

Новые технологические решения при изготовлении термохимически стойких керамических форм для литья титановых сплавов

© 2022 г. В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский, О.М. Заславская

Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ)
(национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия

Статья поступила в редакцию 24.12.2021 г., доработана 14.04.2022 г., подписана в печать 18.04.2022 г.

Аннотация: Приведены результаты исследования взаимодействия титановых сплавов с кремнеземсодержащей литейной формой, изготовленной по выплавляемым моделям. В зоне контакта методом рентгенофазового анализа обнаружен чистый кремний, соединения оксидов и силицидов титана. Проблема негативного влияния формы на отливку решается применением термохимически стойких монокорундовых форм на алюмозольном связующем. Для литья по выплавляемым моделям разработан состав огнеупорной суспензии со специальными добавками, улучшающими смачивание суспензией воскообразных моделей, а также повышающими прочность формооболочки. Изучены седиментационные свойства суспензии. Разработан способ ускоренного отверждения последовательно наносимых слоев огнеупорной суспензии путем сушки в вакууме и последующего химического отверждения газообразным реагентом. Время формирования одного слоя сокращается с 3–5 ч до 20–30 мин. Проведены сравнительные исследования кинетики конвективной сушки и обезвоживания в вакууме алюмозольного связующего. Удаление влаги с единицы поверхности нанесенного огнеупорного слоя в вакууме 5–10 кПа возрастает в 2–6 раз. Методом рентгенофазового анализа исследованы превращения алюмозоля в процессе высокотемпературного нагрева. Повышение температуры прокали до 1300–1350 °С позволяет получить в формооболочке из алюмозоля твердый гель стабильной фазы α - Al_2O_3 и достаточную прочность 9–12 МПа при введении в состав суспензии спекающих добавок. Даны рекомендации для дополнительной защиты огнеупорных керамических слоев после вакуумирования и сушки: обработка последнего слоя газообразными отвердителями и нанесение на него раствора поливинилацетата плотностью 1100–1200 кг/м³. Предложенные технологические решения позволят повысить как производительность технологического процесса формообразования и литья титановых сплавов, так и качество получаемых отливок.

Ключевые слова: титановый сплав, отливка, газонасыщенный слой, литье по выплавляемым моделям, алюмозоль, огнеупорная суспензия, формооболочка, вакуум, аргон.

Дубровин В.К. — докт. техн. наук, проф. кафедры пирометаллургических и литейных технологий (ПМЛТ), ЮУрГУ (НИУ) (454080, г. Челябинск, пр-т Ленина, 76). E-mail: vkdubr@mail.ru.

Кулаков Б.А. — докт. техн. наук, проф. кафедры ПМЛТ, ЮУрГУ (НИУ). E-mail: kulakovba@susu.ru.

Карпинский А.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры ПМЛТ, ЮУрГУ (НИУ). E-mail: avkarp@susu.ru.

Заславская О.М. — канд. техн. наук, доцент кафедры ПМЛТ, ЮУрГУ (НИУ).
E-mail: zaslavskaiam@susu.ru.

Для цитирования: Дубровин В.К., Кулаков Б.А., Карпинский А.В., Заславская О.М. Новые технологические решения при изготовлении термохимически стойких керамических форм для литья титановых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 5. С. 55–65. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-55-65.

New process solutions in the manufacture of thermochemically resistant ceramic molds for casting titanium alloys

V.K. Dubrovin, B.A. Kulakov, A.V. Karpinskii, O.M. Zaslavskaiia

South Ural State University (National Research University (SUSU (NRU))), Chelyabinsk, Russia

Received 24.12.2021, revised 14.04.2022, accepted for publication 18.04.2022

Abstract: The paper provides the results of studies on interaction between titanium melts and silica-containing investment molds. Pure silicon, compounds of titanium oxides and silicides were detected by X-ray diffraction analysis in the contact zone. The problem of the negative impact

exerted by the mold on the casting is solved by using thermally stable and chemically resistant monocorundum molds based on an alumina sol binder. A refractory suspension was developed for investment casting containing special additives to improve wax mold wetting with the suspension, and to increase the mold shell strength. The article studies sedimentation properties of suspension. A method was developed for accelerated curing of sequentially applied refractory suspension layers by vacuum drying and subsequent chemical curing with a gaseous reagent. The formation time is reduced from 3–5 h to 20–30 min per layer. Comparative studies of kinetics of alumina sol binder convective drying and vacuum dehydration were conducted. The process of moisture removal per unit surface of the applied refractory layer in a vacuum of 5–10 kPa increases by 2–6 times. X-ray phase analysis was used to study the alumina sol conversion during high-temperature heating. The solid gel of the α -Al₂O₃ stable phase is obtained in the alumina sol mold shell when the calcination temperature rises to 1300–1350 °C with a sufficient strength of 9–12 MPa provided by sintering additives added to the suspension. Recommendations are given for additional protection of refractory ceramic layers after vacuuming and drying: treatment of the last layer with gaseous curing agents and application of a polyvinylacetal solution with a density of 1100–1200 kg/m³. The process solutions proposed will make it possible to increase both the efficiency of titanium alloy forming and casting processes and the quality of castings.

keywords: titanium alloy, casting, alpha-case, investment casting, alumina sol, refractory suspension, mold shell, vacuum, argon.

Dubrov V.K. — Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of pyrometallurgical and foundry technologies (PMFT) of South Ural State University (National Research University (SUSU (NRU)) (454080, Russia, Chelyabinsk, Lenin pr., 76). E-mail: vkdubr@mail.ru.

Kulakov B.A. — Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of PMFT, SUSU (NRU). E-mail: kulakovba@susu.ru.

Karpinskii A.V. — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of PMFT, SUSU (NRU). E-mail: avkarp@susu.ru.

Zaslavskaya O.M. — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of PMFT, SUSU (NRU). E-mail: zaslavskayaom@susu.ru.

For citation: Dubrov V.K., Kulakov B.A., Karpinskii A.V., Zaslavskaya O.M. New process solutions in the manufacture of thermochemically resistant ceramic molds for casting titanium alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya* (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy). 2022. Vol. 28. No. 5. P. 55–65 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-55-65.

Введение

Научно-технический прогресс в различных отраслях производства и сферах потребления обуславливает расширение области применения положительно зарекомендовавших себя «традиционных» и создание новых высокоэффективных материалов и технологий получения из них качественных изделий. Так, неуклонно возрастает производство литых изделий из титановых, в том числе интерметаллидных титан-алюминиевых сплавов [1–3]. Их отличают малая плотность, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, но есть и недостаток — высокая химическая активность при температурах плавления и заливки [4–7]. Точные фасонные заготовки из таких сплавов получают в керамических оболочковых формах литьем по разовым удаляемым моделям [8–11]. В качестве огнеупорного наполнителя суспензии используют порошки белого электрокорунда, связующим служат этилсиликат, кремнезоли. В последнее время наметилась устойчивая тенденция расширения области применения водных связующих [12], в частности кремнезелей, которые являются наиболее экологичными и представляют собой водные коллоиды.

Для плавки сплавов и заливки форм применяются плавно-заливочные установки (ПЗУ) двух типов: вакуумные гарнисажно-дуговые печи

с расходуемым электродом и центробежной заливкой форм типа ВДЛ-4, ОКБ-833, ДВЛ-160М; вакуумные индукционные печи с охлаждаемым медным тиглем и центробежной заливкой форм типа «Concarg-ISM 20» (Англия).

Остаточное давление в таких ПЗУ — порядка 10^{-2} мм рт. ст. (1,33 Па), температура заливаемых сплавов составляет 1750–1800 °C, скорость вращения центробежного стола — в пределах 130–450 об/мин. В качестве шихты используют готовый сплав. Поэтому качество отливок во многом зависит от термохимической активности литейных форм.

При освоении фасонного литья титановых сплавов по выплавляемым моделям в керамические формы на этилсиликатном связующем было установлено активное влияние кремнезема связующего с 16–18 % SiO₂ на образование на отливках поверхностного газонасыщенного слоя повышенной твердости [4, 13–17]. Твердость такого слоя была в 2–4 раза выше, чем у глубинных слоев отливки [13–17]. Однако исключить кремнезем из формы не представлялось возможным, так как единственным качественным связующим был этилсиликат. Широко применяемый в настоящее время кремнезоль вносит в форму еще большее количество кремнезема, так как содержит 25–30 % SiO₂.

Поэтому формировалась тенденция снижения концентрации кремнезема в гидролизованном этилсиликате до 8–12 % [4]. Дальнейшее уменьшение кремнезема в связующем приводило к резкой потере прочности форм, и они не выдерживали центробежную заливку металлом. Но даже при такой концентрации кремнезема на отливках формировался газонасыщенный слой, хотя и меньшей глубины, которая зависела от толщины стенки конструкции отливки и температуры заливаемого сплава [4]. Газонасыщенный слой с видоизмененной структурой повышенной твердости и хрупкости склонен к образованию трещин, приводящих к разрушению деталей [13–17]. Он требует удаления, которое осуществляют, как правило, химическим способом: предварительным разрыхлением в растворе NaOH и NaNO₃ при $t = 130\div 145$ °C с последующим травлением в смеси кислот HF и H₂SO₄. Процесс экологически грязный, с необходимостью тщательной утилизации отходов. В свою очередь, химическое травление приводит к межкристаллитной коррозии сплава, насыщению его водородом [13], при этом не обеспечивается полное удаление слоя со всех поверхностей отливки, так как в зависимости от толщины стенок отливки, их расположения в форме и конструкции (выпуклые, вогнутые, угловые, наружные, внутренние) глубина слоя разная, что практически оценить невозможно. Это снижает эксплуатационную надежность титановых деталей и конструкций в целом.

Целью настоящей работы являлось предотвращение образования газонасыщенного слоя на отливках в процессе литья, который формируется в результате взаимодействия залитого титанового расплава с материалом литейной формы, прогревающейся до высоких температур после заливки металла.

Для решения поставленной задачи необходимо изучить процессы взаимодействия в системе металл—форма при литье титановых сплавов и разработать технологию ускоренного изготовления керамических форм на алюмозольном связующем, термохимически инертных к заливаемому титановому сплаву.

Методики исследований

Оценку температурных режимов на границе металл—форма проводили моделированием процесса в программе «Procast» (оригинальным разра-

ботчиком программного продукта является компания «UES, Inc.», США). Устойчивость оксидов к термической диссоциации определена с помощью уравнения Герца—Лэнгмюра [18]. Вероятность взаимодействия компонентов сплава с материалом формы оценивали по энергии Гиббса возможных реакций взаимодействия.

Поверхностный слой титановых отливок был исследован на сканирующем электронном микроскопе «Jeol JSM-7001F» (Япония). Поверхность изучали в режиме вторичных и отраженных электронов, были построены карты распределения элементов по поверхности. Проведен рентгенофазовый анализ керамических форм и поверхности отливок с использованием рентгеновского дифрактометра «Rigaku Ultima IV» (Япония) на излучении CuK_α в диапазоне углов $2\theta = 5\div 90^\circ$ с расшифровкой результатов с помощью программного обеспечения PDXL компании «Rigaku». Смачивание воскообразных моделей связующим огнеупорной суспензии оценивали визуально по фотографии растекающейся капли.

Прочность керамической формооболочки на изгиб измеряли на приборе модели LRu-TS (Польша). Полноту отверждения огнеупорных слоев формооболочки определяли по фазовому составу с применением рентгенофазового дифрактометра «Rigaku Ultima IV» (Япония). Скорость сушки огнеупорных слоев формооболочки находили по убыли массы в единицу времени с помощью электронных весов модели «Масса К ВЛ-300» и секундомера модели СОПр.2а-3-000.

Седиментационную устойчивость суспензии оценивали визуально по времени формирования жидкой фазы в верхней части пробирки с исследуемым материалом. Условную вязкость суспензии измеряли с помощью вискозиметра ВЗ-4 по ГОСТ 9070-75. Вакуумирование последовательно наносимых слоев суспензии и их обработку аммиаком производили в вакуумном шкафу МВС-3 с рабочим объемом 15 мл.

Опытные литые образцы из титанового сплава ВТ20Л (состав, %: 6,7 Al; 2,1 Zr; 1,3 V; 1,4 Mo; ост. Ti) получали в вакуумной тигельно-индукционной плавильно-заливочной установке «Titancast-700 vak» (Германия) с емкостью тигля 0,35 кг по титану в монокорундовых формах диаметрами 15 и 20 мм в вакууме 1,3 Па при температуре заливки 1750 °C и скорости вращения формы 300 об/мин. Микротвердость литой поверхности образцов оценивали на микротвердомере ПМТ-3 (Россия).

Результаты и их обсуждение

С целью оценки температурных режимов, возникающих на границе металл—форма, а также в самой форме, проводили моделирование в компьютерном комплексе «Procast 2013.0» в среде «Visual-Environment 8.6». За условие принимали, что форма толщиной 10 мм изготавливается на этилсиликатном связующем с корундовым наполнителем. Для моделирования рассматривали отливки из титанового сплава цилиндрической формы диаметрами 10, 25, 50 мм, их длину принимали равной больше 5 диаметров (более 50, 125 и 250 мм соответственно). Соблюдение этого условия позволило считать нестационарное температурное поле в системе в целом одномерным.

Для сплава ВТ20Л по его химическому составу с использованием термодинамической базы «Procast» по модели Шейла—Гулливера были рассчитаны такие показатели, как теплопроводность, плотность, энтальпия, массовая доля твердой фазы в зависимости от температуры сплава, а также температуры ликвидуса и солидуса. В качестве материала электрокорундовых форм при моделировании применяли стандартный керамический материал Refractory Alumina из базы данных «Procast» с скорректированным комплексом свойств — в частности, плотность спеченного материала уменьшена с 3970 до 2500 кг/м³, что ориентировочно соответствует пористости форм 37 %. С учетом аппроксимации данных [11] в «Procast» принята температурная зависимость теплопроводности форм, представленная на рис. 1.

Температуру формы перед заливкой принимали равной 27 °С, для получения сравнительных результатов ее прогрева варьировали температуру заливки сплава — 1700, 1750, 1800 °С.

Результаты моделирования показывают, что уже при минимальных значениях диаметра отливки (10 мм) и температуры заливки (1700 °С) температура контактного слоя достигает 1574 °С, т.е. превышает температуру солидуса сплава ВТ20Л, равную 1560 °С [19]. Температура солидуса интерметаллидного титан-алюминиевого сплава типа TNM-B1 (химический состав, %: 27,9—29,3 Al; 8,7—9,7 Nb; 1,8—2,8 Mo; 0,021—0,031 В; ост. Ti), еще ниже — порядка 1500—1510 °С. При наибольших значениях диаметра отливки (50 мм) и температуры заливки (1800 °С) максимальная температура прогрева контактного слоя формы зафиксирована на уровне 1637 °С. Полученные результаты также

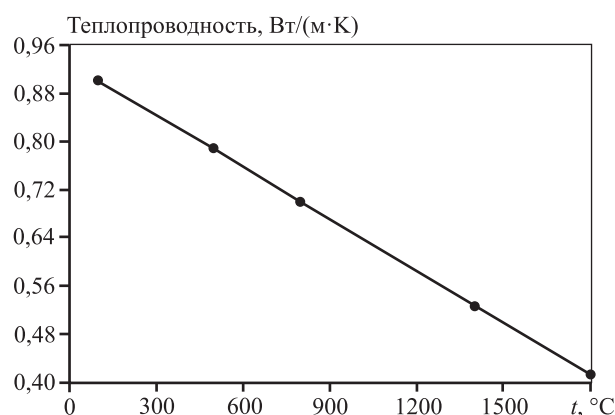


Рис. 1. Откорректированная температурная зависимость теплопроводности материала Refractory Alumina в «Procast»

Fig. 1. Corrected temperature dependence of the Refractory Alumina material thermal conductivity in «Procast»

показывают, что при любых сочетаниях размеров отливки и температур заливки приконтактный слой формы прогревается до температур не менее 1400 °С с изменением глубины прогрева. К примеру, при диаметре отливки 50 мм при любой температуре заливки приконтактный слой формы глубиной 1,6 мм полностью прогревается до температур выше 1400 °С и сохраняет этот уровень температур 152—196 с. Результаты моделирования подтверждаются расчетами нестационарного температурного поля прогрева форм при заливке титанового сплава [4].

При температурах прогрева формы в условиях заливки и затвердевания титанового сплава наиболее термодинамически вероятно протекание следующих реакций [20—22, 4]: для кремнезема — $\text{SiO}_{2\text{ТВ}} = \text{SiO}_\Gamma + \frac{1}{2}\text{O}_2$, $\text{SiO}_{2\text{ТВ}} = \text{SiO}_\Gamma + \text{O}$; для оксидов алюминия — $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ТВ}} = 2\text{Al}_\Gamma + \frac{3}{2}\text{O}_2$, $\text{O}_2 = 2\text{O}$. Суммарное давление паров оксидов металлов, кремния и кислорода ($\Sigma P_{\text{ок}}$), а также парциальные давления (P_{SiO} и P_{O_2} , P_{Al} , P_{O}) над кремнеземом и корундом находили по общим формулам по данным [18]: $\lg \Sigma P_{\text{SiO}_2} = -K/T + H$; $\lg P_i = -M/T + N$, где K , H , N , M — коэффициенты. Скорость испарения оксидов определяли через максимальный поток компонентов, используя уравнение Герца—Лэнгмюра [18]:

$$J_{i\text{max}} = P_i (2\pi M_i RT)^{-1/2}, \quad (1)$$

где $J_{i\text{max}}$ — максимальный поток i -го компонента, покидающего поверхность вещества, моль/(см²·с); M_i — молекулярная масса i -го компонента, г;

R — универсальная газовая постоянная, $\text{см}^3 \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль})$; T — абсолютная температура, К; P_i — парциальное равновесное давление i -го компонента над поверхностью i -го вещества, атм.

Расчеты показывают, что кремнезем обладает низкой устойчивостью к испарению и термической диссоциации в вакууме уже при температуре формы 1400 °С, когда давление паров над ним достигает 0,0032 Па. При повышении температуры до 1580—1700 °С суммарное давление паров возрастает до 0,133—1,030 Па, т.е. становится равным остаточному давлению, создаваемому при литье титана в вакуумно-заливочных установках. Поэтому в условиях контакта электрокорундовых форм с расплавленным титаном кремнезем связующего подвергается испарению, характеризующемуся наибольшей интенсивностью выделения газообразных продуктов. Температурный режим форм обеспечивает в этом случае интенсивное протекание диссоциации кремнезема на глубине приконтактного слоя до $(0,17 \div 1,06) \cdot 10^{-3}$ м в течение 15—340 с.

В отличие от кремнезема, оксид алюминия обладает достаточно высокой устойчивостью к термической диссоциации в вакууме. Значения $\Sigma P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ не достигают давления разряжения 0,133—1,33 Па, создаваемого ПЗУ при литье титановых сплавов. Например, возгонка оксида алюминия даже в вакууме 0,133 Па может начаться лишь при $t > 2000$ °С. Скорость испарения кремнезема в вакууме 1,33 Па ($P_{\text{O}_2} = 0,25$ Па) при $t = 1600$ °С составляет $4,36 \cdot 10^{-8}$ кг/(м²·с) и превышает поток продуктов диссоциации оксида алюминия более чем в 1000 раз. Количество выделяющихся при сублимации и диссоциации кремнезема газов в процессе заливки и затвердевания сплава может составлять $(1,0 \div 3,5) \cdot 10^{-3}$ кг/м².

Термодинамические расчеты показывают [4, 20—22], что при заполнении формы металлом и до затвердевания поверхности отливки, когда наблюдается непосредственный контакт жидкого металла с формой, преимущественно протекает восстановление кремнезема связующего титаном с образованием целого ряда оксидов титана и выделением кремния и газообразного SiO. После затвердевания поверхности отливки окисление титана происходит в основном только за счет газообразных продуктов испарения и диссоциации кремнезема: SiO, O, O₂. В вакууме окисление титана монооксидом кремния термодинамически возможно до температуры 997 °С по реакции $2\text{SiO} + \text{Ti} \leftrightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{Si}$, а при $t > 997$ °С — по реакции $\text{SiO} + \text{Ti} \leftrightarrow \text{TiO} + \text{Si}$. Наиболее активно на данном этапе жидкий титан взаимодействует с кислородом. При взаимодействии с кислородом расплав титановых сплавов при $t = 1700 \div 1800$ °С образует из-за своей высокой химической активности [22, 23] на поверхности отливки, контактирующей с формой, оксиды разного состава (TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₆O, Ti₃O) в зависимости от соотношения ионов металла и кислорода в системе металл—форма [10]. Такие оксиды находятся в расплаве в растворенном виде, а при кристаллизации и затвердевании сплава формируют поверхностный газонасыщенный слой отливки с повышенной твердостью. При этом оксиды провоцируют образование α -фазы в виде укрупненных пластин.

Анализ поверхностного слоя титановых отливок на растровом электронном микроскопе «Jeol JSM-7001F» показал, что содержание кислорода в нем на порядок выше, чем в матричном металле, а концентрация кремния возрастает почти в 2,5 раза из-за восстановления его титаном. Это способствует образованию на отливках поверхностных дефектов в виде оксидов, силицидов и чистого кремния, обнаруживаемых при люминесцентной дефектоскопии.

Поэтому для получения качественных отливок из титановых сплавов необходимо исключить содержание кремнезема в форме за счет применения алюмозольного связующего, обеспечивающего получение монокорундовой формы. Алюмозоль — коллоидный гидроксид алюминия Al₂O₃, полидисперсная система с размером частиц в пределах 80—200 нм.

В силу своей химической природы водные коллоидные связующие по ряду технологических параметров существенно отличаются от связующего на основе гидролизованного этилсиликата, что наряду с преимуществами обуславливает определенные технологические трудности. В частности, водные связующие значительно хуже смачивают воскообразные модели.

В силу своей химической природы водные коллоидные связующие по ряду технологических параметров существенно отличаются от связующего на основе гидролизованного этилсиликата, что наряду с преимуществами обуславливает определенные технологические трудности. В частности, водные связующие значительно хуже смачивают воскообразные модели.

Проведенные исследования по разработке технологии изготовления керамических оболочковых форм методом литья по выплавляемым моделям (ЛВМ) на алюмозольном связующем марки АЗ-1 (вязкость по ВЗ-4 — 11,15 с, pH = 3,89, $\rho = 1,139$ г/см³, стабилизирующий ион NO₃[−], содержание Al₂O₃ = 15,4 %) производства ООО «Компас» (г. Казань) показали, что повышение смачиваемости воскообразных моделей связующим суспензии

производится введением поверхностно-активных веществ (ПАВ) типа ОП-10 с одновременным вводом пеногасителя «Пента-462» по 0,01 мас.% каждого.

Для изготовления опытных форм в качестве наполнителя суспензии использовали порошки электрокорунда белого марки 25А — микрошлифпорошки фракций F1000, F320, F230. Эти фракции в зерновом составе наполнителя находились в следующем соотношении (мас.%): 25 (F1000) : 35 (F320) : 40 (F230). Соотношение связующего и наполнителя ориентировочно составляет 1 : 3. Оптимальная вязкость наносимой суспензии находится в пределах 40–55 с для первого слоя покрытия и 23–35 с для последующих слоев. Суспензия перемешивалась в течение 3 ч. В качестве закрепляющей слой обсыпки использовался электрокорунд марки 25А — шлифзерно фракции F100 для первых двух слоев и фракции F40 для последующих.

Как показали исследования, уровень прочности керамических образцов на алюмозольном связующем оказался достаточным для обеспечения манипуляторной прочности форм: в их сыром состоянии она находилась в пределах 3,0–3,5 МПа, а после прокалики образцов — на уровне 4 МПа (при $t = 1000$ °C) и 7 МПа ($t = 1350$ °C). Но этого при центробежной заливке может оказаться недостаточно. Прокалка формы при $t = 1600$ °C позволяет добиться прочности 9–10 МПа, но в таком случае требуется специальное термическое оборудование. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на поиск эффективных спекающих добавок.

Увеличение прочности до 9–12 МПа после прокалики при $t = 1300$ °C было достигнуто введением порошка диоксида титана TiO_2 и алюминиевого порошка марки АСД-4 — каждого по 3 мас.% сверх 100 % наполнителя. На рис. 2 представлен график зависимости прочности керамических образцов от температуры прокалики и содержания спекающих добавок.

Необходимость прокалики керамических форм на алюмозольном связующем при температуре не ниже 1300 °C доказывается исследованиями на рентгенофазовом дифрактометре (рис. 3).

Согласно дифрактограмме на рис. 3, а, после сушки алюмозоль имеет кристаллическую структуру бемита (AlOOH) [24, 25]. После прокалики при $t = 950$ °C в течение 5 ч (рис. 3, б) дифрактограмма алюмозоля лучше всего описывается су-

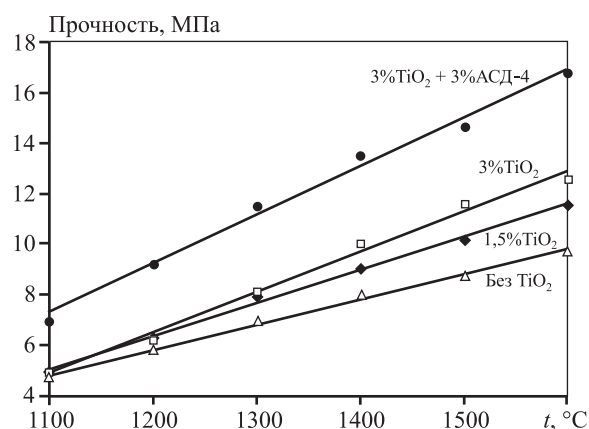


Рис. 2. Прочность керамических образцов на изгиб в зависимости от температуры прокалики и содержания спекающих добавок

Fig. 2. Bending strength of ceramic samples as a function of calcination temperature and contents of sintering additives

перпозицией двух фаз: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [24] и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [25]. Параметры ячейки (α , δ , γ) для этих двух фаз были уточнены методом Ритвельда в программном пакете «PDXL Rigaku». На рис. 3, б знаком «*» обозначены пики, являющиеся наложением фаз θ и χ , а необозначенные пики являются уникальными для фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, образец алюмозоля после прокалики при $t = 950$ °C в течение 5 ч содержит 77 мас.% оксида моноклинной формы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11,97, 2,91, 5,59 Å) и 23 мас.% кубической формы $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7,95 Å). Такая структура термодинамически нестабильна и не придает необходимой прочности керамическим формам [26, 27]. И только прокалика при $t = 1300$ °C дает стабильную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) (рис. 3, в).

После определения состава суспензии дальнейшие исследования были направлены на процессы отверждения огнеупорных слоев форм. Сокращение цикла сушки и отверждения водных коллоидных связующих остается в настоящее время актуальной задачей, так как их основным недостатком (в том числе алюмозолей) является медленное отверждение нанесенных на модель слоев при обдуве блоков потоком воздуха при температуре не выше 27 °C из-за малой скорости перевода золя в ненабухающий гель, требующего удаления из золя 75–85 % воды. На формирование одного нанесенного на модель слоя суспензии уходит от 3 до 5 ч [12]. Процесс обезвоживания (сушки) может происходить только при комнатной температуре, так как ее повышение приведет к размягчению воскообразного модельного состава и искажению

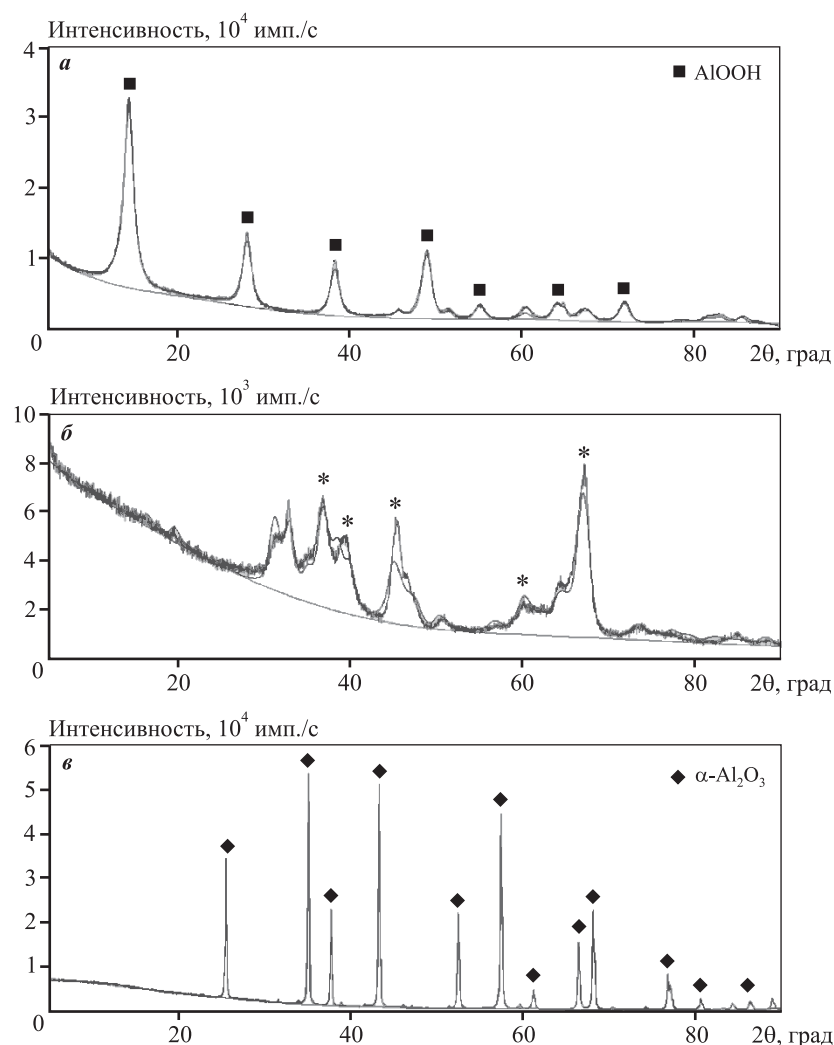


Рис. 3. Дифрактограмма алюмозоля при различных температурах нагрева

a — после сушки; *б*, *в* — после прокалки при $t = 950$ °C (*б*) и 1300 °C (*в*)

Fig. 3. XRD pattern of alumina sol at different heating temperatures

a — after drying; *б*, *в* — after calcination at $t = 950$ °C (*б*) and 1300 °C (*в*)

геометрии модели. Кроме того, при сушке нанесенного слоя суспензии в потоке воздуха отверждение разных поверхностей этого слоя происходит неравномерно из-за неоднородности аэродинамического потока воздуха, связанной с разными конструкциями модельных блоков (например, наличием в них внутренних полостей и поднутрений разных размеров). Это приводит к возникновению в слое напряжений, вызывающих его отслоение и растрескивание.

Увеличение скорости удаления влаги из связующего без повышения температуры процесса представляется возможным при вакуумировании модельно-керамического блока. Испарение жидкости, в том числе и воды, в потоке воздуха — про-

цесс диффузионный и описывается уравнением Дальтона [28]:

$$w = \alpha V \frac{P_{\text{н}} - P_{\text{т}}}{P_0}, \quad (2)$$

где w — скорость испарения жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$; $P_{\text{н}}$ — насыщенное давление паров жидкости при температуре t , Па; $P_{\text{т}}$ — текущее давление паров жидкости при температуре t , Па; P_0 — общее давление в системе, Па; V — скорость движения воздуха, $\text{м}^3/\text{с}$; α — коэффициент аккомодации, равный 0,6 при $P_0 = 1$ атм (10^5 Па). Например, при $t = 25$ °C давление паров воды $P_{\text{т}} = 3,2$ кПа.

При $P_{\text{н}} > P_{\text{т}}$ протекает процесс испарения, при $P_{\text{н}} < P_{\text{т}}$ — процесс конденсации. В динамическом

вакууме при постоянной откачке коэффициент α стремится к 1, а P_0 зависит от остаточного давления в системе, которое во много раз меньше P_0 и при атмосферном давлении 101 кПа составляет в среднем $2 \cdot 10^4$ Па.

Таким образом, вакуум ускоряет переход водного алюмозоля в ненабухающий гель за счет более быстрого и равномерного (по всем направлениям с одинаковой скоростью) испарения воды связующих. Это обеспечивает ускоренное отверждение огнеупорной суспензии на алюмозольном связующем, в разы повышает производительность процесса формообразования и исключает появление трещин в керамическом слое.

Для эффективного удаления влаги из связующего необязательно снижать внешнее остаточное давление до состояния кипения воды. Вакуумирование рабочего пространства вакуумной камеры до остаточного давления 5–10 кПа является более рациональным [29]. Более глубокое вакуумирование может привести к появлению трещин на огнеупорном слое формооболочки вследствие быстрого испарения влаги из алюмозоля. Менее глубокий вакуум не удаляет эффективно влагу из алюмозоля.

Экспериментальное сравнение скоростей удаления влаги из водного связующего методом конвективной сушки и в вакууме показало, что удаление влаги с единицы поверхности нанесенного огнеупорного слоя в указанном интервале вакуума (5–10 кПа) возрастает в 2–6 раз. При этом удаление воды из первого нанесенного на модель огнеупорного слоя даже на открытом воздухе составляет $(4,33 \pm 5,17) \cdot 10^{-8}$ г/(мм²·с) (1,8–2,3 мас.%/мин), а в вакууме — примерно в 2 раза быстрее, а именно $(8,17 \pm 10,17) \cdot 10^{-8}$ г/(мм²·с) (3,4–4,5 мас.%/мин). Разница в скорости удаления воды в вакууме и при атмосферном давлении возрастает по мере увеличения количества наносимых слоев. Так, например, для 3-го и 4-го слоев скорость удаления воды при конвективной сушке составляет $(4,17 \pm 5,67) \cdot 10^{-8}$ г/(мм²·с) (1,0–1,4 мас.%/мин), а при вакуумной — $(20,83 \pm 28,83) \cdot 10^{-8}$ г/(мм²·с) (5,8–6,5 мас.%/мин). Это объясняется проникновением связующего при нанесении на модельно-керамический блок в поры предыдущего слоя и удержанием воды в порах капиллярными силами. Снижение остаточного давления позволяет эффективно преодолеть эти капиллярные силы, удерживающие воду в порах нанесенного слоя огнеупорной суспензии.

Так как необратимое состояние ненабухающего геля наступает при 75–85 %-ном удалении влаги из водного связующего, то для удаления такого количества воды выдержка в вакууме с остаточным давлением 5–10 кПа должна составлять 10–25 мин. При увеличении количества слоев суспензии выдержка должна быть более продолжительной. Конвективная сушка суспензии с принудительным воздухообменом занимает несколько часов и является малопродуктивной.

Для придания гарантированного необратимого характера отверждения связующего нанесенный слой керамической суспензии после вакуумирования обрабатывается газообразными отвердителями [29]. Дополнительное воздействие парами аммиака под давлением 20–65 кПа в течение 10–15 мин способствует его химической коагуляции, что предотвращает возможное разупрочнение формы при нанесении последующего слоя и удалении модельного состава в водной среде. Для дополнительной защиты огнеупорных керамических слоев на водных связующих от разупрочняющего действия водной среды при удалении модельной массы (например, в бойлерклавах) целесообразно после сушки последнего слоя нанести на него раствор поливинилацетата плотностью 1100–1200 кг/м³ [29].

Были изучены седиментационные свойства суспензии. Суспензия наливалась в пробирку диаметром 10 мм столбом высотой 200 мм. Визуально оценивалось появление жидкой фазы (отжимки) в верхней части пробы. В первые 10–12 мин явление седиментации не наблюдалось, т.е. суспензия в течение этого времени оставалась стабильной после окончания перемешивания, а из ее объема на протяжении 5–6 мин выходило на поверхность основное количество воздуха, замешанного в нее при приготовлении. Выход избыточного воздуха из суспензии в первые 5–6 мин позволяет повысить качество наносимых огнеупорных слоев. Рациональным будет нанесение огнеупорных слоев в интервале 5–10 мин после окончания перемешивания.

Для оценки качества литой поверхности образцов сплава ВТ20Л их изготавливали в ПЗУ «Titancast-700 vak» в монокорундовых формах в виде цилиндров диаметрами 15 и 20 мм. Температура заливаемого сплава составляла 1760 ± 5 °С, давление аргона в камере — 250 ± 10 Па. Из вырезанных в поперечном сечении образцов готовили шлифы и измеряли их микротвердость на микро-

твердомере ПМТ-3 на глубину 1500 мкм от поверхности. Значения микротвердости не превышали $H_{\mu 50} = 6000$ МПа, что подтвердило отсутствие на отливках газонасыщенного поверхностного слоя.

Выводы

1. Моделирование в компьютерном комплексе «Procast 2013.0» в среде «Visual-Environment 8.6» температурных режимов, возникающих на границе металл—форма при литье титанового сплава ВТ20Л в керамические формы по выплавляемым моделям на этилсиликатном связующем и электрокорундовом наполнителе, показало, что контактный с металлом слой прогревается до температур выше температуры солидуса сплава, а приконтактный слой на глубину 1,6 мм прогревается до температур выше 1400°C и сохраняет эту температуру более 150 с.

2. По результатам термодинамических расчетов установлено, что при температуре прогрева формы в процессе заливки металла кремнезем этилсиликатного кремнезольного связующего подвергается термической диссоциации с образованием монооксида кремния и атомарного кислорода, которые активно взаимодействуют с титановым сплавом, формируя трудноудаляемый видоизмененный газонасыщенный поверхностный слой, имеющий в 2—4 раза более высокую микротвердость, чем металл в теле отливки, значительно снижающий ее эксплуатационные свойства. Температурный режим форм обеспечивает в этом случае интенсивное протекание диссоциации кремнезема на глубине контактного слоя до $(0,17 \div 1,06) \cdot 10^{-3}$ м в течение 15—340 с. Количество выделяющихся при сублимации и диссоциации кремнезема газов в процессе заливки и затвердевания сплава может составлять $(1,0 \div 3,5) \cdot 10^{-3}$ кг/м².

3. Анализ поверхностного слоя титановых литых образцов из сплавов ВТ20Л и TNM-B1, полученных в формах с кремнеземом, на растровом электронном микроскопе «Jeol JSM-7001F» показал, что содержание кислорода в них на порядок выше, чем в матричном металле, а концентрация кремния возрастает почти в 2,5 раза из-за восстановления его титаном. Рентгенофазовым анализом поверхностных дефектов титановых отливок, обнаруживаемых при люминесцентной дефектоскопии, установлено наличие в них оксидов, силицидов титана и чистого кремния, которые являются продуктами взаимодействия металла с формой.

4. В отличие от кремнезема, корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) начинает диссоциировать и испаряться в вакууме при температурах выше 2000°C . С целью исключения негативного влияния кремнезема разработана технология ускоренного изготовления монокорундовых оболочковых форм по выплавляемым моделям на алюмозольном связующем и электрокорундовом наполнителе, термохимически инертных к заливаемому титановому сплаву.

5. Ускоренное отверждение огнеупорной суспензии, формирующей при послойном нанесении керамическую формооболочку, достигается применением вакуумной сушки при остаточном давлении 5—10 кПа, в 2—6 раз интенсифицирующей удаление воды из алюмозольного связующего и ускоряющей переход золя в гель, а также использованием последующего химического отверждения алюмозольного связующего парами аммиака, способствующего его химической коагуляции, что предотвращает возможное разупрочнение формы при нанесении последующего слоя суспензии.

6. Исследования на рентгенофазовом дифрактометре «Rigaku Ultima» показали, что для формирования стабильной монокорундовой структуры керамической формы требуется прокалка при температуре не менее 1300°C в течение 5—7 ч.

7. Для повышения прочности керамических форм до 9—12 МПа в состав огнеупорной суспензии предложено вводить спекающие добавки алюминиевого порошка АСД-4 и диоксида титана в количестве 1—3 мас.% от наполнителя каждого.

8. Исследование седиментационных свойств суспензии выявило, что она остается стабильной в течение 10—12 мин после окончания перемешивания и в первые 5—6 мин из ее объема выходит на поверхность основное количество воздуха, замешанного в нее при приготовлении. Рациональным будет нанесение огнеупорных слоев в интервале 5—10 мин после окончания перемешивания.

9. Для дополнительной защиты огнеупорных керамических слоев от разупрочняющего действия водной среды при удалении модельной массы, например в бойлерклавах, необходимо после сушки последнего слоя нанести на него окунанием водный раствор поливинилацетата плотностью 1100—1200 кг/м³, необратимо затвердевающего на воздухе.

10. В плавно-заливочной установке «Titan-cast-700 vak» в монокорундовых формах отлиты опытные образцы из сплава ВТ20Л диаметрами 15

и 20 мм в вакууме 1,3 Па при температуре заливки 1750 °С и скорости вращения формы 300 об/мин. Микротвердость на поверхности и в теле отливки на глубину 1500 мкм не превышала $H_{\mu 50} = 6000$ МПа, что подтвердило отсутствие на отливках газонасыщенного поверхностного слоя.

Литература/References

1. Макушина М.А., Кочетков А.С., Ночовная Н.А. Литейные титановые сплавы для авиационной техники (обзор). *Тр. ВИАМ*. 2021. No. 7 (101). С. 39—47. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-39-47.
Makushina M.A., Kochetkov A.S., Nochovnaya N.A. Casting titanium alloys for aviation technology (review). *Trudy VIAM*. 2021. No. 7 (101). P. 39—47. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-39-47 (In Russ.).
2. Fadeev A., Bazhenov V., Kolygin A. Improvement in the casting technology of blades for aviation gas-turbine engines made of TNM-B1 titanium aluminide alloy produced by induction crucible melting. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. No. 56. P. 26—32. DOI: 10.3103/S1067821215010071.
3. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. М.: ВИС—МАТИ, 2009.
Ilin A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S. Titanium alloys. Composition, structure, properties. Moscow: VILS—MATI, 2009 (In Russ.).
4. Дубровин В.К., Кулаков Б.А., Карпинский А.В. Производство отливок из никелевых и титановых сплавов в термохимически стойких формах. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2010.
Dubrovin V.K., Kulakov B.A., Karpinskii A.V. Production of castings from nickel and titanium alloys in thermochemically resistant forms. Chelyabinsk: YuUrGU, 2010 (In Russ.).
5. Ashby M.F., Jones D.R.H. Engineering materials. 1. An introduction to properties, applications and design. 1-st ed. Elsevier, 2012.
6. Clemens H., Wallgram W., Kremmer S., Güther V., Otto A., Bartels A. Design of novel β -solidifying TiAl alloys with adjustable β /B2-phase fraction and excellent hot-workability. *Adv. Eng. Mater.* 2008. No. 10 P. 707—713. DOI: 10.1002/adem.200800164.
7. Clemens H., Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. *Adv. Eng. Mater.* 2013. No. 15 P. 191—215. DOI: 10.1002/adem.201200231.
8. Pattnaik S., Karunakar D.B., Jha P. Developments in investment casting process: a review. *J. Mater. Process. Technol.* 2012. No. 212. P. 2332—2348. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2012.06.003.
9. Nastac L., Gungor M., Ucock I., Klug K., Tack W.T. Advances in investment casting of Ti—6Al—4V: A review. *Int. J. Cast Met. Res.* 2006. No. 19. P. 73—93. DOI: 10.1179/136404605225023225.
10. Курдюмов А.В., Белов В.Д., Пикунев М.В., Чурсин В.М., Герасимов С.П., Моисеев В.С. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
Kurdyumov A.V., Belov V.D., Pikunov M.V., Chursin V.M., Gerasimov S.P., Moiseev V.S. Production of castings from non-ferrous alloys. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
11. Иванов В.Н., Казенов С.А., Курчман Б.С., Лященко Н.Н., Милицын Г.К., Озеров В.А. Литье по выплавляемым моделями. М.: Машиностроение, 1984.
Ivanov V.N., Kazenov S.A., Kurchman B.S., Lyashchenko N.N., Militsyn G.K., Ozerov V.A. Lost wax casting. Moscow: Mashinostroyeniye, 1984 (In Russ.).
12. Мухаммадеев И.Р., Деменюк О.Б., Ганеев А.А., Павлович С.П., Аликин П.В. Выбор связующих на водной основе для оболочковых форм литья по выплавляемым моделям титановых сплавов. *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Металлургия*. 2015. Т. 15. No. 3. С. 95—104.
Mukhamadeev I.R., Demenyuk O.B., Ganeev A.A., Pavlinich S.P., Alikin P.V. Selection of water-based binders for shell molds of investment casting of titanium alloys. *Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurgiya*. 2015. Vol. 15. No. 3. P. 95—104 (In Russ.).
13. Муравьев В. И., Бахматов П.В., Долотов Б.И. Обеспечение надежности конструкций из титановых сплавов. М.: Эком, 2009.
Murav'ev V.I., Bakhmatov P.V., Dolotov B.I. Ensuring the reliability of titanium alloy structures. Moscow: Ekom, 2009 (In Russ.).
14. Gogia A.K. High-temperature titanium alloys. *Def. Sci. J.* 1979. Vol. 55. No. 2. P. 149—173. DOI: 10.14429/dsj.55.1979.
15. Chamorro X., Herrero-Dorca N., Rodríguez P., Andrés U., Azpilgain Z. α -Case formation in Ti—6Al—4V investment casting using $ZrSiO_4$ and Al_2O_3 moulds. *J. Mater. Process. Technol.* 2017. No. 243. P. 75—81. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.12.007.
16. Sung S.-Y., Kim Y.-J. Influence of Al contents on alpha-case formation of Ti—xAl alloys. *J. Alloy. Compd.* 2006. No. 415. P. 93—98. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.07.05.
17. Boettinger W.J., Williams M.E., Coriell S.R., Kattner U.R., Mueller B. Alpha case thickness modeling in investment castings. *Met. Mater. Trans. B.* 2000. No. 31. P. 1419—1427. DOI: 10.1007/s11663-000-0026-y.
18. Beruto D., Barco L., Belleri G. On the stability of refractory

- materials under industrial vacuum conditions: Al_2O_3 , BeO , CaO , Cr_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 systems. *Ceram. Int.* 1975. Vol. 1. Iss. 2. P. 87–93. DOI: 10.1016/0390-5519(75)90012-5.
19. Авиационные материалы: Справочник в 9 т. Т. 5. М.: ОНТИ, 1973.
Aviation materials: Handbook. Vol. 5. Moscow: ONTI, 1973 (In Russ.).
 20. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. Thermodynamics of evaporation of oxides. Moscow: Izd-vo LKI, 2008 (In Russ.).
 21. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: Справочник. М.: Металлургия, 1986.
Kulikov I.S. Thermodynamics of oxides. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
 22. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988.
Kazachkov E.A. Calculations according to the theory of metallurgical processes. Moscow: Metallurgiya, 1988 (In Russ.).
 23. Смитлз К.Дж. Металлы: Справочник. М.: Металлургия, 1980.
Smitlz K.J. Metals. Moscow: Metallurgiya, 1980 (In Russ.).
 24. Zhou R.S., Snyder R.L. Structure and transformation mechanisms of the eta, gamma and theta transition aluminas. *Acta Crystallogr., Sect. B: Structur. Sci.* 1991. Vol. 47(5). P. 617–630. DOI: 10.1107/S0108768191002719.
 25. Stumpf H.C., Russell Allen S., Newsome J.W., Tucker C.M. Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates — reaction with 44 % technical acid. *Ind. Eng. Chem.* 1950. Vol. 42. No. 7. P. 1398–1403. DOI: 10.1021/ie50487a039.
 26. Garcia-Guinea J., Rubio J., Correcher V., Valle-Fuentes F.J. Luminescence of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-AlOOH}$ natural mixtures. *Radiat. Meas.* 2001. No. 33. P. 653–658. DOI: 10.1016/S1350-4487(01)00078-6.
 27. Winkler B., Hytha M., Pickard C., Milman V., Warren M., Segall M. Theoretical investigation of bonding in diasporite. *Eur. J. Mineral.* 2001. No. 13. P. 343–349. DOI: 10.1127/0935-1221/01/0013-0343.
 28. Silberberg Martin S. Chemistry: the molecular nature of matter and change. 5th ed. McGraw-Hill Companies, Inc., 2008.
 29. Дубровин В.К., Кулаков Б.А., Карпинский А.В., Заславская О.М., Низовцев Н.В. Способ изготовления керамических форм по выплавляемым моделям для получения точных отливок из химически активных и жаропрочных сплавов: Пат. 2757519 (РФ). 2021.
Dubrovin V.K., Kulakov B.A., Karpinskii A.V., Zaslavskaya O.M., Nizovtsev N.V. A method of manufacturing ceramic molds using investment wax patterns for producing precision castings from reactive and heat-resistant alloys: Pat. 2757519 (RF). 2021 (In Russ.).