

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Ковышкина Елена Павловна

Исследование и разработка технологии изготовления керамической оболочки на водном связующем для получения крупногабаритных отливок ответственного назначения из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ14Н-ВИ

2.6.3 – «Литейное производство»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор

Белов Владимир Дмитриевич

Москва, 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Отливки из жаропрочных никелевых сплавов играют важную роль в авиационной отрасли, особенно в производстве двигателей. Чтобы обеспечить прогресс в этой области, необходимо постоянно совершенствовать существующие технологии литья.

В настоящее время многие предприятия стремятся не только повысить качество отливок, но и увеличить объёмы их производства. Также актуальным является переход к экологичному и ресурсосберегающему производству, которое подразумевает минимизацию вредных веществ и рациональное использование ресурсов.

В настоящее время отливки высокой точности изготавливаются литьем по выплавляемым моделям (ЛВМ) в керамические оболочковые формы. Этим способом возможно получить отливки ответственного назначения типа «Корпус наружный» с габаритными размерами более 1000 мм, максимально приближенные к готовой детали. Отливки такого рода изготавливаются из жаропрочного никелевого сплав типа ВЖЛ14Н-ВИ, при этом масса получаемой отливки без литниково-питающей системы составляет более 100 кг, а керамической формы для её получения – до 500 кг, что очень сильно усложняет процесс её изготовления.

Для получения тонкостенных крупногабаритных отливок по технологии ЛВМ широко используют модели из карбамида, в качестве связующего традиционно используется гидролизированный раствор этилсиликата (ГЭТС) I-типа, который не содержит химически свободную воду. Основным недостатком данного связующего материала – он обладает низкой живучестью (от 2 до 7 суток), что требует частого приготовления новой партии связующего, при этом снижается производительность труда в случае серийного производства. Операция гидролиза связующего происходит в присутствии органических растворителей, которые зачастую являются токсичными и пожароопасными. Также гидролизированный раствор этилсиликата I-типа на воздухе твердеет обратимо, поэтому сушку связующего проводят в парах аммиака, который ухудшает экологическую обстановку в литейных цехах.

Таким образом, разработка экологичной и ресурсосберегающей технологии изготовления керамических форм для получения крупногабаритных отливок из жаропрочных никелевых сплавов является весьма актуальной задачей литейного производства.

Использование связующего на водной основе даёт возможность роботизации и автоматизации производства изготовления крупногабаритных керамических оболочек за счёт длительной живучести суспензии (до одного года) и отсутствия токсичных, пожароопасных компонентов. Однако применение связующих на водной основе усложняет процесс получения

керамических оболочковых форм с использованием модельных составов на основе карбамида, поскольку связующее содержит большее количество химически не связанной воды по сравнению с гидролизованным раствором этилсиликата. Наличие химически не связанной воды в связующем приводит к растворению поверхности модели, при этом получение качественной керамической оболочки становится затруднительным.

Традиционно для получения керамических форм на базе водного связующего используются восковые модели, которые не вступают во взаимодействие с водой, однако получение крупногабаритных восковых моделей требует спецоборудования, которое не производится в России. Поэтому в условиях санкций есть целесообразность в разработке технологии получения керамических форм на базе водного связующего и модельной композиции на основе карбамида.

Целью работы является разработка технологии получения керамических форм на базе водного связующего и модельной композиции на основе карбамида для получения крупногабаритных отливок ответственного назначения из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ14Н-ВИ.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Определить основные технологические свойства суспензии и керамической оболочки, изготовленной с использованием связующего на водной основе;
- Исследовать процессы взаимодействия между суспензией, приготовленной на основе водного связующего, и модельным составом на основе карбамида;
- Провести научно обоснованный выбор оптимальных режимов изготовления керамической оболочки при использовании модели из карбамида и водного связующего;
- Исследовать технологические и физические свойства наполненных восков;
- Опробовать в производственных условиях технологию изготовления керамических форм с применением модельного состава на основе карбамида и водного связующего для получения тонкостенных крупногабаритных отливок ответственного назначения из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ14Н-ВИ.

Научная новизна

1. Выявлена зависимость условной вязкости суспензии от количества вводимого связующего (BT13-02У, Ставроформ ВС, UltraCast One+ и UltraCast Prime) при постоянном количестве наполнителя ПКП 0,045. Установлено, что она монотонно уменьшается с 326 до 15 с при увеличении количества связующего с 400 до 600 мл на 1 кг наполнителя ПКП 0,045, при этом оптимальным количеством является соотношение 1 кг наполнителя к 500 мл связующего.

2. Установлено образование в керамической оболочке после контакта с жаропрочным никелевым сплавом, кроме аморфной фазы, кристобалита и тридимита.

3. Выявлено, что полиморфным превращением в большей степени подвержен материал связующего (водное связующее Ultracast Prime), чем обсыпочный материал (плавленый кварц), при этом связующее ведет себя как кристаллический SiO_2 и испытывает полиморфные превращения при 600°C и в интервале температур $900\text{--}1200^\circ\text{C}$.

4. Установлено, что добавка 2 % поливинилового спирта в модельную композицию на основе карбамида способствует увеличению ее прочности и линейной усадки на 10 % и 0,1 %, соответственно. При этом растворимость модельной композиции в воде снижается на 50 %.

5. Добавки MgSO_4 и KNO_3 в модельную композицию на основе карбамида обеспечивают снижение краевого угла смачивания водным связующим до $18,9^\circ$ и $22,7^\circ$, соответственно. Добавка поливинилового спирта (ПВС) в модельные композиции на основе карбамида повышает краевой угол смачивания до $38,8^\circ$.

6. Разработана методика определения текучести модельного воска в процессе запрессовки. С помощью разработанной методики установлено, что текучесть наполненных восков RG20, S1235 и S1135 зависит от температуры и давления впрыска. При этом выявлена линейная зависимость текучести воска от давления и температуры впрыска. Снижение температуры с 90°C до 60°C увеличивает динамическую вязкость воска более чем в 10 раз, что является основной причиной падения текучести воска с понижением температуры запрессовки.

Практическая значимость

1. Разработаны рекомендации по технологии изготовления керамической оболочки с использованием модели на основе карбамида, водных связующих BT13-02У, Ставроформ ВС, UltraCast One+ и UltraCast Prime и плавленого кварца в качестве материала обсыпки.

2. Сконструирована и изготовлена проба для определения жидкотекучести наполненных восков, которая обеспечивает спокойное течение воска при запрессовке.

3. Исследованы свойства экспериментальных составов модельной композиции на основе карбамида с добавками сульфата магния, нитрата калия, поливинилового спирта и диметилглиоксима.

4. Разработаны составы покрытий, способных защитить модельные композиции на основе карбамида от взаимодействия со связующим на водной основе.

5. В лабораторных и производственных условиях опробована технология получения керамических оболочек с использованием модели на основе карбамида и водного связующего, которая позволяет получать крупногабаритные тонкостенные отливки

ответственного назначения из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ14Н-ВИ в условиях санкций и дефицита специального оборудования для запрессовки крупногабаритных (более 1200 мм) тонкостенных (до 5 мм) восковых моделей в России.

Апробация работы

Опыт изготовления керамических тиглей методом шликерного виброформования для плавки никелевых сплавов / Ковышкина Е.П., Фадеев А.В. // В сборнике: Прогрессивные литейные технологии. Труды X Международной научно-технической конференции. Москва, 2020 С. 257-262.

Опыт изготовления керамических тиглей методом шликерного виброформования для плавки никелевых сплавов / Ковышкина Е.П., Фадеев А.В., Белов В.Д. // В сборнике: Прогрессивные материалы и технологии изготовления заготовок. Материалы IV Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых. Рыбинск, 2021 С. 30-33.

Устный доклад на XI Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии» (г. Москва, 9-11 ноября 2022 г.) на тему: «Исследование влияния вязкости суспензии и фракции огнеупорного наполнителя на прочностные характеристики форм для литья по выплавляемым моделям на водных связующих» (Секция № 2. «Теория и практика производства отливок из стали и чугуна»).

Исследование эффективности защитных составов для растворимых солевых моделей, применяемых при изготовлении керамических форм / Баженов В.Е., Санников А.В., Ковышкина Е.П., Колтыгин А.В. // В сборнике: Перспективные материалы и технологии в авиадвигателестроении. Материалы Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых. Самара, 2023 С. 249-256.

Публикации

По результатам научной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе одна статья в издании, входящем в базы Web of Science, Scopus; три – в изданиях, входящих в рекомендуемый перечень ВАК РФ, две – в журналах РИНЦ и 2 патента РФ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность подтверждается использованием современного научно-исследовательского оборудования и применением методов исследований согласно межгосударственным стандартам, значительным количеством экспериментальных данных и сопоставлением полученных результатов с данными других авторов. Текст научной работы проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Личный вклад автора

Диссертация представляет собой законченную научную работу, в которой приведены результаты исследований, полученные автором лично и в соавторстве. Работы по получению, в т.ч. в промышленных условиях, экспериментальных данных и их обработке, анализу и обобщению велись автором работы лично или при его непосредственном участии. Совместно с научным руководителем и соавторами публикаций велось последующее обсуждение и интерпретация полученных результатов. Основные положения и выводы по диссертационной работе были сформулированы автором.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов и списка использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, приведена цель диссертационной работы и её основные задачи. Сформулированы научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы, где приведены описание технологии ЛВМ, основные используемые материалы, их преимущества и недостатки.

На основании аналитического обзора литературы сделан вывод, что использование плавленного кварца в качестве материала обсыпки позволяет снизить вес формы по сравнению с аналогичными формами, где в качестве обсыпки используется электрокорунд, что крайне важно при реализации роботизированной технологии получения оболочковых форм для крупногабаритных отливок. Применение готовых водных связующих позволяет решить проблему автоматизации и роботизации производства оболочковых форм за счёт более длительной живучести суспензии и отсутствия в их составе токсичных и пожароопасных компонентов.

Вторая глава посвящена описанию материалов, применяемых для изготовления керамической оболочки при ЛВМ, и технологии получения образцов, используемых в диссертационной работе для исследования (анализа структуры и свойств этих материалов).

Исследование фракционного состава микропорошка ПКП 0,045 проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH (Чехия). Для определения фракционного состава материала обсыпки ПК 0,25-0,4, ПК 0,4-0,6 и ПК 0,5-1,0 (ООО «Кефрон», г. Екатеринбург) использовали ситовой метод по ГОСТ 29234.3-91.

Определение вязкости суспензии, приготовленной с использованием готовых водных связующих марок: ВТ13-02У (ООО «Вакуумтех», г. Москва), Ставроформ ВС, (ООО «Полимет», г. Тольятти), UltraCast One+ и UltraCast Prime (ООО «Технопарк», г. Москва),

проводили двумя способами. Условная вязкость оценивалась по ГОСТ 9070-75 при помощи вискозиметра ВЗ-4. Динамическая вязкость суспензии определялась с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV2TLV (США). Для измерений использовались измерительные шпиндели LV-1 (#61) и LV-3 (#63). Вязкость оценивали при скоростях вращения шпинделей от 10 до 200 об/мин. Суспензия для определения вязкости изготавливалась из плавленного кварца фракции ПКП 0,045 в количестве 1 кг на 400 мл связующего, при этом после каждого измерения в суспензию дополнительно вводилось 50 мл связующего; таким образом, определялась вязкость суспензии, содержащей 400, 450, 500, 550 и 600 мл связующего на 1 кг ПКП 0,045.

Прочность керамической оболочки определялась методом трёхточечного изгиба на универсальной машине Instron 5966 (США). Расстояние между нижними опорами составляло 21 мм, скорость нагружения 1 мм/мин. Образцы изготавливались по следующей методике. На восковую модель из состава ПС 50-50, имеющую внутренние полости (размер полости 40×20×8 мм), поочередно наносили суспензию, затем обсыпали огнеупорным материалом. При этом условная вязкость суспензии составляла 20, 40 и 60 с, обсыпку проводили плавленным кварцем марок ПК 0,25-0,4, ПК 0,4-0,6, ПК 0,5-1,0. Таким образом на модель наносилось от 5 до 9 слоёв. Сушка каждого слоя происходила на воздухе в течение 2 часов. Удаление материала модели происходило в воде при температуре $(95 \pm 5)^\circ\text{C}$. Прокалку керамической оболочки проводили в муфельной печи по следующему режиму: подъём температуры до 900°C за 1,5 часа с последующей выдержкой при этой температуре в течение 2 ч. Охлаждение образцов происходило при открытой дверце вместе с печью.

Шероховатость керамической оболочки после прокалики измерялась при помощи профилометра MarSurf M300C (Германия).

Открытая пористость керамической оболочки определялась в соответствии с ГОСТ 2409-2014.

Методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) определялись протекающие полиморфные превращения в материале обсыпки (плавленный кварц фракции 0,25-0,4 мм) и водном связующем Ultracast Prime, связующее предварительно было высушено и растерто в порошок.

Фазовый состав керамической оболочки после заливки в неё жаропрочного сплава ВЖЛ14Н-ВИ при температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$ определялся с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE («Bruker Optik GmbH», Германия).

Для определения свойств моделей, изготовленных на основе карбамида, были созданы образцы с различными добавками (таблица 1).

Таблица 1 - Составы водорастворимых моделей

Состав	Сульфат магния (MgSO ₄), %	Поливиниловый спирт (ПВС), %	Нитрат калия (KNO ₃), %	Диметилглиоксим, %	Карбамид
1	2	-	-	-	Основа
2	2	2	-	-	Основа
3	-	-	10	-	Основа
4	-	2	10	-	Основа
5	-	-	10	2	Основа

Для определения величины линейной усадки водорастворимых моделей изготавливались прутки размерами 10×10×105 мм, в которых на расстоянии 80 мм друг от друга находились выступы. Линейная усадка определялась по разнице расстояний между металлической формой и полученной моделью. Прочность водорастворимых моделей определялась по аналогии с керамическими образцами по методике трёхточечного изгиба, расстояние между опорами составляло 70 мм, скорость нагружения 1 мм/мин. Шероховатость поверхности моделей на основе карбамида определялась по аналогии с керамическими образцами. Растворимость модельных составов на основе карбамида определялась путём измерения потери веса образца массой 2 грамма, который был погружён в воду комнатной температуры.

Процесс взаимодействия между материалом модели и связующим на водной основе исследовался по краевому углу смачивания. Для этого использовались пластины размером 25×25 мм, на которые наносилось водное связующее Ultracast One+, предназначенное для первых слоёв суспензии. Результаты фиксировались на видеокамеру. Полученные изображения обрабатывали в программе ImageJ при помощи плагина Contact Angle.

Для определения поведения модельных составов в процессе кристаллизации использовался вискозиметр Brookfield DV2TLV (США). При помощи термостата модельную массу расплавляли до температуры 135 °С. Затем происходило измерение вращающего момента при скоростях вращения шпинделя 1, 10, 50 и 200 об/мин. При достижении 100 % вращающего момента запись останавливали.

Для предотвращения взаимодействия между карбамидом и связующим на водной основе опробованы различные составы для создания на поверхности модели защитного слоя:

Состав № 1 – 4 % поливинилбутирали (ПВБ), растворённого в 100 мл этилового спирта;

Состав № 2 – 4 % парафина П-2, растворённого в 100 л бензина «Калоша»;

Состав № 3 – 2 % ПВБ, растворённого в 100 мл этилового спирта;

Состав № 4 – 3 % ПС 50-50, растворённого в 100 л бензина «Калоша»;

Состав № 5 – лак АК-593;

Состав № 6 – 1 слой лак АК-593, 2 слой 5 % канифоли сосновой марки А, растворённой в 100 мл этилового спирта.

Для определения текучести наполненных восков марок S1135, S1235 и RG20 была изготовлена проба, которая представляет из себя пластину 80×83 мм толщиной 3 мм, имеющую 90 перфораций диаметром 5 мм (рисунок 1). При помощи вакуумного инжектора DVWI-1 4,0 л (Китай) проводили запрессовку воска при различных давлениях – 0,2, 0,15 и 0,1 МПа, при этом температура запрессовки понижалась с 90 °С до 60 °С с шагом 5 °С.

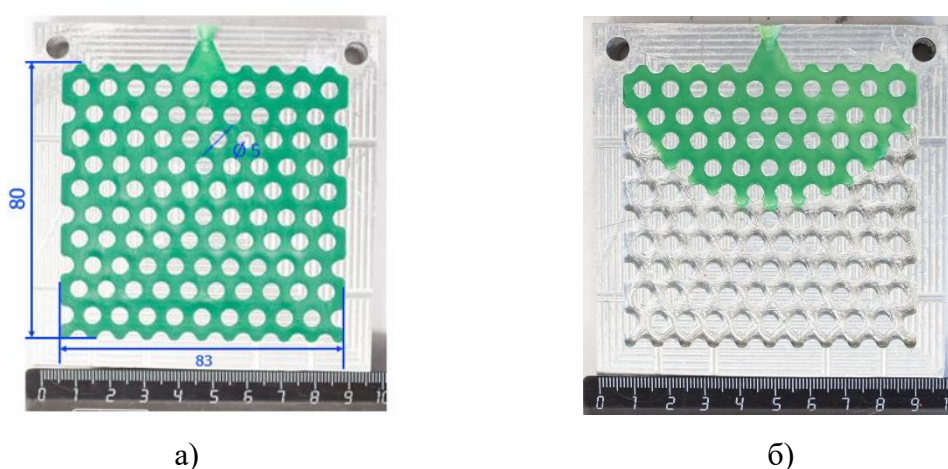


Рисунок 1 – Форма для определения текучести восковых материалов после запрессовки (давление прессования 0,2 МПа, температура прессования 90 °С) модельным воском RG20 (а), S1235 (б)

Определение динамической вязкости проводили при помощи ротационного вискозиметра Brookfield DV2TLV (США), оснащенного измерительным шпинделем LV-4 (#64) при скоростях вращения от 1 до 200 об/мин. Измерения проводили в диапазоне температур от 90 °С до 60 °С с шагом 5 °С.

Третья глава диссертационной работы описывает результаты исследований свойств суспензий и полученных на их основе керамических оболочек, а также материалов для изготовления моделей.

Определение фракционного состава порошка плавленного кварца

При помощи сканирующей электронной микроскопии установлено, что средний размер частиц плавленного кварца фракции ПКП 0,045 составляет от 0 до 60 мкм. Зёрна имеют оскольчатую форму.

Объёмная доля частиц плавленного кварца фракции ПКП 0,045 и результаты рассева фракций ПК 0,25-0,4, ПК 0,4-0,6 и ПК 0,5-1,0 представлены на рисунке 2.

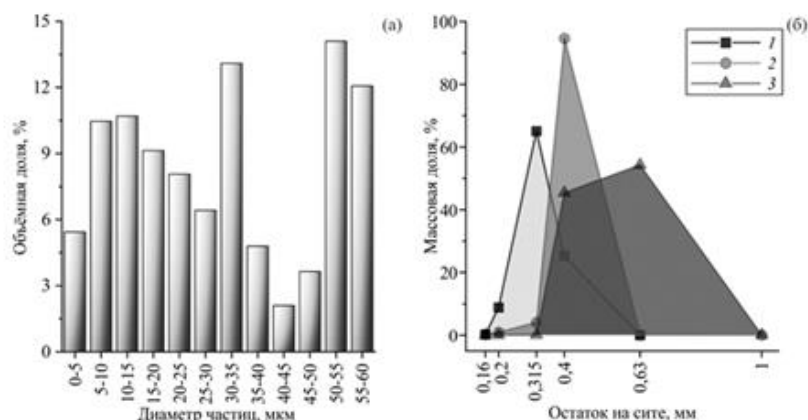


Рисунок 2 - Распределение частиц по размерам в плавленном кварце ПКП 0,045 (а) и результат рассева плавленного кварца на ситах: 1 – ПК 0,25-0,4, 2 – ПК 0,4-0,6, 3 – ПК 0,5-1 (б)

Из полученных данных следует, что у плавленного кварца ПК 0,25-0,4 и ПК 0,4-0,6 основная масса навески остаётся на ситах 0,315 мм и 0,4 мм, что соответствует указанным в марке диапазонам. Навески плавленного кварца марки ПК 0,5-1,0 практически равномерно распределены между ситами 0,4 мм и 0,63 мм.

Определение вязкости суспензии

Определение условной вязкости (рисунок 3) с использованием вискозиметра ВЗ-4 показало, что, при прочих равных условиях, при введении до 550 мл связующего наибольшую условную вязкость имеет связующее ВТ13-02У.

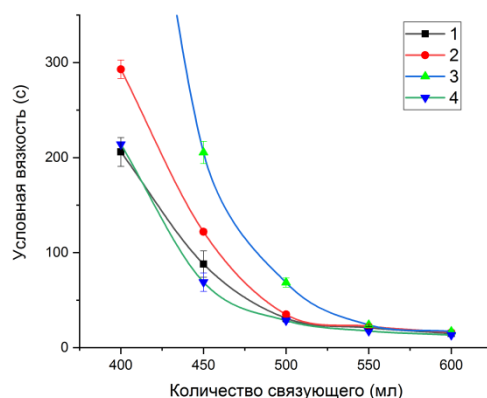


Рисунок 3 - Условная вязкость суспензии в зависимости от содержания связующего на 1 кг микропорошка ПКП 0,045: 1 – UltraCast One+; 2 – UltraCast Prime; 3 – ВТ13-02У; 4 – Ставроформ ВС

Все связующие при введении более 550 мл на 1 кг наполнителя (ПКП 0,045 мм) существенно не влияют на вязкость суспензии, которая составляет не более 24 с. Поэтому для достижения стандартных значений вязкости 20, 40 и 60 с рекомендуется использовать 450–500 мл связующего на 1 кг материала наполнителя, с дальнейшей корректировкой вязкости.

Значения динамической вязкости представлены на рисунке 4. Вязкость всех связующих возрастает при увеличении скорости вращения шпинделя, что говорит о том, что они ведут себя как неньютоновские жидкости. Вязкость самих связующих находится в интервале 6–8 мПа·с при скорости вращения шпинделя $v = 75$ об/мин и 11–13 мПа·с при $v = 200$ об/мин. Однако вязкость суспензий практически не зависит от скорости вращения шпинделя, небольшое уменьшение вязкости наблюдается при скорости вращения шпинделя до 50 об/мин. Таким образом, по своим реологическим свойствам суспензии близки к ньютоновским жидкостям.

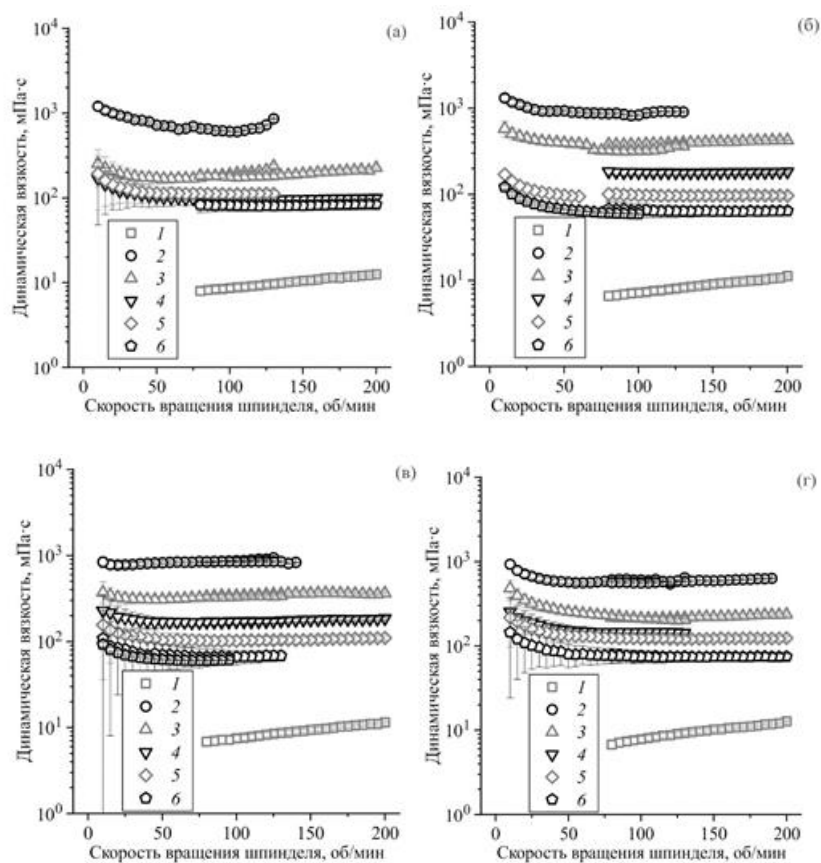


Рисунок 4 - Вязкость суспензии, приготовленной на связующих: ВТ13-02У (а); Ставроформ ВС (б); UltraCast One+ (в); UltraCast Prime (г), в зависимости от количества связующего (1 – связующее без наполнителя; 2 – 400 мл; 3 – 450 мл; 4 – 500 мл; 5 – 550 мл)

Определение прочности керамической оболочки

На рисунке 5 представлена прочность керамики в зависимости от вязкости суспензии. На графиках можно наблюдать, что вне зависимости от марки связующего прочность всех керамических образцов увеличивается с увеличением вязкости суспензии. В свою очередь, пылевидная фракция наполнителя суспензии при спекании образует дополнительные места скрепления между частицами материала обсыпки, что способствует увеличению прочности.

Прочность керамических образцов, изготовленных на связующем Ultracast One+, до прокали и после является наибольшей по сравнению с другими связующими. До прокали прочность составляет 5,10 МПа. После прокали их при 900 °С прочность повысилась до 7,13 МПа. Высокие показатели прочности связующего Ultracast One+ связаны с наличием в его составе полимера, который придает связующему повышенные прочностные свойства в сыром состоянии по сравнению с другими связующими.

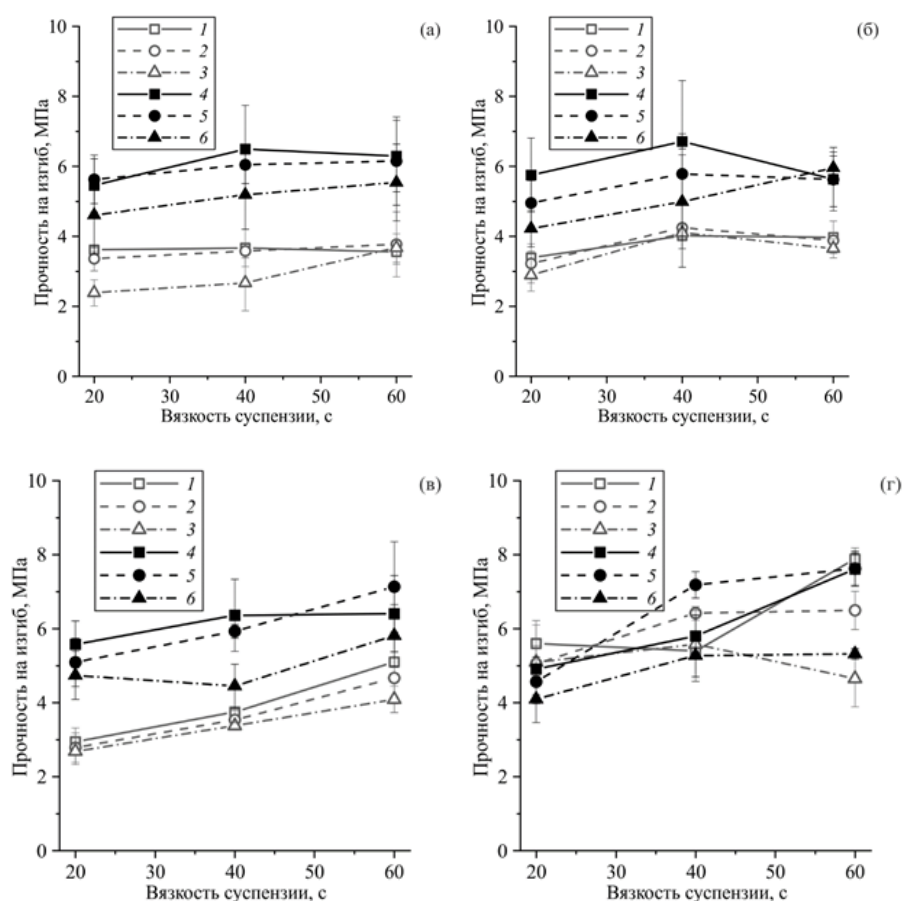


Рисунок 5 - Зависимость прочности керамической оболочки от вязкости суспензии, приготовленной на связующих: BT13-02Y (а); Ставроформ ВС (б); UltraCast One+ (в); UltraCast Prime (г) в состоянии после сушки (1-3) и прокали (4-6). Фракция плавленного кварца: ПК 0,25-0,4 мм (1, 4); ПК 0,4-0,6 мм (2, 5); ПК 0,5-1,0 мм (3, 6)

Определение шероховатости поверхности керамической оболочки

Шероховатость формообразующей поверхности керамических образцов с увеличением вязкости суспензии снижается вне зависимости от фракции обсыпки. Наименьшее значение шероховатости, вне зависимости от фракции обсыпки, показывает керамическая оболочка, изготовленная на связующем UltraCast Prime ($R_z=13,8-15,1$ мкм). Связующее UltraCast One+ при использовании обсыпки фракции 0,25-0,4 мм также показывает снижение шероховатости с увеличением вязкости. При вязкости 20 с шероховатость составляет примерно 30,5 мкм, однако, при увеличении вязкости до 60 с шероховатость снижается до 17,5 мкм. Водные связующие Ставраформ ВС и ВТ 1302 У показывают более высокие значения шероховатости при использовании обсыпки фракции 0,25-0,4 мм: R_z 26,9 мкм и R_z 23,08, соответственно.

Определение пористости керамической оболочки

На рисунке 6 представлена открытая пористость керамической оболочки при различных вязкостях суспензии в зависимости от материала обсыпки. При использовании суспензии с вязкостью 40 с наибольшее значение открытой пористости (22 %) имеют образцы керамической оболочки, изготовленные на связующем UltraCast One+. Связующее имеет в своём составе полимерную добавку, которая в процессе проковки выгорает и образует пористость. При применении суспензий с вязкостью 60 с не наблюдается значительного отличия в величине пористости керамической оболочки в зависимости от марки используемого связующего, поскольку суспензия вязкостью 60 с содержит большее количество наполнителя, которое в процессе проковки заполняет межзеренное пространство. Независимо от вязкости суспензии, все связующие вещества демонстрируют снижение открытой пористости при увеличении размера частиц обсыпки, поскольку обсыпка ПК 0,5-1,0 характеризуется неоднородным распределением частиц по фракциям, обеспечивающим получение наиболее плотной их упаковки в керамической оболочке, приводящей к снижению её пористости.

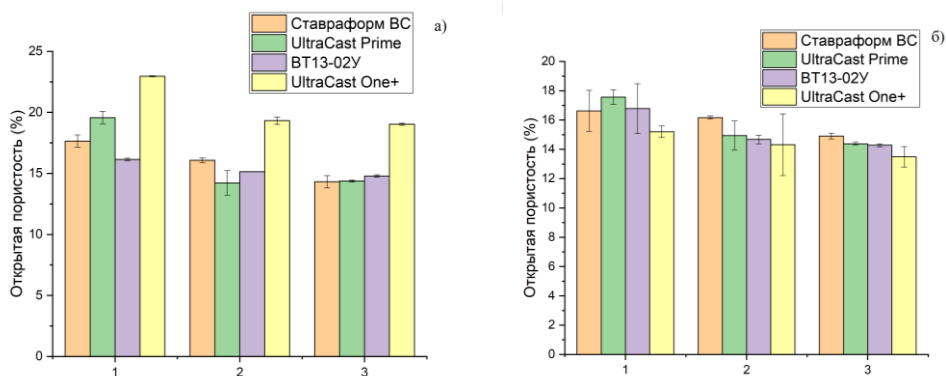


Рисунок 6 - Открытая пористость керамической оболочки в зависимости от материала обсыпки: 1 - ПК 0,24-0,4; 2 – ПК 0,4-0,6; 3 – ПК 0,5-1,0;

а) вязкость суспензии 40 с; б) вязкость суспензии 60 с

Определение влияния времени прокалики на свойства керамической оболочки

Методом ДСК установлено наличие превращений в материале связующего Ultracast Prime в процессе высокотемпературного нагрева до 1200 °С (рисунок 7, а).

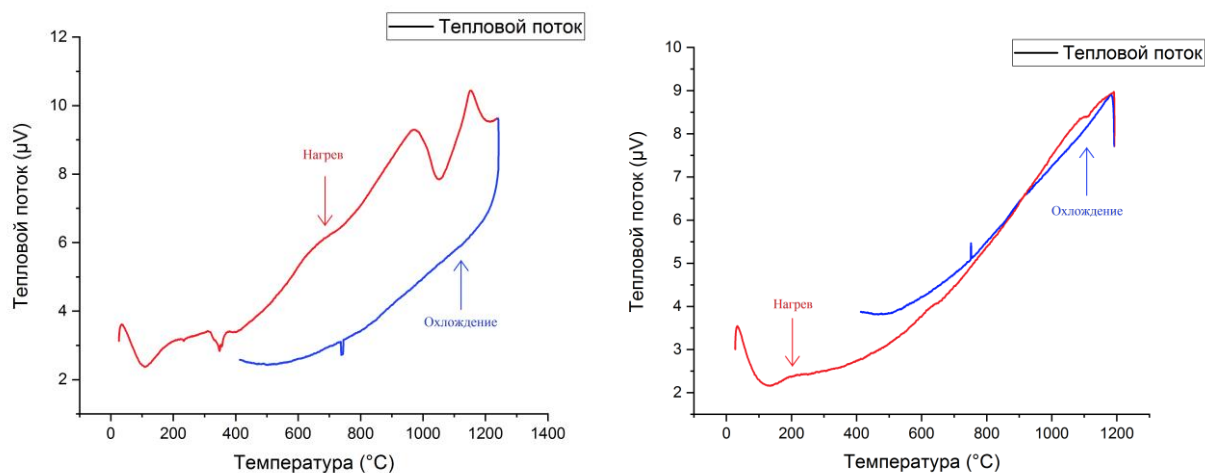


Рисунок 7 – Результаты ДСК: а) связующего Ultracast Prime;

б) плавленного кварца фракции 0,25-0,4 мм

Первый пик на кривой «Нагрев» в интервале температур 0-200 °С свидетельствует об удалении остатков воды. Второй пик при 350 °С — о выгорании органических добавок и удалении химически связанной воды. Незначительный пик при 600 °С — о переходе β -кварца в α -кварц. Дальнейшие пики — о переходе α -кварца в α -тридимит и α -кристобалит. На кривой «Охлаждение» наблюдается только один пик в интервале 650-800 °С.

Проведённый ДСК анализ материала обсыпки (рисунок 7, б) показал наличие значимых полиморфных превращений при температуре 1100 °С. Незначительные эффекты при других температурах объясняются наличием в материале 0,5 % кристаллической фазы, которая претерпевает фазовые переходы. Отсутствие резких пиков говорит о том, что материал обсыпки в меньшей степени подвержен полиморфным превращениям в отличие от материала связующего.

Результаты ДСК подтверждаются рентгенофазовым анализом (рисунок 8).

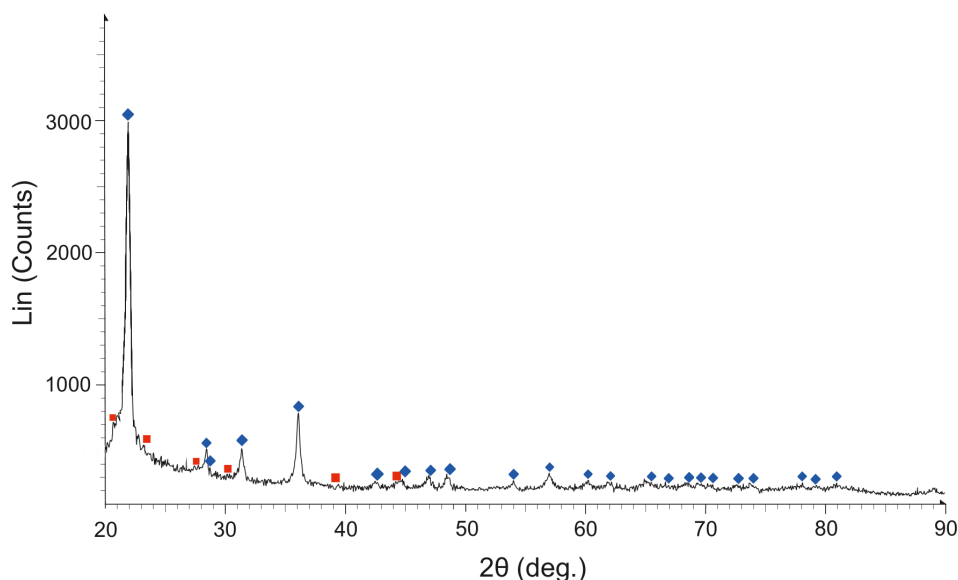


Рисунок 8 – Рентгенограмма керамической оболочки, изготовленной с использованием связующих Ultracast после заливки никелевого жаропрочного сплава при температуре $\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, ■ - тридимит, ◆ - кристобалит

Результаты рентгенофазового анализа показали, что в составе керамической оболочки, изготовленной с использованием плавленного кварца, помимо аморфной фазы, присутствуют фазы кристобалита и тридимита. Интенсивность пиков показывает, что фаза кристобалита представлена в большем количестве, чем фаза тридимита.

Определение текучести и вязкость наполненных восков

На графике зависимости текучести наполненных восков марок S1135, S1235 и RG20 от температуры (рисунок 9) наблюдается увеличение текучести при увеличении температуры и давления запрессовки. Из графиков видно, что наилучшей текучестью обладают воска марок S1135 и RG20. Воск марки S1235 показывает низкий процент текучести по сравнению с другими восками, при прочих равных условиях. Установлено, что текучесть наполненных восков зависит от количества и материала наполнителя: увеличение наполнителя сшитого сферического полистирола с 18 % до 35 % приводит к снижению текучести на 61 %.

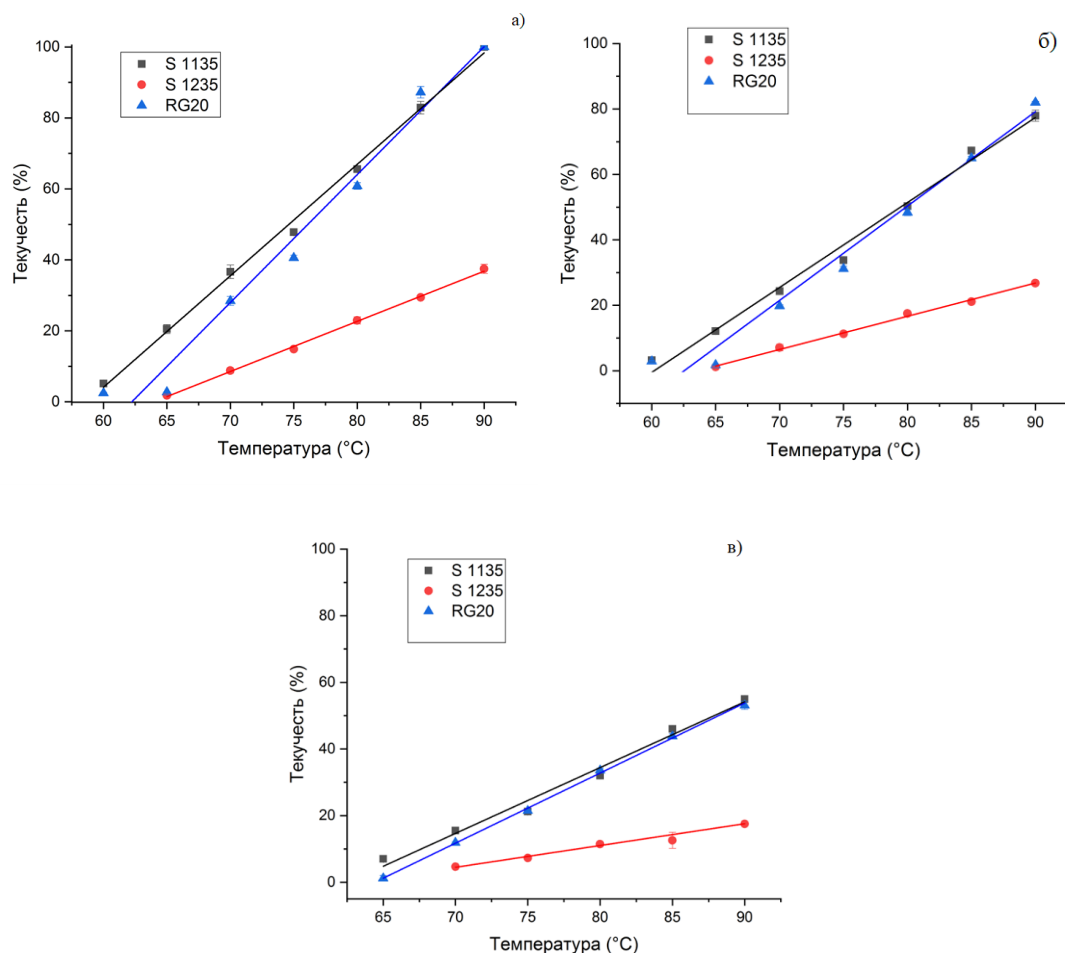


Рисунок 9 – Текучесть наполненных восков S1135, S1235 и RG20 при различных давлениях:
а) 0,2 МПа, б) 0,15 МПа, в) 0,1 МПа

Результаты определения динамической вязкости (рисунок 10) согласуются с данными по текучести, при этом с увеличением температуры с 60 °C до 90 °C вязкость восков снижается в 10 раз. Воск S1235, обладающий высокими показателями вязкости, показывает наименьшую текучесть.

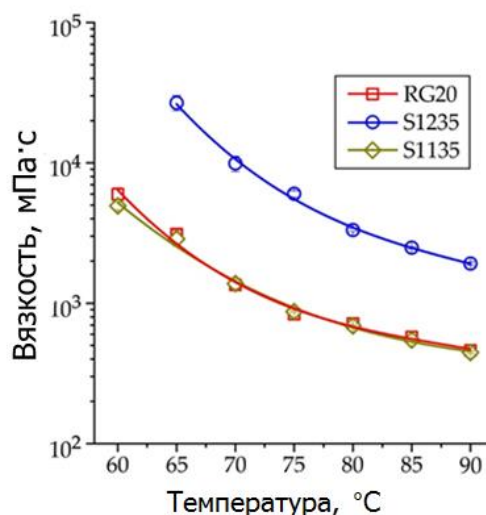


Рисунок 10 - Динамическая вязкость восков S1135, S1235 и RG20 в зависимости от температуры

Определение свойств модельных составов на основе карбамида

Замер величины линейной усадки модельных композиций на основе карбамида (рисунок 11, а) показал, что наименьшую линейную усадку имеют составы с добавками 10 % KNO_3 и 10 % $\text{KNO}_3 + 2\%$ диметилглиоксима, которая составила 0,3 %. Наибольшую линейную усадку показали образцы 2 % $\text{MgSO}_4 + 2\%$ ПВС (0,5 %) и 2 % MgSO_4 (0,4 %). Установлено, что добавка 2 % ПВС, вне зависимости от других добавок, увеличивает величину линейной усадки водорастворимой модели на ~0,1 %.

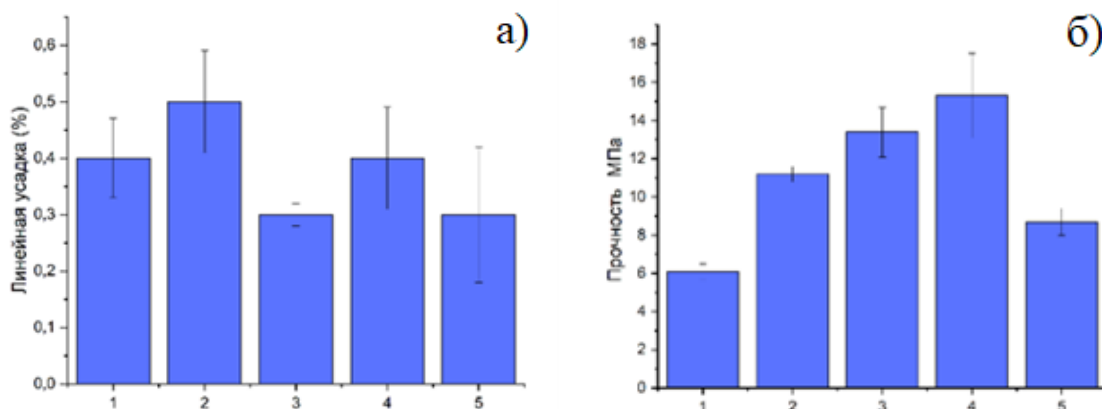


Рисунок 11 - Модельные композиции на основе карбамида с различными добавками: 1 – 2 % MgSO_4 , 2 – 2 % $\text{MgSO}_4 + 2\%$ ПВС, 3 – 10 % KNO_3 , 4 – 10 % $\text{KNO}_3 + 2\%$ ПВС, 5 – 10 % $\text{KNO}_3 + 2\%$ диметилглиоксима: а) линейная усадка; б) прочность

Методом трёхточечного изгиба установлено, что добавка 10 % KNO_3 в состав модельной композиции на основе карбамида приводит к увеличению прочности (рисунок 11,

б), которая составляет $(13,42 \pm 1,5)$ МПа, при этом добавка 2 % ПВС приводит к дополнительному увеличению прочности до $(15,92 \pm 2,8)$ МПа.

Однако введение в расплав 10 % KNO_3 увеличивает шероховатость модельной композиции до Rz 7,7 мкм, при этом дополнительное введение 2 % ПВС или 2 % диметилглиоксима позволяют снизить шероховатость до Rz 4,1 мкм и Rz 4,6 мкм, соответственно (рисунок 12).

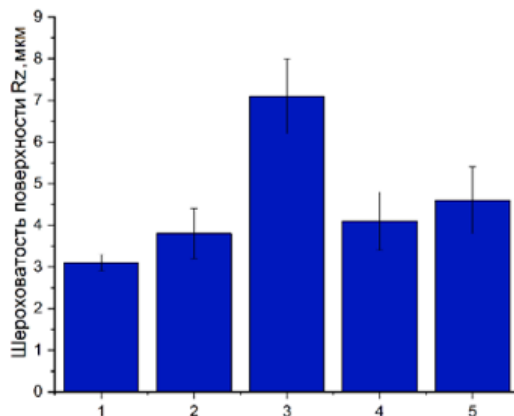


Рисунок 12 – Шероховатость поверхности модельных композиций в зависимости от добавок:
1 – 2 % MgSO_4 , 2 – 2 % MgSO_4 + 2 % ПВС, 3 – 10 % KNO_3 , 4 – 10 % KNO_3 + 2 % ПВС,
5 – 10 % KNO_3 + 2 % диметилглиоксима

Образец с добавкой 2 % MgSO_4 обладает прочностью $(6,07 \pm 0,4)$ МПа, добавка 2 % ПВС увеличивает прочность до $(9,33 \pm 0,4)$ МПа, при этом, наряду с увеличением усадки, увеличивается шероховатость поверхности. Так, у образца с добавкой 2 % MgSO_4 шероховатость составляет Rz 3,1 мкм, при введении 2 % ПВС шероховатость возрастает до Rz 3,8 мкм.

Растворимость в воде различных композиций на основе карбамида представлена на рисунке 13.

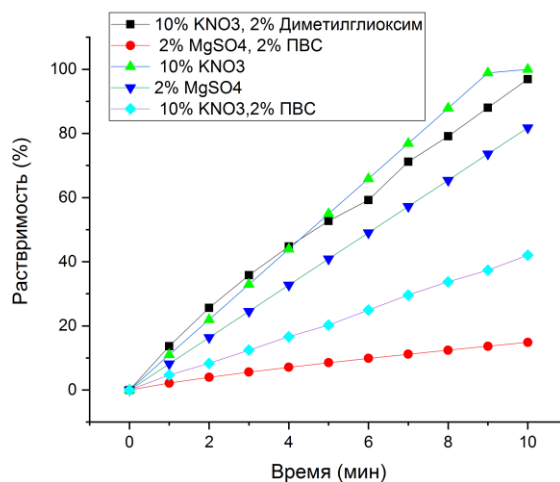


Рисунок 13 – Растворимость в воде образцов на основе карбамида массой 2 г в зависимости от времени

Из полученных данных установлено, что высокая растворимость в воде образцов на основе карбамида наблюдается для составов, содержащих 10 % KNO_3 , а также 10 % KNO_3 + 2 % диметилглиоксима. При этом добавка 2 % ПВС в состав с 10 % KNO_3 снижает его растворимость со 100 % до 42 %. Это, вероятно, связано с тем, что поливиниловый спирт в процессе растворения вначале проходит стадию разбухания и только потом растворяется в воде. Добавка 2 % ПВС в состав с 2 % MgSO_4 также приводит к снижению растворимости с 81 % до 14 %, что оказывает благоприятное влияние на процесс нанесения керамической оболочки.

Вращающий момент – критерий формирования кристаллического каркаса в карбамиде

Введение различных добавок в модельные композиции приводит к изменению их технологических свойств. На рисунке 14 представлена зависимость вращающего момента от температуры различных модельных масс.

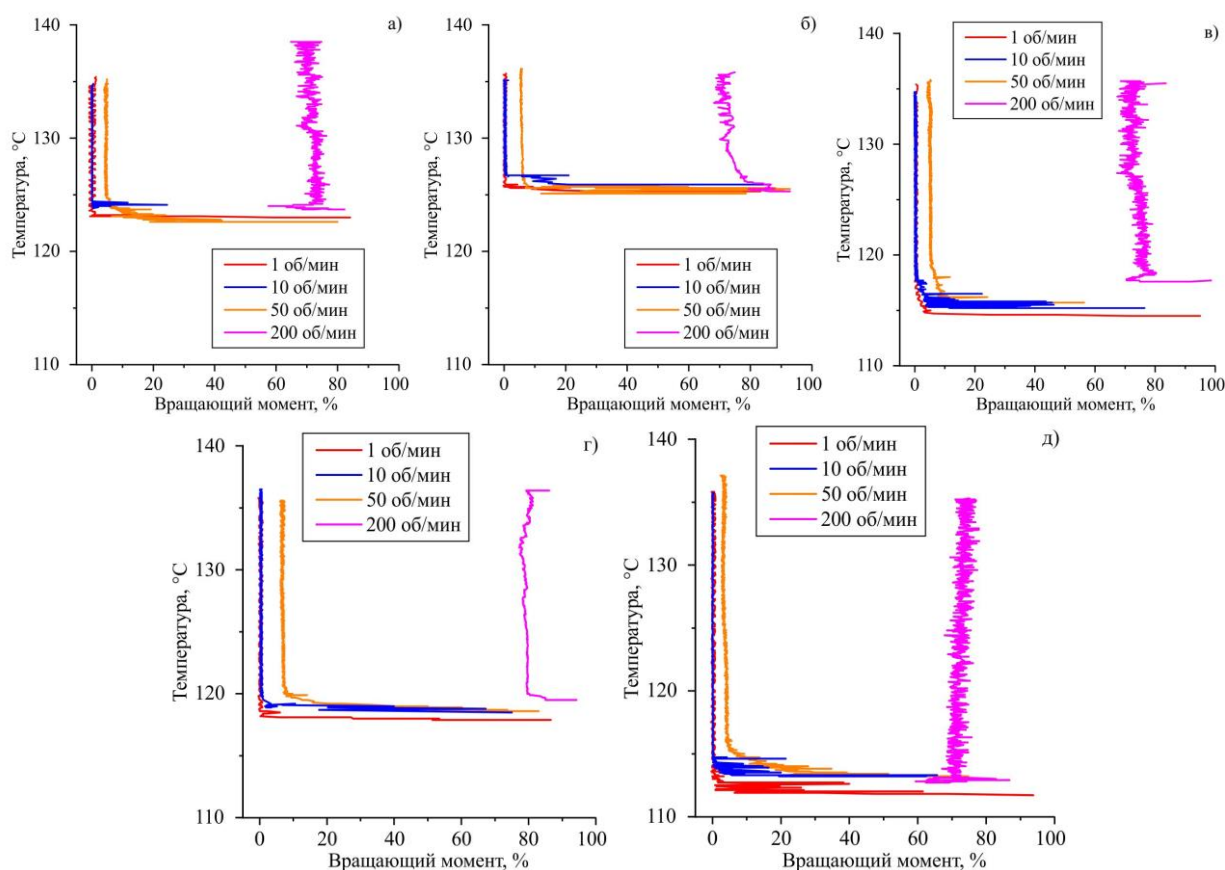


Рисунок 14 – Вращающий момент модельных композиций на основе карбамида с различными добавками: а) 2 % MgSO_4 , б) 2 % MgSO_4 + 2 % ПВС, в) 10 % KNO_3 , г) 10 % KNO_3 + 2 % ПВС, д) 10 % KNO_3 + 2 % диметилглиоксима

На начальном этапе при температуре 135–130 °С не наблюдается изменений в величине вращающего момента, однако при снижении температуры ниже 125 °С в некоторых составах наблюдается резкое его увеличение. Данные изменения соответствуют температурам, при которых происходит образование кристаллического каркаса. Так, для составов, содержащих добавку KNO_3 , образование кристаллического каркаса происходило при температурах 115–120 °С, а для составов с добавкой MgSO_4 – при 123–126 °С.

Смачиваемость водным связующим модельных составов на основе карбамида

Для определения краевого угла смачивания использовалось водное связующее Ultracast Опe+, зависимость изменения краевого угла смачивания модельных составов на основе карбамида от времени представлена на рисунке 15.

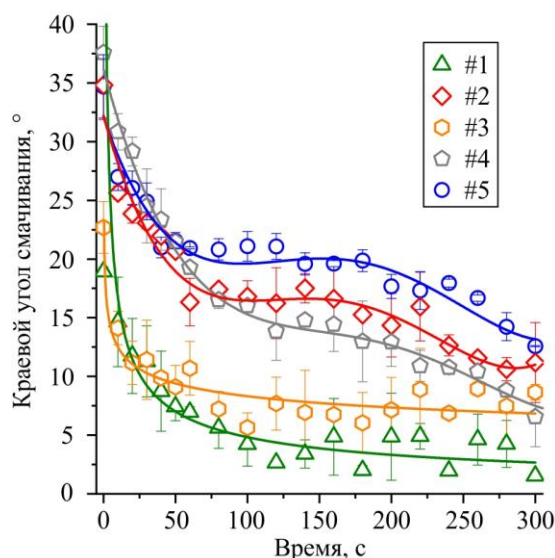


Рисунок 15 - Краевой угол смачивания модельных композиций в зависимости от добавок:
 1 – 2 % MgSO_4 , 2 – 2 % MgSO_4 + 2 % ПВС, 3 – 10 % KNO_3 , 4 – 10 % KNO_3 + 2 % ПВС,
 5 – 10 % KNO_3 + 2 % диметилглиоксима

Из приведённых на данном рисунке результатов видно, что наименьшим краевым углом смачивания обладают составы на основе карбамида с добавками 2 % MgSO_4 и 10 % KNO_3 - 18,9° и 22,7°, соответственно; его величина уменьшается с увеличением временем выдержки. В интервале 120-250 мин наблюдается скачок величины краевого угла смачивания, который характеризуется началом взаимодействия между материалами модели и связующего. При этом происходит рост кристаллов карбамида, который вызывает незначительное увеличение краевого угла смачивания. Установлено, что добавки ПВС и диметилглиоксима в состав связующего приводят к увеличению смачиваемости. На начальном этапе составы с добавками ПВС и диметилглиоксима ведут себя одинаково, однако, при увеличении времени выдержки составы с ПВС показывают более существенное снижение краевого угла смачивания по сравнению с модельной композицией, в составе которой присутствует диметилглиоксим. Спустя 5 минут во всех модельных составах на основе карбамида образуются кристаллы, что говорит об интенсивно протекающем взаимодействии между материалами модели и связующего.

Защитные покрытия модельных композиций на основе карбамида

Введение добавок в модельную композицию не позволяет добиться получения качественной керамической оболочки, поэтому были разработаны различные составы защитных покрытий. Использование в качестве защитного покрытия составов, содержащих поливинилбутираль (ПВБ), растворённый в изопропиловом спирте, в момент нанесения привело к значительному снижению (до 28,4°) краевого угла смачивания между материалами

модели и связующего. Такое низкое значение краевого угла может быть следствием частичного растворения материала модели в изопропиловом спирте. Увеличение концентрации ПВБ до 4 % в составе суспензии увеличило краевой угол до 62,6°, что свидетельствует об ухудшении смачиваемости материала модели на основе карбамида (рисунок 16).

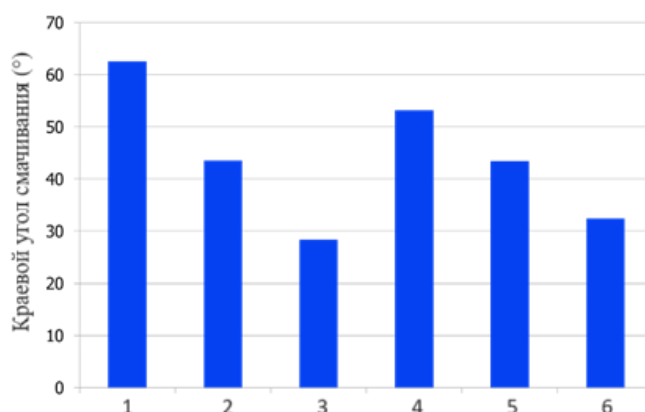


Рисунок 16 - Краевой угол смачивания при использовании в качестве покрытий: 1 - 4 % ПВБ, 2 – 4 % парафин, 3 - 2 % ПВБ, 4 - 3 % ПС 50-50, 5 - лак АК-593 (составы № 1–5)

На рисунке 17 представлена зависимость краевого угла смачивания модели связующим от времени, при этом в качестве разделительного покрытия использовался лак АК-593 и 5 % канифоли, растворённой в этиловом спирте. Состав на основе карбамида, состоящий дополнительно из 10 % KNO_3 + 2 % диметилглиоксима, даже при наличии защитного покрытия на модели показывает наибольшее значение краевого угла смачивания по сравнению с другими составами. Нанесение дополнительного слоя, состоящего из 5 % канифоли, растворённой в спирте, приводит к снижению краевого угла смачивания между материалами модели и связующего с 40,5° до 30,7°. При применении двухслойного защитного покрытия (1-й слой - лак АК-593 и 2-й – 5 % раствор канифоли в спирте) краевой угол смачивания снижается на ~5° при одновременном уменьшении влияния на этот показатель материала модели.

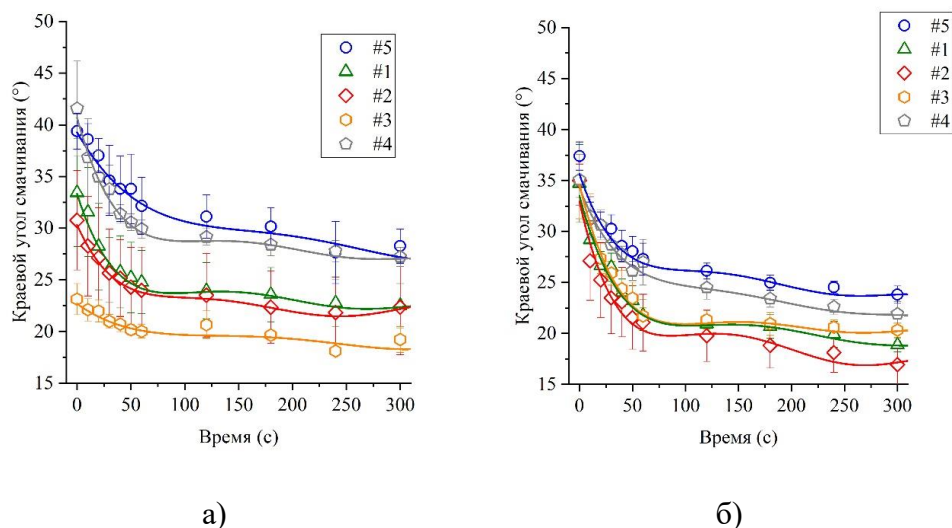


Рисунок 17 - Краевой угол смачивания в зависимости от времени. Составы моделей:
 1 – 2 % MgSO_4 , 2 – 2 % MgSO_4 + 2 % ПВС, 3 – 10 % KNO_3 , 4 – 10 % KNO_3 + 2 % ПВС,
 5 – 10 % KNO_3 + 2 % диметилглиоксима;
 а) покрытие - лак АК-593, б) покрытие - лак АК-593 и 5 % канифоли сосновой

В четвертой главе представлена технология изготовления керамической формы для получения крупногабаритных отливок ответственного назначения из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ14Н-ВИ с использованием водного связующего и модели на основе карбамида.

В качестве наполнителя суспензии использовать плавный кварц фракции 0,045 мм, а в качестве материалов обсыпки - наиболее распространенные его фракции: ПК 0,3–0,4; ПК 0,4–0,63; ПК 0,63–1,25.

Первые два слоя крупногабаритной керамической оболочки изготавливать на базе водного связующего Ultracast ONE+, которое показало наибольшую, по сравнению с другими связующими, прочность как в сыром (6,3 МПа), так и в прокаленном (6,85 МПа) состоянии.

Начиная с третьего слоя использовать водное связующее Ultracast Prime, в следующем соотношении на один килограмм наполнителя марки ПКП 0,045 – 500 мл связующего, для достижения вязкости 35-40 с.

В качестве разделительного покрытия между моделью на основе карбамида и водным связующим использовать АК-593, который в ходе лабораторных исследований показал наилучшие защитные свойства. При этом для улучшения смачивания возможно использование дополнительного слоя из 5 % раствора канифоли, растворенной в спирте.

Для получения крупногабаритных отливок массой более 100 кг и габаритными размерами более 1000 мм на модель наносить не менее 15 слоев керамической оболочки, итоговое количество слоев назначать в зависимости от формы и габаритов модели.

Удаление карбамидной модели проводить в ванне с водой при температуре $(95 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Модельные составы с добавками 10 % MgSO_4 , 10 % KNO_3 , 10 % $\text{KNO}_3 + 2$ % диметилглиоксима обладают наилучшей растворимостью; на основании данных о растворимости, этого модельного состава время на его растворение в кипящей воде назначить 1,8 часа, исходя из массы модели отливки «Корпус наружный» ~21,17 кг. Модельные составы, содержащие 2 % поливинилового спирта, обладают низкой растворимостью, поэтому время на удаление материала модели из керамической формы необходимо увеличить на ~42 %.

Предварительную прокалку керамических форм проводить при температуре 600-850 $^\circ\text{C}$ в течение 2-3 часов.

Прокалку керамических форм перед заливкой расплавом ВЖЛН14-ВИ проводить при температуре 900-1050 $^\circ\text{C}$ в течение 2-6 часов.

Пятая глава посвящена опытно-промышленному опробованию. В процессе опытно-промышленного опробования была изготовлена крупногабаритная керамическая оболочка для получения отливки ответственного назначения из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛН14-ВИ. В качестве материала модели использовался карбамид с добавкой 2 % MgSO_4 , поскольку имеющиеся на предприятии пресс-формы изготовлены с учетом усадки данного материала. В качестве защитного покрытия использовался лак АК-593. Для изготовления керамической оболочки в качестве связующего материала использовались готовые водные связующие марки UltraCast (ООО «Технопарк», Москва). В качестве огнеупорного материала применялся плавный кварц фракций: ПКП 0,063, ПК 0,3–0,4, ПК 0,4-0,63, ПК 0,63-1,25 (ООО «Кефрон», г. Екатеринбург).

В ходе опытно-промышленного опробования установлено, что разработанная технология с использованием в качестве защитного покрытия лака АК-593 позволяет получать крупногабаритные керамические формы с использованием водных связующих и модельных составов на основе карбамида.

Общие выводы и результаты работы

1. Доказана возможность использования водорастворимых солевых моделей для получения крупногабаритных керамических оболочковых форм с применением суспензии, приготовленной на основе готового водного связующего, содержащего силиказоль.

2. Определены основные свойства суспензии и керамической оболочки, изготовленной с использованием водных связующих ВТ13-02У, Ставроформ ВС, UltraCast One+ и UltraCast

Prime. Оптимальным соотношением, позволяющим получать суспензию с условной вязкостью 35-60 с, является 1 кг наполнителя к 500 мл связующего.

3. Наибольшие показатели прочности, как в сыром, так и в прокалённом виде, при вязкости 60 с и обсыпке 0,25-0,4 мм продемонстрировали образцы, изготовленные на основе связующих UltraCast One+ (7,88 МПа до и 6,40 МПа после прокалки) и UltraCast Prime (5,10 МПа до и 7,61 МПа после прокалки).

4. Установлено, что добавка KNO_3 увеличивает прочность модельной композиции на основе карбамида, при этом снижается величина линейной усадки и увеличивается шероховатость поверхности по сравнению с добавкой $MgSO_4$. Введение в состав 2 % ПВС способствует увеличению прочности на 10 % и увеличению линейной усадки на 0,1 %, при этом введение ПВС в состав модельных карбамидных композиций приводит к снижению их растворимости в воде на 50 %.

5. Определено, что наилучшим способом защиты материала карбамидной модели от воздействия с влагой является нанесение на её поверхность лака АК-593 и 5 % канифоли, растворённой в изопропиловом спирте, при этом нанесение канифоли позволяет снизить краевой угол смачивания независимо от состава водорастворимой модели.

6. Определение текучести восков RG20, S1235 и S1135 с помощью разработанной в ходе работы пробы позволило выявить линейную зависимость влияния температуры и давления впрыска на текучесть воска. Снижение температуры с 90 °С до 60 °С увеличивает вязкость воска более чем в 10 раз, за счёт чего происходит снижение текучести.

7. Разработана и опробована в производственных условиях ПАО «ОДК-Кузнецов» технология, которая позволяет получать крупногабаритные керамические формы с применением модельного состава на основе карбамида и водного связующего. При этом качество полученных отливок соответствует качеству отливок, изготовленных по традиционной технологии с использованием в качестве связующего гидролизованного раствора этилсиликата.

Публикации автора по теме диссертации

1. Bazhenov, V.E., Sannikov, A.V., Kovyshkina, E.P., Kolygin, A.V., Bazlov, A.I., Belov, V.D., Dmitriev, D.N. The Influence of Injection Temperature and Pressure on Pattern Wax Fluidity // Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2023, 7(4), 141 1-15

2. Баженов В.Е., Ковышкина Е.П., Колтыгин А.В., Белов В.Д., Дмитриев Д.Н. Разработка разделительного состава для растворяемых солевых моделей при литье по выплавляемым моделям // Литейное производство. 2023. № 6. С. 30-37

3. Баженов В.Е., Ковышкина Е.П., Санников А.В., Колтыгин А.В., Тен Д.В., Рижский А.А., Белов В.Д., Лазарев Е.А. Анализ свойств суспензии и керамики для литья по выплавляемым моделям, полученных на отечественных связующих на водной основе // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2023. Т. 29. № 2. С. 15-28
4. Баженов В. Е., Ковышкина Е. П., Никитина А. А., Колтыгин А. В. Влияние различных добавок на свойства солевых водорастворимых модельных масс на основе карбамида // Цветные металлы. 2024. № 8. С. 82-89
5. Способ получения огнеупорной оболочковой формы с использованием солевых моделей / Колтыгин А.В., Баженов В.Е., Санников А.В., Никитина А.А., Ковышкина Е.П., Белов В.Д., Щедрин Е.Ю.; заявитель и патентообладатель ПАО «ОДК-Кузнецов» – № 2818260 С1; заявка от 17.11.2023; опубл. 26.04.2024, Бюл. № 12. – 7 с.
6. Раствор для улучшения смачивания поверхности восковых моделей для литья по выплавляемым моделям / Колтыгин А.В., Фадеев А.В., Баженов В.Е., Ковышкина Е.П., Белов В.Д.; заявитель и патентообладатель ПАО «ОДК-Кузнецов» – № 2819696 С1; Заявка от 25.04.2023; опубл. 22.05.2024, Бюл. № 15. – 5 с.
7. Баженов В.Е., Санников А.В., Ковышкина Е.П., Колтыгин А.В., Белов В.Д. Исследование эффективности защитных составов для растворимых солевых моделей, применяемых при изготовлении керамических форм. Перспективные материалы и технологии в авиадвигателестроении. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Самара, 2023. С. 249-255.
8. Ковышкина Е.П., Фадеев А.В. Опыт изготовления керамических тиглей методом шликерного виброформования для плавки никелевых сплавов. Прогрессивные литейные технологии. Труды X Международной научно-технической конференции. Сборник трудов конференции. Москва, 2020. С. 257-262.