

К. т. н. М. С. Варфоломеев<sup>1</sup> (✉), д. х. н. Г. И. Щербакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

<sup>2</sup> ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия

УДК 666.3.621.74

## РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Изучены особенности процесса спекания керамических материалов, полученных методом полусухого прессования. В качестве наполнителя использовали оксид иттрия  $Y_2O_3$  и плавленный корунд  $\alpha-Al_2O_3$ , а в качестве вяжущего компонента алюмооксидное связующее чистое или модифицированное соединениями иттрия, магния. Проанализированы механизм процессов, протекающих при спекании исследованной керамики при различных температурах, и его влияние на свойства полученной керамики. Исследован фазовый состав, термомеханические свойства опытных образцов керамических материалов, полученных при 1500 °С. Изготовленные опытные керамические тигли обладают повышенной термостойкостью и устойчивостью к циклическим теплосменам. Рассмотрена возможность использования разработанных керамических тиглей для плавки и литья химически активных высокожаропрочных металлов и сплавов.

**Ключевые слова:** керамические изделия, литейные тигли, элементоксидные полимеры, литье по выплавляемым моделям, оксид иттрия, плавленный корунд.

### ВВЕДЕНИЕ

**В** авиационном двигателестроении одним из основных методов прецизионного литья является литье по выплавляемым моделям. Этот метод позволяет в ряде случаев получать приближенные к готовым изделиям заготовки, не требующие дополнительной обработки, что, соответственно, снижает расход металла и энергоресурсы.

Для плавки и литья химически активных металлов и сплавов при производстве изделий авиационных газотурбинных двигателей применяют керамические высокоогнеупорные тигли [1, 2]. Однако в промышленных условиях эти тигли недолговечны. В процессе эксплуатации происходит их преждевременное растрескивание и попадание частиц огнеупорного материала тигля в состав заливаемого сплава. Это ведет к загрязнению расплава неметаллическими включениями, что является недопустимым при получении отливок ответственного назначения.

В настоящее время в нашей стране не достаточно налажено серийное производство качественных керамических тиглей для индукционной плавки и литья химически активных жаропроч-

ных авиационных сплавов. Поэтому большинство предприятий применяют в своем производстве дорогостоящие керамические тигли зарубежных производителей. Кроме того, традиционные керамические материалы не удовлетворяют возросшим запросам технических характеристик современных технологий литья изделий на основе новых высокожаропрочных сплавов. Используемые серийные изделия не обладают комплексом эксплуатационных характеристик, обеспечивающих их надежное функционирование. Для плавки и литья химически активных жаропрочных и титановых сплавов необходимо использовать новые, более огнеупорные, термо- и химически стойкие керамические материалы [3–7].

Создание новых керамических материалов, которые могут использоваться в условиях повышенных термохимических и термомеханических нагрузок является важной задачей. Целью данной работы является разработка высокотермостойких керамических литейных тиглей с максимальной рабочей температурой 1700–1900 °С, обладающих повышенной термостойкостью и устойчивостью к циклическим теплосменам.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении исследований были использованы следующие материалы: оксид иттрия  $Y_2O_3$ , плавленный корунд  $\alpha-Al_2O_3$ , алюмооксидное свя-



М. С. Варфоломеев  
E-mail: varfolom2a@rambler.ru

зующее — чистое и модифицированное соединениями иттрия или магния.

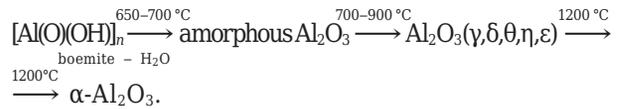
В качестве основы использовали оксид иттрия  $Y_2O_3$  (0,25 мм) или плавный корунд  $\alpha-Al_2O_3$  фракций F30 (0,8–0,6 мм) и F70 (0,2–0,25 мм). Связующий материал использовали в количестве 4–6 мас. % [8]. Связующий материал в процессе пиролиза приводит к получению высококачественных керамических изделий с необходимым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств.

Формование опытных экспериментальных образцов литейных тиглей (50×50 мм) осуществляли методом полусухого прессования керамической массы на гидравлическом прессе. Расчетную навеску пресс-порошка насыпали в цилиндрическую металлическую пресс-форму и с помощью гидравлического пресса создавали усилие ~10 т, выдерживали при этом давлении в течение 5–10 мин, после чего сбрасывали давление и выталкивали из пресс-формы сформировавшийся экспериментальный образец. Спекание керамических изделий проводили в камерной электропечи сопротивления при 1500 °С в атмосфере воздуха с выдержкой в течение 2 ч. Скорость нагрева составляла 250 °С/ч. После выдержки печь отключали, и тигли остывали вместе с печью. Микроструктуру и элементный состав порошков и опытных керамических изделий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM505, оснащенного энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li), тип SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны  $\lambda_{K_{\alpha}} = (2\lambda_{K_{\alpha 1}} + \lambda_{K_{\alpha 2}})/3 = 1,54178 \text{ \AA}$ . Кристаллические и рентгеноаморфные фазы идентифицировали по банку данных ICDD-2003.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Керамообразующие элементоорганические олигомеры (полимеры) являются перспективными прекурсорами для получения высокотемпературных керамических материалов нового поколения. Они позволяют применить принципиально новую «полимерную технологию» получения керамики путем пиролиза керамообразующих элементоорганических поли(олиго)меров [8]. На базе нестабильных химически активных органических соединений алюминия был разработан метод синтеза гидролитически устойчивых в атмосфере воздуха керамообразующих органоалюмоксанов [9]. Проведены комплексные физико-химические исследования керамообразующих органоалюмоксанов, изучена их термохимиче-

ская деструкция от 25 до 1500 °С. Установлено, что органическая составляющая полностью удаляется при нагревании до 600 °С. При повышении температуры до 1200 °С наблюдаются термохимические превращения (рис. 1) и образуется керамика корундового состава  $\alpha-Al_2O_3$ , которая стабильна при дальнейшем нагревании. Термохимические превращения алюмоксанов при 600–1200 °С происходят по схеме:



Рентгенографические исследования образцов, полученных после последовательного обжига при различных температурах, показывают, что до 700 °С они остаются рентгеноаморфными. При температуре обжига 900 °С на дифрактограмме появляются широкие максимумы, соответствующие промежуточной (метастабильной) модификации оксида алюминия  $\theta-Al_2O_3$ . Выше 900 °С начинается превращение  $\theta-Al_2O_3$  в термодинамически устойчивую фазу корунда, которое практически завершается при 1200 °С. Дифрактограммы образцов керамики, полученной в результате пиролиза керамообразующих алюмоксанов при 900 и 1200 °С, показаны на рис. 1.

На основе керамообразующих алюмоксанов разработана технология получения готового высокочистого бескремнеземного алюмоксанового связующего корундового состава  $\alpha-Al_2O_3$

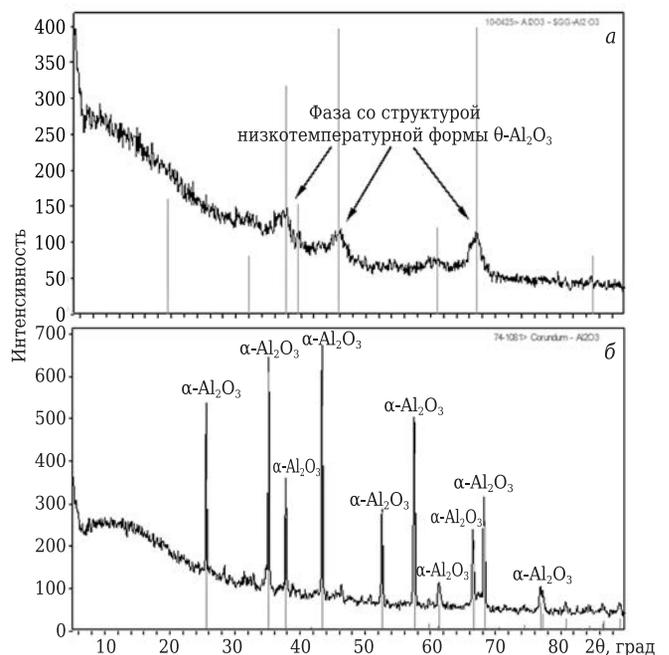
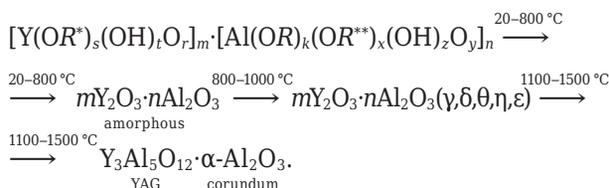


Рис. 1. Дифрактограммы керамики, полученной в результате термообработки керамообразующих алюмоксанов при: а — 900 °С; б — 1200 °С

[10]. Установлено, что керамообразующие органоалюмоксаны легко взаимодействуют с ацетилацетонатами металлов и могут включать в свою структуру широкий набор элементов и металлов в различных сочетаниях и соотношениях с гомогенным распределением в матрице олигомера на молекулярном уровне. Это дает возможность получать высокоочищенные оксиды элементов заданного состава и создавать из них материалы при значительно более низких температурах, чем при использовании технических оксидов [8].

Взаимодействием органоалюмоксанов и ацетилацетоната иттрия получены гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха, растворимые в органических растворителях керамообразующие алюмоксаны, модифицированные иттрием [11, 12]. Исследование образцов алюмоксанов, модифицированных иттрием, методом ПЭМ показало, что они состоят из полимерной матрицы с хорошо упорядоченной глобулярной структурой, в объеме которой достаточно равномерно распределена иттрийсодержащая компонента. Размеры металлосодержащей компоненты находятся в наноразмерном диапазоне, средний размер частиц не превышает 5 нм (рис. 2).

Термохимические превращения алюмоксанов, модифицированных иттрием, при 20–1500 °С можно представить по схеме:



Морфология поверхности и элементный состав образца алюмоиттриевой керамики на основе алюмоксанов, модифицированных иттрием, по данным СЭМ с ЭДС показаны на рис. 3, а.

Установлено, что термохимическая трансформация при 1100–1500 °С алюмоксанов, модифицированных иттрием, приводит к образованию двухфазной керамики, состоящей из алюмината иттрия — Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (алюмоиттриевый гранат 3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (PDF 82-0575) и корунда — α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 83-2080) (рис. 3, в), причем образцы представляют собой керамическую матрицу, состоящую из глобулярных образований с наноструктурными элементами, характерные размеры которых не превышают 10 нм (рис. 3, б).

Взаимодействием органоалюмоксанов с ацетилацетонатом магния были получены керамо-

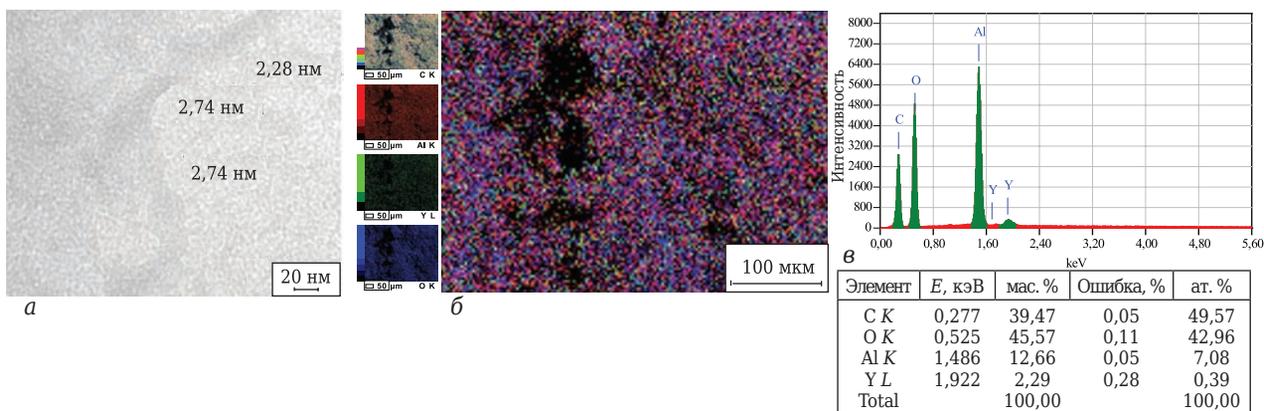


Рис. 2. Исследование алюмоксанов, модифицированных иттрием: а — ПЭМ-изображение поверхности; б — картирование по элементному составу; в — элементный состав

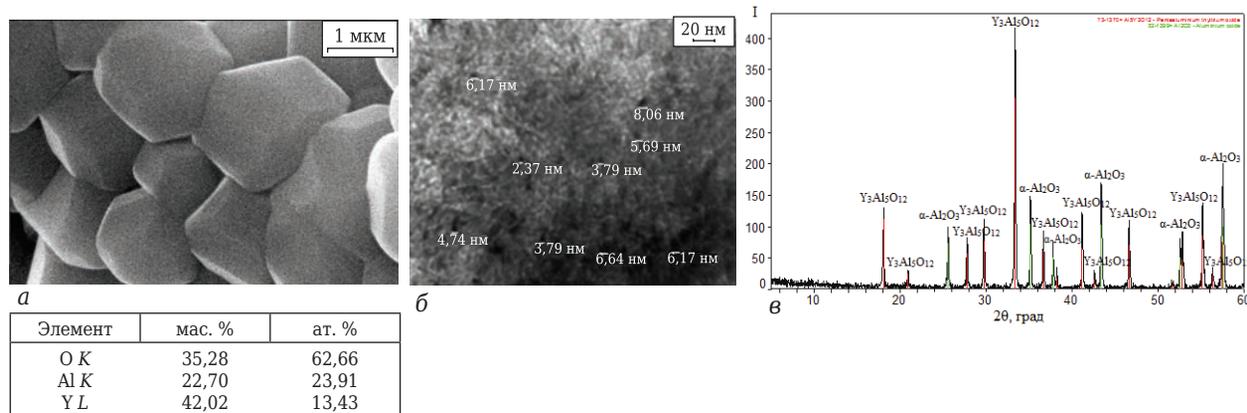
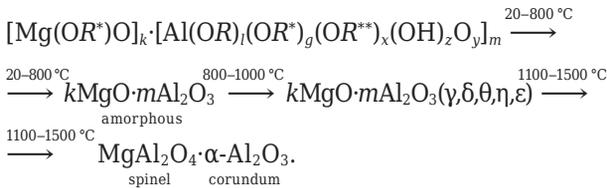


Рис. 3. Микрофотографии поверхности: а — СЭМ-изображение и элементный состав; б — ПЭМ-изображение; в — дифрактограмма алюмоиттриевой керамики

образующие алюмоксаны, модифицированные магнием [13]. Установлено, что пиролиз алюмоксанов, модифицированных магнием, с мольным отношением Al : Mg = 2 : 1 уже при 900 °С приводит к образованию магний-алюминиевой шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 4).

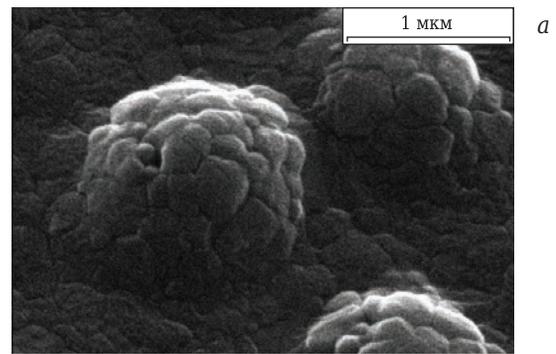
Термохимические превращения алюмоксанов, модифицированных магнием, при 20–1500 °С можно представить схемой:



На основе керамообразующих органоэлементоксанов (алюмоксанов и алюмоксанов, модифицированных иттрием и магнием) разработаны эффективные методы получения компонентов высокотемперостойкой керамики оксидного состава (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO): связующие, пропиточные композиции. Эти связующие материалы были использованы при разработке огнеупорных композиций для получения керамических материалов (тиглей, стержней, литейных форм) на основе оксида алюминия, предназначенных для получения жаропрочных литых изделий авиационных двигателей методом литья по выплавляемым моделям [14].

Керамические материалы на основе оксида алюминия весьма востребованы в металлургической промышленности, особенно при плавке и литье химически активных металлов и сплавов. Широкое применение алюмооксидной керамики определяется ее повышенными механическими свойствами, огнеупорностью, химической стойкостью к расплавам химически активных металлов и сплавов, химической инертностью в коррозионных средах выше 1700 °С, что позволяет использовать ее в качестве высокотемпературного и химически стойкого материала.

Для получения высококачественных керамических материалов были проведены исследования состава, выбор огнеупорного наполнителя, связующего (матрицы) и их соотношения. В качестве структурообразующей матрицы опытной керамики использовали чистое алюмооксидное связующее и модифицированное соединениями иттрия, магния, а в роли наполнителя — смесь порошков плавящего корунда или оксида иттрия. При выборе исходных материалов учитывали родственную природу матрицы и огнеупорного наполнителя. В процессе формования керамического изделия оксид иттрия или плавящий корунд выполняет роль огнеупорной основы, а связующий материал придает изделию необходимую прочность и пористость при спекании и во многом определяет эксплуатационные характеристики изделия.



Элемент	мас. %	ат. %
O K	36,65	48,65
Mg K	17,32	15,13
Al K	46,03	36,23

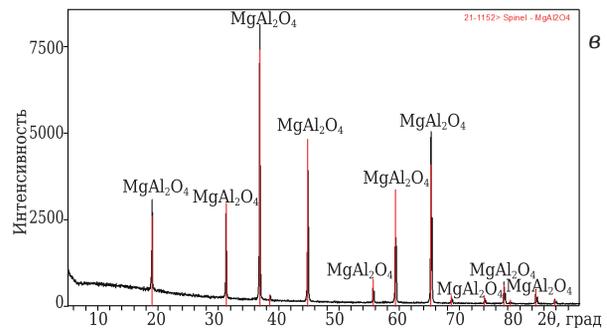


Рис. 4. Микрофотография поверхности СЭМ (а), химический состав (б) и дифрактограмма керамики (в) после пиролиза при 900 °С алюмоксана, модифицированного магнием

Компактирование керамической массы является одной из главных технологических операций, обеспечивающих получение плотной керамики с высокими механическими свойствами. Однако в очень плотной структуре керамических изделий распространение микротрещин увеличивается, а наличие пористой структуры приводит к снижению механической прочности керамики. Процесс развития микротрещин может быть предотвращен увеличением размера пор в процессе выгорания органического связующего. Кроме того, пористость керамических изделий регулировали путем введения наполнителя различного фракционного состава.

В качестве опытных изделий были изготовлены экспериментальные керамические плавильные тигли различного химического состава: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Растворы органоалюмоксанов, используемые в качестве связующих материалов, придают керамической массе в процессе формования определенную пластичность и формуемость, а в процессе обжига формируются алюмооксидные структуры, модифицированные тугоплавкими соединениями.

В результате были получены монооксидные керамические тигли, состоящие полностью из одной фазы α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 5, а), а также изделия смешанного состава: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и алюмоиттриевый

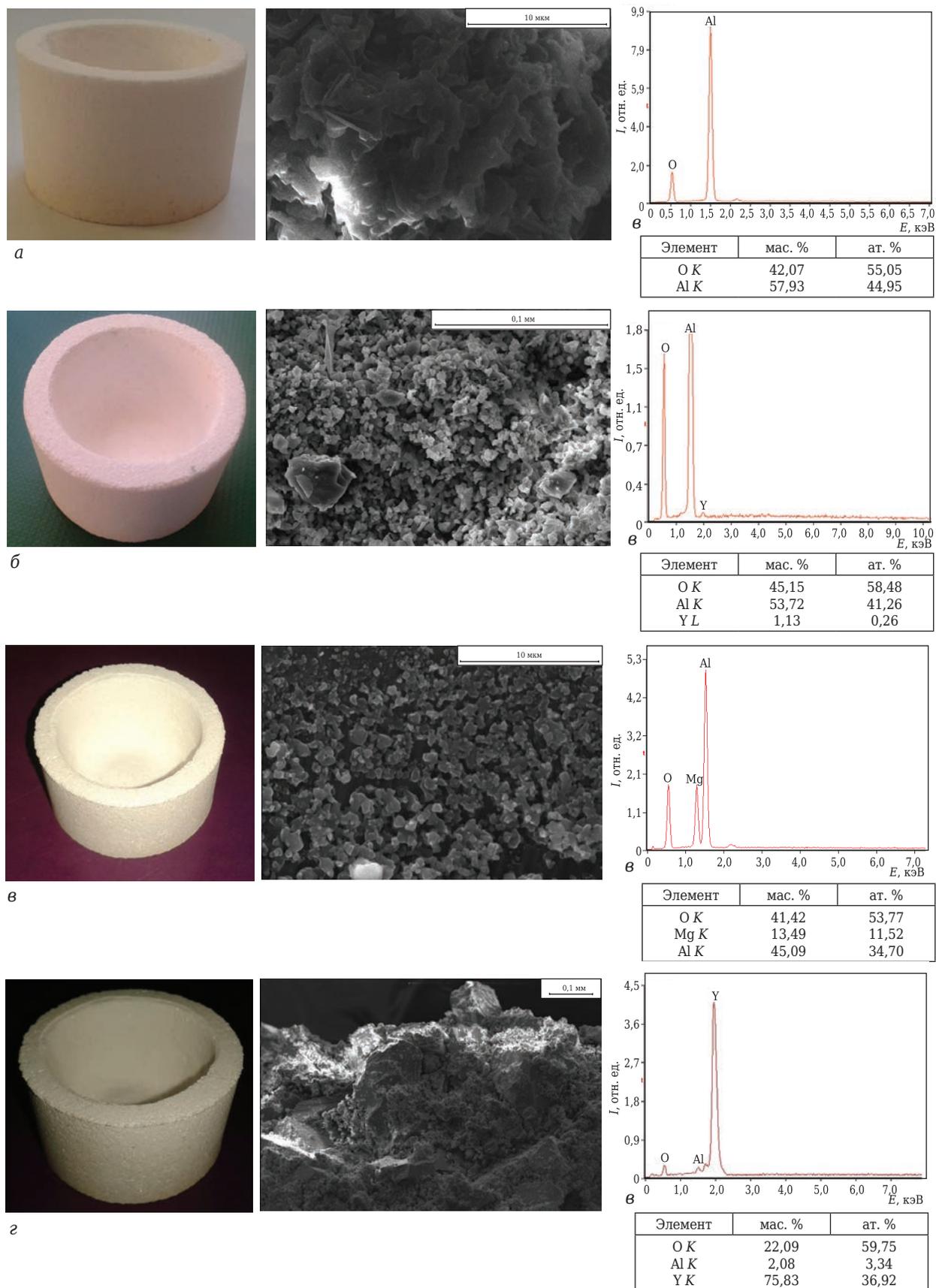


Рис. 5. Внешний вид, микроструктура и элементный состав (слева направо) опытных изделий: а —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; б —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; в —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; г —  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

гранат  $Y_3Al_5O_{12}$  (рис. 5, б);  $\alpha-Al_2O_3$  и алюмомагнезиевая шпинель  $MgAl_2O_4$  (рис. 5, в), оксид иттрия  $Y_2O_3$  и  $\alpha-Al_2O_3$  (рис. 5, г).

Изготовленные тигли подвергали технологическим испытаниям в индукционной печи с рабочей температурой 1550–1650 °С при плавке в них жаропрочного сплава на основе никеля. Установлено, что в процессе и по окончании плавки эрозионно-коррозионное разрушение тигля и трещины отсутствуют. Опытные керамические изделия обладают повышенной термостойкостью и устойчивостью к циклическим теплосменам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили перспективность использования керамообразующих

органосилоксанов в качестве связующих материалов для изготовления керамических изделий в литейном производстве. Методом полусухого прессования получены опытные керамические изделия из оксида иттрия  $Y_2O_3$  или смеси  $\alpha-Al_2O_3$  и органосилоксановых связующих. Высокая термостойкость керамических изделий позволяет рекомендовать их для эксплуатации в различных условиях термонагрузки с температурой расплава выше 1600 °С. Установлена возможность использования керамических тиглей на основе органосилоксановых связующих для плавки и литья химически активных высокожаропрочных металлов и сплавов.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00331А.

## Библиографический список

1. **Примаченко, В. В.** Тигли на основе корунда для индукционной плавки жаропрочных сплавов / В. В. Примаченко, В. А. Устиченко, С. В. Чаплянко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 9. — С. 9–12.
2. **Шаяхметов, У. Ш.** Изготовление керамических огнеупорных тиглей / У. Ш. Шаяхметов, А. Р. Мурзакова, К. А. Васин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 10. — С. 13–15.
3. **Кулаков, Б. А.** Оценка материалов керамических тиглей для выплавки химически активных металлов и сплавов / Б. А. Кулаков, В. К. Дубровин, А. В. Карпинский [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». — 2013. — Т. 13, № 1. — С. 51–55.
4. **Tetsui, T.** Evaluation of yttria applicability as a crucible for induction melting of TiAl alloy / T. Tetsui, T. Kobayashi, T. Mori [et al.] // Materials Transactions. — 2010. — Vol. 51, № 9. — P. 1656–1662.
5. **Kuang, J. P.** Investigation into refractories as crucible and mould materials for melting and casting  $\gamma$ -TiAl alloys / J. P. Kuang, R. A. Harding, J. Campbell // Mater. Sci. Technol. — 2000. — Vol. 16. — P. 1007–1016.
6. **Limin, M.** Improvement and application of  $Y_2O_3$  directional solidification crucible / M. Limin, Z. Jiazhen, Y. Guangquan [et al.] // Chinese journal aeronautics. — 2015. — Vol. 29. — P. 554–559.
7. **Lapin, J.** Effect of  $Y_2O_3$  crucible on contamination of directionally solidified intermetallic Ti–46Al–8Nb alloy / J. Lapin, Z. Gabalcová, T. Pelachová // Intermetallics. — 2011. — Vol. 19, № 3. — P. 396–403.
8. **Щербакова, Г. И.** Керамообразующие элементоорганические олигомеры — для создания современных нанокерамокомпозитов / Г. И. Щербакова, П. А. Стороженко, Д. В. Сидоров [и др.] // Нанотехника. — 2013. — № 3 (35). — С. 15–23.
9. **Пат. 2276155 Российская Федерация, МПК С 07 F 5/06.** Способ получения полиалюксилалюмоксанов, бескремнеземное связующее на их основе / Щербакова Г. И., Цирлин А. М., Стороженко П. А., Ефимов

- Н. К., Флорина Е. К., Шамаев Б. И., Муркина А. С. — № 2004130613/04 ; заявл. 21.10.04 ; опубл. 10.05.06, Бюл. № 13.
10. **Storozhenko, P. A.** Chelated alkoxyalumoxanes and a silica-free binder based on them / P. A. Storozhenko, G. I. Shcherbakova, A. M. Tsirlin [et al.] // Inorg. Mater. — 2007. — Vol. 43, № 3. — P. 320–328.
11. **Пат. 2451687 Российская Федерация, МПК С 07 F 5/06, С 07 F 5/00.** Способ получения иттрийсодержащих органосилоксанов, связующие и пропиточные композиции на их основе / Щербакова Г. И., Стороженко П. А., Кутинова Н. Б. — № 2011106115/04 ; заявл. 18.02.11 ; опубл. 27.05.12, Бюл. № 15.
12. **Shcherbakova, G. I.** Synthesis of yttrium-containing organoalumoxanes. Inorganic Materials / G. I. Shcherbakova, P. A. Storozhenko, N. B. Kutinova [et al.] // Inorg. Mater. — 2012. — Vol. 48, № 10. — P. 1058–1063.
13. **Пат. 2615147 Российская Федерация, МПК С 07 F 3/02, С 07 F 5/06, С 08 G 79/14, С 04 B 35/443.** Способ получения органосилоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе / Щербакова Г. И., Кривцова Н. С., Кутинова Н. Б. — № 2016108609 ; заявл. 10.03.16 ; опубл. 04.04.17, Бюл. № 10.
14. **Баранова, Т. Ф.** Опыт использования бескременеземного связующего АЛЮМОКС в технологии изготовления комбинированных керамических форм по выплавляемым моделям для литья жаропрочных сплавов направленной кристаллизацией / Т. Ф. Баранова, С. А. Валиахметов, Г. В. Гоголев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 8. — С. 3–9.
- Baranova, T. F.** Experience of using silica-free alumox binder in technology for preparing composite ceramic investment casting molds for superalloy directional solidification / T. F. Baranova, S. A. Valiakmetov, G. V. Gogolev [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 335–341. ■

Получено 09.11.17  
© М. С. Варфоломеев,  
Г. И. Щербакова, 2018 г.