

Р.В. Лютий, М.В. Тишковець, Д.В. Люта, О.І. Шейко

Фізико-хімічні основи використання фосфатів натрію у ливарному виробництві

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Київ, Україна, rvt2005@ukr.net, maria15021996@gmail.com

Розроблено технологію синтезу неорганічного зв'язувального матеріалу на основі триполіфосфату натрію $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ та ортофосфорної кислоти. Технологія передбачає попереднє змішування вказаних компонентів з подальшою витримкою в температурному інтервалі 150...200 °С. Установлено послідовність здійснення фізико-хімічних перетворень у цій системі, а також оптимальне масове співвідношення ортофосфорної кислоти та триполіфосфату натрію.

У дослідженнях застосовано методи кількісного та якісного рентгенофазового аналізу, диференційного термічного аналізу, стандартні способи випробування зразків на міцність при стисканні. Фазовим аналізом виявлено, що отриманий в результаті хімічного синтезу матеріал являє собою переважно пірофосфат натрію $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, який має ряд цінних властивостей для застосування у технологіях виготовлення ливарних форм і стрижнів. Співвідношення атомних радіусів катіона (Na) та аніона (P_2O_7), а також наявність водневих зв'язків забезпечують значне підвищення зв'язувального потенціалу порівняно з іншими фосфатами натрію.

Установлено, що зміцнення сумішей з 2...8 мас. ч. пірофосфату натрію, наповнювачем у яких є пісок на основі кварцу, максимально інтенсивно відбувається при нагріванні до 150 °С. Подальше підвищення температури понад 250 °С призводить до перетворення пірофосфату натрію на звичайний (неполімерний) метафосфат NaPO_3 , який існує без змін хімічної будови до 1000 °С. Ливарні форми і стрижні із розробленим зв'язувальним матеріалом мають належну термічну і хімічну стійкість до розплавів сталі та чавуну, що доведено експериментально.

Розроблений зв'язувальний матеріал, з огляду на світові тенденції декарбонізації та ресурсозбереження, являється конкурентною альтернативою до широко застосовуваних синтетичних смол та інших органічних матеріалів. Він не містить шкідливих речовин та не виділяє небезпечних продуктів під час нагрівання.

Ключові слова: зв'язувальний матеріал, іонний радіус, міцність при стисканні, ортофосфорна кислота, пірофосфат натрію, стрижнева суміш, триполіфосфат натрію.

Подано до редакції 12.11.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

Вступ

Фосфати являють собою неорганічні солі орто- (H_3PO_4), піро- ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), метафосфорної (HPO_3) та полі кислот – триполіфосфорної $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ і гексаметафосфорної $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$. По суті, усі ці кислоти є поліморфними різновидами. За певних термічних умов вони перетворюються одна на одну. Так само поводять себе і їхні солі [1].

Матеріали на основі фосфатів посідають провідні місця за обсягами використання у різних галузях

техніки. Це зумовлено їх доступністю, поширеністю, простою методів отримання. Фосфор є незамінним елементом для усіх живих організмів на планеті Земля. Широке використання здобули фосфатні матеріали: мінеральні добрива (90 % від усього обсягу), харчові добавки (ортофосфорна кислота зареєстрована як добавка E338, триполіфосфат натрію $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – E451, метафосфат натрію $(\text{NaPO}_3)_n$ – E452, лікувально-профілактичні засоби, вогнезахисні розчини у деревообробній промисловості, вогнетривкі лакофарбові матеріали,

активні компоненти у промислових і побутових мийних засобах (пом'якшувачі води) [1-6].

Важливою особливістю фосфатів є зв'язувальна здатність, яка проявляється у поєднанні з різними матеріалами. Здатність до зв'язування і склеювання притаманна багатьом неорганічним солям, але саме фосфатам відведено провідне місце серед них [1, 2, 7]. Ця особливість пов'язана із їх кристалічною будовою, що у свою чергу зумовлено положенням фосфору в періодичній системі елементів. Фосфор як елемент IV-ої групи має в тетраедрі PO_4 d-р зв'язок при максимальній кількості d-орбіталей [8].

Триполіфосфат натрію (ТПФН), який входить до складу більшості пральних порошків і засобів для посудомийних машин, проходить крізь найсучасніші очисні системи і потрапляє у відкриті водойми, де діє як мінеральне добриво. Це призводить до бурхливого розквіту рослин, а потім – до старіння озер, річок і морів [3, 4]. 1 г ТПФН спричиняє зростання 5...10 кг ціанобактерій, у результаті чого зменшується вміст кисню у воді, утворюються токсичні речовини, що призводить до масової загибелі гідрофауни. Прісна вода стає непридатною для пиття і небезпечною для життя [6]. Крім цього, щорічно тисячі тон ТПФН потрапляють в моря [5].

У Данії 54 % мийних засобів не містять фосфатів, а в Бельгії – більше 80 %. Австрія, Німеччина, Італія, Нідерланди, Норвегія, Швейцарія, Корея, Гонконг, Таїланд, ПАР, декілька штатів США заборонили використання фосфатів у пральних порошках; в Японії фосфати з порошків зникли ще в середині 1980-х [3].

Це є глобальною проблемою світової екології, але на сьогодні в Україні обсяги використання поліфосфатів натрію дуже значні. Очевидно, що вирішення екологічних проблем полягає в усуненні фосфатів із складу засобів побутової хімії. Припинити їх виробництво в цілому не можливо, оскільки вони є побічними продуктами синтезу фосфорних кислот та мінеральних добрив, і їхня щорічна кількість у найближчі роки значною мірою не зменшиться.

Гостро ставиться питання пошуку нових галузей застосування значних обсягів фосфатів натрію. Для недопущення або зменшення потрапляння небезпечних матеріалів до екосистеми, на нашу думку, ефективною може бути технологічна галузь із замкненим циклом. Прикладом такої галузі є ливарне виробництво, в якому фосфати вже використовують, наприклад, як зв'язувальні матеріали для приготування протипригарних фарб та інше.

Як відомо [9-11], фосфати металів I і II груп періодичної системи або не можуть бути синтетично отримані, або не мають зв'язувальної здатності. Проте зв'язувальною здатністю наділені полімерні фосфати, наприклад ТПФН ($Na_5P_3O_{10}$).

На сьогодні у ливарному виробництві їх не розглядають як зв'язувальні компоненти (ЗК) для формувальних і стрижневих сумішей. Однак використовують ТПФН як ЗК для протипригарних фарб [12-14]. Його ж або гекса-метафосфат натрію (ГМФН) $Na_6P_6O_{18}$ у кількості 0,5...1,5 % використовують як технологічну домішку до піщано-

бентонітових суспензій для зниження їх в'язкості, що забезпечує зменшення витрати бентонітової глини у складі формувальних сумішей [14, 15].

Окремі спроби використати поліфосфат натрію як ЗК у стрижневій суміші відображено для у патентах [16, 17], для вогнетривкого бетону – у [18].

I. Постановка задач

Метою нашого дослідження є розроблення технології синтезу натрійфосфатного зв'язувального компонента із підвищеним рівнем міцності і термічної стабільності для потреб ливарного виробництва та вивчення його складу, будови і властивостей.

Задачі дослідження:

1. Дослідити закономірності хімічної взаємодії ТПФН з ортофосфорною кислотою.
2. Дослідити фазовий склад і схему термічних перетворень ЗК, синтезованого із ТПФН і ортофосфорної кислоти.
3. Дослідити фізико-механічні властивості формувальних і стрижневих сумішей із ЗК, синтезованим із ТПФН і ортофосфорної кислоти.
4. Установити можливість виготовлення литих виробів із використанням синтезованого ЗК.

II. Методика дослідження

У роботі використано ряд фізико-хімічних методів дослідження структури і властивостей матеріалів.

Рентгенофазовий якісний і кількісний аналіз виконували на установці «Rigaku Ultima IV».

Диференційний термічний аналіз проводили на установці «STA 449 C Jupiter».

Використовували ортофосфорну кислоту 85 %-ї концентрації. Крім кислоти, матеріалом для досліджень є ТПФН, структурну формулу якого наведено на рис. 1.

Міцність зразків формувальних і стрижневих сумішей визначали за допомогою стандартної загальноприйнятої методики на стандартних циліндричних зразках діаметром і висотою по 50 мм.

Виготовлення ливарних форм, стрижнів, плавлення і заливання легованою сталлю здійснено у лабораторії ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського.

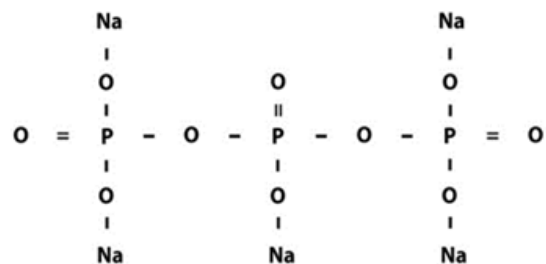


Рис. 1. Структурна формула триполіфосфату натрію (ТПФН).

Таблиця 1

Атомно-кристалічні характеристики фосфатів					
Катіон	Іонний радіус r_k , нм	Сила поля $\frac{n_e}{r_k^2}$ катіона,	$\frac{r_k}{r_a}$ (аніон – PO_4^{3-})	$\frac{r_k}{r_a}$ (аніон – $P_2O_7^{4-}$)	Координаційне число катіона
1	2	3	4	5	6
Літературні дані [11]					
B^{3+}	0,025	17,24	0,08	-	4
Al^{3+}	0,057	9,23	0,19	-	4, 6
Cr^{3+}	0,064	7,3	0,21	-	6
Fe^{3+}	0,067	6,68	0,22	-	4, 6, 8
Mg^{2+}	0,074	3,65	0,24	-	4, 6, 8
Zn^{2+}	0,083	1,92	0,27	-	4
Результати розрахунків					
K^+	0,133	0,57	0,44	0,27	4
Na^+	0,098	1,04	0,33	0,196	4
Ca^{2+}	0,106	1,78	0,35	0,21	4, 6, 8
Zr^{4+}	0,082	5,95	0,27	0,16	8
Si^{4+}	0,039	26,3	0,13	0,08	4

III. Результати експериментів

Рядом авторів робіт [1, 11] підтверджено, що зв'язувальна здатність неорганічних солей визначається наступними характеристиками:

- величиною радіусу катіона, який входить до складу солі, та його іонним потенціалом (табл. 1);
- співвідношенням радіусів катіона і аніона (аніоном є іон ортофосфорної кислоти PO_4^{3-});
- координаційним числом катіона.

Оптимальним співвідношенням іонних радіусів вважається 0,12...0,25. Тому найбільш міцні фосфатні ЗК утворюються при використанні двовалентних катіонів, які мають розміри 0,07...0,08 нм [1, 11].

Авторами [11] представлено також розрахунки вказаних характеристик для елементів від В до Zn (табл. 1). Цю таблицю доповнено нашими власними розрахунками аналогічних показників для фосфатів К, Са, Si, Zr і особливо Na (колонка 4 табл. 1). Такий вибір зумовлено раніше отриманими позитивними даними із синтезу фосфатів Si та Zr у стрижневих сумішах [19-22].

Проведені розрахунки показали що тільки фосфат кремнію має атомно-кристалічні показники у рекомендованих межах. Для решти елементів співвідношення іонних радіусів перевищує 0,25, і це є однією з причин, за якою їх не розглядають як потенційну основу для синтезу ЗК.

Проведеними раніше дослідженнями [19-22] встановлено, що у сумішах ортофосфорної кислоти з кварцовим або цирконовим наповнювачами утворюються не ортофосфати, а пірофосфати цих елементів. Це пояснюється тим, що хімічна взаємодія, яка призводить до утворення цих сполук, здійснюється при нагріванні. Якщо це нагрівання вище 200 °С, ортофосфорна кислота H_3PO_4 у складі

суміші перетворюється на пірофосфорну $H_4P_2O_7$.

Аніон пірофосфорної кислоти (рис. 2, б) має схожі елементи з аніоном ортофосфорної кислоти (рис. 2, а). Великими сферами на схемі позначені атоми кисню, маленькими – атоми фосфору.

За наведеною схемою можна визначити, що пірофосфат-іон має радіус близько 0,50 нм. Тоді співвідношення r_k/r_a для фосфатів зміниться (колонка 5 табл. 1), і для пірофосфату натрію становитиме 0,196. Це значення потрапляє до рекомендованих меж (0,12...0,25) для максимальної реалізації зв'язувального потенціалу. Таким чином, для натрію бажаною формою ЗК є пірофосфат.

Таким чином можна зробити висновок, що утворення фосфатів одновалентних металів, кальцію, а також Si і Zr є перспективним напрямком отримання принципово нових неорганічних ЗК для стрижневих сумішей. При цьому формування їх

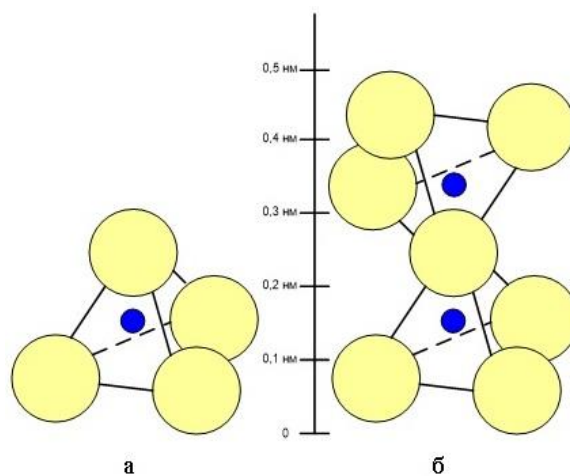


Рис. 2. Будова аніонів орто- і пірофосфорної кислот: а – фосфат-іон PO_4^{3-} ; б – пірофосфат-іон $P_2O_7^{4-}$.

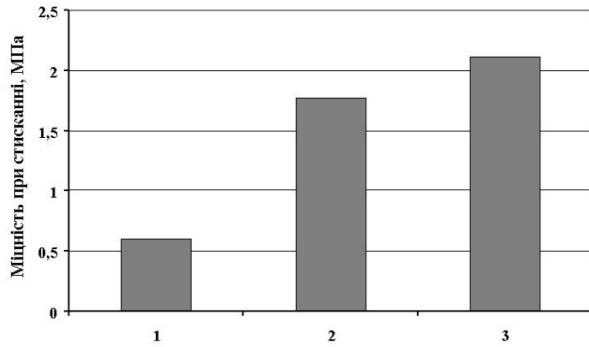


Рис. 3. Міцність на стискання зразків сумішей із ТПФН: 1 – зразки із 5,0% ТПФН; 2 – зразки із 3,0% ТПФН і 3,0% H_3PO_4 ; 3 – зразки з 5,0% попередньо перемішаної і нагрітої до температури 200 °С композиції (5,0 мас. ч. ТПФН + 1,0 мас. ч. H_3PO_4).

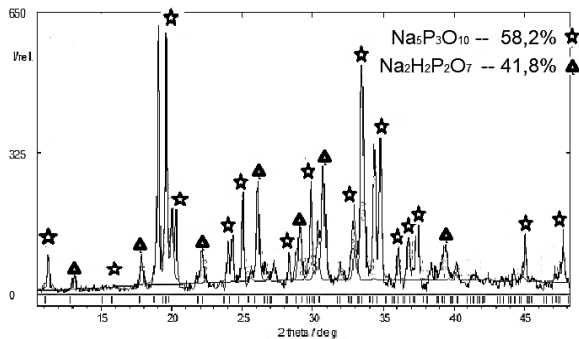


Рис. 4. Фазовий аналіз композиції (5,0 мас. ч. ТПФН + 1,0 мас. ч. H_3PO_4), термообробленої при температурі 200 °С.

властивостей повністю узгоджується із існуючими науковими уявленнями.

Згідно Д. Кінжері, зв'язувальною здатністю більшою мірою наділено кислі фосфати [23]. У монографіях [2, 7, 10] пояснюється особлива роль водневого зв'язку у прояві властивостей неорганічних цементів. Тому пріоритетним є утворення гідрофосфатів.

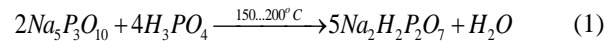
При проведенні досліджень змішували у різних масових співвідношеннях ТПФН із ортофосфорною кислотою, витримували протягом 1 год при температурі 150...200 °С. Після термічного

оброблення наважки охолоджували і подрібнювали до фракції не більше 0,2 мм.

Отримані наважки використовували для виготовлення стандартних зразків формувальних і стрижневих сумішей для випробування на міцність. Крім них, використовували ТПФН у вихідному вигляді. Як наповнювач суміші використали річковий кварцовий пісок $3K_5O_3O_{25}$. Зразки сумішей висушували протягом 1 год при температурі 200 °С. Результати контролю міцності на стискання наведено на рис. 3.

Як видно з наведених даних, суміш, у якій використано ТПФН як окремий ЗК (без кислоти) має міцність у 2,5...3,0 рази меншу, ніж із кислотою (рис. 3).

При поєднанні ортофосфорної кислоти з ТПФН відбувається особливо важливе з наукової і технологічної точки зору перетворення. Наведений ефект значного зростання міцності пояснюється тим, що нагрівання цієї композиції не призводить до підвищення ступеню полімеризації ТПФН, як ми припускали раніше [24], а до повноцінної хімічної взаємодії між ними, в результаті якої утворюється двозаміщений пірофосфат натрію:



Рентгенофазовим аналізом підтверджено факт утворення пірофосфату (рис. 4). Він має усі необхідні особливості будови (співвідношення радіусів катіона до аніона 0,196, а також наявність додаткових водневих зв'язків). Саме тому цей пірофосфат і забезпечує ефект значного зміцнення суміші.

Для повного проходження реакції (1), враховуючи концентрацію кислоти (85 %), масове співвідношення ТПФН/кислота має становити 1,6/1. Однак було встановлено, що при змішуванні з кислотою менше 3,0 мас. ч. ТПФН виникають значні технологічні складнощі, пов'язані із підвищеною в'язкістю композиції та ускладненим подрібненням її після термічного оброблення до необхідної фракції. Внаслідок цього процес реально здійснено при надлишку ТПФН. Вибір складу композиції для фазового і термічного аналізів пояснюється тим, що максимальну міцність мають зразки із масовим співвідношенням 5:1 (рис. 5).

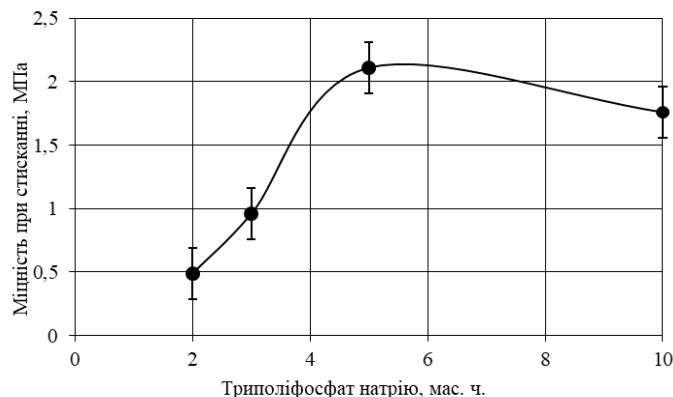


Рис. 5. Залежність міцності суміші від співвідношення ТПФН і кислоти (1,0 мас. ч.).

Встановлено, що у перерахунку на мольні маси, в реакцію вступило замість 736,0 мас. ч. тільки 236,0, тобто залишилось 500,0. За такої умови мало утворитися 355,0 мас. ч. пірофосфату натрію замість 1110,0 за реакцією (1). Розрахунковий масовий склад проби становить 41,5 % пірофосфату (355,0 мас. ч.) та 58,5 % (500 мас. ч.) залишкового ТПФН. Це співвідношення з високою точністю встановлено експериментально фазовим аналізом (див. рис. 4).

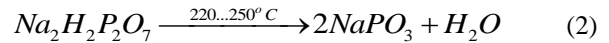
Проведено дослідження поведінки цієї композиції при нагріванні до 1000 °С. Для цього було виконано диференційний термогравіметричний аналіз (ДТГА). Він показав, що в цілому синтезований ЗК, який складається із ТПФН і пірофосфату натрію, характеризується термічною стабільністю (рис. 6).

При цьому було виявлено декілька ендотермічних ефектів, які потребують додаткового аналізу і пояснення. Дані авторів [25-33], щодо властивостей фосфатів натрію при нагріванні суперечливі, але загальні закономірності встановити можливо.

Автори [25] установили за кривими нагрівання суміші ТПФН із дигідрофосфатом натрію $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, що при 180 °С відбувається відщеплення кристалогідратної води із дигідрофосфату натрію, при температурі 245 °С із цієї солі видаляється структурна вода, а при нагріванні до 300...370 °С відбуваються стадії його розпаду. Схожі ендотермічні ефекти, пов'язані із поліморфними перетвореннями $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, виділено на кривій термоаналізу [26].

Проведеними дослідженнями встановлено, що на кривій ДТА дослідної проби початок першого ендоефекту близький до 250 °С, але у нашому випадку замість дигідрофосфату $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ наявний кислий пірофосфат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. За даними [27], в інтервалі температур 220...250 °С має

відбутися його перетворення за наступною схемою:



Розрахунки показали, що, за реакцією (2), втрата маси у вигляді парів води має становити 8,1 %. Враховуючи вміст пірофосфату у пробі (41,8 %), розрахункова втрата маси становитиме 3,4 %, а за кривою термоаналізу (див. рис. 6) цей показник 3,7 %, що майже співпадає з теоретичним. Таким чином, можна стверджувати, що у пробі утворився метафосфат натрію, форма якого також важлива для подальшого аналізу.

Ендотермічний ефект на кривій термоаналізу ТПФН при температурі 510...520 °С, як стверджують автори [25, 28], відповідає поліморфному перетворенню $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (II) у $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (I). Сполука I форми в дослідженому інтервалі температур ендотермічних ефектів не дає [28].

При проведенні досліджень нами виявлено аналогічний ендоефект при температурі 521,1 °С. На основі цього можна зробити висновок, що використаний нами ТПФН мав конфігурацію II, і відбулося його перетворення у форму I.

Фосфати натрію у своїй більшості не характеризуються високою термічною стійкістю. Із літературних джерел відомо, що температури плавлення складають: ТПФН – 622 °С, ГМФН – 408 °С, пірофосфату $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 890 °С, ортофосфату натрію Na_3PO_4 – 1340 °С [29, 30].

На нашу думку, у пробі, яку було досліджено, міг утворитися як простий метафосфат $(\text{NaPO}_3)_n$ (сіль Грахама), так і ГМФН. Вони відрізняються за температурою плавлення майже на 200 °С.

Відомо, що на кривій термоаналізу аморфного $(\text{NaPO}_3)_n$, отриманого шляхом розчинення і подальшого швидкого охолодження, спостерігається

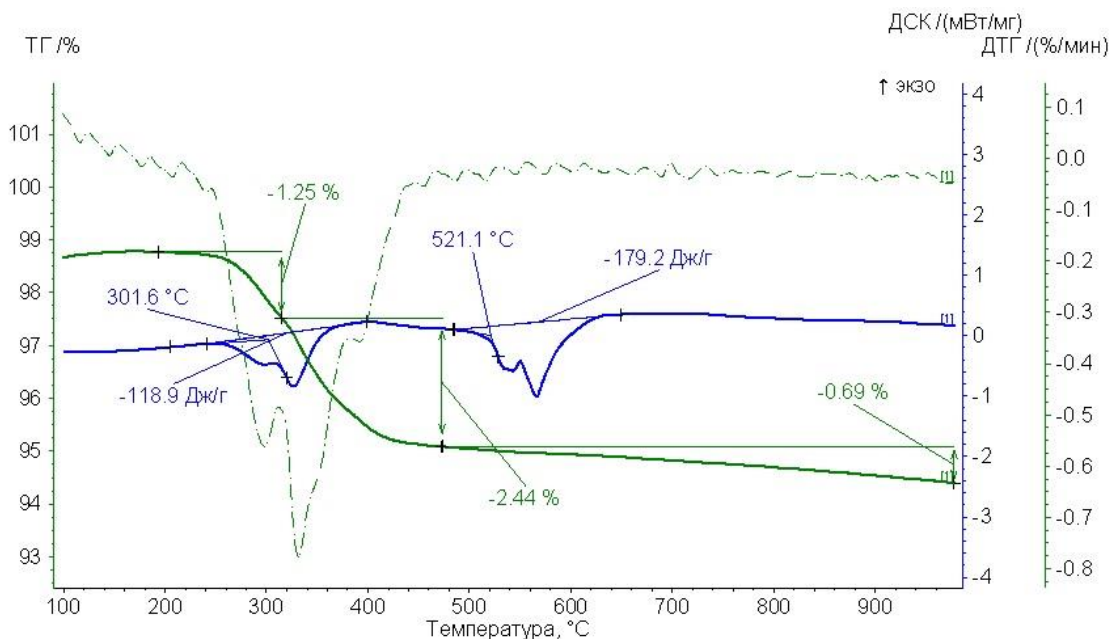


Рис. 6. Диференційний термогравіметричний аналіз композиції (5,0 мас. ч. ТПФН + 1,0 мас. ч. H_3PO_4), термообробленої при температурі 200 °С.

екзотермічний ефект, пов'язаний із звичайним переходом цього метафосфату у кристалічний стан при температурі близько 400 °С. Ендотермічний ефект, який спостерігається при температурі близько 580 °С, відповідає процесу плавлення [31, 32]. Авторами [33] за кривою термоаналізу $(\text{NaPO}_3)_n$ виділено аналогічний ендоефект при температурі 630 °С. Після цього при нагріванні до 1100 °С втрата маси має бути дуже малою (0,4%), як підтверджено нами експериментально.

На основі проведених досліджень, встановлено що, на кривій термоаналізу (рис. 6) спостерігається подвійний ендотермічний ефект, перша частина якого ближча до температури 520 °С, тобто поліморфного перетворення ТПФН, а друга – в районі 580 °С, що очевидно відповідає процесу плавлення метафосфату. Оскільки пірофосфат у пробі вже відсутній (перетворився за реакцією (2)), то при температурі 890 °С логічно відсутній ендоефект, пов'язаний із його плавленням.

Інших фізико-хімічних процесів і таких, які можуть негативно впливати на якість виливків (виділення газоподібних фаз, розпад фосфатів), в процесі досліджень не виявлено.

При виготовленні ливарних стрижнів, які зміцнюються при нагріванні, важливою з економічної точки зору, є температура оснащення. На основі проведених досліджень запропоновано склад формувальної і стрижневої суміші, який містить вогнетривкий наповнювач, ЗК на основі ТПФН і воду. Головним призначенням води у складі суміші є утворення розчину ЗК та забезпечення його

адгезії до часток наповнювача. Суміш зміцнюється за рахунок дегідратації ЗК (видалення води) при висушуванні. При цьому ЗК, виділяючись із розчину, утворює міцний каркас із затверділих плівок.

У процесі проведення досліджень встановлено, що суміш може зміцнюватись і при нормальній температурі, але цей процес довготривалий (понад 24 год). Нагрівання сприяє пришвидщенню процесу випаровування води. Максимальна міцність стрижневої суміші (більше 2,5 МПа) досягається після висушування при температурі 150 °С (табл. 2).

Міцність сумішей із ЗК на основі ТПФН при його вмісті 2,0...3,0 % досягає високих значень – 2,3...2,5 МПа (табл. 3). При вмісті 4,0 % ЗК показники міцності набувають стабільного рівня і майже не підвищуються при подальшому його додаванні. Отже, оптимальний вміст ЗК у суміші складає 3,0...4,0 %.

На основі проведених досліджень запропоновано оптимальний склад формувальної і стрижневої суміші, до складу якої входять: ЗК (5,0 мас. ч. ТПФН + 1,0 мас. ч. H_3PO_4) – 3,0...4,0 %, вода – 3,0 %, кварцовий пісок – решта. Температура висушування – 150 °С. Як встановлено, із цієї суміші можна виготовляти ливарні форми та стрижні, у т. ч. першого класу складності.

Із суміші вказаного складу виготовили половину (нижню) ливарної форми для контрольного вилівка «Собака» (рис. 7,а). Півформу висушували при температурі 150 °С протягом 1 год. Другу (верхню) половину ливарної форми виготовили із сирієї піщано-глинястої суміші з метою порівняння якості

Таблиця 2

Міцність при стисканні зразків стрижневої суміші залежно від температури

Температура, °С	100	150	200	250
Міцність, МПа	1,61	2,73	2,11	2,09

Таблиця 3

Міцність при стисканні зразків стрижневої суміші залежно від вмісту ЗК на основі ТПФН

Вміст ЗК, %	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Міцність, МПа	2,35	2,90	3,10	3,25	3,35	3,45	3,60



Рис. 7. Виливки, виготовлені із використанням форм і стрижнів із ЗК на основі ТПФН.

литих поверхонь. Форму залили сталлю 20Х25Ю2ТЛ при температурі 1560 °С.

Виливок отримано без дефектів, викликаних взаємодією з ливарною формою: відсутній пригар та інші недоліки. Якість литої поверхні краща за поверхню з боку піщано-глинястої півформи. Отриманий результат свідчить про відсутність фізико-хімічної взаємодії компонентів розробленої суміші із металевим розплавом.

Для виготовлення виливків «Насадка пальника котлоагрегата ТЕЦ» (рис. 7,б) із тієї же сталі використано стрижні із дослідженої суміші. Стрижні виготовлено в оснащенні, нагрітому до 150 °С.

Стрижні повністю забезпечили отримання виливків належної конфігурації. Після охолодження стрижні було вилучено із внутрішніх порожнин виливків без зусиль. Внутрішня лита поверхня не має пригару та інших дефектів.

Таким чином, суміш із ЗК, створеним на основі ТПФН, повною мірою придатна для технології ливарного виробництва.

Висновки

1. Досліджено особливості структуроутворення у композиції триполіфосфату натрію (ТПФН) з ортофосфорною кислотою. Встановлено, що їх взаємодія при температурі близько 200 °С призводить до утворення нової сполуки – двоаміщеного пірофосфату натрію $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, який має додаткові водневі зв'язки, що зумовлює підвищення адгезії до вогнетривкого наповнювача і забезпечує значне підвищення міцності формувальної і стрижневої суміші порівняно із ТПФН.

2. Досліджено фазовий склад і термічні перетворення зв'язувального компонента, утвореного під час хімічної взаємодії ТПФН з ортофосфорною

кислотою. Встановлено, що внаслідок технологічних особливостей процесу хімічного синтезу, зв'язувальний компонент складається із приблизно рівних масових кількостей ТПФН і двоаміщеного пірофосфату натрію. Визначено, що при нагріванні відбувається перетворення пірофосфату на метафосфат натрію із подальшим плавленням метафосфату. При цьому виділення газоподібних речовин і розпаду фосфатів не відбувається.

3. Розроблений зв'язувальний компонент на основі ТПФН забезпечує високу міцність і термічну стійкість ливарних форм і стрижнів і дає змогу виготовляти виливки із чистою поверхнею із різних сплавів, у т. ч. легованої сталі.

4. Розроблено оптимальний склад формувальної та стрижневої суміші із зв'язувальним компонентом на основі ТПФН. Проведені лабораторні випробування показали перспективність використання формувальних і стрижневих сумішей, які забезпечують отримання виливків високої якості.

5. Використання розробленого зв'язувального компонента дає змогу використовувати ТПФН у ливарному виробництві для приготування формувальних і стрижневих сумішей. Це дає змогу в технологічному процесі виготовлення виливків утилізувати шкідливий продукт та сприяти збереженню екологічного середовища.

Лютий Р.В. – кандидат технічних наук, доцент кафедри ливарне виробництво чорних і кольорових металів;

Тишковець М.В. – аспірантка кафедри ливарного виробництва чорних і кольорових металів;

Люта Д.В. – кандидат технічних наук;

Шейко О.І. – кандидат технічних наук, доцент кафедри ливарне виробництво чорних і кольорових металів.

- [1] L.G. Sudacas, Phosphate binding systems (RIA «Kvintet», St. Petersburg, 2008).
- [2] V.A. Kopeykin, A.P. Petrova, I.L. Rashkovan, Phosphate-based materials (Moscow, Khimiya, 1976) (<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.116>).
- [3] Web source: <http://ecolog-ua.com/news/ukrayina-i-fosfaty-shcho-nas-vbyvaye>.
- [4] Ye.M. Kryzhanovs'kyu, Collection of scientific articles “III All-Ukrainian Congress of Ecologists with International Participation” (Vinnytsia, 2011). P. 216.
- [5] V.I. Dubovyy, O.V. Dubovyy, Ecological culture: a textbook (Kherson, Hrin' D.S., 2016).
- [6] V.Ye. Pochaps'kyu, S.O. Osypenko, Proceedings of the International Scientific and Practical Conference "Environmental Problems of the Environment and Environmental Management in the Context of Sustainable Development" (Poltava, 2019). P. 90.
- [7] M.M Sychev, Inorganic adhesives (Leningrad, Khimiya, 1974).
- [8] Yu.M. Butt, V.Ye. Kaushanskiy, Inorganic materials (1973).
- [9] J.D. Wygant, Ceramic production processes (Moscow, Inlit, 1960).
- [10] V.A. Kopeykin, V.S. Klement'yeva, B.L. Krasnyy, Refractory solutions on phosphate binders (Moscow, Metallurgiya, 1986).
- [11] V.I. Fokin, N.V. Bagrova, G.P. Korolev, D.F. Bagrov, Foundry production 9, 17 (1998).
- [12] S.P. Doroshenko, V.P. Avdokushyn, K. Rusyn, I. Matsashek, Molding materials and mixtures (Kyiv, Vyshcha shkola, 1980).
- [13] S.P. Doroshenko, Molding mixtures (Kyiv, IZMN, 1997).
- [14] A.N. Boldin, N.I. Davydov, S.S. Zhukovskiy and other, Foundry molding materials. Molding, core mixtures and coatings (Moscow, Mashinostroyeniye, 2006).
- [15] E.I. Sych, New technological processes of foundry (Moscow, 1967).

- [16] Makiguchi Toshisada, Muramatsu Akira, Kurabe Hyojir, Patent US 4078599 A (14 March 1978).
- [17] Kawasaki Heavy IND LTD, Patent GB 1192633 A (20 May 1970).
- [18] A.P. Baranov, V.N. Koptelov, R.Sh. Nazmutdinov and E.I. Pospelova, Patent RU 2228310 C2 (10 May 2004).
- [19] R.V. Lyutyi, Foundry production 5, 13 (2016).
- [20] R.V. Lyutyi, D.V. Keush, V.O. Naboka, A.R. Pyvoshchuk, Bulletin of the Donbass State Engineering Academy 1(37), 55 (2016).
- [21] R.V. Lyutyi, D.V. Keush, Foundry production 4, 23 (2017).
- [22] R.V. Liutyi, M.V. Tyshkovets, D.V. Liuta, Physics and Chemistry of Solid State. 21(1), 176 (2020) (<https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.176-184>).
- [23] J. Kingery, Introduction to ceramics (Moscow, Izdatel'stvo literatury po stroitel'stvu, 1967).
- [24] R.V. Lyutyi, I.M. Guriya, D.V. Keush, V.S. Smol'skaya, Foundry production 5, 28 (2014).
- [25] B. Lorent, M. Szeplaki, Thermogravimetrische und thermoanalytische Untersuchungen kondensierten Phosphate 11, 357 (1967).
- [26] N.M. Dombrovskiy, J. Sci. Chem. 5(8), 1699 (1960).
- [27] R.A. Lidin et al., Chemical properties of inorganic substances: Textbook for universities (Moscow, Khimiya, 2000) (ISBN 5-7245-1163-0).
- [28] N.M. Dombrovskiy, J. Sci. Chem. 7(1), 104 (1962).
- [29] Web source: <https://www.chemical.com.ua>.
- [30] Web source: <http://www.chemport.ru>.
- [31] S.I. Berul', N.K. Voskresenskaya, J. Sci. Chem. 10(5), 1110 (1965).
- [32] P.N. Fedorov, M.V. Mekhoseev, V.N. Krivenko, J. Sci. Chem. 7(1), 76 (1962).
- [33] N.M. Smirnova, N.I. Silant'eva, R.G. Lepilina et al., Research in the production of phosphorus and its compounds 27, 74 (Moscow, 1977).

R.V. Liutyi, M.V. Tyshkovets, D.V. Liuta, O.I. Sheiko

Physical and Chemical Fundamentals of Sodium Phosphate Use in Foundry Production

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine,
rvl2005@ukr.net, maria15021996@gmail.com

The technology of synthesis of inorganic binder material based on sodium tripolyphosphate $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ and orthophosphoric acid has been developed. The technology involves pre-mixing of these components with subsequent exposure in the temperature range of 150...200 °C. The sequence of physicochemical transformations in this system, as well as the optimal mass ratio of orthophosphoric acid and sodium tripolyphosphate are established.

The research uses methods of quantitative and qualitative X-ray phase analysis, differential thermal analysis, standard methods of testing samples for compressive strength. Phase analysis revealed that the material obtained as a result of chemical synthesis is mainly sodium pyrophosphate $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, which has a number of valuable properties for use in technologies for the manufacture of molds and cores. The ratios of the atomic radii of the cation (Na) and the anion (P_2O_7), as well as the presence of hydrogen bonds, provide a significant increase in the binding potential compared to other sodium phosphates.

It was found that the strengthening of mixtures with 2...8 mass parts including sodium pyrophosphate, the filler of which is quartz-based sand, occurs as intensely as possible when heated to 150 °C. A further increase in temperature above 250 °C leads to the conversion of sodium pyrophosphate to ordinary (non-polymeric) metaphosphate NaPO_3 , which exists without changes in chemical structure up to 1000 °C. Molds and cores with developed binder material have adequate thermal and chemical resistance to molten steel and cast iron. This has been proven experimentally.

The developed binder, given the global trends of decarbonization and resource conservation, is a competitive alternative to widely used synthetic resins and other organic materials. It does not contain harmful substances and does not emit dangerous products when heated.

Key words: binder, core mixture, compressive strength, ionic radius, orthophosphoric acid, sodium pyrophosphate, sodium tripolyphosphate.