



УДК 621.74

Поступила 15.04.2018

## **ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩИЕ СМЕСИ НА НЕОРГАНИЧЕСКОМ СВЯЗУЮЩЕМ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ (НЕОРГАНИКА ПРОТИВ ОРГАНИКИ)**

*С. С. ТКАЧЕНКО, Г. А. КОЛОДИЙ, Ассоциация литейщиков Санкт-Петербурга и Ленинградской обл., г. Санкт-Петербург, Россия, Большой Сампсониевский проспект, 45А. E-mail: spblenal@mail.ru, Л. Г. ЗНАМЕНСКИЙ, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия, А. А. ЕРМОЛЕНКО, завод специальной химии, г. Челябинск, Россия*

*Сравниваются технологии литья в формы из холоднотвердеющих смесей на основе органических смол и неорганических металлофосфатных связующих. Применение последних предпочтительнее по ряду технологических показателей. Также без дополнительных вложений полностью решается проблема охраны труда и окружающей среды.*

**Ключевые слова.** *Литье в формы из ХТС, неорганические связующие, алюмоборфосфатный концентрат (АБФК), высокоэффективная экологически безопасная технология.*

**Для цитирования.** *Ткаченко С. С. Холоднотвердеющие смеси на неорганическом связующем: состояние и перспективы развития (неорганика против органики) / С. С. Ткаченко, Г. А. Колодий, Л. Г. Знаменский, А. А. Ермоленко // Литье и металлургия. 2018. Т.91. № 2. С. 16–22.*

## **COLD MIXTURE OF INORGANIC BINDER: STATUS AND PROSPECTS OF DEVELOPMENT (INORGANIC VS. ORGANIC)**

*S. S. TKACHENKO, G. A. KOLODIY, The Association of Foundries of St. Petersburg and Leningrad region, St. Petersburg, Russia, 45A, Sampsonievsky pr. E-mail: spblenal@mail.ru, L. G. ZNAMENSKY, South-Ural State University, Russia, A. A. ERMOLENKO, Chelyabinsk, Russia*

*The technologies of molding from cold-hardening mixtures based on organic resins and inorganic metal phosphate binders are compared. The use of the latter is preferable for a number of technological indicators. Also, without additional investments, the problem of labor and environmental protection is completely solved.*

**Keywords.** *Molding in the form of CHM, inorganic binder, alumoboratephosphate concentrate, highly effective and environmentally safe technology.*

**For citation.** *Tkachenko S. S., Kolodiy G. A., Znamensky L. G., Ermolenko A. A. Cold mixture of inorganic binder: status and prospects of development (Inorganic vs. organic). Foundry production and metallurgy, 2018, vol. 91, no. 2, pp. 16–22.*

В свое время развитие машиностроения востребовало огромное количество однотипных отливок, обеспечить которое оказалось способным литье в разовые песчаные формы. Невозможно переоценить его значение сегодня и отказать ему в будущем: до 80% отливок изготавливаются именно этим способом.

В середине XX в. происходит «революция» в технологии формы, связанная с возможностью упрочнения смесей без теплового воздействия. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей на основе жидкого стекла свободны от недостатков песчано-глинистых форм, кроме неудовлетворительной выбиваемости, требующей значительных затрат энергии и труда. Инженерная мысль обратилась к изысканиям, направленным на наиболее полное раскрытие возможностей холодного твердения. Последовавшее развитие формовочных технологий представляло собой «состязание» неорганических и органических связующих для ХТС.

К настоящему времени устоявшимся взглядом стало признание преимуществ органических связующих [1]. Органика оказалась способной устранить издержки «жидкостекольной революции» – затрудненную выбиваемость. Кроме того, к ее преимуществам относятся способность отверждаться с образо-

ванием прочных структур; облегченная регенерация смесей; в 3–5 раз меньший расход по сравнению с неорганикой.

Распространенное мнение возводит преимущества органических связующих в абсолютную степень. Абсолютизация проявляется в том, что сейчас в подавляющем большинстве случаев в литейных цехах вообще не осведомлены о существовании перспективных неорганических связующих. Считается, что очевидные преимущества органики способны нивелировать их «несущественные» недостатки, связанные с повышенной газотворностью и ухудшенными санитарно-гигиеническими условиями [2].

Среди неорганических материалов, обладающих необходимыми для литейного производства вяжущими свойствами, были выделены и хорошо изучены кислые соли фосфорной кислоты – металлофосфаты [3]. Основой значительного количества вяжущих систем являются фосфаты алюминия: их водные растворы характеризуются повышенной вязкостью, адгезией к различным материалам и способностью образовывать прочные структуры уже при невысоких температурах, сохраняя прочность при нагревании [4].

ВПТИ «Литпром» (СПб.) совместно с институтом «Гипроцемент» (СПб.) был разработан процесс, использующий в качестве связующего алюмоборфосфатный концентрат (АБФК) – смесь кислых фосфатов алюминия и бора, и порошок-отвердитель на основе оксида магния. Состав АБФК представлен формулой  $B_nAl_{4-n}(H_2PO_4)_{12}$ , где  $n = 1, 2, 3$ ; также присутствует небольшое количество других солей ортофосфорной кислоты  $B_nAl_{4-n}(HPO_4)_n$  и  $B_nAl_{4-n}(PO_4)_4$ . Процесс отверждения смеси описывается уравнением:



К преимуществам смеси относятся:

- возможность использования песков с повышенной глинистой составляющей;
- возможность использования отработанной смеси после механической регенерации;
- возможность использования универсального оборудования;
- возможность приготовления смеси при отрицательных температурах;
- отсутствие прилипаемости смеси к оснастке;
- высокая прочность форм и стержней;
- низкая газотворность;
- высокая газопроницаемость;
- высокая огнеупорность;
- высокие антипригарные свойства;
- минимальная трудоемкость выбивки форм и очистки отливок;
- высокое качество отливок;
- практически полное отсутствие вредных выбросов.

Основные свойства смеси приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Физико-механические свойства ХТС на активированном АБФК

Свойства	Показатель
Прочность при сжатии, МПа:	
через 1 ч	0,45–0,67
через 3 ч	1,2–1,4
через 24 ч	4–5
Прочность при разрыве, МПа:	
через 1 ч	0,10–0,15
через 3 ч	0,35–0,40
через 24 ч	0,8–1,0
Живучесть, мин	8–25
Газопроницаемость, ед.	150–180
Осыпаемость, %	0,05–0,1
Остаточная прочность, МПа	0,01–0,05
Влажность, %	1,5–2,0
Газотворность, см <sup>3</sup> /г	2,5–3,0

Твердение смеси на АБФК происходит в течение 1 ч, что приемлемо для индивидуального и серийного производств. Управлять кинетикой твердения можно как количеством отвердителя, так и подбором его свойств в соответствии с требованиями технологии.



Рис. 1. Формы для стальных отливок

Важнейшей характеристикой АБФК является высокая огнеупорность (до 1900 °С). Ее следствием во многом выступает термохимическая стойкость смесей, исключая образование пригара. По отсутствию пригара АБФК не уступает органике и существенно превосходит жидкое стекло. Антипригарные свойства АБФК используются для производства на его основе специальных покрытий [5], в том числе и для литья по газифицируемым моделям [6]. Свойства покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства противопригарного покрытия для стержней и форм на активированном АБФК

Свойства	Показатель
Седиментационная устойчивость через 24 ч	95–98
Вязкость, с	12–17
Живучесть, мин	20–30
Продолжительность твердения, мин	60–120
Остаточная влажность через 24 ч, %	3,5
Газопроницаемость, ед.	30–40

Неорганическая природа АБФК обуславливает характеристики смеси, обеспечивающие высокое качество готовых отливок. В отличие от органических связующих неорганика при нагреве претерпевает изменения, не сопровождающиеся интенсивной газификацией и завершающиеся переходом в устойчивую форму. Низкая газотворная способность ХТС на основе АБФК, с одной стороны, ее высокая газопроницаемость – с другой, исключают диффузию образующихся при заливке металла газов в отливку, снижая количество газовых пороков. На рис. 1, 2 показаны формы и стержни для производства стальных отливок.

К важнейшим технологическим преимуществам смесей относятся отсутствие прилипаемости к оснастке и отличная выбиваемость отливок. В свое время применение алюмофосфатных связующих ограничивалось непродолжительным сроком хранения. Введение в состав соединений бора позволило получить устойчивые при хранении жидкости с меньшей кислотностью, существенно лучшими адгезионными свойствами и прочими важными технологическими характеристиками [7]. Решение оказалось комплексным: образующийся при нагревании формы  $\text{BPO}_4$  после формирования отливки и при последующем охлаждении до 500 °С и ниже распадается на  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , что вызывает эффект разупрочнения форм и улучшение условий удаления из них отливок [8]. Выбиваемость форм и стержней из смесей на основе АБФК выделяется как одно из несомненных преимуществ. Это свойство также используется при производстве специальной добавки для жидкостекольных смесей.

Введение соединений бора обеспечило длительность хранения связующего без предъявления требований к их условиям. Гарантийный срок хранения – один год, по истечении которого анализируется состав и принимается решение о возможности дальнейшего использования. Возможно использование АБФК при значительных отрицательных температурах. Ни одно из органических связующих в таких условиях не применяется.



Рис. 2. Стержни для производства стальных отливок

Гидролитическая неустойчивость стержней, как следствие небольшого количества легко разрушающихся во влажной атмосфере поперечных связей макромолекулы фосфатного полимера, исключающая длительное хранение, предотвращается использованием противопопригарных красок.

Преимуществом органики считается низкий расход, оправдывающий высокую стоимость. Органические смола и катализатор представляют собой низковязкие жидкости с хорошей смачивающей способностью, что при работе на специальном оборудовании обеспечивает возможность равномерного распределения незначительных доз по песчаной массе. Более высокий расход неорганического связующего обусловлен его вязкостью и, как следствие, недостаточной смачивающей способностью. Кроме того, рекомендованный в свое время расход АБФК предусматривал двукратную избыточную прочность стержней и форм.

Очевидным решением станет снижение расхода материалов до обеспечения оптимальной прочности: 3–4% для связующего и 0,9–1,2% для отвердителя. Дальнейшее снижение расхода возможно за счет улучшения смачивающей способности и придания смеси подвижности. Это достигается разведением АБФК водой и введением в состав композиции поверхностно-активных веществ. Расход связующего снижается до 2,5%. Содержание влаги в смеси после этого не превышает 2%, т. е. сушка не потребуется. Кроме того, введение поверхностно-активных веществ придает смеси пластичные свойства, что позволяет точно воспроизводить отпечаток модели. Другим важным следствием пластичности является податливость стержней, предотвращающая образование горячих трещин при усадке охлаждающейся отливки [4].

Улучшение смачивающей способности АБФК также может быть достигнуто обработкой ультразвуком: расход снижается до 2% при существенном повышении когезионной прочности. Ультразвуковые технологии в литейном производстве изучены и применяются [9].

Следует учитывать нетребовательность АБФК к качеству песков: содержание глинистой составляющей до 2% не ухудшает показателей процесса и не повышает расход связующего. Использование недорогих небогатых формовочных песков компенсирует более высокий расход АБФК по сравнению с органическими связующими, стабильно работающими на песках с содержанием глинистой составляющей не более 0,4%.

При наличии источника вторичных периклазовых огнеупоров возможно их вовлечение в переработку для производства отвердителя. Использование внутренних источников понизит стоимость всего процесса на 10–15%. В ценах 2017 г. неорганическая технология не дороже альфа-сет-процесса и в 1,5–1,8 раза дешевле фуран-процесса.

Высокая эффективность процесса дополняется простотой необходимого оборудования. Для приготовления смеси используются стационарные смесители для самотвердеющих смесей непрерывного действия (мод. 4727); в условиях единичного и малосерийного производства применяются смесители периодического действия (производство ОАО «БЕЛНИИЛИТ»); при проведении опытно-промышленных работ возможно использование бегунов, растворо- и бетономешалок. Существует предложение специального оборудования, а также решение для дополнения действующих смесителей узлом подачи порошкообразного отвердителя. Уплотнение смеси осуществляется на вибростолах; достаточно механической реге-

нерации отработанных смесей. Экономические преимущества процесса на основе АБФК приведены в табл. 3.

Таблица 3. Экономическое обоснование внедрения ХТС на активированном АБФК для ремонтного литья<sup>1</sup>

Наименование статей затрат	Экономия по статьям	
	на 1 т годных отливок, тыс. руб.	на годовой объем литья (194 т), млн руб.
Основные и вспомогательные материалы	1,3	0,24
Энергия	2,6	0,48
ФЗП и отчисления на страхование	0,86	0,16
Содержание и эксплуатация оборудования	1,72	0,32
Потери от брака	1,72	0,32
Общехозяйственные расходы	0,43	0,08
Итого	8,3	1,6

Возможно применение ХТС на основе АБФК в литье по нагреваемой оснастке; известна технология использования АБФК взамен этилсиликата для литья по выплавляемым моделям [9].

С газотворной способностью связующих непосредственно связана атмосфера цехов. Органические смолы при разложении выделяют кубометры отравляющих и канцерогенных веществ. Неорганические связующие свободны от таких недостатков. Аргументы об экологии принято относить к категории разговоров в пользу бедных: пока стоимость процесса дешевле конкурирующего, никакие соображения экологичности последнего не заставят собственников и руководителей отказаться от возможности платить меньше.

Тем не менее, за минувшие 25 лет деиндустриализации изменилось общественное сознание населения. Промышленное производство теперь воспринимается как абсолютное зло, не допустить которого следует любой ценой. Мировоззренческий сдвиг сопровождался радикальным изменением экологического законодательства. Теперь оно обязывает агентов экономики осуществлять экологическую экспертизу проектов, обязательным элементом которой является участие общественности. И эта процедура во все не является формальной. Известен ряд крупных несостоявшихся проектов, инвесторы и организаторы которых, несмотря на финансовую дееспособность, не смогли убедить население<sup>2</sup>. Невозможно усомниться в бескорыстии организуемых протестов населения правозащитников, но и без коммерческой составляющей экологической деятельности реализованные проекты оказываются обремененными издержками, упущенной выгодой, долговой нагрузкой и репутационными потерями.

Другим следствием деиндустриализации, кроме общего сокращения промышленного производства, стало дробление экономики. На площадях остановленных цехов и заводов появилось достаточное количество небольших производителей. По состоянию на 2013 г. количество предприятий с объемом выпуска отливок от 1000 до 5000 т в год составляло 34%, менее 1000–44% [10].

Как правило, их финансовые возможности ограничены, внешнее же давление с этими ограничениями не считается. Отсутствие средств для приобретения эффективного газоочистного оборудования затрудняет деятельность на арендованной территории до полной невозможности. Преимущественно эти площадки расположены в городской черте и отличаются высокой стоимостью и арендными ставками. Также они привлекательны для девелоперов: на территории легендарного ЗИЛа построен новый жилой комплекс. Менее дорогая недвижимость находится в небольших городах или сельской местности и зачастую примыкает к жилой застройке. Кубометры формальдегида сообщают населению о характере нового соседства. Далее запускается известный механизм: обращения в природоохранную прокуратуру и т. д. Использование неорганических связующих полностью освобождает от таких рисков и неприятностей.

Таким образом, ни по одному из показателей ХТС на основе неорганического связующего АБФК не уступает наиболее массовым органическим смолам, а по ряду параметров превосходит их. Технология универсальна, нетребовательна и реализуема на любом смесительном оборудовании. Стоимость материалов дешевле распространенных органических связующих. Применение технологии особенно актуально для небольших предприятий, так как не влечет за собой дополнительных расходов, зато способно освободить от рисков экологического характера. Существуют дополнительные возможности использования АБФК в различных видах литья. Возникает вопрос о причинах так называемого «фосфатного парадок-

<sup>1</sup> Предприятие в Челябинской области; в ценах 2015 г.

<sup>2</sup> Строительство цинкового завода в Оренбургской области Русской медной компанией, ферросплавного завода в Красноярском крае компанией Чек-Су.ВК, горно-обогатительного комбината в Воронежской области Уральской горно-металлургической компанией. Под вопросом пуск Томинского ГОКа в Челябинской области Русской медной компанией.

са» [11] – забвении технологии и отказе отечественной промышленности от использования фосфатных связующих.

Начало промышленного внедрения технологии (1992 г.) совпало с периодом деиндустриализации. Производство литья в стране за минувшие годы сократилось в 4,5 раза, количество заводов и цехов – почти в 3 раза. Ликвидированы практически все отраслевые НИИ. В то же время даже катастрофически сжавшаяся промышленность осталась перспективным рынком сбыта западных технологий и оборудования. С начала XXI в. их импорт увеличился в 9 раз [10]. Очевидно, что проводниками западной технологической мысли стали высококвалифицированные кадры ликвидированных научно-исследовательских и проектно-технологических организаций. Их знания, навыки, опыт и связи в совокупности с маркетинговыми и финансовыми возможностями западных корпораций и стали залогом успешности органики.

В 2007 г. прекратил свою деятельность ВПТИ «Литпром». Тогда же было остановлено опытное производство Гипроцемента. К исходу первого десятилетия XXI в. процесс остался без системного сопровождения – возможности обобщения и распространения заводской практики, а сжавшийся отечественный рынок достался органике. В этом и заключается причина так называемого фосфатного парадокса.

В связи с этим существует объективная потребность в развитии процесса литья в ХТС на АБФК и его широком применении на отечественных предприятиях как альтернативы «заемных» ХТС на органических связующих. Это требование времени, тем более, что за рубежом такая тенденция четко просматривается (система CORDIS).

В рамках Ассоциации литейщиков Санкт-Петербурга и Ленинградской области (ЛенАЛ) совместно с уральским производителем специальной химии сформулировано комплексное предложение технологически совершенного, экологически безопасного и экономически эффективного процесса на основе модифицированной смеси из алюмофосфатного связующего и периклазсодержащих отвердителей. Предложение включает аудит действующей технологии и оборудования, рекомендации по его использованию, подбор состава смеси и сопровождение процесса. За консультациями обращаться: [aph.binder@gmail.com](mailto:aph.binder@gmail.com), Тел. +73435215700.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Технология** литейного производства: литье в песчаные формы / Под ред. А. П. Трухова. М.: Изд. центр «Академия», 2005. 113 с.
2. **Технология** литейного производства: формовочные и стержневые смеси / Под ред. С. С. Жуковского. Брянск: Изд-во БГТУ, 2002. 184 с.
3. **Металлофосфатные** связующие и смеси / Под общ. ред. И. Е. Илларионова. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 1995. 524 с.
4. **Судакас Л. Г.** Фосфатные вяжущие системы. СПб.: РИА «Квintет», 2008. С. 141, 249.
5. **Колодий Г. А., Ткаченко С. С., Кривицкий В. С.** Перспектива применения фосфатных холоднотвердеющих смесей // Литейщик России. 2004. № 8. С. 23–24.
6. **Знаменский Л. Г., Ивочкина О. В., Варламов А. С., Франчук А. Н., Южакова А. А.** Отечественные краски для литья по газифицируемым моделям // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Металлургия. 2017. Т. 17. № 1. С. 58–64.
7. **Красный Б. Л.** Огнеупорные и строительные материалы на основе фосфатных связующих: дис. ... д-ра техн. наук. М., 116 с.
8. **Знаменский Л. Г., Верцох С. С., Варламов А. С., Судариков М. В.** Корундовые формы на алюмоборфосфатном концентрате в точном литье // Вестн. ЮУрГУ, 2012. № 39.
9. **Электроимпульсная** и ультразвуковая обработка материалов в точном литье / Л. Г. Знаменский, О. В. Ивочкина, Б. А. Кулаков, В. В. Крымский. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2010. 259 с.
10. **Дибров И. А.** Состояние и перспективные технологии литейного производства России // Литейщик России. 2013. № 9.
11. **Литейные** формовочные материалы. Формовочные стержневые смеси и покрытия / А. Н. Болдин, Н. И. Давыдов, С. С. Жуковский и др. М.: Машиностроение, 2006. 230 с.

## REFERENCES

1. **Tehnologija litejnogo proizvodstva: lit'jo v peschanye formy** [Technology of foundry: Casting in sand molds.]. Moscow, Izdatel'skij centr «Akademija» Publ., 2005, 113 p.
2. **Tehnologija litejnogo proizvodstva: formovochnye i sterzhnevye smesi** [Foundry technology: Molding and core mixtures]. Brjansk, BGTU Publ., 2002, 184 p.
3. **Metallofosfatnye svjazujushhie i smesi** [Metallophosphate binders and mixtures]. Cheboksary, Chuvashskij universitet Publ., 1995, 524 p.
4. **Sudakas L. G. Fosfatnye vjazhushhie sistemy** [Phosphate binders]. Sankt-Peterburg, RIA «Kvintet» Publ., 2008, pp. 141, 249.
5. **Kolodij G. A., Tkachenko S. S., Krivickij V. S.** Perspektiva primenenija fosfatnyh holodnotverdejushhih smesej [The prospect of using phosphate cold-hardening mixtures]. *Litejshhik Rossii = Foundry of Russia*, 2004, no. 8, pp. 23–24.
6. **Znamenskij L. G., Ivochkina O. V., Varlamov A. S., Franchuk A. N., Juzhakova A. A.** Otechestvennyye kraski dlja lit'ja po gazificiruemyh modeljam [Domestic paints for casting gasified models]. *Vestnik JuUrGU. Serija «Metallurgija» = Bulluten JuUrGU. Series «Metallurgy»*, 2017, Vol. 17, no. 1, pp. 58–64.

7. **Krasnyj B. L.** *Ogneupornye i stroitel'nye materialy na osnove fosfatnyh svjazujushhih. Diss. dokt. techn. nauk* [Refractory and building materials based on phosphate binders. Dr. techn. Sci. diss.]. Moscow, 116 p.
8. **Znamenskij L. G., Vercjuh S. S., Varlamov A. S., Sudarikov M. V.** Korundovye formy na aljumborfosfatnom koncentrate v tochnom lit'e [Corundum forms on aluminoborhosphate concentrate in precise casting]. *Vestnik JuUrGU = Bulluten JuUrGU*, 2012, no. 39.
9. **Znamenskij L. G., Ivochkina O. V., Kulakov B. A., Krymskij V. V.** *Jelektroimpul'snaja i ul'trazvukovaja obrabotka materialov v tochnom lit'e* [Electropulse and ultrasonic treatment of materials in precise casting]. Cheljabinsk, izdatel'skij centr JuUrGU Publ., 2010, 259 p.
10. **Dibrov I. A.** Sostojanie i perspektivnye tehnologii litejnogo proizvodstva Rossii [Status and perspective technologies of foundry production in Russia]. *Litejshhik Rossii = Foundry of Russia*, 2013, no. 9.
11. **Boldin A. N., Davydov N. I., Zhukovskij S. S.** *Litejnye formovochnye materialy. Formovochnye sterzhnevye smesi i pokrytija* [Foundry molding materials. Molded core mixtures and coatings]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2006, 230 p.