# литейное производство

УДК 621.746.586

Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Гартфельдер В.А., Королев А.В., Шалунов Е.П., Гильманшина Т.Р.

# РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВОЧНЫХ, СТЕРЖНЕВЫХ И ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ СМЕСЕЙ И ПОКРЫТИЙ

Аннотация. В статье рассмотрено совместное влияние легирования чугуна рабочего слоя двухслойного валка ванадием и азотом. Приведены экспериментальные результаты изменения коэффициента абразивной и ударно-абразивной износостойкости в зависимости от количества лигатуры. Установлен вклад азота на изменение основных эксплуатационных свойств чугуна рабочего слоя прокатного валка. Рекомендованы наиболее рациональные концентрации ванадия в зависимости от преобладающего характера износа.

Ключевые слова: прокатный валок, износ, ванадий, азот.

#### Введение

Для литейного производства рекомендуется множество металлофосфатных связующих Металлофосфатными связующими композиций. композициями являются такие системы, которые в исходном состоянии представляют собой порошки оксидов металлов и водный фосфатный раствор, содержащий фосфатные функциональные группы, обеспечивающие образование кристаллогидратов (гидратов) и, как следствие, твердение композиции. Однако в одних случаях твердение связующих композиций проявляется в нормальных условиях, а других требуется нагревание. Рассмотрим отверждение фосфатных связующих композиций и их зависимость от различных условий.

Материалы и методы По величинам работы выхода электрона оксиды металлов можно разделить на три группы [1, 2]:

- медленно реагирующие оксиды, с работой выхода электрона свыше **4,5** эВ ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ ), их твердение в сочетании с ортофосфорной кислотой происходит в результате нагрева;
- реагирующие в нормальных условиях с образованием хороших связующих свойств, имеющих работу выхода электрона от **3,0** до **4,5** эВ (**FeO, MgO, BeO, CuO**), их твердение в сочетании с кислотой осуществляется без нагрева;
- бурно реагирующие оксиды с работой выхода электрона до 2 эВ (**BaO**, **Na₂O**, **CaO**), их твердение сопровождается сильным разогревом и образованием саморассыпающихся смесей.

В становлении науки о металлофосфатных связующих композиций как самостоятельной области материаловедения значительная роль при надлежит отечественным ученым С.Д. Голынко-Вольфсону, С.С. Жуковскому, И.Е. Илларионову, В.А. Копейкину, Ю.П. Поручикову,

© Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Гартфельдер В.А., Королев А.В., Шалунов Е.П., Гильманшина Т.Р., 2018

Л.Г.

Судакасу, М.М. Сычеву и др.

В литейном производстве для приготовления смесей применяются материалы и добавки, которые в процессе твердения образуют кристаллические и некристаллические твердые тела, имеющие водородные связи: глицерин, ортофосфорная кислота, полиглицерин, металлофосфатные связующие материалы (алюмофосфатные (АФС), алюмохромфосфатные (АХФС), магнийалюмофосфатные (МАФС), кальциймагнийфосфатные (КМФС), хромфосфатные (**ХФС**), магнийфосфатные (**МФС**) и др.).

Схематически сложные физико-химические процессы, происходящие при отвердении смесей, содержащих фосфатные связующие и оксиды металлов, можно представить следующим образом: 1) образование новых металлофосфатов; 2) постепенное удаление химически связанной воды и переход одно-и двухзамещенных фосфатов в трехзамещенные; 3) медленное разложение металлофосфатного связующего или ортофосфорной кислоты с возгонкой фосфатного ангидрида; 4) постепенный переход фосфатных связующих в керамическую форму с образованием корунда Al2O3, шпинели Cr2O3, периклаза MgO и др.

Рост прочностных свойств смесей на основе фосфатных связующих связан с идентичностью основных структурных элементов силикатов и фосфатов (у силикатов тетраэдр  $SiO_4^{4-}$ , у фосфатов тетраэдр  $PO_4^{3-}$ ), близостью размеров тетраэдров (среднее расстояние Si-O в тетраэдрах  $SiO_4^{4-}$  составляет 0,162 нм, а P-O в тетраэдре  $PO_4^{3-}$  0,155 нм), аналогичным характером связей P-O-P и Si-O-Si, определяющимся близостью электронных конфигураций атомов фосфора и кремния и близостью размеров ионных радиусов этих элементов ( $Si^{4+}$  - 0,039 нм,  $P^{5+}$  - 0,034 нм).

На практике такая аналогия кристаллохимических параметров групп  ${
m SiO_4}^{4-}$  и

Теория и технология металлургического производства

 ${
m PO_4}^{3-}$  проявляется прежде всего большой близостью кристаллических структур фосфатов и силикатов.

Результаты Наибольшее распространение в литейном производстве получили ортофосфорная кислота, алюмофосфатное, алюмохромфосфатное, магний алюмофосфатное и другие фосфатные связующие, обладающие высокой термостойкостью, стабильностью свойств, низкими

токсичностью, газотворностью И гигроскопичностью, обеспечивающие высокие физико-механические и технологические свойства смесей [1-5]. Металлофосфатные связующие представляют собой гомогенные системы, получаемые растворением оксидных соединений в ортофосфорной кислоте. Характеристики фосфатных связующих представлены в таблице.

Характеристики фосфатных связующих [1]

Наименование показателей	АХФС	МАФС 20ИК	АФС	МФС	КМАФС	ЦМФС
1. Внешний вид	Вязкая темно- зеленая жидкость	Прозрачная жидкость от бесцветного до серого цвета				
2. Вязкость по вискозиметру <b>ВЗ-4</b> при <b>203</b> К в с не более	200-250	не более 150	не более <b>150</b>	не более <b>150</b>	не более <b>150</b>	12-41
3. Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,55-1,65	1,570- 1,697	1,39- 1,68	1,43- 1,70	1,45-1,70	1,52-1,71
4. Длительность хранения, мес.	до 36	неограниченна				
5. Массовая доля алюминия в пересчете на <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> , %	6,5-9,0	4,5-5,0	6,0-9,5	-	4,0-5,0	-
6. Массовая доля хрома в пересчете на Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	3,5-4,5	-	-	-	-	-
7. Массовая доля фосфатов в пересчете на <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> , %	35-39	38-42	30-47,5	38-48	37,3-46,5	38-50
8. Массовая доля магния в пересчете на <b>MgO</b> , %	-	4,5-5,5	-	9,8- 10,5	1,1-1,5	4,0-8,2
9. Массовая доля формальдегида, %	не более <b>0,2</b>	-	-	-	-	-
10. Массовая доля кальция в пересчете на <b>CaO</b> , %	-	-	-	-	1,8-2,5	-
11. Массовая доля цинка в пересчете на <b>ZnO</b> , %	-	-	-	-	-	6,0-11,4

В основе проявления вяжущих свойств фосфатных соединений лежит их склонность к полимеризации и поликонденсации, а также образования устойчивых водородных связей.

Обсуждение результатов Связующими свойствами обладают следующие соли ортофосфорной кислоты:  $Fe_2(H_2PO_4)_2$  — железофосфаты,  $FeAl_3(H_2PO_4)_{12}$  — железоалюмофосфат,  $Al_3Cr(H_2PO_4)_{12}$  — алюмохромфосфат.

В процессе сушки форма упрочняется, образуя полимеры металлов  $Me_nO_m \bullet Al_2O_3 \bullet P_2O_5$ .

Ортофосфорная кислота легко и быстро взаимодействует с большинством металлов и оксидов,

образуя соответствующие металлофосфаты, например:

$$\begin{split} MgO + 2H_3PO_4 &= Mg(H_2PO_4)_2 + H_2O, \\ CaO + 2H_3PO_4 &= Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O. \end{split}$$

При отвержении фосфатных смесей в результате протекания химических реакций выделяется вода, которая удаляется в атмосферу.

Фосфат алюминия **AIPO**4 существует в шести формах, которые являются структурными аналогами  $\alpha$  –,  $\beta$  – форм кварца, тридимита и кристобалита, причем  $\alpha \leftrightarrow \beta$  переходы в них осуществляются значительно легче, чем основные изменения полимерных модификаций кварца **SiO**2.

Отмеченная склонность фосфатов к образованию высокополимерных соединений и та значительная роль, которую играют водородные связи в формировании структур, и обуславливают склонность металлофосфатных материалов к стеклообразованию.

Ортофосфорная кислота **H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** при **488** К переходит в пирофосфорную кислоту **H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** с

выделением  $P_2O_5$ . А при 537 К — в метафосфорную кислоту  $HPO_3$ . При значениях 673-837 К происходит возгонка фосфорного ангидрида  $P_2O_5$ .

Алюмофосфатные связующие  $H_3Al(PO_4)_3 \bullet 3H_2O$  при значении температуры 473 К переходит в  $Al(PO_4)_3 + AlPO_4$  (берлинит) +  $AlPO_4$  (кристобалит).

Оксид алюминия в алюмофосфатном связующем ( $\mathbf{A\Phi C}$ ) влияет на некоторые свойства этой системы. Например, по мере увеличения содержания оксида алюминия в  $\mathbf{A\Phi C}$  до  $\mathbf{10\%}$  обратно пропорционально уменьшается  $\mathbf{pH}$  среды ( $\mathbf{0,75}$  при  $\mathbf{6\%}$  до  $\mathbf{0,1}$  при  $\mathbf{10\%}$   $\mathbf{Al_2O_3}$ ), прямо пропорционально увеличивается плотность, соответственно повышается и вязкость системы.

Изменение **pH** среды можно объяснить исходя из процесса диссоциации ортофосфорной кислоты  $\mathbf{H_3PO_4}$  и  $\mathbf{A\Phi C}$ . Ортофосфорная кислота диссоциируется по схеме:

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 
$$\Leftrightarrow$$
 a) H<sup>+</sup>+H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (k=7,6•10<sup>-3</sup>; pK=2,12);  
6) H<sup>+</sup>+HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (k=6,2•10<sup>-8</sup>; pK=7,21);  
B) H<sup>+</sup>+PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (k=4,4•10<sup>-3</sup>; pK=12,36),

где  ${\bf K}$  и  ${\bf pK}$  - соответственно константа диссоциации и отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации кислот.

Однозамещенное алюмофосфатное связующее (**АФС**) диссоциируется по схеме:

 $Al(H_2PO_4)_3 \Leftrightarrow a) H^+ + [Al(H_2PO_4)_2 \bullet HPO_4]^-;$ 

- б) **H**<sup>+</sup>+[**Al**(**HPO**<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•**HPO**<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>;
- B)  $H^++[Al(HPO_4)_3]^{3-}$ ;
- $\Gamma$ ) H<sup>+</sup>+[Al(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>;
- $_{\rm H}^{+}+[{\rm Al}({\rm PO_4})_2{\rm HPO_4}]^{5-};$
- e)  $H^++[Al(PO_4)_3]^{6-}$ .

Двухзамещенное **АФС** диссоциируется по схеме:

 $Al_2(H_2PO_4)_3 \Leftrightarrow a) H^+ + [Al_2(HPO_4)_2 \bullet PO_4]$ ;

- 6)  $H^++[Al_2(PO_4)_2HPO_4]^{2-}$ ;
- B)  $H^++[Al_2(PO_4)_3]^3$ .

Трехзамещенное  $\mathbf{A}\mathbf{\Phi}\mathbf{C}$  диссоциируется по схеме:

- б) Al<sup>2+</sup>+PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- B)  $Al^{3+}+PO_4^{3-}$ .

Кроме того, соединение однозамещенного ортофосфата алюминия  $Al(H_2PO_4)_3$ , вероятно, можно рассматривать как комплексное соединение однозамещенного фосфата алюминия  $Al(H_2PO_4)_3$ ,

которое может диссоциироваться по следующей схеме:

- a)  $H_3[Al(HPO_4)_3] \Leftrightarrow H^+ + H_2[Al(HPO_4)_3]^-$ ;
- 6)  $H_2[Al(HPO_4)_3]$ - $\Leftrightarrow H^++H[Al(HPO_4)_3]^2$ -
- B)  $H[Al(HPO_4)_3]^{2-} \Leftrightarrow H^+ + H_2[Al(HPO_4)_3]^{3-}$ .

ЭТИХ данных следует, ортофосфорной кислоты, диссоциирующейся по трем ступеням, максимальная степень диссоциации соответствует первой ступени. Однако степень диссоциации для кислых солей алюминия ортофосфорной кислоты (АФС) должна быть несколько выше по мере замещения атомов водорода на атомы алюминия. При этом константа диссоциации должна быть максимальная для однозамещенных АФС и уменьшается для двух-, трехзамещенных АФС. В такой же последовательности должен уменьшаться рН АФС как показатель концентрации ионов водорода с обратным знаком. Из уравнений видно, что только однозамещенное АФС может диссоциироваться по значительно большим ступеням, чем ортофосфорная кислота, двух- и трехзамещенные ее соли. По мере увеличения содержания в однозамещенных АФС рН должен уменьшаться, и в дальнейшем в многозамещенных кислых солях ортофосфорной кислоты рН должен, наоборот, увеличиваться ДО нейтральной среды трехзамещенных АФС

Вязкость и плотность системы должны соответственно увеличивается по мере повышения содержания алюминия в  $\mathbf{A\Phi C}$ , так как отношение  $\mathbf{AI^{3+}}$  к  $\mathbf{H_2PO_4^{-}}$ ,  $\mathbf{HPO_4^{2-}}$ ,  $\mathbf{PO_4^{3-}}$ , также увеличивается в  $\mathbf{0.093-0.284}$  раза.

Важно, что изменение **pH** среды **АФС** может находиться в большой зависимости от процесса гидролиза алюмофосфатов, чем от процесса диссоциации. Процесс гидролиза данного фосфата многоступенчатый. Это соль слабого основания и слабой кислоты легко подвергается гидролизу по схеме:

a)

 $Al(H_2PO_4)_3+H_2O \Leftrightarrow H^++Al(OH)(H_2PO_4)_2+H_2PO_4$ ;

- $\begin{array}{c} \text{6) Al(OH)(H}_2PO_4)_2 + H_2O \\ \Leftrightarrow H^+ + Al(OH) \\ {}_2H_2PO_4 \\ \end{array}$
- B)  $Al(OH)_2H_2PO_4+H_2O \Leftrightarrow H^++Al(OH)_3+H_2PO_4$ . Алюмофосфатное связующее при нагреве до 473 К находится в виде аморфной фазы, AlPO<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•nH<sub>2</sub>O; при 473-673 К - в виде аморфной фазы; при 673-873 К - в виде аморфной фазы, **Al**<sub>4</sub>(**P**<sub>2</sub>**O**<sub>7</sub>)<sub>3</sub>; при **873-1073** К присутствуют аморфная фаза, Al4(P2O7)3, AlPO4 (берлинит), AlPO4 (кристобалит), **Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**; при 1073-1273 дополнительно появляются фосфаты хрома в виде **CrPO**4•6**H**2**O**, β - **CrPO**4, **Cr**(**PO**3)3; при **1273-1473** К начинается образование соединений  $Cr_4(P_2O_7)_3$ ,  $\alpha$  наряду с известными соединениями, образованными при значениях температуры 673-1273 К. При **1473-1673** К **АХФС** находится в виде

аморфной фазы, AlPO<sub>4</sub> (кристобалит),  $\alpha$  - CrPO<sub>4</sub>, Cr(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cr<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>. При 1673-1873 К дополнительно образуются оксиды Al и Cr в виде  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 1873-2073 К присутствуют соединения AlPO<sub>4</sub> (кристобалит),  $\alpha$  - CrPO<sub>4</sub>,  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, твердый раствор Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При значениях температуры свыше 2073 К обнаружено наличие только твердого раствора Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Магнийфосфатное связующее при нагреве претерпевает нижеследующие изменения:

443K 503-543K

 $Mg(H_2PO_4)_2 \bullet 2H_2O \Leftrightarrow Mg(H_2PO_4)_2 \Leftrightarrow MgH_2P_2O_7$ 

 $\Leftrightarrow$  Mg<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.

Соединение  $Mg_2P_4O_{12}$  присутствует при значении температур 873-1273 К,  $Mg_2P_4O_{12}$  (ж). При температуре 1473-2073 К идет процесс разложения магнийфосфатного стекла в оксид магния MgO с возгонкой фосфорного ангидрида  $P_2O_5$ . При значении температуры свыше 2073 К присутствует только оксид магния MgO.

Таким образом, на формирование свойств фосфатных смесей оказывают существенное влияние физико-химические процессы, протекающие в смесях (при различной температуре), приводящие к удалению воды, образованию водородных связей в системе фосфатное связующее - отвердитель наполнитель, термической поликонденсации связующего, способствующей образованию различной полимергомологов c степенью поликонденсации активными c отвердителями, наполнителем и образованию ковалентных связей Р -O - Al, разрушению ветвистой структуры фосфатов и образованию конечных продуктов реакции (кварцеподобных фосфатов, керамики и стекла, а также различных оксидов металлов). Протеканием вышеуказанных процессов можно объяснить высокую прочность И термостойкость, низкую гигроскопичность И осыпаемость. хорошую выбиваемость фосфатных смесей [1-8].

Однако в одних случаях твердение связующих композиций проявляется в нормальных условиях, а в других требуется нагревание. Условия твердения фосфатных связующих композиций зависят от работы выхода электрона в оксиде и значения его ионного потенциала. По этим величинам оксиды разделяются на три группы [5-7]:

- Медленно реагирующие оксиды, с работой выхода электрона свыше 4,5 эв ( $\$10_2$ ,  $тi0_2$ ,  $zr0_2$ ,  $ai20_3$ ,  $cr20_3$ ,  $co20_3$ ), их твердение в сочетании с ортофосфорной кислотой происходит в результате нагрева;
- Реагирующие в нормальных условиях с образованием хороших связующих свойств, имеющих работу выхода электрона от 3,0 до 4,5 эв (feo, mgo, beo, cuo), их твердение в сочетании с кислотой осуществляется без нагрева;

– Бурно реагирующие оксиды с работой выхода электрона до 2 эв (bao, na<sub>2</sub>0, cao), их твердение сопровождается сильным разогревом и образованием саморассыпающихся систем.

Таким образом, чем меньше работа выхода электрона из оксида, тем он интенсивнее реагирует с ортофосфорной кислотой. Современная теория не позволяет пока точно вычислить работу выхода электрона в оксиде, являющемся основным связующих компонентом металлофосфатных композиций. Поэтому представляет теоретический и практический интерес установление факторов, влияющих на работу выхода электрона из оксидов, так как знание этих факторов позволяет управлять металлофосфатных связующих композиций через влияние на работу выхода электронов из их компонентов. Работа выхода электрона из твердого тела наиболее полно изучена металлов. Она определяется кристаллографической структурой поверхности. Причем, чем плотнее «упакована» грань кристалла, тем выше работа выхода электрона. Например, чистый вольфрам с гранью [5-7] имеет работу выхода электрона, равную 4,3 эв, а с гранью [5-7] - 5,35 эв. Здесь возрастание работы выхода в зависимости от плотности «упаковки» граней соответствует увеличению потенциала ионизации. Наименьшее значение работы выхода электронов (2 соответствует щелочным металлам (к), а наибольшее (5,5 эв) - металлам группы pt. Вместе с тем энергия, затрачиваемая на удаление электрона из вещества, наиболее чувствительна к дефектам структуры поверхности. Например, неупорядоченно расположенные атомы на плотно упакованной грани оксида уменьшают работу выхода электрона, а поверхностные примеси: электроотрицательные повышают, электроположительные - понижают энергию на удаление электрона. Существует также оптимальная концентрация примесей, при которой работа выхода электрона минимальна [5-7].

Таким образом, работа выхода электрона в оксиде в сочетании с металлофосфатным раствором (связующим) является величиной, характеризующей способность металлофосфатной связующей композиции самопроизвольно твердеть. При таком твердении работа выхода электрона в оксиде является фактором интенсивности, а фактором экстенсивности служит масса оксида, связывающая фосфатный раствор в твердое состояние. Кроме того, избыток массы оксида препятствует как достижению равновесия в металлофосфатной связующей композиции, так и образованию кристаллогидратов. To металлофосфатных связующих композициях химическим взаимодействием высокая начальная массовая доля порошка оксида металла фосфатном растворе (это соотношение условно обозначим как т/ж) химическое связывание фосфатного раствора И образование металлофосфатных кристаллогидратов с большой удельной поверхностью создают стесненные условия. По данным [1-8], без стесненных условий металлофосфатных связующих композиций, и на их основе приготовленных формовочных И стержневых смесей, отверждение невозможно, ибо значительный избыток исходного порошка оксида металла обеспечивает непрерывный подвод в раствор металлофосфатного связующего вещества и при одновременном связывании металлофосфатного связующего в кристаллогидраты вызывает в связующей композиции пересыщение кристаллизацию образовавшихся кристаллогидратов. Поэтому твердение связующей композиции возможно при условии, если т/ж\* в больше некоторой критической связующем величины (kb), т.е. Необходимы граничные значения, которые определяют формирование физико-механических и технологических свойств формовочных и стержневых смесей при их химической, физико-химической, электрофизической, механической комбинированных методах обработки [1-8]:

$$T/ж \gg kb$$
 (1.1)

$$K_B << T/_{\mathcal{K}} < B_H, (1.2)$$

 $\Gamma$ де в<sub>н</sub> - некоторая величина.

Условие т/ж<в<sub>н</sub> и не связано с твердением и является технологическим условием использования связующей композиции, которое известно под термином живучесть. Живучесть металлофосфатных связующих композиций, по данным л.г. судакаса [9], является практической кинетической характеристикой, которая определяет их применимость. Поэтому принципы управления свойствами металлофосфатных связующих композиций в нашей работе решались прежде всего относительно живучести - времени, в течение которого свойства композиции (смеси) остаются связующей неизменными или изменяются пределах, допускающих осуществление процессов приготовления и уплотнения смесей. Изложенное подтверждается анализом уравнения колмогорова, впервые примененного для описания свойств связующих композиций в.б. ратиновым [5-9]:

$$V \tau = vo \left(1 - e^{\frac{-\pi \cdot B_k c^3 \tau^4}{3}}\right), \quad (1)$$

Где v  $\tau$  - объем, закристаллизовавшийся за время т; vo - начальный объем;  $B_{\kappa}$  - вероятность образования центров кристаллизации; C - линейная скорость роста новой фазы.

Расчеты по уравнению (1) показывают, что величина v  $\tau$  /v<sub>0</sub> характеризует твердение связующих и, как следствие, их живучесть.

Общепринятое расчетное уравнение живучести связующих композиций (металлофосфатных смесей) до сих пор не установлено. Известно, что живучесть  $\tau$  ж определяется индукционным периодом твердения [1-9], а ее

Показатель устанавливается выражением [1-9]

$$K_{x} = \frac{\tau_{x}}{\tau_{M}} (2)$$

 $\Gamma$ де  $T_{\text{M}}$  - время достижения смесью манипуляторной прочности.

Смесь оптимальна, если  $\kappa_{\!\scriptscriptstyle K} \longrightarrow 1$  [1-9]. Требуемое соотношение устанавливается путем подбора состава связующей композиции.

В настоящее время нет установившихся прямых методов количественной оценки живучести как связующих композиций, так и смесей. В большинстве случаев ее определяют визуально по субъективным критериям: сроку схватывания, толщине твердой корки при выдержке смеси в течение 24 ч в атмосфере цеха, времени разрушения пены, измерением сил трения (сцепления) в процессе твердения. Наиболее физически обоснованным считается метод определения живучести по разности прочности с момента изготовления образцов и до времени, когда их прочность на 15 % выше первоначальной. Этот метод нами принят за основу количественной оценки живучести металлофосфатных связующих композиций и смесей. В результате химического взаимодействия между жидким твердым порошкообразными которых образование ингредиентами. В превращение продуктов взаимодействия связаны не только с явлениями живучести, но и прочности, осуществляются формовочные процессы [1-9].

Принято считать, что явление прочности в связующих композициях и смесях определяется аутогезией, включающей все виды и формы связи между соприкасающимися частицами независимо от их числа и свойств, природы сил, причин возникновения и условий, при которых оно имеет место. К аутогезии близки такие явления, как адгезия и когезия. В связующих композициях и смесях аутогезионное взаимодействие реализуется не между отдельными изолированными частицами, а между частиц, оно проявляется множеством ИХ индивидуальных контактах, взаиморасположении, размерах, формах, обусловливающих число контактов между ними [1-9]. Причинами возникновения аутогезии являются молекулярные, электрические, когезиониые, капиллярные и механические силы сцепления, самопроизвольно включающиеся во взаимодействие как пары, так и множества [1-9].

Известно также, что прочность образцов зависит от ортофосфорной концентрации кислоты металлофосфатного связующего, когда возможны рост прочности с повышением концентрации фосфатного раствора и ее оптимум. В первом случае повышение прочности объясняется тем, что новообразований в металлофосфатных связующих композициях с избытком (по стехиометрии) порошка оксидов определяется количеством кислоты. Поэтому с повышением новообразований увеличивается число контактов не только между ними, но и между ними и исходными ингредиентами, что, согласно изложенному выше, и повышает прочность. Во втором оптимум объясняется повышенной случае активностью фосфатных анионов, способствующих увеличению количества новой фазы [1-9].

Существенное значение для создания новых металлофосфатных связующих композиций и на их основе смесей имеет термостойкость (температура плавления) образующихся при твердении комплексов, которая имеет высокие значения для  $zr^{4+}$ , $cr^{3+}$ ,  $a1^{3+}$ , средние для  $fe^{3+}$ ,  $mg^{2+}$  [1-9]. Термостойкость - способность металлофосфатных смесей (композиции материалов) длительно сохранять без существенного изменения физикохимические свойства при заданных температурах и давлении. Она характеризует область использования связующих композиций [1-9]. Например, допустимое выдержки органических температурах 1473 - 1773 к составляет лишь несколько секунд [1], что и позволяет применять их только в стержневых и реже в формовочных смесях. Термостойкость количественно оценивается стандартным методом, то есть числом теплосмен до потери образцом в массе 20% - тс1573 [1-9]. В дальнейших исследованиях нами принято под термостойкостью формовочных и стержневых смесей способность смеси принимать противостоять разрушению при заданной температуре и нагрузке [1-9].

Заключение из изложенного следует, что наиболее объективными характеристиками смесей являются живучесть, прочность при сжатии и срезе, термостойкость, деформации при твердении и заливке литейных форм жидким металлом, теории и методы расчета которых подробно изложены в [1-9]. Они положены в основу методики наших исследований [1-9].

Исходя из принципов управления свойствами металлофосфатных связующих композиций, выбор типов порошковых ингредиентов для исследования ограничивается оксидами a1, сг, mg, fe. С учетом холодного твердения (самоотверждения) необходимо не исключать из рассмотрения смеси, основу которых составляют алюмохромфосфаты, магнийалюмоборфосфаты, кальциймагнийфосфаты, цинкалюмофосфаты и другие металлофосфатные связующие [10].

### Список литературы

- 1. Металлофосфатные связующие и смеси. Илларионов И.Е., Гамов Е.С., Васин Ю.П., Чернышевич Е.Г. Чебоксары, изд-во Чуваш. ун-та, 1995.-524 с.
- 2. Илларионов И.Е. Разработка интенсивных технологий и оптимизация составов активированных песчано-глинистых и фосфатных смесей: автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.16.04 Чебоксары, 1989. 504 с.
- 3. Исследование составов теплоизоляционных смесей на основе эковаты при изготовлении отливок из сплавов черных и цветных металлов Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Королев А.В., Моисеева О.В. и др.// Материалы II Республиканской научно-практической конференции «Проектирование и перспективные технологии в машиностроении и металлургии». Чебоксары: Чуваш. гос. ун-т, 2016. С. 33-43.
- 4. Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Соколов Е.С. Теплоизоляционные металлофосфатные смеси, обладающие экзотермическим эффектом. Материалы II Республиканской научно-практической конференции «Проектирование и перспективные

- технологии в машиностроении и металлургии». Чебоксары: Чуваш. гос. ун-т, 2016. С. 74-80.
- 5. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. Л.: Стройиздат, 1974.  $80\ c.$
- 6. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971.-224 с.
- 7. Эггинс Б.Р. Химическая структура и реакционная способность твердых веществ. М.: Химия, 1976.-160 с.
- 8. Формирование качества поверхности литейной формы и отливок Илларионов И.Е., Шалунов Е.П., Стрельников И.А., Королев А.В., Моисеева О.В. и др. Материалы II Республиканской научнопрактической конференции «Проектирование и перспективные технологии в машиностроении и металлургии». Чебоксары: Чуваш. гос. ун-т, 2016. С. 44-51.
- 9. Судакас Л.Г. Теория и практика управления свойствами фосфатных вяжущих систем: автореф. дис. д-ра. техн. наук: 05.17.11. J; 1984. 35 с.
- 10. Илларионов И.Е. Применение технологии получения металлофосфатных связующих стержневых и формовочных смесей на их основе // Черные металлы. 2018 (1036). №4.- С. 13-19.

### Сведения об авторах

**Илларионов Илья Егорович** — д-р техн. наук, профессор, академик РАЕН, заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации, заслуженных деятель науки Чувашской Республики, заместитель заведующего кафедрой материаловедения и металлургических процессов, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары.

**Шалунов** Евгений Петрович — канд. техн. наук, профессор кафедры технологии машиностроения, научный руководитель Объединенной научно-исследовательской лаборатории качества, обрабатываемости и композиционных материалов, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия. E-mail:shalunov2003@mail.ru

**Стрельников Игорь Анатольевич** — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и металлургических процессов, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары.

**Гартфельдер Виктор Адольфович** — канд. техн. наук, профессор, декан машиностроительного факультета, Чувашский государственный университет, им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары.

**Королев Андрей Валерьевич** — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и металлургических процессов, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары.

**Гильманшина Татьяна Ренатовна** – канд. техн. наук, доцент Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

## INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

# DEVELOPMENT AND APPLICATION OF METAL-PHOSPHATE BINDERS FOR OBTAINING FORMING, ROD AND THERMAL INSULATION MIXTURES AND COATINGS

**Illarionov Ilya Yegorovich** –D.Sc. (Eng.), Professor, Academician of the Academy of Natural Sciences, Honored Worker of the Russian Federation of Science and Technology, Honored Worker of Science of the Chuvash Republic, the deputy head of the department of materials science andmetallurgical processes, the Chuvash State University. IN Ulyanova, Cheboksary.

#### Раздел 1

**ShalunovEvgenyPetrovitch** –D.Sc.(Eng.), Professor, Mechanical Engineering Technology Chair; the scientific leader of the Joint research and development laboratories of mechanically alloyed nano-composite materials, their technology and quality, Chuvash State University, Russia, Cheboksary. E-mail:shalunov2003@mail.ru.

**Strelnikov Igor Anatolievich** –Ph. D.(Eng.), Associate Professor, Department of materials science and metallurgical processes, Chuvash state University. I. N. Ulyanov, Cheboksary.

**Gartfelder Adol'fovich Viktor** – Ph.D. (Eng.), professor, dean of the engineering faculty, the Chuvash State University. IN Ulyanova, Cheboksary.

**Korolev Andrey V.** – Ph. D.(Eng.), Associate Professor, Department of Materials Science and Metallurgical Processes, Chuvash State Uni-versity them. IN Ulyanova, Cheboksary.

Gilmanshina Tatyana Renatovna - Ph.D.(Eng.), Associate Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk.

**Abstract.** The theoretical basis for the development and use of metal phosphate binder for molding, rod, heat-insulating mixes and nonstick coatings for use in the foundry industry and metallurgy. The authors have developed aluminophosphate, magniyosfatnye, magniyalyumofosfatnye, kaltsiymagniyalyumofosfostye and other metal phosphate binder, which have been pilot testing in production conditions in the preparation of iron and steel castings. They have ecological purity, high temperature resistance, low cost and ability to gazotvornoy contribute to the elimination of the marriage of castings from ferrous and non-ferrous metals and alloys for gas shells and sieve porosity, hot and cold cracks, metal penetration, have a long shelf over a period of 12 months.

**Keywords:** metal phosphate, binders, metal oxides, chemical reaction mixtures casting.

Ссылка на статью:

Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Гартфельдер В.А., Королев А.В., Шалунов Е.П., Гильманшина Т.Р. Разработка и применение металлофосфатных связующих для получения формовочных, стержневых и теплоизоляционных смесей и покрытий // Теория и технология металлургического производства. 2018. №4(27). С. 4-11.

Illarionov I.E., Strelnikov I.A., Gartfelder V.A., Korolev A.V., Shalunov E. P., Hilmanshina T.R. Development and application of metal-phosphate binders for obtaining forming, rod and thermal insulation mixtures and coatings. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2018, vol. 27, no. 4, pp.4-11.