

ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ДЛЯ ЛИТЬЯ ФАСОННЫХ ОТЛИВОК ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

© 2016 г. М.С. Варфоломеев, В.С. Моисеев, Г.И. Щербакова

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ), г. Москва

Государственный научно-исследовательский институт
химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), г. Москва

Статья поступила в редакцию 05.06.15 г., доработана и подписана в печать 19.01.16 г.

Рассмотрены вопросы применения алюмоорганического и алюмоиттриевого связующих при изготовлении высокотермостойких керамических корундовых форм. Эта технология является перспективным направлением в создании керамических оболочковых форм для точного сложнопрофильного литья отливок ответственного назначения из титановых сплавов. Использование в литейных цехах бескремнеземных связующих, обладающих рядом преимуществ по сравнению с наиболее распространенными в настоящее время, позволяет решить многие вопросы, связанные с термохимической устойчивостью керамических форм, а также снизить объем отделочных операций и брак при литье деталей из химически активных металлов и сплавов, обеспечивая повышение качества точных отливок ответственного назначения.

Ключевые слова: литье по выплавляемым моделям, корундовая керамическая форма, этилсиликатное связующее, алюмоорганическое связующее, алюмоиттриевое связующее.

Варфоломеев М.С. — канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии и САПР металлургических процессов» МАИ (121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3). E-mail: varfolom2a@yandex.ru.

Моисеев В.С. — докт. техн. наук, профессор, заведующий той же кафедрой. E-mail: castingt1p@mati.ru.

Щербакова Г.И. — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник ГНИИХТЭОС (105118, г. Москва, Шоссе Энтузиастов, 38). E-mail: galina7479@mail.ru.

Для цитирования: Варфоломеев М.С., Моисеев В.С., Щербакова Г.И. Высокотермостойкие керамические формы для литья фасонных отливок из титановых сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 49–54.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-49-54.

Varfolomeev M.S., Moiseev V.S., Shcherbakova G.I.

Ceramic high-temperature resistance mould for shaped titanium alloy castings

The study covers organoaluminum and yttrium aluminum binder application in the production of high-heat-resistant ceramic corundum molds. This technology is a promising trend in the manufacturing of ceramic shell molds for precision casting of intricate shape high-duty investment parts of titanium alloys. Foundry shop applications of silica-free binders having a number of advantages over most popular ones at the moment addresses many issues associated with thermochemical stability of ceramic molds and reduces the scope of finishing operations along with rejection rate when casting parts of reactive metals and alloys, thus providing improved quality of high-duty investment castings.

Keywords: investment casting, ceramic corundum molds, ethyl-silicate binder, organoaluminum binder, yttrium aluminum binder.

Varfolomeev M.S. — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Department «Computer aided design systems and technologies of metallurgical processes», Moscow Aviation Institute (National Research University) (121552, Russia, Moscow, Orshanskaya str., 3). E-mail: varfolom2a@yandex.ru.

Moiseev V.S. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the same Department. E-mail: castingt1p@mati.ru.

Shcherbakova G.I. — Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (105118, Russia, Moscow, Shosse Enthusiastov, 38). E-mail: galina7479@mail.ru.

Citation: Varfolomeev M.S., Moiseev V.S., Shcherbakova G.I. Vysokotermostoikie keramicheskie formy dlya lit'ya fasonnykh otlivok iz titanovykh spлавov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 49–54.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-49-54.

Введение

Титан и его сплавы, благодаря своим высоким свойствам, таким как низкая плотность, высокая прочность, хорошая коррозионная стойкость, хладостойкость, немагнитность и ряд других ценных

физико-механических характеристик, применяют в самых различных отраслях промышленности.

Тенденции развития современного производства литых изделий, особенно деталей ответ-

ственного назначения, диктуют необходимость постоянного повышения качества, точности и эксплуатационной надежности. В связи с этим увеличивается доля сложных фасонных отливок из титановых сплавов, получаемых методом литья в керамические формы по выплавляемым моделям.

Однако изготовление литых деталей из таких материалов сопряжено с определенными технологическими трудностями. В частности, в расплавленном состоянии титан и его сплавы активно взаимодействуют с большинством огнеупорных материалов. В результате в отливке образуется загрязненный поверхностный слой с увеличенным содержанием примесей внедрения (кислорода, азота, углерода), снижающий эксплуатационную надежность литых титановых изделий из-за повышенной чувствительности к концентрации напряжений [1].

Насыщение поверхностного слоя примесями происходит, прежде всего, вследствие физико-химического взаимодействия металла с газами, выделяющимися из керамической формы, а также при непосредственном контакте с ее материалом.

Одним из путей повышения термохимической стойкости форм является выбор более инертных по отношению к титану исходных связующих и формовочных композиций, исключающих непосредственный контакт металла изделия с материалом формы [2].

Используемые в настоящее время литейные формы обладают рядом существенных недостатков. Наибольшей химической стойкостью по отношению к титану обладают формы на основе углеродных материалов. Они нашли широкое применение как в отечественной, так и зарубежной практике. Однако применение графита в качестве материала форм для литья титановых сплавов значительно увеличивает трудоемкость, стоимость и время процесса изготовления отливок. Кроме того, производство графитовых форм сопряжено с экологически негативными факторами, в частности с выделением графитовой пыли, фенола и тяжелых углеводородов.

Использование керамических форм, полученных на кремнеземных связующих (этилсиликат, кремнезоли), сдерживается образованием на поверхности отливки стеклообразного альфированного слоя с очень высокой твердостью, который растрескивается в процессе эксплуатации. Это приводит к появлению больших сложностей при механической обработке и отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики изделий,

особенно работающих в условиях долговременных знакопеременных нагрузок и вибрации [2–4].

Перспективным путем устранения поверхностного стеклообразного альфированного слоя является создание высокоогнеупорных и термохимически стойких керамических форм, которые должны обеспечить огнеупорность до 2000 °С и сформировать химически инертный барьерный слой [5–8].

В ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» на основе алюминиорганических соединений были разработаны алюмоорганическое и алюмоиттриевое связующие для литья по выплавляемым моделям [9, 10]. Совместно с сотрудниками МАИ создана и защищена патентами технология изготовления бескремнеземных керамических форм по выплавляемым моделям при производстве особо ответственных отливок из химически активных сталей и сплавов [11].

Целью данной работы являлось повышение качества литых изделий из титановых сплавов за счет уменьшения трудноудаляемого альфированного слоя путем замены при изготовлении керамических форм традиционных кремнеземных связующих (этилсиликат, кремнезоль) на алюмоорганическое или алюмоиттриевое.

Методика исследований

Получение алюмоорганического и алюмоиттриевого связующих осуществляли по методике, описанной в патентах [9, 10].

Керамические формы изготавливали по традиционной технологии литья по выплавляемым моделям путем послойного нанесения на модельный блок керамической суспензии, состоящей из алюмоорганического связующего (5,5 % Al) и наполнителя (пылевидного электрокорунда), с последующей обсыпкой каждого слоя зернистым электрокорундом. Каждый керамический слой отверждали при комнатной температуре во влажной среде и воздушной атмосфере. Всего было нанесено 12 слоев.

Для сравнения качества поверхности отливки была изготовлена керамическая корундовая форма с одним защитным корундовым слоем на алюмоиттриевом связующем. Воскообразную модельную массу удаляли в горячей воде по традиционной технологии.

Прокалку многослойных керамических опытных форм проводили в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 до 1300 °С в атмосфере воздуха и выдержкой в течение 1 ч. Заливку корундовых

форм осуществляли титановым сплавом BT5Л центробежным способом в вакуумной дуговой гарнисажной печи с расходным электродом.

Морфологию поверхности и элементный состав контактного слоя керамической формы изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа «Philips» SEM505, оснащенного энергодисперсионным детектором Sapphire Si(Li) тип SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M.

Газонасыщенный слой на поверхности отливок определяли путем замера микротвердости на косом шлифе. Металлографические исследования шлифов опытных отливок выполняли на растровом электронном микроскопе «Philips» XL30 ESEM, оснащенный энергодисперсионным детектором Sapphire с Si(Li)-кристаллом и ультратонким окном толщиной 1,3 мкм. Количественный и качественный анализы отливок проводили с помощью микроанализатора EDAX.

Результаты и их обсуждение

Алюмоорганическое связующее представляет собой раствор хелатированных алкоксиалюмоксанов в спирте (этиловом или изопропиловом) и может храниться в герметично закрытой таре неограниченное время. При добавлении в него заданного количества гидрата ацетилацетоната иттрия получали алюмоиттриевое связующее. Это готовые связующие, не требующие какой-либо доработки,

в отличие от широко применяемого в промышленности этилсиликата, использование которого требует проведения в литейных цехах сложной химической операции гидролиза.

При поставках гидролизованного этилсиликата срок его хранения до использования значительно снижается, что отрицательно сказывается на маневренности производства. Кроме того, для обеспечения высоких прочностных свойств керамических форм необходимо применять каталитические процессы сушки с использованием газообразного аммиака. Это снижает длительность сушки, но делает процесс токсичным, пожаро- и взрывоопасным.

Алюмоорганическое и алюмоиттриевое связующие отверждаются при помощи создания в камере сушки влажности более 90 % (см. таблицу).

После заливки и выбивки титановых отливок из оболочковых корундовых форм были исследованы микроструктура и химический состав контактной поверхности керамики, а также наличие газонасыщенного (альфированного) слоя в литых изделиях.

Морфология поверхности и элементный состав керамического контактного слоя на алюмоорганическом и алюмоиттриевом связующих, по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 1.

Элементный микроанализ поверхности керамики на алюмоорганическом связующем подтверждает наличие алюминия и кислорода, а при использовании алюмоиттриевого связующего в

Сравнительные характеристики связующих материалов

Характеристика	Алюмоорганическое	Алюмоиттриевое	Кремнезоли	Этилсиликатное
Оксид после термообработки	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Y}_2\text{O}_3$	SiO_2	SiO_2
Готовность к использованию	Готовое связующее		Готовое связующее	Требуется проведения процесса гидролиза
Огнеупорность керамической формы, °С	>1800	>1800	1500	1500
Стойкость формы к действию сплавов	Химическая инертность к жаропрочным и титановым сплавам		Взаимодействует с компонентами жаропрочного титанового сплава с образованием трудноудаляемого пригара и альфированного слоя	
Живучесть связующего в закрытой емкости, сут	Не ограничена		Не ограничена	10–30
Живучесть суспензии в закрытой емкости, сут	Не ограничена		Не ограничена	1–5
Сушка слоев керамической формы	Камера с влажностью более 90 %		Конвективная сушка	Вакуумно-аммиачная камера

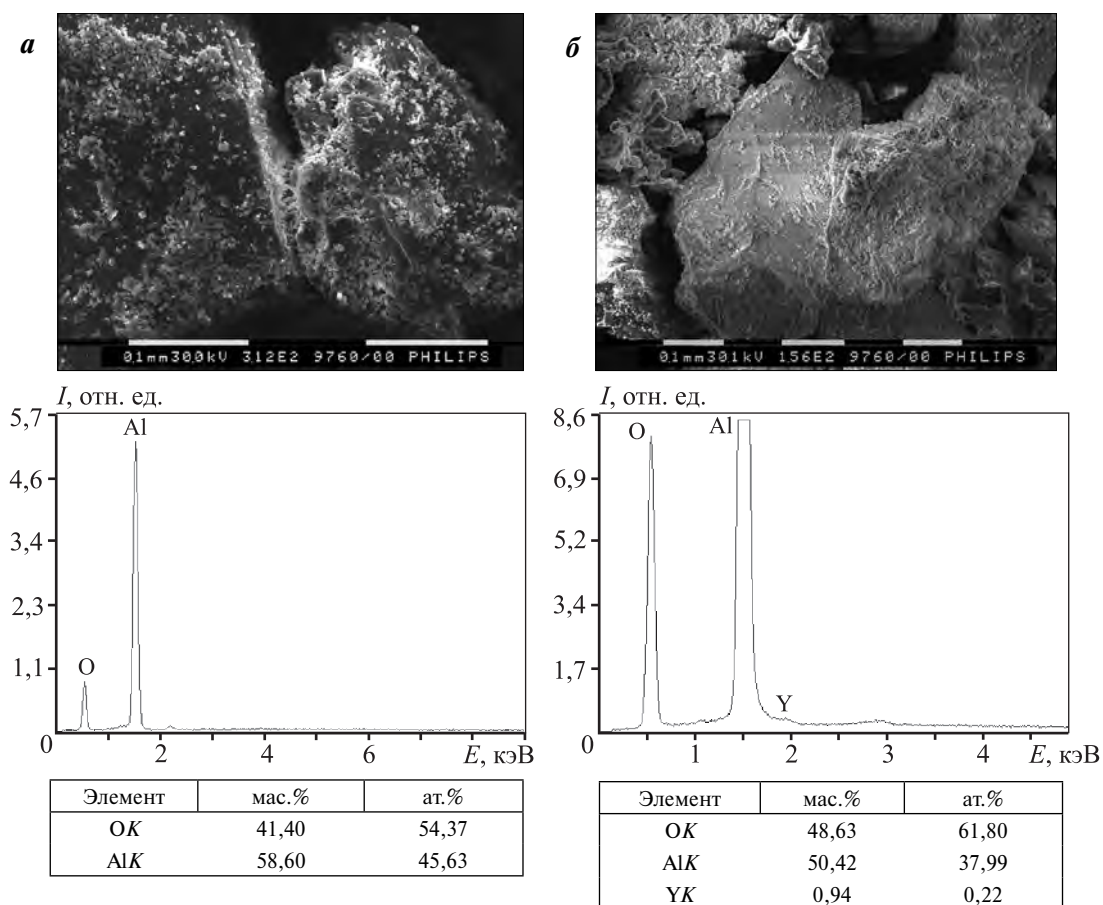


Рис. 1. СЭМ-изображения и рентгеновские спектры контактного керамического слоя
а – все слои на алюмоорганическом связующем; *б* – защитный слой на алюмоиттриевом связующем

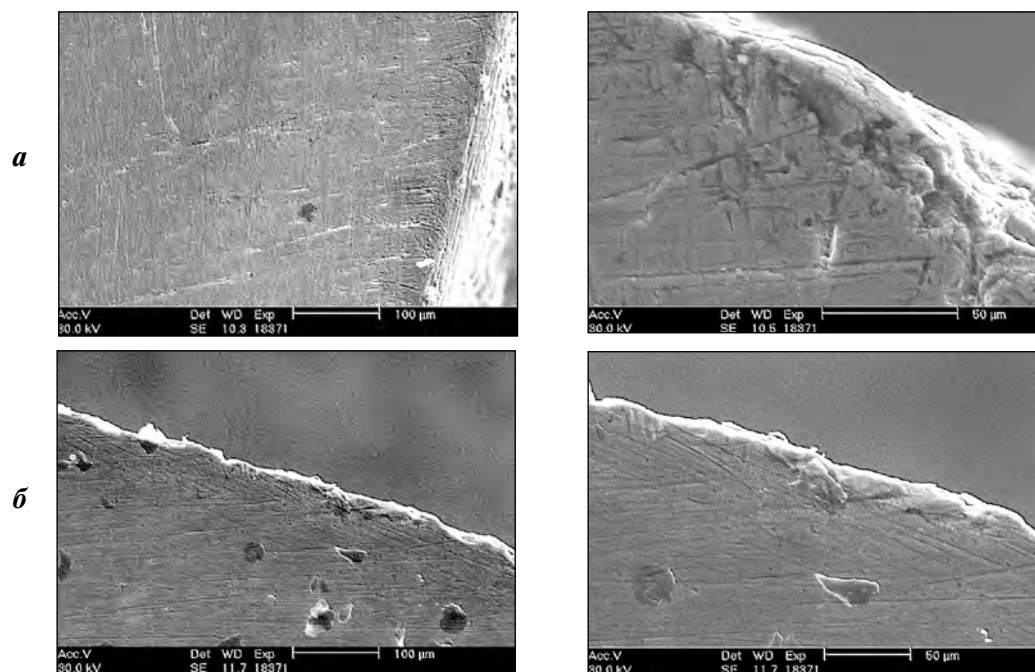


Рис. 2. Микрофотографии поверхностного слоя (торец) титановой отливки
а – отливка, полученная в керамической корундовой форме на алюмоорганическом связующем
б – отливка, полученная в керамической корундовой форме с защитным слоем на алюмоиттриевом связующем

контактном слое — алюминия, иттрия и кислорода. На микрофотографиях поверхности контактного слоя видно, что связующие хорошо обволакивают и спекают между собой зерна корунда (см. рис. 1).

Проведены сравнительные исследования поверхности отливок, полученных в керамических формах с использованием различных связующих материалов.

При изучении боковых приповерхностных слоев литых изделий оказалось, что поверхностный слой титановой отливки, полученной в керамической форме на алюмоорганическом связующем, имеет более дефектное строение. На фотографии шлифа (рис. 2, а) видны трещины, проникающие в глубь матрицы на расстояние до 50 мкм.

Поверхностный слой отливки на алюмоиттри-

евом связующем имеет более совершенную структуру. Глубина газонасыщенного (альфированного) слоя не превышает 15 мкм (рис. 2, б).

Количественный элементный анализ наружных контактных слоев титановых отливок показал, что поверхность образцов в обоих случаях обогащена кислородом, также присутствует оксид алюминия (черные включения на рис. 3).

Количественный элементный анализ в середине литого образца соответствует химическому составу заливаемого титанового сплава ВТ5Л.

Исследования распределения микротвердости по глубине титановой отливки показали, что на поверхности литых образцов имеется газонасыщенный слой с микротвердостью 3,3–3,5 ГПа, а в их сердцевине она составляет 2,1–2,3 ГПа.

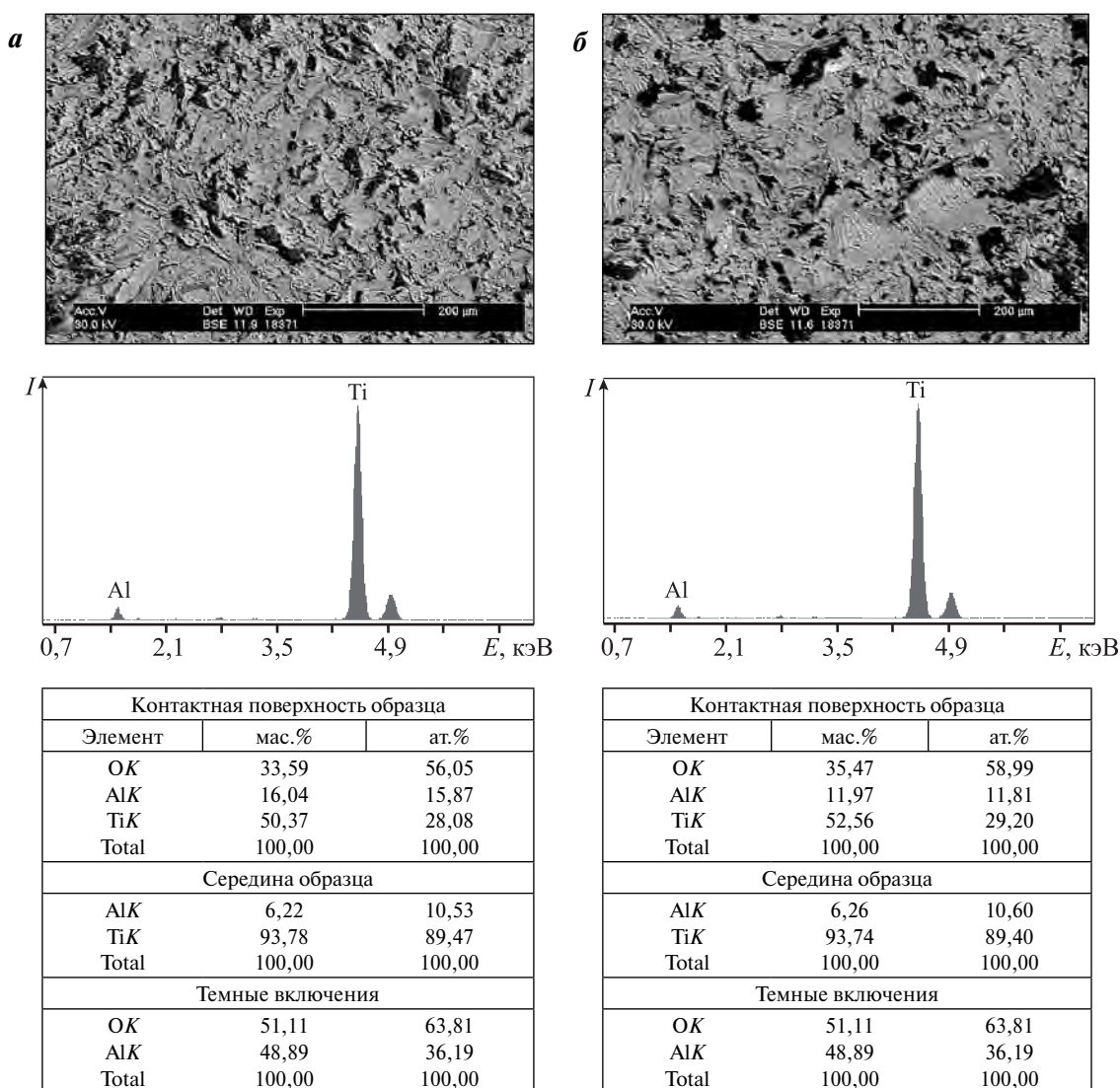


Рис. 3. Микрофотографии боковых поверхностей отливок и элементный состав образцов

а — с использованием алюмоиттриевого связующего; б — с использованием алюмоорганического связующего

Заключение

Проведен сравнительный анализ качества поверхностей отливки и формы на основе алюмоорганического и алюмоиттриевого связующих после заливки и затвердевания сплава ВТ-5Л. Установлено, что глубина газонасыщенного (альфированного) слоя титановой отливки, полученной в керамической корундовой форме на алюмоиттриевом связующем, не превышает 15 мкм, на алюмоорганическом — 50 мкм.

Результаты сравнительного анализа позволяют сделать вывод, что алюмоиттриевое связующее обеспечивает более высокое качество литых заготовок из сплава ВТ5Л и, как следствие, лучшие эксплуатационные характеристики изделий в условиях долговременных знакопеременных нагрузок.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания.

Литература

1. Кулаков Б.А., Дубровин В.К., Карпинский А.В., Чесноков А.А. Отливки из интерметаллидных титановых сплавов // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Metallurgiya. 2013. Т. 13. No. 1. С. 51—55.
2. Глазунов С.Г., Неуструев А.А. Производство фасонных отливок из титановых сплавов. М.: Metallurgiya, 1998.
3. Choi B.-J., Lee S., Kim Y.-J. Alpha-Case Reduction Mechanism of Titanium Powder-Added Investment Molds for Titanium Casting // J. Mater. Eng. Perform. 2013. P. 28—36. DOI: 10.1007/s11665-013-0859-6.
4. Choi B.-J., Lee S., Kim Y.-J. Influence of TiO₂ on alpha case reaction of Al₂O₃ mould in Ti investment casting // Mater. Sci. Technol. 2013. Vol. 29. No. 12. P. 1453—1462. DOI: 10.1179/1743284713Y.0000000296.
5. Sung S.Y., Kim Y.J. Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings // Mater. Sci. Eng. 2005. Vol. 405. P. 173—177.
6. Kim M.G., Kim Y.J. Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of titanium alloys // Mater. Trans. 2002. Vol. 43. No. 4. P. 745—750.
7. Duarte T.P., Neto R.J., Félix Rui, Lino F.J. Optimization of ceramic shells for contact with reactive alloys // Mater. Sci. Forum. 2008. Vol. 587—588. P. 157—161.
8. Ohkubo C., Hosoi T., Ford J.P., Watanabe I. Effect of surface reaction layer on grindability of cast titanium alloys // Dental Mater. 2006. No. 22. P. 268—274.
9. Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Стороженко П.А., Ефимов Н.К., Флорина Е.К., Шемаев Б.И., Муркина А.С. Способ получения полиалкоксиалюмоксанов, бескремнеземное связующее на их основе: Пат. 2276155 (РФ). 2006.
10. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Кутинова Н.Б., Варфоломеев М.С., Сидоров Д.В., Кривцова Н.С. Способ получения иттрийсодержащих органоалюмоксанов: Пат. 2451687 (РФ). 2012.
11. Моисеев В.С., Варфоломеев М.С., Муркина А.С., Щербакова Г.И. Повышение качества литых лопаток ГТД // Литейщик России. 2012. No. 5. С. 36—38.

References

1. Kulakov B.A., Dubrovin V.K., Karpinskii A.V., Chesnokov A.A. Otlivki iz intermetallidnykh titanovykh splovov [Casting shapes from intermetallic titanium alloys]. Vestnik YuUrGU. Seriya Metallurgiya. 2013. Vol.13. No. 1. P. 51—55.
2. Glazunov S.G., Neustruev A.A. Proizvodstvo fasonnykh otlivok iz titanovykh splovov [Production of shaped castings of titanium alloys]. Moscow: Mashinostroenie, 1998.
3. Choi B.-J., Lee S., Kim Y.-J. Alpha-Case Reduction Mechanism of Titanium Powder-Added Investment Molds for Titanium Casting. J. Mater. Eng. Perform. 2013. P. 28—36. DOI: 10.1007/s11665-013-0859-6.
4. Choi B.-J., Lee S., Kim Y.-J. Influence of TiO₂ on alpha case reaction of Al₂O₃ mould in Ti investment casting. Mater. Sci. Technol. 2013. Vol. 29. No. 12. P. 1453—1462. DOI: 10.1179/1743284713Y.0000000296.
5. Sung S.Y., Kim Y.J. Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings. Mater. Sci. Eng. 2005. Vol. 405. P. 173—177.
6. Kim M.G., Kim Y.J. Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of titanium alloys. Mater. Trans. 2002. Vol. 43. No. 4. P. 745—750.
7. Duarte T.P., Neto R.J., Félix Rui, Lino F.J. Optimization of ceramic shells for contact with reactive alloys. Mater. Sci. Forum. 2008. Vol. 587—588. P. 157—161.
8. Ohkubo C., Hosoi T., Ford J.P., Watanabe I. Effect of surface reaction layer on grindability of cast titanium alloys. Dental Mater. 2006. No. 22. P. 268—274.
9. Shcherbakova G.I., Tsirlin A.M., Storozhenko P.A., Efimov N.K., Florina E.K., Shemaev B.I., Murkina A.S. Sposob polucheniya polialkoksialyumoksanov, beskremnezemnoe svyazuyushchee na ikh osnove [A method of producing chelated alkoxyalumoxanes and a silica-free binder based on them]: Pat. 2276155 (RF). 2006.
10. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Kutinova N.B., Varfolomeev M.S., Sidorov D.V., Krivtsova N.S. Sposob polucheniya ittriisoderzhashchikh organoalyumoksanov [Method of producing yttrium-containing organoaluminioxanes]: Pat. 2451687 (RF). 2012.
11. Moiseev V.S., Varfolomeev M.S., Murkina A.S., Shcherbakova G.I. Povyshenie kachestva litykh lopatok GTD [Improving of quality of cast GTE blades]. Liteishchik Rossii. 2012. No. 5. P. 36—38.