

# 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 врачающиеся (как при приготовлении портландцемента) и вибрационную (как более производительную) мельницы. Врачающиеся 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 врачающейся шаровой

мельнице в течение 8 ч при соотношении материала и шаров М : 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-истирающим 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 кремнеземисто-цементных 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...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 ( $\text{см}^{-1}$ ), 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 ( $620 \text{ см}^{-1}$ ,  $790 \text{ см}^{-1}$ ), образование гидросиликатов идет, наоборот, медленнее ( $520 \text{ см}^{-1}$ ,  $870 \text{ см}^{-1}$ ), 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).

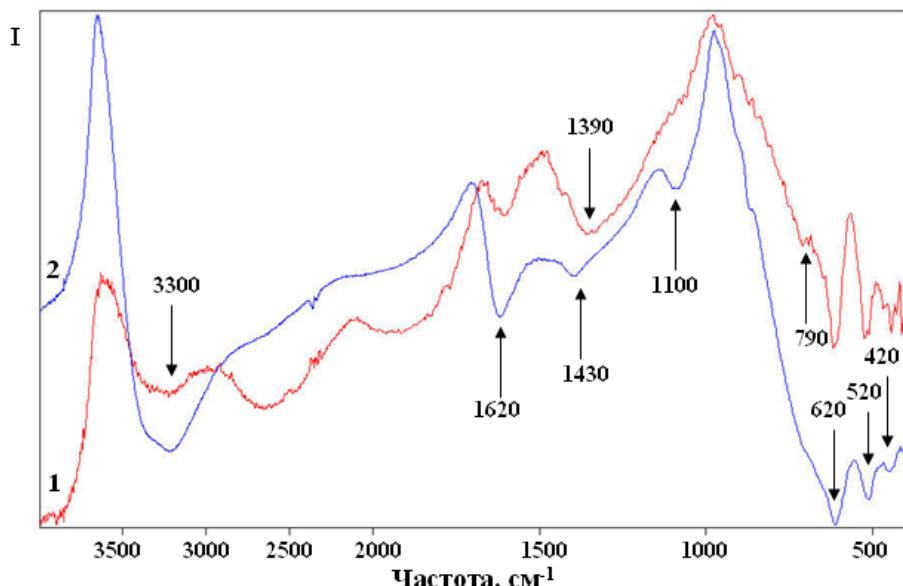


Рис. 1. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных супензий в начальный момент: 1 – клинкер; 2 – портландцемент

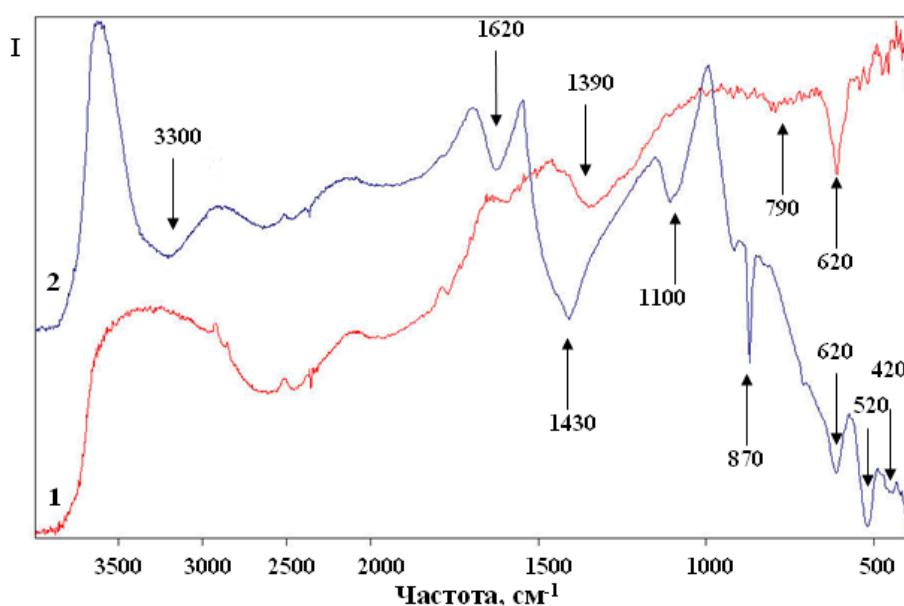


Рис. 2. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных супензий через 30 мин: 1 – клинкер; 2 – портландцемент

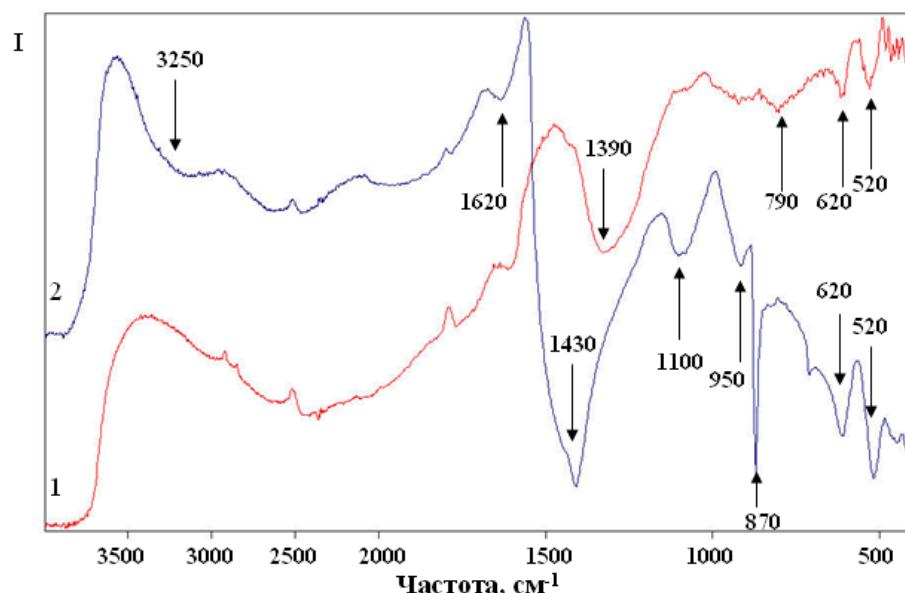


Рис. 3. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных суспензий  
через 60 мин: 1 – клинкер; 2 – портландцемент

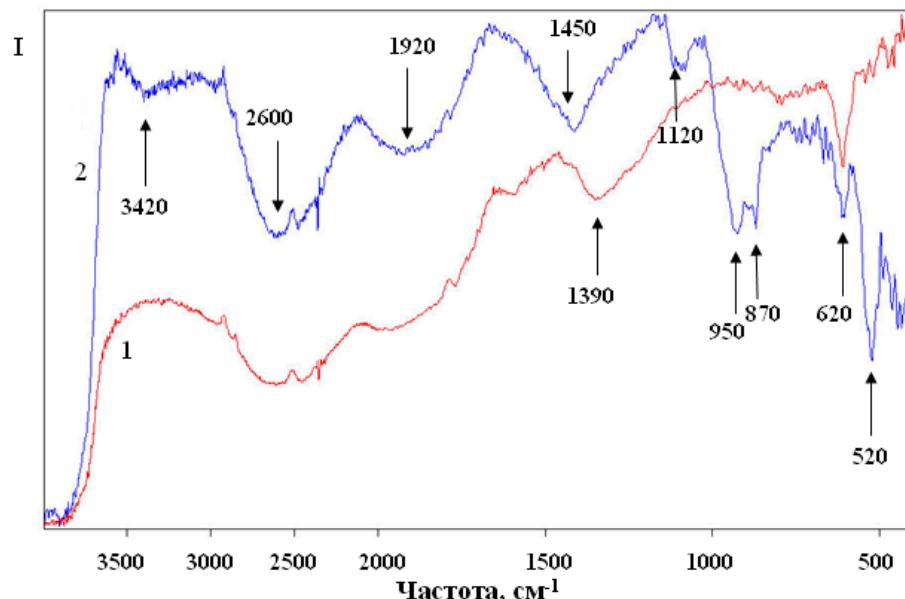


Рис. 4. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных суспензий  
через 30 мин: 1 – клинкер; 2 – портландцемент с нитратом алюминия

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 см<sup>2</sup>/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 седimentацию 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 седimentацию твердых частиц. В качестве таких добавок были изучены хлорид алю-

миния, высокоглиноzemистый 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.

### Литература

1. Дубровин, В.К. Производство отливок из цветных сплавов в объемные формы по выплавляемым моделям / В.К. Дубровин, О.М. Заславская, А.В. Карпинский // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2011. – № 2. – С. 34–39.

2. Дубровин, В.К. Влияние технологических параметров на качество отливок, получаемых в цементные формы / В.К. Дубровин, О.М. Пашина, Б.А. Кулаков // Литейное производство. – 2008. – С. 24–27.

3. Дубровин, В.К. Применение отработанного динаса в литье по выплавляемым моделям / В.К. Дубровин, О.М. Пашина, А.В. Карпинский. – Челябинск, 2009. – 116 с.

**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 vyplavlyayemym modelyam* [Using Waste Dinas in Investment Casting]. Chelyabinsk, 2009. 116 p.

*Received 25 February 2014*