



Поступила 08.07.2013

И. Е. ИЛЛАРИОНОВ, Н. В. ПЕТРОВА, А. В. РЕШЕТНИКОВ, И. А. СТРЕЛЬНИКОВ, Чебоксарский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Московский государственный открытый университет им. В. С. Черномырдина», А. А. МОЛЯКОВ, ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический университет им. И. Я. Яковлева»

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И СМЕСЕЙ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

*Рассмотрены некоторые особенности применения металлофосфатных связующих и смесей и принципы управления их свойствами для получения отливок из черных и цветных металлов и сплавов.*

*Some features of the use of mixtures of metal phosphate binder and management principles of their properties for production of castings of ferrous and non-ferrous metals and alloys were shown.*

**Актуальность исследуемой проблемы.** Известные технологические процессы получения холоднотвердеющих смесей и смесей, отверждаемых при кратковременной тепловой обработке, основаны на использовании в смесях высокотоксичных, дорогостоящих, имеющих малый срок хранения синтетических органических связующих и катализаторов их отверждения. В процессе приготовления смесей, формообразования, отверждения, выдержки, заливки, выбивки и охлаждения они выделяют высокотоксичные, канцерогенные вещества, отравляют окружающую среду (водный и воздушный бассейн), требуют установления специальной вытяжной вентиляции и 10–15-кратного обмена воздуха, а также обезвреживания или сжигания отходов производства отливок.

Для холоднотвердеющих смесей и смесей, отверждаемых при кратковременной тепловой обработке, применяемых в литейном производстве, разработаны и находятся в стадии широкого внедрения магнезиальнофосфатное связующее (МАФС), алюмофосфатное, алюмоборфосфатное и другие фосфатные связующие, представляющие собой водный раствор фосфатов магния, алюминия, бора, цинка, кальция и других металлов, которые отверждаются пылью (отходом) электросталеплавильного производства (ОЭСП), трифолином, крокусом и другими оксидами [1]. Отвердителями служат мелкодисперсные порошки (удельная поверхность 250–550 м<sup>2</sup>/кг), содержащие оксиды основного металла (оксиды железа, магния, цинка и др.). В случае кратковременной подсушки при температуре 180–250 °С не требуется наличия отвердителей.

Разработанные металлофосфатные связующие обладают длительным сроком хранения (не менее 6 мес.), низкой стоимостью по сравнению с синтетическими связующими и экологической безопасностью. Предлагаемая технология обеспечивает соблюдение санитарно-гигиенических условий труда, высокую термостойкость, низкую газотворную способность (не более 5 см<sup>3</sup> на 1 г смеси при температуре 950 °С). Технологический процесс защищен авторскими свидетельствами и патентами РФ № 954137, 980919, 1026925, 1077692, 1072929, 1159716, 1156805, 1168313, 1171179 и др.

Технологический процесс изготовления отливок с применением холоднотвердеющих смесей на металлофосфатных связующих и отходов электросталеплавильного производства может применяться в литейном производстве на машиностроительных и металлургических предприятиях страны для мелко- и крупносерийного производства средних и крупных стальных и чугунных отливок, а также цветного литья.

Смеси, содержащие 3,5 мас. части связующего и 2,5–3,0 мас. части порошкообразного отвердителя, имеют физико-механические и технологические свойства, приведенные в табл. 1. В качестве порошкообразного отвердителя применяли отход электросталеплавильного производства Чебоксарского завода промышленных тракторов, улавливаемый системой «Бейкхауз», в качестве металлофосфатных связующих – алюмофосфатные, алюмомагнийфосфатные, алюмокальциймагнийфосфатные и другие связующие и ортофосфорную кислоту. Синтез металлофосфатных связующих проводили

Таблица 1. Содержание и физико-механические свойства ХТС

Характеристики	Ортофосфорная кислота	Алюмомагнийфосфатное связующее	Алюмофосфатное связующее
Содержание смеси, %	3,5	3,5	3,5
Влажность смеси, %	1,5	1,5	1,5
Живучесть, мин	6–8	8–12	10–15
Газопроницаемость, ед.	Свыше 200	Свыше 200	Свыше 200
Осыпаемость, %	0,1	0,03	0,05
Прочность при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> :			
через 0,5 ч	3,5	1,0	1,6
через 1,0 ч	4,2	2,4	4,4
через 4,0 ч	7,5	8,5	9,6
через 24,0 ч	8,0	13,6	9,1
Прочность на изгиб, кг:			
через 0,5 ч	2,0	1,3	1,6
через 1,0 ч	3,8	2,4	4,5
Деформация при изгибе, мм, через 0,5 ч	0,19	1,25	0,51
Газотворность смеси при 1200 °С, см <sup>3</sup> /г	Меньше 2	Меньше 2	Меньше 2

в литейной лаборатории кафедры «Технология конструкционных материалов и литейное производство» ЧПИ (филиал) МГОУ, а промышленные партии связующих готовили по 5–7 т в условиях Актюбинского завода хромовых соединений. В табл. 1 приведены свойства ХТС с некоторыми фосфатными связующими.

Данные смеси прошли производственные испытания в условиях Чебоксарского завода промышленных тракторов. Приготовление смеси осуществляли на лопастном смесителе периодического действия. Для изготовления смеси могут быть использованы смесители любых типов как отечественного, так и зарубежного производства. Желательно производить предварительное смешивание отходов электросталеплавильного производства с кварцевым песком или другим наполнителем, т. е. следует предварительно приготовить базовую смесь, которая при необходимости будет смешиваться с металлофосфатными связующими и выпускаться из смесителей, готовая к употреблению для ХТС.

Масса замеса изменяется в пределах 300–600 кг в зависимости от массы стержня. Время приготовления смеси 3–5 мин. Смеси не имеют запаха, так как не содержат вредных, токсичных и отравляющих веществ. В составе металлофосфатных связующих отсутствуют фенол, формальдегид и другие токсичные вещества.

Смесь хорошо выбивается (высыпается) из внутренних полостей отливок. Полученные отливки не имеют поверхностных дефектов. В виду того что смесь обладает высокой термостойкостью, отливки получаются без пригара. Применение данного технологического процесса позволяет ликвидировать брак отливок по пригару, ситовидной и газовой пористости, горячим трещинам и дру-

гим дефектам. Выбиваемость смесей находится на уровне песчано-глинистых. Для приготовления ХТС можно применять обогащенные и необогащенные (глинистые) пески. Варьируя соотношение связующее – отвердитель можно изменять живучесть смеси и прочность на различных этапах отверждения.

Внедрение разработанного технологического процесса возможно на любом машиностроительном и металлургическом предприятии страны.

В качестве отвердителей фосфатных холодно-твердеющих смесей успешно можно применять и отходы кузнечного, прокатного, кислородно-конвертерного и других производств определенной дисперсности и влажности с заданным химическим составом.

Согласно техническим условиям, магнийалюмофосфатное связующее имеет следующий химический состав: фосфорный ангидрид – 38–42%, оксид магния – 4,5–5,5, оксид алюминия – 4,0–5% [1].

Для организации промышленного производства необходимо выполнить расчет материального и теплового баланса. Термодинамические данные для расчетов взяты из [4, 5]. Расчет выполняли в программе OpenOffice версии 2.3. Баланс выполнен из расчета на 1 т готового продукта. Стадии получения МАФС не противоречат данным [1–3] (табл. 2. Стадия 1. Приход).

В ходе операции происходит разбавление 85% ортофосфорной кислоты до ~65%. В ходе разбавления выделяется небольшое количество тепла (~2,553 мДж на 1 т готового продукта). Расчетное значение pH раствора составило ~0,56 (табл. 3. Стадия 1. Расход). В стадии 2 показан расчет растворения каустического магnezита (табл. 4. Стадия 2. Приход).

Таблица 2. Стадия 1. Разбавление ортофосфорной кислоты. Приход

№ п/п	Наименование загружаемых компонентов, состав	Мас. доля, %	Моль. масса, кг/км	Масса, кг		Кол-во вещества, кмоль	Объем, дм <sup>3</sup>	
				техническая	100%		плотность, кг/м <sup>3</sup>	
1.	Ортофосфорная кислота, в том числе:	100		682,41		11,43	431,9	1580
1.1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	83,04	98		566,7	5,78		
1.2	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,96	97		13,35	0,14		
1.3	Примеси	0,8			5,46			
1.4	H <sup>+</sup>	0,02	1		0,14	0,14		
1.5	Вода	14,18	18		96,76	5,38		
2.	Конденсат, в том числе	100		183,39			183,39	
2.1	Вода	100	18		183,39	10,19	1000	
	Итого			865,8		21,62	615,3	

Таблица 3. Стадия 1. Разбавление ортофосфорной кислоты. Расход

№ п/п	Наименование загружаемых компонентов, состав	Мас. доля, %	Моль. масса, кг/км	Масса, кг		Кол-во вещества, кмоль	Объем, дм <sup>3</sup>	
				техническая	100%		плотность, кг/м <sup>3</sup>	
1.	Ортофосфорная кислота разбавленная, в том числе:	100,00		865,8		21,64	587,0	1,475
1.1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	65,20	98		564,52	5,76		
1.2	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,79	97		15,51	0,16		
1.3	Вода	32,36	18		280,15	15,56		
1.4	H <sup>+</sup>	0,02	1		0,16	0,16		
1.5	Примеси	0,63			5,46			
	Итого			865,80		21,64	586,98	

Таблица 4. Стадия 2. Растворение каустического магнетита. Приход

№ п/п	Наименование загружаемых компонентов, состав	Мас. доля, %	Моль. масса, кг/км	Масса, кг		Кол-во вещества, кмоль	Объем, дм <sup>3</sup>	
				техническая	100%		плотность, кг/м <sup>3</sup>	
1.	Ортофосфорная кислота разбавленная, в том числе:	100,00		865,80		21,64	613,2	1,412
1.1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	65,20	98		564,52	5,76		
1.2	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,79	97		15,51	0,16		
1.3	Вода	32,36	18		280,15	15,56		
1.4	H <sup>+</sup>	0,02	1		0,16	0,16		
1.5	Примеси	0,63			5,46			
2.	Магнетит каустический, в том числе:			61,70				
2.1	MgO	85	40		52,45	1,31		
2.2	Примеси	15			9,26			
	Итого			927,50		22,96		

Таблица 5. Стадия 2. Растворение каустического магнетита. Расход

№ п/п	Наименование загружаемых компонентов, состав	Мас. доля, %	Моль. масса, кг/км	Масса, кг		Кол-во вещества, кмоль	Объем, дм <sup>3</sup>	
				техническая	100%		плотность, кг/м <sup>3</sup>	
1.	Магнийфосфатное связующее, в том числе:	100,00		927,50		21,60	583,33	1,590
1.1	Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30,82	218		285,83	1,31		
1.2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	33,59	98		311,57	3,18		
1.3	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,24	97		11,52	0,12		
1.4	H <sup>+</sup>	0,01	1		0,12	0,12		
1.5	Примеси	1,59			14,71			
1.6	Вода	32,75	18		303,76	16,88		
	Итого			927,50		21,60	583,33	

Таблица 6. Стадия 3. Растворение гидроксида алюминия. Приход

№ п/п	Наименование загружаемых компонентов, состав	Мас. доля, %	Моль. масса, кг/км	Масса, кг		Кол-во вещества, кмоль	Объем, дм <sup>3</sup>
				техническая	100%		плотность, кг/м <sup>3</sup>
1.	Магнийфосфатное связующее, в том числе:	100,00		927,50		21,60	583,33 1,590
1.1	Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30,82	218		285,83	1,31	
1.2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	33,59	98		311,57	3,18	
1.3	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,24	97		11,52	0,12	
1.4	H <sup>+</sup>	0,01	1		0,12	0,12	
1.5	Примеси	1,59			14,71		
1.6	Вода	32,75	18		303,76	16,88	
2.	Гидроксид алюминия, в том числе:			72,50			
2.1	Al(OH) <sub>3</sub>	97,50	78		70,69	0,91	
2.2	Примеси	2,5			1,81		
	Итого			1000		22,51	

Таблица 7. Стадия 3. Растворение гидроксида алюминия. Расход

№ п/п	Наименование загружаемых компонентов, состав	Мас. доля, %	Моль. масса, кг/км	Масса, кг		Кол-во вещества, кмоль	Объем, дм <sup>3</sup>
				техническая	100%		плотность, кг/м <sup>3</sup>
1.	Магнийалюмофосфатное связующее, в том числе:	100		1000		22,44	625 1,6
1.1	H <sub>3</sub> [Al(HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	28,82	318		288,19	0,91	
1.2	Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [3]	28,58	218		285,83	1,31	
1.3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5,15	98		51,55	0,53	
1.4	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,52	97		5,17	0,05	
1.5	H <sup>+</sup>	0,01	1		0,05	0,05	
1.6	Вода	35,27	18		352,69	19,59	
1.7	Примеси	1,65			16,53		
	Итого			1000		22,44	625

Так как растворение происходит в избытке ортофосфорной кислоты (более чем в 1,5 раза), то продуктом растворения оксида магния является Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [3]. При этом происходит выделение тепла в количестве 230,68 мДж на 1 т готового продукта. В ходе растворения происходит незначительное увеличение pH (до 0,69) (табл. 5. Стадия 2. Расход).

Последней стадией приготовления МАФС является растворение гидроксида алюминия. Продукт, получаемый при растворении H<sub>3</sub>[Al(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], идентифицирован по данным ЯМР [3] и является основным алюминийсодержащим компонентом связующего. При этом, согласно расчетам, происходит выделение тепла ~113,2 мДж на 1 т готового продукта и повышение водородного показателя до

1,07 (табл. 6. Стадия 3. Приход, табл. 7. Стадия 3. Расход).

### Выводы

Таким образом, применение металлофосфатных связующих и смесей, а также противогарных покрытий на их основе является перспективной технологией получения литейных форм и стержней с точки зрения экологичности, экономичности, высокой термостойкости, обеспечения требуемых физико-механических, технологических, эксплуатационных свойств стержней и форм. Металлофосфатные связующие рекомендуется применять для получения высококачественных отливок из черных и цветных металлов и сплавов.

### Литература

- Илларионов И. Е., Гамов Е. С., Васин Ю. П., Чернышев Е. Г. Металлофосфатные связующие и смеси. Чебоксары: ЧГУ, 1995.
- Илларионов И. Е., Васин Ю. П. Формовочные материалы и смеси. Чебоксары: Изд-во ЧГУ. Ч. 2. 1995.
- Сычев М. М. Неорганические клеи. Л.: Химия. 1986.
- Ахметов Н. С., Азизова М. К., Бадыгина Л. И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии. М.: Высш. шк., 2002.
- Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособ. / Под ред. Н. В. Коровина, М.: Высш. шк., 2003.
- Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир, 1980.