

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

АНОТАЦІЯ

Тишковець М. В. Створення неорганічних зв'язувальних компонентів і процесів формоутворення ливарних стрижнів на їх основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 Механічна інженерія за спеціальністю 136 Металургія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2022.

Дисертацію присвячено створенню нових екологічно безпечних фосфатних зв'язувальних компонентів (ЗК) зі стабільним хімічним та мінералогічним складом, розробленню спрощених технологій їх отримання та реалізацію процесів формоутворення ливарних стрижнів на їх основі з підвищеними технологічними властивостями для виготовлення виливків із залізобуглецевих сплавів.

З метою створення нових неорганічних ЗК проведено аналіз фізико-хімічних процесів, які відбуваються у системах ортофосфорної кислоти з неорганічними солями натрію, теоретично встановлено нові варіанти синтезу фосфатних ЗК та підтверджено їх на практиці. Досліджено кінетику утворення ЗК у системах ортофосфорної кислоти з карбонатом, триполіфосфатом та хлоридом натрію (Na_2CO_3 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, NaCl). Зокрема, вперше встановлено механізм утворення фосфатів натрію із зв'язувальними властивостями в результаті прямої хімічної взаємодії хлориду натрію з ортофосфорною кислотою.

З метою визначення фазового та мінералогічного складу ЗК, утворених внаслідок взаємодії неорганічних солей натрію з ортофосфорною кислотою, встановлено, що ЗК, які утворюються при нормальній температурі або при нагріванні не вище $150\text{ }^\circ\text{C}$, мають будову ортофосфатів, при $150\text{...}250\text{ }^\circ\text{C}$ – пірофосфатів, а при $250\text{...}300\text{ }^\circ\text{C}$ – метафосфатів натрію.

З метою дослідження динаміки структурних перетворень під час нагрівання ЗК, утворених у системах ортофосфорної кислоти з триполіфосфатом натрію та сульфатом алюмінію, розроблено опис їх механізмів термічних перетворень. Зокрема, визначено фазовий склад фосфосульфатного ЗК, утвореного із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію, при різних температурах в інтервалі від 200 до 1000 °С. Установлено, що під час нагрівання відбувається поступове видалення кристалогідратної води, перетворення метафосфату алюмінію на ортофосфат, термічний розпад сульфату алюмінію. Установлено, що у складі натрійфосфатного ЗК, утвореного із ортофосфорної кислоти та триполіфосфату натрію, у складі суміші під час нагрівання відбуваються перетворення пірофосфату натрію на метафосфат в інтервалі 200...300 °С, який після розплавлення при температурі близько 550 °С і подальшого затвердіння при охолодженні переходить в аморфний стан.

З метою дослідження залежності фізико-механічних властивостей стрижневих сумішей від їх складу вперше встановлено закономірності впливу кристалічної будови синтезованих фосфатів натрію на їх зв'язувальну здатність у складі формувальних та стрижневих сумішей. Показано, що найбільшу міцність забезпечує двозаміщений пірофосфат натрію – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, який утворюється у системі триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою. Це пояснюється наявністю водневих зв'язків та співвідношенням іонних радіусів Na^+ та $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, яке дорівнює 0,196.

Розроблено два варіанти синтезу фосфосульфатного та натрійфосфатних ЗК. Перший варіант передбачає утворення сухих ЗК під час витримки сульфату алюмінію або триполіфосфату натрію з ортофосфорною кислотою при температурі 200 °С, з масовими співвідношеннями 10:1 та 5:1 відповідно. За другим варіантом ЗК утворюються безпосередньо під час теплового зміцнення стрижнів (150...300 °С) із розчинів сульфату алюмінію (10...20%), триполіфосфату (20...30%), хлориду (25...30%), карбонату (25...30%) натрію в ортофосфорній кислоті.

З метою визначення оптимальних рецептур стрижневих сумішей проведено плановані експерименти та математичне оброблення їх результатів. Фосфосульфатний ЗК при вмісті в суміші 3,0...3,5% забезпечує міцність при стисканні 2,5...3,0 МПа, ЗК на основі ортофосфорної кислоти та NaCl при вмісті 4,5...5,0% – 2,8...3,0 МПа, ЗК на основі ортофосфорної кислоти та Na₂CO₃ при вмісті 3,0...3,2% – 2,6...2,8 МПа, ЗК на основі ортофосфорної кислоти та Na₅P₃O₁₀ при вмісті 4,5...5,0% – 3,2...3,6 МПа.

Проведені лабораторні випробування розроблених стрижневих сумішей та визначено їх робочі властивості. Після заливання залізовуглецевими розплавами стрижні з фосфосульфатним ЗК мають мінімальну залишкову міцність, що зумовлено термічною деструкцією цього ЗК при нагріванні. У складі стрижнів з усіма натрійфосфатними ЗК під час нагрівання утворюється розплав метафосфату натрію, що сприяє значному збільшенню їх залишкової міцності, однак через водорозчинність метафосфату натрію забезпечується мінімальна робота вибивання стрижнів.

Практичне значення результатів дисертації обумовлене тим, що на основі теоретичних досліджень створено нові технології синтезу фосфатних ЗК та розроблено на їх основі стрижневі суміші з підвищеними технологічними властивостями для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів. Процеси синтезу ЗК прості, малоопераційні, потребують мінімуму матеріалів та можуть бути реалізовані як у складі стрижневої суміші під час теплового зміцнення стрижня, так і перед приготуванням суміші на хімічному підприємстві або безпосередньо у ливарному цеху. Готові ЗК мають практично необмежений термін придатності, максимально екологічні.

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес на кафедрі ливарного виробництва ІМЗ імені Є. О. Патона Національного технічного університету України «КПІ імені Ігоря Сікорського».

Результати теоретичних досліджень та їх практичної реалізації щодо створення нових неорганічних зв'язувальних матеріалів на основі фосфатів алюмінію та натрію, а також технологій виготовлення ливарних стрижнів з

використанням розроблених матеріалів увійшли до змісту навчальних дисциплін: «Формувальні матеріали» (бакалаврський рівень, 5 семестр, розділ «Зв'язувальні компоненти») та «Технологія ливарної форми» (бакалаврський рівень, 6 семестр, розділ «Ливарні стрижні»).

Ключові слова: залізовуглецевий сплав, виливок, стрижнева суміш, сульфат алюмінію, триполіфосфат натрію, хлорид натрію, карбонат натрію, метафосфат натрію, термогравіметричний аналіз, технологія синтезу, зв'язувальний компонент.

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.