

На правах рукописи

Пашнина Ольга Михайловна

**НАЛИВНЫЕ ЦЕМЕНТНЫЕ ФОРМЫ ДЛЯ ЛИТЬЯ
ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ**

Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Челябинск – 2009

Работа выполнена на кафедре «Литейное производство» ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Научный руководитель	– доктор технических наук, профессор Кулаков Борис Алексеевич.
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Мысик Раиса Константиновна, ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет–УПИ» (г. Екатеринбург); кандидат технических наук, старший научный сотрудник Аверьянов Евгений Федорович, Правительство Челябинской области, Министерство промышленности и природных ресурсов (г. Челябинск).
Ведущая организация	ООО «Катав-Ивановский механический завод» (г. Катав-Ивановск).

Защита диссертации состоится 29 сентября 2009 г., в 14⁰⁰ часов, в ауд. 201 (гл. корп.) на заседании диссертационного совета Д 212.298.06 при Южно-Уральском государственном университете (ЮУрГУ).

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, диссертационный совет Д 212.298.06. Тел/факс (351) 267-90-96, e-mail: shia@susu.ac.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО ЮУрГУ.

Автореферат разослан «____» августа 2009 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета

И.А. Щуров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время неуклонно возрастают требования к качеству точнолитых изделий ювелирного, художественного и технического назначения, которые должны выдерживать высокую конкуренцию в условиях современного рынка. Для получения таких отливок необходима разработка новых технологических процессов, в основе которых должна лежать формовочная смесь, обладающая лучшими свойствами и характеристиками, позволяющая работать с широким спектром сплавов по выплавляемым моделям.

Существующие технологии точного литья обладают рядом недостатков, что отрицательно сказывается на качестве получаемых отливок, их себестоимости, экологичности производства.

Поэтому создание универсальных формовочных и стержневых смесей из новых и недефицитных материалов, обеспечивающих получение качественных и точных отливок из различных сплавов, является весьма актуальной задачей литейного производства.

Работа выполнялась при поддержке грантов Правительства (2008 г.) и Законодательного собрания Челябинской области (2009 г.).

Цель и задачи исследования. Настоящая диссертационная работа имела целью разработать технологию изготовления объемных песчано-цементных форм (ПЦФ) по выплавляемым моделям, позволяющую получать высококачественные тонкостенные и сложнопрофильные отливки из цветных и черных сплавов. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- уточнить механизм гидратации портландцементного связующего в присутствии ускорителя схватывания, раскрыть сущность структурообразования и нарастания прочности литейной формы на основе рециклированных материалов, разработать состав формовочной смеси с применением рециклированных материалов;

- раскрыть причину трещинообразования в литейных формах, исследовать термомеханическое воздействие модельной массы на форму в процессе удаления моделей, разработать мероприятия по предотвращению образования трещин в песчано-цементных формах;

- изучить процесс активирующего диспергирования и аутогезионной гомогенизации силикатных зернистых материалов, на этой основе разработать технологический процесс подготовки свежих и отработанных формовочных материалов и приготовления наливной самотвердеющей смеси на цементном связующем с высокими и стабильными технологическими характеристиками;

- раскрыть причины появления газовых дефектов на чугунных отливках, повысить термохимическую стойкость песчано-цементных форм к заливаемым сплавам на основе железа;

- улучшить формозаполнение сложнопрофильных полостей и повысить точность литых изделий с помощью комбинированной вакуумно-центробежной заливки и применения электроимпульсного воздействия на расплав.

Научная новизна. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена совокупность научных положений, обеспечивающих решение актуальной в области литейного производства задачи – создание формообразующих кремнеземисто-цементных систем с повышенной термомеханической и термохимической устойчивостью и методов управления ими.

В том числе:

- установлены процессы, протекающие в цементных формах при структурообразовании и нагреве;
- теоретически и экспериментально обоснован способ активации кремнеземистых наполнителей, основанный на изменениях физико-химических свойств зерен сыпучего материала в процессе диспергирования;
- установлены закономерности воздействия рециклированных формовочных материалов на реологические свойства цементных суспензий и физико-механические характеристики форм и стержней;
- определены критерии силового воздействия модельной массой на целостность кристаллогидратных форм;
- выявлены физико-химические условия взаимодействия компонентов кремнеземисто-цементных форм с углеродом металлических расплавов и разработаны методы повышения химической устойчивости цементного связующего;
- разработаны методы повышения формозаполняемости крупногабаритных цементных форм, позволяющие получать сложнопрофильные и тонкостенные отливки из различных сплавов.

Работа проводилась с применением современных аттестованных приборов и методов исследования, при достаточном количестве экспериментов. Полученные результаты обоснованы теоретическими решениями и экспериментальными данными, которые не противоречат известным положениям в данной области знаний и сопоставимы с результатами других авторов.

Практическая ценность работы. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований создан новый технологический процесс изготовления наливных цементных форм на основе аутогезионных систем дисперсных формовочных материалов с применением активации и рециклинга для литья по выплавляемым моделям (ЛВМ) цветных и черных сплавов. Разработан состав кремнеземисто-цементной смеси с добавкой рециклированных материалов, позволяющий получать высокоточные самотвердеющие формы с ускоренным циклом изготовления.

Опробование разработанной технологии в производственных условиях позволило снизить брак по растрескиванию форм, облою и засорам в отливках, уменьшить вредное влияние литейных цехов на экологическую обстановку окружающей среды и себестоимость художественных изделий.

Реализация работы. Разработанный технологический процесс подготовки свежих и рециклированных формовочных материалов и изготовление на их основе наливных песчано-цементных форм для ЛВМ прошел промышленное испытание и внедрен в производственный цикл на ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск) и ООО «Минилит» (г. Челябинск).

Апробация работы. Основные материалы диссертации были представлены на научно-практической конференции студентов и аспирантов «Нанотехнологии, химия, новые материалы, металлургия», г. Челябинск (2007 г.), на XIII съезде литейщиков России, г. Ростов-на-Дону (2007 г.), на Российской научно-технической конференции «Новые материалы, прогрессивные технологические процессы и управление качеством в заготовительном производстве», г. Рыбинск (2007 г.), на 7-й Всероссийской научно-практической конференции, г. Санкт-Петербург (2008 г.), на IX съезде литейщиков России, г. Уфа (2009 г.), на 1-й научной конференции аспирантов и докторантов, г. Челябинск (2009 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 научных статей, в том числе 6 в изданиях, рекомендованных ВАК, получен 1 патент на изобретение и 2 патента на полезную модель.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 106 наименований; содержит 200 страниц машинописного текста, 15 таблиц, 76 рисунков и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование темы диссертации, её актуальности, представлена структура, краткое содержание глав, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрено современное состояние производства точных отливок методом ЛВМ, выявлены особенности и специфика изготовления форм и стержней для получения отливок из черных и цветных сплавов. Произведен анализ и выявлены недостатки существующих технологий изготовления форм и стержней для ЛВМ, показано, что часть из них не отвечает требованиям универсальности при использовании различных сплавов, обладает рядом существенных технологических недостатков, при высокой стоимости не обеспечивает экологичность производства. Сделан вывод, что совершенствование технологий ЛВМ в настоящее время возможно за счет разработки новых и оптимизации существующих технологических процессов с применением формовочных материалов, обладающих высокими технологическими свойствами.

Перспективным является использование в технологических процессах ЛВМ таких материалов, как диспергированный кварцевый песок, в качестве наполнителя форм и стержней, а также рециклированный возврат отработанной формовочной смеси в качестве связующего наливных самотвердеющих песчано-цементных смесей. На основании этого обоснована актуальность работ, поставлены цель и задачи исследований.

Во второй главе изучены закономерности гидратации кристаллогидратных смесей и кинетика структурообразования при добавлении ускорителей твердения – нитрата алюминия и рециклированных материалов. Проведена оценка механической устойчивости цементных форм в процессе вытопки модельного состава, сделан расчет тепловых потоков с учетом геометрических и теплофизических характеристик системы «модель – форма». Рассмотрены варианты активирующего диспергирования кварцевого песка, выбран эффективный режим подготовки напол-

нителя и приготовления гомогенизированной песчано-цементной смеси с учетом аутогезионного взаимодействия дисперсных частиц при их смешивании компонентов.

Процесс формообразования при литье в ПЦФ по выплавляемым моделям заключается в том, что форму и стержень получают из единой самотвердеющей суспензии, заливая её в полость металлической опоки с установленным в неё пустотелым модельным блоком. Формовочная смесь имеет следующий состав: мелкодисперсный наполнитель на основе кремнезема, портландцемент, нитрат алюминия девятиводный и воду. Новообразования, формирующие кристаллический сросток в цементном камне, возникают в результате химических реакций гидролиза и гидратации минералов цементного клинкера. Важнейшими минералами портландцементного клинкера являются: трехкальциевый силикат (алит) – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; двухкальциевый силикат (белит) – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; трехкальциевый алюминат – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; четырехкальциевый алюмоферрит – $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, сульфат кальция (гипс) – CaSO_4 . Структурные превращения, происходящие в процессе структурообразования кремнеземисто-цементных форм, исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС). ИК-спектры записывали на спектрофотометре Tensor 27 (BRUKER) в области частот $4000\ldots 400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 нм. Графики спектров представлены соответственно на рис. 1.

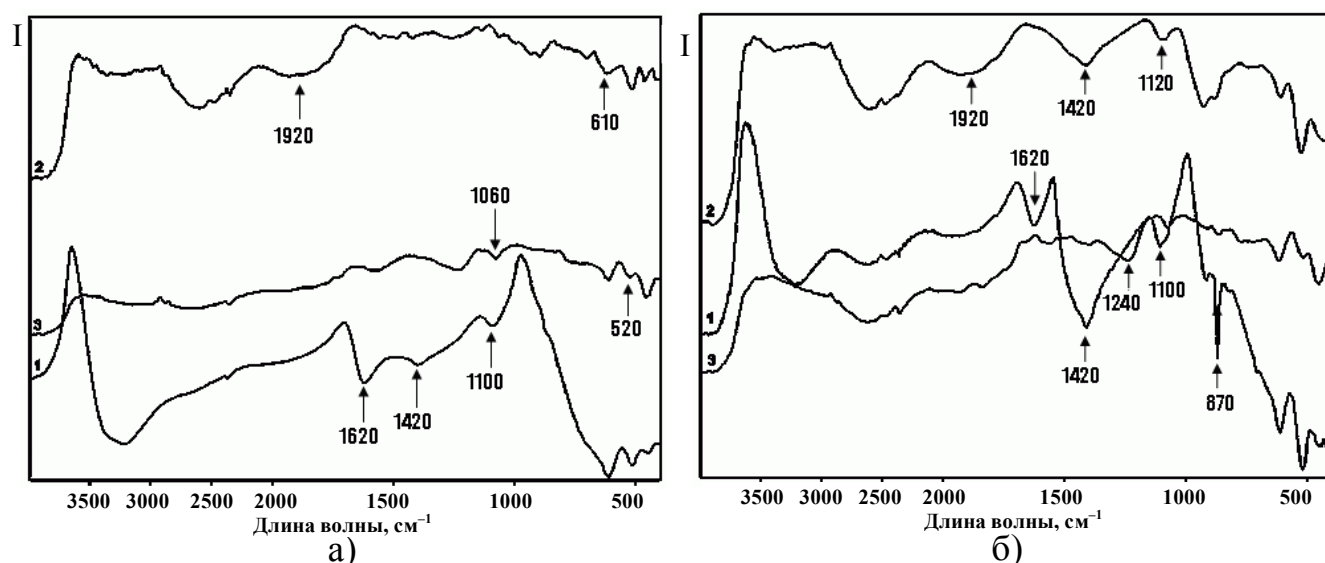


Рис. 1. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных суспензий:
1 – портландцемент; 2 – портландцемент с нитратом алюминия;
3 – рециклированная смесь на портландцементе связующем с нитратом алюминия: а) после затворения водой; б) через 30 мин после затворения водой

Внешние отличия спектров гидратированного цемента как чистого, так и в присутствии нитрата алюминия и рециклированной смеси, проявляются в изменении положения и интенсивности полос поглощения основной области $500\ldots 1700\text{ см}^{-1}$. Судить о кинетике гидратации цементного связующего можно по изменениям спектра, соответствующих разрушению клинкерных и появлению новых связей. Через 30 мин после затворения водой в 1-м варианте образцов зафикс-

сированы четко выраженные связи, характерные для силикатных фаз связующего, а появление полос 870 и 1430 см^{-1} указывает на начало формирования гидросиликатов кальция. Ярко выражена полоса поглощения гипса при деформационных колебаниях $1610\ldots 1680\text{ см}^{-1}$, которая уменьшается со временем гидратации.

При гидратации портландцемента в присутствии нитрата алюминия видно уменьшение полос спектра для алюминатных и алюмоферритных соединений (ослабление связей Al-O), появление соединения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с полосой 1400 см^{-1} и практически сохранение без изменения связей Si-O и Ca-O . В этом случае ИК-спектры показали отсутствие CaSO_4 уже в первые минуты гидратации, а появление полосы 1120 см^{-1} , соответствующей соединению $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_4$, подтверждает, что нитрат алюминия в первую очередь взаимодействует с гипсом, активизирует растворение алюминатных фаз и ускоряет гидратацию цемента.

Картина ИК-спектров 3-го варианта образцов дает аналогичные представления о кинетике твердения кристаллогидратного связующего. Небольшое количество нитрата алюминия и тонкодисперсная фракция рециклированной смеси создают условия для гидратации алюминатных фаз и быстрого формирования прочной структуры цементного камня.

Результаты ИК-спектроскопии процесса гидратации кристаллогидратного связующего в ПЦФ подтверждены исследованиями, проведенными на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker (axs). Нитрат алюминия в первую очередь благоприятствует растворению сульфата кальция, алюминатной и алюмоферритной фаз непосредственно после затворения песчано-цементной смеси водой, что отвечает за быстроту ее схватывания. Затем гидратируются силикат и оксид кальция, кристаллы, которых обуславливают формирование прочной структуры твердеющего цемента. Причем гидратные новообразования выкристаллизовываются не только на поверхности зерен, но и жидкой фазе между ними в виде развитых игольчатых кристаллов, что создает условия для более глубокой гидратации цемента.

После структурообразования форму подвергают тепловой обработке при $T_{\text{ср}}=120^\circ\text{C}$, в результате чего происходит расплавление модельного состава и опустошение полости формы. В процессе нагрева модельный состав испытывает значительное объемное расширение ($390 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), которое является источником разрушающего внутреннего давления на стенки ПЦФ. Проведен анализ температурного состояния ПЦФ при выплавлении моделей и проведена оценка имеющихся тепловых потоков внутри системы «модель – форма – теплоноситель» в зависимости от конструкции литниково-питающей системы (ЛПС).

Из уравнения баланса тепловых потоков для системы «модель-форма-теплоноситель» определено общее время выплавления модели. Расчет показывает, что при пустотелой литниковой системе время плавления модельного состава в 5 раз меньше, чем при цельных стояке и воронке. Как следствие, и общее время выплавления модельного состава, в зависимости от высоты модели, при использовании пустотелой литниково-питающей системы снижается в несколько раз. Это происходит за счет проникновения тепла внутрь системы «модель – форма – теплоноситель» и значительного увеличения площади воздействия теплового потока.

Для повышения технологических свойств наливной кристаллогидратной суспензии и качества поверхности литых изделий, улучшения рельефности отпечатка полости формы, важное значение имеет зерновой состав кварцевого песка. Диспергирование кремнеземистого наполнителя перед применением позволяет его активировать. Увеличение удельной поверхности кварцевого песка в результате диспергирования, приводит к изменению аутогезионных свойств и увеличению числа контактов между частицами, следовательно, прочности сцепления и сил трения между ними.

В песчано-цементной смеси регулировать силы сцепления между компонентами возможно только через кварцевый песок за счет изменения удельной поверхности в процессе диспергирования, которое можно проводить в мельницах вибрационного или шарового принципа действия (рис. 2). Измельчение кварцевого песка предпочтительнее проводить в вибромельнице в течение 40...60 мин. Использование диспергированного кварцевого песка обеспечивает аутогезионную гомогенизацию формовочной смеси в барабанном смесителе, позволяет качественно и равномерно смешать его с цементом, т.е. получить «воздушную» формовочную смесь, тем самым, избежать ее слеживания и расслоения в процессе хранения.

При диспергировании имеет место изменение макро- и микросвойств твердого тела. Метод рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) установлено наличие пластического деформирования кварцевого песка (рис. 3).

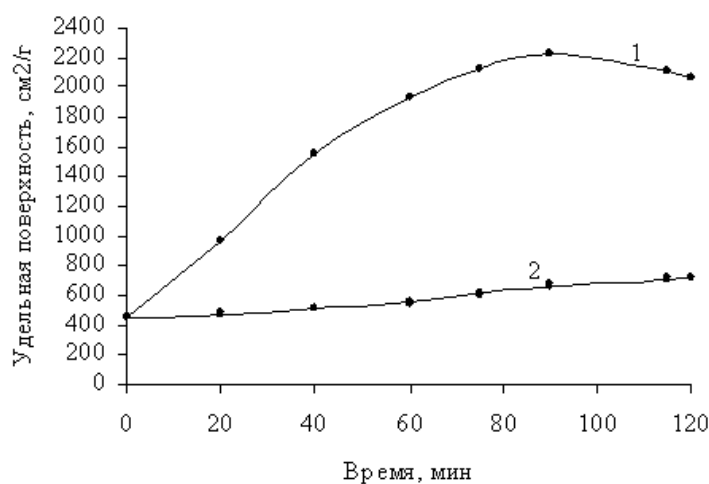


Рис. 2. Изменение удельной поверхности кварцевого песка от времени диспергирования: 1 – в вибромельнице; 2 – в шаровой мельнице

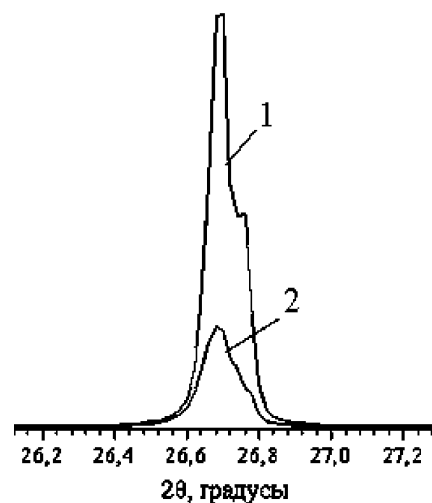


Рис. 3. Профиль рентгеновского рассеяния 100 % максимума песка: 1 – исходный; 2 – диспергированный в вибромельнице

Рентгенограммы немолотого песка и кварцевого порошка, измельченного в вибрационной мельнице в течение 90 мин, показывают, что с увеличением продолжительности измельчения происходит постепенное увеличение плотности фо-

на. В процессе механоактивации кварцевого песка, его наружные слои последовательно претерпевают аморфизацию. В итоге каждая песчинка состоит из трех концентрических объемов. Внутри – кристаллический кварц. Его покрывает слой аморфного кремнезема. Наружный слой – пленка аморфного кремнезема повышенной растворимости. Это способствует образованию прочных контактных зон между кристаллами кварца (песок) и вяжущим (цемент) в процессе гидратации, быстрому формированию прочной структуры кристаллогидратов.

Производство наливных ПЦФ в точном литье предъявляет повышенные требования к качеству приготавливаемых формовочных суспензий. Ускорение протекания реакции гидратации портландцемента осуществляется за счет механической активации клинкеробразующих минералов в водной среде, а именно в высокоскоростном лопастном смесителе, работа которого основана на принципе турбулентного перемешивания. Оптимальным режимом обработки является продолжительность активации 2...5 мин, при максимально возможной линейной скорости перемешивающего устройства. Высокоэффективное перемешивание формовочной суспензии за счет создания турбулентности потока способствует интенсивному разрушению флокуляционных новообразований. Таким образом, существенно снижается расход цемента на 3 % и воды в 1,5 раза при сохранении текучести суспензии в пределах 120...160 мм.

В третьей главе, исходя из результатов применения кремнеземисто-цементных форм для ЛВМ из различных сплавов, определены закономерности физико-химического взаимодействия в системе «металл-форма» и установлено, что сера гипса является источником поражения газовыми раковинами поверхности чугунных отливок. На основании этого разработаны технологические мероприятия для снижения газотворной способности формы при литье черных сплавов и эффективной подготовки цементного связующего с целью повышения качества поверхности литых изделий.

Поэтому были проведены исследования по оценке химического взаимодействия связующего формы и компонентов различных сплавов в условиях высоких температур. Силикаты и алюминаты кальция – высокотемпературные соединения и стабильны до температуры ~ 1500 °С, а сульфат кальция начинает разлагаться уже при ~ 960 °С на CaO, SO₂, SO и O₂.

Изучение физико-химического взаимодействия в системе металл-форма основано на построении картины температурного поля во время заполнения металлом ПЦФ. В зависимости от начальной температуры формы, определена глубина ее прогрева при контакте с расплавленным металлом. В качестве инструмента, определяющего эту зависимость, была использована программа LVMFlow.

На рис. 4 представлены кривые распределения температур в литейных формах после заливки серого чугуна при 1300 °С, а также пунктирными линиями нанесены температура разложения гипса и время образования твердой корочки чугуна, препятствующей образованию газовых раковин, в зависимости от температуры нагрева формы перед заливкой. Из полученных данных видно, что при заливке форм, нагретых до 150 °С, формирование поверхностной твердой корочки

на отливке, препятствующей проникновению газов из формы в расплав, происходит примерно за 3 с, т.е. до начала интенсивного разложения сульфата кальция.

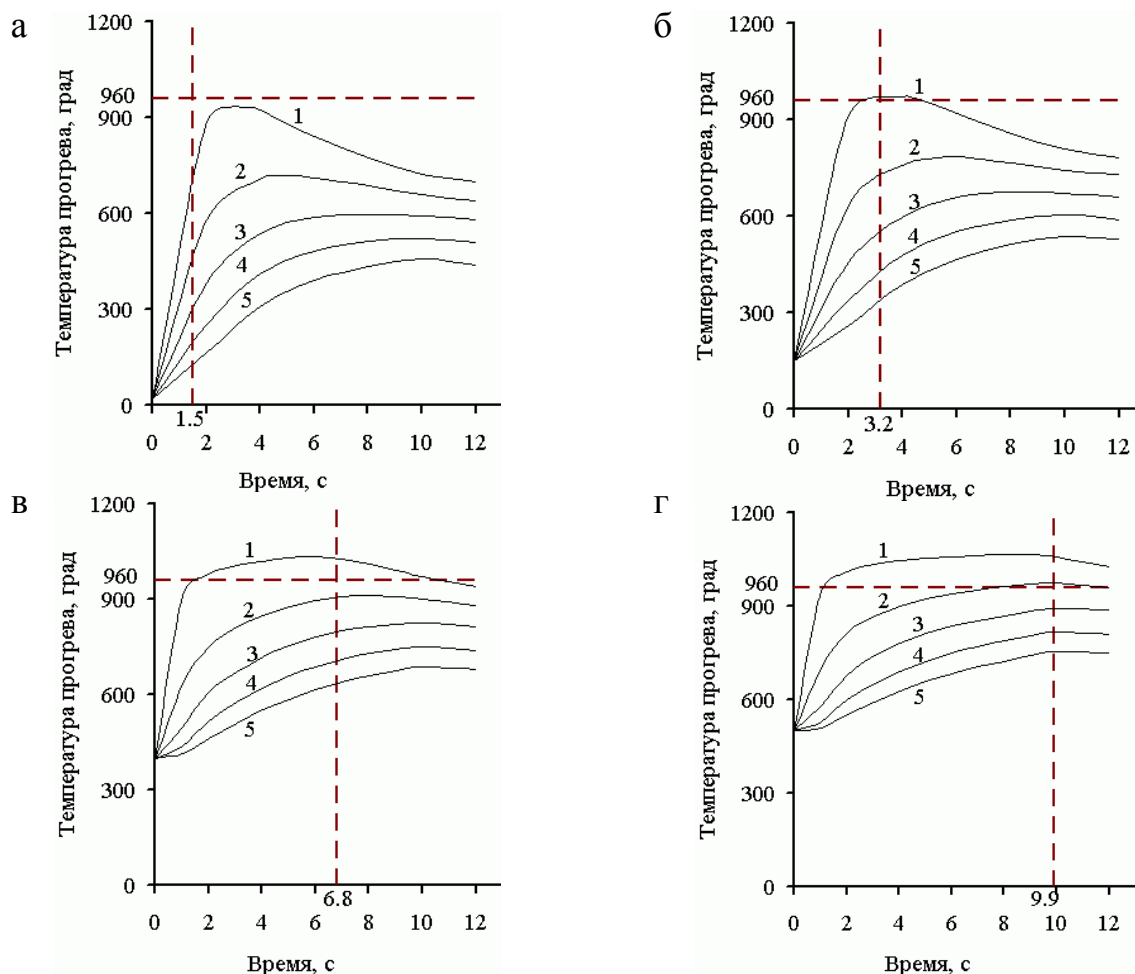


Рис. 4. Температурные поля литейных форм, предварительно нагретых до: а) 20 °С; б) 150 °С; в) 400 °С; г) 500 °С. Расположение термопар от границы металл – форма: 1 – 0,25 мм; 2 – 0,75 мм; 3 – 1,25 мм; 4 – 1,75 мм; 5 – 2,25 мм

Для изучения вероятности и направления протекания реакций в системе «металл – форма» выполнен термодинамический расчет изменения свободной энергии Гиббса (ΔG_T°). Рассмотрены возможные химические реакции CaSO_4 и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с компонентами чугуна: углеродом, железом, кремнием, марганцем и с компонентами медных сплавов: медью, цинком, оловом, свинцом (см. таблицу). Результат термодинамического расчета можно представить графически в виде линейной зависимости $\Delta G^\circ = f(T)$ (рис. 5).

Для подтверждения термодинамических расчетов смоделирован процесс физико-химического взаимодействия материалов формы с элементами сплава на ЭВМ с помощью программы «TERRA». Рассмотрена модель «цементная форма – чугун», площадь контакта $S=1 \text{ см}^2$, толщина поверхности взаимодействия $\delta=0,05 \text{ см}$. Просчет реакций из таблицы показал только одну комбинацию «сульфат кальция – углерод», которая дает газообразные продукты при взаимодействии.

Реакции в системе «металл – форма»

1. $\text{CaSO}_4 + 4\text{C} \leftrightarrow \text{CaS} + 4\text{CO}$	15. $\text{CaSO}_4 + \text{Mn} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{MnO} + \text{SO}_2$
2. $\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} \leftrightarrow \text{CaS} + 4\text{CO}_2$	16. $\text{CaSO}_4 + \text{Mn} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{MnO}_2 + \text{SO}$
3. $\text{CaSO}_4 + \text{C} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{CO}$	17. $\text{CaSO}_4 + \text{Sn} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{SnO} + \text{SO}_2$
4. $\text{CaSO}_4 + \text{Fe} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{FeO} + \text{SO}_2$	18. $\text{CaSO}_4 + 2\text{Sn} \leftrightarrow \text{CaO} + 2\text{SnO} + \text{SO}$
5. $\text{CaSO}_4 + 3\text{Fe} \leftrightarrow \text{CaS} + 3\text{FeO} + 1/2\text{O}_2$	19. $\text{CaSO}_4 + \text{Pb} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{PbO} + \text{SO}_2$
6. $\text{CaSO}_4 + \text{Cu} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CuO} + \text{SO}_2$	20. $\text{CaSO}_4 + \text{Pb} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{PbO}_2 + \text{SO}$
7. $\text{CaSO}_4 + 3\text{Cu} \leftrightarrow \text{CaS} + 3\text{CuO} + 1/2\text{O}_2$	21. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 3\text{CaO} + \text{SiO} + \text{CO}$
8. $\text{CaSO}_4 + 2\text{Cu} \leftrightarrow \text{Ca} + 2\text{CuO} + \text{SO}_2$	22. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Fe} \leftrightarrow 3\text{CaO} + \text{SiO} + \text{FeO}$
9. $\text{CaSO}_4 + 2\text{Zn} \leftrightarrow \text{CaO} + 2\text{ZnO} + \text{SO}$	23. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Cu} \leftrightarrow 3\text{CaO} + \text{SiO} + \text{CuO}$
10. $\text{CaSO}_4 + \text{Zn} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{ZnO} + \text{SO}_2$	24. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Zn} \leftrightarrow 3\text{CaO} + \text{SiO} + \text{ZnO}$
11. $\text{CaSO}_4 + 1/2\text{Zn} \leftrightarrow \text{CaO} + 1/2\text{ZnS} + 1/2\text{SO}_2$	25. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Mn} \leftrightarrow 3\text{CaO} + \text{SiO} + \text{MnO}$
12. $\text{CaSO}_4 + \text{Si} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{SO}$	26. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Sn} \leftrightarrow 3\text{CaO} + \text{SiO} + \text{SnO}$
13. $\text{CaSO}_4 + \text{Si} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{SiO} + \text{SO}_2$	27. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Pb} \leftrightarrow 3\text{CaO} + \text{SiO} + \text{PbO}$
14. $\text{CaSO}_4 + \text{Si} \leftrightarrow \text{CaS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	

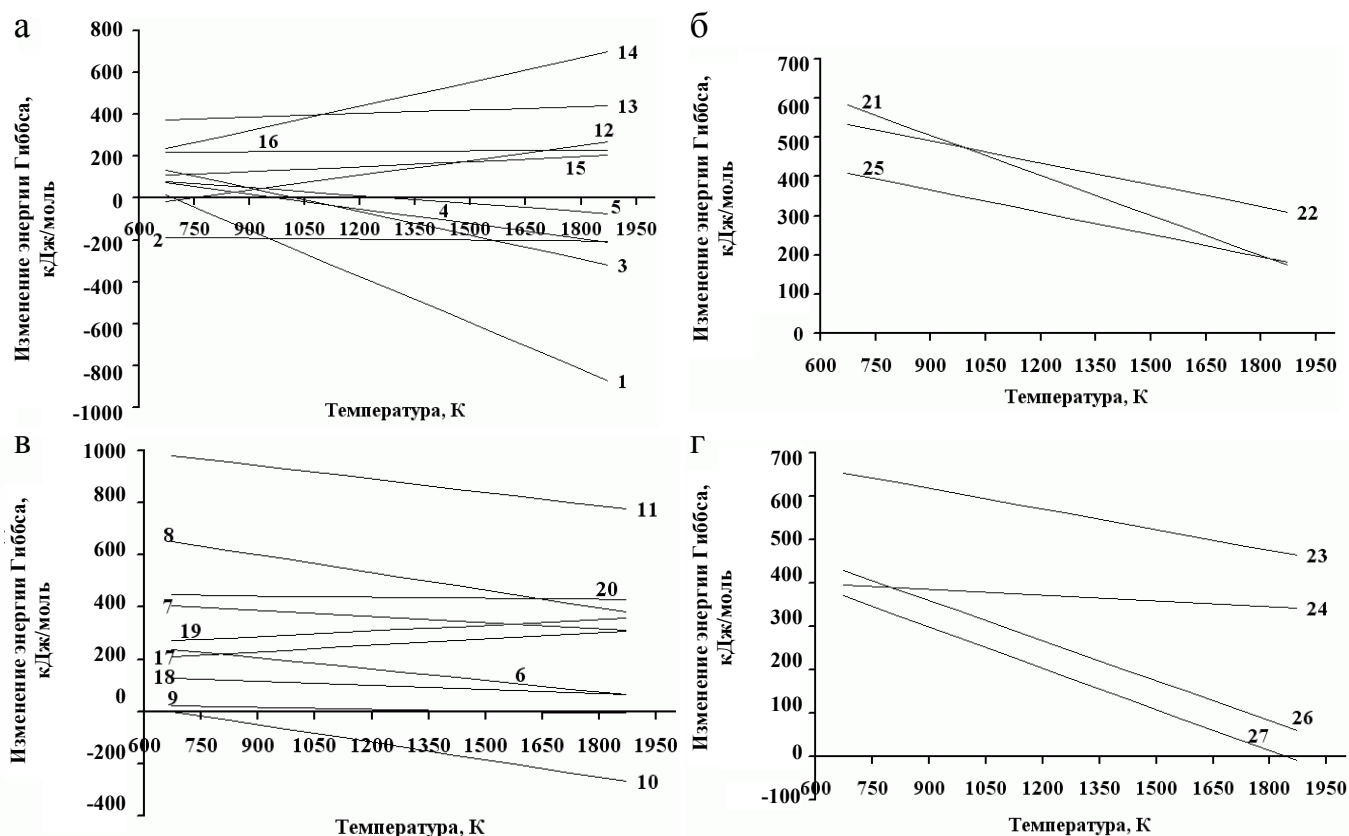


Рис. 5. Изменение свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия в системе:
а – чугун–сульфат кальция; б – чугун–алит; в – латунь–сульфат кальция;
Г – латунь–алит

Установлено, что даже при небольших количествах углерода это взаимодействие происходит со значительным выделением газовой фазы (рис. 6). В присутствии углерода сульфат распадается до CaS с появлением CO_2 и CO (см. таблицу реакции 1, 2). При повышении температуры до 1000...1300 °C наблюдается полный распад CaSO_4 , в газовой фазе наряду с CO_2 значительно увеличивается до-

ля SO_2 и CaO . Таким образом, углерод чугуна при высоких температурах является основной причиной распада CaSO_4 с образованием оксидов углерода и серы, поражающих отливки газовыми раковинами.

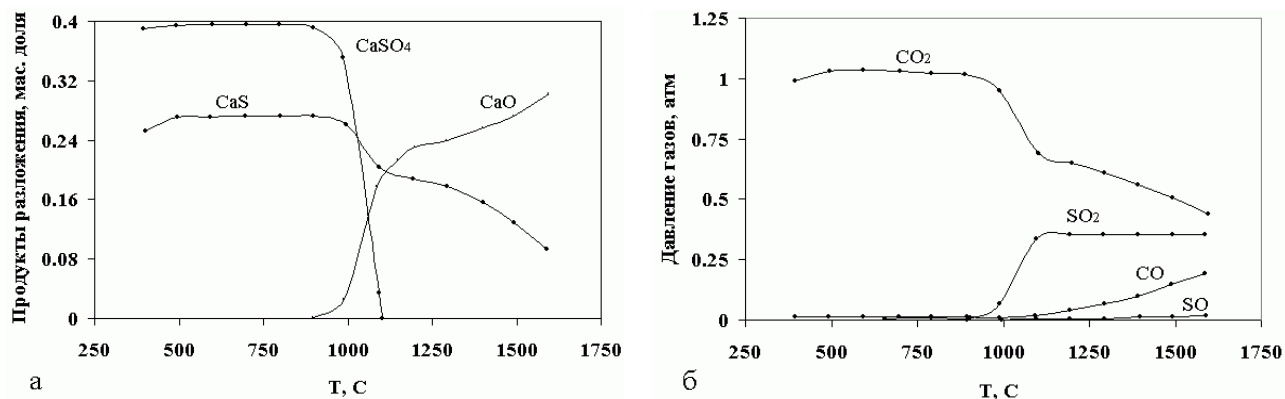


Рис. 6. Равновесное содержание реагентов в системе $\text{CaSO}_4 - \text{C}$:
а) конденсированные фазы; б) парциальные давления газообразных продуктов взаимодействия

При изготовлении ажурного и особотонкостенного литья из чугунов, когда необходима заливка металла в нагретую форму, получение качественных изделий становится возможным за счет снижения сульфата кальция в кристаллогидратном связующем или его полного исключения. Уменьшение фактического содержания гипса в портландцементе возможно за счет разбавления его материалом, состоящим в основном из оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Таким материалом является молотый доменный шлак, способный к гидравлическому твердению, особенно в известковой среде. Окись кальция, взаимодействуя с активными оксидами кремния и алюминия, создают новообразования гидросиликатного и гидроалюминатного состава. Такая система исследована на дериватографе системы «PAULIK» (Венгрия). Результаты показали (рис. 7), что во всем интервале температур шлако-портландцемент испытывает равномерное снижение массы, а в интервале температур 1000...1300 °C остается постоянным.

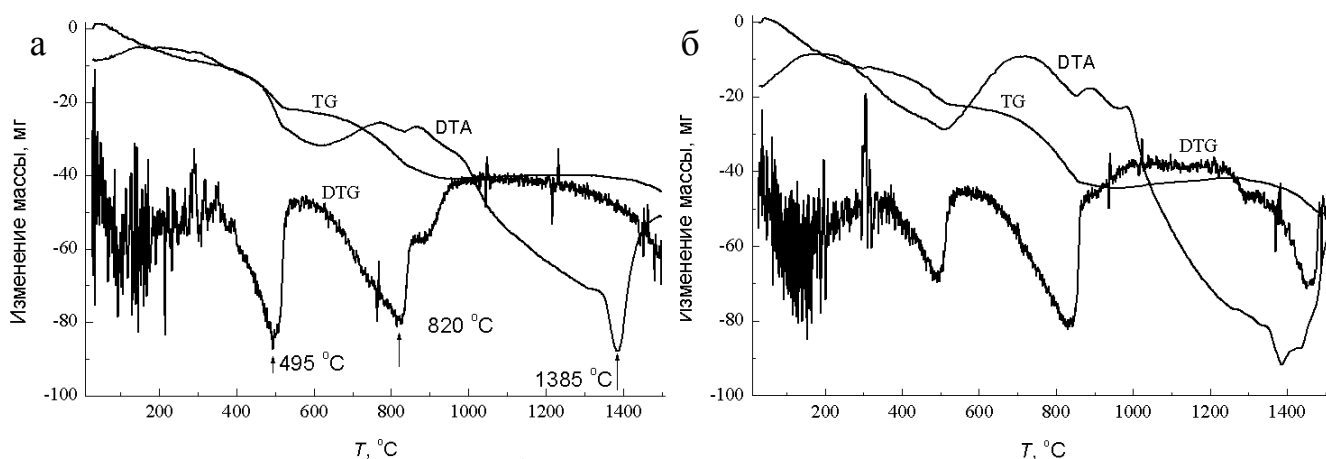


Рис. 7. Дериватографические кривые нагрева затворенного водой:
а) портландцемента марки ПЦ-400, б) шлакоцемента марки ШПЦ-400

Отсюда вытекает, что поведение шлакопортландцемента аналогично портландцементу, при высоких температурах стабильно и его можно использовать при производстве отливок из черных и цветных сплавов. Применение активированных металлургических отходов в литейном производстве позволяет также решить задачи утилизации и ресурсосбережения, значительно снизить себестоимость готовой продукции, увеличить производительность, повысить физико-химические и технологические свойства формовочной смеси и при этом значительно улучшить качество отливок.

При литье чугуна в ПЦФ целесообразным является также предварительная подготовка цемента с целью удаления гипса за счет высокотемпературного обжига портландцемента при температуре 850...950 °С с введением реагента – диспергированного угля. Продуктами реакции являются газообразные CO, CO₂, SO, SO₂, O₂, а также твердые вещества – оксиды кальция и железа, сульфид кальция. Твердые продукты реакции инертны к компонентам металлического расплава и при этом они не оказывают негативного влияния на связующие свойства портландцемента. Эффективность такого способа подготовки цементного связующего подтверждается проведенными исследованиями газотворной способности песчано-цементной смеси по стандартной методике прокаливания навески смеси в трубчатой печи Марса с улавливанием выделяющихся газов и определением их объемов. Результаты измерений показали, что формовочная смесь без подготовки цементного связующего имеет газотворность 9,5...10 см³/г, а после обработки 3...4 см³/г.

В четвертой главе рассмотрены варианты повышения формозаполняемости ПЦФ для крупных и тонкостенных отливок с применением комбинированной центробежно-вакуумной заливки и обработкой расплава несинусоидальными электромагнитными импульсами (НЭМИ).

После обработки НЭМИ в течение 10...15 мин у латуни ЛЦ16К4 зафиксировано увеличение жидкотекучести на 30...50 %. Предположительно это связано с измельчением тугоплавких зерен кремния, понижением температуры ликвидус и уменьшением вязкости расплава. Разработана также конструкция плавильно-заливочной установки, которая предусматривает обработку медных сплавов в жидком состоянии в вакууме или защитной атмосфере инертного газа непосредственно перед заполнением литейной формы.

В пятой главе приведены результаты опытно-промышленных испытаний технологического процесса производства отливок с применением активирующего диспергирования и рециклинга формовочных материалов.

На предприятии ООО «Минилит» (г. Челябинск) отработанны параметры активирующего диспергирования кремнеземистых наполнителей для изготовления кристаллогидратных форм по ЛВМ-процессу, которые позволили стабилизировать свойства литейных форм.

На ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск) проведены промышленные испытания технологии наливных самотвердеющих смесей на цементном связующем с использованием отработанных материалов. Возможность рециклирования цементной формовочной смеси подтверждена результатом рентгенофазового анализа на дифрактометре «Дрон – 3М». Рентгенограммы показали, что при температу-

Экспериментально был подобран количественный состав ингредиентов формовочной смеси на основе рециклированных отходов, мас. %: мелкодисперсный кварцевый песок – 28,9...44,1; рециклированная цементная смесь – 11,0...32,4; портландцемент – 10,8...18,2; нитрат алюминия девятиводный – 0,6...1,5; вода – остальное. Исследования на dilatометре «PAULIK» (Венгрия) в интервале температур 20...1000 °C показали, что ПЦФ на основе рециклированных материалов стабильна и имеет КТЛР=0,9·10⁻⁵ °C⁻¹ (рис. 9). Предлагаемая смесь прошла испытания на ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск) на широкой номенклатуре художественных отливок массой от 40 г до 75 кг. Были получены качественные отливки, себестоимость которых в 1,3...1,5 раза ниже, чем при производстве в цементные формы, изготовленные только на свежих материалах.

14

опробована конструкция прокалочной печи с принудительной вентиляцией воздуха и циклическим режимом работы: нагрев до 300 °С, выдержка 1 ч, нагрев до 600 °С, выдержка 7 ч.

Разработанные технологии позволили создать рациональную систему приготовления и активации компонентов песчано-цементной смеси, создать благоприятные условия для кристаллизации и структурообразования форм, эффективно снизить себестоимость, и вместе с тем улучшить качество литья. За счет снижения брака, сокращения стадий операций прокалики форм, использования недорогих формовочных материалов достигнут суммарный годовой экономический эффект на ЗАО «Уральская бронза» составил 2,36 млн. руб., на ООО «Минилит» в размере 1,16 млн. руб. (в ценах январь 2009 г.).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Анализ действующего технологического процесса изготовления отливок в объемные песчано-цементные формы по выплавляемым моделям показал, что основными недостатками техпроцесса, вызывающими дефектность отливок и высокий уровень материальных, энергетических и трудовых затрат являются: неравномерность распределения связующего и наполнителя при приготовлении формовочной смеси, недостаточное качество поверхности отливок вследствие расслоения смеси и ее низкой седиментационной устойчивости, зарождение трещин в процессе удаления разовых воскообразных моделей и их развитие при прокатке, заливка форм не учитывает специфику применения цементного связующего.

2. Раскрыт механизм гидратации портландцемента с добавкой ускорителя схватывания – нитрата алюминия девятиводного с учетом рециклинга материалов. Ускорение процесса кристаллизации заключается в процессе формирования кристаллогидратов: в первую очередь в реакцию гидратации вступают алюминатные $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и алюмоферритные $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, затем силикатные $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ фазы цементного связующего. Новообразования выкристаллизовываются в виде развитых игольчатых кристаллов, что создает условия для ускорения гидратации цемента.

3. Установлен характер силового взаимодействия воскообразной модели с объемной ПЦФ в процессе выплавления модели. С учетом теплофизических свойств и геометрических параметров модели и ПЦФ рассчитано время выплавления модели. Для предотвращения трещинообразования форм предложена конструкция пустотелой литниковой системы, позволяющая сократить в 5 раз время выплавления модельного состава и тем самым, снизить его давление на форму.

4. Определены параметры активирующего диспергирования кварцевого песка в вибрационной мельнице в течение 40...60 мин для достижения удельной поверхности частиц 1550...1950 $\text{см}^2/\text{г}$, а также аутогезионной гомогенизации кремнеземисто-цементной формовочной смеси в барабанном смесителе в течение 7...9 ч. При этих параметрах активации зафиксировано уменьшение в 2,5 раза профиля рентгеновского пика, характеризующего тепловой эффект полиморфного

превращения кварца при температуре 573 °С, что свидетельствует о его частичной аморфизации.

5. Разработана система эффективного смесеприготовления формовочной суспензии на основе активированного песка в вихревом трехвалковом лопастном смесителе турбулентного типа, для которого подобран оптимальный период приготовления формовочной суспензии 2...5 мин при оборотах не менее 900 об/мин. Это позволило в 1,5 раза снизить водомассовое соотношение смеси и, соответственно, повысить однородность и её седиментационную устойчивость смеси на 20...30 %.

6. Установлены закономерности высокотемпературного взаимодействия заливаемых сплавов с материалами песчано-цементной формы. Максимальная температура прогрева формы на глубину до 0,5 мм составляет при литье чугунных отливок более 1000 °С. Термодинамический расчет показал, что взаимодействие CaSO_4 с углеродом чугуна с образованием газовой фазы вероятно уже при температуре выше 420 °С. Моделированием процесса химического взаимодействия «сульфат кальция – углерод» рассчитан возможный объем выделившихся газов: при температуре 1000 °С $V=0,9 \text{ м}^3/\text{г}$, при 1300 °С $V=1,55 \text{ м}^3/\text{г}$. Нагрев формы перед заливкой не должен превышать 150 °С, что обеспечивает формирование твердой корочки металла, препятствующей проникновению газов из формы в отливку.

7. Снижение газотворности песчано-цементной смеси достигается за счет ввода до 50 % доменного шлака, диспергированного до 3000...3500 $\text{см}^3/\text{г}$, а также за счет обжига портландцемент с графитовым порошком с целью разложения содержащегося в нем сульфата кальция. Установлено, что обжиг портландцемента в течение 30...45 мин при стандартном давлении $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ в температурном интервале 850...950 °С в присутствии 1...3 % диспергированного угля снижает газотворность ПЦФ в 2,5 раза.

8. Рассчитаны параметры центробежно-вакуумной заливки для крупных форм высотой 400...1000 мм и диаметром 400...1000 мм: остаточное давление в полости формы должно составлять 6...20 кПа, число оборотов 178...280 об/мин, давление металла на стенки формы 0,99...2,85 МПа. Повышение жидкотекучести достигается также за счет его обработки в течение 10 мин в плавильном тигле непосредственно перед заливкой в форму наносекундными электромагнитными импульсами с частотой их повторения $f=1000 \text{ Гц}$, продолжительностью $\tau=0,5 \text{ нс}$ и мощностью одного импульса 1,3 МВт, что позволяет получать ажурные художественные изделия с толщиной стенки менее 1 мм.

9. Разработан состав формовочной смеси с добавкой до 50 % отработанных материалов. Добавление рециклированных материалов обеспечивает через 20...30 мин полное схватывание ПЦФ, позволяет снизить содержание дорогостоящего ускорителя схватывания нитрата алюминия в 2 раза. В интервале температур 20...1000 °С ПЦФ на базе рециклированных материалов стабильна и имеет КТЛР $0,9 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, а её основу составляют $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

10. Освоен в производстве технологический процесс изготовления объемных ПЦФ с повышенной термохимической стойкостью на основе свежих и рециклированных формовочных материалов. Промышленное внедрение данных разработок

позволило повысить выход годных отливок и получить годовой экономический эффект в размере 2,36 млн. рублей.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Применение сверхвысокочастотной энергии в точном формообразовании [Текст] / В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский, О.М. Пашнина// Межрегион. сб. науч. тр. «Литейное производство». – Магнитогорск: МГТУ – 2006. – № 6. – С. 150–153.

2. Опыт и перспективы применения цементных формовочных смесей [Текст] / В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.М. Каркарин, А.В. Карпинский, О.М. Пашнина// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып.7. – № 10(65). – С. 96–98.

3. Новые технологии в художественном литье [Текст] / В.К. Дубровин, Л.Г. Знаменский, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский, О.М. Пашнина// Литейщик России. – 2006. – № 9. – С. 25–29.

4. Пашнина, О.М. Эффективные способы активации формовочных материалов при литье в кристаллогидратные формы [Текст] / О.М. Пашнина, В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып.8.– № 13(85) – С. 36–38.

5. Универсальная наливная самотвердеющая смесь для точного литья [Текст] / О.М. Пашнина, А.В. Карпинский, В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков// Наука и технологии. Краткие сообщения XXVII Российской школы, посвященной 150-летию К.Э. Циолковского – Екатеринбург: УроРАН, 2007. – С. 102–104.

6. Пашнина, О.М. Применение активированных шлакосиликатных отходов в литейном производстве [Текст] / О.М. Пашнина, В.К. Дубровин// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2008. – Вып.10.– № 9(109). – С. 54–55.

7. Художественное литье в объемные формы по выплавляемым моделям [Текст] / О.М. Пашнина, В.К. Дубровин, А.В. Карпинский, Б.А. Кулаков// Литейное производство сегодня и завтра: Тезисы докладов 7-й Всероссийской научно-практической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн.ун-та, 2008. – С. 166–170.

8. Дубровин, В.К. Влияние технологических параметров на качество отливок, получаемых в цементные формы / В.К. Дубровин, О.М. Пашнина, Б.А. Кулаков// Литейное производство. – 2008. – №2. – С. 24–27.

9. Пашнина, О.М. Технология точного формообразования из самотвердеющей песчано-цементной смеси [Текст] / О.М. Пашнина// Межрегион. сб. науч. тр. «Литейное производство». – Магнитогорск: МГТУ, 2008 – № 7. – С. 136–138.

10. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на литейные свойства и структуру медных сплавов и чугунов [Текст] / В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, О.М. Пашнина, и др.// Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды IX Российского семинара. Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2008. – С. 50–51.

11. Пашнина, О.М. Влияние конструкции литниково-питающей системы на трещинообразование объемных форм по выплавляемым моделям [Текст] /О.М. Пашнина, В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков// Ползуновский альманах. – 2008. – №3. – С. 147–148.

12. Пашнина, О.М. Предотвращение образования дефекта «облой» на отливках, получаемых в песчано-цементных формах по выплавляемым моделям [Текст] /О.М. Пашнина, В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков// Литейщик России. – 2009. – № 2. – С. 38–41.

13. Повышение термохимической устойчивости цементных форм к заливаемому металлу [Текст] /О.М. Пашнина, В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский// Труды IX съезда литейщиков России. – Уфа, 2009. – С. 188–189.

14. Пашнина, О.М. Подготовка дисперсных силикатных материалов для точных литейных форм [Текст] / О.М. Пашнина, В.К. Дубровин, Д.А. Кибардин// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2009. – Вып.12. – № 14(147). – С. 45–48.

15. Пат. 67901 Российская Федерация, МПК⁷ В 22 В 35/04. Установка плавно – заливочная для литья художественных изделий из цветных металлов [Текст] / В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, О.М. Пашнина; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». – №2007124148/22; заяв. 26.06.07 ; опубл. 10.11.07, Бюл. № 31. – 1 с.: ил.

16. Пат. 2326750 Российская Федерация, МПК⁷ В 22 С 1/18. Смесь наливная самотвердеющая на цементном связующем для производства точных отливок [Текст] / В.К. Дубровин, О.М. Пашнина, Б.А. Кулаков; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». – №2007108963/02; заяв. 12.03.07 ; опубл. 20.06.08, Бюл. № 17. – 5 с.: ил.

17. Пат. 77564 Российской Федерации, МПК⁷ В 22 С 9/04. Блок модельный из воскообразных материалов для литья художественных изделий [Текст] / В.К. Дубровин, О.М. Пашнина; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». – №2008116189/22; заяв. 24.04.08 ; опубл. 27.10.08, Бюл. № 30. – 2 с.: ил.