

Національний технічний університет України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ТИШКОВЕЦЬ МАРІЯ ВЯЧЕСЛАВІВНА**

УДК 621.742

**ДИСЕРТАЦІЯ**

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

136 Металургія

13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня *доктора філософії*

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

\_\_\_\_\_ *М. В. Тишковець*

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

Київ – 2022

## ABSTRACT

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

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

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

In order to create new inorganic binders, the analysis of physicochemical processes occurring in orthophosphoric acid systems with inorganic sodium salts was carried out, new variants of phosphate binder synthesis were theoretically established and confirmed in practice. The kinetics of binder formation in systems of phosphoric acid with carbonate, tripolyphosphate, and sodium chloride ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{NaCl}$ ) has been studied. In particular, the mechanism of formation of sodium phosphates with binding properties as a result of direct chemical interaction of sodium chloride with orthophosphoric acid was established for the first time.

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

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

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

In order to study the dependence of physical and mechanical properties of core mixtures on their composition, for the first time the regularities of the influence of the crystal structure of synthesized sodium phosphates on their binding capacity in the composition of molding and core mixtures were established. It has been shown that disubstituted sodium pyrophosphate  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , which is formed in the system of sodium tripolyphosphate with phosphoric acid, provides the greatest strength. This is explained by the presence of hydrogen bonds and the ratio of the ionic radii of  $\text{Na}^+$  and  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  equal to 0.196.

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

In order to determine the optimal formulations of core mixtures, the planned experiments and mathematical processing of their results were carried out. Phosphosulfate binder at a content of 3.0...3.5% in the mixture provides compressive strength of 2.5...3.0 MPa, a binder based on orthophosphoric acid and NaCl at a content of 4.5... 5.0% – 2.8...3.0 MPa, binder based on orthophosphoric acid and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at a content of 3.0... 3.2% – 2.6...2.8 MPa, binder based on orthophosphoric acid and  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  at a content of 4.5...5.0% – 3.2...3.6 MPa.

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

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

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

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

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

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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