

Б182

Контрольный  
экземпляр

На правах рукописи



Варламов Алексей Сергеевич

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
УСКОРЕННОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ  
В ЛИТЬЕ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Челябинск – 2011

Работа выполнена на кафедре «Литейное производство» Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель

– доктор технических наук, профессор  
Леонид Геннадьевич Знаменский.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент ФГАОУ  
ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина» Сергей Викторович  
Брусицын;  
кандидат технических наук, начальник бюро  
металлургии ОАО «Ревдинского завода  
по обработке цветных металлов»  
Дмитрий Анатольевич Котов.

Ведущая организация

– ФГБОУ ВПО Магнитогорский государственный технический университет им.  
Г.И. Носова.

Защита диссертации состоится 1 декабря 2011 г., в 12<sup>00</sup> часов, в ауд. 201 (гл. корп.) на заседании диссертационного совета Д 212.298.06 при Южно-Уральском государственном университете.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет. Тел. (351) 267-91-23.

Автореферат разослан 27 октября 2011 года.

Учёный секретарь совета  
доктор технических наук,  
профессор

И.А. Шуров

0527907

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Одним из направлений научно-технического прогресса в области литейного производства выступают инновации прогрессивных технологических процессов формообразования. При этом перспективным способом, обеспечивающим высокую точность литьых заготовок для нужд аэрокосмического комплекса, машиностроения и приборостроения, является литьё по выплавляемым моделям (ЛВМ) в керамические формы.

Многослойные оболочные керамические формы на этилсиликатном (ЭС) связующем обеспечивают получение точных отливок из цветных и черных сплавов любой сложности. Однако из-за необходимости сушки каждого нанесенного на модельный блок огнеупорного слоя процесс изготовления формы является длительным и трудоемким.

Для изготовления керамических формооболочек также используется жидкостекольное связующее (ЖС), выгодно отличающееся от этилсиликатного с позиции экономической эффективности и экологической безопасности. Однако без обработки гелеобразователем жидкостекольные формы обладают недостаточной термостойкостью и зачастую выступают причиной брака отливок.

Для изготовления объемных наливных керамических форм распространение получили самотвердеющие суспензии на гипсовых и цементных связующих с кремнеземистым наполнителем. Однако, первые непригодны для литья из черных сплавов с высокой температурой заливки из-за разложения гипса при температурах выше 1200 °C, что приводит к поражению отливок газовыми раковинами, а вторые могут использоваться для производства отливок из любых сплавов, но отличаются длительным циклом формообразования, низкой газопроницаемостью и трещиноустойчивостью форм в процессе их прокалки и заливки расплавом.

Таким образом, известные способы изготовления как оболочных, так и объемных керамических форм для ЛВМ характеризуются повышенными трудоемкостью и продолжительностью процессов формообразования, экологической нагрузкой на окружающую среду и в тоже время имеют резервы для своего дальнейшего развития на базе использования современных материалов.

Поэтому разработка технологических процессов ускоренного формообразования для точного литья из сплавов цветных и черных металлов является актуальной задачей литейного производства, решение которой обеспечивает повышение качества и экономической эффективности изготовления точных отливок для самых различных областей машиностроения, приборостроения, художественного литья.

Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2011 годы)» и гранта компании ССНВС EURASIA для аспирантов и молодых ученых Южно-Уральского государственного университета.

**Цель и задачи исследования.** Настоящая диссертационная работа имела целью разработать способы и технологии ускорения процессов формообразования при изготовлении оболочных и объемных керамических форм для литья по вы-

плавляемым моделям. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

– исследовать кинетику отверждения слоев огнеупорного покрытия на этилсиликатном связующем под действием плакированных гелеобразователем обсыпок и изучить механизм ускоренного упрочняющего действия плакированных зернистых материалов (ПЗМ) на слои ЭТС-сuspензии, разработать состав плакирующей смеси и способ подготовки плакированного зернистого материала для обсыпки слоев на ЭТС связующем;

– исследовать кинетику процессов гелеобразования в системе «слой жидкостекольной супензии – раствор алюмоборфосфатного концентрата (АБФК)» и разработать состав соответствующего закрепляющего раствора для жидкостекольных слоев керамической формы;

– установить структуру и свойства многослойных огнеупорных покрытий на этилсиликатных и жидкостекольных связующих с применением плакированных гелеобразователем обсыпок и закрепляющих растворов АБФК, а также рассмотреть возможность объединения разработанных технологий с целью получения комбинированных формооболочек с улучшенными физико-механическими характеристиками;

– исследовать кинетику отверждения в системе «супензия на АБФК – периклаз», разработать состав наливной самотвердеющей смеси, изучить влияние армирующих муллитосодержащих добавок на структуру и свойства керамической формы на АБФК-связующем, а также методом планирования эксперимента оптимизировать состав смеси, разработать соответствующую математическую модель;

– выяснить механизм формирования прочности объемных форм на АБФК с армированием муллитосодержащей добавкой, ее изменения при прокалке и охлаждении;

– установить влияние разработанных технологий формообразования на качество отливок, полученных ЛВМ, и освоить их в производстве.

**Научная новизна.** Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена совокупность научных положений, обеспечивающих новые технологические решения в изготовлении оболочковых форм на ЭТС и ЖС, а также объемных керамических форм на АБФК-связующем для отливок из цветных и черных сплавов. В том числе:

– установлены закономерности воздействия плакированных гелеобразующих обсыпок на кинетику отверждения этилсиликатных слоев и технологические свойства оболочковых керамических форм на ЭТС-связующем;

– установлены закономерности воздействия закрепляющих растворов АБФК на кинетику отверждения жидкостекольных слоев и технологические свойства оболочковых керамических форм на ЖС-связующем;

– получены новые данные по структурным и дилатометрическим параметрам комбинированных оболочковых форм на ЭТС- и ЖС-связующем с применением плакированных обсыпок и закрепляющих растворов в области высоких температур, их физико-механическим свойствам;

– теоретически и экспериментально доказана возможность применения водного раствора АБФК в качестве связующего для наливных самотвердеющих сме-

сей, в том числе в сочетании с армирующей муллитосодержащей добавкой, в производстве литья по выплавляемым моделям;

– методами дилатометрии и электронной микроскопии исследованы структура и технологические свойства смесей и объемных керамических форм на АБФК-связующем;

– методами рентгенофазового анализа и дериватографии установлены механизм формообразования в системе «сuspензия на АБФК – периклаз» и изменение прочности форм на АБФК-связующем при прокалке и охлаждении, в том числе при армировании муллитосодержащим материалом;

– разработана математическая модель, описывающая влияние состава на реологические свойства супензии на АБФК и физико-механические характеристики получаемых форм.

**Практическая ценность работы.** На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработан технологический процесс ускоренного изготовления многослойных керамических форм на этилсиликатном и жидкостекольном связующих с применением плакированных гелеобразователем обсыпок и закрепляющих растворов АБФК. Разработаны состав и способ ускоренного изготовления высокоточных объемных керамических форм на АБФК с повышенной прочностью и трещиноустойчивостью, соответствующие методика, компьютерная программа и номограмма для расчета оптимальных параметров процесса формообразования.

Использование способов ускоренного формообразования обеспечивает получение комбинированных керамических формоболочек с высоким уровнем физико-механических свойств. Внедрение технологии в производственный цикл существенно сокращает сроки изготовления и повышает качество отливок из цветных и черных сплавов.

Освоение разработанной технологии ускоренного изготовления наливных керамических форм на АБФК-связующем позволило сократить цикл изготовления точных отливок, снизить брак по пробою и растрескиванию форм, засорам и газовым раковинам, улучшить экологическую обстановку и снизить себестоимость литьих изделий.

**Реализация работы.** Разработанный технологический процесс изготовления комбинированных оболочковых форм прошел опытно-промышленное испытание в цехе точного литья ОАО «ЧТЗ-Уралтрак» (г. Челябинск) на отливках из стали 45Л. Технология изготовления объемных керамических форм на АБФК-связующем прошла промышленное испытание и внедрена в производственный цикл на ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск).

**Апробация работы.** Основные материалы диссертации были представлены на Всероссийской научно-практической конференции «Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу на знаниях» в Москве (2006 г.), на 7 и 8-й Всероссийских научно-практических конференциях «Литейное производство сегодня и завтра» в Санкт-Петербурге (2008, 2010 г.), на 8-м и 9-м съездах литейщиков России в Ростове-на-Дону (2008 г.) и Уфе (2009 г.) на 1-й конференции аспирантов и докторантов ЮУрГУ (2009 г.), на 61, 62, 63 и 64-й научных конференциях преподавателей и сотрудников ЮУрГУ (2008, 2009, 2010, 2011 г.), а также на 5 и 6-й Уральских межрегиональных выставках научно-технического творчества

молодежи (НТТМ) изобретателей, рационализаторов, конструкторов «Евразийские ворота России», проводимой в рамках Всероссийской научно-социальной программы для молодежи «Шаг в будущее» (2010, 2011 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 11 научных статей, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, получены 3 патента РФ на изобретения.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы из 125 наименований и 2 приложений; содержит 115 страниц машинописного текста, 21 таблицу, 67 рисунков.

## **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 как многослойных оболочковых, так и наливных форм и стержней для получения отливок из черных и цветных сплавов. Проведен анализ и выявлены недостатки существующих технологий изготовления оболочковых и объемных керамических форм и стержней для ЛВМ. Показано, что часть из них применима только при использовании низкотемпературных сплавов, обладает рядом существенных технологических недостатков, имеет длительный цикл изготовления и высокую стоимость, вызывает ухудшение экологической обстановки при производстве. Сделан вывод, что совершенствование технологий ЛВМ в направлении ускорения возможно за счет разработки новых и оптимизации существующих технологических процессов с применением современных формовочных материалов, обладающих высокими свойствами и характеристиками.

Перспективными в технологических процессах ЛВМ являются использование катализаторов гелеобразования этилсиликатного и жидкостекольного слоев огнеупорных формоболочек, а также применение алюмоборфосфатного концентрата в качестве связующего наливных самотвердеющих смесей для объемных керамических форм. На основании этого обоснована актуальность работы, поставлены цель и задачи исследований.

*Во второй главе* изучены закономерности воздействия плакирующих гелеобразователем обсыпок и закрепляющих растворов АБФК на кинетику структурообразования и технологические характеристики оболочковых форм на этилсиликатном и жидкостекольном связующих, в том числе в области высоких температур.

Задача ускоренного изготовления оболочковых керамических форм на этилсиликатном связующем с повышенными физико-механическими свойствами решается использованием в качестве обсыпок огнеупорных слоев зернистых материалов, плакированных катализаторами гелеобразования.

Для получения качественных ПЗМ разработан способ плакирования зернистых материалов (ЗМ) в установке «кипящего слоя». Сущность процесса плакирования ЗМ в кипящем слое состоит в следующем. Равномерно увлажненные впры-

сшиванием аэрозоля плакирующей смеси (ПС) зерна верхних слоев кипящего слоя, как более тяжелые, мигрируют в нижние слои, а на их место перемещаются более легкие, неплакированные частицы ЗМ, которые подвергаются воздействию очередной порции аэрозоля. Процесс циклически повторяется. По сравнению с обычными способами обработки, разработанная технология обеспечивает: равномерное распределение и адгезию гелеобразователя к частицам зернистых материалов; высокие значения текучести ПЗМ; минимальную комкуюемость ПЗМ при подготовке и хранении; меньший расход плакирующей смеси; ускоренное формирование прочности слоев этилсиликатного покрытия при использовании ПЗМ в качестве обсыпки для ЛВМ.

В качестве плакирующей использовали смесь на основе жидкого стекла и феррохромового шлака (ФХШ). Состав ПС и основные параметры разработанного способа плакирования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные параметры подготовки ПЗМ

Наименование параметра	Значение параметра
1. Соотношение ЖС : ФХШ в ПС	(2...3) : 1
2. Плотность ЖС (модуль 2,6...3,0), кг/м <sup>3</sup>	1150...1250
3. Количество ПС к массе ЗМ, мас. %	4...6
4. Удельная скорость впрыскивания ПС на 1 м <sup>2</sup> поверхности частиц ЗМ, кг/с	(3...5) · 10 <sup>-6</sup>
5. Время впрыскивания ПС, мин	10...15

На рис. 1 приведены кинетические зависимости, отражающие характер отверждения этилсиликатного слоя с применением неплакированных (кривая 1) и плакированных (кривая 2) ЗМ.

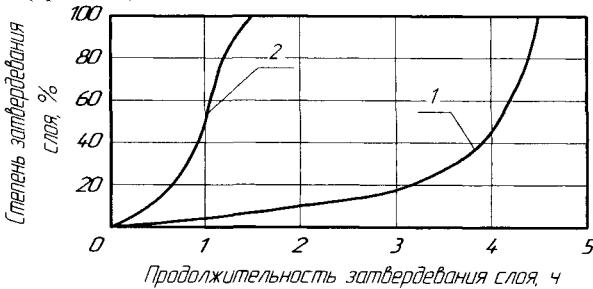


Рис. 1. Кинетические зависимости отверждения ЭТС-слоя:

- 1 – с применением неплакированных ЗМ;
- 2 – с применением ПЗМ, при ЖС : ФХШ = 2 : 1;  
 $\rho_{ЖС} = 1250 \text{ кг/м}^3$ ; количество ПС к массе ЗМ = 4 мас. %

Степень отверждения слоя суспензии определяли по изменению ее удельной проводимости. Представленные графические зависимости позволяют сделать вывод об эффективности разработанной технологии, позволяющей сократить продолжительность затвердевания огнеупорного слоя в условиях воздушной сушки (температура 25...28 °C, влажность 50-60 %) с 4...5 до 1...2 часов.

Ускоренное упрочняющее действие ПЗМ на слои ЭТС-сuspензии может быть объяснено следующим образом. При плакировании частиц ЗМ (кварцевого песка) смесью жидкого стекла и феррохромового шлака на их поверхности протекают процессы образования геля кремниевой кислоты и щелочных продуктов:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{NaOH}$ . Образование гидрооксидов кальция и натрия при взаимодействии ПЗМ с этилсиликатным связующим выявлено рентгеноструктурным фазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-4-07.

Выделяющаяся ортокремниевая кислота конденсируется с образованием геля, равномерно покрывающего зерна кварцевого песка и прочно связанного с ними вследствие химической адгезии. Применение в качестве обсыпочного материала ПЗМ такой структуры приводит к взаимодействию его плакирующего слоя с ЭТС-связующим керамического покрытия. В результате этого процесса входящие в состав плакирующего слоя зернистой обсыпки щелочные продукты, обладающие коагулирующим действием к гидролизованному раствору этилсиликата (ГРЭТС), вызывают ускоренное, одновременное возникновение огромного числа центров гелеобразования ГРЭТС. Причем они в отличие от существующих способов отверждения слоев ЭТС-сuspензии:

- формируются на готовой гель-подложке зернистой обсыпки, что обеспечивает более упорядоченное строение конденсирующегося из ЭТС-связующего геля кремниевой кислоты;
- возникают во всем объеме слоя ЭТС-сuspензии, образуя объемно-замкнутую, каркасную структуру. Такая структура формирует необходимую прочность слоя задолго до его полного затвердевания, а также создает условия для более равномерного огеливания ЭТС-связующего в слое покрытия и релаксации возникающих при этом усадочных напряжений в процессе дальнейшей сушки.

В результате появляется возможность ускоренно наносить слои ЭТС-сuspензии без отслоений огнеупорного покрытия.

Информацию о механизме влияния плакированного зернистого материала на процесс структурирования ГРЭТС дают ИК-спектры поглощения, полученные на ИК-спектрофотометре «SPECORD – 75 JR» (Германия) и представленные на рис. 2. Сравнение спектрограмм исходного (см. рис. 2, спектр 1) и обработанного плакированным наполнителем (см. рис. 2, спектр 2) ГРЭТС показывает появление в последнем дополнительных полос поглощения в области частот 3640 и  $3650 \text{ cm}^{-1}$ . Наличие острых полос в области этих частот характерно для валентных колебаний ОН в гидрооксидах  $\text{NaOH}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  соответственно. Кроме того, имеют место полосы поглощения при  $1400\ldots1450 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям, указанных соединений.

По сравнению с ИК-спектром исходного ГРЭТС (см. рис. 2) усиливается интенсивность и смещаются в сторону меньших частот максимумы линий 1060 и  $770 \text{ cm}^{-1}$ , характеризующих соответственно валентные и деформационные колебания связей в силоксанах, уменьшается интенсивность полос 1150 и  $940 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленных соответственно валентными и деформационными колебаниями в силианолах, а также несколько увеличивается интенсивность полосы  $1630 \text{ cm}^{-1}$  деформационных колебаний молекул воды. Указанные изменения свидетельствуют

о повышении степени поликонденсации ГРЭТС и образовании сетчатых или каркасных силоксановых структур связующего.

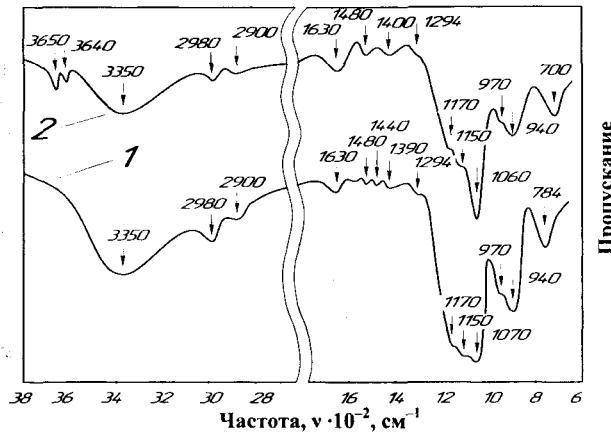


Рис. 2. ИК-спектры ГРЭТС:  
1 – исходный ГРЭТС; 2 – ГРЭТС после взаимодействия с ПЗМ

Анализ полученных экспериментальных результатов оценки физико-механических свойств форм показывает сокращение более чем в 2,5 раза цикла изготовления и повышение в 1,5 раза прочности керамических образцов, изготовленных с применением ПЗМ.

Этилсиликатное связующее относится к одному из наиболее дорогостоящих, поэтому часто используют жидкое стекло. Однако без обработки гелеобразователем жидкостекольные формы обладают недостаточной термостойкостью и зачастую выступают причиной брака отливок.

В этой связи предложена обработка жидкостекольных слоев упрочняющим раствором – водным раствором алюмоборфосфатного концентрата. АБФК имеет значение водородного показателя ( $\text{pH}$ ) 1...2, является по сути гелеобразователем к жидкому стеклу и одновременно высокотехнологичным связующим материалом, а потому способствует ускоренному изготовлению прочной керамической оболочки.

На рис. 3 представлены кинетические зависимости отверждения жидкостекольных слоев с применением закрепляющего водного раствора АБФК (кривая 1) в сравнении с базовой технологией (кривая 2). Применение закрепляющего раствора АБФК позволяет практически в 3 раза ускорить процесс формообразования на ЖС-связующем.

По результатам исследований можно заключить, что разработанная технология, в сравнении с базовой (закрепление жидкостекольных слоев в растворе  $\text{CaCl}_2$ ), позволяет сократить продолжительность изготовления 4-слойной керамической оболочки с 12...16 до 4...6 ч; повысить прочность форм на 15...20 % в горячем состоянии при 900 °C.

Однако при производстве сложнопрофильных отливок, в особенности из стали и чугуна, представлялось целесообразным объединить применение разработанных технологий, т.е. изготавливать комбинированные оболочки, у которых первые два слоя выполнены на этилсиликатном связующем, причем с применением пластированных гелеобразователем обсыпок, а последующие слои изготовлены на жидкостекольном связующем с обработкой закрепляющим раствором АБФК.

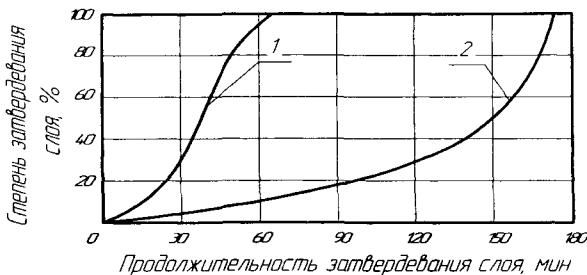


Рис. 3. Кинетические зависимости отверждения ЖС-слоя: 1 – с обработкой водным раствором АБФК (концентрация 30 %); 2 – без обработки

В табл. 2 представлены характеристики разработанной технологии изготовления комбинированных формооболочек в сравнении с базовыми показателями.

Таблица 2

Свойства оболочковых керамических форм

Связующее формооболочки	Продолжи- тельность изготовления $\tau_{изг}$ , ч	Прочность холодная $\sigma_{хол}$ , МПа	Прочность горячая $\sigma_{гор}$ , МПа	Прочность остаточная $\sigma_{ост}$ , МПа
ГРЭТС	15...17	3,8...4,2	4,3...4,7	2,4...2,7
ГРЭТС+ЖС	14...16	2,8...3,2	3,3...3,8	2,2...2,5
ГРЭТС (с ПЗМ) + ЖС (с АБФК)	6...8	3,3...3,6	3,8...4,3	2,0...2,2

Дилатометрические исследования показали высокую размерную точность керамических образцов: КТЛР образца, изготовленного по разработанной технологии, в интервале температур 20...990 °C имеет значение  $-4,25 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , а базового образца  $-5,67 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Кроме того, эта технология позволяет оптимально сократить продолжительность изготовления многослойной керамической формы, увеличить ее прочностные характеристики во время заливки и затвердевания расплава с сохранением геометрии отливки и точной передачи рельефа поверхности, а также облегчить выбивку форм и удаление остатков керамики.

В третьей главе изучена кинетика отверждения в системе «АБФК-периклаз» и на основе проведенных исследований разработана технология ускоренного изготовления объемных керамических форм и стержней из наливных самотвердеющих смесей на АБФК-связующем для получения точных отливок из цветных и черных сплавов. Применена технологическая добавка «керамзит», повышающая трещиноустойчивость форм при прокалке. Исследовано влияние состава смеси на эксплуа-

тационные свойства форм, создана математическая модель, описывающая влияние состава на реологические свойства смеси и физико-механические характеристики получаемых форм, а также методика расчёта параметров процесса подготовки смеси с реализацией в компьютерной программе «FOSMASS». На основе результатов дериватографического и рентгенофазового анализов установлен механизм процессов формообразования в системе «сусpenзия на АБФК – периклаз» и изменения прочности наливных форм после прокалки и охлаждения, в том числе в условиях их армирования муллитосодержащей добавкой. В качестве такой технологической добавки используется керамзит. Керамзитовый песок имеет фазовый состав: муллит, кристобалит, гематит, шпинели. Его пористая структура позволяет блокировать формирование и развитие трещин в керамических формах и стержнях, особенно в процессе прокалки и заливки высокотемпературных расплавов.

На рис. 4 приведена структура керамической формы, снятая на электронном растровом микроскопе JEOL JSM 6460LV с волновым анализатором. Средний размер пор составляет 500...600 мкм, что создает условия для формирования повышенных газопроницаемости и трещиноустойчивости керамических форм и стержней.

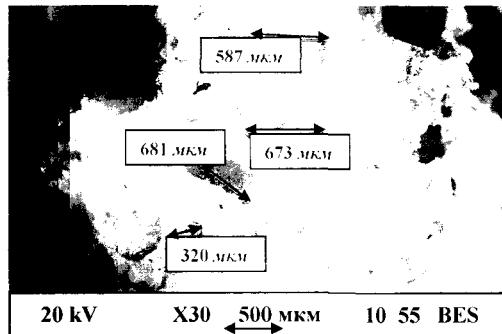


Рис. 4. Структура керамической формы

В ходе экспериментов определено влияние компонентов на свойства смеси и наливных форм, методом планирования эксперимента проведена оптимизация состава химически твердеющей сусpenзии на АБФК-связующем.

При составлении матрицы планирования ПФЭ размера  $2^5$  использовали следующую систему кодирования факторов варьирования и функций откликов:  $X_1$  – количество затворителя, т.е. водного раствора АБФК,  $C_{\text{АБФК}}$  (мас. %);  $X_2$  – плотность водного раствора АБФК,  $\rho_{\text{АБФК}}$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ );  $X_3$  – количество керамзита,  $C_K$  (мас. %);  $X_4$  – количество периклаза,  $C_{\text{MgO}}$  (мас. %);  $X_5$  – удельная поверхность  $\text{SiO}_2$ ,  $Y$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ );  $Y_1$  – текучесть сусpenзии,  $T$  (мм);  $Y_2$  – продолжительность затвердевания фосфатной сусpenзии,  $t_3$  (мин);  $Y_3$  – прочность при изгибе после сушки на воздухе в течение 24 ч,  $\sigma_{\text{изг}}$  ( $\text{МПа}$ );  $Y_4$  – газопроницаемость,  $\Gamma$  (ед.);  $Y_5$  – склонность к образованию трещин,  $\text{СОТ}$  ( $\text{м}/\text{м}^2$ ). Количество кварцевого песка, КП (мас. %) определяли разностью:  $\text{КП} = 100 - (X_1 + X_3 + X_4)$ .

Расчет коэффициентов регрессии, проверка гипотезы адекватности и оценка значимости факторов выполнены с помощью компьютерной программы. В ре-

зультате проделанных расчетов, без учета незначительно влияющих факторов (комбинаций факторов), получены следующие уравнения в кодированном виде:

$$Y_1 = 117,19 + 22,19x_1 - 15x_2 - 2x_3 - 11x_4 - 5x_5 - 12,19x_1x_4 - 22,8x_2x_4 - 6,6x_1x_2x_4; \quad (1)$$

$$Y_2 = 48,94 + 9x_1 - 3,1x_2 - 5,4x_3 - 35,1x_4 - 3x_5 - 9,1x_1x_4 + 5x_2x_3 + 5,6x_3x_4 - 4,7x_1x_2x_3 - 6,1x_2x_3x_4; \quad (2)$$

$$Y_3 = 2,98 + 0,32x_1 + 0,94x_2 + 0,23x_4 + 0,1x_2x_4; \quad (3)$$

$$Y_4 = 3,16 + 0,42x_1 + 0,25x_2 + 0,15x_3 + 0,51x_1x_2; \quad (4)$$

$$Y_5 = 10,77 + 3,3x_1 + 0,96x_2 - 5,9x_3 + 0,14x_4 + 0,4x_5 + 1,53x_1x_3. \quad (5)$$

Непревышение расчетных значений критерия Фишера над табличными при 90 % доверительной вероятности свидетельствуют об адекватности полученной математической модели. На ее основе создана компьютерная программа «FOSMASS», позволяющая прогнозировать свойства наливных форм, а также выбирать оптимальный состав смеси, исходя из требуемых реологических и физико-механических свойств.

На основании разработанной математической модели и проведенных экспериментальных исследований, оптимизирован состав наливной самотвердеющей смеси на АБФК-связующем, % масс:

- алюмоборфосфатный концентрат (ТУ 113-08-606-87) 20...22;
- периклазовый порошок (ТУ 2149-215-10964029-2004) 2,3...2,7;
- диспергированный кварцевый песок (80...100 мкм) 60...65;
- керамзит 4,0...5,0;
- вода остальное.

В табл. 3 приведены характеристики разработанной смеси согласно оптимальному составу в сравнении с базовыми, используемыми в ЛВМ наливными формовочными массами на гипсовом связующем.

Таблица 3  
Результаты испытаний смесей

Показатели	«Ювелирная-2» (базовая)	«Ultra-vest» (базовая)	Разработанная смесь на АБФК
1. Затвердевание смеси:			
– начало, мин	14...17	18...20	10...15
– конец, мин	20...24	22...25	20...30
2. Текучесть, мм	140...150	130...140	160...170
3. Газопроницаемость, ед.	1...2	2...3	5...7
4. Прочность при изгибе, МПа:			
– после сушки на воздухе (2 ч)	1,5...1,9	2,0...2,3	2,5...3,0
– после сушки на воздухе (24 ч)	2,2...2,5	2,5...2,8	4,5...5,5
– при температуре 900 °C	2,3...2,7	2,7...3,0	6,0...7,0
5. Выбиваемость (остаточная прочность), МПа	1,2...1,5	1,5...1,8	1,2...1,6
6. СОТ, м/м <sup>2</sup>	12...18	7...11	1...2

Данные таблицы свидетельствуют о том, что разработанный состав превосходит базовые смеси «Ювелирная 2» и «Ultra-vest» по всем приведенным параметрам.

На рис. 5 приведены результаты дилатометрического исследования образцов смесей: «Ювелирная-2» – кривая  $TL_1$ , «Ultra-vest» – кривая  $TL_2$ , и разработанного состава – кривая  $TL_3$ . КТЛР разработанного состава смеси в интервале температур 20...990 °C имеет значение  $0,6 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , что в 1,5 раза меньше, чем у применяемых в ЛВМ наливных самотвердеющих смесей, имеющих следующие значения: «Ювелирная-2» (КТЛР  $0,88 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) и «Ultra-vest» (КТЛР  $0,85 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ).

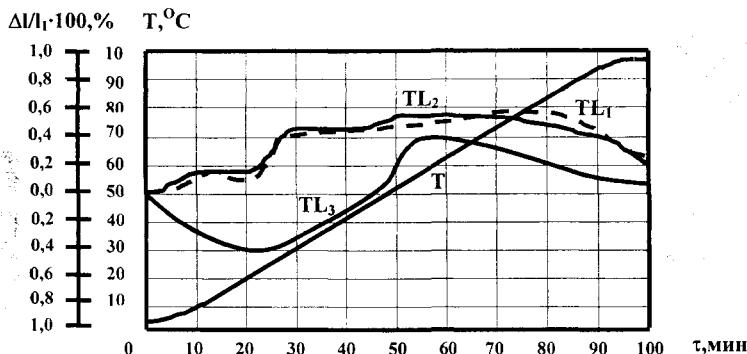


Рис. 5. Дилатометрия смесей: «Ювелирная-2», «Ultra-vest» и разработанного состава;  $T$  – изменение температуры во времени;  $TL_1$ ,  $TL_2$  и  $TL_3$  – относительное изменение линейного размера образца соответственно: «Ювелирная-2», «Ultra-vest» и разработанного состава

На основе дериватографического и рентгенофазового анализов установлены механизм формирования прочности наливных керамических форм на АБФК-связующем и процессы, протекающие при нагреве и охлаждении указанных форм, в том числе при их армировании муллитосодержащей технологической добавкой. Твердение смеси происходит в результате выделения из раствора, роста и срастания кристаллогидратов различных форм фосфатов и полифосфатов. При этом основная роль принадлежит кристаллогидратам  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O_{\text{тв}}$  и  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O_{\text{тв}}$ , которые образуются в результате химического взаимодействия суспензии на АБФК и порошка периклаза. При нагреве форм в них проходят фазовые превращения, отвечающие за рост прочности, связанные с удалением кристаллизационной воды, при котором одно- и двузамещенные ортофосфаты магния становятся безводным и переходят в пирофосфаты и метаfosфаты. Параллельно удалению влаги из металлофосфатов проходит дегидратация борной кислоты с образованием оксида бора, который способствует спеканию керамических форм при прокалке и наряду с армирующей фазой муллита ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), входящей в состав керамзита, равномерно распределенного в форме в виде своеобразного каркаса, обеспечивает высокую «горячую» прочность керамических форм. На этом этапе образуется также  $BPO_4$ , который после формирования отливки и при последующем охлаждении форм до 500 °C и ниже распадается на кристаллический  $B_2O_3$ .

и газообразный  $P_2O_5$ , что и вызывает эффект разупрочнения керамических форм и улучшение условий удаления из них точных отливок.

На рис. 6, 7 приведены результаты соответствующих дериватографического и рентгенофазового анализов. Для последнего использовали прокаленные образцы из разработанной смеси ( $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 ч). Качественный РФА показывает наличие следующих фаз: А –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Б –  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; К –  $\beta$ -кварц; М –  $\text{MgO}$ ; ФА –  $\text{AlPO}_4$ ; ФБ –  $\text{BPO}_4$ ; ФМ –  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ; КТ – кристобалит; Г –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; МТ –  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , образование которых согласуется также с видом кривой DTA (дериватография).

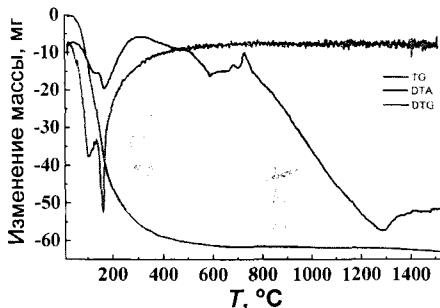


Рис. 6. Дериватограмма прокаленного керамического образца из разработанной смеси

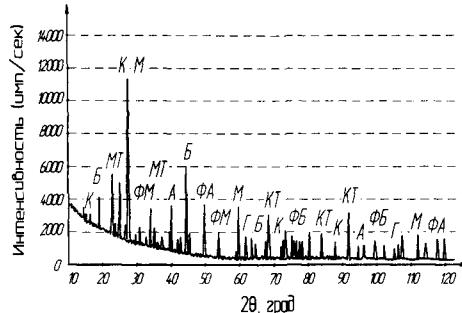


Рис. 7. РФА прокаленного керамического образца из разработанной смеси

Таким образом, описанные процессы обуславливают для керамических объемных форм из разработанной смеси сочетание важнейших технологических свойств: высокой «холодной» и «горячей» прочности с одной стороны, и разупрочнения после формирования отливки и последующего охлаждения с другой. Высокие прочностные характеристики форм на стадии формовки и заливки, в совокупности с разупрочнением смеси и последующей частичной деструкцией формы на стадии охлаждения и выбивки, обеспечивают получение отливок высокого качества, а также минимальную трудоемкость процессов выбивки форм и очистки отливок от остатков защемленной керамики.

*В четвертой главе* приведены результаты опытно-промышленных испытаний технологического процесса производства точных отливок в комбинированные оболочковые формы на этилсиликатном и жидкостекольном связующих с применением плакированных обсыпок и закрепляющего раствора (ОАО «ЧТЗ-Уралтрак») из стали 45Л ГОСТ 977-88. По механическим свойствам, геометрическим размерам отливки соответствовали предъявляемым к ним техническим требованиям.

Технологический процесс изготовления отливок из бронзы БрО6Ц6С2х литьем по выплавляемым моделям в наливные самотвердеющие формы на алюмо-борфосфатном связующем внедрен в производственный цикл на ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск). За счет снижения брака, сокращения продолжительности изготовления форм, использования недорогих формовочных материалов достигнут суммарный годовой экономический эффект в размере 1,8 млн. руб. (в ценах мая 2008 г.).

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе результатов рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии выявлен механизм ускоренного упрочняющего действия плакированных смесью жидкого стекла (ЖС) и феррохромового шлака (ФХШ) обсыпок на слои этилсиликатной суспензии. Установлено, что в плакирующем слое выделяются ортокремниевая кислота, равномерно покрывающая зерна кварцевого песка и прочно связанная с ними вследствие адгезии, а также щелочные продукты ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ), обладающие коагулирующим действием к гидролизованному раствору этилсиликата. Указанные процессы создают условия для равномерного ускоренного огеливания этилсиликатного связующего и обеспечивают необходимую прочность слоя покрытия.

2. Установлены кинетические закономерности отверждения оgneупорных слоев керамического покрытия на жидкостекольном связующем с обработкой водным раствором алюмоборфосфатного концентрата (АБФК), который способствует получению формоболочки высокой прочности и термостойкости, а проходящие при нагреве и последующем охлаждении формы фазовые превращения, способствуют разупрочнению связующей пленки и разрушению формоболочки после формирования отливки.

3. По результатам дериватографического и рентгенофазового анализов установлен механизм формирования прочности наливных объемных керамических форм на АБФК-связующем в условиях армирования муллитосодержащим материалом. Доказано, что твердение смеси происходит в результате выделения из раствора, роста и срастания кристаллогидратов различных форм фосфатов. Увеличение «горячей» прочности керамических форм обусловлено спекающим действием образующегося  $\text{B}_2\text{O}_3$  и формированием каркаса из муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), входящего в состав керамзитовой технологической добавки. Эффект разупрочнения керамических форм после формирования отливки вызывается распадом при 500 °C и ниже  $\text{BPO}_4$  на оксид бора и фосфорный ангидрид, что приводит к существенному улучшению условий удаления защемленной керамики из отливок.

4. Создана математическая модель, описывающая влияние состава на реологические свойства суспензии на АБФК и физико-механические характеристики получаемых форм, а также методика расчёта параметров процесса подготовки смеси с реализацией в компьютерной программе «FOSMASS» и для удобства практического использования в номограмме, позволяющих оптимизировать состав смеси для различных условий производства литья по выплавляемым моделям (ЛВМ).

5. Разработан способ подготовки плакированных зернистых материалов (ПЗМ), принцип которого заключается в обработке аэрозолем плакирующей смеси (ПС) зернистых материалов (ЗМ) в установке «кипящего слоя». Для решения технологической задачи ускоренного изготовления оболочных керамических форм на этилсиликатном связующем с повышенными физико-механическими свойствами могут быть использованы в качестве обсыпок зернистые материалы, плакированные катализаторами гелеобразования, при следующих параметрах: удельная

скорость впрыскивания ПС на 1 м<sup>2</sup> поверхности частиц зернистого материала  $(3...5) \cdot 10^{-6}$  кг/с; время впрыскивания ПС 10...15 мин; количество ПС к массе ЗМ равно 4...6 %; соотношение ЖС : ФХШ = (2...3) : 1;  $\rho_{\text{ЖС}} = 1150...1250$  кг/м<sup>3</sup>.

6. Разработана технология изготовления комбинированных формооболочек на этилсиликатном и жидкостекольном связующих с применением плакированных гелеобразователем обсыпок и закрепляющего раствора АБФК. Оптимизированы параметры процесса закрепления жидкостекольных слоев: концентрация АБФК в растворе: 30...35 %; время обработки слоя 40...60 с, при этом продолжительность отверждения слоя составила 60...90 мин. Полученные образцы отличаются высокими прочностными свойствами:  $\sigma_{\text{изг}} = 3,3...3,6$  МПа;  $\sigma_{\text{топ}} = 3,8...4,3$  МПа, а также размерной точностью. Зафиксировано практически трехкратное сокращение продолжительности изготовления формооболочек по сравнению с базовыми технологиями формообразования.

7. Разработан для ЛВМ способ ускоренного изготовления керамических форм из наливных смесей, состоящих из водного раствора АБФК, диспергированного кварцевого песка – основного компонента наполнителя, плавленого периклаза в качестве отвердителя, а также технологической добавки – керамзита, повышающего трещиноустойчивость форм при прокалке. При этом текучесть разработанных смесей по Суттарду достигает 160...170 мм, продолжительность затвердевания 20...30 мин; прочность керамических форм составляет: «холодная» – 4,5...5,5 МПа, «горячая» – 6,0...7,0 МПа, остаточная – 1,2...1,6 МПа, что значительно пре- восходит показатели базовых технологий формообразования в литье по выплавляемым моделям.

8. Разработанные технологии ускоренного изготовления оболочных и объемных керамических форм с повышенными физико-механическими свойствами прошли испытания в производственных условиях ОАО «ЧТЗ-Уралтрак» (г. Челябинск) и ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск). Полученные данные подтверждают целесообразность их применения в отечественных цехах ЛВМ для сокращения цикла производства, повышения качества литья и снижения его себестоимости. Технология ЛВМ в объемные формы на АБФК-связующем освоена на ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск) с годовым экономическим эффектом 1,8 млн. руб. (в ценах мая 2008 г.).

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Знаменский, Л.Г. Гелеобразующий обсыпочный материал в литье по выплавляемым моделям / Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина, А.С. Варламов // Литейщик России. – 2009. – № 1. – С. 31 – 35.
2. Комбинированные формооболочки для литья по выплавляемым моделям / В.К. Дубровин, Л.Г. Знаменский, А.С. Варламов, О.М. Пашина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10 (65). – С. 98 – 101.
3. Плакированные обсыпки в литье по выплавляемым моделям / Л.Г. Знаменский О.В. Ивочкина, А.С. Варламов, М.В. Судариков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2008. – Вып. 10 – № 9 (109). – С. 150 – 153.
4. Изготовление керамических форм на металлофосфатах с применением наносекундных электромагнитных импульсов / Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина, А.С. Варламов, Т.В. Самарина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2009. – Вып.12. – № 14 (147). – С. 42–45.
5. Варламов, А.С. Технологии ускоренного изготовления оболочковых и монолитных керамических форм / А.С. Варламов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып.14. – № 13 (189). – С. 64 – 66.
6. Этилсиликатно-жидкостекольные керамические формы с ускоренным циклом изготовления / В.К. Дубровин, Л.Г. Знаменский, Б.А. Кулаков, А.С. Варламов и др. // Труды VIII съезда литейщиков России.– Ростов-на-Дону: Изд-во РАЛ г. Москва, 2007.– Т.2. – С. 105–110.
7. Знаменский, Л.Г. Ускоренное формообразование в литье по выплавляемым моделям / Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина, А.С. Варламов // Литейное производство сегодня и завтра: Тезисы докладов 7-й Всероссийской научно-практической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – С. 170 – 174.
8. Варламов, А.С. Закономерности обработки наливных самотвердеющих смесей наносекундными электромагнитными импульсами / А.С. Варламов // Наука ЮУрГУ: Материалы 61-й научной конференции. Секции технических наук. – Челябинск: Изд-во центр ЮУрГУ, 2009. – Т. 2. – С. 94–95.
9. Формы на алюмоборфосфатном концентрате для художественного литья по выплавляемым моделям / Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина, А.С. Варламов, С.С. Верцюх // Литейное производство сегодня и завтра: Тезисы докладов 8-й Всероссийской научно-практической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн.ун-та, 2010. – С. 253 – 256.
10. Варламов, А.С. Технология ускоренного изготовления монолитных керамических форм / А.С. Варламов // Наука ЮУрГУ: Материалы 62-й научной конференции. Секции технических наук. – Челябинск: Изд-во центр ЮУрГУ, 2010. – Т. 3. – С. 3 – 5.
11. Прогрессивные технологии ускоренного точного формообразования / Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина, А.С. Варламов, С.С. Верцюх // Наука и производство: сб. науч. тр. – ЧРО РАЕН: Изд-во ЦНТИ. – 2010. – С. 11 – 16.

12. Пат. 2385782 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> B 22 C 1/18. Смесь для изготовления форм и стержней в точном литье и способ ее приготовления / Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина, А.С. Варламов. – № 2008141588/02; заявл. 20.10.2008; опубл. 10.04.2010, Бюл. № 10.

13. Пат. 2404011 Российской Федерации, МКП<sup>7</sup> B 22 C 1/00. Способ подготовки зернистых материалов для изготовления керамических форм и стержней / Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина, А.С. Варламов – № 2009139872/02; заявл. 28.10.2009; опубл. 20.11.2010, Бюл. № 32.

14. Пат. 2412778 Российской Федерации, МКП<sup>7</sup> B22C1/18. Способ химического закрепления слоев жидкостекольного покрытия в литье по выплавляемым моделям / Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина, А.С. Варламов, С.С. Верзюх – № 2009147986/02; заявл. 23.12.2009; опубл. 27.02.2011, Бюл. № 6.

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 19.10.2011. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 345/615.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.  
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.