

Краткие сообщения

УДК 621.74.045

НАЛИВНАЯ ФОРМОВОЧНАЯ СМЕСЬ НА КЛИНКЕРНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

В.К. Дубровин, О.Ю. Тесалова, В.А. Степанов

Приведены результаты разработки состава наливной формовочной смеси со связующим на основе портландцементного клинкера, обладающей повышенной термохимической устойчивостью к заливаемому чугуну.

Ключевые слова: литье по выплавляемым моделям, клинкер, гидратация.

Художественное литье в объемные формы по выплавляемым моделям на кристаллогидратных связующих (гипс, портландцемент) показало свои преимущества по сравнению с литьем в оболочковые формы как процесс более производительный, так как не требуется послойное многостадийное нанесение огнеупорного покрытия на модель, отсутствие стержневых ящиков и металлических пресс-форм значительно уменьшает затраты на оснастку, значительно сокращается продолжительность изготовления и запуск в производство новых изделий [1].

Термодинамические расчеты и экспериментальные исследования показали, что единственным неустойчивым соединением в портландцементном связующем является сульфат кальция [2], добавляемый в цемент для регулирования сроков схватывания в виде гипсового камня при совместном его помоле с клинкером на последнем этапе приготовления цемента. Представляется перспективным осуществить помол гранул исходного клинкера до удельной поверхности портландцемента без добавления гипсового камня и использовать полученный материал в качестве кристаллогидратного связующего объемных форм по аналогии с портландцементом. Для этого исследовали закономерности диспергирования клинкера, механизм гидратации, формирования структуры и свойств литейных форм на его основе.

Для предварительного помола клинкера и изучения закономерностей диспергирования использовали шаровые вращающиеся (как при приготовлении портландцемента) и вибрационную (как более производительную) мельницы. Вращающиеся мельницы с мелющими телами наиболее просты по конструкции и надежны в работе. Однако их производительность пропорциональна геометрическим размерам, а удельная (на единицу объема) возрастает пропорционально квадратному корню диаметра помольной камеры, в связи с этим высокопроизводительные шаровые мельницы имеют весьма большие размеры. Диспергирование клинкера в лабораторной вращающейся шаровой

мельнице в течение 8 ч при соотношении материала и шаров $M : Ш = 1 : 2$ позволяет получить более 50 мас. % фракции менее 50 мкм. Удельная поверхность помола клинкера, измеренной динамическим методом воздухопроницаемости Козени-Кармана, составляет $\sim 1500 \text{ см}^2/\text{г}$. Близкие результаты были получены помолом в вибрационной мельнице в течение 20 мин. Принцип действия вибрационной мельницы основан на приведении мелющих тел и измельчаемого материала посредством вибратора, при этом ускорение мелющих тел в вибрационной мельнице значительно превышает ускорение силы тяжести, а частота соударений тел и измельчаемого материала в рабочем пространстве на порядок выше, чем в вибрационной.

Как показали лабораторные исследования, затворение (гидролиз и гидратация клинкерных минералов) происходит в достаточной степени, если величина удельной поверхности диспергированного клинкера не менее $3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Для дальнейшего особо тонкого диспергирования была использована центробежно-вихревая мельница, высокая эффективность которой достигается комплексным ударно-стирающим воздействием на диспергируемый материал движущихся кольцевых частей вертикальных валов, которые, в свою очередь, вращаются вокруг центрального вала, а также созданием встречных вихревых потоков частиц диспергируемого материала. При высоких скоростях вращения в рабочем объеме мельницы индуцируются ультразвуковые колебания, усиливающие эффект тонкого измельчения [3]. Увеличение удельной поверхности с 1500 до $3500 \text{ см}^2/\text{г}$ в центробежно-вихревой мельнице достигается за 11 мин.

Исследование процессов, происходящих при гидролизе и гидратации диспергированного клинкера в сравнении с процессами в портландцементном связующем, проводили методом инфракрасной спектроскопии. Превращения, происходящие в процессе структурообразования кремнеземистоецментных форм, исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС). Данный метод используется для раскрытия характера межмолеку-

лярных и внутримолекулярных взаимодействий и позволяет получать информацию не только о структуре соединений, но и об ее изменениях с течением времени.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре Tensor 27 (BRUKER) в области частот $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 нм. Результаты съемки спектров выводили на ЭВМ с помощью программного обеспечения OPUS в виде графиков, на которых откладывались: по оси абсцисс – волновое число (частота) в обратных сантиметрах (см^{-1}), по оси ординат – интенсивность полос поглощения (пропускания).

На рис. 1 представлены ИК-спектры клинкера и портландцемента сразу после затворения водой. Как следует из полученных спектрограмм, в на-

чальный момент клинкер и портландцемент имеют сходную картину химических связей. На ИК-спектрах, полученных через 30 мин (рис. 2), уже имеются отличия. Усиливаются минимумы поглощения, характеризующие образование гидроалюминатов (620 см^{-1} , 790 см^{-1}), образование гидросиликатов идет, наоборот, медленнее (520 см^{-1} , 870 см^{-1}), на спектрограмме клинкера отсутствуют пики, характеризующие присутствие сульфатов. Следует отметить, что уже через 30 мин после затворения на ИК-спектре затворенного клинкера отсутствует минимум поглощения, свидетельствующий о присутствии свободной воды. Такие тенденции сохраняются и через 60 мин после затворения связующих (рис. 3).

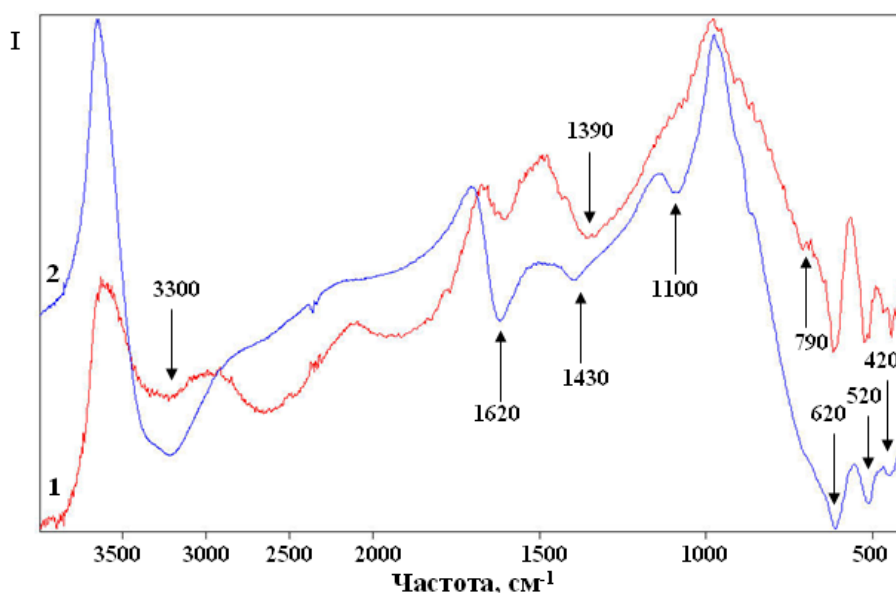


Рис. 1. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных суспензий в начальный момент: 1 – клинкер; 2 – портландцемент

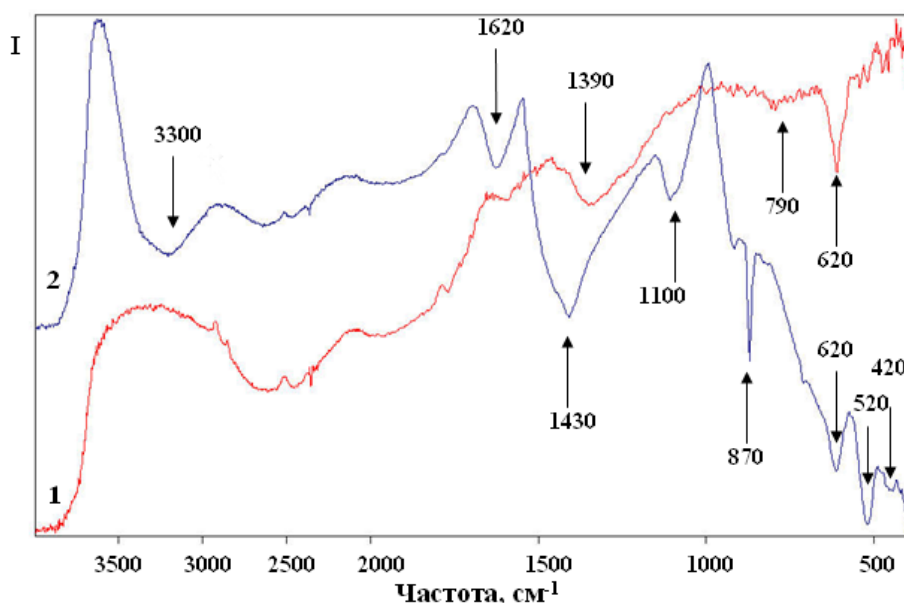


Рис. 2. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных суспензий через 30 мин: 1 – клинкер; 2 – портландцемент

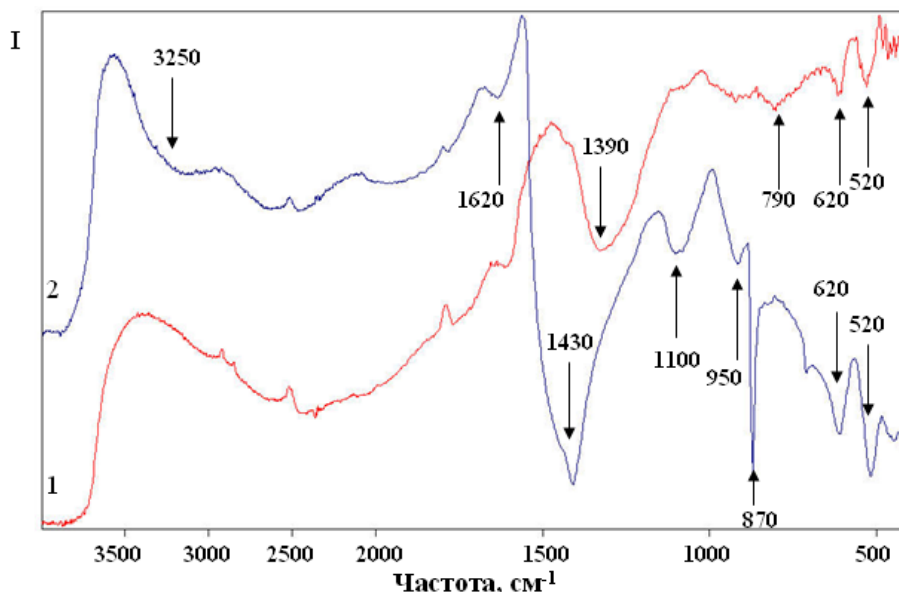


Рис. 3. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных суспензий через 60 мин: 1 – клинкер; 2 – портландцемент

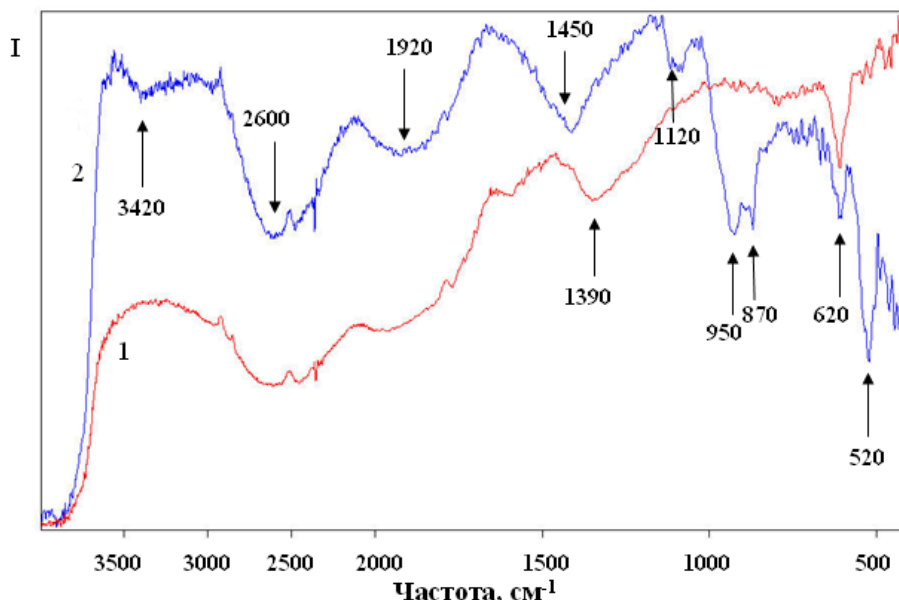


Рис. 4. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных суспензий через 30 мин: 1 – клинкер; 2 – портландцемент с нитратом алюминия

Представлялось также интересным сравнить ИК-спектры клинкера и портландцемента, затворенного с нитратом алюминия девятиводным (рис. 4). Общим для данных картин является ускоренная гидратация алюминатных фаз и исчезновение свободной воды из межзернового пространства.

Результаты предварительных исследований процессов гидратации портландцементного клинкера позволили предположить, что он в диспергированном до удельной поверхности не менее $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ виде способен являться полноценным заменителем цементного связующего.

Однако при изготовлении форм на практике столкнулись с той же проблемой, что и на первом этапе работы с цементом. Схватывание дисперги-

рованного клинкера происходило хоть и быстрее в 2–3 раза по сравнению с портландцементом, что теоретически подтверждалось ускоренной гидратацией алюминатных составляющих, но все же недостаточно быстро, чтобы полностью предотвратить седиментацию наполнителя. Нитрат алюминия, вводимый в цементную смесь для ускорения схватывания, для клинкерного связующего положительного эффекта не давал, так как его действие основано на взаимодействии нитрата алюминия с сульфатом кальция.

Была поставлена задача найти добавку, которая бы ускоряла процесс затвердевания или предотвращала седиментацию твердых частиц. В качестве таких добавок были изучены хлорид алю-

миния, высокоглиноземистый цемент и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Н-КМЦ), которая и обеспечила требуемый эффект.

Н-КМЦ вводят растворением в воде для затворения клинкера. Добавка обволакивает зерна наполнителя и создает в объеме смеси «полимерный каркас», препятствующий оседанию частиц наполнителя.

Физико-механические свойства формовочной смеси на клинкерном связующем находятся примерно на том же уровне, что и цементной с нитратом алюминия, однако она имеет важное преимущество – в ней отсутствует сульфат кальция, который активно взаимодействует при высоких температурах с углеродом чугуна с выделением газообразных продуктов, которые могут служить причиной образования газовых дефектов в отливках.

Дубровин Виталий Константинович, д-р техн. наук, профессор кафедры металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); vkdubr@mail.ru.

Тесалова Ольга Юрьевна, преподаватель, средняя общеобразовательная школа № 123. (г. Челябинск); tosha-73@mail.ru.

Степанов Владислав Александрович, учащийся, средняя общеобразовательная школа № 123. (г. Челябинск); tosha-73@mail.ru.

Поступила в редакцию 25 февраля 2014 г.

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Metallurgy"
2014, vol. 14, no. 1, pp. 85–88**

CLINKER BASED POURING MOULD MIXTURE

V.K. Dubrovin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vkdubr@mail.ru,

O.Yu. Tesalova, School no. 123, Chelyabinsk, Russian Federation, tosha-73@mail.ru,

V.A. Stepanov, School no. 123, Chelyabinsk, Russian Federation, tosha-73@mail.ru

The article describes the research results of bulk forming mixture with a binder based on Portland clinker and having increased chemical resistance to cast iron.

Keywords: investment casting, clinker, hydration.

References

1. Dubrovin V.K., Zaslavskaya O.M., Karpinskii A.V. Making Castings of Nonferrous Alloys in Bulk Investment Molds. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2011, vol. 52, no. 2, pp. 166–170. doi: 10.3103/S1067821211020052.

2. Dubrovin V.K., Pashnina O.M., Kulakov B.A. [Effect of Process Parameters on the Quality of Castings Produced in Cement Moulds]. *Liteynoe proizvodstvo* [Casting], 2008, no. 2, pp. 24–27. (in Russ.)

3. Dubrovin V.K., Pashnina O.M., Karpinskii A.V. *Primenenie otrabotannogo dinasa v lit'e po vyplavlyаемым modelyam* [Using Waste Dinas in Investment Casting]. Chelyabinsk, 2009. 116 p.

Received 25 February 2014