

**И. И. Максюта**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.

**Ю. Г. Квасницкая**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.

**А. М. Верховлюк**, д-р техн. наук, зам. директора

**Е. В. Михнян**, канд. техн. наук, e-mail: mixnyan@ukr.net

**Ю. Н. Левченко**, мл. науч. сотр.

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

## **Взаимодействие компонентов в системе «оксид-модификаторы» в корундовой формовочной керамике для деталей с ориентированной структурой**

*Представлено теоретическое обоснование и эмпирическое подтверждение протекания процессов воздействия моно- либо комплексных модификаторов в виде дисперсных металлических порошков (алюминия, кремния) на систему «огнеупорный наполнитель-связующее» при изготовлении многослойных оболочковых форм на основе корунда и этилсиликата. Приведены примеры разработки составов огнеупорных смесей с использованием комплексного модифицирования для получения оболочковых форм с повышенной химико-термической стойкостью и прочностными характеристиками для сложнопрофильных отливок с ориентированной структурой.*

**Ключевые слова:** жаропрочные сплавы, направленная кристаллизация, оболочковые формы, комплексные модификаторы, этилсиликат, лопатка ГТД.

**В**ведение. Анализ научно-патентной литературы последних лет показал, что в области оптимизации состава и технологии изготовления огнеупорных керамических смесей с повышенной химико-термической стойкостью по отношению к высокотемпературным расплавам жаропрочных сплавов, наибольшие перспективы связаны с применением различного рода модифицирующих добавок.

В научно-практической плоскости, наряду с ведущими научными коллективами и производственными организациями России, Германии, Англии, США, Японии, вопросы теоретических и технологических основ применения моно- и комплексного модифицирования для керамических огнеупоров, в том числе для направленной кристаллизации поли- и моноструктурных деталей, развивает и украинская научная школа, представленная ведущими учеными Физико-технологического института металлов и сплавов НАН Украины [1–4].

Процессы модифицирования огнеупорной керамики, как гетерофазной системы, включают сложный комплекс как химических реакций синтеза и разложения, так и диффузионных процессов. Анализ механизма этих реакций, определение последовательности элементарных стадий их протекания в системе «огнеупорный наполнитель – связующее – модификаторы», является одной из сложнейших задач химической кинетики.

Эти типы реакций позволяют реализовать три принципа регулирования взаимосвязи «состав – структура – свойства», которые базируются на:

– объемном эффекте при протекании твердофазной реакции, позволяющем обеспечить деформационное упрочнение материала;

– эффекте наноструктурирования спекающегося материала за счет исчезновения исходных фаз или синтеза новообразований;

– эффекте от изменения количественного и качественного состава, в том числе за счет введения модифицирующих добавок в гетерофазный материал с соответствующим изменением определенных его свойств (теплоемкость, температурный коэффициент линейного расширения, твердость, модуль упругости, огнеупорность и т. д.).

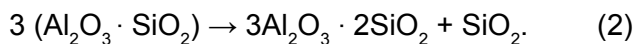
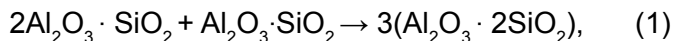
В Физико-технологическом институте металлов и сплавов НАН Украины получило развитие такое научное направление, как модифицирование известных огнеупорных композиций дисперсными порошками алюминия, кремния и бора [5, 6].

*Задачей настоящей работы* является теоретическое обоснование процессов воздействия моно- либо комплексных модификаторов на систему «огнеупорный наполнитель – связующее» при изготовлении многослойных оболочковых форм на основе корунда и практическое применение этого метода для повышения важнейших рабочих характеристик – химической и термической стойкости форм с целью получения сложнопрофильных отливок с ориентированной структурой.

*Состояние вопроса.* В научной литературе по вопросу модифицирования дисперсными металлическими порошками огнеупорных смесей на основе корунда, кварца, упрочняемых за счет образования в процессе термической обработки так называемой целевой фазы – муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), до недавнего времени не было убедительного теоретического обоснования вероятности той или иной схемы протекания процесса [7–10]. В работах сотрудников ФТИМС

НАН Украины сделана попытка приложения термодинамики к экспериментальному исследованию твердофазных реакций в огнеупорных смесях [1–6].

В качестве модельной предложена нижеследующая схема процесса модифицирования, с учетом базовых реакций образования муллита при нагреве (обжиге) огнеупорных смесей на основе корунда с этилсиликатом в качестве связующего [11, 12]:



Известно, что в изобарно-изотермических условиях возможность и направление протекания химического процесса определяется знаком и величиной изобарно-изотермического потенциала:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0,$$

где  $\Delta H_{298}^0$  – тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n_i \Delta H_{i,298}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \Delta H_{i,298}^0)_{\text{исх.}};$$

$\Delta S_{298}^0$  – изменение энтропии химической реакции при стандартных условиях:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i \Delta S_{i,298}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \Delta S_{i,298}^0)_{\text{исх.}};$$

$T$  – температура, К.

Проведя анализ возможных с точки зрения термодинамики процессов муллитообразования, а также основываясь на большом количестве экспериментальных данных, авторы [13, 14] получили термодинамическую последовательность устойчивости соединений силлиманитовой группы (табл. 1). Как следует из таблицы, термодинамическая устойчивость муллита становится выше только после 1175 °С, то есть он образуется в структурно определяемом количестве только при степенях нагрева выше этой температуры. До 925 °С наиболее термодинамически устойчивым является силлиманит.

Термодинамическими расчетами, представленными в работах [13, 14], выявлена возможность эффекта «обхода» термодинамического равновесия, заключающаяся в более низкотемпературном (1200 °С) начале синтеза целевой фазы (муллита), по сравнению с ранее установленными экспериментальными данными.

**Методика испытаний.** В качестве формовочной композиции была взята огнеупорная смесь на основе микропорошка М10 электрокорунда белого марки 24А, ГОСТ 3647-80, модифицированная порошками алюминия АСД-4 (ТУ 48-5-226-82) и кремния Кр-1 (ГОСТ 2169-69), а в качестве связующего – этилсиликат 40 (ТУ 6-02-641-86) [15]. При изготовлении формы как базовую технологию использовали регламент ТИ 260-424-91, принятый к серийному производству форм на предприятиях машиностроения, изготавливающих фасонные отливки по выплавляемым моделям для деталей ГТД.

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы огнеупорных смесей проводили на серийном дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), что позволило фиксировать экзо- и эндотермические эффекты, суммарную и дифференциальную потери массы.

В качестве нейтрального вещества использовали оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), который размещали в одном из тиглей дериватографа. В другой тигель насыпали смесь из порошков огнеупорного материала и прокаленного порошка оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в массовом соотношении 1:1.

Фазовый состав формовочных смесей определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Вычисления межплоскостных расстояний проводили по стандартной методике.

**Обсуждение результатов.** Исходя из используемого на базовых отраслевых предприятиях технологического процесса изготовления формовочных смесей, были исследованы формовочные композиции, содержащие в качестве наполнителя электрокорунд, а в качестве связующего – гидролизированный этилсиликат и модификаторы – алюминий, кремний.

Рассмотрим с учетом вышеприведенных теоретико-эмпирических представлений о процессах муллитизации, как результате твердофазной реакции, позволяющей обеспечить деформационное упрочнение материала, данные термического анализа композиций огнеупорной керамики на основе корунда без модификаторов и с модификаторами.

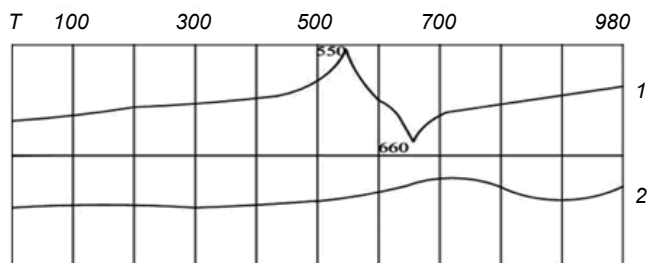
Так, на термограмме корунда с алюминием (рис. 1, поз. 1) выделение тепла до 300 °С не связано с окислением, о чем свидетельствует отсутствие привеса. В интервале 300–500 °С наблюдается незначительный привес, но собственно окисление наиболее интенсивно протекает в области 500–600 °С. Недоокислившийся алюминий плавится (эндотермический пик 660 °С), а дальнейший нагрев приводит к медленному доокислению жидкого алюминия. Таким образом, анализ термограммы позволяет определить три температурных интервала окисления модификатора

Таблица 1

#### Устойчивость соединений системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Соотношение исходных компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	Термодинамический ряд устойчивости, °С			
	25–225	225–875	725–925	Более 1175
1:1	КСАМ*	СКАМ	СМАК	МСАК
3:2	КСАМ	СКАМ	СМАК	МСАК

\*А – андалузит; К – кианит; М – муллит; С – силлиманит

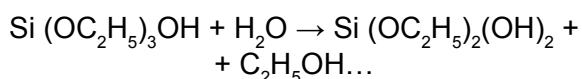
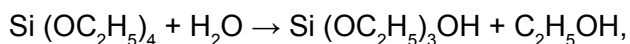


**Рис. 1.** Термограммы смесей модификаторов с корундом: 1 – алюминий + корунд; 2 – кремний + корунд

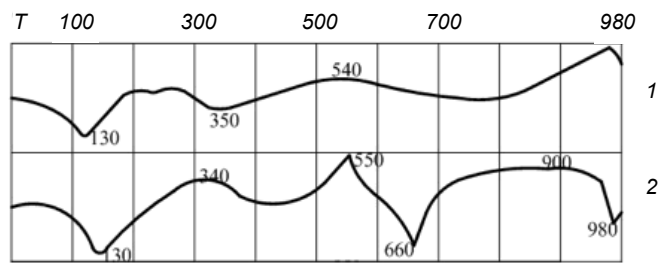
алюминия в композиции с корундом: 200–500 °С – медленное окисление; 500–600 °С – бурное окисление; более 700 °С – медленное окисление. В первом и третьем интервале окисление, вероятно, лимитируется процессами диффузии, а во втором интервале преобладает химический процесс окисления (кинетическая область).

На термограмме корунда с кремнием (см. рис. 1, поз. 2) можно выделить три диапазона: 400–700 °С – медленное окисление кремния, лимитируемое диффузией атомов кремния к окисляемой поверхности; 700–900 °С – зона замедления окисления и при более 900 °С – начало нового этапа окисления, обусловленное возникновением дефектов в оксидной пленке. Наиболее активно кремний окисляется в момент плавления, и именно тогда следует ожидать появление новых фаз и новых соединений.

Известно, что изготовление оболочковых форм основано на способности этилсиликата разлагаться в результате гидролиза с выделением оксида кремния. Согласно [16], гидролиз этилсиликата включает в себя замещение групп  $(OC_2H_5)_3$  гидроксильными группами  $OH$  в результате взаимодействия с водой, протекающего следующим образом:



При экспериментальном исследовании на термограмме корунда с гидролизированным этилсиликатом без модификаторов (рис. 2, поз. 1) зафиксированы два эндотермических пика 130–350 °С, вероятно, ответственные за потерю соответственно сорбированной и структурной воды. При дальнейшем нагреве вид термограммы этого состава обусловлен процессами образования аморфного кремнезема. Экзотермический пик 980 °С соответствует реакции взаимодействия кремнезема и корунда с образованием силлиманита. На рис. 2, поз. 2 представлена термограмма формовочной композиции, которая состоит из корунда в качестве основы, гидролизованного этилсиликата (ГрЭТС) – в качестве связующего и модификаторов. В диапазоне 300–500 °С происходят не только реакции окисления модификаторов, как было установлено для композиции корунда с алюминием. Аморфный кремнезем, образующийся из гидролизованного этилсиликата, вносит свою долю в систему



**Рис. 2.** Термограммы формовочных композиций на основе гидролизованного этилсиликата и корунда: 1 – без модификатора; 2 – с модификаторами

реакций этой композиции. Так, наряду с первичным окислением алюминия, идут процессы десорбции молекул воды и реакции поверхностных гидроксидов. Именно поэтому привес от окисления алюминия нивелируется потерей сорбционной и гидроксильной влаги. В начале нагрева происходит окисление алюминия в диапазоне 500–600 °С, а затем и плавление его при 660 °С, что создает предпосылки для перевода алюминия и продуктов его окисления в активное состояние. Именно поэтому процесс силлиманитизации аморфного  $SiO_2$ , начинающийся в локальных точках реакционной среды, после плавления алюминия может охватить весь объем кремнезема и активировать окисление кремния. При этом в реакцию может вовлекаться не только  $\gamma$ -глинозем, образующийся из модификатора, но и  $\alpha$ - $Al_2O_3$  основы. После 960 °С реакция муллитизации идет с поглощением тепла. При дальнейшем нагреве образовавшийся аморфный кремнезем частично кристаллизуется, причем рентгенофазовый анализ обнаруживает линии различных модификаций, преимущественно – кристобалита. Присутствующий в композиции корунд тормозит процесс кристобалитизации, и реакция взаимодействия корундового наполнителя с кремнеземистой связкой осуществляется диффузионным путем. А так как парциальные коэффициенты диффузии у кремния и алюминия различны, то возникает так называемая диффузионная пористость. Вследствие односторонней диффузии  $SiO_2$  в  $Al_2O_3$  (эффект Киркиндаля-Френкеля) на месте кремнезема образуется пора, а на зернах корунда возникает прочный муллитовый каркас [12].

Результаты фазового анализа исследованных композиций «оксид-модификаторы» на основе корунда, а именно дифрактограммы, полученные при рентгеноструктурном анализе, проведенном на образцах после различных температур обжига, подтверждают предполагаемую последовательность образования фаз в процессе нагрева, заканчивающуюся при введении модификаторов активным образованием упрочняющего муллитового каркаса при более низких температурах обжига (табл. 2).

Таким образом, для корундовой основы, как показано и на практике [17], можно использовать в качестве мономодифицирующей добавки алюминий. Однако следует иметь в виду, что образующийся после окисления алюминия оксид  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , при дальнейшем нагреве переходит в  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , при этом величина усадки возрастает до 17,5 %, что способствует отрыву новой фазы от зерен электрокорунда. Поэтому

**Результаты фазового анализа формовочной композиции корунда, модифицированного кремнием и алюминием с гидролизованным этилсиликатом**

Композиция	Термообработка, °С	d, Å	Интенсивность линий	Фаза
Si, Al [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	1100	3,140	25	алюминий, кремний
		1,926	12	
		1,643	6	
	1200	3,140	12	алюминий кремний
		1,926	5	
		1,643	3	кварц кристобалит кристобалит
		3,340	5	
		4,110	5	
	3,140	10		
	1400	Аналог 1200		
	1600	5,440	80	муллит
		3,600	60	
		3,400	100	
		2,880	15	
		2,700	22	
2,430		10		
2,290		2		
2,200		40		
2,120		18		
1,698		11		
1,524	28			
1,441	16			

более целесообразно комплексно модифицировать корундовый шликер смесью порошков алюминия и кремния в соотношении Al:Si = 3:1 (стехиометрическое соотношение оксидов в муллите).

Подводя итоги результатов исследования процессов взаимодействия в системе «оксид – модификатор – связующее», а именно окисления металлических порошков-модификаторов в составе керамических формовочных композиций на основе корунда, можно рассматривать, как наиболее вероятную, трехстадийную схему процессов при нагреве огнеупорной смеси, а именно:

I-ая – диффузионная стадия, медленная, в которой скорость реакции лимитируется диффузией кислорода воздуха к поверхности частиц металлического порошка-модификатора;

II-ая – кинетическая, бурная, при которой процесс окисления лимитируется скоростью химической реакции с модификатором;

III-ая – диффузионная, самая медленная, при которой скорость реакции лимитируется диффузией кислорода воздуха к поверхности металлической частицы через слой оксидов и соединений, образующихся из этих оксидов и материала основы.

Скорость окисления на II-ой и III-ей стадии определяется скоростью реакций образования новых соединений, в данном случае силлиманитовой группы, метамуллита и муллита, которые обеспечивают вывод продуктов окисления из зоны реакции и тем самым полноту окисления металла порошков-модификаторов.

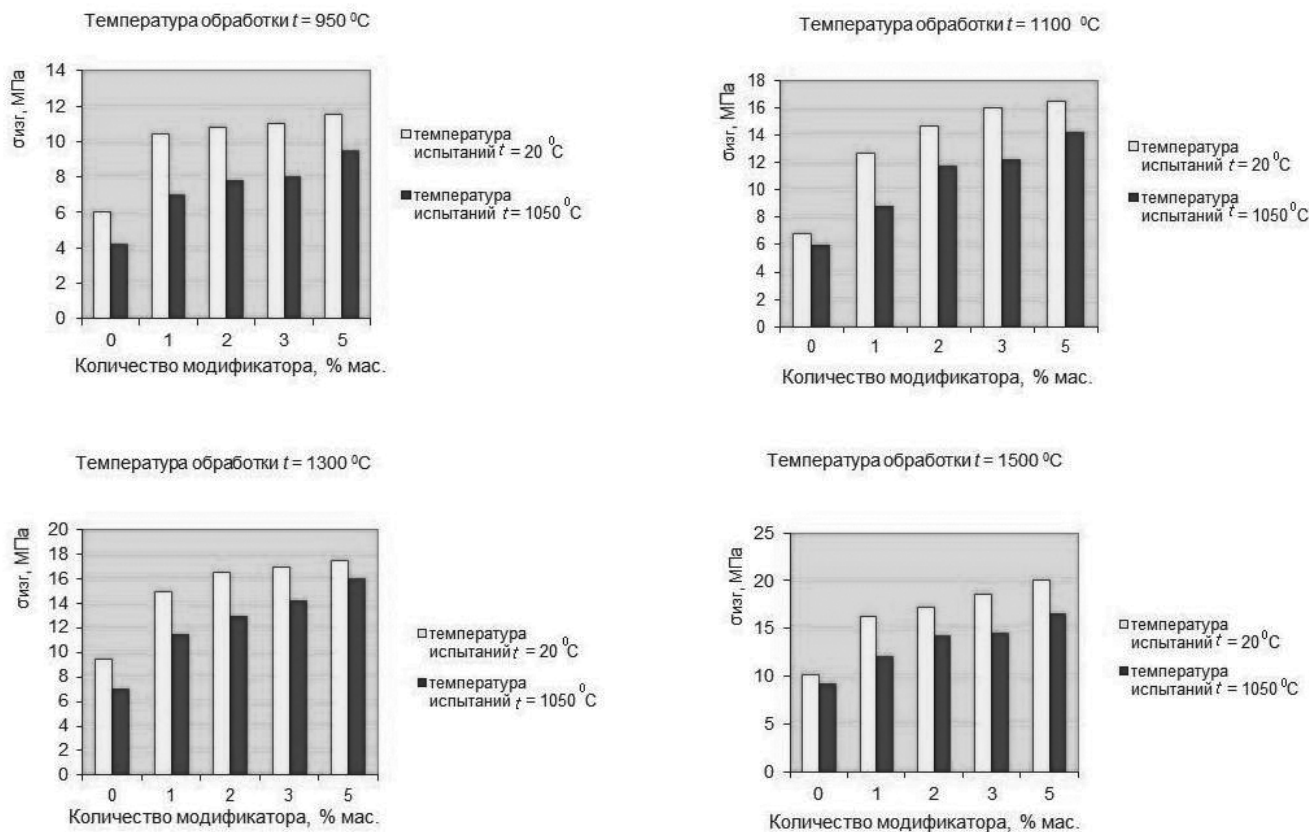
Таким образом, важным научным фактом, подтвержденным применением термодинамического анализа в комплексе с методами ДТА, калориметрии и рентгенофазового анализа является то, что в не-

модифицированной системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (основа) + SiO<sub>2</sub> (этилсиликат) большая скорость образования соединений силлиманитовой группы при термической обработке-обжиге (экзотермический пик 980 °С) в сравнении с муллитообразованием сопровождается значительной усадкой смеси – до 12 %. Образование муллита с меньшей скоростью начинается при температуре T > 1000 °С и приводит к значительному объемному расширению материала (до 8 %), результатом чего может быть разрушение изделия.

Ниже приведены результаты испытаний образцов керамики из корунда с модифицирующими добавками (рис. 3). Исследовали влияние количества модификаторов на прочность при изгибе и сжатии, а также влияние температуры термообработки на температуру размягчения под нагрузкой. Как и ожидалось, с увеличением температуры обжига прочностные и огнеупорные характеристики растут, поскольку и скорости диффузии, и скорости химических реакций увеличиваются с температурой термообработки от 1200 до 1600 °С (см. рис. 3).

### Выводы

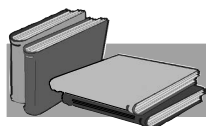
Таким образом, как показали результаты экспериментов, комплекс модификаторов (алюминий + кремний) для корундовой основы и этилсиликата-суспензии является более эффективным, чем моно-модифицирование алюминием, так как именно в этом случае имеет место интенсивное реакционное спекание – на рентгенограммах фиксируются четкие линии поглощения муллита. Это свидетельствует о результативном взаимодействии образующегося кремнезема с корундом основы. При этом, частицы муллита локализованы между зёрнами корундовой матрицы



**Рис. 3.** Влияние количества комплексного модификатора (Al + Si) на прочностные характеристики керамической смеси на основе корунда при разных температурах обжига

и образуют прочный муллитовый каркас. Протекание реакции образования упрочняющей муллитовой фазы по выявленной схеме в несколько стадий: силли-

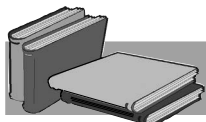
манит (усадка) – метамуллит (расширение) – муллит (расширение) минимизирует разупрочнение материала за счет трещинообразования.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Сімановський В. М. Теорія та технологія модифікування формувальних сумішей для виливків зі спеціальних сплавів: Автореф. дис. д-ра. техн. наук. – Київ: ФТІМС НАНУ, 2008. – 36 с.
2. Сімановський В. М., Максюта І. І., Квасниція Ю. Г., Левченко Ю. М. Модифіковані формувальні суміші для виготовлення отливок із жаропрочних сплавів // Литейное производство. – 2009. – № 9. – С. 14–16.
3. Сімановський В. М., Максюта І. І., Квасниція Ю. Г., Питуляк А. С., Михнян Е. В. Теплофізическі особливості формування структури отливок, отриманих методом направленої кристалізації // Процеси лиття. – 2010. – № 6. – С. 8–13.
4. Сімановський В. М., Максюта І. І., Анікін Ю. Ф., Квасниція Ю. Г. Розробка нового технологічного процесу отримання оболочкових керамічних форм по видаляемим моделям // Процеси лиття. – 2006. – № 4. – С. 66–71.
5. Сімановський В. М., Максюта І. І. і др. Модифіковані формувальні суміші для виготовлення отливок із жаропрочних сплавів // Литейное производство. – 2008. – № 9. – С. 14–16.
6. Сімановський В. М., Максюта І. І., Квасниція Ю. Г., Питуляк А. С., Михнян Е. В. Усовершенствование матеріалів керамічних форм, стержней і фільтрів для отримання литих деталей ГТД // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії, збірник наукових праць. – м. Краматорськ. – 2010. – № 3 (20). – С. 239–242.
7. Замятин Н. І. Методи формування оболонок на основі кварцевих суспензій // Труды Одесского политехн. ун-та. – Одесса, 2001. – С. 11–14.
8. Емельянов В. О., Мартынов К. В., Бречко А. А. Прочность кераміческих форм для литья по выплавляемым моделям // Труды IX съезда литейщиков России. – Уфа, 2009. – С. 184–185.
9. Каблов Е. Н., Деев В. В., Бондаренко Ю. А. і др. Бескремнеземные кераміческие формы для направленной кристаллизации при литье лопаток ГТД // Литейное производство. – 2003. – № 5. – С. 16–18.
10. Мартынов К. В., Емельянов В. О., Бречко А. А. Особенности формирования структуры и поверхностного контактного слоя кераміческих форм на основе ЭТС-40 и Силалит-20С // Литейщик России. – 2006. – № 2. – С. 24–25.
11. Сімановський В. М., Максюта І. І., Квасниція Ю. Г., Михнян Е. В., Нейма А. В. Основные требования к формувальним матеріалам для отримання деталей з орієнтованою структурою // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії, збірник наукових праць. – 2011. – № 4. – С. 139–141.

12. *Максюта И. И., Квасницкая Ю. Г., Михнян Е. В., Нейма А. В.* Повышение точности сложнопрофильных отливок при применении комплексномодифицированной стержневой керамики // *Металл и литье Украины*. – 2014. – № 4. – С. 33–37.
13. *Августинник А. И., Мchedlov-Петросян О. П.* К термодинамике муллитообразования // *Журнал прикладной химии*. – 1952. – Т. 25. – Вып. 2. – С. 216–218.
14. *Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мchedlov-Петросян О. П.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 406 с.
15. *Шинский О. И., Максютта И. И., Нейма А. В., Квасницкая Ю. Г., Михнян Е. В.* Получение деталей ГТД в оболочковых формах с растворимыми моделями // *Литейное производство*. – 2015. – № 5. – С. 19–25.
16. *Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок* / Под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столоффа, У. К. Хагеля. – М.: Металлургия, 1995. – Т. 1. – 384 с.
17. Патент на корисну модель № 63715. Суспензія для виготовлення ливарних форм по моделях, що виплавляються / Сімановський В. М., Квасницька Ю. Г., Мьяльниця Г. П., Гаврилюк В. П., Максютта І. І., Михнян О. В. – Опубл. 25.10.2011 р. – Бюл. № 20.



## REFERENCES

1. *Simanovs'kyi V. M.* (2008). *Teoriia ta tekhnolohiia modyfikuvannia formuval'nykh sumishej dlia vylyvkiv zi spetsial'nykh splaviv* [The theory and technology of modifying molding compounds for castings from special alloys]. Extended abstract of Doctor's thesis. Kyiv: FTIMS NANU, 36 p. [in Ukrainian].
2. *Symanovskiy V. M., Maksyuta I. I., Kvasnitskaia Yu. G., Levchenko Yu. M.* (2009). *Modifitsirovannye formovochnye smesi dlia izgotovleniia otlivok iz zharoprochnykh splavov* [Modified molding mixtures for making castings from heat-resistant alloys]. *Liteinoe proizvodstvo*, no. 9, pp. 14–16 [in Russian].
3. *Symanovskiy V. M., Maksyuta I. I., Kvasnitskaia Yu. G., Prytuliak A. S., Mikhnian E. V.* (2010). *Teplofizicheskie osobennosti formirovaniia struktury otlivok, poluchennykh metodom napravlennoi kristallizatsii* [Thermophysical features of the formation of the castings structure obtained by directional crystallization]. *Protsessy lit'ia*, no. 6, pp. 8–13 [in Russian].
4. *Symanovskiy V. M., Maksyuta I. I., Anikin Yu. F., Kvasnitskaia Yu. G.* (2006). *Razrabotka novogo tekhnolohycheskogo protsessa polucheniia obolochkovykh keramicheskikh form po udaliaemym modeliam* [Development of a new technological process for obtaining shell ceramic molds for removable models]. *Protsessy lit'ia*, no. 4, pp. 66–71 [in Russian].
5. *Symanovskiy V. M., Maksyuta I. I. et al.* (2008). *Modifitsirovannye formovochnye smesi dlia izgotovleniia otlivok iz zharoprochnykh splavov* [Modified molding mixtures for making castings from heat-resistant alloys]. *Liteinoe proizvodstvo*, no. 9, pp. 14–16 [in Russian].
6. *Symanovskiy V. M., Maksyuta I. I., Kvasnitskaia Yu. G., Prytuliak A. S., Mikhnian E. V.* (2010). *Uovershenstvovanie materialov keramicheskikh form, sterzhnei i fil'trov dlia polucheniia litykh detalei HTD* [Improvement of materials of ceramic molds, rods and filters for the production of GTE cast parts]. *Visnyk Donbas'koi derzhavnoi mashynobudivnoi akademii, zbirnyk naukovykh prats'*, Kramators'k, no. 3 (20), pp. 239–242 [in Ukrainian].
7. *Zamiatin N. I.* (2001). *Metody formoobrazovaniia obolochek na osnove kvartsevykh suspenzii* [Methods for the formation of shells based on quartz suspensions]. *Trudy Odesskogo politekhn. un-ta, Odessa*, pp. 11–14 [in Russian].
8. *Emel'ianov V. O., Martynov K. V., Brechko A. A.* (2009). *Prochnost' keramicheskikh form dlia lit'ia po vyplavlaiemym modeliam* [Strength of ceramic molds for investment casting]. *Trudy IX s'ezda liteishchikov Rossii, Ufa*, pp. 184–185 [in Russian].
9. *Kablov E. N., Deev V. V., Bondarenko Yu. A. et al.* (2003). *Beskremnezemnye keramicheskie formy dlia napravlennoi kristallizatsii pri lit'e lopatok HTD* [Non-silica ceramic forms for directional crystallization during casting of GTE blades]. *Liteinoe proizvodstvo*, no. 5, pp. 16–18 [in Russian].
10. *Martynov K. V., Emel'ianov V. O., Brechko A. A.* (2006). *Osobennosti formirovaniia struktury i poverkhnostnogo kontaktynogo sloia keramicheskikh form na osnove ETS-40 i Sialit-20S* [Features of formation of structure and the surface contact layer of ceramic forms on the basis of ETS-40 and Sialit-20C]. *Liteishchik Rossii*, no. 2, pp. 24–25 [in Russian].
11. *Symanovskiy V. M., Maksyuta I. I., Kvasnitskaia Yu. G., Mikhnian E. V., Neima A. V.* (2011). *Osnovnye trebovaniia k formovochnym materialam dlia polucheniia detalei s orientirovannoi strukturoi* [Basic requirements for molding materials for obtaining details with an oriented structure]. *Visnyk Donbas'koi derzhavnoi mashynobudivnoi akademii, zbirnyk naukovykh prats'*, no. 4, pp. 139–141 [in Ukrainian].
12. *Maksiuta I. I., Kvasnitskaia Yu. G., Mikhnian E. V., Neima A. V.* (2014). *Povyshenie tochnosti slozhnoprofil'nykh otlivok pri primenenii kompleksnomodifitsirovannoi sterzhnevoi keramiki* [Increase in the accuracy of complex profile castings using complex modified rod ceramics]. *Metall i lit'e Ukrainy*, no. 4, pp. 33–37 [in Russian].
13. *Avgustinnik A. I., Mchedlov-Petrosian O. P.* (1952). *K termodinamike mullitoobrazovaniia* [On thermodynamics of mullite formation]. *Zhurnal prikladnoi khimii*, Vol. 25, no. 2, pp. 216–218 [in Russian].
14. *Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosian O. P.* (1986). *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow: Stroiizdat, 406 p. [in Russian].
15. *Shynskii O. Y., Maksyuta I. I., Neima A. V., Kvasnitskaia Yu. G., Mikhnian E. V.* (2015). *Poluchenie detalei HTD v obolochkovykh formakh s rastvoriamymy modeliamy* [Obtaining GTE parts in shell molds with soluble models]. *Liteinoe proizvodstvo*, no. 5, pp. 19–25 [in Russian].
16. *Sims Ch. T., Stoloff N. S., Khagel U. K. (Ed.)* (1995). *Supersplavy II: Zharoprochnye materialy dlia aerokosmicheskikh i promyshlennykh energoustanovok* [Superalloys II: High temperature materials for aerospace and industrial power plants]. Moscow: Metallurgiya, Vol. 1, 384 p. [in Russian].
17. Патент на корисну модель № 63715. Суспензія дlia vyhotovlennia lyvarnykh form po modeliakh, shcho vyplavlaiut'sia [Suspension for making molds on molded models]. *Simanovs'kyi V. M., Kvasnyts'ka Yu. H., Mial'nytsia H. P., Havryliuk V. P., Maksyuta I. I., Mykhnian O. V.*, Opubl. 25.10.2011 r., Biul. no. 20 [in Ukrainian].

## Анотація

*Максюта І. І., Квасницька Ю. Г., Верховлюк А. М., Михнян О. В., Левченко Ю. М.*  
Взаємодія компонентів у системі «оксид-модифікатори» в корундовій формувальній кераміці для деталей із спрямованою структурою

Представлено теоретичне обґрунтування і емпіричне підтвердження протікання процесів впливу моно- або комплексних модифікаторів у вигляді дисперсних металевих порошків (алюмінію, кремнію) на систему «вогнетривкий наповнювач-в'язуче» при виготовленні багатoshарових оболонкових форм на основі корунду і етилсилікату. Наведено приклади розробки складу вогнетривких сумішей з використанням комплексного модифікування для одержання оболонкових форм з підвищеною хіміко-термічною стійкістю і міцністю для складнопрофільних виливків з орієнтованою структурою.

## Ключові слова

Жароміцні сплави, спрямована кристалізація, оболонкові форми, комплексні модифікатори, етилсилікат, лопатка ГТД.

## Summary

*Maksiuta I., Kvasnitskaia Yu., Verkhovliuk A., Mikhnian E., Levchenko Yu.*  
Interaction of components in the system «oxide-modifiers» in ceramic form of corundum for parts with directional solidification

This article presents the theoretical substantiation and empirical confirmation of the process of the action of mono- or complex modifiers in the form of disperse metal powders (aluminum, silicon) on a system of "refractory filler-binder" in the manufacture of multi-layer shell molds based on corundum and ethylsilicate. Examples of development of compositions of refractory mixtures with the use of complex modification for obtaining shell molds with increased chemical-thermal stability and strength characteristics for complex profile castings with an oriented structure are given.

## Keywords

Superalloys, directional solidification, shell shapes, complex modifiers, ethyl silicate, blade GTE.

Поступила 04.10.17