

Р.В. Лютий¹, канд. техн. наук, доц., доц., e-mail: rvl2005@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0001-6655-6499>

А.С. Кочешков¹, канд. техн. наук, доц., доц., e-mail: asko@iff.kpi.ua, <https://orcid.org/0000-0001-6923-1403>

О.М. Мисливченко², канд. техн. наук, ст. наук. співр., ст. наук. співр., e-mail: zvyagina47@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4903-6488>

Д.В. Люта¹, канд. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: dawusikya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5247-4713>

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

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (Київ, Україна)

Створення зв'язувальних матеріалів для ливарних стрижнів із ортофосфорної кислоти і алюмосилікатних наповнювачів

У статті представлено результати дослідження алюмофосфатних зв'язувальних компонентів, які отримано в результаті хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти з пілоподібними алюмосилікатами. Предметами дослідження є фазовий та хімічний склад, динаміка термічних перетворень зв'язувальних компонентів, а також властивості стрижневих сумішей з ними.

В експериментах встановлено, що внаслідок хімічної взаємодії пілоподібних пірофіліту $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$ або дистен-силіманіту $Al_2O_3[SiO_2]$ з ортофосфорною кислотою після нагрівання до 300 °C утворюються міцні та термічно стійкі зв'язувальні компоненти, які являють собою кристалічні та аморфні ортофосфати алюмінію. Ці фази забезпечують міцне зв'язування вогнетривкого наповнювача і через це високу міцність стрижневої суміші.

В роботі для визначення будови і властивостей зв'язувальних компонентів застосовано рентгенофазовий та диференційний термогравіметричний аналізи. Для визначення робочого складу стрижневої суміші застосовано композиційне планування експерименту з відповідним обробленням даних.

Вперше досліджено структуру алюмофосфатних зв'язувальних компонентів, для отримання яких використано поширені в ливарному виробництві вогнетривкі наповнювачі. Вперше проаналізовано умови утворення кристалічних фаз. Встановлено, що в результаті взаємодії ортофосфорної кислоти з дистен-силіманітом утворюється більша питома кількість ортофосфату алюмінію і менша кількість залишкового кварцу, ніж при взаємодії кислоти з пірофілітом. Це забезпечує більш високу міцність стрижневої суміші, для утворення зв'язувального компонента в якій використано ортофосфорну кислоту і дистен-силіманіт.

З урахуванням масових співвідношень для повної реалізації хімічної реакції утворення алюмофосфатного зв'язувального компонента, розроблено склад стрижневої суміші на основі кварцового піску з ортофосфорною кислотою і дистен-силіманітом, яка твердне після нагрівання до 300 °C і має міцність при стисканні не менше 2,0 МПа.

Ключові слова: алюмосилікат, дистен-силіманіт, зв'язувальний компонент, міцність, ортофосфорна кислота, пірофіліт, стрижнева суміш, термогравіметричний аналіз, фазовий аналіз.

Вступ. За попередні два десятиліття спостерігається стабільна тенденція до заміни органічних зв'язувальних компонентів (ЗК), зокрема широкого спектру синтетичних смол, на неорганічні матеріали для виготовлення ливарних стрижнів. Їх переваги з точки зору екології та ресурсозбереження очевидні [1, 2]. Однак, незважаючи на це, розширення

їх комерційного використання потребує постійних технічних удосконалень [3].

Особливе місце серед неорганічних ЗК займають фосфати. Завдяки ряду цінних властивостей вони знайшли застосування як термостійкі та корозійностійкі покриття, клеї, жаростійкі бетони [4, 5], компоненти пористої кераміки [6]. Зокрема, автори [7] підтвер-

джують, що фосфатні ЗК у складі стрижневих сумішей мають переваги перед смоляними за рядом технологічних показників.

Історично склалося так, що досліджені в 70-х... 80-х рр. XX століття стрижневі суміші з фосфатами Fe і Mg не витримали конкуренції з піщано-смоляними композиціями [8, 9]. Причинами є нестабільність хімічного складу та властивостей як самих ЗК, так і порошкових затверджувачів, що не дало змоги забезпечити стабільний рівень технологічних властивостей сумішей.

Як альтернативу цим матеріалам можна розглядати композиції з фосфатами алюмінію. Вони містять готовий алюмофосфатний ЗК (продукт неорганічного хімічного синтезу) або виготовлені на його основі комплексні матеріали, які додатково містять іони Cr, Mg, B, Fe, Ca, Zn, інколи навіть Na. Для забезпечення твердіння таких композицій необхідне нагрівання до температури 200...300 °C [4, 8]. Технології синтезу комплексних ЗК тривалі та багатоопераційні, вони не можуть бути реалізовані на ливарних підприємствах. Термін придатності готових ЗК, як правило, не перевищує 6 місяців.

Постановка проблеми. У наших попередніх дослідженнях вперше розглянуто варіанти отримання алюмофосфатних ЗК безпосередньо в складі стрижневих сумішей під час їх теплового твердіння [10, 11]. Фосфати алюмінію із достатньо високим зв'язувальним потенціалом отримано в результаті хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти H_3PO_4 з пілоподібними промисловими продуктами [12], неорганічними солями алюмінію [10], а також з алюмосилікатними матеріалами [13]. Схожі результати представлено у статтях [14, 15]. Автори [15] з метою перероблення відходів виробництва та їх корисного використання синтезували ЗК із фосфатного шламу, каолінової глини та відходів виробництва скла. Автори [14] під час синтезу фосфату алюмінію замінили гідроксид алюмінію на розчин азотнокислого алюмінію, тобто використали неорганічну сіль.

Найбільш доступними і поширеними є алюмосилікатні матеріали, які також розглядаються як сировина для створення алюмофосфатних ЗК. Протягом багатьох десятиріч подібні схеми використовують для виготовлення вогнетривких виробів, які піддають спіканню при температурах 900...1300 °C [4, 16]. При цьому відзначається, що температура попереднього затвердіння розроблених ЗК складає близько 300 °C, що технологічно допустимо для ливарних стрижнів.

Достатньо повно досліджено зв'язувальні компоненти, отримані хімічною взаємодією ортофосфорної кислоти з такими вогнетривками, як шамот, муліт, глинозем, каолінит, корунд [4, 16]. Є поодинокі дані щодо пірофіліту, де вказується про утворення виключно аморфних фосфатів алюмінію, що ускладнює вивчення їх будови і властивостей. Фазовий та хімічний склад відомих на сьогодні алюмофосфатних ЗК добре вивчено, що дає змогу прогнозувати їх властивості і поліморфні зміни при нагріванні.

У ливарному виробництві як вогнетривкі наповнювачі використовують в першу чергу дистен-силіманіт і шамот, більш обмежено корунд і пірофіліт. Даних

про хімічний та фазовий склад алюмофосфатних ЗК, утворених із дистен-силіманіту та пірофіліту, наразі немає. Також немає інформації щодо їх термічної стійкості та можливості використання у складі ливарних стрижнів.

Мета і завдання досліджень. Метою цієї роботи є дослідження хімічного, фазового складу та динаміки термічних перетворень алюмофосфатних зв'язувальних компонентів, які утворюються в системах ортофосфорної кислоти з пірофілітом та дистен-силіманітом, а також розроблення складу алюмофосфатної стрижневої суміші для ливарного виробництва.

Завдання дослідження наступні:

1. Визначити фазовий склад продуктів хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти і пірофіліту.
2. Дослідити перетворення визначених продуктів при нагріванні від 20 до 1000 °C.
3. Визначити фазовий склад продуктів хімічної взаємодії ортофосфорної кислоти і дистен-силіманіту.
4. Дослідити перетворення визначених продуктів при нагріванні від 20 до 1000 °C.
5. Визначити міцність зразків стрижневих сумішей з обома дослідженими ЗК та провести порівняльний аналіз.
6. Розробити склад стрижневої суміші з новим алюмофосфатним ЗК для виготовлення ливарних стрижнів.

Матеріали і методи досліджень. Для проведення експериментів використано ортофосфорну кислоту технічну термічну у вигляді водного розчину з концентрацією 85 % і густиною 1670 кг/м³, пілоподібний дистен-силіманіт $Al_2O_3[SiO_4]$, пілоподібний наповнювач на основі пірофіліту. Сам по собі пірофіліт є природним мінералом [17] із відомою кристалічною будовою та хімічним складом $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$. Використаний вогнетривкий наповнювач являє собою природну суміш різних вогнетривів, як встановлено фазовим аналізом за дифрактограмою на рис. 1.

В дослідженому матеріалі у рівних кількостях розподілені кварц (50 %) та алюмосилікати, серед яких переважає пірофіліт.

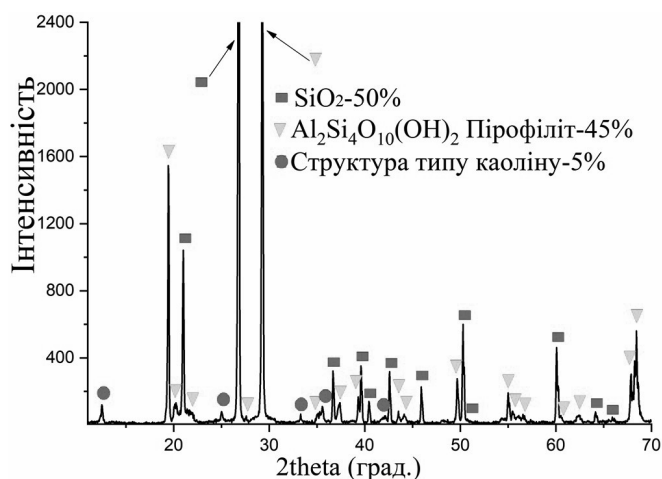


Рис. 1. Дифрактограма вогнетривкого наповнювача на основі пірофіліту

Наповнювачем сумішей використано річковий кварцовий пісок марки $3K_5O_3 025$ за ГОСТ 2138-91.

Для визначення міцності стрижневих сумішей при стисканні виготовляли стандартні циліндричні зразки діаметром і висотою 50 мм.

Високотемпературні перетворення досліджували методом диференційного термогравіметричного аналізу з використанням синхронного термічного аналізатора STA 449 C Jupiter.

Структуру і фазовий склад визначали рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі RIGAKU моделі "Ultima IV".

Встановлення залежностей фізико-механічних властивостей стрижневої суміші від співвідношення її компонентів здійснено за композиційним планом експерименту.

Результати та їх обговорення. В процесі раніше проведених експериментів [13] встановлено, що композиції пилоподібних пірофіліту та дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою повністю затвердівають після нагрівання до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Це свідчить про утворення у цих композиціях зв'язувальних компонентів. З метою встановлення їх складу і будови проведено рентгенофазовий аналіз.

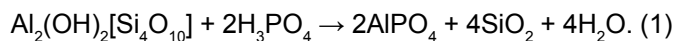
Результатом взаємодії між матеріалом на основі пірофіліту, склад якого попередньо визначено (див. рис. 1), та ортофосфорною кислотою стала проба, дифрактограму якої наведено на рис. 2.

У пробі ідентифіковано пірофіліт, а також лінії, які можуть належати двом фазам — ортофосфату алюмінію та кварцу. Ці фази мають схожі кристалічні характеристики, тому визначити їх масове співвідношення тільки на основі фазового аналізу немає можливості. Кількість пірофіліту зменшилася порівняно з рис. 1 майже вдвічі, отже його частина прореагувала з ортофосфорною кислотою. Також відсутні домішкові алюмосилікатні фази, які також прореагували.

Фосфатів кремнію в пробі не знайдено, що пояснюється більшою активністю глиноземної складової пірофіліту до кислоти, порівняно із кремнеземною. Раніше авторами [4, 16] при дослідженнях систем пі-

рофіліту і каолініту з ортофосфорною кислотою вказувалось, що в них утворюються виключно аморфні продукти. В нашому дослідженні навпаки — жодної аморфної фази не виявлено, а всі фосфати містяться у кристалічній формі.

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



Для здійснення цієї реакції, враховуючи молекулярні маси усіх речовин, співвідношення має становити 360 мас. ч. чистого пірофіліту на 196 мас. ч. H_3PO_4 (або 231 мас. ч. кислоти з урахуванням її концентрації 85 %). У пробі, з урахуванням вмісту пірофіліту в вогнетривкому наповнювачі (50 %) та концентрації кислоти містилося 1155 мас. ч. наповнювача і відповідно 580 мас. ч. пірофіліту та 231 мас. ч. кислоти. В такому разі залишок пірофіліту, що не прореагував, має становити $580 - 360 = 220$ мас. ч. Як наслідок, за реакцією (1) утворюється 244 мас. ч. ортофосфату алюмінію та 240 мас. ч. кварцу.

У початковій пробі вміст кварцу 50 %, тобто 580 мас. ч. Додаючи до цього утворений кварц, отримуємо 820 мас. ч. В такому разі розрахунковий склад проби складає: 820 мас. ч. (або 64 %) кварцу, 244 мас. ч. (або 19 %) ортофосфату алюмінію та 220 мас. ч. (або 17%) залишкового пірофіліту. Результат кількісного фазового аналізу (див. рис. 2) є близьким до теоретично розрахованого складу (похибка може бути пов'язана з домішковими алюмосилікатними фазами, якими у розрахунку знехтували). Отже у цій системі утворився 3К у формі кристалічного ортофосфату алюмінію. Крім нього, в результаті хімічної взаємодії виділився залишковий кварц.

Диференційний термогравіметричний аналіз наважки наповнювача на основі пірофіліту з ортофосфорною кислотою, обробленої при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, провели в повітряному середовищі при швидкості нагрівання $20\ldots 30\text{ K/хв}$. На кривій термоаналізу встановлено два ендотермічні ефекти (рис. 3).

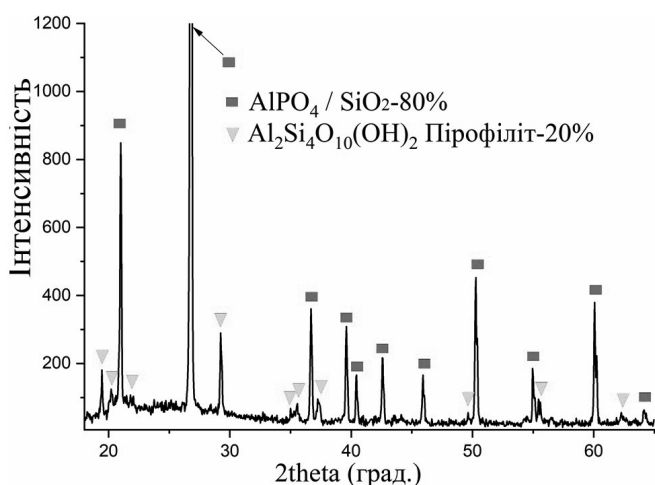


Рис. 2. Дифрактограма композиції наповнювача на основі пірофіліту (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), обробленої при температурі $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

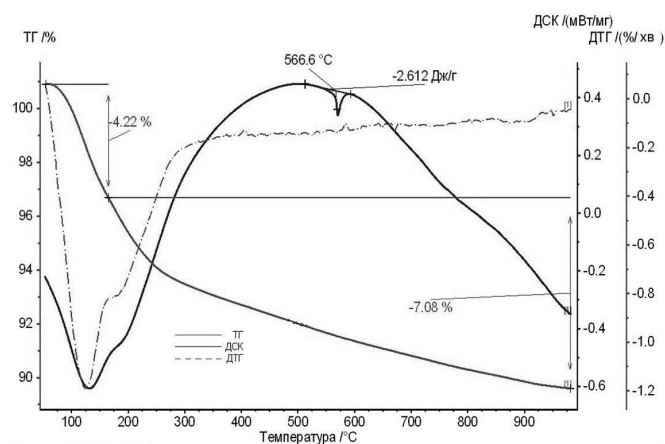


Рис. 3. Диференційний термогравіметричний аналіз композиції наповнювача на основі пірофіліту (5 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (1 мас. ч.), обробленої при температурі $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

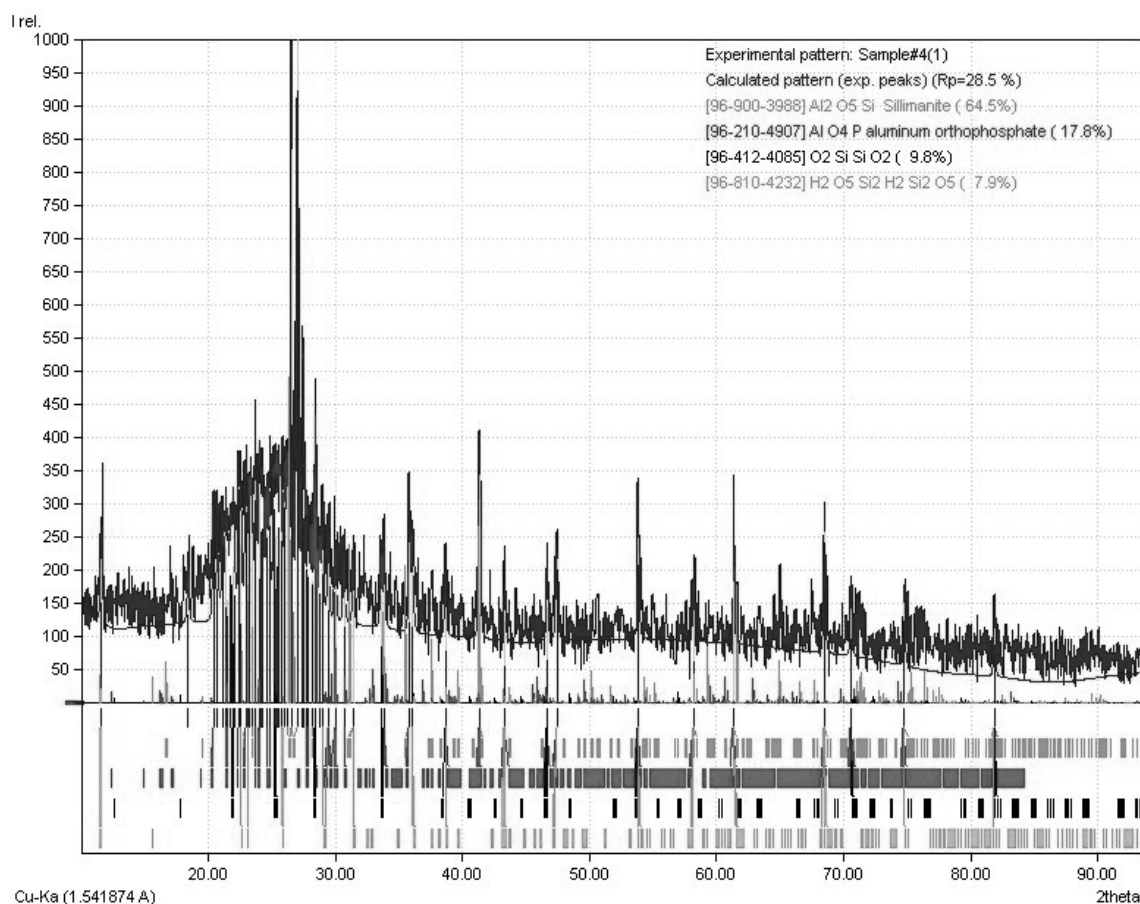


Рис. 4. Дифрактограма композиції дистен-силіманіту (7 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч.), обробленої при температурі 300 °C

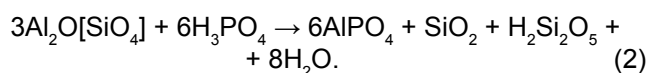
Першому ендотермічному ефекту відповідає температура порядку 100...150 °C, при цьому наважка зменшує свою масу. З огляду на температурні межі та відносно значне зниження маси встановлюємо, що відбувається видалення вільної води, яку наважка поглинула з атмосфери.

Другий ендотермічний ефект з меншою інтенсивністю, але без зміни маси наважки, спостерігається при 566,6 °C. Це можна пояснити поліморфним перетворенням залишкового кварцу. У свою чергу, фосфат алюмінію не піддається жодному перетворенню.

Аналогічні дослідження проведено з композицією дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою. Дифрактограму цієї композиції зображено на рис. 4.

За попередніми даними, встановлено наявність чотирьох кристалічних фаз — силіманіту (65,4 %), ортофосфату алюмінію (17,8 %), кварцу (9,8 %) та кремнієвої кислоти (7,9 %). При цьому частина проби має аморфний характер.

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



За масовими співвідношеннями, ця реакція повною мірою здійснюється за умови змішування 486 мас. ч. дистен-силіманіту з 588 мас. ч. H_3PO_4 . У нашій пробі, враховуючи концентрацію кислоти

(85 %), містилося 1372 мас. ч. дистен-силіманіту та 500 мас. ч. H_3PO_4 . В такому разі прореагувало тільки 413 мас. ч. дистен-силіманіту, а $1372 - 413 = 959$ мас. ч. залишилось. За реакцією (2) має утворитися 622 мас. ч. ортофосфату алюмінію, 51 мас. ч. кварцу та 117 мас. ч. кремнієвої кислоти. Сумарна розрахункова маса проби становить 1749 мас. ч.

Однак невизначена частина фосфату алюмінію знаходиться в аморфному стані. Для її встановлення скористаємося даними кількісного фазового аналізу, який дає відносний розподіл кристалічних фаз. Якщо встановлена кількість залишкового дистен-силіманіту 64,5 %, а його розрахункова кількість 959 мас. ч., то сумарна кількість кристалічних фаз становить $959/0,645 = 1487$ мас. ч. Отже, кількість аморфного фосфату алюмінію дорівнює різниці розрахункової маси проби і кількості виявлених у ній кристалічних фаз: $1749 - 1487 = 262$ мас. ч. Кількість фосфату алюмінію в кристалічному стані $622 - 262 = 360$ мас. ч., що становить $(360/1487) \cdot 100 = 24,2$ %.

Розрахунковий результат не співпадає з даними рис. 4. Але відомо, що фази AlPO_4 і SiO_2 мають ідентичні рентгенограми, тому встановити кількісне співвідношення між ними тільки за результатами фазового аналізу неможливо. При цьому відомий сумарний вміст цих кристалічних фаз: $17,8 + 9,8 = 27,6$ %. Розрахунковий вміст кристалічного AlPO_4 дорівнює 24,2 %, тоді кількість кварцу $27,6 - 24,2 = 3,4$ %. За реакцією (2) розрахункова кількість утвореного SiO_2 має бути $(51/1487) \cdot 100 = 3,4$ %. Розрахункова кількість

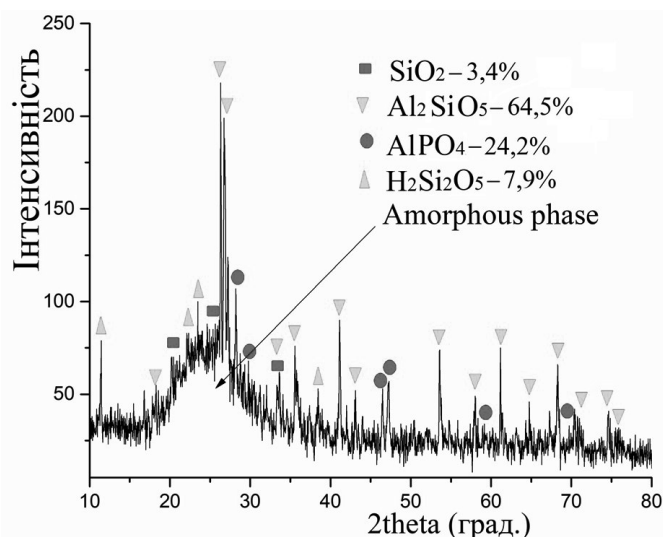


Рис. 5. Виправлена дифрактограма композиції дистен-силіманіту (7 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч.), обробленої при температурі 300 °C

кремнієвої кислоти $(117/1487) \cdot 100 = 7,9\%$. Таким чином, отримано повний збіг розрахункових даних з експериментальними. Виправлену дифрактограму цієї композиції з розшифровкою наведено на рис. 5.

З метою встановлення динаміки перетворень дослідженого ЗК при нагріванні проведено диференційний термогравіметричний аналіз. Графік термоаналізу наведено на рис. 6.

На графіку виявлено два мало виражені ендотермічні ефекти при температурі до 200 °C. Їх слід пояснити наявністю у композиції гігроскопічної фази $H_2Si_2O_5$.

При температурі 417,9 °C зафіксовано ендотермічний ефект, який супроводжується стрибкоподібним, але незначним, зменшенням маси. Очевидно, цей ефект пов'язано із розпадом фази $H_2Si_2O_5$, в ре-

зультаті якого утворюється кремнезем SiO_2 і видаляється H_2O .

Загальне плавне тепловиділення в інтервалі 200...500 °C — результат переходу фосфату алюмінію $AlPO_4$ із аморфної у кристалічну форму. Нагрівання вище температури 500 °C не показує жодного теплового ефекту, тобто ортофосфат алюмінію (так само як кварц і дистен-силіманіт) у незмінному вигляді зберігаються до 1000 °C. Термічна стабільність системи дає можливість використати її у складі ливарних стрижнів.

У системах ортофосфорної кислоти з обома вогнетривкими алюмосилікатами — пірофілітом та дистен-силіманітом — підтверджено утворення при нагріванні алюмофосфатних ЗК. Для порівняння їх зв'язувальної здатності було приготовлено стрижневі суміші наступного складу: кислота ортофосфорна (85%-й розчин) — 3,0 %, пілоподібний алюмосилікат — 5,0 %, пісок кварцовий — решта. Зразки сумішей сушили протягом 1 год при температурі 300 °C.

Результати визначення міцності при стисканні наступні: суміш з пірофілітом — 0,65 МПа, суміш з дистен-силіманітом — 1,55 МПа. Такий результат пояснюється тим, що після взаємодії ортофосфорної кислоти з пірофілітом утворюється більша кількість залишкового кварцу (як встановлено фазовим аналізом з подальшим розрахунком — 64 %). Після взаємодії кислоти з дистен-силіманітом сумарна кількість залишкових фаз (кварцу та кремнієвої кислоти) значно менша — близько 11 % (див. рис. 5). Також у системі з дистен-силіманітом утворюється відносно більша кількість ортофосфату алюмінію.

Враховуючи отримані теоретичні та практичні результати, для створення алюмофосфатної стрижневої суміші вибрано поєднання ортофосфорної кислоти з дистен-силіманітом. Для більш повного проходження хімічної реакції (2) утворення ЗК масо-

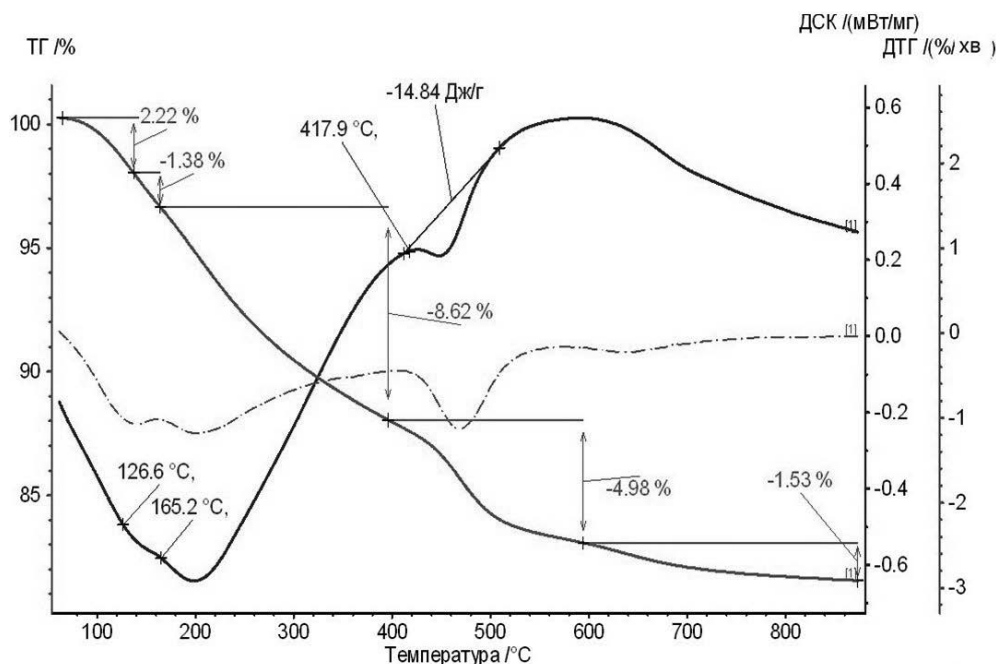


Рис. 6. Диференційний термогравіметричний аналіз композиції дистен-силіманіту (7 мас. ч.) з ортофосфорною кислотою (3 мас. ч.), обробленої при температурі 300 °C

ве співвідношення компонентів має відрізнятися від того, яке використано під час попереднього експерименту. За розрахунком воно має становити 1,4 мас. ч. розчину ортофосфорної кислоти на 1 мас. ч. дистен-силіманіту.

Під час приготування сумішей кислоту з дистен-силіманітом змішували попередньо. Оскільки кількість кислоти переважала, ці попередньо приготовлені композиції мали вигляд суспензій.

Залежність властивостей суміші від її складу досліджували за ортогональним центральним композиційним планом експерименту на три фактори. Першим фактором є склад суспензії, а конкретно — вміст в ній дистен-силіманіту. Другим фактором є загальний вміст суспензії в суміші. Третім фактором вибрано вміст води. Воду розглядали як можливо необхідну технологічну добавку, а також враховували те, що вона може впливати на концентрацію кислоти. Матрицю експерименту та результати визначення міцності представлено у таблиці.

Всі зразки сушили протягом 1 год при температурі 300 °С.

За результатами виконаних дослідів отримано рівняння регресії, яке показує залежність міцності суміші від складу:

$$\sigma = 0,256 - 0,683 \cdot x_1 + 0,584 \cdot x_2 + 0,069 \cdot x_3 + 0,51 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,07 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,005 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,486 \cdot (x_1)^2 + 0,253 \cdot (x_2)^2 + 0,046 \cdot (x_3)^2, \quad (3)$$

де x_1 — вміст дистен-силіманіту в суспензії, умовні одиниці; $x_1 = (\% \text{ДС} - 30)/20$;

x_2 — загальний вміст суспензії в суміші; $x_2 = (\% \text{Сусп} - 4,5)/1,5$;

x_3 — вміст води в суміші; $x_3 = (\% \text{В} - 1,5)/1,5$.

Вплив складу суспензій на міцність зразків стрижневої суміші наведено на рис. 7.

На усіх графічних залежностях, зображених на рис. 7, спостерігаються максимуми при вмісті 30 % дистен-силіманіту в суспензії. Розташування кривих на графіку підтверджує, що загальний вміст суспензії, а отже і кількість утвореного алюмофосфатного ЗК, сприяють підвищенню міцності.

Вплив вмісту води на міцність зразків стрижневої суміші наведено на рис. 8.

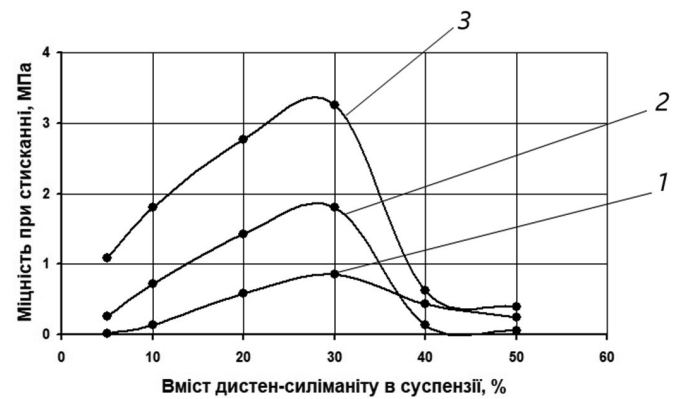


Рис. 7. Залежність міцності від вмісту дистен-силіманіту в суспензії: 1 — суміші з 3 % суспензії; 2 — суміші з 4,5 % суспензії; 3 — суміші з 6 % суспензії

Таблиця

Результати експерименту

Індекс	Вміст дистен-силіманіту в суспензії, %ДС	Вміст суспензії в суміші, %Сусп	Вміст води в суміші, %В	Середня міцність, МПа
1	50	6	3	0,47
2	50	6	0	0,10
3	50	3	3	0,11
4	50	3	0	0,11
5	10	6	3	2,39
6	10	6	0	2,65
7	10	3	3	0,34
8	10	3	0	0,27
9	30	4,5	3,3	0,59
10	30	4,5	0	0,12
11	30	6,3	1,5	1,45
12	30	2,7	1,5	0,13
13	54	4,5	1,5	0,06
14	6	4,5	1,5	2,21
15	30	4,5	1,5	0,41

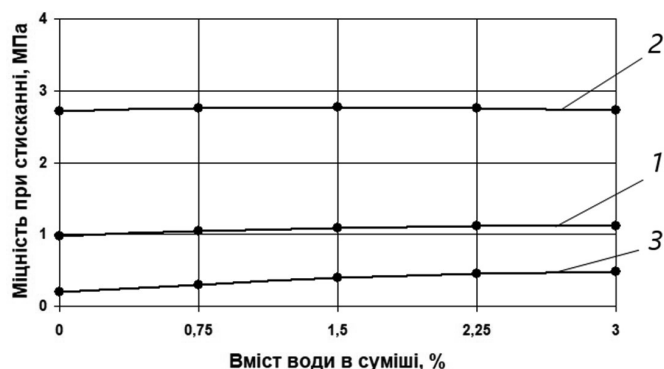


Рис. 8. Залежність міцності сумішей від вмісту води: 1 — суспензії з 10 % дистен-силіманіту; 2 — суспензії з 30 % дистен-силіманіту; 3 — суспензії з 50 % дистен-силіманіту

Вміст води, як видно із графічних залежностей, практично не впливає на міцність. Отже, воду не слід вважати обов'язковим компонентом суміші.

Порівнюючи властивості сумішей із суспензіями різного складу, спостерігаємо відчутну різницю між ними. Суспензії з низьким 10 % (крива 1) і високим 50 % (крива 3) вмістом пилоподібного дистен-силіманіту мають значно меншу міцність, ніж суміші з попередньо визначеним оптимальним вмістом дистен-силіманіту 30 % (крива 2).

Графічні залежності для сумішей без додавання води показано на рис. 9. При цьому суспензії з мінімальним 10 % (крива 1) і максимальним 50 % (крива 3) вмістом пилоподібного дистен-силіманіту також забезпечують меншу міцність зразків. Суспензія з 30 % дистен-силіманіту при загальному вмісті в суміші понад 5 % забезпечує стабільно високу міцність (понад 2 МПа).

За результатами виконання композиційного плану експерименту встановлено, що алюмофосфатна стрижнева суміш має містити 5...6 % суспензії, яка складається із 30 % пилоподібного дистен-силіманіту і 70 % ортофосфорної кислоти. При цьому міцність становить 2,0...3,0 МПа. Суміш ще до встановлення фізико-хімічних процесів утворення алюмофосфатного ЗК та його властивостей стала об'єктом патентування [18].

Висновки

1. Встановлено утворення алюмофосфатних зв'язувальних компонентів у композиціях ортофосфорної кислоти з пірофілітом та дистен-силіманітом після їх нагрівання до 300 °С. Зв'язувальні компоненти утворюються в результаті прямої хімічної взаємодії алюмосилікатів з кислотою, і цей процес може бути реалізовано у складі стрижневої суміші.

2. Вперше досліджено механізм взаємодії дистен-силіманіту з ортофосфорною кислотою і показано, що в результаті хімічної взаємодії між ними, окрім зв'язувального компонента (ортофосфату алюмінію) та залишкового SiO_2 , утворюється додатковий продукт — різновид кремнієвої кислоти $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, якого не виявлено у жодній іншій системі ортофосфорної кислоти з алюмосилікатами.

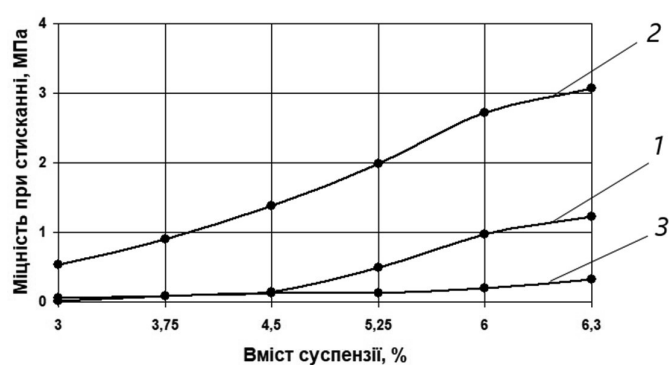
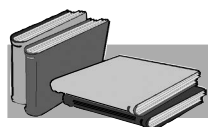


Рис. 9. Залежність міцності сумішей від загального вмісту суспензії: 1 — суспензії з 10 % дистен-силіманіту; 2 — суспензії з 30 % дистен-силіманіту; 3 — суспензії з 50 % дистен-силіманіту

3. Досліджено фазовий склад утворених алюмофосфатних зв'язувальних компонентів. Показано, що в композиції з пірофілітом утворюються виключно кристалічні фази — ортофосфат алюмінію та залишковий кварц. В композиції з дистен-силіманітом ортофосфат алюмінію розподілено між кристалічним та аморфним станами, а загальна його кількість більша, що забезпечує значно більшу міцність затверділої композиції.

4. Показано, що утворені зв'язувальні компоненти є термічно стабільними та не мають поліморфних перетворень при нагріванні до 1000 °С. Алюмофосфатний зв'язувальний компонент, утворений із ортофосфорної кислоти і дистен-силіманіту, змінює під час нагрівання аморфну будову на кристалічну. Вказані особливості не перешкоджають розробленню стрижневої суміші на основі досліджених алюмофосфатів.

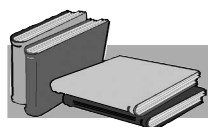
5. Із застосуванням композиційного методу планування експериментів досліджено залежність міцності стрижневої суміші з ортофосфорною кислотою і дистен-силіманітом від співвідношення її компонентів. У результаті встановлено, що суміш оптимального складу містить 5...6 % суспензії (30 % пилоподібного дистен-силіманіту і 70 % ортофосфорної кислоти), решта — кварцовий пісок. Міцність після нагрівання зразків до 300 °С становить 2,0...3,0 МПа.



ЛІТЕРАТУРА

1. Czerwinski F., Mir M., Kasprzak W. Application of cores and binders in metalcasting. *International Journal of Cast Metals Research*. 2015. Vol. 28. Iss. 3. P. 129-139. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743133614Y.0000000140>
2. Baganayi F.C., Nyembwe D.K., Polzin H. Optimisation of an Environmentally Friendly Foundry Inorganic Binder Core Making Process for the Replacement of an Organic Binder. *MRS Advances*. 2020. 5 (25). P. 1323-1330. DOI: <https://doi.org/10.1557/adv.2020.225>
3. Fortini A., Merlin M., Raminella G. A Comparative Analysis on Organic and Inorganic Core Binders for a Gravity Diecasting Al Alloy Component. *Inter Metalcast*. 2022. №16. P. 674-688. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40962-021-00628-1>
4. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. Санкт-Петербург: РИА «Квинтет», 2008. 260 с.
5. Bennett J., Nakano A., Nakano J., Thomas H. Aluminum Phosphate Phase Changes Caused by the Exposure Environment. National Energy Technology Laboratory. USDOE, USA; 2 LRST, USA. URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1598988>
6. Chung D.D.L. Acid aluminum phosphate for the binding and coating of materials. *Journal of Materials Science*. 2003. 38 (13). P. 2785-2791. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1024446014334>
7. Han Hui. The exploitation and application of phosphate binders in foundry. *Hot Working Technology*. 1990 (01). P. 40-43.
8. Дорошенко С.П., Авдокушин В.П., Русин К., Мацашек И. Формовочные материалы и смеси. Киев: Вища школа, 1990. 415 с.
9. Дорошенко С.П. Формувальні суміші. Київ: ІЗМН, 1997. 140 с.
10. Liutyi R.V., Tyshkovets M.V., Liuta D.V. Foundry Core Mixtures with Orthophosphoric Acid and Different Aluminum-Containing Compounds. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21. No. 1. P. 176-184. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.176-184>
11. Кеуш Д.В. Закономерности образования связующих из ортофосфорной кислоты и огнеупорных наполнителей. *Процессы литья*. 2015. № 4 (112). С. 40-46.
12. Лютий Р.В., Кочешков А.С., Кеуш Д.В., Думчева К.Ю. Алюмофосфатные формовочные смеси. *Вісник ДДМА*. 2011. № 4 (25). С. 104-110.
13. Liutyi R., Liuta D., Petryk I. Structural Construction of Binders Based on Orthophosphoric Acid and Refractory Materials. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021. Vol. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/6667769>
14. Onoda H., Sakai R., Nakahira A., Tanaka I. Synthesis of porous aluminum phosphate bulks by hydrothermal hot pressing process and their analytical characterizations. *Inorganic Materials*. 2009. 45. P. 1048-1052. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168509090180>
15. Moukannaa S., Aboulayt A., Hakkou R. et al. Fusion of phosphate by-products and glass waste for preparation of alkali-activated binders. *Composites Part B: Engineering*. 2022. Vol. 242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110044>
16. Копейкин В.А., Клементьева В.С., Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. Москва: Металлургия, 1986. 102 с.
17. Энциклопедия неорганических материалов / Под ред. И.М. Федорченко. Киев: Главная редакция Украинской советской энциклопедии, 1977. — в 2 т.: Т.1 — 840 с., Т.2 — 814 с.
18. Патент України № 99789. МПК В22С 9/12. Спосіб зміцнення ливарних стрижнів / Р.В. Лютий, Д.В. Кеуш, О.А. Анісімова, опубл. 25.06.2015. Бюл. № 12.

Надійшла 07.03.2023



REFERENCES

1. Czerwinski, F., Mir, M., Kasprzak, W. (2015). Application of cores and binders in metalcasting. *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 28, iss. 3, pp. 129-139, doi: <https://doi.org/10.1179/1743133614Y.0000000140>
2. Baganayi, F., Nyembwe, D., Polzin, H. (2020). Optimisation of an Environmentally Friendly Foundry Inorganic Binder Core Making Process for the Replacement of an Organic Binder. *MRS Advances*, no. 5 (25), pp. 1323-1330, doi: <https://doi.org/10.1557/adv.2020.225>
3. Fortini, A., Merlin, M., Raminella, G. (2022). A Comparative Analysis on Organic and Inorganic Core Binders for a Gravity Diecasting Al Alloy Component. *Inter Metalcast*, no. 16, pp. 674-688, doi: <https://doi.org/10.1007/s40962-021-00628-1>
4. Sudakas, L.G. (2008). Phosphate binder systems. Saint-Petersburg: Kvintet, 260 p. [in Russian].
5. Bennett, J., Nakano, A., Nakano, J., Thomas, H. (2019). Aluminum Phosphate Phase Changes Caused by the Exposure Environment National Energy Technology Laboratory. USDOE, USA; 2 LRST, USA. URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1598988>

6. Chung, D.L. (2003). Acid aluminum phosphate for the binding and coating of materials. *Journal of Materials Science*, no. 38 (13), pp. 2785-2791, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1024446014334>
7. Han Hui (1990). The Exploitation and application of phosphates binders in foundry. *Hot Working Technology*, no. 1, pp. 40-43.
8. Doroshenko, S.P., Avdokushin, V.P., Rusin, K., Matsashek, I. (1990). Molding materials and mixtures. Kyiv: Vyshcha shkola, 416 p. [in Russian].
9. Doroshenko, S.P. (1997). Molding mixtures. Kyiv: IZMN, 140 p. [in Ukrainian].
10. Liutyi, R.V., Tyshkovets, M.V., Liuta, D.V. (2020). Foundry Core Mixtures with Orthophosphoric Acid and Different Aluminum-Containing Compounds. *Physics and Chemistry of Solid State*, vol. 21, no. 1, pp. 176-184, doi: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.176-184>
11. Keush, D.V. (2015). Patterns of Formation of Binders from Orthophosphoric Acid and Refractory Fillers. *Casting processes*, no. 4 (112), pp. 40-46 [in Russian].
12. Liutyi, R.V., Kocheshkov, A.S., Keush, D.V., Dumcheva, K.Yu. (2011). Aluminophosphate molding sands. *Herald of DSEA*, no. 4 (25), pp. 104-110 [in Russian].
13. Liutyi, R., Liuta, D., Petryk, I. (2021). Structural Construction of Binders Based on Orthophosphoric Acid and Refractory Materials. *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, doi: <https://doi.org/10.1155/2021/6667769>
14. Onoda, H., Sakai, R., Nakahira, A. et al. (2009). Synthesis of porous aluminum phosphate bulks by hydrothermal hot pressing process and their analytical characterizations. *Inorganic Materials*, no. 45, pp. 1048-1052, doi: <https://doi.org/10.1134/S0020168509090180>
15. Moukannaa, S., Aboulayt, A., Hakkou, R. et al. (2022). Fusion of phosphate by-products and glass waste for preparation of alkali-activated binders. *Composites Part B: Engineering*, vol. 242, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110044>
16. Kopejkin, V.A., Klementyeva, V.S., Krasnij, B.L. (1986). Refractory solutions based on phosphate binders. Moscow: Metallurgiya, 102 p. [in Russian].
17. Fedorchenko I.M. (Ed.) (1977). Encyclopedia of Inorganic Materials. Kyiv: The main edition of the Ukrainian Soviet Encyclopedia, vol. 1 — 840 p., vol. 2 — 814 p. [in Russian].
18. Patent of Ukraine no. 99789. IPC B22C 9/12. Method for hardening foundry cores, Liutyi R.V., Keush D.V., Anisimova O.A., published 25.06.2015, bull. no. 12 [in Ukrainian].

Received 07.03.2023

Summary

R.V. Liutyi¹, PhD (Engin.), Docent, Associate Professor,
e-mail: rvl2005@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0001-6655-6499>

A.S. Kocheshkov¹, PhD (Engin.), Docent, Associate Professor,
e-mail: asko@iff.kpi.ua, <https://orcid.org/0000-0001-6923-1403>

O.M. Myslyvchenko², PhD (Engin.), Senior Research Scientist, Senior
Researcher, e-mail: zvyagina47@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0003-4903-6488>

D.V. Liuta¹, PhD (Engin.), Senior Researcher, e-mail: dawusikya@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0002-5247-4713>

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

²Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of
Ukraine (Kyiv, Ukraine)

Creation of binders for casting cores from orthophosphoric acid and aluminosilicate fillers

The article presents the results of the research of aluminophosphate binders, which were obtained as a result of the chemical interaction of orthophosphoric acid with dust-like aluminosilicates. The subjects of the research are the phase and chemical composition, the dynamics of thermal transformations of the binders, as well as the properties of core mixtures with them.

In the experiments, it was established that due to the chemical interaction of dust-like pyrophyllite $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$ or dysten-sillimanite $Al_2O_3[SiO_4]$ with orthophosphoric acid after heating to 300 °C, strong and thermally stable binders are formed, which are crystalline and amorphous aluminum orthophosphates. These phases provide strong bonding of the refractory filler and high strength of the core mixture.

X-ray phase and differential thermogravimetric analyzes were used in the work to determine the structure and properties of

binders. To determine the composition of the core mixture, the compositional planning of the experiment with appropriate data processing was applied.

For the first time, the structure of aluminum phosphate binders, which were obtained from refractory fillers common in foundry production, was investigated. The conditions for the formation of crystalline phases were analyzed for the first time. It was established that as a result of the interaction of orthophosphoric acid with dysten-sillimanite, a larger specific amount of aluminum orthophosphate and a smaller amount of residual quartz is formed than when the acid interacts with pyrophyllite. This ensures a higher strength of the core mixture, for the formation of the binder in which orthophosphoric acid and dysten-sillimanite are used.

Mass ratios are taken into account for the complete realization of the chemical reaction of the formation of the aluminum phosphate binder. The composition of a core mixture based on quartz sand with orthophosphoric acid and dysten-sillimanite was developed, which hardens after heating to 300 °C and has a compressive strength of at least 2.0 MPa.

Keywords

Aluminosilicate, dysten-sillimanite, binder, strength, orthophosphoric acid, pyrophyllite, core mixture, thermogravimetric analysis, X-ray phase analysis.