ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1974

Seria: Hutnictwo z. 5 Nr kol. 416

Adam Gierek, Stanisław Pawłowski, Jerzy Gierek,
Bolesław Formanek, Grzegorz Puoka, Janusz Gajda,
Krystian Stenoel, Eugeniusz Piesiur. Leszek Mazur,
Władysław Ciohoński, Aleksander Smoliński

Instytut Inżynierii Materiałowej

FOSFORANY W PRODUKCJI TWORZYW O NOWYCH WŁASNOŚCIACH

Streszczenie. W pracy przedstawiono fizyko-chemiczne podstawy wiązania spoiw fosforanowych, złożonych z jednozasadowych fosforanów metalu dwu-, trój- i czterowartościowych, koncentrując badania głównie na spoiwie fosforanowym złożonym z $Al(H_2PO_4)_3$ i $Cr(H_2PO_4)_3$. Zajmowano się zastosowaniem tych spoiw w odlewnictwie, ceramice ogniotrwałej, ochronie metali przed korozją a także ochronie drewna i materiałów drewnopochodnych przed działaniem ognia. Wykorzystując odpadowe wióry i trociny z drewna otrzymano przy użyciu spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego pełnowartościowe nowe tworzywo na modele odlewnicze. To samo spoiwo zastosowano do wytwarzania różnego rodzaju form odlewniczych na bazie piasku kwarcowego i cyrkonowego. Formy te zapewniają odlewom wysoką jakość i gładkość powierzchni. Spoiwo fosforanowe glinowo-chromowe zastosowane do powłok antykorozyjnych na stal, przyniosło znaczne zwiększenie jej odporności na agresywne działanie solanek kopalnianych. Podobne powłoki na drewno i materiały drewnopochodne zapewniają im trudną zapalność. Stwierdzono również dużą przydatność spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego do wytwarzania niewypalanych wyrobów ogniotrwałych na bazie grafitu i węglika krzemu a także do impregnacji tych materiałów celem zmniejszenia ich utlenialności.

1. Wstęp

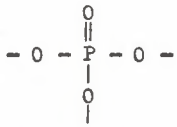
Skłonność do polikondensacji i tworzenia spolimeryzowanych struktur - to przyczyny tego, że szereg fosforanów posiada własności wiążące. Substancje te spełniają rolę spoiw i odgrywają w rozwoju nowoczesnej techniki dużą rolę. Pomimo, że od dawna były znane i wykorzystywane w preparatyce cementów dentystycznych wiążące własności fosforanu cynku, to wzrost zainteresowania spoiwami fosforanowymi i właściwy ich rozwój oraz szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach techniki notuje się dopiero po roku 1950.

Intensywne badania, prowadzone szczególnie w ZSRR i USA [1, 2, 3, 4] doprowadziły do lepszego poznania własności tych spoiw zwłaszcza mechanizmu ich wiązania oraz zachowania się w różnych warunkach technologicznych. Zastosowanie spoiw fosforanowych w ceramice ogniotrwałej, a szczególnie fosforanu glinu $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$, znalazło swoje odbicie również w pracach naukowych prowadzonych w Kraju w latach 1958-1966 [5, 6].

Największe znaczenie w technice mają spoiwa fosforanowe na bazie fosforanów glinu, chromu, żelaza, miedzi, cynku, tytanu, magnezu i cyrkonu.

Silnie wiążące własności wykazują głównie kwaśne fosforany jednozasadowe. Wiązanie spoiw fosforanowych polega na ich neutralizacji i tworzeniu się fosforanów dwu- i trójzasadowych, jak również na polikondensacji i polimeryzacji tych połączeń. Spoiwa fosforanowe zachowują się bowiem w wielu przypadkach tak jak znane polimery organiczne. W odróżnieniu od nich są jednak nie tylko niepalne, lecz żaroodporne a często nawet wysoko ogniotrwałe. Dlatego też znajdują szerokie zastosowanie w technologii zabezpieczania łatwo palnych materiałów z drewna i drewnopochodnych przed niszczącym działaniem ognia, jak również w ceramice ogniotrwałej.

Podstawowym elementem w budowie spolimeryzowanych struktur fosforanowych są tetraedry $[PO_4]^{3-}$:



Fosforany tworzą struktury łańcuchowe lub pierścieniowe. Skłonność do tworzenia się tych struktur zależy od promienia jonowego kationu. Średniej wielkości promieniom jądrowym, jak np. w przypadku kationów Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, czy Na^{1+}, towarzyszy powstawanie struktur pierścieniowych. Natomiast kationy o małych promieniach jonowych jak np. Al^{3+}, Cr^{3+}, Be^{2+} czy K^{1+} są powodem tworzenia się struktur łańcuchowych.

Wielkość promienia jonowego kationu, a także wielkość potencjału jonowego, decydują o sile wiązania oraz warunkach, w jakich następuje twardnienie spoiw fosforanowych. Wielkość promieni jonowych, potencjałów jonowych oraz charakterystykę wiązania niektórych spoiw fosforanowych w zależności od rodzaju kationu zawartego w spoiwie, podano w tabl. 1.

Siła wiązania, a co za tym idzie własności mechaniczne spoiw fosforanowych po stwardnieniu ulegają wzrostowi wraz ze spadkiem promienia jonowego kationu oraz spadkowi wraz z jego wzrostem. Obecność kationów o dużych promieniach jonowych, jak np. Ba^{2+}, Sr^{2+} lub Ca^{2+}, bardzo znacznie obniża własności wiążące, natomiast kationy o małych promieniach jonowych jak np. Al^{3+}, Mg^{2+} czy Zn^{2+} wyraźnie zwiększają siłę wiązania spoiw fosforanowych. W praktyce najlepszymi własnościami mechanicznymi odznaczają się materiały wiązane spoiwami fosforanowymi na bazie $Al(H_2PO_4)_3$, $Cr(H_2PO_4)_3$, $Mg(H_2PO_4)_2$, $Ti_3(H_2PO_4)_4$, $Zn(H_2PO_4)_2$ i $Cu(H_2PO_4)_2$.

Szereg fosforanów posiada wysoką temperaturę topnienia (tabl. 2), stąd też odgrywają one dużą rolę jako materiały do stosowania w wysokich temperaturach. Niektóre z nich ulegają w wysokich temperaturach rozkładowi na tlenek metalu i P_2O_5. Tak np. początek rozkładu ortofosforanu glinu ma miejsce w zakresie temperatur 1300-1500°C [4].

Tablica 1

Charakterystyka wiązania spoiw fosforanowych zależnie od rodzaju kationu, wchodzącego w skład spoiwa

Kation	Promień jonowy Å	Potencjał jonowy e/Å	Charakterystyka wiązania spoiw fosforanowych
Ba^{2+}	1,34	1,49	Bardzo szybkie wiązanie i twardnienie w temperaturze pokojowej
Sr^{2+}	1,18	1,70	
Ca^{2+}	1,01	1,98	
Cd^{2+}	0,97	2,06	Bardzo szybkie wiązanie i twardnienie w temperaturze pokojowej opóźnia dezaktywacja tlenków przez ich prażenie w temperaturze 1100–1200°C
Zn^{2+}	0,69	2,90	
Mg^{2+}	0,65	3,08	
Fe^{2+}	0,74	2,70	Powolne wiązanie i twardnienie w temperaturze pokojowej. Podgrzewanie przyspiesza proces wiązania.
Cu^{2+}	0,72	2,77	
Ni^{2+}	0,69	2,89	
Cr^{3+}	0,63	4,76	Wiązanie i twardnienie wyłącznie po podgrzaniu do temperatury 100–300°C.
Zr^{4+}	0,79	5,06	
Ti^{4+}	0,68	5,88	
Al^{3+}	0,51	5,88	

Tablica 2

Niektóre wysokoogniotrwałe fosforany i temperatury ich topnienia

Fosforan	Temperatura topienia °C
$4\ CaO \cdot P_2O_5$	1710
$3\ CaO \cdot P_2O_5$	1810
$4\ CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$	powyżej 1900
$7\ CaO \cdot 2\ SiO_2 \cdot P_2O_5$	powyżej 1900
$Al_2O_3 \cdot P_2O_5$	powyżej 2000
$Cr_2O_3 \cdot P_2O_5$	powyżej 2200
$3\ ZrO_2 \cdot 2\ P_2O_5$	powyżej 2600

Ponieważ fosforany jednozasadowe rozpuszczają się w wodzie, nie są one odporne na działanie wilgoci. Dopiero ich neutralizacja do połączeń dwu- i trójzasadowych, a często w praktyce dopiero odpędzenie w temperaturach powyżej 350°C nadmiaru P_2O_5 nadaje im cechy pełnej odporności na działanie wilgoci. Spoiwa fosforanowe rozpuszczają się także m.in. w H_2SO_4, HCl HNO_3, $C_2H_2O_4$, $C_6H_8O_7$, KOH i NaOH.

Bardzo istotną cechą spoiw fosforanowych, która odgrywa dużą rolę w tworzeniu antykorozyjnych i ognioodpornych powłok, jest ich znaczna adhezja do metali. Najlepszą przyczepność do stali i aluminium wykazują powłoki na bazie fosforanów magnezu i glinu, a do żeliwa - na bazie fosforanów miedzi, tytanu i żelaza. Przyczepność tych powłok mierzona wytrzymałością na rozciąganie wynosi w temperaturze pokojowej od 40 do 90 kG/cm^2, a w temperaturach 400-600°C około 30 kG/cm^2.

Struktury fosforanów trójzasadowych, powstających po całkowitej neutralizacji spoiw fosforanowych,wykazują bardzo duże podobieństwo do struktur krzemianowych. Wynika to z zasadniczego podobieństwa tetraedrów $[PO_4]^{3-}$ i $[SiO_4]^{4-}$, analogicznych wiązań P - O - P i Si - O - Si, a także z bardzo zbliżonych promieni jonowych P^{5+}(0,34Å) i Si^{4+}(0,39Å). Tego rodzaju podobieństwo struktur sprawia, że szereg takich fosforanów, jak np. $AlPO_4$, $FePO_4$, BPO_4, $MnPO_4$ i inne, stanowią połączenia izomorficzne z SiO_2. Struktury tych fosforanów występują w odmianach polimorficznych, również bardzo zbliżonych do SiO_2.

Spoiwa fosforanowe już dotychczas znalazły i w dalszym ciągu znajdują coraz to więcej praktycznych zastosowań. Szerokie zainteresowanie nimi wynika z przedstawionych cech a szczególnie z własności wiążących, przy równoczesnej niepalności i odporności na wysokie temperatury, a także znacznej adhezji do metali. Spoiwa fosforanowe stosuje się m.in. w technologii materiałów ogniotrwałych i budowlanych, w ceramice technicznej, odlewnictwie, w technologii wytwarzania antykorozyjnych i żaroodpornych powłok na metalach, w technologiach wytwarzania trudno zapalnych materiałów z drewna i drewnopochodnych, wytwarzania izolacji ogniotrwałej i cieplnej dla budownictwa, wytwarzania warstw ablacyjnych na czołowych częściach pocisków i pojazdów rakietowych i w wielu innych dziedzinach nowoczesnej techniki. Spoiwa te dzięki swoim specyficznym własnościom stanowią bardzo istotny element w wytwarzaniu nowych tworzyw.

W niniejszej publikacji przedstawiono wstępne wyniki niektórych prac prowadzonych na ten temat w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. Są to głównie badania na temat zastosowania spoiw fosforanowych do wytwarzania form i modeli odlewniczych, ognioodpornych powłok ochronnych na wyroby z drewna i drewnopochodnych, antykorozyjnych powłok na metale, a także do wytwarzania niektórych nowych materiałów ogniotrwałych.

2. Zastosowanie glinowo-chromowego spoiwa fosforanowego w odlewnictwie

2.1. Modele odlewnicze

Produkcja modeli odlewniczych oparta jest głównie na drewnie, podczas obróbki którego powstają wióry i trociny, które pozostają w modelarni jako bezużyteczny odpad. Zastosowanie odpadowych trocin i wiórów do produkcji niektórych typów modeli odlewniczych oraz do produkcji modeli układów wlewowych i modeli nadlewów przyczyniłoby się do pełnego wykorzystania deficytowego drewna w odlewniach.

W celu określenia przydatności wiórów i trocin do produkcji modeli przeprowadzono badania nad tworzywem powstałym z kompozycji wiórów i trocin ze spoiwem w postaci fosforanu chromowo-glinowego oraz wypełniacza nieorganicznego. Badania te miały na celu określenie najkorzystniejszego składu kompozycji dla otrzymania modeli o jak najlepszych własnościach wytrzymałościowych i technologicznych.

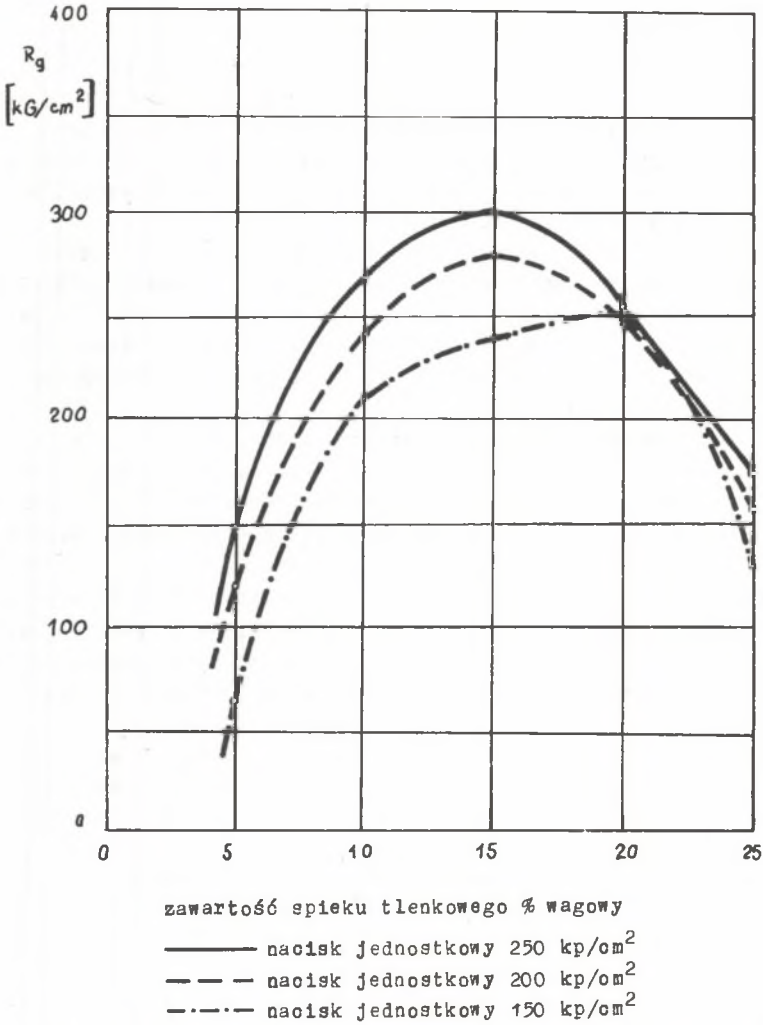
Do badań wytypowano wypełniacz nieorganiczny w postaci ceramicznego spieku tlenkowego, stanowiącego mieszaninę Al_2O_3, TiO_2 i FeO, a także TiO_2. Określając wpływ ich zawartości w spoiwie na wytrzymałość na zginanie, najlepsze wyniki uzyskano przy 15% wagowych spieku tlenkowego w stosunku do ilości spoiwa fosforanowego (rys. 1). Zależności te określono dla trzech rodzajów nacisków. Zależność wytrzymałości na zginanie od zawartości spoiwa z optymalnym dodatkiem wypełniacza przedstawiono na rys. 2. Jak widać z rysunku najkorzystniejsze własności wytrzymałościowe osiągnięto przy 30 ÷36% wagowych spoiwa fosforanowego. Wyższe własności mechaniczne osiągano z wypełniaczem w postaci czystego TiO_2 (rys. 3).

Przeprowadzono również pomiary twardości udarowej, która określa odporność materiałów na uderzenia podczas formowania. Twardość udarową oznacza się wielkością odcisku, jaki pozostawia na powierzchni materiału kulka stalowa o średnicy 25,4 mm, spadająca z wysokości 5000 mm. Na podstawie wyników pomiarów twardości udarowej (tabl. 3) można stwierdzić, że najlepszą odporność udarową uzyskano również przy 30-36% spoiwa fosforanowego w stosunku do ilości wiórów.

Utwardzenie kompozycji wiórów drewnianych spoiwem fosforanowym jest wynikiem reakcji spoiwa z wypełniaczem nieorganicznym. Otrzymane odpraski po przecięciu na pile mechanicznej charakteryzowały się dużą jednorodnością w całym przekroju, co w dużej mierze zależne jest od rodzaju wiórów ilości spoiwa oraz wielkości nacisku.

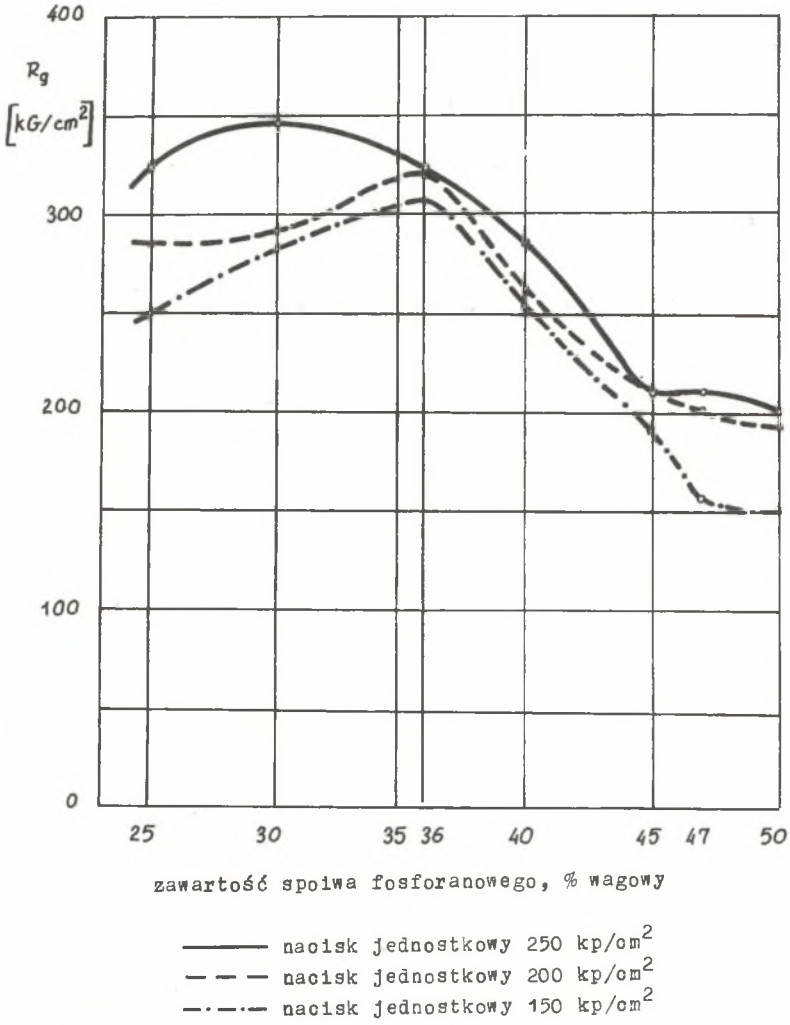
Na rys. 4 przedstawiono przykłady modeli odlewniczych wykonanych na spoiwie fosforanowym. Model "a" wykonano przez wytoczenie na tokarce, a model "b" przez wycięcie na pile mechanicznej. Obydwa modele poddano obróbce wykańczającej i malowaniu.

W trakcie badań technologicznych stwierdzono, że odpraski te można łatwo łączyć gwoździami, sklejać klejem stolarskim, obrabiać na dowolnych maszynach do obróbki drewna, jak również pokrywać lakierami ochronnymi,



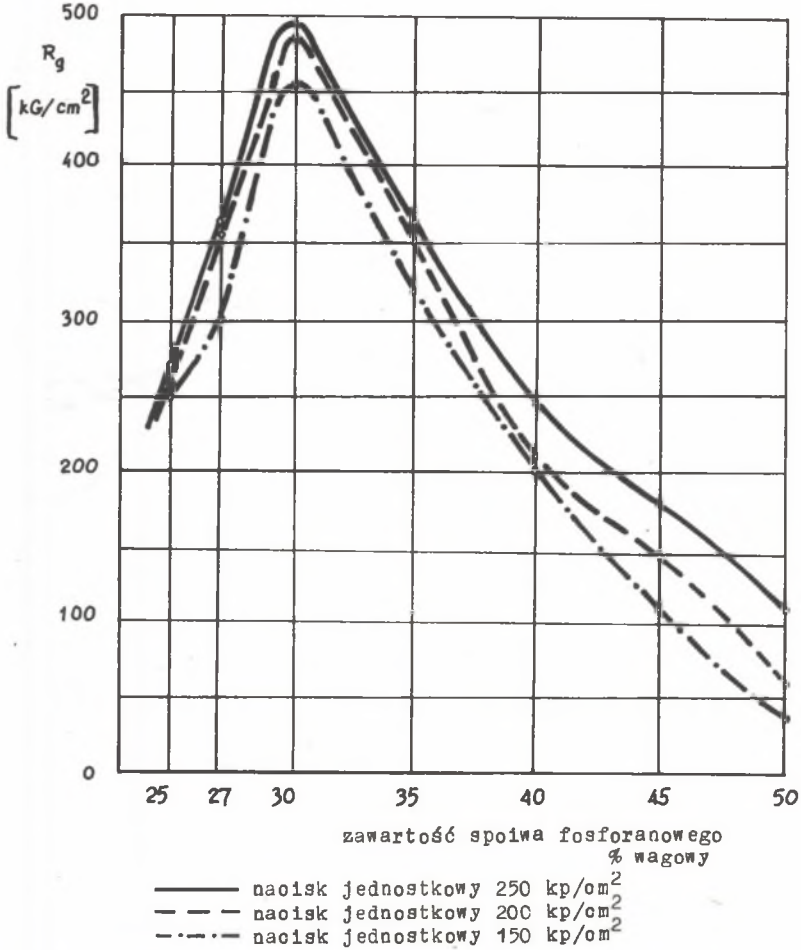
Rys. 1. Wytrzymałość na zginanie modeli odlewniczych, wykonanych z wiór i trocin drewnianych wiązanych spoiwem fosforanowym zależnie od dodatku spieku tlenkowego jako nieorganicznego wypełniacza

zabezpieczającymi przed wilgocią. To nowe drewnopochodne tworzywo charakteryzuje się zwiększoną odpornością na zapalanie. Przeprowadzono również próby nad możliwością wytwarzania z tego tworzywa modeli wlewu głównego układu wlewowego. Podczas wstępnych badań stwierdzono, że model rozwarstwiał się na powierzchniach bocznych. Rozwarstwianie to związane jest ze sprężystością trocin i wiórów.



Rys. 2. Wytrzymałość na zginanie modeli odlewniczych wykonanych z wiór i trocin drewnianych zależnie do zawartości spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego z dodatkiem 15% spieku tlenkowego

Wadę tę całkowicie wyeliminowano przez zastosowanie prasowania na gorąco w temperaturze około 50°C. W tych warunkach następowało szybkie wiązanie spoiwa z nieorganicznym wypełniaczem, sklejenie wiór i wyeliminowanie ich sprężystości. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że jest możliwe wytwarzanie modeli odlewniczych na bazie wiórów i trocin drewnianych z zastosowaniem spoiwa fosforanowego glinowo-chromowe-



Rys. 3. Wytrzymałość na zginanie modeli odlewniczych wykonanych z wiór i trocin drewnianych zależnie od zawartości spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego z dodatkiem 15% czystego TiO_2

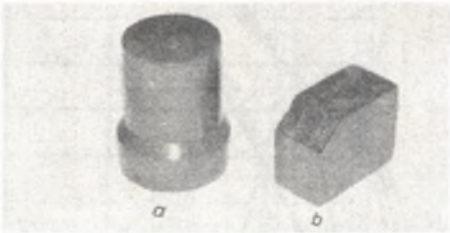
go, utwardzonego nieorganicznym wypełniaczem w postaci ceramicznego spieku tlenkowego na bazie Al_2O_3, TiO_2 i FeO.

Ważnym warunkiem poprawnego formowania modeli jest stosowanie prasowania na gorąco i nacisków powyżej 200 kG/cm^2.

Tablica 3

Twardość udarowa w zależności od ilości spoiwa fosforanowego przy zawartości spieku tlenkowego 15%. Nacisk jednostkowy 250 kp/cm^2

% zawartości spoiwa fosforanowego wraz z spiekiem tlenkowym	Średnica czaszy odcisku ø mm			
	Nr próby			wynik śr.
	1	2	3	
25	6,1	7,0	8,0	7,0
30	5,5	6,0	6,5	6,0
36	6,0	7,0	6,5	6,5
40	8,0	9,0	7,0	8,0
45	9,0	10,0	9,5	9,5
47	9,5	9,5	10,0	9,6



Rys. 4. Wzory modeli odlewniczych, wykonanych z mieszaniny wiór i trocin drewnianych, wiązanych spoiwem fosforanowym
(a – model toczony, b – model wycinany)

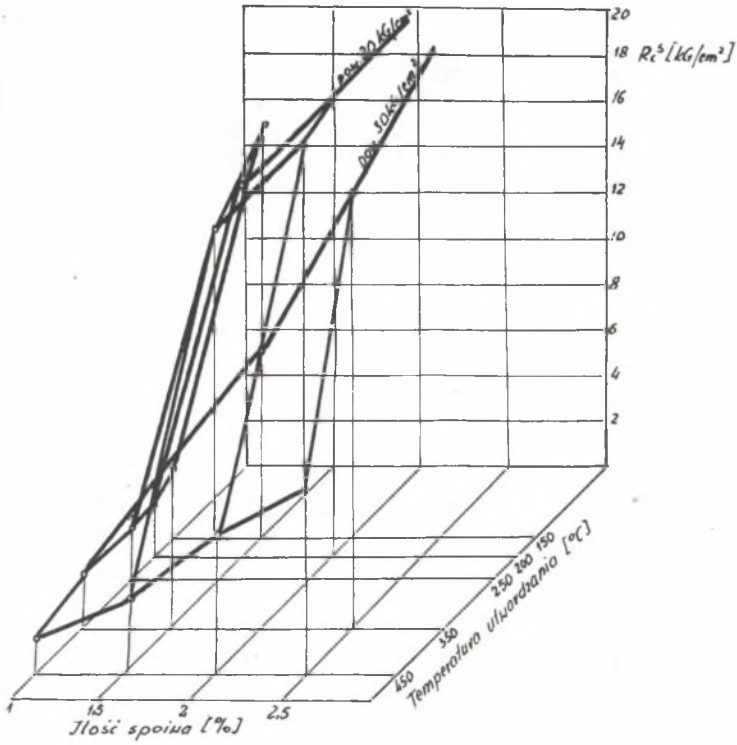
2.2. Formy i rdzenie odlewnicze

Spoiwa fosforanowe nie znajdowały jak dotąd szerszego zastosowania do wytwarzania form odlewniczych. W literaturze krajowej jedynie H. Gumienny opublikował komunikat [7] o wynikach doświadczeń nad zastosowaniem fosforanu amonowego i sodowego do wykonywania form odlewniczych. W USA natomiast opatentowano [8] zastosowanie kwaśnego fosforanu glinu do wytwarzania termoutwardzalnych mas formierskich. Istnieje również patent japoński [9], podający skład ciekłej masy samoutwardzalnej, w której spoiwem wiążącym jest fosforan glinu a dodatkiem utwardzającym sproszkowany Al. Literatura radziecka [10] również podaje informacje o fosforanach glinu jako spoiwach wiążących stosowanych w masach formierskich.

Z grupy spoiw fosforanowych najlepszymi własnościami wiążącymi charakteryzują się fosforany glinowo-chromowe, zachowujące swe własności przy dłuższym okresie ich przechowywania. W Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej przeprowadzono próby nad zastosowaniem tych spoiw do wykonywania form i rdzeni odlewniczych. Zachęcające rezultaty wstę-

pnych prób przyczyniły się do szerszego rozwinięcia systematycznych badań nad ustaleniem optymalnych parametrów utwardzania mas formierskich z różnymi wypełniaczami ceramicznymi. Do badań zastosowano piasek kwarcowy 1K-70/100/140-I90 1350 o okrągłych ziarnach, których średnica wahała się w granicach 0,16-0,32 mm, piasek cyrkonowy australijski i mulit syntetyczny angielski o granulacji 0-0,152 mm. Zgodnie z przyjętą klasyfikacją fosforan glinowo-chromowy jest ciekłym higroskopijnym spoiwem nieorganicznym I klasy, wiążącym chemicznie przy dostarczeniu ciepła z zewnątrz. Ze względu na swój kwaśny charakter łatwo reaguje z tlenkami bardziej zasadowymi aniżeli Al_2O_3 i Cr_2O_3.

W badaniach stosowano modyfikację spoiwa fosforanowego za pomocą MgO i ZnO jako tlenków przyspieszających wiązanie i zwiększających siłę wiązania.

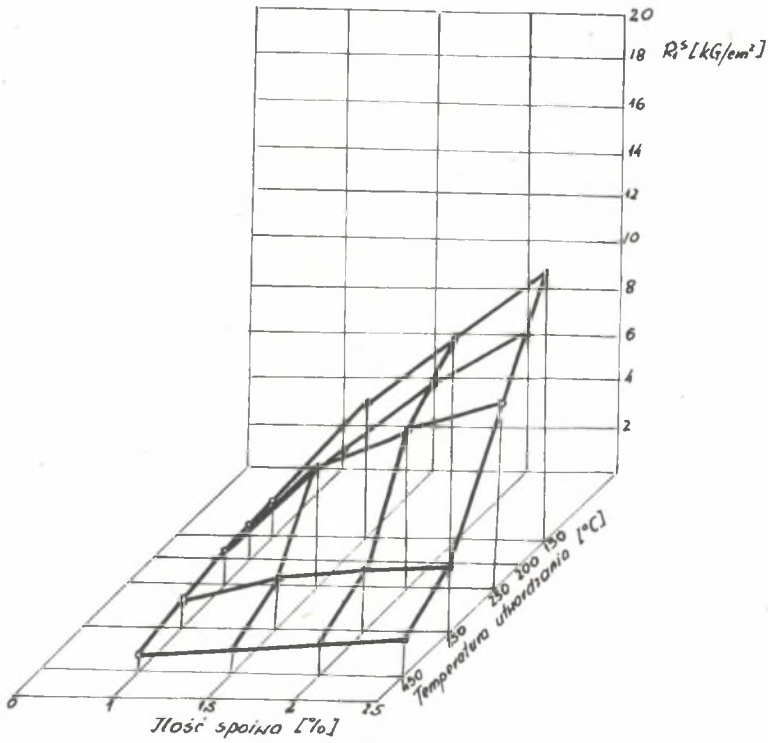


Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie mas formierskich na bazie piasku kwarcowego zależnie od ilości spoiwa i temperatury utwardzania

Badania własności wiążących przeprowadzono na znormalizowanych kształtkach przy użyciu maszyny typu LRu. Parametry prób były następujące: temperatura utwardzania 150, 250, 350 i 650°C, czas utwardzania 20, 30, 40 i

60 min, natomiast zawartość spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego zmieniała się w granicach 1,0 do 2,5%.

Na rysunku 5 przedstawiono zmianę wytrzymałości na ściskanie syntetycznych mas formierskich na piasku kwarcowym w zależności od zawartości spoiwa fosforanowego i temperatury utwardzania przy stałym czasie utwardzania równym 20 minut.

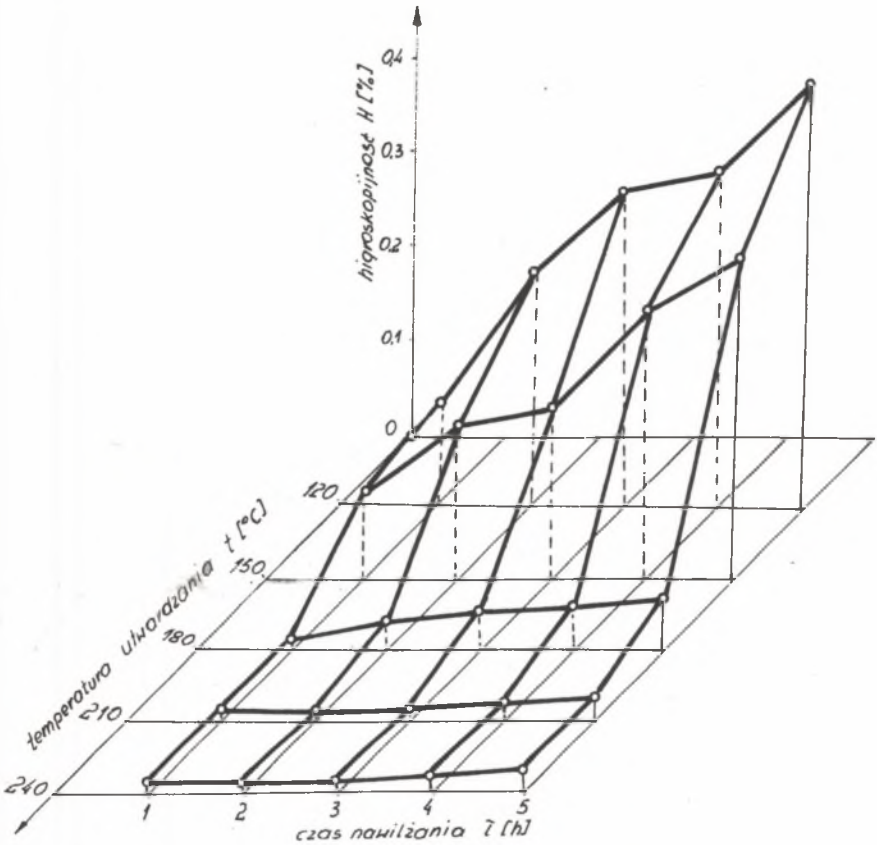


Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie mas formierskich na bazie piasku kwarcowego zależnie od ilości spoiwa i temperatury utwardzania

Na rysunku 6 przedstawiono zmianę wytrzymałości na ścinanie, przy takich samych parametrach jak na rys. 5. Jak widać z rysunków, po przekroczeniu temperatury 250°, wytrzymałości te wyraźnie spadają. Podobne wyniki uzyskano dla mas na piasku cyrkowym i mulicie. Ze względu na obniżanie się własności po przekroczeniu temperatury 250°, postanowiono dokładniej przebadać zakres temperatur od 120-240°C. Badania wykazały, że najwyższe własności wytrzymałościowe mas na bazie piasku kwarcowego, wiązanego spoiwem fosforanowym glinowo-chromowym, uzyskano w temperaturze 170-180°C.

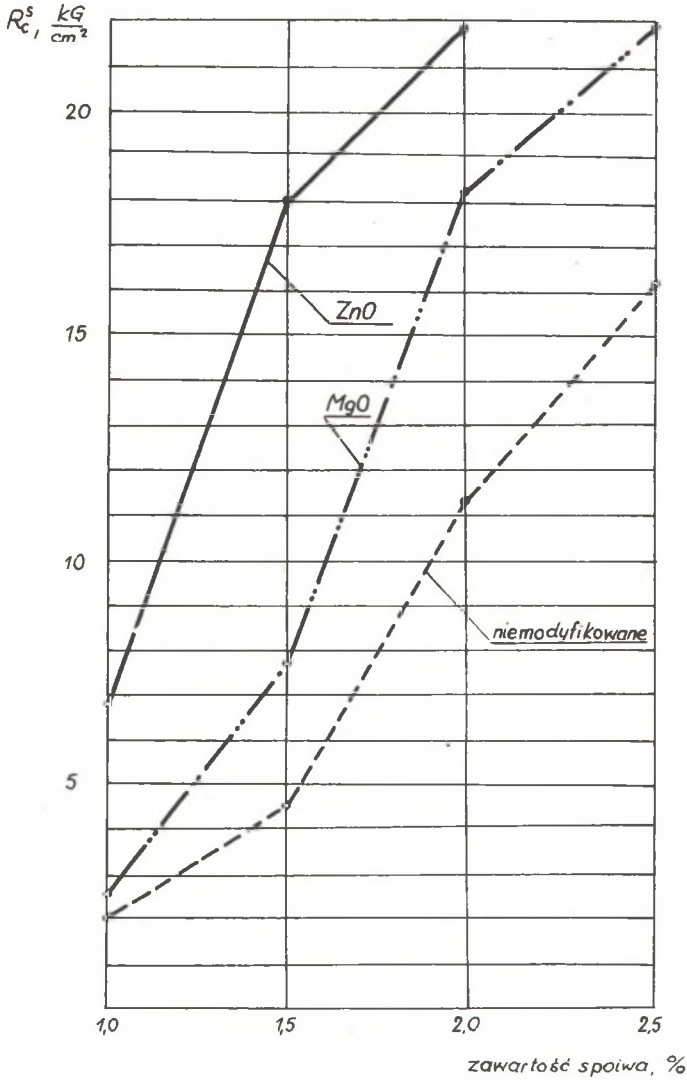
Własności higroskopijne spoiwa fosforanowego oznaczono na aparacie Z. Wertza zgodnie z normą BN-66/6024-16, a wyniki badań przedstawiono na ry-

sunku 7. Wykres na tym rysunku wskazuje, że po utwardzeniu w temperaturach do 150°C obserwuje się znaczną skłonność do pochłaniania wilgoci, która maleje w miarę wzrostu temperatury utwardzania. W temperaturze 180°C zdolność ta osiąga już bardzo niskie wartości.



Rys. 7. Higroskopijność mas formierskich na bazie piasku kwarcowego zależnie od czasu i temperatury utwardzania

Uwzględniając wyniki badań własności wytrzymałościowych i higroskopijności należy stwierdzić, że optymalna temperatura utwardzania syntetycznych mas formierskich, wiązanych fosforanem glinowo-chromowym, waha się w granicach 180-200°C. Dodatek tlenków ZnO i MgO powodował obniżenie temperatury utwardzania, zwiększał odporność na działanie wilgoci oraz zwiększał wytrzymałość na ściskanie mas formierskich (rys. 8).



Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie mas formierskich, wiązanych spoiwem fosforanowym glinowo-chromowym, modyfikowanym tlenkami MgO i ZnO

Efekty stosowania dodatku ZnO uwidoczniono również na rys. 9. Przedstawiono na nim przełomy próbek z masy na osnowie piasku cyrkonowego, wiązanego fosforanem glinowo-chromowym niemodyfikowanym i modyfikowanym za pomocą ZnO. Widoczne są ziarna piasku otoczone spoiwem, tworzącym wiązania szyjkowe, a także miejsca ścięcia tych wiązań pomiędzy poszczególnymi ziarnami wypełniacza. W przypadku spoiwa modyfikowanego widoczny jest

a) b) c)

Rys. 9. Obraz wiązania ziarn piasku cyrkonowego w masach formierskich za pomocą spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego:

a - międzyziarnowe wiązania szyjkowe (x 300), b - przełom wiązania szyjkowego na spoiwie niemodyfikowanym, widoczne pory osłabiające siłę wiązania (x 1000), c - przełom wiązania szyjkowego na spoiwie modyfikowanym za pomocą ZnO, widoczny nieporowaty przełom (x 3000), Elektronowy mikroskop skaningowy

zwarty przełom szyjki na całym przekroju oraz zupełny brak porów, które występują w przypadku spoiwa niemodyfikowanego. Występowanie porów w wiązaniu osłabia jego własności mechaniczne. Jedną z najważniejszych własności technologicznych masy formierskiej i rdzeniowej jest jej przepuszczalność. Z przebadanych mas najwyższą przepuszczalnością charakteryzowały się na piasku kwarcowym - do 280 $cm^4/G.min$, natomiast najniższą - masy na piasku cyrkonowym - około 70 $cm^4/G.min$. Stwierdzono przy tym występowanie znanych zależności, tj. spadku przepuszczalności wraz ze wzrostem zawartości spoiwa i zmniejszeniem wielkości ziarn wypełniaczy.

Masy o charakterze kwaśnym mają na ogół większą przyczepność do odlewu [11]. Przebadane masy na spoiwie fosforanowym glinowo-chromowym mają pH w granicach 1,5 ÷ 4,5 i mimo że są kwaśne nie wykazały w przypadku form na odlewy żeliwne i rdzeni do odlewów aluminiowych nadmiernego przywierania. Wykazały natomiast bardzo dobre odwzorowanie powierzchni i bardzo dobrą wybijalność. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że bardzo dobre własności wiążące, dobra ognioodporność, niska temperatura utwardzania, wysoka przepuszczalność, możliwość stosowania dotychczasowych urządzeń przeróbczych, mała ilość składników masy, możliwość jej regeneracji, jak również brak jakichkolwiek wydzieleń toksycznych w czasie procesu utwardzania stanowią cechy stwarzające możliwość szerokiego zastosowania spoiw fosforanowych do wykonywania form i rdzeni odlewniczych.

Poza formami odlewniczymi do jednorazowego użycia, które po wybiciu odlewu zostają zniszczone, stosowane są również formy, przeznaczone do wielokrotnego użycia, o ile oczywiście kształt odlewu pozwala na wyjęcie go bez uszkodzenia formy. Ten rodzaj form tzw. półtrwałych musi się charakteryzować dużą wytrzymałością mechaniczną. Po wstępnych próbach wytypowano na tego rodzaju formy silnie reaktywny w stosunku do spoiwa fosforanowego ogniotrwały materiał ceramiczny w postaci spieku tlenkowego, zawierającego około 63% Al_2O_3, 20% TiO, 3% Cr_2O_3 oraz 12% MgO + CaO.

Spiek ten odznaczał się ogniotrwałością zwykłą 1770 °C, dużą twardością (8 stopni w skali Mohsa) oraz dobrą stabilnością w wysokich temperaturach. Do wytwarzania próbnych form zastosowano spiek ceramiczny w postaci kruszywa o dobranym doświadczalnie optymalnym uziarnieniu 0,088 do 1,5 mm, składającym się z około 20% ziarn o średnicy 0,088 do 0,2 mm, 50% ziarn o średnicy 0,2 do 0,5 mm i 30% ziarn o średnicy 0,5 do 1,5 mm. Jako spoiwo wiążące stosowano fosforan glinowo-chromowy. Celem ustalenia optymalnych warunków wytwarzania form przeprowadzono badania wpływu ilości spoiwa fosforanowego oraz jednostkowego nacisku formowania na wytrzymałość na ściskanie mas formierskich, wygrzewanych w temperaturze około 150 °C. Wyniki badań podano w tablicy 4. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że dobre własności wytrzymałościowe zapewnia formom dodatek spoiwa w ilości 10% oraz ciśnienie prasowania około 500 kG/cm^2. Stosując te parametry, wykonano formy, w których odlewano wałki żeliwne o średnicy 50 i 60 mm i długości 600 mm. Formy wytrzymały 25 zalań bez widocznych

pęknięć. Odlewy posiadały gładką powierzchnię, chociaż nie stosowano tzw. ozernienia formy. Próby te wykazały, że zastosowanie do wytwarzania półtrwałych form odlewniczych ogniotrwałego spieku ceramicznego, składającego się głównie z mieszaniny aktywnych tlenków Al_2O_3, TiO_2, Cr_2O_3, MgO i CaO, oraz spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego dało pozytywne wyniki.

Tablica 4

Wpływ ilości spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego oraz stosowanych nacisków formowania na wytrzymałość na ściskanie półtrwałych form odlewniczych, wytwarzanych ze spieku ceramicznego na bazie Al_2O_3, TiO_2, Cr_2O_3, MgO i CaO

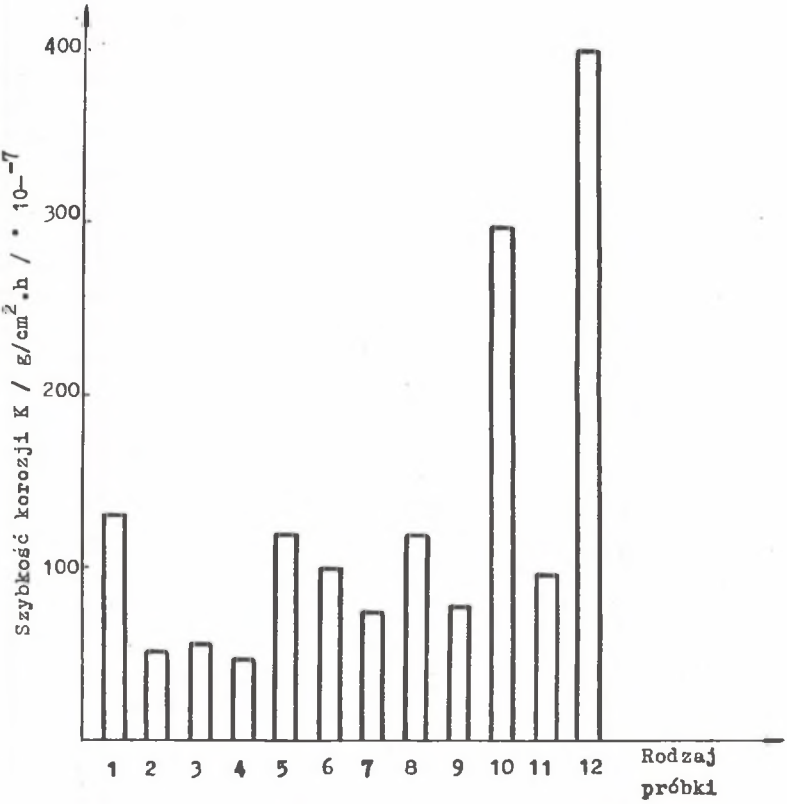
Ilość spoiwa % wag.		Wytrzymałość na ściskanie w KG/cm^2		
	Formowanie ręczne (nacisk poniżej 50 KG/cm^2	Formowanie mechaniczne		
		500 KG/cm^2	1000 KG/cm^2	1500 KG/cm^2
5,0	64	91	108	131
8,0	102	132	181	200
10,0	179	230	260	288
13,0	185	258	269	292
15,0	201	266	279	302

3. Zastosowanie spoiw fosforanowych do wytwarzania powłok ochronnych na metale i drewno

Wytwarzanie pokryć ochronnych na metalach jest jednym z najbardziej efektywnych sposobów zabezpieczenia ich powierzchni przed korozyjnym oddziaływaniem różnych środowisk. W grupie chemicznych metod obróbki powierzchniowej metali niepoślednią rolę odgrywa fosforanowanie. Jest to proces wytwarzania tzw. konwersyjnych pokryć, w którym w wyniku reakcji powierzchni metalu z roztworem kwasu fosforowego lub też jego soli powstaje nierozpuszczalna pasywna warstwa fosforanów. Warstwy te, o własnościach elektroizolacyjnych, dużej odporności korozyjnej i własnościach adhezyjnych, zostały wykorzystane w procesie wstępnego przygotowania powierzchni metalu przed nakładaniem właściwych powłok lakierniczych i emalii. Zauważono, że ww. proces w przypadku wyrobów staliwnych pokrytych warstwą rdzy można prowadzić bez uprzedniego odtłuszczania i trawienia powierzchni metalu stosując 30% roztwór H_3PO_4 zawierający 5-10% $Al(OH)_3$ [12].

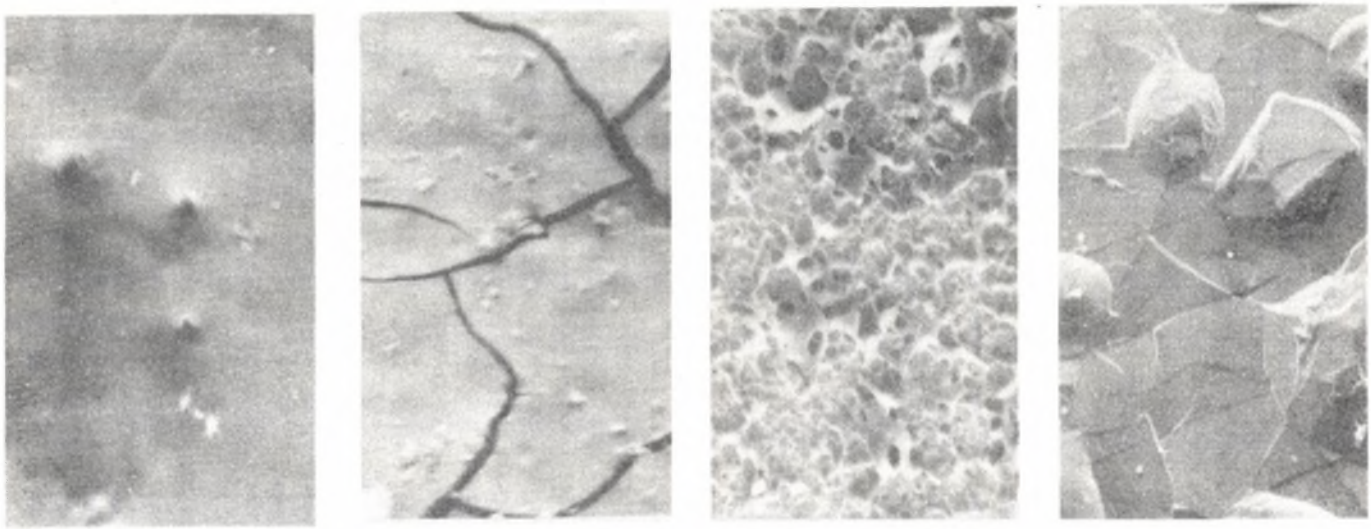
W wyniku reakcji kwaśnych fosforanów glinu z tlenkami żelaza powstaje tlenkowo-fosforanowa kompozycja, silnie związana z metalowym podłożem. W Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej prowadzono badania nad tymi pokryciami, wytwarzanymi poprzez zmieszanie tlenkowych wypełniaczy takich jak Al_2O_3, TiO_2 i innych ze spoiwem, będącym wodnym roztworem kwaśnych fosforanów glinu, chromu i wapnia lub ich mieszanin. Twarde pokrycia fosforanowe o silnej adhezji do metali, wysokiej ognioodporności i odporności korozyjnej w różnych środowiskach znalazły za granicą zastosowanie w przemyśle metalurgicznym, budowlanym, lotniczym i innych. W przemyśle metalurgicznym pokrycia na spoiwie glinowo-fosforanowym były wykorzystane dla ochrony tygli żeliwnych przed korozyjnym oddziaływaniem glinu i cynku. Dla zabezpieczenia przed utlenianiem wysokotemperaturowych elementów typu "Kanthal" stosowano pokrycie korundowe na spoiwie fosforanowo-glinowym, co w efekcie dziesięciokrotnie przedłużyło ich żywotność. Znane są również przypadki zastosowania kopozycji fosforanowych do klejenia metali, a także jako wysokotemperaturowych powłok ochronnych w samolotach ponaddźwiękowych. Ponieważ dane literaturowe [1, 2] na temat technologii wytwarzania ww. powłok są niepełne i najczęściej zastrzeżone patentami, stąd w badaniach własnych starano się określić podstawowe prawidłowości ich wytwarzania. Istnieje szereg sposobów nanoszenia powłok na wyroby metalowe, ale największe zastosowanie przemysłowe znalazła metoda wypalania gazowo-płomiennego, bądź też natryskiwania z tzw. gęstwy. W większości przypadków, dla określonego charakteru twardnienia powłoki,są one poddawane obróbce cieplnej w celu zwiększenia adhezji powłoki do podłoża, a także adhezji wzajemnej w powłoce. Próbne powłoki wytwarzano drogą namazywania i natryskiwania zestawów mieszanin spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego z neutralizatorami, bądź też kwaśnych fosforanów wapnia,cynku i magnezu w mieszaninie z tlenkami o dużej odporności korozyjnej jak Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, Cr_2O_3 i innych, zmieniając w każdym przypadku zawartość procentową spoiwa i neutralizującego wypełniacza, a także ich rodzaje. Własności wiążące spoiw modyfikowano dodatkowo tlenkami cynku, wapnia i magnezu, w wyniku czego otrzymano kompozycje fosforanowe o dużym stopniu neutralizacji, których pH wynosiło do 3,5. Temperaturę, czas i szybkość wygrzewania nałożonych powłok określano doświadczalnie. Badane powłoki zawierały 70 części wagowych spoiwa i 30 części wagowych wypełniacza. Po nałożeniu były wygrzewane 1,5 godz. w temp. 200°C. Określono niektóre własności użytkowe powłok, a przede wszystkim szczelność, odporność na zarysowanie i udary mechaniczne oraz odporność na korozję w solankach kopalnianych. Jako miarę szczelności powłok przyjęto ich odporność na działanie wrzącej wody przez okres 3 godzin. Przeprowadzone badania wykazały, że powłoki są szczelne, nierozpuszczalne w wodzie po wygrzaniu i odznaczają się dużą twardością, o czym wnioskowano na podstawie badań zarysowanych powierzchni pod mikroskopem steroskopowym typu BST-3.

Badania odporności korozyjnej powłok nałożonych na stal 18C2ACu przeprowadzono w urządzeniu rotacyjnym wypełnionym solanką kopalnianą o następującym składzie: 28 g/L NaCl, 0,44 g/L K_2SO_4, 0,2 g/L $NaHCO_3$ i 0,2 g/L $CaCl_2$ i 0,47 g/L $MgSO_4$. Czas badań w kąpieli solnej o temperaturze 30°C wynosił 96 godz. Kształt badanych próbek był prostokątny o wymiarach 70 x x 35 mm. Na rys. 10 przedstawiono wykresy szybkości korozji powłok w zależności od ich składu chemicznego. Z przedstawionego wykresu daje się zaobserwować wielokrotnie większą odporność niektórych powłok fosforanowych



Rys. 10. Szybkość korozji powłok fosforanowych w wyniku działania solanki kopalnianej

Składy powłok: 1. $Al(H_2PO_4)_3$+$Cr(H_2PO_4)_3$ + ZnO, 2. $Al(H_2PO_4)_3$+$Cr(H_2PO_4)_3$ + + ZnO i $Ca(H_2PO_4)_2$, 3. $Al(H_2PO_4)_3$+$Cr(H_2PO_4)_3$+CaO, $Zn(H_2PO_4)_2$ i $Ca(H_2PO_4)_2$ 4. $Al(H_2PO_4)_3$ + $Cr(H_2PO_4)_3$ + $Ca(H_2PO_4)_2$, 5. $Al(H_2PO_4)_3$+$Cr(H_2PO_4)_3$ + Zn i $Mg(H_2PO_4)_2$, 6. $Al(H_2PO_4)_3$+$Cr(H_2PO_4)_3$+Al_2O_3, TiO i CuO, 7. $Ca(H_2PO_4)_2$ + + Al_2O_3, TiO_2 i CuO, 8. H_3PO_4 + Al_2O_3, TiO_2 i CuO, 9. $Ca(H_2PO_4)_2$ + + $Zn(H_2PO_2)_2$ + Al_2O_3, TiO_2, CuO, 10. $Mg(H_2PO_4)_2$ + Al_2O_3, TiO_2 i CuO, 11. $Ca(H_2PO_4)$ + Al_2O_3, TiO_2 i CuO, 12. stal 18G2ACu bez powłoki



a) b) c) d)

Rys. 11. Przykłady struktur powłoki fosforanowej na bazie jednozasadowego fosforanu glinowo-chromowego z dodatkiem Al_2O_3, TiO_2 i CuO, nałożonej na stal 18G2ACu. Elektronowy mikroskop skaningowy (x 150);
a - struktura powłoki przy prawidłowo dobranych parametrach, b - spękania powłoki w wyniku dużych naprężeń termicznych, powstałych w czasie nagrzewania, c - zbieganie się powłoki w wyniku niewłaściwego stosunku wypełniacza do spoiwa, d - spękania powłoki i pęczerze powstałe przy nadmiernej szybkości nagrzewania w wyniku dehydratacji spoiwa oraz jego reakcji z metalicznym podłożem

w porównaniu z czystą stalą. Przykłady struktur badanych powłok przedstawiono na rysunku 11.

Obok badań powłok na metale przeprowadzono również próby zastosowania podobnych powłok na drewno i materiały drewnopochodne. Uzyskano pozytywne wyniki, stosując kombinacje spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego z wypełniaczem w postaci spieku tlenkowego na bazie Al_2O_3, TiO_2 i SiO_2, lub bezwodnych glinokrzemianów przy jednoczesnym zastosowaniu dodatków modyfikujących w postaci ZnO, FeO i CuO. Otrzymano powłoki twardniejące w temperaturze pokojowej jak również w temperaturze podwyższonej do około 150°C. Powłoki te zabezpieczały drewno przed zapaleniem się, przewyższając skutecznością działania wszystkie dotychczas znane środki na bazie rozpuszczalnych w wodzie fosforanów amonu i sodu, szkła wodnego, a także cementów portlandzkich lub glinowych.

Przeprowadzone badania miały w dużej mierze charakter rozpoznawczy. Uzyskane wyniki pozwalają jednak sądzić, że nieorganiczne pokrycia na bazie spoiwa fosforanowego glinowo-chromowego i różnego rodzaju neutralizujących wypełniaczy znajdą zastosowanie jako antykorozyjne powłoki na metale odporne na działanie agresywnych solanek kopalnianych, a także jako ogniochronne powłoki dla zabezpieczenia łatwo palnych wyrobów z drewna i materiałów drewnopochodnych.

4. Zastosowanie spoiw fosforanowych w ceramice ogniotrwałej

Stosowanie wiązania fosforanowego w ceramice ogniotrwałej zapoczątkowane zostało w kraju w roku 1958. Opracowano wówczas podstawy technologii wytwarzania niewypalanych wyrobów krzemionkowych, wytwarzając w nich międzyziarnowe wiązanie fosforanowe w postaci wysoko ogniotrwałego $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$ [13]. W następnych latach zastosowano wiązanie fosforanowe do wytwarzania różnego rodzaju mas ogniotrwałych, wielkowymiarowych bloków wysokoglinowych, wyrobów z elektrokorundu i wielu innych materiałów ogniotrwałych [14, 15, 16]. W ostatnich latach wykonano również szereg prac badawczych na ten temat w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. Szczególną uwagę poświęcono zastosowaniu spoiw fosforanowych do wytwarzania wyrobów ogniotrwałych, zawierających grafit. Wykorzystano tu przede wszystkim fakt, że spoiwa fosforanowe wiążą już w temperaturze pokojowej, a w najgorszym przypadku po podgrzaniu do około 400°C, tj. poniżej temperatur, w których następuje szybkie utlenianie i spalanie się węgla. Stwarza to możliwość uzyskania materiałów ogniotrwałych zawierających węgiel o dobrych własnościach mechanicznych bez konieczności wypalania ich w wysokiej temperaturze w zasypce koksowej. Na tej zasadzie opracowano we współpracy z Instytutem Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach nowy materiał ogniotrwały, zawierający około 30% C w postaci grafitu, około 15% SiC, 20 do 45% Al_2O_3 i 20 do 45% SiO_2. Materiał ten oparty jest na

bazie przywęglowego łupku ogniotrwałego, w którym węgiel drogą wstępnego prażenia w 1100°C bez dostępu powietrza uległ przemianie w grafit, przy jednoczesnym odpędzeniu wody chemicznie związanej.

Zgrafityzowany bezwodny łupek ogniotrwały w postaci ziarn 0 do 3 mm z dodatkiem węglika krzemu, reaktywnych neutralizatorów w postaci techn. $Al(OH)_3$ i Al_2O_3, a także plastyfikatora w postaci surowej gliny lub kaolinu, wiązany jest za pomocą fosforanów glinu i chromu.

Materiał ten odznacza się, po obróbce cieplnej w 400°C, następującymi własnościami:

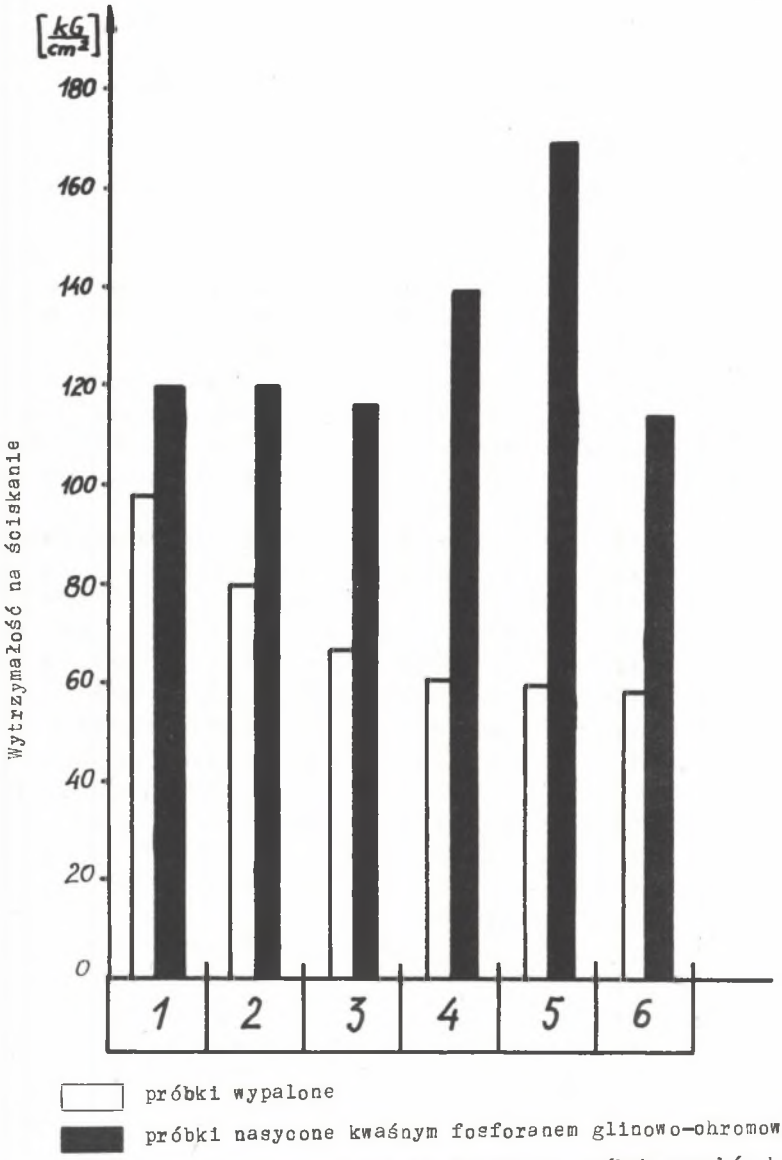
wytrzymałością na ściskanie	300 - 600 kG/cm^2
porowatością otwartą	12 - 18%
odpornością na wstrząsy cieplne	pow. 60 cykli wodnych
ogniotrwałością pod obciążeniem	pow. 1550°C
ogniotrwałością zwykłą	pow. 1770°C

Ponadto odznacza się on bardzo dobrą odpornością na korozyjne działanie żużli metalurgicznych, jest niezwilżalny przez metale oraz posiada dobre przewodnictwo cieplne. Ten nowy materiał ogniotrwały może być wytwarzany w postaci formowanych prostek, kształtek lub bloków, a także w postaci masy do ubijania. Jego własności stwarzają mu niezwykle sprzyjające warunki do stosowania w obmurzach wielkich pieców, kadziach stalowniczych i surówkowych oraz piecach do topienia metali nieżelaznych w tym szczególnie do topienia miedzi i jej stopów.

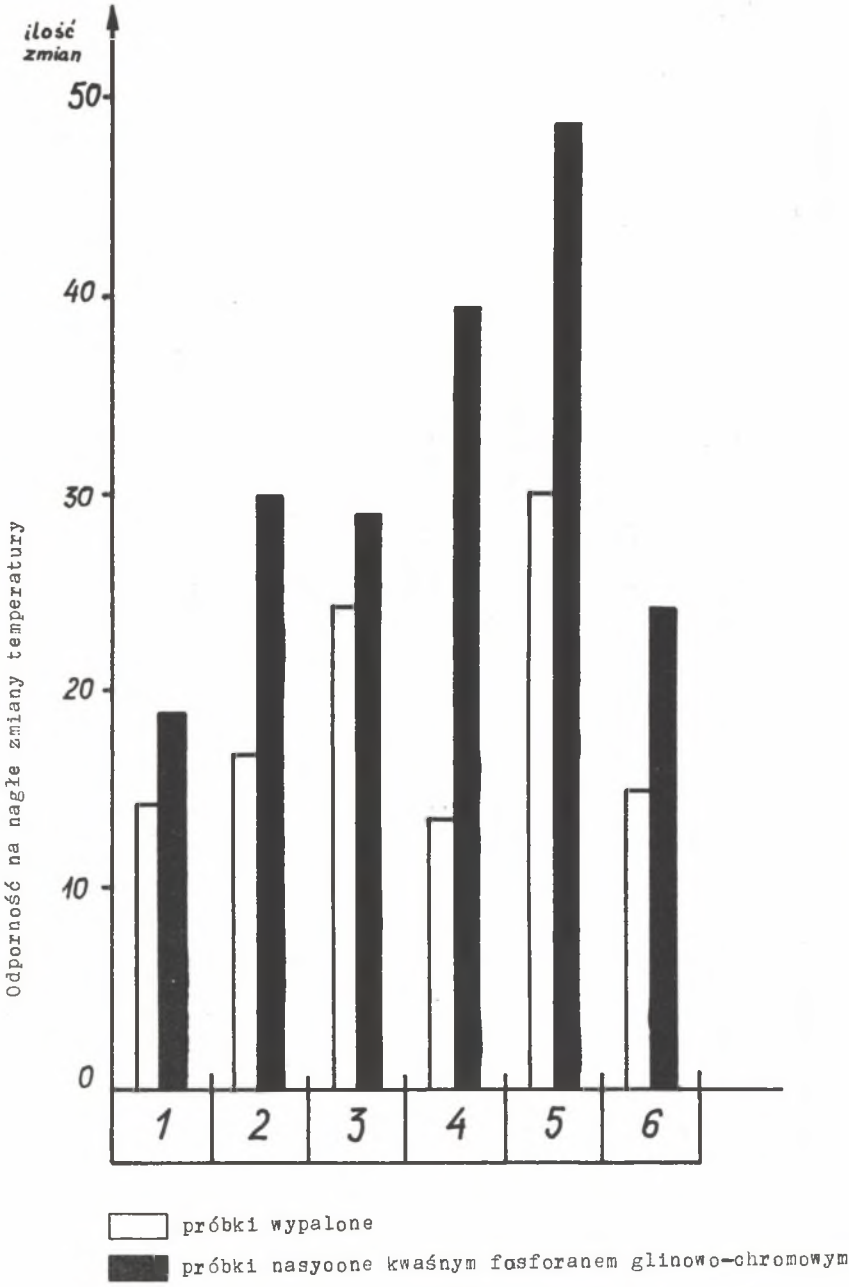
Materiały ogniotrwałe na bazie węglika krzemu i grafitu są szczególnie przydatne do stosowania w kontakcie z ciekłymi metalami a szczególnie w metalurgii aluminium, cynku i miedzi. Materiały te odznaczają się jednak stosunkowo niską wytrzymałością mechaniczną. Jak wykazały badania, ich wytrzymałość na ściskanie nie przekraczała 100 kG/cm^2. Celem podwyższenia wytrzymałości mechanicznej zastosowano technikę impregnacji tego materiału spoiwem fosforanowym w postaci fosforanu glinowo-chromowego. Wyniki badań tych materiałów, zawierających 20 do 30% wagowych grafitu, 60 do 70% wagowych węglika krzemu i 10% wagowych innych dodatków, przedstawiono na rysunku 12. Kapilarna impregnacja materiału przyniosła podwyższenie wytrzymałości na ściskanie z 60-100 kG/cm^2 na 120 do 170 kG/cm^2. Obok wzrostu wytrzymałości na ściskanie uzyskano również bardzo znaczny wzrost odporności materiału karborundowo-grafitowego na wstrząsy termiczne (rysunek 13). Odporność ta wzrasta z 15-30 na 20-50 wodnych zmian temperatury.

Impregnacja materiału karborundowo-grafitowego fosforanem glinowo-chromowym przyniosła również wyraźne ograniczenie utlenialności grafitu. Wyniki badań utlenialności próbek, wygrzewanych przy dostępie powietrza w 1000°C w ciągu 2 godzin przedstawiono na rysunku 14.

Kapilarna impregnacja fosforanem glinowo-chromowym przyniosła więc bardzo znaczną poprawę niektórych istotnych własności materiału karborundowo-grafitowego. Wydaje się, że ten nowy i prosty zabieg technologiczny mo-

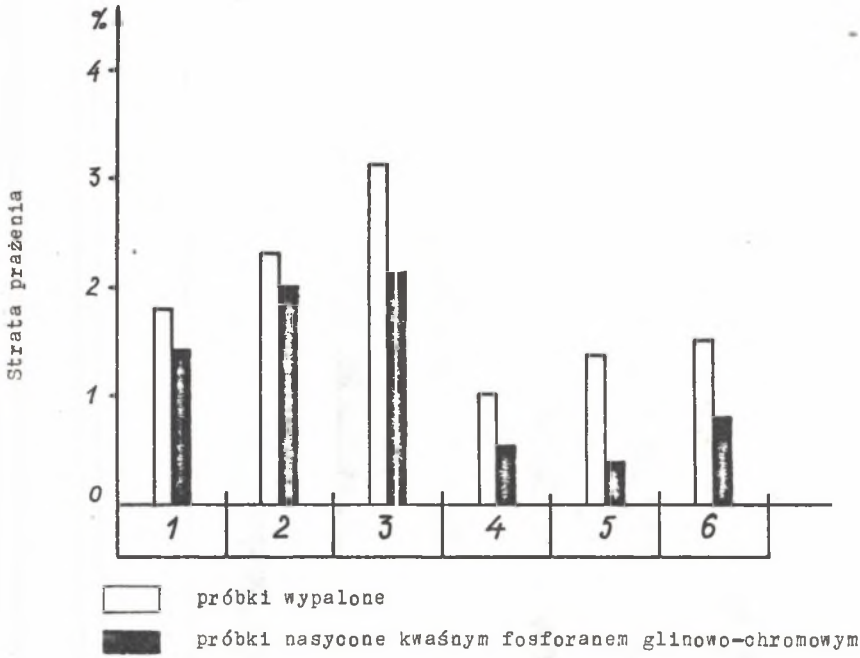


Rys. 12. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie próbek wyrobów karborundowo-grafitowych



Rys. 13. Wyniki badań OWT wyrobów grafitowo-karborundowych

że odegrać ważną rolę również w zastosowaniu do innych materiałów ogniotrwałych.



Rys. 14. Wyniki badań utlenialności materiałów karborundowo-grafitowych (1000°C, 2h)

Przedstawione wyżej wyniki badań potwierdzają celowość i skuteczność stosowania spoiw fosforanowych w technologii wytwarzania materiałów ogniotrwałych łatwo utlenialnych, a przede wszystkim materiałów zawierających znaczne ilości grafitu lub węgla.

5. Wnioski

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że spoiwa fosforanowe stanowią bardzo istotny czynnik w kształtowaniu własności szeregu materiałów. W pracach Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej uzyskano w tym zakresie cały szereg pozytywnych rozwiązań:

1. Otrzymano modele odlewnicze o dobrych własnościach mechanicznych i dobrej obrabialności, stosując do wiązania wiórów i trocin jednozasadowy fosforan glinowo-chromowy utwardzany spiekiem tlenkowym na bazie Al_2O_3, TiO_2 i FeO. Opracowane podstawy nowej technologii wytwarzania modeli odlewniczych stwarzają możliwość znacznego zmniejszenia zużycia w odlewniach deficytowego drewna.

2. To samo spoiwo fosforanowe zastosowano do wytwarzania form odlewniczych na bazie piasku kwarcowego i cyrkonowego. Bardzo dobre wyniki dała modyfikacja spoiwa za pomocą ZnO. Otrzymano formy o dużych walorach technologicznych zapewniających odlewom wysoką jakość i gładkość powierzchni. Zastosowanie zaś w miejsce piasku kwarcowego lub cyrkonowego spieku na bazie Al_2O_3 i TiO_2 doprowadziło do otrzymania form półtrwałych, wytrzymujących około 25 zalań.

3. Badania w zakresie ognioodpornych powłok na metale wykazały celowość stosowania do tego celu kompozycji fosforanowych na bazie jednozasadowego fosforanu glinowo-chromowego, modyfikowanego tlenkami Al_2O_3, TiO_2 i CuO.

4. Zastosowanie powłok fosforanowych glinowo-chromowych, zawierających modyfikujące dodatki w postaci spieków bogatych w FeO, MgO i CuO oraz wypełniacze w postaci bezwodnych glinokrzemianów, na drewno i materiały drewnopochodne czyni te materiały trudno zapalnymi, ograniczając działanie ognia wyłącznie do bezpłomieniowej pyrolizy. Opracowanie to ma poważne znaczenie w ochronie materiałów budowlanych z drewna i drewnopochodnych przed działaniem ognia.

5. Zastosowanie spoiwa fosforanowo-glinowego do wiązania zgrafityzowanego łupku ogniotrwałego stworzyło możliwość opracowania nowego materiału ogniotrwałego, zawierającego grafit. Materiał ten odznacza się szczególnie dobrą odpornością na wstrząsy cieplne i wysoką ognioodpornością pod obciążeniem. Duża zawartość grafitu i węglika krzemu zapewnia im dobrą odporność na korozję metali i żużli metalurgicznych, a także dobre przewodnictwo cieplne.

6. Stwierdzono, że impregnacja kapilarna materiałów ogniotrwałych zawierających duże ilości grafitu i węglika krzemu znacznie zmniejsza ich utlenialność w wysokich temperaturach, a także zwiększa wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na wstrząsy cieplne.

LITERATURA

[1] Gołynko-Wolfson S.Ł., Syczew M.M., Sudakas Ł.G., Skobło Ł.I.: Chimiczeskije osnowy technołogji i primienienija fosfatnych zwiazok i pokryti, Wyd. Chemia, Leningrad 1968 r.

[2] Budników P.P., Choroszawin Ł.B.: Ognieupornyje betony na fosfatnych zwiazkach, Wyd. Metałurgia, Moskwa 1971 r.

[3] Kingery W.D.: J. Amer. Ceram. Soc. 1950 r., 33, 8.
[4] Van Wezer J.R.: Phosphorus and its compounds, Int. Publ. Inc. New York, 1958 r.
[5] Pawłowski St.: Materiały ogniotrwałe 1966 r., 2.
[6] Pawłowski St.: Materiały ogniotrwałe, 1966 r., 4.
[7] Gumienny H.: Spoiwa fosforanowe, Konferencja PAN-STOP, Wrocław 1961 r
[8] Patent USA nr 687 967, 1954 r.
[9] Patent japoński nr 13081, 1958 r.
[10] Siemirchanowa N.D., Małachow D.N.: Fosforany glinu jako materiały wiążące, Litiejne Proizwodztwo, 1971 r., 6.
[11] Olszewski M., Lewandowski L.: Materiały formierskie, AGH Kraków 1958 r.
[12] Cupr W., Cibulka B.: Werkstoffe und Korrosion, 1967 r., 18, nr 10.
[13] Pawłowski St., Starczewski M.: Sprawozdanie IMO, 1958 r., nr 127.
[14] Pawłowski St.: Sprawozdanie IMO, 1960 r., nr 185.
[15] Pawłowski St., Obrychtowicz I.: Sprawozdanie IMO, 1963 r. nr 559.
[16] Pawłowski St., Sołtysik B., Mularczyk M.: Sprawozdanie IMO, 1972 r. nr 1621.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФАТНЫХ СВЯЗОК В ПРОДУКЦИИ МАТЕРИАЛОВ С ОСОБЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Р е з ю м е

В статье представлено физико-химические основы связывания фосфатных связок, состоящих из одноосновных фосфатов металлов двух, трех и четырехвалентных, концентрируя исследования главным образом на фосфатной связке состоящей из $Al(H_2PO_4)_3$ и $Cr(H_2PO_4)_3$. Исследовано применение этих связок в литейном производстве, огнеупорной керамике, защите металлов от коррозии а также защите древесины и древесных материалов от воздействия огня. Используя стружку и опилки древесины получено при использовании фосфатной связки полноценный новый материал на литейные модели. Таже самая связка применена в продукции разного рода литейных форм на основе кварцевого ии цирконового песка. Эти формы обеспечивают отливком высокое качество и гладкую поверхность. Фосфатная связка примененная в качестве антикорозионной пленки на стали, увеличила стойкость против агрессивного воздействия рудникового рассола. Похожие пленки на древесине и древесиных материалах обеспечивают трудновоспламеняемость. Подтверждено большую пригодность алюмохромофосфатной связки к производству необхожённых огнеупорных изделий на основе графита и карбида кремния а также к импрегнированию этих материалов целью уменшения их окисляемости.

PHOSPHATES IN THE PRODUCTION OF MATERIALS WITH NEW PROPETIES

S u m m a r y

The article, presents physical and chemical foundations of a phosphates bindind materials bond, composed of one - alkaline phosphates of metals with a valence two-tree- und four, Investigations are concentrated chiefly on the phosphate binding material, composed of $Al(H_2PO_4)_3$ and $Cr(H_2PO_4)_3$. Applications of these materials in a foundry, a frieproof ceramics, an anti-corrosive metals protection, are discussed and also in a protection of wood and similar materials against fire. Using waste wood ships, sawdust and tje phosphate binding materials the new, full fledged material for molds was obtained. The same binding material was applied to produce several kinds of molds on a base of the quartz and zircon sand. These molds assure the high quality of casts and smoothness of surface.

This phosphates binding material applied as a anti-corrosive coating for steel, causes a significant increas of its resistivity against an sgressive action of mine salines. A similar coating on the wood or wood - derivatives certifies their fireproofness. A large usefuness of the phosphate binding material for producing of non-burned, fireproof articles on the base of graphite and silicon carbide was noticed.

The materials may be used also for impregnation of above articles in order to decrease their oxidization.