

Контрольный
экземпляр

К264

На правах рукописи

Карпинский Андрей Владимирович

ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИДИМИТА И КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫХ
СВЯЗЫЮЩИХ В ЛИТЬЕ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

кл

Челябинск – 2005

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

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Б.А. Кулаков.

Научный консультант – кандидат технических наук, доцент
В.К. Дубровин.

Официальные оппоненты: – доктор технических наук, профессор
К.Н. Вдовин;
кандидат технических наук
А.М. Московенко.

Ведущее предприятие – ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск).

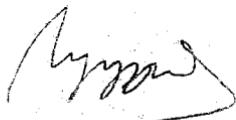
Защита диссертации состоится 28 сентября 2005 г., в 14⁰⁰ часов, в ауд. 201 (гл. корп.) на заседании диссертационного совета Д 212.298.06 в Южно-Уральском государственном университете.

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, факс (351) 265-59-50, e-mail: kul@lit.susu.ac.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «___» августа 2005 года.

Учёный секретарь совета
доктор технических наук,
профессор



И.А. Щуров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В век глобального прогресса науки и техники остро встает вопрос совершенствования методов и способов производства точных отливок как в машиностроении, приборостроении, авиастроении, так и в художественном и ювелирном литье. Это возможно за счет разработки новых и оптимизации существующих технологических процессов, а также за счет применения материалов, обладающих лучшими свойствами и характеристиками.

Часть компонентов формовочных и стержневых смесей, применяемых в настоящее время в литье по выплавляемым моделям (ЛВМ), обладают рядом недостатков, что отрицательно сказывается на качестве получаемых отливок, их себестоимости, экологичности производства.

Самым распространенным наполнителем, который используется в смесях для ЛВМ в оболочковые формы на этилсиликатном (ЭС) и жидкостекольном связующих, является пылевидный кварц. Этот материал имеет существенный недостаток, связанный с низкой термостойкостью изготовленных из него форм, что служит причиной образования трещин в оболочках и засоров в отливках. Использование вместо данного наполнителя других менее распространенных материалов (электрокорунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, дистен-силлиманита $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$) резко увеличивает себестоимость получаемых литьих изделий.

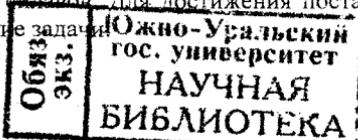
Использование дисперсного электркорунда в качестве наполнителя стержней, получаемых методом твердофазного спекания для ЛВМ жаропрочных сплавов, в частности, турбинных и направляющих лопаток газотурбинных двигателей, приводит к необходимости удаления стержней из полости отливки в бифториде калия, что является экологически вредным и опасным элементом технологического цикла. Стержни, изготовленные с применением других известных наполнителей, по сравнению с корундовыми, обладают низкими прочностными характеристиками и термостойкостью.

Наиболее широко применяемым кристаллогидратным связующим в ЛВМ в данное время является гипс. Однако его использование в объемных наливных формах ограничивает максимальную температуру заливаемых сплавов, так как при 1150 °C и выше гипс разлагается, с образованием оксидов SO_2 и SO_3 , что провоцирует появление в отливках газовых раковин и пористости.

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

Часть разделов работы выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ и Правительства Челябинской области (2004 г.).

Цель и задачи исследования. Настоящая диссертационная работа имела целью создать в области ЛВМ технологии изготовления керамических оболочковых форм и спекаемых стержней с тридимитным наполнителем и объемных форм на кристаллогидратном связующем для получения точных отливок различного веса и конфигурации из цветных и черных сплавов. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:



- изучить закономерности формирования прочности в системе SiO_2 - Al_2O_3 при спекании стержней для ЛВМ жаропрочных сплавов;

- разработать составы формовочной и стержневой смесей на кремнеземистом наполнителе в фазе тридимита и изучить их свойства, определить механизм выщелачивания керамических стержней из отливки и установить основные параметры процесса;

- изучить процессы, протекающие в гипсовых формах при их заливке различными металлами;

- раскрыть механизм твердения наливных формовочных смесей при использовании в качестве связующего различных цементов, изучить закономерности воздействия специальных добавок на структуру и технологические свойства цементных смесей;

- разработать составы и технологию изготовления форм на цементном связующем, изучить физико-химические процессы, протекающие в цементных смесях при нагреве.

Научная новизна. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена совокупность научных положений, обеспечивающих новые технологические решения в изготовлении оболочковых форм на ЭТС и негазотворных спекаемых стержней, объемных форм на цементном связующем для отливок из цветных и черных сплавов. В том числе:

- теоретически и экспериментально обоснована возможность применения в качестве наполнителя формовочных и стержневых смесей для ЛВМ диспергированного электродинаса, в котором кремнезем находится в фазе тридимита;

- получены данные по структурным и дилатометрическим параметрам форм и стержней на тридимитном наполнителе в области высоких температур, их физико-механическим и технологическим свойствам;

- проведен теоретический анализ процесса выщелачивания керамических стержней системы тридимит - корунд, получена математическая модель, описывающая его кинетику;

- теоретически и экспериментально доказана возможность применения цементов в качестве связующих для наливных самотвердеющих смесей в производстве литья по выплавляемым моделям;

- изучен механизм влияния технологических добавок на твердение цементов в процессе формообразования для ЛВМ при водоцементном соотношении 1,35...1,85;

- найдена специальная добавка – кристаллогидрат нитрата алюминия, позволяющая в оптимальных пределах регулировать время схватывания формовочной смеси на портландцементном связующем, раскрыт механизм ее воздействия на процессы гидратации;

- изучены технологические свойства смесей и форм на цементных связующих, получены дилатометрические и дериватографические данные, характеризующие процессы, протекающие при нагреве форм.

Практическая ценность работы. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны составы и технологические процессы изготовления для ЛВМ оболочковых форм на ЭТС с динасовым наполнителем, объемных форм на цементном связующем для литья цветных и черных

сплавов, а также выщелачиваемых динасо-корундовых стержней для литья жаро прочных сплавов.

Замена пылевидного кварца, как наполнителя оболочковых форм, на диспергированный динас повысила прочность и термостойкость керамических оболочек. Опробование разработанной технологии в производственных условиях позволило снизить брак по пробою и растрескиванию форм, засорам в отливках.

Использование тридимита в составе наполнителя стержневой смеси позволило получить спекаемые стержни с высоким уровнем технологических свойств, удаляемые из отливок в растворах щелочей. Внедрение данного состава в производственный цикл позволит улучшить условия труда рабочих и повысить экологичность производства отливок из жаропрочных никелевых сплавов. В то же время, частичная замена дорогостоящего электрокорунда на молотый электродинас приводит к снижению себестоимости их производства.

Применение в наливных самотвердеющих смесях вместо гипса таких кристаллогидратных связующих, как цементы, позволяет получать качественные точные отливки, в том числе художественные, без газовых дефектов из сплавов цветных и черных металлов с различной температурой плавления.

Реализация работы. Разработанный технологический процесс изготовления оболочковых форм прошел опытно-промышленное испытание в цехе точного литья ОАО «ЧТЗ-Уралтрак» (г. Челябинск) на отливках из стали 45Л. На ОАО «УМПО» (г. Уфа) проведены промышленные испытания разработанных выщелачиваемых динасо-корундовых стержней. Технология изготовления объемных самотвердеющих форм на цементном связующем прошла промышленное испытание и внедрена в производственный цикл на ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск).

Апробация работы. Основные материалы диссертации были представлены на Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Технология и оборудование современного машиностроения», г. Уфа (2000 г.), на Всероссийской научно-технической конференции «Аэрокосмические технологии и образование на рубеже веков», г. Рыбинск (2002 г.), на Российской научно-технической конференции «Новые материалы, прогрессивные технологические процессы и управление качеством в заготовительном производстве», г. Рыбинск (2002 г.), на II Международной научно-практической конференции "Прогрессивные литейные технологии", г. Москва (2002 г.), на VI съезде литейщиков России, г. Екатеринбург (2003 г.), на VII съезде литейщиков России, г. Новосибирск (2005 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 14 научных статей, получен патент на изобретение.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 119 наименований и 2 приложений; содержит 135 страниц машинописного текста, 19 таблиц, 51 рисунок.

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 с различной температурой заливки. 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 новых материалов, обладающих лучшими свойствами и характеристиками.

Отмечено, что перспективным является использование в технологических процессах ЛВМ таких материалов, как кремнезем в фазе тридимита, в качестве наполнителя форм и спекаемых стержней, а также цементов в качестве связующего наливных самотвердеющих смесей. На основании этого обоснована актуальность работ, поставлены цель и задачи исследований.

Во второй главе теоретически и экспериментально обоснована возможность применения в качестве наполнителя формовочных и стержневых смесей для ЛВМ диспергированного электродинаса, в котором кремнезем находится в фазе тридимита, разработан состав термостойких оболочковых форм на основе данного наполнителя, изучены их свойства.

В настоящее время наиболее распространенными в ЛВМ являются оболочковые формы на пылевидном кварце (ПК). Но этот материал имеет существенный недостаток, связанный с низкой термостойкостью изготовленных из него формоболочек из-за быстропротекающего фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha$ -кварц при температуре $\sim 573^{\circ}\text{C}$, сопровождающегося увеличением объема на 5...6 %. Это одна из причин образования трещин в оболочках и засоров в отливках. Другой причиной растрескивания оболочек на ПК является то, что при температурах фазового превращения кварца керамика имеет нулевую пластичность. Такие наполнители оболочковых форм как аморфный (плавленый) кварц, электрокорунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, дистен-силлиманит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$, обладая лучшими технологическими параметрами по сравнению с ПК, являются дорогостоящими и дефицитными материалами, что ограничивает область их применения в литейном производстве.

Большой интерес для процессов точного формообразования представляет диоксид кремния в фазе тридимита, область термодинамической устойчивости которого находится в интервале $870\dots1470^{\circ}\text{C}$. Тридимит широко применяется в оgneупорном производстве, являясь структурной основой динаса. Поэтому в качестве дисперсного наполнителя суспензий для оболочковых форм рекомендован электродинас, используемый в электродуговых плавильных печах, к которому предъявляют наиболее высокие требования по чистоте и полноте превращения кварца. Следует отметить, что практически полностью тридимитизированный динас получается после цикла плавок в электродуговой печи, поэтому его наиболее стабильный фазовый состав фиксируется в выбитой футеровке печей после окон-

чания плавильной кампании. По постоянству объема и линейного размера тридимит имеет меньшее и более равномерное расширение во всем температурном интервале из всех кристаллических модификаций SiO_2 . Его КТЛР в интервале 20...1000 $^{\circ}\text{C}$ составляет $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ } ^{\circ}\text{C}$. Для нужд точного литья мелкодисперсные порошки тридимита целесообразно получать помолом динасового кирпича марки ЭД, отслужившего свой срок в качестве футеровки сталеплавильных печей, и последующим просевом. В зависимости от интенсивности помола и последующего просева через калиброванные сита можно подбирать необходимый зерновой состав. При этом за счет повторного использования динаса происходит утилизация отходов сталеплавильного производства.

В ходе исследований был разработан состав огнеупорного покрытия на ЭТС с использование в качестве наполнителя и материала обсыпки порошков электродинаса различной зернистости. Фракционный состав наполнителя приведен в табл. 1. В табл. 2 представлены вязкость суспензии при указанном соотношении связующего и наполнителя, а также средний размер зерна обсыпочного материала для различных слоев покрытия.

Таблица 1
Фракционный состав наполнителя

Размер зерен, мкм	Содержание, % масс.
Менее 50	50...60
50...63	25...30
63...100	15...20

Таблица 2
Параметры огнеупорного покрытия

Слои покрытия	Условная вязкость суспензии по ВЗ-4, с	Соотношение жидкой и твердой фаз, л/кг	Зернистость обсыпки, мкм
I слой	60...75	1 : (2,21...2,25)	160
II слой	45...60	1 : (2,1...2,21)	200
Последующие слои	32...40	1 : (1,9...2,05)	315

Рекомендуется в качестве связующего форм использовать спиртовой раствор гидролизованного этилсиликата ЭТС-40 с условным содержанием SiO_2 16...18 % масс., а суспензию готовить раздельным способом.

Для сравнения были изучены свойства формооболочек с использованием в качестве наполнителя кремнезема различных структурных модификаций: кварца, кристобалита и тридимита. Результаты приведены в табл. 3. Прочность форм при статическом изгибе определяли по стандартной методике на пятислойных образцах. Результаты исследования, проведенного на дилатометре "PAULIK", показали, что КТЛР форм на кристобалите имеет максимальное значение, минимальное в образце на динасе. При относительно небольшом различии КТЛР форм на пылевидном кварце и динасе последние имеют важное преимущество: превращения в

тридимиты происходят в интервале температур 140...200 °С, когда формаоболочка пропитана модельным составом и релаксирует возникающие при нагреве напряжения (рис. 1, а и б). Этим объясняется повышение прочности динасовых форм после обжига.

Свойства формаоболочек

Таблица 3

Показатель	Материал формы		
	электродинас	пылевидный кварц	кристобаллит
$\sigma_{\text{изг}}$ до прокаливания, МПа	2,3...2,8	2,3...2,8	2,2...2,8
$\sigma_{\text{изг}}$ после прокаливания, МПа	4,3...4,8	2,2...2,6	2,8...3,2
КТЛР в интервале 20...1000 °С, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$12,95 \cdot 10^{-6}$	$16,92 \cdot 10^{-6}$	$20,03 \cdot 10^{-6}$

Следует отметить более высокую технологичность супензии на динасовом наполнителе вследствие полифракционности зернового состава наполнителя.

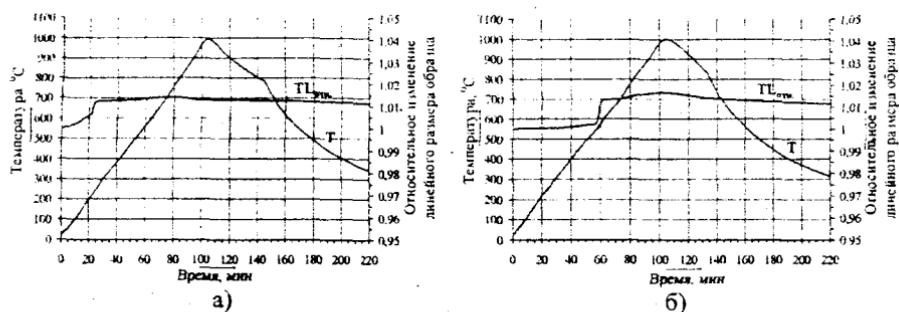


Рис. 1. Дилатометрические кривые оболочковой формы с различными наполнителями:
а) тридимитизированный динас; б) пылевидный кварц

Оценка термостойкости формаоболочек при прокалке и заливке их металлом проводилась соответственно расчетным и экспериментальным методами. В основу испытаний на термостойкость при заливке был положен высокоскоростной радиальный нагрев электрической дугой многослойных полых цилиндрических образцов. Для моделирования механических нагрузок, возникающих в форме под действием металlostатического напора, в опытной установке использовался узел механического нагружения. В качестве параметра, характеризующего термостойкость формаоболочек, выступало время, в течение которого образцы выдерживали прилагаемые к ним термические и механические нагрузки.

Полученные данные свидетельствуют о низкой термостойкости кварцевых форм, что не позволяет использовать их в технологии прокалки и заливки металлом без опорного наполнителя, но даже при его наличии велика вероятность распространения трещин оболочек, приводящая к браку отливок. Применение форм на предлагаемом тридимитном наполнителе позволяет избавиться от этих недостатков, по-

тому как термостойкость оболочек разработанного состава достигает в среднем 9,3 секунд, в отличие от кварцевых, у которых она составляет порядка 4,2 секунд.

Таким образом, применение в качестве наполнителя оболочковых форм тридимитизированного динаса, по сравнению с оболочками на ПК, позволяет уменьшить КТЛР форм, изменить характер их расширения при нагреве, увеличить прочность и термостойкость. Это способствует снижению брака по пробою форм и засорам отливок, то есть снижает себестоимость производства, что целесообразно как с технологической, так и экономической точек зрения.

В третьей главе исходя из результатов применения тридимита в качестве наполнителя оболочковых форм и анализа действующих технологических процессов установлено, что наиболее приемлемым способом получения легкоудаляемых керамических стержней методом твердофазного спекания является использование тридимито-корундовых стержневых смесей. Это позволит проводить удаление стержней в кипящих растворах щелочей. Установлено, что присутствующий в диспергированном динасе в небольших количествах CaO переводит процесс спекания из области чисто твердофазного в область твердожидкого благодаря образованию легкоплавкой эвтектики $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, облегчающей процессы спекания и положительно сказывающейся на формировании прочности стержней.

В качестве спекающейся добавки при изготовлении стержней был опробован пылевидный возгон циркониевого электрокорунда (ПВЦЭ) в количестве 0,01...0,03 %. Высокая дисперсность и удельная поверхность ПВЦЭ, а также наличие в нем оксидов циркония, титана способствует интенсификации твердофазного спекания огнеупорных оксидов наполнителя смеси. Присутствующий в ПВЦЭ диоксид циркония ZrO_2 внедряется в эвтектику $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и образует цирконат кальция $\text{CaO}\text{-}\text{ZrO}_2$ с температурой плавления 2330 °C. Это предотвращает миграцию эвтектики $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при повторном нагреве стержней в процессе заливки форм металлом и ее взаимодействие с заливаемым сплавом.

Термодинамические расчеты и исследования на микроанализаторе РЭМ-100У отливок из сплавов ЖСЗО-ВИ, ЖС-32, полученных с использованием стержней предложенного состава, доказали отсутствие взаимодействия алюминия сплава с кремнеземом стержня и насыщения поверхности отливок кремнием.

В спеченной при 1290...1310 °C стержневой смеси, содержащей 35% электрокорунда и 65 % молотого динаса и извлеченной из внутренней полости залившей турбинной лопатки из сплава ЖС30-ВИ, основными фазами являются α-корунд и тридимит (рис. 2), что свидетельствует о возможности удаления стержня в растворах щелочей. Дальнейшее повышение температуры спекания приводит к процессу муллитизации стержневой смеси, что препятствует успешному выщелачиванию стержня. При спекании стержневой смеси в интервале температур 1290..1310 °C удалось получить прочность керамических динасо-корундовых образцов в пределах 17,0...17,5 МПа, поэтому эту температуру можно считать достаточной для процесса.

По результатам дилатометрических исследований, установлено, что КТЛР стержней данного состава в интервале температур 20...1000 °C составляет $5,2 \cdot 10^{-6}$ $1/\text{°C}$, при этом в стержне отсутствуют резкие изменения размеров.

Дериватографический анализ нагрева смесей электрокорунд-динас различного фракционного состава показал, что превращения, протекающие при прокалке стержня, не зависят от размера частиц огнеупорного наполнителя. Дериватограмма смеси представлена на рис. 3. Заметное изменение массы керамической смеси наблюдается только при удалении свободной и химически связанный влаги при 100 и 240 °С соответственно.

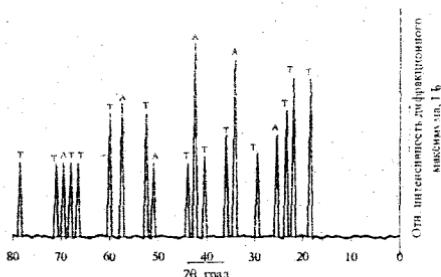


Рис. 2. Дифрактограмма динас-корундовой стержневой смеси, прокаленной при 1290...1310 °C;
А – a-Al₂O₃; Т – тридимит

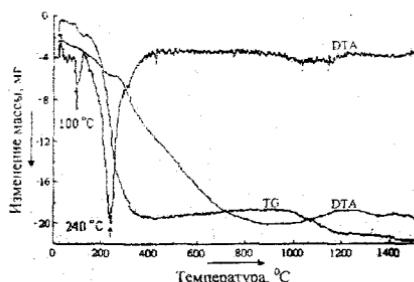


Рис. 3. Дериватографические кривые нагрева смеси
электрокорунд 35 % – динас 65 %

В то же время, как показали экспериментальные данные, от размера частиц огнеупорного наполнителя в большой степени зависит скорость растворения стержня в растворе щелочи. Поэтому было разработано математическое описание зависимости времени выщелачивания стержней из отливки от различных параметров:

$$t = \frac{yqm'}{2cFS'\sqrt{Dk/\delta}}, \quad (1)$$

где t – время полного удаления стержня из отливки, с; y – коэффициент равный соотношению молярных масс щелочи и диоксида кремния, участвующих в реакции, с учетом стехиометрических коэффициентов; q – коэффициент, учитывающий соотношение масс динаса и электрокорунда в смеси; m' – масса кремнеземистой составляющей (динаса) в стержне, кг; S' – средняя площадь поверхности стержня, открытой воздействию щелочи в процессе его удаления, м²; F – пористость стержня, доли; c – концентрация раствора щелочи, кг/м³; δ – средний размер пор стержня, м; D – коэффициент диффузии раствора щелочи в теле стержня, м²/с; k – константа скорости реакции растворения диоксида кремния в растворе щелочи, м/с.

Анализ уравнения (1) и экспериментальных данных показал, что растворение стержня идет в диффузационной области, а параметрами, определяющими скорость удаления стержня, являются те, которые характеризуют процесс фильтрации раствора щелочи в пористой керамике.

На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований для изготовления прочных, вышелачиваемых тридимито-корундовых стержней разработан состав шихты, который имеет следующее соотношение ингредиентов, % масс.: порошок электродинаса – 60...65 (набор фракций менее 50 мкм); порошок электрокорунда – 40...35 % (набор фракций № 10 – 20 %, М50 – 75 %, М5 – 5 %); добавка ПВЦЭ – 0,01...0,03 % (сверх 100 % наполнителя); пластификатор на основе парафина – 15...17 % (сверх 100 % наполнителя).

В четвертой главе на основе анализа существующих процессов ЛВМ признано перспективным получение отливок из цветных и черных сплавов в объемные наливные самотвердеющие формы. Этот процесс по сравнению с литьем в оболочковые формы имеет ряд преимуществ: используются более дешевые формовочные материалы и менее дорогостоящая оснастка, технология является высокозэкологичной. Изучено поведение гипсового связующего наливных форм при высоких температурах. Данные экспериментальных заливок и дериватографические исследования показали, что получение в кремнеземисто-гипсовых формах качественных отливок из цветных сплавов с высокой температурой заливки затруднено из-за поражения их газовыми дефектами вследствие частичного разложения гипса, которое в присутствии SiO_2 идет при температурах 1150...1250 $^{\circ}\text{C}$. Получение отливок из чугуна и стали в кремнеземисто-гипсовых формах практически невозможно, из-за их поражения газовой пористостью и раковинами по всей поверхности, так как разложение гипса при одновременном присутствии оксидов кремния и железа (катализаторов процесса) активно идет уже при температурах 1100...1200 $^{\circ}\text{C}$.

Дериватограмма смеси гипса, чугунной стружки и кварцевого песка (рис. 4) показывает, что начало резкой убыли массы начинается в районе (~1150 $^{\circ}\text{C}$), причем с 950 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается некоторый прирост массы, а на кривой DTA этой температуре соответствует экзотермический пик. По-видимому, это связано с окислением железа, оксид которого оказывает каталитическое действие на разложение CaSO_4 .

Поэтому для наливных самотвердеющих форм по ЛВМ-процессу, заливаемых чугуном, сталью и другими сплавами с высокой температурой плавления, предложено использовать другой кристаллогидратный вяжущий материал на основе силикатов и алюминатов кальция – цемент. Разработан состав формовочной смеси на глиноземистом цементе, основу которого составляют низкоосновные алюминаты кальция, а в качестве наполнителя применен кремнезем в фазе тридимита – молотый динас.

Установлено, что смеси на данном цементном связующем затвердевают продолжительное время, а это провоцирует в формовочной смеси седimentацию. Полученные из такой смеси формы обладают неравномерными физико-механическими свойствами, повышенной осыпаемостью, что приводит к трещинообразованию при прокалке форм и низкому качеству поверхности отливок. Поэтому в качестве добавки, ускоряющей процесс схватывания глиноземистого цемента, предложено использовать гашенную известь. Оптимальной с точки зрения времени схватывания (20...30 минут) и малого расхода глиноземистого цемента является смесь следующего состава: 14...16% глиноземистого цемента; 84...86%

диспергированный динас; 5.2...6.5% гашеной извести от содержания цемента; 37...38% воды от сухих составляющих.

Дилатометрические исследования, результаты которых приведены на рис. 5 показывают, что при нагреве смесь не испытывает резких скачков в изменении размера и ведет себя стабильно, при этом ее КТЛР в диапазоне температур 20...1000 °C является весьма незначительным ($-9 \cdot 10^{-7}$) 1°C .

Малая величина КТЛР форм обусловлена использованием в качестве наполнителя динаса. При нагреве происходит увеличение его размеров, которое идет с максимальной интенсивностью при температурах 150...400 °C, что компенсирует усадку глиноземистого цемента, протекающую в интервале температур 200...400 °C.

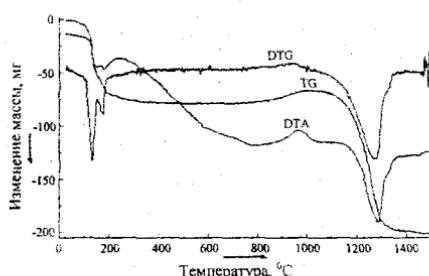


Рис. 4. Дериватографические кривые нагрева смеси гипса, чугунной стружки и кварцевого песка

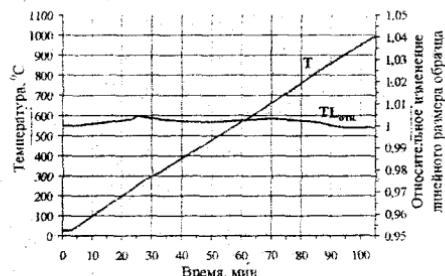


Рис. 5. Дилатометрия формовочной смеси на глиноземистом цементе

Данные дериватографических исследований форм на глиноземистом цементе показывают, что масса образца резко снижается в интервале 25...250 °C. Это связано с удалением свободной и кристаллизационной влаги. Затем до 750...800 °C масса снижается незначительно, а далее вплоть до 1500 °C остается постоянной. Отсюда следует, что поведение глиноземистого цемента при высоких температурах стабильно и его можно использовать при производстве отливок в качестве связующего форм с динасовым наполнителем.

Однако, применение глиноземистого цемента в качестве связующего форм для литья чугуна, сталей, цветных сплавов не всегда оправдано по причине его высокой стоимости и дефицитности. Поэтому предложена его замена на более распространенный портландцемент марки ПЦ-400, основой которого являются силикаты кальция.

Установлено, что смеси на портландцементном связующем без применения технологических добавок также схватываются в течение продолжительного времени, что провоцирует седиментацию наполнителя. Экспериментальные исследования по изучению влияния известных в строительстве катализаторов твердения и схватывания цементов показали, что ни один из них не обеспечивает схватывание формовочной смеси в необходимых временных рамках. Это связано с более низким водоцементным соотношением, применяемым при

производстве бетонов и строительных тест, по сравнению с тем, которое необходимо в формовочной супензии.

Данные практических исследований и теоретическое изучение процесса гидратации портландцемента позволили найти новую добавку – кристаллогидрат нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ранее не применяемую для ускорения схватывания цементов.

Нитрат алюминия является добавкой комплексного действия, влияющий как на силикатную, так и на алюминатную и алюмоферритную составляющие клинкера. При введении нитрата алюминия, вследствие изменения состава жидкой фазы и пересыщения ее относительно гидросульфоалюмината кальция – эттингита ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$), изменяется кинетика его кристаллизации – скорость кристаллизации на ранних стадиях повышается. Он кристаллизуется из растворов, в которых очень высока концентрация алюминия и одновременно невысоко содержание свободной извести. Это способствует образованию достаточно крупных кристаллов, выделение которых не вызывает возникновения труднопроницаемых оболочек эттингита, препятствующих дальнейшему растворению клинкерного зерна, поэтому присутствующий в цементе гипс утрачивает способность замедлять процесс схватывания. Снижению общего времени схватывания смеси способствует еще и тот факт, что наряду с гидросульфоалюминатом кальция кристаллизуется и другая соль – гидронитроалюминат (алюмоферрит) кальция состава $3\text{-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot10\text{H}_2\text{O}$, в которой часть атомов алюминия может быть заменена атомами железа.

В ходе экспериментов установлено, что вяжущими способностями обладает и сама азотнокислая соль, так как в результате ее гидролиза образуется $\text{Al}(\text{OH})_3$, способствующий загустеванию супензии в оптимальные сроки (20...30 минут).

Пленки из гидрооксида алюминия после гидратации алюмината замедляют дальнейшую диффузию молекул водного затворителя к поверхности других цементных фаз. После структурирования в процессе затвердевания происходит гидратация минералов, отвечающих за прочностные характеристики цементного связующего. В присутствии азотнокислой соли по той же причине, что и у алюмината – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, меняются условия роста их кристаллов. Кристаллы трехкальциевого силиката ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) – алита и двухкальциевого силиката ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) – белита, становятся более крупными, их общее количество уменьшается. Нарастание прочности форм с предложенной добавкой идет медленнее, чем без нее. Более плавное нарастание прочности цементных форм в условиях сильного температурно-влажностного градиента между их внешними и внутренними поверхностями положительно сказывается на трещиноустойчивости при их сушке и прокалке.

На рис. 6.а и 6.б показаны фотографии структур затвердевшей формовочной смеси на цементном связующем в возрасте 3 суток, полученные на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM - 6460LV (Япония). На снимках четко видно различие размеров и характера распределения в объеме формы кристаллов цемента для форм с азотнокислой солью алюминия и без нее. Структура формы с введенной добавкой более грубая, кристаллы значительно крупнее, что подтверждает теоретические выводы.

Для формовочных смесей целесообразно ввести характеристику (аналогично водоцементному соотношению) НА/Ц, которая характеризует соотношение содержания в смеси нитрата алюминия и портландцемента. Для смесей с содержанием цемента в сухих составляющих в интервале 15...25% величина НА/Ц, при которой суспензии обладают необходимым уровнем реологических свойств, меняется в интервале 0,156...0,191 в зависимости от необходимого времени схватывания формовочной смеси и содержания цемента (в среднем 0,163...0,185). А интервал НА/Ц 0,17...0,179 является универсальным и обеспечивает необходимый уровень реологических свойств формовочной смеси при любом содержании цемента от 15 до 25%.

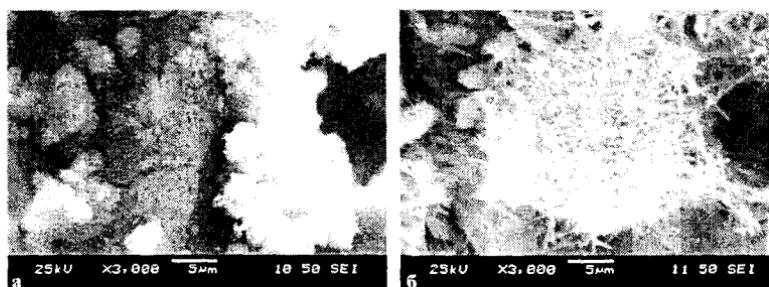


Рис. 6. Микроструктура формовочной смеси в возрасте 3 суток, х3000
а) форма без добавки; б) форма с добавкой

Рекомендуемый состав формовочной смеси следующий: 19...21 % портландцемента; 79...81 % песок кварцевый с содержанием глинистой составляющей не более 1 % диспергированный до размеров зерен 50...100 мкм; 16,9...18,0 % нитрата алюминия от содержания портландцемента; 34...36 % воды от сухих составляющих. Для получения крупных отливок массой 50...150 кг с целью увеличения прочности форм возможно повышение содержания портландцемента до 24...26 %. На смесь приведенного состава получен патент РФ на изобретение.

Исследования свойств разработанной формовочной смеси показали, что она обладает необходимым уровнем технологических свойств и возможно её применение для получения качественных отливок из цветных и черных сплавов с температурой заливки до 1600 °С. КТЛР цементной смеси разработанного состава в интервале 20...1000 °С имеет незначительную величину – ($-3,24 \cdot 10^{-6}$) 1/°С. Низкое значение КТЛР достигнуто благодаря совместному использованию в смеси портландцемента и молотого кварцевого песка, которые при нагреве в интервале 550...600 °С взаимно компенсируют изменения размеров друг друга.

Введение нитрата алюминия также способствует снижению остаточной прочности форм до 1,5...2,0 МПа вследствие увеличения размеров кристаллогидратов цемента и снижения количества контактных точек между ними, что обеспечивает уменьшение трудоемкости выбивки отливок из форм и их очистки от формовочной смеси.

В пятой главе приведены результаты опытно-промышленных испытаний технологического процесса производства отливок с применением разработанного состава формовочной смеси на динасовом наполнителе (ОАО «ЧТЗ-Уралтрак») на отливках из стали 45Л. По механическим свойствам, химическому составу отливки соответствовали предъявляемым к ним техническим требованиям. Результаты разбраковки показали, что брак по поверхностным дефектам снизился на 10...12 %.

Опытно-промышленное изготовление керамических стержней по предложенной технологии осуществлялось на ОАО «УМПО» (г. Уфа), заливка форм осуществлялась жаропрочным никелевым сплавом ЖС30-ВИ в печах высокоскоростной направленной кристаллизации УВНК. Стержни растворяли из полостей отливок «Лопатка СА ТВД» и «Лопатка рабочая ТВД», изготовленных методом направленной кристаллизации, в кипящем 50%-ном растворе КОН, время полного удаления стержневой массы составляло 8...10 часов.

Технологический процесс получения отливок из сплавов цветных металлов в наливные самотвердеющие формы на портландцементном связующем прошел промышленное опробование и внедрен в производственный цикл на ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск). За счет снижения брака, сокращения стадий операций прокалки форм, использование недорогих формовочных материалов достигнут суммарный годовой экономический эффект в размере 1,12 млн. руб. (в ценах апреля 2005 г.).

На ЗАО «Уральская бронза» произведено промышленное опробование получения отливок из высокофосфористого чугуна в цементные формы, оно показало перспективность развития и применения этого метода для литья черных сплавов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали, что диоксид кремния в фазе тридимита обладает комплексом технологических свойств, позволяющих эффективно использовать его в качестве оgneупорного дисперсного наполнителя спекаемых стержневых масс и супензий на ЭТС и кристаллогидратных связующих при литье по выплавляемым моделям в оболочковые и объемные формы.

2. Разработаны составы и технология изготовления оболочковых форм для ЛВМ с применением в качестве оgneупорного наполнителя супензии и обсыпки соответственно пылевидного и зернистого тридимита, полученного помолом электродинасового оgneупора. Определены оптимальные соотношения жидкой и твердой фаз формовочной супензии – 1:(1,9...2,25) л/кг, обеспечивающие значения условной вязкости по В3-4 в пределах 32...75 с в зависимости от порядка начального слоя. Дилатометрическими исследованиями установлено, что формы разработанного состава, по сравнению с формами на кварцевом наполнителе, имеют в 1,3 раза меньшее значение КТЛР, испытывают при нагреве более плавное изменение размеров и поэтому обладают лучшими технологическими характеристиками.

Прочность тридимитных форм после прокалки находится в пределах 4,4...4,6 МПа, то есть в 1,8...1,9 раз выше, чем у форм на пылевидном кварце, при этом их термостойкость достигает в среднем 9,3 секунды, что в 2,1...2,3 раза выше, чем у кварцевых.

3. Разработаны составы и технология изготовления негазотврных керамических стержней методом твердофазного спекания на основе тридимито-корундового наполнителя для литья жаропрочных никелевых сплавов. Применение в составе спекаемых стержней динаса совместно с электрокорундом позволяет удалять их в 50 % кипящем растворе щелочи. В качестве спекающей добавки для динасо-корундовых стержней предложен пылевидный возгон циркониевого электрокорунда. Количество вводимой добавки (0,01...0,03 %) достаточно, чтобы при повторном нагреве стержней в процессе заливки форм металлом предотвратить миграцию эвтектики $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и ее взаимодействие с заливаемым сплавом, обеспечить необходимый уровень прочности на изгиб (15...20 МПа).

4. Дилатометрические и дериватографические исследования показали отсутствие при нагреве стержней разработанного состава резких изменений размеров и массы вплоть до температуры 1500 $^{\circ}\text{C}$. При этом КТЛР стержней в интервале температур 20...1000 $^{\circ}\text{C}$ составляет в среднем $5,2 \cdot 10^{-6} 1/\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рентгенофазовый анализ спеченных керамических стержней после заливки их металлом показал наличие в них в большом количестве свободного тридимита (57...61 %), что обеспечивает удаление керамики из отливки в растворах щелочей.

5. Проведен теоретический анализ процесса растворения динасо-корундовых стержней в растворах щелочей, получено его математическое описание. Установлено, что факторами, влияющими на скорость выщелачивания керамики из отливки, являются масса кварцевой составляющей стержневой смеси, пористость и средний размер пор стержня, концентрация и температура раствора щелочи, а также площадь стержня, открытая её воздействию, и коэффициент, величина которого зависит от соотношения динаса и электрокорунда в наполнителе стержневой смеси. Анализ экспериментальных данных с учетом теоретических выводов показал, что процесс растворения стержня протекает в диффузационной области.

6. Разработаны составы и технология изготовления наливных объемных форм на цементных связующих для ЛВМ. При использовании глиноземистого цемента в качестве наполнителя целесообразно применять дисперсный тридимит, а в случае портландцемента кремнеземистый наполнитель в модификации β -кварца (диспергированный кварцевый песок). Результаты дилатометрических исследований показали, что такие сочетания компонентов позволяют получать высокотермостойкие точные формы с относительно низким КТЛР за счет взаимной компенсации изменений размеров связующего и наполнителя для смеси на глиноземистом цементе и тридимите в интервале температур 200...400 $^{\circ}\text{C}$, а на портландцементе и кварцевом песке в интервале температур 500...600 $^{\circ}\text{C}$. В результате при нагреве от 20 до 1000 $^{\circ}\text{C}$ КТЛР форм на глиноземистом цементе составляет $(-9 \cdot 10^{-7}) 1/\text{ }^{\circ}\text{C}$, а форм на портландцементе $-(-3,24 \cdot 10^{-6}) 1/\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7. В качестве добавки, ускоряющей схватывание смеси на глиноземистом цементе до оптимального значения – 25...30 минут, использована гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве 4,1...6,5 % от содержания связующего. Технологические параметры портландцементной формовочной массы оптимизированы введением 15,6...19,1 % от содержания цемента кристаллогидрата нитрата алюминия, который является добавкой комплексного действия, влияющей как на силикатную, так и на алюминатную и алюмоферритную составляющие портландцемента и, увеличивая ионную силу затворителя, способствует раннему и быстрому выделению крупных кристаллогидратов цементных фаз, что подтверждают исследования на электронных микроскопах РЭМ 200У и JEOL JSM-6460LV. Это приводит к улучшению седиментационной устойчивости и уменьшению времени схватывания формовочной суспензии на портландцементном связующем до 25...30 минут. Введение нитрата алюминия обеспечивает текучесть формовочной смеси по методике Суттарда 125...200 мм, а также способствует снижению остаточной прочности форм до 1,45...1,9 МПа, улучшая, тем самым, выбиваемость отливок из формы.

8. Разработанные технологии изготовления оболочковых форм и негазообразных спекаемых стержней на динасовом наполнителе прошли промышленное опробование на ряде предприятий. Полученные данные подтверждают целесообразность их дальнейшего применения для повышения качества литья и снижения его себестоимости. Технология ЛВМ цветных сплавов в цементные формы опробована и освоена на ЗАО «Уральская бронза» (г. Челябинск). Годовой экономический эффект от внедрения разработанных технологий составил 1,12 млн. руб. (в ценах апреля 2005 г.).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Карпинский А.В. Перспективы применения стабилизированного тридимита в точном литье// Технология и оборудование современного машиностроения: Тезисы докладов Всероссийской молодежной научно-технической конференции. – Уфа, 2000. – С. 69.

2. Теоретические и технологические основы производства керамических стержней и форм на основе кремнеземистых материалов для ЛВМ/ В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, В.В. Береснев, А.В. Карпинский А.В.// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». Выпуск 1. – 2001. – № 2. – С 94–102.

3. Термостойкие керамические формы на основе стабилизированного тридимита для литья по выплавляемым моделям/ В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, И.Н. Ердаков, А.В. Карпинский// Теория и технология металлургического производства. Вып. 1: Межрегион. сб. науч. тр. / Под. ред. В.М. Колокольцева. – Магнитогорск: МГТУ, 2001. – С. 105–108.

4. Методика оценки работоспособности керамических стержней для литья лопаток газотурбинных двигателей/ В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский, А.Б. Кулаков// Литейные процессы. Вып. 2: Межрегион. сб. науч. тр./ Под. ред. В.М. Колокольцева. – Магнитогорск: МГТУ, 2002. – С. 166–170.

5. Исследование процесса выщелачивания кварце – корундовых стержней из отливок/ Б.А. Кулаков, Л.Г. Знаменский, В.К. Дубровин, А.В. Карпинский// Новые материалы, прогрессивные технологические процессы и управление качеством в заготовительном производстве: Тезисы докладов Российской научно-технической конференции. – Рыбинск: РГАТА, 2002. – С. 10–13.
6. Дубровин В.К., Кулаков Б.А., Карпинский А.В. Теоретические и технологические основы производства выщелачиваемых керамических стержней для литья лопаток ГТД// Аэрокосмические технологии и образование на рубеже веков: Тезисы докладов Российской научно-технической конференции: в 3-х ч./ Под ред. Б.Н. Леонова. – Рыбинск: РГАТА, 2002. – Ч. 1 – С. 57.
7. Наливные самотвердеющие кристаллогидратные смеси в художественном литье/ В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский, Д.Б. Зязин// Прогрессивные литейные технологии: II Междунар. научно-практ. конф. – Москва: МИСиС, 2002.
8. Карпинский А.В., Дубровин В.К., Кулаков Б.А. Керамические стержни и закономерности их выщелачивания из отливки// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». Выпуск 3. – 2003. – № 2. – С. 74–75.
9. Гипсовые и цементные смеси в точном литье/ И.Н. Ердаков, В.К. Дубровин, А.В. Карпинский и др./ Труды VI съезда литейщиков России. Том 2. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2003. – С. 198–205.
10. Новая смесь для точного литья на цементном связующем/ А.В. Карпинский, И.Н. Ердаков, В.К. Дубровин и др./ Авиационно-технологические системы: Межвузовский сборник научных трудов. – Уфа: Изд-во УГАТУ, 2004. – С. 183–188.
11. Новая смесь для литья по выплавляемым моделям на цементном связующем: механизм твердения и свойства/ А.В. Карпинский, В.К. Дубровин, И.Н. Ердаков, Б.А. Кулаков// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». Выпуск 4. – 2004. – № 8. – С. 97–103.
12. Наливная самотвердеющая смесь на цементном связующем для литья по выплавляемым моделям/ А.В. Карпинский, И.Н. Ердаков, В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков// Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. Серия «Металлургия и металловедение». – 2004. – № 2. – С. 22–24.
13. Цементная смесь для литья по выплавляемым моделям/ А.В. Карпинский, В.К. Дубровин, И.Н. Ердаков и др./ Литейщик России. – 2005. – № 4. – С. 40–43.
14. Дубровин В.К., Кулаков Б.А., Карпинский А.В. Термостойкие керамические формы на основе полифракционных материалов// Труды VII съезда литейщиков России. Том 2. – Новосибирск: Издательский дом «Историческое наследие Сибири», 2005. – С. 114–118.
15. Патент РФ № 2252103/ Смесь наливная самотвердеющая для изготовления форм и стержней при производстве отливок по выплавляемым моделям / В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский и др./ Бюл. №14, 2005.

Соискатель

А.В. Карпинский

Карпинский Андрей Владимирович

ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИДИМИТА И КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫХ
СВЯЗУЮЩИХ В ЛИТЬЕ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

Подписано в печать 04.07.2005. Формат 60*84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 233 / 217.

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.