

3. Кочешков А.С., Лютий Р.В. Расчет температурных полей в литейных формах для точного литья // Металл и литье Украины. – 2005, № 6. – С.42...43.

4. Борсук П.А. Особенности структуры формовочных смесей // Литейное производство, 2015. – №1. – С.28...30.

5. Могилатенко В.Г., Пономаренко О.І., Дробязко В.М., Кочешков А.С., Ямшинський М.М.. Теоретичні основи ливарного виробництва. –Харків.: НТУ «ХП», 2011. – 288 с.

**Лютий Р.В., Тишковець М.В., Люта Д.В.**

**(КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ)**

**НАУКОВІ ОСНОВИ УТВОРЕННЯ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИХ  
КОМПОНЕНТІВ ІЗ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ І  
НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ**

**E-mail: rv12005@ukr.net**

Важливою для ливарного виробництва особливістю фосфатів є зв'язувальна здатність, яка проявляється у поєднанні з різними матеріалами [1-4]. Ця особливість пояснюється кристалічною будовою, що у свою чергу зумовлено положенням фосфору у періодичній системі елементів: як елемент 4-ої групи він має в тетраедрі  $PO_4$  d – p зв'язок за наявності максимальної кількості d-орбіталей [5].

Зв'язувальні властивості мають практично усі фосфати, але значною мірою відрізняються за цим показником.

Найбільш поширеною технологією синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів (ЗК) є приготування широкого спектру розчинів на основі ортофосфорної кислоти [1, 6, 7]. Схеми синтезу в роботах середини-кінця ХХ ст. і сучасних (2015-2021 рр.) принципово не відрізняються. Вони полягають у додаванні до нагрітого розчину  $H_3PO_4$  наступних матеріалів: гідроксиду алюмінію, оксидів хрому, бору, магнію, цинку, кальцію та деяких інших [8, 9].

У результаті утворюються алюмофосфатні, алюмоборфосфатні, кальцій-магній-алюмофосфатні та інші ЗК.

Усі відомі варіанти синтезу фосфатних ЗК у різних галузях техніки зводяться до наступних схем:

- 1) взаємодія металу з  $H_3PO_4$ ;
- 2) взаємодія оксиду металу з  $H_3PO_4$  (переважна більшість сумішей у ливарному виробництві);
- 3) взаємодія гідроксиду металу з  $H_3PO_4$  (основна схема приготування алюмофосфатних і комплексних ЗК);
- 4) взаємодія середнього фосфату з  $H_3PO_4$ ;
- 5) взаємодія солі слабкої кислоти (титаніт, силікат, цирконат) з  $H_3PO_4$  [10].

Взаємодію ортофосфорної кислоти із матеріалами іншої хімічної природи не вивчено.

Новим науковим напрямом, якому присвячено нашу роботу, є дослідження взаємодії ортофосфорної кислоти з неорганічними солями таких кислот як сірчана, соляна та азотна. Вказані кислоти сильніші за ортофосфору, і тому вона не має витіснити їх із солей. Це твердження абсолютно коректне при нормальних умовах, але дослідження при підвищених температурах призвели до інших висновків.

У наших експериментах використано неорганічні солі металів, які вже мають приклади застосування у ливарному виробництві. Ці матеріали у значній кількості наявні у цехах, не є дефіцитними або дорогими. Перспективи синтезу із них фосфатних ЗК є безперечними.

Вперше проведено термодинамічні розрахунки для широкого ряду хімічних реакцій взаємодії ортофосфорної кислоти з неорганічними солями різних металів та встановлено теоретичні передумови синтезу нових ЗК. Встановлено вплив температури на здійснення вивчених хімічних реакцій та показано можливість утворення деяких ЗК при нормальних умовах, а деяких – при нагріванні, визначено температури зміцнення стрижнів тепловим сушінням або у гарячому оснащенні.

Установлено можливість синтезу фосфатних ЗК у композиціях ортофосфорної кислоти із карбонатами *Li*, *Na*, *Ca*, *Ba*. Хімічні реакції взаємодії цих карбонатів з  $H_3PO_4$  відбуваються при нормальній температурі, але внаслідок особливостей продуктів реакцій (виділення  $H_2O$ ) для зміцнення стрижнів необхідним є нагрівання до температури близько 150 °С. При цьому підтверджено, що тільки фосфати натрію мають високий зв'язувальний потенціал і придатні для виготовлення ливарних стрижнів, забезпечуючи міцність при стисканні на рівні 3,0 МПа і більше [11].

Теоретично встановлено і практично доведено можливість взаємодії  $H_3PO_4$  із деякими солями більш сильних кислот – сульфатами, хлоридами та нітратами. Утворення фосфатних ЗК у системах із хлоридами *K* і *Na*, а також із бромідом *K* відбувається внаслідок прямої хімічної взаємодії, яка стає термодинамічно можливою після нагрівання до температури вище 200 °С [12-14]. Рентгенофазовим аналізом встановлено утворення відповідних фосфатів.

Показано принципову різницю в параметрах хімічної взаємодії з  $H_3PO_4$  неорганічних солей у безводному та кристалогідратному станах. Виявлено, що для усіх досліджених солей (хлориди магнію, кальцію і марганцю; сульфати заліза, кобальту, магнію, алюмінію і марганцю) при переході від безводної до кристалогідратної форми температура можливої взаємодії з  $H_3PO_4$  знижується, а в окремих випадках (хлориди *Mg* і *Ca*) утворення фосфатів можливе при нормальній температурі. Вказане відкриття значною мірою розширює можливості синтезу фосфатних ЗК.

Установлено, що у композиціях кристалогідратних сульфатів *Al* і *Mn* з ортофосфорною кислотою взаємодія відбувається після відокремлення частини кристалогідратної  $H_2O$  з утворенням проміжних фаз (гідроксидів), які вступають у хімічну взаємодію з кислотою. Рентгенофазовим аналізом підтверджено факт утворення у цих системах нового класу неорганічних ЗК – фосфосульфатів. Вони являють собою поєднання неорганічних солей сірчаної та ортофосфорної кислот.

Виявлено, що більшість нітратів металів здатна вступати у хімічну взаємодію з ортофосфорною кислотою. Внаслідок низької температури розпаду або деструкції нітратів, ортофосфорна кислота взаємодіє не з ними безпосередньо, а із утвореними продуктами. Детально проаналізовано процеси у системі 9-водного нітрату алюмінію з  $H_3PO_4$  і показано, що після ряду перетворень нітрату, які відбуваються під час нагрівання до 200...250 °С, продуктами реакції являються ортофосфати алюмінію, які забезпечують високу міцність (не менше 2,0 МПа при стисканні) стрижневої суміші [15].

Таким чином, у результаті комплексу наукових робіт створено принципово нову схему синтезу і ряд високоефективних зв'язувальних компонентів на основі ортофосфорної кислоти для виготовлення ливарних стрижнів.

#### Література:

1. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. – Санкт-Петербург: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
2. Сычев М.М. Неорганические клеи. – Ленинград: Химия, 1974. – 160 с.
3. Фрейдин А.С. Полимерные и водные клеи. – Москва: Химия, 1985. – 144 с.
4. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. – Москва: Химия, 1976. – 200 с.
5. Бутт Ю.М., Каушанский В.Е. Неорганические материалы, 1973. – 263 с.
6. Илларионов И.Е. Разработка интенсивных технологий и оптимизация составов активированных песчано-глинистых и фосфатных смесей: Дис. д-ра техн. наук: 05.16.04. – Чебоксары, 1988. – 503 с.
7. Пат. 2017036316 Китай, МПК В 22 С 1/18 ; В 33 Y 70/00. Неорганический композитный фосфатный связующий компонент для 3D-друку з піском і спосіб його отримання / Син Цзиньлун, Хан Вен. – заявл. 19.08.16, опубл. 09.03.17.
8. Пат. 108907069 Китай, МПК В 22 С 1/18. Фосфатний зв'язувальний компонент, модифікований сульфатом заліза, і спосіб його отримання / Чжан

Юшу, Лю Донг, Хіа Лу, Рен Янжен, Цай Пенг, Чжоу Лей. – заявл. 27.07.18, опубл. 30.11.18.

9. Пат. 106734858 Китай, МПК В 22 С 1/02, В 22 С 1/18, В 22 С 9/02. Спосіб приготування модифікованої жароміцної фосфатної ливарної піщаної форми / Ян Ян. – заявл. 25.12.16, опубл. 31.05.17.

10. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. – Ленинград: Стройиздат, 1974. – 80 с.

11. Лютий Р.В., Стрижакова К.В. Стрижнева суміш з неорганічною зв'язувальною системою ортофосфорної кислоти і карбонату натрію / Нові матеріали і технології в машинобудуванні. – Київ, 2014.– С.118...119.

12. Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Гурия И.М. Упрочнение стержневых смесей с ортофосфорной кислотой и солями металлов // Литейное производство, 2015. – №7. – С.27...29.

13. Лютий Р.В., Кеуш Д.В., Анісімова О.А., Смольська В.С., Шалай І.О. Нові суміші з фосфорними солями калію для виготовлення ливарних стрижнів у гарячому оснащенні // Вісник ДДМА, 2014. – №1 (32). – С. 99...104.

14. Лютий Р.В., Гурия И.М., Кеуш Д.В., Смольская В.С. Стержневые смеси с новыми неорганическими связующими на основе ортофосфорной кислоты и солей щелочных металлов // Литейное производство, 2014. – №5. – С. 28...31.

15. Liutyi R., Skyrdenko M., Liuta D. Foundry core mixtures with ortho-phosphoric acid and different aluminum-containing compounds // Physics and chemistry of solid state. – 2020. – V. 21, N1. – P. 176-184.