

- Справ. изд. Челябинск: Metallurgy. Челябин. отд-ние, 1989.
7. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1982. Т. 18, № 11. С. 1917.
 8. Ревзин Г.Е. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА, 1967. Вып. 16. С. 124.
 9. Волкович В.А., Медведев Е.О., Васин Б.Д., Данилов Д.А. // Расплавы. 2006. № 5. С. 24.
 10. Шварцебах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
 11. Яценко С.П., Хаяк В.Г. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997.
 12. Термические константы веществ. Вып. VIII. Ч. 1. Таблицы принятых значений / Под ред. В.Н. Глушко. М.: АН СССР, 1978.

УДК 621.74.045

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ОБРАБОТКА РАСТВОРА АЛЮМОБОРФОСФАТНОГО КОНЦЕНТРАТА В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ

© 2014 г. Л.Г. Знаменский, А.С. Варламов, С.С. Верцюх

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

Статья поступила 13.03.13 г., доработана 17.05.13 г., подписана в печать 22.05.13 г.

Рассмотрены вопросы применения ультразвука в процессе электродиализа раствора алюмоборфосфатного концентрата (АБФК) для синтеза бескремнеземного связующего в точном литье химически активных сплавов. Установлено повышение скорости и степени прохождения электродиализа в поле мощного ультразвука. Разработана соответствующая математическая модель, создана и реализована на ЭВМ методика расчета оптимальных параметров подготовки активированного АБФК-связующего в точном литье. Их использование обеспечило эффективное управление сложным физико-химическим процессом электродиализа в поле ультразвука. На основе выясненных закономерностей разработана технология изготовления керамических корундовых форм на активированном АБФК, обеспечивающая повышение качества точных отливок ответственного назначения из цветных сплавов.

Ключевые слова: литье по выплавляемым моделям, керамическая форма, этилсиликатное связующее, активированный раствор алюмоборфосфатного концентрата, ультразвуковое поле, электродиализ.

There were considered different aspects of ultrasonic application in the process of electro dialysis of aluminoborophosphate concentrate (ABPC) solution for synthesis of binder agent without silica in precision casting of reactive alloys. There was defined that increasing of speed and undergoing degree of electro dialysis in the field of powerful ultrasonic. There was developed corresponding simulation model, offered and realized computer run calculation method of optimal parameters for preparation of activated ABPC binder agent in precision casting. Their use secured effective management of complex physical and chemical process of electro dialysis in the field of ultrasonic. On the base of determined relationships was developed technology of ceramic corundum mold manufacturing on activated ABPC, providing quality increasing of high-duty precision casting from nonferrous alloys.

Key words: investment casting, ceramic mold, ethyl-silicate binder agent, activated solution of aluminoborophosphate concentrate, ultrasonic field, electro dialysis.

Знаменский Л.Г. – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии и литейного производства ЮУрГУ (454080, г. Челябинск, пр-т Ленина, 76). E-mail: doc.varlamov@mail.ru.

Варламов А.С. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. Тел.: (3512) 67-90-96. E-mail: doc.varlamov@mail.ru.

Верцюх С.С. – аспирант той же кафедры. E-mail: server1988@mail.ru.

В настоящее время в процессах литья по выплавляемым моделям широко используются керамические корундовые формы на гидролизованном растворе этилсиликата. Корунд является одним из самых устойчивых материалов для вакуумной плавки и заливки химически активных сплавов (титановых, жаропрочных никелевых и др.). Этилсиликат, напротив, после проковки «вносит» в литейную керамику термохимически неустойчивый при этих температурах в условиях вакуума кремнезем, что приводит к появлению дефектов при получении точных отливок ответственного назначения. Кроме того, этилсиликат — один из самых дорогостоящих и экологически опасных материалов в литейном производстве.

Создание бескремнеземного связующего корундового состава, не взаимодействующего с заливаемым металлом при температуре до 1800 °С, является перспективным направлением в технологии изготовления керамических оболочковых форм для точного литья жаропрочных сплавов.

Известны процессы подготовки бескремнеземного связующего «Алюмокс», основанные на взаимодействии алюмоорганического соединения со спиртом и хелатирующим агентом [1]. Однако его приготовление характеризуется сложностью, многооперационностью, длительностью и энергоемкостью.

С целью полной замены дорогостоящего, экологически вредного этилсиликата были предприняты попытки по использованию раствора алюмоборфосфатного концентрата (АБФК) в качестве связующего керамических корундовых форм, причем с применением его электродиализной обработки в ультразвуковом (УЗ) поле.

Электродиализная обработка водного раствора алюмоборфосфатного концентрата способствует эффективному удалению фосфат-ионов в анодную часть электродиализной установки и последующему уменьшению содержания фосфора в керамической оболочке, способного к взаимодействию с заливаемым расплавом и ухудшающего качество точных отливок ответственного назначения.

Учитывая, что ультразвуковое воздействие сопровождается рядом физико-химических эффектов ионизации и диспергирования и создает условия для ускорения электродиализной обработки [2], представлялось целесообразным изучить закономерности кинетики электродиализа раствора АБФК в поле мощного ультразвука, разработать соответ-

ствующую математическую модель и эффективную методику расчета оптимальных технологических параметров. Принимая во внимание возможность управления этими сложными физико-химическими процессами, решение этой задачи представляет теоретический и практический интерес.

Экспериментальные исследования показали, что в графической форме кинетические зависимости изменения удельной электропроводности (σ) раствора АБФК в процессе электродиализа в УЗ-поле имеют три характерных участка [2]:

— возрастание величины σ от начального значения (σ_0) до максимального (σ_{\max}), обусловленного диспергированием частиц и ионизацией компонентов раствора при УЗ-воздействии ($\tau < \tau''$);

— постоянное значение функции, соответствующее величине насыщения (σ_{\max}), когда скорость удаления ионов из раствора равна скорости их появления под действием ультразвука ($\tau = \tau' - \tau''$);

— падение величины σ от максимального значения до минимального, связанное с уменьшением носителей зарядов при электродиализе.

Учитывая многофакторность изучаемого процесса, для эффективного управления им и ускоренной подготовки связующего с заданным комплексом свойств представлялось необходимым рассмотреть кинетику удаления фосфат-ионов из исходного раствора АБФК при его электродиализе в УЗ-поле. Поставленная задача в математической форме состоит в аналитическом выводе кинетического уравнения, характеризующего изменение концентрации фосфат-ионов в обрабатываемом растворе со временем в зависимости от параметров электродиализа, интенсивности и частоты ультразвука, конструктивных параметров установки, физических констант исходного раствора при постоянстве температуры и влажности окружающей среды. Это обеспечит возможность расчета оптимальных технологических параметров электродиализа при УЗ-воздействии для получения раствора АБФК с заданными свойствами.

На основе разработанной на базе теории электродиализа [3] и экспериментально подтвержденной модели кинетики электродиализа растворов в УЗ-поле создана и реализована в программные средства ЭВМ методика расчета оптимальных технологических параметров подготовки бескремнеземного связующего для точного литья химически активных сплавов. Сравнительные показатели способов подготовки связующих приведены в табл. 1.

Таблица 1
Сравнительные показатели способов подготовки связующего

Способ	Краевой угол смачивания связующего, град	Вязкость связующего, сСт	Скорость электролиза, %/ч	Продолжительность, ч		Прочность образцов при изгибе, МПа			Остаточная прочность образцов (выбываемость), МПа
				отверждения слоя	изготовления формы	20 °С	900 °С	300 °С	
Базовый (связующее «Алюмокс»)	55–60	2,24–2,30	–	3,5–4,8	14–20	2,2–2,8	0,3–0,5	3,0–4,0	3,0–3,5
Разработанный при силе тока электролиза, А:									
0,2	42	2,22	2,8	1,5	6,0	4,8	7,5	8,5	1,2
0,9	49	2,19	3,0	1,3	5,2	5,1	7,8	8,8	1,7
1,5	54	2,15	3,4	1,0	4,0	5,3	8,2	9,3	1,9

Примечание. В разработанном способе в процессе электролиза на раствор АБФК воздействуют ультразвуком интенсивностью 5 Вт/см² при частоте 22 кГц в течение 15 мин.

Таблица 2
Влияние интенсивности ультразвука на свойства связующего и форм

Интенсивность УЗ, Вт/см ²	Вязкость связующего, сСт	Краевой угол смачивания связующего, град	Прочность образцов при изгибе, МПа		Остаточная прочность образцов (выбываемость), МПа
			20 °С	900 °С	
5	2,23	54	4,9	5,8	0,9
8	2,19	49	5,1	7,8	1,7
10	2,14	38	5,5	8,0	2,0

Влияние интенсивности ультразвука на свойства связующего и форм представлено в табл. 2.

На основе установленных закономерностей разработана технология изготовления керамических форм для точного литья. При этом использовали суспензию на активированном УЗ-электролизной обработкой растворе АБФК и электрокорунде, а обсыпку осуществляли зернистым периклазом, являющимся отвердителем к связующему. Применяли воздушную сушку слоев огнеупорного покрытия. Материалом для изготовления модели являлся модельный состав МВС-15. Вытопку моделей проводили в перегретой модельной массе, а керамические образцы прокаливали без опорного наполнителя при $t = 900 \div 950$ °С (для сравнения с «Алюмокс»-процессом при $t = 1300 \div 1350$ °С) в течение 2,5–3,0 ч.

Как показали эксперименты, в этом случае обсыпка внедряется в слой суспензии и начинает взаимодействовать с алюмоборфосфатным концентратом с образованием объемной каркасной структуры из центров отверждения. В результате сложных реакций между связующим и обсыпкой-отвердителем формируются системы из двузамещенных фосфатов

магния, склонных к полимеризации и обуславливающих ускоренное формообразование. Наличие в суспензии фосфат-ионов уменьшает краевой угол

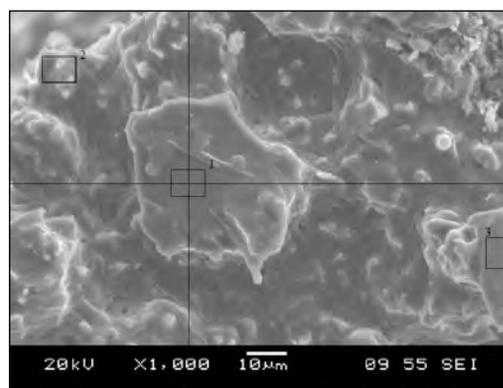


Рис. 1. Результаты растровой электронной микроскопии корундовой керамической формы на активированном АБФК ($\times 1000$)

Спектр	Содержание элементов, %					
	О	Mg	Al	Р	Примеси	Итого
1	52,02	3,53	40,77	2,06	1,62	100
2	51,04	4,15	40,74	2,23	1,84	100
3	44,63	14,17	37,52	1,48	2,2	100
Среднее	49,23	7,28	39,70	1,91	1,88	100

Таблица 3

Сравнительные характеристики керамических корундовых форм на разных связующих

Связующее	Газопроницаемость керамической оболочки, ед.	Продолжительность изготовления оболочки, ч	Прочность образцов на изгиб, МПа		Остаточная прочность (выбиваемость), МПа
			20 °С	900 °С	
ГРЭТС	1–2	20–24	5,0–6,5	5,5–7,0	3,5–4,5
АБФК	5–7	4–6	6,5–7,0	8,0–9,5	1,5–1,8

смачивания водного раствора связующего и способствует качественному воспроизведению поверхности выплавляемой модели. Структура прокаленной оболочковой формы, а также химический состав, полученные на электронном растровом низковакуумном микроскопе JEOL JSM 6460LV, представлены на рис. 1.

В табл. 3 приведены результаты сравнения технологии изготовления керамических оболочковых форм на активированном АБФК и базовой на гидролизованном растворе этилсиликата-40 (ГРЭТС) (условное содержание SiO_2 в связующем 14 %, наполнитель суспензии — электрокорунд).

Разработанная технология обеспечивает ускорение цикла изготовления форм в 4–6 раз и увеличение прочности формооболочек. Это создает условия для значительного улучшения качества и повышения экономической эффективности изготовления точных отливок. Кроме того, алюмоборфосфатный концентрат является недорогим, недефицитным, экологически чистым материалом.

Анализ приведенных дилатометрических зависимостей (рис. 2) показывает, что коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) корундовых образцов на АБФК с периклазовой обсыпкой в температурных интервалах 20–620 и 20–830 °С составляет $1,61 \cdot 10^{-6}$ и $3,97 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно. При этом фиксируется плавное расширение керамики, без резких скачков. Это обеспечивает высокую точность керамических форм и возможность их прокали с повышенными скоростями. В результате существенно снижается энергоемкость этого технологического процесса.

На основе дериватографического и рентгенофазового анализов установлены механизм формирования прочности керамических форм на активированном АБФК-связующем и процессы, протекающие при нагреве и охлаждении указанных форм, в том числе при их армировании муллитосодержащей технологической добавкой. Твердение смеси происходит в результате выделения из раствора, роста и сраста-

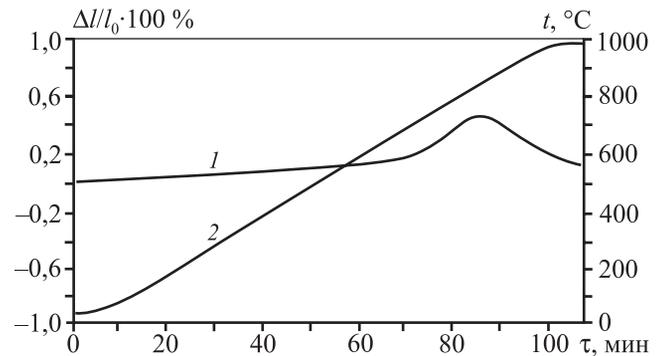


Рис. 2. Дилатометрия корундового образца на активированном АБФК

1 — относительное изменение линейного размера образца
2 — изменение температуры во времени

ния кристаллогидратов различных форм фосфатов и полифосфатов [4]. При этом основная роль принадлежит кристаллогидратам $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{ТВ}}$ и $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{ТВ}}$, которые образуются в результате химического взаимодействия суспензии на активированном АБФК и обсыпки из зернистого периклаза. При нагреве форм в них осуществляются фазовые превращения, отвечающие за рост прочности и связанные с удалением кристаллизационной воды, при котором одно- и двузамещенные ортофосфаты магния становятся безводными и переходят в пирофосфаты и метафосфаты. Параллельно с удалением влаги из металлофосфатов имеет место дегидратация борной кислоты с образованием оксида бора, который способствует спеканию керамических форм при прокатке и наряду с армирующей фазой (муллитом $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) обеспечивает высокую «горячую» прочность керамических форм. На этом этапе образуется также BPO_4 , который после формирования отливки и при последующем охлаждении форм до 500 °С и ниже распадается на кристаллический V_2O_3 и газообразный P_2O_5 , что и вызывает разупрочнение керамических форм и улучшение удаления из них точных отливок.

Описанные процессы обуславливают для керамических оболочковых форм на активирован-

ном АБФК сочетание важнейших технологических свойств: высокой «холодной» и «горячей» прочности и разупрочнения после образования отливки и последующего охлаждения. Это обеспечивает получение отливок высокого качества, а также минимальную трудоемкость процессов выбивки форм и очистки отливок от остатков защемленной керамики [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено повышение скорости и степени прохождения электролиза растворов АБФК в поле мощного ультразвука (интенсивность 8–10 Вт/см² при частоте 18–22 кГц). Разработана математическая модель кинетики электролиза раствора АБФК при УЗ-воздействии. Создана и реализована на ЭВМ методика расчета оптимальных технологических параметров подготовки бескремнеземного связующего для точного литья химически актив-

ных сплавов. Исследованы структура и свойства керамических корундовых форм на активированном АБФК-связующем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Моисеев В.С., Варфоломеев М.С., Муркина А.С., Шербакова Г.И.* // Литейщик России. 2012. № 5. С. 36.
2. *Знаменский Л.Г., Ивочкина О.В., Ерофеев В.В.* Активация физическими полями литейных процессов. Челябинск: Изд-во ЦНТИ, 2009.
3. *Шапошник В.А.* Кинетика электролиза. Воронеж: ВГУ, 1989.
4. *Металлофосфатные связующие и смеси* / Под общ. ред. И.Е. Илларионова. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 1995.
5. Пат. 2478453 (РФ). Способ изготовления форм по выплавляемым моделям (варианты) / Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина, С.С. Верцюх. 2013.

УДК 621.774.37

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ ДЛЯ ИТЭР

© 2014 г. Г.Л. Колмогоров, Ю.А. Бурдина, Т.В. Чернова, Е.К. Кобелева

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 13.02.13 г., подписана в печать 13.03.13 г.

Предложена методика определения оптимальной геометрии волоочильного инструмента при волочении биметаллической и триметаллической заготовок. Из условия минимума напряжения волочения получены зависимости для определения оптимальных углов конусности волоочильного инструмента, обеспечивающие минимальные значения напряжения волочения и наименьшее энергетические затраты при производстве биметаллических и триметаллических изделий.

Ключевые слова: биметаллическая заготовка, триметаллическая заготовка, волоочильный инструмента, оптимизация, угол конусности, напряжение волочения.

There was offered method of definition for optimal geometry with regard to drawing tool by drawing of bimetal and trimetal billets. Out of minimum condition for drawing stress were obtained dependences for determine of optimal angle of taper for drawing tool. These dependences provide minimal drawing stress and minimal energy inputs by bimetal and trimetal billets production.

Key words: bimetal billet, trimetal billet, drawing tool, optimization, angle of taper, drawing stress.

Колмогоров Г.Л. – докт. техн. наук, профессор кафедры динамики и прочности машин ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 13). Тел.: (342) 239-13-40. E-mail: dpm@pstu.ru.

Бурдина Ю.А. – аспирант этой кафедры. E-mail: yukat@mail.ru.

Чернова Т.В. – канд. техн. наук, доцент этой кафедры. E-mail: thernovs2009@yandex.ru.

Кобелева Е.К. – магистрант этой кафедры. E-mail: dpm@pstu.ru.