МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

КЕУШ ДАР'Я ВІКТОРІВНА

УДК 621.743.4

СТРИЖНЕВІ СУМІШІ З НЕОРГАНІЧНИМИ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИМИ КОМПОНЕНТАМИ І КОМБІНОВАНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИЛИВКІВ ІЗ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ

Спеціальність 05.16.04 – ливарне виробництво

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі ливарного виробництва чорних і кольорових металів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Лютий Ростислав Володимирович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
доцент кафедри ливарного виробництва
чорних і кольорових металів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Пономаренко Ольга Іванівна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
професор кафедри ливарного виробництва

кандидат технічних наук, доцент
Федоров Микола Миколайович,
Донбаська державна машинобудівна академія,
доцент кафедри технології і обладнання
ливарного виробництва

Захист відбудеться «05» квітня 2016 року о $14^{\underline{30}}$ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» за адресою: 03056, м. Київ-56, просп. Перемоги, 37, корп. №9, ауд. 203.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці ім. Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» за адресою: 03056, м. Київ-56, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розіслано «03» березня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради О.В. Степанов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Підвищення вимог до якості машинобудівної продукції, в тому числі литих заготовок, зумовлює розроблення нових і удосконалення існуючих технологій виготовлення виливків. Деталі із залізовуглецевих сплавів отримують у разових піщаних формах, під час використання яких проблеми якості поверхонь і точності розмірів є найактуальнішими. Питання якості форми (стрижня) та виливка необхідно вирішувати комплексно.

Більшість ливарних стрижнів виготовляють із холоднотвердних сумішей (ХТС). У гарячому оснащенні виготовляють не більше 5% усіх стрижнів. Сьогодні в ливарних цехах є велика кількість устатковання, призначеного для роботи з гарячим оснащенням, яке не використовується повною мірою. При цьому кількість розроблених сумішей, враховуючи економічні та екологічні аспекти, для реалізації даної технології обмежена.

У сучасних стрижневих сумішах використовують великий спектр зв’язувальних компонентів (ЗК), які відрізняються за хімічною номенклатурою та за способами зміцнення. Особливе місце серед них займають фосфати. Завдяки ряду цінних властивостей вони знайшли використання як термостійкі та корозійностійкі покриття, клеї, електроізоляційні та жаростійкі матеріали.

На даний час накопичений великий обсяг інформації щодо фізичних, хімічних, теплофізичних та інших властивостей сполук фосфору, створено численні матеріали на базі ортофосфорної кислоти, алюмофосфатного та алюмохромфосфатного ЗК. Порошкова складова цих композицій представлена чистими оксидами або складними оксидними сполуками, які є дефіцитною та високовартісною сировиною.

У ливарному виробництві можливості цих матеріалів майже не використовують, тому що високоміцних фосфатних зв’язувальних компонентів на основі доступної та недорогої сировини практично не розроблено.

Важливою перевагою ортофосфорної кислоти є здатність утворювати вогнетривкі сполуки з багатьма класами наповнювачів: оксидами, силікатами, алюмосилікатами. Отже, актуальною задачею є розроблення нових зв’язувальних компонентів для стрижневих сумішей на базі ортофосфорної кислоти і недефіцитних неорганічних матеріалів з високим рівнем фізико-механічних властивостей, які забезпечують виготовлення якісних виливків із залізовуглецевих сплавів.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі ливарного виробництва чорних і кольорових металів НТУУ «КПІ» у рамках таких науково-дослідних робіт: № 2632п «Розроблення методології прогнозування структури і властивостей металу у виливках із сплавів на основі заліза з високим вмістом хрому» (номер держреєстрації 0113U000649); № 2851п «Технологічні особливості прогнозування властивостей розплавів і структури металу виливків для роботи в екстремальних умовах» (номер держреєстрації 0115U000406).

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є розроблення стрижневих сумішей шляхом встановлення загальних закономірностей утворення зв’язувальних компонентів під час взаємодії ортофосфорної кислоти із комбінованими наповнювачами для підвищення якості поверхонь і точності розмірів виливків із залізовуглецевих сплавів.

Мета досягається забезпеченням стабільного рівня властивостей стрижневих сумішей, усуненням дефіцитних і нестабільних за хімічним складом матеріалів, розробленням наукових основ зміцнення нових зв'язувальних систем та режимів виготовлення ливарних стрижнів.

Для досягнення поставленої мети в роботі сформульовані наступні задачі:

1. Виконати аналіз і дати оцінку сучасним зв'язувальним компонентам у ливарному виробництві, в тому числі тим, які використовують для виготовлення стрижнів у гарячому оснащенні.

2. Установити закономірності взаємодії вогнетривких наповнювачів та алюмовмісних сполук різних класів із ортофосфорною кислотою для створення нових зв'язувальних компонентів.

3. Дослідити структуру, фазовий склад та провести термічний аналіз новоутворених зв'язувальних компонентів.

4. Визначити оптимальні способи введення компонентів у стрижневі суміші залежно від типу та властивостей алюмовмісних сполук.

5. Дослідити вплив складу та співвідношення компонентів на фізико-механічні властивості стрижневих сумішей з різними комбінаціями вогнетривких наповнювачів.

6. Розробити оптимальні рецептури стрижневих сумішей, технології виготовлення стрижнів та дати рекомендації щодо їх застосування.

Об'єкт дослідження: процес розроблення, приготування та використання стрижневих сумішей, які зміцнюються в гарячому оснащенні під час взаємодії ортофосфорної кислоти з вогнетривким наповнювачем або іншими компонентами.

Предмет дослідження: фазовий склад і термічні перетворення зв'язувальних компонентів; рецептури, технології приготування, закономірності формування властивостей стрижневих сумішей; виливки.

Методи дослідження: рентгенофазовий та диференційний термічний аналізи, термодинамічні розрахунки, математичне планування експериментів, визначення фізико-механічних властивостей зразків з використанням сучасних лабораторних приладів для випробування сумішей.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше встановлено, що зв'язувальний компонент у стрижневій суміші утворюється при безпосередній хімічній взаємодії вогнетривкого наповнювача (зокрема кварцового піску) із ортофосфорною кислотою. Указана взаємодія відбувається при нагріванні до 250…350 ^{o}C і призводить до зміцнення суміші.

2. Вперше в технології виготовлення ливарних стрижнів виявлений новий клас зв'язувальних компонентів – пірофосфати металів, на відміну від раніше відомих ортофосфатів, що мають місце в холоднотвердних сумішах. Досліджено умови отримання та основні властивості пірофосфатів кремнію SiP_2O_7 та цирконію ZrP_2O_7, які виявлені рентгенофазовим аналізом як продукти взаємодії в системах H_3PO_4 – SiO_2 та H_3PO_4 – $ZrSiO_4$. Вони надають сумішам високий рівень міцності при стисканні (більше 2,0 МПа) й за даними диференційного термічного аналізу є стабільними до 1000 ^{o}C.

3. Установлений вплив типу хімічного зв'язку алюмінію в різних неорганічних матеріалах на умови взаємодії цих сполук з ортофосфорною кислотою та утворення

в результаті зв'язувальних компонентів. Показано, що алюмосилікати, в яких алюміній розташований у глиноземистих шарах кристалічної ґратки, при 250…300 °С утворюють зв'язувальні компоненти в аморфній формі. За наявності частинок металевого алюмінію (залежно від їх загальної кількості та розмірів), які містяться в багатоцільових продуктах, матеріали здатні утворювати зв'язувальні компоненти з ортофосфорною кислотою навіть при нормальних умовах.

4. Вперше для утворення зв'язувальних компонентів у стрижневій суміші при нагріванні до 200…250 °С застосовані поєднання неорганічних солей (нітрату або сульфату) алюмінію з ортофосфорною кислотою. Можливість здійснення взаємодії між цими сполуками теоретично підтверджено термодинамічними розрахунками і експериментально – даними рентгенофазового аналізу, що в результаті забезпечує високий рівень фізико-механічних властивостей стрижневої суміші.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено ряд стрижневих сумішей з новими неорганічними ЗК, які мають міцність при стисканні не менше 2,0 МПа, обсипаємість не більше 0,5%, термічну стійкість до 1000 °С і стабільність в умовах всебічного нагрівання стрижня, мінімальну фізико-хімічну активність до залізовуглецевих розплавів. Суміші зміцнюються під час нагрівання внаслідок хімічної взаємодії їх компонентів, придатні для виготовлення дрібних стрижнів і оболонкових форм за гарячим оснащенням. Викладено практичні рекомендації щодо вибору вогнетривких наповнювачів за їх мінералогічними та гранулометричними характеристиками, а також компонентів, які утворюють зв'язувальну систему (ортофосфорна кислота з пилоподібним кварцом, цирконом, алюмовмісними сполуками). Установлені аналітичні залежності, які пов'язують властивості сумішей у зміцненому стані із їх складом. Розроблені суміші забезпечують виготовлення якісних виливків із чавуну, вуглецевих і легованих сталей без пригару та поверхневих дефектів, із шорсткістю поверхонь 12,5…50 мкм.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто визначено новий напрямок синтезу неорганічних зв'язувальних систем для ливарних стрижнів і проведено пошук матеріалів для реалізації даних процесів, підготовлено проби для рентгенофазового і диференційного термогравіметричного аналізів, виконано термодинамічні розрахунки. Здійснено математичне планування експериментів. Проведено дослідження для встановлення впливу компонентів на властивості сумішей та побудовано відповідні рівняння регресії. Підготовлено для заливання дослідні зразки стрижнів та оболонкових форм із розробленими зв'язувальними компонентами [1…37].

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи доповідались і обговорювались на науково-технічних конференціях:

– научно-практическая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейной индустрии» (Киев – 2010);

– III, IV, V Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве» (Краматорск – 2011, 2013, 2015);

– III, IV, V, VI, VII Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (Київ – 2011, 2012, 2013, 2014, 2015);

– I, II Международная научно-практическая конференция «Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология» (Киев – 2011, 2012);

– Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-4» (Київ – 2012);

– VIII, IX, X, XI Международная научно-практическая конференция «Литьё 2012, Литьё 2013, Литьё 2014, Литьё 2015» (Запорожье – 2012, 2013, 2014, 2015);

– XI, XII, XIII Міжнародна науково-практична конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (Київ – 2013, 2014, 2015);

– XIV Міжнародна науково-практична конференція «Неметалеві вкраплення і гази в ливарних сплавах» (Запоріжжя – 2015).

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи опубліковано в 37 наукових працях, в тому числі 13 статей у фахових виданнях, з них 4 статті у виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз, 23 тезах доповідей на наукових конференціях та 1 патенті України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п’яти розділів, загальних висновків, переліку використаних літературних джерел (110 найменувань) і 4 додатків. Робота викладена на 177 сторінках, містить 82 рисунки, 18 таблиць. Основна частина дисертації складає 150 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведено загальну характеристику роботи, яка підкреслює її актуальність, відповідність державним науковим програмам, наукову новизну та практичне значення. Визначено об’єкт та предмет дослідження, сформульовано його мету та задачі, відзначено практичне значення результатів досліджень, особистий внесок здобувача у виконання роботи та відомості про апробацію результатів.

У першому розділі проаналізовано науково-технічну літературу щодо сучасного стану технологій виготовлення ливарних стрижнів, представлений детальний огляд найпоширеніших ЗК та вогнетривких наповнювачів, зокрема виявлено основні переваги, недоліки та перспективи застосування фосфатних ЗК.

Аналізом літератури установлено, що для удосконалення процесів виготовлення стрижнів найперспективнішими та мало вивченими є неорганічні ЗК, які являють собою фосфорнокислі солі металів. Фосфатні суміші мають ряд переваг (висока міцність, термостійкість, хороша вибиваємість, можливість регенерації), але основним фактором, що стримує їх використання, є необхідність використання дефіцитних дорогих матеріалів (зв’язувальних компонентів і затверджувачів).

Крім того, установлено, що поєднання ортофосфорної кислоти з вогнетривкими наповнювачами, а також з неорганічними солями металів раніше не досліджувалися.

Викладені положення відкрили шлях до вирішення наукового питання – отримання ЗК внаслідок взаємодії ортофосфорної кислоти з відповідними матеріалами. До переліку цих матеріалів у роботі увійшли кварцовий пісок, пилоподібний кварц (ПК), циркон, різні види алюмовмісних сполук.

На підставі критичного аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації сформульовано мету і основні напрямки досліджень для вирішення поставлених задач.

У другому розділі «Матеріали і методики досліджень» наведено перелік матеріалів й обладнання, надано їхні характеристики та описано методи визначення властивостей стрижневих сумішей.

У роботі для проведення експериментів використано ортофосфорну кислоту марки ОСН12-3 (ГОСТ 10678 – 76), концентрація 85% та густина 1670 кг/м^3.

Для визначення властивостей сумішей (міцності при стисканні, обсипаємості, газопроникності) виготовляли циліндричні зразки відповідно ГОСТ 23409.7 – 78. Зразки сушили в лабораторній камерній електропечі моделі СНОЛ-1,6.2,5/11-И2 за температури від 150 до 350 ^{o}С.

Міцність при стисканні (ГОСТ 23409.0 – 78) визначали на універсальній установці моделі УС-700, обсипаємість за ГОСТ 23409.9 – 78 – на приладі моделі 056, газопроникність – за ГОСТ 23409.6 – 78 – на приладі моделі 042, газотвірну здатність визначали непрямим методом за ГОСТ 23409.12 – 78.

Високотемпературні перетворення в сумішах досліджували методом диференційного термогравіметричного аналізу (ДТГА) з використанням синхронного термічного аналізатора STA 449 C Jupiter.

Структуру й фазовий склад ЗК і сумішей в цілому визначали рентгенофазовим аналізом (РФА) на дифрактометрі RIGAKU моделі “Ultima IV”.

Для побудови графічних залежностей за результатами попередніх експериментів розроблено спеціальні методи регресійного аналізу. Для багатокритеріальної оптимізації рецептур стрижневих сумішей використано математичні методи центрального композиційного планування експериментів з відповідним обробленням даних та перевіркою адекватності отриманих рівнянь.

У третьому розділі «Зв’язувальні компоненти на основі ортофосфорної кислоти і вогнетривких наповнювачів» розкрито теоретичні основи синтезу нових неорганічних ЗК. Вони утворюються, як установлено, внаслідок взаємодії наповнювачів різних мінералогічних класів із ортофосфорною кислотою, що може бути здійснено під час нагрівання до 250…350 ^{o}С.

Для розроблення таких ЗК використано два найпоширеніші в складі стрижневих сумішей наповнювачі: кварц та циркон. Установлено, що під час нагрівання композицій даних наповнювачів з кислотою відбувається зміцнення, до якого призводить утворення нових сполук, фазовий склад і структура яких були точно визначені.

У композиції пилоподібний кварц (ПК) – ортофосфорна кислота під час нагрівання мають місце два послідовні процеси. За незначного підвищення температури понад 200 ^{o}С ортофосфорна кислота перетворюється на пірофосфорну. Далі, як чітко встановлено, в інтервалі 300…320 ^{o}С ця кислота вступає в хімічну взаємодію з ПК. У результаті реакції утворюється нова сполука – пірофосфат кремнію, який призводить до зміцнення композиції, отже він є ЗК. Пірофосфат виявлений методом РФА (рис. 1).

Стабільність даної композиції під час нагрівання в інтервалі температур 20…1000 ^{o}С підтверджують дані ДТГА (рис. 2). Установлено, що пірофосфат кремнію не піддається жодному перетворенню, а ендотермічний ефект при 567 ^{o}С відноситься до поліморфного перетворення кварцу.

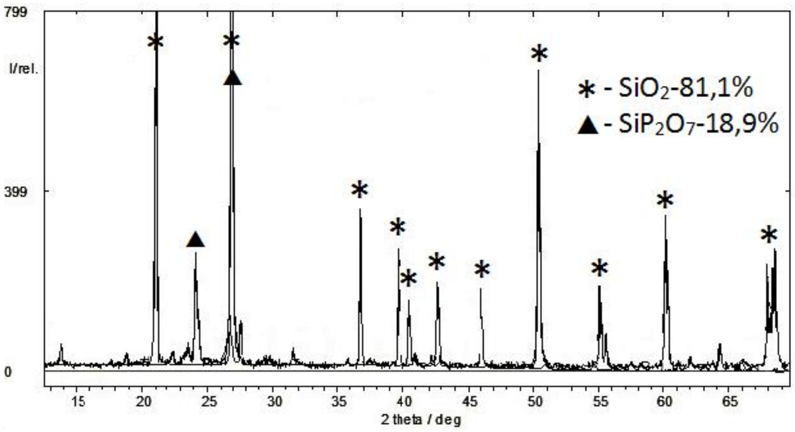


Рис. 1. РФА композиції ПК (5 мас. ч) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч), зміцненої при 300 °С

Аналогічний механізм утворення ЗК спостерігається в композиції пилоподібного циркону з H_3PO_4 під час нагрівання до 350 °С. За структурою такий ЗК являє собою пірофосфат цирконію, виявлений РФА. Нагрівання до 1000 °С, за даними ДТГА (рис. 3), не призводить до жодних перетворень у системі, що свідчить про її максимальну термічну стабільність.

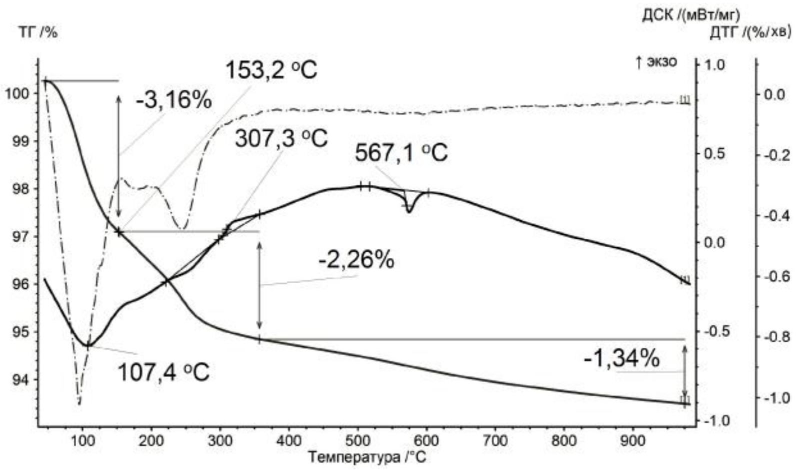


Рис. 2. ДТГА композиції ПК (5 мас. ч) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч)

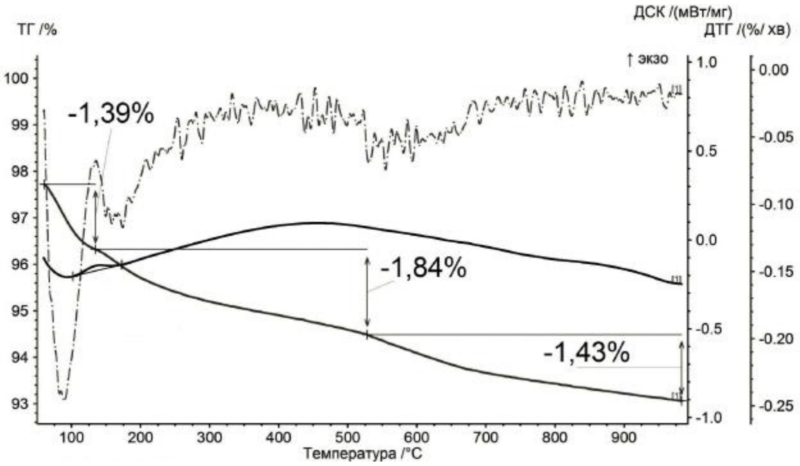


Рис. 3. ДТГА композиції пилоподібного циркону (5 мас. ч) з H_3PO_4 (3 мас. ч)

Розглянутий вище фізико-хімічний принцип зміцнення може бути реалізований у складі стрижневої суміші. Для здійснення описаних процесів до складу суміші має входити вогнетривкий наповнювач, а також матеріали, які під час нагрівання забезпечать утворення ЗК. Наповнювачами стрижневих сумішей є піски на основі кварцу та циркону. Для сумішей на основі кварцового піску доцільно застосувати комбінацію кислоти з ПК, а для сумішей на основі цирконового піску – її комбінацію з пилоподібним цирконом.

В процесі розроблення нової стрижневої суміші, яка містить кварцовий наповнювач, вирішено ряд науково-технологічних питань. Піски на основі кварцу із різних родовищ значно відрізняються за гранулометричними та хіміко-мінералогічними показниками. Основними характеристиками цих наповнювачів є вміст глинястої складової, переважний розмір зерен, співвідношення між частками різного розміру, кількість домішок та їх природа. Кожна із наведених характеристик значною мірою впливає на формування властивостей суміші після її зміцнення.

Досліджено декілька природних наповнювачів вітчизняних родовищ. До складу сумішей із кожним піском додавали по 3% H_3PO_4. Найвищу міцність забезпечує Дніпровський річковий пісок $3K_5O_3025$, а найменшу – Оріхівський кар’єрний $5K_2O_202$. Це пов’язано із наявністю в останньому плівок оксидів заліза, розташованих на поверхнях зерен, внаслідок чого знижується адгезія ЗК до наповнювача. Суміші із Старовірівським $2K_1O_1025$ і Гусарівським $3K_1O_102$ пісками характеризуються приблизно однаковою, але невисокою міцністю. Такий же рівень міцності має суміш із жирним піском (рис. 4).

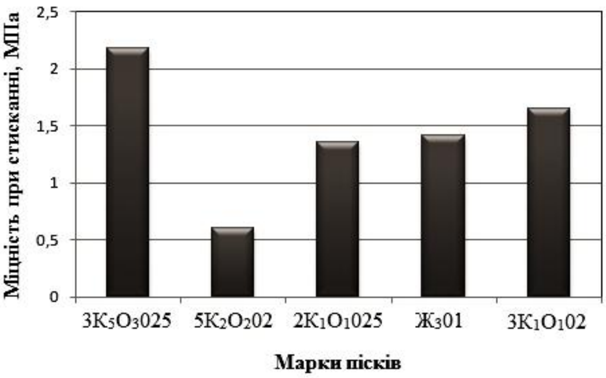
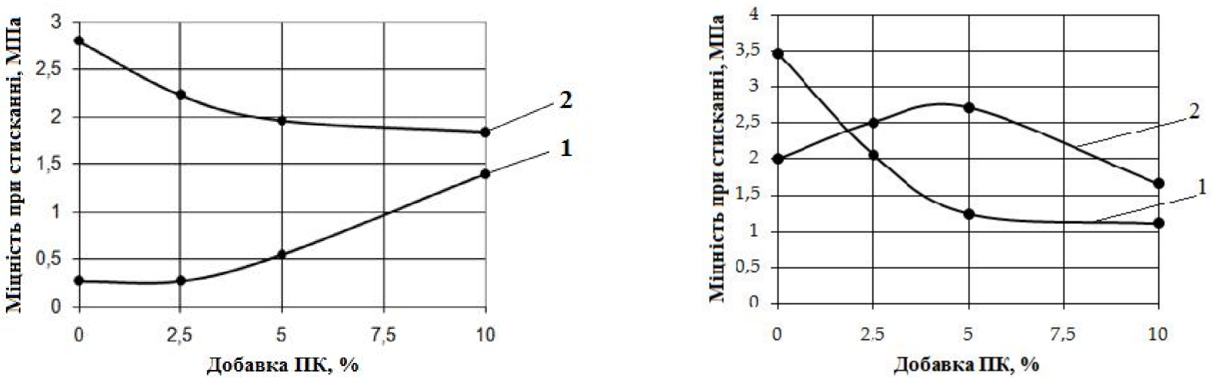


Рис. 4. Порівняння міцності сумішей на основі пісків з різними гранулометричними характеристиками

Вплив глинястої складової, інших домішок і добавок ПК встановлено в результаті комплексного експерименту. Для його проведення паралельно використано піски наведених марок у звичайному (природному), а також відмитому стані. Для видалення глинястої складової та усіх домішок, включаючи оксидні плівки, проведено оброблення пісків 3%-водним розчином H_2SO_4. Показано, що найбільш негативний вплив на міцність мають оксидні домішки, характерні для Оріхівського піску (рис. 5, а).

Глиняста складова, в свою чергу, в невеликих кількостях грає позитивну роль, і після її повного видалення до суміші необхідно додавати ПК. Саме ця добавка в сумішах з будь-яким піском, окрім жирного, дає можливість в широких межах змінювати властивості під час зміцнення (рис. 5, а, б).



1 – суміші з природними пісками; 2 – суміші з пісками, відмитими від домішок

а б

Рис. 5. Залежність міцності сумішей з Оріхівським $5K_2O_202$ (а) та Дніпровським $3K_5O_3025$ (б) пісками від кількості добавок пилоподібного кварцу

Кварц, який складає основу піску, вступає в хімічну взаємодію з H_3PO_4, утворюючи такий же пірофосфат кремнію, як і ПК, але міцність суміші із зернами кварцу різного розміру значно відрізняється. Для встановлення цього факту пісок $3K_5O_3025$ розділили за допомогою стандартного набору сит. Із кожної фракції були приготовлені суміші з додаванням 3% H_3PO_4. Циліндричні зразки, виготовлені із них, зміцнювали при 300 ^{o}С. Установлено, що пісок крупних фракцій (0,63, 0,40 і 0,315 мм) забезпечує низьку міцність, так само, як і дрібні зерна піску (0,10 і 0,063 мм). У першому випадку це пов'язано із виключно поверхневою взаємодією крупних піщинок з кислотою та утворенням мінімальної кількості когезійних контактів. Дрібні зерна, навпаки, мають велику питому поверхню, а тому введеної кількості кислоти не вистачає для зв'язування всіх частинок наповнювача (рис. 6).

Рис. 6. Вплив фракції кварцового піску на міцність суміші

Максимальну міцність має суміш з піском фракції 0,20 мм, але вона є набагато меншою, ніж міцність зразків, виготовлених із вихідного піску (див. рис. 4). Із проведеного дослідження зроблено висновок щодо недоцільності використання монозернистого наповнювача, а також щодо оптимального переважного розміру зерен піску на рівні 0,20…0,30 мм.

Вміст глинястої складової штучно змінювали в межах від 0 до 2,0% (діапазон, який відповідає кварцовим піскам за ГОСТ 29234 – 91). Для цього глинясту складову із піску повністю видаляли, а потім додавали її до суміші як окремий компонент. Визначивши міцність отриманих сумішей, встановили, що вміст до 0,6…0,9% глинястої складової не знижує міцності й навіть має незначний позитивний вплив на цю властивість (рис. 7).

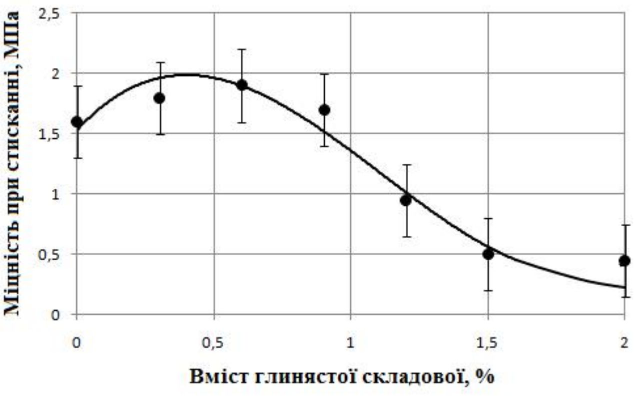


Рис. 7. Міцність сумішей залежно від вмісту глинястої складової

У результаті проведеного комплексного дослідження встановлено, що для досягнення максимального рівня фізико-механічних властивостей суміші потрібно вибирати пісок із набором зерен різних розмірів, переважною фракцією 0,2…0,3 мм, з мінімальним вмістом оксидних домішок і кількістю глинястої складової не більше 1%.

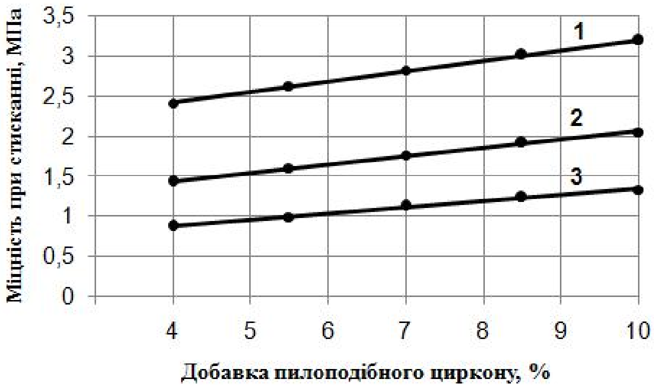
Цим вимогам максимальною мірою відповідає Дніпровський пісок $3K_5O_3025$, тому його використано як наповнювач в експериментах із оптимізації складу сумішей.

Визначення оптимального складу суміші із пірофосфатом кремнію проведено за центральним композиційним рототабельним планом експерименту. Отримані рівняння регресії другого порядку поєднують основні властивості (міцність і обсипаємість) із кількістю доданих у суміш H_3PO_4, ПК, а також із температурою зміцнення зразків. Для виготовлення ливарних стрижнів рекомендовано суміш, яка вміщує 3…4% кислоти, 6…8% ПК й зміцнюється при 300…320 ^oC.

Для цирконових пісків не розрізняють такі гранулометричні характеристики як глиняста складова, співвідношення фракцій та вміст домішок. Тому проводити дослідження щодо впливу цих факторів є недоцільним. У роботі використано цирконовий концентрат із переважним розміром зерен 0,1 мм.

Для розроблення стрижневих сумішей із цирконовим наповнювачем також необхідним є додавання пилоподібної добавки, яка власне утворює ЗК під час взаємодії з H_3PO_4. Як раніше встановлено, цією добавкою є пилоподібний циркон. Утворений при його взаємодії з кислотою пірофосфат цирконію міцно зв'язує між собою зерна наповнювача. Поєднання крупного і дрібнодисперсного цирконового наповнювачів забезпечує стабільність мінералогічного складу суміші при її можливому багаторазовому використанні.

В усьому дослідженому діапазоні добавка пилоподібного циркону позитивно впливає на міцність сумішей, незалежно від вмісту кислоти (рис. 8). Зростання міцності пояснюється збільшенням кількості утвореного пірофосфату цирконію.



1 – вміст кислоти 3,5%; 2 – вміст кислоти 2,5%; 3 – вміст кислоти 1,5%

Рис. 8. Залежність міцності сумішей з різною кількістю кислоти від добавок пилоподібного циркону

Проведення серії експериментів, передбачених центральним композиційним ортогональним планом, дало рівняння регресії, які показують зв'язок між складом та властивостями сумішей з пірофосфатом цирконію. Суміш зміцнюється під час нагрівання в інтервалі 340…350 ^oC. Виявлено, що до її складу мають входити 3,0…3,5% H_3PO_4, 7,0…8,0% пилоподібного циркону, при цьому забезпечується міцність при стисканні 3,0…3,2 МПа, а обсипаємість – на рівні 0,3…0,5%.

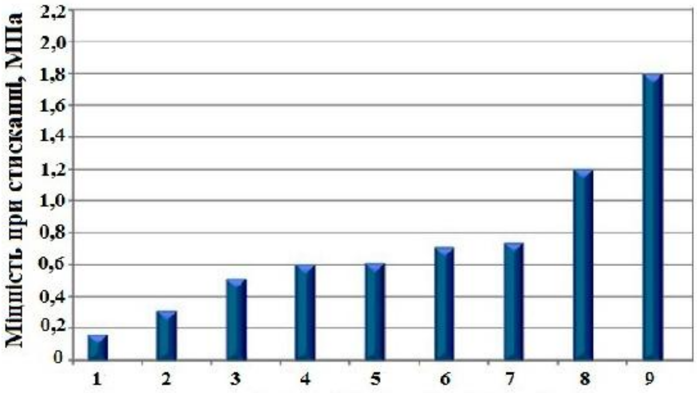
У четвертому розділі «Дослідження процесів зміцнення стрижневих сумішей з ортофосфорною кислотою і неорганічними сполуками алюмінію» представлено результати розроблення стрижневих сумішей, які зміцнюються за принципово новою схемою – в результаті взаємодії H_3PO_4 з різними алюмовмісними матеріалами.

Для проведення теоретичних досліджень і систематизації їх результатів усі алюмовмісні матеріали, які вибрано для досліджень, розділені на три групи, згідно їх хіміко-мінералогічної природи. До першої групи віднесено вогнетривкі алюмосилікатні сполуки. Аналізом області їх використання установлено, що більшість із них є наповнювачами в сумішах. Для досліджень вибрані глинясті мінерали, дистен-силіманіт та пірофіліт (матеріал класу шаруватих алюмосилікатів).

Друга група об’єднує в собі промислові продукти, які вміщують алюміній. В роботі використано побічний продукт отримання первинного алюмінію (шлам), побічний продукт виплавлення алюмінієвих сплавів (шлак) та дрібнодисперсний порошковий алюміній (пудра). Усі матеріали доступні в необхідній кількості та мають певні сфери застосування в ливарному виробництві.

До третьої групи віднесено неорганічні солі алюмінію. Найдоступнішими з них є сульфат і нітрат, які обмежено використовуються як ЗК у протипригарних фарбах і керамічних оболонкових формах.

Попередньо проведено якісний аналіз щодо схильності вказаних матеріалів до утворення ЗК із H_3PO_4. До складу сумішей, крім кварцового піску $ЗК_5О_3025$, входить по 5% кожної з алюмовмісних сполук та 3% кислоти. Виготовлені зразки витримували в печі з температурою 250 ^oC протягом 1 год. Установлено, що під час нагрівання всі сполуки забезпечують міцність зразків у межах 0,5…2,0 МПа (рис. 9). В свою чергу, хоча сульфат і нітрат алюмінію наділені власною зв’язувальною здатністю, введення їх в суміш разом з H_3PO_4 значно підвищує міцність. Цей ефект можна пояснити хімічною взаємодією цих солей із кислотою та утворенням нових ЗК. Невисока міцність зразків з добавками алюмосилікатів, у свою чергу, пояснюється недостатньою температурою їх зміцнення. Алюмосилікати вступають у взаємодію з H_3PO_4, як установлено згодом, при температурах вищих за 250 ^oC.



1 – глина бентонітова; 2 – глина каолінова; 3 – шлак Al; 4 – дистен-силіманіт; 5 – пірофіліт; 6 – пудра Al; 7 – шлам Al; 8 – нітрат алюмінію; 9 – сульфат алюмінію

Рис. 9. Міцність сумішей з орто-фосфорною кислотою (3%) і різними алюмовмісними речовинами (5%)

Після взаємодії пірофіліту з кислотою в наважці ідентифіковано лише дві кристалічні фази – кварц і пірофіліт (рис. 10). Великий відсотковий вміст кварцу (79,4%) пояснюється тим, що у взаємодії з ортофосфорною кислотою бере участь виключно глиноземистий шар пірофіліту. В свою чергу, після руйнування внаслідок цієї реакції кристалічної ґратки пірофіліту, його кремнеземисті шари залишаються у вигляді вільного кварцу.

Кристалічні фосфати Al або Si не ідентифіковано. Тому вони, очевидно, знаходяться в аморфізованому стані.

На кривій ДТГА встановлено два ендотермічні ефекти (рис. 11). Першому із них відповідає температура 100…150 ^oC, при цьому наважка зменшує свою масу, тобто відбувається видалення вільної вологи. Другий ендотермічний ефект із меншою інтенсивністю, але без зміни маси наважки, спостерігається при 566,6 ^oC. Це можна пояснити поліморфним перетворенням залишкового кварцу.

Розшифруванням дифрактограми композиції дистен-силіманіту з H_3PO_4 установлено наявність трьох кристалічних фаз – кіаніту (або дистену), силіманіту та кварцу. Тобто фазовий склад наважки майже не відрізняється від складу дистен-силіманіту, проте ЗК в цій наважці однозначно утворився, оскільки відбулося її зміцнення. Цей ЗК слід віднести до аморфних гідрофосфатів алюмінію або до їх кристалогідратних форм.

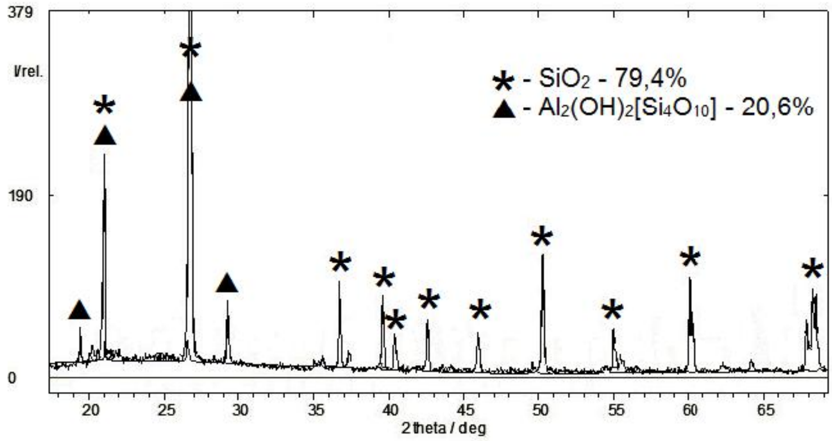


Рис. 10. РФА композиції пірофіліту (5 мас. ч) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч), зміцненої при 300 ^{o}C

У цілому, розглянуті ЗК характеризуються достатньою термічною стійкістю з мінімумом виділення газоподібних речовин при нагріванні, як показали дані ДТГА та результати визначення газотвірної здатності. Це дозволяє розробити на їх основі стрижневі суміші.

У роботі реалізовано три способи приготування цих сумішей.

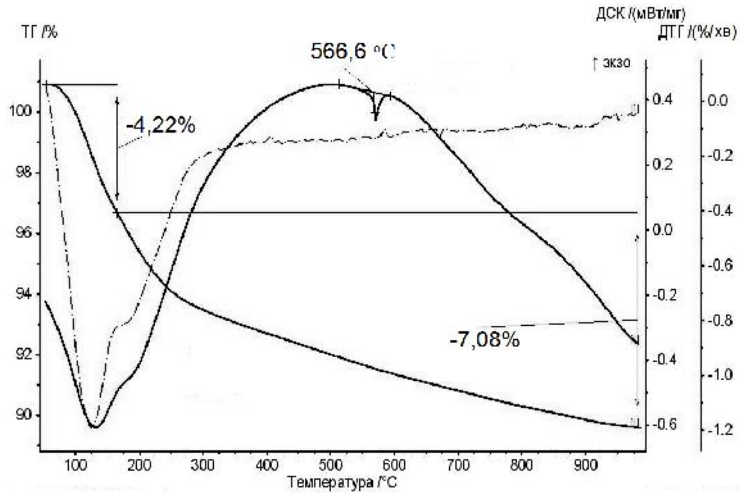


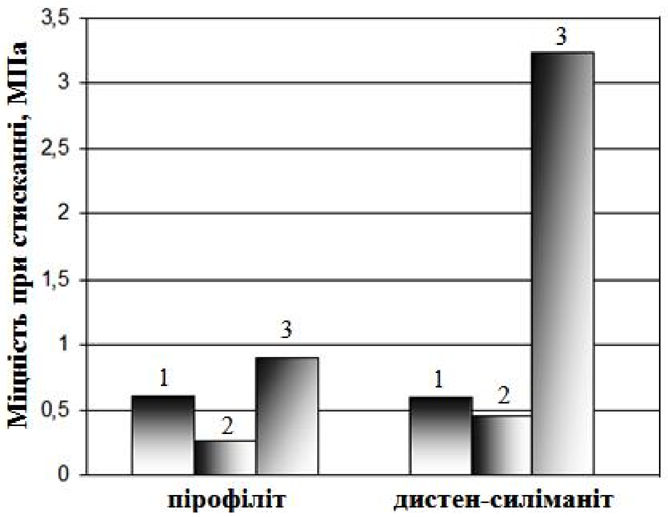
Рис. 11. ДТГА композиції пірофіліту (5 мас. ч) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч)

Згідно першого, кислоту і пилоподібний алюмосилікат додавали до наповнювача в процесі перемішування. За другим способом, до нього додавали воду й порошкову зв'язувальну композицію, отриману змішуванням H_3PO_4 та пилоподібного алюмосилікату з подальшим витримуванням у печі при 300 ^{o}C та подрібненням утвореного продукту до пилоподібної фракції. Третій спосіб передбачає додавання до наповнювача суспензії, яка складається із H_3PO_4 й пилоподібного алюмосилікату.

З обома алюмосилікатами готували суміші вказаними способами. Як наповнювач використано пісок $3K_5O_3025$. Найефективнішим, зважаючи на показники міцності сумішей, виявився третій спосіб (рис. 12).

Алюмосилікати нерозчинні у воді та в H_3PO_4. Вони утворюють суспензії з кислотою, причому в нормальних умовах така суспензія може довго зберігатися, оскільки її компоненти не взаємодіють між собою. Додавання її в суміш підвищує рівномірність перемішування компонентів, що дає змогу максимально реалізувати потенціал утвореного при подальшому нагріванні ЗК. Найвищу міцність (3,0…3,4 МПа) мають суміші із 10%-суспензією дистен-силіманіту в кислоті, зміцнені при 300 ^oC. Оптимальний вміст даної суспензії в суміші – 4…5%.

Алюмінієвий шлам та алюмінієва пудра по-різному взаємодіють з кислотою.



1 – суміш із окремим додаванням компонентів; 2 – суміш із зв'язувальною композицією; 3 – суміш із суспензією алюмосилікату в кислоті

Рис. 12. Міцність сумішей залежно від способів додавання кислоти і алюмосилікатів

Шлам Al являє собою сукупність частинок різних розмірів (від пилоподібних до 2,5 мм) наступного хімічного складу: SiO_2 – 5,6…14,8%; MgO – 2,4%; Fe_2O_3 – 6,7…11,1%; Al_2O_3 – 48,5%; хлорид-іони – 0,15%; $\Sigma(Na_2O+K_2O)$ – 1,75%; P_2O_5 < 0,1%; P – 0,15%; S – 0,12%; C – 0,5%; втрати при прожарюванні – 8,32%. Вміст часток металевого алюмінію різних розмірів становить 25,2%.

Пудра є дрібнодисперсною (виключно пилоподібною) фракцією частинок металевого алюмінію. Вона інтенсивно, із значним тепловиділенням, взаємодіє з кислотою навіть за нормальних умов, що ускладнює процес сумішоприготування. Отже основні дослідження були проведені із сумішами, які вміщують шлам.

Цей матеріал, незважаючи на наявність металевих часток, не утворює з H_3PO_4 холоднотвердної суміші, але здатен вступати з нею у взаємодію під час нагрівання.

Вирішальне значення при зміцненні подібних фосфатних систем має вміст активних оксидів. Шлам містить достатню кількість таких сполук. Зміцнення композиції пояснюємо утворенням фосфатів таких металів, як Mg, Fe, а також Na. На це вказує й той факт, що їх оксиди, тобто домішки, в шламі після взаємодії з кислотою не виявлені при проведенні РФА. Точної наявності певних кристалічних фаз, окрім Al_2O_3, у даній композиції також не встановлено. Таким чином, при взаємодії алюмінієвого шламу з кислотою утворюється складний ЗК, який являэ собою суміш фосфатів активних елементів, а не алюмінію.

Установлено, що для сумішей теплового зміцнення із шламом Al найкращим способом приготування є перший (окреме додавання компонентів).

Зміцнення суміші забезпечує співвідношення шламу до кислоти 1:1 за масою. При цьому достатнім є 5…6% цих компонентів (рис. 13). Оптимальною температурою зміцнення є 220 ^{o}C, що забезпечує міцність при стисканні 2,0…2,4 МПа (рис. 14).

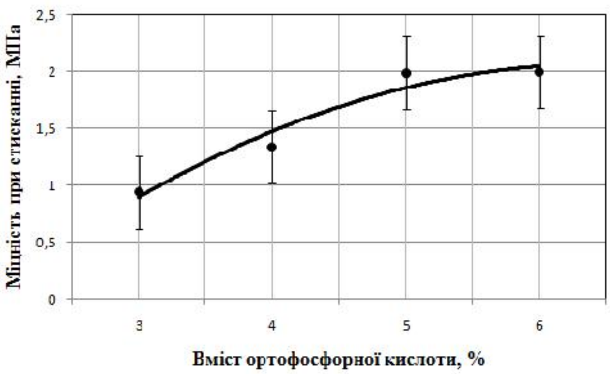


Рис. 13. Залежність міцності суміші від вмісту H_3PO_4. Масове співвідношення H_3PO_4 **:** шлам Al – 1 **:** 1

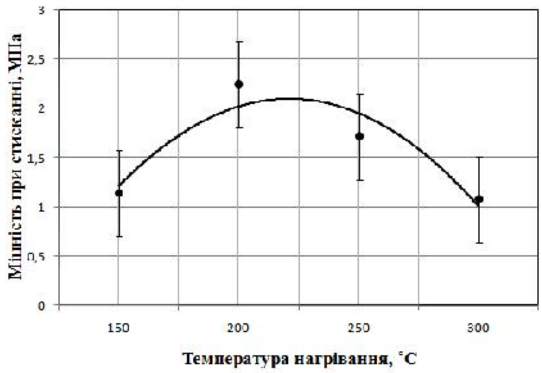


Рис. 14. Залежність міцності суміші від температури. Вміст H_3PO_4 – 5%, шламу Al – 5%

Підвищення температури до 300 ^{o}C для створення умов взаємодії оксиду алюмінію з кислотою до позитивних результатів не призводить – міцність знижується. Це підтверджує факт, що ЗК утворюється при взаємодії суміші оксидів більш активних металів з H_3PO_4 і має складний (комплексний) характер.

У цьому ж розділі вперше представлено результати синтезу ЗК при взаємодії H_3PO_4 з неорганічними солями алюмінію. Проаналізовано термодинамічні умови хімічних реакцій нітрату та сульфату алюмінію з цією кислотою. Розрахунки зміни вільної енергії проведені для реакцій (1) та (2) з кислотою за умов їх здійснення при 20 ^{o}C та при 200 ^{o}C (рис. 15).

$$2Al(NO_3)_3 + 2H_3PO_4 = 2AlPO_4 + 3H_2O + 3N_2O_5 \quad (1)$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 2H_3PO_4 = 2\ AlPO_4 + 3H_2O + 3SO_3 \quad (2)$$

Обидві солі при нормальних умовах не можуть взаємодіяти з кислотою. Проте нагрівання композицій сприяє зниженню зміни вільної енергії, й при температурі біля 250 ^{o}C реакція нітрату алюмінію з H_3PO_4 стає термодинамічно можливою. Це дозволяє синтезувати новий ЗК із вказаних реактивів.

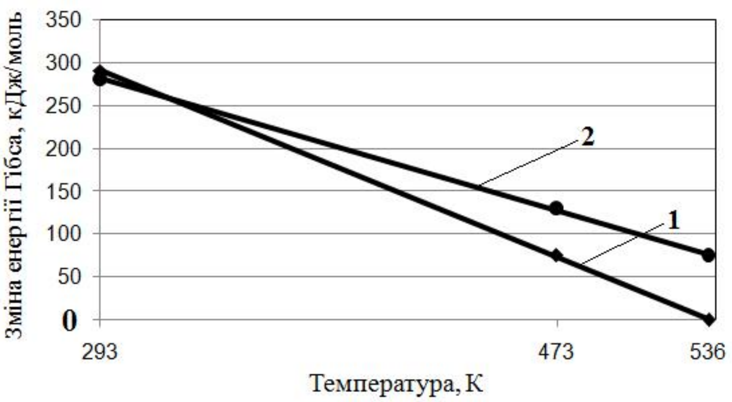


Рис. 15. Зміна енергії Гібса для досліджених реакцій (1) та (2)

Сульфат алюмінію навіть при нагріванні реагувати не стане. Як видно із графіка, підвищення температури понад 200 ^{o}C лише незначною мірою впливає на зміну енергії реакції. Проте факт зміцнення даної системи являє собою предмет вивчення.

РФА композиції нітрату алюмінію з кислотою, зміцненої при 250 ^{o}C, показує, що єдиною виявленою сполукою в пробі є тризаміщений фосфат алюмінію (берлініт), який є продуктом хімічної реакції між ними (рис. 16). Отже, в дослідженій системі успішно синтезований алюмофосфатний ЗК із неорганічної солі алюмінію.

У композиції сульфат алюмінію – H_3PO_4 нових фаз, які мають зв'язувальні властивості, при аналогічному дослідженні не виявлено. У наважці ідентифікований сульфат алюмінію $Al_2(SO_4)_3*4,4H_2O$, який відрізняється від початкового сульфату $Al_2(SO_4)_3*18H_2O$ кількістю кристалогідратної води. Також виявлений невеликий вміст гідроксиду алюмінію, який є продуктом часткового розпаду кристалогідратного сульфату.

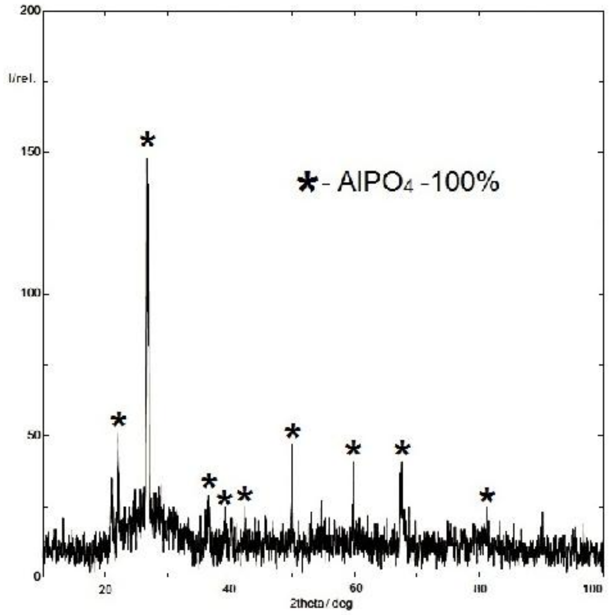
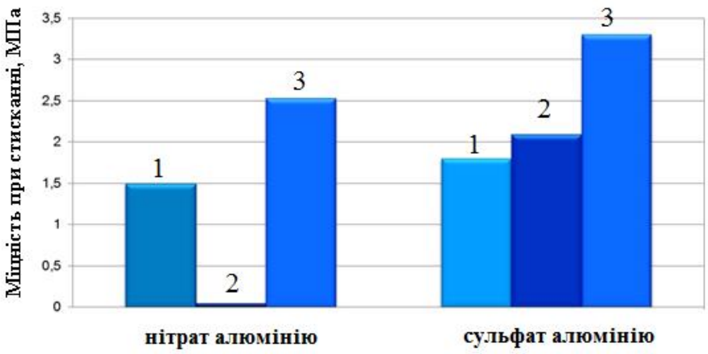


Рис. 16. РФА композиції нітрату алюмінію (5 мас. ч) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч), зміцненої при 250 ^oC

Відсутність орто- або іншої фосфорної кислоти, а також фосфору в будь-якому зв'язаному стані наводить на припущення, що в наважці утворюється певна частина рентгеноаморфних фаз, які вміщують фосфати або близькі до них сполуки. Вони, орієнтовно, виконують роль основного ЗК.



1 – звичайна суміш; 2 – суміш із зв'язувальною композицією; 3 – суміш із розчином солі алюмінію в кислоті

Рис. 17. Міцність сумішей при різних способах додавання компонентів

Суміші із солями алюмінію готували трьома описаними вище способами. Установлено, що приготування зв'язувальної композиції або зв'язувального розчину (суспензії) можна розглядати як потенціал для підвищення міцності (рис. 17).

Наприклад, нітрат алюмінію у складі розчину надає вдвічі більшу міцність, ніж при окремому введенні компонентів. Проведені експерименти дають можливість визначити оптимальний склад суміші. Вона має вміщувати 10%-й зв'язувальний розчин нітрату алюмінію в ортофосфорній кислоті 50%-ї концентрації. Зразки, виготовлені із такої суміші та зміцнені при 200 ^{o}C, мають міцність при стисканні не менше 2,3…2,8 МПа, обсипаємість не більше 0,5%.

Сульфат Al у стані зв'язувальної композиції й в стані зв'язувального розчину забезпечує високу міцність (див. рис. 17). Кращі фізико-механічні показники, як установлено порівняльним аналізом, мають суміші із сухою зв'язувальною композицією.

Додавання сухої композиції в стрижневу суміш без рідких компонентів унеможливило би процес виготовлення стрижня або зразка, тому додавання води в суміш є необхідним, причому її кількість має бути приблизно такою ж, як і кількість зв'язувальної композиції.

Міцність сумішей зростає з 0,8…1,1 МПа до 2,0 МПа при збільшенні вмісту сульфату алюмінію в зв'язувальній композиції з 3 до 10 мас. ч на 1 мас. ч H_3PO_4 (рис. 18). Таким чином встановлено оптимальний склад композиції.

Вплив температури зміцнення на властивості досліджених сумішей представлено на рис. 19, з якого однозначно видно, що оптимальною температурою, незалежно від складу суміші, є 200 ^{o}C. За таких умов досягається стабільний режим видалення води й зміцнення зв'язувальних плівок, максимум міцності (2,5…3,0 МПа) та мінімум обсипаємості (0,4…0,5%). Нагрівання вище цієї температури призводить до інтенсивного видалення води з частковим руйнуванням утворених зв'язувальних плівок. Кількість доданої в суміш композиції має бути в межах 5…7%, такою самою має бути кількість води.

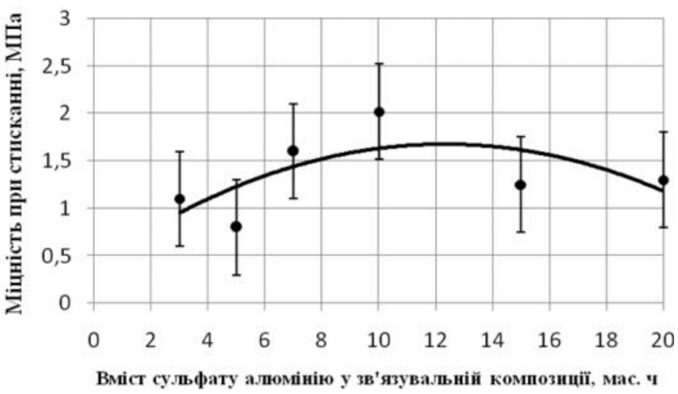
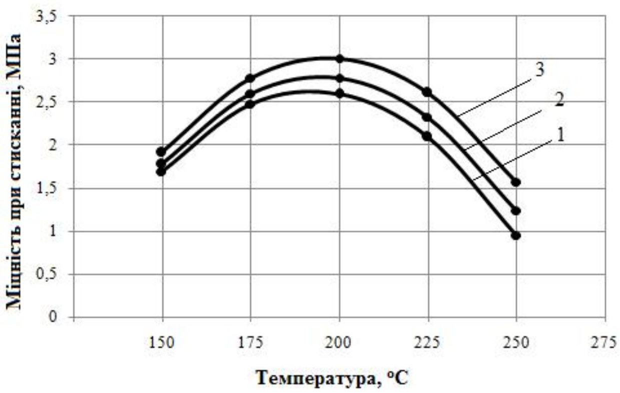


Рис. 18. Залежність міцності від складу зв'язувальної композиції з сульфатом алюмінію



1 – 3%; 2 – 5%; 3 – 7% зв'язувальної композиції з сульфатом алюмінію

Рис. 19. Залежність міцності сумішей від температури

У п'ятому розділі «Використання розроблених сумішей для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів» представлено результати практичних випробовувань. Використано всі розроблені в роботі стрижневі суміші, склад і властивості яких наведено в табл. 1, 2, 3.

Таблиця 1

Склад і властивості сумішей з ортофосфорною кислотою та добавками пилоподібних наповнювачів

№ суміші	Вміст компонентів, мас. %					Режим зміцнення	Властивості	
	H_3PO_4	кварц пило-подібний	циркон пило-подібний	наповнювач	вода		міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
1	3,0…4,0	6,0…8,0	–	пісок кварцовий	0…3,0	300 °С	2,5…3,5	0,1…0,3
2	3,0…3,5	–	7,0…8,0	пісок цирконовий	0…3,0	350 °С	3,0…3,2	0,3…0,5

Таблиця 2

Склад і властивості сумішей з ортофосфорною кислотою та алюмовмісними матеріалами

№ суміші	Вміст компонентів, % мас.					Режим зміцнення	Властивості	
	H_3PO_4	шлам Al	пірофіліт	вода	кварцовий пісок		міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
1	5,0…6,0	5,0…6,0	–	3,0…4,0	решта	220 °С	2,0…2,4	0,1…0,2
2	3,0…3,5	–	5,0…6,0	0…3,0	решта	300 °С	1,4…1,6	0,2…0,3

Таблиця 3

Склад і властивості сумішей із зв'язувальними розчинами та композиціями

№ суміші	Склад суміші				Режим зміцнення	Властивості	
	зв'язувальний компонент		наповнювач (кварцовий пісок)	вода			
	склад	% мас.				міцність при стисканні, МПа	обсипаємість, %
1	Суспензія 10% дистен-силіманіту і 90% H_3PO_4	4,0…5,0	решта	–	300 °С	2,8…3,2	0,2…0,5
2	Композиція[1)] 10 мас. ч $Al_2(SO_4)_3$ і 1 мас. ч H_3PO_4	5,0…7,0	решта	5,0…7,0	200 °С	2,5…3,0	0,3…0,6
3	10%-розчин $Al(NO_3)_3$ у 50%-й H_3PO_4	4,5…5,5	решта	–	200 °С	2,3…2,8	0,5…0,8

[1)] Композицію сульфату алюмінію з кислотою вказаного складу попередньо піддають витримці 0,5…1,0 год при 200 °С

Розроблені суміші використані для оболонкових форм при виготовленні виливків діаметром 80 мм і товщиною 15 мм та стрижнів для виливків внутрішнім діаметром 16 і 22 мм, довжиною 200 мм і товщиною стінки 4 мм. Заливання здійснювали сірим чавуном, вуглецевою та легованою сталями. Одержані виливки показано на рис. 20…22.

Досліджені суміші чітко повторюють дрібні елементи модельного оснащення, а після заповнення розплавом ці елементи якісно відтворюються на виливках. Якість усіх поверхонь виливків, у тому числі в канавках, отриманих у верхній півформі, задовільна, що свідчить про відсутність фізико-хімічної взаємодії між компонентами форми й розплавом.

Рис. 20. Виливки із чавуну СЧ20 (температура заливання 1460 °С), виготовлені з використанням стрижнів із зв'язувальною композицією на основі сульфату алюмінію

Рис. 21. Виливок із сталі 20Л (температура заливання 1560 °С), виготовлений з використанням стрижня із суміші з пірофосфатом кремнію

Рис. 22. Виливок із сталі 30Х25Ю2ТЛ (температура заливання 1580 °С), отриманий в оболонковій формі із зв'язувальним розчином H_3PO_4 і нітрату алюмінію

Під час візуального огляду установлено, що внутрішні поверхні виливків не мають дефектів типу пригару, газових й піщаних раковин і залишків стрижневої суміші. Стрижні легко видаляються із внутрішніх порожнин виливків.

Крім комплексу високих фізико-механічних характеристик, розроблені суміші мають термічну стабільність і хімічну стійкість до залізовуглецевих розплавів.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально встановлено, що в композиції кварцового наповнювача з ортофосфорною кислотою за температур 300…320 °С утворюється раніше не досліджений в ливарному виробництві зв'язувальний компонент – пірофосфат кремнію. В аналогічній композиції з цирконовим наповнювачем під час нагрівання до 340…350 °С також виявлена нова сполука – пірофосфат цирконію. Отримання даних нових фаз підтверджено результатами рентгенофазового аналізу.

За даними диференційного термоаналізу встановлено, що пірофосфати кремнію та цирконію характеризуються термічною стабільністю, відсутністю фазових перетворень при нагріванні та не піддаються розпаду в інтервалі 300…1000 °С, тобто відповідають основним вимогам до зв'язувальних компонентів для стрижневих сумішей.

2. Вивчено вплив гранулометричних показників наповнювачів на основі кварцу на властивості сумішей. Установлено, що для кремнійфосфатної суміші оптимальним наповнювачем є річковий пісок, який характеризується основним розміром часток 0,2…0,3 мм, наявністю зерен різних фракцій (у тому числі дрібних) помірним (до 1%) вмістом глинястої складової і мінімумом оксидних домішок.

3. Експериментально доведено, що найстійкішими є фосфати кремнію, утворені при взаємодії H_3PO_4 із пилоподібним кварцом, тому його вміст в сумішах даної категорії є необхідним. У результаті проведеного плану експерименту визначено, що для забезпечення достатнього рівня загальної та поверхневої міцності вміст пилоподібного кварцу має становити 6…8%, а кислоти – 3…4%; температура зміцнення – 300…320 °С, яка відповідає утворенню пірофосфату кремнію.

4. Показано, що для сумішей з пірофосфатом цирконію наповнювачем має бути цирконовий пісок. З метою утворення зв'язувального компонента потрібно вводити 3,0…3,5% H_3PO_4 та добавку пилоподібного циркону в кількості 7…8%, що забезпечує міцність при стисканні 3,0…3,2 МПа, обсипаємість – не вище 0,3…0,5%.

5. Зв'язувальні компоненти в композиціях H_3PO_4 із алюмосилікатами (глинясті мінерали, пірофіліт, дистен-силіманіт) утворюються при нагріванні до 250…300 °С і, за даними рентгенофазового аналізу, мають аморфну будову. При цьому наявність кристалогідратної води та схильність алюмосилікатів до водопоглинання негативно впливають на кінцеву міцність утвореного зв'язувального компонента. Тому з досліджених матеріалів найвищу міцність сумішей (3,0…3,4 МПа) забезпечує дистен-силіманіт.

6. Визначено, що суміші із пилом алюмінієвих шламів за нормальних умов практично не зміцнюються, проте цей процес швидко відбувається при нагріванні в інтервалі 150…250 °С і забезпечує високі фізико-механічні властивості. Утворений зв'язувальний компонент має складну будову, але є термічно стабільним, згідно результатів диференційного термоаналізу. Склад розробленої суміші: H_3PO_4 й шлам Al – по 5%; вода – 3…4%, температура зміцнення 200…220 °С. Міцність 2,0…2,4 МПа.

7. Термодинамічним розрахунком обґрунтовано та експериментально доведено, що під час взаємодії H_3PO_4 із нітратом алюмінію при нагріванні понад 200 °С утворюється зв'язувальний компонент, який являє собою ортофосфат алюмінію і дозволяє досягти міцності суміші при стисканні в межах 2,3…2,8 МПа, за умови введення нітрату алюмінію у вигляді 10%-розчину в кислоті 50%-ї концентрації.

8. Суміш із сульфатом алюмінію та H_3PO_4 зміцнюється внаслідок утворення зв'язувального компонента із складною будовою. За фазовим і диференційним термічним аналізом установлено, що ця сіль лише частково вступає у взаємодію з кислотою, а залишковий сульфат алюмінію під час нагрівання розпадається в широкому інтервалі температур. Оптимальним способом приготування суміші є додавання до неї готової зв'язувальної композиції, витриманої при 200 °С, яка

складається із 1 мас. ч кислоти та 10 мас. ч сульфату. При вмісті 5…7% цієї композиції та 5…7% води суміш має міцність при стисканні на рівні 3 МПа.

9. Розроблені зв'язувальні компоненти мають високу вогнетривкість та низьку фізико-хімічну активність до залізовуглецевих розплавів, що дає можливість використовувати їх у стрижневих сумішах для виробництва виливків із вуглецевої, легованої сталі та чавуну за різних температур заливання, що підтверджено експериментально. Виливки, отримані в оболонкових формах та з використанням стрижнів із розроблених сумішей, не мають пригару та інших поверхневих дефектів, а шорсткість литих поверхонь знаходиться в межах 12,5…50 мкм.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

Здобувачем проаналізовані закономірності впливу гранулометричних характеристик пісків на основі кварцу на фізико-механічні властивості сумішей.

2. Кеуш Д.В. Алюмофосфатные формовочные смеси / Р.В. Лютый, А.С. Кочешков, Д.В. Кеуш, К.Ю. Думчева // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії, 2011. – №4 (25). – С. 104…110.

Здобувачем розроблено класифікацію неорганічних сполук алюмінію та досліджені процеси їх взаємодії з ортофосфорною кислотою.

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

Здобувачем визначено вплив різних поєднань зернистих та пилоподібних наповнювачів на загальну та поверхневу міцність сумішей.

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

Здобувачем проаналізовані і перевірені на практиці теоретичні основи взаємодії ортофосфорної кислоти з неорганічними солями активних металів з метою створення нових зв'язувальних компонентів.

5. Кеуш Д.В. Образование связующих композиций в формовочных смесях на основе ортофосфорной кислоты и солей металлов / Р.В. Лютый, И.М. Гурия, Д.В. Шаповалова, Д.В. Кеуш // Литейное производство, 2013. – №5. – С. 16…19. (Входить до наукометричної бази РІНЦ).

Здобувачем реалізовано в лабораторних умовах синтез нових зв'язувальних компонентів із солей натрію, алюмінію та інших металів при їх взаємодії з ортофосфорною кислотою.

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

Здобувачем запропоновані формули для визначення коефіцієнтів рівнянь регресії при побудові нелінійних функцій за експериментальними точками.

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

Здобувачем визначені нові способи приготування стрижневих сумішей з використанням зв'язувальних композицій.

8. Кеуш Д.В. Стержневые смеси со связующими на основе ортофосфорной кислоты и солей щелочных металлов / И.М. Гурия, Р.В. Лютый, Д.В. Кеуш, В.С. Смольская // Литейное производство, 2014. – №5. – С. 28…31. (Входить до наукометричної бази РІНЦ).

Здобувачем проведені лабораторні дослідження щодо властивостей нових стрижневих сумішей, а також аналізу якості отриманих виливків.

9. Кеуш Д.В. Расчет статической и динамической прочности тонкостенных литейных форм при заливке жидким металлом / Р.В. Лютый, И.М. Гурия, А.С. Кочешков, Д.В. Кеуш // Вісник СевНТУ, 2014. – №148. – С. 93…98. (Входить до наукометричних баз РІНЦ, Ulrich's Periodicals Directory, ВІНІТІ РАН).

Здобувачем визначені доцільні методи контролю міцності формувальних, стрижневих і керамічних сумішей та наведені рекомендації щодо числових значень.

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

Здобувачем виготовлені ливарні стрижні для отримання виливків із легованої сталі та білого чавуну, проведено вибивання стрижнів та контроль якості виливків.

11. Кеуш Д.В. Закономерности образования связующих из ортофосфорной кислоты и огнеупорных наполнителей / Д.В. Кеуш // Процессы литья, 2015. – №4(112). – С. 40...46.

12. Кеуш Д.В. Упрочнение стержневых смесей с ортофосфорной кислотой и солями металлов / Р.В. Лютый, Д.В. Кеуш, И.М. Гурия // Литейное производство, 2015. – №7. – С. 27...29. (Входить до наукометричної бази РІНЦ).

Здобувачем розраховані термодинамічні параметри взаємодії ортофосфорної кислоти з різними сполуками активних металів, доведено можливість синтезу за запропонованими реакціями зв'язувальних компонентів.

13. Кеуш Д.В. Вплив атомно-кристалічних характеристик на процеси синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів / Д.В. Кеуш, Р.В. Лютий // Металл и литье Украины, 2015. – №10. – С. 26...29.

Здобувачем визначені співвідношення іонних радіусів та сили поля катіонів, які утворюють фосфатні зв'язувальні компоненти, показані особливості будови новоутворених пірофосфатів.

14. Патент України №99789. МПК В22С9/12. Спосіб зміцнення ливарних стрижнів / Р.В. Лютий, Д.В. Кеуш, О.А. Анісімова, опубл. 25.06.2015.

Здобувачем поставлено план експерименту з оптимізації властивостей стрижневої суміші з дистен-силіманітом та оформлено патентну документацію.

15. Кеуш Д.В. Фосфатна суміш для ливарних стрижнів, які зміцнюються в гарячому оснащенні / Р.В. Лютий, А.С. Кочешков, Д.В. Кеуш // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейной индустрии. – Киев, 2010. – С. 271…272.

16. Кеуш Д.В. Формувальні та стрижневі суміші з неорганічними зв’язувальними компонентами, які зміцнюються у контакті з оснащенням / Р.В. Лютий, А.С. Кочешков, Д.В. Кеуш // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве. – Краматорск, 2011. – С. 132…133.

17. Кеуш Д.В. Суміші теплового твердіння з неорганічними полімерами на основі кварцового наповнювача / Р.В. Лютий, Д.В. Кеуш // Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2011. – С. 87…89.

18. Кеуш Д.В. Зв’язувальні компоненти для формувальних сумішей на основі ортофосфорної кислоти та кремнеземистих матеріалів / Р.В. Лютий, А.С. Кочешков, Д.В. Кеуш // Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология. – Киев, 2011. – С. 132…133.

19. Кеуш Д.В. Формовочные и стержневые смеси с фосфатами алюминия / Р.В. Лютый, Д.В. Кеуш // Литьё 2012. – Запорожье, 2012. – С. 155…156.

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

21. Кеуш Д.В. Формувальні суміші, які зміцнюються в оснащенні при взаємодії фосфорної кислоти з вогнетривкими наповнювачами / Р.В. Лютий, І.М. Гурія, Д.В. Кеуш // Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология. – Киев, 2012. – С. 185…187.

22. Кеуш Д.В. Вогнетривкі суміші для ливарних форм з новими неорганічними зв’язувальними компонентами / Р.В. Лютий, І.М. Гурія, Д.В. Кеуш, О.С. Надточій // Матеріали для роботи в екстремальних умовах-4. – Київ, 2012. – С. 191...194.

23. Кеуш Д.В. Усовершенствование методов регрессионного анализа в научных исследованиях / В.Б. Бубликов, А.А. Ясинский, Р.В. Лютый, Д.В. Кеуш // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – Київ, 2013. – С. 282…286.

24. Кеуш Д.В. Связующие композиции для формовочных смесей на основе ортофосфорной кислоты и солей металлов / Р.В. Лютый, И.М. Гурия, Д.В. Кеуш // Литьё 2013. – Запорожье, 2013. – С. 121…122.

25. Кеуш Д.В. Нові зв’язувальні компоненти для виготовлення стрижнів у гарячому оснащенні / Д.В. Кеуш, Р.В. Лютий, В.С. Смольська // Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2013. – С. 45…46.

26. Кеуш Д.В. Особливості зміцнення формувальних сумішей при взаємодії ортофосфорної кислоти із вогнетривким наповнювачем / Р.В. Лютий, І.М. Гурія, Д.В. Кеуш // Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2013. – С. 65…67.

27. Кеуш Д.В. Вогнетривкі суміші для ливарних форм і стрижнів на основі ортофосфорної кислоти і неорганічних сполук алюмінію / Р.В. Лютий, І.М. Гурія, Д.В. Кеуш // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве. – Краматорск, 2013. – С. 144…146.

28. Кеуш Д.В. Основи синтезу фосфатних зв’язувальних компонентів / Д.В. Кеуш, І.М. Гурія, Р.В. Лютий // Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2014. – С. 49…50.

29. Кеуш Д.В. Розроблення складу нових стрижневих сумішей для сталевого та чавунного литва / Р.В. Лютий, Д.В. Кеуш, В.С. Смольська, О.А. Анісімова // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – Київ, 2014. – С. 568…572.

30. Кеуш Д.В. Новий зв’язувальний компонент для стрижневих сумішей на основі солей калію і ортофосфорної кислоти / Р.В. Лютий, Д.В. Кеуш, І.О. Шалай, В.С. Смольська // Литьё 2014. – Запорожье, 2014. – С. 141…142.

31. Кеуш Д.В. Вплив глинястої складової наповнювача на утворення зв’язувальної системи кварц – ортофосфорна кислота / Д.В. Кеуш, І.М. Гурія, Р.В. Лютий, О.А. Анісімова // Литьё 2014. – Запорожье, 2014. – С. 97…99.

32. Кеуш Д.В. Термодинаміка процесів утворення зв’язувальних компонентів у сумішах для ливарних стрижнів / Р.В. Лютий, Д.В. Кеуш // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. – Київ, 2015. – С. 543…548.

33. Кеуш Д.В. Технологія синтезу і властивості нових зв’язувальних компонентів для стрижневих сумішей / Д.В. Кеуш, Р.В. Лютий, І.М. Гурія // Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2015. – С. 69…70.

34. Кеуш Д.В. Стрижневі суміші з ортофосфорною кислотою та неорганічними солями алюмінію / Р.В. Лютий, Д.В. Кеуш // Литьё 2015. – Запорожье, 2015. – С. 165…167.

35. Кеуш Д.В. Теоретичні основи отримання нових зв’язувальних компонентів для ливарних стрижнів / Д.В. Кеуш, Р.В. Лютий, І.М. Гурія // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве. – Краматорск, 2015. – С. 94…96.

36. Кеуш Д.В. Про доцільність використання неорганічних зв’язувальних компонентів у стрижневих сумішах / Р.В. Лютий, Д.В. Кеуш, В.О. Набока // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве. – Краматорск, 2015. – С. 114…115.

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

АНОТАЦІЯ

Кеуш Д.В. Стрижневі суміші з неорганічними зв’язувальними компонентами і комбінованим наповнювачем для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.04 – ливарне виробництво. – Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, Київ, 2016 р.

Вирішено наукові та практичні питання розроблення стрижневих сумішей з ортофосфорною кислотою та комбінованими наповнювачами різного класу. У роботі установлено закономірності впливу компонентів на властивості сумішей та реалізацію технологічного процесу виготовлення стрижнів, який забезпечує підвищення якості виливків із залізовуглецевих сплавів.

Установлено, що ортофосфорна кислота при нагріванні може утворювати з оксидами амфотерних (Al, Zr) та кислотних (Si) елементів відповідні фосфати, які завдяки особливостям своєї будови є неорганічними зв’язувальними компонентами в стрижневій суміші. Також представлені нові методи отримання фосфатів алюмінію при взаємодії H_3PO_4 із алюмовмісними матеріалами різних класів, в тому числі з неорганічними солями.

Досліджено структуру, фазовий склад і проведено термічний аналіз розроблених зв’язувальних компонентів. Визначено оптимальні способи приготування стрижневих сумішей з різними комбінованими наповнювачами.

З використанням методів планування експериментів та оброблення даних визначено оптимальні рецептури та режими зміцнення стрижневих сумішей.

Ключові слова: дистен-силіманіт, зв’язувальний компонент, наповнювач, ортофосфорна кислота, пилоподібний кварц, пірофіліт, пірофосфат, циркон, шлам.

АННОТАЦИЯ

Кеуш Д.В. Стержневые смеси с неорганическими связующими и комбинированным наполнителем для изготовления отливок из железоуглеродистых сплавов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.04 – литейное производство. – Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт" Министерства образования и науки Украины, Киев, 2016 г.

Решены научные и практические вопросы разработки стержневых смесей с ортофосфорной кислотой и комбинированными наполнителями различного класса. В работе установлены закономерности влияния компонентов на свойства смесей и реализацию технологического процесса изготовления стержней, который обеспечивает повышение качества отливок из железоуглеродистых сплавов.

Впервые установлено, что в композиции кварцевого наполнителя с H_3PO_4 при температуре 300...320 ^{o}C происходит образование ранее не исследованного в литейном производстве связующего – пирофосфата кремния. В аналогичной композиции с цирконовым наполнителем при нагреве в интервале 340...350 ^{o}C также образуется новое соединение – пирофосфат циркония. Образование данных соединений подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

По данным дифференциального термоанализа определено, что пирофосфаты кремния и циркония характеризуются термической стабильностью, отсутствием фазовых превращений при нагреве и не поддаются термическому распаду до 1000 ^{o}C.

Для создания связующего с H_3PO_4 наиболее эффективной добавкой к кварцевому наполнителю является пылевидный кварц в количестве до 10%, а к цирконовому наполнителю – пылевидный циркон в таком же количестве, при содержании кислоты 3...4%, что обеспечивает достаточный уровень общей и поверхностной прочности.

Также в работе исследованы процессы взаимодействия H_3PO_4 с тремя классами алюмосодержащих соединений – алюмосиликатами, промышленными многоцелевыми продуктами и неорганическими солями. Установлено, что добавка каждого из указанных веществ к наполнителю стержневой смеси обеспечивает ее тепловое упрочнение.

Связующие в композициях H_3PO_4 с алюмосиликатами (пирофиллитом, дистен-силлиманитом) образуются при нагреве до 250...300 ^oC. Лучшие показатели прочности (3,0...3,4 МПа) имеют смеси с дистен-силлиманитом.

Смеси с пылью алюминиевых шламов упрочняются при нагреве в интервале 200...220 ^oC в результате комплексного взаимодействия H_3PO_4 с составляющими шлама, преимущественно соединениями активных металлов.

Термодинамическим расчетом обосновано и экспериментально доказано, что при взаимодействии H_3PO_4 с нитратом алюминия образуется ортофосфат алюминия, который является связующим и позволяет достичь прочности смеси при сжатии порядка 2,3...2,8 МПа.

При взаимодействии H_3PO_4 с сульфатом алюминия при 200 ^oC образуется продукт реакции, который может быть применен как готовое связующее. Для его приготовления на 10 масс. ч $Al_2(SO_4)_3$ необходима 1 масс. ч H_3PO_4, что обеспечивает высокий уровень свойств смеси при добавлении к ней такого связующего в количестве 5…7%.

Исследованные в работе связующие имеют высокую термостойкость и низкую химическую активность к железоуглеродистым расплавам. Это позволяет получать отливки без пригара и других дефектов поверхности из чугуна, углеродистой и легированной стали.

Ключевые слова: дистен-силлиманит, наполнитель, ортофосфорная кислота, пирофиллит, пирофосфат, пылевидный кварц, связующее, циркон, шлам.

ABSTRACT

Keush D.V. Core mixture with inorganic binders and combined filler for the manufacture of castings from iron-carbon alloys. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of candidate of technical sciences on specialty 05.16.04 – foundry. – National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute" of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2016.

Scientific and practical issues of the development of core mixtures of phosphoric acid and combined fillers of different classes are resolved. In the thesis patterns of influence the components on properties of the mixtures and implementation the technological process that provides increase quality of castings from iron-carbon alloys are established.

Phosphoric acid by heating can form with oxides of amphoteric (Al, Zr) and acidic (Si) elements the corresponding phosphates that due to the peculiarities of their structure are inorganic binders in core mixture are established. The new methods of receiving of aluminum phosphates by the interaction the H_3PO_4 with aluminum-containing materials of various classes, including with inorganic salts are also presented.

The structure, phase composition and thermal analysis developed binders are investigated. The optimal methods for preparing core mixtures with various combined fillers are determined.

With the use of methods of planning experiments and data processing the optimum compositions and the modes of strengthening core mixtures are established.

Keywords: binder, disthene-sillimanite, filler, phosphoric acid, pulverized quartz, pyrophosphate, pyrophyllite, slime, zircon.