

ОРДИН ДМИТРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТЕЙНЫХ  
КЕРАМИЧЕСКИХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ВОДНО-КОЛЛОИДНОГО  
КРЕМНЕЗОЛЯ**

05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Пермь 2020



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Производство многослойных литейных керамических форм (ЛКФ) играет большую роль в технологии прецизионного литья по выплавляемым моделям (ЛВМ) изделий сложной конфигурации, имеющих полузакрытые полости со специфической топологией. К таким изделиям относятся, например, лопатки и фасонные детали турбореактивных двигателей для авиации, промышленных газотурбинных установок и электростанций на базе авиационных технологий.

Процесс ЛВМ заключается в заполнении ЛКФ расплавленным металлом с последующим отделением металлической отливки от отработанной керамики. ЛКФ подготавливается заранее, путём покрытия восковой модели несколькими слоями керамической суспензии с промежуточной обсыпкой зернистым огнеупором и сушкой слоёв, удалением выплавляемой модели и прокалкой формы. Качество отливок зависит, в первую очередь, от точности воспроизведения ЛКФ геометрических размеров восковых моделей. Однако это далеко не исчерпывает технологические требования к литейной керамике, которая должна обладать и другими, зачастую противоречивыми характеристиками, например: достаточной механической прочностью в «сыром» виде, для сохранения оболочки при выплавке восковой модели; прогнозируемой усадкой при обжиге; достаточной открытой пористостью для отвода газов, выделяющихся из сплава при кристаллизации; достаточной механической прочностью обожжённой формы, и при этом лёгкостью удаления литейной керамики с поверхности отливки при механическом воздействии; высокой огнеупорностью и др. Необходимо отметить, что в зависимости от способа кристаллизации отливок (равноосная, направленно-столбчатая и монокристаллическая структуры), требования к характеристикам ЛКФ различаются по огнеупорности, открытой пористости, механической прочности и др.

До недавнего времени в промышленных условиях в качестве связующего для получения ЛКФ использовали токсичный и пожароопасный гидролизованый этилсиликат (ГЭТС), имеющий малый срок сохранения стабильных свойств, сопровождаемый введением ацетона на стадии гидролиза и аммиака на стадии сушки ЛКФ. В связи с требованиями автоматизации производства, повышением срока сохранения стабильных свойств, соблюдения норм по защите окружающей среды и техники безопасности, дальнейшие перспективы развития технологии получения ЛКФ связаны с заменой ГЭТС на пожаробезопасные, экологичные и обладающие более высокой стабильностью водно-коллоидные связующие (ВКС) на основе  $\text{SiO}_2$ .

Таким образом, исследования физико-химических основ и технологии ЛКФ с использованием ВКС на основе  $\text{SiO}_2$  являются актуальными.

**Степень разработанности.** Существенный вклад в изучение проблем технологий получения ЛКФ, керамик, керамических материалов и химии кремнезёма внесли С.И. Репях, Я.И. Шкленник, В.А. Озеров, М.О. Юшкевич, Ю.Е. Пивинский, М.И. Роговой, И.Я. Гузман, Г.Д. Чукин, С.С. Воюцкий, Р. Айлер, В. Штобер. Их работы содержат фундаментальные основы технологических процессов изготовления ЛКФ для ЛВМ (С.И. Репях, Я.И. Шкленник, В.А. Озеров),

современного состояния технологии основных видов керамических изделий, а также различных видов огнеупоров (Ю.Е. Пивинский, М.И. Роговой, И.Я. Гузман, Г.Д. Чукин), коллоидной химии кремнезёма (С.С. Воюцкий, Р. Айлер, В. Штобер).

**Цель работы** - изучение физико-химических основ и разработка технологии литейных керамических форм на основе водно-коллоидного кремнезоля.

**Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:**

1. Исследовать обезжиривание модельных блоков различными растворителями с обеспечением условий их высокой смачиваемости керамическими суспензиями на основе ВКС для повышения качества лицевого слоя литейной керамической формы;

2. Определить параметры, влияющие на агрегативную устойчивость керамических суспензий с использованием водно-коллоидного кремнезоля с целью снижения технологических потерь керамических суспензий;

3. Исследовать тепловые эффекты плавления, поликонденсации, деструкции, самовоспламенения и горения веществ, входящих в состав выплавляемых моделей, для установления параметров технологии их удаления;

4. Исследовать полиморфные превращения диоксида кремния, входящего в состав ВКС, протекающие при нагреве и охлаждении, для установления параметров обжига ЛКФ;

5. Выявить влияние составов литейных керамик для равноосного литья (РО) и литья методом направленной кристаллизации (НК), обеспечивающие ЛКФ заданные технические характеристики;

6. Провести опытно-промышленные испытания стадий технологии и выполнить технико-экономическую оценку технологии ЛКФ с использованием ВКС.

**Научная новизна.** Впервые установлено, что для керамических суспензий, содержащих электрокорунд, дистенсиллиманит и водный кремнезоль абсолютная величина дзета-потенциала, отражающая устойчивость коллоидной системы, в наибольшей степени возрастает с уменьшением величины рН, повышением вязкости системы и химически связанных функциональных групп ОН<sup>-</sup>. Средний размер частиц SiO<sub>2</sub> снижается при увеличении абсорбированных функциональных групп ОН<sup>-</sup>, величины рН, концентрации SiO<sub>2</sub>, плотности и электропроводности системы, а также при уменьшении количества функциональных групп СН<sub>х</sub>, СО<sub>2</sub> и вязкости.

Выявлено, что полиморфные превращения нанодисперсного SiO<sub>2</sub>, с размером частиц 8-15 нм в отличие от микрокристаллического SiO<sub>2</sub> при термической обработке ЛКФ образуют 3 модификации, отличающиеся по температурному диапазону их существования: α-кристобалит при T = 750-770<sup>0</sup>С, β-тридимит при T = 850-910<sup>0</sup>С, α-тридимит при T = 1030-1070<sup>0</sup>С. Установлен качественный и количественный состав кристаллических фаз нанодисперсного SiO<sub>2</sub> в цикле «нагрев-охлаждение».

Впервые установлено, что степень деструкции и удаления остатков компонентов выплавляемых моделей в операции прокаливания ЛКФ возрастает

при проведении высокотемпературного пиролиза в инертной среде с последующим окислением в атмосфере воздуха.

На основании статистического анализа характеристик 20 литейных керамик различного состава разработаны математические регрессионные модели, описывающие зависимости прочности, относительного изменения длины, теплового эффекта и изменения массы керамик при нагреве с  $T=500$  до  $1000$  °С, усадки от качественного и количественного составов ЛКФ.

**Практическая значимость.** Установлены величины характеристик (прочность, огнеупорность, коэффициент линейной усадки, коэффициент термического расширения) для 20 видов литейных керамик различного состава, необходимые для разработки технологии производства ЛКФ.

Разработаны связующие для изготовления керамических форм и технология производства керамических форм для литья по выплавляемым моделям. На изобретения получены патенты №2614944, №2641205, №2670115, №2670116, №2696614.

Результаты исследований внедрены на АО «ОДК-Авиадвигатель», г. Пермь, в металлургическом производстве изготовления отливок деталей перспективных газотурбинных двигателей авиационного и наземного применения.

**Методы исследований** базируются на статистическом анализе, а также теории планирования и обработки результатов эксперимента.

**Основные научные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментальных исследований характеристик водно-коллоидного кремнезоля, керамических суспензий, литейных керамик и огнеупорных материалов;

2. Результаты исследований по влиянию технологических параметров на качество ЛКФ с использованием водно-коллоидного кремнезоля;

3. Физико-химические основы процессов, протекающих в ЛКФ при их изготовлении (полимеризация золя  $SiO_2$  при сушке, спекание и фазовые переходы при термообработке);

4. Данные по результатам внедрения технологии изготовления керамических форм с использованием водно-коллоидного кремнезоля в производственных условиях опытного завода АО «ОДК-Авиадвигатель», г. Пермь.

**Степень достоверности** полученных результатов подтверждается использованием современных методов проведения исследований, воспроизводимостью полученных результатов, согласованностью защищаемых разработок с эмпирическими данными, достаточным объемом исследований российского и мирового опыта в области теории и технологии материалов на керамической основе. Результаты и выводы научной работы не противоречат результатам, представленным в независимых источниках по рассматриваемой тематике.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года"» 2016 год, г. Москва; на Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения» 2018 год, г. Пермь; в центре прикладных исследований Баден-Вюртемберга 2018 год, г. Штутгарт; на научно-техническом се-

минаре «Перспективные керамические материалы и технология изделий из них» 2019 год, г. Москва.

**Публикации.** По материалам исследований в открытой печати имеется 17 публикаций (в том числе 4 ВАК (1 переводная версия Scopus), 8 РИНЦ, получено 5 патентов).

**Объем и структура работы.** Диссертация представлена на 127 страницах машинописного текста и содержит 69 рисунков и 27 таблиц. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, содержащего 105 наименований работ.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены основные положения, определяющие научную новизну и практическую значимость.

В первой главе проведён анализ научно-технической и патентной литературы по способам изготовления ЛКФ, их технической реализации, рассмотрены наиболее широко используемые огнеупорные и связующие материалы, указаны их преимущества и недостатки, а также специфика использования. Проведён анализ степени изученности и разработанности проблемы. Рассмотрены работы отечественных и зарубежных учёных.

Предметом исследования выбрана технология изготовления ЛКФ для ЛВМ, основанная на покрытии восковой модели несколькими слоями керамической суспензии с промежуточной обсыпкой зернистым огнеупором и сушкой слоёв, удалением выплавляемой модели и прокалкой формы.

Во второй главе представлено описание методик и высокоточного измерительного оборудования, с помощью которых проводились исследования водно-коллоидных кремнезоль, керамических суспензий и литейных керамик.

Исследования характеристик водно-коллоидных кремнезоль и суспензий проводили с помощью анализатора размеров частиц «Zetasizer Nano ZS», дифрактометра «Bruker D8 Advance», спектрометров «Frontier MIR/FIR» и «Vertex 70», термоанализатора «TGA/DSC 1 STAR System», тензиометра ВР-2 «KRUSS». Изучение огнеупорных материалов выполняли при помощи сканирующего электронного микроскопа «НИТАСНІ S-3400N», лазерного анализатора частиц «Микросайзер 201С», автоматического газового пикнометра «Utrapycnometer 1200e» и дисперсионного анализатора «ПСХ-11». Характеристики литейной керамики определяли с помощью dilatометра «DIL402С», синхронного термического анализатора «STA 449С Jupiter», разрывной машины Р-5.

Обработку и надежность данных обеспечивали большим числом измерений и современными методиками проведения исследований с применением статистической обработки данных.

В третьей главе рассмотрены физико-химические основы технологии ЛКФ с использованием ВКС. Исследованы взаимодействия керамических суспензий с поверхностью восковых моделей; параметры, влияющие на агрегативную устойчивость керамических суспензий; тепловые эффекты плавления, поликонденсации, деструкции, самовоспламенения и горения веществ, входящих в состав выплавляемых моделей.

Восковая модель после извлечения из пресс формы имеет на своей поверхности гидрофобный слой разделительной смазки, который необходимо удалить, для лучшей адгезии суспензии к модели. Взаимодействие керамических суспензий с поверхностью восковых моделей характеризуется параметром смачиваемости. Количественной характеристикой смачивания является краевой угол смачивания ( $\theta$ ). В ходе исследования изучалось влияние различных промывочных растворов на основе спирта (этиловый спирт), этаноламидами синтетических жирных кислот (ТМС) и насыщенных углеводородов (Trisol 60, Ranclene) на  $\theta$ . Определение  $\theta$  керамических суспензий к модельной массе Blayson A7-FR/60 выполнялось с помощью автоматического тензиометра ВР-2 «KRUSS». В процессе измерения  $\theta$  проводилось погружение и извлечение образца восковой модели в объём суспензии, что сопровождается изменением веса образца из-за действия сил Архимеда и, дополнительно, от сил межфазного взаимодействия. При полном или абсолютном смачивании  $\theta$  равен нулю.

Таблица 1 – Краевой угол смачивания поверхности восковых моделей после промывки различными растворителями

Тип суспензии	Промывочный раствор			
	Спирт	ТМС в-ый р-р 5%	Trisol 60	Ranclene
Кремнезоль + электрокорунд (F1200 – 25%; F 500 – 75 %)	0	0	0	0
Кремнезоль + кварц (RancoSil 4# 200 mesh)	0	14,28	0	0
Кремнезоль + дистенсиллиманит (КДСП)	0	0	0	0
Кремнезоль + корунд спеченный (A-Slowsoda «-325 mesh»)	0	0	0	0
Кремнезоль + муллит (Casfill 90 «-325 mesh»)	0	0	0	0

Гидроксильные группы, этаноламиды синтетических жирных кислот и насыщенные углеводороды, входящие в состав растворителей, способствуют удалению разделительной смазки, что обеспечивает условие смачиваемости ( $\theta = 0^\circ$  и  $14,28^\circ$ ) представленных кремнезольных суспензий к модельной массе. Таким образом, проведенные исследования показали, что выбор указанных промывочных растворов, в составе которых присутствуют гидроксильные группы, этаноламиды синтетических жирных кислот и насыщенные углеводороды обеспечивает высокую смачиваемость суспензии к модели. Результаты исследований защищены 2 патентами, в которых предложены способ промывки восковых моделей, содержащими этиловый спирт, воду и кальцинированную соду (РФ №2614944) и способ смачивания восковых моделей, включающий подготовку раствора для смачивания путем вливания в ёмкость с дистиллированной водой моющего средства, представляющего собой щелочное или кислотное синтетическое поверхностно-активное вещество, промывку полученным раствором восковой модели путем окунания или распыления (РФ №2696614).

В работе исследованы параметры, влияющие на агрегативную устойчивость керамических суспензий. В таблице 2 представлены параметры некото-

рых коммерческих связующих. В первых четырёх столбцах представлено наличие (1) или отсутствие (0) функциональных групп OH, CN<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> на поверхности частиц SiO<sub>2</sub>, выделенных из ВКС, в 5 - 12 столбцах представлены технологические параметры ВКС. С целью установления факторов, влияющих на величину дзета-потенциала, от которого зависит стабильность керамических суспензий, по данным таблицы 2 проведен корреляционный анализ.

Установлено, что абсолютная величина дзета-потенциала, отражающая устойчивость коллоидной системы, возрастает с уменьшением величины pH, повышением вязкости системы и химически связанных функциональных групп OH<sup>-</sup> в указанных диапазонах. Средний размер частиц SiO<sub>2</sub> снижается при увеличении абсорбированных функциональных групп OH<sup>-</sup>, величины pH, концентрации SiO<sub>2</sub>, плотности и электропроводности системы, а также при уменьшении количества функциональных групп CN<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> и вязкости. Полученные зависимости позволили разработать составы ВКС на основе кремнезоль, которые защищены патентами РФ 2670115, №2670116. Так в патенте РФ 2670115 связующее для изготовления керамических форм содержит бактерицид - водный раствор формалина, кремнезоль с размером частиц 13-15 нм и содержанием SiO<sub>2</sub> 25-31%. В патенте РФ №2670116 связующее для изготовления керамических форм, используемых для равноосного литья по выплавляемым моделям содержит бактерицид - водный раствор формалина, кремнезоль с размером частиц 8-10 нм и содержанием SiO<sub>2</sub> 25-31%, причем в качестве смачивающего компонента оно содержит алкилбензолсульфоокислоту, а в качестве антивспенивающего компонента - пента-475 с лапуролом-6003.

С целью оптимизации технологического режима прокаливания ЛКФ исследованы тепловые эффекты плавления, поликонденсации, деструкции, самовоспламенения и горения веществ, входящих в состав модельной массы Blayson A7-FR/60 (Англия).

Исследование процессов деструкции модельной массы проводили методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА). При нагреве ЛКФ в промышленных условиях возможно истощение кислорода из-за процессов горения органики (особенно, в полужакрытых полостях), дальнейшее удаление модельных масс может протекать только за счет термодеструкции химических соединений. Эти процессы моделируются при проведении ДТА в аргоне, поэтому исследования проведены попарно – в атмосфере воздуха и аргона. Пунктиром представлены данные для анализа в аргоне, сплошной линией – в окислительной среде (рисунок 1).

Установлено, что наибольшая потеря массы образца происходит в области температур 205-400 °С на фоне развития экзотермических эффектов окисления при T=296 °С и T=368 °С. Самовоспламенение модельной массы в атмосфере воздуха с максимальным экзо-эффектом наблюдается при T=389 °С. Процесс выжигания модельной массы фактически заканчивается при T=400 °С, в то время как в отсутствие окислителя деструкция начинается при T=405 °С и заканчивается при T=522 °С. Окончательное удаление восковой массы достигается при 680-700 °С. Таким образом, результаты исследования режимов температурной обработки позволили рекомендовать выжигать восковые модели из ЛКФ при температурах ≥ 750 °С с отводом продуктов окисления и тепла реакции.

Таблица 2 – Основные параметры некоторых коммерческих ВКС на основе кремнезоль

	$\nu(\text{OH}_{\text{своб}}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{CH}_x), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{CO}_2), \text{см}^{-1}$	pH	SiO <sub>2</sub> , %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Эл-ть, мкСм*см <sup>-1</sup>	Вязкость, сСт	Ø <sub>ср</sub> , нм	Потеря массы, % <sub>масс</sub>	Дзета-потенциал, мВ
№ п.п.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Keucote	1	1	0	1	7,08	29,99	1,205	1838	8,67	200,9	4,06	-37,4
Matrixcote	1	1	1	0	10,44	31,97	1,214	3750	4,75	42,7	4,59	-49
ЕНТ	1	1	1	1	10,27	38,04	1,265	3210	3,38	261,3	9,87	-65,3
Ludox SK	0	1	1	1	3,91	25,4	1,176	1431	7,06	889,1	6,81	-19,5
Remasol LCSi	1	1	0	0	10,34	30	1,205	4510	2,83	34,68	4,14	-37
Армосил KS	1	1	0	1	3,63	27	1,184	837	5,43	189,4	4,42	-30,4
Армосил АМ	1	0	1	1	10,43	29,76	1,197	3970	3,28	525,9	4,67	-71,6
Армосил SR	1	0	0	1	10,42	41,03	1,298	5940	4,04	136,8	3,93	-36,5
Армосил Л	1	1	1	1	3,6	29,9	1,196	784	6,03	245,7	5,85	-22,7
Армосил Р	1	0	0	1	10,27	30,29	1,204	4340	3,08	108,9	4,5	-43,8
Армосил Н	1	0	0	1	10,1	30,25	1,21	2670	2,73	52,43	3,41	-56,7

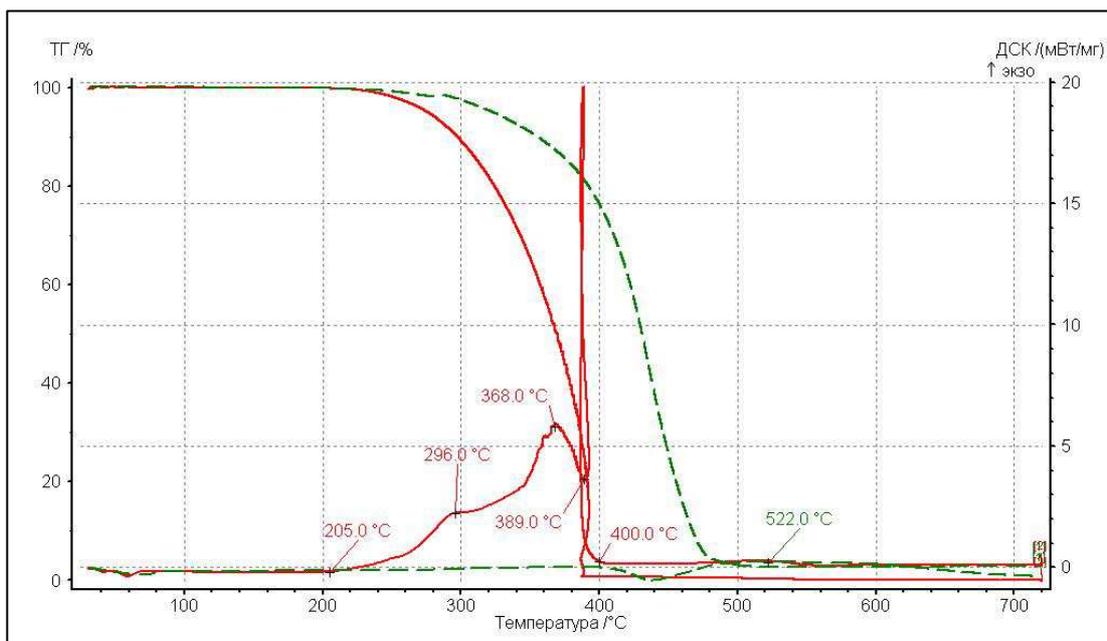


Рисунок 1 – Диаграмма ДТА и ТГА исследований образца модельной массы Blayson A7-FR/60 в атмосфере воздуха (сплошная линия) и аргона (пунктирная линия)

После термического удаления модельной массы с целью упрочнения ЛКФ проводится прокаливание. Режимы прокаливания существенно влияют на фазовый состав  $\text{SiO}_2$ , который в свою очередь отражается на характеристиках ЛКФ. В связи с этим в работе изучены полиморфные превращения  $\text{SiO}_2$  в диапазоне температур 25 – 1200 °С. Для исследования полиморфных превращений  $\text{SiO}_2$ , происходящих при прокаливании ЛКФ, был проведён рентгенофазовый анализ выделенного из ВКС  $\text{SiO}_2$  на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с использованием высокотемпературной рентгеновской камеры Anton-Paar НТК1200N со скоростью нагрева и охлаждения 0.5град/с. Установлено, что в результате полиморфных превращений  $\text{SiO}_2$  при нагреве (см. таблицу 3) и охлаждении (см. таблицу 4) образуются 3 модификации:  $\alpha$ -квисталит,  $\beta$ -тридимит,  $\alpha$ -тридимит.

Таблица 3 – Фазовый состав и параметры кристаллической ячейки (ПКЯ) сосуществующих фаз при нагреве объёмного образца  $\text{SiO}_2$  до 1200 °С

Т, °С	Фазовый состав	Пространственная группа	ПКЯ				
			a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	V, Å <sup>3</sup>
70	$\text{SiO}_2(\text{Q})$	P3221	4.91		5.40		112.9
750-770	$\text{SiO}_2(\text{Q})$	P3221	4.845		5.642		114.7
	$\text{SiO}_2(\text{Cr}_h)$	Fd-3m	7.087				355.96
870-910	$\text{SiO}_2(\text{Cr}_h)$	Fd-3m	7.152				365.77
	$\text{SiO}_2(\text{Q})$	P3221	5.05		5.36		118.3
	$\text{SiO}_2(\text{Tr}_l)$	Aa	18.518	5.125	24.305	106.33	2213.72
1030-1070	$\text{SiO}_2(\text{Cr}_h)$	Fd-3m	7.153				365.95
	$\text{SiO}_2(\text{Tr}_l)$	Aa	18.500	5.112	24.308	106.11	2208.41
	$\text{SiO}_2(\text{Tr}_{hx})$	P63/mmc	5.053		8.276		183.00

Таблица 4 – Фазовый состав и ПКЯ сосуществующих фаз SiO<sub>2</sub> при охлаждении объёмного образца от 1200 °С

Т, °С	Фазовый состав	Пространственная группа	ПКЯ				
			a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å <sup>3</sup>
1200	SiO <sub>2</sub> (Cr_h)	Fd-3m	7.157				366.67
	SiO <sub>2</sub> (Tr_hx)	P63/mmc	5.058		8.293		183.75
	SiO <sub>2</sub> (Tr_l)	Aa	18.405	5.121	24.148	106.22	2185.59
300	SiO <sub>2</sub> (Cr_h)	Fd-3m	7.136				363.33
	SiO <sub>2</sub> (Tr_hx)	P63/mmc	5.041		8.250		181.53
	SiO <sub>2</sub> (Tr_l)	Aa	18.419	5.110	24.167	106.18	2184.62
200	SiO <sub>2</sub> (Cr_l)	P41212	4.993		6.985		174.16
	SiO <sub>2</sub> (Tr_l)	Aa	18.314	5.076	24.017	105.54	2151.01
	SiO <sub>2</sub> (Q)	P3221	4.535		5.855		104.29

При нагреве образец сохраняет аморфное состояние вплоть до температуры 70 °С. При нагреве в диапазоне температур от 70 до 750-770 °С основной фазой образца является α-кварц. При 750-770 °С помимо α-кварца появляются отражения α-кристобалита. Появление линий β-тридимита наблюдается при температуре 870-910 °С на фоне полной кристаллизации образца. Отражения рентгеновского луча, соответствующие α-тридимиту появляются при температуре 1050-1070 °С и в дальнейшем, с повышением температуры, доля этой фазы увеличивается. При охлаждении от 1200 °С до 30 °С фазовый состав сохраняется до 300 °С и состоит из α-кристобалита, β-тридимита и α-тридимита. При охлаждении до 200 °С появляются отражения β-кристобалита (образуется из α-кристобалита), наблюдаются следы α-кварца и полностью исчезает α-тридимит. Полиморфные превращения образца SiO<sub>2</sub> при нагреве и охлаждении сопровождаются изменением объема, что создает внутренние механические напряжения, которые могут привести к развитию трещин, повышенной хрупкости и браку ЛКФ. Поэтому прокаливание ЛКФ целесообразно проводить до образования кристаллических фаз α-кристобалита, α и β-тридимита при T = 750-770 °С.

Таким образом, в главе 3 исследованы условия высокой смачиваемости суспензии к модели, тепловые эффекты плавления, деструкции, самовоспламенения веществ, входящих в состав выплавляемых моделей, а также полиморфные превращения SiO<sub>2</sub> при нагреве и охлаждении, что послужило физико-химическими основами технологии ЛКФ. Полученные данные позволили выбрать оптимальные режимы технологических операций изготовления ЛКФ, которые защищены патентом РФ №2641205.

Четвертая глава посвящена разработке технологии ЛКФ. Представлены результаты исследования механических и физико-химических свойств 20 типов литейной керамики на основе ВКС. Выявлены корреляции между составом керамических композиций и их технологическими свойствами. Различные комбинации связующих, наполнителей, обсыпочных материалов позволяют получить литейные керамики с широким набором эксплуатационных свойств, на базе которых возможна оптимизация и выбор состава ке-

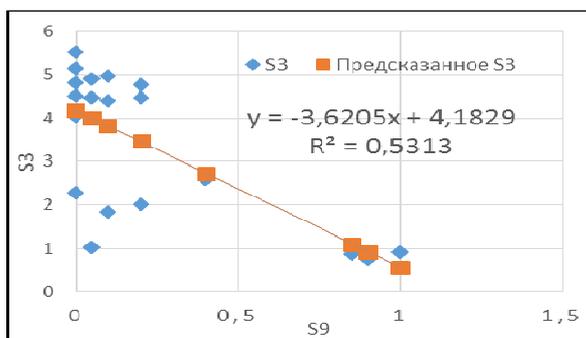
рамики с требуемыми технологическими характеристиками.

Для установления зависимостей влияния составов керамик на технологические свойства ЛКФ для равноосного литья (РО) и литья методом направленной кристаллизации (НК) проведен регрессионный анализ следующих характеристики: усадка (S1), механическая прочность не прокалённого образца (S2) и прокалённого образца (S3), разность S3- S2 (S4), разность относительного изменения длины образца при нагреве и охлаждении (S5), тепловой эффект при нагревании с T=200 до 500 °C,  $Q \cdot 10^{-3}$  (S6), тепловой эффект при нагревании с T=500 до 1000 °C,  $Q \cdot 10^{-3}$  (S7), изменение массы керамик при нагревании с T=500 до 1000 °C, % (S8), индекс интегрального состава керамики, изменяющийся в диапазоне от 0 до 1 для  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , ед. (S9), индекс неоднородности состава керамики, принимающий значения 0, 1, 2 ед. (S10). Индекс неоднородности состава керамики отражает сумму совпадений составов наполнителя суспензии и обсыпочногo материала внутри слоя и составов слоев друг с другом. В таблице 5 приведены характеристики разработанных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС.

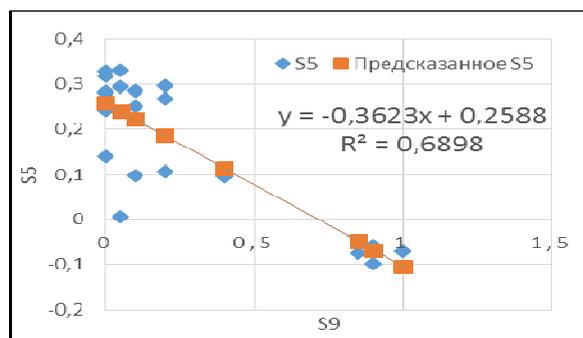
Таблица 5 – Характеристики разработанных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС (данные для регрессионного анализа)

Тип керамики	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	1,339	0,895	2,283	1,388	0,138	0,695	0,720	0,98	0	0
2	0,581	1,469	0,895	-0,57	-0,05	0,444	1,276	1,06	0,9	1
3	0,909	2,228	5,524	3,296	0,329	0,352	0,653	0,68	0	0
4	1,019	2,391	4,808	2,417	0,241	0,931	0,731	0,93	0	0
5	0,6993	1,208	4,044	2,836	0,283	1,324	0,807	0,75	0	0
6	0,849	1,611	0,919	-0,69	-0,06	0,278	2,162	0,71	1	0
7	0,505	0,957	1,020	0,063	0,006	1,014	0,689	1,01	0,05	1
8	0,430	1,519	4,470	2,951	0,295	0,106	0,825	0,77	0,05	1
9	0,636	2,100	4,961	2,861	0,286	0,260	1,102	0,83	0,1	2
10	0,525	1,793	4,755	2,962	0,296	0,285	1,001	0,96	0,2	2
11	0,956	1,960	5,137	3,177	0,317	0,324	0,949	0,79	0	0
12	1,031	1,699	4,518	2,819	0,281	0,370	0,751	0,63	0	0
13	0,545	1,581	4,898	3,317	0,331	0,108	0,893	0,96	0,05	2
14	0,577	1,877	4,397	2,52	0,25	0,457	0,607	0,64	0,1	2
15	0,498	1,787	4,465	2,678	0,268	0,414	0,92	0,92	0,2	1
16	0,636	1,754	0,764	-0,99	-0,09	0,276	1,458	1,14	0,9	2
17	0,565	1,628	0,875	-0,75	-0,07	0,453	1,683	1,45	0,85	2
18	0,494	0,867	1,843	0,976	0,097	0,546	0,794	0,82	0,1	2
19	0,644	0,948	2,022	1,074	0,107	0,352	0,753	0,69	0,2	1
20	0,743	1,634	2,595	0,961	0,096	0,715	1,420	1,27	0,4	0

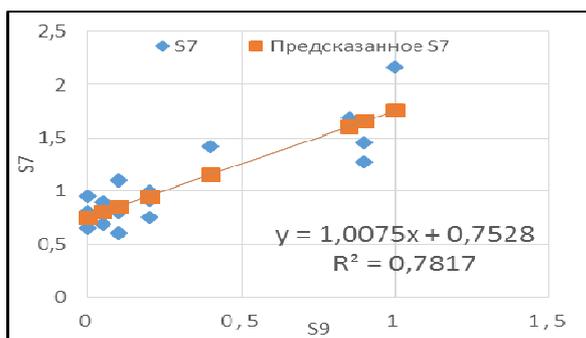
В результате регрессионного анализа установлено, что состав керамики (S9) имеет наибольшее количество сильных корреляций с другими свойствами (S3, S5, S7), рис. 2а-в. Выявлена явная зависимость между степенью неоднородности состава литейных керамик (S10) и их усадкой (S1), рис. 2г.



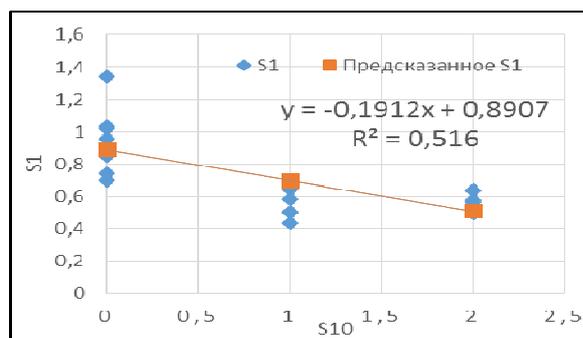
а



б



в



г

Рисунок 2 – Графики зависимостей характеристик ЛКФ: а –  $S3 = f(S9)$ ; б –  $S5 = f(S9)$ ; в –  $S7 = f(S9)$ ; г –  $S1 = f(S10)$

Можно заключить, что прочность ( $S3$ ) и разность относительного изменения длины прокаленной литейной керамики ( $S5$ ) снижаются при повышении содержания плавленного кварца ( $S9$ ) в ЛКФ. При повышении содержания плавленного кварца ( $S9$ ) в ЛКФ увеличиваются тепловой эффект и изменение массы керамик при нагреве с  $T=500$  до  $1000$  °С ( $S7$ ), а при повышении степени неоднородности состава ( $S10$ ), т.е. при наличии в составе керамики нескольких компонентов (из числа плавленного кварца, дистенсиллиманита, муллита и корунда) происходит снижение усадки ( $S1$ ).

Полученные зависимости применимы в диапазоне изменения анализируемых параметров и позволяют осуществлять подбор состава керамик в технологии ЛКФ, обеспечивающий получение ЛКФ с заданными техническими характеристиками как для равноосного литья, так и для литья методом направленной кристаллизации.

В пятой главе представлены: технология ЛКФ с использованием ВКС, описание технологической схемы, расходы и потери формовочных материалов (керамические суспензии и обсыпочный материал), образующихся при изготовлении ЛКФ для РО и НК с использованием ВКС и ГЭТС на стадии опытно-промышленных испытаний.

Технология многослойных ЛКФ с использованием ВКС внедрена в производстве литейно-термического цеха опытного завода АО «ОДК-Авиадвигатель» и заключается в нанесении на модельный блок керамической суспензии, состоящей из пылевидного огнеупорного материала и связующего. Для упрочнения этого слоя на него наносят слои огнеупорного зернистого материала и выполняют операцию сушки. Операции нанесения

суспензии, обсыпки и сушки повторяют до получения на модели оболочки требуемой толщины (7 – 12 слоёв). Принципиальная технологическая схема изготовления ЛКФ с использованием ВКС представлена на рисунке 3.

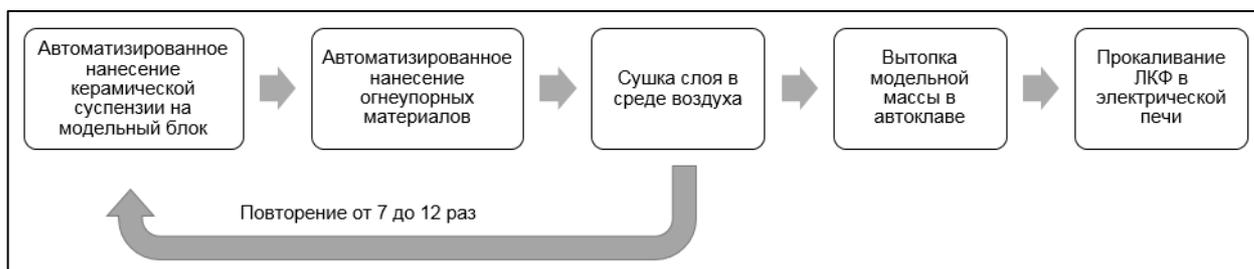


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема изготовления многослойных ЛКФ с использованием ВКС

Керамическая суспензия представляет из себя композицию ВКС с огнеупорными порошковыми материалами, имеющими заданные фазовый, химический и дисперсные составы. Приготовление керамических суспензий производится в установках с перемешивающими устройствами. Перед использованием в работе, компоненты суспензии перемешиваются минимум 24 часа, для стабилизации системы и равномерного распределения огнеупорного наполнителя в связующем. Нанесение керамических суспензий на предварительно обезжиренный модельный блок и обсыпка огнеупорным материалом выполняется послойно на автоматизированной и роботизированной линии. Сушка слоев керамических суспензий выполняется в специальных сушильных камерах с воздушной средой, где поддерживаются заданные влажность, температура и скорость потока воздуха. Во время сушки происходит отверждение связующего материала, благодаря чему, ЛКФ приобретает достаточную прочность и не разрушается в процессе удаления модельного состава из неё. Удаление модельных составов выполняется перегретым водяным паром при избыточном давлении в автоклаве с парогенератором при температуре  $\sim 180^{\circ}\text{C}$  и давлении  $\sim 9-10$  Атм. Прокаливание ЛКФ выполняется в камерных электрических печах или газовых проходных печах. При прокаливании происходит удаление газотворных составляющих, повышение прочности и нагрев ЛКФ для лучшего заполнения полостей металлургическим расплавом.

Недостатком существующей серийной технологии изготовления ЛКФ с использованием ГЭТС является ограниченное время сохранения технологических свойств керамических суспензий и осуществление стадии сушки слоев керамических суспензий в атмосфере токсичного аммиака. В разработанной новой технологии ЛКФ с использованием ВКС эти недостатки устраняются и появляются возможности сушки слоев в атмосфере воздуха, использования автоматизированного оборудования и сушильных камер с большой пропускной способностью, что способствует снижению себестоимости продукции.

В ходе опытно-промышленных испытаний технологии изготовления ЛКФ с использованием ВКС получены литейные формы с характеристика-

ми, соответствующие требованиям серийного производства ЛКФ, отраженные в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики ЛКФ для РО и НК с использованием ВКС относительно ГЭТС

Тип ЛКФ	Прочность литейной керамики		Огнеупорность	Плотность	Пористость	КТР*10 <sup>-6</sup>	
	До прокали	После прокали				Нагрев	Охлаждение
Новая технология изготовления ЛКФ с использованием ВКС относительно ГЭТС							
РО	0,835	0,682	1	0,987	1,121	0,957	1,116
НК	2,466	0,653	1	0,978	1,160	0,852	0,982

При расчёте расходов и потерь приняты средние значения необходимых формовочных материалов для изготовления 1 кг ЛКФ в промышленных условиях. В таблице 7 представлены данные расходов и потерь формовочных материалов при изготовлении 1 кг ЛКФ для РО и НК с использованием ВКС и ГЭТС.

Таблица 7 – Расходы и потери формовочных материалов при изготовлении 1 кг ЛКФ для РО и НК с использованием ВКС относительно ГЭТС

Тип ЛКФ	Суспензии		Обсыпочный материал			Тех-ие потери	Средняя стоимость
Новая технология изготовления ЛКФ с использованием ВКС относительно ГЭТС							
	1-й слой	пос-е слои	1-й слой	2-й слой	пос-е слои	потери керамических суспензий	Средняя стоимость 1 кг ЛКФ
РО	1,3	1,109	1	1,013	0,998	0	0,236
НК	0,6	1,050	0,981	1,027	0,997	0	0,047

Из таблицы 7 видно, что расход формовочных материалов при изготовлении ЛКФ с использованием ВКС и ГЭТС одинаковый, однако при использовании ГЭТС имеются потери керамических суспензий, которые влияют на конечную себестоимость ЛКФ. Поэтому при использовании керамических суспензий с ВКС, исключая потери, возможно снизить себестоимость изготовления ЛКФ в 4 раза для РО и в 21 раз для НК, а при изготовлении 1000 кг ЛКФ экономический эффект составит порядка 3000 и 34000 рублей соответственно.

Таким образом, использование ВКС в технологии ЛКФ позволяет применять роботизированные и автоматизированные комплексы нанесения слоев керамических суспензий, системы подготовки и распределения воздуха для сушки слоев. Технология ЛКФ с использованием ВКС более экономична за счет исключения технологических потерь керамических суспензий.

## **Заключение**

1. Исследовано обезжиривание модельных блоков и установлены растворители, которые способствуют удалению разделительной смазки и обеспечивают условия смачиваемости ( $\theta = \leq 90^\circ$ );
2. Выявлены параметры, которые влияют на устойчивость керамических суспензий и средний размер частиц  $\text{SiO}_2$ ;
3. На основании проведённых ДТА и ТГА установлены температурные диапазоны основных процессов деструкции и окисления восковых масс в окислительной атмосфере и в инертной среде. Рекомендован режим выжига восковых моделей из литейных форм;
4. На основании исследований полиморфных превращений диоксида кремния ВКС, протекающих при нагреве и охлаждении, рекомендован режим предварительного прокаливания ЛКФ при  $T = 750-770^\circ\text{C}$ , предотвращающий образование трещин в ЛКФ;
5. Установлено влияние содержания плавленного кварца и числа компонентов состава литейных керамик на прочность, разность относительного изменения длины прокаленной литейной керамики и величину усадки;
6. Проведены опытно-промышленные испытания технологии изготовления ЛКФ с использованием ВКС. Получены литейные формы с характеристиками, соответствующими требованиям серийного производства ЛКФ;
7. Проведены расчёты расходов и потерь формовочных материалов при изготовлении ЛКФ для РО и НК с использованием ВКС и ГЭТС. Технико-экономическая оценка показала, что внедрение новой технологии в сочетании с применением высокотехнологичной автоматизированной системы изготовления литейных форм, позволяет снизить себестоимость изготовления форм для РО и НК от 4 до 21 раз.

### **Список работ, опубликованных автором по теме диссертации**

#### **Статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК РФ и международных изданиях**

1. Углев, Н. П. Термомеханические свойства керамик для литья по выплавляемым моделям / Н. П. Углев, В. З. Пойлов, А. Л. Казанцев, Д. А. Ордин, К. С. Мерзляков, В. Л. Звездин, А. В. Шилов, А. Ю. Петров, С. Н. Трубкина, А. А. Самосудов // Литейное производство. – 2014. - № 5. – С. 16-20.
2. Углев, Н. П. Об удалении модельных масс из керамических оболочек при литье по выплавляемым моделям / Н. П. Углев, В. З. Пойлов, К. С. Мерзляков, В. Л. Звездин, А. В. Шилов, Д. А. Ордин // Литейное производство. – 2015. - № 3. – С. 17-20.
3. Углев, Н. П. Влияние технологических параметров сырья на физико-механические характеристики керамики / Н. П. Углев, В. З. Пойлов, В. В. Карманов, К. С. Мерзляков, В. Л. Звездин, А. В. Шилов, Д. А. Ордин, А. Ю.

Петров, С. Н. Трубкина, А. А. Самосудов // Стекло и керамика. – 2016. - № 6. – С. 15-21.

Переводная версия:

Uglev, N. P. Effect of technological parameters of raw materials on the physical-mechanical characteristics of ceramics / N. P. Uglev, V. Z. Poilov, V. V. Karmanov, K. S. Merzlyakov, V. L. Zvezdin, A. V. Shilov, D. A. Ordin, A. Yu. Petrov, S. N. Trubkina, and A. A. Samosudov // Glass and Ceramics (Scopus). – 2016. – Vol. 73. – P. 213-218.

4. Ордин, Д. А. Свойства керамических суспензий на основе водно-коллоидных связующих / Д. А. Ордин, А. В. Шилов, В. Л. Звездин, В. З. Пойлов, Н. П. Углев, А. Л. Казанцев, В. В. Вахрушев // Литейное производство. – 2016. - № 3. – С. 21-25.

#### Патенты РФ

1. Раствор для смачивания поверхности восковых моделей для высокоточного литья : пат. 2614944 Рос. Федерация : МПК51 C11D3/10(2006.01), C11D3/20(2006.01), C11D3/02(2006.01) / В. Л. Звездин, К. С. Мерзляков, Д. А. Ордин, В. З. Пойлов, Н. П. Углев, А. В. Шилов ; заявитель и патентообладатель АО «ОДК-Авиадвигатель» (RU). – № 2016105134 ; заявл. 16.02.2016 ; опубл. 31.03.2017.

2. Способ изготовления керамических форм для равноосного литья жаропрочных сплавов по выплавляемым моделям : пат. 2641205 Рос. Федерация : МПК51 B22C 9/04 (2006.01) / В. Л. Звездин, А. В. Шилов, Д. А. Ордин, В. З. Пойлов, Н. П. Углев, М. С. Дьяков ; заявитель и патентообладатель АО «ОДК-Авиадвигатель» (RU). – № 2016152405 ; заявл. 28.12.2016 ; опубл. 16.01.2018.

3. Связующее для изготовления керамических форм, используемых для литья по выплавляемым моделям жаропрочных сплавов, и способ получения связующего для изготовления керамических форм, используемых для литья по выплавляемым моделям жаропрочных сплавов : пат. 2670115 Рос. Федерация : МПК51 B22C 1/18 (2006.01) / Д. А. Ордин, В. Л. Звездин, А. В. Шилов, В. З. Пойлов, Н. П. Углев ; заявитель и патентообладатель АО «ОДК-Авиадвигатель» (RU). – № 2017136653 ; заявл. 17.10.2017 ; опубл. 18.10.2018.

4. Связующее для изготовления керамических форм, используемых для равноосного литья по выплавляемым моделям жаропрочных сплавов : пат. 2670116 Рос. Федерация : МПК51 B22C 1/18 (2006.01) / Д. А. Ордин, В. Л. Звездин, А. В. Шилов, В. З. Пойлов, Н. П. Углев, Н. А. Зотов, А. С. Максютин, И. А. Юрпатов ; заявитель и патентообладатель АО «ОДК-Авиадвигатель» (RU). – № 2017136778 ; заявл. 18.10.2017 ; опубл. 18.10.2018.

5. Способ смачивания восковых моделей : пат. 2696614 Рос. Федерация : МПК51 B22C 9/04 (2006.01) / Д. А. Ордин, А. В. Шилов, В. Л. Звездин ; заявитель и патентообладатель АО «ОДК-Авиадвигатель» (RU). – № 2019102672 ; заявл. 31.01.2019 ; опубл. 06.08.2019.

### Статьи и материалы в прочих изданиях

1. Углев, Н. П. Термомеханические свойства керамик для прецизионного литья по выплавляемым моделям : [тезис] / Н. П. Углев, К. С. Мерзляков, Д. А. Ордин // Химия. Экология. Биотехнология : тезисы докладов XVI региональной научно-практической конференции студентов и молодых учёных, г. Пермь, 23-24 апреля 2014. – Пермь, 2014. – С. 59-61.
2. Ордин, Д. А. Исследование влияние состава промывочных растворов на величину адгезии воды к материалу восковых моделей для металлического литья / Д. А. Ордин, К. С. Мерзляков, Н. П. Углев, В. З. Пойлов // Вестник ПНИПУ. – 2014. - № 2. – С. 18-24.
3. Ордин, Д. А. Перевод технологии литья по выплавляемым моделям в авиастроении на керамику, полученную с использованием связующих на водной основе. Обзор выполненных исследований / Д. А. Ордин, Е. Н. Новокрещенных, В. З. Пойлов, Н. П. Углев // Вестник ПНИПУ. – 2016. - № 3. – С. 59-74.
4. Углев, Н. П. Разработка и испытания литейной керамики на водно-коллоидной основе для высокотемпературных сплавов авиационного назначения : [доклад] / Н. П. Углев, В. З. Пойлов, А. Ю. Петров, В. Л. Звездин, А. В. Шилов, Д. А. Ордин, С. Н. Трубкина // Роль фундаментальных исследований при реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года". – 2016. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: ОЗУ – 512 Мб, свобод. место на HDD не менее 60 Мб, процессор 500 МГц, разрешение экрана 1024x768, дисковод CD-ROM 2x и выше, мышь, Windows XP SP3/Vista/7/8, Microsoft Word 2010 и выше, Internet Explorer 9. – Загл. с экрана.
5. Мырзина, К. М. Сравнительное исследование и выбор смачивателя для водно-коллоидных связующих / К. М. Мырзина, Е. Н. Новокрещенных, Д. А. Ордин, Н. П. Углев // Химия. Экология. Урбанистика. – 2017. – Ч. 1. – С. 550-553.
6. Ордин, Д.А. Влияние состава керамик на коэффициент термического расширения / Д. А. Ордин, А. Л. Казанцев, В. З. Пойлов, Н. П. Углев // Актуальные проблемы порошкового материаловедения. – 2018 – С. 315-318.
7. Ордин, Д.А. Моделирование физико-механических характеристик керамических материалов на основе оксидов металлов / Д. А. Ордин, А. Л. Казанцев, Е. Н. Новокрещенных, В. З. Пойлов, Н. П. Углев // Актуальные проблемы порошкового материаловедения. – 2018 – С. 319-322.
8. Семуков, А.И. Формирование керамических оболочек для литья жаропрочных сплавов / А. И. Семуков, Д. А. Ордин, Д. В. Саулин, В. З. Пойлов, Н. П. Углев // Актуальные проблемы порошкового материаловедения. – 2018 – С. 347-351.