

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет»

*На правах рукописи*

ОРДИН ДМИТРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

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

05.16.06 Порошковая металлургия и композиционные материалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Пойлов В.З.

Пермь 2020

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	5
<b>Глава 1. Литературный обзор. Анализ технологий и материалов для получения литейных керамических форм. Обоснование цели и задач исследований</b> .....	10
1.1 Материалы, используемые при получении литейных форм .....	10
1.2 Технология получения ЛКФ для литья по выплавляемым моделям .....	15
1.3 Обоснование цели и задач исследований .....	21
<b>Глава 2. Перечень исследуемых материалов. Методики проведения исследований, изучения характеристик связующих, огнеупорных материалов и литейной керамики</b> .....	23
2.1 Перечень исследуемых материалов. Общие данные .....	23
2.2 Методики проведения исследований огнеупорных материалов литейных форм .....	24
2.2.1 Методика определения химического состава и формы зёрен .....	24
2.2.2 Методика определения истинной плотности .....	25
2.2.3 Методика определения гранулометрического состава .....	26
2.2.4 Методика определения удельной поверхности .....	27
2.3 Методики исследований характеристик керамических суспензий и связующих материалов литейных форм .....	29
2.3.1 Методика определения объёмного распределения частиц и дзета-потенциала связующих материалов .....	29
2.3.2 Методика определения плотности ВКС .....	30
2.3.3 Методика определения концентрации SiO <sub>2</sub> ВКС .....	31
2.3.4 Методика определения фазового состава связующих материалов .....	31
2.3.5 Методика определения качественного состава связующих (спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения) .....	33
2.3.6 Методика определения качественного состава связующих (спектроскопия диффузионного отражения) .....	34
2.3.7 Методика проведения термогравиметрического анализа .....	34
2.3.8 Методика определения рН и электропроводности связующих .....	36
2.3.9 Методика определения вязкости связующих .....	36
2.3.10 Методика определения угла смачивания восковых моделей керамическими суспензиями .....	38
2.4 Методики проведения исследований литейной керамики. ....	39

2.4.1	Методика определения прочности .....	39
2.4.2	Методика определения огнеупорности .....	40
2.4.3	Методика определения открытой пористости и кажущейся плотности литейной керамики.....	42
2.4.4	Методика определения линейной усадки и КЛТР.....	43
2.4.5	Методика определения термического поведения литейных керамик при прокаливании (ТГ, ДТА, ДСК).....	45
<b>Глава 3. Физико-химические основы технологии литейных керамических форм с использованием водно-коллоидных связующих.....</b>		<b>46</b>
3.1	Определение формы зёрен и химического состава микропорошков и зернистых материалов.....	46
3.2	Определение дисперсного состава микропорошков и зернистых материалов.....	55
3.3	Определение истинной плотности частиц микропорошков и зернистых материалов.....	58
3.4	Определение удельной поверхности и среднего размера частиц микропорошков и зернистых материалов.....	59
3.5	Определение плотности связующих материалов и содержания SiO <sub>2</sub> .....	60
3.6	Определение фазового состава связующих материалов.....	61
3.7	Определение качественного состава связующих (спектроскопия НПВО).....	63
3.8	Определение качественного состава связующих (спектроскопия диффузионного отражения).....	65
3.9	Термогравиметрический анализ частиц SiO <sub>2</sub> , выделенных из связующих.....	68
3.10	Исследование рН и электропроводности связующих .....	76
3.11	Исследование вязкости связующих .....	77
3.12	Исследование смачиваемости модельных масс керамическими суспензиями.....	77
3.13	Исследование агрегативной устойчивости керамических суспензий.....	79
3.14	Исследование процессов деструкции модельной массы .....	84
<b>Глава 4. Исследования механических и физико-химических свойств литейных керамик .....</b>		<b>86</b>
4.1	Составы образцов литейных керамик.....	86
4.2	Исследование механической прочности литейной керамики .....	87
4.3	Исследование огнеупорности литейной керамики .....	88

4.4	Исследование открытой пористости и кажущейся плотности литейной керамики .....	89
4.5	Исследование линейного КЛТР и усадки литейной керамики .....	90
4.6	Исследование термического поведения литейных керамик при прокаливании.....	92
4.7	Исследование влияния составов керамик на технологические свойства ЛКФ для равноосного литья (РО) и литья методом направленной кристаллизации (НК) .....	99
<b>Глава 5. Разработка технологии литейных керамических форм с использованием водно-коллоидных связующих .....</b>		<b>102</b>
5.1	Приготовление и нанесение керамических суспензий на модельные блоки .....	102
5.2	Сушка литейных керамических форм на основе водно-коллоидных связующих .....	105
5.3	Удаление восковых моделей из литейных керамических форм .....	106
5.4	Прокаливание литейных керамических форм .....	107
5.5	Опытно-промышленные испытания технологии литейных керамических форм .....	109
<b>Выводы .....</b>		<b>112</b>
<b>Список литературы.....</b>		<b>113</b>

## Введение

### 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

гидролизированный 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  $\text{OH}^-$ . Средний размер частиц  $\text{SiO}_2$  снижается при увеличении абсорбированных функциональных групп  $\text{OH}^-$ , величины рН, концентрации  $\text{SiO}_2$ , плотности и электропроводности системы, а также при уменьшении количества функциональных групп  $\text{CH}_x$ ,  $\text{CO}_2$  и вязкости.

Выявлено, что полиморфные превращения нанодисперсного  $\text{SiO}_2$ , с размером частиц 8-15 нм в отличие от микрокристаллического  $\text{SiO}_2$  при термической обработке ЛКФ образуют 3 модификации, отличающиеся по температурному диапазону их существования:  $\alpha$ -кристобалит при  $T = 750-770^\circ\text{C}$ ,  $\beta$ -тридимит при  $T = 850-910^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ -тридимит при  $T = 1030-1070^\circ\text{C}$ .

Установлен качественный и количественный состав кристаллических фаз нанодисперсного  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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 семинаре «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 наименования работ.

### **Глава 1. Литературный обзор. Анализ технологий и материалов для получения литейных керамических форм. Обоснование цели и задач исследований.**

Для анализа существующих материалов и технологий получения ЛКФ, используемых в производстве высокоточных отливок авиационного назначения, проведён литературный обзор. Рассмотрены существующие материалы и технологии, используемые при получении ЛКФ для ЛВМ [1-15, 18-20, 23-50, 64, 72-99, 100-102], сформулированы цель и задачи исследований.

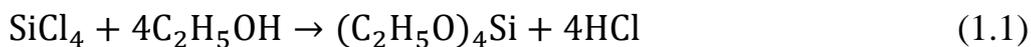
#### 1.1 Материалы, используемые при получении литейных форм

К материалам для изготовления ЛКФ относятся связующие и огнеупорные материалы – оксиды кремния и алюминия.

ЛКФ состоит из тонких частиц огнеупорной керамики, связанных вместе посредством связующего. Основные свойства оболочки определяются свойствами частиц огнеупорной керамики и связующего. Связующие, применяемые для изготовления ЛКФ, в исходном состоянии представляют собой коллоидные системы, которые в результате химических и физических процессов при сушке слоев и прокаливании оболочки превращаются в пленки огнеупорных окислов, прочно соединяющие зерна формовочного материала [33-35, 44, 47].

Связующие материалы, используемые при изготовлении оболочек форм, широко представлены растворами этилсиликата [1, 8, 30, 38, 39, 50]. При

прокаливания оболочек в них образуется аморфная двуокись кремния. Этилсиликаты (ЭТС) – прозрачная или слабоокрашенная жидкость с запахом эфира, продукт реакции этилового спирта с четыреххлористым кремнием (1.1).



где  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  – этиловый эфир ортокремниевой кислоты или тетраэтоксисилан

Химическая промышленность широко выпускает две марки этилсиликата – ЭТС-32 ТУ 2435-397-05763441-2003 и ЭТС-40 ТУ 2435-427-05763441-2004. В обозначении продукта указано условное количество двуокиси кремния, являющейся собственно связующим оболочки (см. таблицу 1.1) [8].

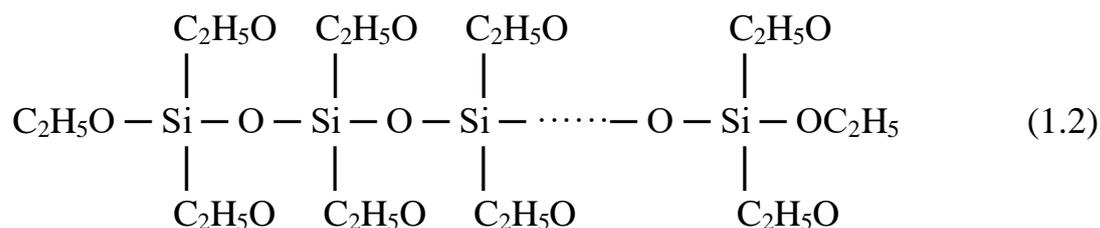
Таблица 1.1 - Технические характеристики этилсиликата

Наименование	Показатели	
	ЭТС - 32	ЭТС - 40
Внешний вид	Прозрачная жидкость без механических примесей	
Массовая доля двуокиси кремния, %, не более	31 - 34	38 - 42
Массовая доля хлористого водорода, %, не более	0,1	0,05
Массовая доля этилового спирта, %, не более	1,5	1,5
Массовая доля тетраэтоксисилана, %, не более	50	10 - 15
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,955 – 0,990	1,04 – 1,07

Этилсиликат горючая, легковоспламеняющаяся, взрывоопасная жидкость. ЭТС растворяется в органических растворителях, нерастворим в воде. В качестве связующего для изготовления оболочковых форм в производстве ЛВМ применяют предпочтительно этилсиликат марки 40.

Тetraэтоксисилан частично гидролизуется водой, содержащейся в некотором количестве в этиловом спирте. Продукты частичного гидролиза полимеризуются с образованием полимеров преимущественно линейного строения, в которых неорганические главные цепи молекул, состоящие из

атомов кремния и кислорода на основе прочных силоксановых связей (-Si-O-Si-), обрамлены органическими этоксильными группами (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) (1.2) [1]:



В зависимости от количества вводимой при гидролизе воды и методики проведения гидролиза можно получить различные по составу и свойствам связующие. Различают гидролиз малым, средним и большим количеством воды [8]. Часто связующее готовят с применением в качестве разбавителей органических растворителей – спирта, ацетона, которые растворяют и воду и этилсиликат, обеспечивая равномерное протекание процесса гидролиза.

Недостатком этилсиликатного связующего является его высокая стоимость, дефицитность, малая живучесть, а также вредные условия труда, связанные с применением токсичных пожароопасных органических растворителей, сложность автоматизации и роботизации технологической линии [2, 4, 6, 7, 19, 20, 79, 99].

Современные темпы производства требуют автоматизации и роботизации процессов, повышение срока сохранения стабильных свойств керамических суспензий, соблюдения норм по защите окружающей среды и техники безопасности [23, 25-27, 38, 42, 45]. Для решения обозначенных проблем проведено патентно-информационные исследование тенденций развития технологии керамических суспензий и керамических форм по базам патентных данных ведущих стран мира: РФ, США, Япония, КНР, страны Европы (ФРГ, Франция, Великобритания).

Коллективом авторов [2] предложено изобретение, которое относится к основному водному связующему, используемому в суспензии для изготовления оболочковых форм. В состав связующего входит коллоидный золь кремнистой кислоты и по крайней мере один латексный полимер. Латексным полимером может служить акриловый латекс или полимеризованный стиролбутадиен

(или их комбинация), которые сокращают время обработки между погружениями в процессе получения оболочковой формы для жаростойкого литья. Латексный полимер способствует снижению точки критической концентрации или точки гелеобразования коллоидного золя кремнистой кислоты. Данное связующее может быть использовано как основное или дополнительное в процессе производства оболочковой формы. Для получения суспензии связующее смешивают с одним из ниже перечисленных жаростойких порошков: алюмосиликатами, кварцевым стеклом, кварцем, окисью алюминия, цирконием или двуокисью циркония.

В патенте [3] приведен состав связующего для оболочковой формы и способ её получения. Указано, что данный способ используется для получения оболочковой формы для литья по выплавляемым моделям с сокращением времени процесса путём уменьшения количества операция окунания оболочки, лучшим обращением и удалением воска путём повышения прочности необработанной детали. Изобретение раскрывает состав вышеупомянутого связующего: 20-98 % вес золя с неорганическими частицами и 1-20 % вес органического полимера. Улучшение заключается в составе связующего, а именно, в содержании от 0,1 до 70 % вес неорганического волокна.

Запатентован [4] состав суспензии на основе водного коллоидного оксида кремния для последующих слоёв оболочковой формы в литье по выплавляемым моделям. Водная суспензия для вторичного слоя в качестве основных компонентов содержит коллоидный кремний и измельченный циркон. Суспензию используют для формирования последующих слоёв на восковой модели при изготовлении оболочковых форм для литья по выплавляемым моделям. Суспензия содержит коллоидный оксид кремния, латексный клей, альгинат аммония (смачиватель), измельченный циркон, слоистый оксид алюминия, стекло и антивспенивающую добавку.

В патенте [5] предложена суспензия для изготовления оболочковых форм для литья по выплавляемым моделям. Нетиксотропная водная суспензия для изготовления оболочковых форм для литья по выплавляемым моделям

содержит золь оксида кремния, нерастворимые в воде волокна, 10-50 % вес. необожженной глины и жаростойкий материал. Также рассматривается водное связующее, содержащее золь оксида кремния, нерастворимые в воде волокна, 10-50 % вес. необожженной глины и жаростойкий материал.

Авторами [6] предложено связующее для изготовления оболочковых форм в литье по выплавляемым моделям. Связующее содержит, мас. %: кремнезоль кислый 80-87, поверхностно-активное вещество сульфонол 0,5-0,7, пеногаситель пента 0,1-0,15, поливиниловый спирт 0,4-0,8, обессоленную воду. Обеспечивается повышение прочности оболочковых литейных форм.

Предложено также [7] силикатное связующее, которое содержит, мас. %: кремнезоль 65-75, полиакриламид 0,005-0,015, пеногаситель 0,015-0,1, поверхностно-активное вещество 0,05-0,85, обессоленную воду остальное. Использование в составе связующего полиакриламида совместно с пеногасителем и поверхностно-активным веществом позволяет повысить прочность и качество оболочковых форм. Обеспечивается получение отливок с качественной поверхностью.

В результате поиска и анализа патентов [2-7, 18-20, 41, 72-102] выявлено, что тенденциями развития составов керамических форм является использование водно-коллоидных связующих на основе кремнезоля с минимальным содержанием зольного остатка, с щелочными значениями величины pH, которая обеспечивает стабилизацию размеров частиц кремнезоля. Добавки к представленным связующим не должны взаимодействовать с компонентами суспензии, не должны влиять на размеры частиц золя, его устойчивость во времени, не должны загрязнять кремнезоль SiO<sub>2</sub> вредными примесями (ионы щелочных и щелочноземельных элементов). Дальнейшие перспективы развития технологии получения ЛКФ связаны с заменой ГЭТС на пожаробезопасные, экологичные и обладающие более высокой стабильностью водно-коллоидные связующие (ВКС) на основе SiO<sub>2</sub>.

Связующие на основе соединений полиуретана, эпоксидных смол, и других органических веществ, как и ГЭТС, имеют высокую токсичность или

образуют при термической обработке литейных форм вредные пары веществ. По этой причине такие связующие не рекомендуется использовать в производстве литейных форм для литья жаропрочных сплавов. В тоже время составы водно-коллоидных связующих на основе кремнезоля, разработанные ведущими иностранными компаниями не раскрываются.

## 1.2 Технология получения ЛКФ для литья по выплавляемым моделям (ЛВМ)

ЛВМ – это прецизионный процесс, в котором для получения отливки со сложной геометрией, низкой шероховатостью и высокой точностью воспроизведения размеров восковой модели применяют неразъёмные керамические оболочковые формы, полученные путем нанесения на модели жидких формовочных смесей [1, 8, 27, 30, 39].

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.

В настоящее время в литейных производствах наиболее распространённым способом получения прецизионных отливок является ЛВМ

в многослойные оболочковые формы, которые изготавливаются на основе ГЭТС и различных наполнителей. Менее широко распространены оболочковые формы на жидкостекольном связующем. Выбор материала наполнителя зависит чаще всего от типа заливаемого сплава [1, 8].

На рисунке 1.1 схематично представлены основные операции технологического процесса ЛВМ [8].

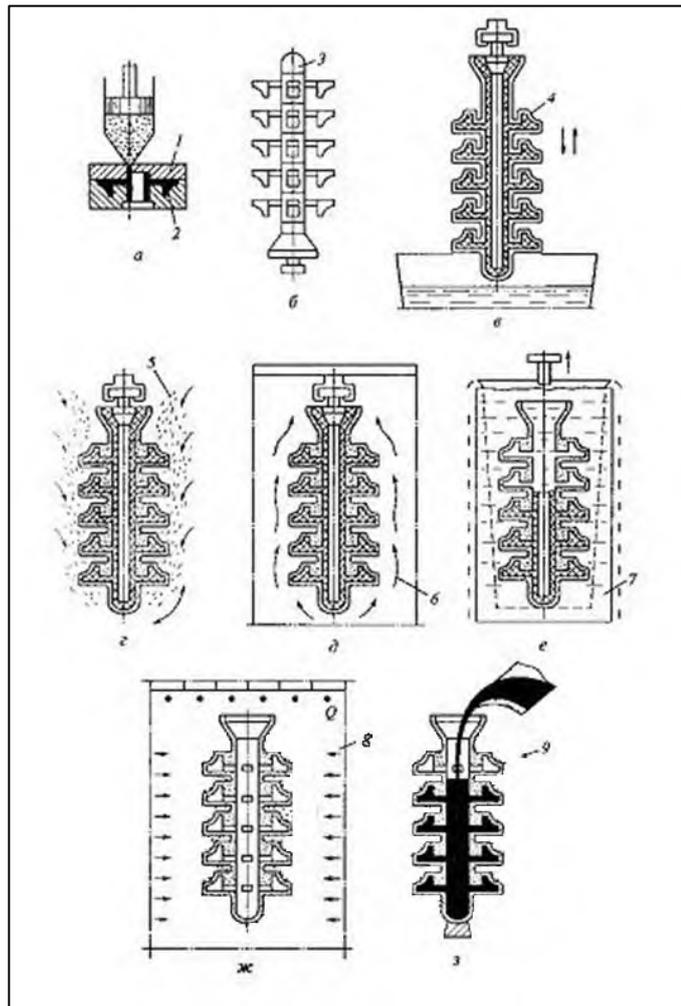


Рисунок 1.1 – Последовательность операций ЛВМ:

а – запрессовка модельного состава в пресс-форму; б – сборка блока; в – нанесение на блок суспензии; г – посыпка огнеупорным зернистым материалом; д – сушка; е – удаление модели; ж – прокалывание в печи; з – заливка формы расплавом; 1 – пресс-форма; 2 – модель; 3 – блок моделей отливок и литниковой системы; 4 – слой суспензии; 5 – огнеупорный зернистый материал; 6 – пары аммиака; 7 – острый пар; 8 – печь; 9 – прокалённая форма; Q – подвод теплоты

Модель 2 изготавливают в разъёмной пресс-форме 1, рабочая полость которой имеет конфигурацию и размеры отливки с припусками на усадку модельного состава и материала отливки, а также механическую обработку (рисунок 1, а). В зависимости от необходимости получения в отливке внутренних полостей в пресс-форму модели устанавливают керамический стержень. Готовые модели собирают в блок 3 (рисунок 1, б), имеющие элементы литниковой системы из того же материала, что и модель отливки. Блок моделей состоит из звеньев, центральная часть которых образует модели питателей и стояка.

Для получения ЛКФ полученный блок моделей погружают в ёмкость с жидкой формовочной смесью – суспензией, состоящей из связующего и огнеупорных материалов (рисунок 1, в). В результате на поверхности модели образуется слой суспензии 4 толщиной менее 1 мм. Для армирования этого слоя и увеличения его толщины на него наносят слой огнеупорного зернистого материала 5 (рисунок 1, г). Операции нанесения суспензии и обсыпки повторяют до получения на модели оболочки требуемой толщины (от 7 до 12 слоёв). После каждого нанесения слоя суспензии и обсыпочно материала выполняется операция сушки в парах аммиака 6 (рисунок 1, д). После сушки оболочковой формы модель удаляют из неё выплавлением, растворением, выжиганием или испарением (рисунок 1, е). С целью упрочнения ЛКФ, удаления остатков моделей из формы и лучшего заполнения формы расплавом ЛКФ помещают в печь 8 для прокаливания (рисунок 1, ж). Прокаливание ЛКФ ведут при температуре 900 – 1100 °С, далее прокалённую ЛКФ 10 извлекают из печи и заливают расплавом (рисунок 1, з). После затвердевания и охлаждения отливки до заданной температуры форму выбивают, отливки очищают от остатков керамики и отрезают от них литники [8].

Таким образом процесс изготовления ЛКФ для ЛВМ заключается в приготовлении керамической суспензии, нанесении её на модельный блок с последующей обсыпкой огнеупорным материалом с сушкой слоя, удалении модельного состава и прокаливанием.

Литературный анализ технологии получения ЛКФ [9-15, 24, 72-102] показал некоторые отличия технологических операций.

Так в патенте [9] предложено послойное нанесение на воскообразную модель суспензии на основе эпоксидной смолы в органическом растворителе, обсыпку ее огнеупорным материалом, сушку слоев керамической формы в электромагнитном поле сверхвысокой частоты (СВЧ) с мощностью не более 0,4-0,5 кВт, удаление воскообразной модели в поле СВЧ в два этапа: вначале с мощностью не менее 0,5 кВт на 1 кг массы керамической формы со скоростью нагрева 150-170°С/мин до начала оплавления поверхности модели, а затем – с мощностью не более 0,3 кВт до полного удаления модели. Сушку слоев керамической формы осуществляют в течение 1-2 минут, что в сотни раз ускоряет процесс сушки. Недостатком способа является высокая токсичность, связанная с выделением в атмосферу цеха паров органического растворителя и продуктов термического разложения эпоксидной смолы.

В патенте [10], производят нанесение на выплавляемую модель не менее двух слоев суспензии на этилсиликатном связующем, последующее нанесение не менее двух слоев, полученных на жидкостекольном связующем, сушку каждого слоя, вытопку модельного состава в воде, при этом в последний слой суспензии на этилсиликатном связующем вводят натрий фтористый в количестве 0,1 -0,3 вес. %. Недостатком способа является, помимо высокой токсичности этилсиликатного связующего, невысокая прочность формы, вследствие чего при заливке металла происходит нарушение целостности формы, что ведет к высокому проценту брака.

Способ по патенту [11] включает изготовление модели, послойное нанесение на модель огнеупорной суспензии на основе пылевидного электрокорунда. При этом первые два слоя наносят с использованием в огнеупорной суспензии алюмоорганического связующего, содержащего хелатированный полиалкоксиалюмоксан 20-30 мас. % и алифатический спирт – остальное до 100%. Последующие слои наносят с использованием суспензии на основе связующего гидролизованного этилсиликата с

добавкой активатора спекания алюминиевого порошка АСД-4. Осуществляют последующую обсыпку каждого слоя зернистым электрокорундом. Сушку первых двух слоев производят при 100% влажности, достигаемой распылением или разбрызгиванием воды, с последующей конвективной сушкой путем обдувания воздухом в течение 2-3 часов в условиях цеха при температуре 23-25°C. Удаляют модельный состав, после чего формы прокаливают при температуре 1200-1350°C в течение 8-12 часов. Недостатком способа является высокая токсичность связующего на основе этилсиликата и алюмоорганического связующего, содержащего хелатированный полиалкоксиалюмоксан.

По патенту [12] на модельном блоке формируют оболочку с использованием водного кремнезольного связующего, огнеупорного наполнителя и обсыпочногo материала. Проводят сушку слоев оболочки, вытопку модельного состава в горячей воде. Для формирования первого слоя или двух первых слоев используют суспензию, содержащую, об. %: кремнезоль кислый 37-41 и плавленный кварц 59-63. Для формирования последующих слоев используют суспензию, содержащую, об. %: кремнезоль основной 36-44 и плавленный кварц 56-64, что обеспечивает повышение прочности керамических оболочковых форм. Недостатком способа является то, что повышенная прочность керамических оболочковых форм для равноосного литья по выплавляемым моделям затрудняет процесс удаления их после заливки и отверждения металла, вследствие чего, необходимо применять дополнительные механические усилия для удаления керамики, что ведет к деформации отливки.

В патенте [13] предлагается новый состав лицевого покрытия с улучшенной стабильностью, которое можно использовать в изготовлении оболочковых форм для литья высокотемпературных сплавов по методу литья по выплавляемым моделям. Состав лицевого покрытия включает порошок оксида редкоземельного металла и связующее, представляющее собой синтетическую смолу в виде водной эмульсии, водорастворимый органический

полимер в виде водного раствора, золь неорганического оксида (оксида алюминия, оксида кремния, оксида циркония или их смеси). К составу может быть добавлено небольшое количество порошка стекла редкоземельного металла, что улучшит свойства лицевого слоя. Указанный лицевой слой обладает высоким сопротивлением к воздействию высокотемпературных металлов и сплавов.

В патенте [14] процесс получения керамической формы на основе оксида алюминия включает на первом этапе быстрое формирование каучуковой формы, содержащей сложную структуру полостей керамической формы, на втором – приготовление суспензии на основе окиси алюминия, нанесение керамической суспензии на поверхность полостей каучуковой формы под вакуумом при постоянном встряхивании, сушку и удаление органики и каучуковой формы для получения керамической формы на основе окиси алюминия высокой точности. Изобретение позволяет получить высококачественную керамическую литейную форму сложной формы с высокой точностью. Такая керамическая форма может применяться в основном для точного литья высокотемпературных сплавов деталей сложной формы, таких, как лопаток газовых турбин.

В патенте [15] литейная форма для точного литья высококачественных стальных деталей, состоит из пористой керамики, обладающей высоким коэффициентом термического расширения, соответствующего металлу и полученной путём быстрого макетирования. При этом коэффициент термического расширения больше  $7,5 \cdot 10^{-6}$ ; состав керамики: покрытые крупнозернистые керамические частицы и керамические мелкозернистые частицы способные спекаться при температуре ниже на  $50^{\circ}\text{C}$ , чем крупнозернистые частицы. Слой частиц наносят на основу модели, выравнивают и затвердевают на определённых участках путём слипания частиц под воздействием связующей жидкости или плавления, или спекания при помощи излучения.

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.

### 1.3 Обоснование цели и задач исследований

До недавнего времени в промышленных условиях в качестве связующего для получения ЛКФ использовали токсичный и пожароопасный гидролизированный этилсиликат (ГЭТС), имеющий малый срок сохранения стабильных свойств, сопровождаемый введением ацетона на стадии гидролиза и аммиака на стадии сушки ЛКФ [1, 8, 30]. 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. В результате анализа литературной информации [1-15, 18-20, 23-50, 64, 72-99, 100-102] установлено, что в настоящее время наблюдаются тенденции перехода от гидролизованного этилсилката к пожаробезопасным, экологичным и обладающим более высокой стабильностью водно-коллоидным связующим на основе  $\text{SiO}_2$ , однако самой технологии получения ЛКФ на основе ВКС уделяется недостаточное внимание. Так, например, недостаточно освещены вопросы обезжиривания поверхности восковых моделей и их смачивания керамическими суспензиями на основе ВКС. Не рассмотрены процессы плавления, поликонденсации, деструкции, самовоспламенения и горения веществ, входящих в состав выплавляемых моделей в процессе их удаления из ЛКФ. Не указаны полиморфные превращения диоксида кремния в процессе термической обработки ЛКФ. В

литературе не представлены статистика влияния составов литейных керамик на их свойства и экономический эффект при переходе от ГЭТС к ВКС в технологии производства ЛКФ. Все вышеуказанные процессы являются важной основой, без которой невозможно грамотно подобрать режимы для разработки технологии ЛКФ на основе ВКС.

В связи с чем, целью работы являлось изучение физико-химических основ и разработка технологии литейных керамических форм на основе водно-коллоидного кремнезоля. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

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

2. Определить параметры, влияющие на агрегативную устойчивость керамических суспензий с использованием ВКС 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.

## Глава 2. Перечень исследуемых материалов. Методики проведения исследований, изучения характеристик связующих, огнеупорных материалов и литейной керамики

В данной главе представлено описание исследуемых материалов, рассмотрены методики проведения исследований и изучения характеристик связующих и огнеупорных материалов и литейной керамики.

### 2.1 Перечень исследуемых материалов. Общие данные

В работе исследовали материалы, как отечественного, так и импортного производства. Перечень материалов, применявшихся в работе, представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1- Перечень материалов

№ п/п	Наименование материала	Марка материала	Страна производитель
1	Электрокорунд	F100	Россия
2	Электрокорунд	F54	Россия
3	Электрокорунд	F40	Россия
4	Электрокорунд	F500	Россия
5	Электрокорунд	F1200	Россия
6	Электрокорунд	Alodur WRG IC SF	Австрия
7	Электрокорунд	Alodur ZWSK 30	Австрия
8	Электрокорунд	Alodur ZWSK 60	Австрия
9	Электрокорунд	Alodur ZWSK 90	Австрия
10	Корунд спечённый	A – S low soda (- 325 mesh)	Япония
11	Кварц плавленный	Ranco Sil #4 (- 200 mesh)	США
12	Кварц плавленный	Ranco Sil «А» (50/100mesh)	США
13	Кварц плавленный	Ranco Sil «В» (25/50mesh)	США
14	Муллит синтетический	Casfill 90 (- 325 mesh)	Япония
15	Муллит синтетический	SCB 70 # 650	Япония
16	Муллит синтетический	Mullite Ball 1,0 – 0,2 mm	Япония
17	Муллит синтетический	Mullite Ball 1,4 – 0,6 mm	Япония
18	Дистенсиллиманит	КДСП	Украина
19	Связующее кремнезоль	Ludox SK	Англия
20	Связующее кремнезоль	Remasol LCSi	Англия
21	Связующее кремнезоль	Keycote	США
22	Связующее кремнезоль	ЕНТ	США
23	Связующее кремнезоль	Matrix Sol 30	США
24	Связующее кремнезоль	Армосил KS	Россия
25	Связующее кремнезоль	Армосил АМ	Россия

26	Связующее кремнезоль	Армосил SR	Россия
27	Связующее кремнезоль	Армосил Л	Россия
28	Связующее кремнезоль	Армосил Р	Россия
29	Связующее кремнезоль	Армосил Н	Россия

## 2.2 Методики проведения исследований огнеупорных материалов литейных форм

Для определения основных характеристик и параметров огнеупорных материалов керамических форм, был проведен комплекс лабораторных исследований по определению химического состава и формы зёрен, истинной плотности, зернового состава, удельной поверхности.

### 2.2.1 Методика определения химического состава и формы зёрен

Исследования химического состава микропорошков и зернистых материалов проведены на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «S-3400N» японской фирмы «НИТАСНІ» (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с рентгено-флуоресцентной приставкой S3400N «НИТАСНІ»

Данный комплекс предназначен для изучения состояния поверхности кристаллических и аморфных веществ. Позволяет исследовать топографию и

состав любых твердых образцов, в том числе порошкообразных и биологических.

Основа сканирующего электронного микроскопа — электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании острогофокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ — 50 кэВ) на поверхности образца.

Порошки наносятся на поверхности зеркального качества (стекло, пластик, слюда и др.) в виде взвеси в воде или органическом растворителе. После высыхания жидкости образец может быть использован в микроскопе. Порошки с более крупными частицами могут наноситься на проводящий углеродный скотч.

#### 2.2.2 Методика определения истинной плотности

Измерение истинной плотности проводили с использованием газового пикнометра «Quantachrome Ultrapycnometer 1200e» (рисунок 2.2). В качестве газа использовался гелий.



Рисунок 2.2 – Автоматический газовый пикнометр Ultrapycnometer 1200e

Метод определения истинной плотности заключается в измерении точного объема образца по изменению давления в калиброванном объеме и расчете с помощью микропроцессора плотности материала по полученным значениям объема материала и введенного значения массы материала.

Принцип измерения заключается в следующем: образец помещается в ячейку известного объема под определенным давлением. После стабилизации значение давления записывается в память. Затем открывается клапан, впускающий газ из ячейки с образцом в опорную камеру известного объема, давление в системе понижается. После стабилизации записывается это второе значение давления. Падение давления сравнивается с соответствующим поведением системы, но с известными объемами. Для достижения наиболее точных результатов существует определенное соотношение между объемами измерительной ячейки и опорной камеры. Если это соотношение будет слишком мало или, наоборот, велико, точность измерений будет ухудшаться. Поэтому в пикнометрах «Quantachrome» имеется встроенный набор опорных объемов, использование их комбинаций обеспечивает оптимальные условия для наиболее точных измерений истинной плотности.

### 2.2.3 Методика определения гранулометрического состава

Гранулометрический состав микропорошков и зернистых материалов определяли на лазерном дифракционном анализаторе частиц Микросайзер 201С (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Лазерный дифракционный анализатор частиц Микросайзер 201С

Анализатор Микросайзер 201С позволяет проводить гранулометрический анализ в диапазоне 0.2...600 мкм, благодаря чему широко применяется для контроля технологических процессов и качества продукции в алюминиевой и пищевой промышленности, в порошковой металлургии, в производстве

керамики, абразивных материалов и цементов, а также для проведения исследований в биологии, медицине, экологии и других областях науки.

Принцип действия основан на регистрации оптического излучения, рассеянного частицами в проточной кювете анализатора. В качестве источника света используется гелий-неоновый лазер. Исследуемый образец помещается в оптико-аналитический блок, в котором лазерное излучение регистрируется под разными углами с помощью высокочувствительного многоэлементного детектора – фотодиодной матрицы. По измеренной зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния осуществляется расчет распределения частиц по размерам. Блок подготовки пробы обеспечивает смешивание порошка пробы с дисперсионной жидкостью, производит ультразвуковое диспергирование и циркуляцию полученной суспензии через проточную кювету.

Представление выходных данных результатов измерений предусмотрено в виде таблиц и распределения частиц по размерам в виде дифференциальных кривых и дифференциальных гистограмм.

#### 2.2.4 Методика определения удельной поверхности

Для огнеупорных материалов, применяемых в качестве наполнителя в керамических суспензиях, одним из важнейших показателей является удельная поверхность.

Практика литья по выплавляемым моделям показывает целесообразность использования огнеупорных материалов со строго определенной удельной площадью частиц. Использование в составе керамических суспензий огнеупорных материалов с низкой удельной поверхностью приводит к снижению чистоты поверхности отливок, ухудшает седиментационную устойчивость керамических суспензий, приводит к снижению прочности литейных форм.

Удельную поверхность огнеупорных материалов определяли на приборе ПСХ-11(SP) (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Прибор дисперсионного анализа ПСХ-11(SP)

ПСХ-11(SP) – автономный высокоточный современный прибор. Все измерения и расчеты автоматизированы, что практически исключает фактор субъективной ошибки. Результаты измерений высвечиваются на дисплее.

Удельная поверхность определяется методом Козени-Кармана — по воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка.

Коэффициент газопроницаемости образцов с открытой пористостью или слоя порошка определяют по продолжительности фильтрации через него воздуха при фиксированном начальном и конечном разряжении в рабочем объеме прибора.

Для проведения измерений удельной поверхности на приборе предварительно проводится взвешивание порошкообразного материала на весах, который помещается в выносную кювету. В программном обеспечении прибора задается масса и действительная плотность анализируемого порошка, и на основе этих данных пористость порошка рассчитывается автоматически. Далее запускается процесс измерения, после чего включается насос, который создает разряжение воздуха до срабатывания датчика давления, сигнал которого запускает таймер, и выключает насос. Затем таймер вычислительного микропроцессорного устройства начинает подсчитывать время уравнивания давления снаружи и внутри встроенного сосуда (выравнивание давления с атмосферным происходит за счет фильтрации воздуха из атмосферы через слой

анализируемого порошка). Встроенный термометр передает значение температуры для определения в памяти вычислительного устройства табличных данных о вязкости воздуха. Внешняя удельная поверхность порошка рассчитывается программным обеспечением прибора автоматически на основе уравнения измерений, в которое входят: время фильтрации воздуха через слой порошка до выравнивания перепада давления во встроенном сосуде на заранее заданное пороговое значение; пористость порошка; действительная плотность порошка; вязкость воздуха и калибровочный коэффициент.

2.3 Методики исследований характеристик керамических суспензий и связующих материалов литейных форм

Для определения основных характеристик и параметров керамических суспензий и связующих материалов литейных форм, был проведен комплекс лабораторных исследований, основанный на анализе литературных данных [16, 17, 21, 22, 51-63, 65-71].

2.3.1 Методика определения объёмного распределения частиц и дзета-потенциала связующих материалов

Исследования объёмного распределения частиц и дзета-потенциала связующих материалов проводились на комплексе оборудования Malvern «Zetasizer Nano ZS» (рисунок 2.5), которое применяется для исследования субмикронных систем с возможностью автоматизированных исследований изоэлектрической точки, температурных и рН трендов и определения динамической вязкости. Прибор предназначен для определения заряда на коллоидных частицах (дзета потенциала), среднего размера частиц в диапазоне от 0,3 до 10000 нм.



Рисунок 2.5 – Анализатор размеров частиц «Zetasizer Nano ZS»

Принцип действия этого прибора основан на методе электрофоретического рассеяния света с использованием технологии МЗ-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света).

Для проведения измерения исследуемым раствором заполняют специальную кювету и устанавливают её в кюветное отделение анализатора.

В диалоговом окне программного обеспечения задаются его оптические характеристики образца, а также характеристики дисперсанта. Указывается температура, при которой будет идти измерение, и время термостатирования.

Далее при нажатии кнопки пуск начинается измерительный процесс. Непосредственно перед началом измерения происходит инициализация и оптимизация измерения, а затем процесс термостатирования. В зависимости от образца проводится от 10 до 100 измерений. Результат представляется на основании суммы всех приемлемых зарегистрированных данных.

### 2.3.2 Методика определения плотности ВКС

Определение плотности ВКС выполняют весовым методом путем взвешивания навески объемом 100 см<sup>3</sup>. Для проведения испытаний необходимо перемешать ВКС, заполнить заранее взвешенную колбу до отметки 100 см<sup>3</sup> и повторно взвесить.

Плотность ВКС вычисляют по формуле 2.1

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (2.1)$$

где  $m_2$  – масса колбы с навеской, г;  $m_1$  – масса пустой колбы, г;  $V$  – объём навески,  $\text{см}^3$ ;

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений. Результат записывают с точностью 0,01 г/см<sup>3</sup>.

### 2.3.3 Методика определения концентрации SiO<sub>2</sub> ВКС

Содержание SiO<sub>2</sub> в ВКС определяют с помощью специальной таблицы, в которой представлена зависимость процентного содержания SiO<sub>2</sub> связующего раствора от его плотности.

### 2.3.4 Методика определения фазового состава связующих материалов

Исследование образцов связующих растворов проводили методом РФА на дифрактометре Bruker D8 Advance (рисунок 2.6) (Cu<sub>Kα</sub>-излучение с Ni – фильтром, параллельный пучок, позиционно-чувствительный детектор VANTEC1) в диапазоне углов 5,00-90,00° по 2θ с шагом 0,021, экспозиция в точке – 492 секунды.



Рисунок 2.6 – Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 ADVANCE

Высокотемпературные измерения осуществляли на воздухе с использованием высокотемпературных рентгеновских камер Anton-Paar НТК1200N и НТК2000. Скорость нагрева и охлаждения: для камеры НТК1200N составляла 0,5град/с, для камеры НТК2000 – 1,0 град/с.

Первичная обработка спектров и определение фазового состава анализируемых образцов проводилось с использованием программного пакета *Diffraс<sup>Plus</sup>: Eva*. Для идентификации фаз использовали картотеки ICDD. Для полнопрофильного анализа дифракционных данных по методу Ритвельда и количественного фазового анализа использовали программный пакет *Diffraс<sup>Plus</sup>: Topas*. Степень кристалличности образцов рассчитывали по отношению площадей аморфной и кристаллической фаз.

Особенность камеры НТК1200N:  $T_{\max}=1200^{\circ}\text{C}$ , скорость нагрева и охлаждения: НТК1200N – 0,5град/с, кювета с образцом помещается в центр камеры, нагреватель расположен вокруг образца. Размеры кюветы – диаметр 15мм, глубина 1мм. Образец в виде порошка запрессовывается в кювету. Масса порошка, необходимого для приготовления пробы 0,1-0,3 г.

Особенность камеры НТК2000: Pt-нагреватель,  $T_{\max}=1600^{\circ}\text{C}$ , скорость нагрева и охлаждения: до 20град/с, образец в виде порошка наносится непосредственно на нагреватель тонким слоем (несколько микрон). Нагреватель является одновременно держателем образца. Предполагается, что температура образца соответствует температуре нагревателя (термопара находится на тыльной стороне нагревателя, под образцом).

В качестве исследуемых образцов выступали твёрдые гели связующих растворов (рисунок 2.7).

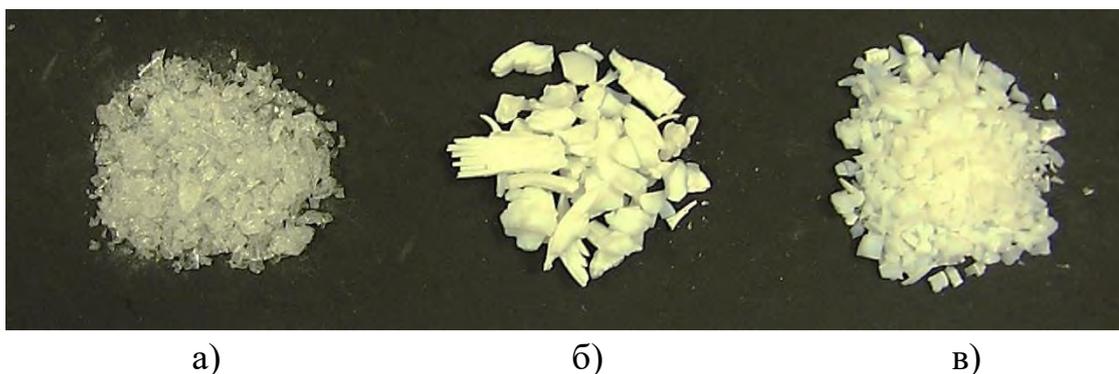


Рисунок 2.7 – Внешний вид твёрдых гелей связующих растворов:  
а) – гель связующего «ГЭТС»; б) – гель связующего «Matrixsol 30»; в) – гель связующего ЕНТ»

### 2.3.5 Методика определения качественного состава связующих (спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения)

Данный метод основан на отражении пучка на границе раздела двух фаз: фазы кристалла нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с относительно высоким показателем преломления и фазы исследуемого образца с более низким показателем преломления. Если пучок излучения падает на плоскость образца под углом падения больше критического, то наблюдается практически полное отражение пучка от поверхности образца. На самом деле излучение на небольшую глубину проникает в фазу образца, где частично поглощается. При последующих попаданиях того же пучка света на образец это явление повторяется, и в результате получается некое подобие спектра поглощения. Наблюдаемые частоты поглощённого излучения будут совпадать с частотами, получаемыми в ИК-спектроскопии пропускания.

Спектроскопия НПВО позволяет анализировать как обычные жидкие образцы, так и «сложные», например, водные растворы, пасты и гели.

Исследования водно-коллоидных связующих проводили с помощью прибора Frontier MIR/FIR (рисунок 2.8).

Для проведения эксперимента исследуемый образец в жидком состоянии с помощью пипетки помещали в специальную кювету и выполняли измерение.



Рисунок 2.8 – НПВО спектрометр Frontier MIR/FIR

### 2.3.6 Методика определения качественного состава связующих (спектроскопия диффузионного отражения)

Метод диффузионного отражения является специальным способом съёмки ИК-спектров, который используется в том случае, если измерение методом пропускания не представляется возможным. Определение функциональных групп  $\text{SiO}_2$  частиц происходило с помощью спектрометра Vertex 70 (рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – Спектрометр Vertex 70

Данная аналитическая техника позволяет напрямую анализировать пробы в порошкообразном состоянии.

Для проведения испытаний  $\text{SiO}_2$  частицы перемешивают с бромидом калия, т.к.  $\text{SiO}_2$  частицы обладают сильной адсорбцией, что в свою очередь приводит к плохому качеству спектра.  $\text{SiO}_2$  (5 мг) и KBr (45 мг) перемешивают в ступке пестиком до однородного состояния. Далее полученный материал помещается в специальную кювету, которая устанавливается в измерительный прибор.

### 2.3.7 Методика проведения термогравиметрического анализа

Этот метод анализа заключается в наблюдении массы исследуемой навески вещества при изменении её температуры. Результатом анализа являются ТГ-кривые – зависимости массы навески (или изменения массы навески) от температуры или времени.

ТГА широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров, влажности материалов, доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого вещества, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ. В данном случае исследования проводились с целью определения доли органических и неорганических компонентов водно-коллоидных связующих.

Исследования проводили с помощью термоанализатора TGA/DSC 1 STAR System, представленным на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Термоанализатор TGA/DSC 1 STAR System

Термоанализатор состоит из высокоточных весов и тигля, которые размещаются в камере небольшой электропечи. В непосредственной близости от образца находится контрольная термopара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и снятия показаний используется компьютер.

В процессе анализа температура поднимается с постоянной скоростью, и записывается изменение массы в зависимости от температуры.

Для проведения эксперимента навеска образца, геля водно-коллоидного связующего, массой от 15 до 35 г помещается в специальный тигель, который устанавливается на высокоточные весы в камере электропечи. Эксперименты проводили в инертной среде, чтобы исключить окисление и другие нежелательные реакции. После закрытия электропечи и установления инертной среды начинали проводить измерение.

#### 2.3.8 Методика определения pH и электропроводности связующих

Определение pH и электропроводности проводили с помощью прибора WTW Multi 350i и электродов SenTix 41 (для измерения pH) и WTW TetraCon 325 (для измерения электропроводности).

Для определения pH и электропроводности исследуемый образец объёмом 50-100 мл помещается в стеклянный стакан, после чего в стакан помещается электрод (для измерения pH или электропроводности), подключённый к исследовательскому прибору. Результат фиксируют после того как значение исследуемой величины перестаёт изменяться.

#### 2.3.9 Методика определения вязкости связующих

Определение вязкости жидкостей осуществляется капиллярными методами, которые основаны на законе Пуазейля и заключаются в измерении времени протекания через капилляр жидкости известной массы под действием силы тяжести при определенном перепаде давлений. Для проведения исследований использовали вискозиметр Оствальда (рисунок 2.11) и специальный прибор (рисунок 2.12), который считает время истечения определенного объёма жидкости.

Вязкость вычисляется по уравнению (2.2)

$$m = K(t - y), \quad (2.2)$$

где  $m$  – вязкость, сСт;

$K$  – константа вискозиметра;

$t$  – время истекания, сек;

$y$  – поправочный коэффициент, который зависит от времени истекания.

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений. Результат записывают с точностью 0,01.

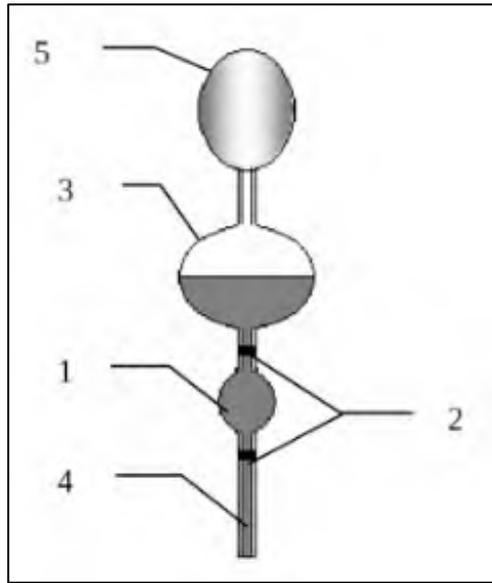


Рисунок 2.11 – Вискозиметр Оствальда

1 – измерительный резервуар; 2 – кольцевые метки; 3 – резервуар; 4 – капилляр;  
5 – груша



Рисунок 2.12 – Прибор для определения вязкости жидкостей с вискозиметром  
Оствальда

### 2.3.10 Методика определения угла смачивания восковых моделей керамическими суспензиями

Настоящая методика по определению угла смачивания твердых тел распространяется на восковые модели, изготовленные для получения керамических оболочковых форм. Сущность методики заключается в погружении и извлечении тестируемого воскового образца, свободно подвешенного к держателю тензиометра (рисунок 2.13), в тестовую жидкость, и измерении силы, действующей на образец при контакте.

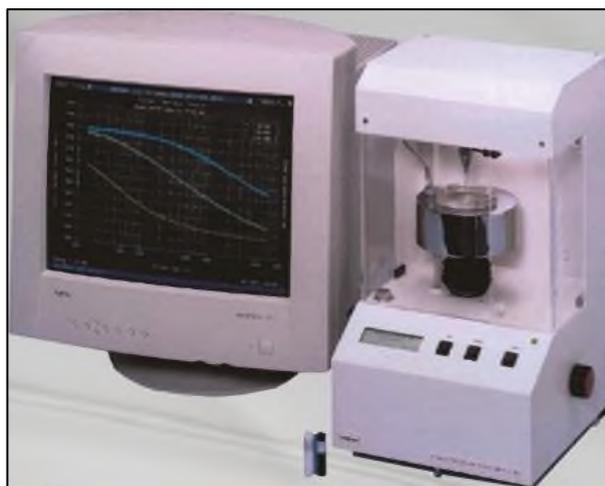


Рисунок 2.13 – Тензиометр BP-2 KRUSS

Определение угла смачивания производится на образцах, имеющих постоянное сечение (постоянный периметр смачивания). Измерение периметра смачивания проводится на высоте 2 мм от нижнего края образца. Испытанию подвергаются образцы после их изготовления (без удаления модельной смазки) и после промывки в растворителях различного химического состава. Вид образцов перед испытанием приведен на рис.2.14.

Исследуемый образец твердого тела подвешивается к весовой системе с помощью специального держателя. Погружение образца проводится с заданной скоростью, не превышающей 2мм/мин до достижения конечной точки погружения. Извлечение образца проводится при аналогичных параметрах. Краевой угол ( $\theta$ ) в градусах рассчитывается по формуле:

$$\cos \theta = \frac{|F|}{L \cdot \sigma} \quad (2.3)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, мН/м, F – приложенная сила, мН, L – периметр смачивания, мм

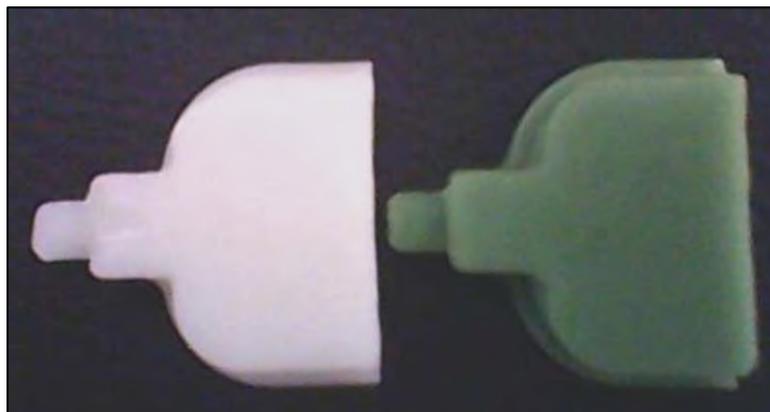


Рисунок 2.14 – Внешний вид образцов для проведения испытаний

#### 2.4 Методики проведения исследований литейной керамики.

Для определения основных характеристик и параметров литейной керамики, был проведен комплекс лабораторных исследований по определению прочности, огнеупорности, линейной усадки, открытой пористости и кажущейся плотности, коэффициента термического расширения, фазового состава, термического поведения при обжиге.

##### 2.4.1 Методика определения прочности

Методика определения прочности литейной керамики заключается в испытании образцов литейной керамики на изгиб, что позволяет определить разрушающую нагрузку и рассчитать предел прочности на изгиб.

Испытание образцов литейной керамики производится в специальном приспособлении, представленном на рисунке 2.15.

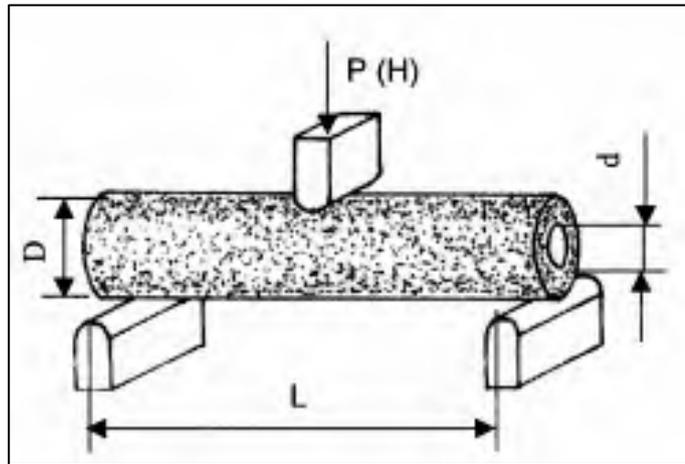


Рисунок 2.15 – Схема испытания образца литейной керамики на изгиб  
 где  $D$  – наружный диаметр образца, см;  $L$  – расстояние между опорами, см;  $P$  – разрушающая нагрузка, Н;  $d$  – внутренний диаметр образца, см.

Керамический образец устанавливается на опоры приспособления и доводится до разрушения при помощи разрывной машины. Показания разрушающей нагрузки фиксируются в ньютонах.

Предел прочности  $\sigma_{\text{изг}}$ , кгс/см<sup>2</sup> вычисляют по формуле 2.3

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{M}{W} \quad (2.4)$$

для данной формулы:

$$M = \frac{PL}{4}$$

$$W = \frac{\pi(D^4 - d^4)}{32D}$$

где  $M$  – изгибающий момент, кгс\*см;  $W$  – момент сопротивления, см<sup>3</sup>;  $P$  – разрушающая нагрузка, Н;  $L$  – расстояние между опорами, см;  $D$  – наружный диаметр образца, см;  $d$  – внутренний диаметр образца, см.

За значение показателя предела прочности литейной керамики принимается среднее арифметическое значение из 5 определений.

#### 2.4.2 Методика определения огнеупорности

Определение огнеупорности проводили в соответствии с методом пиromетрических конусов по ГОСТ 4069 «Огнеупоры и огнеупорное сырьё» [21]. Данный ГОСТ распространяется на огнеупоры и огнеупорное сырьё и

устанавливает методы определения огнеупорности в пределах 1580 °С – 2000 °С.

Метод пирометрических конусов заключается в сравнении температур падения конусов, изготовленных из испытуемого материала, и пироскопов керамических (пирометрических конусов).

Внешний вид образца (конуса) для испытаний на огнеупорность представлен на рисунке 2.16.



Рисунок 2.16 – Внешний вид образца для определения огнеупорности литейной керамики

Для определения огнеупорности устанавливаются два конуса из одного и того же испытуемого материала и не менее четырех пирометрических конусов, равномерно распределенных по всему периметру подставки, при этом испытуемые конуса должны быть установлены друг против друга в диаметральной позиции между двумя пирометрическими конусами. Пирометрические конуса выбирают так, чтобы огнеупорность испытуемого конуса была ниже самого высокого из установленных пирометрических конусов и выше или такая же, как самого низкого пирометрического конуса.

Подставку вместе с установленными конусами медленно вводят в электрическую печь в зону испытания. Температура в зоне испытания в этот момент должна быть не выше 1000°С. Скорость подъема температуры в печи до 1000 °С не регламентируется. В интервале от 1000 °С до 1500 °С она должна быть 10 – 15 °С/мин, а при температуре свыше 1500 °С 2,5 – 5 °С/мин.

Интервал между падением двух конусов соседних номеров должен составлять 5 – 8 мин.

Скорость нагрева следует контролировать при помощи оптического пирометра. Деформация всех пирометрических конусов на подставке должна проходить одинаково через более короткое боковое ребро.

Когда вершина обоих испытуемых конусов коснется подставки, печь следует немедленно выключить. Затем подставку с пироскопами постепенно опускают и извлекают из печи.

Огнеупорность испытуемых конусов из одного и того же материала обозначают номером того пирометрического конуса, с которым они одновременно упали (коснулись вершиной поверхности подставки).

При падении испытуемых конусов в промежутке между падением двух пирометрических конусов огнеупорность обозначают номерами последних, например, ПК 169 – ПК 171.

Если падение одного из двух испытуемых конусов из одного и того же материала происходит немного раньше пирометрического конуса, а падение другого испытуемого конуса непосредственно после него в то время, когда последующий номер пирометрического конуса своей вершиной еще не коснулся подставки, то температура падения испытуемых конусов обозначается номером пирометрического конуса, коснувшегося подставки.

#### 2.4.3 Методика определения открытой пористости и кажущейся плотности литейной керамики

Определение открытой пористости и кажущейся плотности литейной керамики проводили в соответствии с ГОСТ 2409 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения» [16].

Сущность метода заключается в следующем, высушенный образец (рисунок 2.17) взвешивают, вакуумируют и насыщают жидкостью, смачивающей образец, но не взаимодействующей с ним. Затем испытуемый образец взвешивают в насыщающей жидкости и на воздухе.

На основании проведённых взвешиваний и значения истинной плотности материала, вычисляют кажущуюся плотность, открытую и общую пористость, водопоглощение.



Рисунок 2.17 – Внешний вид образцов для определения открытой пористости и кажущейся плотности литейной керамики

Кажущуюся плотность  $\rho_b$  в г/см<sup>3</sup> вычисляют по формуле 2.4

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} * \rho_l \quad (2.5)$$

Открытую пористость  $\Pi_a$  в процентах вычисляют по формуле 2.5

$$\Pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} * 100 \quad (2.6)$$

где  $m_1$  – масса сухого образца, г;  $m_2$  – результат взвешивания образца, погруженного в жидкость, г;  $m_3$  – масса насыщенного жидкостью образца, г;  $\rho_l$  – плотность насыщающей жидкости при температуре испытаний в г/см<sup>3</sup>.

#### 2.4.4 Методика определения линейной усадки и КЛТР

Дилатометр DIL 402C (рисунок 2.18) предназначен для термического анализа материалов, основанный на определении изменения размеров образца в зависимости от температуры или времени, когда образец нагревается или охлаждается по определенной контролируемой программе до 1600<sup>0</sup>С.

Исследуемый образец (рисунок 2.19) устанавливается в держателе, помещается в нагревательное устройство, и проводится запуск измерительной программы. На экран монитора выводятся все текущие экспериментальные и расчетные данные. Конструкция дилатометра позволяет проводить

исследование образцов в различных средах (инертной, окислительной, восстановительной и в вакууме).



Рисунок 2.18 – Дилатометр DIL-402C



Рисунок 2.19 – Керамические образцы для проведения испытаний

#### 2.4.5 Методика определения термического поведения литейных керамик при прокаливании (ТГ, ДТА, ДСК)

Исследования термического поведения литейных проводили при помощи синхронного термического анализа на приборе STA 449C Jupiter.

Принципиальная схема прибора для проведения исследований термического поведения литейных керамик представлена на рисунке 2.20.

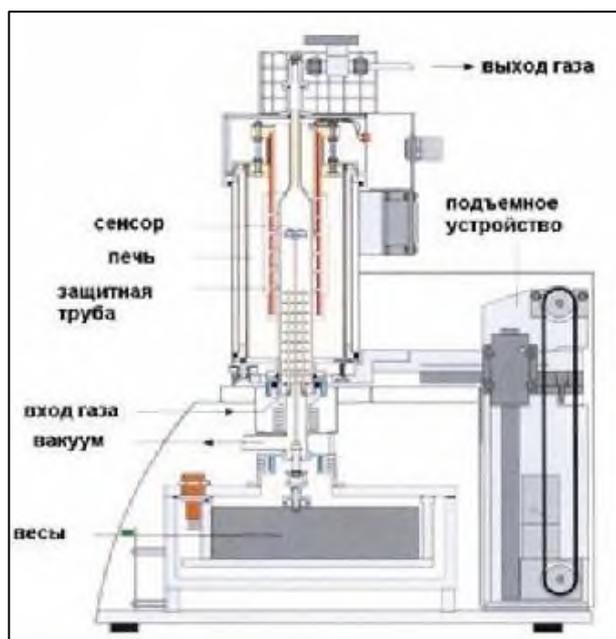


Рисунок 2.20 – Синхронный термический анализатор

Для выполнения анализа исходный образец керамики массой 20-30мг помещают в тигель, закрытый крышкой с отверстием для удаления возможных продуктов разложения. Производят нагрев по заданной температурной программе. Прибор позволяет выполнять измерения изменения массы и тепловых эффектов, при температурах между  $-150^{\circ}\text{C}$  и  $2400^{\circ}\text{C}$ .

### Глава 3. Физико-химические основы технологии литейных керамических форм с использованием водно-коллоидных связующих

В данной главе исследованы химический и дисперсный составы микропорошков и зернистых материалов, характеристики связующих, смачиваемость поверхности восковых моделей керамическими суспензиями; тепловые эффекты плавления, поликонденсации, деструкции, самовоспламенения и горения веществ, входящих в состав выплавляемых моделей.

#### 3.1 Определение формы зёрен и химического состава микропорошков и зернистых материалов

Исследования химического состава микропорошков и зернистых материалов проведены на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «S-3400N» японской фирмы «НИТАСНІ». Помимо определения химических элементов были получены данные по форме зёрен микропорошков и зернистых материалов. Результаты исследований представлены на рисунках 3.1 – 3.18.

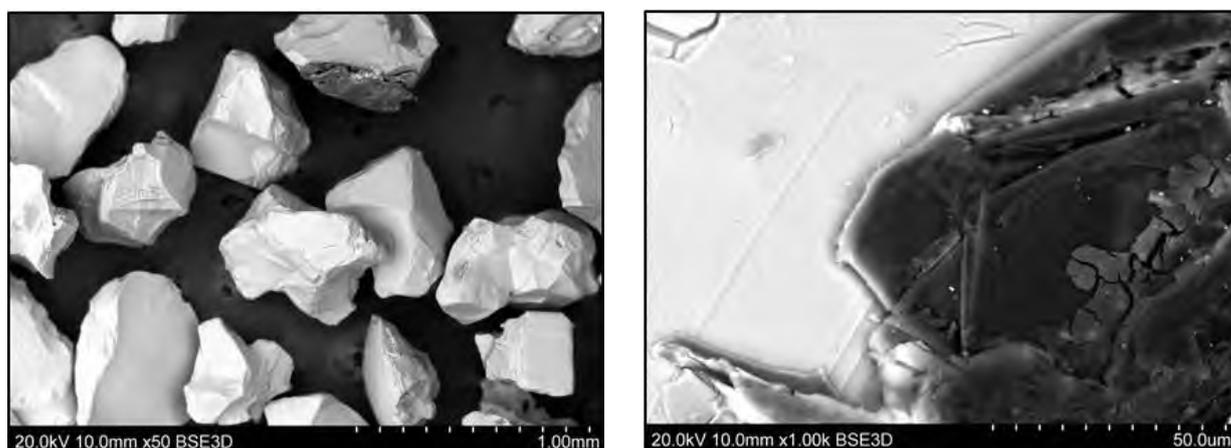


Рисунок 3.1 – Снимки зерен электрокорунда фракции F40

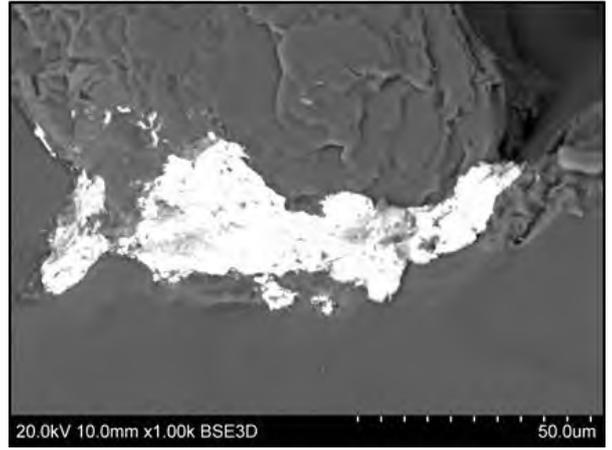
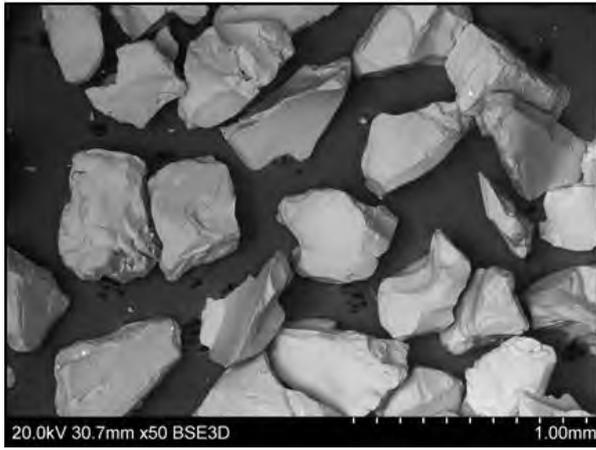


Рисунок 3.2 – Снимки зерен электрокорунда фракции F54

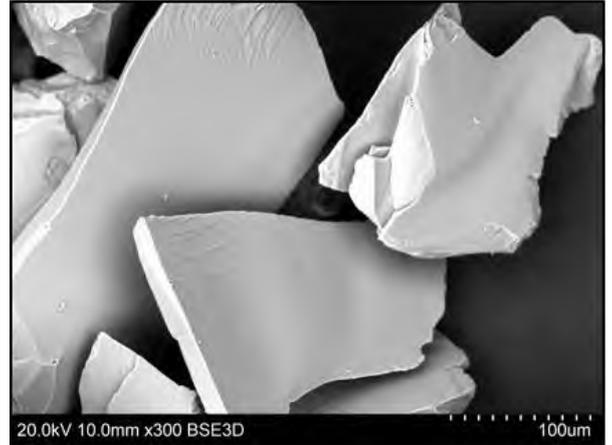
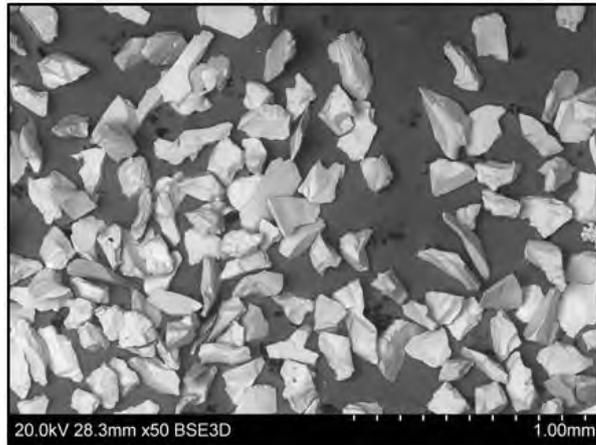


Рисунок 3.3 – Снимки зерен электрокорунда фракции F100

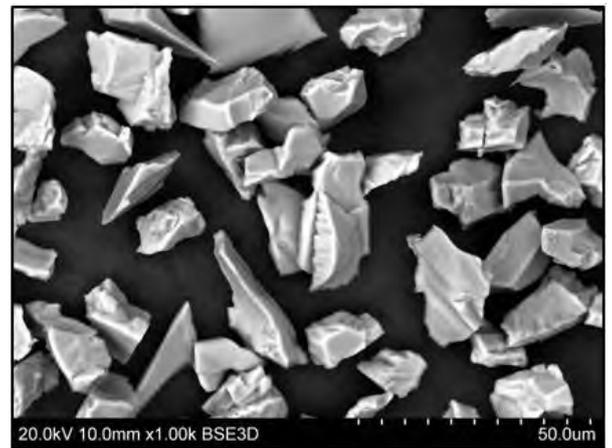


Рисунок 3.4 – Снимки зерен электрокорунда фракции F500

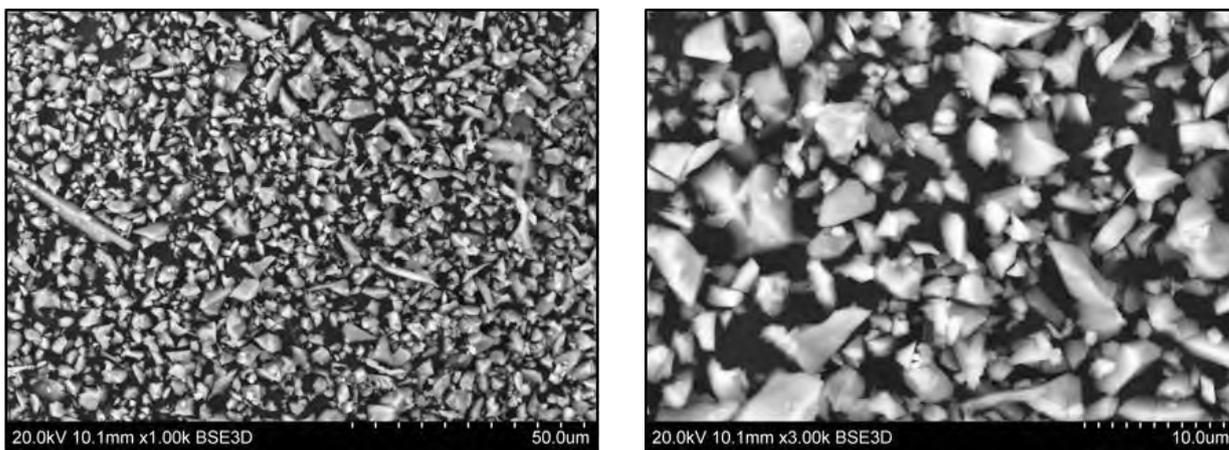


Рисунок 3.5 – Снимки зерен электрокорунда фракции F1200

На рисунках 3.1 – 3.5 представлены снимки зерен электрокорунда фракций F40, F54, F100, F500 и F1200 российского производства. Электрокорунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) – искусственный корунд, который получают электродуговой плавкой из технического глинозёма.

Из рисунков 3.1-3.5 видно, что зерна электрокорунда всех фракций имеют осколочно-глобулярную форму и низкий дисперсионный разброс размеров зерен. Порошок электрокорунда фракции F1200 имеет единичное включение зерен игольчатой формы.

Электрокорунд широко применяется в литье по выплавляемым моделям. Микropошкки электрокорунда F1200 и F500 в виде смесей используют при изготовлении огнеупорной суспензии, а для обсыпки слоёв суспензии на модельных блоках применяют шлифзерно электрокорунда F40...F100. Поскольку электрокорунд дорог и дефицитен, его применяют главным образом, при производстве отливок ответственного назначения.

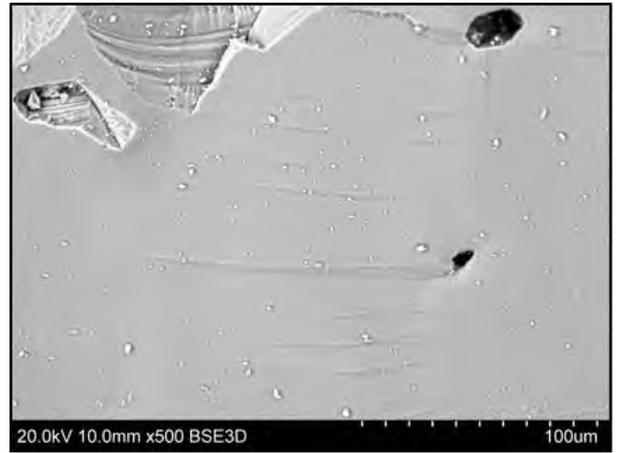


Рисунок 3.6 – Снимки зерен электрокорунда Alodur ZWSK 30

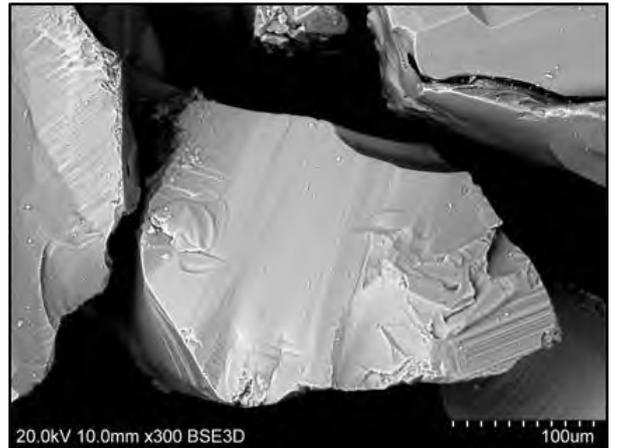
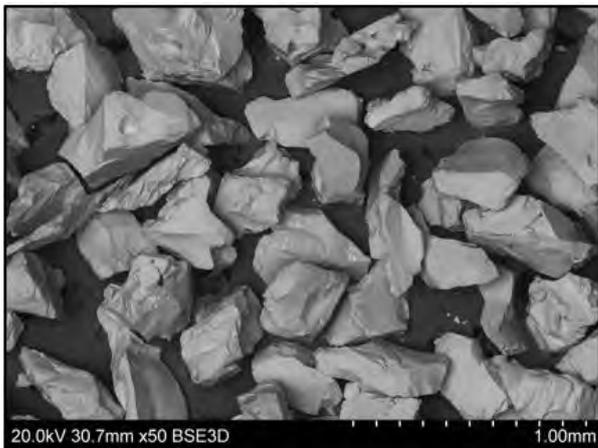


Рисунок 3.7 – Снимки зерен электрокорунда Alodur ZWSK 60

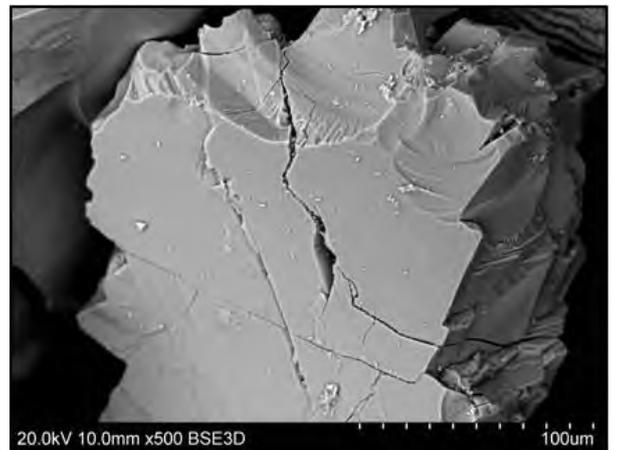
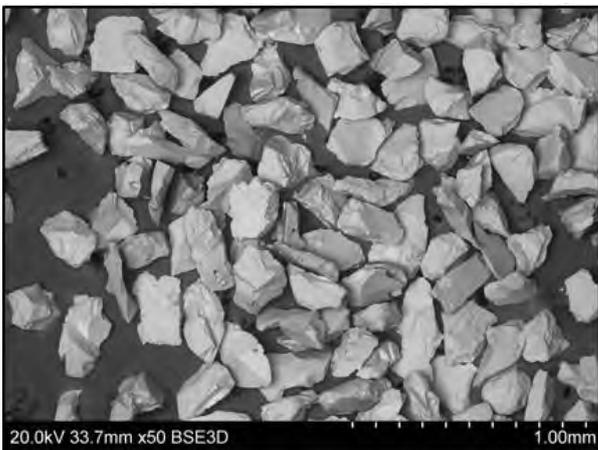


Рисунок 3.8 – Снимки зерен электрокорунда Alodur ZWSK 90

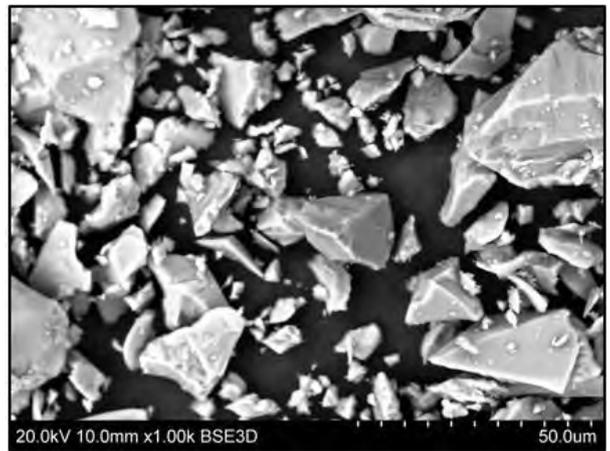
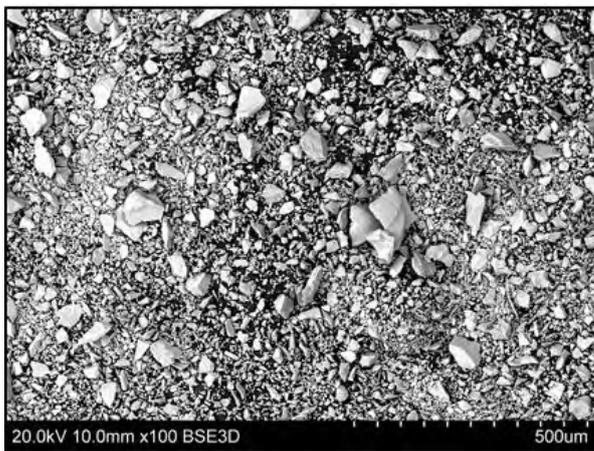


Рисунок 3.9 – Снимки зерен электрокорунда Alodur WRG IC SF

На рисунках 3.6 – 3.9 представлены снимки зерен электрокорунда ZWSK 30, ZWSK 60, ZWSK 90, WRG IC SF австрийского производства. Из рисунков видно, что зерна электрокорунда фракций ZWSK 30, ZWSK 60, ZWSK 90 имеют глобулярную форму, а WRG IC SF – осколочно-глобулярную форму и высокую дисперсность.

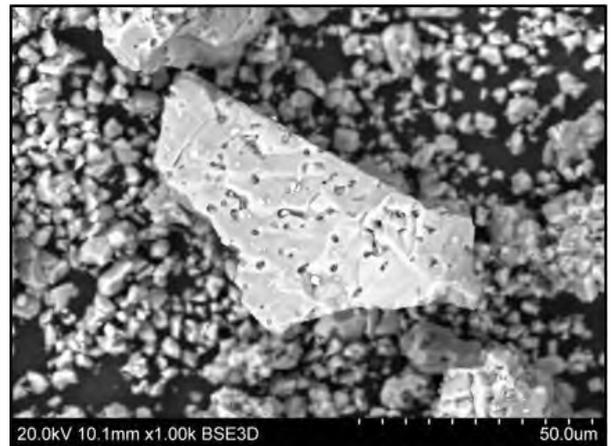
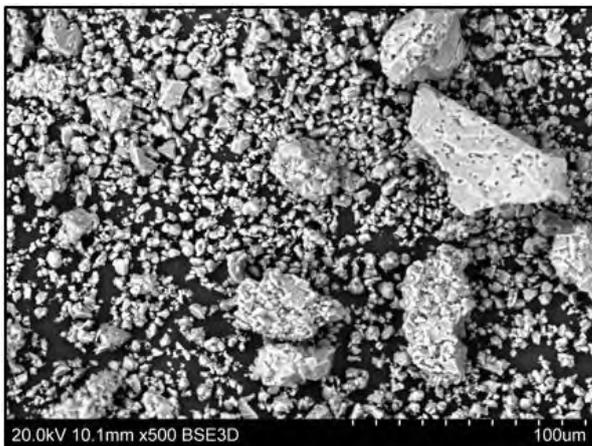


Рисунок 3.10 – Снимки зерен спечённого корунда А – Slow soda (- 325 mesh)

Порошки спеченного корунда японского производства имеют глобулярную форму зерна и высокую дисперсность. Следует отметить, что зерна спеченного корунда имеют пористую структуру.

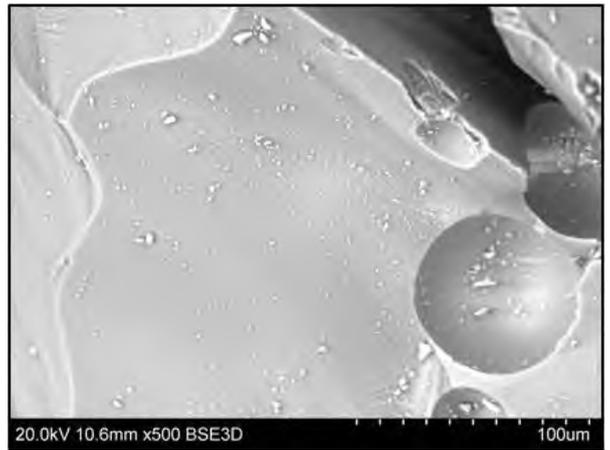
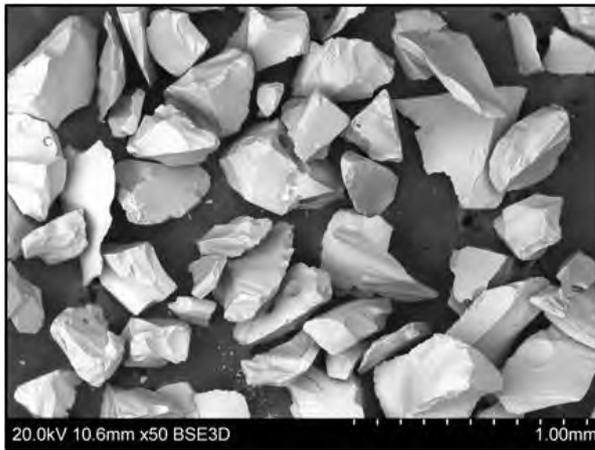


Рисунок 3.11 – Снимки зерен кварца плавленного Ranco Sil «А» (50/100mesh)

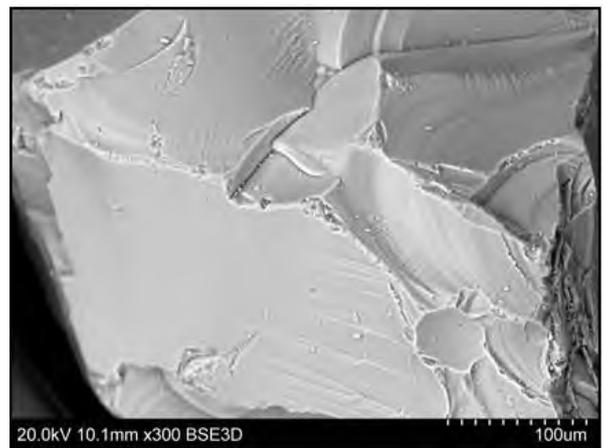
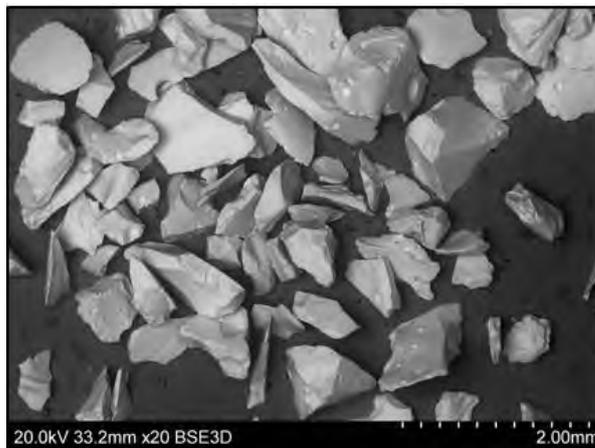


Рисунок 3.12 – Снимки зерен кварца плавленного Ranco Sil «В» (25/50mesh)

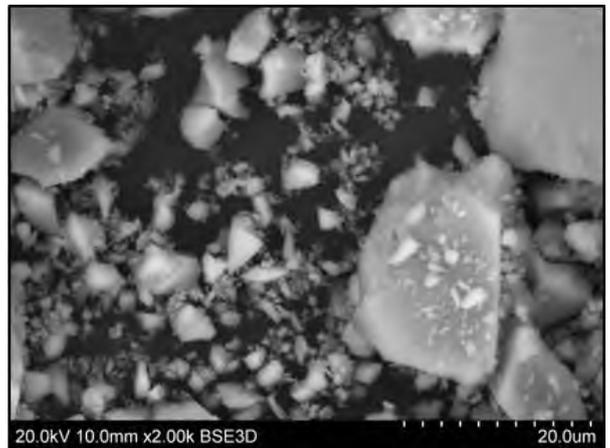
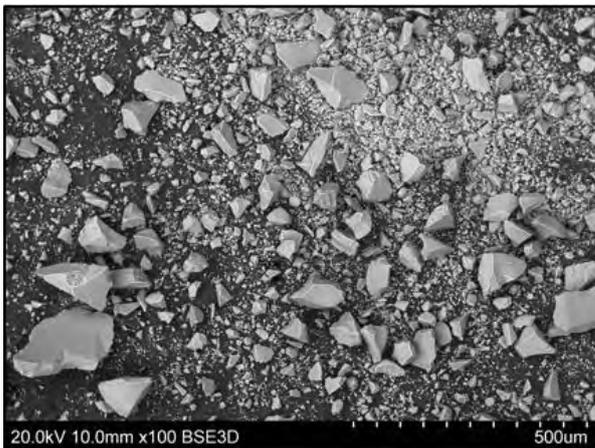


Рисунок 3.13 – Снимки зерен кварца плавленного Ranco Sil #4 (- 200 mesh)

На рисунках 3.11 – 3.13 представлены порошки плавленного кварца производства США с осколочной и глобулярной формой зерен. Плавленный кварц имеет самый низкий коэффициент линейного расширения среди оксидов и высокую термостойкость, однако ввиду того, что плавленный кварц дороже

корунда и дефицитен, а также в связи с недостаточным технологическим опытом его использования, он имеет меньшее практическое применение при изготовлении ЛКФ.

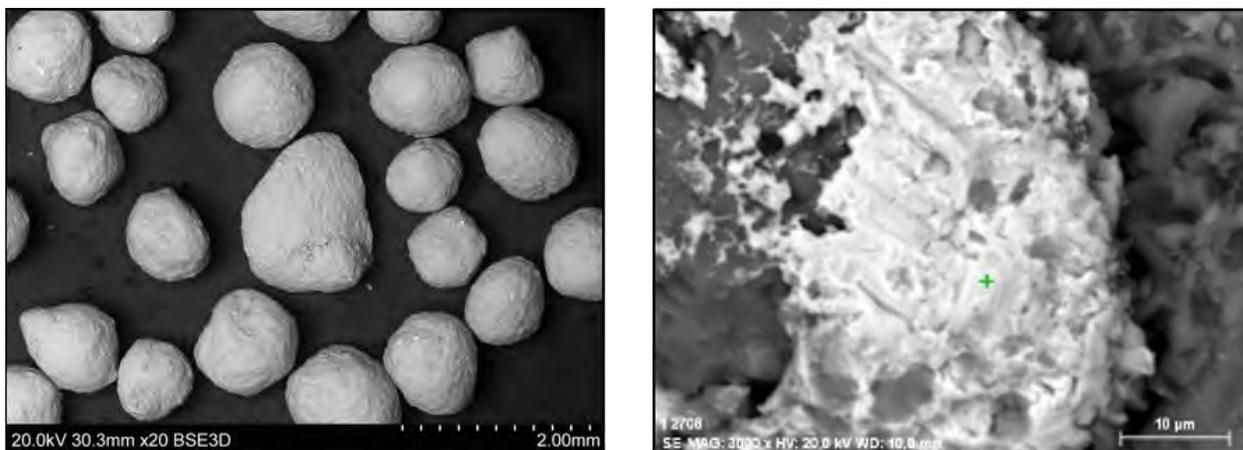


Рисунок 3.14 – Снимки зерен муллита синтетического Mullite Ball 1,4 – 0,6 mm

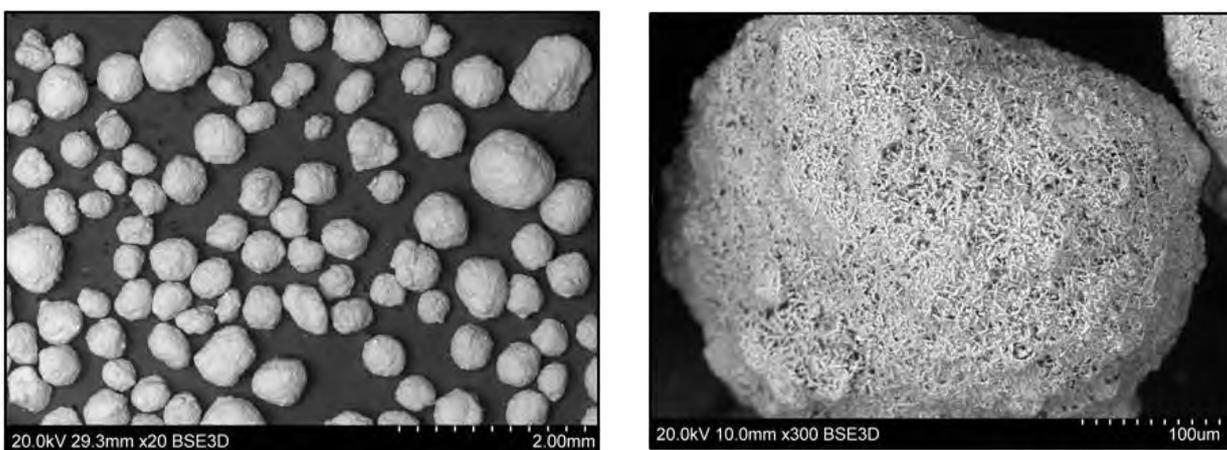


Рисунок 3.15 – Снимки зерен муллита синтетического Mullite Ball 1,0 – 0,2 mm

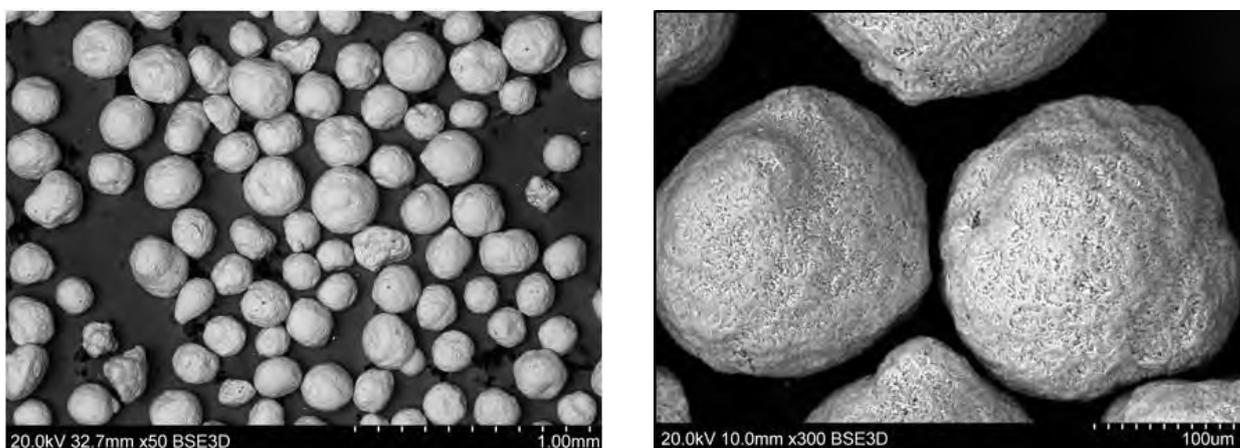


Рисунок 3.16 – Снимки зерен муллита синтетического SCB 70 # 650

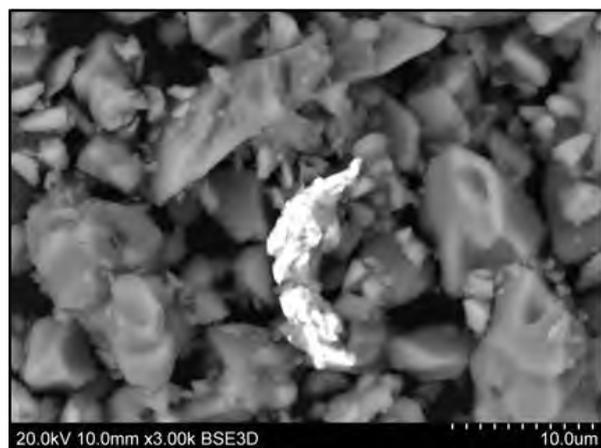
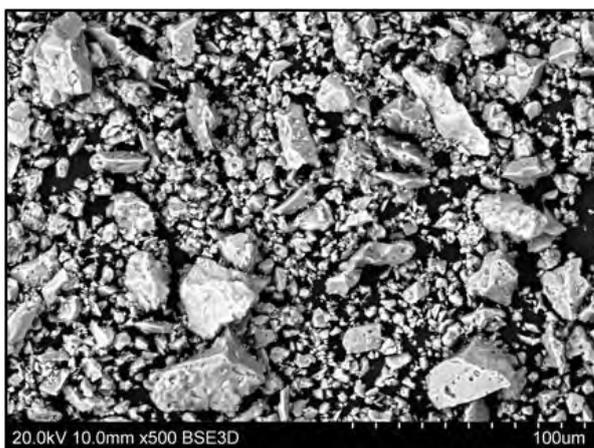


Рисунок 3.17 – Снимки зерен муллита синтетического Casfill 90 (- 325 mesh)

На рисунках 3.14 – 3.17 представлены снимки зерен синтетического муллита Mullite Ball 1,4 – 0,6 mm, Mullite Ball 1,0 – 0,2 mm, SCB 70 # 650 и – Casfill 90 японского производства. Зерна муллита марок Mullite Ball 1,4 – 0,6 mm, Mullite Ball 1,0 – 0,2 mm и SCB 70 # 650 имеют сферическую форму, а Casfill 90 (- 325 mesh) – осколочно-глобулярную. Муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) – минерал класса силикатов, запасы природного муллита ограничены. Муллит обладает небольшим КЛТР, устойчив при высоких температурах. Синтез муллита трудоёмок при плавке глинозёма и очищенного кристаллического кварца, поэтому он не нашёл широкого применения при изготовлении ЛКФ.

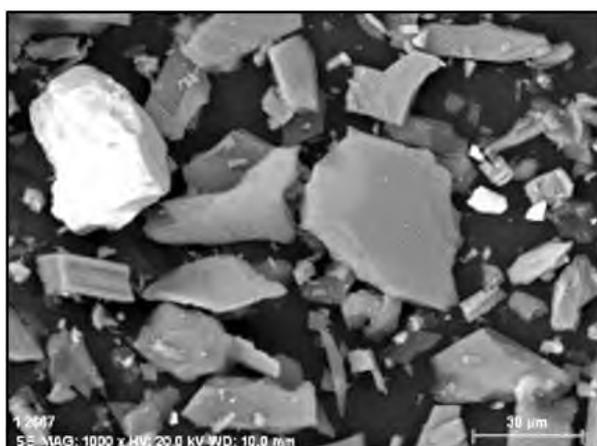
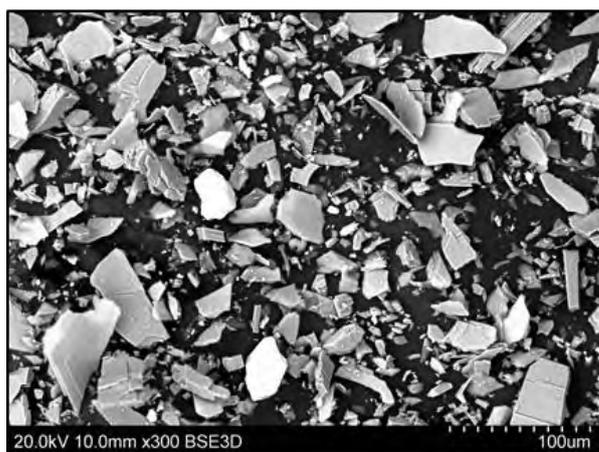


Рисунок 3.18 – Снимки зерен КДСП

На рисунке 3.18 представлены снимки зерен порошка дистен-силлиманитового концентрата. Зерна имеют осколочно-глобулярную форму и высокую дисперсность.

Дистен-силлиманит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , кианит) получают из смеси глинозёма и кремнезёма при температуре 900 °С и давлении 20 000 атм. Дистен-силлиманитовый концентрат состоит из 37 % дистена, 55 % силлиманита и 8% примесей. Дистенсиллиманит используют при изготовлении оболочек повышенной термостойкости. В промышленности имеется опыт применения стабилизированного дистен-силлиманита в качестве наполнителя огнеупорной суспензии на первый слой керамической ЛКФ [8].

Химический состав представленных на рисунках 3.1 – 3.18 микропорошков и зернистых материалов приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав микропорошков и зернистых материалов

Исследуемый материал	Химический состав и содержание, % вес.					Форма зёрен
	Алюминий (Al)	Кислород (O)	Кремний (Si)	Железо (Fe)	Другие эл-ты	
Электрокорунд F 40	53,78	46,22	-	-	-	Осколочно-глобулярная
Электрокорунд F 54	47,98	52,02	-	-	-	Осколочно-глобулярная
Электрокорунд F 100	51,00	49,00	-	-	-	Осколочно-глобулярная
Электрокорунд F 500	53,11	46,89	-	-	-	Осколочно-глобулярная
Электрокорунд F 1200	45,42	54,58	-	-	-	Осколочно-глобулярная
Электрокорунд Alodur ZWSK 30	47,51	38,64	2,54	-	Na – 8,5 F – 2,81	Глобулярная
Электрокорунд Alodur ZWSK 60	34,37	23,19	-	-	Na-1,15 F-29,37 Ca-11,53	Глобулярная
Электрокорунд Alodur ZWSK 90	54,00	44,84	-	-	Na–1,16	Глобулярная
Электрокорунд Alodur WRG IC SF	58,45	41,55	-	-	-	Осколочно-глобулярная
Корунд спеченный A-Slow soda	47,98	52,02	-	-	-	Глобулярная

Исследуемый материал	Химический состав и содержание, % вес.					Форма зёрен
	Алюминий (Al)	Кислород (O)	Кремний (Si)	Железо (Fe)	Другие эл-ты	
Кварц плавленный Ranco-Sil A 50-100 mesh	-	49,93	50,07	-	-	Осколочно-глобулярная
Кварц плавленный Ranco-Sil B 25-50mesh	-	53,20	46,80	-	-	Глобулярная
Кварц плавленный Ranco-Sil #4	-	58,46	41,54	-	-	Глобулярная
Муллит синтетический Mullite Ball 1,4-0,6 мм	5,83	4,51	1,46	77,17	Cr-11,03	Сферическая
Муллит синтетический Mullite Ball 1,0 – 0,2 мм	36,62	52,41	10,51	0,46	-	Сферическая
Муллит синтетический SCB 70	37,88	51,16	10,39	0,57	-	Сферическая
Муллит синтетический CASFILL90	39,25	52,01	8,74	-	-	Осколочно-глобулярная
КДСП	35,29	49,61	14,30	0,79	-	Осколочно-глобулярная

Электрокорунд марок Alodur ZWSK 30, Alodur ZWSK 60, Alodur ZWSK 90 и муллит синтетический марки Mullite Ball 1,4-0,6 мм имеют примеси натрия, фтора, кремния, кальция и хрома. Данные материалы не рекомендуются для изготовления керамических форм, поскольку имеющиеся примеси внедряются в состав металлических сплавов. В остальных исследуемых материалах примесей не обнаружено.

### 3.2 Определение дисперсного состава микропорошков и зернистых материалов

Влияние дисперсного состава микропорошков, входящих в состав керамических суспензий, трудно переоценить, поскольку именно величина частиц определяют шероховатость будущей отливки. Дисперсный состав

микророшков определяли на лазерном дифракционном анализаторе частиц Микросайзер 201С. Результаты представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Фракционный состав микророшков

Размер зёрен, мкм	Содержание зёрен, %						
	Кварц Ranco Sil #4 -200 mesh	КДСП	Корунд A-Slow soda -325 mesh	Электрокорунд Alodur WRG IC SF	Электрокорунд F500	Электрокорунд F1200	Муллит Casfill 90 - 325 mesh
≤ 1	4,0	1,9	5,0	3,4	2,0	14,1	5,6
1 – 2	6,2	2,8	7,3	4,1	2,1	22,2	7,3
2 – 3	4,6	2,4	5,4	2,2	0,7	21,8	4,2
3 – 4	3,7	2,7	5,5	2,3	0,3	18,0	3,7
4 – 5	2,9	3,0	5,7	2,6	0,4	12,2	3,6
5 – 10	8,7	15,3	19,9	12,6	6,7	11,7	15,3
10–20	11,4	24,9	16,2	20,1	56,7	0,0	19,0
20–30	11,1	17,7	12,5	16,1	25,0	0,0	16,2
30–40	9,7	11,2	10,1	11,2	4,7	0,0	12,7
40–50	10,2	7,0	6,2	8,4	0,5	0,0	7,0
50–60	9,3	4,5	3,2	6,3	0,0	0,0	3,1
60–70	7,1	2,7	1,5	4,3	0,0	0,0	1,3
70–80	4,7	1,7	0,7	2,7	0,0	0,0	0,5
80-90	3,0	1,0	0,3	1,7	0,0	0,0	0,2
90–100	1,7	0,5	0,2	0,9	0,0	0,0	0,1
100-110	0,9	0,3	0,1	0,6	0,0	0,0	0,0
110–120	0,4	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,2
120–130	0,4	0,2	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
130–140	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
140-150	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Дисперсный состав зернистых материалов определяли по ГОСТ Р 52381-2005 «Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава», результаты представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Дисперсный состав зернистых материалов

Материал	Размер частиц, мкм	Содержание, %
Кварц плавленный Ranco Sil “А” 50/100 mesh (США)	315	6,15
	200	63,14
	160	20,10
	125	7,57
	100	1,38
	63	0,93

Материал	Размер частиц, мкм	Содержание, %
	менее 63	0,07
Кварц плавленный Ranco Sil "B" 25/50 mesh (США)	500	58,41
	400	19,13
	315	18,07
	200	3,97
	менее 200	0,09
Электрокорунд Alodur ZWSK30 (Австрия)	500	88,06
	400	11,21
	315	0,23
	200	0,03
	менее 200	0,22
Электрокорунд Alodur ZWSK60 (Австрия)	400	0
	315	13,31
	200	86,02
	160	0,36
	125	0,02
	менее 125	0,04
Электрокорунд Alodur ZWSK90 (Австрия)	315	0
	200	0,61
	160	52,97
	125	41,97
	100	3,89
	63	0,37
	менее 63	0,02
Электрокорунд F40 (Россия)	500	14,41
	400	71,11
	315	13,77
	200	0,47
	менее 200	0,07
Электрокорунд F54 (Россия)	500	0,20
	400	0,20
	315	49,57
	200	49,02
	160	0,73
	менее 160	0,18
Электрокорунд F100 (Россия)	315	0,31
	200	1,17
	160	0,07
	125	45,43
	100	39,33
	63	13,24
	менее 63	0,18
Мулит синтетический SCB70 # 650 (Япония)	500	0
	400	0
	315	0,68
	200	48,59
	160	26,01
	125	18,73
	100	4,72

Материал	Размер частиц, мкм	Содержание, %
	менее 100	0,95
Муллит синтетический Mullite Ball 1,0 – 0,2 мм (Япония)	500	40,77
	400	25,30
	315	25,34
	200	8,04
	160	0,07
	125	0
	100	0
	менее 100	0

### 3.3 Определение истинной плотности частиц микропорошков и зернистых материалов

Одной из важных физических характеристик микропорошков и зернистых материалов является истинная плотность. Значение истинной плотности необходимо при расчете рецептуры керамических суспензий и для проведения дальнейших исследований – определения удельной поверхности и среднего размера частиц.

Измерение истинной плотности проводили с использованием газового пикнометра «Quantachrome Ultrapycnometer 1200e» (США). В качестве газа использовали гелий высокой чистоты. Результаты представлены в таблице 3.4. Точность измерения прибора проверяли при помощи калибровочной сферы с известным значением объёма.

Таблица 3.4 – Измеренные значения истинной плотности порошковых материалов

Наименование образца	Масса образца, г.	Объем образца, см <sup>3</sup>	Истинная плотность образца, г/см <sup>3</sup>
Электрокорунд F100	37,6581	9,4729	3,9754
Электрокорунд F54	35,5081	8,9223	3,9797
Электрокорунд F40	37,8730	9,5358	3,9717
Электрокорунд F500	22,2248	5,6122	3,9601
Электрокорунд F1200	24,0610	6,0562	3,9730
Электрокорунд Alodur WRG IC SF	24,3105	6,1399	3,9594
Электрокорунд Alodur ZWSK30	35,9001	9,0083	3,9850
Электрокорунд Alodur ZWSK60	35,7401	8,9909	3,9751
Электрокорунд Alodur ZWSK90	37,8760	9,5378	3,9711
КДСП	16,3594	4,6780	3,4971
Кварц плавленный RancoSil #4 (-200 mesh)	16,7228	7,4065	2,2578

Кварц плавленный RancoSil «А» 50/100 mesh	20,5769	9,3181	2,2083
Кварц плавленный RancoSil «В» 25/50 mesh	21,3314	9,6930	2,2007
Корунд спеченный A-Slowsoda «-325 mesh»	31,3040	7,8718	3,9767
Муллит синтетический Castfill 90 «-325 mesh»	33,7006	9,1097	3,6994
Муллит синтетический SCB 70 #650	36,4208	12,1226	3,0044
Муллит синтетический «Mullite Ball 1,0-0,2 mm»	34,7751	12,5911	2,7619
Муллит синтетический «Mullite Ball 1,4-0,6 mm»	38,9506	14,2615	2,7312

Из таблицы 3.4 можно сделать вывод, что материалы различных марок и стран-производителей имеют одинаковую плотность, что указывает на химическую идентичность материалов.

#### 3.4 Определение удельной поверхности и среднего размера частиц микропорошков и зернистых материалов

Для микропорошков, применяемых в качестве наполнителя в керамических суспензиях, одним из важнейших показателей является его величина удельной поверхности. Величина удельной поверхности определяет какое количество связующего материала необходимо, чтобы смочить каждую частичку композиции наполнителя. Удельную поверхность микропорошков и их композиций определяли на приборе ПСХ-11(SP). Данные исследований представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Удельная поверхность микропорошков и композиций

Исследуемый материал	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, мкм
Электрокорунд F1200	7915,6	1,9141
Электрокорунд F800	3612,3	4,1943
Электрокорунд F500	2227,9	6,8008
Электрокорунд F1200 (25%) + F800 (75%)	4809,7	3,1501
Электрокорунд F1200 (25%) + F600 (75%)	4315,4	3,5110
Электрокорунд F1200 (25%) + F500 (75%)	3687,2	4,1091
Электрокорунд F1200 (25%) + F400 (75%)	2349,4	6,4489
Электрокорунд F1200 (25%) + F360 (75%)	1988,7	7,6184
Электрокорунд Alodur WRG IC SF	2542,9	5,9582
Корунд спеченный А – S low soda «-325 mesh»	3493,9	4,3365

Исследуемый материал	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, мкм
КДСП	5951,0	3,1022
Кварц плавленный Ranco-Sil #4 (- 200 mesh)	4565,7	5,9732
Муллит синтетический Casfill 90 «-325 mesh»	2238,6	8,9341
Алюминат кобальта CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Prince Minerals	7611,4	1,7595

На рисунке 3.19 представлена диаграмма зависимости изменения величины удельной поверхности от среднего размера зерна порошков электрокорунда и их композиций. Полученная зависимость показывает, что, как и следовало ожидать, при уменьшении среднего размера частиц возрастает удельная поверхность.

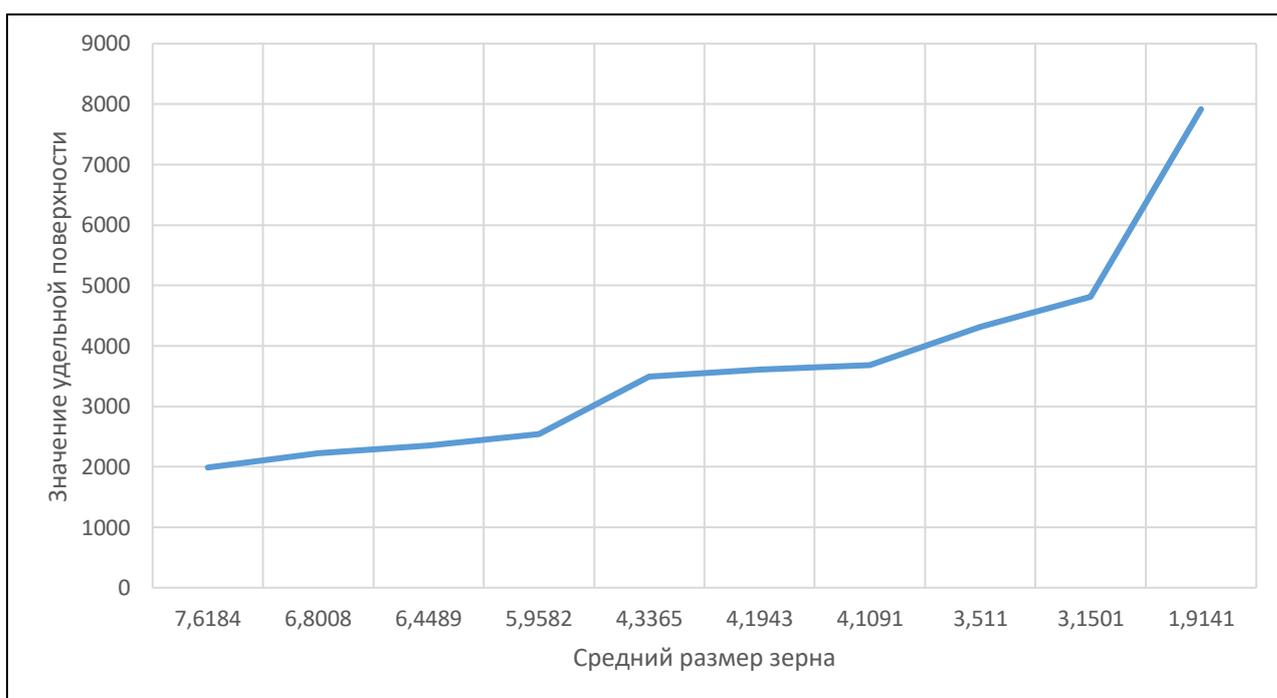


Рисунок 3.19 – Зависимость изменения величины удельной поверхности от среднего размера зерна порошков электрокорунда

### 3.5 Определение плотности связующих материалов и содержания SiO<sub>2</sub>

Содержание SiO<sub>2</sub> в связующем растворе является основным технологическим параметром, отвечающим за прочность керамических форм. Если не корректировать содержание SiO<sub>2</sub>, то сокращается срок живучести суспензии и нарушается целостность керамической оболочки ЛКФ. В таблице

3.6 сведены результаты исследований плотности и концентрации  $\text{SiO}_2$  в коммерческих связующих растворах.

Таблица 3.6 – Плотность и концентрация  $\text{SiO}_2$  в связующих материалах

Марки связующих	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$\text{SiO}_2$ , %
Ludox SK	1,176	25,40
Remasol LCSi	1,205	30,00
Keycote	1,205	29,99
ЕНТ	1,265	38,04
Matrixcote	1,214	31,97
Армосил KS	1,184	27,00
Армосил АМ	1,197	29,76
Армосил SR	1,298	41,03
Армосил Л	1,196	29,90
Армосил Р	1,204	30,29
Армосил Н	1,21	30,25

Из таблицы видно, что основной диапазон содержания  $\text{SiO}_2$  в ВКС, не зависимо от страны производства, лежит в пределах 25-30%. Исключение составляют связующие под маркой ЕНТ (США) и Армосил SR (Россия). Содержание  $\text{SiO}_2$  в них находится в пределах 38-41%. Это обусловлено тем, что данные связующие предназначены для ЛКФ, которые нуждаются в повышенной прочности при длительных термических воздействиях.

### 3.6 Определение фазового состава связующих материалов

Одним из технологических этапов производства ЛКФ является стадия прокаливания для упрочнения ЛКФ и удаления органических составляющих. Режимы прокаливания существенно влияют на фазовый состав  $\text{SiO}_2$ , который в свою очередь отражается на характеристиках ЛКФ. В связи с этим изучали полиморфные превращения  $\text{SiO}_2$  в диапазоне температур 25 – 1200 °С. Для исследования полиморфных превращений  $\text{SiO}_2$ , происходящих при прокаливании ЛКФ, использовали рентгенофазовый анализ выделенного из ВКС  $\text{SiO}_2$  на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с применением 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 3.7) и охлаждении (см. таблицу 3.8) образуются 3 модификации:  $\alpha$ -квартц,  $\beta$ -тридимит,  $\alpha$ -тридимит.

Таблица 3.7 – 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 3.8 – Фазовый состав и ПКЯ сосуществующих фаз  $\text{SiO}_2$  при охлаждении объёмного образца от 1200 °С

Т, °С	Фазовый состав	Пространственная группа	ПКЯ				
			a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	V, Å <sup>3</sup>
1200	$\text{SiO}_2(\text{Cr}_h)$	Fd-3m	7.157				366.67
	$\text{SiO}_2(\text{Tr}_{hx})$	P63/mmc	5.058		8.293		183.75
	$\text{SiO}_2(\text{Tr}_l)$	Aa	18.405	5.121	24.148	106.22	2185.59
300	$\text{SiO}_2(\text{Cr}_h)$	Fd-3m	7.136				363.33
	$\text{SiO}_2(\text{Tr}_{hx})$	P63/mmc	5.041		8.250		181.53
	$\text{SiO}_2(\text{Tr}_l)$	Aa	18.419	5.110	24.167	106.18	2184.62
200	$\text{SiO}_2(\text{Cr}_l)$	P41212	4.993		6.985		174.16
	$\text{SiO}_2(\text{Tr}_l)$	Aa	18.314	5.076	24.017	105.54	2151.01
	$\text{SiO}_2(\text{Q})$	P3221	4.535		5.855		104.29

Из анализа данных таблиц 3.8 и 3.9 следует, что 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  $\alpha$ -квартц. При 750-770 °С помимо  $\alpha$ -квартца появляются отражения  $\alpha$ -квартца. Появление линий  $\beta$ -тридимита наблюдается при температуре 870-910 °С на фоне полной кристаллизации образца. Отражения рентгеновского луча, соответствующие  $\alpha$ -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  $\alpha$ -кристобалита,  $\beta$ -тридимита и  $\alpha$ -тридимита. При охлаждении до 200 °С появляются отражения  $\beta$ -кристобалита (образуется из  $\alpha$ -кристобалита), наблюдаются следы  $\alpha$ -кварца и полностью исчезает  $\alpha$ -тридимит. Таким образом 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 природе и температурному диапазону их существования:  $\alpha$ -кристобалит при  $T = 750-770$  °С,  $\beta$ -тридимит при  $T = 850-910$  °С,  $\alpha$ -тридимит при  $T = 1030-1070$  °С, в то время как микрокристаллический SiO<sub>2</sub> образует кварц при  $T \leq 870$  °С, тридимит в диапазоне  $T$  от 870 °С до 1470 °С, кристобалит при  $T \geq 1470 - 1700$  °С.

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  $\alpha$ -кристобалита,  $\alpha$  и  $\beta$ -тридимита при  $T = 750-770$  °С.

### 3.7 Определение качественного состава связующих (спектроскопия НПВО)

С целью определения качественного состава связующих выполнен спектральный анализ с использованием ИК-спектроскопии (метод НПВО). Для проведения эксперимента исследуемый образец в жидком состоянии с помощью пипетки помещали в специальную кювету и выполняли измерение. На рисунке 3.20 представлен спектр для связующего Кеусоте. Для остальных связующих спектры идентичны и сведены в таблицу 3.9.

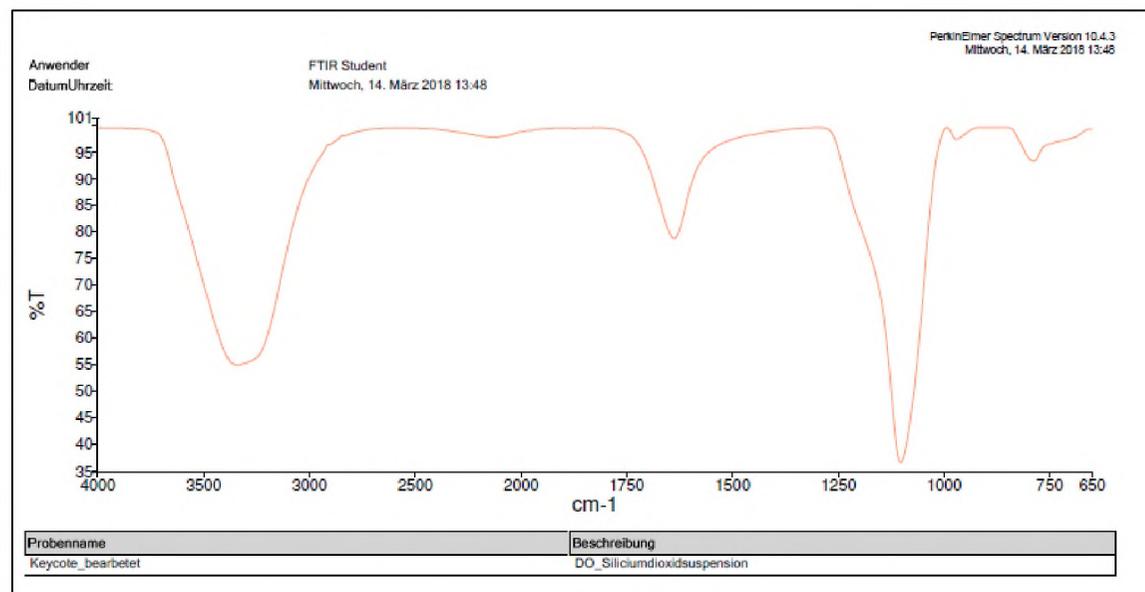


Рисунок 3.20 – ИК-спектр «Keycote»

Таблица 3.9 – Функциональные группы водно-коллоидных связующих (НПВО-спектроскопия)

Функциональные группы	Keycote	Matrixcote	ЕНТ	Ludox SK	Remasol LCSi	Армосил KS	Армосил AM	Армосил SR	Армосил Л	Армосил Р	Армосил Н
$\nu$ (OH)	3696-2946	3675-2825	3700-2925	3600-2950	3575-2975	3725-2950	3700-2950	3700-2950	3725-2925	3725-2925	3725-2950
$\delta$ (H <sub>2</sub> O)	1625	1625	1650	1650	1637	1650	1638	1650	1637	1650	1637
$\nu$ (SiOSi)	1275-1000	1262-988	1275-988	1262-1000	1275-988	1262-1000	1275-988	1275-975	1275-1000	1275-988	1262-988
$\nu$ (SiOH)	962	963	950	963	950	950	950	950	975	962	950
$\delta$ (Si-O-Si)	787	775	783	788	787	787	787	787	787	787	787

Из данных таблицы 3.10 следует, что в диапазоне  $3700 - 2800 \text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса свободных силанольных групп, которые адсорбировали воду. При пиках  $1275-1000 \text{ см}^{-1}$   $\nu$  (SiOSi),  $950-963 \text{ см}^{-1}$   $\nu$  (SiOH) и  $775-788 \text{ см}^{-1}$   $\delta$  (SiOSi) наблюдаются типичные валентные и деформационные колебания, характерные для диоксида кремния, что соотносится с результатами работ [17, 53, 54].

Органических веществ в составе водно-коллоидных связующих не обнаружено.

### 3.8 Определение качественного состава связующих (спектроскопия диффузионного отражения)

Следует отметить, что метод спектроскопии диффузионного отражения, по сравнению с НПВО-спектроскопией является более информативным. В связи с этим, для определения функциональных групп, входящих в состав  $\text{SiO}_2$  частиц, выделенных из связующих, использовали метод ИК-спектроскопии диффузионного отражения.

Спектры поглощения представлены на рисунках 3.21 – 3.24. Идентификация функциональных групп представлена в таблице 3.10.

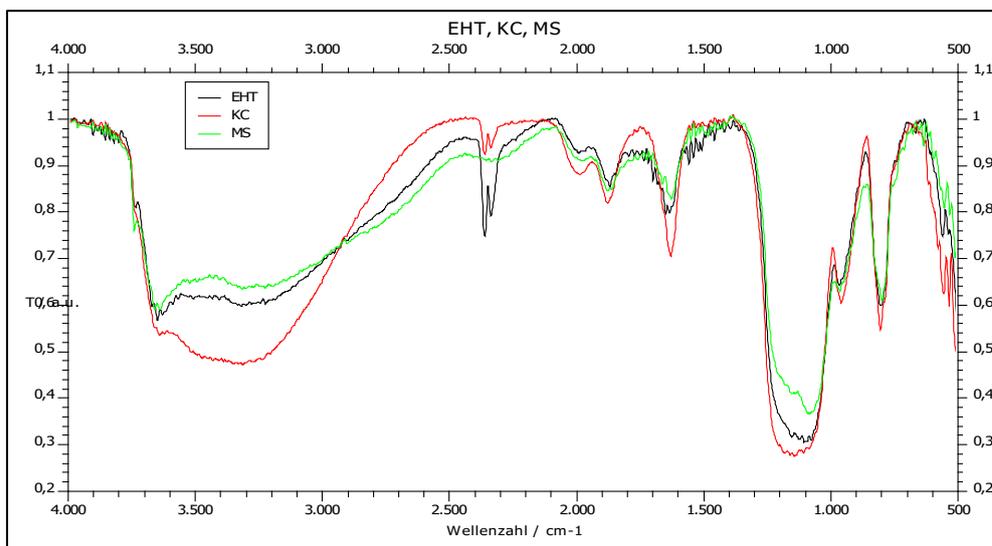


Рисунок 3.21 – ИК-спектр «Keucote», «Matrixcote», «EHT»

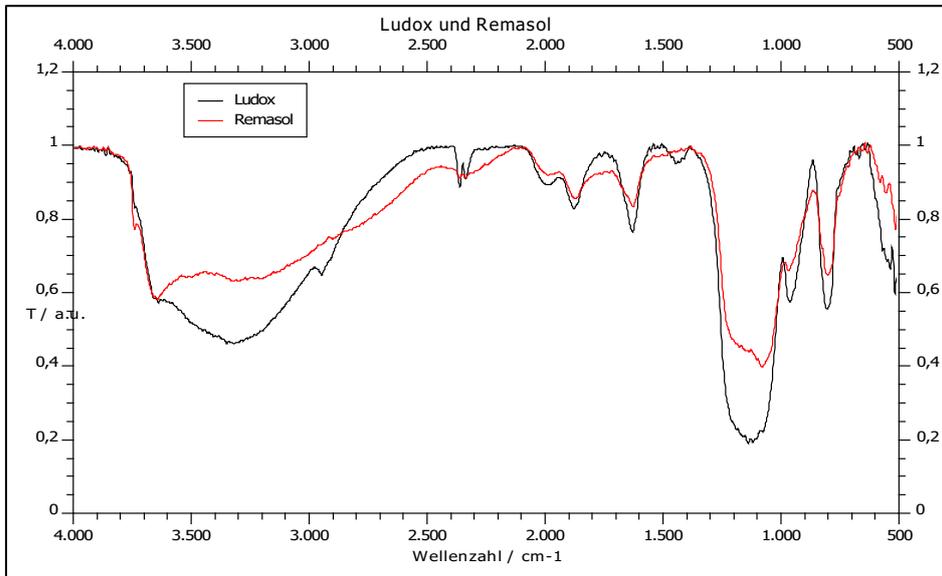


Рисунок 3.22 – ИК-спектр «Ludox SK», «Remasol LCSi»

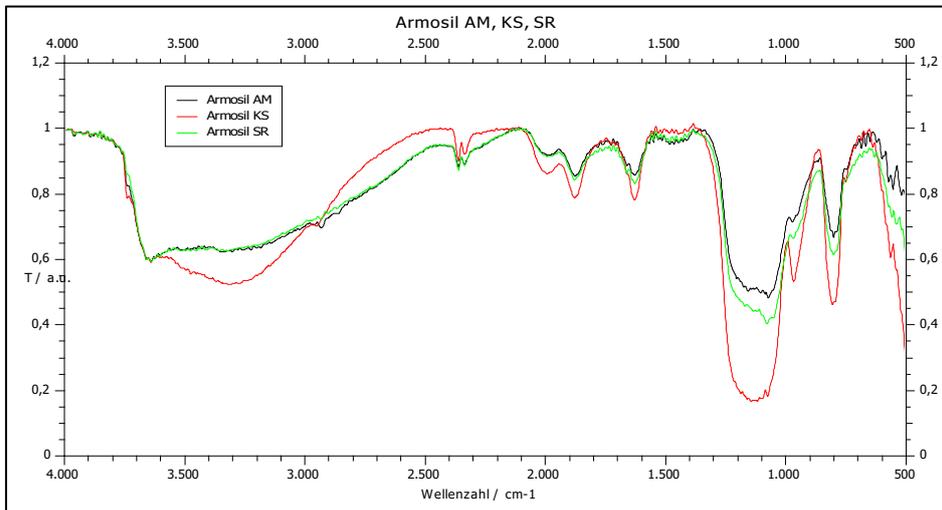


Рисунок 3.23 – ИК-спектр «Армосил KS», «Армосил AM», «Армосил SR»

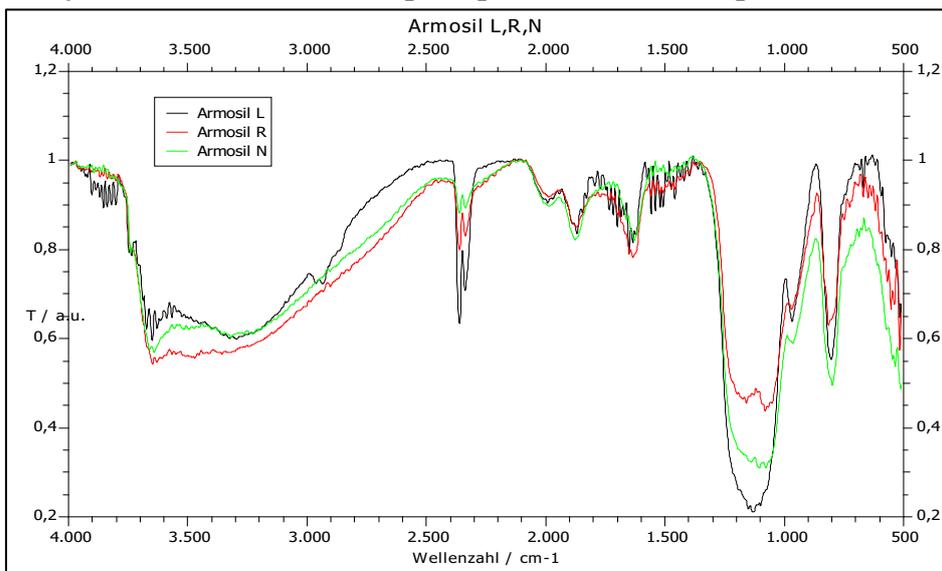


Рисунок 3.24 – ИК-спектр «Армосил Л», «Армосил Р», «Армосил Н»

Таблица 3.10 – Функциональные группы водно-коллоидных и этилсиликатного (ГЭТС) связующих (спектроскопия диффузионного отражения)

Функциональные группы	<i>Keycote</i>	<i>Matrixcote</i>	ЕНТ	Ludox SK	Remasol LCSi	Армосил KS	Армосил АМ	Армосил SR	Армосил Л	Армосил Р	Армосил Н
$\nu(\text{freie OH})$	3640	3640	3640	-	3640	3650	3650	3650	3620	3620	3620
$\nu(\text{OH})$	3590-3000	3390-3000	3390-3000	3600-3000	3400-3000	3575-3000	-	-	3520-3000	-	-
$\nu(\text{CHx})$	-	2990	2990	2950	-	-	2918, 2825	-	2970, 2920	-	-
$\nu(\text{CO}_2)$	2385, 2320	-	2385, 2320	2390, 2350	-	2380, 2320	2380, 2320	2380, 2320	2380, 2320	2380, 2320	2380, 2320
$\nu(\text{SiO})$	1999, 1892	1999, 1892	1999, 1890	1999, 1895	1999, 1895	1993, 1892	1990, 1890	1990, 1892	2000, 1880	2000, 1880	2000, 1880
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1610	1610	1610	1620	1620	1615	1615	1615	1610	1610	1610
$\delta(\text{CHx})$	-	-	-	1450	-	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{SiOSi})$	1280-1000	1280-1000	1280-1000	1270-1000	1270-1000	1290-1005	1220-1000	1220-1000	1250-1000	1250-1000	1250-1000
$\nu(\text{SiOH})$	950	950	950	980	980	970	980	975	975	975	975
$\delta(\text{Si-O-Si})$	800	800	800	800	800	800	800	800	805	805	805

Из приведенных данных в таблице 3.11 можно заключить, что в диапазоне  $3700 - 2800 \text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса свободных силанольных групп, которые адсорбировали воду. Пик при  $3650 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о колебаниях отдельных ОН-групп внутри пор. При пиках  $1240 - 1000 \text{ см}^{-1}$   $\nu$  (SiOSi),  $980 \text{ см}^{-1}$   $\nu$  (SiOH) и  $800 \delta$  (SiOSi) наблюдаются типичные валентные и деформационные колебания, характерные для диоксида кремния, что соотносится с результатами работ [17, 53, 54].

Сигналы полос поглощения при  $2825-2990$  и  $1450 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствует о присутствии алкильных групп. Данные полосы обусловлены валентными и деформационными колебаниями имеющихся  $\text{CH}_x$  – групп, что является следствием наличия органических веществ в таких марках связующих как «*Matrixcote*», «ЕНТ», «Ludox SK», «Армосил АМ», «Армосил Л», «ГЭТС». В связующих марок «*Keycote*», «Remasol LCSi», «Армосил KS», «Армосил SR», «Армосил Р», «Армосил Н» данным методом исследования органических веществ не обнаружено.

3.9 Термогравиметрический анализ частиц  $\text{SiO}_2$ , выделенных из связующих

Во время термической обработки ЛКФ происходит их нагрев до температур от  $950$  до  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . С целью определения температуры деградации полимеров и доли органических веществ, входящих в состав ВКС, проведен термогравиметрический анализ (ТГА).

Для проведения ТГА навеску образца, геля водно-коллоидного связующего, массой от  $15$  до  $35 \text{ г}$  помещали в специальный тигель, который устанавливали на высокоточные весы в камере электропечи. Эксперименты проводили в инертной среде, чтобы исключить окисление и другие нежелательные реакции. Результаты исследований представлены на рисунках 3.25-3.35 и в таблице 3.11. Черная линия на рисунках показывает изменение массы образца, красная – скорость потери массы.

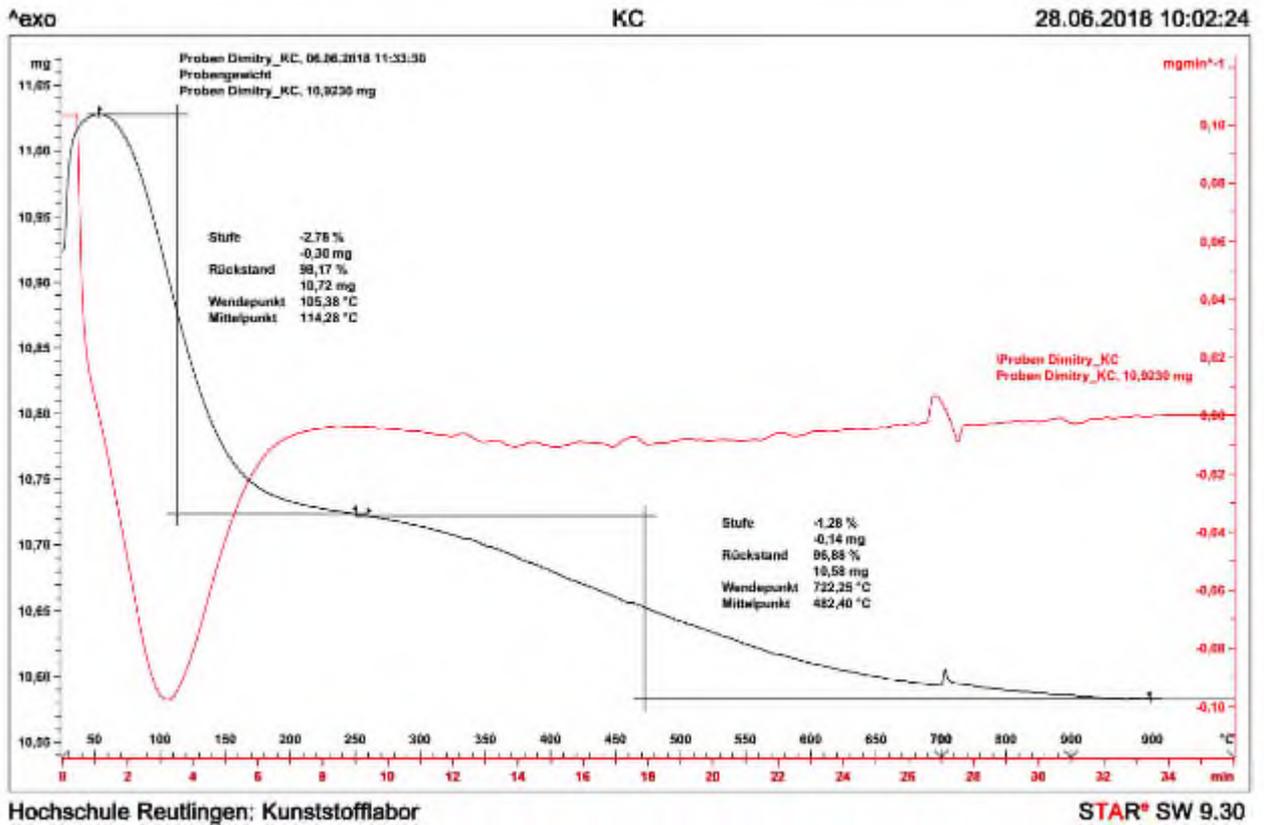


Рисунок 3.25 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «Кеусоте»

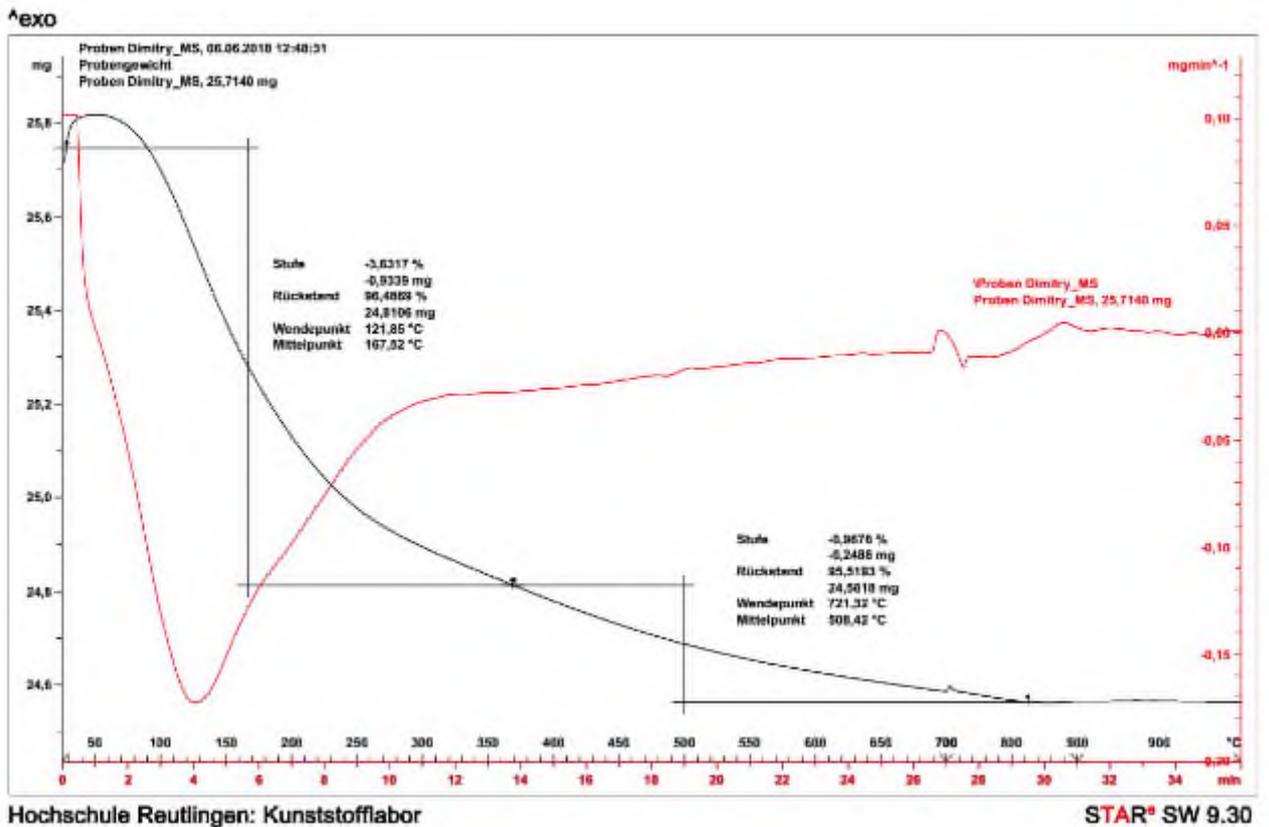
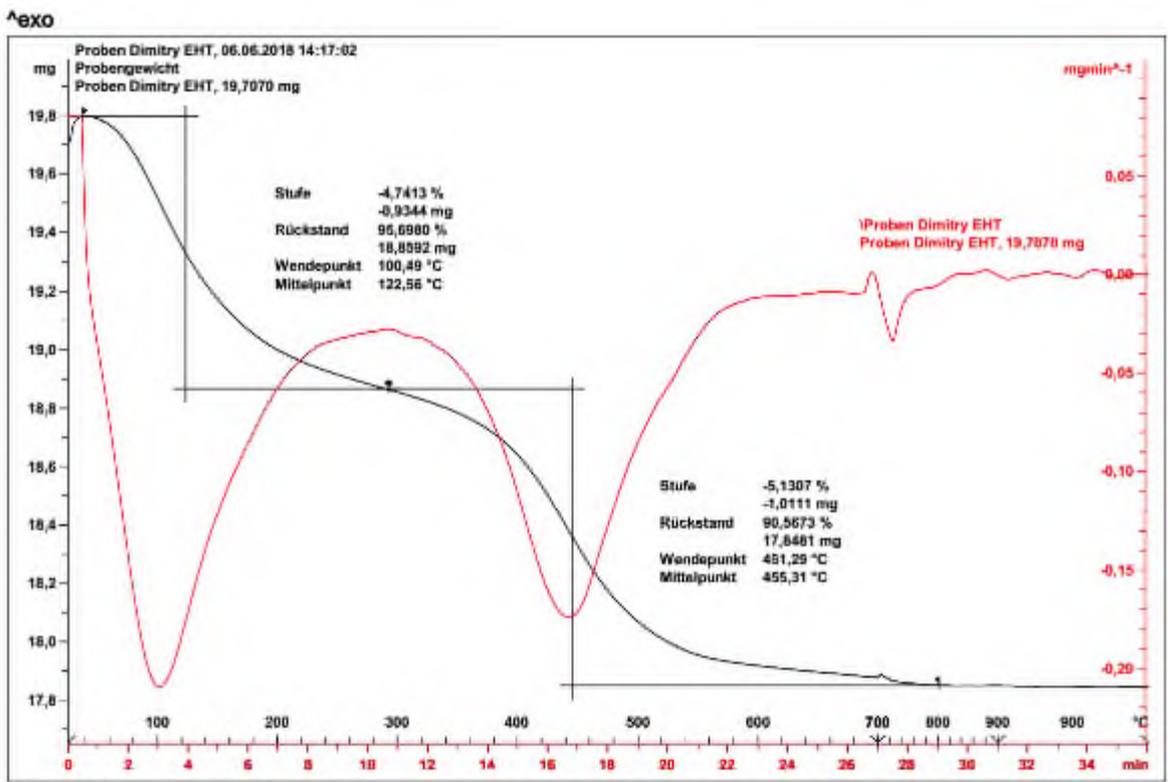


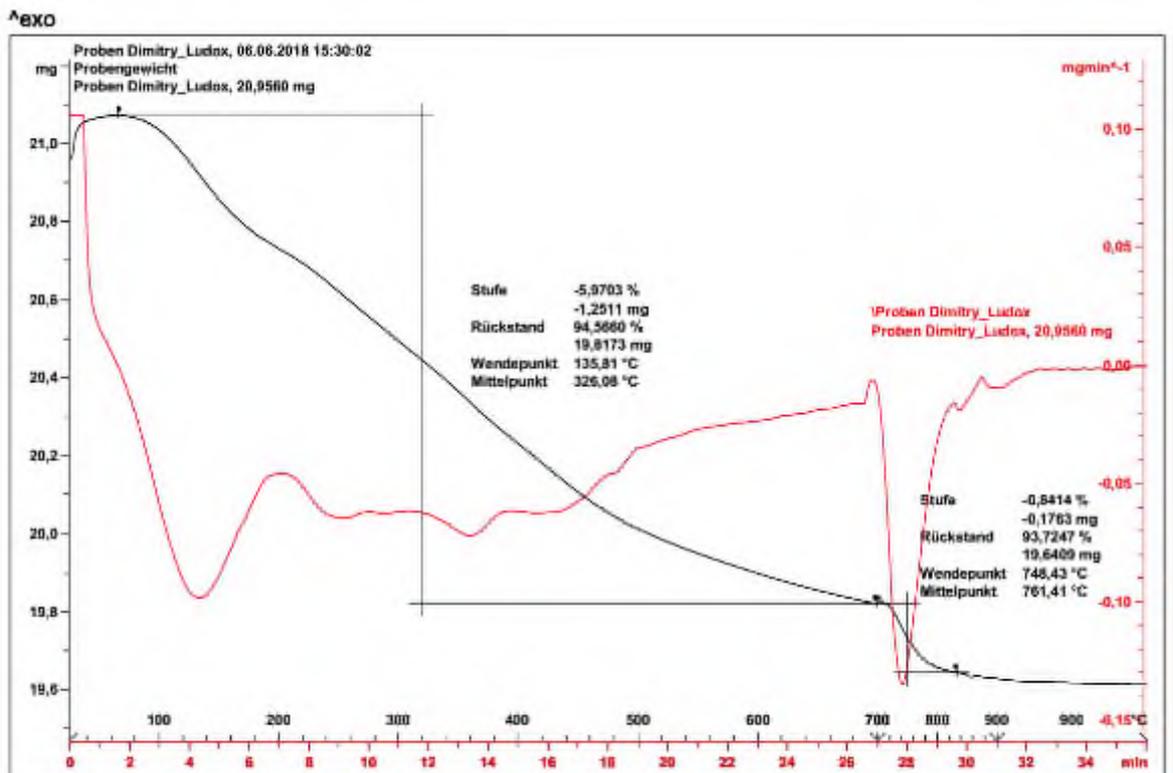
Рисунок 3.26 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «Matrixcote»



Hochschule Reutlingen: Kunststofflabor

STAR® SW 9.30

Рисунок 3.27 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «ЕНТ»



Hochschule Reutlingen: Kunststofflabor

STAR® SW 9.30

Рисунок 3.28 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «Ludox»

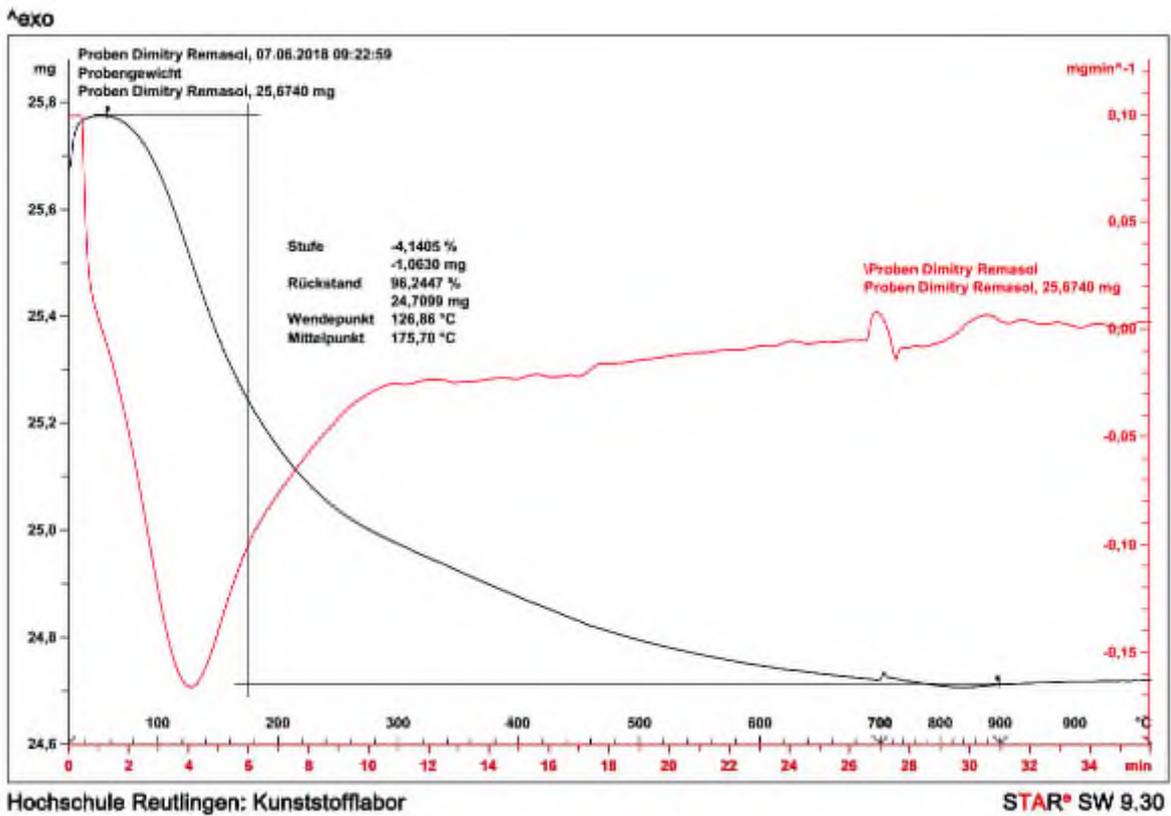


Рисунок 3.29 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «Remasol»

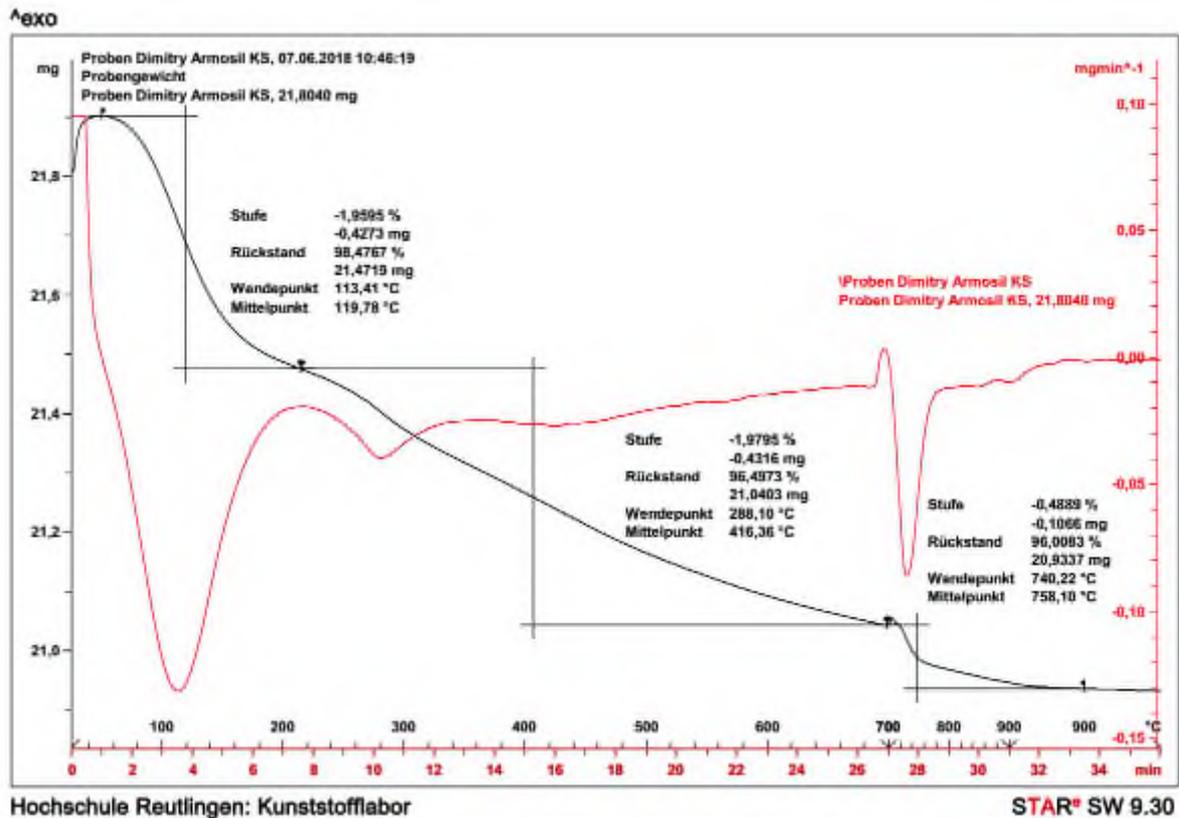


Рисунок 3.30 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «Армосил KS»

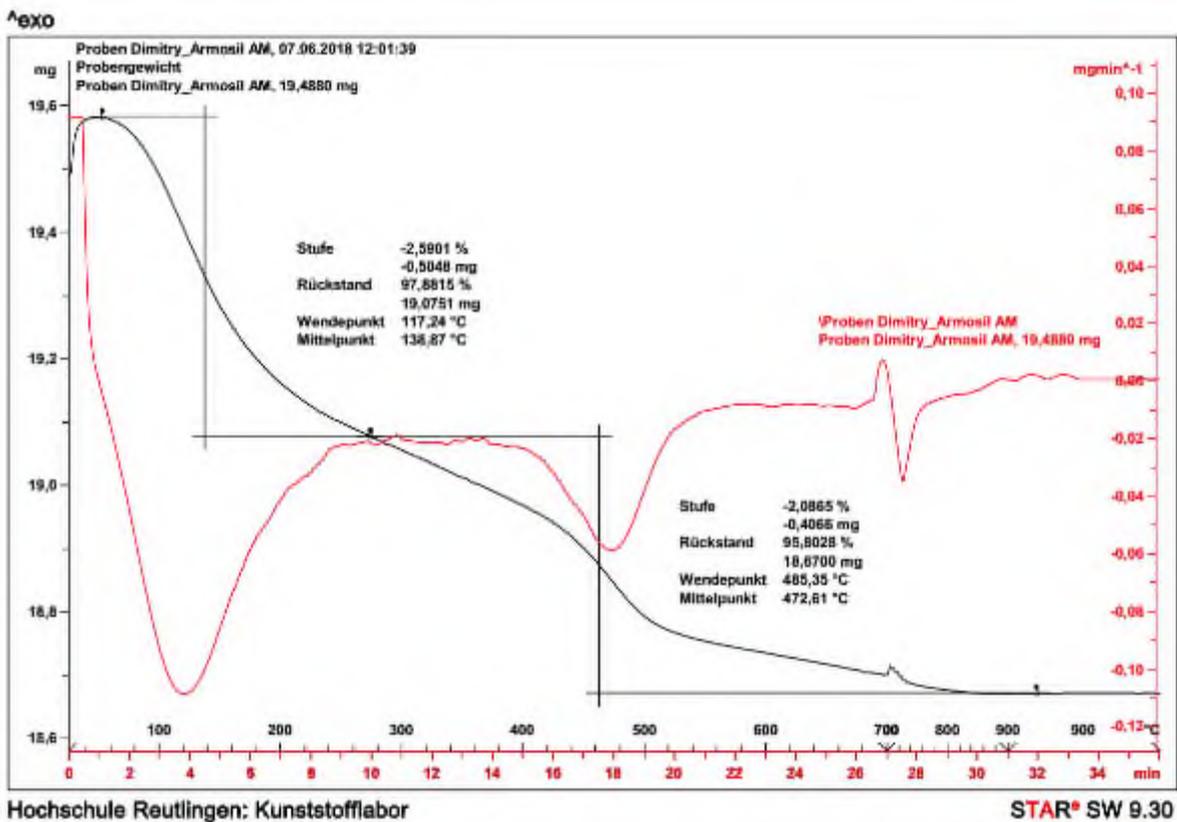


Рисунок 3.31 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «Армосил АМ»

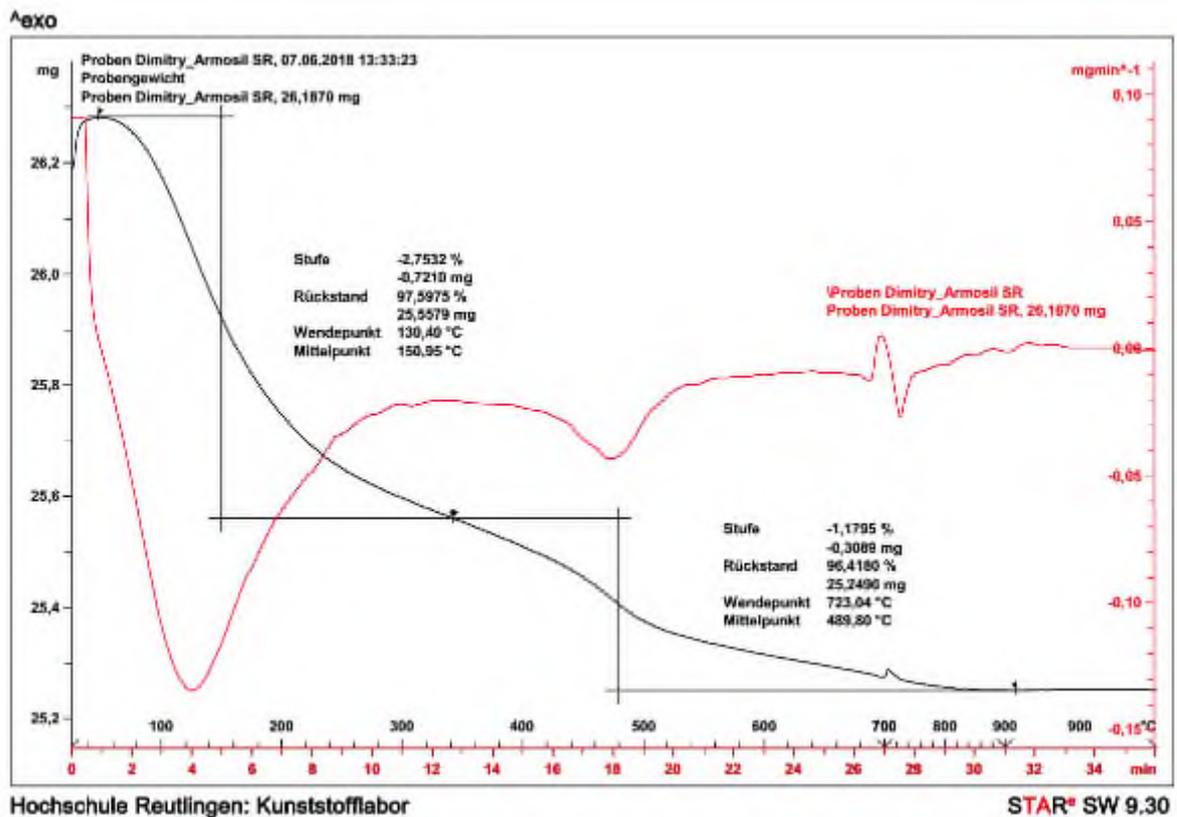


Рисунок 3.32 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «Армосил SR»

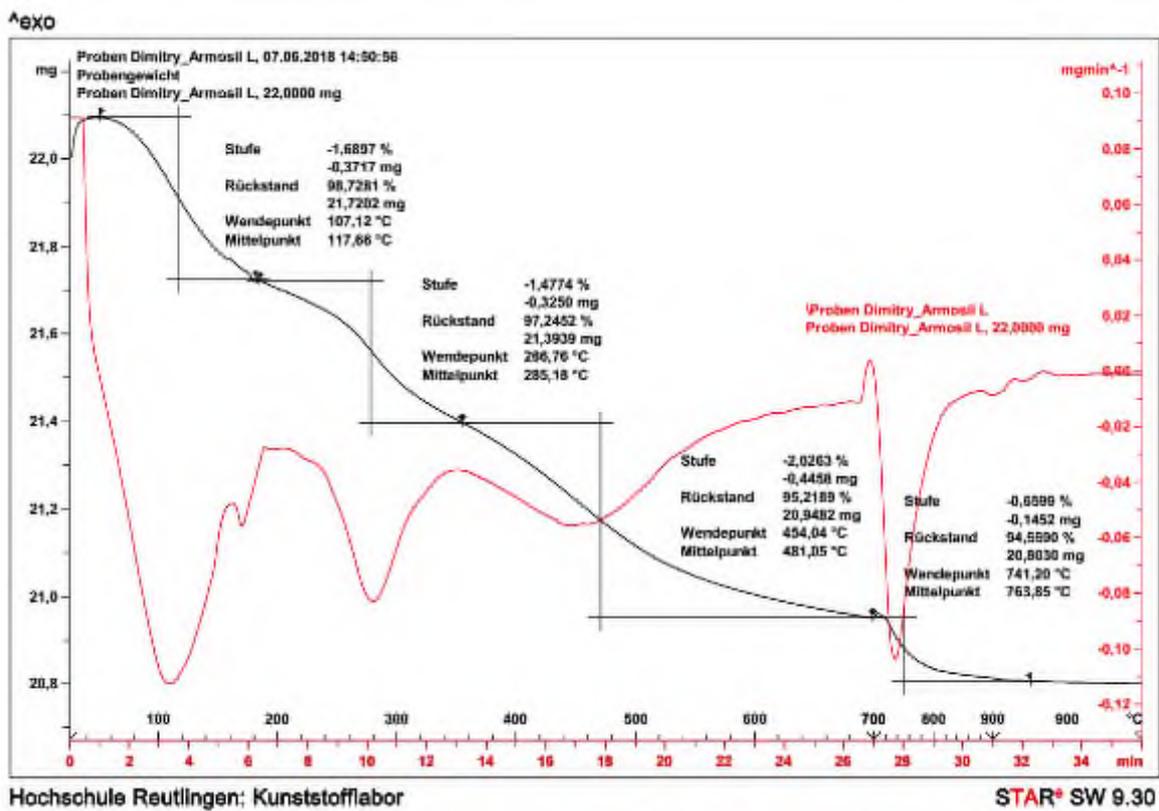


Рисунок 3.33 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «Армосил Л»

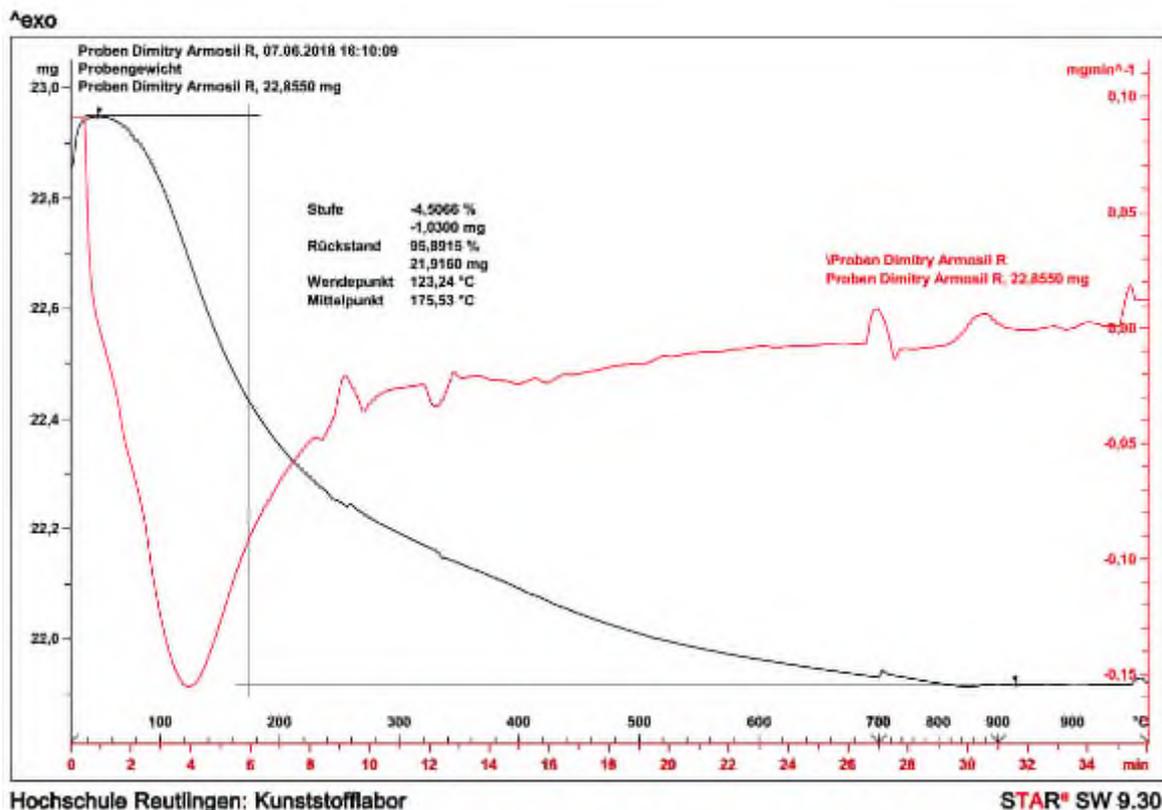


Рисунок 3.34 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «Армосил Р»

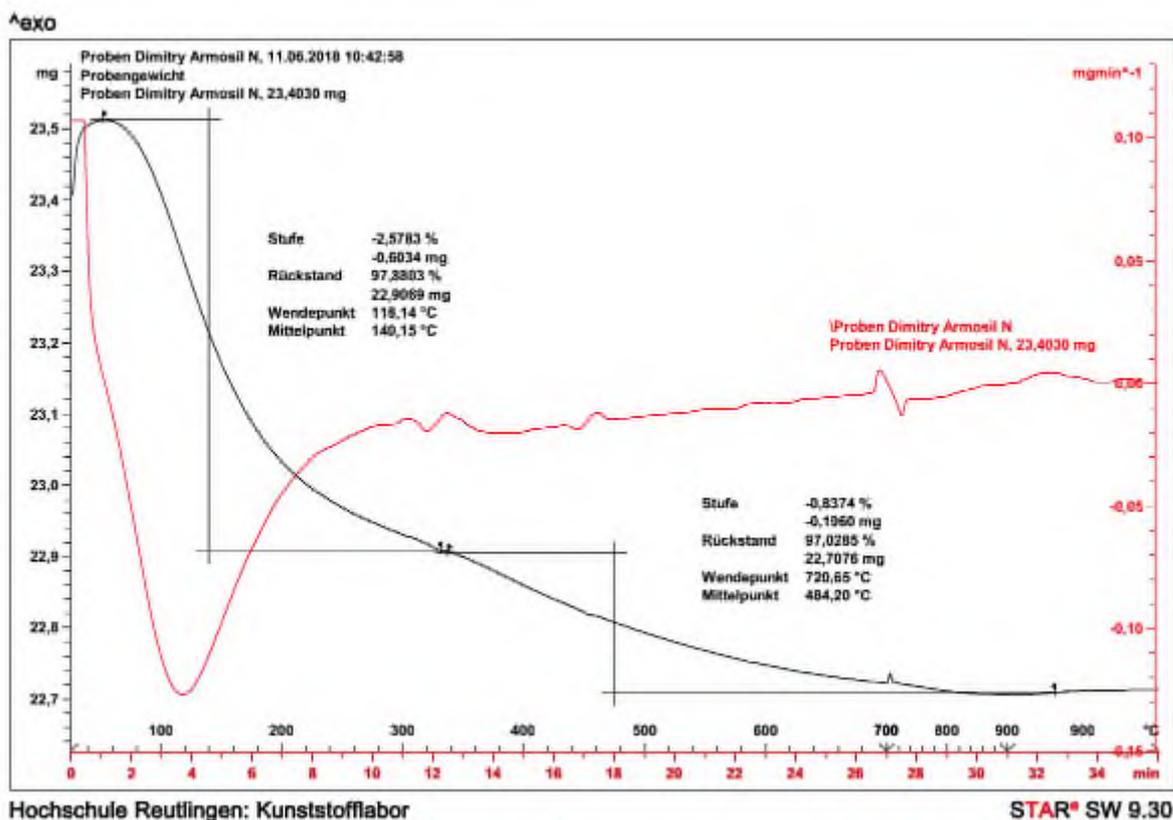


Рисунок 3.35 – Диаграмма ТГА водно-коллоидного связующего «Армосил Н»

По данным рисунков 3.25-3.35 построена сводная таблица 3.11 со значениями изменения массы образца, температуры и количества термических эффектов. Из анализа ТГА диаграмм рисунков 3.25-3.35 следует отметить, что скорости потери массы образцов весьма отличаются друг от друга. Так, например, образцы связующих Keucote, Matrixcote, Remasol, Армосил Р и Армосил Н имеют плавную скорость потери массы после 200 °С, что свидетельствует о схожей температуре выгорания органических веществ. Напротив, образцы связующих ЕНТ, Ludox, Армосил КS, Армосил АМ, Армосил SR и Армосил Л имеют разную скорость потери массы во всем температурном диапазоне. Соответственно такие связующие имеют в своем составе другие органические вещества (ПАВ, пеногасители, смачиватели и т.п.).

Таблица 3.11 – Результаты исследований ТГА связующих материалов на основе SiO<sub>2</sub>

Параметры/марки связующих	Потеря массы образца, %	Количество пиков	Средние температуры пиков, °С
Keucote	4,06	2	114,28 482,40
Matrixcote	4,59	2	167,52 508,42
ЕНТ	9,87	2	122,56 455,31
Ludox	6,81	2	326,08 761,41
Remasol	4,14	1	175,70
Армосил KS	4,42	3	119,78 416,36 758,10
Армосил AM	4,67	2	138,87 472,61
Армосил SR	3,93	2	150,95 489,80
Армосил Л	5,85	4	117,66 285,76 481,05 763,85
Армосил Р	4,50	1	175,53
Армосил Н	3,41	2	140,15 48420

Из рисунков 3.25-3.35 и таблицы 3.11 можно заключить, что исследуемые водно-коллоидные связующие при нагреве до 900 °С в инертной атмосфере теряют от 3,41 до 9,78% своей массы. Это связано с наличием свободной и связанной воды в гелях связующих, а также с наличием органических веществ, окончательное выгорание которых из связующих происходит при 500-600 °С.

Из анализа данных таблицы 3.11 можно заключить, что при температуре от 100 до 300 °С испаряется свободная и связанная вода. При температуре выше 300 °С происходит деструкция органических веществ.

### 3.10 Исследование рН и электропроводности связующих

Значение рН показывает количество свободных ионов водорода в растворе. По результатам литературного поиска установлено, что ВКС представляют из себя водные золи отрицательно заряженных частиц SiO<sub>2</sub>, однако золь не может состоять полностью из отрицательно заряженных частиц, для этого его стабилизируют ионами натрия в виде NaOH. В результате чего величины рН и электропроводности показывают насколько устойчивы водно-коллоидные связующие.

Определение рН и электропроводности проводили с помощью прибора WTW Multi 350i и электродов SenTix 41 (для измерения рН) и WTW TetraCon 325 (для измерения электропроводности). Результаты исследований представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – рН и электропроводность водно-коллоидных связующих

Марки связующих	рН	мкСм*см <sup>-1</sup>
Кислотные связующие		
Армосил KS	3,12	837
Армосил Л	3,12	784
Ludox SK	4,00	1431
Нейтральные связующие		
Keycote	6,74	1838
Щелочные связующие		
Matrixcote	10,49	3750
ЕНТ	10,36	3210
Remasol LCSi	10,10	4510
Армосил АМ	10,65	3970
Армосил SR	10-11	5940
Армосил Р	10,35	4340
Армосил Н	10,42	2670

Из таблицы 3.12 видно, что золи с кислотной средой имеют значения рН в диапазоне от 3,12 до 4,00, с нейтральной средой – 6,74, со щелочной средой – от 10,35 до 11, а электропроводность возрастает с увеличением значения рН. Значения рН необходимо учитывать при составлении рецептуры керамических суспензий, поскольку некоторые материалы могут приводить к изменению рН связующего и, как следствие, к их огеливанию.

### 3.11 Исследование вязкости связующих

Значение вязкости связующих необходимо для расчета рецептуры керамических суспензий и показывает какое количество наполнителя можно ввести в суспензию.

Определение вязкости жидкостей осуществляли капиллярным методом, который основан на законе Пуазейля и заключается в измерении времени протекания через капилляр жидкости известной массы под действием силы тяжести при определенном перепаде давлений.

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений. Результат записывают с точностью 0,01. Результаты исследований представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Вязкость водно-коллоидных связующих

Марки связующих	Вязкость, сСт
Keycote	8,67
Matrixcote	4,75
ЕНТ	3,38
Ludox SK	7,06
Remasol LCSi	2,83
Армосил KS	5,43
Армосил АМ	3,28
Армосил SR	4,04
Армосил Л	6,03
Армосил Р	3,08
Армосил Н	2,73

Из таблицы 3.13 видно, что вязкость ВКС находится в пределах от 2,73 до 8,67 сСт. Полученные результаты позволяют заключить, что связующие марок ЕНТ, Remasol LCSi, Армосил АМ, Армосил Р и Армосил Н из-за низкой вязкости могут быть использованы для приготовления суспензий с большим содержанием огнеупорных порошков.

### 3.12 Исследование смачиваемости модельных масс керамическими суспензиями

Восковая модель после извлечения из пресс-формы имеет на своей поверхности гидрофобный слой разделительной смазки, который необходимо удалить, для лучшей адгезии суспензии к модели. Как правило, это

гидрофобные соединения или смеси, препятствующие адгезии водных суспензий при нанесении на модель первого слоя керамики. Традиционным способом удаления гидрофобной разделительной смазки является протирка поверхности модели марлевым тампоном, смоченным этиловым спиртом. При этой процедуре всегда существует опасность разрушения восковой модели, особенно в зонах тонких элементов конструкции и углов детали. Некоторые малодоступные (внутренние) зоны модели при этом вообще могут оказаться не освобождёнными от смазки. В связи с этим, нами предложен более технологичный метод промывки модели в растворителе, например, окунанием и выдержкой некоторое время, с последующей сушкой блока при естественных условиях [18].

Количественной характеристикой смачивания является краевой угол смачивания ( $\theta$ ). В ходе исследования изучали влияние различных промывочных растворов на основе спирта (этиловый спирт), этаноламидов синтетических жирных кислот (ТМС) и насыщенных углеводородов (Trisol 60, Ranclene) на величину  $\theta$ . Определение смачиваемости модельной массы Blayson A7-FR/600 керамической суспензией выполняли с помощью автоматического тензиометра ВР-2 «KRUSS». В процессе измерения  $\theta$  проводили погружение в объём суспензии и извлечение образца восковой модели, что сопровождалось изменением веса образца из-за действия сил Архимеда и, дополнительно, от сил межфазного взаимодействия. При полном или абсолютном смачивании  $\theta$  равен нулю. В таблице 3.14 представлены результаты определения краевого угла смачивания восковых моделей после промывки различными растворителями.

Таблица 3.14 – 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 патентами РФ №2614944, №2696614, в которых в качестве промывочных растворов предложены спиртовые растворы и синтетические моющие средства «Деталан» и «Металин».

### 3.13 Исследование агрегативной устойчивости керамических суспензий

В работе исследовали параметры, влияющие на агрегативную устойчивость керамических суспензий, характеризуемую величиной дзета-потенциала. Дзета-потенциал является мерой величины электростатического заряда притяжения или отталкивания между частицами, и является одним из основных параметров, который влияет на стабильность дисперсных систем [103].

Значение дзета-потенциала определяет степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной системы, а также устойчивость керамических суспензий (длительность сохранения дисперсных характеристик с течением времени). В дисперсных системах на поверхности частиц (на границе раздела частица-дисперсионная среда) возникает двойной электрический слой (ДЭС). Он представляет собой слой ионов, образующийся на поверхности частицы в результате адсорбции ионов из раствора или диссоциации поверхностных соединений. Поверхность частицы приобретает

слой ионов определенного знака, равномерно распределенный по поверхности и создающий на ней поверхностный заряд. Эти ионы называют потенциалопределяющими (ПОИ). К поверхности частицы из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака, их называют противотоками (ПИ). Таким образом, двойной электрический слой состоит из потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов, расположенных в дисперсионной среде. При движении частицы ДЭС разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга называется плоскостью скольжения. Плоскость скольжения лежит на границе между диффузными и адсорбционными слоями, либо в диффузном слое вблизи этой границы. Потенциал на плоскости скольжения называют электрокинетическим или дзета-потенциалом, т.е. дзета-потенциал - это разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу [22].

В таблице 3.15 приведены значения объемного распределения частиц и дзета-потенциал отечественных и импортных ВКС.

Таблица 3.15 – Объёмное распределение частиц и дзета-потенциал водно-коллоидных связующих

Марки связующих	Объёмное распределение частиц по размерам		Z-потенциал, мВ
	Ø, нм	%	
Keucote	921,5	48,4	-37,4
	189,6	45,1	
	3,2	6,5	
Matrixcote	205,3	60,9	-49
	51,0	20,0	
	4,4	19,1	
ЕНТ	276,7	93,5	-65,3
	68,0	6,5	
Ludox SK	1808,0	78,0	-19,5
	277,8	22,0	
Remasol LCSi	72,3	55,9	-37,0
	236,3	23,5	
	5,9	20,6	
Армосил KS	289,0	58,7	-30,4
	1692,0	22,2	
	75,4	13,5	
Армосил AM	219,5	51,2	-71,6
	1313,0	33,5	
	69,4	15,2	

Марки связующих	Объёмное распределение частиц по размерам		Z-потенциал, мВ
	Ø, нм	%	
Армосил SR	565,6	51,8	-36,5
	136,4	37,2	
	7,2	5,7	
Армосил Л	1105,0	62,3	-22,7
	150,0	31,2	
	6,0	6,5	
Армосил Р	191,9	48,6	-43,8
	1403,0	27,7	
	65,0	23,7	
Армосил Н	252,3	54,8	-56,7
	55,3	31,7	
	7,8	13,6	

Значение дзета-потенциала равное 30 мВ (положительное или отрицательное) можно рассматривать как характерное значение, для условного разделения низко-заряженных поверхностей ( $0 \pm 30$  мВ) и высоко-заряженных поверхностей ( $> \pm 30$  мВ) [103]. Чем больше электрокинетический потенциал, тем устойчивее коллоидная система.

Из анализа итоговой таблицы 3.16 следует, что водно-коллоидные связующие марок Keycote, Matrixcote, ЕНТ, Remasol LCSi, Армосил KS, Армосил AM, Армосил SR, Армосил Р и Армосил Н обладают величиной дзета - потенциала от -30,4 до -71,6 мВ, что указывает на высокую стабильность систем. Связующие марок Ludox SK и Армосил Л имеют значения дзета-потенциала -19,5 и -22,7 соответственно. Такие связующие склонны к коагуляции или флокуляции.

Для оценки влияния характеристик ВКС на агрегативную устойчивость керамических суспензий нами выполнен корреляционный анализ. В таблице 3.17 сведены характеристики коммерческих связующих. В первых четырёх столбцах представлено наличие (1) или отсутствие (0) функциональных групп ОН, СНх, СО<sub>2</sub> на поверхности частиц SiO<sub>2</sub>, выделенных из ВКС, в 5 - 12 столбцах представлены технологические параметры ВКС.

Таблица 3.16 – Основные параметры некоторых коммерческих ВКС на основе кремнезольей

	$\nu(\text{OH}_{\text{своб}}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{CHx}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{CO}_2), \text{см}^{-1}$	pH	SiO <sub>2</sub> , %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Эл-ть, мкСм*см <sup>-1</sup>	Вязкость, сСт	$\Phi_{\text{ср}}, \text{нм}$	Потеря массы, % <sub>масс</sub>	Дзета-потенциал, мВ
№ п.п.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Keycote	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
ЭНТ	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 AM	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

Таблица 3.17– Значение коэффициентов  $t_{набл}$

	$\nu(\text{freie OH}), \text{см-1}$	$\nu(\text{OH}), \text{см-1}$	$\nu(\text{CHx}), \text{см-1}$	$\nu(\text{CO}_2), \text{см-1}$	pH	SiO <sub>2</sub> , %	Пл-ть, г/см <sup>3</sup>	Эл-ть, мкСм*см-1	Вязкость, сСт	Øср, нм	Потеря массы, %масс	Дзета-потенциал, мВ
$\nu(\text{freie OH}), \text{см-1}$	1											
$\nu(\text{OH}), \text{см-1}$	-2,28	1										
$\nu(\text{CHx}), \text{см-1}$	-3,54	3,09	1									
$\nu(\text{CO}_2), \text{см-1}$	-1,37	-3,67	-0,38	1								
pH	5,40	-6,84	-1,43	-3,59	1							
SiO <sub>2</sub> , %	4,73	-2,73	-0,43	0,25	7,79	1						
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,60	-2,87	-1,07	0,55	7,01	427,40	1					
Эл-ть, мкСм*см-1	3,17	-7,67	-2,16	-3,30	32,12	10,324	10,22	1				
Вязкость, сСт	-4,42	7,40	1,07	2,09	-13,04	-3,64	-3,30	-9,74	1			
Øср, нм	-25,28	1,08	7,27	4,26	-5,26	-4,02	-3,49	-3,53	4,14	1		
Потеря массы, %масс	-3,04	4,67	10,07	1,89	-1,28	2,03	1,76	-2,03	0,39	4,63	1	
Дзета-потенциал, мВ	-5,29	5,06	-1,54	0,07	-15,48	-3,67	-2,94	-4,84	8,65	1,71	-1,19	1

Значения коэффициента  $t_{кр} = 2,22$

Из данных корреляционного анализа следует, что абсолютная величина дзета-потенциала, отражающая устойчивость коллоидной системы, возрастает с уменьшением величины рН, повышением вязкости системы и химически связанных функциональных групп  $\text{OH}^-$  в указанных диапазонах. Средний размер частиц  $\text{SiO}_2$  снижается при увеличении абсорбированных функциональных групп  $\text{OH}^-$ , величины рН, концентрации  $\text{SiO}_2$ , плотности и электропроводности системы, а также при уменьшении количества функциональных групп  $\text{CH}_x$ ,  $\text{CO}_2$  и вязкости. Полученные зависимости позволили разработать составы ВКС на основе кремнезелей с определенным значением рН, определенной вязкостью, плотностью и размерами мицелл  $\text{SiO}_2$ , которые защищены патентами РФ 2670115, №2670116 [19, 20].

### 3.14 Исследование процессов деструкции модельной массы

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 исчерпание 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 среде аргона, поэтому исследования проведены попарно – в атмосфере воздуха и аргона. Пунктиром представлены данные для анализа в аргоне, сплошной линией – в окислительной среде (рисунок 3.34).

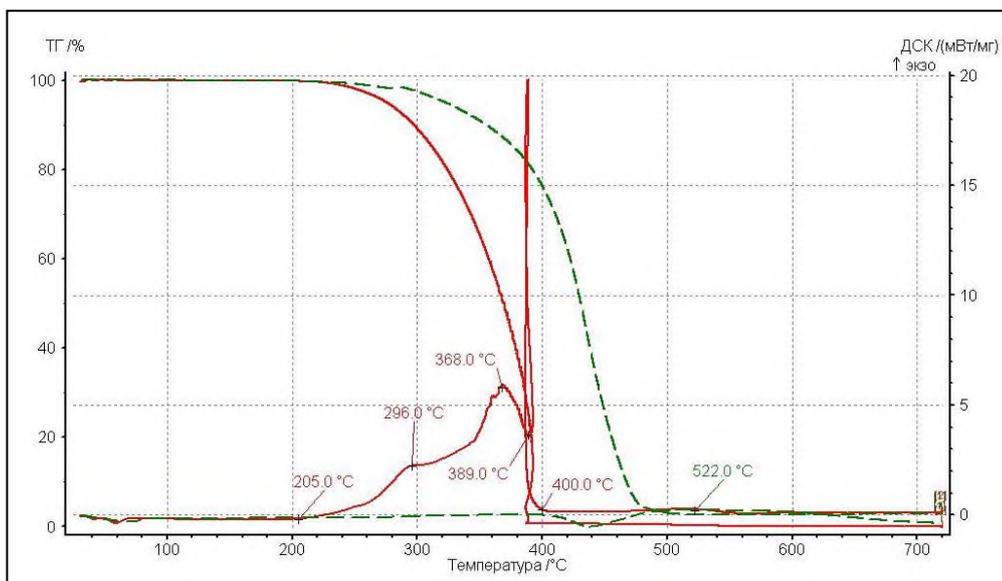


Рисунок 3.34 – Диаграмма ДТА и ТГА исследований образца модельной массы Vlayson A7-FR/60 в атмосфере воздуха (сплошная линия) и аргона (пунктирная линия)

Установлено, что наибольшая потеря массы образца происходит в области температур 205-400 °С на фоне развития экзотермических эффектов окисления при  $T=296^{\circ}\text{C}$  и  $T=368^{\circ}\text{C}$ . Самовоспламенение модельной массы в атмосфере воздуха с максимальным экзо-эффектом наблюдается при  $T=389^{\circ}\text{C}$ . Процесс выжигания модельной массы фактически заканчивается при  $T=400^{\circ}\text{C}$ , в то время как в отсутствие окислителя деструкция начинается при  $T=405^{\circ}\text{C}$  и заканчивается при  $T=522^{\circ}\text{C}$ . 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  $\geq 750^{\circ}\text{C}$  с отводом продуктов окисления и тепла реакции.

## Глава 4. Исследования механических и физико-химических свойств литейных керамик

В четвертой главе представлены результаты исследования механических и физико-химических свойств 20 типов литейной керамики (ЛК) на основе ВКС относительно ГЭТС. Выявлены корреляции между составом керамических композиций и их технологическими свойствами. Различные комбинации связующих, наполнителей, обсыпочных материалов позволяют получить ЛК с широким набором эксплуатационных свойств, на базе которых возможна оптимизация и выбор состава керамики с требуемыми технологическими характеристиками.

### 4.1 Составы образцов литейных керамик

Для исследований свойств и определения технологических характеристик ЛК, по результатам литературного анализа работ [2-7, 18-20, 33-35, 41, 44, 47, 79, 87, 99], были составлены различные керамические композиции на основе ВКС. В таблице 4.1 приведены варианты композиций ЛК.

Таблица 4.1 – Составы литейных керамик

Тип ЛК	Связующие материалы	Огнеупорные материалы
1.	Keycote, Matrix Sol 30	Alodur WRG IC SF, Alodur ZWSK 90, 60, 30
2.	Keycote, Matrix Sol 30	Alodur WRG IC SF, RancoSil 4#, Alodur ZWSK 90, Ranco Sil «B»
3.	Keycote, ЕНТ	Alodur WRG IC SF, Alodur ZWSK 90, 60, 30
4.	Keycote, Matrix Sol 30	Электрокорунд F1200, F 500, F100, F54, F40
5.	Keycote, ЕНТ	Электрокорунд F1200, F 500, F100, F54, F40
6.	Keycote, Matrix Sol 30	RancoSil 4#, Ranco Sil «A», Ranco Sil «B»
7.	Keycote, Matrix Sol 30	КДСП, электрокорунд F100, F54, F40
8.	Keycote, ЕНТ	КДСП, электрокорунд F1200, F 500, F100, F54, F40
9.	Keycote, ЕНТ	A – S low soda, Alodur WRG IC SF, SCB 70 # 650, Alodur ZWSK 30
10.	Keycote, ЕНТ	Casfill 90, Alodur WRG IC SF, SCB 70 # 650, Alodur ZWSK 30
11.	VP Disp W 640 XC2, ЕНТ	Alodur WRG IC SF, Alodur ZWSK 90, 60, 30
12.	VP Disp W 640 XC2, ЕНТ	Электрокорунд F1200, F 500, F100, F54, F40
13.	VP Disp W 640 XC2, ЕНТ	КДСП, электрокорунд F1200, F 500, F100, F54, F40
14.	VP Disp W 640 XC2, ЕНТ	A – S low soda, Alodur WRG IC SF, SCB 70 # 650, Alodur ZWSK 30

Тип ЛК	Связующие материалы	Огнеупорные материалы
15.	VP Disp W 640 XC2, ЕНТ	Casfill 90, Alodur WRG IC SF, SCB 70 # 650, Alodur ZWSK 30
16.	Keycote, Matrix Sol 30	A-Slowsoda, Ranco Sil 4#, SCB 70 # 650, Ranco Sil «B»
17.	Keycote, Matrix Sol 30	Casfill 90, Ranco Sil 4#, SCB 70 # 650, Ranco Sil «B»
18.	Keycote, Matrix Sol 30	A – S low soda, Alodur WRG IC SF, SCB 70 # 650, Alodur ZWSK 30
19.	Keycote, Matrix Sol 30	Casfill 90, Alodur WRG IC SF, SCB 70 # 650, Alodur ZWSK 30
20.	Keycote, Matrix Sol 30	Casfill 90, SCB 70 # 650, Mullite Ball 1,0 – 0,2, Mullite Ball 1,4 – 0,6

Указанные составы были исследованы на соответствие оптимальным характеристикам ЛК [104] для получения прецизионных отливок высокого качества (см. разделы 4.2-4.7).

#### 4.2 Исследование механической прочности литейной керамики

Прочность литейных керамик является важным параметром, который зависит от связующего материала, состава огнеупорной суспензии, общего количества слоёв, времени и параметров сушки и режима прокаливания.

Требования к прочности ЛКФ, изменяются в процессе изготовления отливки. На стадии изготовления, прокаливания и заполнения металлом необходимо иметь достаточно высокую прочность ЛКФ. В то же время, для облегчения процесса удаления ЛКФ с поверхности отливки, ее прочность должна быть минимальной. Определение прочности литейной керамики производится на образцах-свидетелях, которые подвергаются статическому изгибу по методу трехточечного нагружения. Результаты прочности литейной керамики на основе ВКС относительно ГЭТС приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты прочности литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС

Тип ЛК	Прочность литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС ( $\sigma_{изг}$ )	
	До прокаливания	После прокаливания
1	0,895802	2,283503
2	1,469265	0,895017
3	2,228261	5,524915
4	2,391304	4,808902

Тип ЛК	Прочность литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС ( $\sigma_{изг}$ )	
	До прокаливания	После прокаливания
5	1,208771	4,044509
6	1,611694	0,919207
7	0,957646	1,020803
8	1,519865	4,470247
9	2,100825	4,961297
10	1,793478	4,755685
11	1,96027	5,137881
12	1,699775	4,518626
13	1,581709	4,898403
14	1,877811	4,397678
15	1,787856	4,465409
16	1,754123	0,764393
17	1,628561	0,875665
18	0,867691	1,843251
19	0,948276	2,022254
20	1,634183	2,595549

По результатам испытаний прочность образцов ЛК до прокаливания составляет от 0,86 до 2,39, после прокаливания – от 0,76 до 5,13 относительно ГЭТС, что свидетельствует о возможности регулирования прочностных характеристик ЛК в широких диапазонах за счет подбора связующих и огнеупорных материалов. Установлено, что наибольшей прочностью обладают образцы ЛК имеющие в своем составе связующее марки «ЕНТ» и корундовые огнеупорные материалы. Напротив, образцы, имеющие в своем составе кварцевые огнеупорные материалы, показали низкую прочность.

#### 4.3 Исследование огнеупорности литейной керамики

При заливке расплавленного металла ЛКФ должна выдерживать длительное воздействие высокой температуры, не размягчаясь и не деформируясь – это свойство называется огнеупорностью. Огнеупорность ЛК должна быть на 100-200 °С выше температуры расплава металла, которая составляет примерно 1550-1600 °С. Следовательно огнеупорность литейной керамики должна быть выше 1700 °С.

Результаты исследований показали, что все образцы ЛК, независимо от связующих и огнеупорных материалов, имеют огнеупорность выше 1700 °С, что удовлетворяет требованиям ЛКФ.

#### 4.4 Исследование открытой пористости и кажущейся плотности литейной керамики

Одними из технологических характеристик ЛК являются открытая пористость и кажущаяся плотность. Значения открытой пористости и кажущейся плотности необходимы для оценки газопроницаемости ЛКФ во время кристаллизации сплава. Открытая пористость определялась по ГОСТ 2409 – 95. «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». Данные по открытой пористости литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты определения открытой пористости и кажущейся плотности литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС

Тип ЛК	Кажущаяся плотность литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС	Открытая пористость литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС
1	1,134454	0,888889
2	0,693277	0,830247
3	1,193277	0,728395
4	1,168067	0,842593
5	1,084034	0,861111
6	0,693277	0,845679
7	0,987395	1,08642
8	1,12605	0,839506
9	1,151261	0,777778
10	1,163866	0,746914
11	1,184874	0,728395
12	1,12605	0,839506
13	1,142857	0,783951
14	1,172269	0,759259
15	1,163866	0,759259
16	0,714286	0,82716
17	0,710084	0,820988
18	1,105042	0,87963
19	1,105042	0,907407
20	0,991597	0,716049

Из анализа таблицы 4.3 следует, что литейные керамики типов 3, 9,10,11,13,14,15 и 20 обладают наименьшими значениями открытой пористости. Литейные керамики данных типов могут препятствовать газоотводу при кристаллизации отливки, а также могут разрушиться при выполнении операции удаления восковых моделей в бойлерклаве.

#### 4.5 Исследование линейного КЛТР и усадки литейной керамики

При использовании ЛКФ важное значение имеет коэффициент линейного термического расширения (КЛТР). Сущность метода измерения КЛТР состоит в измерении удлинения образца с помощью высокотемпературного дилатометра при нагревании его от комнатной температуры до максимально возможных температур.

Значение среднего температурного коэффициента линейного расширения  $\alpha$  (Т) рассчитывали в заданном интервале температур по выражению 4.1:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 * \Delta T} \quad 4.1$$

где  $\frac{\Delta L}{L_0}$  - относительное удлинение образца в границах интервала температур;  $L_0$ - длина образца при комнатной температуре, мм;  $\Delta T = t_n - t_k$ ;  $t_n$ - заданная температура, °С;  $t_k$ -комнатная температура, °С.

Некоторые из исследованных материалов не обладали необходимой прочностью и разрушились при измерении. Результаты определения КЛТР литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты определения термического расширения литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС

Тип ЛК	Нагрев		Охлаждение	
	Интервал температур, °С	КТР литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС	Интервал температур, °С	КТР литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС
1	200-1100	1,16845329	1340-200	1,03209459
3	200-970	1,16079632	1330-200	1,51013514

4	200-960	1,10872894	1400-200	1,19932432
5	300-730	1,15007657	1340-300	1,51858108
7	200-900	0,95712098	1400-200	1,11655405
16	200-900	0,31087289	1400-200	1,15709459
8	200-740	1,17304747	1360-200	1,48310811
12	200-740	1,20826953	1340-200	1,53716216
11	200-964	1,22205207	1340-200	1,52027027
20	300-760	0,80245023	1400-300	1,06081081

Результаты определения усадки и разности относительных расширений ЛК на основе ВКС относительно ГЭТС при нагреве и охлаждении представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты определения усадки и разности относительных расширений литейной керамики на основе ВКС относительно ГЭТС

Тип керамики	Усадка литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС	Разность относительных расширений литейных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС при нагреве и охлаждении
1	1,339920949	0,1388
2	0,581027668	-0,0574
3	0,909090909	0,3296
4	1,019762846	0,2417
5	0,699604743	0,2836
6	0,849802372	-0,0692
7	0,505928854	0,0063
8	0,43083004	0,2951
9	0,636363636	0,2861
10	0,5256917	0,2962
11	0,956521739	0,3177
12	1,031620553	0,2819
13	0,545454545	0,3317
14	0,577075099	0,252
15	0,498023715	0,2678
16	0,636363636	-0,099
17	0,565217391	-0,0753
18	0,494071146	0,0976
19	0,644268775	0,1074
20	0,743083004	0,0961

По результатам измерения установлено, что КЛТР керамик на основе ВКС относительно ГЭТС при нагреве находится в диапазоне от 0,31 до 1,17

в зависимости от состава связующих и огнеупорных материалов. Усадка ЛК на основе ВКС относительно ГЭТС после прокаливания составляет от 0,43 до 1,33, что необходимо учитывать при проектировании пресс-форм для восковых моделей.

#### 4.6 Исследование термического поведения литейных керамик при прокаливании

Для выявления процессов, происходящих в литейной керамике при прокаливании, выполнили исследование всех композиций, представленных в таблице 4.1, методом дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА). Данные методы позволяют получить представление о поведении исследуемых материалов в широком диапазоне температур. Исследованию подверглись образцы ЛК после удаления модельного воска, т.е. в составе ЛК присутствовали органические примеси углеводородных парафинов, растительных восков, природных и синтетических смол, мелкодисперсного винилового сополимера, полимерные добавки, волокнистые добавки, другие запатентованные добавки, пеногаситель, органический индикатор сушки форм.

На рисунках 4.1-4.7 представлены результаты ДТА и ТГА исследований для образцов ЛК на основе электрокорунда, диоксида кремния, муллита и их комбинаций.

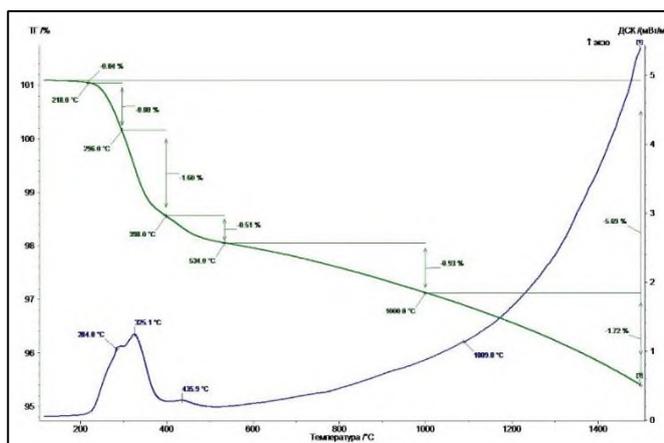


Рисунок 4.1 Диаграммы ДТА и ТГА исследований образца керамики на основе электрокорунда

По данным рисунка 4.1 можно заключить, что потеря массы керамического образца на основе электрокорунда при прокаливании до 1600 °С составила 5,69%. Экзотермические пики отмечены при  $T = 284,0, 325,1, 435,9$  и  $1009,0$  °С. Экзотермические эффекты до 435,9 °С связаны с разложением и горением органических остатков, входящих в состав восковых моделей и ВКС. После 435,9 °С протекают химические реакции, связанные со спеканием огнеупорных порошков.

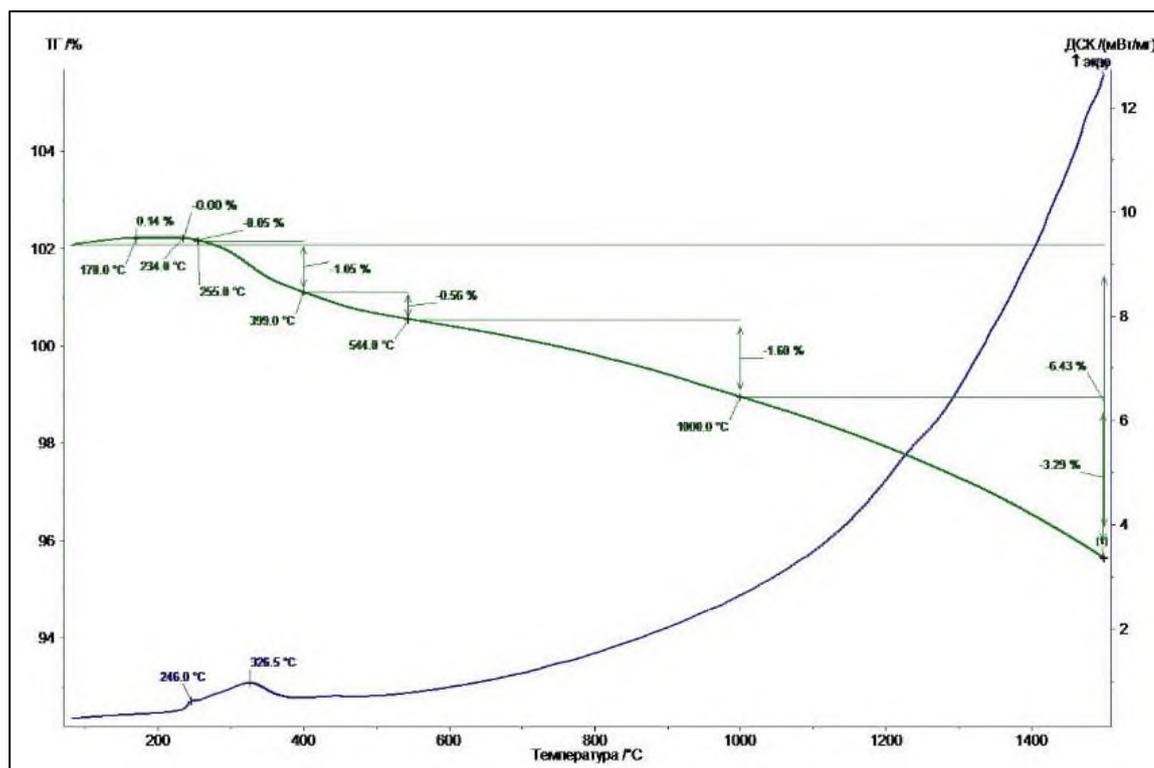


Рисунок 4.2 Диаграммы ДТА и ТГА исследований образца керамики на основе диоксида кремния

Из рисунка 4.2 следует, что потеря массы керамического образца на основе диоксида кремния при прокаливании до 1600 °С составила 6,43%. Экзотермические пики отмечены при  $T = 246,0$  и  $326,5$  °С. Экзотермические эффекты до 326,5 °С связаны с разложением и горением органических остатков, входящих в состав восковых моделей и ВКС. После 326,5 °С протекают химические реакции, связанные со спеканием огнеупорных порошков.

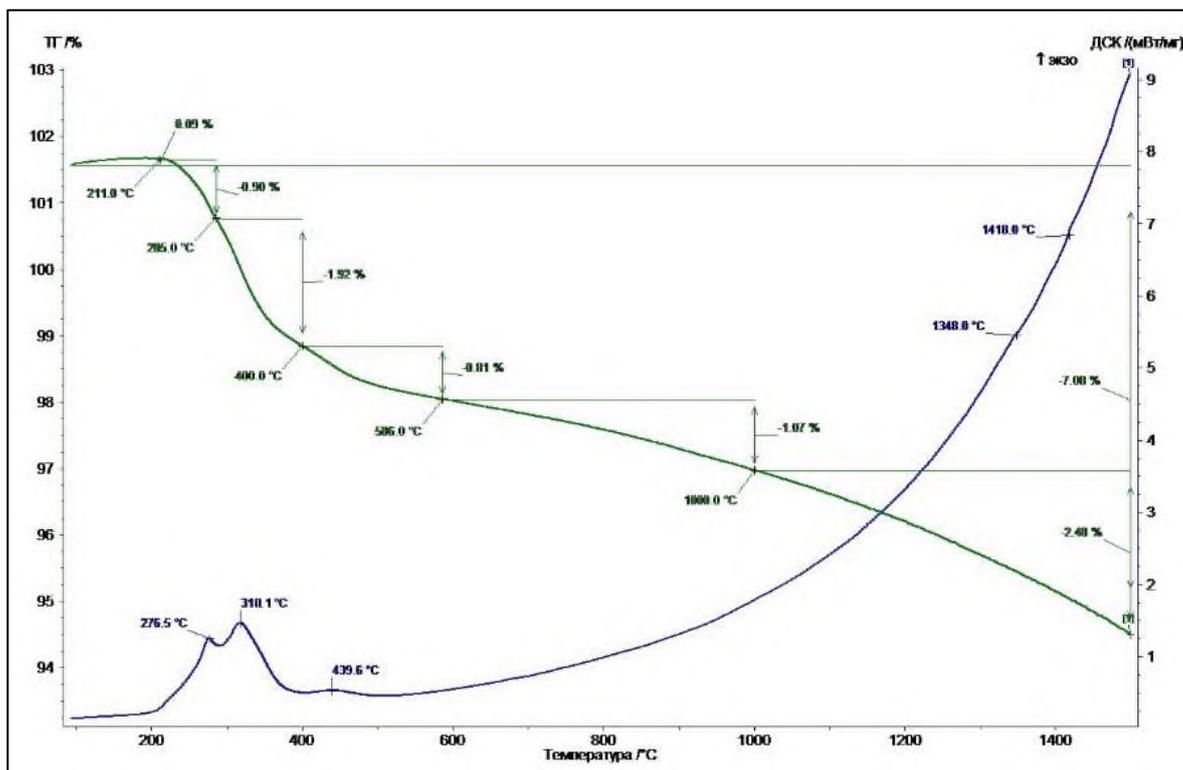


Рисунок 4.3 Диаграммы ДТА и ТГА исследований образца керамики на основе муллита

Потеря массы керамического образца на основе муллита (рисунок 4.3) при прокаливании до 1600 °С составила 7,08%. Экзотермические пики отмечены при  $T = 276,5, 318,1, 439,6$  и  $1348,0, 1418,0$  °С. Экзотермические эффекты до 439,6 °С связаны с разложением и горением органических остатков, входящих в состав восковых моделей и ВКС. После 439,6 °С протекают химические реакции, связанные со спеканием огнеупорных порошков.

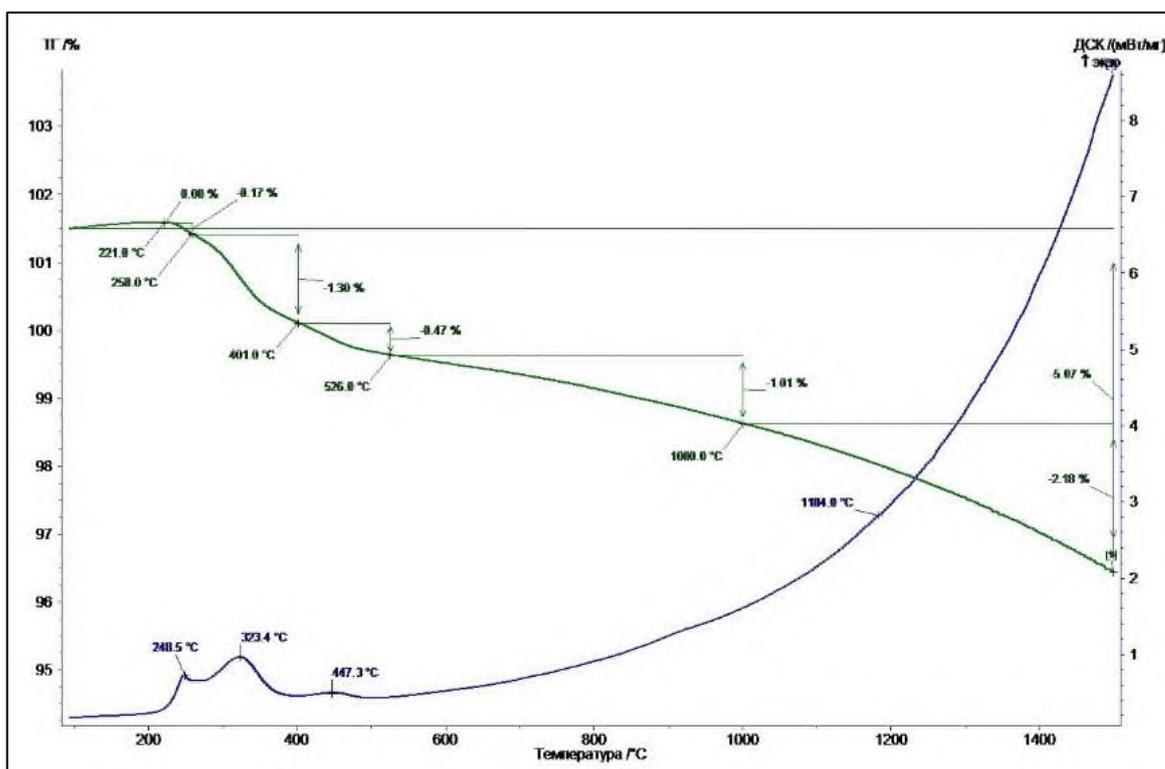


Рисунок 4.4 Диаграммы ДТА и ТГА исследований образца керамики на основе электрокорунда и диоксида кремния

Потеря массы керамического образца (рисунок 4.4) на основе электрокорунда и диоксида кремния при прокаливании до 1600 °С составила 5,07%. Экзотермические пики отмечены при  $T = 248,5, 323,4, 447,3$  и  $1184,0$  °С. Экзотермические эффекты до 447,3 °С связаны с разложением и горением органических остатков, входящих в состав восковых моделей и ВКС. После 447,3 °С протекают химические реакции, связанные со спеканием огнеупорных порошков.

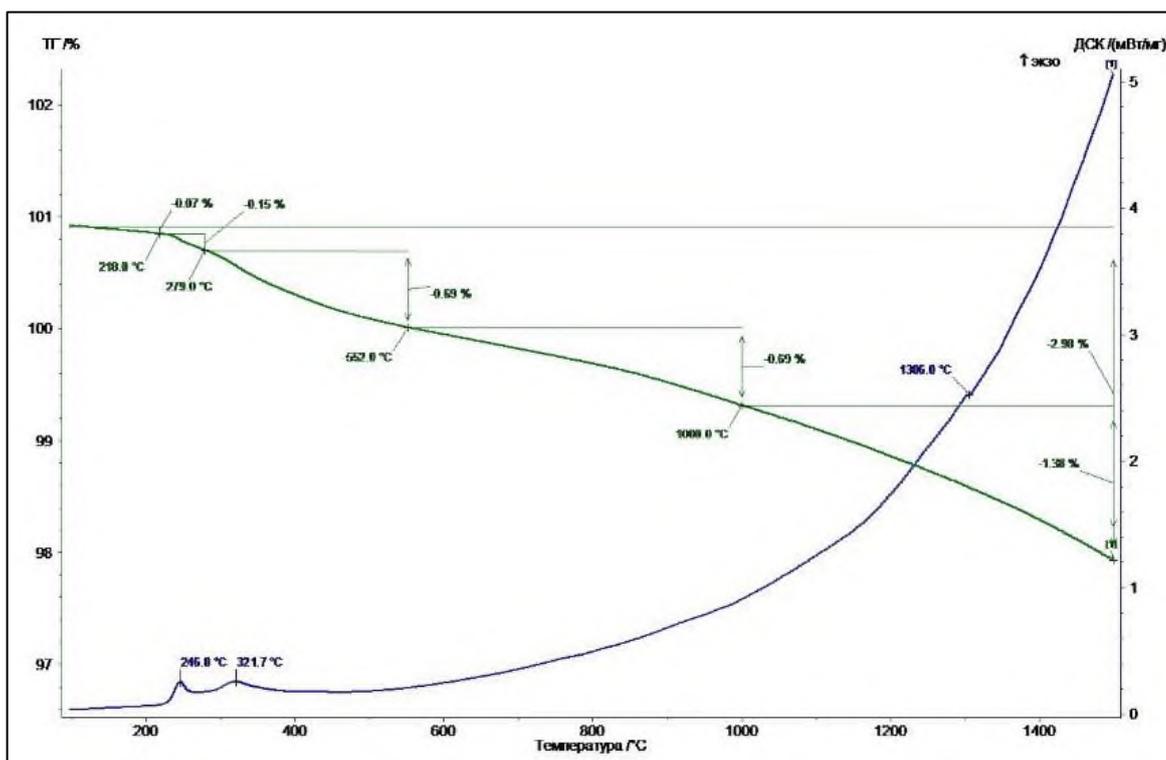


Рисунок 4.5 Диаграммы ДТА и ТГА исследований образца керамики на основе КДСП и электрокорунда

Из рисунка 4.5 следует, что потеря массы керамического образца на основе КДСП и электрокорунда при прокаливании до 1600 °С составила 2,98%. Экзотермические пики отмечены при  $T = 246,0, 321,7$  и  $1306,0$  °С. Экзотермические эффекты до 321,7 °С связаны с разложением и горением органических остатков, входящих в состав восковых моделей и ВКС. После 321,7 °С протекают химические реакции, связанные со спеканием огнеупорных порошков.

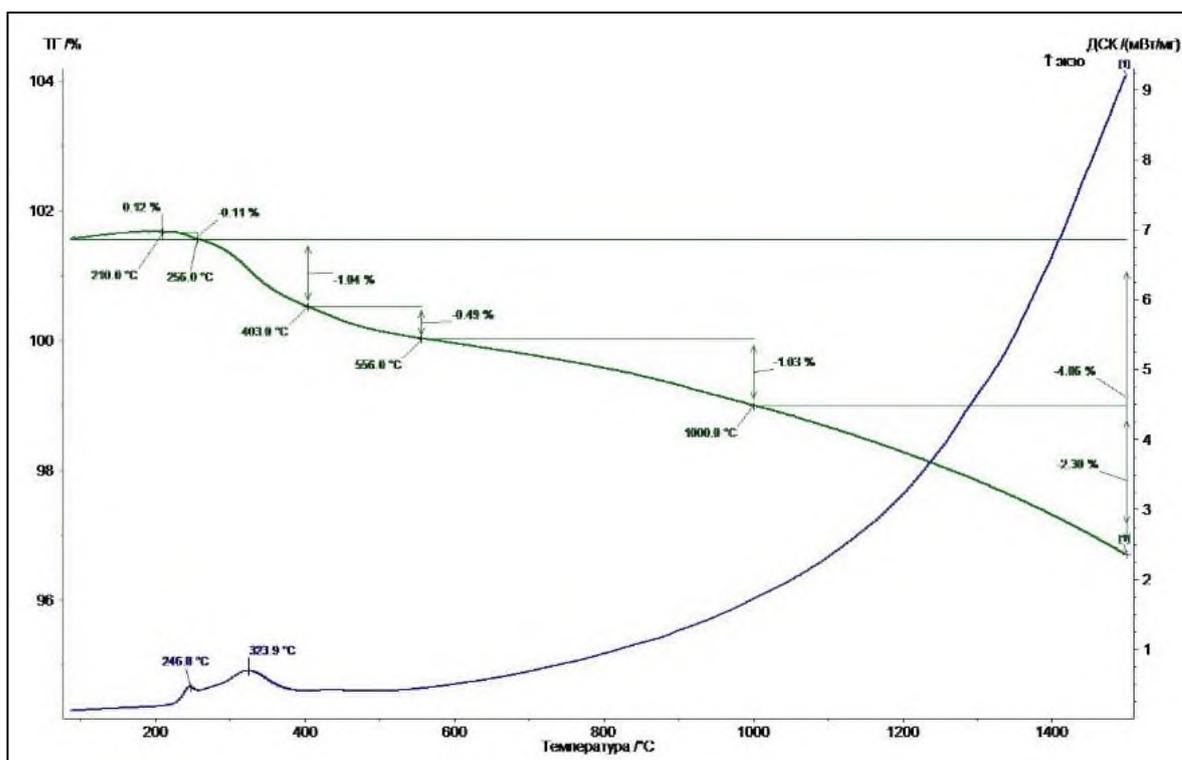


Рисунок 4.6 Диаграммы ДТА и ТГА исследований образца керамики на основе муллита и диоксида кремния

Потеря массы керамического образца на основе муллита и диоксида кремния (рисунок 4.6) при прокаливании до 1600 °С составила 4,06%. Экзотермические пики отмечены при  $T = 246,8$  и  $323,9$  °С. Экзотермические эффекты до 323,9 °С связаны с разложением и горением органических остатков, входящих в состав восковых моделей и ВКС. После 323,9 °С протекают химические реакции, связанные со спеканием огнеупорных порошков.

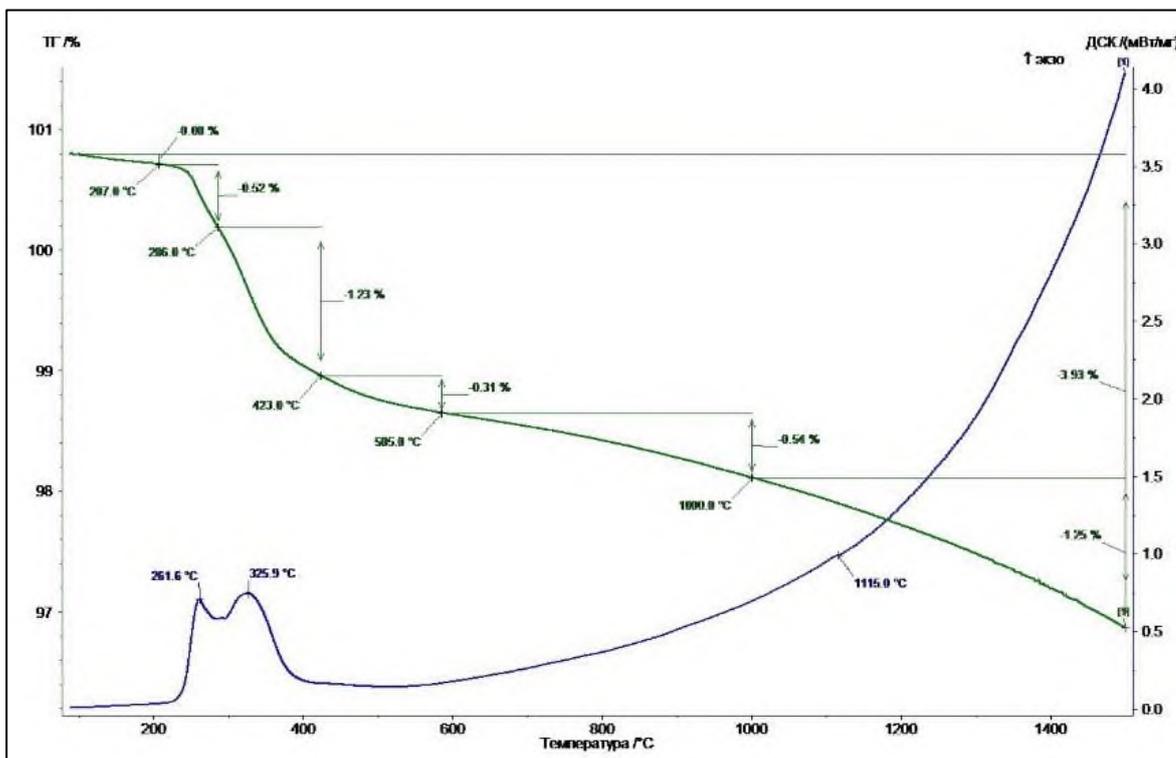


Рисунок 4.7 Диаграммы ДТА и ТГА исследований образца керамики на основе муллита и электрокорунда

Потеря массы керамического образца на основе муллита и электрокорунда (рисунок 4.7) при прокаливании до 1600 °С составила 3,93%. Экзотермические пики отмечены при  $T = 261,6, 325,9$  и  $1115,0$  °С. Экзотермические эффекты до 325,9 °С связаны с разложением и горением органических остатков, входящих в состав восковых моделей и ВКС. После 325,9 °С протекают химические реакции, связанные со спеканием огнеупорных порошков.

Из анализа диаграмм ДТА на рисунках 4.1-4.7 следует, что химические процессы при обжиге керамик распадаются на две группы: до 500 °С, и после 500 °С. На первой стадии происходит химическое разложение и горение низкотемпературных углеводородов - парафинов, растительных восков, природных и синтетических смол, входящих в состав восковых моделей. Второй «пик» на диаграммах (до 500 °С) указывает на выгорание химически более устойчивых соединений, таких как виниловый

сополимер, полимерных, волокнистых и запатентованных добавок из водно-коллоидных связующих растворов, пеногасителей. После 500 °С протекают химические реакции, связанные со спеканием огнеупорных материалов, входящих в состав ЛК.

Процессы нагрева всех видов литейной керамики происходят с потерей массы образцов. Потеря массы образцов является функцией состава керамики и составляет от 2,98 до 7,08%.

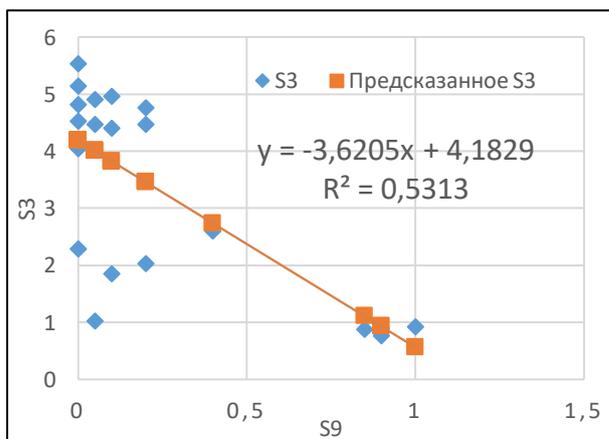
4.7 Исследование влияния составов керамик на технологические свойства ЛКФ для равноосного литья (РО) и литья методом направленной кристаллизации (НК)

Для установления зависимостей влияния составов керамик на технологические свойства ЛКФ для равноосного литья (РО) и литья методом направленной кристаллизации (НК) проведен регрессионный анализ следующих характеристик: 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 °С,  $Q \cdot 10^{-3}$  (S6), тепловой эффект при нагревании с T=500 до 1000 °С,  $Q \cdot 10^{-3}$  (S7), изменение массы керамик при нагревании с T=500 до 1000 °С, % (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 4.6 приведены характеристики разработанных керамик на основе ВКС относительно ГЭС.

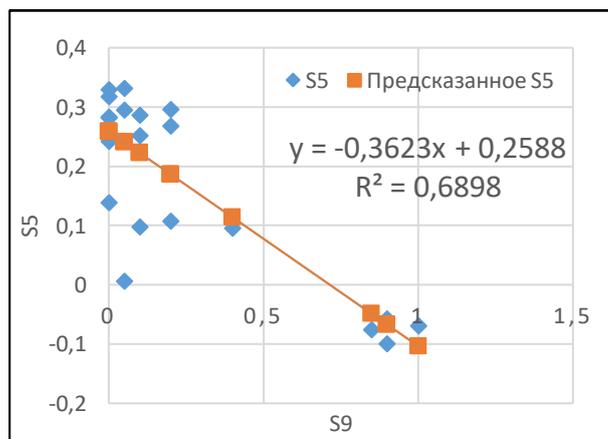
Таблица 4.6 – Характеристики разработанных керамик на основе ВКС относительно ГЭТС (данные для регрессионного анализа)

Тип ЛК	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	-0,574	-0,057	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	-0,692	-0,069	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	-0,753	-0,075	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). Выявлена явная зависимость между степенью неоднородности состава литейных керамик (S10) и их усадкой (S1).



а)



б)

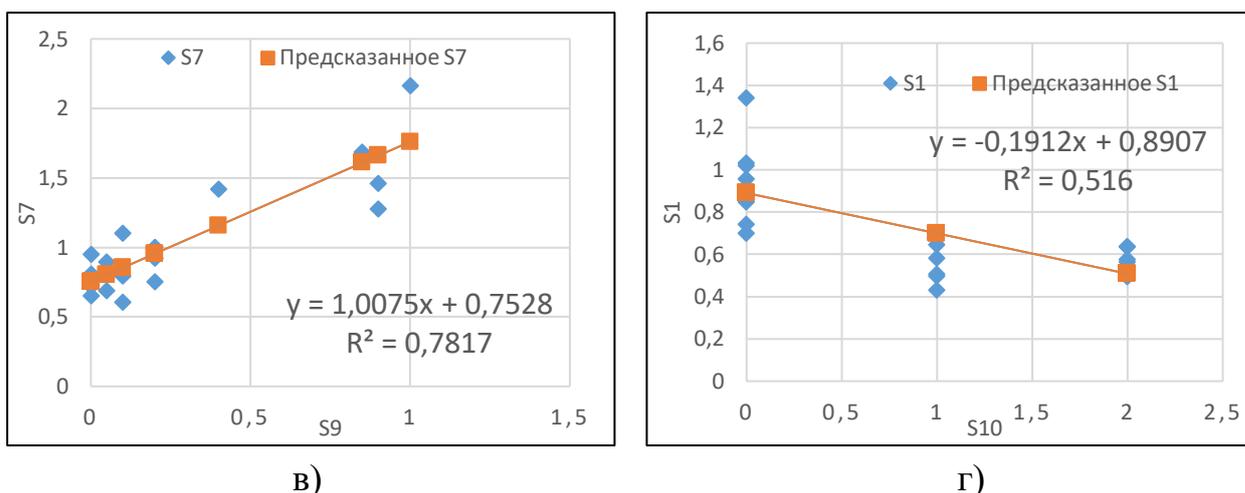


Рисунок 4.8 – Графики зависимостей характеристик ЛКФ: а –  $S3 = f(S9)$ ; б –  $S5 = f(S9)$ ; в –  $S7 = f(S9)$ ; г –  $S1 = f(S10)$

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  $1000$  °C (S7), а при повышении степени неоднородности состава (S10), т.е. при наличии в составе керамики нескольких компонентов (из числа плавленного кварца, дистен-силлиманита, 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.

## Глава 5. Разработка технологии литейных керамических форм с использованием водно-коллоидных связующих

В пятой главе представлены результаты разработки технологии ЛКФ с использованием ВКС. Рассмотрены основные стадии технологического процесса получения форм, расходы и потери формовочных материалов (керамические суспензии и обсыпочный материал), образующиеся при изготовлении ЛКФ для РО и НК.

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 5.1.

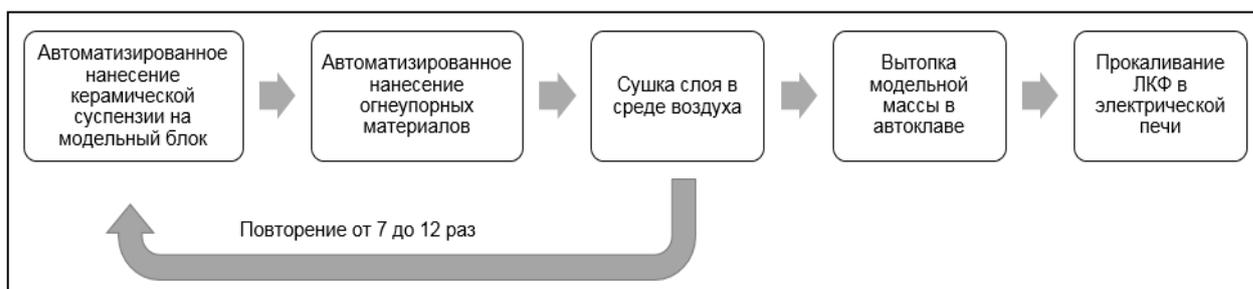


Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема изготовления многослойных ЛКФ с использованием ВКС

### 5.1 Приготовление и нанесение керамических суспензий на модельные блоки

Приготовление керамических суспензий производится в специальных резервуарах с перемешивающим устройством, чтобы не образовывался

осадок. На практике используют установки с вращающимся баком и неподвижными перемешивающими лопастями (рисунок 5.2).



Рисунок 5.2 – Резервуар с перемешивающим устройством

Для приготовления суспензии рассчитывают необходимое количество материалов и последовательно, сначала связующее, а затем огнеупорный порошок вводят в резервуар при  $T=20 - 22$  °С. Перед использованием компоненты суспензии перемешивают минимум 24 часа, для стабилизации системы и равномерного распределения огнеупорного наполнителя в связующем.

Нанесение керамических суспензий на восковую модель и обсыпка огнеупорным материалом в настоящее время автоматизированы и выполняются послойно на роботизированных комплексах (рисунок 5.3). Методом окунания на модельный блок наносится суспензия, затем вращательными движениями модельного блока в течении 5 – 15 секунд обеспечивается равномерность распределения слоя огнеупорной суспензии, после чего блок обсыпается зернистым огнеупорным материалом.



Рисунок 5.3 – Автоматизированный комплекс для нанесения керамических суспензий и обсыпки огнеупорными порошками

Одним из основных требований к лицевому слою форм является хорошая адгезия суспензии к восковой модели. Восковая модель после извлечения из пресс-формы имеет на своей поверхности гидрофобный слой разделительной смазки, который необходимо удалить, для лучшей адгезии суспензии к модели. Благодаря исследованиям по определению влияния различных промывочных растворов на адгезию восковых моделей, представленных в третьей главе, установлено, что гидроксильные группы, этаноламиды синтетических жирных кислот и насыщенные углеводороды, входящие в состав растворителей, способствуют удалению разделительной смазки и обеспечивают условия смачиваемости ( $\theta = 0^\circ$  и  $14,28^\circ$ ) керамических суспензий к восковым моделям. Процесс удаления разделительной смазки представляет собой окунание модельного блока в специальный обезжиривающий раствор с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой при естественных условиях.

## 5.2 Сушка литейных керамических форм на основе водно-коллоидных связующих

Сушка керамических форм является одним из самых длительных и энергоёмких этапов. Суммарная продолжительность операции сушки во многом зависит от типа применяемого огнеупорного связующего, условий сушки, числа слоёв формы и в некоторых случаях достигает нескольких суток. Сушка керамических форм выполняется в специальных сушильных камерах, где поддерживается особые влажность, температура и скорость потока воздуха. Во время сушки происходит отверждение связующего материала, благодаря чему, керамическая форма приобретает достаточную прочность и не разрушается в процессе удаления модельного состава из неё.

Механизм отверждения водно-коллоидных связующих  $\text{SiO}_2$  частиц схематично представлен на рисунке 5.4.

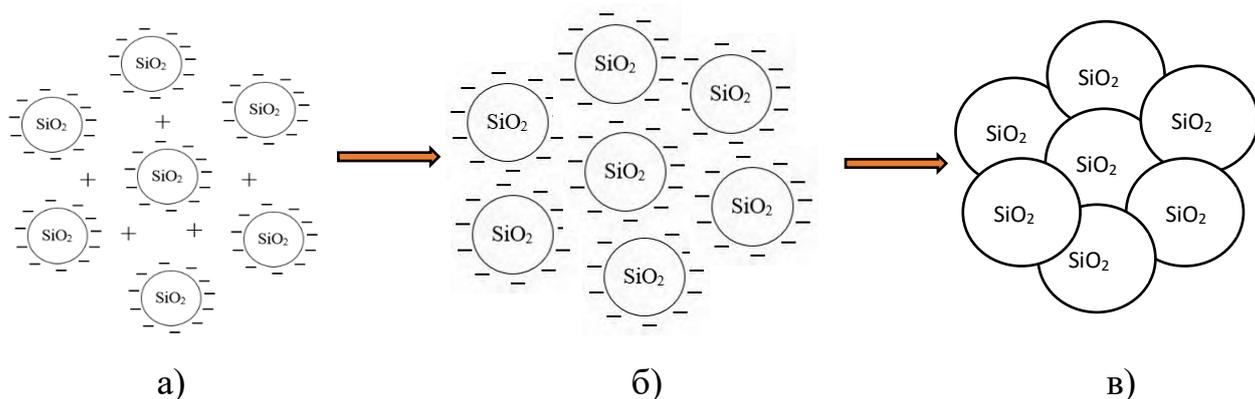


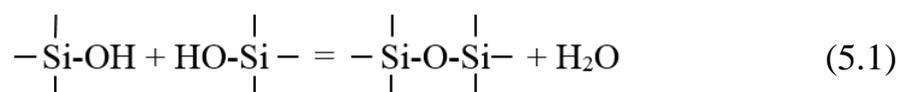
Рисунок 5.4 – Схематичное изображение процесса отверждения водно-коллоидных связующих  $\text{SiO}_2$  частиц

а) исходное состояние

б) испарение воды сближает  $\text{SiO}_2$  частицы в процессе сушки

в) образование прочных связей Si-O-Si между частицами  $\text{SiO}_2$

Поскольку мицеллы  $\text{SiO}_2$  частиц представляют из себя длинные цепи Si-O-Si, которые сворачиваются в сферическую форму и имеют на своей поверхности гидроксильные группировки, образование связей между мицеллами происходит за счёт реакции дегидратации согласно уравнению 5.1 [22].



В процессе сушки керамических форм из суспензий удаляется вода и возникают различного рода напряжения, которые могут привести к образованию небольших трещин. Поскольку в лицевом слое керамической формы данный дефект недопустим, его сушку проводят в потоке воздуха с влажностью 45-55%. Сушка последующих слоёв, которые выполняют функцию поддержки лицевого слоя и формируют основную прочность, протекает в потоке осушенного воздуха с влажностью 30-40%, чтобы сократить время производства формы [105]. Режим сушки принят на основе эмпирических рекомендаций, разработанных на действующих производствах.

### 5.3 Удаление восковых моделей из литейных керамических форм

Удаление модельных масс осуществляется при помощи горячего воздуха, пара или воды, а также при помощи микроволн. Более производительным способом удаления моделей является выплавление модельного состава из керамических форм перегретым водяным паром в специальном устройстве, называемым бойлерклавом (рисунок 5.5). Тепловой удар воздействует на слой модельного состава, соприкасающийся с керамической оболочкой. Модельный состав быстро расплавляется и вытекает, благодаря чему предупреждается растрескивание керамической формы от распирающего действия модельного состава.



Рисунок 5.5 – Бойлерклав фирмы LBBC (Великобритания)

Эффективность вытопки модельной массы и при этом значительное сокращение растрескивания керамических форм в бойлерклаве обусловлено тем, что пар, являясь очень эффективным теплоносителем, находясь под давлением проникает через поры керамики формы и начинает растапливать воск на поверхности раздела между моделью и формой ещё до того, как весь объем модельной массы прогреется и начнёт расширяться. Благодаря этому ещё до начала расширения и расплавления основной массы воска на границе раздела между воском и керамической формой создаётся зазор, дающий возможность расширения модельной массы без создания напряжений в оболочке. Кроме того, после напуска в камеру пар под давлением до выравнивания давления внутри и снаружи формы оказывает сжимающее действие на керамическую форму, тем самым ещё больше препятствуя её расширению и растрескиванию.

#### 5.4 Прокаливание литейных керамических форм

Прокаливание керамических форм выполняется в камерных электрических печах (рисунок 5.6). При прокаливании ЛКФ решаются задачи удаления органических остатков восковых масс и связующих, а

также повышение прочности ЛК. Прокаливают ЛКФ в окислительной среде. При этом протекают процессы: нагрев оболочки; удаление из неё газотворных составляющих, источником которых является влага; удаление остатков модельного состава и продуктов деструкции связующего; гидролитическая поликонденсация связующего; термическое расширение оболочки; образование капиллярных каналов.



Рисунок 5.6 – Камерная электрическая печь фирмы «LINN»  
(Германия)

Согласно проведенным нами исследованиям процессов термической деструкции восковых моделей, представленных в третьей главе, установлено, что наибольшая потеря массы образца происходит в области температур 205-400 °С на фоне развития экзотермических эффектов окисления при  $T=296^{\circ}\text{C}$  и  $T=368^{\circ}\text{C}$ . Процесс выжигания модельной массы фактически заканчивается при  $T=400^{\circ}\text{C}$ , в то время как в отсутствие окислителя деструкция начинается при  $T=405^{\circ}\text{C}$  и заканчивается при  $T=522^{\circ}\text{C}$ . Окончательное удаление восковой массы достигается при 680-700 °С.

При исследовании полиморфных превращений кремнезёма, в водно-коллоидных связующих установлено, что при нагреве образец кремнезёма 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. 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.

Таким образом, результаты исследования термической деструкции модельного состава и термического поведения нанодисперсного кремнезёма позволили рекомендовать прокаливание ЛКФ при  $T = 750 - 770$  °С в присутствии кислорода с отводом продуктов окисления и тепла реакции [105]. При прокаливании ЛКФ в данном температурном диапазоне происходит полное удаление органических составляющих и в литейных формах не происходит зарождение кристаллической фазы кремнезема.

#### 5.5 Опытные-промышленные испытания технологии литейных керамических форм

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 результатов исследований получены литейные формы с характеристиками, соответствующие требованиям серийного производства ЛКФ, отраженные в таблице 5.1.

Таблица 5.1 –Характеристики ЛКФ для РО и НК полученных на основе 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 5.2 представлены данные расходов и потерь формовочных материалов при изготовлении 1 кг ЛКФ для РО и НК с использованием ВКС и ГЭТС.

Таблица 5.2 – 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 слой	1-й слой	2-й слой	пос-е слой	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 5.2 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.

## Выводы

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  $T = 750\text{-}770^\circ\text{C}$ , 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 литературы

1. Ефимов В.А., Анисович Г.А, Бабич В.Н. и др. Специальные способы литья. Справочник. М.: Машиностроение, 1991. - 436 с.
2. Быстродействующее водное связующее : пат. 6020415 США : МПК В22С 1/16 / Guerra, Jr. ; Manuel ; заявитель и патентообладатель Remet Corporation (US). – № 08/479,607 ; опубл. 07.06.1995.
3. Состав связующего для оболочковой формы и способ получения : пат. 60010721 США : МПК В22С1/16 / Wang Peter ; Hendricks J ; заявитель и патентообладатель Dentsply Int Inc (US). – № DE2000610721Т 20000509 ; опубл. 07.10.2004.
4. Способы получения водно-коллоидных суспензий диоксида кремния. Способы стабилизации суспензии диоксида кремния : пат. 4996084 (А) США : МПК В22С1/00 / Elkachouty Ahmed A ; заявитель и патентообладатель Pfizer Hospital Products Group, INC (US). – № US19890373418 19890630 ; опубл. 26.02.1991.
5. Суспензия для изготовления оболочковых форм для литья по выплавляемым моделям : пат. 2492781(А) Англия : МПК В22С1/02 ; заявитель и патентообладатель Richard Dudley Shaw (GB). – № GB20110011874 ; опубл. 16.01.2013.
6. Связующее для изготовления оболочковых форм в литье по выплавляемым моделям : пат. 2446910 Рос. Федерация : МПК51 В22С1/18 / А. С. Максютин, Н. А. Зотов, Н. С. Петелькина ; заявитель и патентообладатель ООО "НТЦ "Компас" (RU). – № 2010154014/02 ; заявл. 28.12.2010 ; опубл. 10.04.2012.
7. Силикатное связующее : пат. 2222409 Рос. Федерация : МПК51 В22С 1/18 / Н. А. Мочалов, А. Н. Шакиров, Е. Н. Мочалова ; заявитель и патентообладатель Мочалов Николай Александрович (RU). – № 2003110533/02 ; заявл. 15.04.2003 ; опубл. 27.01.2004.

8. Иванов В.Н., Казеннов С.А., Курчман Б.С. и др.; Под общ. ред. Я.И. Шкленника, В.А. Озерова. Литье по выплавляемым моделям. М.: Машиностроение, 1984. - 408 с.

9. Способ изготовления керамических форм по выплавляемым моделям : пат. 2283721 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Е. Н. Каблов, И. М. Демонис, В. В. Деев и др. ; заявитель и патентообладатель ФГУП "ВИАМ" (RU). – № 2005101919/02 ; заявл. 27.01.2005 ; опубл. 20.09.2006.

10. Способ изготовления литейных керамических форм, получаемых по выплавляемым моделям : пат. 2177856 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / С. В. Шмагина, Ю. Г. Шкенеv, Г. П. Цепова, О. Г. Барашкова, Т. М. Глущенко ; заявитель и патентообладатель ОАО "Завод им. В.А.Дегтярева" (RU). – № 2000122803/02 ; заявл. 01.09.2000 ; опубл. 10.01.2002.

11. Способ изготовления комбинированных оболочковых форм по выплавляемым моделям для получения отливок из жаропрочных сплавов с направленной и монокристаллической структурами : пат. 2572118 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Т. Ф. Баранова, С. А. Валиахметов, Н. И. Шункина, И. В. Гоголев и др. ; заявитель и патентообладатель АО "НПЦ газотурбостроения "Салют" (RU). – № 2014139957/02 ; заявл. 03.10.2014 ; опубл. 27.12.2015.

12. Способ изготовления керамических оболочковых форм для литья по выплавляемым моделям : пат. 2532583 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Е. В. Брюханова, О. Н. Голотёнков ; заявитель и патентообладатель ФГУП ФНПЦ "ПО "СТАРТ" им. М.В. Проценко" (RU). – № 2013135542/02 ; заявл. 29.07.2013 ; опубл. 10.11.2014.

13. Лицевое покрытие для оболочковой формы и способ изготовления оболочковой формы, имеющей лицевой слой : пат. 5492957 (А) США : МПК В22С1/16 ; заявитель и патентообладатель Shin-Etsu Chemical Co., LTD (US). - опубл. 20.02.1996.

14. Способ получения керамической матрицы на основе оксида алюминия : пат. 101077836 Китай : МПК В22С1/00 / Дичен Ли, Хаихуа Ву, Леи Ксиа, Леи Ксие ; заявитель и патентообладатель Univ Xi An Jiaotong (CN). – № CN2007118080 20070619 ; опубл. 28.11.2007.

15. Керамическая литьевая форма и процесс её получения : пат. 2400578 Германия : МПК В22С1/00 ; заявитель и патентообладатель Fosco Int [GB]. – № GB19930008363 19930422 ; опубл. 20.07.2000.

16. ГОСТ 2409 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

17. Brodbeck, B. Synthese und Charakterisierung von SiO<sub>2</sub> – Partikel / B. Brodbeck, H. A. Mayer, A. Kandelbauer // Baden-Württemberg Center of Applied Research. – 2018.

18. Способ смачивания восковых моделей : пат. 2696614 Рос. Федерация : МПК51 В22С 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.

19. 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 В22С 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.

20. Связующее для изготовления керамических форм, используемых для равноосного литья по выплавляемым моделям жаропрочных сплавов : пат. 2670116 Рос. Федерация : МПК51 В22С 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.

21. ГОСТ 4069 «Огнеупоры и огнеупорное сырьё».

22. Айлер, Р. Химия кремнезёма. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия : [монография] в 2 ч. / Р. Айлер ; пер. с англ. Л. Т. Журавлева ; под ред. В. П. Прянишникова. – Москва : Мир, 1982. – Ч. 1. –416 с.

23. Каблов Е.Н. Перспективные технологические процессы литья лопаток ГТД. В сб.: Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ (юбилейный сборник). – М.: ·МИСИС·, «ВИАМ», 2002, с. 58-70.

24. Способ изготовления керамических оболочковых форм для литья во выплавляемым моделям [Текст]: пат. 2412019, МПК В22С 9/04. / авторы и заявители Сидоров Д. В. и др. заявлено 30.09.2009.

25. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия) / Е.Н.Каблов. - М.:·МИСИС·,2001.-632с.

26. Черепанов Н. Требования к модельным составам для получения качественных отливок/ Междунар. сем. «Современное литьё по выплавляемым моделям – пути повышения качества и снижения затрат». М. – 2013.

27. Справочник по литейному оборудованию / В. Я. Сафронов.- М.: Машиностроение, 1985.

28. Фоломейкин Ю. И. и др. Высокоогнеупорная керамика стержней и форм для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурами / Авиационная промышленность. – 2000. - №2. – С. 41-44.

29. Савельев Ю.Н., Грибанов А.С., Кучеренко В.С. Опыт применения плавленного кварца при литье по выплавляемым моделям. Литейное производство, 2006, № 5, с. 15-16.

30. Максютин Л.Г., Шилов А.В., Звездин В.Л., Коряковцев А.С. Литье по выплавляемым моделям отливок авиационно-космического

назначения. Учебное пособие. Пермский государственно технический университет, Пермь, 2005. - 140 с.

31. Дубровин В.К. Литье по выплавляемым моделям с ускоренным циклом изготовления и повышенной термостойкостью формы. Литейное производство, 2008, № 3, с. 33-35.

32. Евстифеев Е.Н., Савускан Т. Н. Химическая обработка керамических жидкостекольных форм. Современные наукоемкие технологии, 2012, № 9, с. 57-58

33. Иванов В. И., Гагин И. Н. Кремнезольное связующее для литья по выплавляемым моделям. Литейное производство, 2000, № 10, с. 29

34. Никифоров С. А., Никифоров П. А., Закиров Ф.А. Отечественные кремнезоли для литейного производства. Литейное производство, 2001, № 1, с. 27-28

35. Емельянов В.О., Мартынов К.В., Мутилов В.Н., Соколов А.В., Суханова В.П. Водный раствор кремнезоля как альтернатива этилсиликата в ЛВМ. Литейное производство, 2012, № 3, с.27-28.

36. Евстигнеев А.И., Сапченко И.Г. Решение проблем формообразования в литье по выплавляемым моделям / Литейное производство. – 2012. - №9. – С. 37-40.

37. Мартынов К. В., Емельянов В. О., Бречко А.А. Технология литья по выплавляемым моделям на водном связующем / Тез. докл.6-й Всерос. науч.-практ. конф. «Литейное производство сегодня и завтра». - Санкт-Петербург.-2006.

38. Авиационные материалы. Прогрессивные процессы литья охлаждаемых лопаток. Под общей редакцией докт. техн. Наук Р. Е. Шалина. Научно – технический сборник. М., «ОНТИ», 1981. – 286с.

39. Гуляев Б.Б. Литейные процессы / Б. Б. Гуляев. - М.: Машиностроение. 1960, с.24-57.

40. Емельянов В.О. Формирование структуры и свойств керамических форм. СПб: Санкт – Петербургский институт машиностроения. 2007, с. 72.

41. Суспензия для изготовления керамических форм по выплавляемым моделям [Текст]: пат. 2082535 РФ, МПК В22С1/06, В22С1/16. / авторы и заявители Корнее Н. Н. (РФ), Щербакова Г. И. (РФ), Анташев В. Г. (РФ), Ясинский К. К. (РФ), Герливанов В. Г. (РФ) - № 95111527/02. – Заявл. 05.07.1995; Оpubл. 27.06.1997.

42. Павлинич С. П. Перспективные технологии производства литых деталей для авиамоторостроения.-Челябинск.-2008.-38с.

43. Огнеупорное производство. Под общей редакцией Д. И. Гавриша. Справочник. М., «Металлургия», 1965. – 338с.

44. Дубровин В.К. Влияние алюмосиликатных формовочных материалов и условий заливки на качество отливок из жаропрочных никелевых сплавов / В. К. Дубровин Литейщик России. - 2008. №12. – С. 30-33.

45. Леви Л.И. Литейные сплавы /Л. И. Леви, С. К.Кантеник – М. : Издательство «Высшая школа». – 1967.

46. Герасимов В.В., Висик Е.М. Получение и свойства монокристаллических лопаток малогабаритных двигателей/ Литейное Производство. – 2012. - №1. – С. 18-20.

47. A. Brackbill J. U, Kothe D.B, Zemach C. A continuum method for modeling surface tension // Journal of Computational Physics 1992 №100 P 335-354.

48. A. Jacot, M. Swikosz, J. Rappaz, D Mari. Modeling of electromagnetic heating, cooling and phase transformation during surface hardening of steels. J. Physique IV C1, 6:203, 1996.

49. M. Rappaz, M. Gremaud, J.-M. Drezet. A new hot-tearing criterion. Met. Mater, 1998.

50. Гини Э.Ч. Специальные виды литья. Учебник Технология литейного производства: Учебное пособие - М.: Машиностроение, 2008. 568 с.
51. Brinker, C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer // Academic Press. - 1990.
52. Mayer, H. ACMn12 Sol-Gel Chemie. – 2017.
53. Jafarli, F. Hybrid-Silicapartikel mit Kern-Schale und Kern-DoppelSchalen Strukturen : [Dissertation] / F. Jafarli. – 2017.
54. Mayer, H. Protokoll zum Modulpraktikum Anorganische Chemie Eberhard Karls Universität Tübingen / Hermann A. Mayer. – 2014.
55. Maisch, J. Linearer Aufbau von Acrylat-Polymerketten auf Silica-Nanopartikeln mittels ATRP : [Diplomarbeit] / J. Maisch. – 2013.
56. Stöber, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink, E. Bohn // Journal of Colloid and Interface Science. – 1968. Vol. 26.
57. Han, Y. Unraveling the Growth Mechanism of Silica Particles in the Stöber Method: In Situ Seeded Growth Model / Y. Han, Z. Lu, Z. Teng, J. Liang, Z. Guo, D. Wang, M.-Y. Han, and W Yang // Langmuir. – 2017. Vol. 33.
58. Schmidt, P. F. Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim. - 1994.
59. Park, S. U. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles / S. U. Park, K. D. Kim, H. T. Kim // Colloids and Surfaces. – 2002.
60. Hyde, Emyli D. E. R. Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review / Emily D. E. R. Hyde, Ahmad Seyfaee, Frances Neville, and Roberto Moreno-Atanasio // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55. - DOI: 10.1021/acs.iecr.6b01839.

61. Barbé, C. Silica Particles: A Novel Drug-Delivery System / C. Barbé, J. Bartlett, L. Kong, K. Finnie, H. Q. Lin, M. Larkin, S. Calleja, A. Bush, G. Calleja // *Advanced Materials*. – 2004. - Vol. 16.
62. Hsiao, J. K. Mesoporous silica nanoparticles as a delivery system of gadolinium for effective human stem cell tracking / J. K. Hsiao, C. P. Tsai, T. H. Chung, Y. Hung, M. Yao, H. M. Liu, C. Y. Mou, C. S. Yang, Y. C. Chen, D. M. Huang // *Small*. – 2008. Vol. 4.
63. Семенов, Н. Н. Химия: пособие для поступающих в ВУЗ : [монография] / Н. Н. Семенов. – Ленинград: изд-во Ленингр. ун-та., 1989. – 224 с.
64. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокompозиты : [монография] / пер. с англ. А. Е. Грахова ; под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. – Москва : Техносфера, 2011. – 688 с.
65. Высокочистый порошковый диоксид кремния, способ и устройство для его получения : пат. 2295492 Рос. Федерация : МПК51 С01В33/18 / Х. Сциллат, Ф. Швертфегер, Б. Хакк, М. Шефер ; заявитель и патентообладатель Ваккер-Хеми АГ. – № 2004130850/15 ; заявл. 06.03.2003 ; опубл. 20.03.2007.
66. Неймарк, И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение : [монография] / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев : Наукова думка, 1973. – 202 с.
67. Лайтинен, Г. А. Химический анализ : [монография] / Г. А. Лайтинен, В. Е. Харрис // пер. с англ. Ю. А. Клячко. – Москва : Химия, 1979. – 624 с.
68. Коровкин, М. О. Анализ эффективности способов синтеза нанокремнезёма / М. О. Коровкин, В. М. Володин, Д. А. Абрамов, Н. А. Ерошкина, А. Г. Зоткин // Молодёжный научный вестник [Электронный ресурс]. – Электрон. версия журн. - 2017.– Режим доступа: <http://www.mnvнаука.ru/2017/09/Korovkin.pdf>. – Загл. с экрана.

69. Maisch, J. One-pot synthesis of micron partly hollow anisotropic dumbbell shaped silica core-shell particles / J. Maisch, F. Jafarli, T. Chasse', F. Blendinger, A. Konrad, M. Metzger, A. J. Meixner, M. Brecht, L. Dähne and H. A. Mayer // Chem. Commun. – 2016. Vol. 52.

70. Способ получения осажденной двуокиси кремния и осажденная двуокись кремния, полученная этим способом : пат. 96124764 Рос. Федерация : МПК51 C01B33/193, C09C1/30, C08K3/36 / И. Бомаль, И. Шевалье, Ф. Коше ; заявитель и патентообладатель Рор-Пуленк Шими FR. – № 96124764/25 ; заявл. 29.12.1996 ; опубл. 10.04.1999.

71. Новый способ получения осажденных кремнеземов, осажденные кремнеземы с особой морфологией, гранулометрическим составом и пористостью и их применение, в частности, для усиления полимеров : пат. 2496716 Рос. Федерация : МПК51 C01B33/193 / А. Эмманюэльль, Э. Жюльен, В. Лионель, Г. Лоран, Э. Марк ; заявитель и патентообладатель Родиа Операсьон FR. – № 2010141541/05 ; заявл. 09.03.2009 ; опубл. 27.10.2013.

72. Приготовление керамической формы для оболочки с несколькими слоями : пат. 2507171 Франция : МПК B22C1/08 / VIRAMBEN ARNAUD, FARGEAS SERGE, HUSSON JEAN-CHRISTOPHE ; заявитель и патентообладатель SNECMA MOTEURS FR. – № FR20040005145 ; заявл. 12.05.2004 ; опубл. 12.11.2005.

73. Модифицированная керамическая оболочковая форма и способ ее изготовления : пат. 105921679 Китай : МПК B22C1/00 / Du Zhongwei, Du Houqiao, Xiong Bi, Su Xi, Yu Xiong ; заявитель и патентообладатель DU Zhongwei CN. – № CN201610315534 ; заявл. 12.05.2016 ; опубл. 07.09.2016.

74. Способ изготовления направляющей лопатки и керамической формы оболочки : пат. 109226691 Китай : МПК B22C9/04 / Ma Dexin, Guo Jianzheng, Xia Yeqing ; заявитель и патентообладатель Tech Co Ltd In

Shenzhen Shanwei Special Cooperation Zone CN. – № CN201811176616 ;  
заявл. 10.10.2018 ; опубл. 18.01.2019.

75. Способ изготовления отливки и оболочка керамической формы :  
пат. 109482816 Китай : МПК В22С9/04 / Ma Dexin, Guo Jianzheng, Liu Tao,  
Xia Yeqing ; заявитель и патентообладатель Casting Tech Co LTD CN. – №  
CN201811316667 ; заявл. 07.11.2018 ; опубл. 19.03.2019.

76. Система зеленой керамической литейной формы и огнеупорная  
литейная форма для ее получения : пат. 2359959 США : МПК В22С1/20 /  
Frasier Donald J, Schlienger M Eric, Kush Matthew ; заявитель и  
патентообладатель Rolls Royce Corp EP. – № EP20100013175 ; заявл.  
19.11.1999 ; опубл. 24.08.2011.

77. Способ литья полрой детали по выплавляемой модели : пат.  
2676539 Рос. Федерация : МПК51 В22С 7/02 / Х. Шиллинг ; заявитель и  
патентообладатель Флк Флоукастингс DE. – № 2016121593 ; заявл.  
09.10.2014 ; опубл. 09.01.2019.

78. Керамическая форма : пат. 104494 Рос. Федерация : МПК51  
В22С 9/04 / Ю. Н. Фоломейкин, Е. Н. Каблов ; заявитель и  
патентообладатель ФГУП "ВИАМ" RU. – № 2010142214/02 ; заявл.  
15.10.2010 ; опубл. 20.05.2011.

79. Суспензия для изготовления литейных керамических форм :  
пат. 2151017 Рос. Федерация : МПК51 В22С 1/00 / Е. Н. Каблов, В. Г.  
Чубаров ; заявитель и патентообладатель ФГУП "ВИАМ" RU. – №  
98114785/02 ; заявл. 29.07.1998 ; опубл. 20.06.2000.

80. Способ изготовления керамических оболочковых форм для  
литья по выплавляемым моделям : пат. 2302311 Рос. Федерация : МПК51  
В22С 9/04 / В. К. Дубровин, Л. Г. Знаменский, Б. А. Кулаков и др. ;  
заявитель и патентообладатель Государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования "Южно-

Уральский государственный университет" RU. – № 2006111955/02 ; заявл. 10.04.2006 ; опубл. 10.07.2007.

81. Способ изготовления керамических форм по удаляемым моделям : пат. 2343038 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / С. В. Рудницкий, В. М. Вдовец, В. А. Никишин и др. ; заявитель и патентообладатель ФГУП "ММП "САЛЮТ" RU. – № 2007119533/02 ; заявл. 28.05.2007 ; опубл. 10.01.2009.

82. Способ изготовления бескремнеземной керамической формы для литья по выплавляемым моделям : пат. 2502578 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Ю. И. Фоломейкин, Е. Н. Каблов ; заявитель и патентообладатель ФГУП "ВИАМ" RU. – № 2012140204/02 ; заявл. 20.09.2012 ; опубл. 27.12.2013.

83. Способ изготовления керамических оболочковых форм для литья по выплавляемым моделям : пат. 2532583 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Е. В. Брюханова, О. Н. Голотенков. ; заявитель и патентообладатель ФГУП ФНПЦ "ПО "СТАРТ" им. М.В. Проценко" RU. – № 2013135542/02 ; заявл. 29.07.2013 ; опубл. 10.11.2014.

84. Способ изготовления отливок по выплавляемым моделям : пат. 2532750 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / И. О. Леушин, А. Н. Грачев, Л. И. Леушина ; заявитель и патентообладатель ФГУП «НГТУ» RU. – № 2013151243/02 ; заявл. 18.11.2013 ; опубл. 10.11.2014.

85. Способ изготовления керамических оболочковых форм для литья по выплавляемым моделям : пат. 2539894 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Е. В. Брюханова, Е. М. Кирин, О. Н. Голотенков ; заявитель и патентообладатель ФГУП ФНПЦ "ПО "СТАРТ" им. М.В. Проценко" RU. – № 2013121867/02 ; заявл. 13.05.2013 ; опубл. 27.01.2015.

86. Способ изготовления комбинированных оболочковых форм по выплавляемым моделям для получения отливок из жаропрочных сплавов с направленной и монокристаллической структурами : пат.

2572118 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Т. Ф. Баранова, С. А. Валиахметов, Н. И. Шункина ; заявитель и патентообладатель АО "НПЦ газотурбостроения "Салют" RU. – № 2014139957/02 ; заявл. 03.10.2014 ; опубл. 27.12.2015.

87. Состав керамического слоя для изготовления литейных форм и других изделий : пат. 2603402 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / З. Стефаньски, А. Карвински, Ш. Издебска ; заявитель и патентообладатель институт ОДЛЕВНИЦТВА PL. – № 2015110538/02 ; заявл. 27.05.2014 ; опубл. 27.11.2016.

88. Способ изготовления литейных высокоогнеупорных керамических форм : пат. 2625859 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Е. Н. Каблов, Ю. И. Фоломейкин ; заявитель и патентообладатель ФГУП "ВИАМ" RU. – № 2015132621 ; заявл. 05.08.2015 ; опубл. 19.07.2017.

89. Способ получения форм для литья охлаждаемых лопаток : пат. 2660554 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / А. С. Горюхин, Е. С. Гайнцева, О. Б. Деменок, А. А. Петрова ; заявитель и патентообладатель ФГУП "Уфимский государственный авиационный технический университет" RU. – № 2017126316 ; заявл. 21.07.2017 ; опубл. 06.07.2018.

90. Способ изготовления керамических оболочковых форм для литья по выплавляемым моделям : пат. 2691914 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / И. О. Леушин, Л. И. Леушина, М. А. Ларин, О. О. Кажаяева ; заявитель и патентообладатель ФГУП «НГТУ» RU. – № 2018142426 ; заявл. 03.12.2018 ; опубл. 18.06.2019.

91. Способ получения изделия из жаропрочного композиционного материала : пат. 2006140215 Рос. Федерация : МПК51 В22F 3/00 / Ю. А. Абузин, Ю. А. Ивахненко, В. Г. Максимов и др ; заявитель и патентообладатель ФГУП "ВИАМ" RU. – № 2006140215/02 ; заявл. 15.11.2006 ; опубл. 20.05.2008.

92. Способ изготовления керамических форм для литья по выплавляемым моделям : пат. 2697678 Рос. Федерация : МПК51 В22С 1/00 / В. Д. Белов, А. В. Фадеев, Ю. И. Фоломейкин и др ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" RU. – № 2018144662 ; заявл. 17.12.2018 ; опубл. 16.08.2019.

93. Способ изготовления оболочковых форм по удаляемым моделям : пат. 1378157 Украина : МПК51 В22С 1/08 / А. А. Зайчиков, Т. В. Зайчикова ; заявитель и патентообладатель А. А. Зайчиков SU. – № 4059888/02 ; заявл. 22.04.1986 ; опубл. 27.01.2006.

94. Способ изготовления крупногабаритных тонкостенных отливок специального назначения литьем по выплавляемым моделям : пат. 1808463 Украина : МПК51 В22С 9/04 / С. И. Репях, В. М. Смирнов, П. В. Черевко ; заявитель и патентообладатель производственное объединение "Южный машиностроительный завод" SU. – № 4842262 ; заявл. 16.04.1990 ; опубл. 15.04.1993.

95. Способ и устройство для изготовления литейной формы для литья по выплавляемым моделям, и способ литья по выплавляемым моделям : пат. 2299111 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Д. Билс, К. Вернер, Ли Кеннард и др. ; заявитель и патентообладатель производственное объединение Юнайтид Текнолоджиз Копэрейшн US. – № 2005111092/02 ; заявл. 15.04.2005 ; опубл. 20.05.2007.

96. Способ изготовления оболочковых форм по выплавляемым моделям : пат. 2375144 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / В. И. Булавин, Л. В. Абдишева, Т. Г. Рогозина и др. ; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южно-Уральский государственный

университет" RU. – № 2008117768/02 ; заявл. 04.05.2008 ; опубл. 10.12.2009.

97. Способ изготовления оболочковых форм в литье по выплавляемым моделям : пат. 2418647 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / И. Г. Сапченко, С. Г. Жилин, О. Н. Комаров, Г. М. Севастьянов ; заявитель и патентообладатель Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН RU. – № 2009100607/02 ; заявл. 11.01.2009 ; опубл. 20.05.2011.

98. Способ изготовления оболочковых форм в литье по выплавляемым моделям : пат. 2418648 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / И. Г. Сапченко, С. Г. Жилин, О. Н. Комаров, Ф. В. Ефременко ; заявитель и патентообладатель Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН RU. – № 2009100608/02 ; заявл. 11.01.2009 ; опубл. 20.05.2011.

99. Суспензия огнеупорная для оболочковых форм по выплавляемым моделям : пат. 2503520 Рос. Федерация : МПК51 В22С 1/16 / В. К. Дубровин, Б. А. Кулаков, А. В. Карпинский и др.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО "ЮУрГУ" RU. – № 2012122304/02 ; заявл. 29.05.2012 ; опубл. 10.01.2014.

100. Способ изготовления форм для литья по выплавляемым моделям : пат. 2505376 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Г. И. Нечитайлов, О. Г. Кудашов, А. С. Грибанов и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП "ГКНПЦ им. М.В. Хруничева" RU. – № 2012123303/02 ; заявл. 05.06.2012 ; опубл. 27.01.2014.

101. Способ спекания без давления армированных нитевидными кристаллами композитов из окиси алюминия : пат. 94041838 Рос. Федерация : МПК51 С04В 35/10 / У. Роджерс, Д. Ролес ; заявитель и патентообладатель Эдванст Композит Материалз Корпорейшн US. – № 94041838/33 ; заявл. 21.11.1994 ; опубл. 20.09.1996.

102. Усовершенствованный способ изготовления оболочковой формы для выполнения лопаточных элементов авиационного

газотурбинного двигателя посредством литья по выплавляемым моделям : пат. 2685614 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / Ф. Марк, В. Докуа, Э. Эбершвейле ; заявитель и патентообладатель Сафран Эркафт Энджинз FR. – № 2017103750 ; заявл. 29.06.2015 ; опубл. 22.04.2019.

103. ГОСТ Р 8.887-2015 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Потенциал электрокинетический (дзета-потенциал) частиц в коллоидных системах. Оптические методы измерения.

104. Репях, С. И. Технологические основы литья по выплавляемым моделям : [монография] / С. И. Репях. – Днепропетровск : Лира, 2006.–1056 с.

105. Способ изготовления керамических форм для равноосного литья жаропрочных сплавов по выплавляемым моделям : пат. 2 641 205 Рос. Федерация : МПК51 В22С 9/04 / В. Л. Звездин, А. Л. Шилов, Д. А. Ордин и др. ; заявитель и патентообладатель АО "ОДК-Авиадвигатель" RU. – № 2016152405 ; заявл. 28.12.2016 ; опубл. 16.01.2018.