

Р. В. Лютий¹, Л. І. Солоненко², І. О. Осипенко², М. М. Федоров³, Б.І. Мороз²
Фізико-хімічні особливості структуривання вогнетривких композицій з неорганічними зв'язувальними компонентами

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Київ, Україна

²Український державний університет науки і технологій, Дніпро, Україна

³Донбаська державна машинобудівна Академія, Краматорськ, Україна, rvl2005@ukr.net

У статті представлено результати дослідження нових неорганічних зв'язувальних компонентів та фізико-хімічних процесів їх утворення. Основне призначення створених матеріалів – виготовлення форм і стрижнів для ливарного виробництва. Проблема створення екологічних зв'язувальних матеріалів з комплексом функціональних властивостей для потреб ливарного виробництва є актуальною у світовому масштабі. Тому науковці різних країн привертають особливу увагу дослідженням силікатних та фосфатних зв'язувальних матеріалів. У нашому дослідженні проаналізовано кінетику взаємодії ортофосфорної кислоти із рядом неорганічних матеріалів – пилоподібними пірофілітом, дистен-силіманітом, побічним продуктом виробництва електрокорунду та хлоридом натрію. Установлено фазовий та хімічний склад усіх утворених ЗК. У композиціях з алюмомісними сполуками вони представлені ортофосфатами алюмінію в кристалічній та аморфній формах. У композиції з хлоридом натрію утворюється метафосфат натрію.

Визначено особливості фізичного процесу структуривання сумішей із рідким склом та зернистим кварцовим наповнювачем внаслідок паро-мікрохвильової обробки. Показано, що структуривання таких сумішей відбувається внаслідок дегідратації рідкого скла, яка завершується впродовж 4...12 хв обробки, що дає змогу зменшити вміст рідкого скла в суміші до 1,5% при забезпеченні сумішам високого рівня міцності. Досліджено властивості структурованих сумішей із розробленими ЗК та показано, що всі вони є конкурентноздатними. Розроблено рекомендації щодо їх можливого використання.

Ключові слова: дистен-силіманіт, зв'язувальний компонент, метафосфат, міцність при стисканні, ортофосфат, ортофосфорна кислота, паро-мікрохвильове оброблення, пірофіліт, рідке скло, структуривання суміші.

Подано до редакції 10.04.2022; прийнято до друку 22.09.2022.

Вступ

Зв'язувальні матеріали поширені у різних галузях техніки. Найбільшу їх кількість використовують будівельна промисловість, металургія і ливарне виробництво. В останніх двох галузях зв'язувальні матеріали працюють в екстремальних умовах, які полягають в дії високих температур та хімічно агресивних середовищ, таких як металеві розплави.

Щорічно в Україні виробляється близько 500 тис. тонн литих деталей. Враховуючи економічно обґрунтовані тенденції розвитку вітчизняної

промисловості, наступними роками прогнозується значне збільшення цих показників, щонайменше до рівня 1991 року, тобто 2 млн. тонн. У ливарному виробництві найбільша кількість матеріалів витрачається на виготовлення форм і стрижнів. Найважливішу групу матеріалів, яка визначає комплекс властивостей формувальних та стрижневих сумішей, складають зв'язувальні компоненти (ЗК) [1, 2]. До них відносяться як неорганічні (рідке скло, фосфати та інші [3, 4], а також продукти органічного походження [5].

На сьогодні з числа використовуваних в ливарних цехах ЗК найбільш поширені синтетичні смоли, які є

вкрай санітарно- та екологічно небезпечними речовинами. До їх складу та продуктів їх деструкції входять токсичні та канцерогенні компоненти (фенол, формальдегід, бензол, толуол, ізоціанати, фурфурол тощо) [3, 5]. Однаково небезпечними є смоляні ЗК, які використовуються для холоднотвердних сумішей і для сумішей теплового твердіння [6, 7]. Тому більшість дослідників сходяться на тому, що створення нових екологічно безпечних зв'язувальних матеріалів та дослідження і розробка нових способів структурування сумішей зернистих вогнетривів з екологічно безпечними зв'язувальними матеріалами є актуальною проблемою [8, 9].

Для успішної реалізації в ливарних цехах процесів виготовлення форм і стрижнів, особливо якщо мова йде про впровадження нових матеріалів, необхідно також чітко усвідомлювати сутність фізико-хімічних процесів, які відбуваються під час твердіння ЗК при структуруванні суміші. Це дає основу для встановлення ефективних методів впливу на дані процеси з метою прогнозування властивостей структурованих сумішей та керування ними, та, як наслідок, і підвищення якості литва.

За процесами твердіння ЗК, викладеними у фундаментальних працях [5, 10], а також на основі попередніх власних теоретичних та експериментальних досліджень [2], визначено, що структурування сумішей зумовлено двома групами процесів:

Фізичні процеси, до яких відносяться:

– дегідратація: ЗК являє собою матеріал, який у поєднанні з водою утворює пасту, рідину або суспензію, здатну створювати адгезійні зв'язки (манжети) з частками наповнювача;

– кристалізація із розчину: ЗК являє собою розчин певного матеріалу. Процес твердіння полягає у виділенні цього матеріалу із розчину, подальшого зрощування і зміцнення плівок ЗК [2, 11];

– гідратація: ЗК являє собою матеріал, який під час взаємодії з водою утворює кристалогідрати. Кристалогідрати зростаються і утворюють адгезійні зв'язки з наповнювачем та когезійні зв'язки між собою. Суміш твердне при нормальній температурі [1, 2]. Ця схема твердіння характерна для цементів та гіпсу;

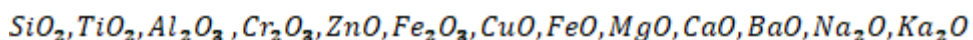
– гелеутворення: ЗК являє собою мономер або золь, який під дією фізичних чинників або самоплинно переходить у твердий стан (гель). Використовують тверді, рідкі [2, 5] та газоподібні затверджувачі [12, 13]; теплове, інфрачервоне та навіть мікрохвильове сушіння [14].

Хімічні процеси, до яких відносяться:

– полімеризація та поліконденсація: ЗК у вихідному стані являє собою мономер або олігомер. Внаслідок певного зовнішнього впливу відбувається незворотний процес полімеризації, який супроводжується можливим утворенням побічних продуктів;

– хімічний синтез: ЗК у суміші на етапі її приготування немає. Він утворюється внаслідок хімічного процесу між компонентами суміші.

Схему хімічного синтезу реалізовано в сумішах із рядом фосфатних ЗК. Фосфатні ЗК досить широко використовують у різних галузях техніки, але з огляду на великий спектр можливих матеріалів та схем їх синтезу, вони досліджені тільки фрагментарно. Ряд активності оксидів металів до H_3PO_4 має наступний вигляд (за зростанням активності) [11, 15, 16]:

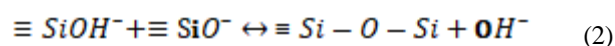
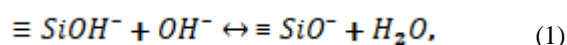


Для створення фосфатних ЗК використовують майже всі перелічені оксиди металів. При цьому відомо, що взаємодія перших трьох оксидів з ортофосфорною кислотою відбувається виключно при нагріванні до 200...300 °С. Оксиди цинку, заліза, міді, та магнію утворюють з ортофосфорною кислотою композиції, які тверднуть при нормальній температурі [15, 17, 18]. Але результати досліджень, проведених протягом 80-90-х рр. ХХ ст. щодо створення холоднотвердних сумішей із використанням пилоподібних побічних продуктів різних виробництв, на сьогодні застаріли. Даних щодо кінетики взаємодії ортофосфорної кислоти з побічними продуктами сучасних українських підприємств немає.

Крім цього вважається, що фосфати більш активних металів не мають зв'язувальної здатності, оскільки їх утворення відбувається із значною швидкістю, що унеможливує процес структурування суміші з вогнетривким наповнювачем. Процеси хімічного синтезу фосфатів натрію, а також їх стійкі форми відомі [19, 20], але їх використання далеке від неорганічних зв'язувальних матеріалів.

На відміну від металофосфатів, ЗК в піщано-рідкоскляній суміші (ПРС) утворюється в результаті дегідратації рідкого скла (РС), яка призводить до зміни його первинного хімічного складу та, відповідно, ступеню його полімеризації. Зокрема, відповідно до [21], за ступенем полімеризації в РС присутні: α - SiO_2 -мономерний кремнезем, ланцюжкові та циклічні олігомери зі ступенем полімерності не більше 8, β - SiO_2 -гідратовані полімери кремнезему, γ - SiO_2 -кремнезем, за структурою близький до кварцу.

Полімеризація РС в процесі його дегідратації починається з агрегації окремих частинок кремнезему і проходить відповідно до схем наступних кислотно-основних реакцій [22]:



Реакція (1) призводить до появи в РС іонних форм кремнезему, реакція (2) – до полімеризації (виникнення полісилікатів). При цьому, обидві реакції (1) і (2) проходять незалежно від способу та інтенсивності нагрівання ПРС. На сьогодні поширеним способом сушіння ПРС є радіаційно-

конвективний спосіб, який при витримці ПРС з 5% РС впродовж 2 годин при 200 °С забезпечує суміші міцність при стисканні на рівні 2,0...3,0 МПа. В той же час, зміну міцності при стисканні ПРС з меншою кількістю РС при її обробці в паро-мікрохвильовому середовищі не досліджено.

Вочевидь міцність ПРС за інших рівних умов залежатиме і від рівня полімеризації кремнезему. Ступінь полімеризації кремнезему для практичних цілей можна умовно оцінити масовим вмістом води у структурованій ПРС. Тобто, можна припустити, що міцність структурованої ПРС за процесом паро-мікрохвильового затвердіння (ПМЗ) знаходиться в прямій залежності від залишкового вмісту води в її РС, відомості про що досі відсутні, тобто від часу впливу на ПРС мікрохвильового випромінювання.

Отже, актуальним завданням є дослідження процесів утворення фосфатних та рідкоскляних ЗК та можливостей їх використання у складі формувальних та стрижневих сумішей для ливарного виробництва.

I. Мета та задачі дослідження

Мета роботи – створення неорганічних зв'язувальних компонентів фосфатної та силікатної природи, а також дослідження фізичних та хімічних процесів структурування сумішей на основі зернистих кварцових наповнювачів.

Задачі роботи:

1. Дослідити кінетику взаємодії алюмосилікатних матеріалів (пірофіліту та дистен-силіманіту) з ортофосфорною кислотою.

2. Дослідити кінетику взаємодії пилоподібних побічних продуктів металургійного виробництва з ортофосфорною кислотою.

3. Дослідити кінетику взаємодії хлориду натрію, як представника солей активних металів, з ортофосфорною кислотою.

4. Встановити фазовий та хімічний склад неорганічних зв'язувальних компонентів, утворених у досліджених системах.

5. Встановити вплив остаточної масової кількості води в рідкому склі на міцність піщано-рідкоскляних сумішей при їх сушінні в паро-мікрохвильовому середовищі.

6. Визначити міцність сумішей на основі зернистого кварцового наповнювача із розробленими неорганічними зв'язувальними компонентами та надати рекомендації щодо їх можливого застосування.

II. Матеріали та методика дослідження

В дослідженнях використано ортофосфорну кислоту технічну термічну ГОСТ 10678–76, концентрація від 60% до 85%, виробництва Китаю, хлорид натрію технічної чистоти, натрієве рідке скло (РС) з силікатним модулем 2,8...3,0 та уявною щільністю 1,44 г/см³, кварцовий пісок з вмістом глинястої складової до 0,5% та середнім розміром часток 0,20...0,25 мм.

Використано природний мінерал – вогнетривкий наповнювач із вмістом пірофіліту, який видобувається у м. Коростень Житомирської обл. За даними проведеного фазового аналізу, мінерал містить 45% пірофіліту Al₂(OH)₂[Si₄O₁₀], 50% кварцу та 5% каолініту.

Як другий алюмосилікатний матеріал використано пилоподібний дистен-силіманіт ГОСТ 10772-78.

Крім зазначених матеріалів, досліджено побічний пилоподібний продукт металургійного виробництва. Пил газової очистки виробництва нормального електрокорунду (ПГПНЕ), побічний продукт підприємства ПрАТ «Запорізький абразивний комбінат», м. Запоріжжя – дисперсний матеріал сірого кольору з вологістю близько 1,8% (за масою). Частки ПГПНЕ мають переважно сферичну форму, але наявні і зерна кутастої форми [23]. Цей матеріал являє собою неоднорідну полідисперсну гетерогенну систему з розмірами часток 1,5...25,0 мкм [24, 25]. Хімічний склад ПГПНЕ наведено в табл. 1.

Рентгенофазовий якісний і кількісний аналіз виконували на двох установках «RigakuUltima IV» та «ДРОН-2.0».

Диференційний термічний аналіз проводили на синхронному термічному аналізаторі «STA 449 C Jupiter».

Структурування ПРС проводили за процесом паро-мікрохвильового затвердіння (ПМЗ-процесом) в мікрохвильовому випромінюванні частотою 2,45 ГГц та потужністю магнетрона 700 Вт впродовж 2...12 хв. Для структурування використовували кварцовий пісок, який попередньо плакували 1,5% РС та висушували до остаточного вмісту води в ньому 20...22%. Як водяний заряд використовували кварцовий пісок, просочений 1 г води. Структурування наважок ПРС масою 700 г проводили в картонних ємкостях з діаметром робочої порожнини 50 мм. Масу визначали на електронних вагах з точністю 0,1 г. Час фіксували за показами секундоміру

Таблиця 1.

Хімічний склад ПГПНЕ

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

Примітка: * E1 – форкамера; E2 – поле 1; E3 – поле 2; E4 – поле 3.

з точністю 1 с.

Масову частку води в структурованих ПРС визначали за результатами зважування зразків після їх випробувань на міцність при стисканні та після прожарювання при 700 °С протягом 2 годин.

Міцність структурованих сумішей визначали на стандартних циліндричних зразках діаметром 50 мм і висотою (50 ± 0,8) мм за ГОСТ 23409.7–78 на універсальній установці моделі УС-700, яка має межу вимірювання до 3,5 МПа.

III. Результати та їх обговорення

У багатьох природних мінералах та промислових продуктах міститься алюміній, фосфати якого характеризуються високим зв'язувальним потенціалом, термічною та хімічною стійкістю.

Для встановлення кінетики взаємодії з ортофосфорною кислотою наважки пірофіліту, дистен-силіманіту та ПГПНЕ змішували з нею та витримували протягом 3 год. Як встановлено візуально, в композиції ортофосфорної кислоти з ПГПНЕ відбулось твердіння, а у композиціях з пірофілітом та дистен-силіманітом твердіння не відбувається.

З метою встановлення температур та характеру взаємодії ортофосфорної кислоти з пірофілітом та дистен-силіманітом проведено дослід, сутність яких полягала в приготуванні та витримці при різних температурах сумішей, які склалися із 3 масових часток (мас. ч.) кислоти і 7 мас. ч. пилоподібних вогнетривких матеріалів.

Із сумішей виготовили по 15...20 наважок масою 3...5 г, які були поміщені в керамічні ємкості. Їх поставили в сушильну піч, температуру в якій ступінчасто змінювали від 120 до 360 °С з кроком 20 °С. При кожній температурі здійснювали витримку протягом 15 хв. Після кожної витримки діставали з печі по одній наважці та після її охолодження контролювали факт твердіння за допомогою голки діаметром 1 мм.

В результаті встановлено, що твердіння сумішей з пилоподібними пірофілітом та дистен-силіманітом починається з 300 °С.

Дифрактограму композиції пірофіліту з ортофосфорною кислотою наведено на рис. 1.

В пробі ідентифіковано пірофіліт, а також лінії, які можуть належати двом фазам – ортофосфату алюмінію та кварцу. Фосфатів кремнію в кристалічних формах не знайдено, що пояснюється більшою активністю глиноземної складової пірофіліту (Al₂O₃) до кислоти, порівняно із кремнеземистою (SiO₂), згідно наведеному у вступі статті ряду хімічної активності.

Хімічні перетворення, які відбулися в цій композиції, описуються наступною реакцією:

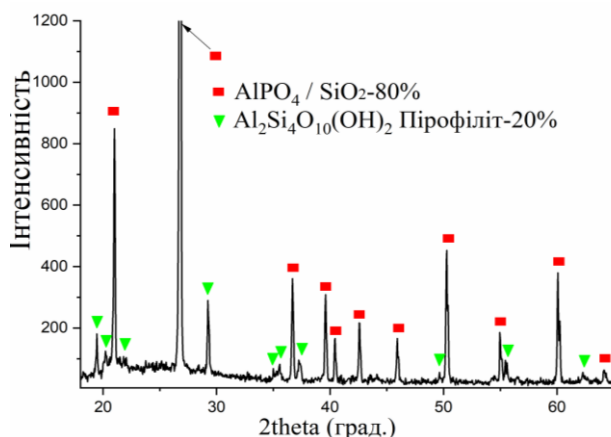
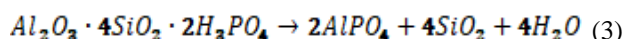


Рис. 1. Дифрактограма композиції наповнювача на основі пірофіліту (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), обробленої при температурі 300 °С (експериментальні дані з установки Rigaku Ultima IV).

Раніше авторами [11, 15] при дослідженнях систем пірофіліту і каолініту з ортофосфорною кислотою вказувалось, що в таких системах утворюються виключно аморфні продукти. В нашому дослідженні навпаки – жодної аморфної фази не виявлено, а всі фосфати містяться у кристалічній формі.

Дифрактограму композиції дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою зображено на рис. 2.

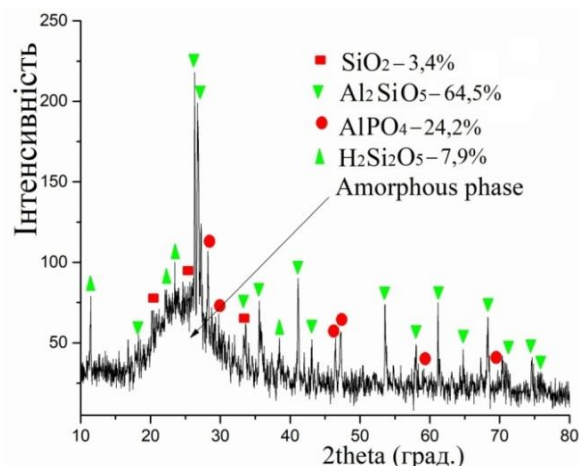
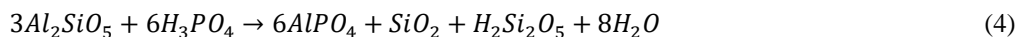


Рис. 2. Дифрактограма композиції дистен-силіманіту (7 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч.), обробленої при температурі 300 °С (експериментальні дані з установки Rigaku Ultima IV).

Встановлено наявність чотирьох кристалічних фаз – силіманіту (65,4%), ортофосфату алюмінію (17,8%), кварцу (9,8%), кремнієвої кислоти (7,9%). Частина проби має аморфний характер.

У системі дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою, як підтверджує фазовий аналіз, відбувається наступна реакція:



У цій системі, як і в дослідженнях авторів [11, 15], спостерігається утворення аморфних фосфатів алюмінію, але більшість їх все одно перебуває у кристалічному стані.

Зв'язувальні компоненти, утворені в системах ортофосфорної кислоти з пірофілітом та дистен-силіманітом, можуть бути використані для ливарних форм та стрижнів, які виготовляють тепловою обробкою, або для виготовлення вогнетривких виробів, які піддають високотемпературному відпалу.

Дифрактограму композиції ПГПНЕ з ортофосфорною кислотою зображено на рис. 3.

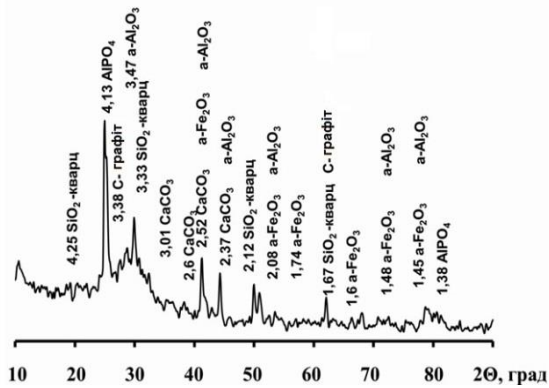


Рис. 3. Дифрактограма проби ПГПНЕ після взаємодії з ортофосфорною кислотою (експериментальні дані з установки ДРОН-2.0).

З аналізу рис. 3 видно, що після взаємодії з ортофосфорною кислотою структура проби повністю кристалічна, спостерігаються фази: SiO₂– кварц (можливо незначна кількість кристобаліту), С – графіт, CaCO₃ (кальцит), AlPO₄, α-Al₂O₃, α-Fe₂O₃.

Виходячи з цього, найбільш ймовірними хімічно активними компонентами ПГПНЕ щодо фосфорної кислоти можуть бути їх кристалічні фази SiO₂, Al₂O₃ та Fe₂O₃. Це вказує на те, що дрібні частки оксидів алюмінію та кремнію розмірами менше 25 мкм проявляють активність до ортофосфорної кислоти при нормальній температурі. Цей ефект відкриває можливість створення холоднотвердних сумішей.

Отже у цьому матеріалі найбільш ймовірним і вирішальним є хімічна взаємодія H₃PO₄ з Al₂O₃, оскільки вміст Al₂O₃ в даних продуктах перевищує вміст інших оксидів [15, 26].

Зв'язувальний компонент, утворений з ортофосфорної кислоти та пилоподібного продукту ПГПНЕ, є перспективними для використання у складі холоднотвердних сумішей для ливарних форм та стрижнів.

З метою розроблення керованого процесу хімічного синтезу фосфатів натрію, надання їм зв'язувальних властивостей та забезпечення структурування суміші з кварцовим наповнювачем для взаємодії з ортофосфорною кислотою вибрано хімічно неактивний до неї матеріал – хлорид натрію. NaCl є сіллю соляної кислоти, яка значною мірою сильніша за ортофосфорну. Тому взаємодія при нормальній температурі в цій системі неможлива.

Але, як встановлено, така взаємодія стає можливою при нагріванні до 300 °С.

Рентгенофазовий аналіз проби NaCl з ортофосфорною кислотою, обробленої при температурі 300 °С, наведено на рис. 4.

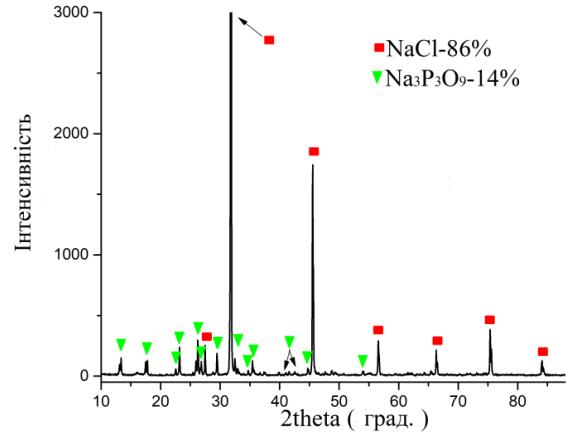
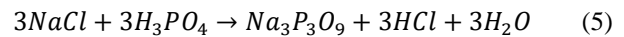


Рис. 4. Дифрактограма композиції хлориду натрію (8 мас. ч.) і ортофосфорної кислоти (3 мас. ч.) після витримки при 300 оС (експериментальні дані з установки Rigaku Ultima IV).

Фазовий аналіз показав, що в цій системі відбувається хімічна взаємодія між компонентами, в результаті якої утворюється одна із форм метафосфатів натрію. Отже, утворення фосфатного ЗК в цій системі відбувається за хімічною реакцією:



Утворення метафосфату натрію пояснюється тим, що хімічна взаємодія відбувається в температурному інтервалі 250...300 °С. При цьому відомо, що при температурі нижче 215 °С найбільш стабільною є ортофосфорна кислота H₃PO₄, від 215 до 300 °С – пірофосфорна кислота H₄P₂O₇, а при 300 °С і більше – метафосфорна кислота HPO₃ [11]. Отже, у зразку, виготовленому при 300 °С, абсолютно логічним є утворення метафосфату натрію.

Зв'язувальний компонент, утворений в системі ортофосфорної кислоти з хлоридом натрію, може бути використано для виготовлення стрижнів тепловим обробленням при 300 °С.

В результаті проведених експериментів встановлено, що в системах ортофосфорної кислоти із усіма дослідженими матеріалами відбувається утворення фосфатних ЗК за чисто хімічним механізмом. Різниця полягає в температурних межах здійснення процесів хімічного синтезу. Таким чином отримано нові дані щодо створення холоднотвердних фосфатних ЗК та ЗК теплового твердіння.

За результатами випробування зразків з ПРС встановлено, що зі зменшенням вмісту залишкової води в структурі РС міцність сумішей, які структуровані за ПМЗ-процесом, зростає, що витікає з аналізу ходу кривої на рис. 5.

З отриманих результатів витікає, що для

виготовлення ливарних форм та стрижнів з ПРС, яку структурують за ПМЗ-процесом, кількість залишкової води в РС не повинна перевищувати 5%, що забезпечить структурованим сумішам міцність не менше 2 МПа та загальну вологість менше 0,1% за масою.

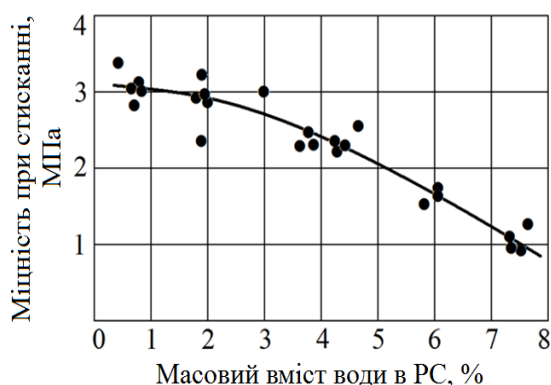


Рис. 5. Залежність міцності на стискання ПРЗ з 1,5% РС від масового вмісту води в ньому.

Створені нові неорганічні ЗК і виявлені закономірності впливу вмісту залишкової води в РС, яке затверділо в ПРС під дією мікрохвильового випромінювання, перевірено в лабораторних умовах на предмет структурування сумішей із кварцовими наповнювачами. Після оброблення зразків, яке відповідає режиму структурування кожної із сумішей, проведено визначення їх міцності. Результати наведено на рис. 6.

Як видно із даних рис. 6, холоднотвердні суміші з пилоподібними побічними продуктами мають меншу міцність, але цього більш ніж достатньо для виготовлення ливарних форм. Міцність сумішей, які зміцнюються при нагріванні або під дією мікрохвильового випромінювання, досягає 2,0...3,0 МПа, і цього є достатньо для виготовлення ливарних стрижнів.

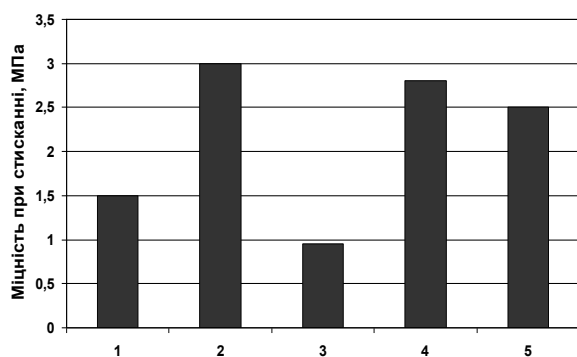


Рис. 6. Міцність зразків сумішей з неорганічними ЗК: 1 – 5% пірофіліту, 3% ортофосфорної кислоти (концентрація 85%), зміцнення 1 год при 300 °С; 2 – 3% дистен-силіманіту, 3% ортофосфорної кислоти (концентрація 85%), зміцнення 1 год при 300 °С; 3 – 5% ПГПНЕ, 4% ортофосфорної кислоти (концентрація 60%), зміцнення 24 год при н.у.; 4 – 8% NaCl, 3% ортофосфорної кислоти (концентрація 85%), зміцнення 1 год при 300 °С; 5 – 1,5% рідкого скла, зміцнення в мікрохвильовому полі частотою 2,45 ГГц та потужністю магнетрона 700 Вт.

Висновки

1. Встановлено, що в системі ортофосфорної кислоти H_3PO_4 з пірофілітом $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$ при нагріванні до 250...300 °С відбувається хімічна взаємодія, в результаті якої утворюється кристалічний ортофосфат алюмінію – берлініт $AlPO_4$. Він має зв'язувальну здатність і в комбінації з зернистим кварцовим наповнювачем забезпечує показники міцності при стисканні, достатні для виготовлення ливарних форм і стрижнів.

2. В системі ортофосфорної кислоти H_3PO_4 з дистен-силіманітом Al_2SiO_5 при нагріванні до 300 °С також відбувається хімічна взаємодія, яка призводить до утворення двох форм ортофосфату алюмінію – кристалічної та аморфної. Ці хімічні сполуки мають зв'язувальну здатність та забезпечують в комбінації з зернистим кварцовим наповнювачем забезпечує показники міцності при стисканні, достатні для виготовлення ливарних форм і стрижнів.

3. Виявлено, що хімічна взаємодія ортофосфорної кислоти H_3PO_4 з пилоподібним продуктом металургійного виробництва – пилом газової очистки виробництва нормального електрокорунду (ПГПНЕ) – відбувається при нормальній температурі, в результаті чого утворюються зв'язувальні компоненти, представлені кристалічними фосфатами алюмінію і заліза. Це свідчить про те, що часточки оксиду алюмінію особливо дрібних розмірів (1,5...25,0 мкм) здатні до хімічної взаємодії з кислотою без нагрівання, а суміш з таким фосфатним ЗК відноситься до холоднотвердних.

4. Встановлено, що ливарні форми та стрижні з плакованого піску 1,5% РС після 4...12 хвилин структурування за ПМЗ-процесом (в паромікрохвильовому середовищі) за рахунок втрати води в РС не потребують додаткового сушіння, оскільки їх вологість та міцність відповідає аналогічним показникам ПРС, що пройшли теплову сушку при 200 °С впродовж 2 годин. Тобто, ливарні форми та стрижні ПРС, що структуровані за ПМЗ-процесом, можливо використовувати для заливання розплавом відразу після їх видалення з оснащення, що у разі знижує не тільки час їх підготовки до заливання, але і енергоємність їх виготовлення.

5. Досліджено новий зв'язувальний компонент, який утворюється при нагріванні до 300 °С внаслідок хімічної взаємодії між ортофосфорною кислотою H_3PO_4 і хлоридом натрію NaCl. Цей ЗК представлено у формі кристалічного метафосфату натрію $Na_3P_3O_9$. У комбінації з зернистим кварцовим наповнювачем він забезпечує показники міцності при стисканні, достатні для виготовлення ливарних форм і стрижнів.

6. Розроблені неорганічні зв'язувальні компоненти, фізичні та хімічні схеми їх твердіння рекомендовано до використання у наступних сферах: суміші з рідким склом та мікрохвильовим обробленням, а також суміші з ортофосфорною кислотою і хлоридом натрію – для виготовлення ливарних стрижнів; суміші з ортофосфорною кислотою і ПГПНЕ – для виготовлення ливарних форм і стрижнів; суміші з ортофосфорною кислотою

та пірофілітом або дистен-силіманітом – для виготовлення ливарних форм, стрижнів та вогнетривких виробів.

Лютий Ростислав Володимирович – кандидат технічних наук, доцент, кафедра ливарного виробництва, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»;

Солоненко Людмила Ігорівна – кандидат технічних

наук, Український державний університет науки і технологій;

Осипенко Ірина Олександрівна – кандидат технічних наук, Український державний університет науки і технологій;

Федоров Микола Миколайович – кандидат технічних наук, Донбаська державна машинобудівна Академія;

Мороз Борис Іванович – доктор технічних наук, професор, Український державний університет науки і технологій.

- [1] S.P. Doroshenko, V.P. Avdokushyn, K. Rusyn, I. Matsashek, Molding materials and mixtures (Kyiv, Vyscha shkola, 1980).
- [2] R.V. Liutyi, I.M. Guriya. Molding materials: Textbook (Kyiv, Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2020).
- [3] L. Solonenko, I. Prokopovitch, S. Repyakh and other. System analysis of modern areas of increasing environmental and sanitary hygienic safety of using cold hardening mixtures in foundry, Proceedings of the Odessa Polytechnic University 1(57), 90 (2019).
- [4] S.P. Doroshenko, Molding mixtures (Kyiv, IZMN, 1997).
- [5] A.N. Boldin, N.I. Davydov, S.S. Zhukovskiy and other, Foundry molding materials. Molding, core mixtures and coatings (Moscow, Mashinostroyeniye, 2006).
- [6] E.A. Belobrov, R.I. Bullstein, A.F. Poduzdikov, O.S. Kovrigin. Production of castings in molds from self-hardenind mixtures in mass and serial production, Foundry production 8, 21-23 (2001).
- [7] A.V. Sokolov. Application of the Pepset Process to Obtain Critical Castings from Aluminum and Magnesium Alloys Foundry production 6, 18 (2016).
- [8] V.M. Golovanov, O.K.Tishshenko, O.A. Starodubtseva. Production of cores from cold hardening mixtures. International Conference on Polyphosphate cold hardening mixtures and castings from ductile iron (Lipetsk, 1989), pp. 47.
- [9] N.Ch. Ivanov, V.N. Klimovskij, V.A. Ulitskij. Carcinogenic hazard of using bottom residues in foundries, International Conference on Ferriphosphate cold hardening mixtures and technology for obtaining high-quality castings based on them (Lipetsk, 1987), pp. 43-44.
- [10] A.A. Svaryka, Molding materials and mixtures (Kyiv, Technics, 1983).
- [11] L.G. Sudacas, Phosphate binding systems (RIA «Kvintet», St. Petersburg, 2008).
- [12] O.I. Ponomarenko, N.S. Yevtushenko, T.V. Berlizeva. Influence of liquid hardeners with different additives on the properties of liquid glass mixtures, Foundry production 4, 21-23 (2011).
- [13] T.V. Berlizeva, O.I. Ponomarenko. On optimizing the properties of cold hardening mixtures based on liquid glass and furfuryloxypropylcyclocarbonates, Foundry production 4, 21 (2014).
- [14] S. Puzio, J. Kamińska, K. Major-Gabryś, M. Angrecki, M. Hosadyna-Kondracka. Microwave-Hardened Moulding Sands with Hydrated Sodium Silicate for Modified Ablation Casting, Archives of foundry engineering 19(2), 91 (2019); <https://doi.org/10.24425/afe.2019.127122>.
- [15] V.A. Kopeykin, V.S. Klement'yeva, B.L. Krasnyy, Refractory solutions on phosphate binders (Moscow, Metallurgiya, 1986).
- [16] I.E. Illarionov. Development of intensive technologies and optimization of the compositions of activated sand-clay and phosphate mixtures. Doctor's thesis (05.16.04, Cheboksary, 1988).
- [17] I.M. Fedorchenko, Encyclopedia of Inorganic Materials, 2 (The main edition of the Ukrainian Soviet Encyclopedia, Kyiv, 1977).
- [18] A.N. Tsibrick, New technological principles for obtaining of castings (Naukova Dumka, Kyiv, 1984).
- [19] M. Jemala, J.-J. Videaud, M. Couzie. Structural and thermochemical properties of sodium magnesium phosphate glasses, Journal of Alloys and Compounds 632, 766 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.297>.
- [20] M. Liu, N. Shang, X. Zhang, S. Gao, C. Wang, Z. Wang. Microwave synthesis of sodium nickel-cobalt phosphates as high-performance electrode materials for supercapacitors, Journal of Alloys and Compounds 791, 929-935; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.382>.
- [21] V.I. Korneev, V.V. Danilov, Soluble and liquid glass (Strojizdat, St. Petersburg, 1996).
- [22] A.V. Zabolotskaya. Candidate's thesis (05.17.11, 02.00.01, Tomsk, 2003).
- [23] V.S. Gorshkov, V.V. Timashev, V.G. Savelyev, Methods for physical and chemical analysis of binders (Moscow, High school, , 1981).
- [24] A.N. Porada, M.I. Gasik, Electrothermy of inorganic materials (Metallurgy, Moscow, 1990).
- [25] V.E. Hrychikov, I.A. Osipenko, O.L. Kisel'gov. Investigation of the technological properties of phosphate cold-hardening mixtures with the addition of dust from an aspiration plant for crushing bauxite and sintering dust from a multicyclone, Metallurgical and mining industry 3(203), 29-31 (2001).
- [26] P.P. Budnikov, L.B. Horoshavin, Refractory concretes on phosphate binders (Metallurgy, Moscow, 1971).

R.V. Liutyi¹, L.I. Solonenko², I.O. Osipenko², M.M. Fedorov³, B.I. Moroz²

Physicochemical structure features of refractory compositions with inorganic binders

¹National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine,

²Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

³Donbass State Engineering Academy, Kramatorsk, Ukraine, rvl2005@ukr.net

The article presents the study results of new inorganic binders and the physicochemical processes of their formation. The main purpose of the created materials is to make molds and cores for foundry production. Creating environmentally-friendly binders with a set of functional properties for foundry production is relevant worldwide. Therefore, scientists from different countries are paying special attention to the study of silicate and phosphate binders. The study analyzes the kinetics of the orthophosphoric acid interaction with several inorganic materials – pulverent pyrophyllite, disthene-sillimanite, a by-product of electrocorundum production, and sodium chloride. The phase and chemical composition of all formed binders have been established. In aluminum-containing compositions, those are represented by aluminum orthophosphates in crystalline and amorphous forms. Sodium metaphosphate is formed in the composition with sodium chloride.

Peculiarities of the structuring compositions physical process with liquid glass and granular quartz filler due to steam-microwave treatment are determined. It is shown that structuring occurs due to dehydration, which is completed within 4...12 min, which allows reducing the liquid glass content in the composition to 1.5% while ensuring a high level of strength. The properties of structured compositions with the developed binding components are researched, and it is shown that all of them are competitive. Recommendations for their possible application were created.

Keywords: disthene-sillimanite, binder, metaphosphate, compressive strength, orthophosphate, orthophosphoric acid, vapor-microwave treatment, pyrophyllite, liquid glass, composition structuring.