

УДК 621.742

<https://doi.org/10.34185/tpm.2.2021.01>

Лютий Р.В., Ямшинський М.М., Селівьорстов В.Ю., Іванов В.Г.

**Удосконалення системи класифікації зв'язувальних матеріалів, формувальних і стрижневих сумішей у ливарному виробництві***Liutyi R, Yamshinsky M, Seliverstov V, Ivanov V***Improving the system of classification of binders, molding and core mixtures in foundry production**

*Анотація. Поява нових наукових і технологічних розробок, зокрема створення зв'язувальних компонентів (ЗК) із раніше не дослідженою будовою та властивостями, потребує встановлення їх місця серед інших матеріалів, що зрештою зумовлює галузь їх застосування та створює умови для запровадження у виробництво.*

*Кафедрою ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського протягом 2010-2021 рр. створено ряд нових екологічних ЗК фосфатного класу, які мають оригінальні схеми синтезу та значною мірою відрізняються від раніше відомих у ливарному виробництві металофосфатних ЗК. Створення цих матеріалів та позитивні результати їх лабораторних випробувань визвали необхідність проведення їх порівняльного аналізу з іншими ЗК та класифікації за загальноприйнятими ознаками.*

*У статті представлено стислу характеристику 12 розроблених ЗК. Створено удосконалену системну класифікацію за хімічною природою та питомою міцністю, яка охоплює усі відомі світові зразки, а також створені нові матеріали.*

*Проаналізовано усі можливі варіанти фізико-хімічних процесів, які призводять до твердіння формувальних та стрижневих сумішей і на цій основі створено нову системну класифікацію. Вказану систему можна розглядати як наукову основу для вибору технологічних режимів зміцнення ливарних форм і стрижнів, аналізу їх поведінки після заливання та під час вибивання форм, можливості повторного використання і регенерації сумішей.*

*ФОРМУВАЛЬНА СУМІШ, СТРИЖНЕВА СУМІШ, ХАРАКТЕР ТВЕРДІННЯ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ, ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИЙ КОМПОНЕНТ, ПИТОМА МІЦНІСТЬ, СИСТЕМА КЛАСИФІКАЦІЇ*

*The emergence of new scientific and technological developments, including the creation of binders (LC) with previously unexplored structure and properties, requires establishing their place among other materials, which ultimately determines the scope of their application and creates conditions for introduction into production.*

*Department of Foundry Production KPI. During 2010-2021, Igor Sikorsky created a number of new ecological phosphate-class LCs, which have original synthesis schemes and differ significantly from the previously known metal-phosphate LCs in foundry production. The creation of these materials and the positive results of their laboratory tests necessitated their comparative analysis with other LCs and classification according to generally accepted criteria.*

*The article presents a brief description of 12 developed LCs. An improved system classification for chemical nature and specific strength has been created, which covers all known world samples, as well as new materials have been created.*

*All possible variants of physicochemical processes that lead to the hardening of molding and core mixtures are analyzed and on this basis a new system classification is created. This system can be considered as a scientific basis for the choice of technological modes of strengthening molds and rods, analysis of their behavior after pouring and during knocking out molds, the possibility of reuse and regeneration of mixtures.*

*FORMING MIXTURE, CORE MIXTURE, NATURE OF HARDENING, PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES, BINDING COMPONENT, SPECIFIC STRENGTH, STRENGTH*

**Постановка задач.**

Успішна реалізація технологічних процесів виготовлення ливарних форм і стрижнів залежить від ступеню вивченості фізико-хімічних процесів, які призводять до твердіння сумішей. Для усіх раніше відомих зв'язувальних компонентів (ЗК) процеси вивчено достатньою мірою, що дає змогу вибору раціональних технологій виготовлення стрижнів (хімічне, холодне або теплове зміцнення, вплив випромінювань або полів різного роду тощо) та успішно керувати властивостями сумішей, що в результаті є запорукою забезпечення якості литва.

Для загальної класифікації і порівняння ЗК найбільшого визнання набула система А. М. Лясса. Параметрами порівняння у цій системі є природа ЗК, їх характер твердіння та питома

міцність [1-3]. Кількість розроблених і впроваджених у виробництво ЗК з часом збільшується, а наукові основи класифікації десятки років залишаються незмінними.

Процеси твердіння формувальних та стрижневих сумішей на сьогодні систематизовано наступним чином:

– згідно першої схеми, твердіння відбувається у три етапи: змочування зв'язувальним компонентом часток наповнювача і утворення адгезійного зв'язку; формування гелю зв'язувального компонента та початок утворення когезійного зв'язку; під дією зовнішніх факторів або самоплинна полімеризація (поліконденсація) та власне твердіння [1, 4-7];

– згідно другої схеми, твердіння відбувається у

Лютий Ростислав Володимирович – к.т.н., доц НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

Ямшинський Михайло Михайлович – д.т.н. зав.каф. НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

Селівьорстов Вадим Юрійович – д.т.н. НМетАУ

Іванов Валерій Григорович – д.т.н., зав.каф. НУ «Запорізька політехніка»

Liutyi Rostislav – phd NTU of Ukraine

"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

Yamshinsky Mihail – d.t.s. NTU of Ukraine

"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

Seliverstov Vadim – d.t.s. NmetAU

Ivanov Valerii – d.t.s. Zaporizhzhia Polytechnic National University

два етапи: утворення адгезійного зв'язку з наповнювачем; після цього зв'язувальний компонент вступає в хімічну реакцію із затверджувачем, причому утворюються неорганічні полімери з невисоким ступенем полімеризації [1, 3, 8, 9]. Полімери можуть утворюватися і при нагріванні (фосфатні зв'язувальні компоненти без затверджувачів, сольові системи) [3, 8, 10], але в такому разі твердіння буде лише поверхневим, всередині стрижнів процеси відбуваються не повною мірою [6];

– третя схема передбачає утворення кристалогідратних зв'язків. Основними матеріалами, які тверднуть за цією схемою, є гіпс і цемент [1-3, 11-13].

На основі вивчення сутності цих процесів розроблено різноманітні схеми зміцнення, керування властивостями сумішей на етапах приготування, формування і заливання, способи регенерації або відновлення властивостей.

Проте наведені схеми не відображають усієї різноманітності процесів всередині стрижневих сумішей. Сучасної загальноприйнятої класифікації сумішей за механізмом твердіння ще не створено, і це стримує розвиток науки і технології.

Мета роботи: Удосконалення системи класифікації зв'язувальних компонентів, формувальних та стрижневих сумішей за хімічною природою, питомою міцністю та фізико-хімічними особливостями твердіння та визначення місця у ній створе-

них на початку XXI ст. нових неорганічних матеріалів.

#### Задачі:

1. Провести аналіз існуючих систем та класифікаційних ознак, за якими проводять порівняння зв'язувальних компонентів, формувальних та стрижневих сумішей.

2. Дослідити нові зв'язувальні компоненти на предмет питомої міцності та фізико-хімічних особливостей твердіння.

3. Уточнити місця деяких малопоширених зв'язувальних компонентів у загальній класифікаційній схемі.

4. Навести удосконалену системну класифікацію зв'язувальних компонентів за хімічною природою та питомою міцністю, доповнену власними розробками.

5. Розробити та представити системну класифікацію формувальних та стрижневих сумішей за фізико-хімічними особливостями твердіння.

Нові неорганічні зв'язувальні матеріали для ливарних стрижнів.

Ряд екологічних ЗК та стрижневих сумішей на їхній основі, які створено на кафедрі ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського, мають необхідний комплекс властивостей для ливарного виробництва. Загальну характеристику ЗК представлено у табл. 1. Основним матеріалом для створення кожного із них є ортофосфорна кислота  $H_3PO_4$  85%-ї концентрації.

Таблиця 1 – Загальна характеристика зв'язувальних компонентів, синтезованих із ортофосфорної кислоти і неорганічних матеріалів

| Індекс | Матеріали для утворення ЗК                                 | Температура утворення ЗК | Хімічний склад ЗК                                                               | Термічна стійкість ЗК, °C |
|--------|------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1      | 2                                                          | 3                        | 4                                                                               | 5                         |
| 1      | $SiO_2$ (пилоподібний кварц) + $H_3PO_4$                   | 300                      | $SiP_2O_7$ (пірофосфат кремнію)                                                 | > 1000                    |
| 2      | $ZrSiO_4$ (пилоподібний циркон) + $H_3PO_4$                | 350                      | $ZrP_2O_7$ (пірофосфат цирконію)                                                | > 1000                    |
| 3      | $Al_2SiO_5$ (пилоподібний дистен-силіманіт) + $H_3PO_4$    | 300                      | $AlPO_4$ (ортофосфат алюмінію)                                                  | > 1000                    |
| 4      | Al-пудра + $H_3PO_4$                                       | 20                       | $AlPO_4$ (ортофосфат алюмінію)                                                  | 660                       |
| 5      | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (сульфат алюмінію) + $H_3PO_4$ | 200                      | $AlPO_4$ + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16,4H_2O$ (фосфосульфат алюмінію)                | 860                       |
| 6      | $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (сульфат марганцю) + $H_3PO_4$        | 150                      | У стадії дослідження                                                            | 860                       |
| 7      | $NaCl$ (хлорид натрію) + $H_3PO_4$                         | 300                      | $Na_3P_3O_9$ (метафосфат натрію)                                                | 550                       |
| 8      | $KCl$ (хлорид калію) + $H_3PO_4$                           | 250                      | $KH_2PO_4$ + $KPO_3$ (орто- і метафосфат калію)                                 | 640                       |
| 9      | $KBr$ (бромід калію) + $H_3PO_4$                           | 250                      | $KH_2PO_4$ + $KPO_3$ (орто- і метафосфат калію)                                 | 640                       |
| 10     | $Na_2CO_3$ (карбонат натрію) + $H_3PO_4$                   | 150                      | $NaH_2PO_4$ + $Na_2HPO_4$ + $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (суміш фосфатів натрію) | 620                       |
| 11     | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (нітрат алюмінію) + $H_3PO_4$     | 200                      | $AlPO_4$ + $Al(H_2PO_4)_3$ (ортофосфати алюмінію)                               | > 1000                    |
| 12     | $Na_5P_3O_{10}$ (триполіфосфат натрію) + $H_3PO_4$         | 150                      | $Na_2H_2P_2O_7$ (пірофосфат натрію)                                             | 520                       |

Для приготування сумішей №1, 2 і 3 до наповнювача додають  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і пилоподібні кварц, циркон, дистен-силіманіт. ЗК утворюються при нагріванні внаслідок взаємодії ортофосфорної кислоти із указаними пилоподібними добавками [14-17]. Утворені сполуки нерозчинні у воді, внаслідок цього мають незворотний характер твердіння. При абсолютному вмісті 2,0...2,5% утворених ЗК міцність сумішей із ними при стисканні понад 3,0 МПа, отже їх слід віднести до матеріалів з високою питомою міцністю.

Суміш №4 є унікальною тим, що для утворення ЗК у ній не потрібно нагрівання. Це перша у світі алюмофосфатна ХТС. Вона твердне в результаті прямої хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти із частками алюмінієвої пудри [18, 19]. Утворений ортофосфат алюмінію нерозчинний у воді, суміш має незворотний характер твердіння, високу питому міцність.

Технологія приготування сумішей №№5 і 6 принципово відрізняється від решти. До їх складу додають вже готовий ЗК. Для його створення проводять змішування при нагріванні кислоти із активним компонентом, в результаті чого отримують сухий фосфосульфат алюмінію або ЗК на основі сульфату марганцю. До складу стрижневої суміші входять вогнетривкий наповнювач, готовий сухий фосфатний ЗК та вода. Ці ЗК можуть багаторазово повторно зміцнюватись, оскільки є водорозчинними. Безпосереднє твердіння стрижня відбувається внаслідок видалення води і зміцнення зв'язувальних плівок.

Група сумішей №№7, 8, 9, 10 твердне при нагріванні внаслідок взаємодії ортофосфорної кислоти із відповідними неорганічними солями натрію або калію [20, 21]. Такі схеми синтезу ЗК не були досліджені раніше ні у ливарному виробництві, ні в інших галузях техніки. Фосфати натрію і калію являються водорозчинними солями, тому вони мають зворотний характер твердіння. За питомою міцністю їх слід віднести до матеріалів з високою міцністю. Після нагрівання фосфати натрію не втрачають водорозчинності, що значною мірою спрощує видалення стрижнів із внутрішніх порожнин виливків.

Твердіння суміші №11 відбувається внаслідок хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти із нітратом алюмінію, внаслідок якої утворений ЗК представлений ортофосфатами алюмінію різної будови. Ці фосфати також мають незворотний характер твердіння та високу питому міцність.

Суміш №12 містить також попередньо приготовлений із ортофосфорної кислоти та триполіфосфату натрію ЗК – пірофосфат натрію [21]. Він є водорозчинною сполукою, має зворотний характер твердіння, яке зумовлено видаленням води та зміцненням зв'язувальних плівок. Питома міцність його найвища із усіх відомих фосфатів натрію.

#### Обговорення результатів.

Спроби класифікувати представлені у цій статті нові ЗК за традиційними ознаками показали, що класифікація А. М. Лясса на сьогодні викликає ряд протиріч і потребує уточнень.

По-перше, невизначеним є термін «проміжний характер твердіння». Тобто при одних умовах ЗК твердне зворотно (можливим є його повторне використання), а в інших випадках – ні. Це протирічить природі матеріалів: їхній характер твердіння чітко виражений, і «проміжного» бути не може. Поява цього терміну, очевидно, пов'язана з необхідністю розподілити матеріали на три групи за питомою міцністю. Вважалося, що матеріали, які зміцнюються незворотно, мають найвищу питому міцність, а ті, що мають зворотний характер твердіння – найнижчу. В такому разі матеріали з «проміжним» твердінням зайняли середнє положення. До цієї групи віднесено нафтові масла, комплексні ЗК на основі лігносульфонатів (ЛСТ) та полісахариди. Але кожен із цих матеріалів насправді має характеризуватися зворотним або незворотним характером твердіння.

По-друге, деякі ЗК розташовано у класифікаційній таблиці очевидно не на своїх місцях. Наприклад, цемент і гіпс віднесено матеріалів із зворотним характером твердіння тільки тому, що їх питома міцність мінімальна. Відомо, що насправді вони тверднуть по-різному. Гіпс після незначного нагрівання (близько 180 °С) дегідратується і здатний повторно приєднувати воду і зміцнювати суміш. Цемент дегідратується тільки після значного нагрівання (більше 500 °С) і теоретично може твердіти повторно. Тоді як гіпс при такій температурі уже повною мірою втрачає зв'язувальну здатність [1, 22, 23]. Тобто, якщо розглядати їх з точки зору матеріалознавства, вони дійсно мають зворотний характер твердіння. Але у складі формувальних та стрижневих сумішей їх можна використати лише одноразово, тому їх слід віднести до ЗК із незворотним характером твердіння.

Глини також мають зворотний характер твердіння, а після значного втрачають зв'язувальну здатність [1-3]. Однак за умови незначного нагрівання глина і відповідно суміш на її основі не втрачає своїх властивостей, а тому безперечно глину слід віднести до ЗК із зворотним характером твердіння.

Водорозчинний алюмінат натрію класифіковано як ЗК із незворотним характером твердіння, оскільки вважається, що його питома міцність більша за 0,5 МПа. Фосфати віднесено до ЗК із незворотним твердінням, але більшість із представлених у цій статті нових фосфатних ЗК мають навпаки зворотний характер твердіння.

Отже, розподіл ЗК на зворотний та незворотний характер твердіння зараз дуже умовний і потребує уточнення. Виходячи із наведеного, слід сформулювати наступні ознаки ЗК.

ЗК із зворотним характером твердіння – матеріал, який забезпечує повторне (багаторазове) зміцнення суміші, якщо він не був нагрітий до тем-

пературі, за якої у його структурі відбулися незворотні процеси.

ЗК із незворотним характером твердіння – матеріал, який забезпечує одноразове зміцнення суміші.

Виконаний теоретичний аналіз наукових та практичних даних, а також власні експериментальні дослідження призвели до побудови оновленої системної класифікації ЗК. За основу прийнято класифікаційну схему А. М. Лясса, яку модифіковано наступним чином:

– вилучено термін «проміжний характер твердіння»;

– експериментально уточнено питому міцність наступних ЗК: алюмінат натрію, фосфати Fe і Mg, сульфати Al і Mg;

– ЗК розташовано згідно із визначеними вище ознаками зворотного та незворотного характеру твердіння;

– ЗК із зворотним і зворотним характером твердіння розділено на три групи за питомою міцністю: висока, середня, низька.

Уточнену класифікацію сучасних ЗК (включаючи представлені у цій публікації нові матеріали, які виділено жирним шрифтом) наведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Удосконалена та доповнена класифікація зв'язувальних матеріалів для ливарного виробництва

| Характер твердіння | Питома міцність, МПа | Клас А (органічні неводні)                                                                 | Клас Б (органічні водні)                  | Клас В (неорганічні)                                                                                                         |
|--------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Незворотне         | висока >0,5          | - синтетичні смоли неводні<br>- рослинні олії                                              | - синтетичні смоли водні<br>- етилсилікат | - рідке скло<br>- кремнезоль<br>- пірофосфат Si<br>- пірофосфат Zr<br>- фосфати Al <sup>1</sup>                              |
|                    | середня 0,3...0,5    | - нафтові масла<br>- сланцеві масла<br>- рослинні та тваринні жири<br>- полівініл-бутираль | - полівініл-ацетат                        | - фосфати Fe, Mg                                                                                                             |
|                    | низька <0,3          | - полістирол                                                                               | - ЛСТ <sup>2</sup>                        | - цементи<br>- гіпс                                                                                                          |
| Зворотне           | висока >0,5          | –                                                                                          | –                                         | - сольові, солекоерамічні ЗК<br>- металофосфати <sup>3</sup><br>- пірофосфат Na<br>- фосфати Na, K<br>- фосфосульфати Al, Mn |
|                    | середня 0,3...0,5    | –                                                                                          | - полісахариди                            | - триполіфосфат Na<br>- сульфати Al і Mg<br>- оксихлорид Al<br>- оксинітрати Al, Ca, Cr                                      |
|                    | низька <0,3          | - пеки<br>- бітуми                                                                         | - ЛСТ <sup>2</sup>                        | - глина каолінова<br>- глина бентонітова<br>- глина полімінеральна<br>- органофільний бентоніт<br>- алюмінат Na              |

Примітки:

1. Фосфати алюмінію, утворені після взаємодії ортофосфорної кислоти із алюмінієвою пудрою, алюмосилікатами або нітратом алюмінію.

2. Технічний лігносульфонат зворотно твердне внаслідок теплового сушіння або незворотно у разі виористання оксиду хрому як затверджувача.

3. До металофосфатів із зворотним твердінням відносяться алюмофосфатний, алюмохромфосфатний та інші готові фосфатні ЗК без використання хімічних затверджувачів.

Друга класифікаційна схема передбачає розділення усіх відомих і нових формувальних та стрижневих сумішей за фізико-хімічними процесами твердіння. На основі викладених у фундаментальних працях [1, 3, 7] загальних принципів класифікації процесів твердіння ЗК та їх узагальнення, а також власних теоретичних та експерименталь-

них досліджень, визначено наступні групи фізико-хімічних процесів:

1. Полімеризація та поліконденсація. ЗК у вихідному стані являє собою мономер або олігомер. Внаслідок певного фізичного або хімічного впливу відбувається незворотний процес полімеризації, який супроводжується можливим утворенням побічних продуктів. Ця схема твердіння харак-

терна для органічних ЗК: синтетичних смол, рослинних, нафтових та сланцевих масел.

У літературі можна зустріти характеристики також фосфатних ЗК та етилсилікату як неорганічних полімерів [1, 3, 10, 24], а ЛСТ та крохмаліту як органічних полімерів. Для органічних матеріалів це частково вірно, але полімеризація все одно не є фізико-хімічним процесом, який визначає твердіння сумішей із цими ЗК. ЛСТ та крохмаліт є природними полімерами (інколи із значним ступенем полімеризації), які принципово не змінюють своєї будови у процесі твердіння [25, 26]. Саме тому ці матеріали належать до іншої групи.

Фосфати заліза та магнію взагалі є кристалогідратами [27, 28], а етилсилікат являє собою золь кремнієвої кислоти, який переходить під час твердіння у гель. Ці ЗК також відносяться до інших груп.

2. Дегідратація. ЗК являє собою нерозчинний матеріал, який у поєднанні з водою утворює пасту або суспензію, здатну створювати адгезійні зв'язки з частками наповнювача. Поки суспензія утримує воду всередині, плівки ЗК є пластичними і м'якими. Після видалення вологи (як правило, при нагріванні) вони стають твердими і міцними. Така схема твердіння характерна для усіх типів формувальних глин [1-3, 7].

3. 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 [1-3, 22].

Ця схема твердіння характерна для цементів та гіпсу. Також за цією схемою можуть зміцнюватися суміші з неорганічними солями металів [11], але вони не набули поширення у ливарних технологіях.

4. Кристалізація із розчину. ЗК являє собою розчин певного матеріалу. Процес твердіння полягає у виділенні цього матеріалу із розчину, подальшого зрощування і зміцнення плівок ЗК [11, 29].

Утворені плівки ЗК можуть мати кристалічний або аморфний характер або складатися із кристалогідратів. Однак гідратація тут не є визначальним процесом, оскільки кристалогідрати не утворюються під час твердіння, а виділяються із розчину у вже готовому вигляді.

Процес кристалізації із розчину характерний для багатьох різних за хімічною природою ЗК. Усіх їх об'єднує те, що вони мають зворотний характер твердіння, оскільки додавання розчинника повертає затверділі плівки ЗК назад у розчин.

4.1 Кристалізація із водного розчину характерна для ЛСТ [25, 30], полісахаридів, алюмінату натрію [31], сульфатів алюмінію та магнію [1, 32], оксихлоридів та оксинітратів [1, 24], триполіфосфату натрію (ТПФН), полівінілацетату. До цієї ж групи відносяться і представлені у цій статті ЗК, які утворюються із ортофосфорної кислоти і триполіфос-

фату натрію [21], а також із ортофосфорної кислоти і сульфатів алюмінію або марганцю.

4.2 Кристалізація із органічного розчину характерна для бітумів, пеків, полівінілбутиралу, полістиролу [1-3, 7]. Видалення органічного розчинника може відбуватися як при нормальній температурі, так і при нагріванні.

4.3 Кристалізація із кислотного розчину характерна для фосфатних ЗК (алюмофосфатного, алюмохромфосфатного, алюмоборфосфатного та інших) під час теплового сушіння. Ці ЗК являють собою розчини фосфатів алюмінію, хрому та інших елементів у фосфорній кислоті [1-3, 10, 29]. Під час нагрівання фосфати виділяються із розчину, плівки ЗК зміцнюються. При повторному додаванні кислоти ЗК повертається у стан розчину.

Отже, якщо не використовувати хімічних затверджувачів, які змінюють природу матеріалу, металофосфатні ЗК мають зворотний характер твердіння, але розчинником для них є ортофосфорна кислота.

5. Гелеутворення. ЗК являє собою мономер або золь, який під дією фізичних, хімічних чинників або самоплинно переходить у твердий стан (гель). Схема твердіння характерна для рідкого скла (незалежно від режимів зміцнення сумішей) та інших золів кремнієвої кислоти (кремнезоль та етилсилікату). Також гелеутворення відбувається із ЛСТ у разі використання затверджувачів, які містять  $\text{CrO}_3$  [1-3, 7].

Для зміцнення сумішей використовують тверді, рідкі та газоподібні затверджувачі [1-3, 33, 34]; теплове, інфрачервоне та навіть мікрохвильове сушіння [35].

6. Хімічний синтез. ЗК у суміші на етапі її приготування немає. Він утворюється внаслідок хімічного процесу між компонентами суміші.

Таку схему реалізовано у сумішах із рядом фосфатних ЗК. Раніше відомі залізо- та магній-фосфатні суміші містять ортофосфорну кислоту (або фосфатний ЗК), яка реагує з оксидами металів і утворює фосфати заліза або магнію. Процес відбувається при нормальній температурі [10, 27, 28].

Аналогічними схемами твердіння характеризуються представлені у цій статті суміші, незалежно від температури, за якої у їхньому складі відбувається хімічний синтез. При нормальній температурі твердне суміш №4 (див. табл. 1) внаслідок взаємодії ортофосфорної кислоти і алюмінієвої пудри. При нагріванні тверднуть суміші із ортофосфорною кислотою і добавками пилоподібних кварцу, циркону, дистен-силіманіту, а також неорганічних солей:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ .

7. Кристалізація із розплаву. Процес характерний для композицій неорганічних солей металів та солекераміки [3]. Суміш солей з наповнювачем або без нього розплавляють, після чого вона кристалізується і зміцнюється внаслідок цього.

На основі проведеного системного аналізу, розроблено класифікацію формувальних і стриж-

невих сумішей, яка охоплює усі відомі на сьогодні зробки виділено жирним шрифтом. способи і процеси їх твердіння (табл. 3). Власні ро-

Таблиця 3 – Класифікація формувальних і стрижневих сумішей за процесами зміцнення

| Інд. | Характер твердіння                             | Зв'язувальні компоненти                                                               | Затверджувач або режим зміцнення                                                      |
|------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.   | Полімеризація (поліконденсація)                | - синтетичні смоли                                                                    | - кислоти, аміни, $\text{SO}_2$ , $\text{CO}_2$ , ефіри;<br>- нагрівання 200...250 °C |
|      |                                                | - рослинні олії<br>- нафтові масла<br>- сланцеві масла<br>- рослинні та тваринні жири | - нагрівання 180...240 °C                                                             |
| 2.   | Дегідратація                                   | - глина бентонітова                                                                   | - нагрівання 150...180 °C                                                             |
|      |                                                | - глина каолінова                                                                     | - нагрівання 200...350 °C                                                             |
|      |                                                | - глина полімінеральна                                                                | - нагрівання 200...350 °C                                                             |
| 3.   | Гелеутворення                                  | - рідке скло                                                                          | - $\text{CO}_2$ , двокальцієві силікати, ефіри;<br>- нагрівання 200...220 °C          |
|      |                                                | - кремнезоль                                                                          | - ефіри, нагрівання 200...220 °C                                                      |
|      |                                                | - ЛСТ                                                                                 | - $\text{CrO}_3$                                                                      |
|      |                                                | - етилсилікат                                                                         | - вода                                                                                |
| 4.   | Гідратація                                     | - цемент                                                                              | - вода                                                                                |
|      |                                                | - гіпс                                                                                | - вода                                                                                |
|      |                                                | - неорганічні солі                                                                    | - вода                                                                                |
| 5.   | Кристалізація із розчину:<br><br>Водні розчини | - полісахариди                                                                        | - нагрівання 160...220 °C                                                             |
|      |                                                | - ЛСТ                                                                                 | - нагрівання 180 °C                                                                   |
|      |                                                | - алюмінат Na                                                                         | - нагрівання 150...200 °C                                                             |
|      |                                                | - сульфати Al і Mg                                                                    | - нагрівання 150...200 °C                                                             |
|      |                                                | - оксихлорид Al                                                                       | - самотвердні                                                                         |
|      |                                                | - оксинітрати Al, Ca, Cr                                                              | - самотвердні                                                                         |
|      |                                                | - триполіфосфат Na                                                                    | - нагрівання 120...160 °C                                                             |
|      |                                                | - полівінілацетат (ПВА)                                                               | - самотвердні                                                                         |
|      |                                                | - пірофосфат Na                                                                       | - нагрівання 150 °C                                                                   |
|      |                                                | - фосфосульфат Mn                                                                     | - нагрівання 150 °C                                                                   |
|      |                                                | - фосфосульфати Al                                                                    | - нагрівання 200 °C                                                                   |
|      | Органічні розчини                              | - пеки, бітуми                                                                        | - нагрівання 200...250 °C                                                             |
|      |                                                | - полівінілбутираль (ПВБ)                                                             | - самотвердні                                                                         |
|      |                                                | - полістирол                                                                          | - нагрівання 150...270 °C                                                             |
|      | Кислотні розчини                               | - металофосфатні ЗК                                                                   | - нагрівання 150...300 °C                                                             |
| 6.   | Хімічний синтез                                | - фосфати Fe і Mg                                                                     | - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , MgO                             |
|      |                                                | - пірофосфат Si                                                                       | - нагрівання 300 °C                                                                   |
|      |                                                | - пірофосфат Zr                                                                       | - нагрівання 350 °C                                                                   |
|      |                                                | - фосфати Na, K                                                                       | - нагрівання 250...300 °C                                                             |
|      |                                                | - фосфати Al із нітрату Al або алюмосилікатів                                         | - нагрівання 200...300 °C                                                             |
|      |                                                | - фосфат Al                                                                           | - алюмінієва пудра                                                                    |
| 7.   | Розплавлення і кристалізація                   | - сольові ЗК<br>- солекерамічні ЗК                                                    | - плавлення або спікання при 500...1000 °C                                            |

#### Висновки.

1. Удосконалено базову систему класифікації зв'язувальних компонентів для ливарного виробництва на основі схеми А. М. Лясса, у якій виправлено розташування ряду матеріалів, а також вилучено термін «проміжний характер твердіння», усі матеріали розділено на три групи за питомою міцністю.

2. Визначено місце у загальній системі класифікації розроблених за попередні роки фосфат-

них зв'язувальних матеріалів, а також ряду малопоширених зв'язувальних компонентів.

3. На основі аналізу фізико-хімічних процесів, які відбуваються у складі зв'язувальних компонентів, формувальних та стрижневих сумішей на їх основі, систематизовано загальні схеми твердіння сумішей як основний параметр їх класифікації.

4. Створено системну класифікацію формувальних і стрижневих сумішей за фізико-хімічними процесами твердіння, яка дає змогу

орієнтуватися у різноманітності цих процесів та кесивностей сумішей і подальшого підвищення якості рувати ними для досягнення високого рівня влаливарної продукції.

#### Бібліографічний опис.

1. Формовочные материалы и смеси / С. П. Дорошенко, В. П. Авдокушин, К. Русин, И. Мацашек. – Київ: Вища школа, 1980. – 416 с.
2. Лютий Р.В. Формувальні матеріали: Підручник / Р. В. Лютий, І. М. Гурія. – Київ: КПІ ім. І. Сікорського. – 2020. – 257 с.
3. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия / [А. Н. Болдин, Н. И. Давыдов, С. С. Жуковский та ін.]. – Москва: Машиностроение, 2006. – 507 с.
4. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Ральф К. Айлер. – Москва: Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1959. – 288 с.
5. Копылов А. И. К вопросу об ускоренном изготовлении жидкостекольных форм по выплавляемым моделям / А. И. Копылов, Ю. П. Васин, А. Н. Логиновский // Міжнародна конференція «Применение малоотходной технологии изготовления отливок из черных и цветных металлов для энергонасыщенных тракторов». – 1984. – С. 26–27.
6. Илларионов И. Е. Металлофосфатные смеси с повышенной термостойкостью / И. Е. Илларионов, Н. В. Багрова, Г. П. Королев // Міжнародна конференція «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – 1987. – С. 58–59.
7. Сварика А. А. Формовочные материалы и смеси: Справочник / А. А. Сварика. – Київ: Техніка, 1983. – 144 с.
8. Дорошенко С. П. Наливная формовка / С. П. Дорошенко, К. И. Ващенко. – Київ: Вища школа, 1980. – 176 с.
9. Илларионов И. Е. Разработка интенсивных технологий и оптимизация составов активированных песчано-глинистых и фосфатных смесей: дис. докт. техн. наук: 05.16.04 / Илларионов И. Е. – Чебоксары, 1988. – 503 с.
10. Илларионов И. Е. Металлофосфатные связующие и смеси / И. Е. Илларионов. – Чебоксары: ЧГУ. – 1995. – 524 с.
11. Сычев М. М. Неорганические клеи / М. М. Сычев. – Ленинград: Химия, 1974. – 160 с.
12. Фрейдин А. С. Полимерные и водные клеи / А. С. Фрейдин. – Москва: Химия, 1985. – 144 с.
13. Дорошенко С. П. Состояние, проблемы и перспективы применения ХТС / С. П. Дорошенко // Міжнародна конференція «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – 1987. – С. 6–8.
14. Кеуш Д.В. Закономерности образования связующих из ортофосфорной кислоты и огнеупорных наполнителей / Д.В. Кеуш // Процессы литья, 2015. – №4(112). – С. 40...46.
15. Лютий Р. В., Люта Д.В., Петрик І.Я. Structural Construction of Binders Based on Orthophosphoric Acid and Refractory Materials // Advances in Materials Science and Engineering. – Volume 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6667769>
16. Лютий Р.В., Тишковець М.В., Люта Д.В. Foundry core mixtures with orthophosphoric acid and different aluminum-containing compounds // Physics and chemistry of solid state. - 2020. - V. 21, N 1. - P. 176-184. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.176-184>.
17. Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Набока В.О., Пивовчук А.Р. Особливості структуроутворення систем ортофосфорної кислоти з вогнетривкими матеріалами при їх тепловому зміцненні // Вісник ДДМА, 2016. – № 1 (37). – С.55...59.
18. Лютий Р.В., Люта Д.В. Холоднотвердеющая алюмофосфатная смесь для литейных стержней // Литейное производство, 2018. – №5. – С.19...23.
19. Патент України на винахід №110450. Холоднотвердна суміш для виготовлення ливарних форм і стрижнів / Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Думчева К.Ю., Анісімова О.А. – Бюл. №24, 2015 р. Вид. 25.12.2015.
20. Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Гурія І.М. Упрочнение стержневых смесей с ортофосфорной кислотой и солями металлов // Литейное производство, 2015. – №7. – С.27...29.
21. Liutyi R., Tyshkovets M., Liuta D., Sheiko O. Physical and chemical fundamentals of sodium phosphate use in foundry production // Physics and chemistry of solid state. - 2020. - V. 21, N4. - P. 756-763. DOI: 10.15330/pcss.21.4.756-763.
22. Кремнев О.А., Пиевский И.М. Тепломассообменные процессы в производстве гипсовых и гипсобетонных строительных материалов. – Київ: Наукова думка, 1989. – 188 с.
23. Волженский Р.В. Минеральные вяжущие вещества: Учебник для вузов. – Москва: Стройиздат, 1986. – 464 с.
24. Селиванов Ю.А., Иванова Л.А. Процессы формообразования на основе стабилизированного кремнезёма. – Київ: Либідь, 1991. – 226 с.

25. Сьомик А. П. Формувальні і стрижневі суміші із зв'язуючими матеріалами на основі технічних лігносульфонатів: дис. докт. техн. наук: 05.16.04 / Сьомик А. П. – Київ, 1988.
26. Семик А. П. Получение высокоэффективных лигносульфонатных связующих материалов / А. П. Семик, В. В. Артемьев, А. В. Степаненко // Международная конференция «Современные технологические процессы в литейном производстве». – 1991. – С.2–3.
27. Туркина Л. И. Железосодержащие связующие для ХТС / Л. И. Туркина, Л. Г. Судакас, А. А. Черникова // Международная конференция «Феррифосфатные ХТС и технология получения на их основе высококачественных отливок». – 1987. – С.11–12.
28. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. – Санкт-Петербург: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
29. Копейкин В. А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В. А. Копейкин, В. С. Клементьева, Б. Л. Красный. – Москва: Металлургия, 1986. – 102 с.
30. Ускоренное отверждение смесей с техническими лигносульфонатами / Ю. А. Свинооров, Ю. И. Гутько, К. А. Батышев, К. Г. Семенов // Литейное производство. – 2021. - №3. – С. 9–12.
31. Романов М.К., Порхун Р.В., Лисихин Б.М., Полякова Т.А. Стержневые смеси на основе алюминатных растворов // Литейное производство, 1990. – №4. – С.14.
32. Евстигнеев А.И., Дмитриев Э.А., Сайгушкина В.А. Стержневая смесь с сульфатным связующим // Литейное производство, 2014. – №8. – С.11...12.
33. Пономаренко О. И. Влияние жидких отвердителей с разными добавками на свойства жидкостекольных смесей / О. И. Пономаренко, Н. С. Евтушенко, Т. В. Берлизева // Литейное производство. – 2011. – №4. – С. 21–23.
34. Берлизева Т. В. Об оптимизации свойств ХТС на основе жидкого стекла и фурфуролоксипропилциклокарбонатов / Т. В. Берлизева, О. И. Пономаренко // Литейное производство. – 2014. – №4. – С. 21–23.
35. 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, Volume 19. – Issue 2/2019. – P. 91-96. DOI: 10.24425/afe.2019.127122.

#### Reference

1. Formovochnye materialy i smesi / S. P. Doroshenko, V. P. Avdokushin, K. Rusin, I. Macashek. – Київ: Vishcha shkola, 1980. – 416 s.
2. Lyutij R.V. Formoval'ni materialy: Pidruchnik / R. V. Lyutij, I. M. Guriya. – Київ: KPI im. I. Sikor-s'kogo. – 2020. – 257 s.
3. Litejnye formovochnye materialy. Formovochnye, sterzhnevye smesi i pokrytiya / [A. N. Bol-din, N. I. Davydov, S. S. Zhukovskij ta in.]. – Moskva: Mashinostroenie, 2006. – 507 s.
4. Ajler R. K. Kolloidnaya himiya kremnezema i silikatov / Ral'f K. Ajler. – Moskva: Gos. izd-vo literatury po stroitel'stvu, arhitekture i stroitel'nym materialam, 1959. – 288 s.
5. Kopylov A. I. K voprosu ob uskorennom izgotovlenii zhidkostekol'nyh form po vyplavlyae-mym modelyam / A. I. Kopylov, YU. P. Vasin, A. N. Loginovskij // Mizhnarodna konferenciya «Primenenie malootodnoj tekhnologii izgotovleniya otlivok iz chernyh i cvetnyh metallov dlya energonasyshchennyh traktorov». – 1984. – S. 26–27.
6. Illarionov I. E. Metallofosfatnye smesi s povyshennoj termostoikost'yu / I. E. Illarionov, N. V. Bagrova, G. P. Korolev // Mizhnarodna konferenciya «Ferriofosfatnye HTS i tekhnologiya polucheniya na ih osnove vysokokachestvennyh otlivok». – 1987. – S. 58–59.
7. Svarika A. A. Formovochnye materialy i smesi: Spravochnik / A. A. Svarika. – Київ: Tekhnika, 1983. – 144 s.
8. Doroshenko S. P. Nalivnaya formovka / S. P. Doroshenko, K. I. Vashchenko. – Київ: Vishcha shkola, 1980. – 176 s.
9. Illarionov I. E. Razrabotka intensivnyh tekhnologij i optimizaciya sostavov aktivirovan-nyh peschanoglinistyh i fosfatnyh smesey: dis. dokt. tekhn. nauk: 05.16.04 / Illarionov I. E. – CHEboksary, 1988. – 503 s.
10. Illarionov I. E. Metallofosfatnye svyazuyushchie i smesi / I. E. Illarionov. – CHEboksary: CHGU. – 1995. – 524 s.
11. Sychev M. M. Neorganicheskie klei / M. M. Sychev. – Leningrad: Himiya, 1974. – 160 s.
12. Frejdin A. S. Polimernye i vodnye klei / A. S. Frejdin. – Moskva: Himiya, 1985. – 144 s.
13. Doroshenko S. P. Sostoyanie, problemy i perspektivy primeneniya HTS / S. P. Doroshenko // Mizhnarodna konferenciya «Ferriofosfatnye HTS i tekhnologiya polucheniya na ih osnove vysokokachestvennyh otlivok». – 1987. – S. 6–8.
14. Keush D.V. Zakonomernosti obrazovaniya svyazuyushchih iz ortofosfornoj kisloty i ogneupor-nyh napolnitelej / D.V. Keush // Processy lit'ya, 2015. – №4(112). – S. 40...46.

15. Lyutij R. V., Lyuta D.V., Petrik I.YA. Structural Construction of Binders Based on Orthophosphoric Acid and Refractory Materials // *Advances in Materials Science and Engineering*. – Volume 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6667769>
16. Lyutij R.V., Tishkovec' M.V., Lyuta D.V. Foundry core mixtures with orthophosphoric acid and different aluminum-containing compounds // *Physics and chemistry of solid state*. - 2020. - V. 21, N 1. - R. 176-184. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.176-184>.
17. Lyutij R.V., Keush D.V., Naboka V.O., Pivoshchuk A.R. Osoblivosti strukturoutvorenniya sistem ortofosfornoj kisloti z vognetrivkimi materialami pri ih teplovomu zmichenni // *Visnik DDMA*, 2016. – № 1 (37). – S.55...59.
18. Lyutij R.V., Lyutaya D.V. Holodnotverdeyushchaya alyumofosfatnaya smes' dlya litejnyh sterzhnej // *Litejnoe proizvodstvo*, 2018. – №5. – S.19...23.
19. Patent Ukraїni na vinahid №110450. Holodnotverdna sumish dlya vigotovlennya livarnih form i strizhniv / Lyutij R.V., Keush D.V., Dumcheva K.YU., Anisimova O.A. – Byul. №24, 2015 r. Vid. 25.12.2015.
20. Lyutij R.V., Keush D.V., Guriya I.M. Uprochnenie sterzhnevyyh smesey s ortofosfornoj kislotoj i solyami metallov // *Litejnoe proizvodstvo*, 2015. – №7. – S.27...29.
21. Liuti R., Tyshkovets M., Liuta D., Sheiko O. Physical and chemical fundamentals of sodium phosphate use in foundry production // *Physics and chemistry of solid state*. - 2020. - V. 21, N4. - R. 756-763. DOI: 10.15330/pcss.21.4.756-763.
22. Kremnev O.A., Pievskij I.M. Teplomassoobmennyye processy v proizvodstve gipsovyyh i gip-sobetonnyh stroitel'nyh materialov. – Kiїv: Naukova dumka, 1989. – 188 s.
23. Volzhenskij R.V. Mineral'nye vyazhushchie veshchestva: Uchebnik dlya vuzov. – Moskva: Strojizdat, 1986. – 464 s.
24. Selivanov YU.A., Ivanova L.A. Processy formoobrazovaniya na osnove stabilizirovannogo kremnezyoma. – Kiїv: Libid', 1991. – 226 s.
25. S'omik A. P. Formuval'ni i strizhnevi sumishi iz zv'yazuyuchimi materialami na osnovi tekhnichnih lignosul'fonativ: dis. dokt. tekhn. nauk: 05.16.04 / S'omik A. P. – Kiїv, 1988.
26. Semik A. P. Poluchenie vysokoeffektivnyh lignosul'fonatnyh svyazuyushchih materialov / A. P. Semik, V. V. Artem'ev, A. V. Stepanenko // *Mezhdunarodnaya konferenciya «Sovremennyye tekhnologicheskie processy v litejnom proizvodstve»*. – 1991. – S.2–3.
27. Turkina L. I. ZHelezofosfatnye svyazuyushchie dlya HTS / L. I. Turkina, L. G. Sudakas, A. A. Chernenikova / *Mezhdunarodnaya konferenciya «Ferrifosfatnye HTS i tekhnologiya polucheniya na ih osnove vysokokachestvennyh otlivok»*. – 1987. – S.11–12.
28. Sudakas L. G. Fosfatnye vyazhushchie sistemy / L. G. Sudakas. – Sankt-Peterburg: RIA «Kvintet», 2008. – 260 s.
29. Kopejkin V. A. Ogneupornyye rastvory na fosfatnyh svyazuyushchih / V. A. Kopejkin, V. S. Klement'eva, B. L. Krasnyj. – Moskva: Metallurgiya, 1986. – 102 s.
30. Uskorennoe otverzhenie smesey s tekhnicheskimi lignosul'fonatami / YU. A. Svinoroev, YU. I. Gut'ko, K. A. Batyshev, K. G. Semenov // *Litejnoe proizvodstvo*. – 2021. - №3. – S. 9–12.
31. Romanov M.K., Porhunov R.V., Lisihin B.M., Polyakova T.A. Sterzhnevyye smesi na osnove alyuminatnyh rastvorov // *Litejnoe proizvodstvo*, 1990. – №4. – S.14.
32. Evstigneev A.I., Dmitriev E.A., Sajgushkina V.A. Sterzhnevaya smes' s sul'fatnym svyazuyushchim // *Litejnoe proizvodstvo*, 2014. – №8. – S.11...12.
33. Ponomarenko O. I. Vliyanie zhidkih otverдитеlej s raznymi dobavkami na svojstva zhidkoste-kol'nyh smesey / O. I. Ponomarenko, N. S. Evtushenko, T. V. Berlizeva // *Litejnoe proizvods-tvo*. – 2011. – №4. – S. 21–23.
34. Berlizeva T. V. Ob optimizacii svojstv HTS na osnove zhidkogo stekla i furfuraloksimopropilciklokarbonatov / T. V. Berlizeva, O. I. Ponomarenko // *Litejnoe proizvodstvo*. – 2014. – №4. – S. 21–23.
35. 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*, Volume 19. – Issue 2/2019. – R. 91-96. DOI: 10.24425/afe.2019.127122.