

УДК 621.74(07)

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-45-51

*И. Е. Илларионов<sup>1</sup>, Ш. В. Садетдинов<sup>1</sup>, Е. Н. Жирков<sup>2</sup>, И. А. Стрельников<sup>1</sup>***НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ  
ФОРМОВОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ БОРАТФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова»<sup>2</sup> Зеленодольское проектно-конструкторское бюро

e-mail: tmlp@rambler.ru

В практике литейного производства известно применение стержней и форм, изготовленных из фосфатных холоднотвердеющих смесей (ХТС), содержащих: алюмофосфатные (АФС), магнийфосфатные (МФС), алюмохромфосфатные (АХФС), магнийалюмофосфатные (МАФС), кальциймагнийфосфатные (КМФС), хромофосфатные (ХФС), боралюмофосфатные (БАФС) и другие связующие [1–20]. Широкому применению металлофосфатных связующих (МФС) мешает то, что ХТС, изготовленные на их основе, обладают рядом недостатков. В частности, холоднотвердеющие смеси, приготовленные с использованием алюмофосфатного связующего (АФС) и магнийфосфатного связующего (МФС) не обеспечивают смесям достаточных связующих и прочностных свойств.

Регулирование таких свойств формовочных и стержневых смесей, как живучесть, формуемость, осыпаемость, прочность и некоторых других, происходит при изменении состава и содержания связующих композиций в смесях. Известно, что борная кислота и ее соли проявляют адгезионно-когезионные свойства и их применение в качестве модификатора в составе теплоизоляционных, формовочных, стержневых смесей улучшает их физико-механические и технологические характеристики. Также известно, что борная кислота вступает в химические реакции с неорганическими и органическими веществами с образованием комплексных соединений, проявляющих более выраженные, чем у борной кислоты, связующие свойства.

Целью работы являлось улучшение свойств алюмофосфатных и магнийфосфатных холоднотвердеющих смесей с применением борной кислоты ( $H_3BO_3$ ), борофосфорной кислоты (состава  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$ ) и борофосфористой кислоты (состава  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$ ) и их влияния на прочностные характеристики, осыпаемость и формуемость испытуемых смесей.

**Ключевые слова:** холоднотвердеющие смеси, боратфосфатные связующие, физико-механические свойства, комплексные соединения

*I. E. Illarionov<sup>1</sup>, Sh. V. Sadetdinov<sup>1</sup>, E. N. Zhirkov<sup>2</sup>, I. A. Strelnikov<sup>1</sup>***SOME FEATURES OF THE DEVELOPMENT OF MOLDING  
AND CORE MIXTURES USING BORATE PHOSPHATE BINDERS**<sup>1</sup> FGBOU HPE "I. N. Ulyanov Chuvash State University"<sup>2</sup> Zelenodolsk Design Bureau

In the practice of foundry production, it is known to use cores of phosphate cold-hardening mixtures (CMC), containing: aluminophosphate (APS), magnesium phosphate (MFS), aluminochrome phosphate (ACPS), magnesium aluminophosphate (MAPS), calcium magnesium phosphate (CMPS), chromophosphate (CPS) and boralumino-phosphate (BAPS) and other binders [1–20]. The widespread use of metal phosphate binders (MPBs) is hampered by the fact that CBTs made on their basis have a number of disadvantages. In particular, cold-hardening mixtures prepared using an aluminophosphate binder (APB) and a magnesium phosphate binder (MPB) do not provide the mixtures with sufficient binding and strength properties.

Regulation of such properties of molding and core mixtures as survivability, formability, crumbling, strength and some other properties occurs by changing the composition and content of binder compositions in the mixtures. It is known that boric acid and its salts exhibit adhesive-cohesive properties and the use of which as a modifier in the composition of thermal insulation, molding, and core mixtures improves their physical, mechanical and technological characteristics. It is also known that boric acid enters into chemical reactions with inorganic and organic substances to form complex compounds that exhibit more pronounced binding properties than boric acid.

The purpose of the work is to improve the properties of aluminophosphate and magnesium phosphate cold-hardening mixtures using boric acid ( $H_3BO_3$ ), borophosphoric acid (composition  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$ ) and borophosphorous acid (composition  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$ ) and their effect on the strength characteristics, crumbling and formability of the tested mixtures.

**Keywords:** cold-hardening mixtures, borate phosphate binders, physical and mechanical properties, complex compounds

Для приготовления связующих композиций использовали следующие материалы: борную кислоту (ГОСТ 18704–78); ортофосфорную (фосфорную) кислоту (ГОСТ6552–80); ортофосфористую (фосфористую) кислоту (квалификация имп.); оксид магния (ГОСТ 4526–75); оксид алюминия (порошок оксида алюминия К-00-04-16).

Образование комплексных соединений борофосфорной кислоты (состава  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ )

и борофосфористой кислоты (состава  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ ) установлено изучением систем  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 50 °С методами физико-химического анализа [1–3], экспериментальные данные по которым представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, растворимость борной кислоты возрастает в присутствии фосфористой и фосфорной кислот по мере увеличения их концентрации.

Таблица 1

Данные по растворимости в системах  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 50 °С

| Состав жидкой фазы, масс. %                                                      |                                                                  | Твердый остаток, масс. %       |                                                                  | Твердые фазы                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                   | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> |                                                                                                 |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> –H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> –H <sub>2</sub> O |                                                                  |                                |                                                                  |                                                                                                 |
| 10,34                                                                            | –                                                                | 100,00                         | –                                                                | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                  |
| 10,86                                                                            | 14,78                                                            | 98,56                          | 1,30                                                             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                  |
| 11,90                                                                            | 25,42                                                            | 98,12                          | 1,62                                                             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                  |
| 13,64                                                                            | 36,23                                                            | 98,04                          | 1,85                                                             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                  |
| 14,68                                                                            | 47,05                                                            | 97,83                          | 1,91                                                             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                  |
| 15,70                                                                            | 50,24                                                            | 54,76                          | 40,08                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
| 15,74                                                                            | 50,28                                                            | 38,76                          | 61,24                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                  |
| 14,48                                                                            | 56,47                                                            | 38,74                          | 61,25                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                  |
| 13,62                                                                            | 59,95                                                            | 38,77                          | 61,23                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                  |
| 12,70                                                                            | 65,05                                                            | 38,71                          | 61,28                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                  |
| 11,87                                                                            | 70,04                                                            | 38,72                          | 61,66                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                  |
| 9,83                                                                             | 73,12                                                            | –                              | –                                                                | Нет                                                                                             |
| 7,38                                                                             | 77,90                                                            | –                              | –                                                                | Нет                                                                                             |
| –                                                                                | 85,00                                                            | –                              | –                                                                | Нет                                                                                             |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> –H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O |                                                                  |                                |                                                                  |                                                                                                 |
| 10,34                                                                            | –                                                                | 100,00                         | –                                                                | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                  |
| 12,20                                                                            | 11,62                                                            | 99,08                          | 0,75                                                             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                  |
| 14,23                                                                            | 22,57                                                            | 98,69                          | 0,96                                                             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                  |
| 17,46                                                                            | 35,14                                                            | 98,50                          | 1,05                                                             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                  |
| 20,06                                                                            | 42,28                                                            | 98,23                          | 1,40                                                             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                  |
| 22,30                                                                            | 46,51                                                            | 59,02                          | 32,13                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> |
| 22,32                                                                            | 46,55                                                            | 43,06                          | 56,93                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>                                  |
| 19,89                                                                            | 51,84                                                            | 43,02                          | 56,95                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>                                  |
| 16,76                                                                            | 58,75                                                            | 43,04                          | 56,94                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>                                  |
| 15,08                                                                            | 62,40                                                            | 43,05                          | 56,93                                                            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>                                  |
| 12,34                                                                            | 70,61                                                            | –                              | –                                                                | Нет                                                                                             |
| 7,52                                                                             | 76,03                                                            | –                              | –                                                                | Нет                                                                                             |
| –                                                                                | 85,00                                                            | –                              | –                                                                | Нет                                                                                             |

В твердую фазу выделяются борная кислота и новые соединения борофосфорной кислоты

состава  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ , а также борофосфористая кислота состава  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ . Диаграммы

растворимости рассматриваемых систем схожи между собой, поэтому на рис. 1 приводится диаграмма растворимости системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 50 °С. Согласно диаграмме изотерма растворимости имеет две ветви кристаллизации. Ветвь, идущая со стороны бинарной системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$ , отвечает выделению в твердую фазу борной кислоты.

Метод физико-химического анализа означа-

ет изучение растворимости и свойств (плотность, вязкость, показатель преломления) жидкой фазы и построения диаграммы растворимости. Принято изучать растворимость компонентов при 25 и 50 °С. Полученные данные являются справочным материалом. Данные по растворимости и свойствам жидкой фазы при 25 °С известны в научно-патентной литературе [3].

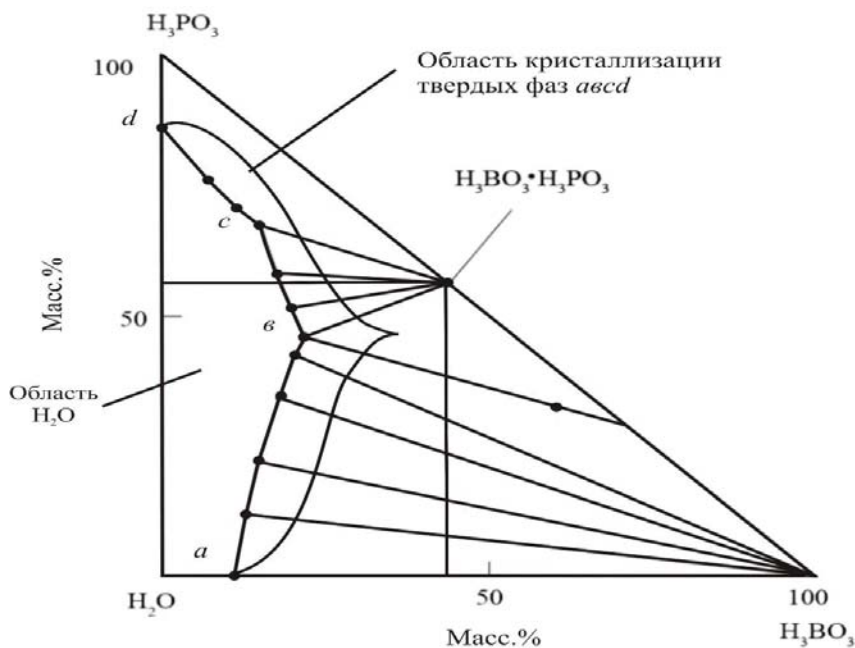


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 50 °С

С эвтонической точки состава 22,32 масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 46,55 масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$  начинается вторая ветвь кристаллизации и заканчивается в точке с составом 15,08 масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 62,40 масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Лучи Скрейнемакера от этой ветви пересекаются в точке с составом компонентов 43,06 масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 56,93 масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , что в переводе на молекулярное соотношение соответствует формуле  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$ .

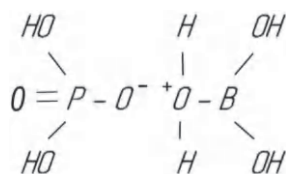
Новые соединения представляют собой мелкокристаллические вещества, которые растворяются в воде инконгруэнтно.

Для соединения борофосфорной кислоты состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$  пикнометрическим методом определена в бензоле и толуоле плотность, которая равна в среднем 1,428 г/см<sup>3</sup>; его молекулярный объем равен 112,05 см<sup>3</sup>/моль, удельный – 0,700 см<sup>3</sup>/г. Показатели преломления кристаллов:  $n_D - 1,460$ ;  $n_F - 1,438$ .

Для соединения борофосфористой кислоты состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$  плотность равна в среднем 1,416 г/см<sup>3</sup> его молекулярный объем равен

101,70 см<sup>3</sup>/моль, удельный – 0,706 см<sup>3</sup>/г. Показатели преломления кристаллов:  $n_D - 1,452$ ;  $n_F - 1,441$ .

ИК – спектроскопические исследования, проведенные с помощью инфракрасного спектрометра «Spekord-75 iR» в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>, показали, что в спектре комплекса борофосфорной кислоты отсутствует полоса поглощения 1000 см<sup>-1</sup> и ослаблена полоса поглощения в области 1160–1280 см<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{P=O})$ , характерные для фосфорной кислоты. Полосы поглощения, которые характерны для борной кислоты, мало деформированы и дополнительно наблюдается широкая и узкая полоса поглощения 1030–1080 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к фрагменту  $\text{H}_2\text{PO}_4$ . В связи с этим можно сделать вывод, что в ходе образования комплекса координация бора не изменяется. Наиболее вероятным механизмом взаимодействия является протонирование более сильной фосфорной кислотой атомов кислорода более слабой борной кислоты с образованием оксониевых соединений:



Это свидетельствует об изменении бора и участии связи  $\text{P} = \text{O}$  в образовании комплекса соединений; в то же время нельзя исключить протонирование, как в случае комплекса соединений с фосфорной кислотой.

Таблица 2

**Составы и свойства алюмофосфатных, магнийфосфатных и борофосфатных испытываемых связующих**

| № состава | Содержание компонентов связующего, масс. % |                |              |                |                       |                         |      | Физико-химические свойства связующих |                                      |
|-----------|--------------------------------------------|----------------|--------------|----------------|-----------------------|-------------------------|------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|           | Фосфорная кислота                          | Оксид алюминия | Оксид магния | Борная кислота | Борофосфорная кислота | Борофосфористая кислота | Вода | Вязкость по ВЗ-4 при 293 К, с        | Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup> |
| 1         | 36                                         | 6              | -            | -              | -                     | -                       | 58   | 18                                   | 1,502                                |
| 2         | 36                                         | 6              | -            | 3              | -                     | -                       | 55   | 26                                   | 1,548                                |
| 3         | 36                                         | 6              | -            | -              | 3                     | -                       | 55   | 38                                   | 1,560                                |
| 4         | 36                                         | 6              | -            | -              | -                     | 3                       | 55   | 37                                   | 1,556                                |
| 5         | 18                                         | -              | 9            | -              | -                     | -                       | 73   | 10                                   | 1,378                                |
| 6         | 18                                         | -              | 9            | 3              | -                     | -                       | 70   | 19                                   | 1,396                                |
| 7         | 18                                         | -              | 9            | -              | 3                     | -                       | 70   | 23                                   | 1,430                                |
| 8         | 18                                         | -              | 9            | -              | -                     | 3                       | 70   | 23                                   | 1,427                                |

Приготовление происходило в лабораторных условиях путем смешивания рассчитанных количеств компонентов в смесителях периодического действия марки 018М. Для приготовления состава № 1 согласно данным табл. 2, в смеситель наливают воду, в которой растворяют фосфорную кислоту; далее добавляют оксид алюминия и смесь перемешивают в течение 1 минуты. Композиции связующих составов № 2, 3 и 4 получают по аналогичной технологии, дополнительно добавляя в отдельности борную, борофосфорную и борофосфористую кислоты, соответственно. Состав № 5 готовят растворением в растворе фосфорной кислоты оксида магния. Составы № 6, 7 и 8 дополнительно содержат в отдельности борную, борофосфорную и борофосфористую кислоту. Полученные связующие представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с определенными значениями вязкости и плотности, значения которых приведены в табл. 2. Вязкость и плотность испытываемых композиций связующих отвечают требованиям практики изготовления литейных форм и стержней. Например, вязкость жидкой композиции для непрерывных смесителей не должна быть больше 100–150 с по ВЗ-4.

Приготовленные фосфатные и борофосфатные связующие в отдельности, в количестве 9 масс. % смешивают с 4 масс. % каолиновой глины, 87 масс. % кварцевого песка; осуществляют перемешивание смеси до однородного состояния для получения формовочных и стержневых смесей. На основе АФС, МФС и борофосфатных связующих приготовлены формовочные, стержневые смеси, составы которых приведены в табл. 3.

Приготовленные смеси составов табл. 3 были исследованы на прочность при сжатии и кинетику нарастания прочности во времени при выдержке на воздухе. Согласно полученным результатам прочность испытываемых смесей резко возрастает в процессе выдержки в течение первых 4 часов. Далее нарастание замедляется, и через 24 часа достигается предельное значение прочности. Достигнутые предельные значения прочности сохраняются 5–6 дней. При этом предельные значения прочности алюмофосфатных смесей выше, чем у магнийфосфатных. Добавление в эти смеси борной, борофосфорной и борофосфористой кислоты вызывает увеличение темпа нарастания и предельных значений прочности.

Таблица 3

**Составы и физико-химические свойства фосфатных, борофосфатных  
формовочных и стержневых смесей**

| Номер<br>состава<br>смесей | Содержание компонентов формовочных<br>и стержневых смесей, масс. % |                     |                    | Физико-химические свойства смесей |                                           |                                 |                                          |                        |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------|------------------------|
|                            | Номер<br>состава<br>связующего                                     | Каолиновая<br>глина | Кварцевый<br>песок | Живучесть,<br>мин                 | Прочность<br>на сжатие<br>через 24 ч, МПа | Остаточная<br>прочность,<br>МПа | Осыпаемость<br>через 24 ч<br>выдержки, % | Формуе-<br>мость,<br>% |
| 1                          | № 1                                                                | 4                   | 87                 | 8                                 | 1,87                                      | 1,42                            | 0,62                                     | 79,2                   |
| 2                          | № 2                                                                | 4                   | 87                 | 11                                | 2,14                                      | 0,76                            | 0,50                                     | 86,7                   |
| 3                          | № 3                                                                | 4                   | 87                 | 13                                | 2,56                                      | 0,54                            | 0,36                                     | 89,1                   |
| 4                          | № 4                                                                | 4                   | 87                 | 14                                | 2,78                                      | 0,46                            | 0,28                                     | 90,4                   |
| 5                          | № 5                                                                | 4                   | 87                 | 10                                | 1,47                                      | 1,34                            | 0,81                                     | 76,8                   |
| 6                          | № 6                                                                | 4                   | 87                 | 14                                | 2,05                                      | 1,08                            | 0,59                                     | 85,4                   |
| 7                          | № 7                                                                | 4                   | 87                 | 15                                | 2,34                                      | 0,76                            | 0,42                                     | 87,6                   |
| 8                          | № 8                                                                | 4                   | 87                 | 15                                | 2,48                                      | 0,57                            | 0,38                                     | 88,5                   |

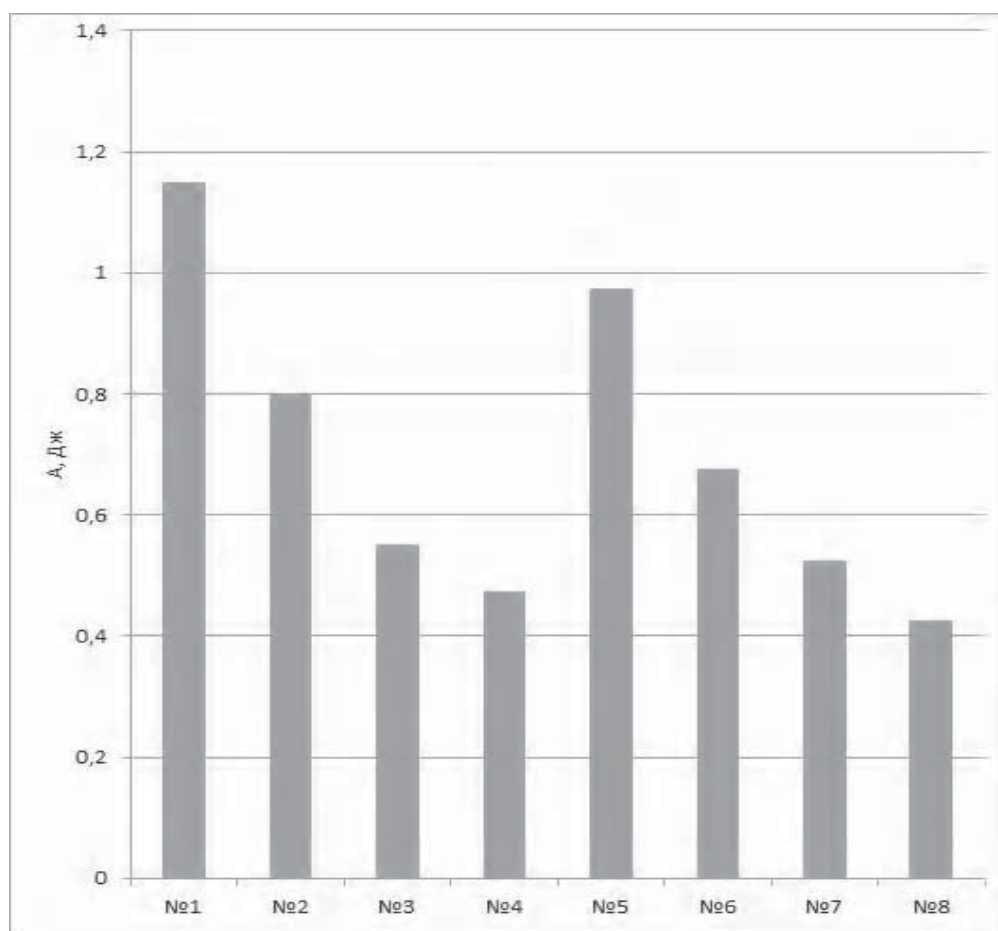


Рис. 2. Работа выбивки смесей

Сравнительный анализ физико-химических свойств испытуемых смесей, составы которых представлены в табл. 3, показывает увеличение живучести, повышение прочности на сжатие, уменьшение остаточной прочности и осыпае-

мости, а также улучшение формуемости алюмофосфатной и магнийфосфатной смесей на основе связующего, модифицированного борной, борофосфорной и борофосфористой кислотами.



На рис. 2 приведены данные работы выбивки экспериментальных смесей. Согласно этим данным наилучшие показатели работы выбивки имеют смеси составов № 4 и № 8. Оценку трудоемкости выбивки стержня из отливок проводили по методу Жанколь и Виролле [15]. Выбиваемость смеси на основе борофосфористой кислоты можно оценивать как легковыбиваемую, когда стержень высыпается через пять – шесть легких ударов.

### Заключение

1. Изучением систем  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 50 °С методами физико-химического анализа установлено образование комплексных соединений борофосфорной (состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и борофосфористой кислоты (состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$ ) (рис. 1).

Выполненные исследования позволили разработать диаграмму растворимости системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 50 °С (рис. 1). Согласно представленной диаграмме изотерма растворимости имеет две ветви кристаллизации. Ветвь, идущая со стороны бинарной системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$ , отвечает выделению в твердую фазу борной кислоты.

С эвтонической точки состава 22,32 масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 46,55 масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$  начинается вторая ветвь кристаллизации и заканчивается в точке с составом 15,08 масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 62,40 масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Лучи Скрейнемаккера от этой ветви пересекаются в точке с составом компонентов 43,06 масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 56,93 масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , что в переводе на молекулярное соотношение соответствует формуле  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$ . Новые соединения представляют собой мелкокристаллические вещества, которые растворяются в воде инконгруэнтно. Для соединения борофосфорной кислоты состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$  пикнометрическим методом определена плотность, которая равна в среднем 1,428 г/см<sup>3</sup>. Для соединения борофосфористая кислота состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$  имеет плотность в среднем 1,416 г/см<sup>3</sup>.

Диаграмма растворимости системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  позволяет установить состав нового боратфосфатного соединения, которое в дальнейших разработках применяется как компонент различных смесей: формовочных, стержневых, противопожарных и теплоизоляционных покрытий.

2. ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что в спектре борофосфорной кислоты отсутствуют полосы поглощения 1000 см<sup>-1</sup> и ослаблена полоса поглощения в области

1160–1280 см<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{P=O})$  характерные для фосфорной кислоты. Полосы поглощения, характерные для борной кислоты, мало деформированы, и дополнительно наблюдается широкая и узкая полоса поглощения 1030–1080 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к фрагменту  $\text{H}_2\text{PO}_4\text{--}$ .

В связи с этим можно сделать вывод о том, что в ходе образования комплекса координация бора не изменяется. Механизмом взаимодействия является протонирование более сильной фосфорной кислотой атомов кислорода более слабой борной кислоты с образованием оксо-ниевых соединений.

Это свидетельствует об изменении координации бора и об участии связи  $\text{P=O}$  в образовании комплекса соединений; в то же время нельзя исключить протонирование, как в случае образования комплекса соединений с фосфорной кислотой.

3. Сравнительный анализ и оценка технологических свойств формовочных и стержневых смесей показали, что смеси состава: 9 масс. % борофосфатных связующих, 4 масс. % каолиновой глины и 87 масс. % кварцевого песка обладают повышенными физико-механическими характеристиками по сравнению со смесями с алюмофосфатным, магнийфосфатным связующими в среднем на 30–50 %.

Химическая активация фосфатных связующих борной, борофосфорной и борофосфористой кислотами позволяет увеличить живучесть и прочность смеси на сжатие, уменьшить осыпаемость, а также снизить работу выбивки в 1,5–1,6 раза. При этом наилучшие технологические показатели имеют смеси составов, содержащих в качестве модификатора борофосфористую кислоту.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Илларионов, И. Е. Системы из боратов аммония с некоторыми солями, аминами и амидами : Монография / И. Е. Илларионов, Ш. В. Садетдинов, И. В. Фадеев. – Чебоксары : Издательство Чувашского государственного университета, 2019. – 232 с. – Текст : непосредственный.
2. Илларионов, И. Е. Применение технологии получения металлофосфатных связующих, стержневых и формовочных смесей на их основе / И. Е. Илларионов // Черные металлы. – 2018. – № 4. – С. 13–19.
3. Илларионов, И. Е. Диаграмма растворимости системы борная кислота – гексаметиленetetрамин – вода при 25 °С как научная основа современного материаловедения / И. Е. Илларионов, Ш. В. Садетдинов, И. А. Стрельников. – Текст : непосредственный // Современные технологии в машиностроении и литейном производстве : Материалы IV Международной научно-практической конференции. – Чебоксары, 2018. – С. 94–100.

4. On Design of Metal-Matrix Composites Lighter than Air / J. J. Sobczak, L. B. Drenchev, N. Sobczak, R. Asthana. – Текст : непосредственный // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 736. – Pp. 55–71.
5. Свойства смесей с солевыми связующими / А. И. Евстигнеев, В. В. Петров, Э. А. Дмитриев [и др.]. – Текст : непосредственный // Литейное производство. – 2011. – № 5. – С. 11–13.
6. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия : Справочник / А. Н. Болдин, Н. И. Давыдов, С. С. Жуковский [и др.]. – Москва : Машиностроение, 2006. – 507 с. – Текст : непосредственный.
7. Characteristik of Core Manufacturing Process with Use of Sand, Bonded by Ecological Friendly Nonorganic Binders / A. Fedoryszyn, J. Dako, R. Dako [et al.]. – Текст : непосредственный // Archives of Foundry Engineering. – 2013. – Vol. 13, Iss. 3. – Pp. 19–24.
8. Неглинский, О. И. Развитие и перспективы технологии производства песчаных стержней с неорганическими связующими / О. И. Неглинский, J. Mateo-largauri (Logamendi). – Текст : непосредственный // Литейщик России. – 2019. – № 1. – С. 21–24.
9. Сковорцов, В. Г. Система  $\text{NaBO}_2 - \text{NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 20 и 40°C / В. Г. Сковорцов, Ш. В. Садетдинов. – Текст : непосредственный // Журнал неорганической химии. – 1977. – Т. 22, № 7. – С. 2015–2016.
10. Кукуй, Д. М. Закономерности формирования структурно-механических свойств противопригарных покрытий, модифицированных наноструктурированными материалами / Д. М. Кукуй, Ю. А. Николайчик, Р. С. Филimonenko. – Текст : непосредственный // Литье и металлургия. – 2013. – № 1(69). – С. 43–47.
11. Система борная кислота – роданид (нитрат, сульфат) аммония – вода при 25°C / В. Г. Сковорцов, А. К. Молodкин, Р. С. Цеханский [и др.]. – Текст : непосредственный // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т. 30, № 3. – С. 826–829.
12. Разработка теплоизоляционных смесей для при-  
былей стальных отливок с применением фосфатбوراتов / И. Е. Илларионов, Л. Ш. Пестряева, Ш. В. Садетдинов [и др.]. – Текст : непосредственный // Черные металлы. – 2020. – № 7 (1063). – С. 28–33.
13. Валисовский, И. В. Пригар на отливках / И. В. Валисовский. – Москва : Машиностроение, 1983. – 192 с. – Текст : непосредственный.
14. Леушин, И. О. Противопригарные покрытия на основе металлофосфатных связующих / И. О. Леушин, А. О. Бурмистров // Литейное производство. – 2002. – № 2. – С. 14–15.
15. Медведев, Я. И. Технологические испытания формовочных материалов / Я. И. Медведев, И. В. Валисовский. – Москва : Машиностроение, 1973. – 312 с. – Текст : непосредственный.
16. О высокоэффективной и экологически безопасной технологии литейного производства / С. С. Ткаченко, Г. А. Колодий, Л. Г. Знаменский, А. А. Ермоленко. – Текст : непосредственный // Черные металлы. – 2019. – № 2. – С. 48–57.
17. Повышение высокотемпературной прочности противопригарных покрытий путем модифицирования наноструктурированными материалами / Д. М. Кукуй, Ю. А. Николайчик, М. А. Бейнер, Л. В. Судник. – Текст : непосредственный // Литье и металлургия. – 2011. – № 4 (63). – С. 23–30.
18. Rundman, K. B. Metal casting: referenc Book for MY4130 / K. B. Rundman ; Department of Materials Science and Engineering Michigan Technological University. – Michigan, 2015. – 154 p. – Текст : непосредственный.
19. Evaluation of burn value on the surface of iron castings / I. E. Illarionov, A. S. Kaftannikov, F. A. Nuraliev, T. R. Gilmanshina. – Текст : непосредственный // Chernye Metally. – 2018. – № 8. – Pp. 23–28.
20. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review / Q. Tan, A. Atrens, N. Mo, M.-X. Zhang. – Текст : непосредственный // Corrosion Science. – 2016. – Vol. 112. – Pp. 734–759.