

Лютий Р.В., Тишковець М.В., Осипенко І.О., Мисливченко О.М.

Технологічний рециклінг стрижневої суміші на основі фосфатів натрію

Liutyi R., Tyshkovets M., Osypenko I., Myslyvchenko A.

Technological recycling of core mixture based on sodium phosphates

Анотація. Вперше представлено результати досліджень властивостей стрижневої суміші на основі неорганічного зв'язувального компонента, здатної до повторного використання.

У роботі використано зв'язувальний компонент, який утворюється внаслідок неорганічного хімічного синтезу із ортофосфорної кислоти та триполіфосфату натрію. Потенційно використання такого матеріалу в ливарному виробництві сприяє вилученню фосфатів натрію із побутової хімії та значному покращенню екології водних екосистем.

Попередніми дослідженнями встановлено, що цей зв'язувальний компонент забезпечує високу міцність стрижневої суміші. У представленій статті додатково вивчено такі властивості як залишкова міцність, вибиваемість та можливість повторного використання суміші.

Визначено, що під час нагрівання зв'язувальний компонент має ряд фізико-хімічних перетворень, які полягають у переході полі- та пірофосфатів натрію у метафосфати (200...250 °C), їх подальшому плавленні та зміні кристалічної форми на аморфну (500...600 °C). Внаслідок цього стрижнева суміш після нагрівання та охолодження зберігає відносно високу міцність. Однак, завдяки водорозчинності фосфатів натрію, ливарні стрижні із внутрішніх порожнин виливків легко вилучаються у воді, незалежно від значень залишкової міцності суміші.

Усунення негативного впливу фосфатів натрію на водні екосистеми, незважаючи на використання води для вилучення ливарних стрижнів, досягається тим, що зв'язувальний компонент після розчинення у воді повторно проявляє зв'язувальну здатність, тобто суміш здатна до технологічного рециклінгу та багаторазового використання у замкнутому виробничому циклі без витоку до навколишнього середовища.

Ключові слова: ВИБИВАЄМИСТЬ, ВИЛИВОК, ЗАЛИШКОВА МІЦНІСТЬ, СТРИЖЕНЬ, СТРИЖНЕВА СУМІШ, ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ, ФОСФАТИ НАТРІЮ

Abstract. For the first time, the results of research into the properties of a core mixture based on an inorganic binder capable of repeated use are presented.

The work uses a binder that is formed as a result of inorganic chemical synthesis from orthophosphoric acid and sodium tripolyphosphate. The potential use of such material in foundry production contributes to the removal of sodium phosphates from household chemicals and significantly improves the ecology of aquatic ecosystems.

Previous studies have established that this binder provides high strength of the core mixture. In the presented article, such properties as residual strength, knocking-out and the possibility of repeated use of the mixture were additionally studied.

It was determined that during heating, the binder undergoes a number of physicochemical transformations. They consist in the transition of sodium polyphosphates and pyrophosphates into sodium metaphosphates (200...250 °C), their subsequent melting and change of the crystalline form to amorphous (500...600 °C). As a result, the core mixture retains relatively high strength after heating and cooling. However, due to the water solubility of sodium phosphates, the casting cores from the inner cavities of the castings are easily removed in water, regardless of the values of the residual strength of the mixture.

The elimination of the negative impact of sodium phosphates on aquatic ecosystems is achieved by the fact that the binder, after dissolving in water, again exhibits binding ability. That is, the mixture is capable of technological recycling and repeated use in a closed production cycle without leakage to the environment.

Keywords: KNOCKING-OUT, CASTING, RESIDUAL STRENGTH, CORE, CORE MIXTURE, PHASE ANALYSIS, SODIUM PHOSPHATES

Аналіз літературних даних та постановка проблеми.

Фосфати натрію є принципово новими зв'язувальними матеріалами для ливарного виробництва. У наших попередніх дослідженнях визначено фізико-хімічні особливості їх отримання [1], а також комплекс основних показників стрижневих сумішей з ними [2]. Відзначено високу міцність, на рівні з синтетичними смолами і рідким склом, а також низьку схильність до утворення пригару на виливках із сталі та чавуну.

Для встановлення перспектив подальшого використання сумішей із фосфатами натрію актуальним є дослідження їх вибиваемості, адже відомо,

що фосфати натрію мають невисоку термічну стійкість та температуру плавлення [3-5]. Теоретично можливим є процес спікання ливарних стрижнів у контакт з виливками із відповідним збереженням високої залишкової міцності, як відбувається у разі використання рідкого скла [6].

З іншого боку, фосфати натрію є водорозчинними [7], і теоретично можливим є вилучення стрижнів із виливків за допомогою води. В такому разі слід унеможливити потрапляння цих фосфатів до водних екосистем, що призводить до ряду відомих негативних наслідків [8, 9]. Ливарне підприємство, звісно, може забезпечити систему захисту від витоку шкідливих речовин, але в

Лютий Р.В.,	
Тишковець М.В.,	
Осипенко І.О.,	
Мисливченко О.М.	

найкращому варіанті слід розглянути можливості повторного використання фосфатів натрію.

Мета і завдання досліджень.

Таким чином, метою дослідження є визначення залишкової міцності стрижневої суміші з фосфатом натрію, дослідження варіантів вилучення стрижнів із литих деталей та встановлення можливості повторного використання зв'язувального компонента (ЗК).

В процесі досліджень поставлено наступні завдання:

1. Дослідити залишкову міцність стрижневої суміші після нагрівання до різних температур в межах від 400 до 900 °С.

2. Дослідити вплив води на стан стрижневої суміші після високотемпературного нагрівання для встановлення можливості вилучення стрижнів під час витримки литих деталей у воді.

3. На основі визначення міцності зразків, виготовлених із оборотної стрижневої суміші після її високотемпературного нагрівання, дослідити пер-

спективи повторного використання зв'язувального компонента.

4. Навести рекомендації щодо галузей застосування дослідженої суміші та особливостей технології вилучення стрижнів із литих деталей, виготовлених із різних сплавів.

Матеріали та методи дослідження.

В роботі виготовляли стандартні зразки стрижневої суміші для визначення міцності при розриванні. Наповнювачем суміші використано річковий кварцовий пісок марки ЗК₅О₃025.

Отримання фосфатного ЗК здійснено за попередньо розробленою технологічною схемою. Використано ортофосфорну кислоту в вигляді водного розчину з концентрацією 85% (виробництва Китаю) та триполіфосфат натрію Na₅P₃O₁₀ технічної чистоти. ЗК приготовлено у вигляді сухої композиції (1 мас. ч. кислоти та 5 мас. ч. триполіфосфату натрію), яку було витримано протягом 1 год при температурі 150 °С. Структуру і склад утвореного ЗК наведено на рис. 1.

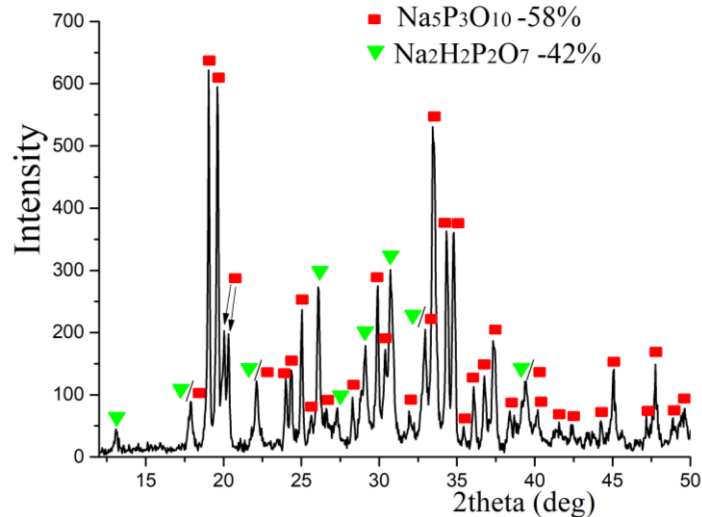


Рисунок 1 – Дифрактограма зв'язувального компонента, утвореного із 5 мас. ч. Na₅P₃O₁₀ та 1 мас. ч. H₃PO₄

Як видно із результатів кількісного фазового аналізу, майже половина триполіфосфату натрію після хімічної взаємодії з ортофосфорною кислотою перетворилася на двозаміщений пірофосфат натрію. Саме він забезпечує значне підвищення міцності стрижневої суміші.

До складу суміші увійшло 5% вказаного ЗК, 5% води, решта – кварцовий пісок. Тривалість перемішування компонентів складала 2 хв.

Зразки сушили в лабораторній камерній електродній моделі СНОЛ-1,6,2,5/11-И2.

З метою визначення залишкової міцності зразків їх нагрівали в муфельній печі електроопору моделі СНОЛ-1,6 ТУ 16-531.704-81.

Зразки розміщували у печі, після чого температуру піднімали до першого експериментального значення – 400 °С. Після досягнення цієї температури проводили ізотермічну витримку протягом 30 хв для наскрізного рівномірного прогрівання зразків та діставали партію (4...5 зразків) із печі. Тем-

пературу в печі піднімали до 500 °С, а вилучені зразки після їх повного охолодження випробували на міцність. Таким чином було визначено залишкову міцність після нагрівання також до 600, 700, 800 і 900 °С.

Міцність при розриванні визначали на приладі моделі 081, який було модифіковано для визначення міцності до 3,0 МПа.

Залишки зразків після їх випробування на залишкову міцність були поступово поміщені у холодну воду. Спершу розміщували зразки, які було нагріто до 400 °С, та визначали тривалість їх знеміцнення у воді. Факт знеміцнення відповідав тому моменту, коли зразки руйнувались у водному середовищі без додаткового навантаження, після доторкання до них. Після цього у воді розміщували зразки, які було нагріто до 500 °С і всі наступні партії.

Після експериментів з усіма зразками із суміші повторно робили зразки, які сушили при темпера-

турі 150 °С та визначали міцність з метою встановлення можливості повторного використання дослідженого ЗК.

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

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

Результати дослідження та їх обговорення.

З метою встановлення потенційної вибиваємості ливарних стрижнів було визначено початкову та залишкову міцність зразків стрижневої суміші. Початкову міцність визначено після сушіння зразків при 150 °С та їх повного охолодження. Залишкову міцність визначали після нагрівання в межах від 400 до 900 °С та повного охолодження. Результати показано на рис. 2.

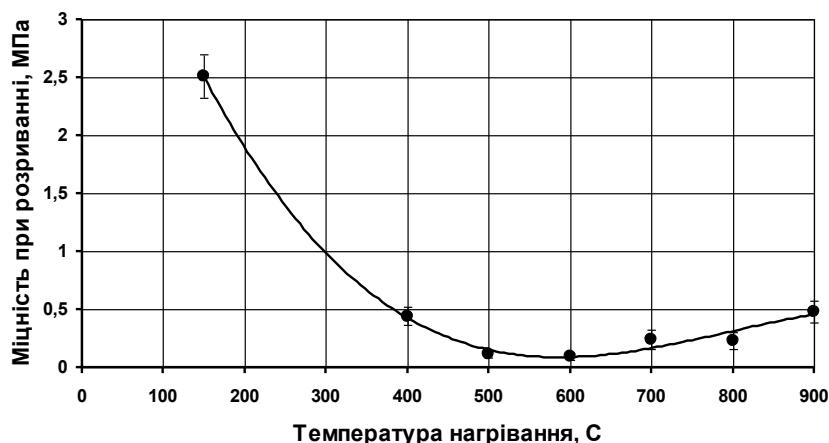


Рисунок 2 – Залежність міцності стрижневої суміші від температури нагрівання зразків

Аналіз залежності на рис. 2 дає змогу встановити, що мінімальну залишкову міцність стрижні мають в інтервалі температур 500...600 °С – вона приблизно в 20 разів менша за початкову міцність. При подальшому нагріванні зразків до 700...900 °С залишкова міцність досягає значення 0,5 МПа, що має значною мірою ускладнити вибивання стрижнів.

Для пояснення фізико-хімічних процесів, які призвели до такої зміни залишкової міцності, було проведено диференційний термогравіметричний аналіз. Для аналізу вибрано пробу виключно ЗК, без наповнювача, з метою чіткого встановлення його перетворень та температурних інтервалів. Нагрівання проведено в повітряному середовищі, швидкість 20...30 °С/хв. Графік наведено на рис. 3.

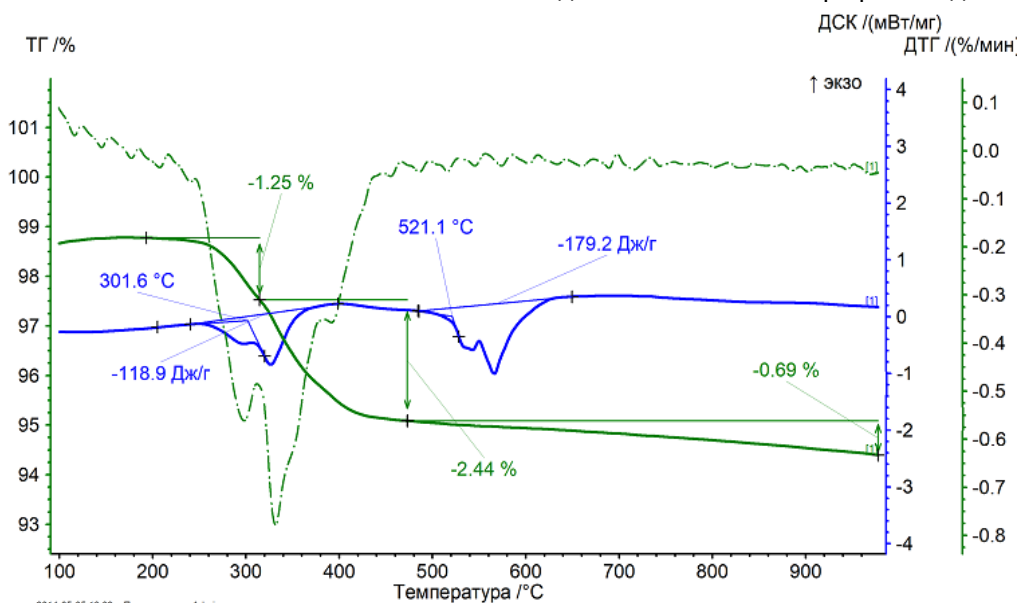
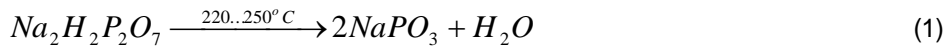


Рисунок 3 – Диференційний термогравіметричний аналіз зв'язувального компонента, утвореного із 5 мас. ч. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ та 1 мас. ч. H_3PO_4

На кривій ДТА дослідної проби початок першого ендотермічного ефекту близький до 250 °С. Співставляючи отриманий результат із даними [10, 11] з'ясуємо, що в інтервалі температур

220...250 °С має відбуватися перетворення гідрофосфатів натрію, яке у нашому випадку описується наступною схемою:



Втрата маси у вигляді H_2O за реакцією (1) має становити 8,1%. Враховуючи вміст пірофосфату натрію в пробі (41,8%), розрахункова втрата маси становить 3,4%, а за кривою термоаналізу (див. рис. 3) вона становить 3,7%, що майже співпадає з теоретичним результатом.

Для додаткового підтвердження описаних фізико-хімічних процесів було проведено рентгенофа-

зовий аналіз цього ж самого ЗК після нагрівання до 400 °С, тобто в температурній області між двома ендотермічними ефектами на кривій ДТА. Дифрактограма наведена на рис. 4.

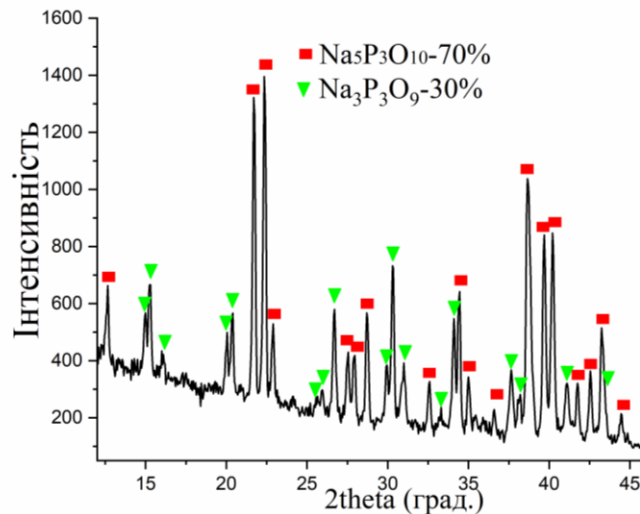
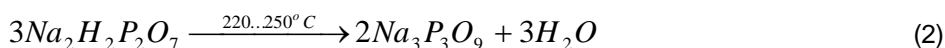


Рисунок 4 – Дифрактограма зв'язувального компонента, утвореного із 5 мас. ч. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ та 1 мас. ч. H_3PO_4 , після нагрівання до 400 °С

За результатами фазового аналізу виявлено, що продуктом реакції дійсно являється метафосфат натрію, але він має іншу форму. Отже, точна

хімічна реакція, яка описує перше перетворення, виглядає так:



Для аналізу другого ендотермічного ефекту проаналізовано дані авторів [10, 11], які установили схожий ендотермічний ефект на кривій термоаналізу триполіфосфату натрію при температурі 510...520 °С, який відповідає його поліморфному перетворенню. При проведенні досліджень нами виявлено аналогічний ефект при температурі 521,1 °С (див. рис. 3).

При подальшому нагріванні на кривій термоаналізу (див. рис. 3) спостерігається ще один ендотермічний ефект близько до 580 °С, який відповідає процесу плавлення метафосфату натрію.

Після плавлення та подальшого затвердіння метафосфат натрію набуває аморфної форми, про що свідчить дифрактограма, наведена на рис. 5.

Залишковий триполіфосфат натрію також після нагрівання переходить в аморфну форму, оскільки жодної кристалічної фази в пробі не виявлено. Оскільки процесу плавлення триполіфосфату не відмічено, аморфізація відбулася під час його поліморфного перетворення.

Зниження залишкової міцності в інтервалі температур до 500 °С пояснюється тим, що у складі ЗК пірофосфат натрію перетворюється на метафосфат. Внаслідок цього адгезійні зв'язки між ЗК та наповнювачем стають слабшими.

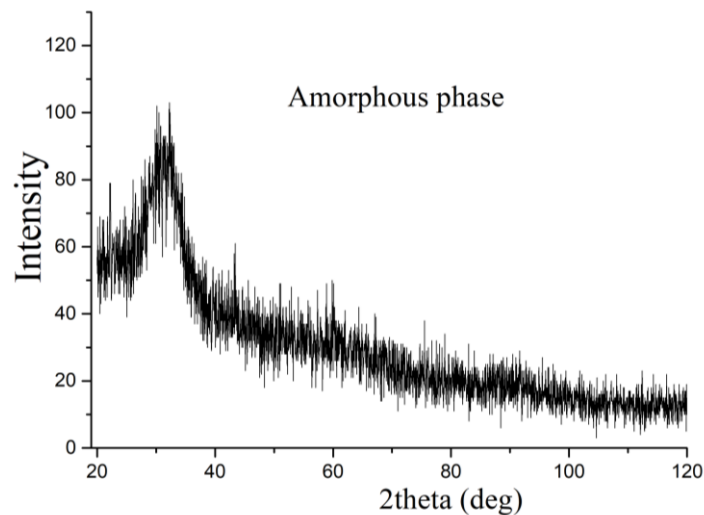


Рисунок 5 – Дифрактограма зв'язувального компонента, утвореного із 5 мас. ч. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ та 1 мас. ч. H_3PO_4 , після нагрівання до 700°C

Відповідно зростання міцності при нагріванні вище температури 600°C зумовлено плавленням метафосфату з подальшим спіканням суміші під час її охолодження. Додатково факт наявності в суміші рідкої незв'язаної фази підтверджує те, що під час експерименту зразки в нагрітому до $800\text{...}900^\circ\text{C}$ стані були абсолютно позбавлені маніпуляційної міцності і розсипалися. Після остаточного охолодження процес спікання завершився і зразки набули значної міцності.

Отже, ця суміш має відносно легшу вибиравність за умови наскрізного прогрівання стрижнів не вище температури 600°C . Такі умови відповідають сталевим або чавунним виливкам із середньою товщиною стінок. Однак значення залишкової міцності все одно не менші за $0,15\text{...}0,20$ МПа при розриванні. Такі показники свідчать про важке видалення стрижнів із внутрішніх порожнин виливків.

Альтернативним способом видалення стрижнів є витримка виливків у воді. Теоретичною передумовою для цього є водорозчинність фосфатів

натрію. Було проведено дослідження на знеміцнення у воді всіх зразків по черзі. Спочатку визначали знеміцнення зразків, нагрітих до 400°C , потім до 500°C і т.д.

Зразки суміші, нагріті до температур 400 і 500°C , повністю знеміцнили у холодній воді впродовж $1\text{...}2$ хв. Після нагрівання до температур в межах $600\text{...}700^\circ\text{C}$ зразки розчиняються впродовж 5 хв. Зразки, нагріті до 800°C знеміцнюються впродовж $10\text{...}15$ хв, нагріті до 900°C – за $30\text{...}40$ хв.

Це означає, що для виливків із будь-яких сплавів, незважаючи на високу залишкову міцність цієї суміші, можна рекомендувати видалення стрижнів водним способом.

За допомогою ливарних стрижнів, виготовлених із дослідженої суміші, виготовлено литі деталі із легованої жаростійкої сталі $30\text{X}25\text{Ю}2\text{ТЛ}$, які являють собою насадки пальників теплових агрегатів теплоелектростанцій. Виливки із стрижнями і без них показано на рис. 6.



Рисунок 6 – Насадки пальників теплових агрегатів, сталь $30\text{X}25\text{Ю}2\text{ТЛ}$, температура заливання 1580°C : а – загальний вигляд виливка; б – виливок до вилучення стрижня; в – виливок після вилучення стрижня

Ливарні стрижні із цих виливків (внутрішній діаметр 22 мм, довжина 200 мм) повністю вилучено в холодній воді протягом 40...60 хв. Внутрішня поверхня не має пригару та інших дефектів. Таким чином, підтверджено можливість вилучення стрижнів із протяжних внутрішніх контурів у водному середовищі, без ударних навантажень. Такий варіант підходить не тільки для високолегованих сталей, які часто мають невисокий рівень механічних властивостей, а й для ковкого та сірого чавуну.

Актуальним питанням для неорганічних ЗК є можливість їх повторного або багаторазового ви-

користання. Це дає значні економічні переваги, а також, з огляду на екологічні недоліки, притаманні фосфатам натрію, доцільною є їх ізоляція в межах ливарних підприємств.

Експериментальну стрижневу суміш після витримки у воді перевірено на предмет повторного зміцнення. Наявність у складі оборотної суміші залишків зразків, які були нагріті до різних температур, наближає дослідження до реальних умов, у яких стрижні прогриваються нерівномірно. Результати визначення міцності зразків наведено на рис. 7.

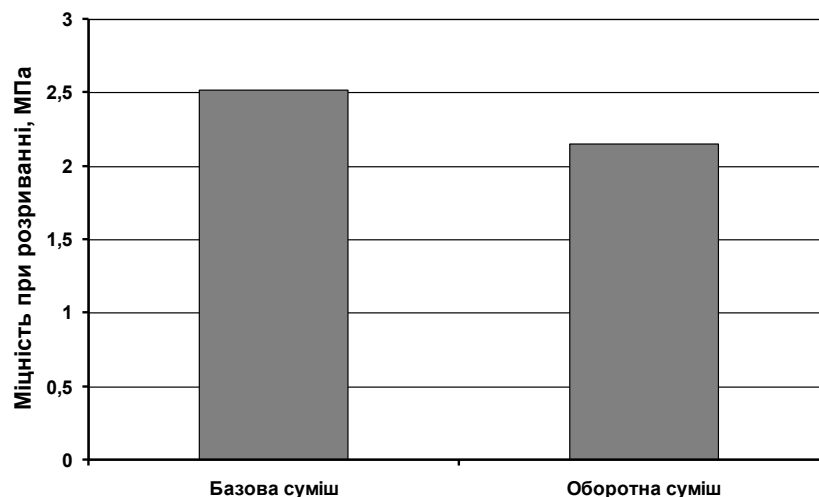


Рисунок 7 – Порівняльна діаграма міцності базової та оборотної сумішей

Із порівняльної діаграми на рис. 7 очевидним є унікальний результат: після повторного виготовлення зразків міцність суміші майже ідентична початковим показникам. Це означає, що наявні у складі ЗК фосфати натрію після високотемпературного нагрівання здатні зберігати свою зв'язувальну здатність. Це дає змогу повторно використовувати оборотну суміш після вилучення стрижнів водним способом. Це також сприяє економії ЗК, а додатково – його ізоляції у замкненому циклі виробництва без потрапляння у водні екосистеми. Для повторного виготовлення стрижнів добавка свіжого ЗК має бути мінімальною.

Висновки:

Досліджено залишкову міцність при розриванні стрижневої суміші із зв'язувальним компонентом, утвореним із триполіфосфату натрію та ортофосфорної кислоти, після нагрівання до різних температур в інтервалі від 400 до 900 °С. Визначено, що мінімальні значення залишкової міцності спостерігаються при 500...600 °С, при подальшому нагріванні міцність зростає через спікання частини

зв'язувального компонента, яка являє собою метафосфат натрію.

Проведено дослідження щодо стійкості стрижневої суміші після високотемпературного нагрівання проти руйнівної дії води. В результаті встановлено, що суміш, яка була попередньо нагріта до 400...500 °С, повністю знеміцнілась у холодній воді впродовж 1...2 хв. Суміш після нагрівання до температур в межах 600...700 °С втрачає міцність впродовж 5 хв, після нагрівання до 800 °С – впродовж 10...15 хв, після нагрівання до 900 °С – за 30...40 хв. Вилучення ливарних стрижнів діаметром 22 мм і довжиною 200 мм із внутрішніх порожнин сталевих виливків здійснено за 40...60 хв.

Здійснено порівняльний аналіз міцності стрижневої суміші із свіжим зв'язувальним компонентом та оборотної суміші після прожарювання та розчинення у воді. Установлено, що суміш здатна до повторного затвердіння із високим (понад 2,0 МПа) показником міцності. Таким чином підтверджено принципову можливість повторного використання фосфатів натрію в складі стрижневих сумішей.

Бібліографічний опис:

1. Liutyi R., Tyshkovets M., Liuta D., Sheiko O. Physical and chemical fundamentals of sodium phosphate use in foundry production // Physics and chemistry of solid state. - 2020. - V. 21, N4. - P. 756-763.
2. Liutyi R., Petryk I., Tyshkovets M., Myslyuchenko O., Liuta D., Fyodorov M. Investigating sodium phosphate binders for foundry production // Advances in Industrial and Manufacturing Engineering, 2022. – <https://doi.org/10.1016/j.aime.2022.100082>
3. S.I. Berul', N.K. Voskresenskaya // J. Sci. Chem. – 1965 – v. 10, No. 5– pp. 1110-1120.
4. P.N. Fedorov, M.V. Mekhoseev, V.N. Krivenko // J. Sci. Chem. – 1962.– v. 7, No. 1 – pp. 76-80.
5. N.M. Smirnova, N.I. Silant'eva, R.G. Lepilina et al. // Research in the production of phosphorus and its compounds. – 1977. – No. 27.– pp. 74-79.
6. Ponomarenko, O., Berlizeva, T., Grimzin, I., Yevtushenko, N., Lysenko, T. (2020). Strength Properties Control of Mixtures Based on Soluble Glass with Ethers Solidifiers. In: Ivanov, V., Trojanowska, J., Pavlenko, I., Zajac, J., Peraković, D. (eds) Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. DSMIE 2020. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-50794-7_50.
7. Химический энциклопедический словарь / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. – Москва: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
8. Крижановський Є.М. Дослідження тенденцій використання фосфатних м'яких засобів [Електронний ресурс] / [Крижановський Є.М., Гурко О.В., Жак А.В.] // Збірник наукових статей "III-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю". – Вінниця, 2011. – Том.1. – С.216–219.
9. Почапський В. Є. Дослідження впливу фосфатів синтетичних м'яких засобів на процеси евтрофікації / В. Є. Почапський, С. О. Осипенко // Міжнародна науково-практична конференція «Екологічні проблеми навколишнього середовища та раціонального природокористування в контексті сталого розвитку». – Полтава, 2019, – С. 90–94.
10. Домбровский Н.М. Термографическое исследование динатрийфосфата / Н. М. Домбровский // Журнал научной химии. – 1960. – №8. – С. 1699-1710.
11. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. / Р. А. Лидин. – Москва: Химия, 2000. – 480 с.