

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

ОСИПЕНКО ІРИНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 621.742.4

**ВИКОРИСТАННЯ ПИЛОПОДІБНИХ ВІДХОДІВ
ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ
МЕТАЛОФОСФАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ ФОРМУВАЛЬНИХ ТА
СТРИЖНЕВИХ СУМШЕЙ**

Спеціальність 05.16.04 – Ливарне виробництво

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національній металургійній академії України Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро

Науковий керівник доктор технічних наук
— **Реп'ях Сергій Іванович**,
Національна металургійна академія України.
Начальник науково-дослідної частини, професор
кафедри ливарного виробництва.
м. Дніпро

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Пономаренко Ольга Іванівна,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», професор кафедри
ливарного виробництва.
м. Харків;

кандидат технічних наук,
Лютий Ростислав Володимирович,
Національний технічний університет України
«Київський Політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського», доцент кафедри ливарного
виробництва.
м. Київ

Захист відбудеться **«30» квітня 2021** р. о **11⁰⁰** годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.084.03 в Національній металургійній академії України за адресою: 49600, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національної металургійної академії України за адресою: 49600, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4.

Автореферат розісланий **«25» березня 2021** р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 08.084.03,
д. т. н., проф.

Людмила КАМКІНА

e-mail: lydmila_kamkina@ukr.net

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У порівнянні з традиційними піщано-глинистими сумішами, холодно-твердіючі суміші (ХТС) мають значний ряд явних технологічних переваг. Однак, всі смоляні ХТС (с-ХТС), доля яких з числа зв'язуючих матеріалів у ливарних цехах досягає 80%, незалежно від типу смоли є джерелом виділення значної кількості токсичних, агресивних або задушливих речовин. Ці речовини (формальдегід, фенол, фурфуріловий спирт, стирол тощо) навіть при використанні найсучасніших систем і схем вентиляції цеху і уловлювання газів, що відходять з залитої форми, представляють серйозну загрозу не тільки здоров'ю та життю людей, а і навколишньому середовищу.

Альтернативою с-ХТС є ХТС з неорганічними зв'язуючими, зокрема, фосфатні ХТС (ф-ХТС). Фосфатні ХТС характеризуються не тільки відсутністю високотоксичних речовин, але і високим рівнем технологічності. Істотним недоліком сучасних ф-ХТС є нестабільність їх властивостей, що зумовлено нестабільністю рівня хімічної активності оксиду заліза (меленої залізної окалини), який використовують у якості речовини, що за результатами хімічної взаємодії з ортофосфорною кислотою утворює зв'язуюче у ф-ХТС.

Один з напрямків вирішення цієї задачі є заміна меленої залізної окалини на високодисперсні відходи металургійного виробництва, зокрема, пилу техногенного походження (ПТП).

Питаннями використання ПТП у складі ф-ХТС займалися відомі вчені та дослідники у числі яких Жуковський С.С., Васін Ю. П. Іларіонов І.Е., Корольов Г.П., Багрова Н.В., Рижов В.І., Чурсін В.М. та інші.

На сьогодні відомо, що у складі ф-ХТС, певна кількість ПТП підвищує міцність і термостійкість форм і стрижнів, стабілізує і зумовлює тривалість їх твердіння без збільшення трудомісткості процесу вибивання виливків з форм і стрижнів з виливків. Проте, дані про вплив природи, складу і кількості ПТП на властивості ф-ХТС не носять системного характеру, а для ряду ПТП, зокрема ПТП українського походження, – відсутні. Не досліджено вплив мінералогічного, хімічного, фракційного складу пилу на його технологічну активність у складі ф-ХТС, відповідно не оптимізовані склади таких ф-ХТС і не досліджено їх вплив на якість виливків, у тому числі виливків з високоманганових сталей. Тому, робота, що спрямована на вивчення ПТП та виявлення закономірностей їх впливу на властивості ф-ХТС і якість виливків, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Виконання дисертаційної роботи пов'язано з тематичними планами держбюджетних науково-дослідних робіт Національної металургійної академії України (шифр теми Г522G10003 «Розробка новітньої технології твердофазного гідродинамічного модифікування сплавів на основі заліза з використанням методів фрактального оцінювання» №ДР 011U003264). Автор була виконавицею цієї роботи.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка наукових основ створення складів фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що містять пилоподібні

відходи електрометалургійних виробництв України і забезпечують потрібний рівень якості виливків, у тому числі, з високоманганової сталі.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані наступні задачі:

1. За результатами аналізу сучасних технологій виробництва фосфатних холодно-твердіючих ливарних форм та стрижнів, науково-технічної та патентної літератури провести аналіз стану питання, визначити основні напрями вирішення поставленої у роботі мети.

2. Дослідити хімічний, гранулометричний склад, фізичні властивості ряду високодисперсних вторинних матеріалів (пилу) електрометалургійних підприємств України та механізм їх твердіння при контакті з ортофосфорною кислотою.

3. Встановити вплив хімічного складу та питомої поверхні пилу на величину технологічної активності пилу у складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей.

4. Побудувати ряд технологічної активності пилу, який додається до складу фосфатних холодно-твердіючих сумішей.

5. Встановити комплексний вплив вмісту ортофосфорної кислоти, пилу та часу витримки структурованої суміші на повітрі на її властивості, оптимізувати склад фосфатних холодно-твердіючих сумішей з пилом газовідчисток електропечей.

6. Встановити функціональну залежність між обсіпальністю структурованих фосфатних холодно-твердіючих сумішей від часу витримки їх на повітрі, величини газопроникності та міцності на стиск.

7. Дослідити вплив бентонітової глини в оптимізованому складі суміші на її міцність, живучість та якість поверхні стрижнів і ливарних форм.

8. Випробувати розроблені склади фосфатних ХТС з пилом в умовах поточного виробництва виливків зі сталі 110Г13Л промислових підприємств, дослідити якість поверхні та розмірну точність виливків.

9. Результати роботи впровадити в навчальний процес відповідної спеціальності Національної металургійної академії України.

Об'єкт дослідження. Процес одержання фосфатних холодно-твердіючих сумішей з додаванням пилу для виготовлення ливарних форм та стрижнів, що використовують у виробництві виливків з високоманганової сталі.

Предмет дослідження. Вплив пилу електрометалургійного виробництва підприємств України на закономірності процесу структурування, фізико-механічні, хімічні та технологічні властивості ливарних форм та стрижнів.

Методи дослідження. В роботі використані стандартні методи і загальноприйняті методики, в числі яких методи: рентгенофазового, диференційно-термічного аналізів, обладнання для визначення механічних і технологічних властивостей формувальних матеріалів і сумішей та статистична обробка експериментальних даних. Апаратура, обладнання, вимірювальні прилади, які були використані у лабораторних та промислових дослідженнях, пройшли метрологічну перевірку, що забезпечує надійність одержаних результатів, у сукупності з використанням сучасних методів і методик проведення досліджень.

Виробничі дослідження виконані в умовах АТ «ДнСЗ» (м. Дніпро) та ВАТ «ПРМЗ» (м. Дніпро).

Наукова новизна отриманих результатів полягає в подальшому розвитку уявлень щодо процесу структурування та його результату для фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що використовують для виготовлення ливарних форм та стрижнів, у тому числі при виготовленні виливків з високоманганових сталей.

1. *Вперше встановлено закономірності комплексного впливу хімічного складу і дисперсності пилу з аспіраційних установок і мультициклонів металургійних підприємств України на технологічну активність в фосфатних холодно-твердіючих сумішах, що обумовлено необхідністю врахування площі поверхні пилу як елемента впливу на загальну енергію досліджуваних систем.*

Раніше такі дані були не відомі. Використання цих даних дозволить не тільки прогнозувати можливість використання будь-якого пилу техногенного походження для виготовлення фосфатних холодно-твердіючих сумішей але і частково утилізувати такі відходи.

2. *Вперше встановлено закономірності комплексного впливу вмісту пилу техногенного походження і ортофосфорної кислоти в межах від 1 до 10 % за масою на властивості фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що обумовлено рівнем технологічності та собівартості досліджуваних сумішей.*

Раніше такі дані були не відомі. Використання цих даних дозволить виготовляти суміші з прогнозованим рівнем властивостей, що сприяє не тільки покращенню якості виливків, але й розширенню їх номенклатури.

3. *Вперше встановлено якісний рівень хімічної активності MnO і MnO_2 в пилу техногенного походження по відношенню до ортофосфорної кислоти в її водному розчині, що обумовлено відсутністю такої інформації для цих оксидів у досліджуваній системі.*

Раніше такі дані були не відомі. Використання цих даних дозволить розширити уявлення щодо хімічної активності ряду оксидів металів, які присутні у пилах та впливають на властивості структурованих сумішей.

4. *Вперше встановлено адитивний характер впливу хімічного складу кристалічних фаз та питомої поверхні пилу на величину технологічної активності фосфатних холодно-твердіючих сумішей та, відповідно, їх властивостей, що обумовлено характером та кількістю зв'язуючих матеріалів які виникають між поверхнею пилу та частинок піску.*

Раніше такі дані були не відомі. Використання цих даних дозволить підвищити рівень прогнозування можливостей використання будь якого пилу та ряду властивостей фосфатних холодно-твердіючих сумішей.

5. *Подальший розвиток отримали уявлення про механізм структурування фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що містять пил техногенного походження металургійних підприємств України.*

Такі дані для фосфатних холодно-твердіючих носили фрагментарний характер. Використання даної інформації розширить уявлення про можливості управління процесами формоутворення ливарних форм та стрижнів зокрема для виготовлення виливків з високоманганових сталей.

Практичне значення одержаних результатів. За результатами проведених досліджень, встановлено хіміко-технологічні умови використання у формувальних та

стрижневих фосфатних ХТС вторинних матеріалів (пиловидних відходів електротермічного виробництва) в якості зв'язуючих матеріалів, що дозволило підвищити якість виливків з високоманганової сталі 110Г13Л та частково утилізувати високодисперсні відходи електрометалургійного виробництва підприємств України.

Результати роботи пройшли дослідно-промислово апробацію на підприємствах: АТ «ДнСЗ» (м. Дніпро) та ВАТ «ПРМЗ» (м. Дніпро) з позитивним результатом (Акт від 20.01.2021 р. та відгук №4 від 13.01.2003 р.).

Результати досліджень впроваджено в навчальний процес Національної металургійної академії України і використовуються при виконанні випускних кваліфікаційних робіт бакалаврів та магістрів (Акт від 01.09.2020 р.).

Особистий внесок здобувача. Всі наукові результати, отримані в дисертації, базуються на дослідженнях, проведених особисто здобувачем. Публікації відображають результати досліджень, виконаних здобувачем. У дисертації не використані ідеї співробітників, які сприяли виконанню роботи. Здобувач безпосередньо розробив наукові основи створення фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що містять пилоподібні відходи електрометалургійних виробництв України, провів експерименти, аналіз та обробку отриманих даних. Особистий внесок здобувача в роботах, опублікованих в співавторстві (в порядку, наведеному у списку публікацій здобувача):

– досліджено фізико-технологічні властивості фосфатних холодно-твердіючих сумішей з пилами [2-4, 6-11];

– досліджено закономірності обсіпальності фосфатних холодно-твердіючих сумішей, розроблено відповідну функціональну залежність з урахуванням часу витримки структурованої суміші на повітрі [1];

– досліджено можливості використання тонкодисперсного кремнійвмісного матеріалу в формувальних сумішах та футерувальних сумішах [5, 12].

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи були представлені та обговорені на міжнародних науково-технічних та науково-практичних конференціях:

- Экономический путь к высококачественному литью (Київ, 2005 р.);
- 10th International Scientific Conference «Energy transformations in industry» (Tatranska Strba, 2007);
- 11th International symposium of croatian metallurgical society «Materials and metallurgy» (Šibenik, 2014);
- 14th International Scientific Conference «Energy transformations in industry» (Lubovna, 2015).

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи викладені у 12 друкованих працях, в тому числі: у 6 фахових виданнях, з яких 1 входить до міжнародних наукометричних баз та 1 у закордоннім виданні; у 2 патентах на корисну модель; у 4 тезах доповідей на міжнародних науково-технічних та науково-практичних конференціях.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, основної частини – п'яти розділів з висновками до кожного з них, загальних висновків, списку використаних джерел з 129 найменувань і 4 додатки.

Загальний обсяг дисертаційної роботи викладено на 161 сторінках загального машинописного тексту, містить 65 рисунків і 35 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** розкрита актуальність дисертаційної роботи та доцільність її виконання, сформульована мета та завдання досліджень, визначені основні наукові положення і новизна роботи, обґрунтовано практичне значення результатів, що виносяться на захист.

У **першому розділі** наведено інформацію щодо існуючих видів фосфатних ХТС, області їх застосування, вимоги щодо властивостей фосфатних ХТС, які використовують у тому числі для виливків з високоманганових сталей.

З числа складів фосфатних ХТС у ливарних цехах найбільш поширеними є ХТС з фосфатними солями, а саме з алюмохромофосфатом, алюмозалізофосфатом, та іншими. Відмічено, що такі ХТС мають високу міцність, термостійкість, низьку газотворність і забезпечують потрібну якість поверхні виливків. Проте, на сьогодні відсутність централізованого виробництва фосфатних солей в Україні перешкоджає широкому використанню ХТС на металофосфатних зв'язуючих у вітчизняних ливарних цехах. Крім того, існують і певні технологічні недоліки, у числі яких: важко керована і багатофакторно залежна швидкість затвердіння, значна усадка, обсипальність, крихкість на початковій стадії твердіння сумішей тощо, що ускладнює управління процесом структурування металофосфатних ХТС та знижує якість виливків.

Для вирішення цих питань у суміші додають складноефірні з'єднання, відходи гальванічного виробництва, гіпс, цемент та інше, також замість фосфатних солей в сумішах використовують ортофосфорну кислоту з пилами техногенного походження (ПТП). Найбільш поширені ХТС з ПТП є залізо- та магнійфосфатні ХТС. Проте суміші з ПТП характеризуються обмеженістю сировинної бази залізо- і магнієвісних ПТП, нестабільністю хімічного і гранулометричного складів, високою вартістю, необхідністю проведення відповідної попередньої обробки, тощо.

Найбільш перспективними ПТП для виготовлення ХТС є ПТП електрометалургійних виробництв, який дозволяє структурувати суміші при кімнатній температурі без використання каталізаторів або додаткових речовин-отверджувачів. Тим не менш, на сьогодні інформація щодо використання таких ПТП, механізму структурування сумішей, їх властивостей, вплив глинистої складової кварцових пісків, мінералогічного, хімічного та дисперсного складу ПТП на процес та результат структурування сумішей відсутня, не встановлено оптимальну концентрацію водного розчину ортофосфорної кислоти, умови структурування сумішей з такими ПТП при кімнатній температурі, тощо. Крім того, на сьогодні відсутня завершеність досліджень впливу ПТП електрометалургійних виробництв та ортофосфорної кислоти на якість виливків, в тому числі з високоманганової сталі.

За результатами аналізу поточного виробництва виливків з високоманганових сталей, наукових та патентних джерел сформульовано вимоги, щодо фізико-технологічних властивостей ХТС, мету та завдання досліджень.

У **другому розділі** наведено методи та методики (стандартні та загальноприйняті) досліджень. Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою установки «ДРОН-2.0» з Co-Cu антикатодом, ідентифікацію кристалічних фаз проводили за допомогою рентгенографічної та спектральної картотеки.

Мінералогічний склад пилу визначали за результатами петрографічних досліджень на рудному мікроскопі Полам Р-312. Перетворення, що проходять при нагріванні пилу досліджували за результатом диференціально-термічного аналізу. Визначення хімічного складу пилу проводили за ГОСТ 5382-91. Насипну щільність пилу визначали за ГОСТ 23409.13-78, удавану щільність визначали пікнометричним методом за ГОСТ 2211-65.

Масу визначали на електронних вагах з точністю 0,1 г. Щільність водного розчину ортофосфорної кислоти визначали з використанням набору ареометрів АСП-3. Час визначали електронним годинником з точністю 1 хв. Виготовлення циліндричних зразків (Ø50×50 мм) на вимірювання фізико-технологічних властивостей проводили шляхом ущільнення дослідної суміші у відповідній гільзі трьома ударами лабораторного копра мод. 5033А. Обробку сумішей мікрохвильовим випромінюванням проводили у мікрохвильовій печі з потужністю магнітрону 700 Вт та частотою випромінювання 2,45 ГГц. Обсипальність структурованої суміші вимірювали з використанням приладу мод. 04812, газопроникність сумішей визначали на приборі мод.042, відповідно до ГОСТ 23409.6-78. Газотвірну здатність структурованої формувальної суміші визначали за ГОСТ 23409.12-78 на зразках сумішей масою 1,5...2,2 г які нагрівали з 20 до 970 °С. Визначення міцності на стиск структурованої суміші проводили за ГОСТ 23409.7-78 на приладі мод. 04416. У якості показника живучості сумішей прийнято час їх витримки на повітрі при кімнатній температурі у шарі товщиною 5...60 мм структуровані зразки яких (Ø50×50 мм) через 3 години з моменту структурування досягали міцності на стиск 1 МПа. Текучість суміші визначали за ГОСТ 237409.17-78 за допомогою твердоміру мод. 04412А.

Для визначення якісного рівня хімічної та технологічної активності пилу по відношенню до ортофосфорної кислоти використовували зразки сумішей циліндричної форми (Ø50×50 мм) до складу яких входили (за масою): 95% кварцового піску, 5% пилу, 4% (понад 100% твердих матеріалів), водний розчин ортофосфорної кислоти з концентрацією 60%.

За критерій оцінювання хімічної та технологічної активності пилу по відношенню до ортофосфорної кислоти було прийнято міцність при стиску сумішей, яку вимірювали через 3 години з моменту закінчення ущільнення суміші у гільзі.

Шорсткість поверхні виливків визначали на виливку-представнику «Топоркова проба» з використанням профілометра мод. 107622 з комп'ютерною обробкою отриманих даних та побудови профілограм.

Розміри виливків визначали за результатами вимірювань електронним штангенциркулем з точністю 0,01 мм. Оптимізацію складу фосфатних ХТС проводили за планом Г. Шефе шляхом визначення коефіцієнтів математичної моделі яка є поліномом неповного третього ступеня.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень пилу:

- виробництва феросиліцію (ПГВФ) (підприємство ВАТ «Стахановський завод феросплавів», м. Стаханов);
- виробництва нормального електрокорунду (ПГПНЕ) (підприємство ПрАТ «Запорізький абразивний комбінат», м. Запоріжжя);
- дроблення бокситу (ПАУДБ) (підприємство ПрАТ «Запорізький абразивний комбінат», м. Запоріжжя);
- спікання бокситу (ПБМЦ) (підприємство ПрАТ «Запорізький абразивний комбінат», м. Запоріжжя);
- виробництва силіко- і феромарганцю (ГАС-2, ГАС-3) (підприємство АТ «Нікопольський завод феросплавів», м. Нікополь).

Відповідно до завдань досліджень встановили фазовий (мінералогічний), хімічний і гранулометричний склад (площу питомої поверхні) пилів металургійних підприємств України. Результати досліджень наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристика пилу техногенного походження [1-5]

Позначення пилу	Дольова масова частка в складі пилу									*ПП, м ² /г	Переважні кристалічні фази в структурі пилу
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	MnO ₂	TiO ₂	$\frac{Na_2O+K_2O}{\text{та інше}}$		
ПГВФ	0,912	0,052	0,002	0,001	0,022				$\frac{0,010}{0,001}$	22,0	кварц
ПГПНЕ	0,050	0,356	0,0035	0,0015	0,124			0,023	$\frac{0,008}{0,434}$	5,80	корунд , магнетит, гематит
ПАУДБ	0,040	0,511	0,0028	0,003	0,248			0,027	$\frac{0,000}{0,168}$	4,34	гетит, беміт, діаспор, гіббсит, байерит
ПБМЦ	0,060	0,501	0,0026	0,003	0,175			0,023	$\frac{0,000}{0,235}$	3,90	корунд, магнетит, гематит
ГАС-2	0,221	0,018	0,087	0,027	0,010	0,225	0,105		$\frac{0,162}{0,145}$	2,40	гаусманіт
ГАС-3	0,139	0,019	0,090	0,028	0,035	0,256	0,142		$\frac{0,100}{0,191}$	1,81	

Примітка. * ПП - питома площа поверхні пилу

Виходячи з того, що пили мають високу питому площу поверхні, припустили, що між частками пилу можуть виникати і гідратаційні сполуки. Для підтвердження цього припущення дослідили міцність на стиск структурованих сумішей, до складу яких входили: кварцовий пісок (95%), пил (5%) та вода (4%) понад 100% твердих компонентів. Для структурування зразки сумішей ущільнювали на лабораторному копрі, витримували на повітрі упродовж 24 год та підсушували упродовж 4 хвилин у мікрохвильовому випромінюванні. Результати вимірювання міцності таких зразків на стиск наведено на гістограмі рис. 1.

Аналіз даних гістограми на рис. 1 свідчить про те, що у пилу ПГВФ, ПГПНЕ, ГАС-2 і ГАС-3 гідратаційна складова міцності на стиск є і вона досить висока. У свою чергу, з цього випливає, що при використанні водного розчину ортофосфорної кислоти суміші з цими пилами повинні мати або високу залишкову міцність, або високу інтенсивність підвищення міцності, що пояснюється одночасним

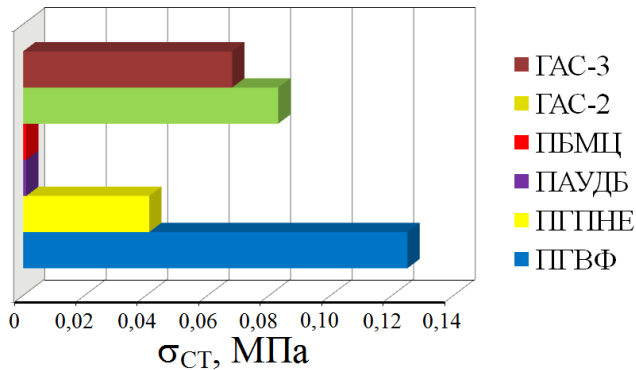


Рисунок 1 – Гістограма міцності при стиску зразків пилу, що були структуровані водою

проходженням хімічних реакцій між оксидами марганцю і водою, а також оксидами марганцю і ортофосфорної кислотою.

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що в усіх досліджуваних ПТП після їх контакту з ортофосфорною кислотою виникають речовини які мають властивості зв'язуючого. Зокрема, в пилу ПГВФ виникає $AlPO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$, в пилу ПГПНЕ - $AlPO_4$, в пилу ПАУДБ - $AlPO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$, в пилу ПБМЦ - $AlPO_4$, $AlFeO_3$,

$Fe_3(PO_4)_2$, в пилу ГАС-2 та ГАС-3 - манганові сполучення, оскільки із структури пилу зникає мінерал гаусманіт - $MnMn_2O$.

Припустили, що на міцність структурованих фосфатних ХТС з ПТП впливають: кількість (за масою) кристалічних речовин при контакті яких з ортофосфорною кислотою виникають сполучні речовини; величина гідратаційної складової, яку можливо представити питомою площею поверхні пилу (ПП), величина хімічної активності кристалічних речовин по відношенню до ортофосфорної кислоти. Виходячи з цього відібрали дані, які наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Дольовий масовий вміст відібраних оксидів в пилу, їх питома поверхня та межа міцності при стиску суміші через 3 год виготовлення зразків

Позначення пилу	Дольова масова частка оксиду в складі пилу					ПП, м ² /г	σ _{ст} , МПа
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MnO ₂		
ПГВФ	0,912	0,052	0,022			22,0	0,62
ПГПНЕ	0,050	0,356	0,124			5,80	0,47
ПАУДБ	0,040	0,511	0,248			4,34	0,39
ПБМЦ	0,060	0,501	0,175			3,90	0,27
ГАС-2	0,221			0,225	0,105	2,40	0,16
ГАС-3	0,139			0,256	0,142	1,81	0,13

Припустивши, що вплив на властивості структурованої суміші кожної кристалічної фази будь якого пилу при контакті з ортофосфорною кислотою має адитивний (за масою кристалічної речовини) характер, використовуючи дані табл. 2 і результати випробування сумішей, склали наступну систему лінійних рівнянь:

$$\begin{cases} 0,62 = \beta_1 \cdot 0,9120 + \beta_2 \cdot 0,052 + \beta_3 \cdot 0,022 + \beta_4 \cdot 0 + \beta_5 \cdot 0 + \beta_6 \cdot 22,0 \\ 0,47 = \beta_1 \cdot 0,0500 + \beta_2 \cdot 0,356 + \beta_3 \cdot 0,124 + \beta_4 \cdot 0 + \beta_5 \cdot 0 + \beta_6 \cdot 5,80 \\ 0,39 = \beta_1 \cdot 0,0400 + \beta_2 \cdot 0,511 + \beta_3 \cdot 0,248 + \beta_4 \cdot 0 + \beta_5 \cdot 0 + \beta_6 \cdot 4,34 \\ 0,27 = \beta_1 \cdot 0,0600 + \beta_2 \cdot 0,501 + \beta_3 \cdot 0,175 + \beta_4 \cdot 0 + \beta_5 \cdot 0 + \beta_6 \cdot 3,90 \\ 0,16 = \beta_1 \cdot 0,2211 + \beta_2 \cdot 0 + \beta_3 \cdot 0 + \beta_4 \cdot 0,225 + \beta_5 \cdot 0,105 + \beta_6 \cdot 2,40 \\ 0,13 = \beta_1 \cdot 0,1390 + \beta_2 \cdot 0 + \beta_3 \cdot 0 + \beta_4 \cdot 0,256 + \beta_5 \cdot 0,142 + \beta_6 \cdot 1,81 \end{cases} \quad (1)$$

Рішення системи (1) проводили за методом Крамера. За результатами розрахунків отримали коефіцієнти регресії, які наведені у табл. 3.

Таблиця 3 – Коефіцієнти регресії (β_i) для системи рівнянь (1)

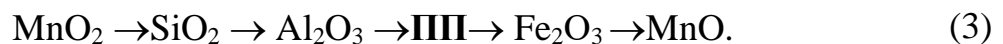
Хімічна сполука, ПП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MnO ₂	ПП
Коефіцієнти регресії (β_i)	-1,63	-0,24	0,65	1,91	-1,95	0,096

З урахуванням даних табл. 3, побудували наступну формулу для розрахунку межі міцності при стиску зразків з 5% пилу і 4% фосфорної кислоти після 3 годин їх витримки з моменту їх виготовлення на повітрі при кімнатній температурі, МПа:

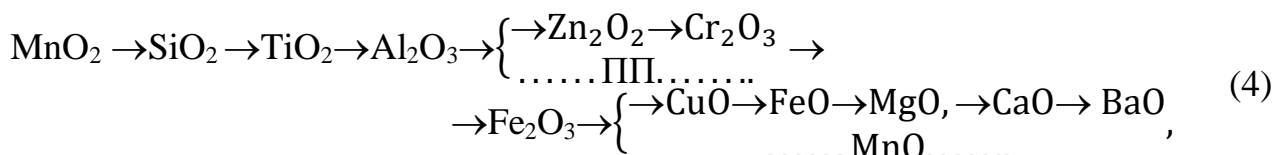
$$\sigma_{СТ} = 0,65 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3) + 1,91 \cdot (\text{MnO}) - 1,95 \cdot (\text{MnO}_2) - 1,63 \cdot (\text{SiO}_2) - 0,24 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,096 \cdot \text{ПП}, \quad (2)$$

де Fe₂O₃, MnO, MnO₂, SiO₂, Al₂O₃ – відносна масова частка відповідного оксиду в складі пилу; ПП – питома площа поверхні пилу, м²/г.

З аналізу формули (2) витікає, що з числа досліджуваних пилів найбільшу хімічну активність має пил ПГВФ, що обумовлено його високою дисперсністю і підтверджує теорію С.Т. Ростовцева про необхідність урахування в хімічній активності термодинамічного потенціалу поверхні частинок – тобто питомої площі поверхні частинок. Припустивши, що розраховані коефіцієнти формули (2) прямо пропорційні хімічній активності оксидів, що входять до їх складу, побудували наступний ряд технологічної активності оксидів по відношенню до Н₃РO₄:



Тобто, за результатами досліджень відомий ряд хімічних активностей в перекладі на технологічну активність матиме вигляд



де через величину питомої поверхні використаного пилу (П.П.) додатково враховано і вплив його дисперсності.

З метою перевірки результатів розрахунку і гіпотези про адитивний вплив кристалічних фаз в частинках пилу на величину їх хімічної активності експериментально розраховували величини меж міцності для структурованих сумішей, що містять суміші пилу загальною кількістю 5% і 4% фосфорної кислоти. Розрахунки межі міцності при стиску через 3 години з моменту ущільнення сумішей двох пилів проводили за формулою:

$$\sigma_{СТ} = \varphi_i \cdot [0,65 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_i + 1,91 \cdot (\text{MnO})_i - 1,95 \cdot (\text{MnO}_2)_i - 1,63 \cdot (\text{SiO}_2)_i - 0,24 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_i + 0,096 \cdot \text{ПП}_i] + \varphi_j \cdot [0,65 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_j + 1,91 \cdot (\text{MnO})_j - 1,95 \cdot (\text{MnO}_2)_j - 1,63 \cdot (\text{SiO}_2)_j - 0,24 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_j + 0,096 \cdot \text{ПП}_j], \quad (5)$$

де φ_i , φ_j – масова частка в суміші пилів і-того та j-того пилу відповідно.

Результати експериментального визначення і аналітичного розрахунку величин межі міцності при стиску зразків із сумішами пилу наведені в табл. 4.

Таблиця 4 – Результати експериментального визначення і розрахунку за формулою (5) величин межі міцності при стиску зразків із сумішами пилу

п/п	Позначення пилу		Дольова масова частка пилу в суміші		$\sigma_{СТ}$, МПа	
	і-тої	j-тої	і-тої	j-тої	експеримент	розрахунок
1	ПГВФ	ПАУДБ	0,5	0,5	0,48-0,51	0,50
2	ПГПНЕ	ПГВФ	0,2	0,8	0,57-0,60	0,59
3	ПАУДБ	ГАС-3	0,8	0,2	0,33-0,35	0,34
4	ПБМЦ	ПГПНЕ	0,5	0,5	0,34-0,37	0,37
5	ГАС-2	ПГВФ	0,3	0,7	0,45-0,49	0,49
6	ГАС-3	ПАУДБ	0,7	0,3	0,20-0,23	0,21
7	ПГВФ	ГАС-2	0,6	0,4	0,42-0,44	0,44

З аналізу даних табл. 4 витікає, що міцність на стиск зразків пропорційно змінюється вмісту пилу в них та його питомій площі поверхні. Тобто вплив пилу в сумішах на міцність формувальних і стрижневих сумішей також носить адитивний характер, що відповідає фундаментальним уявленням про взаємний вплив речовин на властивості сумішей, пористих середовищ і, отже, прийняті вище припущення про технологічну активність пилу вірні і придатні для застосування в межах точності інженерних розрахунків. При цьому з числа досліджуваних пилів, ПГВФ є найбільш придатним для виробництва пісчаних ливарних форм і стрижнів зі стабільними від партії до партії властивостями.

В четвертому розділі наведені результати досліджень властивостей та оптимізації складу металофосфатних ХТС. Залежність міцності на стиск та газопроникності через 3 години з моменту виготовлення зразків з суміші до якої входить кварцовий пісок (95%, за масою), H_3PO_4 (4%) від вмісту у суміші ПГВФ представлені на рис. 2.

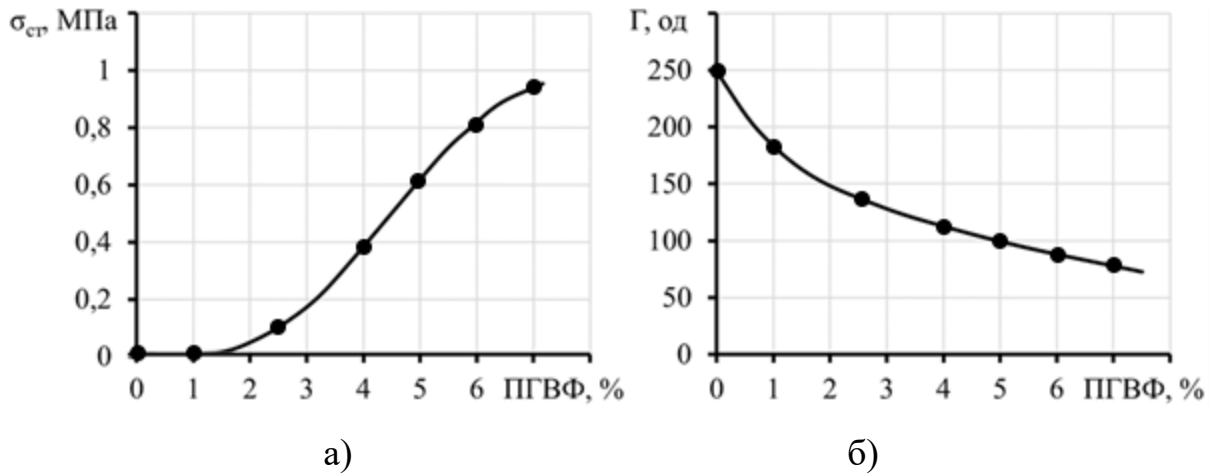


Рисунок 2 – Залежність міцності на стиск (а) та газопроникності (б) через 3 години з моменту виготовлення зразків від вмісту у суміші ПГВФ

Встановлено що з підвищенням вмісту у суміші ПГВФ від 0 до 7% за масою газопроникність структурованої суміші неухильно знижується за ступінним законом. У той же час, залежність міцності суміші при стиску від вмісту у суміші ПГВФ від 2 до 6% неухильно підвищується, але при вмісту ПГВФ у суміші більше 6%, швидкість підвищення її міцності зі збільшенням вмісту пилу дещо знижується. Така закономірність пояснюється тим, що зі збільшенням кількості високодисперсного компоненту (ПГВФ) площа поперечного перерізу пор у суміші зменшується, що, відповідно, призводить до зниження показника газопроникності. Аналогічним чином на міцність на стиск та газопроникність впливає і вміст у суміші 60% водного розчину кислоти H_3PO_4 , про що свідчить хід залежностей на рис. 3.

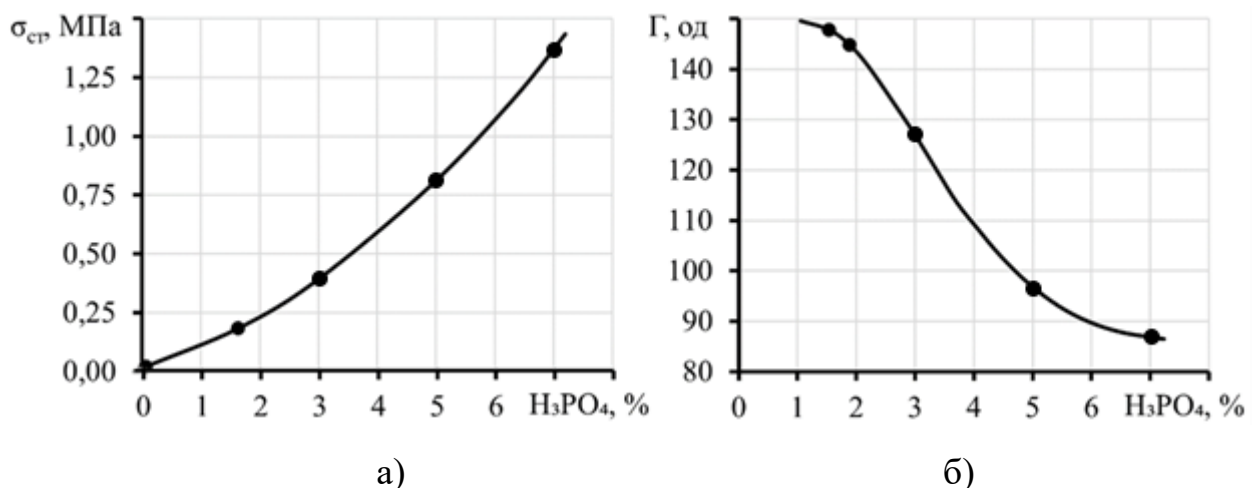


Рисунок 3 – Залежність міцності на стиск (а) та газопроникності через 3 години (б) з моменту виготовлення зразків від вмісту в суміші кислоти H_3PO_4

Залежність міцності на стиск від часу витримки структурованих зразків суміші з ПГВФ на повітрі, яка представлена на рис. 4, носить екстремальний характер.

Відповідно до рис. 4, зі збільшенням витримки на повітрі міцність структурованої суміші підвищується від 0 до 2,5 МПа впродовж 24 годин і в

подальшому знижується. Вірогідно це пов'язано з втратою гідратної води сполучними речовинами.

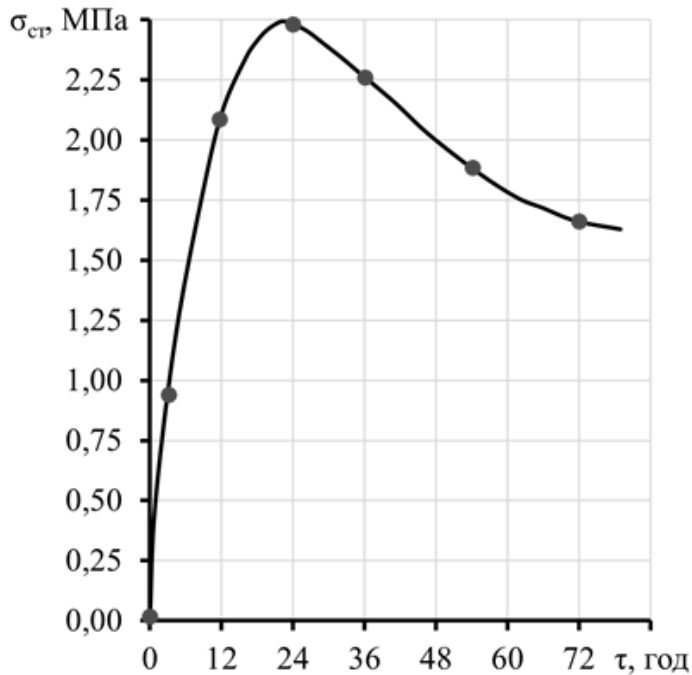


Рисунок 4 – Залежність міцності на стиск структурованих зразків суміші з 5% ПГВФ, та 4% Н₃РО₄ від часу їх витримки на повітрі

обсипальності ф-ХТС в інтервалі зміни τ від 1 до 24 год. Результати зіставлення експериментальних і розрахованих за формулою (6) даних надані у вигляді залежностей на рис. 5, де експериментальні дані позначені точками, а розраховані – кривими.

Виходячи з викладеного вище провели оптимізацію складів фосфатних ХТС з додаванням в них ПГВФ, ПГПНЕ, ПГВФ+ПГПНЕ і ПАУДБ+ ПБМЦ при використанні 60% ортофосфорної кислоти. У якості функції відгуку були прийняті: границя міцності при стиску, газопроникність, обсипальність після 3 та 24 годин витримки зразків на повітрі, а також собівартість 100 кг суміші без урахування вартості кварцового піску та пилу.

Таке припущення підтверджується залежністю обсипальності від середніх величин газопроникності і міцності при стиску, а також часу з моменту приготування ф-ХТС, яку можливо описати наступною емпіричною формулою [1]:

$$Об = \tau^{0,1} \cdot (0,001 \cdot Z)^{0,5}, \quad (6)$$

$$Z = \frac{0,1 \cdot K}{\sigma_{cm}},$$

де τ – час з моменту приготування ф-ХТС, год; K – газопроникність зразка з ф-ХТС через 24 години з моменту закінчення його виготовлення, од; σ_{cm} – межа міцності при стиску ф-ХТС через час τ , МПа.

Формула (6) придатна для застосування розрахунку величини

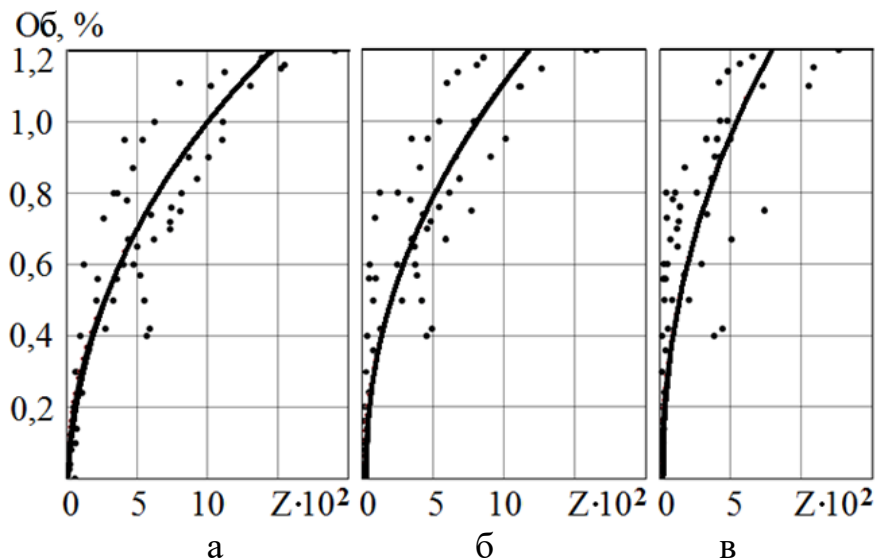


Рисунок 5 – Залежності $Об=f(Z)$ при $\tau=1$ год (а), $\tau=3$ год (б) і $\tau=24$ год (в)

План експериментів для сумішей з ПТП наведено в табл. 5, а область раціонального і оптимального вмісту матеріалів в концентраційній сітці симплекс-решітки представлена на рис. 6.

Таблиця 5 – План експерименту для сумішей з ПТП

Точка на симплексному трикутнику	H_3PO_4 , % (за масою)	ПТП, % (за масою)	Точка на симплексному трикутнику	H_3PO_4 , % (за масою)	ПТП, % (за масою)
X1	10	10	X5	10	5,5
X2	1	10	X6	5,5	5,5
X3	10	1	X7	7	7
X4	5,5	10			

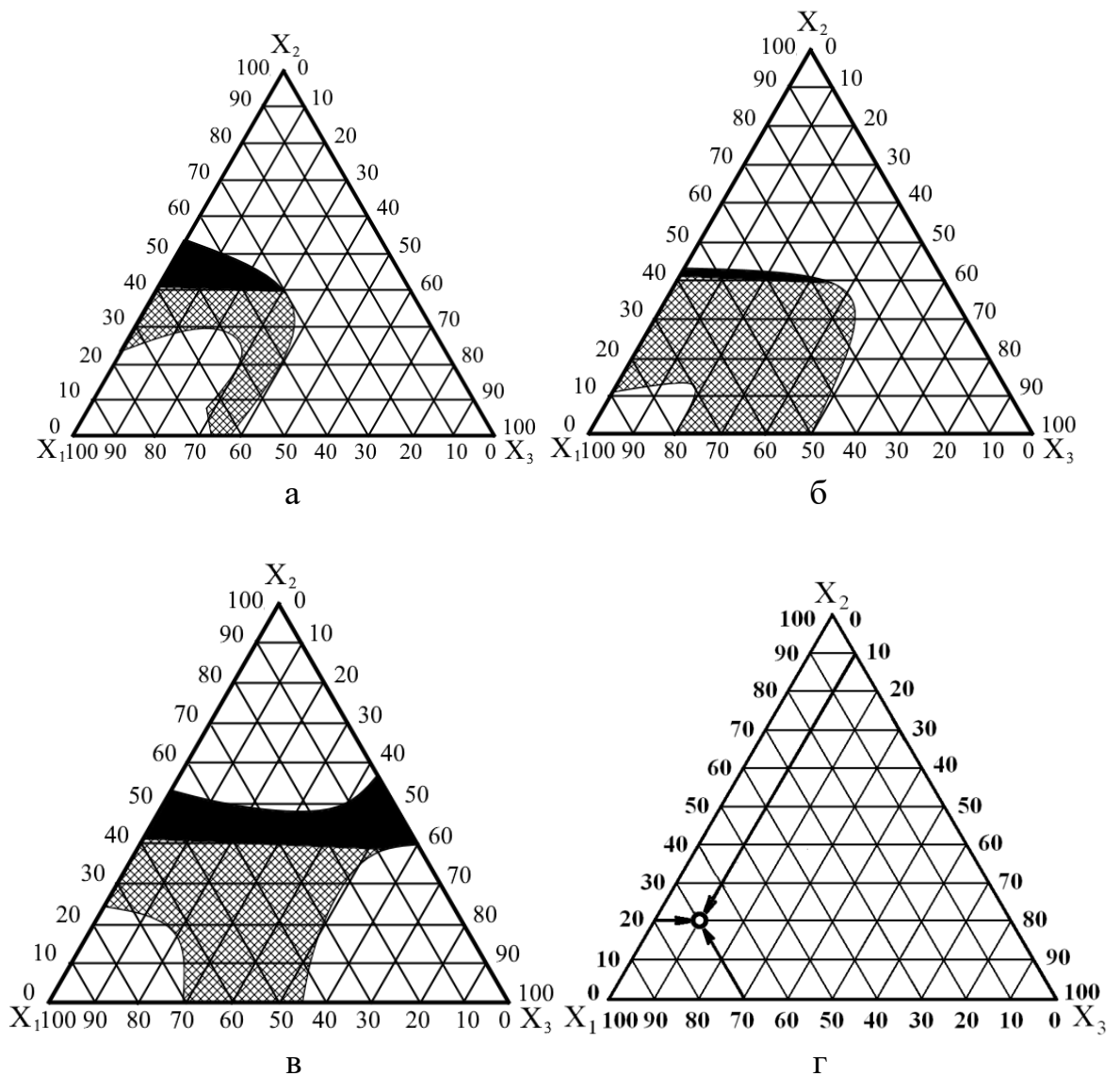


Рисунок 6 – Область раціонального (заштрихована) і оптимального (затемнена) вмісту піщано-фосфатної суміші з ПГВФ (а), ПГПНЕ (б), ПГВФ + ПГПНЕ (в) в концентраційній сітці симплекс-решітки та її ключ (г)

За результатами оптимізації оптимальні склади, властивості і собівартість фосфатних ХТС з ПТП надано в табл. 6.

Таблиця 6 – Оптимальний склад, властивості і собівартість фосфатних ХТС з ПТП

Пісок кварцовий	H ₃ PO ₄ , % (за масою)	ПТП, % (за масою)		Час витримки зразків на повітрі						Собівартість 100 кг суміші, грн
		ПГВФ	ПГПНЕ	3 год			24 год			
				$\sigma_{ст}$, МПа	К, од	Об, %	$\sigma_{ст}$, МПа	К, од	Об, %	
94,5	5,5	10	0	1,25	122	0,13	2,0	130	0,14	158,5
93,0	7	0	7	1,42	114	0,10	1,97	108	0,14	196,0
94,5	5,5	2,75	2,75	1,20	146	0,14	1,36	136	0,16	154,0

Примітки. Текучість сумішей оптимізованого складу – 52...57%.

Для суміші пилу ПАУДБ+ПБМЦ в масовому співвідношенні 1:1 в досліджених межах відсутня область як раціонального, так і оптимального їх вмісту.

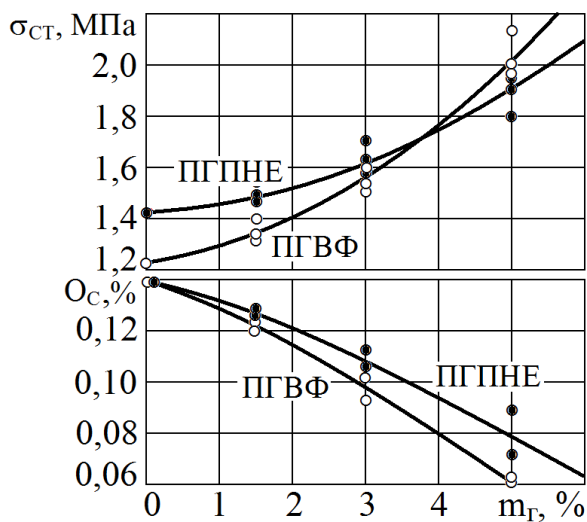


Рисунок 7– Залежності міцності при стиску та обсипальність структурованих сумішей з пилом ПГВФ та ПГПНЕ через 3 години з моменту їх структурування від масового вмісту бентонітової глини

Собівартість суміші з ПГПНЕ найвища з оптимізованих за рахунок більшого використання ортофосфорної кислоти – складової сумішей, яка має найбільшу вартість.

При цьому розраховували собівартість сумішей без урахування вартості кварцового піску, що зумовлено невизначеністю його вартості при вторинному використанні, а вартість пилу у роботі прийнято 1 грн/кг.

В послідуючих дослідженнях використовували суміші з пилом ПГВФ та ПГПНЕ оптимізованого складу. Результати досліджень впливу вмісту бентонітової глини на міцність та обсипальність структурованих сумішей з пилом ПГВФ та ПГПНЕ через 3 години з моменту їх структурування представлено у вигляді відповідних залежностей на рис. 7.

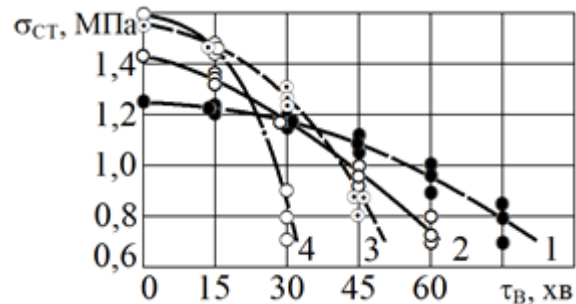
З аналізу ходу залежностей на рис. 7 витікає, що з підвищенням вмісту бентонітової глини міцність досліджуваних сумішей підвищується, а їх обсипальність зменшується. Тим не менш, вміст бентонітової глини у таких сумішах доцільно обмежити 3...4%. Це обумовлено тим, що при витримці упродовж 24 годин на поверхні структурованих зразків з вмістом бентонітової глини більше 4% з'являються тріщини.

Відповідно до методики, у якості критерію живучості було прийнято час витримки на повітрі до структурування при якому міцність структурованої суміші через 3 години витримки на повітрі знижувалася до 1 МПа.

Результати досліджень живучості ф-ХТС з ПГВФ та ПГПНЕ з додаванням 3% бентонітової глини, представлені у вигляді залежностей на рис. 8.

Рисунок 8 – Залежність міцності на стиск сумішей від часу їх витримки на повітрі до структурування:

1 – ПГВФ; 2 - ПГПНЕ; 3 - ПГВФ + 3% бентонітової глини;
4 - ПГПНЕ + 3% бентонітової глини



З ходу залежностей на рис. 8 витікає, що бентонітова глина зменшує живучість досліджуваних сумішей, але в цілому живучість (живучість суміші з ПГВФ – 50...60 хв, з ПГПНЕ – 35...40 хв, з ПГВФ та 3% бентонітової глини – 35...40 хв, з ПГПНЕ та 3% бентонітової глини – 25...30 хв) всіх без винятку досліджених сумішей достатня для їх використання у ливарних цехах.

У **п'ятому розділі** надано перелік рекомендацій щодо основних технологічних операцій підготування вихідних матеріалів та сумішеприготування при виготовленні ф-ХТС з ПТП, а також рекомендації щодо вторинного використання сумішей та способу їх утилізації.

Вплив розроблених сумішей на чистоту поверхні та точність розмірів виливків

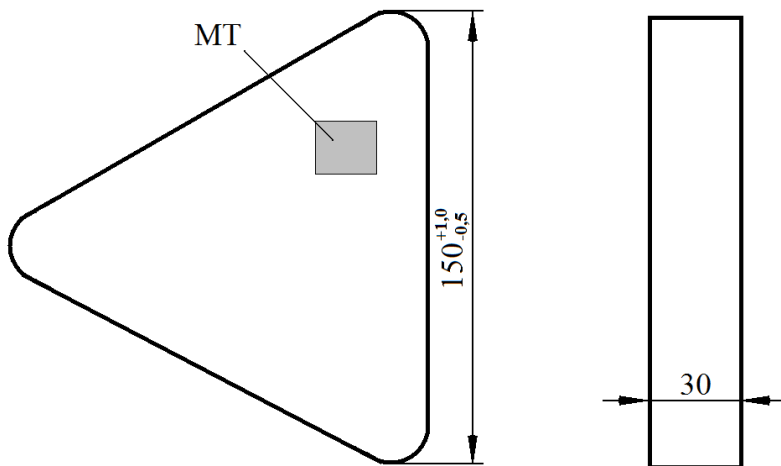


Рисунок 9 – Схема виливка «Топоркова проба»:

МТ - місце проходження траси профілометра

досліджували на виливках «Топоркова форма» зі сталі 110Г13Л. Виливки були отримані в ливарних формах ф-ХТС з ПГВФ, ПГПНЕ та ПГВФ+ПГПНЕ, в умовах виробництва виливків на АТ «ДнСЗ» (м. Дніпро) і в ливарної лабораторії Національної металургійної академії України. Схема виливка «Топоркова проба» представлена на рис. 9.

За результатами контролю якості виливків встановлено, що незалежно від використаного складу суміші на всіх виливках механічний або хімічний пригар, а також поверхневі дефекти металургійного походження були відсутні. Тому, профілограми литих поверхонь виливків-представників робили після їх короткочасної піщано-струменевої обробки.

Картограми результатів вимірювань шорсткості (профілограми) поверхні вилівка «Топоркова проба» представлені на рис. 10.

З аналізу картограм (див рис. 10) витікає, що незалежно від використаної суміші всі вилівки зі сталі 110Г13Л мали 3-й клас шорсткості поверхні, що забезпечують ливарні форми та стрижні з інших відомих на сьогодні складів ХТС при литті вилівоків з вуглецевих сталей.

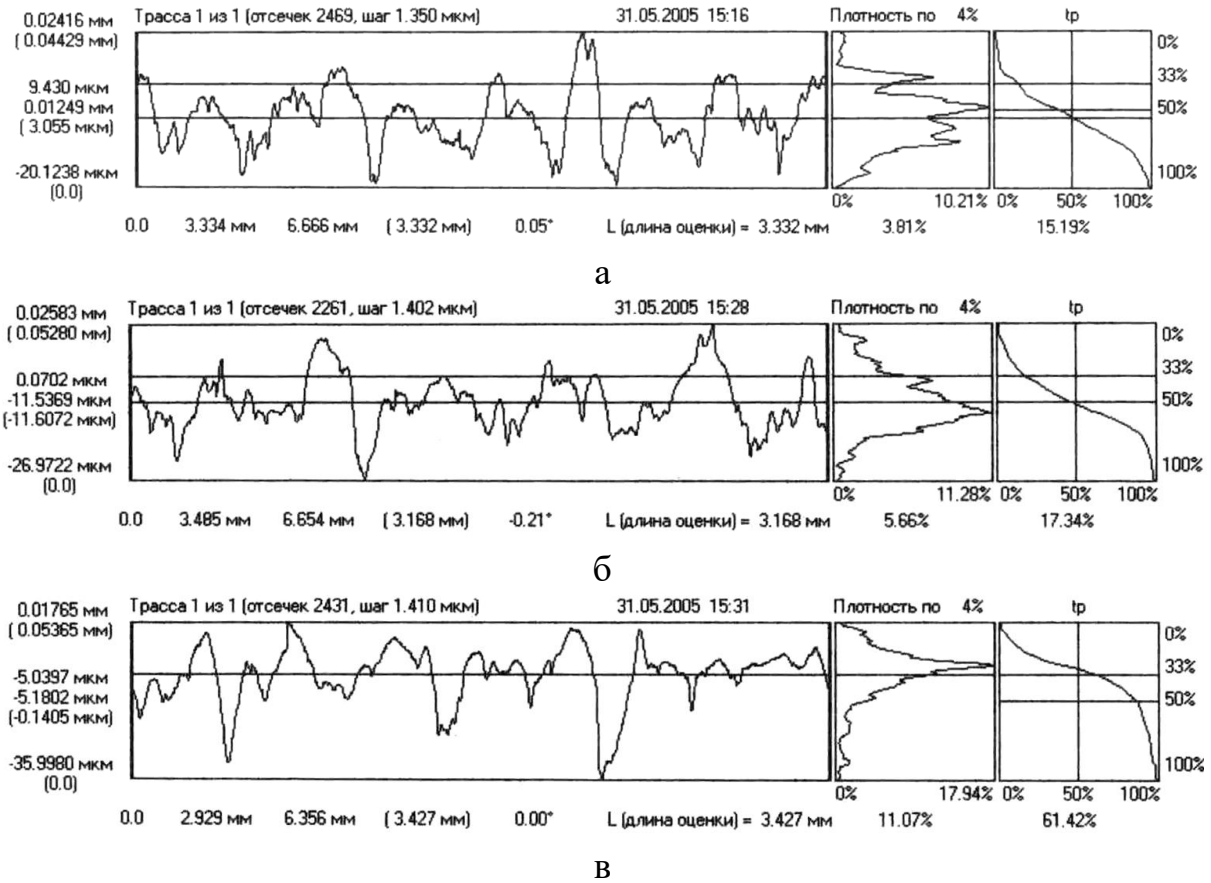


Рисунок 10 – Картограма результатів вимірювань шорсткості поверхні вилівка «Топоркова проба» зі сталі 110Г13Л, яка була залита в ф-ХТС з ПГВФ (а), в ф-ХТС з ПГПНЕ (б), в ф-ХТС з ПГВФ+ ПГПНЕ (в)

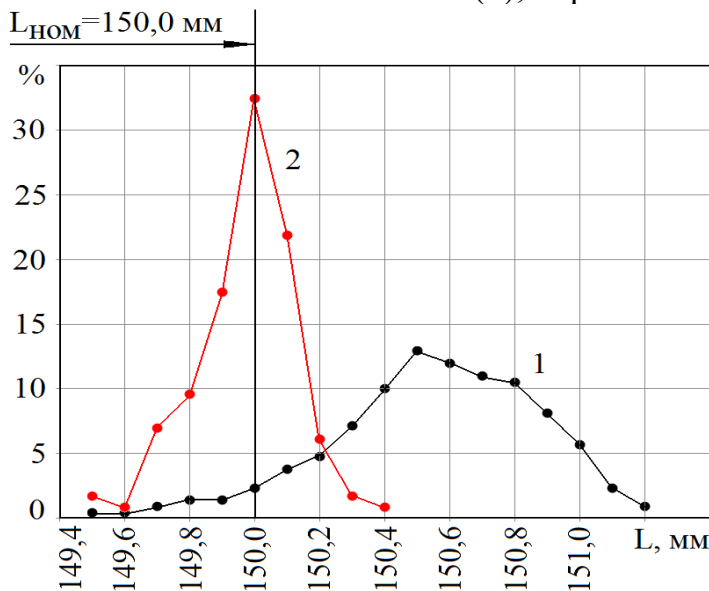


Рисунок 11 – Крива розподілу дійсних розмірів довжин вилівоків "Топоркова проба", виготовлених в піщано-глинисту форму з додаванням лігносульфонату (1) і в ф-ХТМ з ПГВФ (2)

Точність розмірів оцінювали порівнянням величин відхилень від номінального значення розміру $L=150$ мм виливка «Топоркова проба». За результатами вимірів за номінальним розміром 150 мм виливків «Топоркова проба», відлитих в піщано-глинисту форму з додаванням лігносульфонату за технологією ливарного цеху АТ «ДнСЗ» (202 шт) і в ф-ХТМ з ПГВФ (114 шт) в ливарній лабораторії НМетАУ побудували криві розподілу дійсних значень номінального розміру 150 мм, представлені на рис. 11.

Аналіз ходу кривих на рис. 11 показує, що відхилення розміру 150 мм виливків «Топоркова проба», виготовлених в піщано-глинисту форму значно (на 0,7 мм) більше, ніж виливків, виготовлених в форми з ф-ХТМ з ПГВФ. Ця закономірність пояснюється більш високою міцністю ф-ХТМ з ПГВФ в порівнянні з піщано-глинистою пробою, що не вимагає попередньої «розбивки» ливарної форми перед її протяжкою.

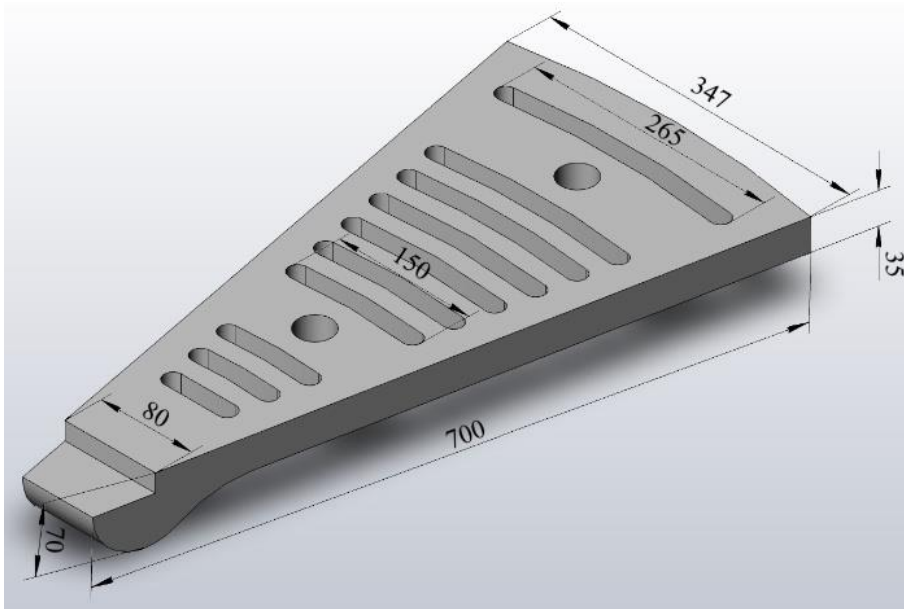


Рисунок 12 – Схема виливка
«Плита розвантажної діафрагми»

На підприємстві ВАТ «Придніпровський ремонтно-механічний завод» (м. Дніпро) для виготовлення отворів щілинного типу у виливку «Плита розвантажної діафрагми» масою 30 кг зі сталі 110Г13Л, загальний вид якого представлено на рис. 12, використали стрижні, які виготовили з ф-ХТС та ПГВФ за оптимізованим складом.

Стрижні з ф-ХТС та ПГВФ встановили

замість стрижнів, які на підприємстві виготовляють з піщано-глинистої суміші з додаванням в неї лігносульфонату з послідуочим сушінням стрижнів та їх покриттям вогнетривкою фарбою.

За результатами візуального оцінювання якості встановлено, що поверхня виливків «Плита розвантажної діафрагми» в щілинних отворах при використанні стрижнів з ф-ХТС та ПГВФ не мала пригару та поверхневих дефектів. У той же час, при використанні стрижнів піщано-глинистої суміші з додаванням лігносульфонату приводила до виникнення у цих каналах виливків зливів, які видаляли звідти електродуговою зваркою або газовою різкою, що знижувало якість виливків та підвищувало затрати на їх виготовлення.

Результати промислового випробування представлені у відповідних актах, які додаються до дисертаційної роботи.

ВИСНОВКИ

У дисертації наведені теоретичні та технологічні узагальнення в рамках рішення науково-технічної задачі виготовлення ливарних форм та стрижнів з фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що містять пил техногенного походження електromеталургійного виробництва, які забезпечують потрібний рівень якості поверхні та точності розмірів виливків з високоманганової сталі.

В результаті теоретичних і експериментальних досліджень в області технології лиття в фосфатні холодно-твердіючі суміші з ПТП електromеталургійного виробництва підприємств України були знайдені нові наукові рішення, отримані нові практичні результати і зроблені наступні висновки:

1. Аналіз сучасної науково-технічної і патентної літератури свідчить що робота, яка присвячена розробці складів фосфатних холодно-твердіючих сумішей, що структурують пилом техногенного походження металургійних підприємств України для виготовлення ливарних форм та стрижнів, що використовують для виготовлення виливків з високоманганової сталі є актуальною.

2. Встановлено, що у формуванні твердих манжет з фосфорних хімічних сполук, які структурують кварцовий пісок, приймають участь тільки кристалічні речовини пилу, які характеризуються певною хімічною активністю по відношенню до ортофосфорної кислоти або/та мають розмір частинок пилу менш ніж 3 мкм.

3. Встановлено адитивний вплив масового вмісту хімічно-активних речовин та дисперсності пилу на величину його технологічної активності у складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей. У суміші, які твердіють на холоді, з метою підвищення міцності структурованих сумішей, доцільно вводити Al_2O_3 і Fe_2O_3 у активних формах, у тому числі у вигляді бентонітової глини не більше 3...4% за масою.

4. Вперше побудовано ряд технологічної активності оксидів металів у пилоподібних матеріалах техногенного походження по відношенню до ортофосфорної кислоти при питомій площі поверхні пилів від 1,81 до 22,00 м²/г та розширено ряд хімічної активності сполуками MnO, MnO₂.

5. Встановлено комплексний вплив вмісту ортофосфорної кислоти та ПТП при їх співвідношенні 0,1...10% та витримки суміші на повітрі у межах від 3 до 24 годин та оптимізовано склад фосфатних холодно-твердіючих сумішей з додаванням в них ПГВФ, ПГПНЕ та їх суміші при масовому співвідношенні 1:1.

6. Встановлена функціональна залежність між обсипальністю структурованих фосфатних холодно-твердіючих сумішей з додаванням в них ПГВФ від часу витримки їх на повітрі, величини газопроникності та міцності на стиск у межах від 1 до 24 годин.

7. При збільшенні вмісту бентонітової глини в оптимізованих складах сумішей підвищується їх міцність та зменшується обсипальність. Вміст бентонітової глини у таких сумішах не повинен перевищувати 3...4% (за масою) з метою попередження виникнення тріщин на поверхні форм та стрижнів. Живучість суміші з ПГВФ складає 50...60 хв, суміші з ПГПНЕ – 35...40 хв, суміші з ПГВФ та 3% бентонітової глини – 35...40 хв, суміші з ПГПНЕ та 3% бентонітової глини – 25...30 хв, що свідчить про те,

що бентонітова глина зменшує живучість сумішей, але дозволяє використовувати їх у ливарних цехах для виготовлення ливарних форм та стрижнів.

8. Випробування розроблених ХТС з ПТП для поточного виробництва виливків з сталі 110Г13Л (114 шт) в умовах підприємства АТ «ДнСЗ» (м. Дніпро) свідчить, що за параметрами точності розмірів та шорсткості поверхні виливки відповідають технічним вимогам, які висуваються до них. Випробування на підприємстві ВАТ «Придніпровський ремонтно-механічний завод» (м. Дніпро) показали, що використання у робочому процесі стрижнів, виготовлених з розроблених фосфатних холодно-твердіючих сумішей сприяло підвищенню чистоти поверхні та якості виливків, зниженню затрат на їх виготовлення.

9. Результати випробування розроблених фосфатних холодно-твердіючих сумішей з ПТП електрометалургійних підприємств України та впровадження результатів роботи в учбовий процес відповідної спеціальності Національної металургійної академії України свідчать про те, що мета поставлена у роботі досягнута.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ

Статті у виданнях, що включені до міжнародних науково–метричних баз:

1. **Осипенко І.О.**, Солоненко Л.І., Білий О.П. Системне використання пилу техногенного походження у складі фосфатних холодно-твердіючих сумішей. *Системні технології*. 2018. № 5 (118). С. 97–104. (Index Copernicus International).

Статті у наукових фахових виданнях:

2. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Кисельгоф О.Л. Составы фосфатных холодно-твердеющих смесей для литейных форм с добавками полидисперсной пыли от выплавки электрокорунда. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2001. № 3 (203). С. 29–31.

3. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Селиверстов В.Ю., Кисельгоф О.Л. Исследование технологических свойств фосфатных холодно-твердеющих смесей с добавками пыли аспирационной установки дробления боксита и агломерационной пыли мультициклона. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2001. № 5 (205). С. 37–39.

4. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Солошенко В.Л., Кобиков Д.А. Свойства фосфатных холодно-твердеющих смесей с использованием кремнеземистой тонкодисперсной пыли. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2002. № 2 (208). С. 33–36.

5. Хрычиков В.Е., **Осипенко И.А.**, Наумов О.С., Фоменко Г.В., Солошенко В.П. Микрокремнезем сухой газоочистки производства ферросилиция как наполнитель литейных антипригарных красок. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2005. № 5. С. 23–26.

Статті у закордонних виданнях:

6. **Осипенко И.А.**, Репях С.И. Применение тонкодисперсного кремнийсодержащего материала сухой газоочистки ферросплавного производства в формовочных смесях. *Вестник КГИУ*. 2020. № 4 (31). С. 36–41.

Заявка на патент України на корисну модель:

7. Спосіб підготовки суміші для виготовлення ливарних форм і стрижнів / **Осипенко І.О.**, Реп'ях С. І. // Заявка № u2020 06816 від 23.10.20 р.

Заявка на патент Казахстану на корисну модель:

8. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / Исагулов А.З. (KZ), Ибатов М.К. (KZ), Квон С.С.(KZ), Куликов В.Ю.(KZ), Щербакова Е.П.(KZ), **Осипенко И.А.**, Репях С.И. // Заявка 2021/0077.2 от 28.01.21 г.

Матеріали наукових конференцій:

9. **Осипенко И.А.**, Белый А.П. Применение кремнеземистой тонкодисперсной пыли в составах холоднотвердеющих формовочных смесей. *Экономический путь к высококачественному литью* : тез. докл., Киев, 7-9 июня 2005 г. Киев, 2005. С. 126–127.

10. **Osypenko I.** Properties of phosphatic cold hardening mixtures (CHM) with use of ferrosilicon finely dispersed dust, obtained in dry gas cleaning of ferroalloy furnaces. *Energy transformations in industry : 10th International Scientific Conference*, June 13 – 15. Tatranska Strba, 2007. С. 268–271.

11. **Osypenko I.**, Shurapey S. Properties of phosphatic cold hardening mixtures (CHM) with use of ferrosilicon finely dispersed dust. *MATERIALS AND METALLURGY : 11th INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF CROATIAN METALLURGICAL SOCIETY ŠIBENIK, JUNE 22 – 26. ŠIBENIK, 2014.* С. 52.

12. Gupalo O., Vorobiova L., **Osypenko I.** Ring furnace regenerative heating system efficiency. *Energy transformations in industry : 14th International Scientific Conference*, September 23 – 25. Lubovna, 2015. С. 31–39.

АНОТАЦІЯ

Осипенко І.О. Використання пилоподібних відходів електрометалургійних виробництв для створення металофосфатних композицій формувальних та стрижневих сумішей. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.16.04 – Ливарне виробництво. Національна металургійна академія України Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро, 2021.

На сьогодні, причиною обмеженого використання фосфатних ХТС (ф-ХТС) з фосфатними солями та ХТС з залізо- та магнійвмісними пилами техногенного походження (ПТП) у ливарних цехах є важко керована та багатофакторно залежна швидкість затвердіння, значна усадка, обсіпальність, крихкість на початковій стадії твердіння сумішей, нестабільність хімічного і гранулометричного складів ПТП, висока вартість, необхідність проведення відповідної попередньої обробки ПТП, що, ускладнює управління процесом структурування металофосфатних ХТС та знижує якість виливків.

В роботі встановлено мінералогічний, хімічний, гранулометричний склад високодисперсних вторинних матеріалів і відходів електрометалургійного виробництва, що виготовляються в Україні. Визначено, що на рівень фізико-технологічних властивостей ф-ХТС впливає масова кількість кристалічних хімічно-активних сполук ПТП, а також величина дисперсності пилу. При цьому масовий вміст

хімічно-активних сполук ПТП та його дисперсність адитивно впливають на рівень властивостей структурованих ф-ХТС. Тобто, чим більше в ПТП хімічно-активних кристалічних сполук та чим більше питома площа його поверхні, тим вища його технологічна активність.

За результатами експериментальних досліджень побудовано ряд технологічної активності оксидів металів у пилоподібних матеріалах техногенного походження по відношенню до ортофосфорної кислоти при питомій площі поверхні пиловідходів від 1,81 до 22,00 м²/г та розширено ряд хімічної активності сполуками MnO, MnO₂.

Встановлено комплексний вплив вмісту ортофосфорної кислоти та ПТП при їх співвідношенні 0,1...10% та витримки суміші на повітрі у межах від 3 до 24 годин і закономірності комплексного впливу вмісту ПТП і ортофосфорної кислоти в межах від 1 до 10 % за масою та концентрацією ортофосфорної кислоти 60% на властивості ф-ХТС. Оптимізовані склади ф-ХТС з додаванням в них пилу газовідчистки виробництва феросиліцію (ПГВФ), пилу газовідчистки плавки нормального електрокорунду (ПГПНЕ) та ПГВФ+ПГПНЕ при масовому співвідношенні 1:1 за границею міцності на стиск, газопроникністю і обсіпальністю через 3 та 24 год. Встановлена функціональна залежність між обсіпальністю структурованих ф-ХТС з додаванням в них ПГВФ від часу витримки їх на повітрі, величини газопроникності та міцності на стиск у межах від 1 до 24 годин.

Розроблені склади ф-ХТС з ПТП пройшли апробацію в ливарних цехах на декількох металургійних підприємствах України при виготовленні виливків з високоманганової сталі. Практична цінність роботи полягає в розробці оптимальних і раціональних складів ф-ХТС з ПТП (ПГВФ, ПГПНЕ та їх суміші) із заданим рівнем фізико-технологічних властивостей.

Ключові слова: суміш, ортофосфорна кислота, твердіння, газопроникність, обсіпальність, міцність, живучість, виливок

ABSTRACT

Osyenko I.O. The use of pulverized waste from electrometallurgical industries to create metal-phosphate compositions of molding and core mixtures. – Qualification scientific work as the manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences (Ph.D.) in specialty 05.16.04 – Foundry. National Metallurgical Academy of Ukraine of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2021.

Today, the reason for the limited use of phosphate cold –hardening mixtures (f-CHM) with phosphate salts and CHM with iron and magnesium-containing dust of technogenic origin (DTO) in foundries is difficult to control and multifactorial curing rate, significant shrinkage, scattering, brittleness at the initial stage of hardening and particle size distribution of DTO, high cost, the need for appropriate pre-treatment, which complicates the management of the process of structuring metal-phosphate CHM and reduces the quality of castings.

The mineralogical, chemical, granulometric composition of highly dispersed secondary materials and wastes of electrometallurgical production manufactured in Ukraine

is established in the work. It is determined that the level of physical and technological properties of f-CHM is influenced by the mass amount of crystalline chemically active compounds of DTO, as well as the value of dust dispersion. The mass content of chemically active compounds of DTO and its dispersion additively affect the level of properties of structured f-CHM. That is, the more chemically active crystalline compounds in the DTO and the larger the specific surface area of its surface, the higher its technological activity.

According to the results of experimental studies, a number of technological activities of metal oxides in dusty materials of technogenic origin in relation to orthophosphoric acid with a specific surface area of dust from 1.81 to 22.00 m²/g and expanded a number of chemical activity compounds MnO, MnO₂.

The complex effect of the content of orthophosphoric acid and DTO at their ratio of 0.1 ... 10% and exposure of the mixture in air within 3 to 24 hours and the regularities of the complex effect of the content of DTO and orthophosphoric acid in the range from 1 to 10% by weight and concentration of orthophosphoric acid acid 60% on the properties of f-CHM. Optimized compositions of f-CHM with the addition of gas cleaning dust for ferrosilicon production (DGCFP), gas cleaning dust of normal fused electrocorundum (DGCNE) and DGCFP + DGCNE at a mass ratio of 1: 1 below the compressive strength, gas permeability and scattering after 3 and 24 hours. The functional dependence between the scattering of structured f-HTS with the addition of DGCFP from the time of their exposure to air, the value of gas permeability and compressive strength in the range from 1 to 24 hours.

The developed warehouses of f-CHM with DTO were tested in foundries at several metallurgical enterprises of Ukraine in the manufacture of castings from high manganese steel. The practical value of the work is to develop optimal and rational compositions of f-CHM from DTO (DGCFP, DGCNE and their mixtures) with a given level of physical and technological properties.

Key words: mixture, orthophosphoric acid, hardening, gas permeability, scattering, strength, survivability, casting