



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 148699

(13) U

(51) МПК

C21C 5/52 (2006.01)

C22B 5/14 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2021 01068	(72) Винахідник(и):	Григор'єв Станіслав Михайлович (UA), Пилипенко Наталія Володимирівна (UA), Гнатюк Євген Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки:	03.03.2021	(73) Володілець (володільці):	ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Жуковського, 66, м. Запоріжжя, 69600 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	09.09.2021		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	08.09.2021, Бюл.№ 36		

(54) СПОСІБ ВИПЛАВКИ ЛІГАТУРИ ДЛЯ НІКЕЛЬ-МОЛІБДЕНОВИХ СПЛАВІВ

(57) Реферат:

Спосіб виплавки лігатури для нікель-молібденових прецизійних сплавів, що включає: завантаження шихтових матеріалів на під печі, розплавлення, присадку шлакової суміші, рафінування, розкислення розплаву лігатури і шлакової суміші та розливу лігатури, при цьому в період розплавлення вводять окалину сплаву 79НМ, стружку силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ, обпалений молібденовий концентрат КМо-2, технічний закис нікелю у співвідношенні $(7,3 \div 23,3) : (5,5 \div 43,5) : (1,7 \div 8,4) : (11,4 \div 18,3)$ мас. %, а перед розкисленням розплаву лігатури додають попередньо підготовлену суміш циклонного пилу і/або відсіву кристалічного кремнію, металевго марганцю, деревного вугілля, алюмінієвого дросу та сполучного у співвідношенні $(4,7 \div 5,5) : (1,3 \div 5,5) : (9,7 \div 11,9) : (2,3 \div 4,7) : (9,3 \div 13,8)$ мас. %.

UA 148699 U

UA 148699 U

Корисна модель належить до металургії чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів і може бути використана для легування і розкислення прецизійних нікель-молібденових сплавів.

Відомий спосіб виплавки лігатури нікель-молібдену (Патент РФ № 2236478, С22С 1/02, С22С 19/03, В22D 21/00. Номер заявки 2003104100/02. Дата подання заявки: 11.02.2003.

5 Публікація 20.09.2004, бюл. № 26), що включає: завантаження нікель-молібденових шихтових матеріалів на під печі, їхнє розплавлення, розливу та кристалізацію, при цьому розливу здійснюють за температури розплаву 1440-1500 °С через водоохолоджувальний двовалковий кристалізатор та за кругової швидкості обертання валків 18-21 м/хв, що дозволяє скоротити кількість операцій (прокатку, перехід у стружку матеріалу) та знизити собівартість.

10 Недоліками цього способу виплавки лігатури є:

- висока собівартість виплавки лігатури нікель-молібден за рахунок використання високовартісних чистих елементів нікелю та молібдену;

- висока собівартість виробів із прецизійного сплаву за рахунок легування прецизійного сплаву цією лігатурою;

15 - значний час виплавки прецизійного сплаву і, як наслідок, незворотні втрати елементів за рахунок сублімації вищих кисневих з'єднань нікелю і молібдену.

Ознаками, спільними з рішенням, що заявляється, є:

- завантаження нікель-молібденових шихтових матеріалів на під печі;

- розплавлення шихтових матеріалів;

20 - розливка лігатури;

- кристалізація лігатури.

Відомий спосіб виплавки сталей (Патент України № 18367, МПК С22С 35/00. Спосіб виплавки сталей. Заява 20.0993, опубл. 5.12.97. Бюл. № 6. - С. 11), що включає: завантаження легувальних матеріалів на під печі, розплавлення шихти, введення в окислювальний період червоного шламу глиноземного виробництва та вапна у вигляді попередньо підготовленої суміші у співвідношенні $(2,3 \div 3,7):(0,7 \div 1,3):(0,2 \div 1,9)$ мас. %, а в період розкислення та рафінування додавання попередньо підготовленої суміші шламу газоочисних установок електролізу алюмінію та вапна у співвідношенні $(1,2 \div 2,8):(0,6 \div 1,7)$ мас. %, випуск сталі, її розливу та кристалізацію.

30 Спосіб виплавки сталей дозволяє додатково використовувати техногенні відходи виробництва алюмінію, що значно здешевлює технологію виплавки сталі.

Недоліками цього технічного рішення є:

- низький ступінь утилізації вартісних легувальних елементів, що підвищує собівартість переділу виплавки сталі;

35 - спосіб не забезпечує повернення втрат легувальних елементів у вигляді вищих оксидних з'єднань, які сублімують;

- використання для легування розплаву чистих легувальних елементів, що спричиняє подовження часу плавки.

Ознаками, спільними з рішенням, що заявляється, є:

40 - завантаження легувальних матеріалів на під печі;

- розплавлення шихти;

- присадка шлакової суміші;

- розливка розплаву;

- кристалізація розплаву.

45 Найближчим аналогом є спосіб виплавки прецизійного сплаву 79НМ в основній індуктивній печі (ТІ 143-СІ-6-83. Збірник технологічних інструкцій з виплавки жаростійких, прецизійних сталей і сплавів у дуговій і індукційних печах. МЧМ СРСР завод "Дніпроспецсталь", м. Запоріжжя. - 1983. - С. 155-159), що включає: завантаження шихтованих нікель-молібденових матеріалів на під печі, розплавлення, присадку шлакової суміші, рафінування, додавання алюмінію, розкислення розплаву, розливу сплаву.

50 Недоліками вищезазначеного способу виплавки є:

- використання як легувальних матеріалів чистих металевих нікелю і/або молібдену, що супроводжується підвищенням їхніх незворотних витрат у вигляді вищих оксидних з'єднань за рахунок сублімації зі шлаком;

55 - відносно довгий час розчинення металевих нікелю та молібдену в розплаві прецизійного сплаву, що подовжує період плавки;

- використання чистих нікелю і молібдену як легувальних елементів, що пов'язано з високою собівартістю переділу виплавки прецизійного сплаву;

- низький ступінь використання техногенних відходів різних джерел утворення власного виробництва продукції прецизійних сплавів, що пов'язано з низьким наскрізним виходом придатної лігатури і високою промислово значимою собівартістю продукції.

Ознаками, спільними з корисною моделлю є:

- 5 - завантаження шихтових нікель-молібденових матеріалів на під печі;
- розплавлення шихти;
- присадка шлакової суміші;
- рафінування розплаву;
- додавання алюмінію;
- 10 - розкислення розплаву,
- розливка сплаву.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб виплавки лігатури для прецизійних нікель-молібденових сплавів, який шляхом утилізації техногенних відходів забезпечує зниження собівартості виплавки прецизійних сплавів, підвищує ступінь використання техногенних відходів різних джерел утворення власного виробництва продукції прецизійних сплавів, зумовлює зниження видаткових коефіцієнтів витрат вартісних легувальних елементів нікелю та молібдену, скорочення часу виплавки лігатури, зниження незворотних втрат нікелю та молібдену у вигляді сублімації їхніх вищих оксидних з'єднань і зі шлаком.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб виплавки лігатури для нікель-молібденових прецизійних сплавів, що включає: завантаження шихтових матеріалів на під печі, розплавлення, присадку шлакової суміші, рафінування, розкислення розплаву лігатури і шлакової суміші та розливу лігатури, згідно з корисною моделлю, в період розплавлення окалини сплаву 79НМ, стружки силового шліфування металопродукції зі сплаву 79НМ, обпаленого молібденового концентрату марки КМо-2, технічного закису нікелю у співвідношенні компонентів (7,3÷23,3):(5,5÷43,5):(1,7÷8,4):(11,4÷18,3) мас. %, а в період розкислення лігатури - додавання попередньо підготовленої суміші циклонного пилу і/або відсіву кристалічного кремнію, металевого марганцю, деревного вугілля, алюмінієвого дросу та сполучного у співвідношенні (4,7÷5,5):(1,3÷5,5):(9,7÷11,9):(2,3÷4,7):(9,3÷13,8) мас. %, 25

Відмінними від найближчого аналога ознаками є:

30 - уведення в окислювальний період окалини сплаву 79НМ, стружки силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ, обпаленого молібденового концентрату марки КМо-2, технічного закису нікелю у співвідношенні (7,3÷23,3):(5,5÷43,5):(1,7÷8,4):(11,4÷18,3) мас. %, а в період розкислення лігатури додавання попередньо підготовленої суміші циклонного пилу і/або відсіву кристалічного кремнію, металевого марганцю, деревного вугілля, алюмінієвого дросу та сполучного в співвідношенні (4,7÷5,5):(1,3÷5,5):(9,7÷11,9):(2,3÷4,7):(9,3÷13,8) мас. %. 35

Спосіб здійснюють так: на під печі завантажують шихтові матеріали, що містять металеві леговані відходи, м'яке залізо типу АРМКО, шлакову суміш, розкислювачі, нікель та молібден металевий. Нагрівають завантажені матеріали до температури 1580-1620 °С та здійснюють коригування хімічного складу розплаву лігатури шляхом присадки шлакової суміші, що містить окалину сплаву 79НМ, стружку силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ, обпалений молібденовий концентрат марки КМо-2, технічний закис нікелю у співвідношенні (7,3÷23,3):(5,5÷43,5):(1,7÷8,4):(11,4÷18,3) мас. %, потім здійснюють рафінування розплаву лігатури та її розкислення для чого додають попередньо підготовлену суміш циклового пилу і/або відсіву кристалічного кремнію; металевого марганцю; деревного вугілля; алюмінієвого дросу та сполучного у співвідношенні (4,7÷5,5):(1,3÷5,5):(9,7÷11,9):(2,3÷4,7):(9,3÷13,8) мас. %. 45

Використання в способі виплавки лігатури окалини сплаву 79НМ, пов'язано перш за все з утилізацією нікелю та молібдену з техногенних відходів власного виробництва прецизійного сплаву. У запропонованому способі виплавки лігатури використання окалини сплаву 79НМ у кількості 7,3÷23,3 мас. % є оптимальним для утилізації вартісних елементів нікелю та молібдену. Зниження вмісту окалини за нижню граничну межу 7,3 мас. % є недостатнім для забезпечення повної утилізації елементів цього виду техногенних відходів. Якщо вміст окалини перевищує 23,3 мас. % при виплавці лігатури, процес супроводжується додатковим шлакоутворенням із невідновлених оксидних з'єднань. 50

Іншим інгредієнтом запропонованого способу виплавки лігатури є стружка силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ, що також підлягає утилізації та містить нікель та молібден. Уведення в розплав лігатури стружки силового шліфування позитивно впливає на тепловий режим плавки, на відновлювальний процес гетерогенної системи в печі. Зменшення вмісту стружки на плавку за нижню граничну межу 5,5 мас. % знижує теплопровідність, що пов'язано із подовженням часу плавки. Перевищення вмісту стружки за верхню граничну межу 43,5 мас. % супроводжується збільшенням шлакоутворення тугоплавкої суміші. 55 60

Уведення до лігатури молібденового концентрату спричинено необхідністю легування розплаву лігатури більш дешевим молібденовим матеріалом та потребою інтенсифікації процесу плавки. Зниження вмісту концентрату за нижню граничну межу 1,7 мас. % не забезпечує достатній рівень вилучення молібдену із рідкої оксидної речовини. Перевищення вмісту концентрату вище граничної межі 8,4 мас. % призводить до зниження видаткових коефіцієнтів при використанні лігатури у процесі виплавки прецизійного сплаву.

Для зниження собівартості виробництва прецизійного сплаву легування лігатури передбачено технічним закисом нікелю. Експериментальним шляхом встановлено оптимальний вміст закису нікелю на плавку лігатури в межах 11,4÷18,3 мас. %. Зниження вмісту технічного закису нікелю за нижню граничну межу 11,4 мас. % пов'язано з додатковими витратами металевого електролітичного нікелю при виплавці прецизійного сплаву, що призводить до здороження цільової продукції. Перевищення вмісту технічного закису нікелю вище за верхню граничну межу 18,3 мас. % суттєво підвищує пружність шару оксидних сполучень у рекреаційному об'ємі й зумовлює промислово значимі втрати нікелю у формі сублімації його вищих оксидних з'єднань.

У запропонованому способі виплавки лігатури передбачено використання циклонного пилу кремнію і/або відсіву кристалічного кремнію в межах 4,7÷5,5 мас. % як розкислювача розплаву лігатури. Зниження вмісту циклонного пилу і/або відсіву кристалічного кремнію на 1 т розплаву лігатури за нижню граничну межу 4,7 мас. % зумовлює повне розкислення розплаву лігатури для виплавки нікель-молібденвмісних прецизійних сплавів. Перевищення вмісту останнього за верхню граничну межу 5,5 мас. % пов'язано із надлишковим вмістом кремнію в лігатурі і, як наслідок, зі зменшенням видаткових коефіцієнтів при використанні лігатури для виплавки нікель-молібденових прецизійних сплавів.

Вміст марганцю в лігатурі нікель-молібдену складає 1,3÷5,5 мас. %, що передбачає не тільки функції розкислення сплаву, але й легування лігатури.

Вміст марганцю 1,3÷5,5 мас. % є оптимальним. Це забезпечує в лігатурі надлишкову концентрацію марганцю. Зниження вмісту металевого марганцю нижче за граничну межу 1,3 мас. % потребує додаткових витрат металевого марганцю при виплавці прецизійного сплаву і призводить до підвищеного його вигару. Підвищення вмісту металевого марганцю вище за верхню граничну межу 5,5 мас. % знижує видатковий коефіцієнт лігатури при виплавці сплаву 79НМ.

Під час виплавки сплаву алюмінієвий дрос додається для глибинного розкислення розплаву лігатури і досягнення кінцевого вмісту алюмінію в лігатурі не більше 0,30 мас. %. Зниження вмісту алюмінієвого дросу на одиницю розплаву нижче 2,3 мас. % не забезпечує достатнього розкислення розплаву лігатури і спричиняє додаткове шлакоутворення. Перевищення вмісту алюмінієвого дросу в складі інгредієнтів на плавку лігатури, вище за верхню граничну межу 4,7 мас. % пов'язано з підвищеним вигаром алюмінію і, як наслідок, утворенням тугоплавкого глиноземистого шлаку.

Використання у запропонованому способі виплавки лігатури деревного вугілля і сполучного пов'язано з необхідністю інтенсифікації відновлювальних процесів за рахунок активізації початкового періоду металізації оксидних компонентів плавки. Вміст деревного вугілля в шихті 9,7 мас. % забезпечує необхідний рівень перебігу відновлювальних процесів початкових стадій за участі газової фази монооксиду вуглецю та вуглець-водневих радикалів. Зниження вмісту деревного вугілля в складі інгредієнтів на плавку за нижню граничну межу 9,7 мас. % не забезпечує в повному обсязі початкової стадії відновлювального процесу через оксікарбідоутворення. Перевищення вмісту деревного вугілля в складі інгредієнтів на плавку вище за верхню межу 11,9 мас. % супроводжується надлишковим карбідоутворенням. Утворення важкотопких з'єднань потребує додаткових витрат для рафінування лігатури від надлишкового вуглецю, який в сплаві 79НМ обмежено 0,03 мас. %.

Експериментальним шляхом встановлено необхідний вміст сполучного у складі шихтових матеріалів на плавку в межах 9,3÷13,8 мас. %. Як сполучне використовували смоли СПП, яка є сумішшю вуглець-водневих радикалів, що утворюються під час переробки нафти, тобто - це важкі фракції нафтоперегонки (супутні відходи). Цінність цього матеріалу полягає ще і в тому, що цей матеріал не забруднює сплав лігатури шкідливими домішками сірки та фосфору. Ці шкідливі домішки в складі смоли СПП присутні на рівні слідів.

Зниження вмісту смоли СПП за нижню граничну межу 9,3 мас. % не забезпечує захисно-відновлювальної атмосфери в реакційному просторі печі і не виключає окислення активних елементів в гетерогенній системі при нагріванні.

Підвищення вмісту смоли СПП за верхню граничну межу 13,8 мас. % - технологічно і економічно недоцільно.

Хімічний склад вихідних компонентів на плавку наведено в табл. 1. Основні техніко-економічні показники способу виплавки лігатури для прецизійних нікель-молібденових сплавів зазначено у табл. 2.

За даними табл. 2 показники запропонованого способу виплавки лігатури вигідно відрізняється від найближчого аналога, оскільки забезпечують:

- скорочення часу виплавки лігатури для нікель-молібденових прецизійних сплавів на $10,5 \div 19,0$ %;

- зниження незворотних втрат нікелю та молібдену при виплавці прецизійного сплаву з використанням лігатури на $11,0 \div 15,5$ %;

- зниження видаткових коефіцієнтів витрат вартісних нікелю і молібдену при виплавці прецизійного сплаву з використанням лігатури на $25 \div 34$ %;

- підвищення ступеня використання техногенних відходів різних джерел утворення під час виплавки прецизійного сплаву з використанням лігатури на $27,9 \div 44,4$ %;

- зниження собівартості виплавки прецизійного сплаву з використанням лігатури на $33,9 \div 47,7$ % за рахунок утилізації нікелю і молібдену із техногенних відходів власного виробництва різних джерел утворення.

Таблица 1

Хімічний склад компонентів, які використовувались у промислових випробуваннях способу виплавки лігатури для нікель-молібденових прецизійних сплавів

№ з/п	Компоненти шихти	Вміст компонентів, мас. %												
		C	Si	Mn	S	P	Ni	Mo	Ti	Cu	O ₂	Al	Fe	Домішки
1	Окалина сплаву 79НМ	≤0,10	0,25-0,55	0,44	0,017	0,015	6,35	2,99	≤0,14	≤0,18	21,7	-	основа	Fe _n O _m ; SiC
2	Стружка силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ	0,02-0,09	0,39-0,45	0,53-0,79	≤0,37	0,21-0,23	72,6-76,5	3,25-3,50	≤0,22	0,11-0,17	0,21-1,21	≤0,28	решта	MoC; SiC; SiO ₂
3	Концентрат молібденовий марки КМо-2	-	SiO ₂ 0,35	-	0,21	0,01	-	54,50	-	0,01	25,70	-	Fe _n O _m ; 2,11	4,1 WO ₃ ; Na ₂ O; CaO
4	Технічний закис нікелю	-	-	-	-	-	77,30	-	-	20,15	-	-	FeO 0,12;	CaO; CoO; CuO;
5	Циклонний пил кремнію і/або відсів кристалічного кремнію	0,14	98,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	решта, SiC; MgC
6	Металевий марганець	0,110-0,210	-	95,300-95,700	0,04	0,035	-	-	-	-	-	-	решта	+Ca; +Mg ≤0,125
7	Деревне вугілля	78,8-81,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	* решта
8	Алюмінієвий дрос	≤0,0100	-	-	≤0,0010	≤0,0001	-	-	-	-	-	17,700-25,500	Fe _n O _m ; 1,1-2,3	Al ₂ O ₃ ; Al _n U _m ; CaO; SiO ₂
9	Смола СПП													**C _n H _m

Примітка 1: * - у водневій суміші.

Примітка 2: ** - C_nH_m (важкі фракції перегонки нафти)

Таблиця 2

Техніко-економічні показники промислових випробувань способу виплавки лігатури для нікель-молібденових сплавів

№ плавки	Окалина сплаву 79НМ	Стружка силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ	Концентрат молібденовий марки КМо-2	Технічний закис нікелю	Циклонний пил кремнію і/або відсів кристалічного кремнію	Металевий марганець	Деревне вугілля	Алюмінієвий дрос	Смола СПП	М'яке залізо типу "АрМКО" за ТУ 14-101139	Скорочення часу виплавки лігатури нікель-молібденових прецизійних сплавів	Зниження беззворотних втрат нікелю і молібдену, %	Зниження витратних коефіцієнтів нікелю і молібдену, %	Підвищення ступеня використання технологічних відходів різних джерел утворення	Зниження собівартості виплавки прецизійних
Значення показників, що не увійшли до корисної моделі															
1	6,4	44,5	1,0	10,5	4,1	1,1	9,3	5,1	7,7	решта	19,5	3,3	35	41,4	28,3
2	6,5	44,4	1,1	10,7	4,3	1,2	9,4	5,0	8,8	решта	19,6	4,5	35	41,0	28,6
3	6,6	44,3	1,2	10,7	4,4	1,2	9,5	4,9	9,5	решта	19,9	5,4	34	40,4	29,0
4	6,8	44,1	1,3	10,9	4,5	6,0	12,5	2,2	15,1	решта	20,3	6,7	34	40,0	29,3
5	7,0	43,9	1,4	11,0	4,5	5,8	12,3	2,2	14,4	решта	21,2	8,3	33	40,0	29,9
6	7,1	43,8	1,5	11,2	4,6	5,7	12,1	2,1	14,1	решта	20,1	9,9	33	39,9	30,7
Значення показників, що входять до корисної моделі															
7	7,3	43,5	1,7	11,4	4,7	5,5	9,7	2,3	9,3	решта	10,5	11,0	34	44,4	47,7
8	9,1	37,9	2,8	11,8	4,8	4,9	9,8	2,5	9,5	решта	11,9	11,7	34	43,0	46,3
9	9,9	33,3	3,3	12,9	4,9	4,4	9,8	2,6	9,7	решта	12,3	12,5	34	42,7	45,7
10	12,5	29,5	4,1	13,2	5,0	3,9	9,9	2,7	10,1	решта	13,4	12,7	33	40,9	43,3
11	14,7	27,7	4,7	13,9	5,1	3,7	10,3	3,1	10,4	решта	14,1	13,0	33	37,0	41,1
12	15,3	24,5	5,0	14,9	5,1	3,4	10,7	3,4	11,0	решта	15,5	13,3	33	33,3	38,3
13	17,4	19,4	6,7	15,5	5,2	2,9	11,0	3,7	11,5	решта	16,3	14,0	30	32,8	36,4
14	19,0	15,9	7,1	16,1	5,3	2,7	п, з	4,0	12,0	решта	17,1	14,4	28	31,7	35,8
15	21,0	11,7	8,8	16,7	5,3	1,9	11,5	4,3	12,4	решта	17,9	15,4	27	29,3	34,3
16	23,3	5,5	8,4	18,3	5,5	1,3	11,9	4,7	13,8	решта	19,0	15,5	25	27,9	33,9
Значення показників прототипу															
17	-	-	3,8-4,1*	78,5-80,0**	-	0,8-5,2				решта	***		-	-	-

Згідно з найближчим аналогом:

Примітка 1. * - легування розплаву сплаву 79НМ здійснюється металевим молібденом 3,8-4,1, мас. %.

Примітка 2. ** легування розплаву сплаву 79НМ здійснюється нікелем 78,5-80,0 мас. %.

Примітка 3. *** залізо - "АрМКО"-залізо.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб виплавки лігатури для нікель-молібденових прецизійних сплавів, що включає: завантаження шихтових матеріалів на під печі, розплавлення, присадку шлакової суміші, рафінування, розкислення розплаву лігатури і шлакової суміші та розливу лігатури, який **відрізняється** тим, що в період розплавлення вводять окалину сплаву 79НМ, стружку силового шліфування металопродукції сплаву 79НМ, обпалений молібденовий концентрат КМо-2,
- 10 технічний закис нікелю у співвідношенні $(7,3 \div 23,3) : (5,5 \div 43,5) : (1,7 \div 8,4) : (11,4 \div 18,3)$ мас. %, а перед розкисленням розплаву лігатури додають попередньо підготовлену суміш циклонного пилу і/або відсіву кристалічного кремнію, металевого марганцю, деревного вугілля, алюмінієвого дросу та сполучного у співвідношенні $(4,7 \div 5,5) : (1,3 \div 5,5) : (9,7 \div 11,9) : (2,3 \div 4,7) : (9,3 \div 13,8)$ мас. %.