидного порошку [51, 55-57].

Досвід впровадження сумішей на металофосфатних зв'язуючих показав, що такі ХТС мають високу міцність, термостійкість, низьку газотворність і забезпечують високу якість поверхні виливків. При цьому технологічний процес виготовлення стрижнів з ХТС на металофосфатних зв'язуючих забезпечує регенерацію сумішей [20-22]. Проте, що стосується модифікованих фосфатних зв'язок, то практично на сьогодні налагоджено випуск тільки АХФС за кордоном, відсутність централізованого виробництва фосфатних солей в Україні перешкоджає широкому використанню ХТС на металофосфатних зв'язуючих у вітчизняних ливарних цехах, тому, як наслідок, їх висока вартість, що створило проблеми збуту і спонукало виробників припинити їх виробництво. Крім того, існують і проблеми, викликані застосуванням самих сумішей на металофосфатних зв'язуючих, у числі яких: важко керована і багатофакторно залежна швидкість затвердіння, значна усадка, обсипальність, крихкість на початковій стадії твердіння сумішей тощо, що ускладнює управління процесом структурування металофосфатних ХТС та знижує якість виливків.

Крім того, одним із напрямів поліпшення екології у ливарному виробництві – розробка нетоксичних ХТС з легкої вибиваємістю. До таких ХТС відносяться ХТС, у складі фосфатних зв'язуючих яких, ортофосфорна кислота входить до складу суміші в якості самостійного компонента суміші, а не до складу отверджувача - є одним із шляхів, який забезпечує підвищення продуктивності праці, економію матеріальних ресурсів та поліпшення умов праці у ливарних цехах [61-63].

### 1.3 Склади та властивості сучасних фосфатних ХТС з ПТП

Враховуючи усі переваги та недоліки ХТС з фосфатними зв'язуючими, у роботі розглянуті ХТС, що тверднуть за рахунок взаємодії оксидних з'єднань з  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Крім того, з точки зору сучасних вимог в технології ливарного виробництва слід застосовувати композиції, що твердіють на повітрі впродовж короткого проміжку часу. Уявлення про процеси формування міцності цих матеріалів і наукові основи управління їх властивостями сформульовані в роботах [6-8, 63-71].

З теорії фосфатного твердіння, яка викладена в роботах Л.Г. Судакаса [62, 65-67], відомо, що ортофосфорна кислота може утворювати міцні холодно-твердіючі структури при взаємодії зі слабоосновними і амфотерними оксидами ( $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{NiO}$ ). Тобто оксиди, що містять катіон з іонним потенціалом (відношенням заряду іона до його радіусу), що має значення 2,5-4,5. Найбільш відомі і широко застосовуються у виробництві ливарних форм та стрижней є пили техногенного походження (ПТП), які містять у своєму складі оксиди заліза та магнію. Склади та властивості залізо- і магнійфосфатних приведені у табл.1.4 [6-8].

#### 1.3.1 Фосфатні ХТС з залізовмісними ПТП

Пріоритетним джерелом оксидних компонентів фосфатних систем є залізовмісні матеріали - відходи електрометалургійного виробництва: доменний (колошнікова), електросталеплавильний, мартенівський, конвертерний пил і прокатна окалина. Характерною особливістю цих матеріалів є наявність в них окисного і закисного заліза в сумарній кількості 40,9% [6-8, 62, 72-77]. У роботі [6-8, 62, 77] встановлені характерні особливості залізовмісних матеріалів.

Таблиця 1.4 – Фізико-механічні і технологічні властивості залізо- і магній фосфатних сумішей

| Компоненти і властивості залізофосфатних ХТС                                                                   | Номер складу |         |      | Компоненти і властивості магнійфосфатних ХТС        | Номер складу          |                  |                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|---------|------|-----------------------------------------------------|-----------------------|------------------|--------------------|
|                                                                                                                | 1            | 2       | 3    |                                                     | 1                     | 2                | 3                  |
| Кварцовий пісок                                                                                                | 87           | 100     | 87   | Кварцовий пісок                                     | –                     | 81               | 90-92              |
| Окалина залізна (ковальська або прокатна) безмасляна і домелена до $S_{\text{пит}}=2000 \text{ см}^2/\text{г}$ | 7            | 2-3     | –    | Цирконовий зернистий концентрат                     | 100                   | –                | –                  |
| Крокус                                                                                                         | –            | –       | –    | Матеріал на основі оксиду магнію                    | 1,1-1,3 <sup>*1</sup> | 10 <sup>*2</sup> | 8-10 <sup>*7</sup> |
| Трифолін                                                                                                       | –            | –       | 7    | Ортофосфорна кислота (1,58-1,60 г/см <sup>3</sup> ) | 2,0-2,2               | 6                | 4-5                |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 60 %-ної концентрації                                                           | 6            | 3,5-4,5 | 6    | Вода                                                | –                     | 3                | –                  |
| Живучість, мін                                                                                                 | 10           | 3-8     | 17   | Живучість, мін                                      | До 35                 | 15               | 10-15              |
| Міцність при стиску, МПа:                                                                                      |              |         |      | Міцність при стиску, МПа:                           |                       |                  |                    |
| через 1 год                                                                                                    | 2,5          | 0,5-0,6 | 3,0  | через 1 год                                         | 0,7-0,8               | 2,1              | 2,5-3,0            |
| 4 год                                                                                                          | 3,0          | 2,0-2,2 | 3,7  | 4 год                                               | 2,5-2,8               | 2,85             | –                  |
| 24 год                                                                                                         | 3,2          | 3,5     | 4,2  | 24 год                                              | 5,0-5,6               | 3,35             | 5,0-5,5            |
| Обсипальність, % через 24 год                                                                                  | 0,30         | 0,2-0,3 | 0,05 | Обсипальність, % через 24 год                       | ≤0,1                  | ≤0,1             | –                  |
| Газотворність, см <sup>3</sup> /г                                                                              | ≤10          | ≤7      | ≤10  | Газотворність, см <sup>3</sup> /г                   | ≤6,0                  | ≤20              | ≤8                 |

\*1 Плавлений мелений магnezит.

\*2 Металургійний магnezит мелений ( $S_{\text{пит}} = 2000 \text{ см}^2/\text{г}$ ) з робочої частини склепінної відпрацьованої цегли.

\*7 Хромомагnezит з 55-65 % MgO  $S_{\text{пит}} = 2000 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Мартенівський та електросталеплавильний пил містить, %:  $< 3$  закисного залізу та  $< 6$  домішок  $\text{CaO}$ . Оскільки фазовий склад представлений низькорекційним  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (61,37 і 36,5%), ці матеріали для отримання ХТС є неперспективними.

Колошниковий пил містить незначну кількість ( $\sim 7\%$ ), більш  $4\%$   $\text{CaO}$  і  $0,5\%$   $\text{S}$ ; а зв'язуюча композиція на її основі має низьку міцність. Активізувати матеріал у лабораторних умовах можливо за допомогою тривалого помелу (28 годин у шаровому млину) до величини площі питомої поверхні  $S_{\text{пит}} \sim 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Виходячи з цього колошниковий пил не може бути рекомендовано для залізофосфатної ХТС.

Конвертерний пил містить  $< 45\%$  закисного залізу і оксиду  $\text{Ca}$  (9,87%), що визиває високу активність ( $A=10\ldots 12 \text{ с}$ ) при низькій  $S_{\text{пит}} 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Тому такий матеріал необхідно пасивувати. Одним з методів пасивації є попередня термообробка матеріалу при  $200\ldots 300 \text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 1 години. Однак при зберіганні матеріал комкується і не забезпечує рівномірного перемішування рідких та твердих компонентів, суміш швидко втрачає живучість, не має маніпуляторної міцності, тому цей матеріал також не може бути рекомендований для застосування у ливарному виробництві.

Окалина є найбільш перспективним матеріалом для використання у складах залізофосфатних ХТС. Дослідження властивостей залізофосфатних композицій в залежності від складу окалини (вміст  $\text{FeO}$  змінювався від 2 до 51%,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – від 5,6 до 49%) показали, що зі збільшенням  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  тривалість затвердіння систем змінюється від миттєвого (10%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 51,24%  $\text{FeO}$ ) до 60 хвилин (49%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 5,81%  $\text{FeO}$ ). Міцність композиції через 24 години збільшувалась від 5 до 40 МПа.

За даними авторів роботи [62] зі всієї групи матеріалів, що досліджувались, основним вимогам за активністю, швидкості твердіння та міцності (18...20 МПа) задовільнили порошки зі вмістом  $\text{FeO}$ , рівному 8...40%, і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  рівному 30...45%.

Прокатна окалина є найбільш перспективним матеріалом. Відомо, що з метою підвищення живучості і міцності суміші з одночасним попередженням її розміщення при витримки на повітрі до заливки металом, ортофосфорну кислоту перед введенням змішують з багатоатомними спиртами жирного ряду. Крім того, у склад ХТС входила окалина молота (питома поверхня  $0,25 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [73].

З метою підвищення теплоакуюмуючою здатності і зниження витрат кварцового піску, а також скорочення кількості відходів у ливарних цехах авторами [74] розроблено склад самотверднучої суміші для виготовлення ливарних форм, яка включає кварцовий пісок, ортофосфорну кислоту і матеріал на основі оксидів залізу – продукт мокрої очистки ваграночних газів-ваграночну гар.

Для підвищення міцності на стиск суміші та зниження обсипальності в суміш додатково вводять  $\gamma$ -амінопропилтриетоксилан, а у якості матеріалу на основі оксидів залізу використовують окалину, крокус, відход електросталеплавильного виробництва, порошок магнетитовий чорний, залізорудний магнетитовий концентрат [75].

За результатами роботи [51], було встановлено: вибір початкової концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_4$  визначається дисперсністю порошку. Зміною концентрації кислоти можна впливати на якість, склад і фазовий стан продуктів твердіння залізофосфатної композиції і відповідно на її властивості; при зниженні дисперсності порошку раціонально знижувати і концентрацію  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Незалежно від дисперсності порошку, оптимальні властивості композиції і суміші забезпечуються при визначеному співвідношенню фосфатів  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  різного фазового складу (аморфного та кристалічного); для порошоків з  $S_{\text{пит}}=400\dots500 \text{ м}^2/\text{кг}$  це досягається при використанні  $\text{H}_3\text{PO}_4$  з  $\rho=1,5 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

За результатами роботи [62,77] фосфатні ХТС з залізооксидними порошками можуть бути альтернативою піщано-смоляним сумішам тільки

при стабільних якостях матеріалів і умовах отвердіння, при вирішенні питань вибиваємості, піддатливості і додаткової очистки виливків.

Авторами робіт [62-63, 72-77] надано аналіз технологічних властивостей залізофосфатних ХТС, в яких у якості отверджувачів використовували різні за хімічним і мінералогічним складам і мірою стабільності залізовмісні матеріали: крокус, трифолін, залізорудний концентрат, прокатна окалина, електросталеплавильний пил та ін. В якості рідкого компонента в таких системах використовували або  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , або її модифікований варіант (АХФС, АБФС, МАЦФС, і т. інш.). Недоліки суміші на основі ортофосфорної кислоти:

- крихкість;
- невисока термостійкість;
- гігроскопічність, що вимагає використання протипригарних фарб тільки на органічному розчиннику;
- підвищена обсипальність, особливо у варіантах швидкотвердіючих сумішей;
- розміцнення.

У випадку з модифікованим варіантом:

- невисока швидкість твердіння суміші, що не дозволяє використовувати її на потокових лініях виготовлення форм і стержнів;
- утруднене використання ХТС в холодну пору року.

Активація процесу тверднення будь-яким з відомих способів часто призводить до погіршення вибиваємості. Загальними недоліками сумішей обох варіантів є висока вартість залізовмісних матеріалів і їх дефіцитність. У разі використання промислових відходів – нестабільність технологічних властивостей суміші. Автори роботи [62, 63, 77], у числі недоліків залізофосфатних ХТС, відзначають: крихкість, невисоку термостійкість, гігроскопічність, що вимагає використання протипригарних фарб тільки на органічному розчиннику; часто підвищена ( $> 0,2 \%$ ) обсипальність, іноді

розміщення. Така нестабільність властивостей системи оксиди залізу - ортофосфорна кислота ускладнює застосування ХТС на основі композиції цього типу. Низька (1150 °С) температура плавлення залізофосфатної композиції обмежує застосування ХТС на її основі, особливо для виробництва виливків зі сталі. Виходячи з цього подальший розвиток в розробці складів ХТС було спрямовано на використання у їх складі оксидів магнію [19].

Проте, на сьогодні відсутність централізованого виробництва фосфатних солей в Україні перешкоджає широкому використанню ХТС на металофосфатних зв'язуючих у вітчизняних ливарних цехах. Крім того, існують і певні технологічні недоліки, у числі яких: важко керована і багатофакторно залежна швидкість затвердіння, значна усадка, обсипальність, крихкість на початковій стадії твердіння сумішей тощо, що ускладнює управління процесом структурування металофосфатних ХТС та знижує якість виливків.

### 1.3.2 Фосфатні ХТС з магнієвмісними ПТП

Роботи [6-9, 64, 65, 70] присвячені досліджуванню магнійфосфатних композицій, самозатвердіння яких відбувається завдяки хімічній взаємодії магнезитового порошку і ортофосфорної кислоти. Встановлено, що основний активний компонент магнезитового порошку-  $MgO$ , і чим вище його вміст у порошку, тим вище його реакційна здатність по відношенню до ортофосфорної кислоти. Оксид магнію у чистому вигляді використовувати для приготування ХТС неможливо [6-9, 70], оскільки його взаємодія з  $H_3PO_4$  протікає дуже бурхливо, що не дозволяє досягти оптимальної структури і високої міцності суміші. Виходячи з цього у сумішах використовували магнезит і вогнетриви на основі оксиду магнію: магнезитохроміт, хромомагнезит [65, 70]. Встановлено, що чим вище температура випалення

матеріалу, тим менше дефектність кристалічної решітки і щільніше структура магнезиту і, отже, нижче реакційна здатність матеріалу по відношенню до  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Найбільш щільну структуру і найменшу реакційну здатність з магнезійних матеріалів має плавлений магнезит. У роботі [70] автори відзначають, що ф-ХТС суміші з термічно пасивованим магнезитом можуть застосовуватись у одиничному та дрібнодисперсному виробництві крупних сталевих виливків, за умовами якого допускається витримка стрижней у закритих ящиках впродовж  $>4$  год.

Застосування у магнійфосфатних ХТС магнезитохроміту і хромомагнезиту дозволяє отримувати суміш з хорошими технологічними властивостями, проте високий (10-16%) вміст зв'язуючої композиції знижує термостійкість і при виготовленні виливків утворюється пригар. Високий вміст зв'язуючого, у свою чергу, пов'язаний з тим, що у магнезитохроміту міститься недостатня кількість активного компонента - оксиду магнію. Завдання зниження вмісту порошку з метою підвищення термостійкості було вирішене шляхом застосування матеріалів з вищим вмістом оксиду магнію - плавленого і металургійного магнезиту [65, 70, 78].

Відомо [79], що з метою зниження температури випалу форми, підвищення міцності до і після термообробки, збільшення термостійкості, суміш містить у якості фосфатного зв'язуючого ортофосфорну кислоту щільністю  $1,42-1,50 \text{ г/см}^3$  разом з магнезитохромітом, корунд, молотий графіт та додатково глину вогнетривку. Також відомий склад суміші з корундом, який виконує роль і наповнювача і стабілізатору та однозамісним фосфатом алюмінію, де у якості вогнетривкого наповнювача використали графіт мелений для підвищення термостійкості і якості форм [80,81].

У рамках стабілізації параметрів процесу виготовлення форм та стрижней за рахунок зменшення залежності технологічних властивостей вихідних матеріалів, авторами [79] запропонована самотвердіюча суміш, до якої входять вогнетривкий наповнювач на основі обпаленого оксиду магнію,

який попередньо оброблений поверхнево-активною речовиною аніоноактивного або неіоногенного класу у кількості 0,05-0,2 мас.% від матеріалу і ортофосфорну кислоту. Ортофосфорна кислота відрізняється тим, що, з метою скорочення часу набрання міцності, підвищення міцності після отвердження, зниження обсипальності форм і стрижней, а також поліпшення технологічних властивостей суміші за рахунок їх стабілізації, суміш додатково містить водний розчин двооксиду кремнію.

Відомо, що з метою підвищення живучості суміші, підвищення міцності стрижней і форм на завершальному етапі затвердіння, зниження обсипальності, у суміші у якості зв'язуючого використовують матеріал на основі оксиду металу з валентністю, рівною 2, матеріал на основі ортофосфорної кислоти і гліцерин [82].

Проте, наряду, з хорошими технологічними властивостями, такі ХТС, мають істотний недолік - до складу розроблених сумішей входить дорогий плавлений магнезит [65, 70], тому були проведені дослідження по заміні його дешевшим і менш дефіцитнішим отверджувачем.

Результати аналізу літературних та патентно-ліцензійних джерел показав, що у магнійфосфатних сумішах з використанням у складі металургійного магнезиту, суттєвим недоліком є нестабільність їх властивостей. Це зумовлено змінами концентрації домішки СаО і надмірною хімічною активністю MgO, що перешкоджає використанню стабілізуючих засобів. Ці чинники особливо сильно проявляються при низькій концентрації активного компонента в системах. У виробничих умовах також виникають причини, що додатково знижують стабільність властивостей таких сумішей, - коливання температури і вологості довкілля, - температури формувального піску та ін. Автори роботи [65,70,78] вважають, що зважаючи на вищевикладене заміну плавленого магнезиту металургійним для сумішей розглянутих варіантів не можна вважати технічно доцільною. У випадках же виготовлення великих і складних виливків така заміна практично неможлива.

Високі фізико-механічні і технологічні властивості залізо- і магній фосфатних сумішей (див. табл. 1.3) дозволяють говорити про перспективність застосування фосфатних ХТС для форм і стержнів середніх і великих сталевих та чавунних виливків натомість ХТС з синтетичними смолами і рідким склом.

Також відомо застосування у складах ХТС алюмовмісного матеріалу, наприклад, бокситу, шамоту та інше. [83-86].

Слід також відзначити, що розробка і застосування в ливарному виробництві високовогнетривких холодно-твердіючих зв'язуючих і сумішей зумовлено не лише необхідністю їх більш широкого застосування для отримання форм і стержнів для сталевих виливків, але і для заміни ними вогнетривкої цеглини у ківшах, міксерах і плавильних агрегатах [87, 88]. Розробка і їх застосування в ливарному виробництві ускладнюються тим, що зв'язуючі і суміші повинні мати специфічні властивості. Для цього потрібно враховувати наступні фактори:

- надійна і доступна сировинна база;
- нешкідливість газів, що виділяються, при приготуванні і експлуатації єднальних, сумішей;
- легка регенерація, тобто можливість без значних капітальних і енергетичних витрат розділяти їх компоненти;
- вогнетривкість і термостійкість  $\geq 1300^{\circ}\text{C}$ ; низька залишкова вологість;
- можливість багатократного використання основи терпкого;
- зв'язуючі і суміші при виготовленні з них форм і стрижнів після заливки рідким металом і охолодження виливків повинні мати низьку залишкову міцність (легко вибиватися). Таким вимогам задовольняють зв'язуючі і суміші на кварцовій основі, включаючи залізо- і магнієвмісні речовини і ортофосфорну кислоту. Проте широкому поширенню цієї технології перешкоджають ті ж недоліки (обмеженість сировинної бази залізо- і магнієвмісних матеріалів, нестабільність їх хімічного і

гранулометричного складів, висока вартість тощо), що і для металофосфатних ХТС.

Комплексною оцінкою структурування формувальних та стрижневих сумішей зазвичай є показники їх властивостей. У роботі [89] встановлені функціональні зв'язки між такими властивостями сумішей, як обсипальність, крихкість, міцність, роботою вибивання виливків з форм та стрижнів з виливків і рядом параметрів і властивостей структурованих формувальних і стрижневих сумішей, які були визначені на зразках за загальноприйнятими методиками. Однак, для підвищення точності прогнозування властивостей сумішей, отримані дані вимагають конкретизації у частині встановлення абсолютних величин безрозмірних величин параметричних критеріїв стосовно способу структурування сумішей і умов їх використання, зокрема для таких показників як обсипальність, міцність та газопроникність, що на сьогодні відсутнє.

Для виготовлення формувальних та стрижневих ХТС з ПТП важливим фактором є хімічна активність компонентів суміші та утворення фосфатних зв'язок при кімнатній температурі без нагріву суміші. Важливо встановити які реакції протікають на кордоні контакту  $\text{H}_3\text{PO}_4$  з ПТП, які використовуються у сумішах з активними компонентами ПТП. Відомо, що по відношенню до оксидів, хімічна активність  $\text{H}_3\text{PO}_4$  зростає у відповідності з наступним рядом спрощеного виду [90, 91]:



Виходячи з викладеного вище слід зазначити, що відносно до холодно-твердіючих фосфатних сумішей з ортофосфорною кислотою, доцільно запровадити показник технологічної активності. Тобто ряд хімічної активності слід доповнити показником питомої площі поверхні використовуваного пилу.

За температурними умовами прояву в'язучих властивостей оксиди можна поділити на наступні групи [92, 93]:

1. В'язучі властивості проявляються тільки при нагріванні до 100-400°C ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ).
2. В'язучі властивості проявляються при кімнатній температурі:
  - а) необпалені ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuO}$ );
  - б) попередньо обпалені при 1100 – 1200°C ( $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ).
3. Реакція оксиду з ортофосфорною кислотою протікає дуже бурхливо, в результаті чого утворення тверднучих структур неможливо ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MnO}$ ).

Змінити швидкість хімічної реакції можливо, заміною оксидів гідрооксидами або фосфатами. Заміна оксидів гідрооксидами у фосфатних системах також дозволяє збільшити прояв в'язучих властивостей і отримати ефект твердіння при кімнатній температурі у оксидів, які твердіють тільки при нагріванні.

Строки захоплення вогнетривких матеріалів також можна збільшити, підвищуючи ступінь нейтралізації ортофосфорної кислоти або укрупнюючи зерна матеріалу. Так, зі збільшенням ступеня нейтралізації алюмофосфатних зв'язок і збільшенням розміру зерен електроплавлених магнезитів тривалість їх захоплення збільшується, а температура знижується. Таким чином, регулюванням активності фосфатних зв'язок, можна суттєво впливати на функціональні залежності структурованих сумішей.

Результати науково-технічного та патентно-ліцензійного і літературного пошуку по темі «Формувальні і стрижневі металофосфатні ХТС» показали обмеженість джерел інформації по можливій заміні дефіцитних і дороговартісних компонентів металофосфатних ХТС вторинними матеріалами - доступними і недорогими. Звертає на себе увагу і той факт, що серед рекомендованих складів металофосфатних ХТС не

зустрічаються склади, що включають металевий пил, що містить в основі оксиди алюмінію або кремнію.

Найбільш перспективними ПТП для виготовлення ХТС є ПТП електрометалургійних виробництв, який дозволяє структурувати суміші при кімнатній температурі без використання каталізаторів або додаткових речовин-отверджувачів. Тим не менш, на сьогодні інформація щодо використання таких ПТП, механізму структурування сумішей, їх властивостей, вплив глинистої складової кварцових пісків, мінералогічного, хімічного та дисперсного складу ПТП на процес та результат структурування сумішей відсутня, не встановлено оптимальну концентрацію водного розчину ортофосфорної кислоти, умови структурування сумішей з такими ПТП при кімнатній температурі, що забезпечує можливість отримання ХТС з регульованими технологічними властивостями, стосовно вимог цього виробництва.

Крім того, на сьогодні відсутня завершеність досліджень впливу ПТП електрометалургійних виробництв та ортофосфорної кислоти на якість виливків, в тому числі з високоманганової сталі.

#### 1.4 Мета і завдання дослідження

Метою роботи є розробка наукових основ створення складів фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що містять пилоподібні відходи електрометалургійних виробництв України і забезпечують потрібний рівень якості виливків, у тому числі, з високоманганової сталі.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані наступні задачі:

1. За результатами аналізу сучасних технологій виробництва фосфатних холодно-твердіючих ливарних форм та стрижнів, науково-технічної та патентної літератури провести аналіз стану питання, визначити основні напрями вирішення поставленої у роботі мети.

2. Дослідити хімічний, гранулометричний склад, фізичні властивості ряду високодисперсних вторинних матеріалів (пилу) електрометалургійних підприємств України та механізм їх твердіння при контакті з ортофосфорною кислотою.

3. Встановити вплив хімічного складу та питомої поверхні пилу на величину технологічної активності пилу у складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей.

4. Побудувати ряд технологічної активності пилу, який додається до складу фосфатних холодно-твердіючих сумішей.

5. Встановити комплексний вплив вмісту ортофосфорної кислоти, пилу та часу витримки структурованої суміші на повітрі на її властивості, оптимізувати склад фосфатних холодно-твердіючих сумішей з пилом газовідчисток електропечей.

6. Встановити функціональну залежність між обсіпальністю структурованих фосфатних холодно-твердіючих сумішей від часу витримки їх на повітрі, величини газопроникності та міцності на стиск.

7. Дослідити вплив бентонітової глини в оптимізованому складі суміші на її міцність, живучість та якість поверхні стрижнів і ливарних форм.

8. Випробувати розроблені склади фосфатних ХТС з пилом в умовах поточного виробництва виливків зі сталі 110Г13Л промислових підприємств, дослідити якість поверхні та розмірну точність виливків.

9. Результати роботи впровадити в навчальний процес відповідної спеціальності Національної металургійної академії України.

## 1.5 Висновки

1. Аналіз сучасних складів фосфатних холодно-тверднучих сумішей, науково-технічної патентної літератури свідчить що робота, яка присвячена розробці складів фосфатних холодно-твердіючих сумішей, які отверджують

пилом техногенного походження металургійних підприємств України є актуальною

2. Аналіз відомих складів та способів структурування фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що застосовують, показав що найчастіше у вітчизняних ливарних цехах використовують залізо- і магнієвмісні ХТС.

3. В результаті аналізу літературних і патентних джерел встановлено, що для виробництва виливків загальномашинобудівного призначення формувальні та стрижневі суміші повинні мати такі показники властивостей: міцність не менше 1МПа, газопроникність не менше 100 од, обсипальність не більше 0,2%, живучість не менше 10-15 хвилин.

4. На сьогодні відомості, що пояснюють механізм затвердіння металофосфатних композицій і перетворень у фосфатних зв'язках ХТС з ПТП, а як наслідок - можливість отримання ХТ4С з регульованими технологічними властивостями, стосовно вимог ливарного виробництва відсутні.

4. Відсутні дані про структурування систем «ПТП-ортофосфорна кислота» для пилу техногенного походження і який може бути використано в складах ХТС.

5. Відсутні дані про комплексний вплив пилу техногенного походження і ортофосфорної кислоти на властивості сумішей, які структуровані при кімнатній температурі.

6. Дані про структурування фосфатних сумішей носять фрагментарний характер.

7. На підставі результатів проведеного аналізу сформульована мета і поставлені завдання досліджень.

## РОЗДІЛ 2

### ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В роботі були використані наступні вихідні матеріали:

- пісок кварцовий марки 1K<sub>3</sub>O<sub>3</sub>016 (ГОСТ 2138-91);
- бентонітова глина марки С2 (ГОСТ 3226-93);
- вода водопровідна;
- ортофосфорна кислота (ГОСТ 6552-80);
- пил аспіраційних апаратів та мультициклонів металургійних

підприємств України.

#### 2.1 Методика приготування формувальних сумішей та виготовлення циліндричних зразків на іспити

Масу визначали на електронних вагах з точністю 0,1 г. Щільність водного розчину ортофосфорної кислоти визначали з використанням набору ареометрів АСП-3. Час визначали електронним годинником з точністю 1 хв.

Для приготування суміші готували наважки вихідних матеріалів, зважуючи х з похибкою не більше 1 г. Змішування наважок проводили в лабораторних бігунах. Маса суміші одного замісу - 3 кг.

Змішування наважок у бігунах проводили наступним чином.

В бігуни вводили наважку кварцового піску, вмикали бігуни та через 1 хвилину порційно додавали в кварцовий пісок наважку води. Через 5...7 хвилин змішування в бігуни порційно вводили наважку відповідного пилу та продовжували змішування ще 5...10 хвилин. По завершенню вказаного часу у зволожену суміш додавали наважку ортофосфорної кислоти і перемішували ще 5...7 хвилин після чого приготовану суміш видаляли з бігунів.

Виготовлення циліндричних зразків (Ø50×50 мм) на вимірювання обсипальності, міцності при стиску, газопровідності тощо проводили шляхом

ущільнення дослідної суміші у відповідній гільзі трьома ударами лабораторного копра мод. 5033А.

Для ущільнення використовували виключно суміші безпосередньо після їх приготування в бігунах.

У разі виготовлення циліндричних зразків ( $\varnothing 50 \times 50$  мм) на визначення за міцністю при стиску без присутності у складі суміші ортофосфорної кислоти порядок її приготування аналогічний описаному вище.

Після ущільнення зразок з гільзи вилучали через 24 години з моменту завершення його ущільнення та проводили його сушіння надвисоким мікрохвильовим випромінюванням упродовж 4 хвилин в печі з потужністю магнітрону 700 Вт та частотою випромінювання 2,45 ГГц.

## 2.2. Методика визначення якісного рівня хімічної та технологічної активності пилу по відношенню до ортофосфорної кислоти

Для визначення якісного рівня хімічної та технологічної активності пилу по відношенню до ортофосфорної кислоти використовували зразки циліндричної форми ( $\varnothing 50 \times 50$  мм) суміші які готували відповідно до п. 2.1 та до складу яких входили (за масою): 95% кварцового піску, 5% пилу, 4% (понад 100% твердих матеріалів), водний розчин ортофосфорної кислоти з концентрацією 60%.

За критерій оцінювання хімічної та технологічної активності пилу по відношенню до ортофосфорної кислоти було прийнято міцність при стиску сумішей, яку вимірювали через 3 години з моменту закінчення ущільнення суміші у гільзі.

За результатами досліджень складали систему лінійних рівнянь до складу яких входила масова частка основних оксидів металів, що присутні у пилах у чистому вигляді та у складі мінералів, а також питома поверхня пилів. За величину хімічної та технологічної активності пилу прийнято

величину коефіцієнтів узагальненого рівняння, які розраховували за методом Крампа для системи лінійних рівнянь..

### 2.3. Визначення живучості сумішей

У якості показника живучості сумішей прийнято час їх витримки на повітрі при кімнатній температурі у шарі товщиною 5...60 мм структуровані зразки яких (Ø50×50 мм) через 3 години з моменту структурування досягали міцності на стиск не менше 1 МПа.

### 2.4 Визначення питомої поверхні пилу

Питому поверхню дослідних пилів визначали за ГОСТ 310.2-85 на поверхньомірі мод. Т-3. Розрахунок площі питомої поверхні проводили за формулою:

$$S = A\sqrt{\tau}, \quad (2.1)$$

де  $A$  – коефіцієнт, який залежить від питомої ваги матеріалу;

$\tau$  – час проходження повітря через наважку матеріалу, с..

### 2.5 Визначення газопроникності та газотвірної здатності структурованої формувальної суміші

Газопроникність сумішей визначали відповідно до ГОСТ 23409.6-78 за методом пропускання повітря кімнатної температури через циліндричний зразок (Ø50×50 мм) випробуваної суміші з використанням приладу мод. 04315. За результатами випробувань величину газопроникності ( $G$ ) розраховували за формулою:

$$\Gamma = \frac{V \cdot h}{F \cdot p \cdot \tau}, \quad (2.2)$$

де  $V$  – об'єм повітря, що пройшло через зразок, м<sup>3</sup>;

$h$  – висота зразка, м;

$F$  – площа поперечного перерізу зразка, м<sup>2</sup>;

$p$  – тиск повітря перед зразком, Н/м<sup>2</sup>;

$\tau$  – тривалість проходження через зразок повітря, с.

Газотвірну здатність структурованої формувальної суміші визначали за ГОСТ 23409.12-78 на зразках сумішей масою 1,5...2,2 г які нагрівали з 20 до 970 °С.

## 2.6 Визначення текучості формувальної суміші за Г.М.Орлова

Текучість суміші визначали за ГОСТ 237409.17-78 для чого в металеву гільзу насипали досліджувану суміш та за трьома ударами лабораторного копра мод. 5033а ущільнювали її. Після ущільнення гільзу встановлювали на виштовхувач і за допомогою твердоміру мод. 04412А вимірювали твердість зразка в точці А. Після цього виштовхувач видаляли з суміші і вимірювали її твердість в точці В відповідно до схеми на рис. 2.1.

Текучість (Т) суміші у відсотках розраховували за формулою:

$$T = \frac{H_A \cdot 100}{H_B}, \quad (2.3)$$

де  $H_A$  – твердість зразка в тоці А;

$H_B$  – твердість зразка в точці В.

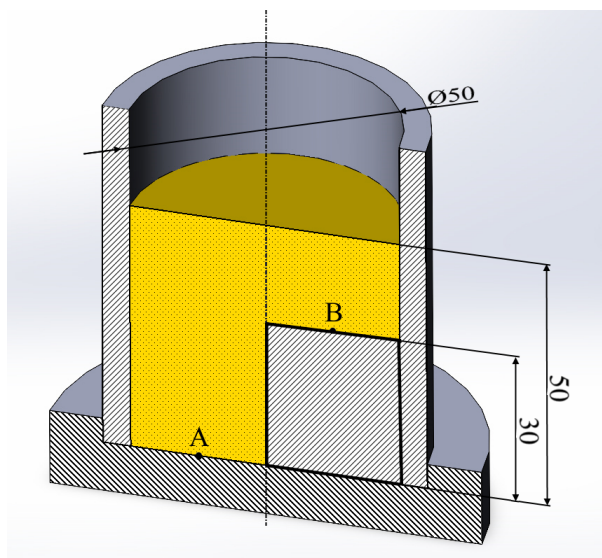


Рисунок 2.1 – Схема до виміру твердості поверхонь ущільненої суміші

## 2.7 Визначення міцності на стиск та обсипальності структурованої суміші

Визначення міцності на стиск структурованої суміші проводили за ГОСТ 23409.7-78, зразки (Ø50×50 мм) якої випробували при кімнатній температурі. Випробування проводили на приладі мод. 04416.

Межу міцності на стиск суміші розраховували за формулою:

$$\sigma_{ст} = \frac{P}{F}, \quad (2.4)$$

де  $P$  – найбільше навантаження, встановлене при випробуванні зразка, МН;

$F$  – площа поперечного перерізу зразка, м<sup>2</sup>.

Обсипальність структурованої суміші розраховували за результатами досліджень для яких використовували прилад мод. 04812 та зразки сумішей Ø50×50 мм. Величину обсипальності ( $Об$ , % за масою) розраховували за формулою:

$$Об = \frac{m - m_1}{m} 100, \quad (2.5)$$

де  $m$  – маса зразка до випробування, г;

$m_1$  – маса зразка після випробування через 1 хвилину, г.

## 2.8 Визначення фазового, мінералогічного, хімічного складу та щільності пилу

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою установки «ДРОН-2.0» з Со-Си антикатодом. Ідентифікацію кристалічних фаз проводили за допомогою рентгенографічної та спектральної картотеки [94, 95].

Рентгенофазовий аналіз проводили на зразках сумішей пилу та 60%-го водного розчину ортофосфорної кислоти при масовому співвідношенні пилу до водного розчину 2:1. До моменту проведення досліджень суміші витримували на повітрі упродовж 10 діб при кімнатній температурі.

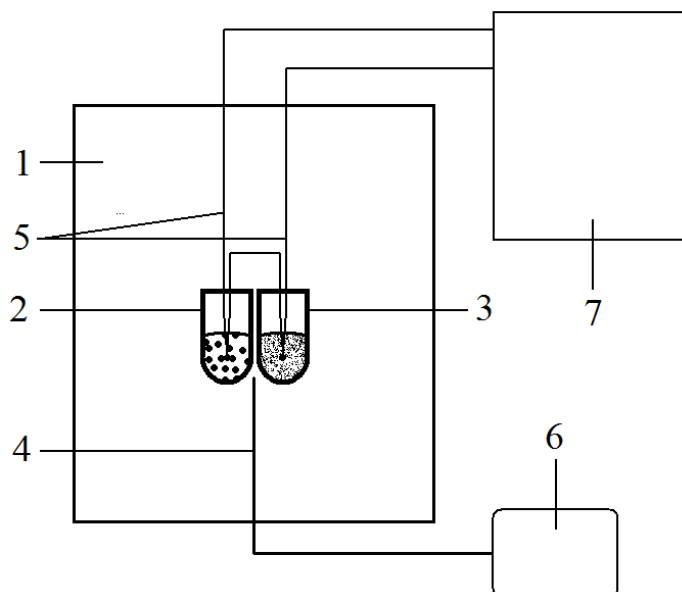
Мінералогічний склад пилу визначали за результатами петрографічних досліджень на рудному мікроскопі Полам Р-312.

Перетворення, що проходять при нагріванні пилу досліджували за результатом диференціально-термічного аналізу який проводили на пристрої за схемою на рис. 2.2.

В дослідженнях в якості еталонного матеріалу використовували пил шамоту. Маса кожної наважки складала 1,5 г. Швидкість підвищення температурі в печі – 10...30 °С/хв.

Визначення хімічного складу пилу проводили за ГОСТ 5382-91.

Насипну щільність пилу визначали за ГОСТ 23409.13-78, удавану щільність визначали пікнометричним методом за ГОСТ 2211-65.



- 1 – робоча камера печі; 2 – кварцова ємність з пилом шамоту;  
 3 – кварцова ємність з досліджуваним пилом;  
 4 – хромель-алюмелева термопара для вимірювання температури в печі;  
 5 – хромель-алюмелева термопара для вимірювання температури в наважках  
 пилу; 6 – електронний потенціометр; 7 – самописець ДТА

Рисунок 2.2 – Схема пристрою для проведення диференціально-термічного аналізу пилу

## 2.9 Визначення шорсткості поверхні та розмірів виливка

Шорсткість поверхні виливків та їх габаритні розміри визначали на виливку-представнику «Топоркова проба».

Шорсткість поверхні виливків вивчали на профілометрі мод. 107622 з комп'ютерною обробкою отриманих даних та побудови профілограм. Для вимірювань параметрів шорсткості литу поверхню виливків попередньо очищали механічною металевою щіткою від залишків формувальної суміші.

Розміри виливків визначали за результатами вимірювань електронним штангенциркулем з точністю 0,01 мм.

## 2.10 Статистична обробка експериментальних даних

Статистичну обробку експериментальних даних здійснювали за методиками робіт [96...100]. Визначення помилки експерименту проводили розрахунком мінімально припустимої кількості проведення кожного дослідження для чого використовували коефіцієнт варіації ( $V'$ , %), задану величину відносної помилки (при величині довірчої ймовірності 0,95) і номограму на рис. 2.3 з роботи [101].

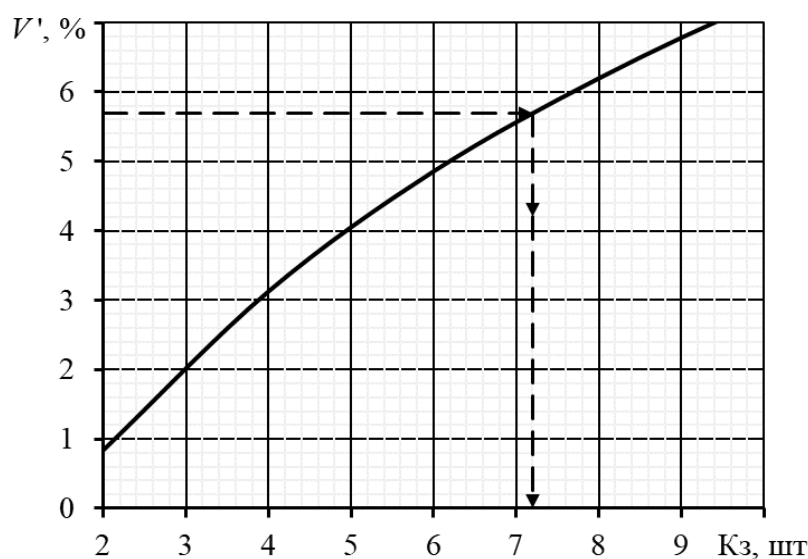


Рисунок 2.3 – Номограма для визначення мінімальної кількості зразків

Величину  $V'$  розраховували за формулою:

$$V' = 100 \cdot \sigma \cdot \bar{x}^{-1}, \quad (2.6)$$

де  $\sigma$  – середнє квадратичне відхилення величини визначаємого параметру;

$\bar{x}$  – середнє арифметичне значення розподілу величини визначаємого параметру.

Середнє арифметичне значення розподілу величини  $x$  розраховували за формулою:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n) \cdot n^{-1}, \quad (2.7)$$

де  $x_1, x_2, \dots, x_n$  – значення вимірів;

$n$  – число вимірів.

Середнє квадратичне відхилення ( $\sigma$ ) величини  $x$  розраховували за формулою:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (2.8)$$

Значення, що визначали за формулою 2.8, використовували при графічному представленні результатів досліджень у вигляді полухрестів похибок.

## 2.11 Оптимізація складів фосфатних холодно-твердіючих сумішей

Оптимізацію проводили за планом Г. Шефе шляхом визначення коефіцієнтів математичної моделі яка є поліномом неповного третього ступеня виду:

$$Y = \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_3 \cdot x_3 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + \beta_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + \beta_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + \beta_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3, \quad (2.9)$$

$$\beta_1 = \xi_1, \quad \beta_{ij} = 4 \cdot \xi_{ij} - 2 \cdot \xi_i - 2 \cdot \xi_j,$$

$$\beta_{123} = 27 \cdot \xi_{123} - 12 \cdot (\xi_{12} + \xi_{13} + \xi_{23}) + 3 \cdot (\xi_1 + \xi_2 + \xi_3),$$

де  $\xi_i, \xi_j, \xi_{ij}, \xi_{123}$  – результати експериментальних дослідів в точках симплексних решіток за планом Г. Шефе;

$x$  – кількість досліджуваного матеріалу в складі (за масою) суміші, величина якої розрахована відповідно до схеми симплексної решітки на рис. 2.4.

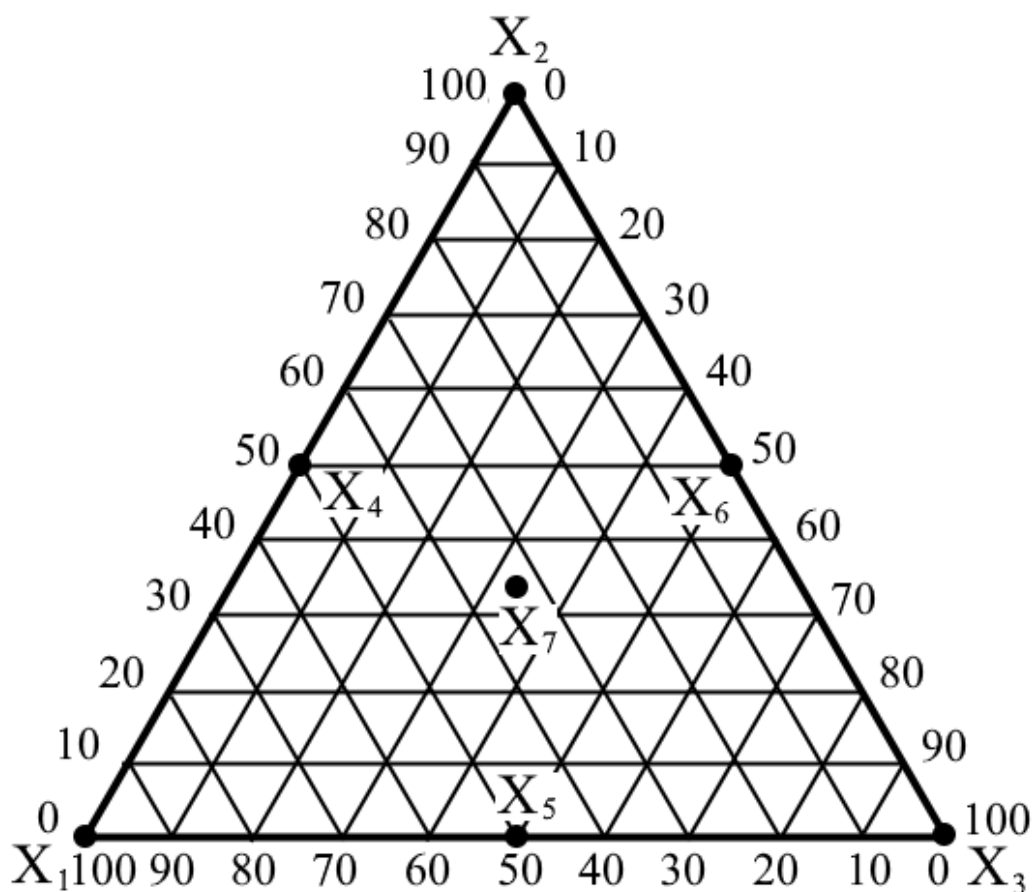


Рисунок 2.4 – Симплексна решітка за планом Г. Шефе

Після розрахунку величин коефіцієнтів у формулі 2.9 на симплексні решітки наносили відповідні ізолінії змін величин параметрів оптимізації. На отриманих решітках штрихуванням виділяли ланки незадовільних величин параметрів сумішей за якими проводили оптимізацію.

Після цього ці решітки накладали одну на одну і визначали поверхню решітки яка не мала штрихування – тобто відповідала оптимальним

значенням вмісту у складі суміші пилу (сумішей пилів) та ортофосфорної кислоти.

Чисельні значення величин оптимізованого складу (% за масою) розраховували з допомогою ключа симплексних решіток.

## 2.12 Висновки

1. У дослідженнях використані стандартні і загальноприйняті методи, оснащення, прилади, апаратура, вимірювальний інструмент, методи статистичної обробки експериментальних даних і оригінальні методики, що дозволили встановити об'єктивну зв'язок між досліджуваними параметрами.

2. На основі загальноприйнятих методів досліджень розроблена оригінальна методика визначення якісної величини хімічної та технологічної активності пилу техногенного походження, що дозволило розширити відомий ряд хімічної активності оксидів металів по відношенню до ортофосфорної кислоти, а також запропонувати і обґрунтувати ряд технологічної активності пилу в складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей.

3. Оригінальна методика підготовки сумішей пилу, води і кварцового піску дозволила вперше оцінити вплив виду пилу на їх структурування без використання ортофосфорної кислоти.

4. На основі даних про мінералогічний і хімічний склад пилу, а також даних рентгенофазового аналізу встановлено продукти хімічної взаємодії компонентів пилу і ортофосфорної кислоти, що дозволило провести науково-обґрунтований вибір пилу найбільш придатних для виготовлення ливарних форм і стрижнів.

5. Використання симплекс-планування за методом Г. Шефу дозволило оптимізувати склад сумішей з пилом техногенного походження і забезпечити

отримання виливків з високоманганової стали з заданим рівнем якості поверхні і розмірів.

### РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПИЛОВИДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ В УКРАЇНІ

В роботі досліджували пил газовідчистки:

- виробництва феросиліцію (ПГВФ) (підприємство ВАТ «Стахановський завод феросплавів», м. Стаханов);
- виробництва нормального електрокорунду (ПГПНЕ) (підприємство ПрАТ «Запорізький абразивний комбінат», м. Запоріжжя);
- дроблення бокситу (ПАУДБ) (підприємство ПрАТ «Запорізький абразивний комбінат», м. Запоріжжя);
- спікання бокситу (ПБМЦ) (підприємство ПрАТ «Запорізький абразивний комбінат», м. Запоріжжя);
- виробництва силіко- і феромарганцю (ГАС-2, ГАС-3) (підприємство АТ «Нікопольський завод феросплавів», м. Нікополь).

Оскільки пили мають високу питому площу поверхні, то на міцність структурованої суміші може впливати і гідратаційна активність пилу. У роботах [102, 103], досліджуючи в'яжучі властивості цементів, О. В. Волженський зі співавторами встановили, що міцність на стиск зразків цементу прямо пропорційна концентрації в них гідратів новоутворень які формуються в результаті гідродеструкції найтоншої фракції його мінералів.

Виходячи з цього припустили, що у формуванні міцності фосфатних пилевмісних сумішей основним фактором є технологічна активність пилу, в яку входять хімічна і гідратаційна складові.

За даними [104] при діаметрі частинок менше 2 ... 3 мкм і температурі до 70 °С при контакті з водою кремнезем частково розчиняється з утворенням гідратованих форм. Така взаємодія повністю припиняється при діаметрі часток 20 ... 30 мкм. При цьому, на швидкість розчинення частинок

сильно впливає не тільки їх радіус, а і присутність іонів Al та в меншій мірі – іонів Fe (III).

Ймовірно, що подібні форми хімічних сполук притаманні і оксидам марганцю. Як результат, такі пилу в складі сумішей з водою, але без ортофосфornoї кислоти, після закінчення їх сушіння на повітрі повинні призводити до їх структурування, тобто додавати суміші певної міцності.

У зв'язку з тим, що для формувальних та стрижневих сумішей на сьогодні відсутнє поняття гідратаційної активності та, відповідно, відсутні відомості що до її величини та методики її визначення, гідратаційну активність пилу оцінювали за величиною міцності структурованої водою суміші при стиску.

Зразки  $\varnothing 50 \times 50$  мм виготовляли шляхом ущільнення суміші на лабораторному копрі. Міцність зразків визначали через 24 години з моменту їх виготовлення і сушіння на повітря з подальшим досушуванням мікрохвильовим випромінюванням протягом 3 хвилин в НВЧ-печі з потужністю магнетрона 700 Вт. До складу випробуваних сумішей входили (за масою): кварцовий пісок (95%), пил (5%), вода (4%) понад 100% твердих компонентів. Результати вимірювання міцності зразків при стиску представлено гістограмі рис. 3.1.

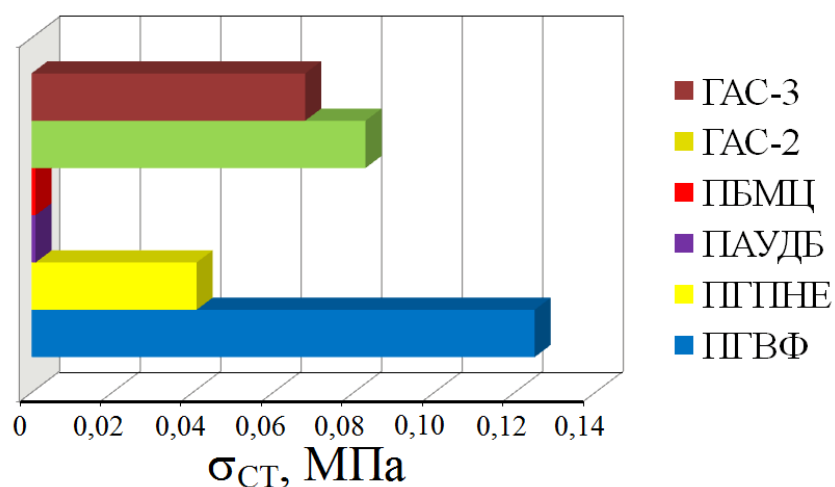


Рисунок 3.1 – Гістограма міцності зразків пилу отверджених водою при стиску

Аналіз даних гістограми на рис. 3.1 свідчить про те, що у пилу ПГВФ, ПГПНЕ, ГАС-2 і ГАС-3 гідратаційна складова досить висока. У свою чергу, з цього випливає, що при використанні водного розчину ортофосфорної кислоти суміші з цими пилями повинні характеризуватися або високої залишкової міцністю, або високою інтенсивністю підвищення міцності в результаті одночасного проходження двох типів хімічних реакцій, наприклад, між оксидами марганцю і водою, а також оксидами марганцю і ортофосфорної кислотою.

### 3.1 Пил газовідчистки виробництва феросиліцію (ПГВФ)

Колошниковий газ, що виникає при виробництві феросиліцію очищують від пилу фільтрацією. Такий пил (мікрокремнезем) – дисперсний матеріал світло-сірого кольору з вологістю ~1% (за масою). Форма часток пилу виключно сферична [105...107]. Тобто, за класифікацією [108, 109] такий пил відносять до тонких полідисперсних сферичних порошків.

Хімічний склад ПГВФ за результатами досліджень 7 зразків пилу виробництва феросиліцію на СФЗ наведено в табл. 3.1[110-114].

Таблиця 3.1 – Хімічний склад ПГВФ (% за масою)

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO           | MgO           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | C             | S             | в.п.п.        |
|------------------|--------------------------------|---------------|---------------|--------------------------------|-------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|
| 79,21-<br>95,70  | 1,80-<br>8,60                  | 0,40-<br>2,61 | 0,51-<br>1,30 | 0,22-<br>4,53                  | 0,69-<br>0,71     | 1,11-<br>1,43    | 0,91-<br>1,04 | 0,17-<br>0,21 | 1,73-<br>2,31 |

Примітка: в.п.п. – втрати після прожарювання

За результатами дворічних досліджень показників, які наведені в табл. 3.1, слідує, що хімічний склад ПГВФ не є постійним, змінюється у зазначених в табл. 3.1 межах і залежить від умов та режиму плавки,

сировини, яка використовується, марки феросиліцію, який виплавляється, тощо.

Результати ситового аналізу ПГВФ наведено на рис. 3.2, де точка А – розмір зерна на 0,1% точці кривій розподілу  $d_{s0,1}$  (не більше), В – розмір зерна на 3% точці кривій розподілу  $d_{s3}$  (не більше), С – розмір зерна на 50% точці кривій розподілу  $d_{s50}$  (не більше), D – розмір зерна на 94% точці кривій розподілу  $d_{s94}$  (не більше), E – розмір зерна на 95% точці кривій розподілу  $d_{s95}$  (не більше).

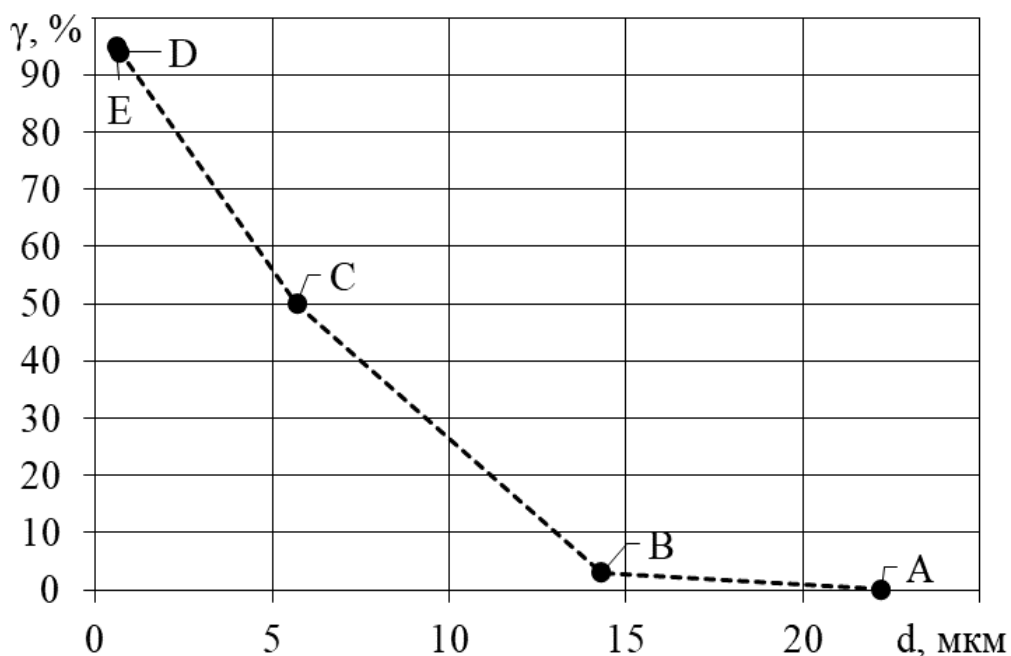


Рисунок 3.2 – Гранулометричний склад ПГВФ

З аналізу даних рис. 3.2 слідує, що переважною фракцією у ПГВФ є фракція –  $(1...3) \cdot 10^{-6}$  м. За результатами вимірювань питома поверхня (ПП) досліджених зразків ПГВФ дорівнює  $20,7...22,1 \text{ м}^2/\text{г}$ , модуль крупності 3,16, насипна щільність  $663 \pm 12 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Рівень гідратаційної складової активності ПГВФ (див. рис. 1), у цьому пилу достатньо великий і досягає  $\sigma_{CT}=0,125 \text{ МПа}$ .

Результати рентгенофазового і диференціального термічного аналізів (ДТА) ПГВФ надано на рис. 3.3 та рис. 3.4 відповідно.

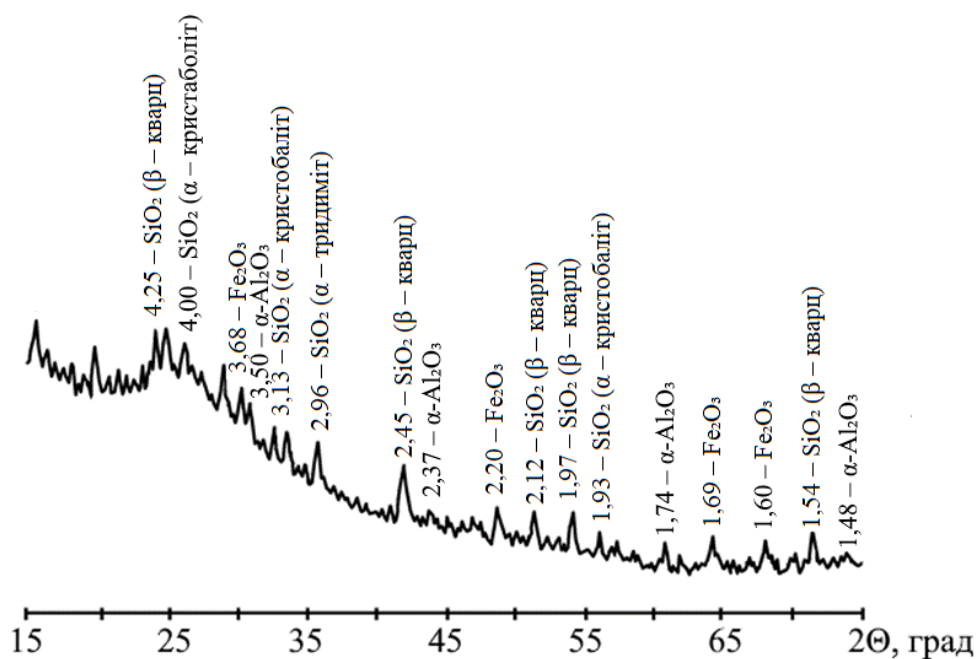


Рисунок 3.3 – Рентгенівська дифрактограма пилу ПГВФ

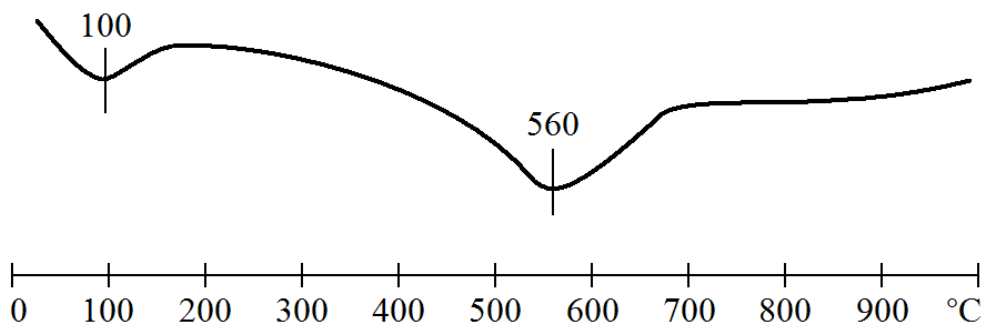


Рисунок 3.4 – Крива ДТА ПГВФ (нагрівання)

Характеристичні піки рентгенограми ПГВФ (див. рис. 3.3) свідчать про наявність в частках пилу  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ендотермічний ефект за температури 100 °C (див. рис. 3.4) свідчить про наявність у пилу води, а ендотермічний ефект при 560 °C пов'язаний з поліморфним перетворенням  $\text{SiO}_2$  з  $\alpha$  до  $\beta$  – модифікації, а також переходом магемиту у гематит [95, 115].

Мікроструктуру часток ПГВФ надано на рис. 3.5.

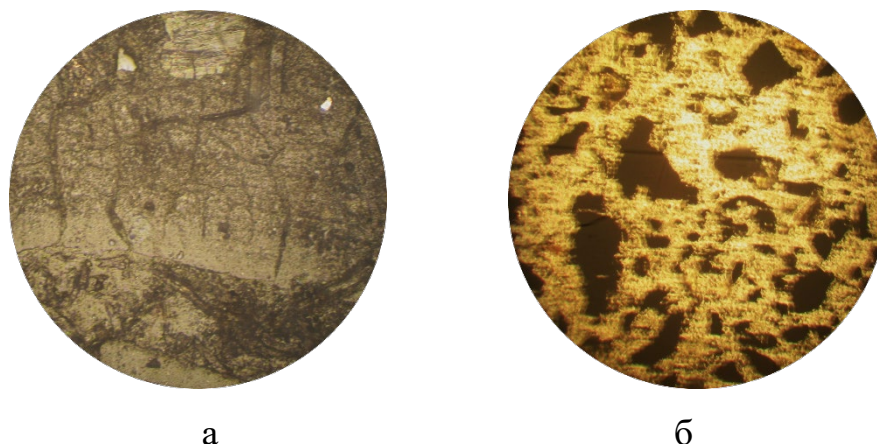


Рисунок 3.5 – Мікроструктура полірованого аншліфа ПГВФ у відбитому світлі (а) та у світлі, що проходить (б), ніколі паралельні,  $\times 700$

Аналіз зображень на рис. 3.5 показує, що мікроструктура ПГВФ характеризується наявністю зерна гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) – з відбивною здатністю  $R \cong 25$  та червонуватими внутрішніми рефlekсами.

Після змішування пилу з ортофосфорної кислотою структура суміші аморфно-кристалічна в складі якої за даними рентгенофазного аналізу (див. рис. 3.6) спостерігаються фази:  $\text{SiO}_2$  – кварц,  $\text{SiO}_2$  – кристобаліт,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  та солі, що володіють в'язучими властивостями –  $\text{AlPO}_4$  і  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ .

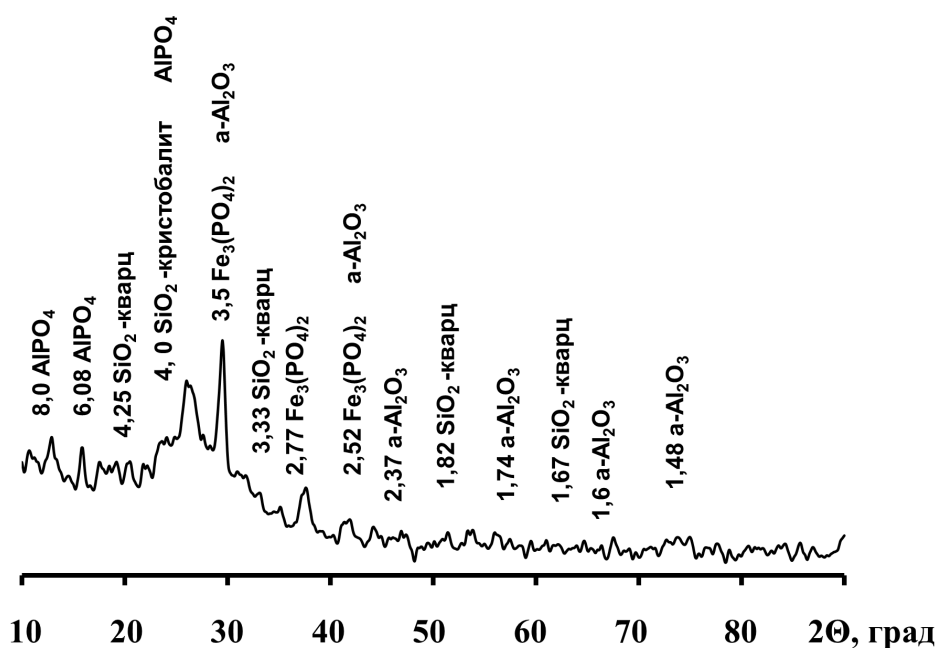


Рисунок 3.6 – Рентгенівська дифрактограма ПГВФ після контакту з ортофосфорної кислотою

З викладеного виходить, що структура ПГВФ являє собою суміш кристалічних та аморфної фаз до якої входять  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{O}$ , а його технологічна активність буде складатися з хімічної активності  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та гідратаційної активності пилу – зокрема  $\text{SiO}_2$ . Виходячи з цього, найбільш вірогідними хімічно-активними компонентами ПГВФ щодо фосфорної кислоти можуть бути їх кристалічні вкраплення  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3.2 Пил газовідчистки плавки нормального електрокорунду (ПГПНЕ)

Пил газової очистки (ПГПНЕ)– дисперсний матеріал сірого кольору, з вологістю  $\sim 1,8\%$  (за масою). Частки ПГПНЕ мають переважно сферичну форму, але присутні і зерна кутової форми [95]. Досліджені пилоподібні матеріали газоовідчистки є неоднорідними полідисперсними гетерогенними системами з розмірами часток 1,5...25 мкм [116, 117].

Хімічний склад ПГПНЕ наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Хімічний склад ПГПНЕ

| ПГПНЕ | Масовий вміст, %     |                       |              |              |                |                         |      |                         |                |
|-------|----------------------|-----------------------|--------------|--------------|----------------|-------------------------|------|-------------------------|----------------|
|       | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | C    | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ |
| E1*   | 0,5                  | 0,3                   | 0,35         | 0,15         | 4,9            | 10,9                    | 48,1 | 30,0                    | 2,3            |
| E2    | 1,5                  | 0,7                   | 0,3          | 0,9          | 14,1           | 8,4                     | 38,6 | 33,1                    | 1,1            |
| E3    | 3,7                  | 1,4                   | 0,22         | 1,75         | 23,1           | 8,1                     | 13,0 | 46,0                    | 0,4            |
| E4    | 7,0                  | 2,0                   | 0,15         | 2,16         | 33,0           | 7,5                     | 11,8 | 34,9                    | 0,36           |

Примітки. \* E1 – форкамера; E2 – поле 1; E3 – поле 2; E4 – поле 3.

Результати ситового аналізу ПГПНЕ наведено на рис. 3.7, де точка А – розмір де точка А – розмір зерна на 0,1% точці кривій розподілу  $d_{s0,1}$  (не більше), В – розмір зерна на 3% точці кривій розподілу  $d_{s3}$  (не більше), С – розмір зерна на 50% точці кривій розподілу  $d_{s50}$  (не більше), D – розмір зерна

на 94% точці кривій розподілу  $d_{s94}$  (не більше), E – розмір зерна на 95% точці кривій розподілу  $d_{s95}$  (не більше).

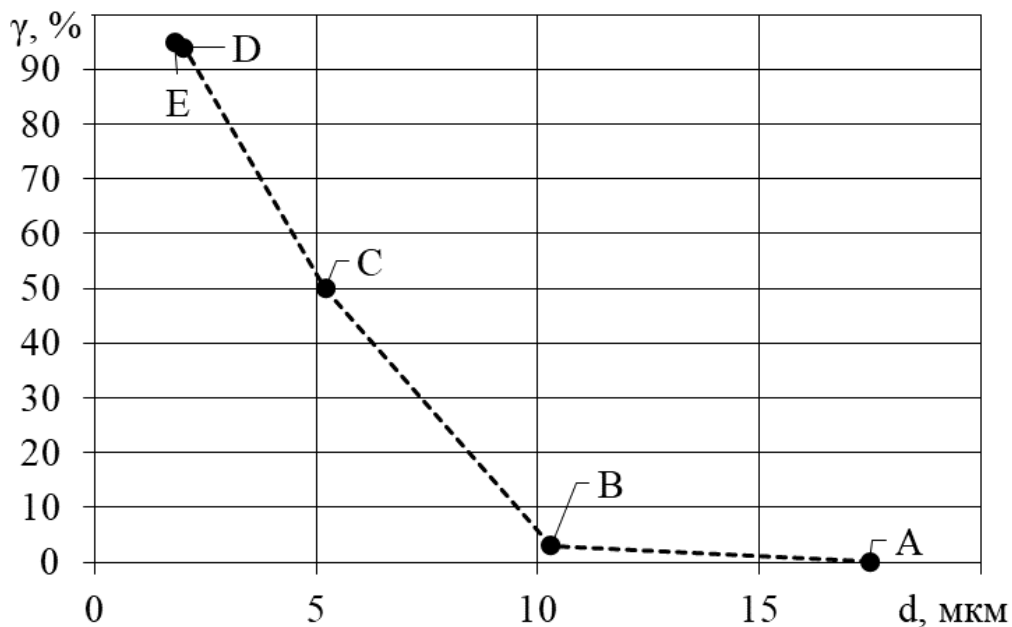


Рисунок 3.7 – Гранулометричний склад ПГПНЕ

З аналізу даних рис. 3.7 слідує, що переважною фракцією у ПГПНЕ є фракція –  $(0,1...0,315) \cdot 10^{-4}$  м. Питома поверхня досліджених зразків – 5800 м<sup>2</sup>/кг, насипна маса пилу  $617 \pm 13$  кг/м<sup>3</sup>. Рівень гідратаційної складової ПГПНЕ становить  $\sigma_{CT}=0,055$  МПа.

Рентгенівські дифрактограми пилу ПГПНЕ представлені на рис. 3.8.

З аналізу даних на рис. 3.8 витікає, що переважною фазою у складі дослідних матеріалів є корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  з характеристичними дифракційними максимумами, а супутні фази –  $\alpha$ -кварц,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Типовий вигляд мікроструктури ПГПНЕ надано на рис. 3.9.

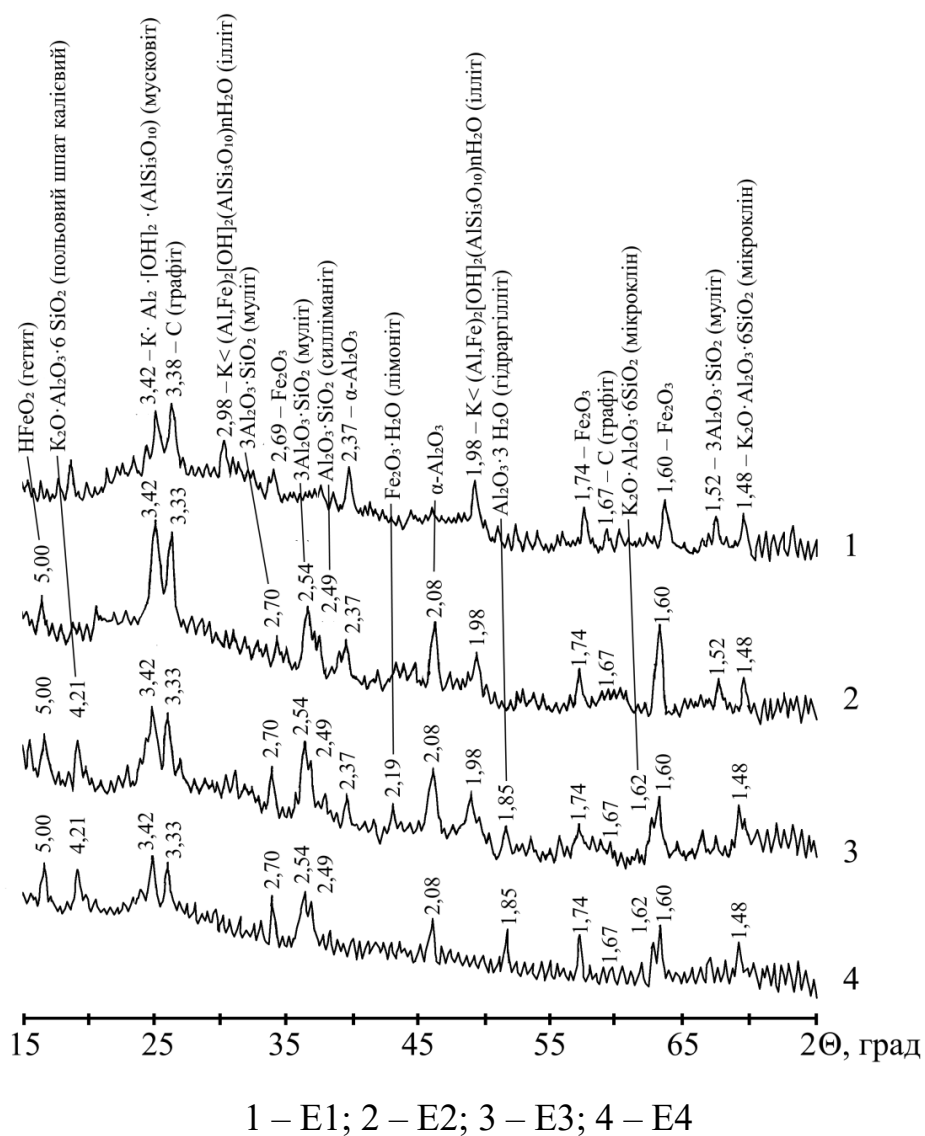


Рисунок 3.8 – Рентгенівська дифрактограма пилу ПГПНЕ

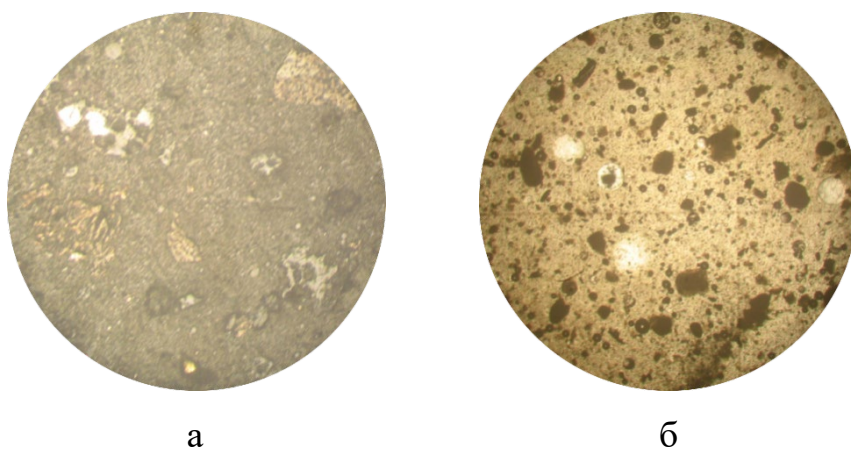


Рисунок 3.9 – Мікроструктура полірованого аншліфа ПГПНЕ у відбитому світлі (а) та у світлі, що проходить (б), ніколі паралельні,  $\times 700$

За результатами досліджень встановлено, що мікроструктура ПГПНЕ представлена наступними мінеральними фазами:

- нормальний електрокорунд (корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , шпінель  $[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}_2\text{O}_4)]$ , рутил ( $\text{TiO}_2$ )), перовскіт  $\text{CaTiO}_3$ ;
- магнетит  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  з відбивною здатністю  $R \approx 20\%$ , тілесно-сірий кольоровий відтінок,  $\text{тв} \approx 5$ , одиничні зерна ізотропену;
- гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з відбивною здатністю  $R \approx 25\%$ , червонуваті внутрішні рефлекси  $\text{тв} \approx 5-6$ ;
- гетит  $\text{FeO}(\text{OH})$  з відбивною здатністю  $R \approx 17\%$ , буруваті внутрішні рефлекси;
- зв'язка (зв'язуючий матеріал, можливо Fe-силікатне скло).

Форма кристалів: зрідка ідіоморфна (трапецієподібна), в основному скелетна, неправильної геометричної форми. У одиничних агрегатів спостерігається евтектоїдна (субграфічна) структура, сформована по типу структур розпаду твердих розчинів (у зерен пероскиту).

При дослідженні частинок у відбитому світлі встановлені одиничні кристали жовтого рудного мінералу ( $\text{тв.7}$ , ізотропен).

Рентгенівська дифрактограма ПГПНЕ після взаємодії з ортофосфорної кислотою представлена на рис. 3.10.

З аналізу рис. 3.10 випливає, що після взаємодії з ортофосфорної кислотою структура ПГПНЕ кристалічна, спостерігаються фази:  $\text{SiO}_2$ - кварц, можливо незначна кількість кристобаліту, С – графіт,  $\text{Mn}_{0.88}\text{O}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  (кальцит),  $\text{AlPO}_4$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Виходячи з цього, найбільш вірогідними хімічно активними компонентами ПГПНЕ щодо фосфорної кислоти можуть бути їх кристалічні фази  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у вигляді чистих речовин або їх сполук.

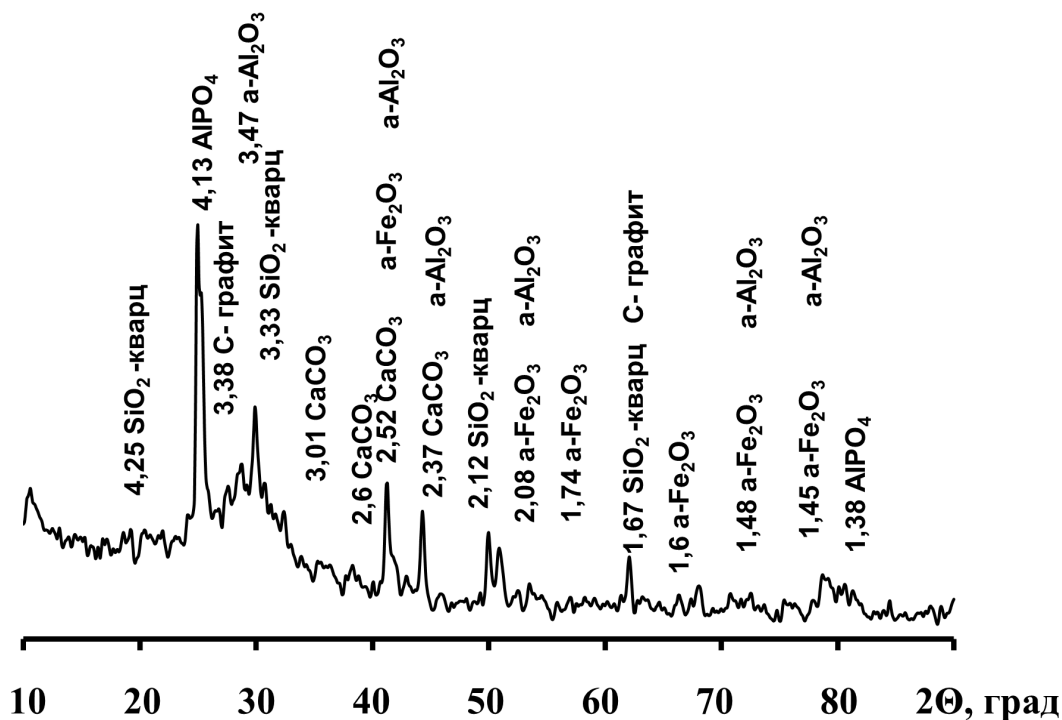


Рисунок 3.10 – Рентгенівська дифрактограмі ПГПНЕ  
після взаємодії з ортофосфорної кислотою

### 3.3 Пил з аспіраційної установки дроблення бокситу (ПАУДБ)

Пил газової очистки (ПАУДБ) – дисперсний матеріал бурого кольору, з вологістю  $\sim 2,3\%$  (за масою) [118]. Частки ПАУДБ мають переважно кутову та подовжену голчасту форму. За класифікацією [108, 109] дослідний дисперсний матеріал відносять до неоднорідних полідисперсних гетерогенних систем.

Хімічний склад ПАУДБ наведено в табл. 3.3 [118].

Таблиця 3.3 – Хімічний склад ПАУДБ

| Матеріал         | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | C   | MgO | CaO  | в.п.п.    |
|------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------|-----|-----|------|-----------|
| Масовий вміст, % | 51,1                    | 24,8                    | 4,1            | 2,7            | 1,2 | 0,3 | 0,28 | 12,5-12,8 |

Результати ситового аналізу ПАУДБ наведено на рис. 3.11, де точка А – розмір зерна на 0,1% точці кривій розподілу  $d_{s0,1}$  (не більше), В – розмір зерна на 3% точці кривій розподілу  $d_{s3}$  (не більше), С – розмір зерна на 50% точці кривій розподілу  $d_{s50}$  (не більше), D – розмір зерна на 94% точці кривій розподілу  $d_{s94}$  (не більше), Е – розмір зерна на 95% точці кривій розподілу  $d_{s95}$  (не більше).

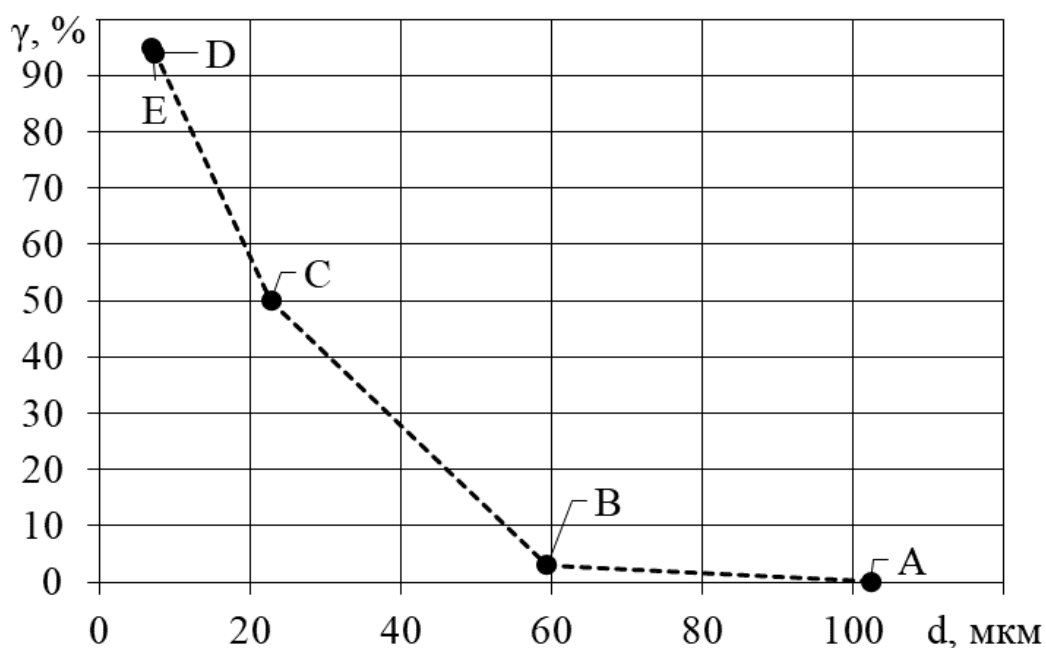


Рисунок 3.11 – Гранулометричний склад ПАУДБ

З аналізу даних рис. 3.11 витікає, що переважною фракцією у ПАУДБ є фракція –  $(0,1...0,315) \cdot 10^{-4}$  м. Питома поверхня досліджених зразків –  $4340 \text{ м}^2/\text{кг}$ , насипна маса пилу  $995 \pm 15 \text{ кг/м}^3$ . Рівень гідратаційної складової ПАУДБ становить  $\sigma_{\text{СТ}} = 0,001 \text{ МПа}$ .

Рентгенівська дифрактограма пилу ПАУДБ представлено на рис. 3.12.

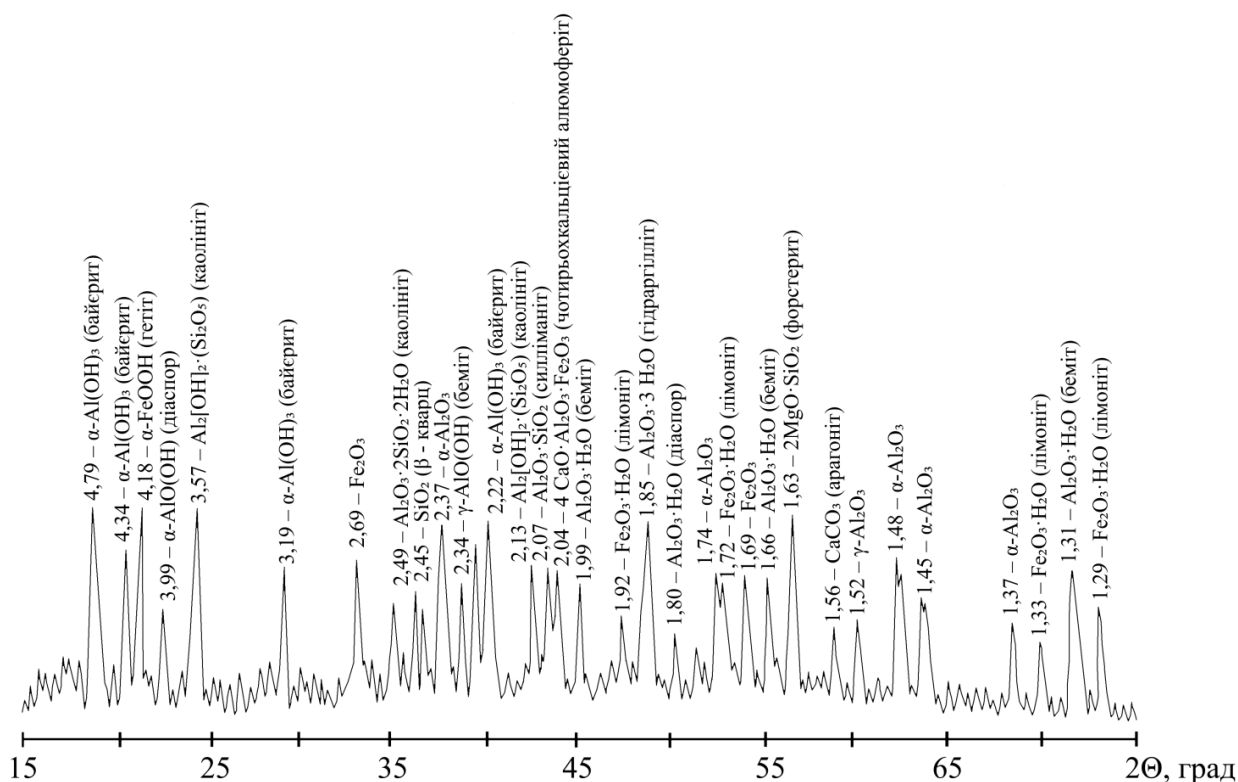


Рисунок 3.12 – Рентгенівська дифрактограма пилу ПАУДБ

З рис. 3.12 витікає, що переважною фазою у складі ПАУДБ є  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також супутні фази –  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> тощо.

Мікроструктура ПАУДБ представлена на рис. 3.13.

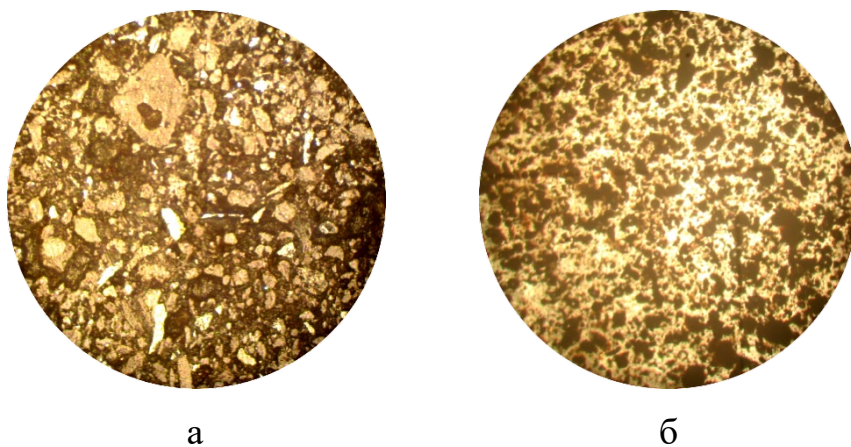


Рисунок 3.13 – Мікроструктура полірованого аншлафа ПАУДБ у відбитому світлі, збільшення (а) та у світлі, що проходить (б), ніколі паралельні,  $\times 700$

Мікроструктура зразка ПАУДБ представлена подовженими голчатими кристалами гетиту, а також неправильними, кутовими, зрідка ідіоморфними кристалами беміту, гіббситу, діаспору, байериту. У світлі, що проходить у шліфу встановлена наявність каолініту. У одиничних зернах у відбивному світлі припустимо виявлено маггеміт ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Після змішування пилу з ортофосфорної кислотою структура суміші кристалічна в якій (див. рис. 3.14) спостерігаються фази:  $\text{SiO}_2$  - кварц,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlFeO}_3$  і солі, що володіють в'яжучими властивостями –  $\text{AlPO}_4$  та  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ .

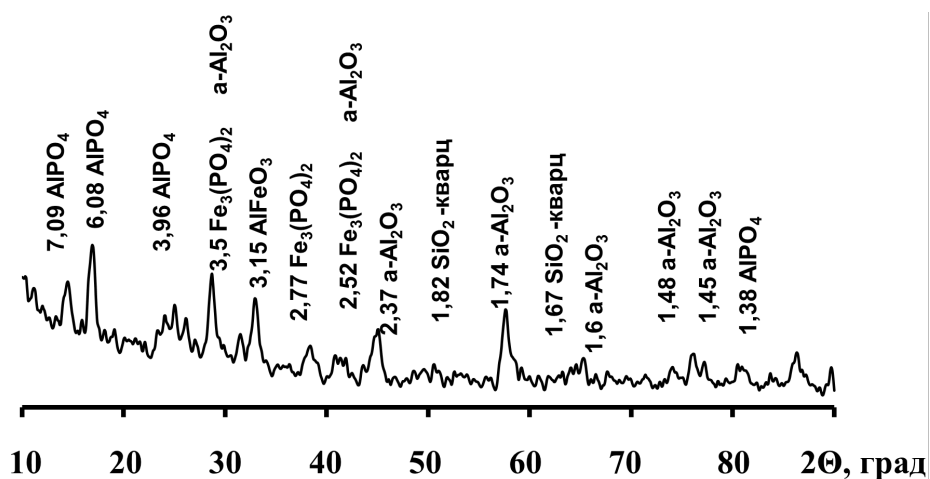


Рисунок 3.14 – Рентгенівська дифрактограма ПАУДБ після контакту з ортофосфорної кислотою

Виходячи з цього, найбільш вірогідними хімічно активними компонентами ПАУДБ щодо фосфорної кислоти можуть бути їх кристалічні фази  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у вигляді чистих речовин або їх сполук.

### 3.4 Пил газової очистки спікання бокситу на мультициклоні (ПБМЦ)

Пил газової очистки (ПБМЦ) – дисперсний матеріал яскраво бурого кольору, з вологістю  $\sim 1,7\%$  (за масою) [95]. Частки ПБМЦ мають переважно

кутову та уламкову форму зерна. За класифікацією [108, 109] цей дисперсний матеріал відносять до неоднорідних полідисперсних гетерогенних систем.

Хімічний склад ПАУДБ наведено в табл. 3.4 [118].

Таблиця 3.4 – Хімічний склад ПБМЦ

| Матеріал         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | C     | MgO | CaO  | в.п.п.  |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------|-----|------|---------|
| Масовий вміст, % | 50,1                           | 17,5                           | 5,1              | 2,3              | 16-18 | 0,3 | 0,26 | 5,8-6,8 |

Результати ситового аналізу ПГПНЕ наведено на рис. 3.15, де точка А – розмір де точка А – розмір зерна на 0,1% точці кривій розподілу  $d_{s0,1}$  (не більше), В – розмір зерна на 3% точці кривій розподілу  $d_{s3}$  (не більше), С – розмір зерна на 50% точці кривій розподілу  $d_{s50}$  (не більше), D – розмір зерна на 94% точці кривій розподілу  $d_{s94}$  (не більше), Е – розмір зерна на 95% точці кривій розподілу  $d_{s95}$  (не більше).

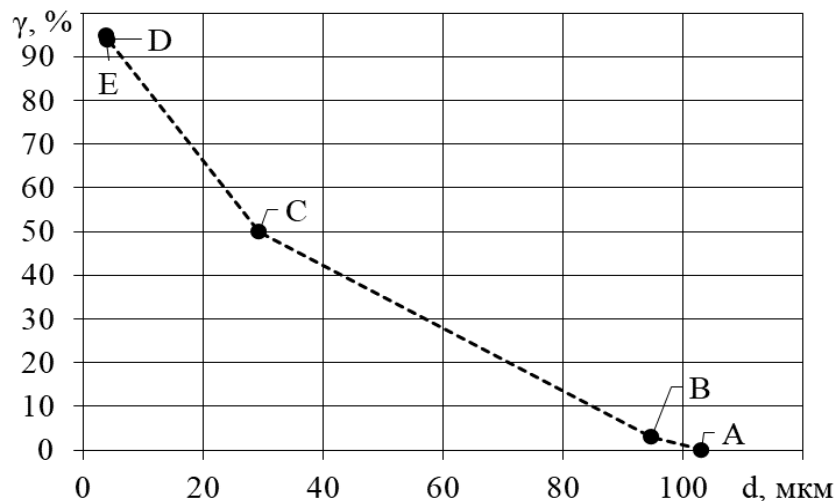


Рисунок 3.15 – Гранулометричний склад ПБМЦ

З аналізу даних рис. 3.15 витікає, що переважною фракцією у ПБМЦ є фракція –  $(0,1...0,315) \cdot 10^{-4}$  м. Питома поверхня досліджених зразків – 3900

м<sup>2</sup>/кг, насипна маса пилю 1195±23 кг/м<sup>3</sup>. Рівень гідратаційної складової ПБМЦ становить  $\sigma_{\text{СТ}} = 0,001$  МПа.

Рентгенівська дифрактограма пилю ПБМЦ представлено на рис. 3.16.

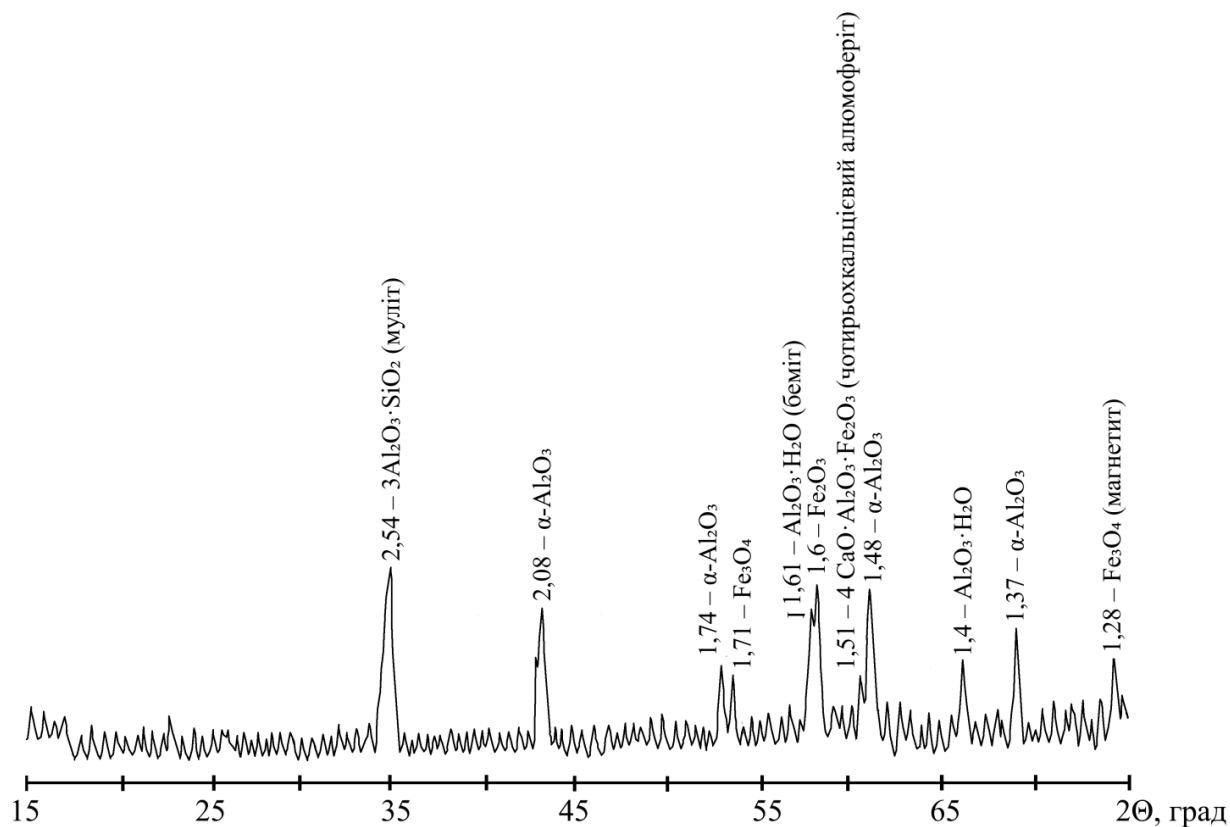


Рисунок 3.16 – Рентгенівська дифрактограма пилю ПБМЦ

З результатів рентгенофазового аналізу (див. рис. 3.16) витікає, що переважною фазою у складі дослідних матеріалів є корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  з характеристичними дифракційними максимумами, а супутні фази –  $\alpha$ -кварц,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Мікроструктура часток ПБМЦ надана на рис. 3.17.

За результатами мікроструктурних досліджень полірованих аншлифів у відбитому світлі встановлено, що мінеральний склад ПБМЦ представлений корундом, магнетитом, гематитом і в одиничних зернах – маггемітом. Мікроструктура зразка представлена кутовими уламковими зернами вищевказаних мінералів, на окремих ділянках у мінеральних агрегатах

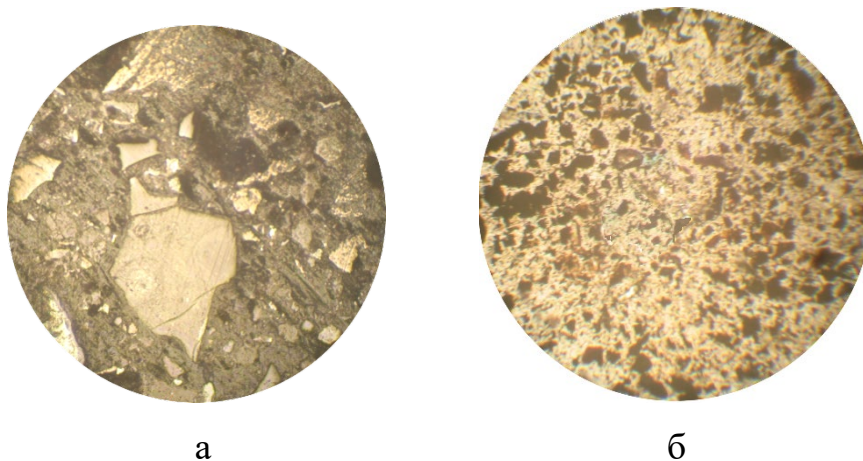


Рисунок 3.17 – Мікроструктура полірованого аншліфа ПБМЦ у відбитому світлі, (а) та у світлі, що проходить (б), ніколі паралельні,  $\times 700$

присутні субграфічні структури розпаду твердих розчинів. У окремих агрегатів у шліфах спостерігається зональна окраска (від світло-бурої) на периферії до темно-коричневої, непрозорої у центрі).

Рентгенівська дифрактограма пилу ПБМЦ після її контакту з ортофосфорною кислотою представлена на рис. 3.18.

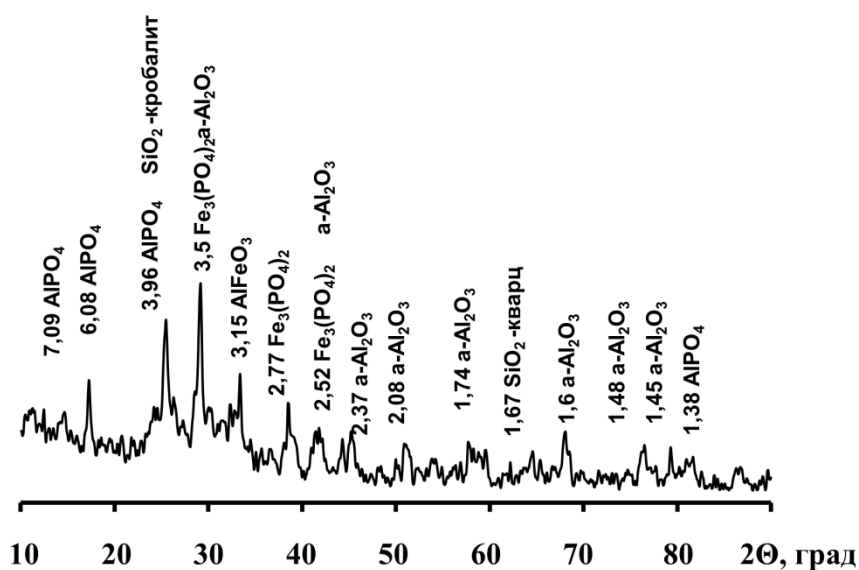


Рисунок 3.18 – Рентгенівська дифрактограма пилу ПБМЦ після її контакту з ортофосфорною кислотою

Відповідно до рис. 3.18, структура ПБМЦ кристалічна с невеликим вмістом аморфної фази, спостерігаються фази:  $\text{SiO}_2$ — кварц,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{AlFeO}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Виходячи з цього, найбільш вірогідними хімічно активними компонентами ПБМЦ щодо фосфорної кислоти можуть бути їх кристалічні фази  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у вигляді чистих речовин або їх сполук.

### 3.5 Пили газовідчисток виробництва силіко - і феромарганцю

Відчистка газів, що виходять від зонтових систем феросплавних печей, здійснюється газоаспіраційними станціями (ГАС), де ГАС-2 і ГАС-3 – витяжки з леточних камер печей, з під зонтів печей, з кантувальних камер розливочних машин у дозувальному відділенні Нікопольського заводу феросплавів [119...122]. Такі пилоподібні матеріали газоовідчистки представляють собою неоднорідні полідисперсні гетерогенні системи, і близько на 90% (за масою) є дрібнодисперсною фракцією з переважним розміром часток 0,044 мм.

Хімічний склад марганець- та силіковмісних пилей виробництва феро- та силікомарганцю на НФЗ наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Хімічний склад ГАС -2, ГАС – 3 (% , за масою)

| Пил   | Масова доля, % |                  |                                |                  |                   |     |     |                   |                  |      |                  |       |
|-------|----------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-----|-----|-------------------|------------------|------|------------------|-------|
|       | MnO            | MnO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O | CaO | MgO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P    | C <sub>заг</sub> | В.П.П |
| ГАС-2 | 22,5           | 10,5             | 1,0                            | 22,1             | 1,8               | 8,7 | 2,7 | 1,5               | 14,7             | 0,12 | 2,5              | 12,2  |
| ГАС-3 | 25,6           | 14,2             | 3,5                            | 14,0             | 1,9               | 9,0 | 2,8 | 1,6               | 8,4              | 0,19 | 2,4              | 5,65  |

Результати ситового аналізу ПГПНЕ наведено на рис. 3.19, де точка А – розмір де точка А – розмір зерна на 0,1% точці кривій розподілу  $d_{s0,1}$  (не

більше), В – розмір зерна на 3% точці кривій розподілу  $d_{s3}$  (не більше), С – розмір зерна на 50% точці кривій розподілу  $d_{s50}$  (не більше), D – розмір зерна на 94% точці кривій розподілу  $d_{s94}$  (не більше), E – розмір зерна на 95% точці кривій розподілу  $d_{s95}$  (не більше).

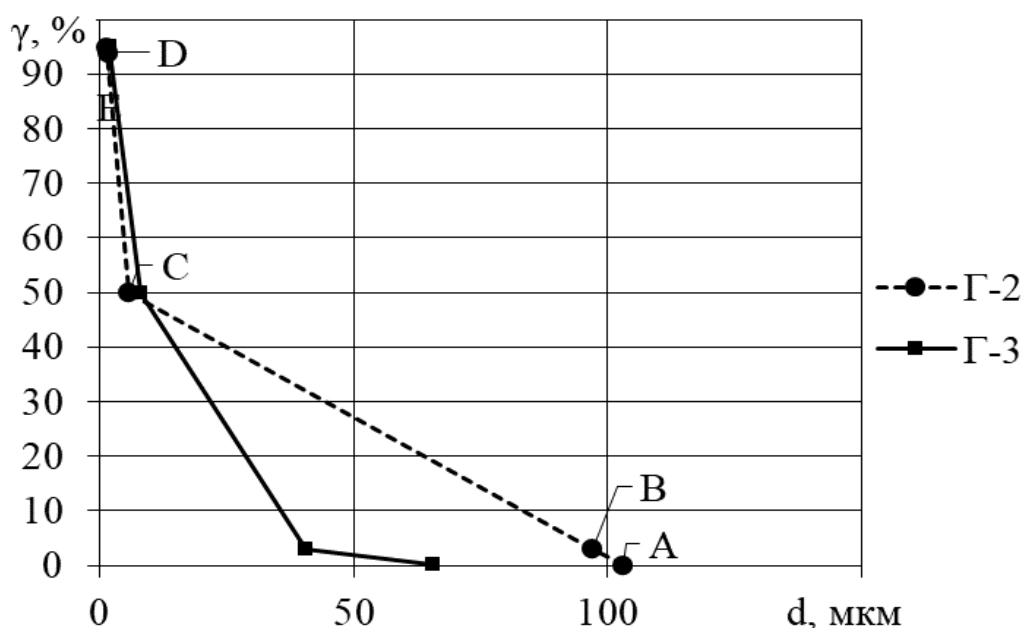


Рисунок 3.19 – Гранулометричний склад марганцевмісних пилових матеріалів ГАС-2 (Г-2) та ГАС-3 (Г-3)

З аналізу даних рис. 3.19 витікає, що переважною фракцією у ГАС-2 та ГАС-3 є фракція – 0,044 мм. Питома поверхня ГАС-2 - 2400 м<sup>2</sup>/кг, насипна маса пилу 503±8 кг/м<sup>3</sup>, питома поверхня ГАС-3 - 1810 м<sup>2</sup>/кг, насипна маса пилу 614±11 кг/м<sup>3</sup>. Рівень гідратаційної складової ГАС-2 і ГАС-3, не дивлячись на відносно невисоку величину питомої поверхні цих пилей, практично однаковий, і становить, відповідно,  $\sigma_{CT} = 0,071$  і  $\sigma_{CT} = 0,067$  МПа.

Результати рентгенофазового аналізу ГАС-2 та ГАС-3 надано на рис. 3.20.

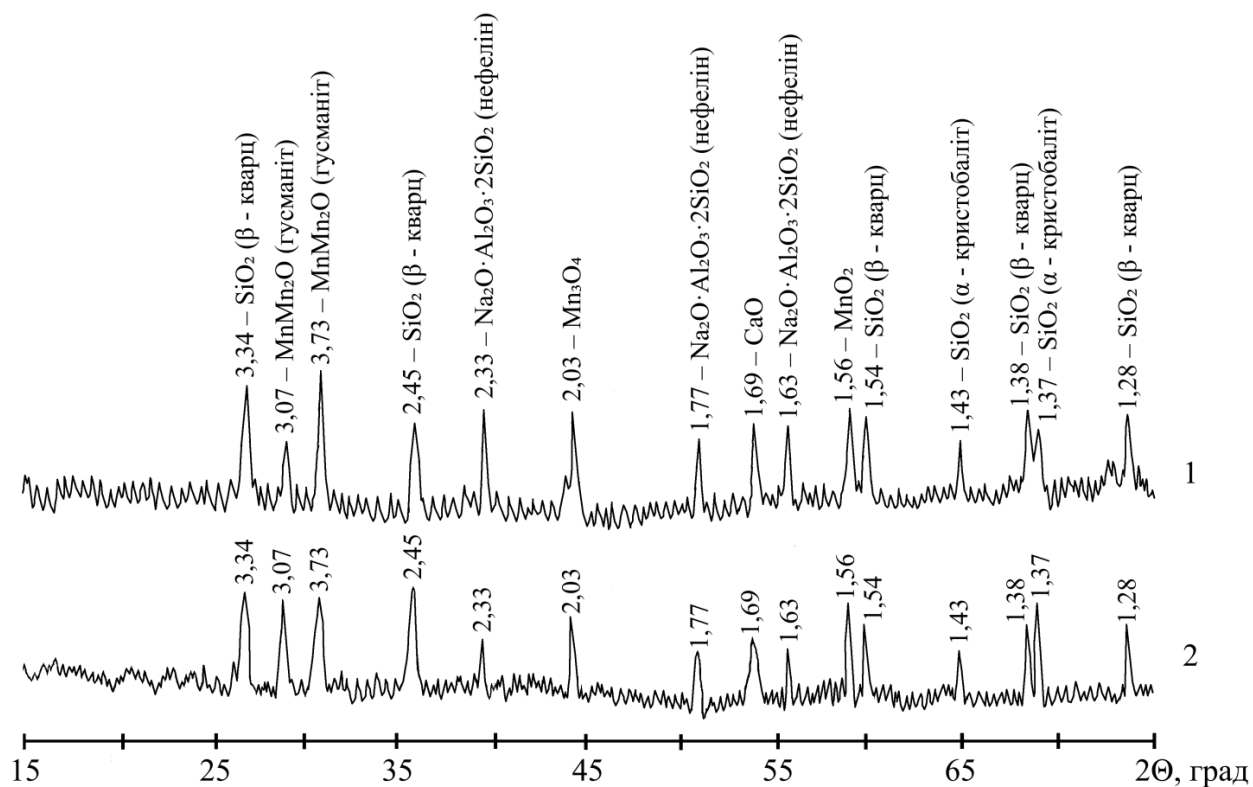


Рисунок 3.20 – Рентгенівська дифрактограма ГАС-2 (1) та ГАС-3 (2)

Мікроструктура ГАС-2 та ГАС-3 надана на рис. 3.21 та рис. 3.22 відповідно.

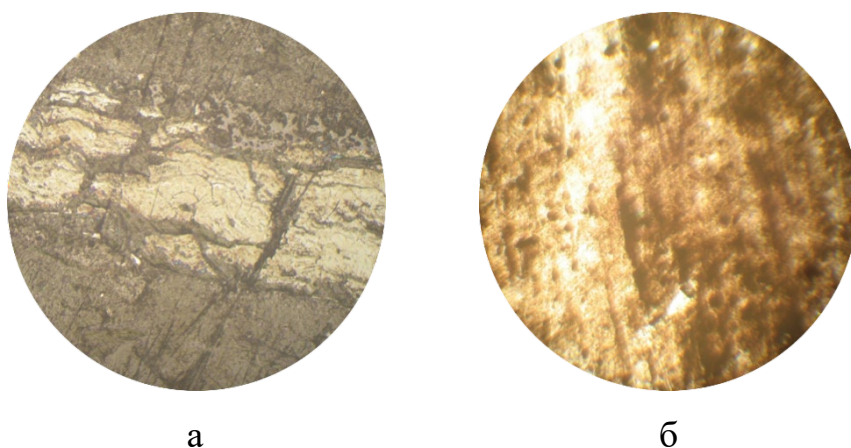


Рисунок 3.21 – Мікроструктура полірованого аншліфа ГАС-2 у відбитому світлі (а) та у світлі, що проходить (б), ніколі паралельні,  $\times 700$

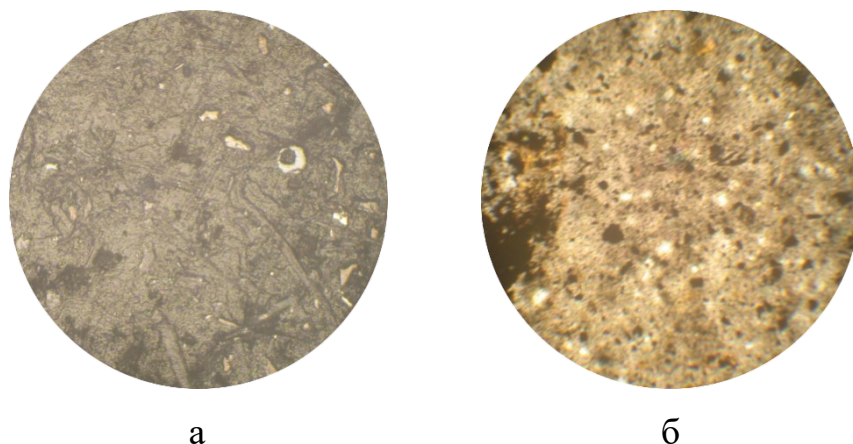


Рисунок 3.22 – Мікроструктура полірованого аншліфа ГАС-3 у відбитому світлі (а) та у світлі, що проходить (б), ніколі паралельні,  $\times 700$

Відповідно до рис. 3.21, у пилу ГАС-2 у відбитому світлі встановлено наявність гаусманіту ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) з відбивною здатністю  $R \approx 20\%$ , двовідбивання змінюється від жовтувато-білого до блакитно-білого, слабо помітні червонуваті внутрішні рефлекси, анізотропен (анізотропія у жовтувато-зеленуватих тонах).

При дослідженні у прозорих шліфах припустимо спостерігається родохрозит  $\text{MnCO}_3$  та кварц  $\text{SiO}_2$ .

За результатами дослідження ГАС-3 встановлено подібність мінерального складу до матеріалу ГАС-2, відмінність у мікроструктурі – спостерігаються близька до сферичних форм виділення гаусманіту. Крім цього встановлено, що мінеральний склад часток ГАС-3 представлено гаусманітом ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) з відбивною здатністю  $R \approx 19-20\%$ , а також анізотропеном, внутрішні рефлекси якого червонуваті у масляній імерсії. Спостерігаються також зерна родохрозиту (подовжено-пластинчасті) і шестоваті агрегати.

Рентгенівська дифрактограма пилу ГАС-2 після контакту з ортофосфорною кислотою представлено на рис. 3.23.

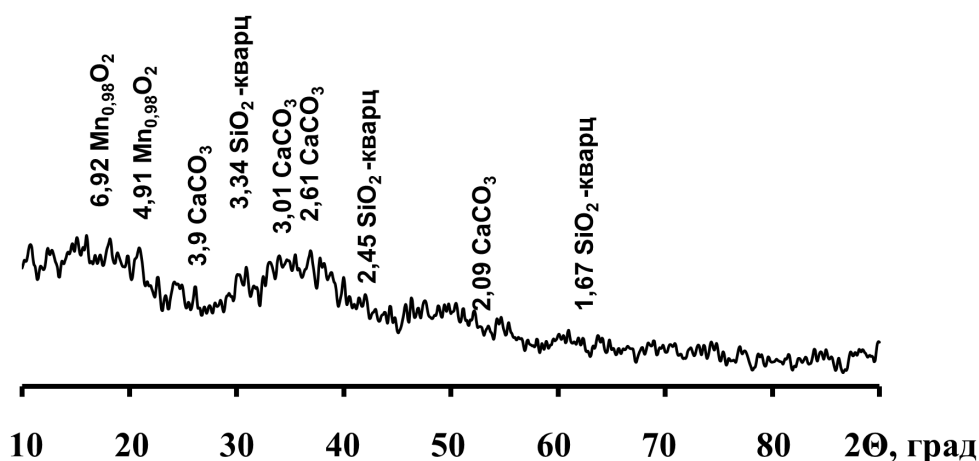


Рисунок 3.23 – Рентгенівська дифрактограма пилу ГАС-2 після контакту з ортофосфорною кислотою

Відповідно до рис. 3.23, структура ГАС-2 аморфно-кристалічна, переважно аморфна, про що свідчать на рентгенівській дифрактограмі широкі три гало. Виявлено сліди фаз:  $\text{SiO}_2$  (кварц), можливе незначна кількість кристобаліту,  $\text{Mn}_{0,88}\text{O}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  (кальцит).

Рентгенівська дифрактограма пилу ГАС-3 після контакту з ортофосфорною кислотою представлено на рис. 3.24.

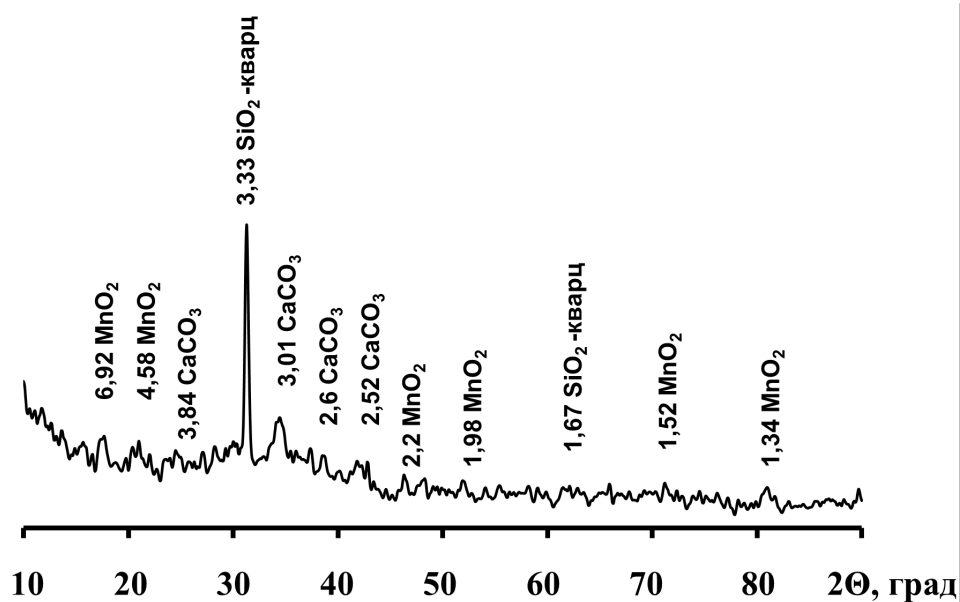


Рисунок 3.24 – Рентгенівська дифрактограма пилу ГАС-3 після контакту з ортофосфорною кислотою

Відповідно до рис. 3.24, структура ГАС-3 кристалічна, з невеликим вмістом аморфної фази, спостерігаються фази:  $\text{SiO}_2$ -кварц (основна фаза),  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  (кальцит).

Виходячи з цього, найбільш вірогідними хімічно активними компонентами ГАС-2 та ГАС-3 щодо фосфорної кислоти можуть бути їх кристалічні фази  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  та  $\text{MnO}_2$  у вигляді чистих речовин або їх сполук, оскільки із структури пилу після його контакту з ортофосфорною кислотою зникає мінерал гаусманіт –  $\text{MnMn}_2\text{O}$ .

3.6 Технологічна активність пилу техногенного походження до фосфорної кислоти в формувальних і стрижневих сумішах на основі кварцового піску

Дослідження проводили з використанням пилу техногенного походження хімічний склад яких в частках за масою наведено в табл. 3.6.

Виходячи з результатів аналізу використовуваних в даній роботі пилей, також виходячи з того, що сполуки калію і натрію зазвичай аморфізують структуру, що спостерігається в аморфному гало (кути 15...35 град.) На рентгенівських дифрактограмах, для подальших розрахунків в числі хімічно-активних з'єднань в пилях були залишені тільки ті, які в фазовому складі пилинок перебували в кристалічному стані. Всі інші сполуки, що знаходяться в складі комплексних сполук і склофазі пилинок, а також вільний вуглець і сірку, в складах пилу не враховували. При цьому допускали, що тільки речовини в кристалічному стані володіють хімічною активністю по відношенню до ортофосфорної кислоти, достатньої для формування твердих манжет з фосфорних хімічних сполук, які структурують кварцовий пісок. Крім цього, для розрахунків прийняли, що кристалічні фазові складові на поверхні пилинок займають площі її поверхні прямо пропорційні величинам їх дольового масового вмісту в пилу.

Таблиця 3.6 – Хімічний склад пилу техногенного походження

| Позначення пилу | Дольова масова частка оксиду в складі пилу |                                |        |        |                                |       |                  |                  |                                     | *ПП, м <sup>2</sup> /г |
|-----------------|--------------------------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------------------------------|-------|------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------|
|                 | SiO <sub>2</sub>                           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO    | MgO    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MnO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | $\frac{Na_2O+K_2O}{\text{та інше}}$ |                        |
| ПГВФ            | 0,912                                      | 0,052                          | 0,002  | 0,001  | 0,022                          | 0,000 | 0,000            | 0,000            | $\frac{0,010}{0,001}$               | 22,0                   |
| ПГПНЕ           | 0,050                                      | 0,356                          | 0,0035 | 0,0015 | 0,124                          | 0,000 | 0,000            | 0,023            | $\frac{0,008}{0,434}$               | 5,80                   |
| ПАУДБ           | 0,040                                      | 0,511                          | 0,0028 | 0,003  | 0,248                          | 0,000 | 0,000            | 0,027            | $\frac{0,000}{0,168}$               | 4,34                   |
| ПБМЦ            | 0,060                                      | 0,501                          | 0,0026 | 0,003  | 0,175                          | 0,000 | 0,000            | 0,023            | $\frac{0,000}{0,235}$               | 3,90                   |
| ГАС-2           | 0,221                                      | 0,018                          | 0,087  | 0,027  | 0,010                          | 0,225 | 0,105            | 0,000            | $\frac{0,162}{0,145}$               | 2,40                   |
| ГАС-3           | 0,139                                      | 0,019                          | 0,090  | 0,028  | 0,035                          | 0,256 | 0,142            | 0,000            | $\frac{0,100}{0,191}$               | 1,81                   |

Примітка. \* ПП - питома площа поверхні пилу

Виходячи з цих припущень, а також результатів визначення межі міцності при стиску зразків суміші кварцового піску з 5% (по масі) пилу і 4% (по масі) фосфорної кислоти після їх витримки на повітрі при 20 °С і його відносної вологості 65% протягом 3-х годин, склали табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Дольовий масовий зміст відібраних оксидів в пилях, їх питома поверхня та межа міцності при стиску суміші через 3 години з моменту закінчення виготовлення зразка, індекси пилю і коди параметрів

| Позначення<br>пилю | Індекс | Дольова масова частка оксиду в складі<br>пилю |                                                     |                                                     |                          |                                       | ПП,<br>м <sup>2</sup> /Г<br>(X <sub>6</sub> ) | σ <sub>ст</sub> ,<br>МПа<br>(Y) |
|--------------------|--------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|
|                    |        | SiO <sub>2</sub><br>(X <sub>1</sub> )         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(X <sub>2</sub> ) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(X <sub>3</sub> ) | MnO<br>(X <sub>4</sub> ) | MnO <sub>2</sub><br>(X <sub>5</sub> ) |                                               |                                 |
| ПГВФ               | A      | 0,912                                         | 0,052                                               | 0,022                                               |                          |                                       | 22,0                                          | 0,62                            |
| ПГПНЕ              | B      | 0,050                                         | 0,356                                               | 0,124                                               |                          |                                       | 5,80                                          | 0,47                            |
| ПАУДБ              | C      | 0,040                                         | 0,511                                               | 0,248                                               |                          |                                       | 4,34                                          | 0,39                            |
| ПБМЦ               | D      | 0,060                                         | 0,501                                               | 0,175                                               |                          |                                       | 3,90                                          | 0,27                            |
| ГАС-2              | E      | 0,221                                         |                                                     |                                                     | 0,225                    | 0,105                                 | 2,40                                          | 0,16                            |
| ГАС-3              | F      | 0,139                                         |                                                     |                                                     | 0,256                    | 0,142                                 | 1,81                                          | 0,13                            |

Використовуючи дані табл. 3.7 і виходячи з припущення про адитивний характер впливу кожного з параметрів табл. 3.7 на величину межі міцності при стиску зразків з випробовуваних сумішей склали систему лінійних рівнянь виду:

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_A = \beta_1 X_{1A} + \beta_2 X_{2A} + \beta_3 X_{3A} + \beta_4 X_{4A} + \beta_5 X_{5A} + \beta_6 X_{6A} \\ Y_B = \beta_1 X_{1B} + \beta_2 X_{2B} + \beta_3 X_{3B} + \beta_4 X_{4B} + \beta_5 X_{5B} + \beta_6 X_{6B} \\ Y_C = \beta_1 X_{1C} + \beta_2 X_{2C} + \beta_3 X_{3C} + \beta_4 X_{4C} + \beta_5 X_{5C} + \beta_6 X_{6C} \\ Y_D = \beta_1 X_{1D} + \beta_2 X_{2D} + \beta_3 X_{3D} + \beta_4 X_{4D} + \beta_5 X_{5D} + \beta_6 X_{6D} \\ Y_E = \beta_1 X_{1E} + \beta_2 X_{2E} + \beta_3 X_{3E} + \beta_4 X_{4E} + \beta_5 X_{5E} + \beta_6 X_{6E} \\ Y_F = \beta_1 X_{1F} + \beta_2 X_{2F} + \beta_3 X_{3F} + \beta_4 X_{4F} + \beta_5 X_{5F} + \beta_6 X_{6F} \end{array} \right. \quad (3.1)$$

Після підстановки в (3.1) з табл. 3.6 відповідних числових значень система лінійних рівняння прийняла вигляд:

$$\begin{cases} 0,62 = \beta_1 \cdot 0,9120 + \beta_2 \cdot 0,052 + \beta_3 \cdot 0,022 + \beta_4 \cdot 0 + \beta_5 \cdot 0 + \beta_6 \cdot 22,0 \\ 0,47 = \beta_1 \cdot 0,0500 + \beta_2 \cdot 0,356 + \beta_3 \cdot 0,124 + \beta_4 \cdot 0 + \beta_5 \cdot 0 + \beta_6 \cdot 5,80 \\ 0,39 = \beta_1 \cdot 0,0400 + \beta_2 \cdot 0,511 + \beta_3 \cdot 0,248 + \beta_4 \cdot 0 + \beta_5 \cdot 0 + \beta_6 \cdot 4,34 \\ 0,27 = \beta_1 \cdot 0,0600 + \beta_2 \cdot 0,501 + \beta_3 \cdot 0,175 + \beta_4 \cdot 0 + \beta_5 \cdot 0 + \beta_6 \cdot 3,90 \cdot \\ 0,16 = \beta_1 \cdot 0,2211 + \beta_2 \cdot 0 + \beta_3 \cdot 0 + \beta_4 \cdot 0,225 + \beta_5 \cdot 0,105 + \beta_6 \cdot 2,40 \\ 0,13 = \beta_1 \cdot 0,1390 + \beta_2 \cdot 0 + \beta_3 \cdot 0 + \beta_4 \cdot 0,256 + \beta_5 \cdot 0,142 + \beta_6 \cdot 1,81 \end{cases} \quad (3.2)$$

Рішення системи лінійних рівнянь (3.2) проводили за методом Крамера. За результатами розрахунків отримали коефіцієнти регресії, наведені у табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Коефіцієнти регресії ( $\beta_i$ ) для системи рівнянь (3.2)

| Хімічна сполука, питома<br>площа поверхні пилу | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MnO <sub>2</sub> | ПП    |
|------------------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-------|
| Коефіцієнти регресії ( $\beta_i$ )             | -1,63            | -0,24                          | 0,65                           | 1,91 | -1,95            | 0,096 |

З урахуванням даних табл. 3.8, межа міцності при стиску зразків з 5% (по масі) пилу і 4% (по масі) фосфорної кислоти після 3 годин їх витримки з моменту їх виготовлення на повітрі при кімнатній температурі, розраховували за формулою, МПа:

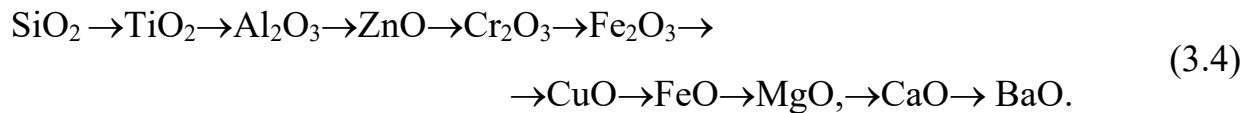
$$\sigma_{\text{СТ}} = 0,65 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3) + 1,91 \cdot (\text{MnO}) - 1,95 \cdot (\text{MnO}_2) - 1,63 \cdot (\text{SiO}_2) - 0,24 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,096 \cdot \text{ПП}, \quad (3.3)$$

де Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – відносна масова частка відповідного оксиду в складі пилу; ПП – питома площа поверхні пилу, м<sup>2</sup>/г.

Дані табл. 3.7 і формула (3.3) показують, що з числа досліджуваних пилів найбільшу хімічну активність має пил виробництва феросиліцію (ПГВФ), що обумовлено його високою дисперсністю і підтверджує теорію С.Т. Ростовцева про необхідність обліку в хімічній активності

термодинамічного потенціалу поверхні частинок – тобто питомої площі поверхні частинок [123].

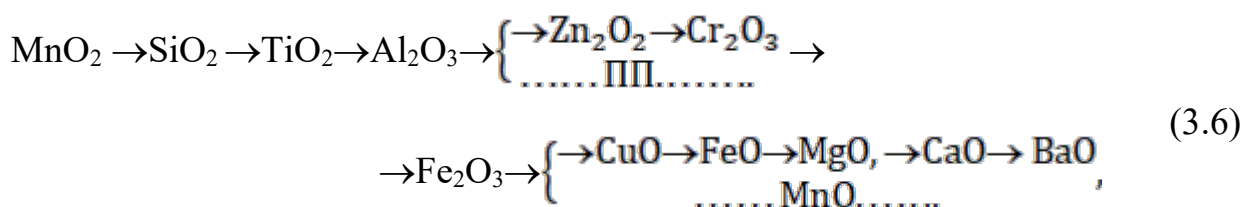
Як було зазначено вище, ряд хімічної активності оксидів по відношенню до фосфорної кислоти за даними [91] має вид:



Якщо допустити, що експериментально встановлені значення межі міцності при стиску сумішей, що містять 4% (по масі) фосфорної кислоти (концентрація фосфорної кислоти в її водному розчині – 60%, по масі) і 5% (по масі) досліджених пилів прямо пропорційні хімічної активності оксидів, що входять до їх складу, то ряд технологічної активностей оксидів по відношенню до фосфорної кислоти можна представити в наступному вигляді:



Зіставляючи (3.4) і (3.5), можна стверджувати, що, по суті, ряд (3.5) є доповненням ряду (3.4). Тобто, за результатами досліджень відомий ряд хімічних активностей [91] матиме вид:



де через величину питомої поверхні використаного пилу (П.П.) додатково враховано і вплив його дисперсності.

З метою перевірки результатів розрахунку і гіпотези про адитивний вплив кристалічних фаз в частинках пилу на величину їх хімічної активності визначали і розраховували величини межі міцності для структурованих

сумішей, що містять суміші пилу загальною кількістю 5% і 4% фосфорної кислоти. Розрахунки для сумішей двох пилів проводили за формулою:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{СТ}} = & \varphi_i \cdot [0,65 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_i + 1,91 \cdot (\text{MnO})_i - 1,95 \cdot (\text{MnO}_2)_i - 1,63 \cdot (\text{SiO}_2)_i - \\ & - 0,24 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_i + 0,096 \cdot \text{ПП}_i] + \varphi_j \cdot [0,65 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_j + 1,91 \cdot (\text{MnO})_j - \\ & - 1,95 \cdot (\text{MnO}_2)_j - 1,63 \cdot (\text{SiO}_2)_j - 0,24 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_j + 0,096 \cdot \text{ПП}_j], \end{aligned} \quad (3.7)$$

де  $\varphi_i$ ,  $\varphi_j$  – масова частка в суміші пилів  $i$ -тої та  $j$ -тої пилу відповідно.

Результати експериментального визначення і аналітичного розрахунку величин межі міцності при стиску зразків із сумішами пилу наведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Результати експериментального визначення і аналітичного розрахунку величин межі міцності при стиску зразків із сумішами пилу

| п/п | Позначення пилу |          | Масова частка пилу в суміші |          | $\sigma_{\text{СТ}}$ , МПа |                     |
|-----|-----------------|----------|-----------------------------|----------|----------------------------|---------------------|
|     | $i$ -тої        | $j$ -тої | $i$ -тої                    | $j$ -тої | експеримент                | розрахунок по (3.3) |
| 1   | ПГВФ            | ПАУДБ    | 0,5                         | 0,5      | 0,48-0,51                  | 0,50                |
| 2   | ПГПНЕ           | ПГВФ     | 0,2                         | 0,8      | 0,57-0,60                  | 0,59                |
| 3   | ПАУДБ           | ГАС-3    | 0,8                         | 0,2      | 0,33-0,35                  | 0,34                |
| 4   | ПБМЦ            | ПГПНЕ    | 0,5                         | 0,5      | 0,34-0,37                  | 0,37                |
| 5   | ГАС-2           | ПГВФ     | 0,3                         | 0,7      | 0,45-0,49                  | 0,49                |
| 6   | ГАС-3           | ПАУДБ    | 0,7                         | 0,3      | 0,20-0,23                  | 0,21                |
| 7   | ПГВФ            | ГАС-2    | 0,6                         | 0,4      | 0,42-0,44                  | 0,44                |

З аналізу даних табл. 3.9 витікає, що міцність на стиск зразків пропорційно змінюється вмісту пилу в них та його питомій площі поверхні. Тобто вплив пилу в сумішах на міцність формувальних і стрижневих сумішей також носить адитивний характер, що відповідає фундаментальним уявленням про взаємний вплив речовин на властивості сумішей, пористих

середовищ і, отже, прийняті вище припущення про технологічну активність пилу вірні і придатні для застосування в межах точності інженерних розрахунків. При цьому, з числа досліджуваних пилів, ПГВФ є найбільш придатним для виробництва пісчаних ливарних форм і стрижнів зі стабільними від партії до партії властивостями.

Таким чином, у склад мас, які твердіють на холоді, доцільно вводити  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у активних формах, тобто у вигляді ультрадрібних частинок. Хімічний склад пилу з мультициклону, представлено в основному оксидами алюмінію та заліза. Як відзначалось вище, в'яжучи властивості оксидів елементів слабше, ніж їх гідрооксидів і оксигідрооксидів, цим пояснюється різниця у технологічних властивостях розроблених складів фосфатних ХТС, які розроблені на основі цих пилів у порівнянні з сумішами з використанням ПГВФ і ПГПНЕ [110-114, 117, 118].

### 3.7 Висновки

1. Встановлено, що тільки речовини у кристалічному стані мають хімічну активність по відношенню до ортофосфорної кислоти, достатню для формірування твердих манжет з фосфорних хімічних сполук, які структурують кварцовий пісок.

2. Висунута і підтверджена гіпотеза про адитивний вплив кристалічних фаз у частках пилу на величину їх хімічної активності і виконано необхідні розрахунки.

3. Встановлено, що пропорційальною зміною кількості ПТП можна прогнозуємо змінювати міцність формувальних та стрижньових сумішей, у склад яких вони входять, тобто підтверджена адитивність властивостей дослідних сумішей, що відповідає фундаментальним уявленням про взаємний вплив речовин на властивості сумішей, пористих середовищ і,

відповідно, прийняті вище припущення про хімічну активність пилей вірні і придатні для застосування у межах точності інженерних розрахунків.

4. У склад мас, які твердіють на холоді, доцільно вводити  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у активних формах.

5. Вперше побудовано ряд технологічної активності оксидів металів у пилоподібних матеріалах техногенного походження по відношенню до ортофосфорної кислоти при питомій площі поверхні пилей від 1,81 до 22,00 м<sup>2</sup>/г.

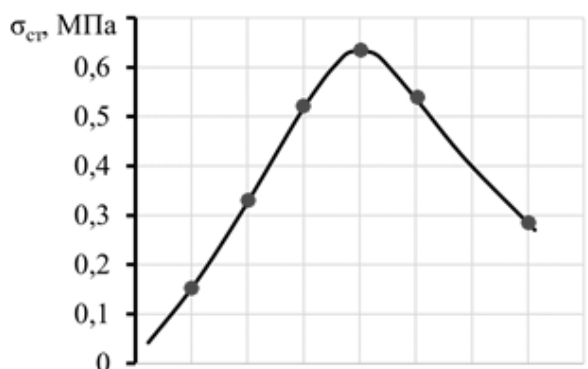
## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ФОСФАТНИХ ХОЛОДНО-ТВЕРДЮЧИХ СУМІШЕЙ

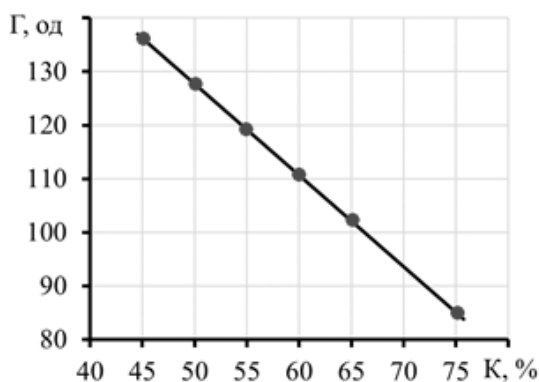
#### 4.1 Властивості структурованих фосфатних ХТС з ПГВФ

##### 4.1.1 Залежність міцності на стиск та газопроникності структурованих сумішей від концентрації $\text{H}_3\text{PO}_4$ у її водному розчині

Залежність міцності на стиск та газопроникності через 3 години з моменту виготовлення зразків з суміші до якої входить кварцовий пісок (95%, за масою), ПГВФ (5%) та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (4%) від концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_4$  у її водному розчині представлені на рис. 4.1.



а)



б)

Рисунок 4.1 – Залежність міцності на стиск (а) та газопроникності (б) через 3 години з моменту виготовлення зразків від концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_4$

З залежностей на рис. 4.1 витікає, що з підвищенням концентрації ортофосфорної кислоти у її водному розчині газопроникність структурованої суміші знижується за лінійною залежністю, що пояснюється зниженням площі прохідних перетинів капілярних каналів в суміші. У той же час, залежність міцності суміші при стиску від концентрації ортофосфорної кислоти носить екстремальний характер з максимумом при концентрації 60%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

В роботі [70] такий вплив концентрації автори пояснюють високою інтенсивністю процесу хімічних взаємодій у області концентрацій, де активність функціональних груп (фосфат-аніонів) близька до максимуму. Більш концентрована кислота більш в'язка тому рухомість функціональних груп в ній менша, що і призводить до уповільнення твердіння. Виходячи з аналогії, вірогідно, що такі процеси притаманні і для системи ПГВФ –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

#### 4.1.2 Залежність міцності на стиск та газопроникності структурованих сумішей від вмісту ПГВФ та 60% водного розчину кислоти $\text{H}_3\text{PO}_4$

Залежність міцності на стиск газопроникності через 3 години з моменту виготовлення зразків з суміші до якої входить кварцовий пісок (95%, за масою),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (4%) від вмісту у суміші ПГВФ представлені на рис. 4.2.

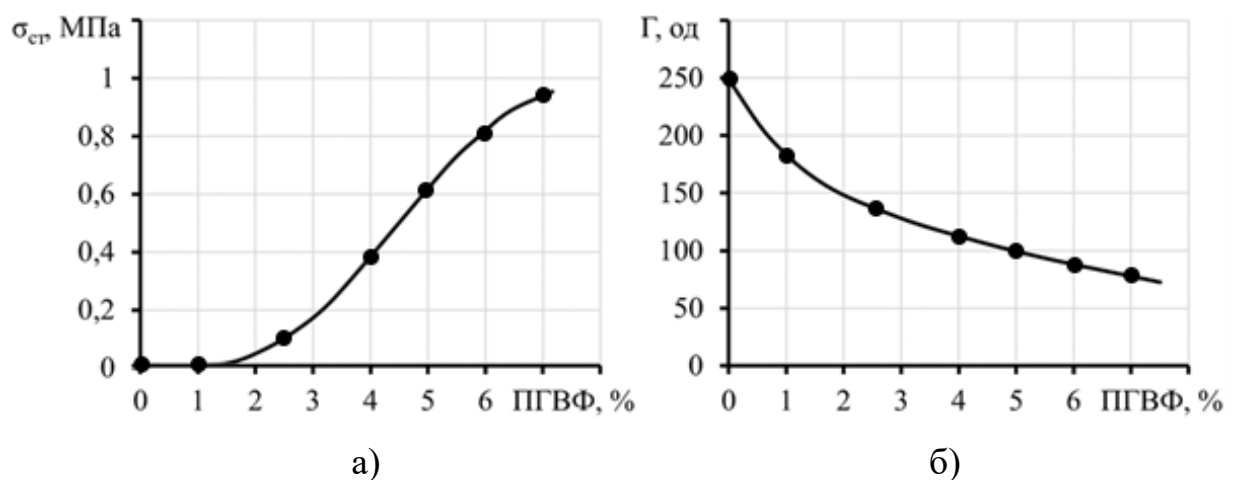


Рисунок 4.2 - Залежність міцності на стиск (а) та газопроникності (б) через 3 години з моменту виготовлення зразків від вмісту у суміші ПГВФ

З аналізу ходу залежностей на рис. 4.2 витікає, що з підвищенням вмісту у суміші ПГВФ від 0 до 7% за масою газопроникність структурованої суміші неухильно знижується за ступінним законом. У той же час, залежність міцності суміші при стиску від вмісту у суміші ПГВФ від 2 до 6% неухильно підвищується, але при вмісту ПГВФ у суміші більше 6%, швидкість підвищення її міцності зі збільшенням вмісту пилу дещо знижується..

Така закономірність пояснюється тим, що зі збільшенням кількості високодисперсного компонента (ПГВФ) площа поперечного перерізу пор у суміші зменшується, що, відповідно, призводить до зниження показника газопроникності.

Аналогічно на міцність на стиск та газопроникність через 3 години з моменту виготовлення зразків впливає і вміст у суміші 60% водного розчину кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , про що свідчить хід залежностей на рис. 4.3.

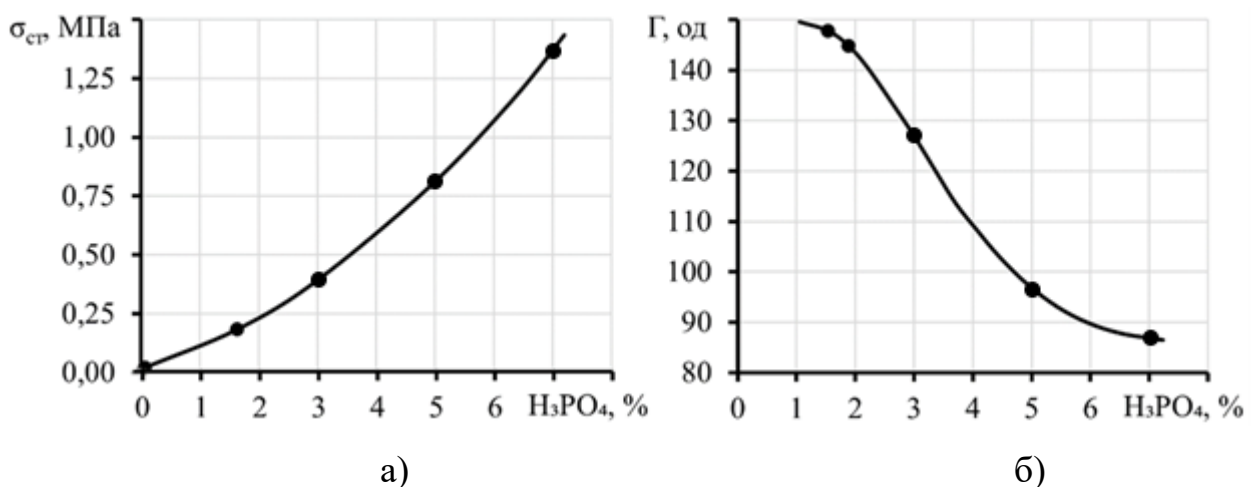


Рисунок 4.3 – Залежність міцності на стиск (а) та газопроникності (б) через 3 години з моменту виготовлення зразків від вмісту в суміші кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Такі закономірності пояснюються тим, що зі збільшенням вмісту ортофосфорної кислоти збільшується кількість зв'язків «ПГВФ– $\text{H}_3\text{PO}_4$ », що сприяє утворенню міцністих контактів зв'язуючого з поверхнею наповнювача та підвищення міцності, і як наслідок зниження газопроникності.

#### 4.1.2 Залежність міцності на стиск від часу витримки структурованих зразків суміші з ПГВФ на повітрі

Залежність міцності на стиск від часу витримки структурованих зразків суміші з ПГВФ на повітрі представлена на рис. 4.4.

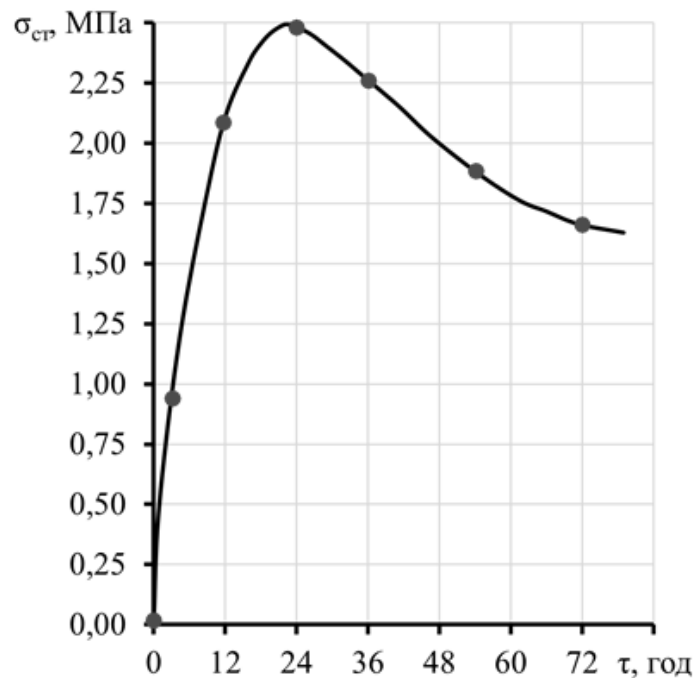


Рисунок 4.4 – Залежність міцності на стиск структурованих зразків суміші з 5% ПГВФ, та 4%  $H_3PO_4$  від часу їх витримки на повітрі

З аналізу виду залежності на рис. 4.4 витікає, що вона має екстремальний характер. Тобто, зі збільшенням витримки структурованої суміші на повітрі її міцність підвищується від 0 до 2,5 МПа упродовж перших 24 годин і в подальшому знижується. Через 72 години витримки такої структурованої суміші на повітрі її міцність складає 1,65 МПа.

Формування міцності суміші залежить, у тому числі, і від ступеня отвердіння зв'язуючої композиції і взаємодії останньої з поверхнею наповнювача. Однією з причин ослаблення взаємодії є вода в поверхневому шарі наповнювача. Після перемішування зі зв'язуючої композицією товщина цього шару на окремих ділянках може збільшуватись за рахунок адсорбції

водного розчину каталізатору. По мірі випаровування води її негативний вплив на взаємодію зв'язуючого та наповнювача зменшується, а міцність суміші при цьому збільшується [124, 125]. У зв'язку з цим вода спочатку може випаровуватися у простір пор суміші, а потім у вигляді пару видалятися із суміші. Тобто, хід залежності імовірно пояснюється тим, що зі збільшенням тривалості витримки структурованої суміші на повітрі відбувається випаровування води з поверхневого шару структурованої суміші, що призводить до зниження міцності та збільшення крихкості зневоднених фосфатних структур.

З цього витікає, що для досягнення необхідного рівня властивостей структурованої суміші при її мінімальній собівартості, у її склад може входити від 1 до 10% (за масою) 60% ортофосфорної кислоти та від 1 до 10% пилу. При цьому оптимізацію складів сумішей доцільно проводити після їх витримки на повітрі від 3 до 24 годин, оскільки в умовах ливарних цехів ливарні форми та стрижні використовують переважно у вказаному інтервалі з часу їх виготовлення.

З метою визначення необхідної кількості ортофосфорної кислоти і пилу у складі фосфатної холодно-твердіючої суміші (ф-ХТС) була проведена оптимізація її складу з переважним вмістом пилів ПГВФ, ПГПНЕ та ортофосфорної кислоти у вищевказаних границях.

Вибір вказаних пилів оснований на результатах досліджень, приведених у розділі 3 цієї роботи, а також даних табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Міцність на стиск через 24 години зразків у складі яких 5% (за масою) пилу та 4% водного розчину ортофосфорної кислоти

| Пил   | $\sigma_{ст}$ , МПа | Пил   | $\sigma_{ст}$ , МПа |
|-------|---------------------|-------|---------------------|
| ПГВФ  | 1,12                | ПБМЦ  | 0,56                |
| ПГПНЕ | 0,95                | ГАС-2 | 0,38                |
| ПАУДБ | 0,69                | ГАС-3 | 0,29                |

## 4.2 Вплив пилю техногенного походження на механічні і технологічні властивості ф-ХТС

У дослідженнях використовували кварцовий пісок Вільногірського родовища, а також ПТП (ПГВФ, ПГПНЕ, ПАУДБ, ПБМЦ, ГАС-2 і ГАС-3), технічні дані яких наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Масовий вміст основного сполучного оксиду (М), питома площа поверхні (S) ПТП, питома щільність матеріалу ПТП ( $\rho$ ) і наведена хімічно - активна питома площа поверхні ( $F = 0,01MS\rho/\rho_s$ ) ПТП

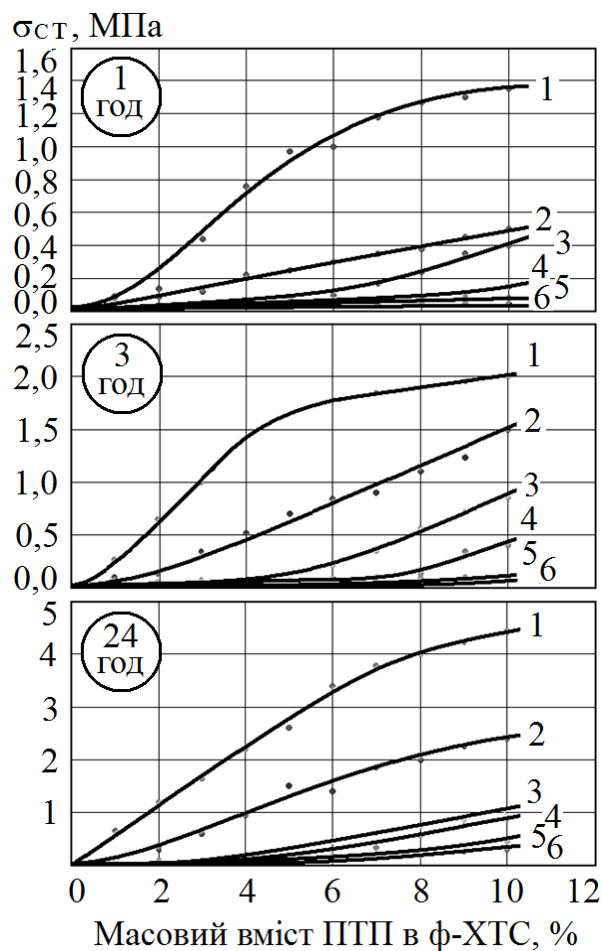
| ПТП, $\rho_s$                | М, % (за масою)  |                                |       | S,<br>см <sup>2</sup> /Г | $\rho$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | F,<br>см <sup>2</sup> /Г |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|
|                              | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   |                          |                               |                          |
| ПГВФ                         | 80-95            |                                |       | 22000                    | 2,77                          | 18397-21846              |
| ПГПНЕ                        |                  | 33-46                          |       | 16700                    | 2,94                          | 4081-5689                |
| ПАУДБ                        |                  | 51-54                          |       | 4340                     | 2,89                          | 1611-1706                |
| ПБМЦ                         |                  | 43-50                          |       | 3900                     | 2,87                          | 1212-1410                |
| ГАС-2                        |                  |                                | 20-25 | 2400                     | 2,88                          | 267-267                  |
| ГАС-3                        |                  |                                | 20-25 | 1810                     | 2,90                          | 253-253                  |
| $\rho_s$ , г/см <sup>3</sup> | 2,65             | 3,97                           | 5,18  |                          |                               |                          |

Для утворення сполучного в структурі ф-ХТС використовували кислоту ортофосфорну екстракційну питомою щільністю 1,65 г/см<sup>3</sup> (при 20 С) з вмістом P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 75% (ТУ У 6-05766356.037-98).

Вивчення впливу кількості дисперсних матеріалів (ПТП) на властивості форм та стрижнів з ф-ХТС проводили на зразках, виготовлених при кімнатній температурі з сумішей, попередньо зволожених 1...4% (за масою) води. Для приготування суміші упродовж 5...7 хв в бігунах перемішували відповідні наважки сухих компонентів (кварцовий пісок, ПТП). В отриману суміш додавали ортофосфорну кислоту, попередньо розведену дистильованою водою до концентрації 60% (за масою), і продовжували перемішування ще протягом 8...10 хв.

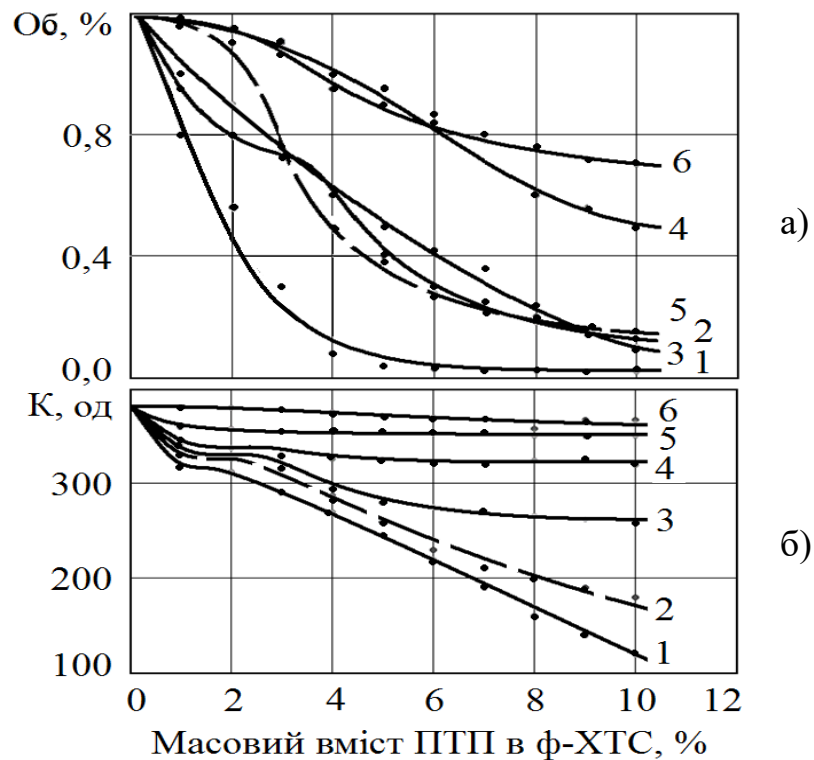
Безпосередньо після закінчення перемішування проводили виготовлення зразків шляхом набивання ф-ХТС на лабораторному копрі та відлік часу витримки зразків на повітрі при кімнатній температурі з моменту їх виготовлення. Визначення фізико-технологічних властивостей структурованих (затверділих) ф-ХТС проводили на зразках ( $\varnothing 50 \times 50$ ) за загальноприйнятими методиками.

Результати проведених досліджень надані у вигляді залежностей на рис. 4.5 і рис. 4.6.



1 – ПГВФ; 2 – ПГПНЕ; 3 – ПАУДБ; 4 – ПБМЦ; 5 – ГАС-2; 6 – ГАС-3

Рисунок 4.5 – Залежність міцності на стиск ф-ХТС через 1, 3 і 24 години з моменту її виготовлення від масового вмісту в ній ПТП



1 – ПГВФ; 2 – ПГПНЕ; 3 – ПАУДБ; 4 – ПБМЦ; 5 – ГАС-2; 6 – ГАС-3

Рисунок 4.6 – Залежність обсипальності (а) і газопроникності (б) ф-ХТС через 24 годин після її приготування від масового вмісту в ній ПТП

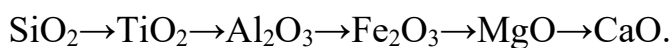
З аналізу ходу залежностей рис. 4.5 випливає, що зі збільшенням тривалості витримки зразків і маси ПТП, введенного в ф-ХТС, величина границі міцності ф-ХТС монотонно збільшується. З рис. 4.6 виходить, що зі збільшенням вмісту ПТП обсипальність і газопроникність ф-ХТС знижуються. При цьому, найбільшою міцністю на стиск, а також найбільшою газопроникністю і найменшою обсипальністю характеризується ф-ХТС з ПТП, позначеними як ПГВФ і ПГПНЕ.

З точки зору технологічності, з числа досліджених ПТП найбільший інтерес для ливарних цехів може представити ПГВФ, оскільки його застосування в кількості 8...10 % від маси ф-ХТС забезпечує достатній рівень

міцності на стиск і обсіпальності для протягання моделі і маніпуляцій зі стрижнем.

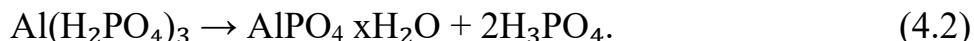
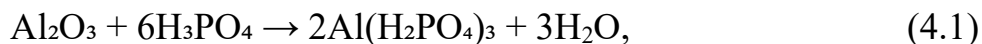
Пил феросиліцію (ПГВФ) являє собою ультрадисперсний матеріал, що складається з частинок сферичної форми. Основним компонентом матеріалу (див. розділ 3) є діоксид кремнію. Температура початку хімічної взаємодії кремнезему з ортофосфорною кислотою (утворення  $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  та гідратів кремнезему), а, отже, і початку твердіння ф-ХТС залежить від модифікацій і виду кремнезему. Імовірно, кремнезем в ПГВФ має саме ту модифікацію та дисперсність часток, що дозволяють вступати йому в хімічну взаємодію з ортофосфорною кислотою та водою при кімнатній температурі, забезпечуючи структурування ф-ХТС.

На границі контакту  $\text{H}_3\text{PO}_4$  з ПГПНЕ, ПАУДБ, ПБМЦ протікають реакції взаємодії кислоти з активними компонентами ПТП, а саме  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . Відомо, що по відношенню до оксидів, хімічна активність  $\text{H}_3\text{PO}_4$  зростає у відповідності з наступним рядом спрощеного виду:



Тобто, в даному випадку найбільш вірогідним і вирішальним є хімічна взаємодія  $\text{H}_3\text{PO}_4$  з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оскільки вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в даних ПТП значно більше вмісту інших оксидів [91, 92, 126, 127].

Мінералогічний склад бокситів у досліджуваних пилей представлений в основному гідрооксидами і оксигідрооксидами алюмінію. З цього випливає, що в ПАУДБ і ПБМЦ присутні не тільки оксиди, але і гідрооксиди і оксигідрооксиди алюмінію, залізу і мінерали порожньої породи. В цьому випадку, виходячи з того, що основну частку оксидів в цих ПТП становить оксид алюмінію, найбільш імовірним є проходження наступних хімічних реакцій:



Найбільш ефективна, щодо сполучної дії фосфатна зв'язка, відповідає за складом однозаміщеному фосфату алюмінію  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ . Якщо процес фосфатного твердіння зупиняється на стадії (4.1), то маса довгий час буде зберігати свої формувальні властивості, так як  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  розчинний у воді. Якщо процес закінчується реакцією (4.2), то маса стає абсолютно непридатною для формування через утворення нерозчинного у воді  $\text{AlPO}_4$ .

Відносно ф-ХТС з ГАС-2 і ГАС-3 слід зазначити, що можливість твердіння такої суміші при кімнатній температурі визначається валентністю катіонів Mn, Fe, Co і т.п. Зокрема, зі збільшенням валентності катіона Mn температура початку хімічної реакції з ортофосфорною кислотою збільшується, а інтенсивність її проходження – знижується [91, 92, 126,127]. В ПТП з позначенням ГАС-2 і ГАС-3 основним хімічно-активним оксидом є MnO (див. табл. 3.5), що і забезпечує структурування ф-ХТС.

Для випадку, коли формувальна (стрижнева) суміш набуває остаточної міцності, перебуваючи поза моделлю виливка (стрижневого ящика), залежність обсипальності від середніх величин газопроникності і міцності при стиску, а також часу з моменту приготування ф-ХТС, описується наступною емпіричною формулою [128]:

$$Ob = \tau^{0,1} \cdot (0,001 \cdot Z)^{0,5}, \quad (4.3)$$

$$Z = \frac{0,1 \cdot K}{\sigma_{cm}},$$

або:

$$Ob = \frac{\tau^{0,1}}{100} \cdot \sqrt{\frac{K}{\sigma_{cm}}}, \quad (4.4)$$

де  $\tau$  – час з моменту приготування ф-ХТС, год;

$K$  – газопроникність зразка з ф-ХТС через 24 год з моменту закінчення його виготовлення, од;

$\sigma_{cm}$  – межа міцності при стиску ф-ХТС через час  $\tau$ , МПа.

Формула (4.4) застосована для  $Ob$  ф-ХТС в інтервалі зміни  $\tau$  від 1 до 24 год. Результати зіставлення експериментальних і розрахованих за формулою (4.4) даних надані у вигляді залежностей на рис. 4.7, де експериментальні дані позначені точками, а розрахункові – кривими.

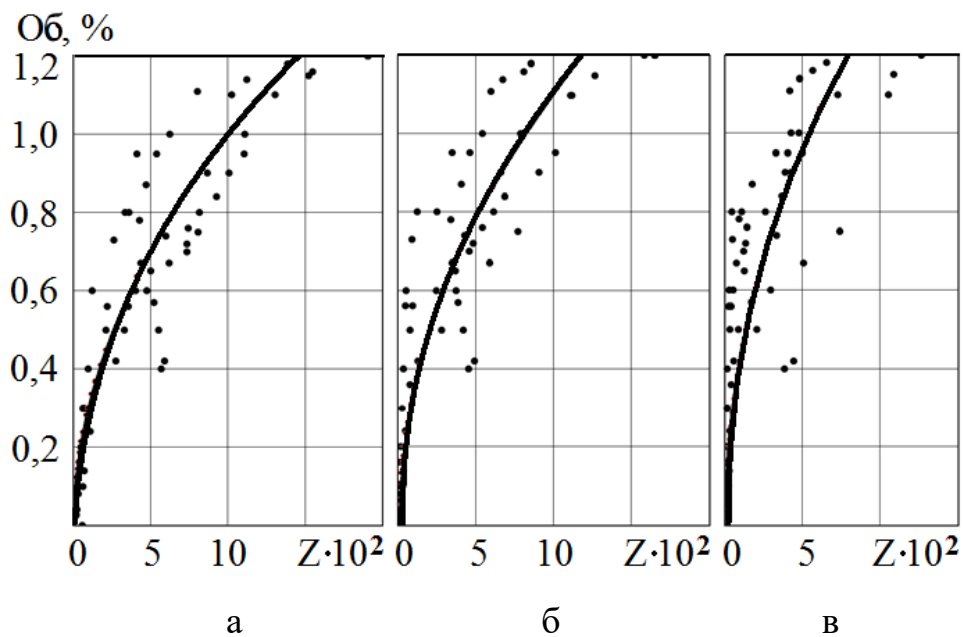


Рисунок 4.7 – Залежності  $Ob=f(Z)$  при  $\tau=1$  год (а),  $\tau=3$  год (б) і  $\tau=24$  год (в)

З викладеного випливає, що ефективність використання ПТП в ф-ХТС в основному зумовлена величиною питомої хімічно-активної площі поверхні ПТП, яка базується на величині технологічної активності будь якого пилу.

Виходячи з цього, використовуючи дані табл. 4.1 та табл. 4.2, побудували залежність межі міцності при стиску ф-ХТС від величини

питомої хімічно-активної питомої площі поверхні 10% ПТП в ф-ХТС після 24 годин її витримки на повітрі, яка надана на рис. 4.8.

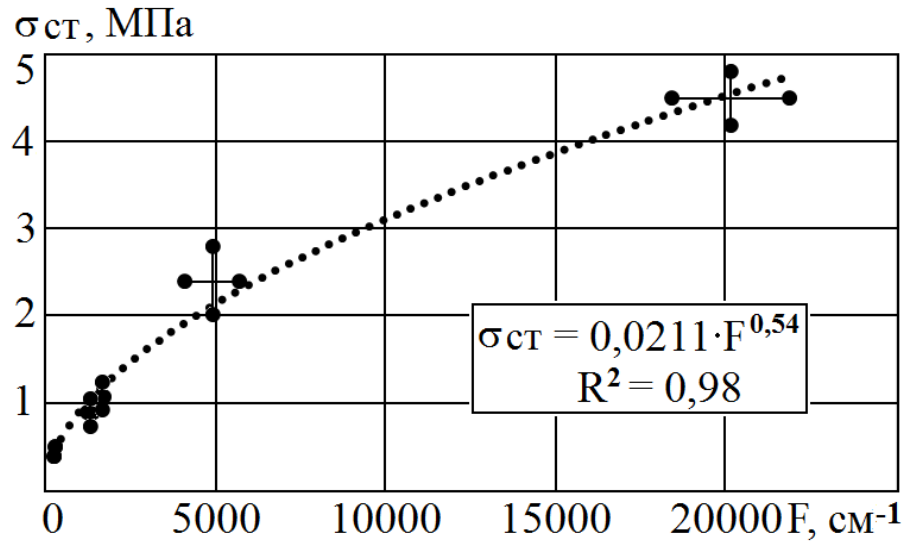


Рисунок 4.8 – Залежність межі міцності (середнє значення) при стиску структурованих зразків ф-ХТС (через 24 години з моменту виготовлення) від питомої хімічно-активної площі поверхні ПТП

З аналізу ходу залежності на рис. 4.8 випливає, що міцність при стиску структурованої суміші з ф-ХТС тим вище, чим більше величина  $F$ . Тобто, зазначений параметр ( $F$ ) може бути одним з основних критеріїв при виборі будь-якого ПТП для виготовлення ливарних форм та стрижнів з ф-ХТС.

#### 4.3 Оптимізація складу фосфатних ХТС з ПГВФ

Реалізований план експерименту для сумішей з ПГВФ після 3 та 24 годин витримки на повітрі і коефіцієнти регресії для ізоліній фосфатних холодно-твердіючих сумішей з ПГВФ при використанні 60% розчину ортофосфорної кислоти, визначених при 20 ... 25 °С, наведені в табл. 4.3 і табл. 4.4 відповідно. У якості функції відгуку були прийняті: границя міцності при стиску, газопроникність, обсіпальність після 3 та 24 годин витримки зразків на повітрі, а також собівартість 100 кг суміші без урахування вартості кварцового піску, а вартість пилу прийнято 1грн/кг.

Таблиця 4.3 – Реалізований план експерименту для сумішей з ПГВФ після 3 годин витримки на повітрі

| Точка на<br>симплексному<br>трикутнику | Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> , %<br>(за масою) | ПГВФ, %<br>(за масою) | Час витримки зразків на повітрі |       |          |                          |       |          | Собівартість<br>100 кг суміші,<br>грн |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-------|----------|--------------------------|-------|----------|---------------------------------------|
|                                        |                                                  |                       | 3 год                           |       |          | 24 год                   |       |          |                                       |
|                                        |                                                  |                       | σ <sub>ст</sub> ,<br>МПа        | К, од | Об,<br>% | σ <sub>ст</sub> ,<br>МПа | К, од | Об,<br>% |                                       |
| X1                                     | 10                                               | 10                    | 2,4                             | 88    | 0,1      | 3,54                     | 78    | 0,1      | 280                                   |
| X2                                     | 1                                                | 10                    | 0,34                            | 180   | 1,5      | 0,3                      | 180   | 1,7      | 37                                    |
| X3                                     | 10                                               | 1                     | 0,18                            | 210   | 1,56     | 0,27                     | 220   | 1,6      | 271                                   |
| X4                                     | 5,5                                              | 10                    | 1,25                            | 122   | 0,13     | 2,0                      | 130   | 0,14     | 158,5                                 |
| X5                                     | 10                                               | 5,5                   | 1,15                            | 124   | 0,2      | 1,2                      | 120   | 0,37     | 275,5                                 |
| X6                                     | 5,5                                              | 5,5                   | 0,95                            | 137   | 0,3      | 1,35                     | 140   | 0,35     | 154                                   |
| X7                                     | 7                                                | 7                     | 1,72                            | 106   | 0,12     | 2,83                     | 118   | 0,18     | 196                                   |
| X8                                     | 2                                                | 2                     | 0,45                            | 174   | 1,2      | 0,4                      | 180   | 1,45     | 56                                    |
| X9                                     | 6                                                | 6                     | 1,56                            | 114   | 0,13     | 2,55                     | 120   | 0,2      | 168                                   |
| X10                                    | 2                                                | 10                    | 0,53                            | 150   | 0,42     | 0,55                     | 155   | 0,6      | 64                                    |

Таблиця 4.4 – Коефіцієнти регресії для ізоліній сумішей з ПГВФ

| Параметри                          | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ | $\beta_{123}$ |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Час витримки на повітрі 3 години   |           |           |           |              |              |              |               |
| $\sigma_{\text{ст}}$ , МПа         | 2,40      | 0,34      | 0,18      | -0,48        | -0,56        | 2,76         | 15,00         |
| К, од                              | 88        | 180       | 210       | -48          | -100         | -232         | -300          |
| Об, %                              | 0,1       | 1,5       | 1,56      | -2,68        | -2,52        | -4,92        | 5,16          |
| Собівартість 100 кг<br>суміші, грн | 280       | 37        | 271       | 0            | 0            | 0            | 0             |
| Час витримки на повітрі 24 години  |           |           |           |              |              |              |               |
| $\sigma_{\text{ст}}$ , МПа         | 3,54      | 0,3       | 0,27      | 0,32         | -2,82        | 4,26         | 31,14         |
| К, од                              | 78        | 180       | 220       | 4            | -116         | -240         | -60           |
| Об, %                              | 0,10      | 1,70      | 1,60      | -3,04        | -1,92        | -5,20        | 4,74          |
| Собівартість 100 кг<br>суміші, грн | 280       | 37        | 271       | 0            | 0            | 0            | 0             |

Для перевірки адекватності отриманих рівнянь з коефіцієнтами регресії табл. 4.4 провели порівняння розрахункових і експериментальних значень параметрів сумішей в контрольних точках симплексних решіток величини яких приведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Розрахункові та експериментальні значення параметрів в контрольних точках симплексів

| Контрольна точка на симплексном у трикутнику | Тип даних | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , %<br>(за масою) | ПГВФ, %<br>(за масою) | Час витримки зразків на повітрі |         |           |                       |         |           |
|----------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------|-----------|-----------------------|---------|-----------|
|                                              |           |                                                  |                       | 3 год                           |         |           | 24 год                |         |           |
|                                              |           |                                                  |                       | σ <sub>ст</sub> , МПа           | К, од   | Об, %     | σ <sub>ст</sub> , МПа | К, од   | Об, %     |
| X8                                           | Р*        | 2                                                | 2                     | 0,45                            | 174     | 1,20      | 0,40                  | 180     | 1,45      |
|                                              | Е         |                                                  |                       | 0,41-0,46                       | 172-174 | 1,00-1,31 | 0,40-0,42             | 180-185 | 1,42-1,52 |
| X9                                           | Р         | 6                                                | 6                     | 1,56                            | 114     | 0,13      | 2,55                  | 120     | 0,20      |
|                                              | Е         |                                                  |                       | 1,55-1,60                       | 114-116 | 0,12-0,15 | 2,47-2,57             | 115-125 | 0,20-0,25 |
| X10                                          | Р         | 2                                                | 10                    | 0,53                            | 150     | 0,42      | 0,55                  | 155     | 0,60      |
|                                              | Е         |                                                  |                       | 0,48-0,53                       | 149-155 | 0,40-0,44 | 0,52-0,55             | 152-160 | 0,58-0,65 |

Примітка. \* - Р, Е - дані, відповідно, розрахункові та експериментальні

Аналіз даних табл. 4.5 свідчить, що отримані рівняння коректні і адекватно відображають експериментальні результати, тобто вони можуть бути використані у процесі оптимізації складу ф-ХТС з ПГВФ.

Для оптимізації складу ф-ХТС з ПГВФ побудували симплексні трикутники з відповідними ізолініями, де області з неприйнятною величиною параметру заштриховано та представлено на рис. 4.9....4.12.

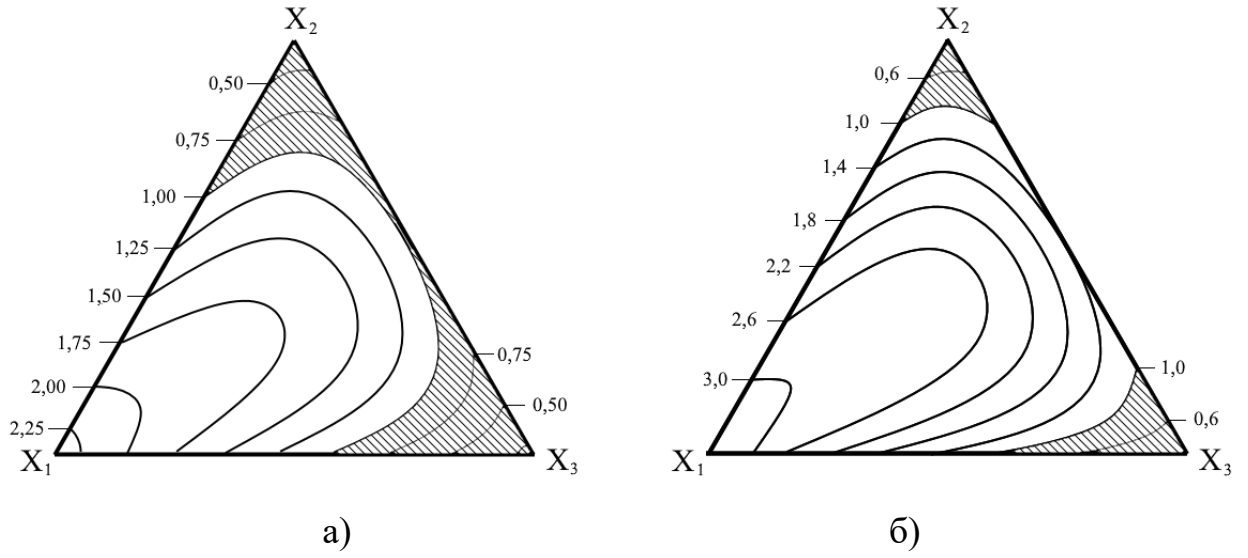


Рисунок 4.9 – Межа міцності при стиску ( $\sigma_{ст}$ , МПа) сумішей з ПГВФ після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі

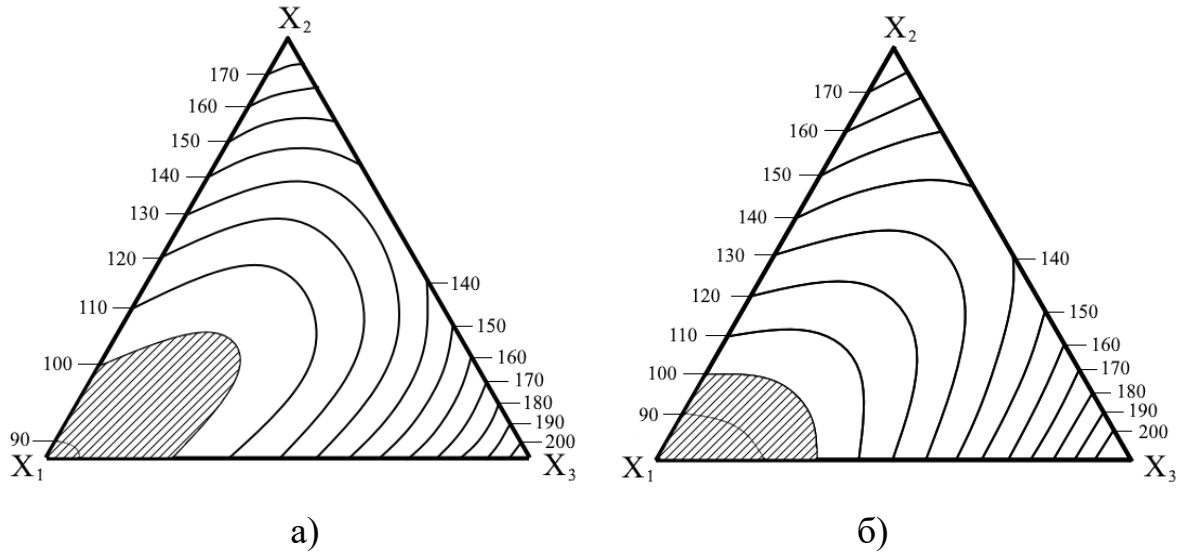


Рисунок 4.10 – Газопроникність сумішей з ПГВФ після 3 (а) і 24 (б) годин на повітрі, од

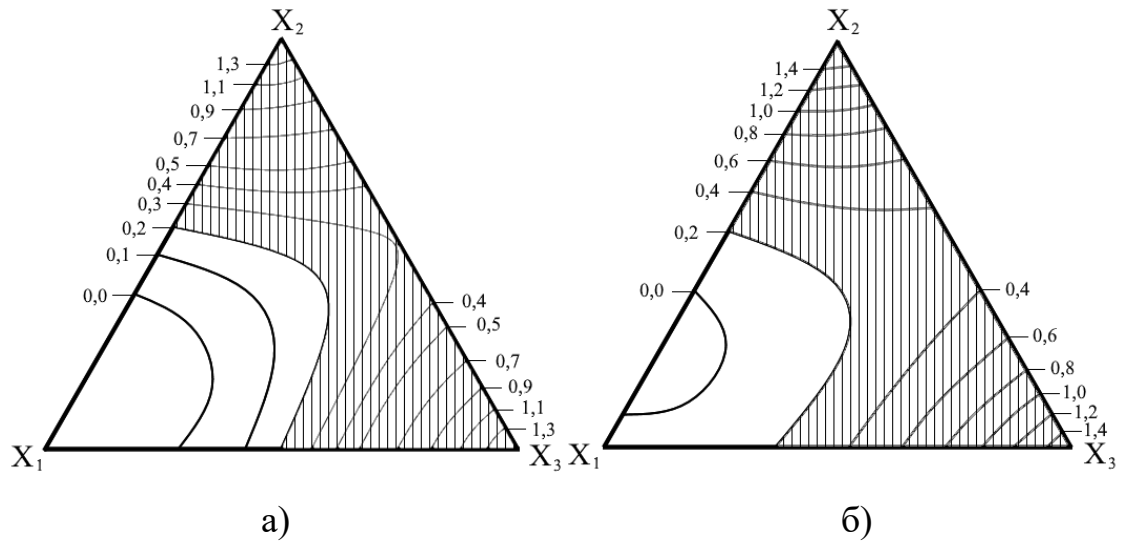


Рисунок 4.11 – Обсипальність сумішей з ПГВФ після 3 (а) і 24 (б) годин на повітрі, %

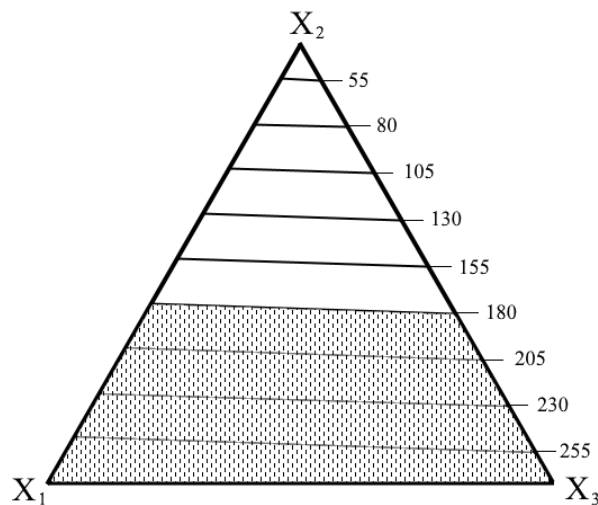


Рисунок 4.12 – Собівартість 100 кг суміш з ПГВФ, грн

За результатами накладення зображень симплексних трикутників на рис. 4.9....4.12 отримали області раціональних і оптимальних вмістів ортофосфорної кислоти і ПГВФ, від яких представлено на рис. 4.13.

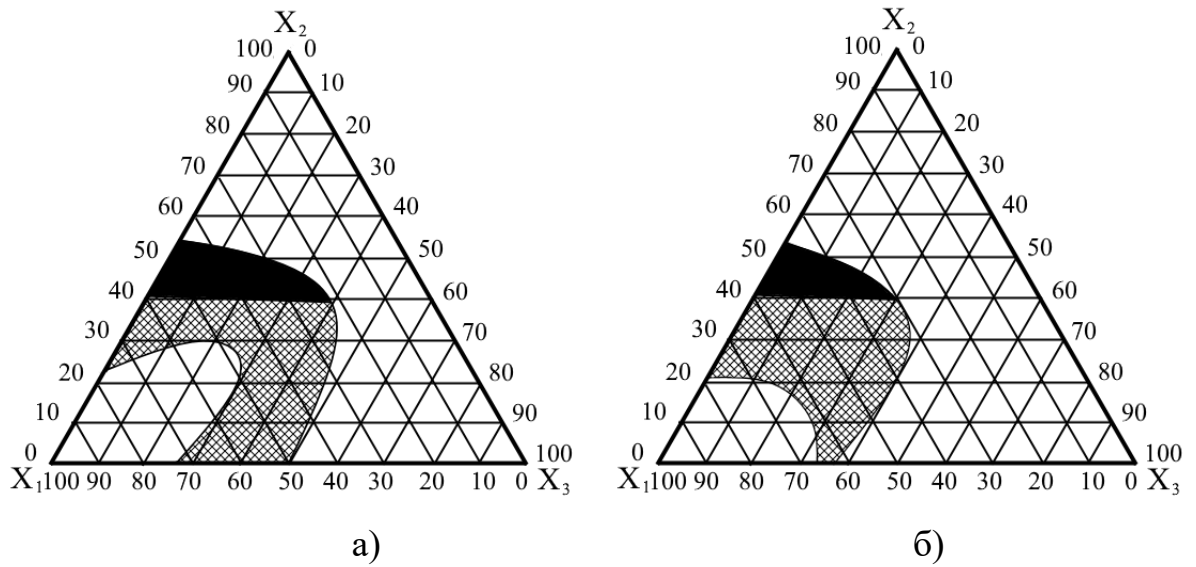


Рисунок 4.13 – Область раціонального (заштрихована) і оптимального (затемнена) вмісту в ф-ХТС 60% ортофосфорної кислоти і ПГВФ після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі

Область раціонального і оптимального вмісту матеріалів концентраційної сітці симплекс-решітки представлена на рис. 4.14.

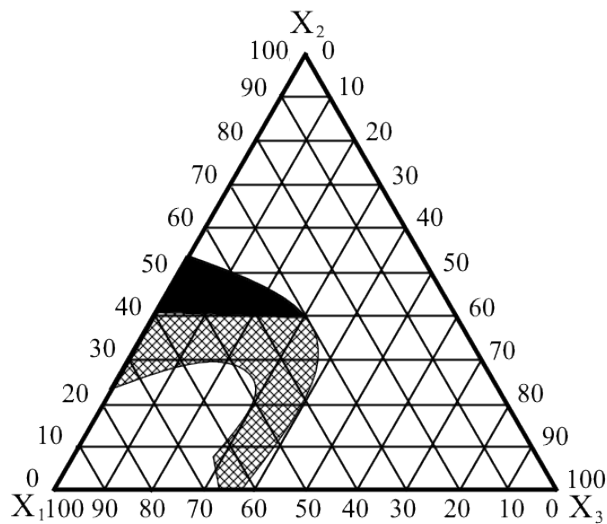


Рисунок 4.14 – Область раціонального (заштрихована) і оптимального (затемнена) вмісту ф-ХТС з ПГВФ в концентраційній сітці симплекс-решітки

Оптимальний склад ф-ХТС з ПГВФ за даними рис. 4.14 представлений в табл. 4.6

Таблиця 4.6 – Оптимальний склад ф-ХТС з ПГВФ

| Пісок кварцовий | Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> , %<br>(за масою) | ПГВФ, %<br>(за масою) | Час витримки зразків на повітрі |       |          |                          |       |          | Собівартість<br>100 кг суміші, грн |
|-----------------|--------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-------|----------|--------------------------|-------|----------|------------------------------------|
|                 |                                                  |                       | 3 год                           |       |          | 24 год                   |       |          |                                    |
|                 |                                                  |                       | σ <sub>ст</sub> ,<br>МПа        | К, од | Об,<br>% | σ <sub>ст</sub> ,<br>МПа | К, од | Об,<br>% |                                    |
| 94,5            | 5,5                                              | 10                    | 1,25                            | 122   | 0,13     | 2,0                      | 130   | 0,14     | 158,5                              |

Використовуючи рис. 4.14 можливо визначити не тільки оптимальний, а і раціональний вміст ортофосфорної кислоти і ПГВФ. Принциповою відмінністю між оптимальним і раціональним складом сумішей в даному випадку буде те, що собівартість сумішей з раціональним вмістом цих компонентів буде дещо вищою, ніж у сумішей з оптимальною областю.

З аналізу ходи ізоліній на симплексних трикутниках витікає, що зі збільшенням міцності структурованої суміші знижується величина її газопроникності та обсіпальності, що збігається з даними [128].

Також, якщо розглядати фосфато–кремнеземисту систему з точки зору термодинаміки, то при досить високій дисперсності досліджуваних твердих речовин (тобто тоді, коли число елементарних частинок, що утворюють поверхню кристала, перестає бути зникаюче малим у порівнянні із загальним числом частинок, що беруть участь у побудові тривимірного тіла), надлишкова поверхнева енергія обумовлює залежність термодинамічних властивостей кристалічних тіл від розмірів кристалів [123]. Тоді енергія Гіббса за С.Т. Ростовцевим [123] буде розрахована у вигляді рівняння:

$$G_{AB} = G_{ABоб} + G_{ABпов}. \quad (4.4)$$

Першою складовою враховуємо зміну енергії Гіббса об'ємних частинок, другою складовою – термодинамічний потенціал поверхневих частинок, де  $AB_{\text{крист}}$  в нашому випадку –  $\text{SiO}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ .

При описі хімічної взаємодії в дисперсних системах не завжди враховується так зване поверхнєве згущення або не враховується існування поверхні розділу фаз. Разом з тим властивості фази поблизу поверхонь розділу відрізняються від властивостей в середині. За О.А. Жуховицьким і Л.А. Шварцманом енергія молекул на поверхні твердої речовини [129] відрізняється від енергії молекул в середині фаз, так як координаційне число на границі менше, ніж в середині. З метою опису термодинамічних властивостей системи з урахуванням поверхонь розділу, Гіббс ввів поняття поверхневого згущення. Тому для оцінки загальної величини енергії Гіббса, необхідно проводити підсумовування не тільки за обсягами фаз, але і по поверхнях їх розділів:

$$n_i = \sum_j L_j x_{ij} + \sum_k F_k n_{in}^n, \quad (4.5)$$

$$G = \sum_j L_j G_j + \sum_k F_k G_{ik}^n, \quad (4.6)$$

де  $n_{in}^n$  – поверхнєве згущення  $i$ -того компонента на  $k$  – тій межі розділу;

$G_{ik}^n$  – згущення енергії на цій межі.

Таким чином ці величини характеризують вклад, який додатково вносить кожна поверхня розділу у величину властивостей системи.

З цього слідує, що якщо у формувальній суміші збільшити будь – яку поверхню розділу (в нашому випадку дисперсність кремнеземистого пилу) при збереженні без зміни всіх інших поверхонь розділів, обсягів фаз і концентрацій компонентів (кварцового піску, кремнеземистого пилу, бентоніту), то число молекул в системі, або величина будь-якої властивості

(в т.ч. і ефект в ХТС) зміниться. Треба думати, в нашому випадку ефект зміцнення формувальної суміші буде тим вище, чим більш тонкодисперсним буде кремнеземистий пил. Проведені авторами дослідження [110-114] дозволили говорити про перспективність застосування ПГВФ як у якості сполучного компонента у складі ф-ХТС, так і враховуючи наявність у складі ПТП ультрадисперсних часток (УДЧ), що є основоположним фактором, який визначає реологічні та технологічні властивості протипригарних покриттів (ПП), дозволяє вважати також перспективним напрямком використання ПГВФ у якості наповнювача ливарних протипригарних покриттів та у складі вогнетривких футерувальних мас для металургійних печей.

#### 4.4 Оптимізація складу фосфатних ХТС з ПГПНЕ

Реалізований план експеримент для ф-ХТС з ПГПНЕ після 3 та 24 годин витримки на повітрі і коефіцієнти регресії для ізоліній сумішей з ПГПНЕ при використанні 60% ортофосфорної кислоти, визначених при 20 ... 25 °С, наведені в табл. 4.7 і табл. 4.8 відповідно.

Таблиця 4.7 – Реалізований план експерименту для ф-ХТС з ПГПНЕ

| Точка на симплексному трикутнику | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , %<br>(за масою) | ПГПНЕ, %<br>(за масою) | Час витримки зразків на повітрі |       |       |                       |       |       |
|----------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
|                                  |                                                  |                        | 3 год                           |       |       | 24 год                |       |       |
|                                  |                                                  |                        | σ <sub>ст</sub> , МПа           | К, од | Об, % | σ <sub>ст</sub> , МПа | К, од | Об, % |
| X1                               | 10                                               | 10                     | 1,94                            | 105   | 0,1   | 2,97                  | 93    | 0,14  |
| X2                               | 1                                                | 10                     | 0,29                            | 195   | 1,7   | 0,29                  | 195   | 1,8   |
| X3                               | 10                                               | 1                      | 0,22                            | 200   | 1,6   | 0,2                   | 210   | 1,64  |
| X4                               | 5,5                                              | 10                     | 1,1                             | 126   | 0,26  | 1,89                  | 134   | 0,3   |
| X5                               | 10                                               | 5,5                    | 0,95                            | 130   | 0,14  | 1,0                   | 126   | 0,13  |
| X6                               | 5,5                                              | 5,5                    | 0,82                            | 136   | 0,2   | 0,88                  | 129   | 0,3   |
| X7                               | 7                                                | 7                      | 1,42                            | 114   | 0,1   | 1,97                  | 108   | 0,14  |
| X8                               | 2                                                | 2                      | 0,34                            | 185   | 1,37  | 0,33                  | 185   | 1,34  |
| X9                               | 6                                                | 6                      | 1,18                            | 106   | 0,14  | 1,56                  | 114   | 0,18  |
| X10                              | 2                                                | 10                     | 0,44                            | 142   | 0,45  | 0,5                   | 140   | 0,9   |

Таблиця 4.8 – Коефіцієнти регресії для розрахунку ізоліній ПГПНЕ

| Параметри                         | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ | $\beta_{123}$ |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Час витримки на повітрі 3 години  |           |           |           |              |              |              |               |
| $\sigma_{\text{ст}}$ , МПа        | 1,94      | 0,29      | 0,22      | -0,06        | -0,52        | 2,26         | 11,25         |
| К, од                             | 105       | 195       | 200       | -96          | -90          | -246         | -126          |
| Об, %                             | 0,10      | 1,50      | 1,560     | -2,68        | -2,52        | -4,92        | 5,16          |
| Час витримки на повітрі 24 години |           |           |           |              |              |              |               |
| $\sigma_{\text{ст}}$ , МПа        | 2,97      | 0,29      | 0,20      | 1,04         | -2,34        | 2,54         | 18,33         |
| К, од                             | 93        | 195       | 210       | -40          | -102         | -294         | -258          |
| Об, %                             | 0,14      | 1,80      | 1,64      | -2,68        | -3,04        | -5,68        | 5,76          |

Для перевірки адекватності отриманих рівнянь з коефіцієнтами регресії табл. 4.8 провели порівняння розрахункових і експериментальних значень параметрів сумішей в контрольних точках симплексних решіток величини яких приведені в табл. 4.9.

Таблиця 4.9 – Розрахункові та експериментальні значення параметрів в контрольних точках симплексів

| Контрольна точка на симплексном у трикутнику | Тип даних | $\text{H}_3\text{PO}_4$ , %<br>(за масою) | ПГПНЕ, %<br>(за масою) | Час витримки зразків на повітрі |         |           |                            |         |           |
|----------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------|------------------------|---------------------------------|---------|-----------|----------------------------|---------|-----------|
|                                              |           |                                           |                        | 3 год                           |         |           | 24 год                     |         |           |
|                                              |           |                                           |                        | $\sigma_{\text{ст}}$ , МПа      | К, од   | Об, %     | $\sigma_{\text{ст}}$ , МПа | К, од   | Об, %     |
| X8                                           | Р*        | 2                                         | 2                      | 0,34                            | 185     | 1,37      | 0,33                       | 185     | 1,34      |
|                                              | Е         |                                           |                        | 0,33-0,38                       | 180-194 | 1,30-1,38 | 0,30-0,33                  | 181-185 | 1,32-1,39 |
| X9                                           | Р         | 6                                         | 6                      | 1,18                            | 106     | 0,14      | 1,56                       | 114     | 0,18      |
|                                              | Е         |                                           |                        | 1,11-1,22                       | 105-106 | 0,12-0,16 | 1,49-1,57                  | 114-119 | 0,18-0,25 |
| X10                                          | Р         | 2                                         | 10                     | 0,44                            | 142     | 0,45      | 0,50                       | 140     | 0,9       |
|                                              | Е         |                                           |                        | 0,42-0,45                       | 140-151 | 0,42-0,49 | 0,52-0,57                  | 140-148 | 0,88-0,97 |

Примітка. \* - Р, Е - дані, відповідно, розрахункові та експериментальні

Аналіз даних табл. 4.9 свідчить, що отримані рівняння коректні і адекватно відображають експериментальні результати, тобто вони можуть бути використані у процесі оптимізації складу ф-ХТС з ПГПНЕ.

Для оптимізації складу ф-ХТС з ПГПНЕ побудували симплексні трикутники з відповідними ізолініями, де області з неприйнятною величиною параметру заштриховано та представлено на рис. 4.15....4.17.

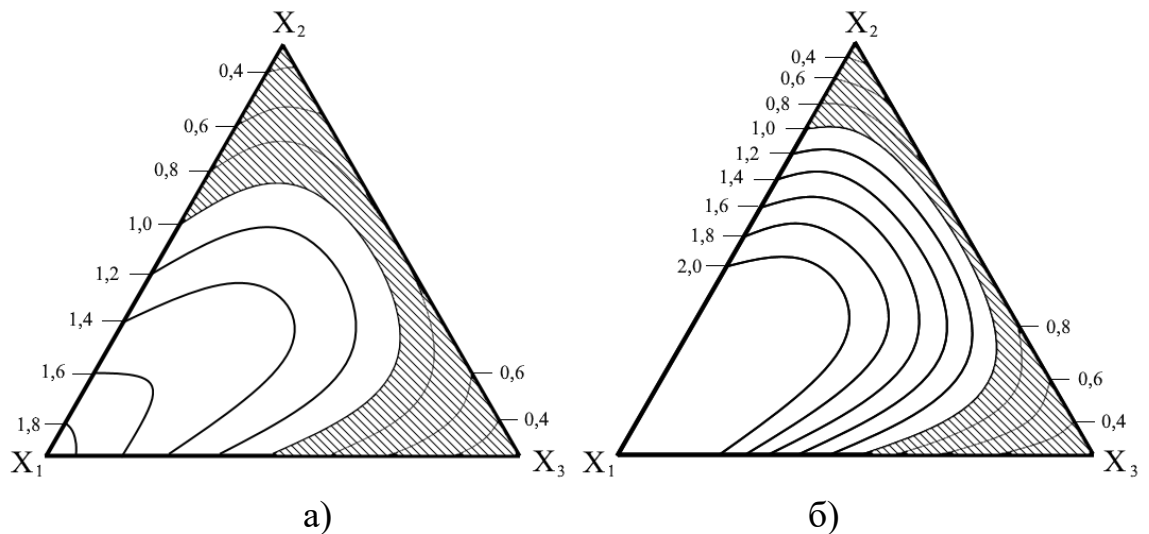


Рисунок 4.15 – Межа міцності при стиску ( $\sigma_{\text{ст}}$ , МПа) сумішей з ПГПНЕ після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі

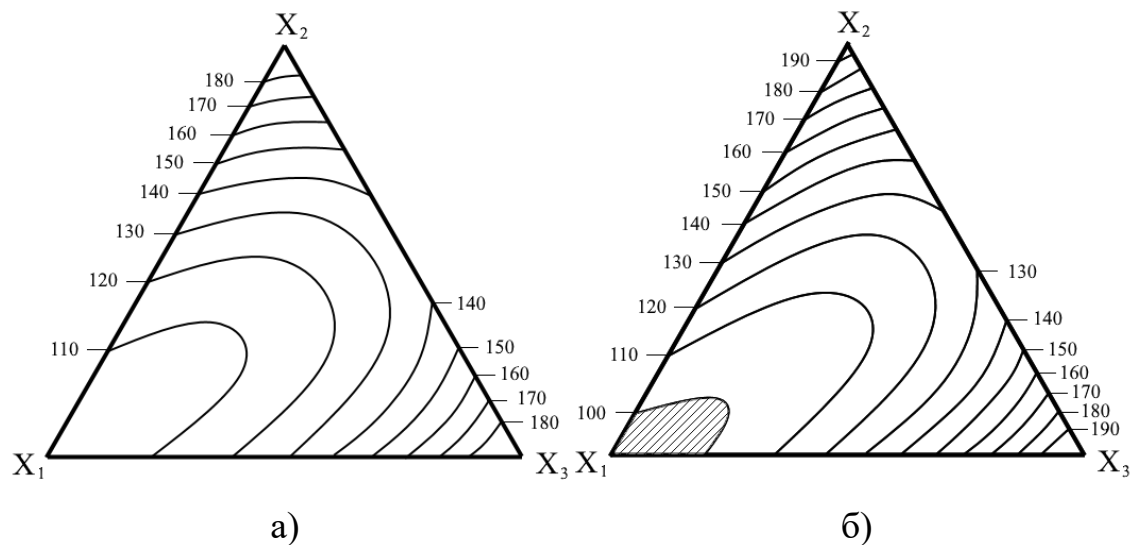


Рисунок 4.16 – Газопроникність сумішей с ПГПНЕ після 3 (а) і 24 (б) годин на повітрі, од

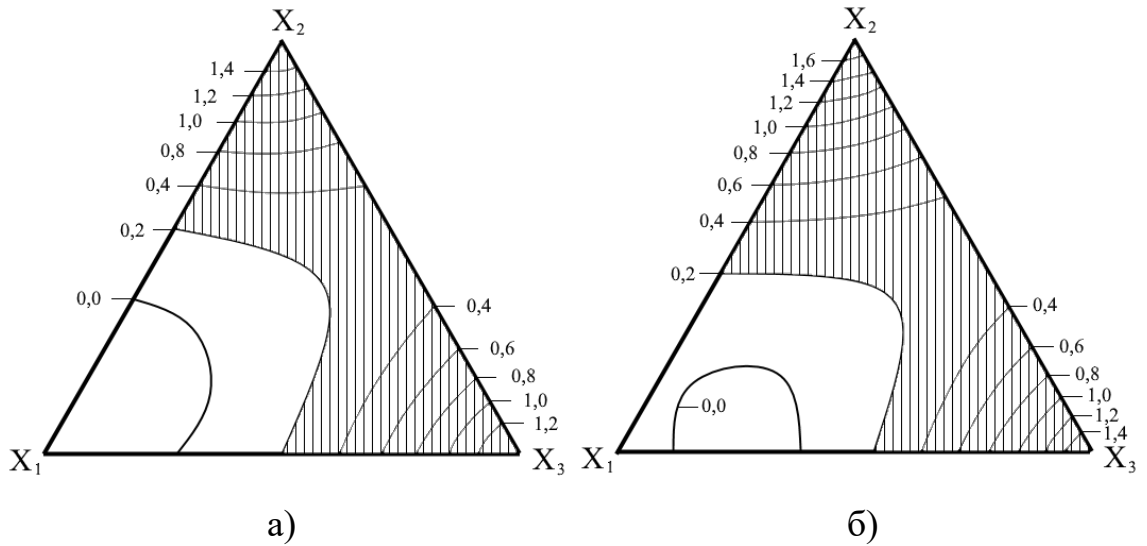


Рисунок 4.17 – Обсипальність сумішей с ПГПНЕ  
після 3 (а) і 24 (б) годин на повітрі, %

За результатами накладення зображень симплексних трикутників на рис. 4.15....4.17 отримали області раціональних і оптимальних вмістів ортофосфорної кислоти і ПГПНЕ, вид яких представлено на рис. 4.18.

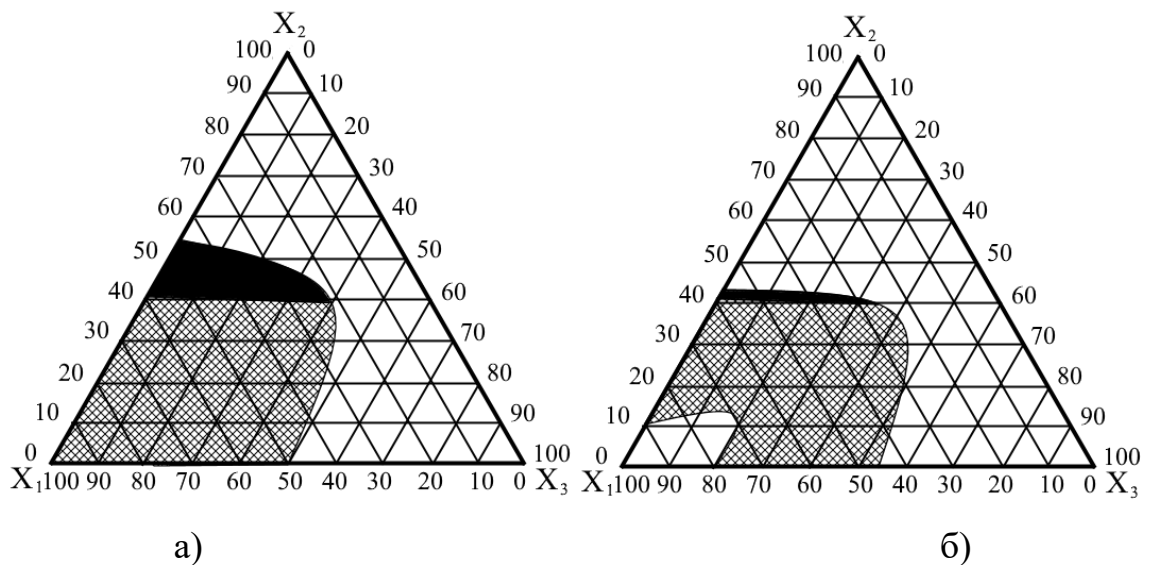


Рисунок 4.18 – Область раціонального (заштрихована) і оптимального (зачернена) складу ф-ХТС з ПГПНЕ в концентраційній сітці симплекс-решітки після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі

Область раціонального і оптимального вмісту матеріалів концентраційної сітці симплекс-решітки представлена на рис. 4.19.

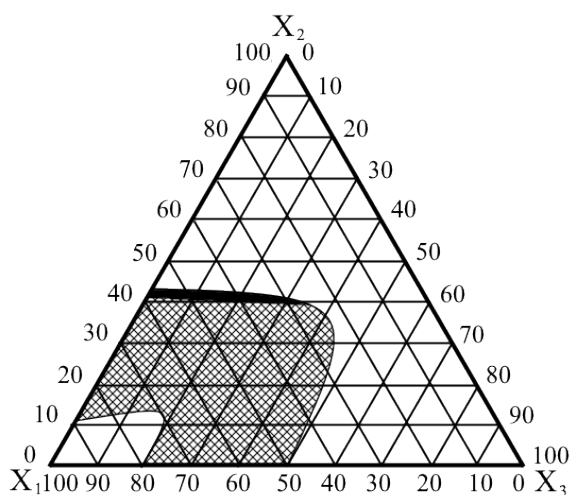


Рисунок 4.19 – Область раціонального (заштрихована) і оптимального (зачернена) складу ф-ХТС з ПГПНЕ в концентраційної сітці симплекс-решітки

Оптимальний склад суміші з ПГПНЕ представлений в табл. 4.10.

Таблиця 4.10 – Оптимальний склад суміші з ПГПНЕ

| Пісок кварцовий | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , %<br>(за масою) | ПГПНЕ, %<br>(за масою) | Час витримки зразків на повітрі |       |          |                          |       |          | Собівартість<br>100 кг суміші, грн |
|-----------------|--------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------|-------|----------|--------------------------|-------|----------|------------------------------------|
|                 |                                                  |                        | 3 год                           |       |          | 24 год                   |       |          |                                    |
|                 |                                                  |                        | σ <sub>СТ</sub> ,<br>МПа        | К, од | Об,<br>% | σ <sub>СТ</sub> ,<br>МПа | К, од | Об,<br>% |                                    |
| 93,0            | 7                                                | 7                      | 1,42                            | 114   | 0,1      | 1,97                     | 108   | 0,14     | 196                                |

Слід зазначити, що як і для пилу ПГВФ, зі збільшенням міцності на стиск структурованої суміші з ПГПНЕ знижується величина її газопроникності та обсіпальності. При цьому собівартість сумішей з ПГПНЕ

оптимального складу буде дещо вища ніж з ПГВФ, за рахунок збільшення в них частки ортофосфорної кислоти.

#### 4.5 Оптимізація складу фосфатних ХТС з ПГВФ+ ПГПНЕ

Особливістю даних досліджень була та обставина, що в якості пилоподібної складової суміші використовували механічну суміш пилу ПГВФ і ПГПНЕ при масовому співвідношенні пилу в суміші 1:1.

Реалізований план - експеримент для сумішей з ПГВФ+ПГПНЕ після 3 та 24 годин витримки на повітрі і коефіцієнти регресії для ізоліній сумішей з ПГВФ+ПГПНЕ при використанні 60% водного розчину ортофосфорної кислоти, визначених при 20...25 °С, наведені в табл. 4.11 і табл. 4.12 відповідно

Таблиця 4.11 – Реалізований план експерименту для ф-ХТС з ПГВФ+ ПГПНЕ

| Точка на<br>симплексному<br>трикутнику | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , %<br>(за масою) | ПГВФ, %<br>(за масою) | ПГПНЕ, %<br>(за масою) | Час витримки зразків на повітрі |          |          |                          |          |          |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------|----------|----------|--------------------------|----------|----------|
|                                        |                                                  |                       |                        | 3 год                           |          |          | 24 год                   |          |          |
|                                        |                                                  |                       |                        | σ <sub>ст</sub> ,<br>МПа        | К,<br>од | Об,<br>% | σ <sub>ст</sub> ,<br>МПа | К,<br>од | Об,<br>% |
| X1                                     | 10                                               | 5                     | 5                      | 1,6                             | 123      | 0,11     | 2,47                     | 95       | 0,1      |
| X2                                     | 1                                                | 5                     | 5                      | 0,18                            | 255      | 1,58     | 0,15                     | 265      | 1,64     |
| X3                                     | 10                                               | 0,5                   | 0,5                    | 0,2                             | 248      | 1,54     | 0,22                     | 255      | 1,52     |
| X4                                     | 5,5                                              | 5                     | 5                      | 1,24                            | 144      | 0,15     | 1,48                     | 130      | 0,12     |
| X5                                     | 10                                               | 2,75                  | 2,75                   | 1,23                            | 145      | 0,14     | 1,43                     | 125      | 0,13     |
| X6                                     | 5,5                                              | 2,75                  | 2,75                   | 1,2                             | 146      | 0,14     | 1,36                     | 136      | 0,16     |
| X7                                     | 7                                                | 3,5                   | 3,5                    | 1,32                            | 135      | 0,12     | 1,57                     | 119      | 0,11     |
| X8                                     | 2                                                | 1                     | 1                      | 0,24                            | 242      | 1,58     | 0,31                     | 236      | 1,52     |
| X9                                     | 6                                                | 3                     | 3                      | 1,25                            | 140      | 0,14     | 1,46                     | 135      | 0,13     |
| X10                                    | 2                                                | 5                     | 5                      | 0,36                            | 236      | 1,45     | 0,47                     | 228      | 1,37     |

Таблиця 4.12 – Коефіцієнти регресії для розрахунку ізоліній суміші з ПГВФ + ПГПНЕ

| Параметр                       | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ | $\beta_{123}$ |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Час витримки на повітрі 3 год  |           |           |           |              |              |              |               |
| $\sigma_{ст}$ , МПа            | 1,60      | 0,18      | 0,20      | 1,40         | 1,32         | 4,04         | -2,46         |
| К, од                          | 123       | 255       | 248       | -180         | -162         | -422         | 303           |
| Об, %                          | 0,11      | 1,58      | 1,54      | -2,78        | -2,74        | -5,68        | 7,77          |
| Час витримки на повітрі 24 год |           |           |           |              |              |              |               |
| $\sigma_{ст}$ , МПа            | 2,47      | 0,15      | 0,22      | 0,68         | 0,34         | 4,70         | -0,33         |
| К, од                          | 95        | 265       | 255       | -200         | -200         | -496         | 366           |
| Об, %                          | 0,10      | 1,64      | 1,52      | -3,00        | -2,72        | -5,68        | 7,83          |

Для перевірки адекватності отриманих рівнянь з коефіцієнтами регресії табл. 4.12 провели порівняння розрахункових і експериментальних значень параметрів сумішей в контрольних точках симплексних решіток величини яких приведені в табл. 4.13.

Таблиця 4.13 – Розрахункові та експериментальні значення параметрів в контрольних точках симплексів

| Контрольна точка на симплексному трикутнику | Тип даних | $H_3PO_4$ , %<br>(за масою) | ПГВФ+ПГПНЕ,<br>% (за масою) | Час витримки зразків на повітрі |         |           |                     |         |           |
|---------------------------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------|-----------|---------------------|---------|-----------|
|                                             |           |                             |                             | 3 год                           |         |           | 24 год              |         |           |
|                                             |           |                             |                             | $\sigma_{ст}$ , МПа             | К, од   | Об, %     | $\sigma_{ст}$ , МПа | К, од   | Об, %     |
| X8                                          | Р*        | 2                           | 2                           | 0,24                            | 242     | 1,58      | 0,31                | 236     | 1,52      |
|                                             | Е         |                             |                             | 0,23-0,27                       | 240-250 | 1,50-1,63 | 0,29-0,31           | 222-245 | 1,52-1,61 |
| X9                                          | Р         | 6                           | 6                           | 1,25                            | 140     | 0,14      | 1,46                | 135     | 0,13      |
|                                             | Е         |                             |                             | 1,19-1,25                       | 135-146 | 0,12-0,18 | 1,40-1,53           | 134-149 | 0,12-0,25 |
| X10                                         | Р         | 2                           | 10                          | 0,36                            | 236     | 1,45      | 0,47                | 228     | 1,37      |
|                                             | Е         |                             |                             | 0,33-0,37                       | 230-248 | 1,42-1,51 | 0,44-0,50           | 220-248 | 1,26-1,37 |

Примітка. \* - Р, Е - дані, відповідно, розрахункові та експериментальні

Аналіз даних табл. 4.13 свідчить, що отримані рівняння коректні і адекватно відображають експериментальні результати, тобто вони можуть бути використані у процесі оптимізації складу ф-ХТС з ПГВФ+ПГПНЕ.

Для оптимізації складу ф-ХТС з ПГВФ+ПГПНЕ побудували симплексні трикутники з відповідними ізолініями, де області з неприйнятною величиною параметру заштриховано та представлено на рис. 4.20....4.22.

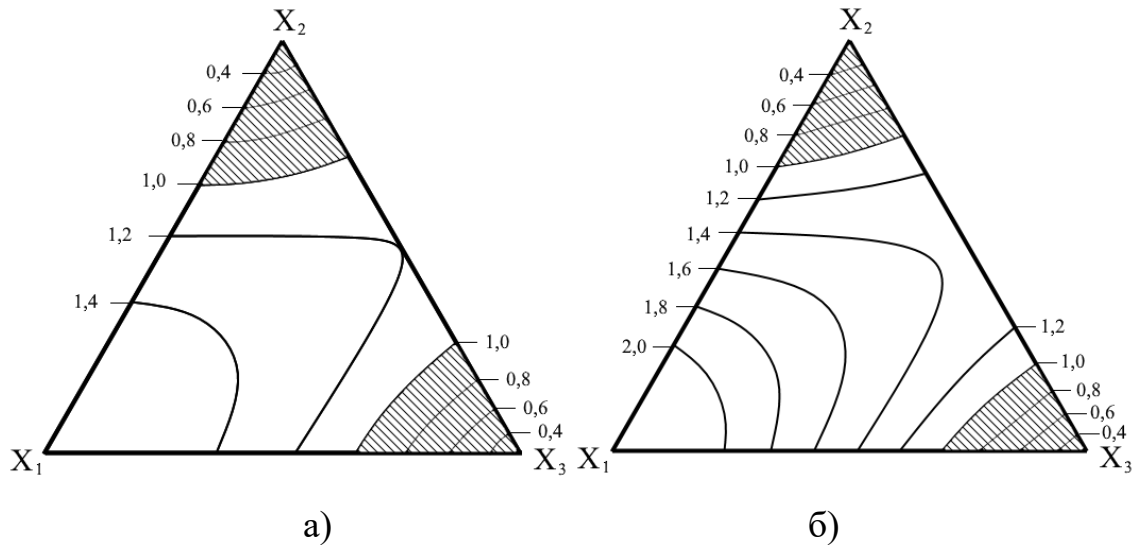


Рисунок 4.20 – Межа міцності при стиску ( $\sigma_{СТ}$ , МПа)

сумішей з ПГВФ + ПГПНЕ після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі

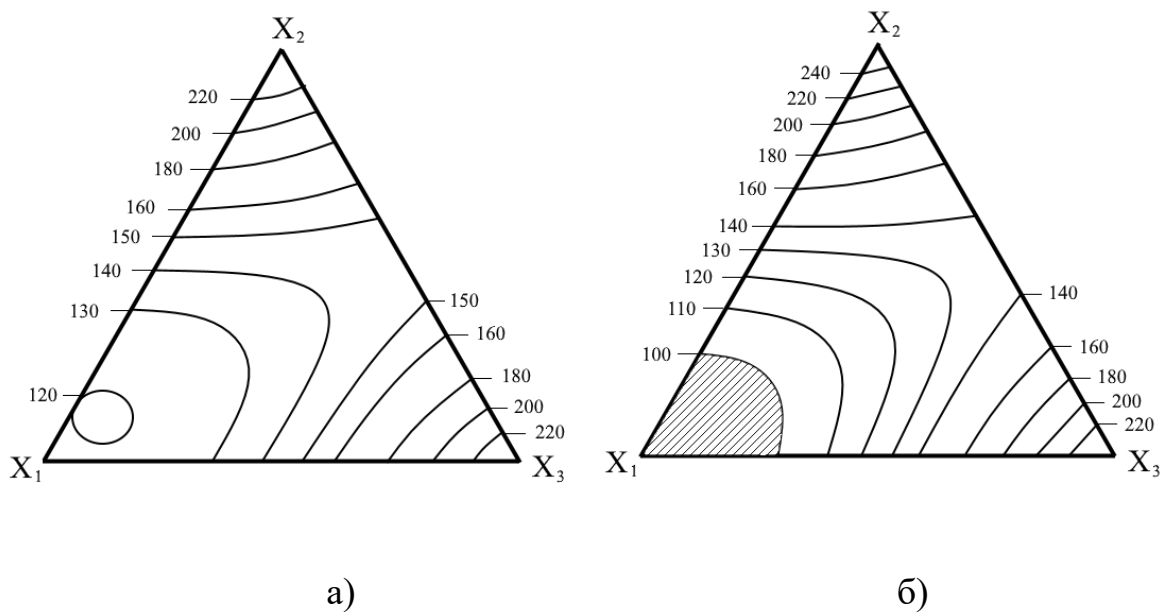


Рисунок 4.21 – Газопроникність сумішей з ПГВФ + ПГПНЕ

після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі, од

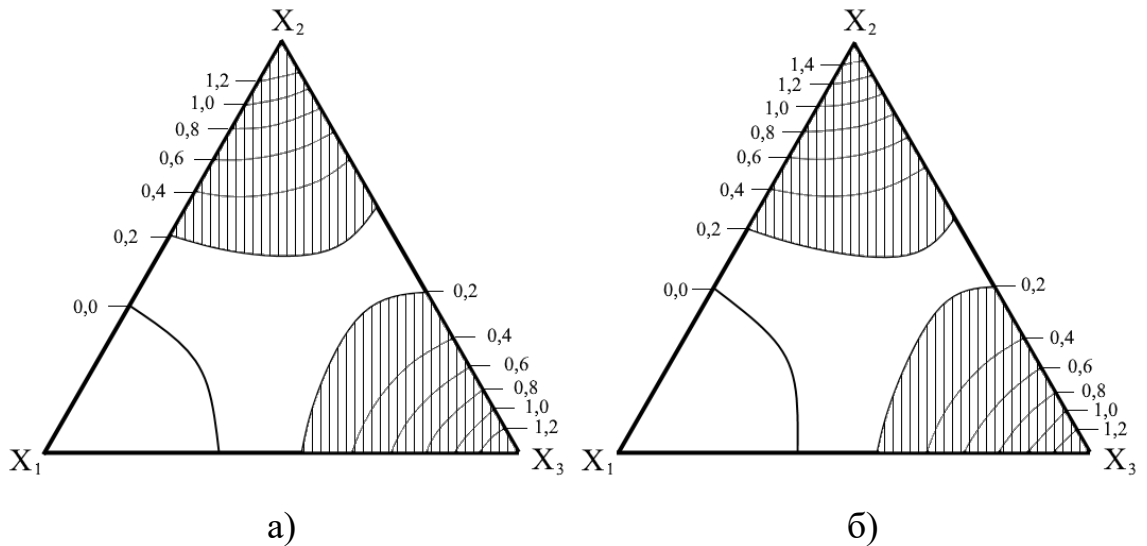


Рисунок 4.22 – Обсипальність сумішей з ПГВФ + ПГПНЕ  
після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі, %

За результатами накладення зображень симплексних трикутників на рис. 4.20....4.22, а також симплексного трикутника на рис. 4.12, отримали області раціональних і оптимальних вмістів ортофосфорної кислоти і ПГВФ+ПГПНЕ, вид яких представлено на рис. 4.23.

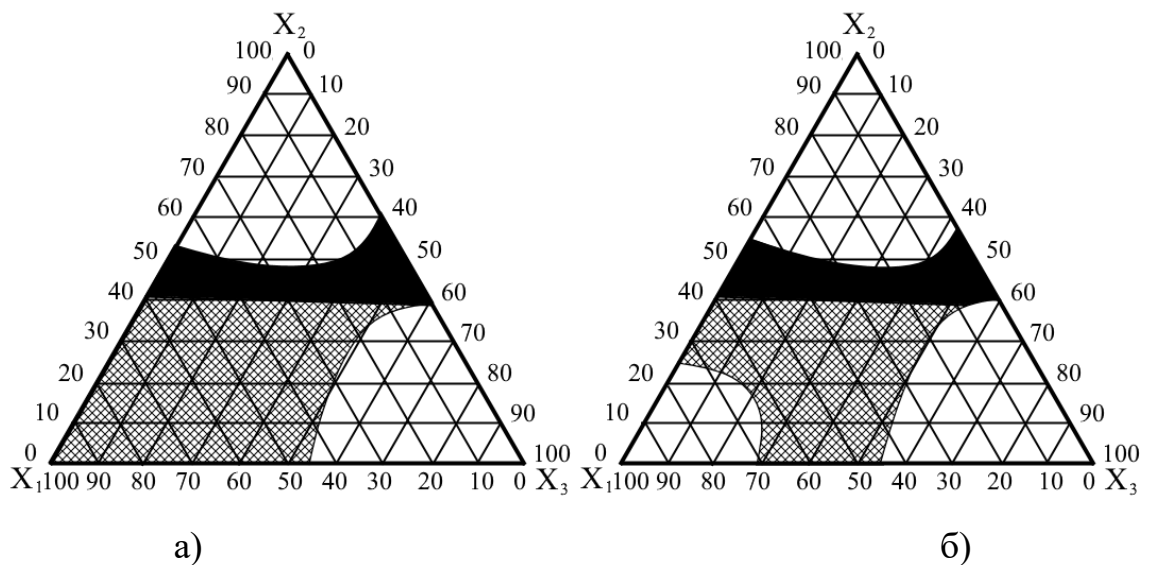


Рисунок 4.23 – Область раціонального (заштрихована) і оптимального  
(затемнена) складу піщано-фосфатної суміші з ПГВФ + ПГПНЕ в  
концентраційній сітці симплекс-решітки після 3 (а) і 24 (б) годин витримки  
на повітрі

Область раціонального і оптимального вмісту матеріалів концентраційної сітці симплекс-решітки представлена на рис. 4.24.

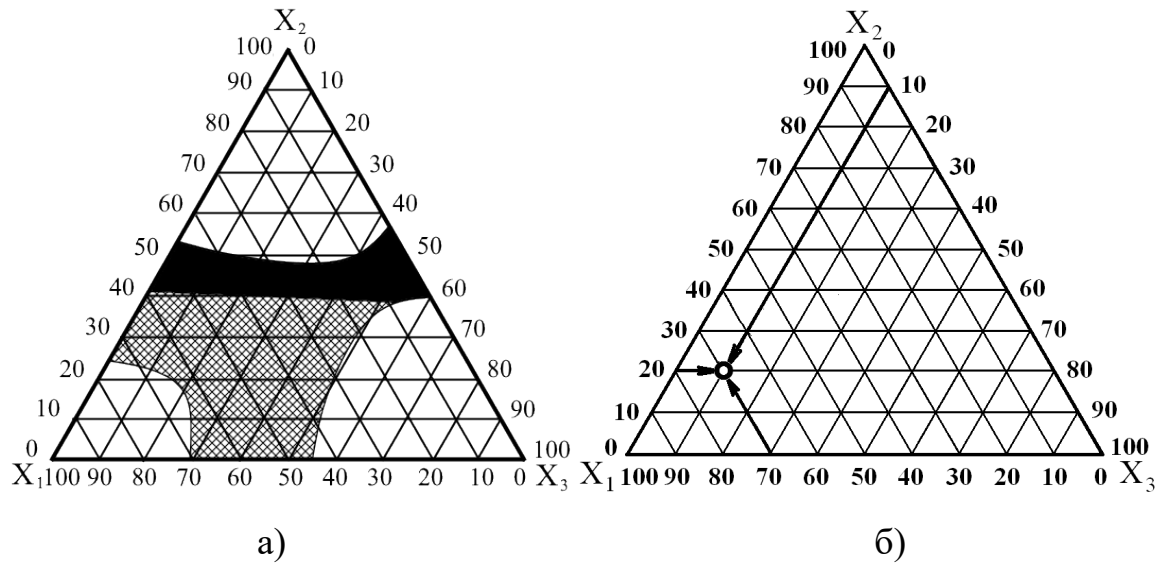


Рисунок 4.24 – Область раціонального (заштрихована) і оптимального (затемнена) складу ф-ХТС з ПГВФ + ПГПНЕ в концентраційній сітці симплекс-решітки (а) та її ключ (б)

Оптимальний склад суміші з ПГВФ+ПГПНЕ представлений в табл. 4.14.

Таблиця 4.14 – Оптимальний склад ф-ХТС з ПГВФ+ПГПНЕ

| Пісок кварцовий | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , %<br>(за масою) | ПГВФ, %<br>(за масою) | ПГПНЕ, %<br>(за масою) | Час витримки зразків на повітрі |          |          |                          |          |          | Собівартість<br>100 кг суміші, грн |
|-----------------|--------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------|----------|----------|--------------------------|----------|----------|------------------------------------|
|                 |                                                  |                       |                        | 3 год                           |          |          | 24 год                   |          |          |                                    |
|                 |                                                  |                       |                        | σ <sub>СТ</sub> ,<br>МПа        | К,<br>од | Об,<br>% | σ <sub>СТ</sub> ,<br>МПа | К,<br>од | Об,<br>% |                                    |
| 94,5            | 5,5                                              | 2,75                  | 2,75                   | 1,2                             | 146      | 0,14     | 1,36                     | 136      | 0,16     | 154                                |

Примітки. Текучість сумішей оптимізованого складу – 52...57%.

Аналіз ходу ізоляції на симплексних трикутниках показує, що при використанні пилу різної природи походження, їх сукупний вплив на міцність при стиску, газопроникність і обсіпальність структурованих ф-ХТС адитивний їх масової частки у суміші. Це означає, що при розробці ф-ХТС, їх технологічні властивості можна прогнозовано змінювати в межах зміни цих властивостей для чистих пилоподібних матеріалів, що використовують в ливарному цеху.

#### 4.6 Оптимізація складу фосфатних ХТС з ПАУДБ+ ПБМЦ

Як і в попередніх дослідженнях (див. розділ 4.5) особливістю даних досліджень була та обставина, що в якості пилоподібної складової суміші використовували механічну суміш пилу ПАУДБ і ПБМЦ при однаковому масовому співвідношенні пилу в суміші.

Реалізованій план-експеримент для сумішей з ПАУДБ+ ПБМЦ після 3 та 24 годин витримки на повітрі і коефіцієнти регресії для ізоляцій сумішей з ПАУДБ+ ПБМЦ при використанні 60% ортофосфорної кислоти, визначених при 20 ... 25 °С, наведені в табл. 4.15 і табл. 4.16 відповідно.

Для перевірки адекватності отриманих рівнянь з коефіцієнтами регресії табл. 4.15 провели порівняння розрахункових і експериментальних значень параметрів сумішей в контрольних точках симплексних решіток величини яких приведені в табл. 4.17.

Таблиця 4.15 – Реалізований план експерименту для ф-ХТС з ПАУДБ+ ПБМЦ

| Точка на<br>симплексному<br>трикутнику | Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> , %<br>(за масою) | ПАУДБ, %<br>(за масою) | ПБМЦ, %<br>(за масою) | Час витримки зразків на повітрі |          |          |                               |          |          |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------------|----------|----------|-------------------------------|----------|----------|
|                                        |                                                  |                        |                       | 3 год                           |          |          | 24 год                        |          |          |
|                                        |                                                  |                        |                       | $\sigma_{\text{ст}}$ ,<br>МПа   | К,<br>од | Об,<br>% | $\sigma_{\text{ст}}$ ,<br>МПа | К,<br>од | Об,<br>% |
| X1                                     | 10                                               | 5                      | 5                     | 0,86                            | 163      | 0,24     | 1,15                          | 144      | 0,14     |
| X2                                     | 1                                                | 5                      | 5                     | 0,14                            | 264      | 1,65     | 0,13                          | 265      | 1,69     |
| X3                                     | 10                                               | 0,5                    | 0,5                   | 0,18                            | 260      | 1,7      | 0,2                           | 255      | 1,72     |
| X4                                     | 5,5                                              | 5                      | 5                     | 0,67                            | 210      | 0,35     | 0,85                          | 190      | 0,18     |
| X5                                     | 10                                               | 2,75                   | 2,75                  | 0,6                             | 215      | 0,3      | 0,66                          | 213      | 0,26     |
| X6                                     | 5,5                                              | 2,75                   | 2,75                  | 0,45                            | 218      | 0,4      | 0,55                          | 200      | 0,22     |
| X7                                     | 7                                                | 3,5                    | 3,5                   | 0,53                            | 218      | 0,32     | 0,59                          | 215      | 0,26     |
| X8                                     | 2                                                | 1                      | 1                     | 0,1                             | 270      | 1,8      | 0,12                          | 273      | 1,78     |
| X9                                     | 6                                                | 3                      | 3                     | 0,31                            | 249      | 1,64     | 0,39                          | 245      | 1,6      |
| X10                                    | 2                                                | 5                      | 5                     | 0,21                            | 258      | 1,6      | 0,25                          | 250      | 1,58     |

Таблиця 4.16 – Коефіцієнти регресії для розрахунку ізоліній ПАУДБ + ПБМЦ

| Параметр                       | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ | $\beta_{123}$ |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Час витримки на повітрі 3 год  |           |           |           |              |              |              |               |
| $\sigma_{\text{ст}}$ , МПа     | 0,86      | 0,14      | 0,18      | 0,68         | 0,32         | 1,16         | -2,79         |
| К, од                          | 163       | 264       | 260       | -14          | 14           | -176         | 231           |
| Об, %                          | 0,24      | 1,65      | 1,70      | -2,38        | -2,68        | -5,10        | 6,81          |
| Час витримки на повітрі 24 год |           |           |           |              |              |              |               |
| $\sigma_{\text{ст}}$ , МПа     | 1,15      | 0,13      | 0,20      | 0,84         | -0,06        | 1,54         | -4,35         |
| К, од                          | 144       | 265       | 255       | -58          | 54           | -240         | 561           |
| Об, %                          | 0,14      | 1,69      | 1,72      | -2,94        | -2,68        | -5,94        | 9,75          |

Таблиця 4.17 – Розрахункові та експериментальні значення параметрів в контрольних точках симплексів

| Контрольна точка на симплексному трикутнику | Тип даних | $H_3PO_4$ , %<br>(за масою) | ПГВФ+ПГПНЕ, %<br>(за масою) | Час витримки зразків на повітрі |             |               |                     |             |               |
|---------------------------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------------|---------------|---------------------|-------------|---------------|
|                                             |           |                             |                             | 3 год                           |             |               | 24 год              |             |               |
|                                             |           |                             |                             | $\sigma_{ст}$ , МПа             | К, од       | Об, %         | $\sigma_{ст}$ , МПа | К, од       | Об, %         |
| X8                                          | P*        | 2                           | 2                           | 0,24                            | 242         | 1,58          | 0,31                | 236         | 1,52          |
|                                             | E         |                             |                             | 0,23-<br>0,27                   | 240-<br>250 | 1,50-<br>1,63 | 0,29-<br>0,31       | 222-<br>245 | 1,52-<br>1,61 |
| X9                                          | P         | 6                           | 6                           | 1,25                            | 140         | 0,14          | 1,46                | 135         | 0,13          |
|                                             | E         |                             |                             | 1,19-<br>1,25                   | 135-<br>146 | 0,12-<br>0,18 | 1,40-<br>1,53       | 134-<br>149 | 0,12-<br>0,25 |
| X10                                         | P         | 2                           | 10                          | 0,36                            | 236         | 1,45          | 0,47                | 228         | 1,37          |
|                                             | E         |                             |                             | 0,33-<br>0,37                   | 230-<br>248 | 1,42-<br>1,51 | 0,44-<br>0,50       | 220-<br>248 | 1,26-<br>1,37 |

Примітка. \* - P, E - дані, відповідно, розрахункові та експериментальні

Аналіз даних табл. 4.17 свідчить, що отримані рівняння коректні і адекватно відображають експериментальні результати, тобто вони можуть бути використані у процесі оптимізації складу ф-ХТС з ПАУДБ+ПБМЦ.

Для оптимізації складу ф-ХТС з ПАУДБ+ПБМЦ побудували симплексні трикутники з відповідними ізолініями, де області з неприйнятною величиною параметру заштриховано та представлено на рис. 4.25....4.27.

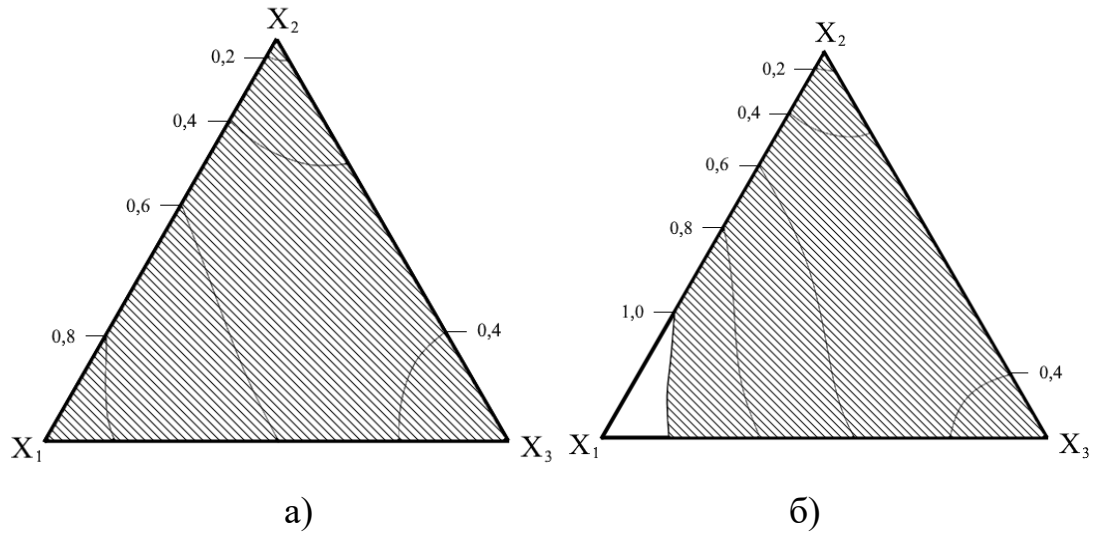


Рисунок 4.25 – Межа міцності при стиску ( $\sigma_{\text{ст}}$ , МПа) ф-ХТС з ПАУДБ + ПБМЦ після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі

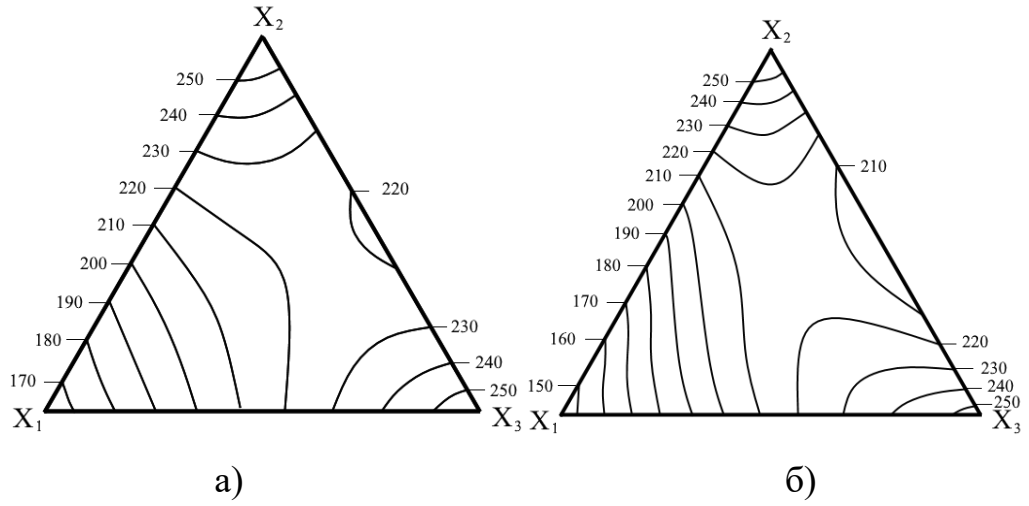


Рисунок 4.26 – Газопроникність ф-ХТС з ПАУДБ + ПБМЦ після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі, од

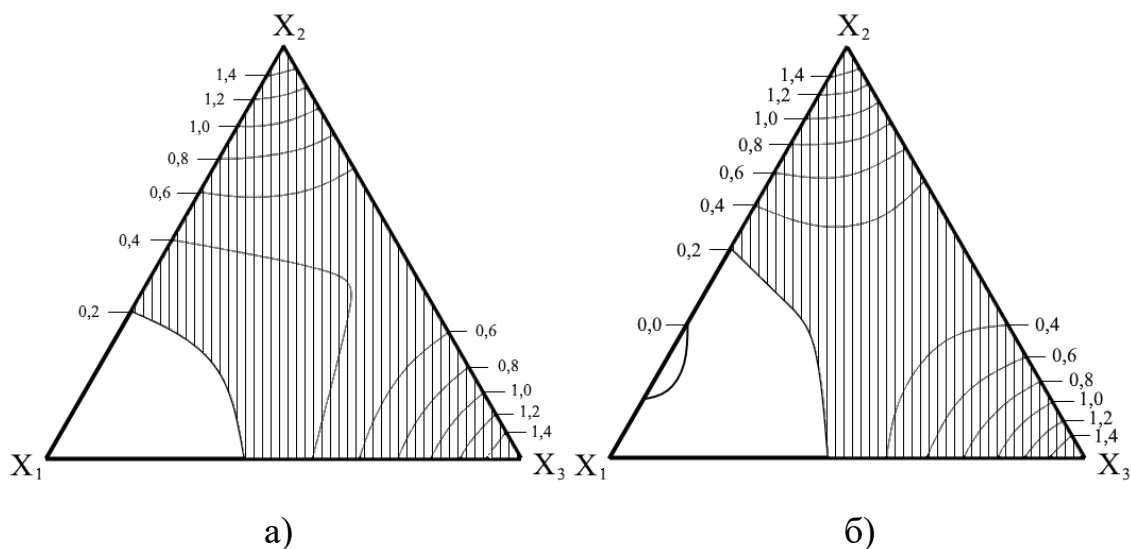


Рисунок 4.27 – Обсипальність ф-ХТС з ПАУДБ + ПБМЦ після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі, %

За результатами накладення зображень симплексних трикутників на рис. 4.25....4.27 отримали області раціональних і оптимальних вмістів ортофосфорної кислоти і ПАУДБ+ПБМЦ, від яких представлено на рис. 4.28.

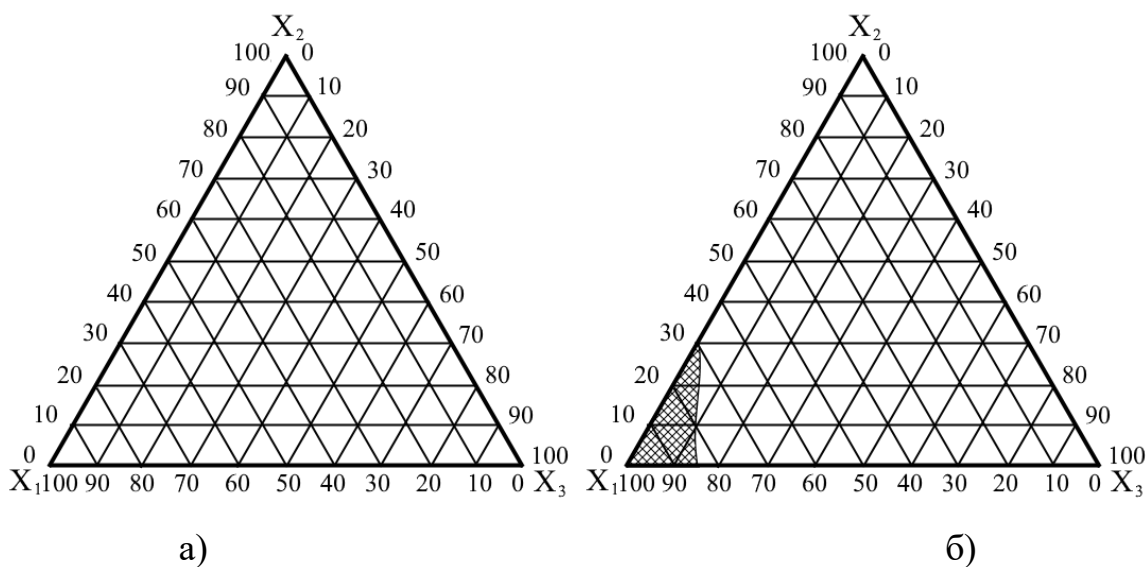


Рисунок 4.28 – Область оптимального складу ф-ХТС з ПАУДБ + ПБМЦ в концентраційній сітці симплекс-решітки (затемнена) після 3 (а) і 24 (б) годин витримки на повітрі

Область раціонального і оптимального вмісту матеріалів концентраційної сітці симплекс-решітки представлена на рис. 4.29.

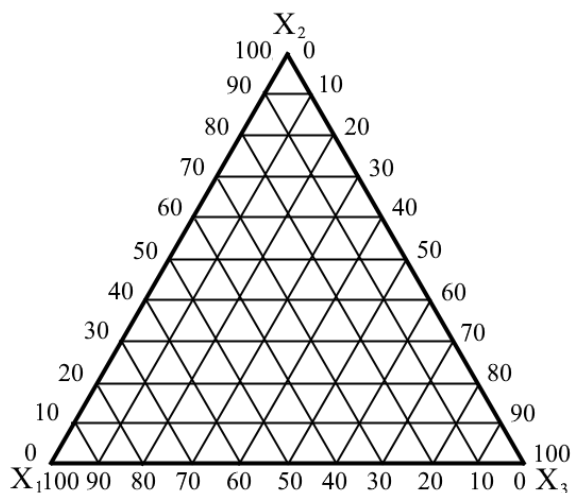


Рисунок 4.29 – Область оптимального складу ф-ХТС з ПАУДБ + ПБМЦ в концентраційної сітці симплекс-решітки (зачернена)

Як видно з рис. 4.29, при використанні суміші пилу ПАУДБ + ПБМЦ в масовому співвідношенні 1: 1 в досліджених межах зміни компонентів відсутня область як раціонального, так і оптимального їх вмісту. З цього випливає, що досліджена суміш з ПАУДБ + ПБМЦ не придатна для виготовлення ливарних форм і стрижнів з ф-ХТС з заданим рівнем технологічних властивостей та за собівартістю.

4.7 Вплив вмісту бентонітової глини на міцність при стиску та обсипальність структурованих сумішей з пилом ПГВФ та ПГПНЕ через 3 години з моменту їх структурування

В дослідженнях використовували суміші з пилом ПГВФ та ПГПНЕ оптимізованого складу (див. п 4.2, 4.3).

Результати досліджень впливу вмісту бентонітової глини на міцність та обсипальність структурованих сумішей з пилом ПГВФ та ПГПНЕ через 3

години з моменту їх структурування представлено у вигляді відповідних залежностей на рис. 4.30.

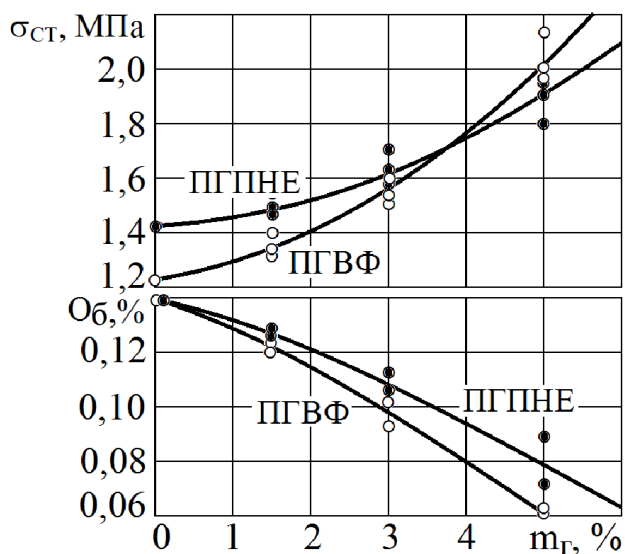


Рисунок 4.30 - Залежності міцності при стиску та обсіпальність структурованих ф-ХТС з пилом ПГВФ та ПГПНЕ через 3 години з моменту їх структурування від масового вмісту бентонітової глини

З аналізу ходу залежностей на рис. 4.30 витікає, що з підвищенням вмісту бентонітової глини міцність досліджуваних сумішей підвищується, а їх обсіпальність зменшується.

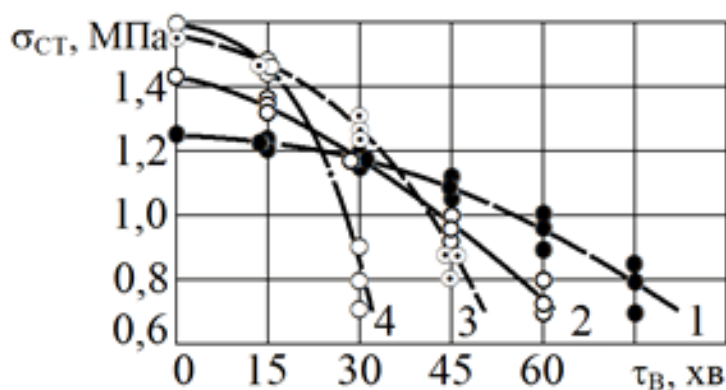
Тим не менш, вміст бентонітової глини у таких сумішах доцільно обмежити 3...4%. Це обумовлено тим, що при витримці упродовж 24 годин на поверхні структурованих зразків з вмістом бентонітової глини більше 4% з'являються тріщини.

#### 4.8 Живучість ф-ХТС з ПГВФ та ПГПНЕ з додаванням 3% бентонітової глини

У якості показника живучості ф-ХТС з ПГВФ та ПГПНЕ з додаванням 3% бентонітової глини прийняли час витримки сумішей на повітрі при

кімнатній температурі, структуровані зразки яких через 3 години з моменту структурування досягали міцності на стиск 1 МПа.

Результати досліджень представлені у вигляді залежностей на рис. 4.31.



1 – ПГВФ; 2 – ПГПНЕ; 3 – ПГВФ + 3% бентонітової глини;  
4 – ПГПНЕ + 3% бентонітової глини

Рисунок 4.31 – Залежність міцності на стиск ф-ХТС від часу їх витримки на повітрі до структурування

З залежностей на рис. 4.31 витікає, що живучість суміші з ПГВФ складає 50...60 хв, суміші з ПГПНЕ – 35...40 хв, суміші з ПГВФ та 3% бентонітової глини – 35...40 хв, суміші з ПГПНЕ та 3% бентонітової глини – 25...30 хв. Тобто, бентонітова глина зменшує живучість досліджуваних сумішей, але в цілому живучість всіх без винятку сумішей достатня для їх використання у ливарних цехах для виготовлення ливарних форм та стрижнів.

#### 4.9 Висновки

1. Для структурування ф-ХТС оптимальним є 60% розчин ортофосфорної кислоти у воді.

2. Встановлено, що зі збільшенням вмісту ПГВФ та концентрацією ортофосфорної кислоти від 0 до 75% у суміші збільшується кількість зв'язків «ПГВФ- $\text{H}_3\text{PO}_4$ », що сприяє утворенню міцністних контактів зв'язуючого з поверхнею наповнювача та підвищення міцності, і як наслідок, зниження газопроникності.

3. Встановлено, що зі збільшенням витримки структурованої ф-ХТС на повітрі її міцність підвищується від 0 до 2,5 МПа упродовж перших 24 годин, і в подальшому знижується. Через 72 години витримки такої структурованої ф-ХТС на повітрі її міцність складає  $1,65 \pm 0,15$  МПа.

4. Для досягнення необхідного рівня властивостей структурованої ф-ХТС при її мінімальній собівартості, у її склад може входити від 1 до 10% (за масою) 60% ортофосфорної кислоти та від 1 до 10% пилу.

5. Для виготовлення ф-ХТС можливо і доцільно використовувати ПТП. Зі збільшенням вмісту ПТП (до 10%, за масою) межа міцності на стиск підвищується для всіх складів ф-ХТС, а величини обсипальності і газопроникності знижуються.

5. Кращим з досліджених ПТП є пил газовідчистки виробництва феросиліцію з величиною питомої площі поверхні  $22 \text{ м}^2/\text{г}$  при вмісті 10% від маси ф-ХТС.

6. При виборі ПТП для використання в складі ф-ХТС в числі іншого слід виходити і з величини питомої хімічно-активної (F) площі поверхні ПТП. При цьому ефективність застосування ПТП тим вище, чим більше F.

7. Результати досліджень впливу вмісту бентонітової глини на міцність та обсипальність структурованих ф-ХТС з пилом ПГВФ та ПГПНЕ показали, що з підвищенням вмісту бентонітової глини міцність досліджуваних сумішей підвищується, а їх обсипальність зменшується. Тим не менш, вміст бентонітової глини у таких сумішах доцільно обмежити 3...4% для попередження виникнення тріщин на формах та стрижнях.

8. Живучість структурованих розроблених сумішей з додаванням бентонітової глини змінюється у межах 20-60 хвилин, але достатня для їх використання у ливарних цехах для виготовлення ливарних форм та стрижнів.

9. Величина обсипальності в структурованих ф-ХТС з додаванням пилу ПГВФ збільшується з підвищенням тривалості витримки ливарних форм та стрижнів на повітрі, їх газопроникності та зменшення величини міцності при стиску.

## РОЗДІЛ 5

## ПРОМИСЛОВЕ ВИПРОБУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

5.1 Технологічні рекомендації щодо виготовлення ливарних форм і стрижнів з ф-ХТС та пилом газовідчистки (ПГВФ, ПГПНЕ, ПГВФ+ПГПНЕ)

## 5.1.1 Матеріали

Для сумішей ф-ХТС та пилом газовідчистки з яких виготовляють ливарні форми і стрижні використовують наступні матеріали: пісок кварцовий марки 1К<sub>3</sub>О<sub>3</sub>016, пил газовідчистки (ПГВФ, ПГПНЕ, ПГВФ+ПГПНЕ), ортофосфорна кислота (ГОСТ 10678-76) концентрацією 75% за масою, вода не нижче технічної чистоти.

## 5.1.2 Технологічні операції підготування матеріалів

Технологічні операції підготування матеріалів:

- кварцовий пісок попередньо сушити до вмісту вологи не більше 0,2% за масою, після чого просіяти через сито з осередком 0,315 мм;
- дисперсний матеріал ПГВФ просіяти через сито з осередком 0,4 мм;
- для приготування суміші готувати відповідні наважки кварцового піску, пилу, води та ортофосфornoї кислоти, маси яких надано в табл. 5.1...5.3.

Таблиця 5.1 – Маса наважок для приготування 100 кг суміші ф-ХТС з ПГВФ

| п/п | Матеріал        | Маса, кг | п/п | Матеріал             | Маса, кг |
|-----|-----------------|----------|-----|----------------------|----------|
| 1   | Пісок кварцовий | 90       | 3   | ПГВФ                 | 10       |
| 2   | Вода            | 1,3      | 4   | Кислота ортофосфорна | 4,2      |

Таблиця 5.2 – Маса наважок для приготування 100 кг суміші ф-ХТС з ПГПНЕ

| п/п | Матеріал        | Маса, кг | п/п | Матеріал             | Маса, кг |
|-----|-----------------|----------|-----|----------------------|----------|
| 1   | Пісок кварцовий | 93       | 3   | ПГПНЕ                | 7        |
| 2   | Вода            | 2        | 4   | Кислота ортофосфорна | 5        |

Таблиця 5.3 – Маса наважок для приготування 100 кг суміші ф-ХТС з ПГВФ+ПГПНЕ

| п/п | Матеріал        | Маса, кг | п/п | Матеріал             | Маса, кг  |
|-----|-----------------|----------|-----|----------------------|-----------|
| 1   | Пісок кварцовий | 94,5     | 3   | ПГВФ+ПГПНЕ           | 2,72+2,75 |
| 2   | Вода            | 1,3      | 4   | Кислота ортофосфорна | 4,2       |

За необхідністю підвищення міцності форм та стрижнів, а також зниження їх обсіпальності у суміш можливо додати 2...3% (за масою) бентонітової глини. Бентонітову глину додавати в суміш під час змішування до моменту введення в неї ортофосфорної кислоти.

### 5.1.3 Приготування формувальної та стрижневої суміші

Приготування формувальної та стрижневої суміші:

- наважки кварцового піску, води та ПГВФ змішували в бігунах або лопатевому змішувачі упродовж 10...12 хвилин;
- після попереднього змішування матеріалів в суміш додають ортофосфорну кислоту та проводять перемішування ще упродовж 5...10 хвилин;
- під час приготування суміші проводять відбір проби на визначення фізико-механічних властивостей суміші (газопроникність, міцність на стиск), результати яких фіксують у журналі. В разі невідповідності рівня досліджених властивостей потрібним значенням, у суміш, відповідно, додають ортофосфорну кислоту, бентонітову глину (до 3%) або воду.

#### 5.1.4 Зберігання приготовленої суміші

Виходячи з обмеженого часу живучості приготовленої суміші її зберігання до використання можна проводити на відкритому повітрі в межах формувально-стрижневої ланки ливарного цеху.

#### 5.1.5 Виготовлення та використання форм та стрижнів

Для виготовлення форм та стрижнів використовують обладнання та оснащення, яке використовували в ливарному цеху для виготовлення ливарних форм та стрижнів з піщано-глинистих сумішей.

З моменту закінчення приготування суміш потрібно використати для виготовлення ливарних форм або стрижнів упродовж 20 хвилин.

З моменту закінчення набивання опок або стрижневого ящика протягування полуформи або витрушування стрижня з стрижневого ящика потрібно робити не раніше ніж через 1 годину. Після витягання стрижні потрібно покласти на драєр та витримати на повітрі упродовж 1...2 години.

Використати (залити розплавом вилівка) виготовленні ливарні форми та стрижні бажано упродовж 24 годин з моменту їх виготовлення.

У разі необхідності робочі поверхні ливарних форм та стрижнів рекомендовано покрити шаром протипригарної вогнетривкої фарби до складу якої, наприклад, входить (за масою):

- 20...34% пиловидного  $\text{SiO}_2$ ;
- 74...60 % пиловидного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;
- 3% бентонітової глини;
- 3% водного розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4$  з концентрацію 60%.

### 5.1.6 Вторинне використання суміші

Залишки суміші, браковані стрижні та ливарні форми подрібнюють у бігунах, додають у подрібнену суміш 2...5% води, змішують упродовж 10...15 хвилин та виготовляють з неї або після додавання до неї свіжої суміші (до 30...70% за масою) ливарні форми та стрижні.

Вторинне використання 100% возврату суміші для виготовлення ливарних форм та стрижнів можливе до 3...5 разів.

### 5.1.7 Утилізація суміші непридатної до використання

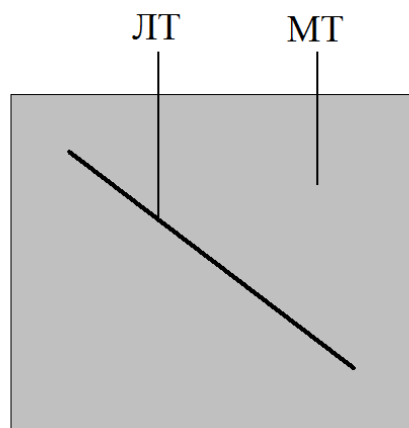
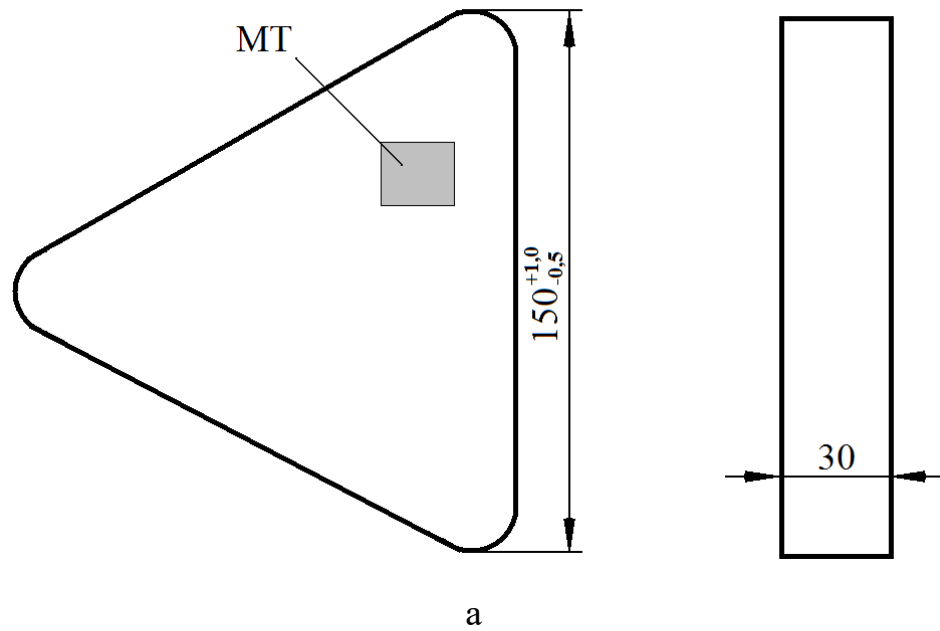
Непридатну до використання суміш утилізують на полігон після її подрібнення в бігунах та додавання в неї 2...4% за масою пилу  $\text{CaCO}_3$  та такої ж кількості води для нейтралізації залишкової у суміші  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

5.2 Шорсткість поверхні виливків зі сталі 110Г13Л, що отримані в ливарних формах ф-ХТС з ПГВФ, ПГПНЕ, ПГВФ+ПГПНЕ

Рівень шорсткості поверхні виливків «Топоркова проба» зі сталі 110Г13Л, що отримані в ливарних формах ф-ХТС з ПГВФ, ПГПНЕ та ПГВФ+ПГПНЕ вимірювали на електронному профілометрі.

Схема вилівка «Топоркова проба» та схема траси контактної голки профілометру представлені на рис. 5.1.

Виливки «Топоркова проба» виготовляли в умовах поточного виробництва виливків з сталі 110Г13Л на АТ «ДнСЗ» (м. Дніпро) та у ливарної лабораторії Національної металургійної академії України.



MT - місце проходження траси профілометру;

ЛТ - лінія траси профілометру

Рисунок 5.1 – Схема виливка «Топоркова проба» (а)  
та схема траси контактної голки профілометру (б)

Картограми результатів вимірювань шорсткості поверхні виливка «Топоркова проба» зі сталі 110Г13Л представлені на рис. 5.2...5.4.

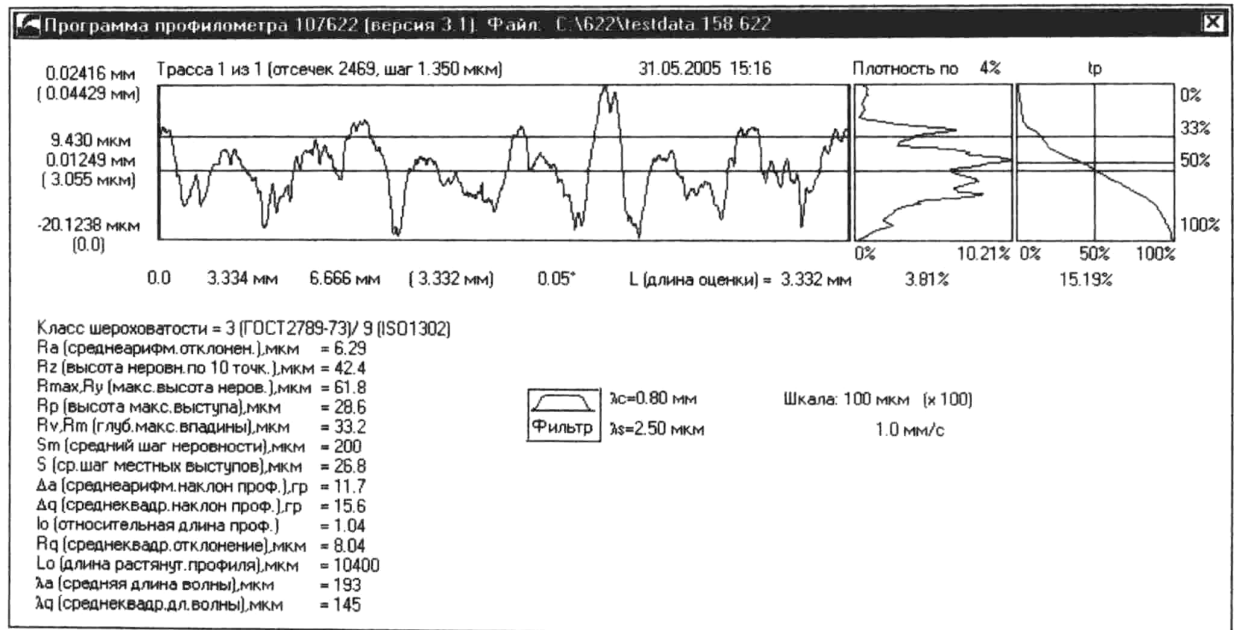


Рисунок 5.2 – Картограмма результатов вимірювань шорсткості поверхні  
 виливка «Топоркова проба» зі сталі 110Г13Л, яка була  
 залита в ф-ХТС з ПГВФ

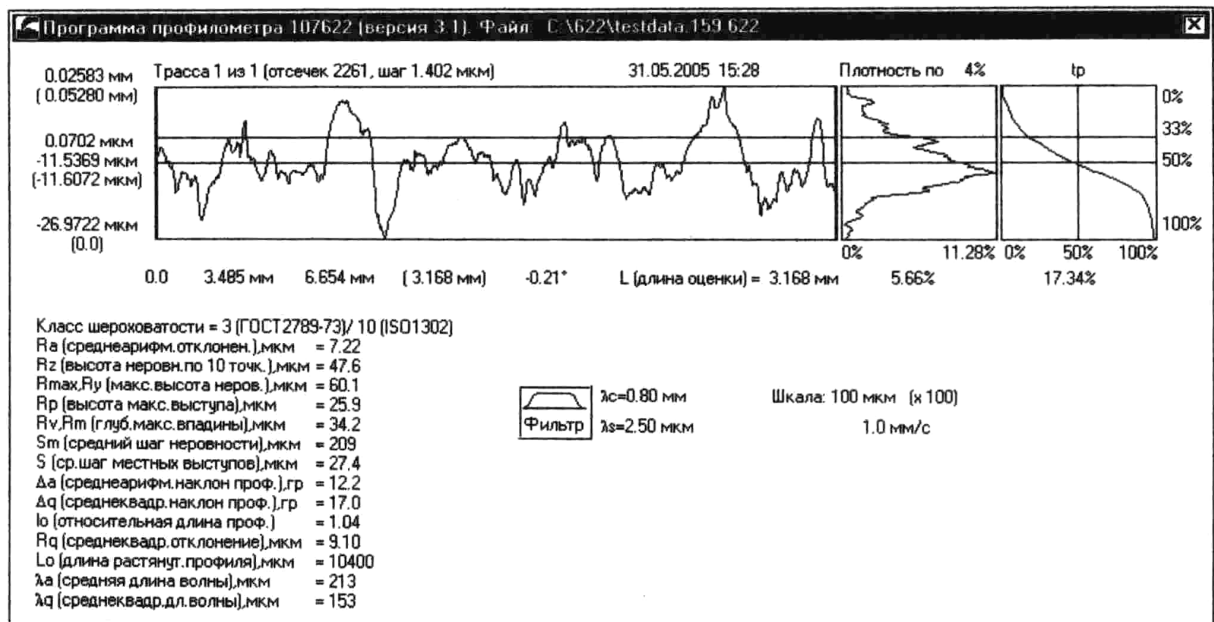


Рисунок 5.3 – Картограмма результатов вимірювань шорсткості поверхні  
 виливка «Топоркова проба» зі сталі 110Г13Л, яка була  
 залита в ф-ХТС з ПГПНЕ

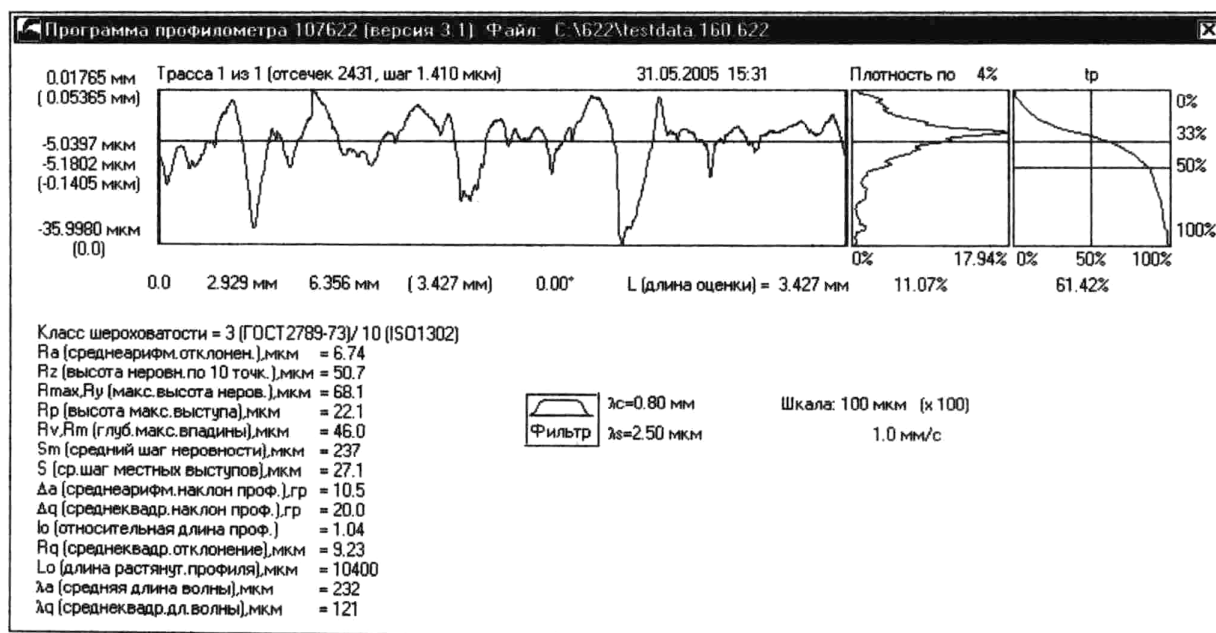


Рисунок 5.4 – Картограма результатів вимірювань шорсткості поверхні  
 виливка «Топоркова проба» зі сталі 110Г13Л, яка була  
 залита в ф-ХТС з ПГВФ+ ПГПНЕ

За результатами візуального контролю якості встановлено, що незалежно від використаної суміші на всіх виливках механічний або хімічний пригар, а також поверхневі дефекти металургійного походження були відсутні (див. Додаток А).

З аналізу картограм (див рис. 5.2...5.4) витікає, що незалежно від використаної суміші всі виливки зі сталі 110Г13Л мали 3-й клас шорсткості поверхні, що забезпечують ливарні форми та стрижні з інших відомих на сьогодні складів ХТС при литті виливків з вуглецевих сталей.

На підприємстві ВАТ «Придніпровський ремонтно-механічний завод» (м. Дніпро) для виготовлення отворів щілинного типу у виливку «Плита розвантажної діафрагми» масою 30 кг зі сталі 110Г13Л, загальний вид якого представлено на рис. 5.5, використали стрижні, які виготовили з ф-ХТС та ПГВФ за оптимізованим складом (див. табл. 4.6).

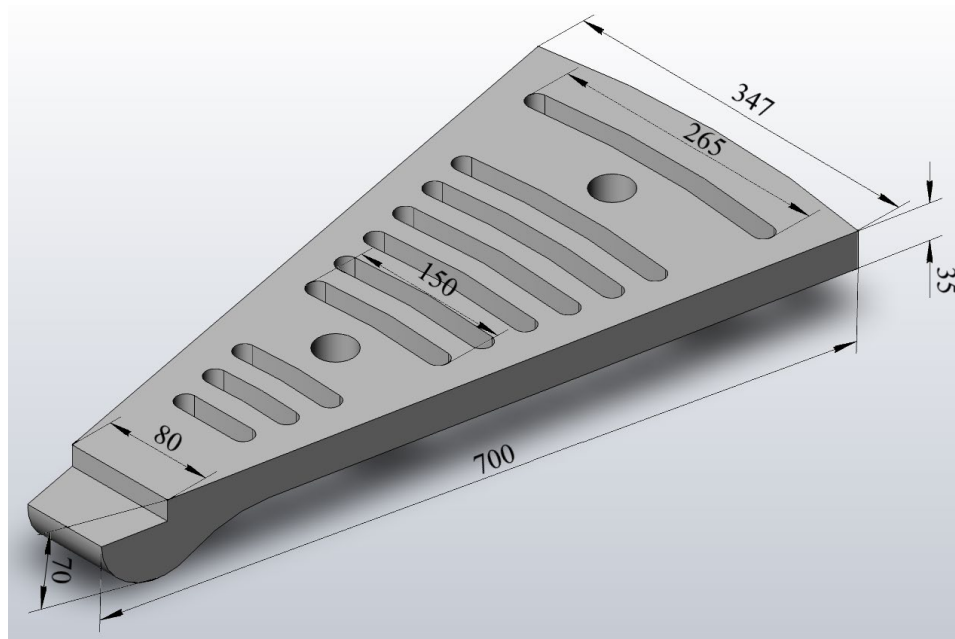


Рисунок 5.5 – Виливок «Плита розвантажної діафрагми»

Стрижні з ф-ХТС та ПГВФ встановили замість стрижней, які на підприємстві виготовляють з піщано-глинистої суміші з додаванням в неї лігносульфонату з послідуочим сушінням стрижнів та їх фарбуванням вогнетривкою фарбою.

За результатами візуального оцінювання якості встановлено, що поверхня виливків в щілинних отворах при використанні стрижнів з ф-ХТС та ПГВФ не мала пригару та поверхневих дефектів. У той же час, при використанні стрижнів, виготовлених з піщано-глинистої суміші з додаванням лігносульфонату, приводила до виникнення у цих каналах виливка зливів, які видаляли звідти електродуговою зваркою або газовою різкою, що знижувало якість виливків та підвищувало затрати на їх виготовлення (див. Додаток Б).

### 5.3 Точність розмірів виливків, що отримані в форми з ф-ХТС та ПГВФ

Точність розмірів оцінювали порівнянням величин відхилень від номінального значення розміру  $L=150$  мм виливка «Топоркова проба», схема

якої представлена на рис. 5.1, а. Результати вимірів за номінальним розміром 150 мм виливків «Топоркова проба», відлитих в піщано-глинисту форму з додаванням лігносульфонату за технологією ливарного цеху АТ «ДнСЗ» (202 шт) і в ф-ХТМ з ПГВФ (114 шт) в ливарної лабораторії НМетАУ наведені в табл. 5.4 і табл. 5.5 відповідно.

Таблиця 5.4 – Довжина (L) виливка «Топоркова проба», який відлитий в піщано-глинисту форму з додаванням лігносульфонату

| L, мм | Виливка |                          | L, мм | Виливка |                          |
|-------|---------|--------------------------|-------|---------|--------------------------|
|       | шт.     | % (від загального числа) |       | шт.     | % (від загального числа) |
| 149,5 | 1       | 0,48                     | 150,4 | 21      | 10,10                    |
| 149,6 | 1       | 0,48                     | 150,5 | 27      | 12,98                    |
| 149,7 | 2       | 0,96                     | 150,6 | 25      | 12,02                    |
| 149,8 | 3       | 1,44                     | 150,7 | 23      | 11,06                    |
| 149,9 | 3       | 1,44                     | 150,8 | 22      | 10,58                    |
| 150,0 | 5       | 2,40                     | 150,9 | 17      | 8,17                     |
| 150,1 | 8       | 3,85                     | 151   | 12      | 5,77                     |
| 150,2 | 10      | 4,81                     | 151,1 | 5       | 2,40                     |
| 150,3 | 15      | 7,21                     | 151,2 | 2       | 0,96                     |

Таблиця 5.5 – Довжина (L) виливка «Топоркова проба», який відлитий в ф-ХТМ з ПГВФ

| L, мм | Виливка |                          | L, мм | Виливка |                          |
|-------|---------|--------------------------|-------|---------|--------------------------|
|       | шт.     | % (від загального числа) |       | шт.     | % (від загального числа) |
| 149,5 | 2       | 1,75                     | 150   | 37      | 32,46                    |
| 149,6 | 1       | 0,88                     | 150,1 | 25      | 21,93                    |
| 149,7 | 8       | 7,02                     | 150,2 | 7       | 6,14                     |
| 149,8 | 11      | 9,65                     | 150,3 | 2       | 1,75                     |
| 149,9 | 20      | 17,54                    | 150,4 | 1       | 0,88                     |

Використовуючи дані табл. 5.4 і табл. 5.5, побудували криві розподілу дійсних значень номінального розміру 150 мм, які представлені на рис. 5.6.

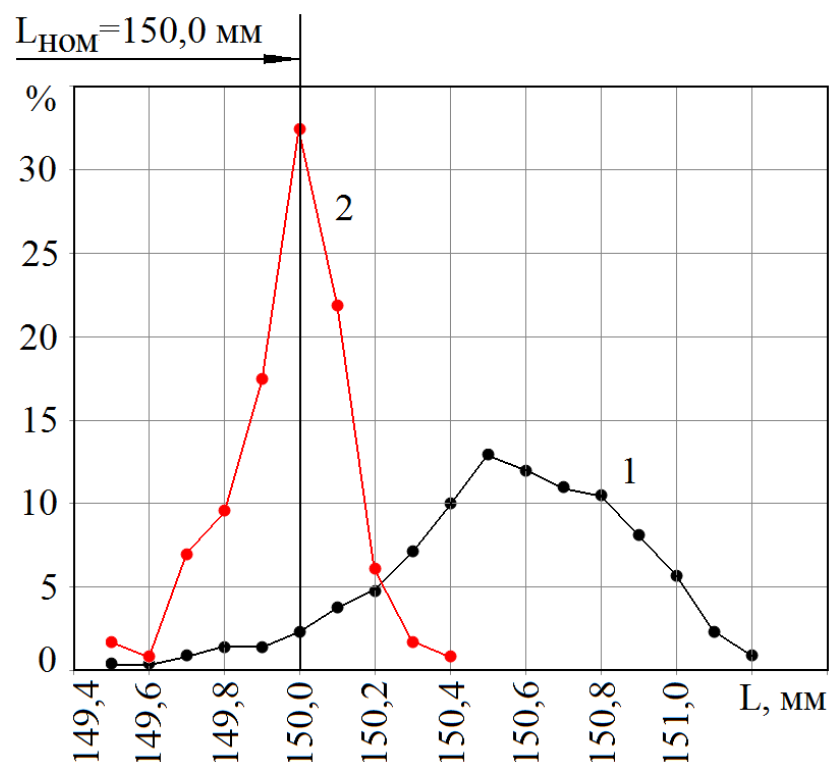


Рисунок 5.6 – Криві розподілу дійсних розмірів довжин виливків "Топоркова проба", виготовлених в піщано-глинисту форму з додаванням лігносульфонату (1) і в ф-ХТМ з ПГВФ (2)

Аналіз ходу кривих на рис. 5.6 показує, що величина відхилень розміру 150 мм виливків «Топоркова проба», виготовлених в піщано-глинисту форму з додаванням лігносульфонату значно (на 0,7 мм) більше, ніж виливків, виготовлених в форми з ф-ХТМ з ПГВФ (2).

Ця закономірність пояснюється більш високою міцністю ф-ХТМ з ПГВФ в порівнянні з піщано-глинистою пробой, що не вимагає попередньої «розбивки» ливарної форми перед її протяжкою.

#### 5.4 Висновки

Виходячи з отриманих результатів можна констатувати, що:

1. Оцінка якості виливок, що виготовлені у розроблені ф-ХТС з ПГВФ, ф-ХТС з ПГПНЕ та ф-ХТС з ПГПВФ+ПГПНЕ показала, що за параметрами

точності розмірів, маси і форми, шорсткості, величини відхилень розмірів, всі виливки, виготовлені зі сталі 110Г13Л, відповідають технічним вимогам, які висуваються до них.

2. Розроблені ф-ХТС характеризуються значно більшою міцністю, ніж піщано-глинисті суміші, що не потребує попередньої "розбивки" ливарної форми перед її протяжкою.

3. З результатів досліджень якості виливків витікає, що мета, яка була поставлена в роботі, досягнута, а розроблені склади сумішей можуть бути рекомендовано для використання у ливарних цехах.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертації наведені теоретичні та технологічні узагальнення в рамках рішення науково-технічної задачі виготовлення ливарних форм та стрижнів з фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що містять пил техногенного походження електрометалургійного виробництва, які забезпечують потрібний рівень якості поверхні та точності розмірів виливків з високоманганової сталі.

В результаті теоретичних і експериментальних досліджень в області технології лиття в фосфатні холодно-твердіючі суміші з ПТП електрометалургійного виробництва підприємств України були знайдені нові наукові рішення, отримані нові практичні результати і зроблені наступні висновки:

1. Аналіз сучасної науково-технічної і патентної літератури свідчить що робота, яка присвячена розробці складів фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що структурують пилом техногенного походження металургійних підприємств України для виготовлення ливарних форм та стрижнів, що використовують для виготовлення виливків з високоманганової сталі є актуальною.

2. Встановлено, що у формуванні твердих манжет з фосфорних хімічних сполук, які структурують кварцовий пісок, приймають участь тільки кристалічні речовини пилу, які характеризуються певною хімічною активністю по відношенню до ортофосфорної кислоти або/та мають розмір частинок пилу менш ніж 3 мкм.

3. Встановлено адитивний вплив масового вмісту хімічно-активних речовин та дисперсності пилу на величину його технологічної активності у складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей. У суміші, які твердіють на холоді, з метою підвищення міцності структурованих сумішей, доцільно

вводити  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у активних формах, у тому числі у вигляді бентонітової глини не більше 3...4% за масою.

4. Вперше побудовано ряд технологічної активності оксидів металів у пилоподібних матеріалах техногенного походження по відношенню до ортофосфорної кислоти при питомій площі поверхні пилів від 1,81 до 22,00  $\text{м}^2/\text{г}$  та розширено ряд хімічної активності сполуками  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ .

5. Встановлено комплексний вплив вмісту ортофосфорної кислоти та ПТП при їх співвідношенні 0,1...10% та витримки суміші на повітрі у межах від 3 до 24 годин та оптимізовано склад фосфатних холодно-твердіючих сумішей з додаванням в них ПГВФ, ПГПНЕ та їх суміші при масовому співвідношенні 1:1.

6. Встановлена функціональна залежність між обсіпальністю структурованих фосфатних холодно-твердіючих сумішей з додаванням в них ПГВФ від часу витримки їх на повітрі, величини газопроникності та міцності на стиск у межах від 1 до 24 годин.

7. При збільшенні вмісту бентонітової глини в оптимізованих складах сумішей підвищується їх міцність та зменшується обсіпальність. Вміст бентонітової глини у таких сумішах не повинен перевищувати 3...4% (за масою) з метою попередження виникнення тріщин на поверхні форм та стрижнів. Живучість суміші з ПГВФ складає 50...60 хв, суміші з ПГПНЕ – 35...40 хв, суміші з ПГВФ та 3% бентонітової глини – 35...40 хв, суміші з ПГПНЕ та 3% бентонітової глини – 25...30 хв, що свідчить про те, що бентонітова глина зменшує живучість сумішей, але дозволяє використовувати їх у ливарних цехах для виготовлення ливарних форм та стрижнів.

8. Випробування розроблених ХТС з ПТП для поточного виробництва виливків з сталі 110Г13Л (114 шт) в умовах підприємства АТ «ДнСЗ» (м. Дніпро) свідчить, що за параметрами точності розмірів та шорсткості поверхні виливки відповідають технічним вимогам, які висуваються до них.

Випробування на підприємстві ВАТ «Придніпровський ремонтно-механічний завод» (м. Дніпро) показали, що використання у робочому процесі стрижнів, виготовлених з розроблених фосфатних холодно-твердіючих сумішей сприяло підвищенню чистоти поверхні та якості виливків, зниженню затрат на їх виготовлення.

9. Результати випробування розроблених фосфатних холодно-твердіючих сумішей з ПТП електromеталургійних підприємств України та впровадження результатів роботи в учбовий процес відповідної спеціальності Національної металургійної академії України свідчать про те, що мета поставлена у роботі досягнута.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Металлургия высокомарганцевой стали / М.И. Гасик и др. Киев : Техника, 1990. 136 с.
2. Давыдов Н.Г. Высокомарганцевая сталь. Москва : Metallurgy, 1979. 176 с.
3. Литейное производство : учебник для металлургических специальностей вузов / под ред. А.М. Михайлова. Москва : Машиностроение, 1987. 256 с., ил.
4. Чернышов Е.А., Евстигнеев А.И., Евлампиев А.А. Литейные дефекты. Причины образования. Способы предупреждения и исправления : учеб. пособие. Москва : Машиностроение, 2008. 282 с.; ил.
5. Литейное производство : учебник для металлургических специальностей вузов / под ред. И.Б. Куманина. Москва : Машиностроение, 1971. 320 с.
6. Формовочные материалы и смеси / С.П. Дорошенко и др. Киев: Выща шк., 1990; Прага: СНТЛ, 1990. 415 с.
7. Формовочные материалы и технология литейной формы: Справочник / С.С. Жуковский, Г.А. Анисович, Н.И. Давыдов, и др.; Под общ. ред. С.С. Жуковского. Москва: Машиностроение, 1993. 432 с.
8. Жуковский С.С., Лясс А.М. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей. Москва : Машгиз, 1978. 233 с.
9. Берг П.П. Формовочные материалы. Москва : Машгиз, 1963. 408 с.
10. Белобров Е.А., Бульштейн Р.И., Подуздинов А.Ф., Ковригин О.С. Изготовление отливок в формах из ХТС в массовом и серийном производстве. *Литейное производство*. 2001. № 8. С. 21-23.
11. Васин Ю.П., Кругликов А.А., Иткис З.Я., Ширинкин В.А. Новое связующее для холоднотвердеющих смесей. *Литейное производство*. 1975. № 4. С. 18-19.

12. Балинский В.Р., Иванова Л.И., Иткис З.Я. Вопросы образования газовых раковин в отливках при применении холоднотвердеющих смесей. *Литейное производство*. 1978. № 6. С. 31-32.

13. Великанов Г.Ф., Бречко А.А. Структура и свойства холоднотвердеющих смесей. *Литейное производство*. 1985. № 3. С. 17-18.

14. А. с. 0657903 СССР, МКИ В 22 С 1/22. Смесь для форм и стержней, изготавливаемых в нагреваемой оснастке / В.А. Соколова, С.И. Прозорин, М.Я. Чемеринская, Л.И. Борисов, А.Ф. Казнин, В.В. Любимов, Т.З. Наджмудинов, М.Б. Занвель, И.М. Миронович, Л.М. Лапина. № 2433903; заявл. 24.12.76 ; опубл. 25.04.79, Бюл. № 15.

15. Ветошкин Н.В., Овсянников А.И. Формовочная смесь для отливок из высокомарганцевистой стали. *Литейное производство*. 1988. № 3. С. 32.

16. Илларионов И.Е, Королев Г.П., Смоляков А.Г. и др. Исследование и разработка фосфатных стержневых и формовочных смесей. *Теория и технология литейных процессов*. Чебоксары : ЧГУ, 1984. С. 49-56.

17. Состояние и направления развития технологии изготовления средних и крупных форм. Москва: 1987. 56 с. обзорная информация/ ВНИИТЭМР. Технология, оборудование, организация и экономика машиностроительного производства. Сер.4 Литейное машиностроение. Технология и оборудование. Вып.(5).

18. Развитие методов и процессов образования литейных форм. Труды XVIII совещания по теории литейных процессов. Издательство «Наука», Москва, 1977. 192 с.

19. Жуковский С.С. Прочность литейной формы. Москва : Машиностроение, 1989. 288 с.: ил.

20. А. с. 1252012 СССР, МКИ В 22 С 1/00, 1/18. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / И.Е. Илларионов, Г.И. Волков, Г.П. Королев, Н.Л. Емельяненко, И.В. Багрова, В.Ф. Дурандин, А.И.

Тибекин, А.Я. Лукки, К.А. Охотникова, Г.В. Завалкина, В.И. Чевардов. № 3886126 ; заявл. 10.04.85 ; опубл. 23.08.86, Бюл. № 31.

21. А. с. 1639872 СССР, МКИ В 22 С 1/10, 1/18. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / Г.А. Колодий, В.В. Зябкин, В.Д. Волков, В.Г. Кабиров. № 4646377 ; заявл. 02.01.89 ; опубл. 07.04.91, Бюл. № 13.

22. А. с. 1261737 СССР, МКИ В 22 С 1/18, 1/00. Состав холоднотвердеющей смеси для изготовления литейных форм и стержней / А.А. Семененко, Н.А. Лунева, Л.В. Клемчук, М.И. Тимохина, И.А. Конопелько, В.С. Конотопов, В.Ф. Антипенко. № 3755191 ; заявл. 25.04.84 ; опубл. 07.10.86, Бюл. № 37.

23. А. с. 1660830 СССР, МКИ В 22 С 1/02, 1/16. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / И.Е. Илларионов, Н.В. Багрова, Ф.В. Багров, А.Р. Свешников, Г.П. Королев. № 4660177 ; заявл. 09.03.89 ; опубл. 07.07.91, Бюл. № 25.

24. А. с. 1685589 СССР, МКИ В 22 С 1/02, 1/18. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / З.Н. Войтович, О.К. Колесник, Т.Е. Булойчик, Г.И. Пасюк, Б.В. Куракевич, Л.В. Новицкая, И.В. Кулевская. № 4766319 ; заявл. 11.12.89 ; опубл. 23.10.91, Бюл. № 39.

25. А. с. 1321510 СССР, МКИ В 22 С 1/00, 1/18. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / И.В. Матвееenko, В.Н. Иванов, Е.А. Резчиков, Н.С. Шеклеин, Л.Н. Мараховец, А.Д. Чулкова, А.И. Матвееenko, Д.В. Куликов. № 3995003 ; заявл. 26.12.85 ; опубл. 07.07.87, Бюл. № 25.

26. А. с. 1662736 СССР, МКИ В 22 С 1/02, 1/18. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / И.Е. Илларионов, Н.В. Багрова, А.Р. Свешников, С.М. Емельянович, Г.П. Королев. № 4661396 ; заявл. 13.03.89 ; опубл. 15.07.91, Бюл. № 26.

27. А. с. 1523244 СССР, МКИ В 22 С 1/02, 1/18. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / И.Е. Илларионов, Н.В. Багрова, А.В. Овчинников, С.И. Бочаров. № 4441668 ; заявл. 14.04.88 ; опубл. 23.11.89, Бюл. № 43.

28. А. с. 1473899 СССР, МКИ В 22 С 1/00, 1/18. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней и способ ее отверждения / И.В. Матвеев, А.А. Ипатов, И.М. Зайцева, Л.Н. Мараховец, В.А. Малолетков, Е.А. Резчиков. № 4234705 ; заявл. 21.04.87 ; опубл. 23.04.89, Бюл. № 15.

29. А. с. 1748914 СССР, МКИ В 22 С 1/10, 1/18. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / Г.А. Колодий, А.И. Жданова, Р.И. Савельева, А.А. Егоров, М.В. Минина, Е.П. Лохмонова. № 4766467 ; заявл. 08.12.89 ; опубл. 23.07.92, Бюл. № 27.

30. А. с. 0399287 СССР, МКИ В 22 С 1/00, 1/18. Формовочная смесь для изготовления многоразовых литейных форм / А.М. Моксунов, Ю.П. Поручиков, Р.М. Шкундин. № 1706913 ; заявл. 19.10.71 ; опубл. 03.10.73, Бюл. № 39.

31. А. с. 0954137 СССР, МКИ В 22 С 1/16. Смесь для изготовления литейных форм и стержней, отверждаемых тепловой сушкой / И.Е. Илларионов, Н.В. Багрова, А.А. Евлампиев, А.Г. Смоляков. № 2995534 ; заявл. 14.07.80 ; опубл. 30.08.82, Бюл. № 32.

32. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней : пат. 2020024 Российская Федерация : В 22 С 1/16, 1/10. № 5034986/02; заявл. 31.03.92 ; опубл. 30.09.94.

33. А. с. 1678494 СССР, МКИ В 22 С 1/02, 1/18. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / Л.И. Куданкин, Г.П. Королев, Г.П. Субботина, С.В. Жабин. № 4726356 ; заявл. 14.06.89 ; опубл. 23.09.91, Бюл. № 35.

34. Смесь для изготовления литейных форм и стержней и способ ее приготовления (варианты) : пат. 2469813 Российская федерация : В 22 С 1/00. № 2011122902/02 ; заявл. 06.06.11 ; опубл. 20.12.12, Бюл. 35.

35. Смесь для изготовления литейных форм и стержней : пат. 2015788 Российская Федерация : В 22 С 1/18, 1/10. № 5012036/02 ; заявл. 08.06.91 ; опубл. 15.07.94, Бюл. 27.

36. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней : пат. 2187405 Российская Федерация : В 22 С 1/16. № 2000127346/02 ; заявл. 01.11.00 ; опубл. 20.08.02.

37. Смесь для изготовления литейных форм и стержней : пат. 2281830 Российская федерация : В 22 С 1/00. № 2004118723/02 ; заявл. 21.06.04 ; опубл. 20.08.06, Бюл. 23.

38. А. с. 1074653 СССР, МКИ В 22 С 1/10, 1/18. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / Н.А. Лунева, А.А. Семенов, В.Ф. Антипенко, В.П. Сеница, К.Б. Голубев, В.А. Ершов, Э.А. Воронцов, Л.В. Клемчук. № 3309817 ; заявл. 02.07.81 ; опубл. 23.02.84, Бюл. № 7.

39. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней : пат. 2354489 Российская федерация : В 22 С 1/18. № 2007127234/02 ; заявл. 16.07.07 ; опубл. 10.05.09, Бюл. 13.

40. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней : пат. 2241571 Российская федерация : В 22 С 1/16. № 2003127049/02 ; заявл. 08.09.03 ; опубл. 10.12.04.

41. Смесь для литейных форм и стержней : пат. 2404878 Российская Федерация : В 22 С 1/02. № 2009112190/02 ; заявл. 02.04.09 ; опубл. 27.11.10, Бюл. 33.

42. Лютый Р.В., Кочешков А.С., Кеуш Д.В., Думчева К.Ю. Алюмофосфатные формовочные смеси. *Вестник ДГМА*. 2011. №4 (25). С. 104-110.

43. Лютий 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. *Вестник ДГМА*. 2013. №4 (29). С. 140–147.

44. Лютий Р.В., Гурія І.М., Кеуш Д.В., Анісімова О.А. Визначення оптимального складу стрижневих сумішей з новими зв'язувальними компонентами, які утворюються при взаємодії ортофосфорної кислоти з неорганічними солями алюмінію. *Вестник ДГМА*. 2013. № 2 (12Е). С. 17–24.

45. Лютый Р.В., Гурия И.М., Шаповалова Д.В., Кеуш Д.В. Образование связующих композиций в формовочных смесях на основе ортофосфорной кислоты и солей металлов. *Литейное производство*. 2013. № 5. С. 16–19.

46. Лютый Р.В., Гурия И.М., Кеуш Д.В., Смольская В.С. Стержневые смеси с новыми неорганическими связующими на основе ортофосфорной кислоты и солей щелочных металлов. *Литейное производство*. 2014. №5. С. 28–31.

47. Кочешков А.С., Лютий Р.В., Кеуш Д.В. Формувальні і стрижневі суміші з фосфатними зв'язувальними компонентами, які зміцнюються при нагріванні. *Вісник ДДМА*. Краматорськ, 2011.

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

49. Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Набока В.О., Пивошук А.Р. Особливості структуроутворення систем ортофосфорної кислоти з вогнетривкими матеріалами при їх тепловому зміцненні. *Вісник ДДМА*. 2016. №1(37). С. 55–59; Мова публікації: українська; у співавторстві зі студентами.

50. Гофеншефер Л.И., Рыжов В.И., Чурсин В.М. Полупостоянные формы с ортофосфатными связующими для медных отливок. *Литейное производство*. 1986. №7. С.14–15.

51. Илларионов И.Е. Теоретические и технологические основы получения активированных фосфатных связующих и смесей. *Литейное производство*. 1990. № 3. С. 16.

52. Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Скирденко М.В. Технологічні властивості стрижневих сумішей, які зміцнюються при взаємодії ортофосфорної кислоти з компонентами наповнювача. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні*. Київ, 2017. №2. С.9–12; Мова публікації українська; у співавторстві зі студентами.

53. Лютий Р.В., Лютая Д.В. Холоднотвердеющая алюмофосфатная смесь для литейных стержней. *Литейное производство*. 2018. №5. С. 19–23; Мова публікації: українська.

54. Королев Г.П., Куданкин Л.И., Смоляков А.Г. Проблемы применения фосфатных ХТС. *Литейное производство*. 1989. № 5. С. 11–13.

55. Илларионов И.Е., Королев Г.П., Смоляков А.Г. и др. Металлофосфатные холоднотвердеющие смеси для форм и стержней. Применение малоотходной технологии изготовления отливок из черных и цветных металлов для энергонасыщенных тракторов. Чебоксары: Чув. гос. ун-т., 1984. С. 19–21.

56. Илларионов И.Е., Королев Г.П., Багрова Н.В. Исследование и разработка стержневых смесей на основе алюмо- и магнийалюмофосфатных связующих. *Литейное производство*. 1988. № 6. С. 14–16.

57. Илларионов И.Е. Влияние физико-химической активации на свойства фосфатных смесей. *Литейное производство*. 1990. № 11. С. 16–18.

58. Мащенко А.Ф. Исследование технологии приготовления магнийфосфатного связующего. *Литейное производство*. 1977. № 12. С. 14.

59. Рыжков И.В, Толстой В.С., Некрасов А.П. Структуры пленок кальцийалюмохромфосфатного связующего и прочность электрофоретических оболочек . *Литейное производство*. 1978. № 2. С. 23–25.

60. Ривкин С.И., Юргинсон Е.Н., Слегина Л.А. Совершенствование магнетитохромитовых смесей для крупных стальных отливок. *Литейное производство*. 1980. № 12. С. 16-17.

61. Пономаренко О.И., Евтушенко Н.С., Берлизева Т.В. Экология производства ХТС в литейном производстве. *Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве* : междунар. науч.-техн. конф. 12–16 сентября 2011 г. : тезисы докл. – Краматорск: ДГМА, 2011. С. 143–145.

62. Туркина Л.И., Судакас Л.Г., Черникова А.А., Юнович Ю.М. Принципы получения ХТС с железофосфатными связующими. *Литейное производство*. 1989. № 4. С. 5.

63. Сафронов В.А., Тепляков С.Д., Пешкина Т.И. Развитие технологических процессов изготовления форм и стержней из ХТС. *Литейное производство*. 1988. № 9. С. 18-19.

64. Туркина Л.И. Новое в технологии фосфатных ХТС. *Литейное производство*. 1995. № 4-5. С. 30–32.

65. Туркина Л.И., Судакас Л.Г. Использование металлургического магнетита в магнезифосфатных формовочных смесях. *Литейное производство*. 1986. № 6. С. 12-13.

66. Судакас Л.Г. Регулирование живучести фосфатных вяжущих систем. Изв. АН СССР. сер. Неорганические материалы. 1977. Т.13. № 10. С. 1892-1895.

67. Судакас Л.Г. О критериях управления свойствами фосфатных вяжущих систем. *Фосфаты-81*: Тезисы докладов 5-й Всесоюзной конференции по фосфатам. Ленинград : ЛТИ, 1981. С. 374-376.

68. Илларионов И.Е., Замрий Г.А., Степанов Ю.Н. Свойства ХТС на основе фосфатных связующих при высокой температуре. *Литейное производство*. 1988. № 1. С. 11–13.

69. Илларионов И.Е., Королев Г.П., Смоляков А.Г. Исследование и разработка фосфатных стержневых и формовочных смесей. Теория и технология литейных процессов. Чебоксары: ЧГУ, 1984. С.49-56.

70. Жуковский С.С., Юнович Ю.М., Невская О.Е. Фосфатные ХТС для производства стальных и чугуновых отливок. *Литейное производство*. 1987. № 4. С. 19-20.

71. Семенов А.А., Бедрин Н.И., Кузнецов В.Г., Одинокоева С.Е., Денисова Л.Н. Освоение холоднотвердеющих смесей на ОАО «Оскольский завод металлургического машиностроения». *Литейное производство*. 2004. № 5. С. 20–21.

72. Юнович Ю.М., Кузнецов Д.А., Бречко А.А., Владимировна Н.Н. Высокотемпературные свойства холоднотвердеющих смесей с неорганическими связующими. *Литейное производство*. 1989. № 5. С. 13-14.

73. А. с. 0339091 СССР, МКИ В 22 С 5/04, 1/00. Способ приготовления самотвердеющей формовочной смеси / А.М. Ласс, С.С. Жуковский, С.Д. Тепляков. № 401180/22-02 ; заявл. 16.22.70 ; опубл. 05.12.77, Бюл. № 45.

74. А. с. 1009604 СССР, МКИ В 22 С 1/16. Самотвердеющая смесь / В.В. Андреев, В.Г. Фирсов, Е.С. Гамов, М.Д. Шумов, Г.М. Нагорнов, В.Д. Силантьев, Л.К. Похомова, В.В. Бражнев, Г.А. Локтионов, В.П. Семенихина. № 3331151 ; заявл. 14.08.81 ; опубл. 07.04.83, Бюл. № 13.

75. А. с. 1238879 СССР, МКИ В 22 С 1/02, 1/18. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / И.Е. Илларионов, Г.П. Королев, А.И. Тибекин, Н.Л. Емельяненко, А.Г. Смоляков, Л.И. Куданкин. № 3777934 ; заявл. 03.08.84 ; опубл. 23.06.86, Бюл. № 23.

76. А. с. 1002080 СССР, МКИ В 22 С 1/18. Самотвердеющая смесь / Е.С. Гамов, В.Г. Гусев, В.К. Ханин, Ю.Т. Ланин, В.В. Андреев, Е.В. Болдырев, И.А. Виноградов, В.Е. Ермаков, Г.В. Княжеченко, В.С. Колтунаев, Г.М. Нагорнов, В.Ю. Ланин. № 3295845 ; заявл. 03.06.81 ; опубл. 07.03.83, Бюл. № 9.

77. Гамов Е.С., Серебряков В.В., Татаренко В.А. и др. Ресурсосберегающая технология получения отливок на основе песчано-ферритофосфатных смесей / Новые высокопроизводительные технологические процессы, высококачественные сплавы и оборудование в литейном производстве. Каунас; Киев, ИПЛ, 1986. Ч.1. С.59-62.

78. А. с. 7320681 СССР, МКИ В 22 С 1/18. Смесь для изготовления литейных форм преимущественно многократного использования / Ю.П. Поручиков, Г.А. Мустафин, В.В. Бабусенков, Р.Ф. Шайхутдинов. № 2377522; заявл. 28.06.76 ; опубл. 05.05.80, Бюл. № 17.

79. А. с. 1766575 СССР, МКИ В 22 С 1/00, 1/18. Самоотвердеющая смесь для изготовления форм и стержней / И.В. Филиппов, Г.С. Жданов, В.И. Черкасов. № 4850049 ; заявл. 10.07.90 ; опубл. 07.10.92, Бюл. № 37.

80. А. с. 601073 СССР, МКИ В 22 С 1/18. Смесь для изготовления литейных форм многократного использования / Ю.П. Поручиков, Г.А. Мустафин, А.М. Моксунов. № 2181746 ; заявл. 20.10.75 ; опубл. 05.04.78, Бюл. № 13.

81. А. с. 0399287 СССР, МКИ В 22 С 1/00, 1/18. Формовочная смесь для изготовления многоразовых литейных форм / А.М. Моксунов, Ю.П. Поручиков, Р.М. Шкундин. № 1706913 ; заявл. 19.10.71 ; опубл. 03.10.73, Бюл. № 39.

82. А. с. 0850254 СССР, МКИ В 22 С 1/18. Самоотвердеющая смесь для изготовления литейных стержней и форм / Н.И. Шадрин, С.Ж. Жалимбетов, В.А. Трусов. № 2659514 ; заявл. 30.06.78 ; опубл. 30.07.81, Бюл. № 28.

83. А. с. 1222391 СССР, МКИ В 22 С 1/18. Состав холодноотвердеющей смеси для изготовления литейных форм и стержней / И.Е. Илларионов, Г.И. Королев, А.И. Тибекин, А.М. Скребцов, Н.П. Емельяненко, А.Г. Смоляков, Л.И. Куданкин, В.Ф. Дурандин, В.Ф. Белов, В.В. Митрофанов. № 3762575/22-02 ; заявл. 29.06.84 ; опубл. 07.04.86, Бюл. № 13.

84. Лютый Р.В., Лютая Д.В. Холоднотвердеющая алюмофосфатная смесь для литейных стержней. *Литейное производство*. 2018. №5. С.19–23.; Мова публікації: українська

85. А. с. 1205983 СССР, МКИ В 22 С 1/18. Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней / Р.Б. Бакиров, В.И. Дроздова, В.Д. Бемов, Н. Сабралиев, В.С. Сульменов, В.Я. Иссарафутдинов. № 3749106/22-02 ; заявл. 06.04.84 ; опубл. 23.01.86, Бюл. № 3.

86. А. с. 1235608 СССР, МКИ В 22 С 1/00. Состав смесей для изготовления литейных форм и стержней / Ю.А. Дрягин, И.М. Зисман, А.П. Никифоров, С.А. Никифоров. № 3772307/22-02 ; заявл. 20.07.84 ; опубл. 07.06.86, Бюл. № 21.

87. Gupalo O., Vorobiova L., **Osypenko I.** Ring furnace regenerative heating system efficiency. *Energy transformations in industry* : 14<sup>th</sup> International Scientific Conference, September 23 – 25. Lubovna, 2015. С. 31–39.

88. Гамов Е.С., Серебряков В.В., Малык В.Ф., Удод Н.М. Высокоогнеупорные холоднотвердеющие связующие и смеси. *Литейное производство*. 1981. №12. С.18–20.

89. Солоненко Л.І., Білий О.П., Узлов К.І. Функціональні залежності між властивостями зразків з структурованих сумішей. *Теорія і практика металургії*. 2018. № 6. С. 93–100.

90. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. Санкт-Петербург : РИА «Квинтет», 2008.-260 с., ил. ISBN 978-5-902983-04-0.

91. Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Петрова Н.В., Журавлев А.Ф., Моляков А.А., Макаров С.Г. Металлофосфатные связующие и смеси, особенности их отверждения. *Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковлева*. 2012. № 4 (76). С.79-85.

92. Будников П.П., Хорошавин Л.Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. Москва : Металлургия, 1971. 192 с.: ил.

93. Ван Везер. Фосфор и его соединения. ИЛ, 1962. С. 87-100, С. 211-217.
94. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова М.И. Практическое руководство по термографии. Казань : КГУ, 1967. 248 с.
95. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учебное пособие. Москва : Высшая школа, 1981. 335 с.
96. Белай Г.Е., Дембовский В.В., Соценко О.В. Организация металлургического эксперимента: учеб. пособие. Санкт-Петербург : СЗТУ, 2010. 225 с.
97. Грачёв Ю.П., Плаксин Ю.М. Математические методы планирования эксперимента. Москва: ДеЛи принт, 2005. 296 с.
98. Кривошеев А.Е., Белай Г.Е., Соценко О.В. Основы научных исследований в литейном производстве. Киев-Донецк : Высшая школа, 1979. 168 с.
99. Монтгомери Д.К. Планирование эксперимента и анализ данных: Пер. с англ. Ленинград : Судостроение, 1980. 384 с.
100. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке / пер. с англ. под ред. Э. К. Лецкого. Москва : Мир, 1980. 610 с.
101. Репях С.И., Соценко О.В., Жегур А.А. О типичных ошибках при обработке экспериментальных данных (памятка для начинающих исследователей). *Литъё України*. 2011. № 11. С. 18 – 30.
102. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. Москва : Стройиздат, 1979. 476 с.
103. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества : учебник для вузов. / А. В. Волженский. Москва : Стройиздат, 1986. 464 с.
104. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург : Стройиздат, СПб., 1996. 216 с.: ил.

105. Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. Днепропетровск. «Системные технологии», 2002. 703 с.
106. Гасик М.И., Лякишев М.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. Москва : СП «Интермет Инжиниринг», 1999. 764 с.
107. Технологическая инструкция ТИ 145-ф-01-2000 «Выплавка ферросилиция в электропечах», Стаханов, 2000.
108. Толковый металлургический словарь. Основные термины. Лопухов Г.А., Цирульников В.А., Куманин В.И. и др. Под редакцией Кучанина В.И. Москва : Рус. яз., 1989. 446 с.
109. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2: Даффа-Меди Х46 / Редкол.: Кнуняц И.Л. (гл. ред.) и др. Москва : Сов. энцикл., 1990. 671 с.
110. Хрычиков В.Е., Осипенко И.А., Солошенко В.Л., Кобиков Д.А. Свойства фосфатных холодно-твердеющих смесей с использованием кремнеземистой тонкодисперсной пыли. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2002. № 2 (208). С. 33–36.
111. Хрычиков В.Е., Осипенко И.А., Наумов О.С., Фоменко Г.В., Солошенко В.П. Микрокремнезем сухой газоочистки производства ферросилиция как наполнитель литейных антипригарных красок. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2005. № 5. С. 23–26.
112. Осипенко И.А., Белый А.П. Применение кремнеземистой тонкодисперсной пыли в составах холоднотвердеющих формовочных смесей. *Экономический путь к высококачественному литью* : тез. докл., Киев, 7-9 июня 2005 г. Киев, 2005. С. 126–127.
113. Osypenko I. Properties of phosphatic cold hardening mixtures (CHM) with use of ferrosilicon finely dispersed dust, obtained in dry gas cleaning of ferroalloy furnaces. *Energy transformations in industry* : 10th International Scientific Conference, june 13 – 15. Tatranska Strba, 2007. С. 268–271.

114. I. Osypenko, S. Shurapey. Properties of phosphatic cold hardening mixtures (CHM) with use of ferrosilicon finely dispersed dust. *MATERIALS AND METALLURGY* : 11th INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF CROATIAN METALLURGICAL SOCIETY ŠIBENIK, JUNE 22 – 26. ŠIBENIK, 2014. С. 52.

115. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. Москва : Высш. шк., 1966. 463 с.

116. Порада А.Н., Гасик М.И. Электротермия неорганических материалов. Москва : Металлургия, 1990. 232 с.

117. Хрычиков В.Е., Осипенко И.А., Кисельгоф О.Л. Составы фосфатных холодно-твердеющих смесей для литейных форм с добавками полидисперсной пыли от выплавки электрокорунда. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2001. № 3 (203). С. 29–31.

118. Хрычиков В.Е., Осипенко И.А., Селиверстов В.Ю., Кисельгоф О.Л. Исследование технологических свойств фосфатных холодно-твердеющих смесей с добавками пыли аспирационной установки дробления боксита и агломерационной пыли мультициклона. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2001. № 5 (205). С. 37–39.

119. Рогачев И.П., Овчарук А.Н. В сб. «Физико-химические исследования малоотходных процессов в электротермии». Москва : Наука, 1985. С.65-67.

120. Никопольские ферросплавы. Под редакцией кандидата технических наук Куцина В.С. к 75-летию академика НАН Украины М.И. Гасика. Авторы: М.И. Гасик, В.С. Куцин, Е.В. Лапин, В.И. Ольшанский, И.И. Люборец, И.Г. Кучер, А.Н. Овчарук, О.Г. Ганцеровский, А.Г. Лобовко, В.С. Гончаров, В.П. Боев, В.И. Журбенко, Г.Д. Страдомский. Днепропетровск: «Системные технологии», 2004. 272 с.

121. Гаврилов В.А., Гасик М.И. Силикотермия марганца. Днепропетровск : «Системные технологии», 2001. 512 с.

122. Актуальные проблемы и перспективы электрометаллургического производства: теория и технология, эффективность использования минерально-сырьевых ресурсов, экология, экономические аспекты развития внутреннего и внешнего рынков. *Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 100-летию ГМетАУ и 75-летию кафедры электрометаллургии.* (30.06-02.07.1999). Днепропетровск, «Системные технологии», 1999. 448 с.

123. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. Москва : Изд-во Москва, 1956. 516 с.

124. Ромашкин В.Н. Влияние влажности и температуры воздуха на упрочнение ХТС. *Литейное производство.* 1987. № 7. С. 11-13.

125. Ромашкин В.Н. Отверждение поверхностных слоев стержней и форм из ХТС. *Литейное производство.* 1986. № 6. С. 11-13.

126. Копейкин В.А. В.С. Климентьева, Б.Л. Красный. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. Москва : Металлургия, 1986. 102 с.

127. Копейкин В.А. Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. Москва : Изд-во. Химия, 1976. 200 с.

128. Осипенко І.О., Солоненко Л.І., Білий О.П. Системне використання пилу техногенного походження у складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей. *Системні технології.* 2018. № 5 (118). С. 97–104.

129. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для вузов:-4-е изд., перераб. и доп. Москва : Металлургия, 1987. 688 с.

## Додаток А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у виданнях, що включені до міжнародних науково-метричних баз:*

1. **Осипенко І.О.**, Солоненко Л.І., Білий О.П. Системне використання пилу техногенного походження у складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей. *Системні технології*. 2018. № 5 (118). С. 97–104. (Index Copernicus International).

*Статті у наукових фахових виданнях:*

2. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Кисельгоф О.Л. Составы фосфатных холодно-твердеющих смесей для литейных форм с добавками полидисперсной пыли от выплавки электрокорунда. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2001. № 3 (203). С. 29–31.

3. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Селиверстов В.Ю., Кисельгоф О.Л. Исследование технологических свойств фосфатных холодно-твердеющих смесей с добавками пыли аспирационной установки дробления боксита и агломерационной пыли мультициклона. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2001. № 5 (205). С. 37–39.

4. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Солошенко В.Л., Кобиков Д.А. Свойства фосфатных холодно-твердеющих смесей с использованием кремнеземистой тонкодисперсной пыли. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2002. № 2 (208). С. 33–36.

5. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Наумов О.С., Фоменко Г.В., Солошенко В.П. Микрокремнезем сухой газоочистки производства ферросилиция как наполнитель литейных антипригарных красок. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2005. № 5. С. 23–26.

*Статті у закордонних виданнях:*

6. **Осипенко И.А.,** Репях С.И. Применение тонкодисперсного кремнийсодержащего материала сухой газоочистки ферросплавного производства в формовочных смесях. *Вестник КГИУ*. 2020. № 4 (31). С. 36–41.

*Заявка на патент України на корисну модель:*

7. Спосіб підготовки суміші для виготовлення ливарних форм і стрижнів / **Осипенко І.О.,** Реп'ях С. І. // Заявка № u2020 06816 від 23.10.20 р.

*Заявка на патент Казахстана на корисну модель:*

8. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / Исагулов А.З. (KZ), Ибатов М.К. (KZ), Квон С.С.(KZ), Куликов В.Ю.(KZ), Щербакова Е.П.(KZ), **Осипенко И.А.,** Репях С.И. // Заявка 2021/0077.2 от 28.01.21 г.

*Матеріали наукових конференцій:*

9. **Осипенко И.А.,** Белый А.П. Применение кремнеземистой тонкодисперсной пыли в составах холоднотвердеющих формовочных смесей. *Экономический путь к высококачественному литью* : тез. докл., Киев, 7-9 июня 2005 г. Киев, 2005. С. 126–127.

10. **Osypenko I.** Properties of phosphatic cold hardening mixtures (CHM) with use of ferrosilicon finely dispersed dust, obtained in dry gas cleaning of ferroalloy furnaces. *Energy transformations in industry : 10th International Scientific Conference, june 13 – 15. Tatranska Strba, 2007.* С. 268–271.

11. **Osypenko I.,** Shurapey S. Properties of phosphatic cold hardening mixtures (CHM) with use of ferrosilicon finely dispersed dust. *MATERIALS AND METALLURGY : 11th INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF CROATIAN METALLURGICAL SOCIETY ŠIBENIK, JUNE 22 – 26. ŠIBENIK, 2014.* С. 52.

12. Gupalo O., Vorobiova L., **Osypenko I.** Ring furnace regenerative heating system efficiency. *Energy transformations in industry* : 14<sup>th</sup> International Scientific Conference, September 23 – 25. Lubovna, 2015. C. 31–39.

## Додаток Б

### АКТ ПРОМИСЛОВОГО ВИПРОБУВАННЯ

Затверджую:  
 Директор ливарного виробництва  
 О.В. Бабічев

01. 2021р.



#### АКТ

#### промислового випробування піщано-фосфатної холоднотвердіючій суміші з додаванням пилу ПГВФ

Ми, що підписалися нижче, склали цей акт в тому що в 2019 році на підприємстві АТ «Дніпропетровський стрілочний завод» (АТ «ДнСЗ») в умовах сталеливарного цеху №1 АТ «ДнСЗ» була випробувана піщано-фосфатна холоднотвердіюча суміші до складу якої входили (за масою): кварцовий пісок Часов-Ярівського родовища – 90%, пил ПГВФ – 10% та ортофосфорна кислота (5,5% понад 100% твердих компонентів).

В процесі випробувань у виготовлені форми була проведена заливка топоркових виливків високомарганцевистою сталлю 110Г13Л.

Встановлено, що виливки, які отримані в ливарних формах з цієї суміші, не мали механічного пригару і інших дефектів поверхні металургійного походження. Виливки з ливарних форм вибивалися легко.

Регенерація сумішей здійснювали шляхом помелу і додавання 15-20% свіжих компонентів.

Якість топоркових виливків повною мірою відповідала технічним вимогам, що пред'являють до них.

Головний металург



А.А. Гречухін

## Додаток В

## Відгук про застосування формувальної суміші



КОНЦЕРН  
СОЮЗЕНЕРГО

ВАТ  
«ПРИДНІПРОВСЬКИЙ  
РЕМОНТНО-МЕХАНІЧНИЙ ЗАВОД»

49127 м. Дніпропетровськ, вул. Гаванська, 8  
тел. (0562) 36-67-35 факс (0562) 36-67-18  
р/р 2600598018320 в ДФ «Промекономбанк»  
м. Дніпропетровська МФО 306481  
код ЄДРПОУ 01528536 код банку 25843679  
49000 м. Дніпропетровськ, пр. К.Маркса, 71  
e-mail: prmz@atlantis.dp.ua

ОАО  
«ПРИДНЕПРОВСКИЙ  
РЕМОНТНО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

49127 г. Днепропетровск, ул. Гаванская, 8  
тел. (0562) 36-67-35 факс (0562) 36-67-18  
р/с 2600598018320 в ДФ «Промэкономбанк»  
г. Днепропетровска МФО 306481  
код ОКПО 01528536 код банка 25843679  
49000 г. Днепропетровск, пр.К.Маркса, 71  
e-mail: prmz@atlantis.dp.ua

13.01.03 № 4  
на №

## ОТЗЫВ

О применении стержневой смеси с кремнийсодержащими отходами на основе ортофосфорной кислоты

В ноябре 2002 года в ЛЦ ПРМЗ на плитах разгрузочной диафрагмы чертеж №1314.04.02 для размольных мельниц цементных заводов установлены центральные стержни на основе ортофосфорной кислоты. До этого устанавливались стержни из песчано – глинистой смеси с добавлением лингосульфата.

Невысокая прочность и осыпаемость стержней из песчано – глинистой смеси не позволяла получить чистые щелевые отверстия. По верхней части стержня в отливке образовывались заливы, которые удалялись электродуговой сваркой или газовой резкой, при этом ухудшалось качество отливки, ее внешний вид и увеличивались трудозатраты и расход материалов на обрубку и зачистку отливки. Поверхность, выполняемая песчано – глинистыми стержнями была с пригаром.

После применения стержней на ортофосфорной кислоте повысилась геометрическая точность щелевых отверстий, выполняемых стержнями. Поверхность получалась чистая и без пригара, при этом стержни устанавливались без покраски огнеупорными покрытиями. Каркасы в стержнях не устанавливались, так как прочность стержней оказалась достаточной, несмотря на малую толщину и относительно большую протяженность.

Главный металлург

Начальник ЛЦ

Технолог ЛЦ



Марьенко Н.М.

Ефремов Ю.Г.

Килько А.А.

# Додаток Г

## АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ В НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС



«Затверджую»

Дерший проректор НМетАУ

д.т.н., проф. Валерій Іващенко

«01» вересня 2020 р.

### АКТ

про впровадження в навчальний процес дисертаційної роботи на тему:  
«Використання пилоподібних відходів електрометалургійних виробництв для  
створення металофосфатних композицій формувальних та стрижневих  
сумішей»

Комісія в складі: начальника учбової частини Володимира Пульпінського, декану електрометалургійного факультету д.т.н., проф. Вадима Селівьорстова, завідувача кафедри ливарного виробництва д.т.н., проф. Валерія Хричикова, склали даний акт про наступне.

Результати дисертаційної роботи на тему: «Використання пилоподібних відходів електрометалургійних виробництв для створення металофосфатних композицій формувальних та стрижневих сумішей», що виконана старшим викладачем кафедри ливарного виробництва Ірини Олександрівни Осипенко з 3 лютого 2020 р. впроваджено в навчальний процес Національної металургійної академії України і використовуються при виконанні випускних кваліфікаційних робіт бакалаврів та магістрів.

Начальник учбової частини

Володимир Пульпінський

Декан електрометалургійного  
факультету, д.т.н., проф.

Вадим Селівьорстов

Завідувач кафедри ливарного  
виробництва, д.т.н., проф.

Валерій Хричиков