

УДК 621.747.53

Симановский В. М., Максютя И. И., Квасницкая Ю. Г., Притуляк А. С., Михнян Е. В.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ КЕРАМИЧЕСКИХ ФОРМ, СТЕРЖНЕЙ И ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ ДЕТАЛЕЙ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

При изготовлении крупногабаритных отливок, например, лопаток энергетических газотурбинных двигателей (ГТД) методом направленной кристаллизации, керамические формы, стержни и фильтры пребывают в зоне высоких температур (1300–1600 °С) длительное время и контактируют с перегретым металлическим расплавом. По этой причине характеристики этих материалов должны значительно превосходить эксплуатационные показатели огнеупорных материалов, используемых в соответствии с существующей нормативной документацией [1–2].

Целью работы является разработка новых материалов для формообразующих и фильтрующих элементов, разработанных на протяжении последних лет во ФТИМС НАН Украины, и используемые, главным образом, при производстве литых деталей ГТД.

Известны два способа формирования огнеупорных изделий: реакционное связывание и диффузионное спекание. При реакционном связывании в качестве связующего используют этилсиликат или кремнезоли. Этилсиликат, в качестве связующего, и образующийся после его гидролиза и термообработки форм слабоструктурированный кремнезем, формируют легкоплавкую фазу, которая снижает огнеупорность и термохимическую стойкость формы. Оксид кремния на поверхности формы взаимодействует с тугоплавкими химически активными элементами, изменяя структуру поверхности отливок, и создает слой, обедненный такими элементами как Al, Ti, Cr, V, Zr, Nb, Mo, W [2]. Для устранения этих недостатков предложено модифицировать формовочную композицию. При этом модификатор связывает кремнезем связующего в муллит [3].

Можно отметить такие процессы, ответственные за упрочнение формы при модифицировании, как расплавление модификатора, вносящее в твердофазный процесс спекания элементы жидкофазного; локальный разогрев при окислении, повышающий температуру реагентов. Образующийся оксид вступает во взаимодействие с наполнителем или продуктами разложения связующего, сопровождающее образование оксида увеличением объема, что способствует увеличению площади контакта между зернами и уменьшению пористости [3, 4].

Однако при этом возникает проблема взаимодействия модификатора с неорганическими кислотами, применяемыми в качестве катализатора для гидролиза этилсиликата. В связи с этим был разработан метод гидролиза этилсиликата с применением органических сульфокислот, оптимизирован состав составляющих гидролизата и формовочных композиций [4, 5].

Использование сульфокислот позволило за счет модифицирования полностью связать SiO₂ связующего в муллит и значительно повысить прочность форм. Так, при введении 5 % модификатора, прочность корундовых форм на изгиб выросла в 2,5 раза.

В процессе исследований было показано, что на термограмме формовочных композиций корунд – гидролизованный этилсиликат – модификатор отсутствует экзотермический пик образования силиката и, напротив, появляется экзотермический пик образования муллита. Таким образом, было установлено, что модификаторы изменяют характер прохождения реакций образования новых химических соединений в формовочных композициях [6].

При оптимизации состава керамической смеси для стержней основными исходными физико-механическими характеристиками являются повышенная прочность в широком диапазоне температур, минимальная усадка, высокая пористость и низкая шероховатость, поскольку внутренние полости, формируемые стержневыми вставками, не подлежат дальнейшей механической обработке. Таким образом, качество поверхности напрямую связано с возможностью получения на изготавливаемых деталях расчетных эксплуатационных параметров [7].

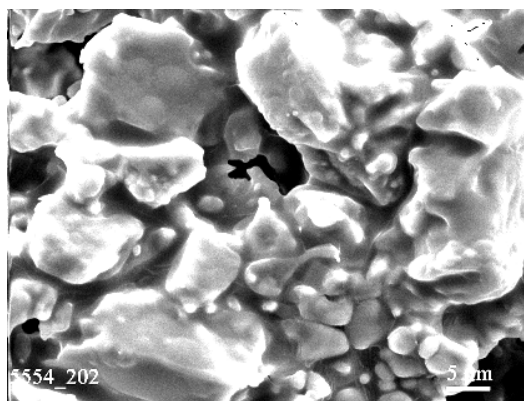
В настоящее время самыми распространенными материалами для промышленно изготавливаемых в газотурбостроении керамических стержней являются электрокорунд и плавленный (аморфный) кварц, как наиболее отвечающих комплексу физико-химических, технологических и экономических требований [1–2].

Подробнее рассмотрим вопросы, связанные с применением стержней на основе плавленного кварца, которые способны обеспечить высокую геометрическую точность отливок, снизить разностенность лопаток, что, в результате, позволяет уменьшить количество литейного брака.

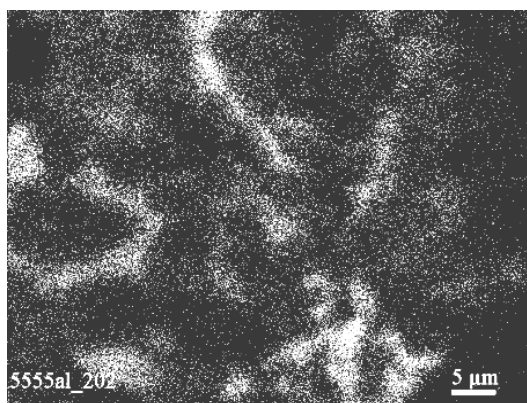
Плавленный кварц представляет собой химическое соединение, отвечающее формуле SiO_2 . Однако аморфное состояние оксида кремния является термодинамически неустойчивым. Известно, что кварц при нагреве плавится и претерпевает 4 полиморфных превращения, сопровождающиеся изменением плотности [8]. Из этого следует, что объемные изменения при кристаллизации будут приводить к растрескиванию керамики. Эмпирически подтверждено, что основными активаторами процесса кристаллизации кварца являются кислород и пары воды. С ростом содержания H_2O в плавленном кварце начало образования кристобалита смещается в сторону более низких температур. Процесс кристаллизации интенсифицируется присутствием многочисленных примесных ионов. Особенно способствуют кристаллизации щелочные и щелочноземельные оксиды, причем специфическое действие катионов при гидролизации щелочей не связано с образованием ими жидкой фазы или с ее количеством, хотя ее наличие значительно ускоряет процесс кристаллизации. Обнаружено, что практически все вводимые добавки (оксиды щелочных металлов, титана, циркония и алюминия) увеличивают кристаллизационную способность аморфного оксида кремния, причем с увеличением количества добавок эта способность растет. Несколько замедляет образование кристаллической корки малая добавка Al_2O_3 (0,05 %), повышая температуру образования кристаллитов и замедляя процесс роста кристаллического слоя на поверхности керамики [4, 9]. Для торможения процессов кристаллизации, снижения количества кристаллической фазы и температуры спекания во ФТИМС НАНУ было предложено модифицировать плавленный кварц [3, 4]. Модификатор, являясь по своей природе геттером, может взаимодействовать при нагреве с адсорбированным на поверхности кварца кислородом и с парами воды, образуя оксиды [3]. При проведении термографии обнаружено, что на термограмме плавленного кварца в присутствии модификатора отсутствует экзотермический пик взаимодействия кварца с кислородом [4, 5]. Модификатор окисляется, снижая кристаллизационную способность плавленного кварца.

Анализ данных показывает, что прочность стержневой керамики из плавленного кварца до содержания модификатора 3,0–5,0 % пропорционально возрастает. При дальнейшем увеличении количества модификатора (до 10 %) имеет место незначительное возрастание прочности. Характер наблюдаемой зависимости прочностных характеристик для модифицированного плавленного кварца одинаков как при температуре 20 °С, так и при 1050 °С. Микроструктура образца модифицированного плавленного кварца показана на рисунке. Данные исследований подтверждают присутствие в межзеренном пространстве оксидов модификатора и кремния. Опытная партия стержней из модифицированного кварца для формирования сложных внутренних полостей литых лопаток ГТД, изготовленная на отраслевых предприятиях Украины, показала увеличение выхода годного литья в 1,2–1,5 раза.

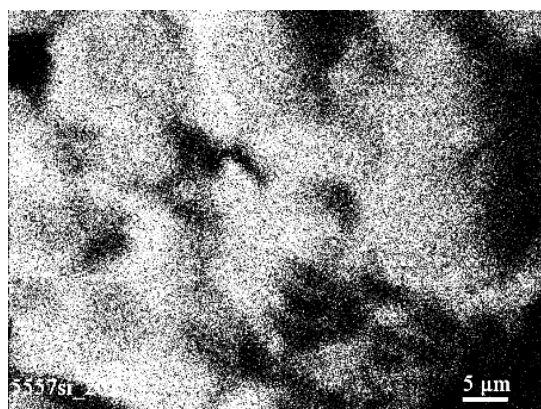
Важным резервом повышения качества литья является фильтрационное рафинирование расплавов, при котором они пропускаются через слой огнеупорной керамики с развитой поверхностью для очистки их от неметаллических включений (НВ).



В отраженных электронах



В характеристических лучах модификатора



В характеристических лучах кремния

Рис. 1. Микроструктура керамики из плавленного кварца с 5 % модификатора, МРСА

Так как после фильтрации металл должен иметь температуру выше температуры ликвидус, то при рафинировании расплава фильтром могут задерживаться только первичные и вторичные НВ. Из этого следует, что при фильтровании сплав может быть очищен, прежде всего, от оксидных, нитридных и карбидных включений.

В работе [10] было предложено модифицирование составов керамики, предназначенной для изготовления фильтрационных элементов. Для оптимизации основных технологических параметров процесса фильтрации жаропрочных сплавов на никелевой основе, выплавляемых с использованием вторичной шихты, проводили эксперименты по такой методике: образцы фильтров вставляли в воронкообразную емкость, которую опускали в опоку. Затем фильтры прогревали до температур 900, 950, 1000 °С. Температура расплава, который заливали в опоку через фильтр, варьировалась в интервале 1400–1500 °С. Были опробованы фильтры с диаметром пор от 2 до 4 мм. Исследование влияния температуры подогрева фильтра и металлического расплава на работоспособность фильтрующей системы из модифицированного корунда (пористость – 85 %, плотность – 0,5 г/см³) позволило установить, что оптимальная скорость фильтрации наблюдается при температуре подогрева фильтра 950 °С, а расплава – 1450 °С.

ВЫВОДЫ

1. Использование модифицирования керамики позволило при применении сульфокислот полностью связать SiO₂ связующего в муллит и значительно повысить прочность форм.
2. Изготовление сложнопрофильных стержней из керамических смесей традиционных составов на основе плавного кварца затруднено из-за термических трещин, возникающих в результате полиморфных превращений при проведении высокотемпературной термообработки. Введение в аморфный кварц модификатора в количестве 3–7 %, мас. снижает трещинообразование, затормаживая процессы перехода кварца в кристаллическое состояние. Это позволяет повысить уровень прочностных характеристик стержневой керамики на основе кварца с 8–10 МПа (без модификатора) до требуемой техпроцессом изготовления лопаток ГТД прочности на изгиб 18–20 МПа.
3. Для обеспечения эффективной фильтрации жаропрочных сплавов на никелевой основе, выплавляемых с использованием вторичной шихты, оптимальным размером пор керамического фильтра на основе модифицированного корунда следует считать 2...4 мм, при этом температура подогрева фильтра должна быть не менее 950 °С, а расплава – 1450 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей / Е. Н. Каблов. – М. : МИСИС, 2001. – 632 с.
2. Репях С. И. Технологические основы литья по выплавляемым моделям / С. И. Репях. – Днепропетровск. : Лира ЛТД, 2006. – 1056 с.
3. Симановский В. М. Обоснование выбора модификаторов для литейных керамических форм и стержней / В. М. Симановский // *Металл и литье Украины*. – 2006. – № 9–10. – С. 31–32
4. Симановский В. М. Технология и материалы форм и стержней для получения литых лопаток ГТД / В. М. Симановский // *Металл и литье Украины*. – 2006. – № 6. – С. 47–48.
5. Пат. України на корисну модель № 18889 Сумиш для виготовлення ливарних форм / Симановський В. М., Квасницька Ю. Г., Єфимова В. Г., Єфимов Г. В., Максютя І. І. – опубл. 15.11.2006.
6. Симановский В. М. Модифицированные формовочные смеси для изготовления отливок из жаропрочных сплавов / В. М. Симановский, И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая, Ю. Н. Левченко // *Литейное производство*. – 2008. – № 4. – С. 14–16.
7. Вдосконалення технологічного процесу виготовлення керамічних стрижнів для охолоджуваних лопаток ГТД / В. М. Симановський, І. І. Максютя, Ю. Г. Квасницька, А. С. Притуляк, Ю. М. Левченко // *Металл и литье Украины*. – 2008. – № 11–12. – С. 12–43.
8. Энциклопедия неорганических материалов. – Киев. : Главная редакция УСЭ, 1972. – Т. 1. – 840 с.
9. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой / Е. С. Лукин // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 1996. – № 4. – С. 3–13.
10. Керамические стержни и фильтрующие элементы для литья охлаждаемых лопаток ГТД / В. М. Симановский, И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая, А. С. Притуляк, Ю. Н. Левченко // *Процессы литья*. – 2009. – № 1. – С. 43–47.