

На правах рукописи

ПУНЬКАЕВ ВЯЧЕСЛАВ ВИКТОРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ
НА ОСНОВЕ КОРУНДА
С ЗАДАННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель: **Углев Николай Павлович**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Плетнев Петр Михайлович**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет
путей сообщения», профессор кафедры «Физика,
электротехника, диагностика и управление в технических
системах»

Лемешев Дмитрий Олегович
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева», доцент кафедры
химической технологии керамики и огнеупоров

Ведущая организация: **«Санкт-Петербургский государственный техноло-
гический институт (технический университет)»**
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «18» сентября 2025 года в ____ часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12, созданного на базе ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru).

Автореферат разослан «__» _____ 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д ПНИПУ.05.12,
кандидат технических наук, доцент

Г.В. Ильиных

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Для изделий машиностроительной промышленности, изготавливаемых из жаропрочных сплавов (типа ВЖМ5-ВИ или ВКНА-1ВР-ВИ), имеющих сложную форму с внутренними полостями разнообразной конфигурации, таких как лопатки турбореактивного двигателя, наиболее эффективным методом производства, позволяющим снизить расход металла, является литьё в керамические оболочки. Эти оболочки достаточно часто формируют из корундовых керамических порошков различного дисперсного состава либо на основе легкоудаляемых моделей, либо методом печати на 3D-принтере. Кроме проблем общего характера, вышеуказанный метод производства отливок характеризуется наличием специфических недостатков, для устранения которых требуются более совершенные технологии. Во-первых, существующие технологии 3D-печати не всегда позволяют выполнить в полном объёме требования к керамическим оболочкам. Во-вторых, для создания внутренних полостей в легкоудаляемые модели вводят корундовые закладные элементы, которые затем нужно удалить из готовой отливки, эта операция очень трудоёмкая из-за высокой прочности и химической инертности элемента. В-третьих, при литье титанового сплава ВТ5Л в керамические формы возникают проблемы с образованием на поверхности отливок дефектного так называемого α -слоя. В связи с этим представляют интерес способы получения керамических изделий на основе корунда с заданными физико-механическими характеристиками, позволяющие решать вышеуказанные проблемы. Кроме того, эти способы могут быть использованы и для улучшения эксплуатационных свойств других промышленных керамических изделий. Однако изготовление изделий в одну стадию производственного цикла не позволяет решать указанные задачи, поэтому в работе представлена технология, основанная на двухстадийном способе изготовления керамических изделий. Работа выполнялась по Госзаказу Минобрнауки России по проекту FSNM-2023-0004.

Степень разработанности. Значимый вклад в исследование и разработку технологии литья лопаток газотурбинных двигателей, разработку литейных керамических форм и составов для изготовления легкоудаляемых закладных элементов, а также поиск путей решения имеющихся в технологии проблем был внесён Всероссийским научно-исследовательским институтом авиационных материалов (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ), отдельно стоит выделить вклад Каблова Е. Н., Фоломейкина Ю. И., Абрамзона И. Д. и Демониса И. М. При рассмотрении литья титановых сплавов одним из основных направлений, которые освещаются в научных публикациях, является анализ причин и механизмов образования α -слоя, выдвинуто большое количество предполагаемых механизмов. Ряд работ посвящён технологической целесообразности применения аддитивных технологий для изготовления корундовых керамических форм, в частности управлению свойствами получаемой керамики. Большинство этих проблем могут быть в значительной степени устранены при более детальном изучении физико-механических свойств материала керамики.

Цель диссертационной работы. Разработать способы получения керамических изделий на основе корунда с заданными физико-механическими характеристиками.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработать технологические основы способа двухстадийной пропитки корундовой керамики связующими растворами для аддитивной технологии выращивания керамических форм, обеспечивающего заданные механическую прочность форм и глубину проникновения связующего.
2. Разработать связующие растворы для аддитивной технологии, позволяющие формировать корундовые литейные формы методом двухстадийной пропитки.
3. Изучить физико-химические закономерности пропитки корундовой керамики золями связующего.

4. Установить влияние технологических процессов двухстадийной пропитки на характеристики корундовой керамики.

5. Провести опытно-промышленные испытания технологии снижения глубины α -слоя отливок титановых сплавов с использованием технологии двухстадийной пропитки корундовой литейной формы.

Объектом исследования является способ получения керамических изделий на основе корунда. **Предметом исследования** являются физико-химические процессы, позволяющие получать корундовые (α - Al_2O_3), алюмо- и кремнезольные материалы с заданными физико-механическими характеристиками.

Научная новизна:

1. Впервые установлено значительное влияние состава и условий пропитки керамики вторичным связующим на механическую прочность корундовой керамики; показано, что прочность керамики увеличивается в несколько раз при увеличении содержания кремнезоля в связующем на 10 %.

2. Доказано, что проникновение мицелл кремнезоля в поры керамики определяется адвекцией (механическим движением) коллоидного раствора, поскольку смещение мицелл за счёт броуновского движения на два порядка меньше, чем продвижение за счёт адвекции.

3. Впервые выявлена значительная неравномерность распределения кремния по глубине продвижения фронта дисперсной фазы связующего в порах керамики: концентрация кремния при продвижении вглубь на каждые 10 мм падает на порядок.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработан и теоретически обоснован двухстадийный способ изготовления изделий из корундовой керамики с заданными физико-механическими характеристиками, заключающийся в отдельной пропитке изделия связующими компонентами.

2. Разработан состав первичного органического связующего на основе фенолформальдегидной смолы с растворителем – этиловым спиртом для изготовления керамических трехмерных изделий по аддитивной технологии, обеспечивающего возможность повторной пропитки с целью получения изделий с заданными характеристиками. На изобретение получен патент РФ № 2773973.

3. Разработана и апробирована методика измерения механической прочности керамического изделия в отдельных точках путем определения глубины проникновения калиброванной иглы под воздействием определённого усилия внутрь керамического изделия (метод пенетрации).

4. Разработан способ создания керамических закладных элементов, применяемых для образования полостей в отливках в процессе литья по выплавляемым моделям, обеспечивающая быстрое удаление керамики из готовой детали. На изобретение получен патент РФ № 2792102.

5. На основе математической модели предложен метод повышения чувствительности термокаталитического керамического газового датчика путем нанесения слоя керамической теплоизоляции из корунда.

6. Показано, что глубина α -слоя в титановых отливках уменьшается практически в 2 раза при увеличении размера частиц пропитывающей суспензии от 140 до 160 нм при изготовлении корундовых литейных форм. Проведенные испытания на предприятии АО «Протон-ПМ» доказали снижение глубины α -слоя на отливках на 61 %. На изобретение получен патент РФ №2775770.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ изготовления изделий из корундовой керамики с заданными физико-механическими характеристиками, заключающийся в отдельной пропитке изделия связующими компонентами.

2. Результаты исследований состава и свойств органического связующего на основе фенолформальдегидной смолы с растворителем – этиловым спиртом для производства керамических трехмерных изделий из корунда аддитивным методом.

3. Физико-химические закономерности процесса пропитки корундовой керамики алюмозолом и кремнезолом, протекающей за счет адвекции мицелл коллоидного раствора в поры керамики.

4. Результаты исследований по применению способа двухстадийной пропитки монолитных изделий для получения керамических закладных элементов и керамических пеллисторов газовых термокаталитических датчиков с заданными эксплуатационными свойствами.

5. Результаты опытно-промышленных испытаний способа снижения глубины образующегося α -слоя на поверхности титановых отливок за счет алюмозольной пропитки корундовых форм, применяемых при литье титановых сплавов, в условиях предприятия АО «Протон-ПМ», г. Пермь.

Методология и методы исследования. Применены методы планирования эксперимента, обработку результатов исследований осуществляли с помощью стандартных программ статистического анализа в системе Microsoft Excel и разработанных программ в пакете Mathcad. Анализ образцов керамики проведен с использованием рентгено-флуоресцентного метода (на спектрометре ElvaX), оптической микроскопии (на микроскопе ZEISS Axio Imager 2 MAT), тензиометрии (на процессорном тензиометре K100 KRUSS), термогравиметрического анализа (на весовом влагомере MS-70), измерения микротвердости (на твердомере Виккерса MICROHARDNESS TESTER FM-300), а также различных способов измерения механической прочности.

Достоверность и обоснованность полученных результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается анализом литературных источников, применением стандартизированного высокоточного оборудования и использованием методов статистической обработки данных. Полученные экспериментальные данные адекватны и сопоставимы с работами других исследователей.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует пунктам № 8, 9 паспорта научной специальности 2.6.7.

Апробация работы. Основные результаты исследований обсуждались на Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (2021, 2022, г. Пермь); XXIV Всероссийской научно-технической конференции «Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации» (2023, г. Пермь); I Международной научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Передовые инженерные школы: материалы, технологии, конструкции» (2023, г. Пермь).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, из них три статьи опубликованы в издании, входящем в международную базу цитирования Web of Science. Получены три патента Российской Федерации.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и выводов, списка литературы и приложений. Текст изложен на 113 страницах, содержит 54 рисунка, 13 таблиц, а также 103 наименования литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулирована цель диссертационной работы и определены ее основные задачи, приведена научная новизна.

В первой главе приведён литературный обзор по существующей технологии литья по выплавляемым моделям. Рассмотрены общие свойства керамик и связующих

веществ, используемых в технологии. На основе приведённых данных сформулированы проблемы, возникающие в процессе литья, и соответствующие им задачи исследования.

Во второй главе представлены основные материалы, методики и научное оборудование, которые были задействованы при выполнении работы.

В третьей главе представлены исследования по разработке состава связующего для двухстадийной технологии 3D-печати корундовых керамических оболочек, а также исследования возможности отдельной пропитки керамического порошка первичным и вторичным связующими.

Двухстадийная технология 3D-печати керамических оболочек подразумевает, что корундовая форма на основе первичного органического связующего должна быть извлечена из 3D-принтера, пропитана вторичным неорганическим связующим и подвергнута высокотемпературному обжигу для придания необходимой прочности. На основе обзора и анализа научной и патентной литературы в качестве предполагаемых первичных органических связующих исследованы различные органические составы. Основным критерием подбора на первом этапе являлась прочность стандартных тестовых образцов керамик, полученных на основе исследуемых составов. Количество введенного связующего соответствовало свободному объёму уплотнённого керамического порошка, в среднем массовое содержание связующего в смеси составляло 10–30 %. Получившейся массой заполняли специальные фторопластовые формы и сушили образцы 24 часа при температуре 25 °С. Затем дополнительно удаляли влагу в течение 1 часа в сушильном шкафу при температуре 180 °С. Подобный режим сушки необходим для полного удаления влаги без потери прочности образцов. Наилучший результат показали растворы фенолформальдегидной смолы (ФФС), поскольку они позволяют добиться высокой прочности, проявляющейся при извлечении керамических образцов из формовочной матрицы. Кроме того, керамика с данным составом обладает хрупким типом разрушения, что более предпочтительно, поскольку у керамики с деформационным типом разрушения неизбежны сгибы и нарушения формы при переносе изделия из принтера в печь (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты измерения прочности керамических таблеток, изготовленных с использованием различных связующих на приборе ИПГ-1М при доверительной вероятности 95 %

Связующее вещество	Растворитель	Содержание связующего вещества в растворе, мас. %	Средняя нагрузка разрушения таблетки, Н	Тип разрушения
Фенолформальдегидная смола + уайт-спирит	Спирт	5	27 ± 2	Хрупкое
Канифоль		60	26 ± 7	Деформационное
Фенолформальдегидная смола, поливинилбутираль, дибутилфталат, касторовое масло, канифоль		16,7	18 ± 4	Хрупкое
		20	31 ± 5	Хрупкое
Поливиниловый спирт		6,67	8 ± 1	Хрупкое
		3	Нет прочности	Деформационное
		1	Нет прочности	Деформационное
		3	Нет прочности	Деформационное
Модифицированный крахмал		1	Нет прочности	Деформационное
Модифицированный крахмал	Вода	5	7 ± 2	Деформационное
Битум КиШ-104	Дизельное топливо	2	Нет прочности	Деформационное

Важным показателем, определяющим процесс пропитки порошков, является их смачиваемость дисперсионной средой, которая определяется как энергетическими параметрами систем, так и кинетическими, зависящими от размеров и формы частиц оксидов, плотности их упаковки, структуры пор, а также вязкости смачивающей жидкости. Частицы оксидов металлов в необожженной керамике в значительной степени покрыты гидрофобной пленкой полимерного соединения, образовавшегося при полимеризации ФФС. Это обстоятельство препятствует проникновению водно-коллоидного связующего в поры керамического изделия. Для улучшения смачиваемости в раствор вторичного связующего необходимо ввести ПАВ-смачиватель, способный изменить характер взаимодействия воды и поверхности керамических частиц. Это возможно при существенном снижении угла смачивания между этими фазами. С этой целью исследованы углы смачивания на границе полимерной пленки первичного связующего и воды, содержащей 200 ppm некоторых часто применяемых смачивателей. При использовании синтанолол получены минимальные значения угла смачивания: 35° при первом погружении и 29° при повторном погружении стеклянной пластины – что позволяет рекомендовать синтанолол как наиболее эффективный смачиватель для ФФС (Таблица 2).

При использовании 20%-ного спиртового раствора ФФС образуется чрезмерно хрупкая керамика, поэтому эксперименты по вторичной пропитке неорганическим связующим проведены с составами, содержащими 16,7 % ФФС (Таблица 3). Исследованы составы вторичного связующего и условия пропитки и обжига. Из анализа данных Таблицы 3 следует, что при обычной пропитке водно-коллоидными связующими достигается низкая прочность керамики, что может быть использовано для изготовления литейных керамик, состоящих из порошков дистенсиллиманита, корунда и кварца. При использовании вакуума на стадии пропитки прочность таблеток возрастает. Вероятной причиной этого является удаление атмосферных газов с поверхности частиц порошков оксидов и повышение степени пропитки, способствующей увеличению при обжиге числа образующихся химических связей.

Таблица 3 – Результаты измерений прочности керамических таблеток, содержащих 16,7 % ФФС, после вторичной пропитки и обжига при доверительной вероятности 95 %

Вторичное связующее и условия пропитки	Средняя нагрузка разрушения таблетки, Н
Алюмозоль	8 ± 3
Кремнезоль	6 ± 1
Кремнезоль, обжиг в вакууме	19 ± 6
Кремнезоль, пропитка при температуре 60°C	17 ± 4
Кремнезоль, обработка ультразвуком при пропитке (30 с)	18 ± 6
Кремнезоль, обработка ультразвуком при пропитке (180 с)	33 ± 8
Алюмозоль, обработка ультразвуком при пропитке (180 с)	16 ± 3
Кремнезоль, пропитка в вакууме	105 ± 20

Таблица 2 – Влияние ПАВ-смачивателя на величину угла смачивания пластины, покрытой пленкой органического полимера

Раствор смачивателя	Угол смачивания	
	первое погружение	второе погружение
Вода (чистая стеклянная пластина)	30°	30°
Вода	74°	74°
Алкилсульфат	60°	55°
Сульфозтоксилат	48°	42°
Неонол 9-9	50°	40°
Неонол 9-6	43°	38°
АБСК	46°	34°
Синтанолол	35°	29°

С целью улучшения контакта вторичного связующего с поверхностью порошков проведены исследования эффективности различных методов воздействия на этот параметр: пропитка вторичным связующим при повышенной температуре; воздействие на процесс пропитки ультразвука (частота 22 кГц, интенсивность 0,2 Вт/см³) при разной длительности; пропитка в вакууме. Пропитка при повышенной температуре позволяет снизить вязкость связующего и тем самым улучшить его проникновение в поры керамики, обработка ультразвуком также повышает температуру и снижает вязкость, дополнительно процесс пропитки улучшается за счет ультразвукового давления, что помогает внедрить частицы оксидов в матрицу керамики, состоящую преимущественно из корунда. При одинаковых условиях ультразвуковой обработки кремнезоль эффективнее алумозоля, это может быть связано с тем, что внедрение SiO₂ в матрицу керамики способствует образованию новых химических связей при обжиге, в то время как внедрение Al₂O₃ не приводит к этому.

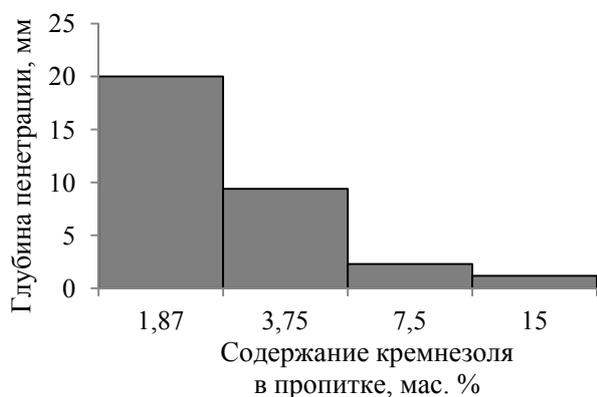


Рисунок 1 – Зависимость глубины пенетрации от содержания кремнезоля в связующем

Результаты исследования влияния концентрации первичного связующего кремнезоля на прочность получаемой керамики представлены на Рисунке 1. Поскольку выявлено, что прочность керамики значительно зависит от содержания связующего коллоидного кремнезоля, было проведено исследование массопереноса дисперсной фазы при пропитке керамических образцов водно-коллоидным связующим кремнезольем с массовым содержанием диоксида кремния 30 %. Теоретическая оценка диффузии частиц в поры керамики включает

два способа перемещения мицелл: броуновское движение и адвекция. Величина характерного смещения частицы χ , м, за счет броуновского движения может быть оценена как:

$$\chi = \sqrt{D \cdot \tau}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии частицы, τ – длительность движения.

Коэффициент диффузии определяется по уравнению:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (2)$$

где τ – длительность процесса смещения; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, η – динамическая вязкость среды, для воды при 293К $\eta = 1,002$ мПа·с; r – радиус частицы.

Для коллоидных частиц радиусом 5 нм при температуре 293К:

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 1,002 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-9}} = 4,28 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Таким образом, за период пропитки 20 минут величина чисто диффузионного смещения частиц составит:

$$\chi = \sqrt{4,28 \cdot 10^{-11} \cdot 1200} = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ м}.$$

В то же время за период пропитки раствор продвигается в стержне в режиме адвекции на 0,05 м, что в 221 раз больше, чем за счет диффузии.

Экспериментальное исследование массопереноса проведено рентгено-флуоресцентным методом (Рисунок 2). Важным результатом эксперимента, указывающим на возможность изготовления керамических изделий с градиентом прочности при использовании водно-коллоидных связующих, является выявление значительной неравномерности распределения кремния по высоте продвижения фронта дисперсной фазы связующего. По сути, наблюдается фильтрация дисперсной фазы в пористом материале с постепенным снижением ее концентрации по мере продвижения в пористой среде. Отмечено положительное влияние гидравлического давления столба жидкости на глубину проникновения частиц кремнезоля, на что указывает более равномерное распределение кремния при движении фронта связующего сверху вниз.

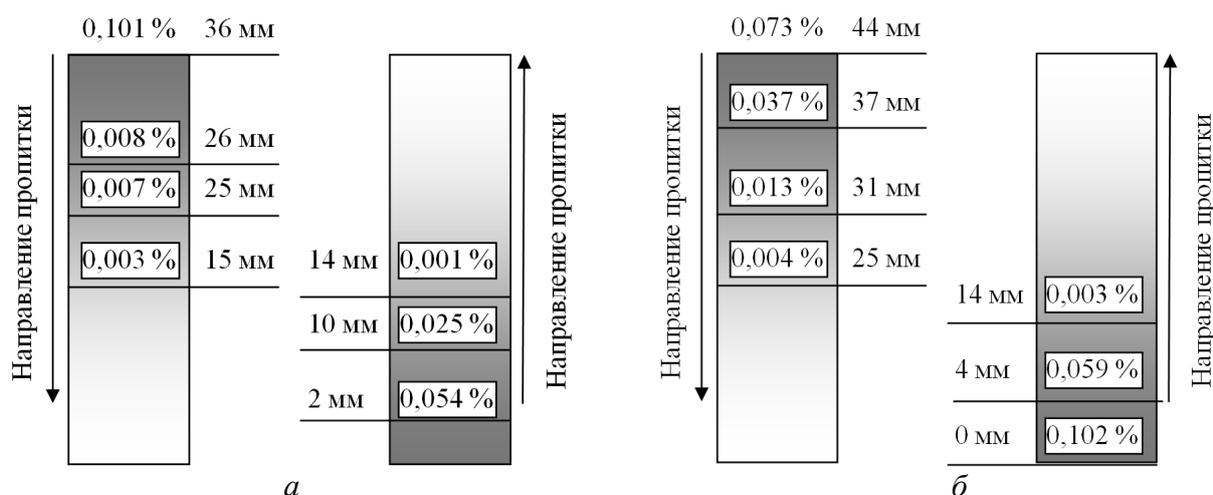


Рисунок 2 – Распределение кремния по высоте образца из корунда после пропитки кремнезолью: а – образец «F280»; б – образец «F1000»

В четвертой главе описаны возможности применения двухстадийной технологии изготовления монолитных изделий из корундовой керамики. Первое направление работы – разработка способа создания легкоудаляемого керамического стержня. Задача способа – создание закладного элемента, достаточно прочного снаружи, чтобы получить полость с установленными допусками по размеру, и вместе с тем позволяющего в разы снизить трудоёмкость удаления отработанного материала за счет слабой сердцевины. Способ основан на капиллярной пропитке вторичным связующим с разной вязкостью, что позволяет регулировать градиент прочности путём управления адвекцией вторичного связующего в поры керамики за счет капиллярных сил при разной вязкости связующего. Основными параметрами, влияющими на скорость пропитки пористой керамики, являются капиллярные силы и вязкость раствора. При этом очевидно, что чем меньше диаметр капилляра, тем больше капиллярные силы, однако скорость движения жидкости внутри капилляра связана с вязкостью, и в узких капиллярах скорость снижается, что компенсирует эффект действия капиллярных сил. Эта особенность позволяет практически выровнять скорость движения фронта раствора связующего внутри керамики. Таким образом, глубина пропитки будет определяться вязкостью и длительностью процесса пропитки. Существенное влияние при этом оказывает перепад гидростатического давления по высоте стержня, являющегося движущей силой адвекции. Вязкость регулировали за счет увеличения концентрации модифицированного крахмала во вторичном связующем; заданная вязкость связующего определяет адвекцию раствора вглубь пор керамики, в результате чего во внешний слой стержня вносится дополни-

тельное количество связующего кремнезоля. После обжига данная зона детали дополнительно упрочняется, чем и достигается поставленная цель.

Для изучения процесса пропитки керамических образцов данным методом проведён полный факторный эксперимент, в котором в качестве функции отклика была выбрана зависимость концентрации кремния в модельном образце от глубины проникновения связующего, а в качестве факторов, влияющих на функцию отклика, – длительность пропитки (15 и 120 с), вязкость связующего (2,62 и 0,18 Па·с) и глубина неполного погружения образца в ёмкость со связующим, определяющая перепад давления для адвекции (1/3 и 2/3 от высоты образца L). После пропитки провели оценку глубины проникновения мицелл кремнезоля в поры керамики при количественном измерении содержания кремния рентгено-флуоресцентным методом (Рисунок 3).

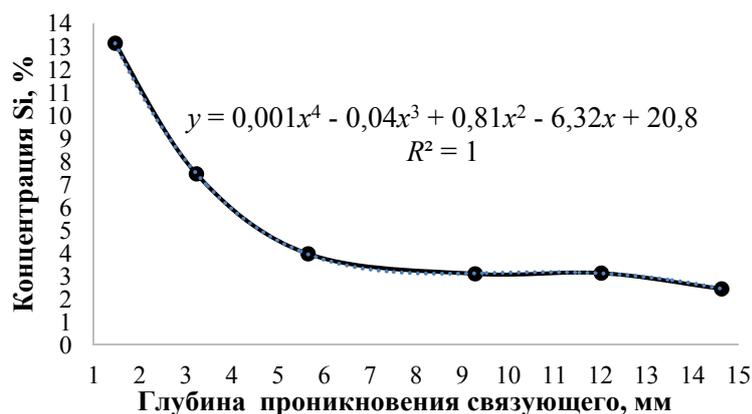


Рисунок 3 – Усредненная зависимость концентрации кремния в образце от глубины проникновения связующего

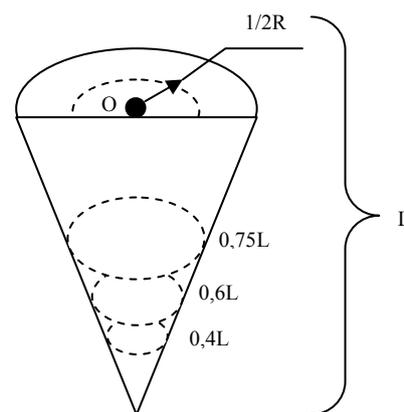


Рисунок 4 – Керамический образец

На полученной зависимости прослеживается снижение концентрации кремния в глубине образца, подтверждающее возможность создания градиента прочности в керамическом изделии. Однако проявившиеся в процессе эксперимента вторичные эффекты не позволили составить единое уравнение зависимости концентрации кремния от рассмотренных факторов, поэтому для описания было использовано частное эмпирическое уравнение.

Дальнейшее моделирование технологии получения стержней, имеющих градиент прочности, в лабораторных условиях подтвердило работоспособность предложенного метода. В исследовании использована методика определения механической прочности, заключающаяся в измерении глубины проникновения металлической иглы пенетromетра ПН-1М в образец в центре (точка O на Рисунке 4) и на расстоянии 1/2 радиуса от центра. Для получения данных по всему объёму образца после каждого измерения удаляли его верхнюю часть до определённой отметки (показано на Рисунке 4). Форма конуса у керамических образцов выбрана для возможности перехода к более тонким образцам при измерении, а также для жесткой фиксации в специальном коническом гнезде. Определено, что сочетание наименьшей концентрации первичного связующего и наибольшей вязкости вторичного связующего позволяет добиться максимальной разности прочности получаемого керамического стержня.

Для повышения вязкости использовали структурообразователь – водорастворимый клей на основе модифицированного крахмала. В Таблице 4 приведена глубина пенетрации образцов и её соотношение при использовании первичного связующего кремнезоля с концентрацией 8 % и вторичного связующего следующего состава: кремнезоль (40 мас. % SiO_2) – 50 мас. %, структурообразователь (клей) –

1,75 мас. %, вода – остальное. Таким образом, использование дополнительной пропитки стержней связующим с повышенной вязкостью обеспечивает возможность изготовления легкоудаляемых керамических стержней с градиентом прочности.

Таблица 4 – Результаты измерения глубины пенетрации стержней

Измеряемая поверхность	Глубина пенетрации, мм ⁻¹		Соотношение глубины пенетрации в центре и на половине радиуса стержня
	центр	½ R	
Вершина образца	0,1	0,1	1:1
Срез 0,75 от высоты	3,1	0,1	31:1
Срез 0,6 от высоты	1,9	0,1	19:1
Срез 0,4 от высоты	0,1	0,1	1:1

В пятой главе описаны результаты опытно-промышленного испытания метода уменьшения α-слоя на титановых отливках. По нашему предположению, α-слой представляет собой тонкий поверхностный слой металла с нарушенной микроструктурой, образовавшийся из-за сильных диффузионных потоков алюминия и титана в расплаве, возникающих из-за кипения и отвода паров расплава внутрь объема пор керамики.

На Рисунке 5 приведена расчетная зависимость давления паров от температуры для сплава ВТ5Л. При этом практически достигаемое давление в вакуумной центробежной печи показано горизонтальной сплошной линией. Из данных Рисунка 7 следует, что при температурах выше 1250 °С давление паров расплава значительно превосходит давление в печи, при этом заливка согласно диаграмме Al-Ti проводится при температурах выше 1670 °С (см. Рисунок 5, вертикальная линия).

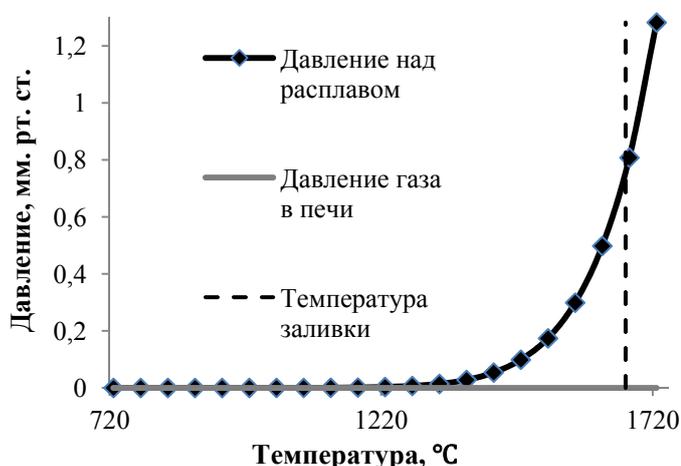


Рисунок 5 – Давление паров над расплавом ВТ5Л

Следовательно, металлический расплав будет кипеть с образованием паров сравнительно легколетучего алюминия. Учитывая, что при центробежном литье достигается значительное давление в расплаве, приводящее к частичному затеканию его в поры с образованием выпуклых менисков, давление паров металла над мениском дополнительно увеличивается на величину Δp , которое может быть оценено по уравнению Лапласа:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}, \quad (3)$$

где γ – поверхностное натяжение; r – радиус кривизны сферической поверхности жидкости.

Этот эффект приводит к значительным диффузионным или даже паровым потокам в поверхностном слое отливки, нарушающих его структуру, что и способствует быстрому застыванию расплава (закалке) к фиксации этой нарушенной структуры в виде так называемого α-слоя. Для устранения этого отрицательного эффекта необходимо перекрыть (герметизировать) поры керамической формы, чтобы снизить поток паров расплава в объем пор. Ранее были проведены исследо-

вания, в ходе которых керамические оболочки литейных форм пропитывали водной суспензией пироуглерода («Аквадаг»). Однако пироуглеродное покрытие не позволяет провести прокалку формы на воздухе при температурах выше 400 °С, для устранения этого недостатка на основе литературных данных в наших исследованиях вместо пироуглерода был выбран алюмозол. Важно отметить, что выбор кремнезоля для пропитки формы нецелесообразен, поскольку в этом случае протекает нежелательная химическая реакция с парами алюминия, приводящая к попаданию кремния в отливку:



Для уточнения влияния размеров частиц алюмозоля на эффективность покрытия проведены сравнительные опытно-промышленные испытания на предприятии АО «Протон-ПМ». В ходе испытаний провели пропитку готовой к заливке расплава прокаленной керамической формы алюмозолом с размером частиц 140 нм при избыточном давлении 1 атм, что позволило максимально герметизировать поры на поверхности формы. Для пропитки керамической формы, изготовленной на основе отечественного связующего кремнезоля марки «Армосил» использовали алюмозол, сравнительная керамическая форма, которую не пропитывали алюмозолом, была изготовлена на основе связующего кремнезоля марки «Сиалит». После заполнения пор керамической оболочки избыточный алюмозол слили, просушили на воздухе керамическую форму, обожгли при температуре 600 °С и провели заливку титанового сплава ВТ5Л на промышленной центробежной установке. Глубину альфа-слоя на отливке определили на приборе MICROHARDNESS TESTER FM-300 методом измерения микротвердости по Виккерсу при нагрузке HV 0,05 кгс/мм², полученные результаты сравнили с результатами анализа стандартной литейной формы, изготовленной по серийному технологическому процессу. Результаты исследования величины альфа-слоя представлены на Рисунке 6.

Согласно нормативным документам допускается наличие поверхностного α -слоя с твердостью HV, превышающей твердость сердцевины не более чем на 100 кгс/мм². Значения микротвердости сердцевины образцов показаны на Рисунке 6 горизонтальной пунктирной линией, границы микротвердости допустимого α -слоя показаны горизонтальной точечной линией, вертикальными линиями показаны величины недопустимого α -слоя в мкм. Величина α -слоя составляет 156 мкм при применении алюмозоля вместе со связующим «Армосил» и 151 мкм при использовании связующего «Сиалит», при этом у стандартного образца величина α -слоя составляет 216 мкм. Таким образом, предложенный способ показывает практически такой же результат, что и связующее «Сиалит», и позволяет добиться снижения величины α -слоя на 29 % по сравнению с серийным технологическим процессом.

Также было проведено испытание с использованием алюмозоля с размером частиц 160 нм. Керамическая форма для испытания была изготовлена на основе связующего «Армосил». Величина α -слоя составила 140 мкм, при этом величина α -слоя стандартной детали составила 360 мкм. Таким образом, удалось добиться снижения величины α -слоя на 61 %.

Срок живучести связующего «Армосил» составляет один год, в то время как у связующего Сиалит этот срок составляет лишь 7–10 дней. На предприятиях связующее обычно готовят в больших количествах (3–4 т) в виде раствора,

содержащего 20 % вяжущего вещества. Таким образом, каждая партия связующего содержит в среднем 0,7 тонны непосредственно связующего вещества. После истечения срока живучести весь раствор необходимо утилизировать, поскольку связующее вещество оседает в виде хлопьев. Цена на «Сиалит-20С» составляет примерно 212 рублей за 1 кг, таким образом, при использовании «Сиалита» необходимо затратить на покупку связующего минимум 5 342 400 рублей в год. Связующее «Армосил» стоит примерно столько же, сколько «Сиалит», при этом за счет большого срока живучести его нужно пополнять только по мере расходования. В среднем потребуется 6–8 тонн раствора со связующим Армосил в год, таким образом, при переходе на связующее «Армосил» на его покупку потребуется затратить 296 800 рублей.

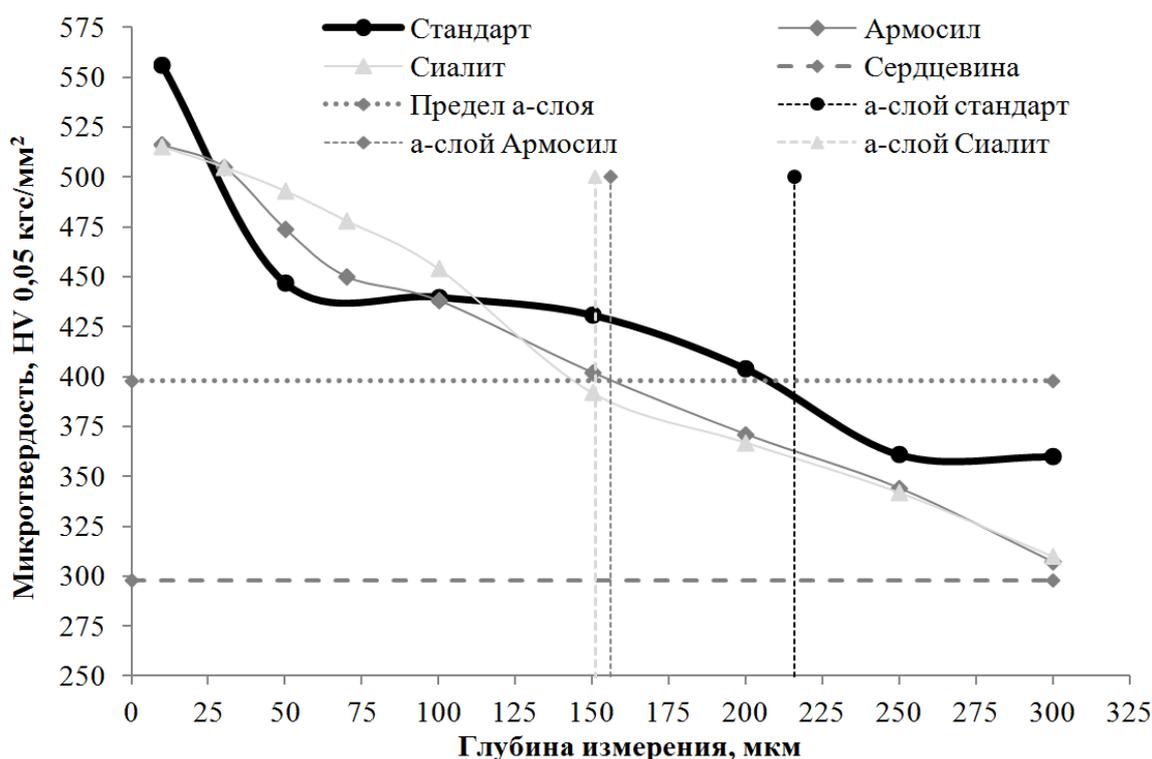


Рисунок 6 – Зависимость микротвёрдости образцов от глубины измерения

Блок-схема производства керамических изделий по методу двухстадийного изготовления представлена на Рисунке 7. В схеме также представлен дополнительный пример использования двухстадийного способа для повышения в два раза чувствительности термокаталитического газового датчика путем покрытия активного пеллистора дополнительным слоем керамической теплоизоляции.

Основным направлением дальнейших исследований является адаптация и внедрение разработанной технологии получения керамических стержней с неравномерной прочностью в реальный сектор экономики. Ещё одним важным направлением является продолжение исследований влияния размера частиц алюмозоля при пропитке керамических оболочек на снижение α-слоя готовой отливки, поскольку представленные в работе опытно-промышленные испытания показали заметное снижение глубины альфа-слоя. Представляют интерес дальнейшие исследования для применения разработанного органического связующего в 3D-принтере.

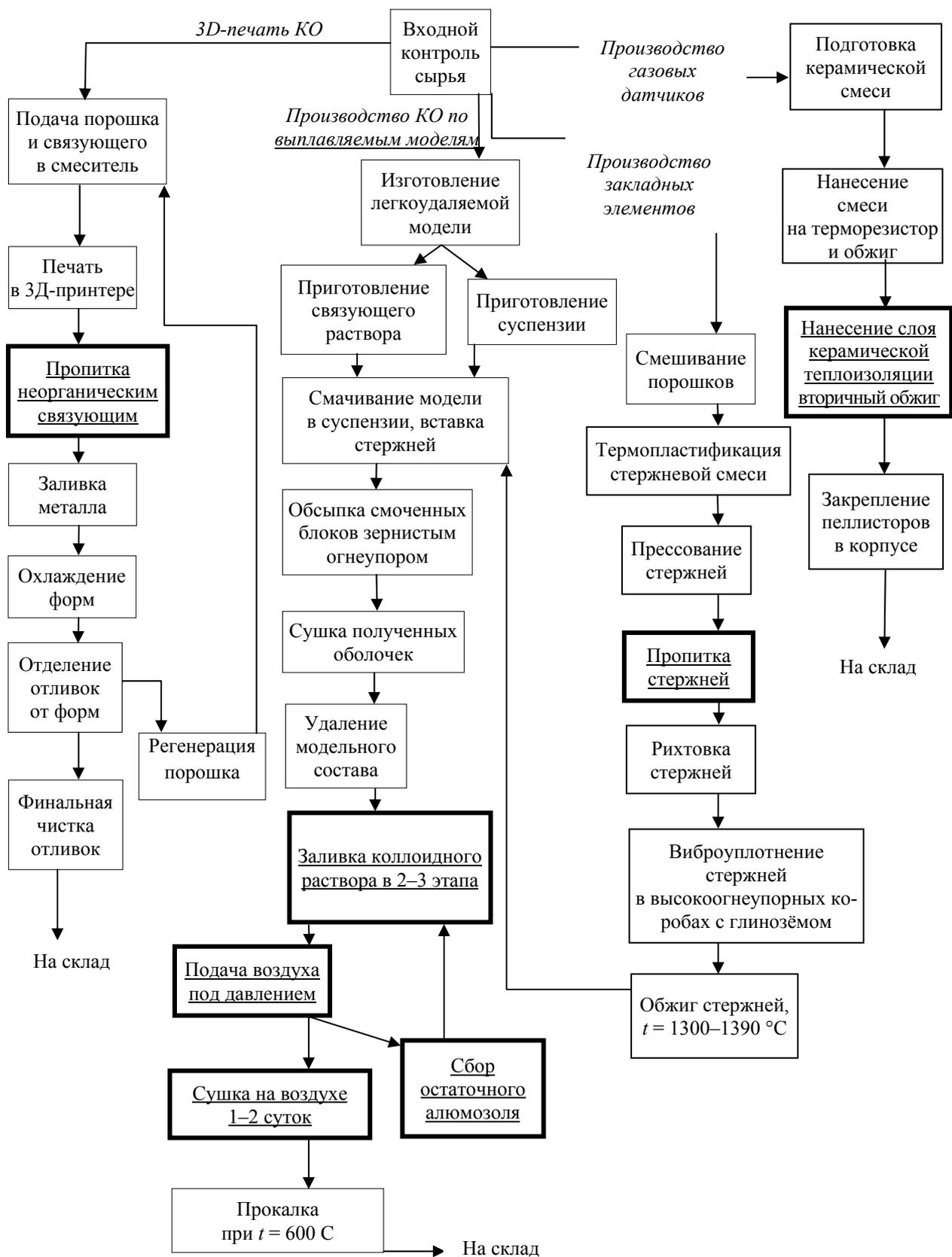


Рисунок 7 – Блок-схема производства керамических изделий

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны основы технологии двухстадийной пропитки корундовой керамики связующими растворами, заключающаяся в создании первичного керамического изделия-сырца и воздействии на его тонкий лицевой слой. Это позволяет решать различные задачи управления механическими свойствами керамики: печать керамики с заданными свойствами на 3D-принтере; регулирование прочности керамических стержней; повышение чувствительности керамического газового датчика; снижение глубины α -слоя на титановых отливках при литье титановых сплавов.

2. Разработан состав органического связующего для аддитивной технологии на основе фенолформальдегидной смолы с добавками (поливинил-бутираль, дибутил-фталат, касторовое масло, канифоль) и этилового спирта, позволяющий формировать корундовые литейные формы по технологии двухстадийной пропитки.

3. Установлены физико-химические закономерности пропитки корундовой керамики золями связующего, состоящие в том, что проникновение мицелл кремнезоля в поры керамики определяется адвекцией коллоидного раствора, а не броуновским движением, и характеризуется значительной неравномерностью распределения кремния по глубине продвижения фронта дисперсной фазы связующего в порах керамики. Эти особенности позволяют выбирать параметры технологии раздельной пропитки керамического изделия связующими компонентами, обеспечивая заданные характеристики.

4. Для оценки качества изделий, полученных по способу двухстадийной пропитки, предложена методика измерения механической прочности керамического изделия путем определения глубины проникновения калиброванной иглы под воздействием определённого усилия внутрь керамического изделия в отдельных точках (метод пенетрации). Методика успешно использована для измерения прочности керамических закладных стержней при отработке технологии их изготовления.

5. Доказано, что способ двухстадийной пропитки позволяет создавать керамические закладные стержни с градиентом прочности путем управления адвекцией вторичного связующего в поры керамики за счет капиллярных сил при разной вязкости связующего. Максимальный эффект (соотношение глубины пенетрации в центре и на половине радиуса стержня 19-31:1) достигается при сочетании наименьшей концентрации первичного связующего и наибольшей вязкости вторичного связующего.

6. Проведены опытно-промышленные испытания способа снижения глубины образующегося α -слоя при литье титановых сплавов за счет пропитки керамической литейной формы алюмозолом с размером частиц 160 нм на предприятии АО «Протон-ПМ», которые показали снижение глубины α -слоя на отливках на 61%, а также возможность перехода на связующее на основе кремнезоля марки «Армосил», имеющее срок живучести один год, что в 50 раз больше, чем срок живучести связующего на основе кремнезоля марки «Сиалит».

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Основные публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях:

1. Разработка органического связующего для керамических изделий, получаемых методом аддитивной технологии / В. З. Пойлов, **В. В. Пунькаев**, К. Е. Калугина, М. В. Черепанова, Н. П. Углев. – Текст : непосредственный // Стекло и керамика. – 2020. – № 7. – С. 3–7 (Web of Science).

2. **Пуныкаев, В. В.** Исследование однородности состава керамического изделия при пропитке связующим / **В. В. Пуныкаев**, Н. П. Углев. – Текст : непосредственный // Стекло и керамика. – 2022. – № 4. – С. 39–44 (Web of Science).

3. **Пуныкаев, В. В.** Разработка способа изготовления легкоудаляемых керамических стержней для литья по выплавляемым моделям / **В. В. Пуныкаев**, А. А. Юксеева, Н. П. Углев. – Текст : непосредственный // Стекло и керамика. – 2023. – № 12. – С. 25–30 (Web of Science).

Патенты:

1. Пат. 2773973 Российская Федерация, С1 МПК В22С 1/20, В33У 70/00. Органическое связующее для изготовления керамических трехмерных изделий по аддитивной технологии / Углев Н. П., Пойлов В. З., **Пуныкаев В. В.** ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». – № 2021135942 ; заявл. 07.12.2021 ; опубл. 14.06.2022, Бюл. № 17. – Текст : непосредственный.

2. Пат. 2792102 Российская Федерация, С1 МПК В22С 9/10. Способ изготовления легкоудаляемых керамических стержней, используемых для создания внутренних полостей в металлических отливках при литье по выплавляемым моделям / Углев Н. П., **Пуныкаев В. В.** ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». – № 2022133859 ; заявл. 22.12.2022 ; опубл. 16.03.2023, Бюл. № 8. – Текст : непосредственный.

3. Пат. 2775770 Российская Федерация, С1 МПК В22С 9/04. Способ нанесения покрытия на литейные керамические формы для литья титановых сплавов / Углев Н. П., Пойлов В. З., Саулин Д. В., **Пуныкаев В. В.**, Компанец Т. Н., Каримов Р. А. ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». – № 2021139591 ; заявл. 29.12.2021 ; опубл. 08.07.2022, Бюл. № 19. – Текст : непосредственный.

Прочие работы по теме диссертации

Пуныкаев, В. В. Увеличение чувствительности термокatalитических датчиков углеводородных газов за счет повышения адиабатности процесса горения / **В. В. Пуныкаев**, Н. П. Углев. – Текст : непосредственный // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2022. – № 1. – С. 24–35.

Подписано в печать __. __. 2025. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж ___ экз. Заказ № 096.

Отпечатано в типографии издательства Пермского национального
исследовательского политехнического университета.

Адрес: 614000, г. Пермь, ул. Комсомольский проспект, 29, к. 113.