

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
АКАДЕМІЯ ІНЖЕНЕРНИХ НАУК УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

# ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА МЕТАЛУРГІЇ

№2  
(127)  
2021

ЗАГАЛЬНОДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЖУРНАЛ

Видається з березня 1997 року  
Виходить 6 разів на рік

**Засновники:** Національна металургійна академія України  
Відділення матеріалознавства та металургії  
Академії інженерних наук України

**Видавці:** Національна металургійна академія України  
Відділення матеріалознавства та металургії  
Академії інженерних наук України

Дніпро  
2021

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE  
ACADEMY OF ENGINEERING SCIENCES OF UKRAINE  
NATIONAL METALLURGICAL ACADEMY OF UKRAINE

# THEORY AND PRACTICE OF METALLURGY

#2  
(127)  
2021

GENERAL STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

Issued since March 1997  
Released 6 times a year

*Founders:* National Metallurgical Academy of Ukraine  
Department of Materials Science and Metallurgy  
Of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine

*Publishers:* National Metallurgical Academy of Ukraine  
Department of Materials Science and Metallurgy  
Of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine

Dnipro  
2021

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**  
**АКАДЕМІЯ ІНЖЕНЕРНИХ НАУК УКРАЇНИ**

Загальнодержавний  
науково-технічний журнал

**ISSN 1028-2335**

*Випуск 2 (127) 2021р*

Свідоцтво про реєстрацію:  
серія КВ № 21962-11862ПР  
від 23 березня 2016 року

Наказом МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І  
НАУКИ УКРАЇНИ №157 від  
**09.02.2021 р.** журнал включено до  
категорії «Б» переліку наукових  
фахових видань України, по  
спеціальностям:  
133 – Галузеве машинобудування;  
136 – Металургія;  
161 – Хімічні технології

Рекомендовано Вченою  
Радою Національної  
металургійної академії  
України №4 від 30.03.2021

Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Ум.друк.арк. 5,12

Адреса редакції та видавця: Національна  
металургійна академія України,  
пр.Гагаріна, 4, м.Дніпро, 49006  
т.(0562) 47-44-42; (067)719-37-51  
Тираж 100 прим.

Засновники:

Центр (відділення) матеріалознавства і металургії Академії  
інженерних наук України

Національна металургійна академія України

**Редакційна колегія**

*Головний редактор*

д.т.н., проф. **Пройдак Ю.С.** (Україна)

*Заступник головного редактора*

д.т.н., проф. **Камкіна Л.В.** (Україна)

д.т.н., проф. Білодіденко С.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Волкова О. І.	(Німеччина)
д.т.н., проф. Гнатушенко В.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Кнапинський М.Я.	(Польща)
д.т.н., проф. Куцова В.З.	(Україна)
д.т.н., проф. Лежнев С.М.	(Казахстан)
д.т.н., проф. Лялюк В.П.	(Україна)
д.т.н., проф. Малий Є.І.	(Україна)
д.т.н., проф. Медовар Л.Б.	(Україна)
д.т.н., проф. Сігарьов Є.М.	(Україна)
д.т.н., проф. Стовпченко Г.П.	(Україна)
д.т.н., проф. Фролов Я.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Шатоха В.І.	(Україна)

Передрук лише за дозволом редакції

При використанні матеріалів посилання на журнал обов'язкове  
**Видавництво не несе відповідальність за зміст матеріалу,  
наданого автором до друку**

Матеріали публікуються на мові оригіналу

За якість перекладу статей на англійську мову редакція відповідальності не несе  
**Редакційна рада залишає за собою право змінювати текст статей,  
не впливаючи на загальний зміст наданого матеріалу**



<http://tpm.nmetau.edu.ua>

Комп'ютерне верстання О.Г.Безшкуренко

©НМетАУ 2021

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE  
ACADEMY OF ENGINEERING SCIENCES OF UKRAINE  
NATIONAL METALLURGICAL ACADEMY OF UKRAINE**

National scientific journal

**ISSN 1028-2335**

*Edition 2 (127) 2021 year*

Certificate of registration:

KB № 21962-11862ПП

23.03.2016

By the order of the MINISTRY OF  
EDUCATION AND SCIENCE OF  
UKRAINE №157 from 09.02.2021,  
the journal is included in category "B"  
of the list of scientific professional  
publications of Ukraine, by  
specialties:

133 - Industry engineering;

136 - Metallurgy;

161 - Chemical technologies

**Recommended Academic  
Council of the National  
Metallurgical Academy of  
Ukraine #4 30.03.2021**

Format 60x84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.

CPP. 5,12

Editorial address and publisher: National  
Metallurgical Academy of Ukraine, Gagarina,  
4, Dnipro 49006

т.(0562) 47-44-61; 0662911534

Copies of 100.

Founders:

Center (Department) of Materials Science and Metallurgy of the  
Academy of Engineering Sciences of Ukraine  
National Metallurgical Academy of Ukraine

**Editorial board**

*Editor in Chief*

D.Tech.Sc., prof. **Proydak Yu** (Ukraine)

*Honorable Editor*

D.Tech.Sc., prof. **Kamkina L.** (Ukraine)

Prof., d.t.s. Bilodidenko S.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Volkova O.	(Germany)
Prof., d.t.s. Gnatushenko V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Knapinskij M.	(Poland)
Prof., d.t.s. Kutsova V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Lezhnyev S.	(Kazakhstan)
Prof., d.t.s. Lyalyuk V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Malij Ye.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Medovar L.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Sigarov Ye	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Frolov Ya.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Shatoha V.	(Ukraine)

Reproduction only with permission of the publisher

With reference to the journal is obligatory

Publisher is not responsible for the content of the material,  
by authors for publication

Publikuyutsya materials in the original language

For quality translations of articles on English version is not liable

Editorial Board reserves the right to change the text of the articles without affecting  
the overall content of the material



<http://tpm.nmetau.edu.ua>

Computer layout by Olexej Bezshkurenko

©NMetAU 2021

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, °С
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  $H_3PO_4$  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 вологи 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 приєднати 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-

ператури, 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 - рослинні олії	- синтетичні смоли водні - етилсилікат	- рідке скло - кремнезоль - пірофосфат Si - пірофосфат Zr - фосфати Al <sup>1</sup>
	середня 0,3...0,5	- нафтові масла - сланцеві масла - рослинні та тваринні жири - полівініл-бутираль	- полівініл-ацетат	- фосфати Fe, Mg
	низька <0,3	- полістирол	- ЛСТ <sup>2</sup>	- цементи - гіпс
Зворотне	висока >0,5	–	–	- сольові, солекерамічні ЗК - металофосфати <sup>3</sup> - пірофосфат Na - фосфати Na, K - фосфосульфати Al, Mn
	середня 0,3...0,5	–	- полісахариди	- триполіфосфат Na - сульфати Al і Mg - оксихлорид Al - оксинітрати Al, Ca, Cr
	низька <0,3	- пеки - бітуми	- ЛСТ <sup>2</sup>	- глина каолінова - глина бентонітова - глина полімінеральна - органофільний бентоніт - 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 характеристику 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 золь 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, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , ефіри; - нагрівання 200...250 °С
		- рослинні олії - нафтові масла - сланцеві масла - рослинні та тваринні жири	- нагрівання 180...240 °С
2.	Дегідратація	- глина бентонітова	- нагрівання 150...180 °С
		- глина каолінова	- нагрівання 200...350 °С
		- глина полімінеральна	- нагрівання 200...350 °С
3.	Гелеутворення	- рідке скло	- CO <sub>2</sub> , двокальцієві силікати, ефіри; - нагрівання 200...220 °С
		- кремнезоль	- ефіри, нагрівання 200...220 °С
		- ЛСТ	- CrO <sub>3</sub>
		- етилсилікат	- вода
4.	Гідратація	- цемент	- вода
		- гіпс	- вода
		- неорганічні солі	- вода
5.	Кристалізація із розчину:  Водні розчини	- полісахариди	- нагрівання 160...220 °С
		- ЛСТ	- нагрівання 180 °С
		- алюмінат Na	- нагрівання 150...200 °С
		- сульфати Al і Mg	- нагрівання 150...200 °С
		- оксихлорид Al	- самотвердні
		- оксинітрати Al, Ca, Cr	- самотвердні
		- триполіфосфат Na	- нагрівання 120...160 °С
		- полівінілацетат (ПВА)	- самотвердні
		- пірофосфат Na	- нагрівання 150 °С
		- фосфосульфат Mn	- нагрівання 150 °С
	- фосфосульфати Al	- нагрівання 200 °С	
	Органічні розчини	- пеки, бітуми	- нагрівання 200...250 °С
		- полівінілбутираль (ПВБ)	- самотвердні
- полістирол		- нагрівання 150...270 °С	
Кислотні розчини	- металофосфатні ЗК	- нагрівання 150...300 °С	
6.	Хімічний синтез	- фосфати Fe і Mg	- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MgO
		- пірофосфат Si	- нагрівання 300 °С
		- пірофосфат Zr	- нагрівання 350 °С
		- фосфати Na, K	- нагрівання 250...300 °С
		- фосфати Al із нітрату Al або алюмосилікатів	- нагрівання 200...300 °С
		- фосфат Al	- алюмінієва пудра
7.	Розплавлення і кристалізація	- сольові ЗК	- плавлення або спікання при 500...1000 °С
		- солекерамічні ЗК	

### 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 кетивностей сумішей і подальшого підвищення якості рувати ними для досягнення високого рівня вла ливарної 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., Пивошук 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., Гурия И.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. Железофосфатные 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., Порхунув 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. Берлизова // Литейное производство. – 2011. – №4. – С. 21–23.
34. Берлизова Т. В. Об оптимизации свойств ХТС на основе жидкого стекла и фурфуролоксипропилциклокарбонатов / Т. В. Берлизова, 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 / Ralf 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 maloethodnoj 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 «Ferrifosfatnye 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 peschano-glinistyh i fosfatnyh smesej: 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 «Ferrifosfatnye 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 ortofosfornoi kisloti z vognetrivkimi materialami pri ih teplovomu zmichnenni // *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 Ukraïni na vinahid №110450. Holodnotverdna sumish dlya vigotovlennya livarnih form i strizhnyv / 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 sterzhnevnyh smesey s ortofosfornoj kislotoj i solyami metallov // *Litejnoe proizvodstvo*, 2015. – №7. – S.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. - 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. – Kiïv: 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. – Kiïv: 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. – Kiïv, 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. CHernikova / *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 otverditelej s raznymi dobavkami na svojstva zhidkoste-kol'nyh smesey / O. I. Ponomarenko, N. S. Evtushenko, T. V. Berlizeva // *Litejnoe proizvedstvo*. – 2011. – №4. – S. 21–23.
34. Berlizeva T. V. Ob optimizacii svojstv HTS na osnove zhidkogo stekla i furfuraloksidopropilciklokarbonatov / 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.

УДК 621.7.0142:669.112

<https://doi.org/10.34185/tpm.2.2021.02>

Миронова Т.М., Проїдак С.В.

## Структурування в матриці дактильованих білих чавунів в процесі високотемпературної обробки

Myronova T.M., Proidak S.V.

## Structure formation in the matrix of dactylated white cast irons in the process of high-temperature processing

На пластичність сплавів евтектичного типу впливає не лише поведінка при деформації евтектичної складової, але й структура твердого розчину, що оточує евтектичні колонії. У роботі розглянуто вплив режимів відпалу на формування зеренної структури аустенітної матриці в білих дактильованих чавунах. Підвищення пластичності таких сплавів забезпечується за рахунок розвитку карбідного перетворення в легованому ванадієм евтектичному цементиті.

Дослідження проводили на сплавах, що містять близько 2,1 ... 3,2% ванадію і різну кількість вуглецю: 2,35%; 2,85% і 3,38%.

Гарячу прокатку проводили на лабораторному двошвалковому стані «300» з гладкою бочкою. Діапазон досліджуваних обтісень 17 ... 65%. Температура початку деформації дорівнювала 1050°C. Після виходу з валків зразки гартували в воду. В процесі гарячої прокатки в ледебуритних доевтектичних чавунах при динамічному знеміцненні аустеніту в формуванні його зеренної структури переважає динамічна рекристалізація, яка призводить до формування подрібнених рівноосних зерен. При збільшенні об'ємної частки ледебуриту, особливо коли він утворює суцільну сітку ( $C\% \geq 2,85\%$ ), вплив попередньої обробки на зміну структури аустеніту послаблюється. У цьому випадку на першому плані залишається стимулювання карбідних перетворень, які порушують монолітність цементитного каркасу.

Показано, що дрібнозернисту структуру аустеніту забезпечує застосування двоступінчатого (багаторазового) відпалу, що включає ізотермічні витримки в аустенітній області (850...950°C) та при перлітизації (680°C). Крім того в процесі такого відпалу відбувається початкова стадія карбідного перетворення в цементиті і подальше підвищення його пластичності.

БІЛИЙ ЧАВУН, ДЕФОРМУВАННЯ, КАРБІДНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ВІДПАЛ, АУСТЕНІТ, РЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ, ПЛАСТИЧНІСТЬ

STRUCTURE FORMATION IN THE MATRIX OF DACTYLATED WHITE CAST IRONS IN THE PROCESS OF HIGH-TEMPERATURE PROCESSING

Myronova T.M., Proidak S.V.

The plasticity of eutectic type alloys is not only depended from the behavior of eutectic constituent under deforming but also from the structure of solid solution which rounds the eutectic colonies. The work analyzes the influence of heat treatment modes on austenite matrix grain structure formation in malleable white cast irons. The plasticity increasing of such type alloys is obtained due to the carbide transformation propagation in eutectic cementite which is alloyed by vanadium.

The research was conducted on alloys, containing between 2,1 and 3,2% of Vanadium and different percentage of Carbon: 2,35%; 2,85% and 3,38%. The hot rolling was executed at the laboratory two-layer mill "300" with a smooth barrel. The range of the studied compressions lies between 17 ... 65%. The temperature of the beginning of deformation was equal to 1050 ° C. After leaving the rolls, the samples were hardened in water. The process of hot rolling in ledeburite pre-eutectic cast irons with dynamic weakening of austenite in the formation of its grain structure is dominated by dynamic recrystallization, which leads to the formation of crushed equiaxed grains. With an increase in the volume fraction of ledeburite, especially when it forms a continuous grid ( $C\% > 2.85\%$ ), the effect of pre-treatment on the change in the structure of austenite is weakened. In this case, the stimulation of carbide transformations that violate the monolithicity of the cementitious framework remains in the foreground.

It is shown that austenite fine grain structure is obtained by implementation of two-stage (multiple) annealing which includes the isothermal equalizing in austenitic area during perlitizing. Moreover, in the process of such annealing is the initial stage of carbide transformation in cementite and further increases its plasticity.

WHITE CAST IRON, DEFORMATION, CARBIDE TRANSFORMATIONS, ANNEALING, AUSTENITE, RECRYSTALLIZATION, PLASTICITY

Вступ. Білі чавуни широко застосовуються в машинобудуванні та металургії в якості ливарних сплавів підвищеної зносостійкості [1...11]. Але використання їх в якості матеріалів, що підлягають обробці тиском, широким загалом не відоме. Багаторічний досвід досліджень, накопичений школою металознавців НметаУ, що більше 30 років очолював видатний вчений, академік АН України Ю. Н. Таран, дозволив розробити новий клас економічно-легованих ледебуритних чавунів, що були названі дактильованими, підвищений рівень пластичності яких дозволяє здійснювати гаряче деформування

на існуючому в промисловості обладнанні [1, 12...16]. Використання карбідних перетворень в евтектичній складовій дозволило пластифікувати останню, і за рахунок цього досягти в цілому підвищення пластичності і успішно здійснювати прокатку і кування чавунних злитків. В свою чергу деформування сприяє подрібненню евтектичних карбідів та в значній мірі покращує механічні та експлуатаційні властивості чавунів в широких межах [1, 12...14].

Аналіз літературних даних. Пластична деформація, зазвичай, є обов'язковою для сталей кар-

Миронова Тетяна Михайлівна – д.т.н., проф. НМетаУ  
Проїдак Светлана Вікторівна – к.т.н., доц

Myronova Tatjana – d.t.s. NmetAU  
Proidak Svetlana – c.t.s.

бідного класу, наприклад швидкорізальних або штампових [17,18]. Рівень гарячої пластичності визначається на перших етапах деформування кількістю та морфологією евтектик, що утворюються в цих сталях завдяки легуванню карбідоутворюючими елементами [17]. Але при порушенні монолітності евтектичної сітки збільшується вплив стану твердого розчину – матриці, що оточує евтектику, а точніше розміру аустенітного зерна, ступеню зміцнення, кількості та розташування вторинних карбідів.

Формозміна сплавів евтектичного типу при обробці тиском забезпечується при взаємодії двох структурних складових - твердого розчину і евтектики, а в білих чавунах - аустеніту і ледебуриту, що має основу з цементиту.

У кожній з фаз процеси зміцнення і знеміцнення мають свої особливості. Тому слід приділити увагу не тільки вивченню закономірностей структурування цементиту, а й формуванню зеренної структури аустеніту при високотемпературному нагріві та динамічній рекристалізації.

В дактильованих білих чавунах в евтектичному цементиті, легуваному карбідоутворюючими елементами, в процесі попереднього відпалу і гарячої деформації розвиваються фазові перетворення, що сприяють структуруванню і порушенню монолітності карбідного каркаса ледебуритних ко-

лоній і саме цим забезпечують успішне деформування чавунів [12...16]. Виявлено формування текстури деформації в евтектичному цементиті під час гарячої прокатки, яке пов'язане з механізмом динамічного знеміцнення і залежить від ступеня і природи його легування.

Однак істотний вплив на властивості чавунів надає формування структури аустенітної матриці навколо евтектичних колоній. В роботах [19...22] досліджували вплив термодформаційних параметрів на структурні зміни в аустеніті та його перетворення при подальшому охолодженні. Найбільш бажаною з точки зору підготовленості структури до деформації є рівномірна дрібнозерниста структура твердого розчину, утворення якої залежить як від режиму попереднього відпалу, так і режиму нагріву під гаряче деформування.

Метою даної роботи є дослідження впливу режиму відпалу на мікроструктуру матриці білих чавунів, що деформуються, особливостей рекристалізації аустеніту при високотемпературній обробці та гарячій прокатці.

Матеріали та методи дослідження. Дослідження проводили на сплавах, що містять близько 2,1 ... 3,2% по масі ванадію і різну кількість вуглецю: 2,35%; 2,85% і 3,38% по масі. Гарячій прокатці піддавали зразки чавуну (табл.1) на лабораторному двохвалковому стані «300» з гладкою бочкою.

Таблиця 1 - Хімічний склад експериментального чавуну

№ сплава	Содержание элементов % по массе						
	C	Cr	V	Mn	Si	S	P
1	2,98	0,54	–	0,17	0,34	0,034	0,051
2	3,01	4,02	–	0,25	0,41	0,031	0,052
3	2,91	0,57	1,39	0,18	0,42	0,031	0,050
4	2,92	0,59	2,51	0,21	0,44	0,032	0,052

Діапазон досліджуваних обтиснень 17 ... 65%. Температура початку деформації дорівнювала 1050°C. Після виходу з валків зразки гартували в воду.

Нагрівання під гарячу деформацію моделювали в камері високотемпературного мікроскопа НМ-4. Попередньо зразки піддавали багатоступінчастим відпалам по режимах:

I, II, III - нагрів до 860°C, 950°C, 1000°C відповідно з витримкою 2 год, охолодження до 680°C з витримкою 4 години охолодження на повітрі;

IV – нагрів до 680°C з витримкою 2 години, нагрів до 950°C з витримкою 2 години, охолодження до 680°C з витримкою 4 години, гартування у воду;

V- – нагрів до 680°C з витримкою 4 години, нагрів до 1050°C з витримкою 2 години, переривання гартуванням у воду, продовження витримки при 1050°C ще 2 години, охолодження на повітрі

VI – відпал при 860°C 4 години з охолодженням на повітрі.

Дані режими повторювали в різних комбінаціях (табл. 2).

Таблиця 2 - Вплив режиму відпалу на розмір аустенітного зерна

№ п/п	Режим попереднього відпалу	Середній лінійний розмір зерна аустеніту (мкм)
1	В литом состояннии	6,74
2	Режим I /860°C 2 год; 680°C 4 год	6,02
3	Режим I + режим I	5,35
4	Режим I + режим I+ режим I	5,61
5	Режим II / 950 °C 2 год; 680 °C 4 год	6,43
6	Режим II + режим II	6,31
7	Режим II + режим II+ режим II	6,42

№ п/п	Режим попереднього відпалу	Середній лінійний розмір зерна аустеніту (мкм)
8	Режим I + режим II	5,99
9	Режим II + режим I	6,24
10	Гартування від 950 °С 2 год	7,99
11	Режим III	7,33
12	Режим IV	5,98
13	Режим V	8,33
14	Режим IV + режим IV	5,50
15	Режим: 1000 °С 2 ч; 680 °С 4 ч	7,6

Мікροструктурний аналіз сплаву проводили на мікроскопах "АХІОМАТ" фірми OPTON (Німеччина) та "VERTIVAL", кількісні дані отримано при використанні спеціального програмного забезпечення та графічного редактора.

Результати дослідження. В процесі відпалу експериментальних чавунів при тривалих ізотермічних витримках відбувається сфероїдизація і коалесценція не тільки вторинних, але і евтектичних карбідів. По мірі нагрівання литих зразків в камері мікроскопа відбувається подібнення аустенітного зерна (рис. 1.а, б), однак помітна

істотна різнозернистість. Більш однорідна аустенітна структура формується при нагріванні зразків, відпалених за режимами I і II (рис.1, в, г).

Це пояснюється тим, що в процесі відпалу на другому ступені відбувається рівномірна перлітизація твердого розчину, яка при нагріванні сприяє рівномірній аустенітизації, тоді як в литих зразках продукти розпаду аустеніту різномірні через дендритну ліквідацію. При підвищенні температури відпалу (режим III) відбувається зростання аустенітного зерна за рахунок розчинення вторинних карбідів (рис. 2. а).

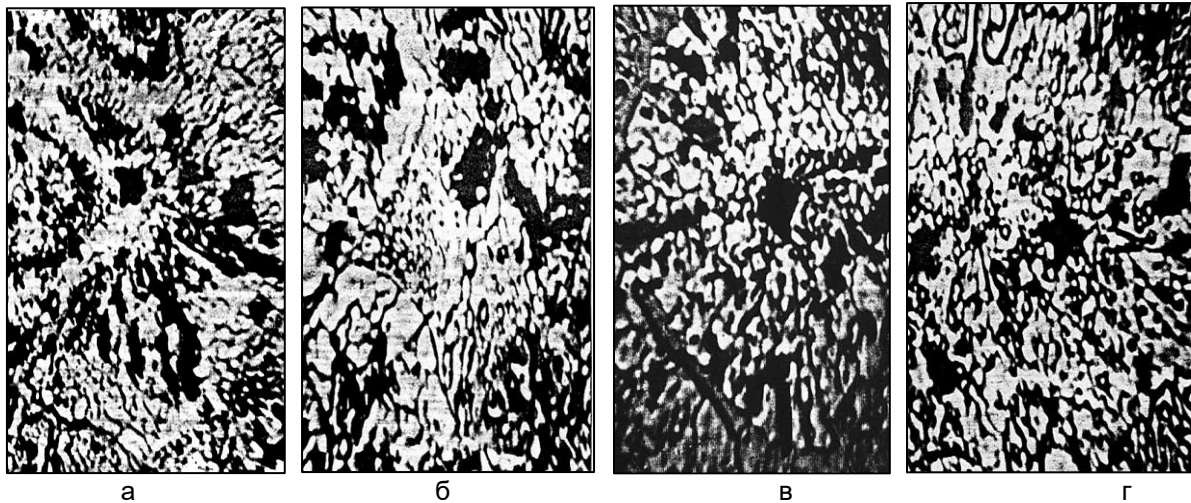
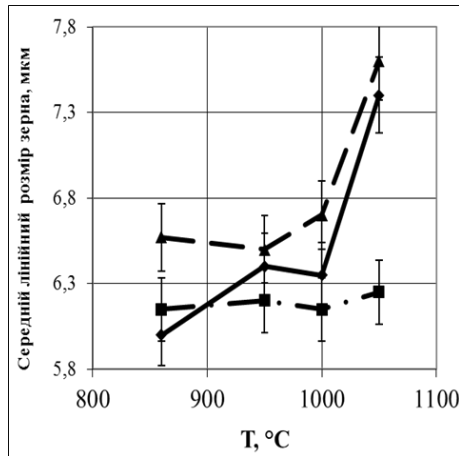


Рис. 1. Зміна зернової структури аустеніту при нагріванні до 1030°С (а - 5 хв., б, в, г - 25 хв) в камері високотемпературного мікроскопу, x400: а, б - попередній відпал не проводився; в - попередній відпал за режимом II; г - попередньо відпалювали дворазово за режимом II (табл. 1).

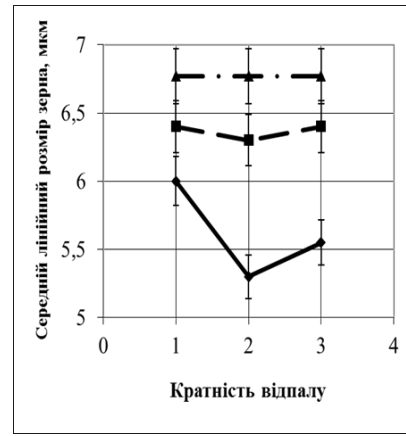
Збільшення кількості витримок відпалу істотно не впливає на формування аустенітної структури (рис. 2, б). Багаторазові нагрівання і охолодження [23] помітно впливають на зміни в евтектичних колоніях: інтенсифікується карбідне перетворення і розділення карбідів по міжфазних і субзеренних межах, які при цьому утворюються. Такі перетворення благотворно впливають на пластичність сплавів в цілому. Попередня перлітизація (режим VI) сприяє формуванню стійкого до зростання,

дрібного і однорідного аустенітного зерна. Навіть при додаткових багатоступеневих відпалах після ізотермічної витримки при 680 ° С (режим IV і V) зменшується різнозернистість. А при збільшенні кратності гартування спостерігається ще більше укрупнення зерна. Це можна пояснити тим, що при такій обробці, яка включає багаторазове прискорене охолодження, відбувається фазовий наклеп, що при нагріванні ініціює рекристалізацію та зростання зерна аустеніту (рис. 3).





— 2,85%С. 3,21%V  
 --- 2,85%С. 3,23%V  
 --- 3,38%С. 3,16%V

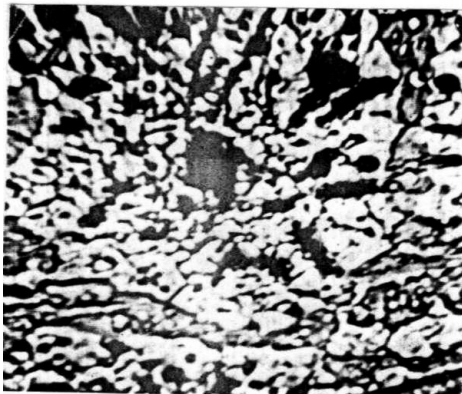


--- в литому стані  
 — режим I  
 --- режим II

Рис. 2. Вплив параметрів попередньої високотемпературної обробки на розмір аустенітного зерна

У початковому стані аустеніт сплавів, які піддавали прокатці характеризується дрібним зерном - 5,3...5,6 мкм. Таку структуру фіксували гартуванням в воду після нагрівання до 1050 °С з 15 хв. витримкою.

Як показали рентгено-та мікроструктурні дослідження в процесі прокатки при всіх ступенях деформації відбувається динамічна рекристалізація аустеніту.



а



б

Рис. 3. Формування зернової структури в аустеніті при нагріві загартованих зразків,  $\times 400$ : а – дворазово; б – триразово.

Про це свідчить набір найбільш сильних орієнтувань [24]. Так, значення полюсних щільностей компонент динамічної рекристалізації (100) і (112) зберігаються на постійному рівні, що свідчить про незмінність механізму структуроутворення.

Підвищена полюсна щільність компоненти (111) (рис. 4), яка є типовою для динамічної полігонізації аустеніту, спостерігається лише на початкових стадіях прокатки.

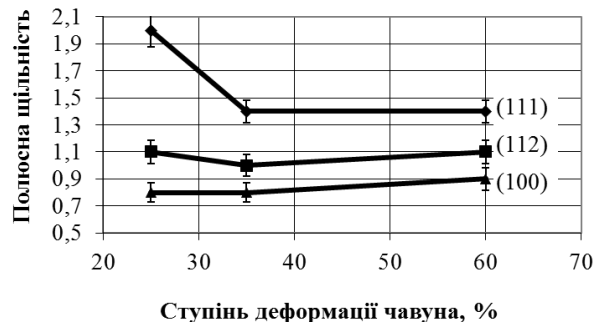


Рис. 4. Залежність полюсної щільності  $\alpha$ -Fe від ступеню гарячої деформації чавуна.

Ці дані підтверджуються результатами досліджень мікроструктури аустеніту прокатаних і загартованих зразків. Структура при різних ступенях деформації складається з рівноосних зерен аустеніту. Зі збільшенням ступеня деформації розмір аустенітних зерен зменшується, причому вони мають рівноосну форму, тобто динамічна рекристалізація проходить в уже рекристалізованих зернах, що знову деформуються.

Обговорення результатів. Аналізуючи результати експерименту, не можна виключати вплив додаткового деформаційного розігріву, враховуючи високі швидкості деформування при прокатці ( $3,0 \text{ хв}^{-1}$ ) і природу сплавів, що мають високу напругу пластичної течії. Про додаткове розігрівання можна опосередковано по немонотонному характеру залежності середнього розміру зерна від ступеня деформації (рис. 5). Укрупнення зерна при розігріві може відбуватися з кількох причин.

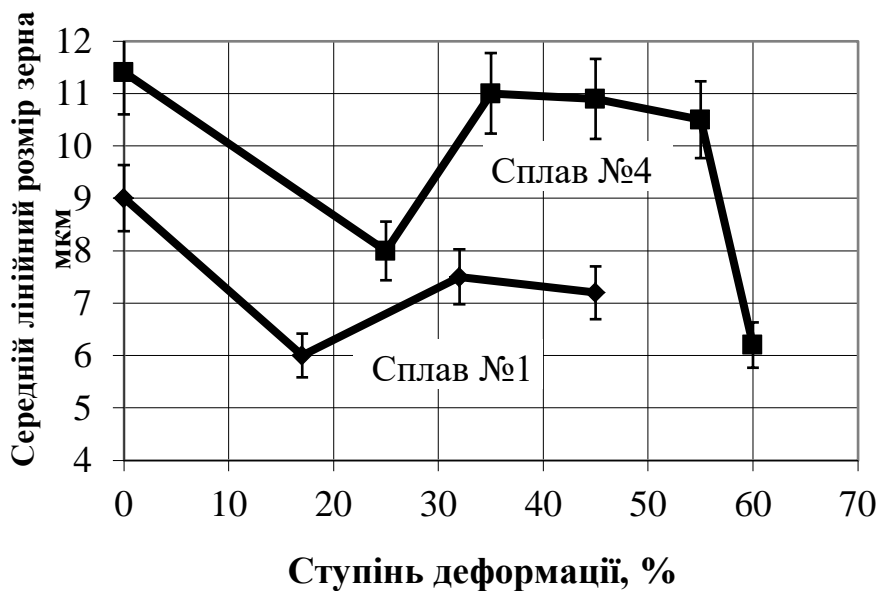


Рис. 5. Вплив ступеня деформації на середній розмір зерна аустеніту експериментальних сплавів (табл. 1.).

По-перше, частки карбідів ( $\leq 1 \text{ мкм}$ ), наявних у структурі чавуну раніше, стримують зростання рекристалізованих аустенітних зерен за рахунок фіксації кордонів; по-друге, більші частки ( $\geq 1 \text{ мкм}$ ) навколо себе створюють сприятливі умови для зародження рекристалізованих зерен [25,26].

В структурі експериментальних сплавів присутні карбіди самих різних розмірів: від дрібних вторинних ( $\leq 1 \text{ мкм}$ ) до великих евтектичних ( $> 20 \text{ мкм}$ ), причому це можуть бути не тільки карбіди заліза, але і карбіди хрому і ванадію.

При розчиненні вторинних карбідів стримуючий фактор росту зерен зникає. Крім цього збільшується концентрація вуглецю в аустеніті, а за даними робіт [19,27] його підвищений вміст, зменшуючи сили міжатомних зв'язків в решітці  $\gamma\text{-Fe}$ , полегшує зростання зерна. Тому на кривій залежності середнього розміру зерна аустеніту від ступеня деформації (рис. 5) спостерігається після монотонного падіння при деформації понад 25% стрімкий підйом. При подальшій деформації після деякої стабілізації розміру аустенітного зерна знову відбувається інтенсивне подрібнення, яке характерно особливо для сплавів, що містять ванадій. Це пояснюється тим, що в процесі гарячої деформації навколо решти великих частинок, до яких

відносяться в більшій мірі евтектичні карбіди, створюються більш зміцнені зони, де і відбувається переважне зародження нових рекристалізованих зерен.

Розвиток зернистої структури в аустеніті полегшує розділення евтектичних карбідів, особливо цементиту, під час відпалу. Карбід розчиняється по власних субмежах, розростаючись на прилеглих до них межах і субмежах аустеніту [23].

Необхідно відзначити, що при збільшенні об'ємної частки ледебуриту, особливо коли він утворює суцільну сітку ( $C\% \geq 3,38$ ), вплив попередньої обробки на зміну структури аустеніту послаблюється. У цьому випадку на першому плані залишається стимулювання карбідних перетворень, які порушують монолітність цементитного каркасу.

Проведені дослідження дозволяють рекомендувати для попереднього відпалу в якості оптимального режиму IV:  $680^\circ \text{C}$ , 2 год;  $950^\circ \text{C}$ , 2 год;  $680^\circ \text{C}$ , 4 год. При такій обробці створюються умови сприятливі для розвитку карбідного перетворення в ледебуриті і для стабілізації однорідного дрібного зерна аустеніту. Недоцільно підвищувати температуру (понад  $950^\circ \text{C}$ ) і кратність відпалу з точки зору формування структури аустеніту, однак

не можна не враховувати сприятливий вплив цих факторів на перетворення в евтектичному цементиті, особливо при легуванні ванадієм.

Висновки.

1. досліджено вплив термічної обробки на формування структури аустеніту в процесі нагрівання під обробку тиском.

2. Обрано оптимальний режим попередньої обробки, який сприяє подрібненню аустенітного зерна, що включає витримку при перлітизації, а також в аустенітній області не більше, як 1000°C. Дворазове повторення відпалу, хоча і не впливає на подрібнення аустенітного зерна, проте сприяє підвищенню пластичності чавуну за рахунок інтенсифікації карбідного перетворення в цементиті.

3. При збільшенні об'ємної частки ледеburиту, особливо коли він утворює суцільну сітку (С%  $\geq$  3,38), вплив попередньої обробки на зміну структури аустеніту послаблюється.

4. Застосування гартування перед ізотермічною витримкою є вкрай небажаним, так як в кінцевому підсумку призводить до зростання аустенітного зерна.

5. В ледеburитних доевтектичних чавунах в процесі гарячої деформації (1000 ... 1050 °С) при динамічному знеміцненню аустеніту в формуванні його зеренної структури переважає динамічна рекристалізація, яка незалежно від введення легуючих елементів, призводить до формування подрібнених рівноосних зерен

#### Бібліографічний опис

1. Таран-Жовнир Ю.Н. Строение эвтектик и создание новых сплавов эвтектического типа. / Ю.Н. Таран-Жовнир // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя – Київ, 1998 р. – С. 176 – 197.
2. Щербединский Г.В. Чугун как перспективный материал ХХІ столетия./ Щербединский Г.В. // Митом, М., 2005, №7, с.83-93.
3. Dojka, M.; Kondracki, M.; Studnicki, A.; et al. (2018) Crystallization Process of High Chromium Cast Iron with the Addition of Ti and Sr. Archives of Foundry Engineering. Volume 18, Issue: 2, pp.57-64.
4. Jiang, Jipeng; Li, Shibo; Li, Haolin; et al. (2017) Effect of in Situ Formed TiCx Grains on the Microstructural Modification of High Chromium White Iron/ Journal of Alloys and Compounds. Volume 726 (5), pp. 430-436. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.274>.
5. Bedolla-Jacuinde, A; Correa, R; Quezada, JG; et al. (2005) Effect of Titanium on the As-Cast Microstructure of a 16%Chromium White Iron. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. Volume 398, Issue 1-2, pp. 297-308. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.072>.
6. Guo Erjun; Wang Lihua; Wang Liping; et al. (2009) Effects of RE, V, Ti and B Composite Modification on the Microstructure and Properties of High Chromium Cast Iron Containing 3% Molybdenum. Rare Metals. Volume 28. Issue 6. pp. 606-611.
7. Maja, M. E.; Maruma, M. G.; Mampuru, L. A.; et al. (2016) Effect of Niobium on the Solidification Structure and Properties of Hypoeutectic High-Chromium White Cast Irons. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Volume 116. Issue 10. pp. 981-986. DOI: 10.17159/2411-9717/2016/v116n10a14
8. Liu, Hai-yun; Song, Zhi-liang; Cao, Qing. (2016) Microstructure and Properties of Fe-Cr-C Hardfacing Alloys Reinforced with TiC-NbC. Journal of Iron and Steel Research International. Volume 23 (3), pp.: 276-280. DOI: 10.1016/S1006-706X(16)30045-0
9. Bedolla-Jacuinde, A.; Guerra, F. V.; Mejia, I. (2015) Abrasive wear of V-Nb-Ti alloyed high-chromium white irons. Conference: 20th International Wear of Materials Conference (WOM) Location: Toronto, CANADA Date: APR 12-16, Volume: 332 Special Issue: SI pp. 1006-1011. Published: MAY-JUN 2015.
10. Li, H; Wang, YM; Burdett, CF. (1991) Hot Deformation-Behavior and Ledeburite Refinement Mechanism for Hypoeutectoid Low-Alloy White Cast Irons. Materials Science and Technology. Volume 7, Issue: 7, pp. 660-664. <https://doi.org/10.1179/mst.1991.7.7.660>
11. Zhang, Jianjun; Gao, Yimin; Xing, Jiandong; et al. (2010) Effects of Forging and Heat Treatment on Microstructure and Properties of High Boron White Cast Iron. Conference: 9th International Symposium on Science and Processing of Cast Iron Location : Luxor, EGYPT Date: NOV 10-13,. Central Metallurg Res & Dev Inst. Science and processing of Cast Iron IX . Book Series: Key Engineering Materials Volume: 457, pp. 225-230. Published 2011 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.457.225>
12. Деформируемые экономнолегированные белые чугуны. / Ю. Н. Таран, П.Ф. Нижниковская, О. Р. Даничек, Т. М. Миронова, М. А. Лойферман, С. И. Белорусов, Г. Ф. Демченко, Д. Д. Хижняк // Митом, - Москва, – 1989.– № 5. – С. 35-43.
13. Миронова Т.М. Управление формированием структуры в белых ледеburитных чугунах на различных этапах деформационного передела / Т.М.Миронова, М.М. Рябчий // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – №4. – с. 79-81.
14. Миронова Т. М. Структура и свойства деформируемых чугунов / Т.М.Миронова, В.З. Куцова. – Днепропетровск: Дриант, 2009. -190 с.

15. Миронова Т. Повышение пластичности белого чугуна методом инициирования фазовых превращений в эвтектическом цементите /New Technologies And Achievements In Metallurgy And Materials Engineering: A collective monograph edited by Henryk Dyja, Anna Kawalek // - Czestochowa. -Series: Monographs №24.- P. 252-256.
16. Mironova Peculiarities of Alloying Effect on the Eutectic Cementite Behavior Under Hot Rolling / Mironova T., Proidak S. New Trends In Production engineering/ Zakopane. -2019,- Volume 2, Issue, - pp. 289-300. DOI 10.2478/ntpe-2019-0093.
17. Дзугутов М.Я. Пластическая деформация высоколегированных сталей и сплавов / Дзугутов М.Я. – М.: Металлургия, -1990. – 302 с.
18. Геллер Ю.А. Развитие быстрорежущих сталей за 50 лет / Ю.А. Геллер // МиТОМ, -1967. - №2, С. 25 – 29.
19. Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей / [М.Л. Бернштейн, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина и др.]. - М.: Металлургия, 1989. – 544 с.
20. Cotterill P. Recrystallization and grain growth in metals / P. Cotterill, P.R. Mould // Surry University Press. – London, 1976. -P. 181 – 249.
21. Счастливцев В.М. Структура термически обработанной стали / В.М. Счастливцев, Д.А. Мерзаева, И.Я. Яковлева. - М.: Металлургия, 1994.–288 с.
22. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. - М.: Металлургия, 1978. – 568 с.
23. Баранов А.А. Структурные изменения при деформации и отжиге цементита / А.А. Баранов, О.И. Фомичев // Изв. АН СССР, Металлы, 1968. - №5, С. 140 – 143.
24. Бернштейн М.Л. Текстура горячедеформационной прокатной стали в цикле ВТМО / М.Л. Бернштейн, Л.М. Капуткина, Т.В. Морозова // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. - 1987. - №5. - С. 100 – 106.
25. Cotterill P. Recrystallization and grain growth in metals / P. Cotterill, P.R. Mould // Surry University Press. – London, 1976. -P. 181 – 249.
26. Humphries F.J. Mttal Sci. / F.J. Humphries // 1979. - №13.- P. 136 – 145.
27. Гаврилюк В.Г. Распределение углерода в стали / В.Г. Гаврилюк / К.: Наукова думка, 1987. – 208с.

#### References

1. Taran-Zhovnir Yu.N. Stroenie evtektik i sozdanie novykh splavov evtekticheskogo tipa [Structure of eutectics and creation of new alloys of eutectic type] / Yu.N. Taran-Zhovnir // Modern linguistics of the XXI century. – Kyiv, 1998 p. – P. 176 – 197. (in Russian)
2. Shcherbedinskij G.V. Chugun kak perspektivnyj material XXI stoletiya./ SHCHHerbedinskij G.V. // MiTOM, M..2005, №7, s.83-93.
3. Dojka, M.; Kondracki, M.; Studnicki, A.; et al. (2018) Crystallization Process of High Chromium Cast Iron with the Addition of Ti and Sr. Archives of Foundry Engineering. Volume 18, Issue: 2, pp.57-64.
4. Jiang, Jipeng; Li, Shibo; Li, Haolin; et al. (2017) Effect of in Situ Formed TiCx Grains on the Microstructural Modification of High Chromium White Iron/ Journal of Alloys and Compounds. Volume 726 (5), pp. 430-436. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.274>.
5. Bedolla-Jacuinde, A; Correa, R; Quezada, JG; et al. (2005) Effect of Titanium on the As-Cast Microstructure of a 16%Chromium White Iron. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. Volume 398, Issue 1-2, pp. 297-308. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.072>.
6. Guo Erjun; Wang Lihua; Wang Liping; et al. (2009) Effects of RE, V, Ti and B Composite Modification on the Microstructure and Properties of High Chromium Cast Iron Containing 3% Molybdenum. Rare Metals. Volume 28. Issue 6. pp. 606-611.
7. Maja, M. E.; Maruma, M. G.; Mampuru, L. A.; et al. (2016) Effect of Niobium on the Solidification Structure and Properties of Hypoeutectic High-Chromium White Cast Irons. Journal of the Southern AfricaN Institute of Mining and Metallurgy. Volume 116. .Issue 10.pp. 981-986. DOI: 10.17159/2411-9717/2016/v116n10a14
8. Liu, Hai-yun; Song, Zhi-liang; Cao, Qing. (2016) Microstructure and Properties of Fe-Cr-C Hardfacing Alloys Reinforced with TiC-NbC. Journal of Iron and Steel Research International. Volume 23 (3), pp.: 276-280. DOI: 10.1016/S1006-706X(16)30045-0
9. Bedolla-Jacuinde, A.; Guerra, F. V.; Mejia, I. (2015) Abrasive wear of V-Nb-Ti alloyed high-chromium white irons. Conference: 20th International Wear of Materials Conference (WOM) Location: Toronto, CANADA Date: APR 12-16, Volume: 332 Special Issue: SI pp. 1006-1011. Published: MAY-JUN 2015.
10. Li, H; Wang, YM; Burdett, CF. (1991) Hot Deformation-Behavior and Ledeburite Refinement Mechanism for Hypoeutectoid Low-Alloy White Cast Irons. Materials Science and Technology. Volume 7, Issue: 7, pp. 660-664. <https://doi.org/10.1179/mst.1991.7.7.660>

11. Zhang, Jianjun; Gao, Yimin; Xing, Jiandong; et al. (2010) Effects of Forging and Heat Treatment on Microstructure and Properties of High Boron White Cast Iron. Conference: 9th International Symposium on Science and Processing of Cast Iron Location : Luxor, EGYPT Date: NOV 10-13., Central Metallurg Res & Dev Inst. Science and processing of Cast Iron IX . Book Series: Key Engineering Materials Volume: 457, pp. 225-230. Published 2011 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.457.225/>
12. Deformiruemye ekonomnolegirovannye belye chuguny. / YU. N. Taran, P.F. Nizhnikovskaya, O. R. Danichek, T. M. Mironova, M. A. Lojferman, S. I. Belorusev, G. F. Demchenko, D. D. Hizhnyak // MiTOM, - Moskva, – 1989.– № 5. – s. 35-43.
13. Mironova T.M. Upravlenie formirovaniem struktury v belyh ledeburitnyh chugunah na razlichnyh etapah deformatsionnogo peredela / T.M.Mironova, M.M. Ryabchij // Metallurgicheskaya i gorno-?udnaya promyshlennost'. – 2008. – №4. – S. 79-81.
14. Mironova T.M., Kutsova V.Z. Struktura i svoystva deformiruemykh chugunov. Dnepropetrovsk. Driant. 2009. - 190 s.
15. Mironova T. Povyshenie plastichnosti belogo chuguna metodom iniciirovaniya fazovykh prevrashchenij v evtekticheskom cementite /New Technologies And Achievements In Metallurgy And Materials Engineering: A collective monograph edited by Henryk Dyja, Anna Kawalek // - Czestochowa. - Series: Monographs №24.- P. 252-256.
16. T. Mironova Peculiarities of Alloying Effect on the Eutectic Cementite Behavior Under Hot Rolling / Mironova T., Proidak S. New Trends In Production engineering/ Zakopane. -2019,- Volume 2, Issue, - pp. 289-300. DOI 10.2478/ntpe-2019-0093.
17. Dzugutov M.YA. Plasticheskaya deformatsiya vysokolegirovannykh stalej i splavov / Dzugutov M.YA. – M.: Metallurgiya, -1990. – 302 s. 18. Геллер Ю.А. Развитие быстрорежущих сталей за 50 лет / Ю.А. Геллер // МиТОМ, -1967. - №2, С. 25 – 29.
18. Diagrammy goryachej deformatsii, struktura i svojstva stalej / [M.L. Bernshtejn, S.V. Dobatkin, L.M. Kaputkina i dr.]. - M.: Metallurgiya, 1989. – 544 s.
19. Cotterill P. Recrystallization and grain growth in metals / P. Cotterill, P.R. Mould // Surry University Press. – London, 1976. -P. 181 – 249.
20. Schastlivcev V.M. Struktura termicheski obrabotannoj stali / V.M. Schastlivcev, D.A. Merzaeva, I.YA. YAkovleva. - M.: Metallurgiya, 1994.–288 s.
21. Gorelik S.S. Rekristallizatsiya metallov i splavov / S.S. Gorelik. - M.: Metallurgiya, 1978. – 568 s.
22. Baranov A.A. Strukturnye izmeneniya pri deformatsii i otzhige cementita / A.A. Baranov, O.I. Fomichev // Izv. AN SSSR, Metally, 1968. - №5, S. 140 – 143.
23. Bernshtejn M.L. Tekstura goryachedeformatsionnoj prokatnoj stali v cikle VTMO / M.L. Bernshtejn, L.M. Kaputkina, T.V. Morozova // Izv. VUZov. Chernaya metallurgiya. - 1987. - №5. - S. 100 – 106.
24. Cotterill P. Recrystallization and grain growth in metals / P. Cotterill, P.R. Mould // Surry University Press. – London, 1976. -P. 181 – 249.
25. Humphries F.J. Mttal Sci. / F.J. Humphries // 1979. - №13.- P. 136 – 145.
26. Gavrilyuk V.G. Raspredelenie ugljeroda v stali / V.G. Gavrilyuk / K.: Naukova dumka, 1987. – 208 s.

УДК 669.15'786-196(043)

*Пройдак Ю.С., Підгорний С.М., Трегубенко Г.М., Поляков Г.А., Палаш Б.В.*  
**Дослідження кінетики азотування мало- та безнікелевих  
корозійностійких сталей в твердому стані**

*Proidak Yu., Pidhornyi S., Tregubenko G., Polyakov G., Palash B.*  
**Investigation of nitrogen kinetics of little and without nickel  
corrosion-resistant steel in the solid state**

**Мета.** Дослідження кінетики азотування в твердому стані прокату з мало- та безнікелевих корозійностійких сталей на усю товщину для отримання стійкої аустенітної структури.

**Методика.** Азотування зразків проводилося у вакуумній печі при температурах 1200-1350<sup>0</sup>С при витримках від 2-х до 30-ти годин. Температуру заміряли платино-платинородієвою термопарою з точністю до +10<sup>0</sup>С. В процесі нагріву зразків тиск азоту підтримували постійним. Після витягання зразків з печі виконували їх аналіз: рентгеноструктурний, пошаровий, металографічний та хімічного складу, у тому разі на вміст азоту.

**Результати.** Результати проведеної роботи свідчать про принципову можливість азотування Cr-Mn і Cr-Mn-Ni сталей в твердому стані після їх гарячої деформації з відносно невеликою тривалістю процесу при товщині прокату до 7 мм.

**Наукова новизна.** Вперше проведені дослідження кінетики азотування корозійностійких сталей X15Г12 та X18Н4Г10 в твердому стані при температурах 1200-1350<sup>0</sup>С.

**Практична значущість.** Застосування технології азотування мало та без нікелевих корозійностійких сталей в твердому стані значно підвищує їх якість та знижує їх собівартість.

**Ключові слова:** корозійностійкі сталі, азотування, кінетика, твердий стан, дослідження, азот, аустеніт

*Purpose.* Investigation of nitriding kinetics in the solid state of rolled low- and nickel-free corrosion-resistant steels to the full thickness to obtain a stable austenitic structure.

*Methodology.* Nitriding of the samples was performed in a vacuum oven at temperatures of 1200-1350<sup>0</sup>С at exposures from 2 to 30 hours. The temperature was measured with a platinum-platinum-rhodium thermocouple with an accuracy of + 10<sup>0</sup>С. During the heating of the samples, the nitrogen pressure was maintained constant. After extraction of the samples from the furnace, their analysis was performed: X-ray diffraction, layer-by-layer, metallographic and chemical composition, in that case for nitrogen content.

*Results.* The results of this work indicate the fundamental possibility of nitriding Cr-Mn and Cr-Mn-Ni steels in the solid state after their hot deformation with a relatively short duration of the process with a thickness of up to 7 mm.

*Scientific novelty.* For the first time, studies of nitriding kinetics of corrosion-resistant steels X15Г12 and X18Н4Г10 in the solid state at temperatures of 1200-1350<sup>0</sup>С were carried out.

*Practical value.* The application of nitriding technology with little and without nickel corrosion-resistant steels in the solid state significantly increases their quality and reduces their cost.

**Keywords:** corrosion-resistant steels, nitriding, kinetics, solid state, research, nitrogen, austenite

Вступ. Азот як легуючий елемент знаходить усе більш широке застосування у виробництві корозійностійких сталей. Найбільш важливим чинником застосування азоту є його здатність стабілізувати аустенітну структуру сталі. Використання азоту дозволяє частково, а в деяких випадках повністю, замінити дефіцитний нікель в немагнітних сталях. Так, за даними [1], 0,15-0,25 % азоту еквівалентні в цьому відношенні 4-5 % нікелю.

Враховуючи високу вартість нікелю, заміна його частини азотом в хромонікелевих корозійностійких сталях і використання там, де це можливо,

безнікелевих хромомарганцевих сталей з азотом є актуальною можливістю знизити собівартість корозійностійких сталей.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Відомо три основних способи введення азоту в сталь [2]:

1. Виплавка сталі в звичайних дугових електричних печах із застосуванням азотованих феросплавів. Цей метод нині – майже єдиний, який вживаний в промислових масштабах. Його основним недоліком є висока вартість азотованих феросплавів, пов'язана, головним чином, з низькою

Пройдак Юрій Сергійович – д.т.н., проф. НМетАУ  
Підгорний Сергій Миколайович - НМетАУ  
Трегубенко Геннадій Миколайович – д.т.н., проф. НМетАУ  
Поляков Георгій Анатолійович - НМетАУ  
Палаш Богдан Валерійович – студент НМетАУ

Proidak Yurii – d.t.s. prof. NmetAU  
Pidhornyi Serhii - NMetAU  
Tregubenko Gennadii – d.t.s., prof. NMetAU  
Polyakov Georgij - NMetAU  
Palash Bohdan – student NMetAU

продуктивністю процесу їх виробництва [3].

2. Виплавка сталі в плазмових печах із застосуванням в якості плазмоутворюючого газу азоту. Відносно висока вартість цього способу робить доцільним його застосування тільки при виплавці особливо високоякісних сталей [4].

Істотним недоліком вказаних методів введення азоту в сталь в процесі її виплавки являється низька пластичність хромомарганценікелевих сталей з азотом в гарячому стані, що значно затрудняє їх обробку тиском і обумовлює високі витратні коефіцієнти на гарячих переділах.

3. Азотування сталі в твердому стані.

Цей метод передбачає введення азоту в сталь після гарячої деформації, тобто виключає загальний недолік перших двох методів [5]. Основним завданням при цьому є відносно рівномірне насичення металу азотом на усю товщину його перерізу до концентрації, що забезпечує чисто аустенітну структуру [6].

Азотування сталі в твердому стані з метою підвищення механічних властивостей поверхні (твердість, зносостійкість і так далі) відомо і широко застосовується з середини 20-х років ХХ століття. Поверхнєве азотування сталі зазвичай проводять при температурах 500-700°C, при цьому глибина насичення складає від 0,1 до 0,8 мм, а середня швидкість азотування - близько 0,01 мм/годину, тобто при усій існуючих режимах азотування швидкість дифузії азоту в сталь мала, тому процес характеризується великою тривалістю і глибина проникнення азоту в сталь незначна.

Цілком зрозуміло, що насичення азотом відносно товстого гарячекатаного передільного металу з вказаною швидкістю не має практичного сенсу і для вирішення цього завдання потрібна розробка інших технологічних умов. Відомостей про висо-

котемпературне аустенізуюче азотування в літературі майже немає, а наявні дані дуже неповні.

Мета і завдання дослідження. Метою справжньої роботи стало дослідження кінетики азотування прокату із мало- та безнікелевих корозійно-стійких сталей на усю товщину для отримання стійкої аустенітної структури.

Матеріали та методи досліджень. В якості матеріалів для проведення досліджень використовували зразки зі сталей Х15Г12 та Х18Н4Г10.

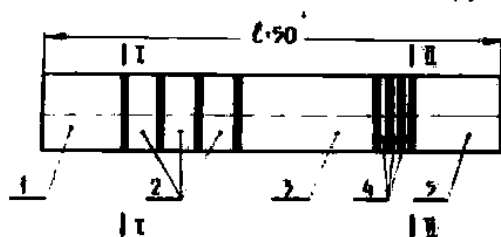
Азотування зразків проводилося у вакуумній печі СШВЛ-3 з вольфрамовим нагрівачем в інтервалі температур 1200-1350°C при витримках від 2-х до 30-ти годин. Температуру заміряли платино-платинородієвою термопарою в алундовом ковпачку. Регулювання температури з точністю до +10°C здійснювали вручну за допомогою ручного регулювання.

Зразки в алундовому тиглі поміщалися в піч, включався форвакуумний насос і проводилося відкачування повітря до тиску  $10^{-1}$  мм рт. ст. Потім включалася піч і після нагріву зразків до температури 700-800°C проводився напуск технічно чистого азоту (99,8 % N<sub>2</sub>) до надмірного тиску 9-11 мм рт. ст., щоб запобігти підсосу повітря в піч і сублімацію марганцю при подальшому нагріві.

В процесі нагріву зразків до заданої температури, тиск азоту підтримувався постійним. Напуск азоту в піч і підтримку його постійного тиску здійснювалося за допомогою натекателю. Час виходу на необхідну температуру зазвичай складав 35-45 хвилин.

Після витримки зразків в атмосфері азоту заданий час, вони охолоджувалися разом з піччю до температури 100-150°C при надмірному тиску 9-11 мм рт. ст. Після витягання зразків з печі від них відбиралися проби для подальшого аналізу.

Схема відбору проб приведена на рис. 1.



1 - Зразок для рентгеноструктурного аналізу; 2 - Стружка на хімічний аналіз; 3 - Пошаровий аналіз; 4 - Проби для аналізу на азот на ексхалографі "Бальцерс"; 5 - Зразок для металографічного аналізу і для аналізу на MAP- 1.

Рисунок 1. Схема відбору проб

Щоб виключити вплив дифузії азоту через торці зразків на результати аналізів, проби для рентгенівського і металографічного досліджень відбиралися з кожного торця зразків на відстані не менше діаметру від краю. Середній вміст азоту визначався в стружці, відібраній по усьому перерізу зразка, тобто виключався вплив нерівномірності розподілу його по діаметру. Пошаровий аналіз металу проводився тільки на зразках ді-

метром 7 мм. Вміст азоту визначали хімічним методом.

Результати дослідження. У роботі було досліджено вплив розмірів зразків тривалості, і температури азотування на розчинність азоту в хромонікелевомарганцевої сталі Х18Н4Г10 і безнікелевої хромомарганцевої сталі Х15Г12, а також визначено оптимальний режим азотування різних по товщині зразків.

При постійній температурі збільшення вмісту азоту в сталі підкоряється параболічному закону:

$$[N] = B\sqrt{\tau} \quad (1)$$

де  $[N]$  - вміст азоту;

$B$  - константа швидкості;

$\tau$  - час ізотермічної витримки, год.

Проте, у зв'язку з тим, що напуск азоту в піч проводився при температурі 700°C, за час виходу на задану температуру (1200-1350°C) сталь вже поглинала деяку кількість азоту. Тому у рівняння (1) необхідно ввести коефіцієнт, що враховує вміст азоту в зразках перед початком ізотермічної витримки. Тоді рівняння (1) матиме вигляд:

$$[N] = A + B\sqrt{\tau} \quad (2)$$

Застосовуючи програмне забезпечення MS «EXCEL» були знайдені коефіцієнти рівнянь для образів різних розмірів і різних температур ізотермічної витримки. Результати обробки експериментальних даних представлені на рис. 2 і 3.

Обговорення результатів. Аналіз даних рисунків 2 та 3 показує, що насичення азотом сталі Х18Н4Г10 протікає з більшою швидкістю, ніж Х15Г12. Це може бути пояснено таким чином. Швидкість насичення сталі азотом описується рівнянням:

$$V_N = \frac{d[N]}{d\tau} = \frac{D_N}{\delta} \cdot \frac{F}{V} ([N]_{пов} - [N]_X) \quad (3)$$

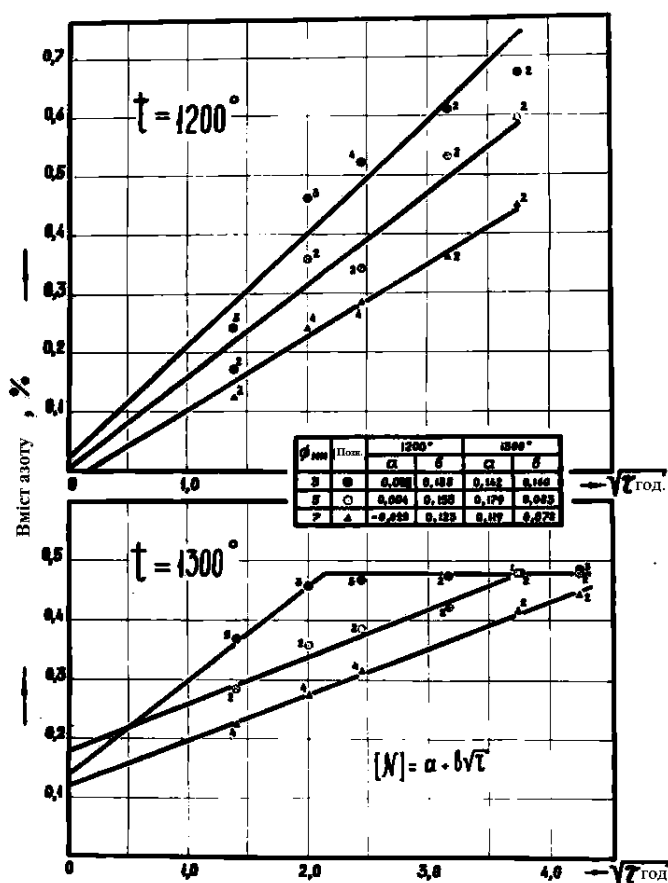


Рисунок 2. Кінетика азотування сталі Х15Г12

Градiєнт концентрацій по перерізу зразка сталі Х18Н4Г10 вище, ніж сталі Х15Г12 завдяки більш високому вмісту азоту на поверхні зразка (рис. 4).

Підвищена розчинність азоту в сталі Х18Н4Г10 в порівнянні із сталлю Х15Г12 пов'язана, мабуть, з більш високим вмістом хрому в першій з них.

Істотний вплив на швидкість дифузії атомів, які розчинені за принципом впровадження, роблять присадки легуючих елементів. При цьому легуючі елементи можуть істотно впливати на метал-розчинник, спотворюючи його кристалічну решітку, а також збільшуючи або зменшуючи енергію

міжатомного зв'язку в твердому розчині, тим самим створюючи умови для прискореної або уповільненої дифузії.

У літературі (наприклад [7]) є ряд робіт про вплив окремих легуючих елементів на дифузiю вуглецю в аустеніті і фериті. Дифузiя азоту вивчена набагато менш детально, чим дифузiя вуглецю, але оскільки азот розчиняється також за принципом впровадження і має близький вуглецю атомний радіус, то можна вважати, що характер впливу окремих легуючих елементів на дифузiю азоту аналогічний їх впливу на дифузiю вуглецю.



Некарбідуювальні елементи, розчиняючись в залізі спотворюють його кристалічну решітку, що призводить до прискорення дифузії вуглецю.

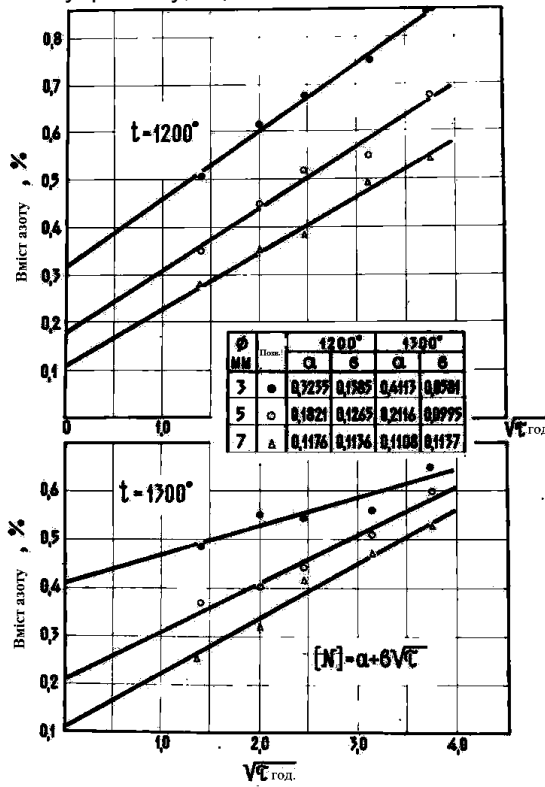


Рисунок 3. Кінетика азотування сталі X18H4Г10

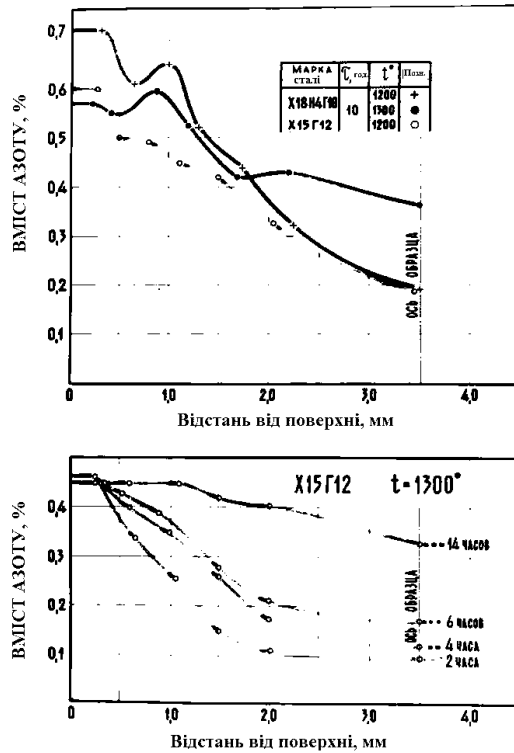


Рисунок 4. Результати пошарового аналізу на азот зразків сталей X18H4Г10 і X15Г12, товщиною (діаметром) 7 мм

Вплив температури, двояко позначається на швидкість процесу і його результати. З одного боку, з ростом температури збільшується коефіцієнт

дифузії азоту, з іншої - зменшується розчинність азоту в аустеніті. Це досить добре ілюструється отриманими даними для сталі X15Г12. Як видно з

рис. 2 при температурі 1300<sup>0</sup>С в зразках товщиною 3 мм рівноважний вміст азоту (0,49 %) досягається вже через 4,5 години ізотермічної витримки, при температурі 1200<sup>0</sup>С навіть 14-годинна витримка (0,7 % N) не приводить до граничного насичення азотом зразків товщиною 3 мм.

З метою визначення термодинамічної залежності розчинності азоту були виконані додаткові експерименти при температурах 1325<sup>0</sup>С і 1350<sup>0</sup>С з тривалістю ізотермічної витримки - 6 годин. Результати обробки цих даних представлені на рис. 5.

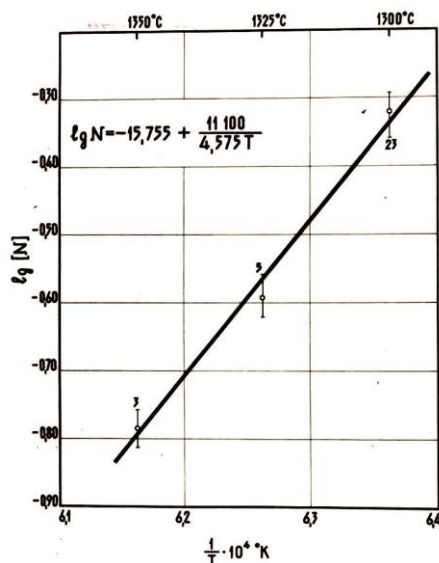


Рисунок 5. Вплив температури на розчинність азоту в сталі X15Г12

З рисунка 5 видно, що з підвищенням температури від 1300<sup>0</sup>С до 1350<sup>0</sup>С розчинність азоту зменшується від 0,48 % до 0,15 %. Таким чином, з ростом температури перепад концентрацій по перерізу зразка зменшується, але зростає коефіцієнт дифузії азоту, який розраховується з наступного виразу:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \tag{5}$$

Співвідношення між цими величинами і визначає складний характер впливу температури на швидкість процесу і, відповідно, пояснює відсутність явного зв'язку між температурою і глибиною шару аустеніту (рис. 6).

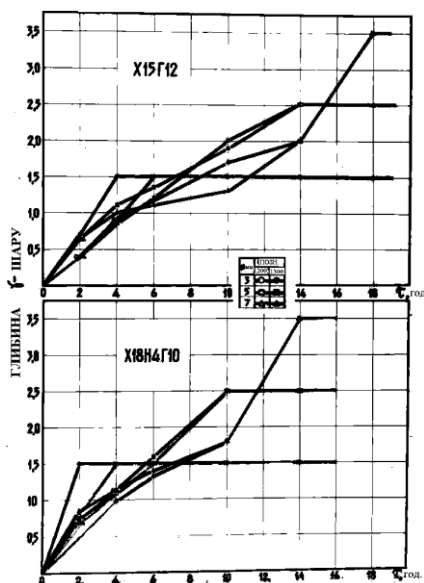


Рисунок 6. Залежність глибини шару аустеніту від тривалості ізотермічної витримки

Прискорення процесу утворення аустеніту при 1300<sup>0</sup>С спостерігається тільки для зразків товщиною 3 мм. Так, при 1300<sup>0</sup>С повна аустенізація зразків товщиною 3 мм сталі X15Г12 відбувається за 4 години ізотермічної витримки, а при 1200<sup>0</sup>С за 6 годин. Для повної аустенізації зразків товщи-

ною 3 мм сталі X18Н4Г10 потрібні відповідно до 2 і 4 години. Швидкість утворення аустеніту на зразках товщиною 5-ти і 7-ми мм в даному температурному інтервалі приблизно однакова, тобто не залежить від температури процесу. Для повної аустенізації зразків товщиною 5 мм сталі X15Г12

потрібна 14-годинна витримка, 7 мм – 16 - годинна витримка, а для зразків товщиною 5 мм із сталі X18H4Г10 - 10 – годинна витримка, 7 мм - 14 - годинна витримка.

Проте, підвищення температури в силу збільшення коефіцієнта дифузії сприяє отриманню більше рівномірного вмісту азоту по перерізу зразка, що ілюструється даними пошарового аналізу зразків товщиною 7 мм сталі X18H4Г10 (рис. 4), азотованих впродовж 10 годин при температурах 1200°C і 1300°C. У зразку, азотованому при 1200°C спостерігається велика нерівномірність в розподілі азоту по перерізу. На поверхні зразка вміст азоту складає 0,72 %, а по осі - 0,19%, перепад концентрації по перерізу - 0,53 %.

Збільшення температури ізотермічної витримки на 100°C призводить до інтенсивного вирівнювання вмісту азоту по перерізу зразка. В цьому випадку перепад концентрацій по перерізу скла-

дає всього 0,21 % (при вмісті азоту на поверхні 0,57 %, а по осі - 0,36 %).

Позитивний вплив температури на результати процесу проявляється в зменшенні середнього граничного вмісту азоту, необхідного для отримання чисто аустенітної структури, що пояснюється більше рівномірним розподілом азоту по перерізу зразків (рис. 7, 8).

Так, для сталі X15Г12 при 1300°C чисто аустенітна структура, незалежно від розмірів зразків, виходить при середньому вмісті азоту 0,45 - 0,47 %, яке нижче, ніж при 1200°C (0,53 - 0,56 %). Для отримання чисто аустенітної структури в сталі X18H4Г10 необхідно мати вміст азоту при 1300°C - 0,49- 0,52%, при 1200°C - 0,55 - 0,61 %. За інших рівних умов середній вміст азоту, необхідний для отримання чисто аустенітної структури для сталі X18H4Г10 дещо більше чим для сталі X15Г12, попри те, що хромовий еквівалент у X18H4Г10 більше.

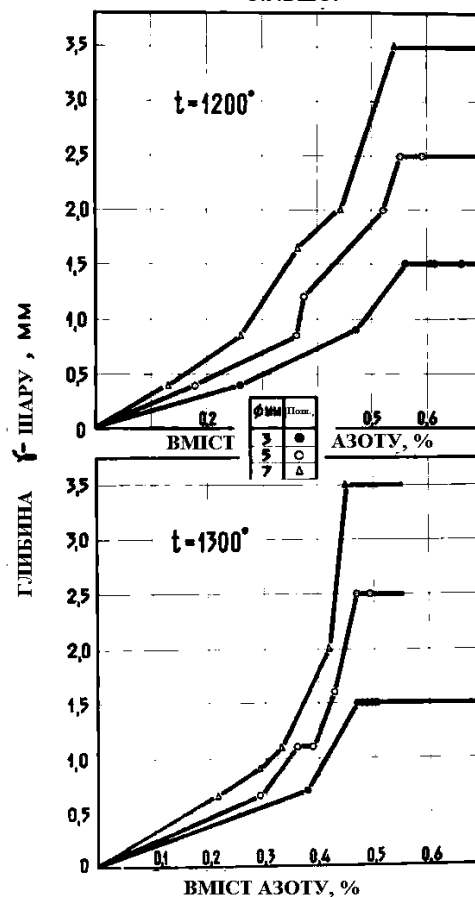


Рисунок 7. Залежність глибини шару аустеніту від вмісту азоту в зразках сталі

Це можна пояснити більшою розчинністю азоту в сталі X18H4Г10. Так, при 1200°C концентрація азоту на поверхні зразка сталі X18H4Г10 дорівнює 0,72%, а сталі X15Г12 - 0,59 %. Вміст азоту в центрі зразків цих сталей однаковий (0,19 % N) (рис. 4).

Таким чином, із-за більшої нерівномірності розподілу азоту по перерізу, середній його вміст необхідний для отримання чисто аустенітної структури, в сталі X18H4Г10 більше.

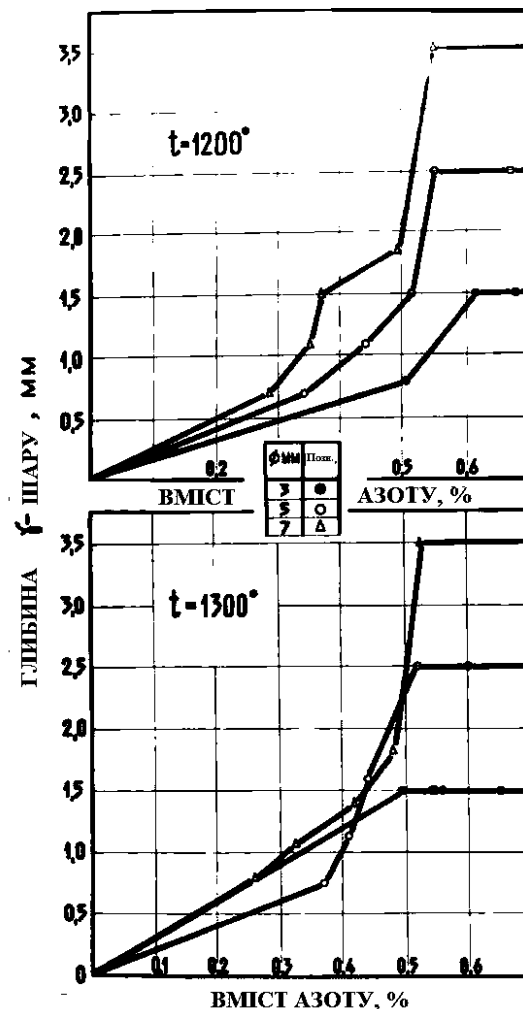


Рисунок 8. Залежність глибини шару аустеніту від вмісту азоту в зразках сталі X15H4Г10

Концентрація азоту на поверхні зразка залежить від хімічного складу сталі і температури процесу. Тривалість ізотермічної витримки не впливає на концентрацію азоту в поверхневому шарі (рис. 4). Збільшення середнього вмісту азоту в зразках зі збільшення часу витримки відбувається за рахунок росту його концентрації в глибині зразків. Таким чином, тривалість ізотермічної витримки робить істотний вплив на рівномірність розподілу азоту по перерізу зразків при постійній температурі, що ілюструється даними пошарового аналізу зразків товщиною (діаметром) 7 мм зі сталі X15Г12, які азотовані при 1300°C (рис. 4).

Перепад концентрації азоту по перерізу зразка, рівний при 2-годинній витримці 0,37% зі збільшенням часу витримки зменшується і при 14 годинах складає усього 0,12%, що не перевищує допустимі межі його вмісту згідно стандартів.

З рисунка 6 видно, що глибина шару аустеніту на зразках товщиною 7мм зі сталі X15Г12 ( $[C] \leq 0,1\%$ ), які азотовані при 1300°C, при 2 - годинній витримці дорівнює 0,65 мм, 4 - годинній витримці дорівнює - 1 мм, 6 - годинній витримці дорівнює - 1,1 мм, 14 - годинній витримці дорівнює - 1,8 мм, при цьому мінімальна кількість азоту, при якому ще отримуємо чисто аустенітну структуру відповідно дорівнює відповідно 0,34%, 0,35%, 0,355%, 0,41% (рис. 4).

Висновки. Результати проведеної роботи свідчать про принципову можливість азотування без і малонікелевих корозійностійких сталей в твердом стані після їх гарячої деформації з відносно невеликою тривалістю процесу при товщині прокату до 7 мм.

#### Бібліографічний опис

1. Пат. 38055 Україна, МПК<sup>7</sup> C22C38/58. Аустенітна корозійностійка сталь / Вінець Ю.С., Трегубенко Г.М. та ін. - № 2000052920; Заявл. 23.05.00; Опубл. 16.02.04, Бюл. № 2.

2. Разработка состава и технологии получения азотсодержащих лигатур на основе отсеков ферросплавного производства / Ю.С. Проїдак, Г.Н. Трегубенко, Г.А. Поляков, С.Н. Подгорный // Сучасні проблеми металургії . - 2016. – 19, №1 – С. 133-140.

3. Modeling the nitrogen absorption by steel bath from nitrogen-containing ferroalloys / Yu.S. Venets, G.N. Tregubenko, M.I. Taras'ev, A.V. Rabinovich // Metallurgicheskay i Gornorudnaya Promyshlennost. – 2000. - №4. – p. 35-38.
4. Лакомский В.И. Легирование жидкого металла азотом из электродуговой плазмы. – Кембридж: International Science publishing, 1999. – 223 с.
5. Трегубенко Г.Н. Возможности производства тонкостенного проката из высокоазотистых коррозионно-стойких сталей / Г.Н. Трегубенко, Ю.Б. Заславский, М.И. Тарасьев, А.В. Рабинович // Сталь. – 1999. - № 8. – С. 61-63.
6. Use of new high-strength corrosion-resistant steels alloys with nitrogen in the manufacture of multilayer bellows / A.V. Rabinovich, Yu.B. Zaslavskii, G.N. Tregubenko et al / Chemical and Petroleum Engineering. – 1993. №6 - p. 30-32.
7. Gavreljuk V.G., Berns H. High nitrogen steels. Structure, properties, manufacture, application. – Springer, 1999. – 300 p.

#### Reference

1. Pat. 38055 Ukraine, IPC7 C22S38 / 58. Austenitic corrosion-resistant steel / Vinets YS, Tregubenko GM etc. - № 2000052920; Application 23.05.00; Publ. 16.02.04, Bull. No. 2.
2. Development of the composition and technology for obtaining nitrogen-containing ligatures based on screenings of ferroalloy production / Yu.S. Проїдак, Г.Н. Трегубенко, Г.А. Polyakov, SN Podgorny // Modern problems of metallurgy. - 2016. - 19, №1 - P. 133-140.
3. Modeling the nitrogen absorption by steel bath from nitrogen-containing ferroalloys / Yu.S. Venets, G.N. Tregubenko, M.I. Taras'ev, A.V. Rabinovich // Metallurgicheskay i Gornorudnaya Promyshlennost. – 2000. - No. 4. – p. 35-38.
4. Lakomsky V.I. Alloying liquid metal with nitrogen from an electric arc plasma. - Cambridge: International Science publishing, 1999. - 223 p.
5. Tregubenko G.N. Possibilities for the production of thin-walled rolled products from high-nitrogen corrosion-resistant steels / G.N. Tregubenko, Yu.B. Zaslavsky, M.I. Tarasyev, A.V. Rabinovich // Steel. - 1999. - No. 8. - S. 61-63.
6. Use of new high-strength corrosion-resistant steels alloys with nitrogen in the manufacture of multilayer bellows / A.V. Rabinovich, Yu.B. Zaslavskii, G.N. Tregubenko et al / Chemical and Petroleum Engineering. – 1993. - No.6 - p. 30-32.
7. Gavreljuk V.G., Berns H. High nitrogen steels. Structure, properties, manufacture, application. – Springer, 1999. – 300 p.

УДК 669.162:66.042.17

<https://doi.org/10.34185/tpm.2.2021.04>

Селегей А.М., Мішалкін А.П., Безшкуненко О.Г.

## Аналіз технологічних параметрів доменної плавки для розробки прогнозних моделей розрахунку техніко-економічних показників процесу.

Selegej A., Mishalkin A., Bezshkurenko O.

## Analysis of technological parameters of blast furnace smelting for the development of predictive models for calculating technical and economic indicators of the process.

**Мета.** Визначити основні технологічні параметри на підставі яких має ґрунтуватися прогнозна методика розрахунку техніко-економічних показників доменної плавки.

**Методика.** Розглянуто фізико-хімічні та технологічні закономірності доменного процесу, що впливають на техніко-економічні параметри плавки. Показано, що температурний інтервал 600-1000°C слід вибирати у разі розробки прогнозних моделей доменного процесу при аналізі відновлювальних процесів з урахуванням теплового балансу.

**Результати.** Визначені температурні інтервали для аналізу фізико-хімічних процесів, що впливають на техніко-економічні показники доменної плавки. Обґрунтовані припущення для аналізу Проаналізовано теплові умови ефективного протікання відновних процесів та їх вплив на технологічні показники доменної плавки.

**Наукова новизна.** Розроблено аналітичне підґрунтя для отримання прогнозних моделей визначення зміни техніко-економічних показників доменної плавки. Встановлено, що найбільший вплив на протікання відновних реакцій має саме розподіл матеріалів у «сухий» зоні доменної печі.

**Практична значимість.** Отримані аналітичні дані дають змогу розробити ефективну модель прогнозування зміни техніко-економічних показників доменної плавки на основі даних про хімічний склад колошникового газу та його розподілу вздовж радіуса колошника печі.

Вважається загальновідомим, що поліпшення параметрів газодинаміки «сухої зони» доменної печі позитивно позначається на техніко-економічних показниках плавки. Однак більшість дослідників про зміну роботи печі судять лише на підставі порівняльного аналізу показників вмісту відновлювальних газів по радіусу колошника. Такий підхід раціональний з точки зору аналізу технологічних факторів, однак не дає можливості отримати прогнозовану зміну техніко-економічних показників (продуктивності, витрати коксу і т.д.) доменної плавки на конкретній печі. В сьогоденні умовах на більшості металургійних підприємств України на перший план висувуються питання економічної ефективності, зниження витрат на сировину і енергоносії.

Підвищення ефективності технології виробництва чавуну в доменній печі можливо за рахунок проведення заходів, що дозволяють підвищити якість залізрудних матеріалів (агломерату та обкотишів) і коксу шляхом його спеціальної підготовки за фракційним складом і реакційної здатності [1,2].

### Характеристика фізико-хімічних і теплових особливостей процесів в доменній печі

Профілі більшості доменних печей, хоча вони і побудовані за типовими проектами, в основному, ДІПОМЕЗУ і ін. проектними інститутами, розраховані для умов плавки, які можуть істотно змінюватися.

Зміна мінералогії, гранулометрії, фізико-хімічних властивостей мінеральної сировини і палива, які мають істотний, іноді визначальний вплив на хід доменної плавки, привів до висновку про те, що більш раціонально проектувати і будувати печі з урахуванням саме цих факторів.

На підставі цього факту слід зазначити, що модель прогнозування зміни техніко-економічних показників доменної плавки, що розроблена на прикладі якоїсь однієї печі, може бути використана для більшості доменних печей.

Нижче, для прикладу, наведені конструктивні розміри доменної печі 2000 м<sup>3</sup>, на якій були проведені дослідження впливу способу завантаження шихтових матеріалів на склад колошникового газу і інші показники роботи печі.

Корисний об'єм печі, м<sup>3</sup> - 2000; висота повна (Нп), мм - 32358; висота корисна (Н0), мм - 29400 - висота печі від підошви чавунної льотки до нижньої кромки великого конуса засипного апарату або лотка БЗП в опущеному стані; висота горна (hg), мм - 3600; висота заплічок (hз), мм 3000; висота распара (hp), мм - 1700; висота шахти (hш), мм -18200; висота колошника (h к), мм - 2900; висота «мертвого шару», мм - 1101; діаметр горна (dr), мм - 9750; діаметр распара (D), мм - 10900; діаметр колошника (d к), мм - 7300. Піч обладнана розподільчо-засипним апаратом з односхилим обертовим лотком-жолобом, що змінює кут нахилу.

В умовах ведення доменної плавки взаємодії

фізико-хімічних, теплових, газодинамічних та інших процесів, керованих ззовні, призводять до трансформації речового складу і властивостей вихідної шихти в рідкий чавун заданого складу і температури. Ці процеси відбуваються в умовах зміни теплового стану і складу вихідної шихти на різних ділянках робочого простору доменної печі, які визначаються особливостями реагування газового потоку, що піднімається з компонентами навколишньої шихти: передачею фізичної теплоти від газу, склад якого формується за рахунок течії реакцій в системі C - O і опором шихти потоку газу, який визначає в кінцевому підсумку ступінь використання його фізичної і хімічної енергії.

На нашу думку, процес трансформації фізико-хімічних властивостей і складу шихти доцільно розглядати на основі аналізу ефектів синергетичного характеру, які утворюються всередині досліджуваної системи або процесу з встановленням їх джерел і способів контролю і управління ними в заданому напрямку. Узагальнена оцінка їх ефективності, мабуть, може бути проведена за результатами використання окислювально-відновного і теплового потенціалів досліджуваної системи.

У доменній плавці результат досягається, в основному, за рахунок реалізації відновлювальних і теплових процесів у шарі шихти з досягненням ефектів, в основному синергетичного характеру. Їх джерелом є окислювальна зона, в якій в умовах надлишку відновника утворюється газ CO з високим відновним і тепловим потенціалом. Надалі при проходженні через стовп шихти заданої газопроникності витрачається потенціал хімічної і теплової енергії CO. Під поняттям хімічного потенціалу слід розуміти енергію, що виділяється при протіканні хімічних реакцій. Під тепловим – тепло, що переноситься газом через товщу стовпа доменної шихти. Для умов доменної печі важливим завданням є створення умов, що забезпечують більш повне використання хімічної складової, а, з огляду на ендотермічний характер основних реакцій відновлення елементів з оксидних матеріалів шихти –, теплової складової потенціалу корисних властивостей CO.

Повнота використання відновного потенціалу, а також фізичної теплоти газу CO, що утворюється при взаємодії нагрітого повітряного дуття з вуглицем коксу в окислювальній зоні горна, залежить від багатьох чинників: фізико-хімічних властивостей компонентів шихти, що змінюються під впливом нагріву при її сході, фракційного складу компонентів шихти, температури дуття, витрати коксу і співвідношення коксу/ природний газ при використанні газу, а також в значній мірі від газопроникності стовпа шихтових матеріалів. Ці фактори визначають стабільність перебігу фізико-хімічних процесів і особливості ходу печі. Так, зменшення витрат коксу, збільшення частки дрібних фракцій погіршує газопроникність шихти. Важливим інструментом створення раціональної газопроникності є обґрунтований вибір схеми завантаження шихтових матеріалів на колошнику, яка визначає їх розподіл по

перетину і висоті печі. При цьому необхідно враховувати зміни в кількості горнового газу і температурі в окислювальній зоні горна.

#### **Аналітичне обґрунтування значень температурного інтервалу досліджуваної зони при визначенні впливу способу завантаження на показники доменної плавки**

Вибір температурної зони дослідження фізико-хімічних процесів заснований на тому, що в інтервалі температур 600 ÷ 1000 °C відбувається відновлення оксидів шихти газом CO, інтенсивність якого у великій мірі залежить від стабільності умов газопроникності сформованого шару, тобто, від раціонального розподілу компонентів шихти, яка завантажуються. Відповідно до даних, наведених в [3,4] температура близько 900 °C досягається на відстані від рівня засипу близько 12м, а температура близько 600 °C - на відстані близько 2 м. При величині загального падіння температури на досліджуваній ділянці, який становить 400 °C перепад температури на 1 м висоти досліджуваної зони становить близько  $(900 - 600)/12 = \sim 30$  °C. У цій зоні, протяжність якої становить ~ 10 м, протікають з максимальною швидкістю реакції непрямого відновлення оксидів заліза і з мінімальною - реакції прямого відновлення заліза, кремнію та марганцю з їх оксидів. Ще одним фактором правомірності вибору для досліджень зазначеного температурного інтервалу є те, що на відповідній ділянці доменної печі різниця в температурах висхідного потоку CO і навколишньої шихти мінімальна, в порівнянні з іншими ділянками - під і над обраною для дослідження ділянкою шихтових матеріалів [3].

Авторами досліджень теплової боку доменного процесу, результати яких наведені в [5,6], по висоті стовпа шихтових матеріалів встановлено наявність двох ділянок уповільненого теплообміну, які, на їхню думку, утворюються в результаті дії хімічних реакцій з позитивною ентальпією - ендотермічних, які відбирають на своє розвиток частину фізичної теплоти у відновного газу.

Основним джерелом CO<sub>2</sub> є реакції непрямого відновлення оксидів заліза, інтенсивний розвиток яких відбувається в інтервалі температур 600 ÷ 900 °C. Певний вплив на кінцевий склад колошникового газу вносить реакція розпаду CO з утворенням сажистого вуглецю і CO<sub>2</sub>. Цілком обґрунтованим, особливо при проведенні спрощених розрахунків по визначенню впливу на технологічні параметри доменного процесу газодинамічних умов, представляється використання в якості визначального параметра вмісту в колошниковому газі CO<sub>2</sub> або параметра (CO/CO<sub>2</sub>) після встановлення їх зв'язку у вигляді функціональної залежності CO<sub>2</sub> від CO, що враховує фізико-хімічні особливості доменного процесу.

Недоліком прямого відновлення елементів з їх оксидів є те, що ці реакції ендотермічні, що вимагають витрат теплової енергії і, відповідно, додаткової витрати коксу. Крім цього, збільшення ступеня прямого відновлення оксидів призводить до

зменшення кількості коксу у дуттєвих фурмах, тобто знижується прихід тепла в горні, тим самим погіршуючи тепловий баланс плавки. Реакції ж непрямого відновлення не вимагають витрат тепла. Однак непряме відновлення, яке протікає без витрат теплоти, вимагає значно більшої витрати вуглецю, необхідного для утворення необхідної кількості відновного газу, ніж пряме.

Фактичні значення ступеня прямого відновлення на печах, що працюють без застосування природного газу або мазуту, зазвичай вище оптимальних (> 40%). У зв'язку з цим необхідно вживати всіх заходів для поліпшення відновлення шихти газами, тобто за рахунок створення умов, які призводять до збільшення ступеня використання фізичної і хімічної теплоти CO [7]. Роль прямого відновлення зводиться, в основному, до визначення кількості вуглецю, необхідного для нагрівання і відновлення заліза. Незначна поверхня контакту твердих фаз (оксиду і вуглецю коксу) обмежує їх помітний розвиток в зонах без рідких фаз (шлаковій).

Незважаючи на значну кількість досліджень, дискусії з питань про оптимальне співвідношення прямого і непрямого відновлення оксидів заліза в умовах доменної плавки тривають.

Невизначеність зкладами в сумарний ефект відновлення індивідуальних вкладів від реалізації на окремих по висоті печі ділянках шихтових матеріалів реакцій непрямого і прямого відновлення, є причиною подальших досліджень, спрямованих на підвищення ефективності доменного процесу.

Виходячи з наведених особливостей процесів на характерних ділянках по висоті доменної печі необхідно відзначити, що зміна способу завантаження певним чином має впливати на розподіл шихтових матеріалів і, відповідно, газопроникність стовпа шихтових матеріалів. Ці фактори, в свою чергу, визначають ступінь використання потенціалу корисних властивостей CO - його теплової та хімічної енергії.

Відсутність якої-небудь значущої кореляції (функціональної залежності) між вмістом в газах CO<sub>2</sub>, зміна якого ( $\Delta$ CO<sub>2</sub>) становить близько 5% [8,9] і CO, зміст якого в умовах зміни газопроникності стовпа шихтових матеріалів практично не змінюється ( $\Delta$ CO = 0,4%) [8,9] при зміні способу завантаження шихти, ймовірно, може бути пояснено такими причинами.

У верхніх горизонтах шахти в інтервалі температур 200 ÷ 600 °C на свіжовідновлених частинках заліза відбувається реакція розкладання CO з утворенням C і CO<sub>2</sub> і виділенням значної кількості теплової енергії. Це призводить при зниженні вмісту CO до відповідного підвищення в газах вмісту CO<sub>2</sub>. Тому при вирішенні поставленого в роботі завдання відповідно, розподілу шихтових матеріалів у доменній печі на основі використання даних про склад колошникових газів обрано такі умови і прийнято ряд нижченаведених припущень.

1. Як об'єкт відновлення обрана зона печі з температурою 600 - 900 °C, де інтенсифікуються, в

основному, реакції непрямого відновлення оксидів заліза і мінімізовано розвиток реакцій розкладання CO та перебіг відновлення оксидів кремнію і марганцю за прямим чи непрямым механізмом.

2. Розрахунок можливого збільшення рудного навантаження ґрунтується на використанні даних про вміст газоподібного продукту відновлення оксидів заліза - CO<sub>2</sub> в колошниковому газі при зміні способу розподілу шихтових матеріалів.

3. Виключення реакцій непрямого і прямого відновлення кремнію і марганцю з їх оксидів (SiO<sub>2</sub> і MnO) обґрунтовано термодинамічною заборонаю їх перебігу в інтервалі температур дослідження. Зазначені реакції можуть протікати за механізмом прямого відновлення при більш високих температурах (> 1500 °C), а основна частина кремнію і марганцю відновлюється з (SiO<sub>2</sub>), в основному, при проходженні крапель шлаку в горні між шматками коксу.

4. Розрахунки основних показників процесу виробляти з використанням реакції непрямого відновлення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> монооксидом вуглецю для умов повного відібрання кисню з утворенням Fe і CO<sub>2</sub>.

5. Зважаючи на відсутність будь-якої кореляційної (функціональної) зв'язку між змістами CO і CO<sub>2</sub> в колошниковому газі і незначною відмінністю вмісту CO при зміні розподілу шихти розрахунки можливого збільшення рудного навантаження, зниження витрати коксу і інші показники процесу розраховували по фактичній зміні (збільшенні) змісту в газах CO<sub>2</sub> при зміні способу завантаження шихти.

6. Оцінка теплового стану об'єкта дослідження проводилася на основі розрахунку питомої теплопродуктивності (або теплоспоживання) досліджуваних реакцій в заданому інтервалі температур.

Підтвердженням доцільності обраного для дослідження впливу способу завантаження температурного інтервалу по висоті доменної печі є і встановлене в роботах [10-12] S-образний розподіл температур по висоті доменної печі.

Розробці алгоритмів керування доменним процесом з використанням даних про склад і температуру колошникового газу присвячено багато досліджень. Практична можливість реалізації цієї ідеї обґрунтована ще в роботі [13]. На думку авторів [14] проблеми з реалізацією управління ходом доменної плавки по зміні складу колошникового газу пов'язані з використанням газоаналізаторів, що дають значну похибку при вимірюванні вмісту CO і CO<sub>2</sub> (до 2,5%). За даними цього дослідження зміна суми (CO + CO<sub>2</sub>) колошникового газу на 1% викликає зміну температури рідкого чавуну на випусках на 50 – 60 °C, а температури дуття для компенсації зазначеного відхилення такого ж порядку 60 - 80 °C. Автори взяли, на нашу думку не цілком обґрунтовано, що зміна складу колошникового газу (CO і CO<sub>2</sub>) характеризує тільки зміна ступеня прямого і непрямого відновлення. В роботі [14] в якості головного чинника для встановлення впливу складу колошникового газу на особливості тепло-



вого боку доменного процесу ними була використана величина суми ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ). На нашу думку, цей фактор тільки побічно впливає на основні показники процесу і не може бути використаний для ефективного вирішення поставленого завдання - управління процесами в доменній печі. До того ж, використовувати суму або відношення змісту газу - відновлювача до змісту газу - продукту відновних реакцій без встановлення їх взаємозв'язку у вигляді функціональної залежності, що відображає фізико-хімічні особливості процесів з їх участю, може привести до некоректних висновків.

Величина залишкового вмісту  $\text{CO}$  в колошниковому газі залежить від умов транспорту газу в шарі шихтових матеріалів, які визначаються способом завантаження і розподілу матеріалів, тобто, газопроникністю шару. Цей параметр в кінцевому підсумку і визначає повноту використання потенціалу відновлювальних та теплових властивостей  $\text{CO}$ . Величина ж вмісту  $\text{CO}_2$  є сумою продуктів різних реакцій, як екзотермічних так ендотермічних, які реалізуються в умовах доменної плавки в інтервалі температур 200 - 1250 °С.

#### Оцінка теплового боку процесів в шарі шихтових матеріалів доменної печі

Вперше математична модель теплового балансу доменної печі, що описує теплофізичні і хімікофізичні процеси доменної плавки була запропонована проф. Б.І. Китаєвим в 1944 р [15]. Детальний опис цієї моделі показано в роботах [16-18]. Аналізуючи процес зміни теплоємності потоків газу і шихти по висоті доменної печі, проф. Б.І. Китаєв створив теорію теплообміну при доменній плавці, основні положення якої зводяться до наступних постулатів.

1. Тепловіддача від газу-теплоносія до шихти відбувається за двома сходами теплообміну: нижній і верхній. Існує зона уповільненого теплообміну, що розділяє нижню і верхню зони теплообміну. Температурний градієнт по висоті зони уповільненого теплообміну досягає мінімального значення.

2. Теплові процеси в кожній із ступенів теплообміну автономні і характеризується великим розходженням у співвідношеннях теплоємностей потоків газу і шихти. Зони активного теплообміну відокремлені зоною уповільненої теплообміну, для них характерно відношення теплоємностей потоків, близьким до 1. Нижній щабель теплообміну має  $W_{\text{ш}} > W_{\text{г}}$ , тобто  $m > 1,0$ . А верхня ступінь  $W_{\text{ш}} < W_{\text{г}}$ , тобто  $m < 1,0$ .

3. Теплообмін в доменній печі вважається завершеним, це підтверджується наявністю зони уповільненої теплообміну. У цій зоні теплоємності потоків шихти і газу зближуються так, що  $W_{\text{ш}} \approx W_{\text{г}}$ ,  $m \approx 1$ .

Загально визнано, що теплообмін між потоками шихтових матеріалів і газів в доменній печі здійснюється послідовно в двох зонах (верхній і нижній), розділених зоною уповільненої теплообміну - "холостою" зоною [14]. При цьому всі інші процеси (відновлення, шлакоутворення і ін.) в цих характе-

рних зонах не припиняються, а зміна співвідношення теплоємностей потоків в доменній печі призводить до зміни температур по висоті печі, представленою на рис. 1 [19].

В роботі [20] при розрахунку маси вуглецю, газифікованого вуглекислим газом по реакції Будуара автори вказують на те, що ступінь реалізації даної реакції залежить від температури шихти і температури газового потоку. Також зазначено, що з помітною швидкістю ця реакція починає протікати при температурах вище 800 °С, тобто в середніх і нижніх горизонтах доменної печі.

Аналогічний висновок міститься і в роботі [20]. Авторі посилаються на те, що процес відновлення істотно змінюється, в разі коли шихта опускається до горизонтів з температурою 900-1000 °С, відзначаючи, що в цій зоні доменної печі продукт відновлення ( $\text{CO}_2$ ) починає взаємодіяти з вуглецем палива по реакції (1): в сторону утворення  $\text{CO}$ , поглинаючи на свій розвиток близько 2970 кДж / кг Fe.

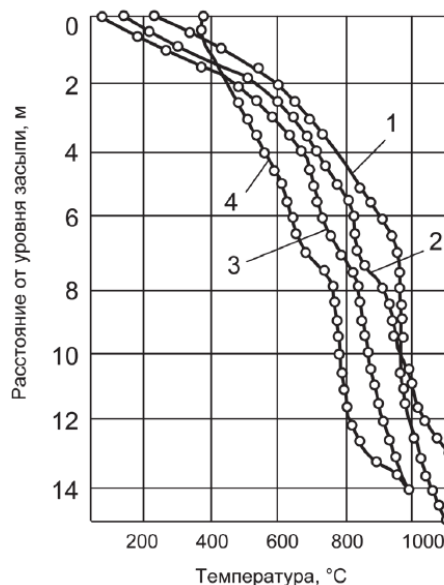


Рис.1. Зміна температури газу по висоті доменної печі при плавці окатишів, офлюсованих вапняком - 1, доломітом - 2; марганцевий - 3 і агломерату - 4.

При збільшенні швидкості протікання цієї реакції в нижній, високотемпературній частині доменної печі при в інтервалі температур 1100-1200 °С інтенсифікується реакція прямого відновлення FeO до Fe з поглинанням на свій розвиток близько 2726 кДж / кг Fe. Таким чином, ця реакція реалізується через послідовно - паралельний перебіг реакцій непрямого відновлення FeO оксидом вуглецю та газифікації вуглецю коксу діоксидом вуглецю, інтенсивність розвитку якої є визначальною при переході від механізму непрямого відновлення до прямого.

Дані про зміст  $\text{CO}_2$  на різних горизонтах доменних печей, тобто при різній температурі процесу

[20], свідчать про те, що в нижньому і середньому горизонтах (800 ÷ 1100 °С) концентрація CO<sub>2</sub> більше, ніж це відповідає реакції Будуара (C (тв) + CO<sub>2</sub> (газ) = 2 CO (газ)).

Автори пояснюють встановлений факт інтенсивним накопиченням CO<sub>2</sub> за рахунок інтенсифікації реакцій «непрямого» відновлення. У цих умовах, як було зазначено вище, реакція газифікації вуглецю коксу загасає. У верхніх горизонтах концентрація CO<sub>2</sub> також значно менше рівноважної, що може бути пояснено незначним розвитком реакції Будуара при температурах менше 800 °С з практичним її припиненням, що призводить до того, що газ виходить з печі в незміненому складі. Якщо врахувати, що за даними цього дослідження не більше 20% маси утвореного CO<sub>2</sub> витрачається на газифікацію вуглецю, то його кінцевий вміст у відхідних з печі газах повинен знизитися приблизно на 3-4%. Зміна ж вмісту CO при зміні способу завантаження [8] становить всього близько 0,4% для обраних в якості найгіршого та найкращого варіантів розподілення матеріалів на колошнику. Це мабуть і є причиною відсутності значущої кореляції між вмістами CO та CO<sub>2</sub> в [8].

На рис. 2 і 3 наведена зміна складу газу по висоті і перетинах, а також розподіл температур в доменній печі.

Згідно рис. 2 горновий газ, що формується в зоні і на горизонті фурм у міру просування вгору по висоті печі до колошника змінює свій склад і температуру внаслідок хімічних процесів і теплообміну з матеріалами, що опускаються. За перетинах печі, починаючи з распара, виявляються максимуми вмістів CO<sub>2</sub> на деякій відстані від стін печі. Вони відповідають ділянкам переважного розміщення залізородної частини шихти.

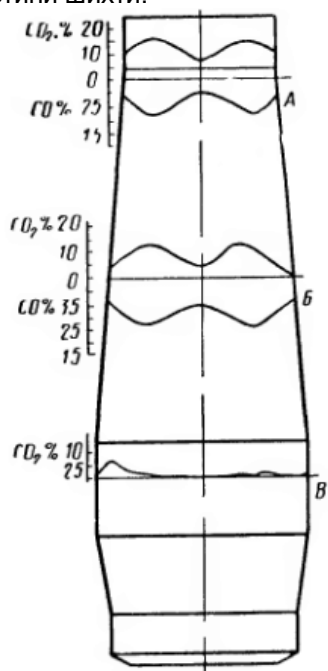


Рис. 2. Зміна складу газу по висоті і перетинах доменної печі.

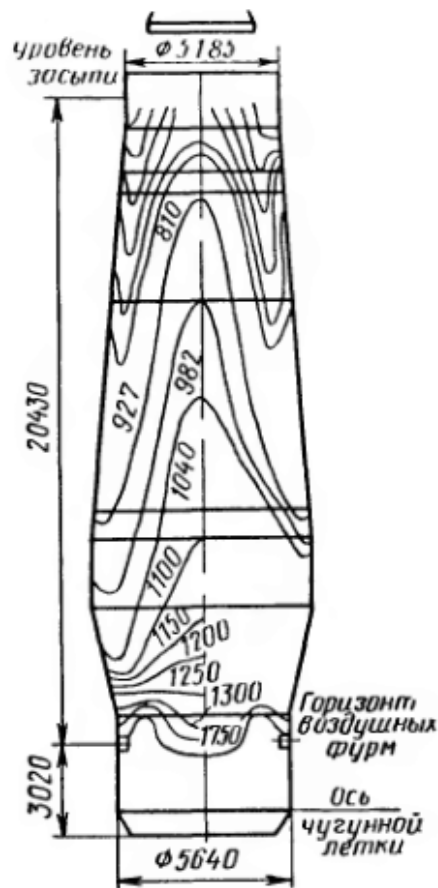


Рис. 3. Температурне поле доменної печі.

Мінімальний вміст CO<sub>2</sub> відзначається біля стін печі, де проходить велика кількість газу. Внаслідок підвищених швидкостей руху і меншої кількості залізородних матеріалів на цих ділянках, газ з меншою повнотою бере участь у взаємодії з оксидами заліза по реакціях непрямого відновлення. У напрямку до осі печі вміст CO<sub>2</sub> в газі також знижується через зменшення рудного навантаження на цих ділянках. Область печі ближче до її осі виявляється більш проникною для газів, які проводять тут меншу відновну роботу.

Максимум вмістів CO<sub>2</sub> в деякому віддаленні від стін печі характеризує розвиток периферійного потоку газу в печі. Зазвичай він повинен знаходитися на відстані не більше 1/3 радіусу колошника від стін. При наближенні максимуму CO<sub>2</sub> до стін можливо ущільнення і навіть прилипання матеріалів, при віддаленні його від стін периферійний потік стає надмірно розвиненим.

Згідно з існуючими поглядами на механіку руху сипучих тіл (до яких відноситься кокс), над випускними отворами (фурмена зона) формується квазітор розпушення, що утворюється еліпсоїдами розпушення над зонами горіння [21]. На думку професора В. К. Грузинова, бажано поєднання гребеня матеріалів на колошнику печі з великою віссю квазітора розпушення. В цьому випадку відбувається завантаження дрібних фракцій шихти на вертикаль зони розпушених матеріалів, що покращує газодинамічні характеристики стовпа шихти в печі.

Крім того, газ прямує в ділянки більшої концентрації рудних матеріалів, покращуючи ступінь використання відновлювачів [20,22,23].

Виходячи з даних, наведених на рис. 5.2 і 5.3, можна вважати, що доменна піч є досить досконалим тепловим агрегатом. Зниження температури газового потоку по її висоті з 1300 °С на рівні фурм до 400-200°С на виході з колошника свідчить про досягнення високих рівнів передачі теплової енергії від її джерела до шихтових матеріалів.

На підставі аналітичного огляду даних про тепловий стан печі, який визначається взаємодією великої кількості реакцій, як екзотермічних так і

ендотермічних, слід пам'ятати, що склад колошникового газу, що залишає піч, тісно пов'язаний з витратою коксу, розвитком прямого і непрямого відновлення, та іншими властивостями залізородної частини шихти, вдуванням природного газу або інших видів палива через фурми, вмістом кисню в дутті.

Таким чином, зміна температури по висоті і претинах доменної печі, як і склад газів, пов'язане з розподілом матеріалів, що опускаються, складом і якістю шихти і характеристиками дуття.

#### Бібліографічний опис

1. Теоретические и экспериментальные основы подготовки кокса к доменной плавке / А. Л. Подкорытов, А. М. Кузнецов, Е. Н. Дымченко и др. // *Металлург*. – 2009. – № 6. – С. 34-37.
2. Исследование процесса получения и эффективность применения коксового орешка в доменной плавке / Д. В. Горин, А. В. Храпко, А. В. Кузин, Н. В. Голухин // *Металлургические процессы и оборудование*. – 2011. – № 3. – С. 10-16.
3. Бабарыкин Н.Н. Влияние восстановительных процессов на теплообмен в доменной печи/ Н.Н. Бабарыкин // *Сталь* –1981. –№ 3. – С. 5-9
4. Свер Е. Ольсен, Марет Тангстад, Тор Линдстад. Производство марганцевых ферро-сплавов (Пер. с англ.) – Trondheim: SINTEF and Tapir Academic Press, 2007. – 235 с.
5. Китаев, Б.И. Теплообмен в доменной печи / Б.И. Китаев, Ю.Г. Ярошенко, Б.Д. Лазарев. – Москва: *Металлургия*, 1966. – 355 с.
6. Китаев Б.И. Теплотехника доменного процесса /Б.И. Китаев, Ю.Г. Ярошенко, Е.Л. Суханов, Ю.Н. Овчинников, В.С. Швыдкий – Москва: *Металлургия*, 1978. – 248 с.
7. Воскобойников В. Г., Кудрин В. А., Якушев А. М. «Общая металлургия». – М.: *Металлургия*, 2005.
8. А.с. 1266863 СССР. М. Клз. С21В 5/00. Способ ведения доменной плавки / В.Н. Ковшов, И.Й. Дышлевич, Н.В. Терещенко, В.М. Бондарь, В.А. Петренко, В.В. Тарановский, А.Я. Ткач, В.П. Грищенко, (СССР) – №3713678/22-02; заявл. 26.03.84, опубл. 30.10.86. Бюл. № 40.
9. Товаровский И.Г. Аналитическое исследование процессов доменной плавки: монография / И. Г. Товаровский, В. И. Большаков, А. Е. Меркулов. - Д. : Экономика, 2011. - 205 с.
10. Ярошенко Ю.Г. Эволюция схем теплообмена в доменной печи / Ю.Г.Ярошенко, Н.А.Спирин, В.С.Швыдкий, Я.М.Гордон, В.В.Лавров. // *Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия*. 2016;59(8):523-530.
11. Теплотехника доменного процесса: монография/ Б.И. Китаев, Ю.Г.Ярошенко, Е.Л. Суханов и др.– М.: *Металлургия*, 1978. – 248 с.
12. Китаев, Б.И. Управление доменным процессом / Б.И. Китаев – Свердловск: УПИ – 1984. – 94 с.
13. Похвиснев А.Н. Управление доменным процессом по изменению состава колошникового газа // *Теория и практика металлургии*.—1939.— №8.—С.15–19
14. Полянский Г.А. Математическая модель контроля и прогнозирования хода доменного процесса / Г.А. Полянский, В.И. Набока, А.П. Фоменко, Н.В. Крутас // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр.* — Дніпропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2008. — Вип. 16. — С. 361-371.
15. Kitaev B.I. The schema of heat exchange in a the blast furnace and the preporation of ores for melting // *Stal'* 7-8, 1944.
16. Гиммельфарб А.А., Ефименко Г.Г. Автоматическое управление доменным процессом. – М.: *Металлургия*, 1969.– 309с
17. Тараканов А.К. О рациональных технологических принципах построения алгоритмов управления тепловым режимом доменной плавки // *Известия вузов. Черная металлургия*.—1987.— С.134–138.
18. Тараканов А.К. Развитие теоретических основ и промышленная реализация новых методов управления технологическим режимом доменной плавки. Дисс. докт. техн. наук.– Днепропетровск, 1991.
19. Бабарыкин Н.Н., Марсуверский Б.А., Новиков В.С. Свойства окатышей ССГОК и их поведение в доменной печи // *Производство чугуна*. Вып. 4. Свердловск: УПИ, 1978. С. 66–79.
20. Китаев, Б.И. Управление доменным процессом / Б.И. Китаев – Свердловск: УПИ – 1984. – 94 с.

21. Камкіна Л.В., Надточій А.А., Анкудінов Р.В., Бабенко О.В. Системи технологій промисловості. Частина 1: Конспект лекцій (російською мовою). – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2014. – 53 с.
22. Каплун Л.И. Устройство и проектирование доменных печей: / Л.И.Каплун, А. В. Малыгин, О. П. Онорин, А. В. Пархачев // учебное пособие –Екатеринбург : УрФУ, 2016. – 219с.
23. Абрамин Г. В. Новая концепция загрузки доменной печи / Г. В. Абрамин, Б. М. Боранбаев, А. В. Кошельников, Д. А. Янковский // Сталь. 1999. № 3. С. 1□3.

#### Reference

1. Teoreticheskie i eksperimental'nye osnovy podgotovki koksa k domennoj plavke / A. L. Pod-korytov, A. M. Kuznecov, E. N. Dymchenko i dr. // Metallurg . – 2009. – № 6. – S. 34-37.
2. Issledovanie processa polucheniya i effektivnost' primeneniya koksovogo oreshka v domen-noj plavke / D. V. Gorin, A. V. Hrapko, A. V. Kuzin, N. V. Goluhin // Metallurgicheskie processy i oborudovanie. – 2011. – № 3.– S. 10-16.
3. Babarykin N.N. Vliyanie vosstanovitel'nyh processov na teploobmen v domennoj pechi/ N.N Babarykin //Stal' –1981. –№ 3. – S. 5-9
4. Sver E. Ol'sen, Maret Tangstad, Tor Lindstad. Proizvodstvo margancevyh ferro-splavov (Per. s angl.) – Trondheim: SINTEF and Tapir Academic Press, 2007. – 235 s.
5. Kitaev, B.I. Teploobmen v domennoj pechi / B.I. Kitaev, YU.G. YAroshenko, B.D. Lazarev. –Moskva: Metallurgiya, 1966. – 355 s.
6. Kitaev B.I. Teplotekhnika domennogo processa /B.I. Kitaev, YU.G. YAroshenko, E.L. Suhanov, YU.N. Ovchinnikov, V.S. SHvydkij – Moskva: Metallurgiya, 1978. – 248 s.
7. Voskoboynikov V. G., Kudrin V. A., YAkushev A. M. «Obshchaya metallurgiya». – M.: Metallurgiya, 2005.
8. A.s. 1266863 SSSR. M. KI3. C21B 5/00. Sposob vedeniya domennoj plavki / V.N. Kovshov, I.J. Dyshlevich, N.V. Tereshchenko, V.M. Bondar', V.A. Petrenko, V.V. Taranovskij, A.YA. Tkach, V.P. Grishchenko, (SSSR) – №3713678/22-02; zayavl. 26.03.84, opubl. 30.10.86. Byul. № 40.
9. Tovarovskij I.G. Analiticheskoe issledovanie processov domennoj plavki: monografiya / I. G. Tovarovskij, V. I. Bol'shakov, A. E. Merkulov. - D. : Ekonomika, 2011. - 205 s.
10. YAroshenko YU.G. Evolyuciya skhem teploobmena v domennoj pechi / YU.G.YAroshenko, N.A.Spirin, V.S.SHvydkij, YA.M.Gordon, V.V.Lavrov. // Izvestiya Vysshih Uchebnyh Zavedenij. SHernaya Me-tallurgiya. 2016;59(8):523-530.
11. Teplotekhnika domennogo processa: monografiya/ B.I. Kitaev, YU.G.YAroshenko, E.L. Suhanov i dr.– M.: Metallurgiya, 1978. – 248 s.
12. Kitaev, B.I. Upravlenie domennym processom / B.I. Kitaev – Sverdlovsk: UPI – 1984. – 94 s.
13. Pohvisnev A.N. Upravlenie domennym processom po izmeneniyu sostava koloshnikovogo gaza // Teoriya i praktika metallurgii.—1939.— №8.—S.15–19
14. Polyanskij G.A. Matematicheskaya model' kontrolya i prognozirovaniya hoda domennogo processa / G.A. Polyanskij, V.I. Naboka, A.P. Fomenko, N.V. Krutas // Fundamental'nye i prikladnye problemy chernoj metallurgii: Sb. nauchn. tr. — Dnipropetrovs'k.: ICHM NAN Ukraïni, 2008. — Vip. 16. — S. 361-371.
15. Kitaev B.I. The schema of heat exchange in a the blast furnace and the preperation of ores for melting // Stal' 7-8, 1944.
16. Gimmel'farb A.A., Efimenko G.G. Avtomaticheskoe upravlenie domennym processom. – M.: Metallurgiya, 1969.– 309s
17. Tarakanov A.K. O racional'nyh tekhnologicheskikh principah postroeniya algoritmov upravleniya teplovym rezhimom domennoj plavki // Izvestiya vuzov. SHernaya metallurgiya.–1987.–S.134–138.
18. Tarakanov A.K. Razvitie teoreticheskikh osnov i promyshlennaya realizaciya novykh metodov upravleniya tekhnologicheskim rezhimom domennoj plavki. Diss. dokt. tekhn. nauk.– Dnepropetrovsk,1991.
19. Babarykin N.N., Marsuverskij B.A., Novikov V.S. Svoystva okatyshej SSGOK i ih povedenie v domennoj pechi // Proizvodstvo chuguna. Vyp. 4. Sverdlovsk: UPI, 1978. S. 66–79.
20. Kitaev, B.I. Upravlenie domennym processom / B.I. Kitaev – Sverdlovsk: UPI – 1984. – 94 s.
21. Kamkina L.V., Nadtochij A.A., Ankudinov R.V., Babenko O.V. Sistemi tekhnologij promislovosti. SHastina 1: Konspekt lekciy (rosijs'koyu movoyu). – Dnipropetrovs'k: NMetAU, 2014. – 53 s.
22. Kaplun L.I. Ustrojstvo i projektirovanie domennyh pechej: / L.I.Kaplun, A. V. Malygin, O. P. Onorin, A. V. Parhachev // uchebnoe posobie –Ekateryburg : UrFU, 2016. – 219s.
23. Abramyn G. V. Novaya koncepciya zagruzki domennoj pechi / G. V. Abramyn, B. M. Boranbaev, A. V. Koshel'nikov, D. A. YAnkovskij // Stal'. 1999. № 3. S. 1□3.

УДК 621.742.486

<https://doi.org/10.34185/tpm.2.2021.05>

Солоненко Л.І., Реп'ях С.І., Узлов К.І., Білий О.П., Усенко Р.В.

## Вибиваємість з виливків піщано-рідкоскляних стрижнів, що структуровані паро-мікрохвильовим затвердінням

Solonenko L.I., Repiakh S.I., Uzlov K.I., Bilyi O.P., Usenko R.V.

### Sand-sodium-silicate rods structured by steam-microwave solidification knockout from castings

**Мета досліджень** – встановити вплив температури попереднього нагрівання та вмісту рідкого скла в піщано-рідкоскляних сумішах, що структуровані за ПМЗ-процесом на роботу їх руйнування під дією ударного навантаження.

**Методика.** У роботі використовували кварцовий пісок марки  $1K_2O_2O_2$ , воду, натрієве рідке скло з питомою щільністю  $1,42...1,44 \text{ г/см}^3$  і силікатним модулем  $2,8...3,0$ . Структурування сумішей проводили в мікрохвильовій печі з випромінюванням частотою  $2,45 \text{ ГГц}$  і потужністю магнетрона  $0,9 \text{ кВт}$ . Термічну обробку зразків проводили в лабораторній печі опору в інтервалі температур від  $100$  до  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  з ізотермічною витримкою зразка при заданій температурі впродовж  $45...50$  хв. Роботу вибивання зразків розраховували за методикою ЦНДІТМАШ. Руйнування зразків структурованих сумішей за ПМЗ-процесом проводили на лабораторному коп-рі марки 5033А. Структуру зразків досліджували на оптичному мікроскопі при збільшенні  $\times 100$ .

**Результати.** Зі збільшенням температури попереднього нагріву робота вибивання піщано-рідкоскляних сумішей структурованих в паро-мікрохвильовій середовищі за способом ПМЗ, що містять від  $0,5$  до  $2,5 \%$  рідкого скла з модулем  $2,8...3,0$  знижується за експонентною залежністю і при температурі попереднього нагріву від  $800$  до  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , практично, стає рівною нулю. Робота вибивання сумішей, попередньо нагрітих до  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , не перевищує  $20 \text{ Дж}$ . З цього випливає, що такі стрижні або їх окремі частини можуть бути видалені з виливків ударно-вібраційним способом навіть із сплавів на основі міді та алюмінію. Вибивання стрижнів або їх частин, у яких після контакту з залитим в ливарну форму розплавом температура не перевищила  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , рекомендовано здійснювати шляхом занурення вилітків в воду.

**Наукова новизна.** Структурування формувальних і стрижневих сумішей в паро-мікрохвильовому середовищі вирішує проблему вибивання піщано-рідкоскляних сумішей, що містять рідкого скла до  $2,5\%$ , з виливків з більшості ливарних сплавів, що використовують в промисловості.

**Практична значущість.** Результати досліджень будуть корисні при розробці технологій та обладнання, призначених для видалення піщано-рідкоскляних стрижнів та форм, що структуровані за ПМЗ-процесом.

**Ключові слова:** робота вибивання, піщано-рідкоскляна суміш, паро-мікрохвильове затвердіння, рідке скло, силікат натрію, стрижень, ливарна форма.

**Purpose.** Influence of preheating temperature and sodium silicate solute content in sand-sodium-silicate mixtures structured by SMS-process on their destruction work under knock loading action has been established.

**Methodology.** Quartz sand brand  $1K_2O_2O_2$ , water, sodium silicate solute with specific gravity of  $1.42...1.44 \text{ g/cm}^3$  and silicate modulus of  $2.8...3.0$  have been used in this work. Mixtures structuring has been realized in microwave furnace with frequency of  $2.45 \text{ GHz}$  and magnetron power of  $0.9 \text{ kW}$ . Samples heat treatment has been performed in laboratory resistance furnace in temperature range from  $100$  to  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  with sample isothermal tempering at fixed temperature for  $45...50$  minutes. Samples knockout work has been calculated according to CNIITMASH method. Samples of structured by SMS-process mixtures destruction has been performed on laboratory impact machine brand 5033A. Samples structure has been examined on optical microscope at 100-times magnification.

**Results.** With preheating temperature increasing sand-sodium-silicate mixtures structured in steam-microwave environment by SMS-method, containing from  $0.5$  to  $2.5\%$  sodium silicate solute with modulus of  $2.8...3.0$ , knockout work decreases exponentially. At preheating temperature from  $800$  to  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  it becomes practically zero. Mixtures, preheated to  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , knockout work does not exceed  $20 \text{ J}$ . It follows that such rods or their individual parts can be removed from castings by shock-vibration method, even from copper and aluminum based alloys. Knockout the rods or their parts, in which after contact with poured into mold melt temperature did not exceed  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , has been recommended to carry out by castings immersing in water.

**Scientific originality.** Mold and core mixtures structuring in steam-microwave environment solves the problem of sand-sodium-silicate mixtures, containing sodium silicate solute up to  $2.5\%$ , knockout from castings for most foundry alloys used in industry.

**Practical value.** Investigation results will be useful for removal of sand-sodium-silicate rods and molds, structured by the SMS-process, technologies and equipment development.

**Keywords:** knockout work, sand-sodium-silicate mixture, steam-microwave solidification, sodium silicate solute, sodium silicate, rod, casting mold.

**Вступ.** На сьогодні з числа екологічно безпечних сполучних матеріалів з великотоннажним характером їх виробництва, що використовують для виготовлення ливарних форм та стрижнів (ЛФС) є

натрієве рідке скло (РС). Тим не менш, відсутність комплексного вирішення питань вибиваємість піщано-рідкоскляних сумішей (ПРС) з виливків, недостатність технологічності структурованих ПРС,

Солоненко Людмила Ігорівна – к.т.н., доц. НМетАУ  
Реп'ях Сергій Іванович – д.т.н., НМетАУ  
Узлов Костянтин Іванович – д.т.н., проф. НМетАУ  
Білий Олександр Петрович – к.т.н., доц. НМетАУ  
Усенко Руслан Вікторович – к.т.н., доц. НМетАУ

Solonenko Lydmila – c.t.s. NmetAU  
Repiakh Serhii – d.t.s. NmetAU  
Uzlov Kostiantyn – d.t.s. NmetAU  
Bilyi Oleksandr – c.t.s. NmetAU  
Usenko Ruslan – c.t.s. NmetAU

невирішеність задач їх утилізації та суттєвого зниження енергоємності і водозатратності процесу регенерації їх кварцового піску стримує поширення РС в цьому напрямку.

Рідке скло – розчинна у воді хімічно метастабільна система  $m\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ , яка, як правило, в ливарних технологіях твердіє за результатом:

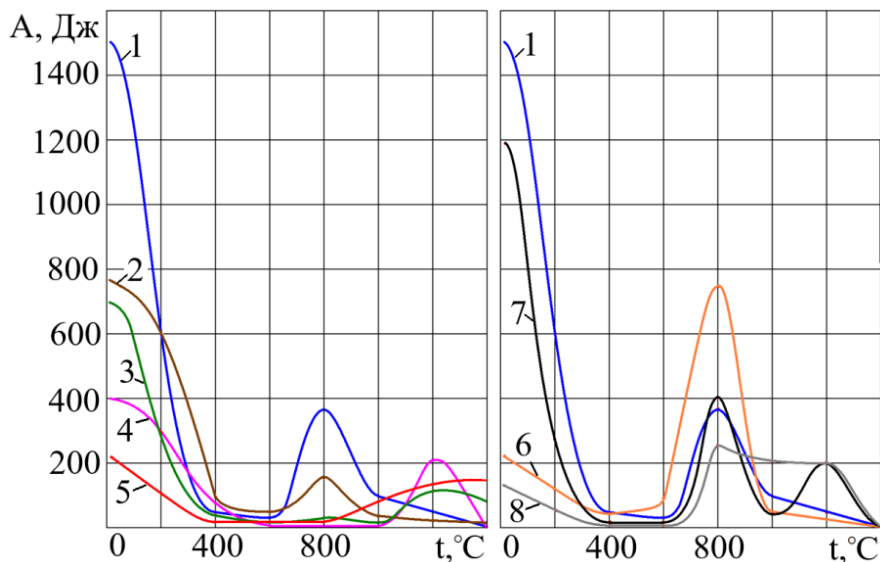
- підвищення його силікатного модуля шляхом проведення хімічних реакцій гідроокису натрію від РС з будь-яким газоподібним ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), рідкими (ацетат етиленгліколю і т.п.) або твердим (речовини, що містять оксид кальцію або магнію) хімічним реагентом;

- дегідратації (сушіння на повітря, радіацією, конвекцією або комбінованими способами).

З точки зору регенерації або утилізації напрямку структуривання ПРС за рахунок проходження хімічних реакцій не є перспективним. Причина цього полягає в тому, що в результаті такого способу затвердіння в сумішах виникають нові хімічні речовини нерозчинні у воді. В результаті цього значно зростають витрати не тільки на процес регенерації кварцового піску сумішей, але і на їх утилізацію.

Теплова обробка з підводом тепла ззовні (конвективна, радіаційна або комбінована) дозволяє отримувати ЛФС з ПРС з достатньо високим рівнем властивостей, екологічної безпеки і санітарно-гігієнічних умов виробництва. Для підвищення міцності та технологічних властивостей ЛФС в ПРС додають їдкий натр і прожарену каолінову глину, гідролізу смолу, розчин полістиролу в толуолі [1...3], для поліпшення вибивання і збільшення міцності в якості додаткового компонента вводять відхід целюлозно-паперового виробництва [4, 5], для поліпшення вибивання та підвищення газопроникності в суміш додають гранульоване деревне волокно, розпушений папір спільно з їдким натром [6, 7] і т.п.

Використання таких технологічних добавок (ТД) є достатньо ефективним вирішення проблеми по зниженню роботи вибивання стрижнів з виливків. Про це, наприклад, свідчать залежності роботи вибивання ПРС висушених при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  з різними ТД від температури їх попереднього нагріву, що надано на рис. 1 та побудованих за даними роботи [8].



- 1 – ПРС без ТД; 2 – ПРС з 7 % шамоту; 3 – ПРС з 1,1 % крейди;  
4 – ПРС з 3 % глини; 5 – ПРС з 0,5 %  $\text{MgO}$ ; 6 – ПРС з мочевиною;  
7 – ПРС з 2 % розчину бітуму в уайт-спіриті; 8 – ПРС з 2 % деревної муки [8]

Рисунок 1–Залежність роботи вибивання ПРС з 5% РС і 1%  $\text{NaOH}$ , висушених при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , від температури попереднього нагрівання і виду ТД

Аналіз ходу залежностей на рис. 1 показує, що використання ТД дозволяє вирішити проблему зменшення роботи вибивання ПРС. При цьому, застосування ТД повинно носити адресний характер, оскільки збільшення роботи вибивання при нагріванні ПРС при температурах понад  $600\text{ }^\circ\text{C}$  для ряду ТД часто є неприпустимим при литті виливків з певних сплавів і товщиною стінок. Крім цього, не зрозуміле значне зменшення роботи вибивання ПРС при їх повторному (після сушіння при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) нагріванні до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ускладнена вибиваємість з виливків стрижнів з ПРС – одна з проблем формоутворення, якій присвячено значне число публікацій і винаходів [9...11 і ін.]. Ускладнена вибиваємість (висока робота руйнування) ПРС зумовлена розплавленням при  $800\text{...}900\text{ }^\circ\text{C}$  дегідратованого силікату натрію в суміші від РС за рахунок теплоти залитого в форму розплаву [10]. Перехід силікату натрію під дією температури в рідкий стан, в свою чергу, призводить до часткового розчинення в ньому поверхневого шару зерен кварцового піску. В кінцевому рахунку



це не тільки підвищує адгезійну складову міцності манжет з силікату натрію до частинок кварцового піску в ПРС, але і сприяє появі шару осклованої маси на поверхні вилівка, яка на відмінність від використаного в ПРС силікату натрію відрізняється хімічним складом, підвищеним силікатним модулем та, відповідно, фізичними властивостями.

Зменшення кількості РС в ПРС до 3% значно знижує товщину такого осклованого шару і, практично, вирішує проблему вибиваємості структурованих ПРС з виливків [12]. Однак зі зниженням вмісту РС зменшується і міцність ПРС, що негативно позначається як на механічних, технологічних та експлуатаційних властивостях ЛФС, так і на якості виливків.

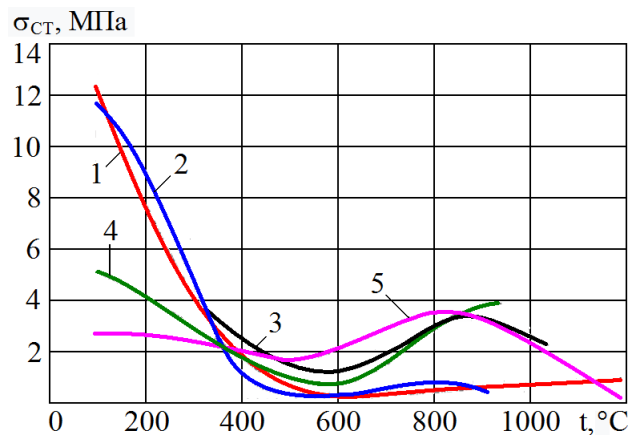
**Аналіз літературних даних та постановка проблеми.** Одним зі шляхів вирішення проблеми вибиваємості ПРС є їх дегідратація в полі мікрохвильового випромінювання з одночасним зниженням вмісту РС до 1,5...3,5% (за масою) та підвищенням первинної міцності за рахунок змочування кварцового піску 0,5% води перед введенням в нього РС при приготуванні ПРС [13...15].

При цьому, за даними [16], міцність ПРС, які структуровані мікрохвильовим випромінюванням залежить від кількості РС в суміші і потужності мікрохвильового випромінювання. Зокрема, зі зни-

женням вмісту РС в ПРС від 5,0% до 1,5% межа міцності ПРС, що структурована за результатом сушки мікрохвильовим випромінюванням, при розтягуванні знижується з 3,5...3,0 МПа до 1,0 МПа. При цьому ПРС з вмістом 1,5% РС незалежно від потужності мікрохвильового випромінювання характеризується стабільною величиною міцності при розтягуванні і дорівнює 1 МПа.

Автори [16] зазначають, що зі збільшенням вмісту РС в ПРС (більше 1,5%) необхідно підвищити потужність мікрохвильового випромінювання з 270 Вт до мінімум 450 Вт. В іншому випадку такі ПРС не структуруються. Найбільшу міцність ПРС набуває після сушки в мікрохвильовому полі потужністю від 450 Вт до 630 Вт при кількості в суміші РС менш 3,5%. Найбільш стабільною міцністю характеризуються ПРС з вмістом РС від 1,5% до 2,5%.

Відмінною рисою ПРС, структурованих мікрохвильовим випромінюванням, від загальноприйнятих в ливарних цехах способів затвердіння РС в ПРС є низька робота вибивання після їх попереднього нагрівання більше 500 °С, про що, зокрема, свідчать залежності залишкової міцності ПРС на стиск при кімнатній температурі від температури їх попереднього нагріву, представлені на рис. 2.



1 – сушка в мікрохвильовому випромінюванні (вміст РС 2,5% з силікатним модулем 2,50); 2 – сушка в мікрохвильовому випромінюванні (вміст РС 3,0% з силікатним модулем 2,75); 3 – затвердіння РС під дією рідкого ефіру Flodur 1 (вміст РС 2,5% з силікатним модулем 2,00); 4 – затвердіння РС, модифіковано рідким ефіром Flodur 1 (вміст РС 2,5% з силікатним модулем 2,04); 5 – затвердіння РС під дією вуглекислого газу (CO<sub>2</sub>-процес).

Рисунок 2–Вплив температури попереднього нагріву ПРС на їх залишкову міцність на стиск при кімнатній температурі [16]

За результатами експериментальних досліджень М. Стахович з співавторами відзначає, що робота вибивання ПРС, що були висушені мікрохвильовим випромінюванням, хоча і нижче ніж за іншими способами сушіння, але залежить від структури та ступеня бездефектності міжзеренних манжет силікату натрію і, відповідно, від характеру їх руйнування [22]. При цьому, адгезійний механізм руйнування міжзеренних манжет притаманний для

ПРС, які попередньо були нагріті до 100...750 °C. При 750 °C відбувається перехід механізму руйнування ПРС від адгезійного до когезійного, який зберігається аж до 900 °C. При температурі попереднього нагрівання понад 900 °C, відбувається часткове плавлення силікату натрію і його розтікання по поверхні зерен суміші.

Слід зазначити, що на відміну від традиційно застосовуваних у ливарних цехах стрижневих

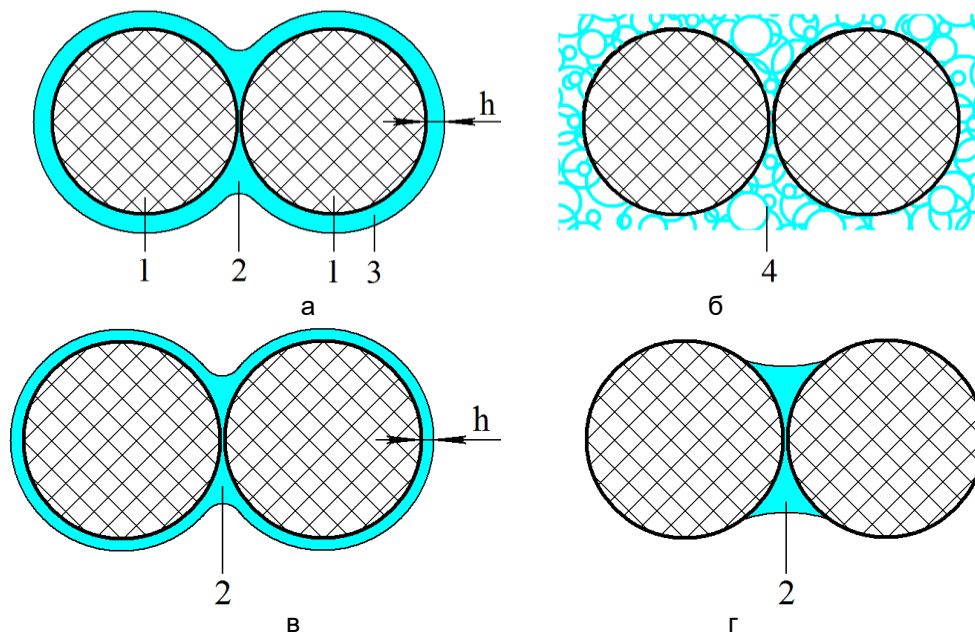
ящиків з металевих сплавів, дерева, епоксидної смоли з наповнювачем і т.п., в якості матеріалу оснащення для обробки ПРС мікрохвильовим випромінюванням автори роботи [17] рекомендують використовувати як нові, так і відпрацьовані тefлони. Це зумовлено тим, що ці матеріали мають кращі з досліджених матеріалів діелектричні властивості і, відповідно, найменший коефіцієнт втрат потужності мікрохвильового випромінювання. Менш придатний для цих виробів є пенополітрафторетілен. Не рекомендовано для такого оснащення використовувати композиційний матеріал на основі епоксидної смоли і бавовняної тканини.

**Постановка проблеми.** Основним недоліком ПРС є висока залишкова міцність, що підвищує трудоемність або робить неможливим вибивання стрижнів з виливків, сплав яких має невисоку твердість чи надзвичайно високу крихкість. Існуючі способи по поліпшенню вибиваємості за рахунок

застосування різних ТД органічного походження не дозволяють у повній мірі вирішити цю проблему.

Одним з перспективних сучасних напрямків комплексного вирішення проблеми зменшення роботи вибивання та утилізації відходів ЛФС з ПРС – є спосіб паро-мікрохвильового затвердіння (ПМЗ-процес) ПРС [18]. Принциповою відмінністю ПМЗ-процесу від відомих способів є використання в складі суміші виключно піску і сполучного матеріалу (немодифікованого РС) без будь-яких ТД, його затвердіння дегідратацією в паро-мікрохвильовому середовищі та переважно «адресний» розподіл сполучного матеріалу в міжзереному просторі ПРС.

Для пояснення, на рис. 3 представлені елементарні схеми розподілу сполучного матеріалу між двома частинками в ПРС для різних способів структуривання ПРС.



*а* – сушка конвективна або радіаційна, хімічна обробка РС (великий вміст РС в ПРС); *б* – сушка мікрохвильовим випромінюванням або інтенсивна конвективна чи радіаційна сушка (великий вміст РС в ПРС); *в* – сушка конвективна або радіаційна, хімічна обробка РС, сушка мікрохвильовим випромінюванням (малий вміст РС в ПРС); *г* – структуривання за ПМЗ- процесом (малий вміст РС в ПРС); 1 – піщинка; 2 – манжета з сполучного матеріалу між піщинками; 3 – шар сполучного матеріалу на піщинці; 4 – сполучний матеріал у вигляді піни

Рисунок 3– Схема розподілу сполучного матеріалу за «традиційними» способами

Як впливає з рис. 3,а,в при «традиційних» способах структуривання ПРС сполучний матеріал розташовується як на поверхні зерен піску, так і в місцях їх контакту між собою. При цьому, зі зменшенням вмісту в ПРС кількості РС знижується не тільки його товщина на поверхні піщинок (*h*), але і діаметр міжзеренних манжет, що призводить до зниження міцності структурированої ПРС. Така схема розподілу сполучного матеріалу обумовлена як його

високою здатністю змочувати поверхні піщинок, так і високою в'язкістю в рідкому стані. У випадках, коли сушку ПРС проводять при інтенсивному нагріванні, РС в каналах ПРС спінюється і структура такої структурированої ПРС набуває вигляду за схемою рис. 3,б.

В той же час, при структуриванні суміші за ПМЗ- процесом сполучний матеріал переважно розміщується в манжетах (див. рис. 3,г). Причиною тако-



го характеру розміщення сполучного матеріалу є його висока рідкорухливість і низька питома щільність, які він набуває під час структурування суміші. Тобто при ПМЗ-процесі практично весь сполучний матеріал з поверхні піщинки під дією капілярних сил переміщується в міжзеренний простір. Як результат – при меншій кількості сполучного матеріалу суміш набуває високу міцність і не потребує використання будь яких ТД або хімічних реагентів.

Тим не менш на сьогодні не досліджено вплив ПМЗ-процесу на вибиваємість ПРС після їх попереднього нагрівання до високих температур.

**Мета і завдання досліджень.** Мета досліджень – встановити вплив температури попереднього нагрівання ПРС та вмісту РС в ПРС, що структуровані за ПМЗ-процесом на роботу їх руйнування під дією ударного навантаження. Завдання досліджень – дослідити вплив мікрохвильового випромінювання на структуру ПРС, в якій РС знаходиться в рідкому стані та визначити закономірності впливу вмісту РС в ПРС та температури попереднього нагріву на величину роботи вибивання ПРС, структурованих за ПМЗ-процесом.

**Матеріали та методи дослідження.** У роботі використовували кварцовий пісок марки  $1K_2O_2O_2$ , воду, натрієве РС з питомою щільністю  $1,42...1,44 \text{ г/см}^3$  і силікатним модулем  $2,8...3,0$ . Структурування сумішей проводили в мікрохвильовій печі з випромінюванням частотою  $2,45 \text{ ГГц}$  і потужністю магнетрона  $0,9 \text{ кВт}$ . Тривалість обробки суміші –  $240 \pm 5 \text{ с}$ . Виготовлення зразків за ПМЗ-процесом здійснювали в поліпропіленових склянках з розмірами внутрішньої порожнини  $\varnothing 50 \times 60 \text{ мм}$  та масою  $1 \text{ г}$  води в водяному заряді, у якості основи якого використовували пінополіуретан. Испити проводили на зразках з розмірами  $\varnothing 50 \times 40 \text{ мм}$ . Термічну обробку зразків проводили в лабораторній печі опору в інтервалі температур від  $100$  до  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  з ізотермічною витримкою зразка при заданій температурі впродовж  $45...50 \text{ хв}$ . Роботу вибивання зразків розраховували за методикою ЦНДІТМАШ з використанням формули, Дж [19]:

$$A = a \cdot n, \quad (1)$$

де  $a$  – робота одного удару копра (для стандартного копра  $a = 3,09 \text{ Дж}$ );  $n$  – кількість ударів копра, необхідне для видалення стрижня з обойми.

Ущільнення свіжовиготовленої ПРС з  $1,0...3,5\%$  РС та руйнування зразків структурованих сумішей за ПМЗ-процесом проводили на лабораторному копрі марки 5033А. Ущільнення свіжовиготовленої ПРС проводили в металевій обоймі шляхом 3-х ударів вантажу лабораторного копра. В дослідженнях по роботі вибивання використовували сталевий пробійник  $\varnothing 16 \text{ мм}$  з кутом загострення торця  $60^\circ$ . Структуру зразків досліджували на оптичному мікроскопі при збільшенні  $\times 100$ .

**Результати досліджень.** Досліджуючи вплив тривалості мікрохвильової обробки на властивості ПРС автори роботи [20] встановили, що для забезпечення стабільності властивостей структурованої суміші тривалість її мікрохвильової обробки повинна бути не менше  $240 \text{ с}$ . З цього, в даних дослідження сушки мікрохвильовим випромінюванням свіжоприготованих ПРС проводили протягом  $240 \text{ с}$ . Структура свіжовиготовленої ПРС після обробки мікрохвильовим випромінюванням при вмісті РС від  $1,0\%$  до  $3,5\%$  (за масою) надана на рис. 4.

З аналізу зображень на рис. 4 витікає, що структура зразків ПРС зі свіжовиготовленої суміші при вмісті РС  $1\%$  та  $1,5\%$  (див. рис. 4,а,б) являє собою зерна кварцового піску плакованих РС, які з'єднані між собою манжетами з силікату натрію, та характеризується наявністю міжзеренних капілярних каналів. При вмісті РС від  $1,5$  до  $2,5\%$  (див. рис. 4,в,г) в структурі структурованої ПРС з'являються ознаки присутності пінних осередків силікату натрію. При вмісті РС більше  $2,5\%$  (див. рис. 4,д) простір між зернами кварцового піску починають заповнювати піноподібні осередки силікату натрію і зникати манжети, які при вмісті  $3,5\%$  РС (див. рис. 4,е) практично повністю зникають, а капілярний простір ПРС повністю заповнюється піноподібним силікатом натрію.

Залежність роботи вибивання ПРС, структурованої за ПМЗ-процесом з  $0,5\%$ ,  $1,5\%$  і  $2,5\%$  РС, від температури її попереднього нагріву надано на рис. 5.

З аналізу ходу залежностей на рис. 5 витікає, що при температурах попереднього нагрівання менше  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  робота вибивання ПРС, структурованої за ПМЗ-процесом, підвищується як зі зменшенням температури попереднього нагрівання, так і з збільшенням вмісту РС в ПРС.

**Обговорення результатів.** З аналізу зображень структур на рис. 4 випливає, що найбільш однорідними структурами, де силікат натрію зосереджений в манжетах у вигляді щільного однорідного за структурою матеріалу, володіють ПРС, які структуровані з свіжовиготовленого стану і містять РС від  $1,5\%$  до  $2,5\%$ . Мабуть з цієї причини, як було зазначено вище, найбільшу міцність мають ПРС з вмістом РС від  $1,5\%$  до  $2,5\%$ . При цьому, зниження міцності ПРС, структурованих з свіжовиготовленого стану, зі збільшенням вмісту РС більш  $2,5\%$ , вочевидь, пов'язано з спінюванням РС і затвердінням цієї піни під час мікрохвильової сушки ПРС.

На відміну від ПРС, що висушені мікрохвильовим випромінюванням в свіжовиготовленому стані, ПРС, що структуровані за ПМЗ-процесом, не мають пінних структур силікату натрію. Тому міцність ПРС, що структуровані за ПМЗ-процесом, монотонно зростає зі збільшенням в неї РС, яку було витрачено на плакування кварцового піску.

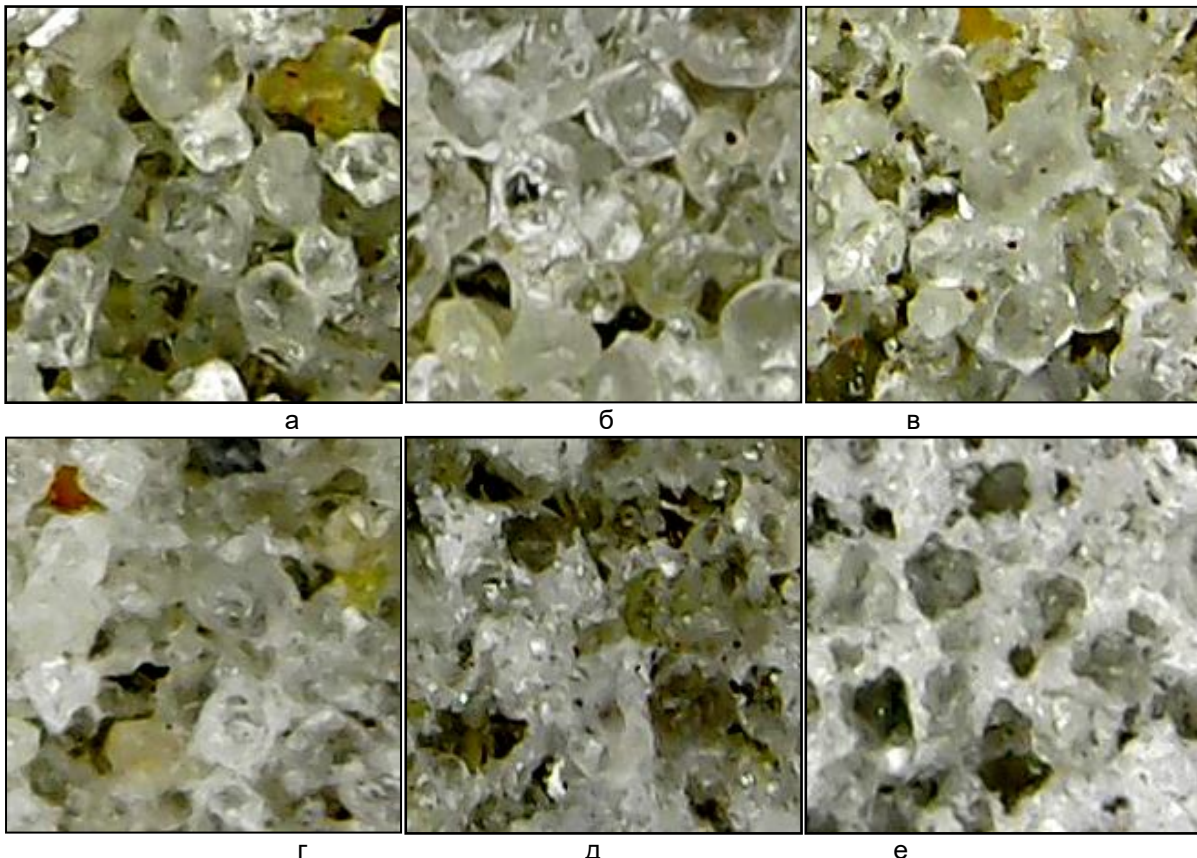


Рисунок 4– Структура свіжовиготовленої ПРС після обробки мікрохвильовим випромінюванням при вмісті РС (за масою): а – 1,0%; б – 1,5%; в – 2,0%; г – 2,5%; д – 3,0%; е – 3,5%

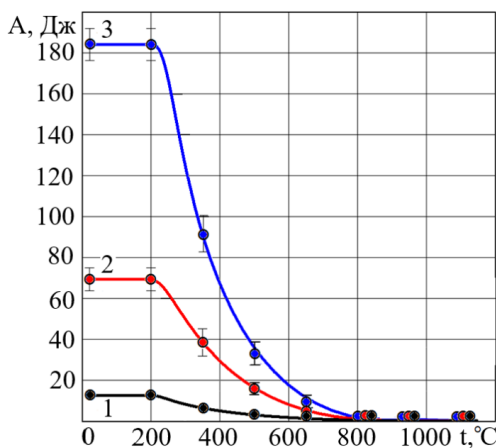
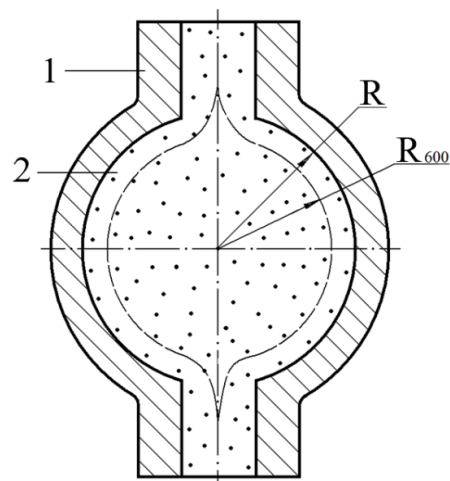


Рисунок 5–Залежність роботи вибивання ПРС, структурованої за ПМЗ-процесом з 0,5% (1), 1,5% (2) і 2,5% (3) РС, від температури її попереднього нагріву



1 – виливок; 2 – стрижень

Рисунок 6 – Схема перерізу вилівка зі стрижнем

Розглядаючи питання про вибивку ПРС стрижнів з виливків слід виділити дві особливості даних сумішей в структурованому стані. Для пояснення розглянемо схему розрізу вилівка зі стрижнем, представлену на рис. 6.

У відповідності зі схемою на рис. 6, стрижень є тіло сферичної форми на якому співвісне і діаметрально розташовані циліндричні бобишки. Припустимо, що в процесі відведення теплоти від залитого в форму розплаву і вилівка, що охолоджується, стрижень 2 нагрівається нерівномірно. Припустимо, що при цьому температура поверхневого шару стрижня підвищується від 600 °С на відстані

$R_{600}$  від його центру до максимальної температури на видаленні  $R$  від центру (див. рис. 6). Відповідно, виходячи з отриманих даних, це означає, що ударно-вібраційним способом з виливка можливо видалити лише поверхневий шар стрижня, товщина якого в даному випадку складе:

$$h_{\Pi} = R - R_{600},$$

де  $R$  – радіус стрижня, мм;  $R_{600}$  – радіус стрижня, де його температура підвищується до  $600^{\circ}\text{C}$ , мм.

При цьому внутрішня частина стрижня, маючи значно більшу міцність, залишиться практично незруйнованою, що вимагатиме збільшення тривалості небажаного ударно-вібраційного впливу на вилівок. Ця закономірність є першою особливістю ПРС, структурованих за ПМЗ-процесом.

Друга особливість полягає в тому, що ПРС, структурована за ПМЗ-процесом, досить швидко руйнується, контактуючи з гарячою водою, що впливає з залежності роботи [21], наведеної на рис. 7.

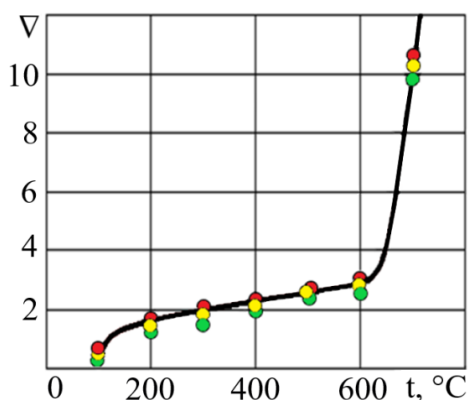


Рисунок 7–Залежність відносної тривалості руйнування в киплячій воді (водостійкість) зразків, структурованих по ПМЗ-процесу, від температури їх попереднього нагрівання на повітрі [21]

Тобто, для швидкого і повного видалення таких стрижнів з виливків процес вибивання доцільно проводити в два етапи, які передбачають ударно-вібраційний вплив на вилівок, так і контакт гарячої води з стрижнем, що вибивається. Якщо жодна частина або ділянка стрижня під час формування та охолодження виливка у формі не відчула нагрів вище  $600^{\circ}\text{C}$ , то видалення такого стрижня слід проводити шляхом витримки виливка в гарячій воді (не нижче  $40^{\circ}\text{C}$ ).

#### Бібліографічний опис

1. Вишняков Х.И. Улучшение выбиваемости жидкостекольных смесей добавками доменного шлака. *Литейное производство*. 1976. №11. С. 42.
2. Грузман В.М. Улучшение выбиваемости жидкостекольных смесей. *Литейное производство*. 1999. №6. С. 30-31.
3. Дорошенко С.П., Ващенко К.И. Наливная формовка: Монография. Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980. 176с.

У разі, коли всі частини або переважна кількість частин стрижня в процесі формування виливки у формі нагріваються понад  $600^{\circ}\text{C}$ , вибивання стрижня слід проводити виключно ударно-вібраційними методами. Ймовірно, що така закономірність обумовлена частковим руйнуванням манжет, а також напруженим станом їх матеріалу (силікату натрію) в охоложеному стані, викликаних як різницею коефіцієнтів термічного лінійного розширення силікату натрію і кварцового піску, так і поліморфним перетворенням кварцового піску при  $573^{\circ}\text{C}$ .

**Висновки.** 1. Структура ПРС, висушена мікрохвильовим випромінюванням з свіжовиготовленої суміші зі збільшенням вмісту РС характеризується зміною виду дегідратованого силікату натрію в її межзеренному просторі. При вмісту РС до 1,5% силікат натрію в висушеній ПРС знаходиться в межзеренному просторі у вигляді манжет. При вмісту від 1,5 до 2,5% РС знаходиться в манжетах на поверхні яких з'являються елементи пінної структури силікату натрію. При вмісту РС більше 2,5% силікат натрію в межзеренному просторі знаходиться у вигляді піни, що відповідним чином позначається на міцності структурованої ПРС, її обсяговості, газопроникності, вологопоглинання і т.п.

2. Зі збільшенням температури попереднього нагріву робота вибивання піцано-рідкоскляних сумішей структурованих в паро-мікрохвильовій середовищі за способом ПМЗ, що містять від 0,5 до 2,5 % РС з модулем 2,8...3,0 знижується за експонентною залежністю і при температурі попереднього нагріву від  $800$  до  $1100^{\circ}\text{C}$ , практично, стає рівною нулю.

3. Робота вибивання сумішей, попередньо нагрітих до  $600^{\circ}\text{C}$ , не перевищує 20 Дж. З цього випливає, що такі стрижні або їх окремі частини можуть бути видалені з виливків ударно-вібраційним способом навіть, наприклад, із "м'яких" сплавів на основі міді, алюмінію, цинку, свинцю тощо.

4. Вибивання стрижнів або їх частин, у яких після контакту з залитим в ливарну форму розплавом температура не перевищила  $600^{\circ}\text{C}$ , рекомендується здійснювати шляхом занурення виливків в воду.

5. Структурування формувальних і стрижневих сумішей в паро-мікрохвильовому середовищі вирішує проблему вибивання піцано-рідкоскляних сумішей, що містять РС до 2,5%, з виливків з більшості ливарних сплавів, що використовують в промисловості.

4. Дорошенко С.П., Макаревич А.П. Состояние и перспективы применения жидкостекольных смесей. *Литейное производство*. 1990. №2. С. 14-15.
5. Клишкин А.В. Смесей улучшенной выбиваемости. *Литейное производство*. 1990. №2. С. 25.
6. Лясс А.М. Быстротвердеющие формовочные смеси. М.: Машиностроение, 1965. 322 с.
7. Лясс А.М., Валисовский И.В. Пути улучшения выбиваемости смеси с жидким стеклом. *Труды ЦНИИТМАШ*. 1960. №6. С. 81-95.
8. Улучшение выбиваемости жидкостекольных смесей. URL: <https://www.docsity.com/ru/uluchshenie-vybivaemosti-zhidkostekolnyh-smesey-konspekt-psihologiya/314853/> (дата звернення: 10.10.2021).
9. Жуковский С.С., Иванов А.А. Упрочнение и выбиваемость жидкостекольных смесей. *Литейное производство*. 1981. № 1 С. 9-11.
10. Васин Ю.П., Бортников М.М. Жидкостекольные формовочные смеси с улучшенными свойствами. *Литейное производство*. 1986. № 4 С. 1-12.
11. Дорошенко С.П., Авдокушин В.П., Русин К., Мацашек И. Формовочные материалы и смеси. К.: Выща школа, 1990; Прага: СНТЛ, 1990. 415 с.
12. Stachowicz M., Granat K., Nowak D. Influence of water-glass grade and quantity on residual strength of microwave-hardened moulding sands. Part 1. *Archives of Foundry Engineering*. 2011. Vol. 11. Is. 1. Pp. 93-98.
13. Stachowicz M., Granat K., Palyga Ł. Effect of Sand Wetting on Physically Hardened Moulding Sands Containing a Selected Inorganic Binder. Part 1. *Archives of Foundry Engineering*. 2016. Vol. 16. Is. 1. Pp. 73-78. DOI: 10.1515/afe-2016-0006
14. Stachowicz M., Granat K., Palyga Ł. Effect of Sand Wetting on Physically Hardened Moulding Sands Containing a Selected Inorganic Binder. Part 2. *Archives of Foundry Engineering*. 2016. Vol. 16. Is. 1. Pp. 79-84. DOI: 10.21062/ufep/x.2016/a/1213-2489/MT/16/2/454
15. Stachowicz M., Granat K. Research on reclamation and activation of moulding sands containing water-glass hardened with microwaves. *Archives of Foundry Engineering*. 2014. Vol. 14. Is. 2. Pp. 105-110.
16. Stachowicz M., Granat K., Nowak D. Dielectric hardening method of sand mixes of sand mixes containing hydrated sodium silicate. *Metalurgija*. 2013. Vol. 52. Is. 2. Pp. 169-172.
17. Granat K., Opyd B., Nowak D., Stachowicz M., Jaworski G. Usefulness of foundry tooling materials in microwave heating process. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2013. Vol. 58. Is. 3. Pp. 919-922.
18. Спосіб виготовлення ливарних форм і стрижнів з рідко скляної суміші: пат. 122538 Україна: МПК6 В22С 9/10, 9/12. № а 201901350; заявл. 11.02.2019; опубл. 25.11.2020, Бюл. № 22. 7с.
19. Марков В.А., Нефедов К.Е. Метод определения выбиваемости жидкостекольных смесей. *Ползуновский альманах*. 2003. № 4. С. 50-51.
20. Granat K., Nowak D., Pigiela M., Stachowicz M., Wikiera R. The influence of microwave curing time and water glass kind on the properties of moulding sands. *Archives of Foundry Engineering*. 2007. Vol. 7. Is. 4. Pp. 79-82.
21. Solonenko L.I., Repiakh S.I., Uzlov K.I., Mamuzich I., Bilyi O.P., Kimstach T.V. Water resistance of structured sand-sodium-silicate mixtures. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2021. №4. P. 41-46. DOI: 10.33271/nvngu/2021-4/041.
22. Stachowicz M., Granat K., Nowak D., Haimann K. Effect of hardening methods of moulding sands with water glass on structure of bonding bridges / *Archives of Foundry Engineering*. 2010. Vol. 10, Is. 3. Pp. 123-128.

#### Reference

1. Vishnyakov Kh.I. Improving the knockout of liquid glass mixtures by adding blast-furnace slag. *Foundry*. 1976. № 11. Pp. 42.
2. Gruzman V.M. Improving the knockout of liquid glass mixtures. *Foundry*. 1999. № 6. Pp. 30-31.
3. Doroshenko S.P., Vaschenko K.I. Bulk molding: Monograph. Kiev: Vishchashool. Head publishing house, 1980. 176 p.
4. Doroshenko S.P., Makarevich A.P. State and prospects for the use of liquid glass mixtures. *Foundry*. 1990. № 2. Pp. 14-15.
5. Klimkin A.V. Mixtures with improved embossibility. *Foundry*. 1990. № 2. Pp. 25.
6. Lyass A.M. Fast-setting molding sands. Moscow: Mechanical Engineering, 1965. 322 p.
7. Lyass A.M., Valisovsky I.V. Ways to improve the knockout properties of the mixture with water glass. *Works of TSNITMASH*. 1960. № 6. Pp. 81-95.
8. Improving the knockout of liquid glass mixtures. URL: <https://www.docsity.com/ru/uluchshenie-vybivaemosti-zhidkostekolnyh-smesey-konspekt-psihologiya/314853/> (date of the beast: 10.10.2021).
9. Zhukovsky S.S., Ivanov A.A. Strengthening and knockout of liquid glass mixtures. *Foundry*. 1981. № 1 Pp. 9-11.

10. Vasin Yu.P., Bortnikov M.M. Liquid glass molding sands with improved properties. *Foundry*. 1986. № 4. Pp. 1-12.
11. Doroshenko S.P., Avdokushin V.P., Rusin K., Matsashek I. Forming materials and mixtures. K.: Vyscha school, 1990; Prague: SNTL, 1990. 415 p.
12. Stachowicz M., Granat K., Nowak D. Influence of water-glass grade and quantity on residual strength of microwave-hardened moulding sands. Part 1. *Archives of Foundry Engineering*. 2011. Vol. 11. Is. 1. Pp. 93-98.
13. Stachowicz M., Granat K., Pałyga Ł. Effect of Sand Wetting on Physically Hardened Moulding Sands Containing a Selected Inorganic Binder. Part 1. *Archives of Foundry Engineering*. 2016. Vol. 16. Is. 1. Pp. 73-78. DOI: 10.1515/afe-2016-0006
14. Stachowicz M., Granat K., Pałyga Ł. Effect of Sand Wetting on Physically Hardened Moulding Sands Containing a Selected Inorganic Binder. Part 2. *Archives of Foundry Engineering*. 2016. Vol. 16. Is. 1. Pp. 79-84. DOI: 10.21062/ujep/x.2016/a/1213-2489/MT/16/2/454
15. Stachowicz M., Granat K. Research on reclamation and activation of moulding sands containing water-glass hardened with microwaves. *Archives of Foundry Engineering*. 2014. Vol. 14. Is. 2. Pp. 105-110.
16. Stachowicz M., Granata K., Nowaka D. Dielectric hardening method of sand mixes of sand mixes containing hydrated sodium silicate. *Metalurgija*. 2013. Vol. 52. Is. 2. Pp. 169-172.
17. Granat K., Opyd B., Nowak D., Stachowicz M., Jaworski G. Usefulness of foundry tooling materials in microwave heating process. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2013. Vol. 58. Is. 3. Pp. 919-922.
18. Спосіб виготовлення ливарних форм і стрижнів з рідко скляної суміші: пат. 122538 Україна: МПК6 B22C 9/10, 9/12. № а 201901350; заявл. 11.02.2019; опубл. 25.11.2020, Бюл. № 22. 7с.
19. Марков В.А., Нефедов К.Е. Метод определения выбиваемости жидкостекольных смесей. *Ползуновский альманах*. 2003. № 4. С. 50-51.
20. Granata K., Nowaka D., Pigiela M., Stachowicz M., Wikiera R. The influence of microwave curing time and water glass kind on the properties of moldings sands. *Archives of Foundry Engineering*. 2007. Vol. 7. Is. 4. Pp. 79-82.
21. Solonenko L.I., Repiakh S.I., Uzlov K.I., Mamuzich I., Bilyi O.P., Kimstach T.V. Water resistance of structured sand-sodium-silicate mixtures. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2021. №4. P. 41-46. DOI: 10.33271/nvngu/2021-4/041.
22. Stachowicz M., Granat K., Nowak D., Haimann K. Effect of hardening methods of moulding sands with water glass on structure of bonding bridges / *Archives of Foundry Engineering*. 2010. Vol. 10, Is. 3. Pp. 123-128.



Трегубенко Г.В., Меняйло О.В.

## Моделювання впливу технологічних факторів на процес утворення газової пористості у відливках з вторинних алюмінієвих сплавів

Tregubenko G.V., Meniailo E.V.

## Modeling of the influence of technological factors on the process of gas porosity formation in secondary aluminium alloy castings

**Мета.** Дослідити вплив різних технологічних факторів на процес газовиділення водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів.

**Методика.** Виконано моделювання процесу утворення газової пористості у відливках із вторинних алюмінієвих сплавів.

**Результати.** Визначено, що для пізнішого виділення водню в газові бульбашки при затвердінні алюмінію та його сплавів необхідно підвищувати ступінь пересичення твердого металу воднем, зменшувати вихідний вміст водню в розплаві, підвищувати щільність і поверхневий натяг розплаву, збільшувати роботу утворення зародка газової бульбашки. Встановлено, щоб знизити інтенсивність виділення водню в газові бульбашки при затвердінні вторинних алюмінієвих сплавів потрібно зменшувати швидкість кристалізації та ступінь пересичення розплаву воднем.

**Наукова новизна.** Вперше отримано математичну модель для прогнозування газовиділення водню в процесі затвердіння вторинних алюмінієвих сплавів.

**Практична значущість.** Результати роботи можна застосовувати при виробництві конструкційних вторинних алюмінієвих сплавів для оптимізації технологічного процесу та мінімізації кількості газових пор та їх розмірів, а також отримання закритої газової пористості навіть після термо- або механічної обробки. Крім того, використання на практиці отриманих виразів дозволяє при отриманні литих алюмінієвих пористих сплавів (газарів) активно керувати процесом газовиділення водню при кристалізації та отримувати відливки з потрібною газовою пористістю.

**Ключові слова:** алюміній, вторинні алюмінієві сплави, водень, газова пористість, відливка, газовиділення, технологічні фактори, затвердіння.

**Purpose.** To study the influence of various technological factors on the process of hydrogen outgassing during the crystallization of secondary aluminum alloys.

**Methodology.** Modeling of the process of gas porosity formation in secondary aluminium alloy castings was performed.

**Findings.** It is determined that for more recent release of hydrogen into gas bubbles during solidification of aluminum and its alloys it is necessary to increase the level of supersaturation of hard metal with hydrogen, reduce the initial hydrogen content in the melt, increase the density and surface tension of the melt, increase gas bubble formation. It is established that in order to reduce the intensity of hydrogen evolution into gas bubbles during the solidification of secondary aluminum alloys, it is necessary to reduce crystallization rate and level of supersaturation of the melt with hydrogen.

**Originality.** For the first time, a mathematical model for predicting of hydrogen outgassing during the solidification of secondary aluminum alloys was obtained.

**Practical value.** The results can be used in the production of structural secondary aluminum alloys in order to optimize the process and minimize the number of gas pores and their size, as well as to obtain a closed gas porosity even after heat or mechanical treatment. In addition, the practical use of the obtained expressions allows during the production of cast porous aluminum alloys (gasars) to actively control the process of hydrogen outgassing during crystallization and to obtain castings with the required gas porosity.

**Key words:** aluminum, secondary aluminum alloys, hydrogen, gas porosity, casting, outgassing, technological factors, solidification.

**Вступ.** На даний час алюмінієві сплави, завдяки їх легкості, механічним властивостям, корозійностійкості, технологічності та рециркуваності, знаходять широке застосування у машинобудуванні та інших галузях.

В результаті виплавки та розливки алюміній взаємодіє з різними газами, що є причиною утворення ряду дефектів. Основними з яких є газова пористість та неметалеві включення. Гази, екстраговані з алюмінію, складаються переважно з водню

[1]. Основним джерелом його є атомарний водень, який утворюється при дисоціації водяного пару, адсорбованого з повітря, шихти, стінок тиглю або форми, а також його реакції з алюмінієм [2].

Газова пористість значно погіршує механічні та експлуатаційні властивості алюмінію та його сплавів. Тому мінімізація кількості газових пор та їх розмірів при виробництві конструкційних вторинних алюмінієвих сплавів є дуже важливим та актуальним завданням.

**Аналіз літературних даних та постановка проблем.** Виникнення газової пористості в алюмінієвих відливках пояснюється різкою зміною розчинності водню при переході алюмінію з рідкого стану у твердий [1]. Тому водень в алюмінієвих сплавах завжди вважався шкідливою домішкою та засобом видалення водню з алюмінієвих розплавів присвячена велика кількість робіт як в Україні [2], так і за її межами [3-5]. Поряд з цим, починаючи з середини ХХ століття, почали з'являтися публікації, в яких відзначалися ті або інші аспекти позитивного впливу водню на процес формування відливок з алюмінієвих сплавів [6]. Було зазначено, що спливання бульбашок водню при кристалізації сприяють очищенню розплаву від неметалевих включень. Потім почали з'являтися повідомлення, що в деяких випадках газові бульбашки не погіршують, а навпаки, дозволяють покращити механічні та експлуатаційні властивості алюмінієвих сплавів [7]. Підтвердженням цьому стало відкриття нового класу литих пористих сплавів – газарів (газом армований матеріал) [8, 9]. Газари володіють цілим рядом чудових властивостей, у тому разі підвищеною теплоізоляцією, звукопоглинанням, демпфіруванням удару. Вони мають міцність та пластичність, які набагато перевищують якості раніше відомих пористих матеріалів. Газари застосовуються як фільтри, самозмащувальні підшипники, розпилувачі та змішувачі рідини і газу, тощо.

Таким чином, газовиділення водню при кристалізації алюмінію та його сплавів може як негативно, так і позитивно впливати на процес формування відливок [10]. Так для конструкційних алюмінієвих сплавів наявність газової пористості різко погіршує їх механічні та експлуатаційні властивості та навіть приводить до браку. Для повного або часткового вилучення пористості потрібно провести ряд технологічних заходів [2-5]. Для газарів, навпаки, виділення бульбашок водню при певних умовах формує відливки з потрібною пористою структурою та унікальними експлуатаційними характеристиками [8, 9]. Тому для забезпечення оптимальної структури відливок з алюмінієвих сплавів необхідно знати які фактори та як впливають на процес газовиділення водню.

**Мета та завдання дослідження.** Метою роботи є дослідження впливу різних факторів на процес газовиділення водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів.

Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

- Визначити які фактори та як впливають на початок процесу газовиділення водню й утворення газової пористості при кристалізації відливок з вторинних алюмінієвих сплавів.

- Встановити вплив різних факторів на інтенсивність процесу газовиділення і, відповідно, на кількість та розмір газових пор.

**Матеріали та методи досліджень.** В якості матеріалів досліджень використовувалися вторинні алюмінієві сплави. Методика проведення досліджень базувалася на моделюванні процесу газовиділення водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів.

**Результати дослідження.** При аналізі поведінки водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів у роботі [11] показано, що вміст водню в розплаві, що прилегає до міжфазної межі, збільшується по мірі затвердіння:

$$[H]_{\phi.к.} = \frac{([H]_0 - \chi[H]_{me})^2}{(1 - \chi)^2 [H]_{me}}, \quad (1)$$

де  $[H]_{\phi.к.}$  і  $[H]_0$  – вміст водню в розплаві на фронті кристалізації та до початку затвердіння, мас. %;  $\chi$  – частка металу, що закристалізувався;  $[H]_{me}$  – розчинність водню у твердому металі при температурі солідусу, мас. %.

При цьому, якщо  $[H]_{\phi.к.}$  перевищить межу розчинності водню у рідкому металі ( $[H]_{жс}$ ) на деяке пересичення  $[H]_n$ , то може початися газоевтектичне перетворення та виникнути утворення нової (третьої) фази – газових бульбашок (рис. 1). На підставі рівняння (1) можна розрахувати критичну частку металу, що закристалізувався ( $\chi_{крит}$ ), при досягненні якої може початися газовиділення на фронті кристалізації:

$$\chi_{крит} = \frac{\sqrt{[H]_{me} ([H]_{жс} + [H]_n)} - [H]_0}{\sqrt{[H]_{me} ([H]_{жс} + [H]_n)} - [H]_{me}}. \quad (2)$$

Величина пересичення розплаву водню залежить від умов, при яких відбувається утворення бульбашки. Для початку газовиділення необхідно, щоб рівноважний тиск водню на фронті кристалізації перевищив величину протитиску, що перешкоджає утворенню газових бульбашок:

$$\frac{[H]_{\phi.к.}^2}{k_H^2} > P_{вн} + P_{мет} + P_{кан}, \quad (3)$$

де  $k_H$  – константа рівноваги реакції розчинення водню в алюмінії та його сплавах, мас.%/атм.<sup>0.5</sup>;  $P_{вн}$  – зовнішній тиск газової фази, атм.;  $P_{мет}$  – металостатичний тиск, атм.;  $P_{кан}$  – капілярний тиск, атм.

Враховуючи, що  $P_{мет} = \rho_{жс}gh$  и  $P_{кан} = \frac{2\sigma}{R}$ , умова початку газоутворення (3) можна представити у вигляді:

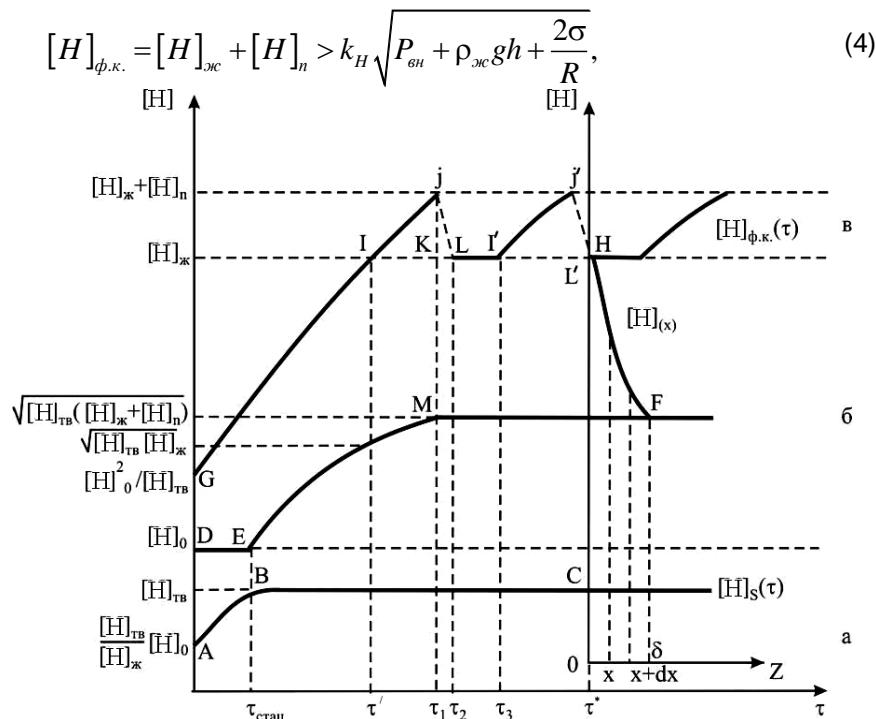


Рисунок 1. Перерозподіл водню між трьома фазами при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів: а – розподіл водню у твердій фазі; б – розподіл водню в рідкій фазі; в – область виділення водню в газові бульбашки:

ABC – зміна вмісту водню у твердій фазі з плином часу; DEF – зміна вмісту водню в обсязі розплаву з плином часу; GJL – зміна вмісту водню в розплаві, що прилягає до фронту кристалізації з плином часу; HF – зміна локальної концентрації водню на відстані  $x$  від фронту кристалізації.

де  $g$  – прискорення сили тяжіння,  $см/с^2$ ;  $\rho_{жс}$  – щільність розплаву,  $г/см^3$ ;  $h$  – висота стовпу рідкого металу над зародком газової бульбашки,  $см$ ;  $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягнення металу,  $Н/см$ ;  $R$  – радіус зародку,  $см$ .  
Мінімальне пересичення розплаву воднем, при досягненні якого починається газовиділення, буде дорівнювати:

$$[H]_n^{min} = [H]_{жс} \left( \sqrt{P_{вн} + \rho_{жс}gh + \frac{2\sigma}{R}} - 1 \right). \quad (5)$$

Підставляючи вираз (4) в (2) отримуємо:

$$\chi_{крит} = \frac{\sqrt{[H]_{тв} k_H \sqrt{P_{вн} + \rho_{жс}gh + \frac{2\sigma}{R}} - [H]_0}}{\sqrt{[H]_{тв} k_H \sqrt{P_{вн} + \rho_{жс}gh + \frac{2\sigma}{R}} - [H]_{тв}}}. \quad (6)$$

Величину пересичення розплаву воднем, необхідну для початку газовиділення, можна також визначити і через роботу утворення бульбашки [12]:

$$[H]_n = \frac{A}{k^* V_n}, \quad (7)$$

де  $A$  – робота утворення газової бульбашки, Дж;  $k^*$  – коефіцієнт пропорційності, Дж/(%  $см^3$ );  $V_n$  – об'єм газової бульбашки,  $см^3$ .

Роботу з утворення газової бульбашки можна визначити, як різницю між кінцевою та початковою потенційною енергією тиску газу та рідини та витратою енергії проти дії сил поверхневого натягнення рідини та адгезії металів, що кристалізуються:

$$A = -(P_z - P_{жс})V_n + \sigma S_n \left[ 1 - \frac{S_a}{S_n} (1 - \cos \theta) \right], \quad (8)$$



де  $P_z$  – тиск газу всередині бульбашки, атм.;  $P_{ж}$  – тиск рідини на бульбашку, атм.;  $\theta$  – крайовий кут;  $S_a$  – поверхня дії сил адгезії, см<sup>2</sup>;  $S_n$  – поверхня газової бульбашки, см<sup>2</sup>.

Відповідно до формули (8) бульбашки водню виникають на поверхні твердої фази з найменшою витратою роботи, а отже, з найбільшою ймовірністю, у тих місцях, де відношення  $S_a/S_n$  буде найбільшим. При будь-якому значенні крайового куту відношення  $S_a/S_n$  буде найбільшим у западинах між зростаючими кристалами при комірково-дендритному фронті кристалізації та на поверхні неметалевих включень, тому саме в цих місцях найбільш вірогідне зародження бульбашок водню.

Кут прямої JL (рис. 1, в) залежить від швидкості утворення бульбашки та за незмінності початкових умов є постійним. Причому, чим менше мінімальні розміри бульбашки  $R_n^{\min}$ , тим меншим повинен бути час ( $\tau = \tau_2 - \tau_1$ ), що передує його зародженню. Тому, чим більше пересичення воднем розплаву на фронті кристалізації та відношення  $S_a/S_n$ , а міжфазне натягіння менше, тим коротше буде час, що передує зародженню бульбашки, а ділянка KL на рис. 1 менше.

Газова бульбашка, що утворилася, спливає не відразу, а може деякий час утримуватися на фронті кристалізації. При цьому, вміст водню в розплаві на міжфазній межі дорівнює  $[H]_{ж}$  та не буде збільшуватися на ділянці LI' (рис. 1), так як усі «зайві» атоми водню, що виділились при затвердінні, переходять у газову бульбашку, викликаючи її зростання. Чим довше газова бульбашка утримується на фронті затвердіння, тим ділянка LI' більше.

Коли розмір бульбашки стає таким, що відштовхувальна сила перевищить сили, що утримують його на фронті кристалізації, бульбашка спливає. В роботі [13] на підставі теорії капілярності виводиться наступна формула для діаметра бульбашки, що відривається:

$$D_{omp} = 0,02\theta \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_{ж} - \rho_H}}. \quad (9)$$

Приймаючи до уваги пульсацію  $[H]_{ф.к.}$  у трьохфазній зоні (рис. 1, в) слід очікувати постійних змін і вмісту водню в об'ємі розплаву ( $[H]_{об}$ ), що здавалося, повинно було б привести до постійних коливань  $[H]_{об}$ . Але враховуючи, що на фронті кристалізації відбуваються одночасно, як і локальні пересичення розплаву воднем (лінія IJ), так і утворення газових бульбашок (лінія JL), та їх зростання (лінія LI'), то це призводить до виник-

нення великої кількості локальних дифузійних потоків атомів водню, що спрямовані у різні сторони та які в середньому зрівноважують одне одного і не призводять до змін  $[H]_{об}$ .

У роботі [12] була отримана формула для визначення часу  $\tau_{p.n.} = \tau_3 - \tau_2$  (рис. 1), відповідного зростання бульбашки на міжфазній межі:

$$\tau_{p.n.} = \frac{R_{np.n.}^2 - R_n^{\min^2}}{2D_H [H]_n} [H]_{нuz}, \quad (10)$$

де  $\tau_{p.n.}$  – час зростання газової бульбашки, с;  $R_{np.n.}$  – граничний розмір бульбашки, що знаходиться на фронті кристалізації, см;  $[H]_{нuz}$  – концентрація водню у бульбашці (у нашому випадку ~ 100 %).

У цій же роботі приводяться конкретні значення часу зростання газової бульбашки. Так при  $R_n = 0,01$  см воно становить від 0,5 до 3,1 с, а при 0,05 см – 13,2...78 с, відповідно.

Необхідно відзначити, що за формулою (10) можна визначити час життя тільки одної газової бульбашки, але реально на межі поділу фаз зароджується, зростає та відривається велика кількість бульбашок. Тому одним з важливих параметрів, що характеризують перерозподіл водню між трьома фазами при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів, є інтенсивність виділення водню у газові бульбашки. Інтенсивність газозвиділення можна визначити за формулою:

$$I_{H_2} = \frac{dV_H^e}{d\tau} = \frac{1}{\rho_H} \frac{dM_H^e}{d\tau}, \quad (11)$$

де  $I_{H_2}$  – інтенсивність виділення водню у газові бульбашки, см<sup>3</sup>/с;  $V_H^e$  і  $M_H^e$  – обсяг та маса водню, що виділився, відповідно, см<sup>3</sup> і г;  $\rho_H$  – щільність водню, г/см<sup>3</sup>.

Як вже відзначалося вище, маса водню, що виділився у газові бульбашки, дорівнює масі водню, що перейшов з закристилізованого металу на фронт кристалізації:

$$M_H^e = \frac{M_{закр}}{100\%} ([H]_{об}^{\max} - [H]_{me}) = \frac{\rho_{me} V_{закр}}{100\%} ([H]_{об}^{\max} - [H]_{me}), \quad (12)$$

де  $[H]_{об}^{\max}$  – максимальний вміст водню в обсягу розплаву, по досягненні якого на фронті кристалізації починають відділятися бульбашки, мас. %;  $M_{закр}$  і  $V_{закр}$  – маса і обсяг металу, що закристилізувався, відповідно, г і см<sup>3</sup>.

Максимальний вміст водню в об'ємі розплаву, який відповідає початку газозвиділення (рис. 1, б, точка М), можна розрахувати за рівнянням, отриманим у роботі [11]:

$$[H]_{ф.к.} = \frac{[H]_{об.}}{\kappa}, \quad (13)$$

$$\kappa = \frac{[H]_{мс}}{[H]_{об.}} = \frac{[H]_{мс} (1 - \chi)}{[H]_0 - \chi [H]_{мс}}, \quad (14)$$

де  $\kappa$  – ефективний коефіцієнт розподілу водню.

$$I_{H_2} = \frac{\rho_{мс}}{\rho_H 100\%} \left( \sqrt{[H]_{мс} ([H]_{жс} + [H]_n)} - [H]_{мс} \right) \frac{dV_{закр.}}{d\tau}. \quad (16)$$

Враховуючи, що похідна за часом обсягу металу, що закристалізовався, є не що інше, як об'ємна швидкість затвердіння ( $v_{об.кр.}$ ), одержимо

$$I_{H_2} = \frac{\rho_{мс} [H]_{мс} v_{об.кр.}}{\rho_H 100\%} \left( \sqrt{\frac{([H]_{жс} + [H]_n)}{[H]_{мс}}} - 1 \right). \quad (17)$$

**Обговорення результатів.** Дане дослідження є логічним продовженням раніше проведеного нами моделювання поведінки водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів (див. [11]). На підставі отриманих у роботі виразів можна досить просто визначити вплив різних технологічних та фізико-хімічних параметрів процесу виробництва відливок з вторинних алюмінієвих сплавів (швидкості кристалізації, початкового вмісту водню у розплаві, ступеня пересичення твердого розчину, величини зовнішнього тиску газової фази, тощо) на початок та інтенсивність протікання газовиділення при затвердінні металу. Застосування на практиці встановлених залежностей дає можливість активно керувати процесом газовиділення водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів та отримувати відливки з оптимальною газовою пористістю.

**Висновки.** В результаті проведених досліджень:

1. Визначено, що для більш пізнього виділення водню у газові бульбашки при затвердінні алюмінію та його сплавів необхідно підвищувати ступінь пересичення твердого металу воднем (збільшуючи зовнішній тиск газової фази та швид-

Приймаючи до уваги, що  $[H]_{ф.к.}^J = [H]_{жс} + [H]_n$ , отримаємо:

$$[H]_{об.}^{max} = \sqrt{[H]_{мс} ([H]_{жс} + [H]_n)}. \quad (15)$$

Тепер підставимо рівняння (15) у (12), а потім вираз, який отримали – в (11), вважаючи  $[H]_n$ , незалежним від часу:

остаточну формулу для визначення інтенсивності газовиділення:

кість кристалізації, шляхом введення гідридоутворюючих елементів, тощо), зменшувати початковий вміст водню у розплаві (здійснюючи дегазацію тим чи іншим способом), підвищувати щільність та поверхневе натягіння розплаву, збільшувати роботу утворення зародку газової бульбашки (застосовуючи фільтрацію).

2. Встановлено, що для зниження інтенсивності виділення водню в газові бульбашки при затвердінні вторинних алюмінієвих сплавів необхідно зменшувати швидкість кристалізації та ступінь пересичення розплаву воднем.

3. Застосування на практиці отриманих виразів дозволяє:

- при виробництві конструкційних вторинних алюмінієвих сплавів оптимізувати технологічний процес з метою мінімізації кількості газових пор та їх розмірів, а також отримання закритої газової пористості навіть після проведення термо- або механічної обробки;

- при отриманні литих пористих алюмінієвих сплавів (газарів) активно керувати процесом газовиділення водню при кристалізації та отримувати відливки з необхідною газовою пористістю.

#### Бібліографічний опис

- Zhang, Q. Microporosity formation and dendrite growth during solidification of aluminum alloys: Modeling and experiment / Q. Zhang, D. Sun, S. Pan, M. Zhu // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – vol.146. - DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118838.
- Нестеренко, Т.М. Виробництво алюмінієвих сплавів з рудної та вторинної сировини: навчальний посібник / Т.М. Нестеренко, О.М. Нестеренко, Г.О. Колобов, В.П. Грицай. – К.: Вища школа, 2007. – 207 с.
- Zhao, L. Degassing of aluminum alloys during re-melting / L. Zhao, Y. Pan, H. Liao, Q. Wang // Materials Letters. – 2012. - vol. 66, release 1. – P. 328 – 331. – DOI 10.1016/j.matlet.2011.09.012.
- Abramov, V.O. Pores-free aluminium alloy by efficient degassing ultrasonic treatments / V.O. Abramov, A.V. Abramova, V.M. Bayazitov et al. // Applied Acoustics. – 2021. - vol. 184. – DOI 10.1016/j.apacoust.2021.108343.
- Lazaro-Nebreda, J. Improved degassing efficiency and mechanical properties of A356 aluminium alloy castings by high shear melt conditioning (HSMC) technology / J. Lazaro-Nebreda, J.B. Patel, Z. Fan // Journal of Materials Processing Technology. - 2021. – vol. 294, August. – DOI 10.1016/j.jmatprotec.2021.117146.

6. Афанасьев, В.К. Водород и свойства сплавов алюминия с кремнием / В.К. Афанасьев, И.Н. Афанасьева, М.В. Попова. – Абакан: Хакасское изд-во, 1998. - 192 с.
7. Котляровский, Ф.М. Влияние водородной обработки силуминовых расплавов на механические свойства отливок / Ф.М. Котляровский, Г.П. Борисов, В.И. Белик и др. // Процессы литья. – 2004. - № 2. – С. 56-61.
8. Shapovalov, V. Gasar - A new class of porous materials / V. Shapovalov, L. Boyko // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. - vol. 6, release 6. – P. 407 – 410. – DOI 10.1002/adem.200405148.
9. Shapovalov, V.I. Hydrogen technology for porous metals (Gasars) production / V.I. Shapovalov, J.C. Withers // *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. – 2008. - vol. Part F2. – P. 29-51. – DOI 10.1007/978-1-4020-8898-8\_4.
10. Котляровский, Ф.М. О двойственной роли водорода в процессах формирования отливок из алюминиевых сплавов / Ф.М. Котляровский, Г.П. Борисов // Тр. ФТИМС НАНУ «50 лет в Академии наук Украины: ИЛП, ИПЛ, ФТИМС» – К.: Процессы литья, 2008. – С. 425 - 461.
11. Трегубенко, Г.В. Аналіз поведінки водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів / Г.В. Трегубенко, О.В. Меньяло // Теорія і практика металургії. – 2021. - № 1.- С. ?
12. Karagadde, S. A model for growth and engulfment of gas microporosity during aluminum alloy solidification process / S. Karagadde, S. Sundarraj, P. Dutta // *Computational Materials Science*. – 2012. - vol. 65. – P. 383-394. – DOI 10.1016/j.commatsci.2012.07.045.
13. Sun, D. Lattice Boltzmann modeling of bubble formation and dendritic growth in solidification of binary alloys / D. Sun, M. Zhu, J. Wang, B. Sun // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2016. - vol. 94. – P. 474-487. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.11.079.

#### References

1. Zhang, Q. Microporosity formation and dendrite growth during solidification of aluminum alloys: Modeling and experiment / Q. Zhang, D. Sun, S. Pan, M. Zhu // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2020. – vol.146. - DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118838.
2. Nesterenko, T.M. Virobnitstvo alyuminievih splaviv z rudnoyi ta vtorinnoyi sirovini: navchalniy posibnik / T.M. Nesterenko, O.M. Nesterenko, G.O. Kolobov, V.P. Gritsay. – K.: Vischa shkola, 2007. – 207 s.
3. Zhao, L. Degassing of aluminum alloys during re-melting / L. Zhao, Y. Pan, H. Liao, Q. Wang // *Materials Letters*. – 2012. - vol. 66, release 1. – P. 328 – 331. – DOI 10.1016/j.matlet.2011.09.012.
4. Abramov, V.O. Pores-free aluminium alloy by efficient degassing ultrasonic treatments / V.O. Abramov, A.V. Abramova, V.M. Bayazitov et al. // *Applied Acoustics*. – 2021. - vol. 184. – DOI 10.1016/j.apacoust.2021.108343.
5. Lazaro-Nebreda, J. Improved degassing efficiency and mechanical properties of A356 aluminium alloy castings by high shear melt conditioning (HSMC) technology / J. Lazaro-Nebreda, J.B. Patel, Z. Fan // *Journal of Materials Processing Technology*. - 2021. – vol. 294, August. – DOI 10.1016/j.jmatprotec.2021.117146.
6. Afanasev, V.K. Vodorod i svoystva splavov alyuminiya s kremniem / V.K. Afanasev, I.N. Afanaseva, M.V. Popova. – Abakan: Hakasskoe izd-vo, 1998.- 192 s.
7. Kotlyarovskiy, F.M. Vliyanie vodorodnoy obrabotki siluminovyih rasplavov na mehanicheskie svoystva otlivok / F.M. Kotlyarovskiy, G.P. Borisov, V.I. Belik i dr. // *Protsessyi litya*. – 2004. - № 2. – С. 56-61.
8. Shapovalov, V. Gasar - A new class of porous materials / V. Shapovalov, L. Boyko // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. - vol. 6, release 6. – P. 407 – 410. – DOI 10.1002/adem.200405148.
9. Shapovalov, V.I. Hydrogen technology for porous metals (Gasars) production / V.I. Shapovalov, J.C. Withers // *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. – 2008. - vol. Part F2. – P. 29-51. – DOI 10.1007/978-1-4020-8898-8\_4.
10. Kotlyarovskiy, F.M. O dvoystvennoy roli vodoroda v protsessah formirovaniya otlivok iz alyuminievih splavov / F.M. Kotlyarovskiy, G.P. Borisov // Тр. FTIMS НАНУ «50 лет в Академии наук Украины: ИЛП, ИПЛ, FTIMS» – К.: Protsessyi litya, 2008. – С. 425 - 461.
11. Tregubenko, G.V. Analiz povedinki vodnyu pri kristalizatsiyi vtorinnih alyuminievih splaviv / G.V. Tregubenko, O.V. Menyaylo // *Teoriya i praktika metalurgiyi*. – 2021. - № 1.- С. ?
12. Karagadde, S. A model for growth and engulfment of gas microporosity during aluminum alloy solidification process / S. Karagadde, S. Sundarraj, P. Dutta // *Computational Materials Science*. – 2012. - vol. 65. – P. 383-394. – DOI 10.1016/j.commatsci.2012.07.045.
13. Sun, D. Lattice Boltzmann modeling of bubble formation and dendritic growth in solidification of binary alloys / D. Sun, M. Zhu, J. Wang, B. Sun // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2016. - vol. 94. – P. 474-487. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.11.079.

## ЗМІСТ

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 .....	5
МИРОНОВА Т.М., ПРОЙДАК С.В. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В МАТРИЦІ ДАКТИЛЬОВАНИХ БІЛИХ ЧАВУНІВ В ПРОЦЕСІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОБРОБКИ .....	14
ПРОЙДАК Ю.С., ПІДГОРНИЙ С.М., ТРЕГУБЕНКО Г.М., ПОЛЯКОВ Г.А., ПАЛАШ Б.В. ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ АЗОТУВАННЯ МАЛО- ТА БЕЗНІКЕЛЕВИХ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ В ТВЕРДОМУ СТАНІ .....	22
СЕЛЕГЕЙ А.М., МІШАЛКІН А.П., БЕЗШКУРЕНКО О.Г. АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ДОМЕННОЇ ПЛАВКИ ДЛЯ РОЗРОБКИ ПРОГНОЗНИХ МОДЕЛЕЙ РОЗРАХУНКУ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПРОЦЕСУ. ....	30
СОЛОНЕНКО Л.І., РЕП'ЯХ С.І., УЗЛОВ К.І., БІЛИЙ О.П., УСЕНКО Р.В. ВИБИВАЄМІСТЬ З ВИЛИВКІВ ПІЩАНО-РІДКОСКЛЯНИХ СТРИЖНІВ, ЩО СТРУКТУРОВАНІ ПАРО-МІКРОХВИЛЬОВИМ ЗАТВЕРДІННЯМ.....	37
ТРЕГУБЕНКО Г.В., МЕНЯЙЛО О.В. МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ ГАЗОВОЇ ПОРИСТОСТІ У ВІДЛИВКАХ З ВТОРИННИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ .....	46
ЗМІСТ .....	52
CONTENT .....	53

## CONTENT

LIUTYI R, YAMSHINSKY M, SELIVERSTOV V, IVANOV V	
IMPROVING THE SYSTEM OF CLASSIFICATION OF BINDERS, MOLDING AND CORE MIXTURES IN FOUNDRY PRODUCTION .....	5
MYRONOVA T.M., PROIDAK S.V.	
STRUCTURE FORMATION IN THE MATRIX OF DACTYLATED WHITE CAST IRONS IN THE PROCESS OF HIGH-TEMPERATURE PROCESSING .....	14
PROIDAK YU., PIDHORNYI S., TREGUBENKO G., POLYAKOV G., PALASH B.	
INVESTIGATION OF NITROGEN KINETICS OF LITTLE AND WITHOUT NICKEL CORROSION-RESISTANT STEEL IN THE SOLID STATE .....	22
SELEGEJ A., MISHALKIN A., BEZSHKURENKO O.	
ANALYSIS OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF BLAST FURNACE SMELTING FOR THE DEVELOPMENT OF PREDICTIVE MODELS FOR CALCULATING TECHNICAL AND ECONOMIC INDICATORS OF THE PROCESS. ....	30
SOLOHENKO L.I., REPIAKH S.I., UZLOV K.I., BILYI O.P., USENKO R.V.	
SAND-SODIUM-SILICATE RODS STRUCTURED BY STEAM-MICROWAVE SOLIDIFICATION KNOCKOUT FROM CASTINGS .....	37
TREGUBENKO G.V., MENIAILO E.V.	
MODELING OF THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE PROCESS OF GAS POROSITY FORMATION IN SECONDARY ALUMINIUM ALLOY CASTINGS.....	46
ЗМІСТ .....	52
CONTENT.....	53

## **ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА МЕТАЛУРГІЇ**

Загальнодержавний науково-технічний журнал

**Засновники:** Національна металургійна академія України

Відділення матеріалознавства і металургії

Академії інженерних наук України

Головний редактор, голова редакційної ради проф. Пройдак Ю.С.

Зам. головного редактора д.т.н., проф. Камкіна Л.В.

Адреса редакції: 49600, м. Дніпро, пр. Гагаріна 4.

<http://tpm.nmetau.edu.ua>

Підписано до друку 30.03.2021 року.

Тираж 100 примірників.

Ціна вільна

© Теорія і практика металургії, 2021

---

## **THEORY AND PRACTICE OF METALLURGY**

National scientific and technical journal

**Founders:** National Metallurgical Academy of Ukraine

Department of Materials Science and Metallurgy

of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine

Editor-in-Chief, Chairman of the Editorial Board prof. Proydak Yu.

Honorable Editor of the Ph.D., prof. Kamkina L.

Editorial office: 49600, Dnipro, Gagarina 4.

<http://tpm.nmetau.edu.ua>

Signed for printing 03/30/2021.

Circulation of 100 copies.

Price is free

© Theory and Practice of Metallurgy, 2021