

Химические науки

**ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА
КЕРАМИЧЕСКИХ
ЖИДКОСТЕКОВЫХ ФОРМ**

Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н.

*Донской государственный технический
университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: doc220649@mail.ru*

Метод литья по выплавляемым моделям, благодаря ряду преимуществ перед другими способами получения труднообрабатываемых сложных отливок из жаропрочных и жаростойких сплавов, получил широкое распространение в России и за рубежом, особенно с развитием реактивной авиации и ракетостроения.

Наиболее распространенным связующим в этом методе получения точных отливок является гидролизированный раствор этилсиликата. Это связующее имеет недостатки – сообщает формам на кварцевой основе склонность к растрескиванию, имеет высокую стоимость. Для исключения органического растворителя был разработан новый процесс гидролиза этилсиликата [1]. Однако суспензии с таким связующим имели малую живучесть, а оболочковые формы небольшую прочность. С целью повышения термо-механических и технологических свойств керамики в состав этилсиликатной суспензии была введена фосфорная кислота.

Связующие на этилсиликатной основе содержат 20–70% воды, поэтому важнейшим условием получения прочных керамических форм является гарантированная сушка каждого слоя покрытия. Для этого в сушильной камере должны быть обеспечены максимально допустимая температура и интенсивный воздухообмен, а формы иметь минимальную влажность. В связи с этим, применение форм, в которых все слои изготавливаются на основе гидролизованного этилсиликата, вызывает серьезные затруднения.

Разработаны также связующие на основе коллоидной двуокиси кремния. Большинство из них не дают заметного улучшения качества форм, кроме того, кремнезоль имеет ограниченную живучесть, очень дефицитный и дорогостоящий продукт.

Применяют связующие и на основе оксинитратных солей хрома и алюминия. Они дают возможность изготавливать формы из электрокорунда и других огнеупорных наполнителей для отливок из титана и хрома. Лучшими связующими свойствами обладает дигидроксохлорид хрома (III) $Cr(OH)_2Cl$. Керамические формы с этим связующим обладают высокой огнеупорностью.

В качестве связующего материала при литье по выплавляемым моделям широкое распространение получило также нетоксичное жидкое

стекло. Его получают в автоклавах путём растворения в воде при нагревании силикат-глыбы. Состав жидкого стекла может быть выражен следующей общей формулой:



где Me_2O может быть Na_2O и K_2O .

Без химической обработки жидкое стекло использовать в упрочняющих слоях оболочки для получения точных отливок затруднительно, так как отливки получают с ужинами из-за выпучивания внутрь полости формы облицовочного слоя под действием сжимающих усилий, возникающих вследствие усадки покрытия.

Химическая обработка жидкостекляной оболочки кислотами и солями аммония не позволяет получить качественную форму из-за её низкой прочности как в «сыром» состоянии, так и при высоких температурах.

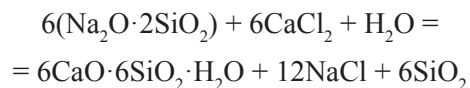
Известен также способ обработки жидкостекляной оболочки растворами солей алюминия, однако и он не обеспечивает высоких прочностных свойств оболочки после прокаливания и не даёт возможность совместить операцию обработки с выплавлением модели формы.

Перспективно использование для обработки жидкостекляных форм растворов хлорида кальция и кислых фосфатов хрома и алюминия.

Цель работы – исследование физико-химических процессов, протекающих при сушке и прокаливании в керамических жидкостекляных формах, обработанных растворами солей кальция, хрома и алюминия.

Вероятность протекания химических реакций в оболочковых формах, обработанных указанными выше солями, определяли по методу изобарно-изотермических потенциалов.

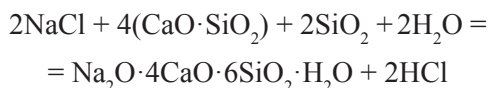
Как показывают расчеты, наиболее вероятной реакцией, идущей при обработке жидкостекляных форм раствором хлорида кальция [2], является:



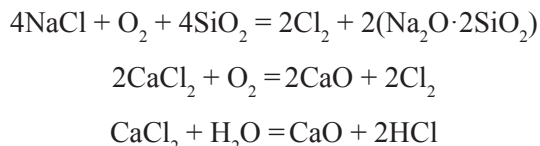
Из уравнения реакции видно, что в результате взаимодействия силикатов натрия с хлоридом кальция образуются оксид кремния, хлорид натрия и гидросиликаты кальция типа волластонита, которые играют роль связующих непрокалённых форм. Наличие их в обработанной оболочке доказано рентгенографическими исследованиями.

При прокалке форм из них вначале удаляется гигроскопическая вода, а затем в интервале температур 110–770 °С происходит дегидратация гидросиликатов кальция. Безводный силикат кальция $CaO \cdot SiO_2$ вступает в реакцию с хло-

ридом натрия с образованием силикатов типа пектолита – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$:

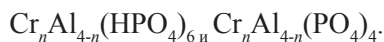


Кроме того, при нагревании в керамической оболочке вероятно протекание ещё и следующих реакций:



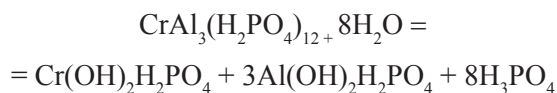
Вещества, образующиеся в результате прокаливания оболочек, являются для них связующими. Температуры плавления этих соединений значительно выше, чем силиката натрия: волластонита – 1540°C , пектолита – 1490°C , оксида кальция – 2570°C . Этим объясняется отсутствие разупрочнения оболочки при температурах прокаливания.

Кроме хлорида кальция для обработки жидкостекольных форм использовали алюмохромфосфатную связку (АХФС), представляющую собой раствор кислых фосфорнокислых солей хрома и алюминия. Состав связки может быть представлен следующей брутто-формулой: $\text{Cr}_n\text{Al}_{4-n}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{12}$, где $n = 1, 2, 3$. Она состоит не только из этих кислых солей, но и небольшого количества других фосфатов:

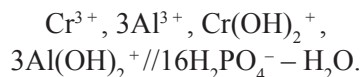


Для моделирования сложных химических процессов, протекающих при обработке жидкостекольной оболочки раствором АХФС, а также процессов, развивающихся в условиях прокаливания, целесообразно рассмотреть взаимодействие фазовых комплексов водных растворов алюмохромфосфатной связки и метасиликата натрия.

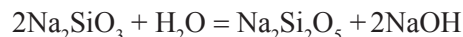
Входящие в состав раствора АХФС соли подвергаются гидролизу с образованием основных фосфатов хрома и алюминия. Химическое равновесие в водном растворе, содержащем, например, $\text{CrAl}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_{12}$, можно представить уравнением:



По этой причине двойную систему $\text{CrAl}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_{12} - \text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как тройную взаимную систему с четырьмя разными катионами:



Водный раствор метасиликата натрия, называемый жидким стеклом, из-за гидролиза имеет резко щелочную реакцию:

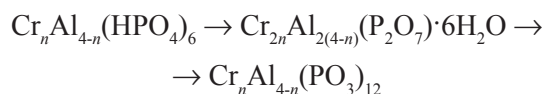
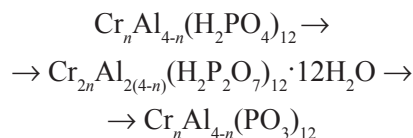


Наряду с Na_2SiO_3 в жидком стекле содержится $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и более сложные силикаты натрия. С учётом сказанного, водный раствор жидкого стекла можно также представить как фазовый комплекс в виде тройной взаимной системы с одним катионом:



Таким образом, химическую обработку жидкостекольного связующего оболочковых форм алюмохромфосфатной связкой можно моделировать как взаимодействие двух рассмотренных выше фазовых комплексов.

Кроме того, при прокаливании оболочковой формы возможны и процессы, происходящие в АХФС – удаление механически примешанной, затем связанной воды и, наконец, окончательная дегидратация солей алюминия и хрома:



Как видно из уравнений в оболочке образуется ряд фосфатных соединений с более высокой температурой плавления, чем силикаты натрия, что обеспечивает прочность формы.

Результаты проведённых исследований позволили разработать различные варианты технологического процесса:

- обработка оболочки раствором хлорида кальция или АХФС при комнатной температуре;
- введение раствора хлорида кальция или АХФС в состав этилсиликатной суспензии, которая затем наносится на жидкостекольный слой;

- изготовление суспензии на основе АХФС с последующим нанесением на жидкостекольный слой покрытия;

- обработка предварительно высушенных оболочек путём выплавки модели формы в растворе хлорида кальция при температуре $96-102^\circ\text{C}$.

Список литературы

1. Шкленник Я.И., Баранов А.В., Иванов В.Н. и др. Литые по выплавляемым моделям. – М.: Машиностроение, 1961. – 455 с.
2. А. с. 1025478 СССР. МКИ В 22 С 9/04. Раствор для обработки керамических литейных форм / Синюшин Ю.С., Евстифеев Е.Н., Полинец В.А. Заявл. 05.11.76; Опубл. 1978, Бюл. № 8. – 2 с.