

ЭКОЛОГИЧНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПО ЛЕДЯНЫМ МОДЕЛЯМ ОБОЛОЧКОВЫХ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ С ГИДРАТАЦИОННЫМИ ВЯЖУЩИМИ

В.С. Дорошенко

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины

В результате исследований по созданию экологичной технологии производства металлостружек по одноразовым моделям из льда как конструктивного или матричного материала с добавками или примесями (разновидность *evaporative pattern casting process*, а также одна из криотехнологий литейного производства) разработаны способы получения песчаных форм по ледяным моделям, новизна которых состоит в том, что продукты таяния модели частично или полностью попадают в поровое пространство сухого песка формы [1, 2]. Предварительно в сухую песчаную формовочную смесь вводят связующее в порошкообразном виде, способствующее созданию прочной песчаной корки в результате взаимодействия с продуктами расплавления модели. В результате в процессе изготовления формы и таяния модели получают оболочковую песчаную форму. При опробовании этих способов формовки и доведения их до опытно-промышленного внедрения исследователи столкнулись с явлением пропитки песчаной формы с одновременным отверждением, которые мало используются и подлежат изучению [3, 4].

В качестве связующих материалов, твердеющих при взаимодействии с водой и создающих прочную корку, для введения в формовочную смесь использовали полуводный гипс и цемент. По классификации из свыше 100 различных связующих, в настоящее время применяемых для формовочных и стержневых смесей, эти материа-

лы относят к гидратационным вяжущим или кристаллогидратам — кристаллическим веществам, включающим молекулы воды [3, 4].

Типичными кристаллогидратами являются многие природные минералы, например гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизационную воду до полуводного состояния из которого удаляют нагреванием. В технологии строительных материалов гипс относят к воздушным вяжущим веществам, которые характеризуются тем, что, будучи смешаны с водой, способны твердеть, т.е. переходить в камневидное состояние, сохранять и повышать свою прочность на воздухе [5].

Цемент относят к гидравлическим вяжущим веществам, которые после затворения водой способны твердеть, а после предварительного твердения на воздухе продолжать сохранять и наращивать свою прочность в воде. Однако цементные смеси с использованием недорогих строительных марок цемента (400, 500) имеют довольно значительную длительность твердения, что тормозит процесс формовки по ледяным моделям и требует длительного удержания стенки формы из сыпучих материалов без обрушения на тающей модели, что представляется непростой технологической задачей.

Напомним некоторые характерные свойства кристаллогидратных связующих, применяемых в литейном производстве [3]. Химическое взаимодействие цемента с водой сопровождается образованием кристаллогидратов различ-

ной формы, которые труднорастворимы в пресной и минерализованной воде и устойчивы к воздействию атмосферных факторов. В результате гидратации клинкерных минералов образуется цементный камень, который позволяет в смеси с формовочным песком получать самотвердеющие формовочные материалы. Цементы были первыми связующими, примененными в 30-е гг. прошлого века для изготовления литейных форм, отверждаемых на воздухе, т.е. были первыми холоднотвердеющими смесями (ХТС). Цемент получают путем обжига природных пород известняка и глины или других минералов подобного состава при 1300 — 1450 °С до спекания измельченных смесей. Продукт обжига — клинкер размалывают, одновременно добавляя небольшое количество гипса и других материалов. В результате получают портландцемент. Взаимодействие зерен портландцемента с водой начинается немедленно после затворения. Некоторое количество кристаллогидратов, образующихся в начальный период гидратации, позволяет получать пластичное и удобоукладываемое цементное тесто, что обеспечивает возможность формования бетонных изделий. В результате продолжающейся реакции гидратации постепенно формируется плотный и прочный цементный камень.

Для приготовления ХТС, а также для изготовления постоянных моделей применяется цемент марок 400 и 500 (марка цемента или прочность на сжатие кгс/см²

(МПа) через 28 сут). Упрочнение литейных форм основано на гидратации минералов цемента с образованием кристаллогидратов, которые, срастаясь, создают связи (каркас) между песчинками формовочной смеси. Гидратация основного минерала цемента алита проходит по реакции $2(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$. Образующиеся гидраты компонентов цемента выпадают из пересыщенного раствора в виде кристаллов, и процесс их срастания (полимеризации) продолжается до тех пор, пока все связующее не затвердеет. Поскольку гидратация — процесс твердения цементов идет медленно (иногда 2 — 3 сут для массивных форм), в смесь добавляют ускорители твердения.

Цементы по сравнению с жидким стеклом позволяют обеспечить лучшую выбиваемость смесей из отливок, так как при нагреве от отливки они дегидратируются и смеси разупрочняются. Для приготовления ХТС вводят 10 — 12 % цемента и примерно такое же количество воды при оптимальном водоцементном отношении в формовочной смеси — 0,7 — 0,8. Прочность через 4 ч составляет 0,1 — 0,15 МПа, поэтому ХТС с цементом применяют при изготовлении крупных отливок в единичном производстве. Быстрее твердеют глиноземные цементы (также марок 400 и 500), содержащие трехкальциевый алюминат, пятикальциевый триалюминат $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, однокальциевый двухалюминат $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и однокальциевый двухалюминат $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Недостатком цементов как связующих является снижение их активности при хранении вследствие образования гидратных оболочек на частицах. Так, продолжительность твердения цемента марки 400 после 5 мес. хранения увеличивается в 3 раза. Верхний слой цемента (в таре) снижает активность в несколько раз уже через 15 дн. Поэтому цемент следует хранить в сухом помещении или в герметичной таре. Твердение ХТС ускоряется при совместном вводе глиноземистого цемента (50 — 60 %) и портландцемента (40 — 50 %) в результате химического взаимодействия между их отдельными минералами. Более существенное ускорение и повышение прочности достигается при добав-

лении CaCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 и совместно карбонатов и алюминатов щелочных металлов. Но из-за медленного твердения цементы мало применимы в литейных цехах, в отличие от быстротвердеющих металлофосфатных композиций.

В последние 30 лет в литейных цехах все больше применяются ХТС со связующими на основе металлофосфатных композиций как гетерогенных систем из двух компонентов — фосфорной кислоты и оксидов металлов (или их соединений): Fe, Mg, Al, Al-Cr, Al-Mg и др. При взаимодействии оксидов металлов и фосфорной кислоты образуются кристаллогидраты — однозамещенные соли ортофосфорной кислоты со связующими свойствами. Например, твердые железофосфатные ХТС идет по реакции: $\text{FeO} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Структура фосфатов имеет много общего со структурой силикатов, в частности они имеют тетраэдрические кристаллические решетки (расстояние в тетраэдрах — 2,62 нм, а в PO_4^{3-} — 1,55 нм; ионный радиус Si^{4+} — 0,39 нм, P^{5+} — 0,34 нм) и предопределяет достройку фосфатами кристаллической решетки силикатов, чем обеспечивается высокая прочность формовочных смесей с ними. Одни из металлофосфатных композиций (например, на основе оксидов железа и магния) твердеют при комнатных температурах, другие (алюминия, хрома) — при нагревании. При твердении и сушке фосфатные композиции образуют полимерные структуры типа $\text{Me}_n\text{O}_m \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot k\text{H}_2\text{O}$, а после прокаливания — $\text{Me}_n\text{O}_m \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Из всех металлофосфатных композиций наибольшее распространение в качестве формовочных ХТС получили железофосфатные (термостойкость 1100 °С) и магнийфосфатные (1160 °С) композиции. Для железофосфатных композиций (по данным проф. Е. С. Гамова) можно использовать различные материалы, которые содержат не менее 60 % оксидов железа FeO , Fe_2O_3 : железорудный концентрат или шлам, порошок магнитный, железную окалину, плавильную пыль и пыль от обнажачивания отливок и т.д. В ХТС добавляют 0,7 — 4,0 % оксидов железа и 1,5 — 4 % H_3PO_4 и до 2 % ЛСТ. Прочность на сжатие через 1 ч — до 1 МПа, через 24 ч — до 4 МПа.

Для магнийфосфатных ХТС используют материалы, которые при взаимодействии с H_3PO_4 имеют различную активность — от 1 с для каустического магнезита до 54 — 80 с — для хромомagneзита. Для приготовления ХТС с оптимальными живучестью и прочностью замедляют реакцию взаимодействия MgO с H_3PO_4 пассивацией порошка, содержащего Mg, обработкой его ПАВ (мылонафт, СЖК) при размоле, а также снижением активности H_3PO_4 добавлением лимонной кислоты, фосфата аммония и др. Это продлевает живучесть ХТС до 16 — 22 мин и повышает прочность через 1 ч до 0,6 — 0,8 МПа, в через 24 ч до 2,8 — 3,3 МПа.

Алюмофосфатные связующие твердеют при 300 — 400 °С, а при добавлении оксидов Fe (например, сталеплавильного шлама), Cr, Mn, Mg, Ca образуют соединения типа $\text{Me}_n\text{O}_m \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, твердеющие при 20 — 30 °С. Металлофосфатные связующие применяют для ХТС, стержней, упрочняемых в нагретой оснастке и тепловой сушке, для получения оболочек при литье по выплавляемым моделям, для футеровочных масс плавильных печей, ковшей и т.д.

Формовочные смеси с ними имеют ряд преимуществ по сравнению с другими связующими: высокие прочность и термостойкость, хорошую выбиваемость, нетоксичность и позволяют повторно использовать связующие свойства фосфатов в отработанных смесях. По мнению проф. С.С. Жуковского, такая выбиваемость железофосфатных смесей связана с преобразованием термодинамически неустойчивых фосфатов двухвалентного железа в фосфаты трехвалентного железа [4]. Этот переход происходит с увеличением объема и резкой потерей прочности структуры. Фосфатные, как и другие неорганические связующие, имеют повышенную хрупкость, однако, учитывая указанные преимущества, эти связующие перспективны, особенно для получения крупных толстостенных стальных и чугуновых отливок.

В процессе поиска связующих материалов, наиболее приемлемых для литья по ледяным моделям, с учетом экологически безопасных показателей и описанных выше характеристик получены данные о времени начала твердения кри-

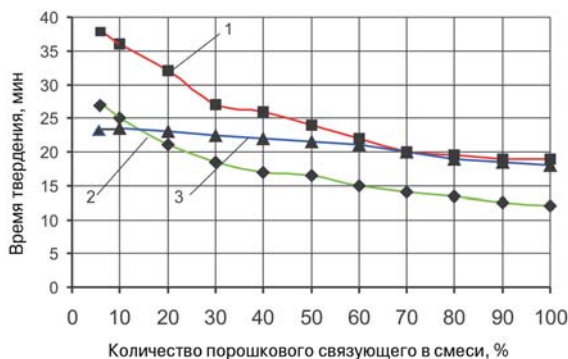


Рис. 1 Зависимость времени твердения песчаной смеси различного состава от количества связующего и наполнителя (остальное наполнитель): 1 — КДСП + цемент, смачивание 25 %-ным раствором жидкого стекла; 2 — КДСП + гипс, смачивание 25 %-ным раствором жидкого стекла; 3 — (ЛСТ + CrO₃) + кварцевый песок, смачивание водой

таллогидратов (от момента смачивания водной композицией тающей модели) в качестве связующих для песчаных форм при гидратации путем пропитывания продуктами таяния ледяных моделей сухой песчаной смеси.

В целях исследования твердения облицовочной сухой смеси (в т.ч. выполняющей роль противопригарного покрытия), наносимой на поверхность ледяной модели (Пат. 88304 Украина) [6], ее готовили путем смешивания связующего в виде порошкообразных полуводного гипса строительного (ГОСТ 125-79) или портландцемента марки 400 с дистен-силлиманитовым концентратом (ТУ 48-4-307-74) КДСП производства Вольногорского комбината. Кроме того, для ускорения твердения этой смеси при пропитке ее продуктами таяния модели в модель-

ную композицию добавляли 25 %-ный раствор жидкого стекла (плотностью 1080 кг/м³) жидкого содового стекла (ГОСТ 13078-81) [7, 8]. Замораживание моделей из жидкой композиции такого состава весьма технологично и отрабатано в лабораторных условиях.

Облицовочную сыпучую смесь указанного состава насыпали слоем толщиной 10 — 15 мм в стеклянную кювету. На этот слой из медицинского шприца добавляли водную композицию так, чтобы влага полностью смачивала всю поверхность. С момента добавления водной композиции (затвердения) измеряли продолжительность твердения смеси. Дозирования компонентов смеси вели по массе, взвешивание велось на аналитических электронных весах 9026ВН-3Д13-УХЛ 4,2 (ТУ 25-7709.007-87). Для определения времени твердения аналогично работам заимствовали методику из практики стройматериалов для цементных вяжущих с помощью прибора "Игла Вика" [4, 8]. Это время фиксировали опусканием иглы на поверхность приготовленной смеси в кювете, когда игла углублялась в смесь на 1 — 2 мм. Результаты первой серии опытов по определению времени твердения оболочкового слоя (с момента его увлажнения) в зависимости от процентного содержания связующего (гипс или цемент) в сухой смеси с наполнителем показаны на рис. 1.

На кривой 3 для сравнения показана зависимость времени твердения порошкообразной смеси лигносульфонатов технических (ЛСТ, ГОСТ 1913 183-83) с триоксидом хрома CrO₃ (техническое название хромовый ангидрид, ГОСТ 2548-77) и кварцевым песком 2К020 при смачивании ее водой. Соотношение между реагентами ЛСТ и CrO₃ брали 5:1, оптимальное для процесса поликонденсации [9]. При прохождении реакции твердения последних компонентов, также как и при гидратации гипса наблюдали экзотермический эффект. Подробнее применение ЛСТ для получения ледяных моделей и оболочковых форм описано в работах [2, 10]. Также ЛСТ часто используют в качестве добавки в несчанно-гипсовые смеси [8].

Последний пример показывает перспективу разработки техноло-

гии получения оболочковой формы без каких-либо добавок реагентов в водопроводную воду для замораживания моделей. Это имеет экологический аспект, когда модельный состав может частично циркулировать при вылипании его избытка из литейных форм, а реагенты для химического отверждения формовочной смеси, часто ухудшающие условия труда, используются только для добавок в сухом мелкодисперсном виде в песчаную смесь. Не реагируя между собой в сухом виде, они отверждаются в песчаной смеси лишь при смачивании водой от тающей ледяной модели внутри литейной формы.

В экспериментах жидкое стекло добавляли в качестве ускорителя твердения гипса и цемента, оно также же служило дополнительным связующим [8]. В процессе твердения цемента в результате химической реакции между щелочными силикатами (жидкое стекло) и составными частями цементного клинкера (гидроалюминат кальция) образуются коллоидные гидросиликаты кальция (кристаллогидраты) и алюминат натрия: $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 + 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaSiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ [7]. Алюминат натрия также ускоряет схватывание цемента.

Кроме того, проходит реакция, между жидким стеклом и известью, находящейся в цементе с образованием силиката кальция: $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaSiO}_3$. Силикат кальция — прочный и плотный материал. Негашеная известь, обработанная раствором жидкого стекла, достигает такой плотности и прочности, что ее можно полировать. Откладываясь в порах твердеющего камня, силикат кальция, придает ему повышенную плотность и водостойкость.

При пропитывании водой в измельченном виде полуводный гипс CaSO₄·0,5H₂O поглощает ее и переходит в природное состояние дигидрата CaSO₄·2H₂O, превращаясь в твердое тело.

Однако сроки твердения песчаных образцов продолжительностью 2 — 3 десятков мин на недорогих кристаллогидратных связующих часто весьма длительны. При таянии одноразовой модели было бы желательным мгновенное твердение (с минимальной живу-

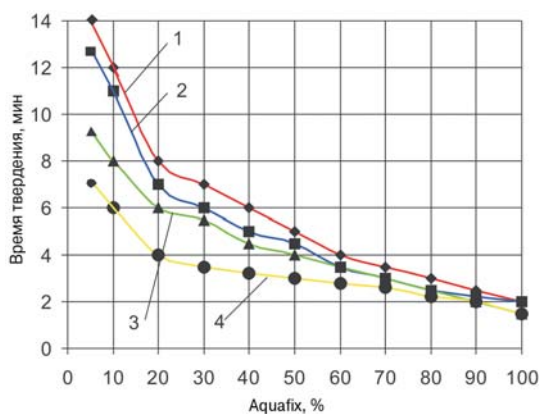


Рис. 2 Зависимость времени твердения песчаной формовочной смеси от количества связующего (цемента Aquafix) и наполнителя: 1, 2 — кварцевый песок + цемент, смачивание водой и 25 %-ным раствором жидкого стекла соответственно; 3, 4 — КДСП + цемент, смачивание водой и 25 %-ным раствором жидкого стекла соответственно

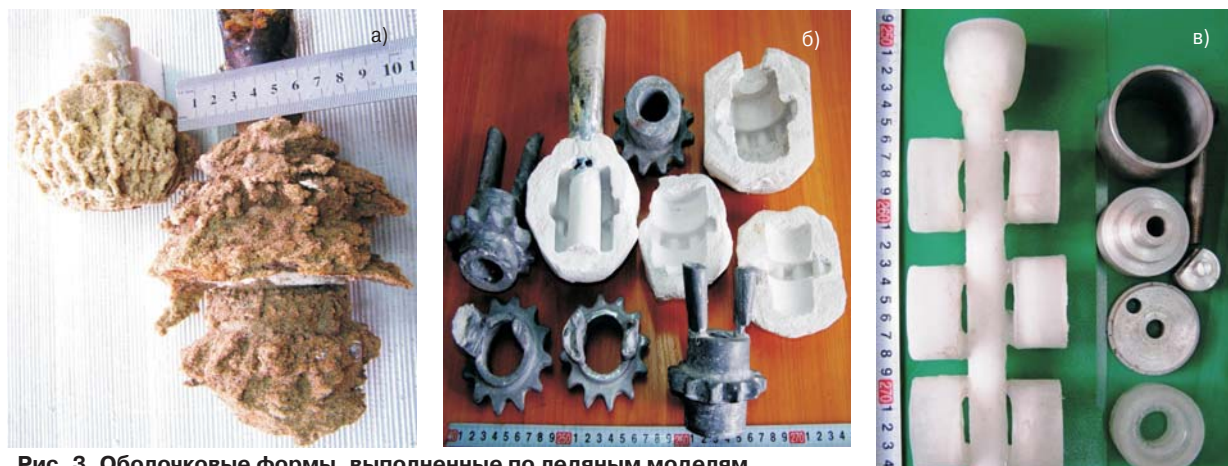


Рис. 3. Оболочковые формы, выполненные по ледяным моделям

чество) образующегося слоя холоднотвердеющей смеси и фиксирование песчаной поверхности окружающей ее полости формы в неподвижном состоянии с нулевой вероятностью осыпания песка [2]. Поэтому дальнейший поиск самотвердеющих композиций был ориентирован на применение специальных быстротвердеющих цементов.

Ускорение роста прочности быстротвердеющего цемента достигается увеличенным содержанием трехкальцевого силиката и более тонким помолом цементного клинкера, что повышает его удельную поверхность. Производство такого цемента составляет примерно 10 % общего количества изготавливаемого цемента. Сверхбыстротвердеющий портландцемент производят также путем совместного помола клинкера быстротвердеющего портландцемента и хлористого кальция, однако в меньших объемах. Количество хлористого кальция обычно не превышает 2 %, поскольку он является гигроскопическим веществом.

Количество влаги, которое проникает в цементно-песчаную смесь и насыщает стенку формы (зависит от толщины стенки ледяной модели), определяет количество продуктов гидратации цемента в капиллярах, заполненных водой, и толщину связанной оболочковой формы. Необходимо учитывать, что химически связанной может быть только половина содержащейся в смеси воды, даже если общее количество содержащейся в смеси воды меньше количества воды, требуемого для полной гидратации, а также, что для получения достаточной прочности совсем не обязательно, чтобы гидра-

тировался весь цемент (редко достигается на практике). Считается, что качество бетона прежде всего зависит от отношения количества геля к пространству в цементном камне.

Среди быстротвердеющих цементов, представленных на отечественном рынке, наше внимание привлек цемент Aquafix (производство Isomat S.A., Греция). Их результаты исследований показаны на рис. 2. В качестве аналогов модельной композиции использовали водопроводную воду или указанный выше раствор жидкого стекла, а сухая формовочная смесь состояла из наполнителя, в качестве которого выступал кварцевый песок 2К016 или КДСП и Aquafix.

Смеси с быстротвердеющим цементом Aquafix твердеют в 3 — 4 раза быстрее смесей, содержащих обычный цемент и гипс. В дальнейших исследованиях предстоит отработать оптимальные составы быстротвердеющих смесей по термостойкости и противопожарным качествам при литье различных сплавов, а также для отливок с различной толщиной стенок и массой. Для регулирования твердения в сухую формовочную смесь, кроме связующего и наполнителя, следует добавлять дополнительные реагенты: ускорители или замедлители твердения, что показано на примере смеси с ЛСТ.

Пример оболочковых форм по ледяным моделям описанным выше способом приведен на рис. 3. На рис. 3, а слева — оболочка для одной, а справа — для двух отливок, на рис. 3, б — распиленные оболочки и пять отливок, из которых четыре с элементами литниковых систем, на рис. 3, в — куст из 6-ти ледяных моделей на лит-

никовом коллекторе, приготовленный для изготовления оболочковой формы, справа оснастка для получения модели, а внизу модель. Использование в облицовочной смеси КДСП на разрезанных оболочках дает белый цвет, свежего кварцевого песка в наполнительной песчаной смеси — желтый, а оборотного песка — коричневый и более темные цвета по мере нарастания степени оборота.

Литература

1. Пат. Украины 83891 МПК В22С 9/04, В22С 7/00. Способ изготовления форм по одноразовым моделям / О.И. Шинский, В.С. Дорошенко. Оpubл. 2008. Бюл. № 16.
2. Многовариантность использования ледяных моделей при литье в песчаные формы. Металл и литье Украины. 2010. № .
3. Дорошенко С. П. Формувальні суміші. К. ІЗМН. 1997.
4. Жуковский С.С., Анисович Г.А., Давыдов Н.И. Формовочные материалы и технология литейной формы. М.: Машиностроение, 1993.
5. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат. 1986.
6. Пат. Украины 88304 МПК В22С 7/00. Способ нанесения покрытия на охлажденную модель / О.И. Шинский, В.С. Дорошенко. Оpubл. 12.10.2009. Бюл. № 19.
7. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, 1996.
8. Дорошенко С.П., Вашенко К.И. Наливная формовка. К: Вища школа. 1980.
9. Семик А.П. и др. Формовочные и стержневые смеси со связующими материалами на основе технических лигносульфонатов, М.: ЦНИИТЭстроймаш, 1990.
10. Дорошенко В.С., Черныш А.Г. Ледяные модели для литья металла, их составы и структуры. Холодильщик.RU. www.holodilshchik.ru/Icy_models_for_litho_of_the_metal.pdf. 2010. ■