

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

Пунькаев Вячеслав Викторович

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

2.6.7. Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Углев Николай Павлович

Пермь 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Общие свойства керамик.....	10
1.1.1 Микроструктура	10
1.1.2 Пористость и проницаемость.....	11
1.1.3 Механическая прочность.....	12
1.1.4 Термическое расширение	13
1.1.5 Огнеупорность.....	14
1.1.6 Термическая стойкость	14
1.2 Свойства оксида алюминия.....	15
1.3 Связующие материалы оболочек.....	16
1.3.1 Общие свойства	16
1.3.2 Связующие для аддитивных технологий.....	18
1.4 Поверхностно-активные вещества	19
1.4.1 Общие свойства поверхностно-активных веществ	19
1.4.2 Поверхностные явления	20
1.4.3 Смачивание поверхностно-активных веществ.....	20
1.5 Литъё по выплавляемым моделям	21
1.5.1 Образование α -слоя.....	22
1.5.2 Удаление керамического стержня.....	25
1.6 Обоснование цели и задач исследований	29
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ	
ИССЛЕДОВАНИЙ.....	30
2.1 Используемые реактивы.....	30
2.2 Методики проведения исследований	30
2.2.1 Методика измерения скорости пропитки керамического	
порошка раствором связующего на водной основе.....	31
2.2.2 Подбор составов связующих.....	32

2.2.3 Методика подбора смачивателя для увеличения эффективности пропитки керамических изделий вторичным связующим.....	33
2.2.4 Исследование скорости сушки поверхностного слоя керамической массы.....	34
2.2.5 Исследование скорости объёмной сушки влажной керамической массы образца	35
2.2.6 Методика определения локальной прочности стержня	35
2.2.7 Методика исследования глубины проникновения мицелл кремнезоля при пропитывании порошков оксидов водно-коллоидными связующими	36
2.2.8 Методика исследования микроструктуры	37
2.2.9 Методика исследования микротвёрдости.....	38
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗДЕЛЬНОЙ ПРОПИТКИ КЕРАМИЧЕСКОГО ПОРОШКА ПЕРВИЧНЫМ И ВТОРИЧНЫМ СВЯЗУЮЩИМИ	39
3.1 Измерение скорости пропитывания керамического порошка раствором связующего на водной основе.....	39
3.2 Подбор составов связующих.....	49
3.3 Упрочнение таблеток из алюмоциркониевой керамики за счет введения вторичного связующего	51
3.4 Подбор ПАВ-смачивателя для увеличения глубины пропитки керамики вторичным связующим.....	52
3.5 Исследование скорости сушки керамической массы	53
3.6 Исследование массопереноса дисперсной фазы при смачивании керамических порошков связующим «Лэксил 30»	56
Заключение к главе 3	58
ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДВУХСТАДИЙНОЙ ПРОПИТКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОНОЛИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ.....	60
4.1 Способ управляемого вакуумирования	60
4.2 Спекание внешнего слоя за счет окисления порошка алюминия, введенного во внешний слой	62

4.3 Капиллярная пропитка вторичным связующим с разной вязкостью	65
4.4 Моделирование технологии получения стержней.....	68
4.4.1 Методика определения скорости растворения керамического стержня.....	69
4.5 Литературный обзор по газовым датчикам	71
4.6 Математическая модель процесса	72
4.7 Экспериментальные результаты работы датчиков.....	76
Заключение к главе 4	78
ГЛАВА 5. ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИИ СНИЖЕНИЯ ТОЛЩИНЫ α -СЛОЯ ПРИ ЛИТЬЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ	
Заключение к главе 5	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	90
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	91
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт промышленных испытаний	105
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Полные результаты эксперимента по управляемому вакуумированию	107
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Размер частиц алюмозоля при первом испытании	112
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Размер частиц алюмозоля при втором испытании	113

ВВЕДЕНИЕ

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 BT5Л 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 элемен-

тов, 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 про-

цессы, позволяющие получать корундовые ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 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 раздельной 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 раздельной 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 пункту № 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 изложена на 113 страницах, содержит 54 рисунка, 13 таблиц, а также 103 наименования литературных источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие свойства керамик

К керамическим материалам относят такие материалы, которые получают в результате спекания дисперсных порошков достаточно тугоплавких и хрупких в обычных условиях веществ различной природы, таких как оксиды, нитриды, карбиды, бориды, силициды. Керамику делят на две группы: конструкционную и функциональную. Конструкционная керамика используется для создания механически прочных материалов и изделий, функциональная керамика применяется для изготовления материалов со специальными электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами [1; 2]. Данный раздел посвящен конструкционной керамике, используемой, в частности, в авиационной промышленности.

1.1.1 Микроструктура

Свойства керамики зависят от ее строения, под которым понимают взаимное сочетание и распределение кристаллической, стекловидной и газовой фаз (пор), их физико-химическую природу и количественное соотношение.

Керамические изделия одинакового химико-минералогического состава могут значительно отличаться друг от друга из-за разного строения, поэтому для её изучения применяют множество методов анализа:

- количественный химический анализ позволяет контролировать чистоту исходного сырья и готовых изделий, а также наличие и состав засоряющих примесей;
- рентгенофазовый анализ позволяет установить природу и количество кристаллических фаз;
- петрографические методы позволяют изучать количество и распределение стекловидной фазы, а также более детально рассмотреть процессы спекания, фазовых превращений и кристаллического «старения»;
- электронная микроскопия применяется для изучения высокодисперсных образований. Просвечивающие микроскопы способны увеличить изображение в 50 миллионов крат, а растровые микроскопы позволяют увеличить изображение в 20–30 тысяч раз и обеспечить высокое качество трёхмерного изображения [3].

1.1.2 Пористость и проницаемость

Объем пор, их количество, размеры и характер распределения оказывают решающее влияние на ряд свойств керамических изделий, таких как прочность, кислотоупорность, шлакоустойчивость, теплопроводность [4; 5].

Для характеристики пористости керамических материалов используют следующие показатели:

- истинную плотность $Y_{и}$, г/см³, – массу 1 см³ материала, исключая поры;
- кажущуюся плотность $Y_{к}$, г/см³, – массу 1 см³ материала, включая поры;
- истинную, или общую, пористость $\Pi_{и}$ – суммарный объем всех открытых и закрытых пор, выраженный в процентах к общему объему материала;
- кажущуюся, или открытую, пористость $\Pi_{к}$ – объем пор, заполняемых водой при кипячении, выраженный в процентах к общему объему материала;
- водопоглощение B – весовое количество воды, заполняющей поры материала при кипячении, выраженное в процентах к весу сухого материала;
- удельную поверхность пористого тела – площадь внутренних поверхностей пор, приходящуюся на единицу объема материала;
- коэффициент проницаемости, который показывает, какое количество газа или жидкости протекает в единицу времени через единицу площади и толщины образца при определенном перепаде давлений.

Для определения истинной плотности используют пикнометрический метод [6], сущность которого заключается в определении массы аналитической пробы, пикнометра и насыщающей жидкости, которой заполняют пикнометр с навеской выше уровня пробы, с последующим расчётом истинной плотности. Измерение проводят параллельно на двух аналитических пробах.

Истинную плотность материала вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_{ж}}{m - (m_1 - m_2)}, \quad (1)$$

где m – масса аналитической пробы, г; m_1 – масса пикнометра с навеской, г; m_2 – масса пикнометра с аналитической пробой и насыщающей жидкостью, г; $\rho_{ж}$ – плотность насыщающей жидкости, г/см³.

Для определения пористости, а также кажущейся плотности и водопоглощения наибольшее распространение получил метод гидростатического взвешивания [7]. Образец сушат до постоянной массы, затем охлаждают до комнатной температуры и вакуумируют в течение 15 мин. Далее в ёмкость с образцом подают насыщающую жидкость, чтобы покрыть ею поверхность образца. После этого образец извлекают и проводят определение массы с помощью устройства для гидростатического взвешивания при полном погружении пропитанного образца в насыщающую жидкость. После этого с поверхности образца удаляют избыточную жидкость и снова взвешивают. На основании результатов взвешиваний вычисляют кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение. Общую пористость вычисляют с учетом результатов определения значения истинной плотности огнеупора.

Для определения удельной поверхности используют метод Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), основанный на математической обработке изотеры адсорбции – экспериментальной зависимости адсорбции a от давления p/p_0 при постоянной температуре. Для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов проводят сравнение объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и эталонным материалом с известной удельной поверхностью. Чаще всего в качестве газа-носителя используется газообразный гелий, а в качестве газа-адсорбата – азот или аргон.

1.1.3 Механическая прочность

Механическая прочность, или величина максимальных разрушающих напряжений при кратковременных нагрузках, определяется силами химической связи вещества, а также пористостью.

Достаточно распространённым промышленным методом определения механической прочности керамических материалов является метод трехточечного изгиба, при котором стандартный цилиндрический образец высушенной керамики подвергается механическому разрушению на специальном приборе. Образец опирается на две крайние точки, а к его середине прикладывается усилие P , которое вызывает его разрушение (Рисунок 1). Величина этого усилия разрушения и является критерием прочности высушенной керамики.

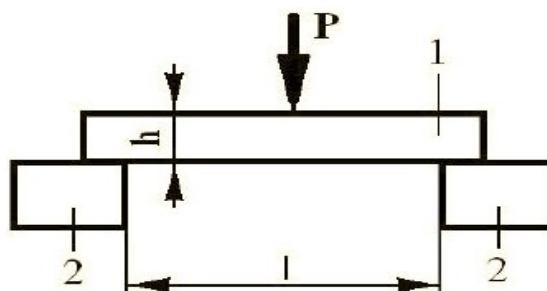


Рисунок 1 – Схема нагружения образца при испытании на прочность:

l – образец, 2 – опоры; $h \approx 35\text{--}40$ мм; $l \approx 150$ мм

1.1.4 Термическое расширение

Термическое расширение характеризуется истинным коэффициентом линейного теплового расширения (КЛТР) $\alpha_{\text{ист}}$ при данной температуре и средним коэффициентом линейного теплового расширения $\alpha_{\text{ср}}$, отнесенным к интервалу температур и выраженным в процентах. Основным методом определения КЛТР является метод дилатометрии [8], сущность которого заключается в измерении изменения длины образца в зависимости от температуры с помощью дилатометра (Рисунок 2).



Рисунок 2 – Дилатометр

У специально подготовленных образцов измеряют исходную длину при температуре: (23 ± 2) °С. Далее образец помещают в держатель и закрепляют в стабильном положении. Средство измерения температуры закрепляют на держателе в зоне середины образца между поверхностями образца и держателя. Устанавливают держатель с образцом в термокамеру. Выдерживают образец до достижения равновесного состояния его температуры с температурой окружающей

среды. Записывают начальное показание средства измерения температуры T_0 и обнуляют показания. Устанавливают программу нагрева и/или охлаждения, после чего записывают изменение температуры и изменение длины непрерывно или в течение коротких временных интервалов. После проведения испытаний проводят математическую обработку полученных данных.

1.1.5 Огнеупорность

Огнеупорность – свойство материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. На огнеупорность материала влияют скорость нагрева и дисперсность, а также возможность реакции минералов, входящих в состав материала, с образованием легкоплавких эвтектик [3].

Для определения огнеупорности образец, имеющий форму усечённой пирамиды-конуса, нагревают с заданной скоростью. При нагреве материал образца постепенно размягчается, вязкость образующейся жидкости уменьшается, и вершина конуса под действием собственного веса склоняется к основанию. В момент падения конуса фиксируют температуру и принимают её за огнеупорность [9]. Определённая этим способом огнеупорность условна, поскольку зависит от условий нагрева, и поэтому определяется не непосредственным измерением оптическим пирометром, а сравнением с температурой, при которой происходит падение стандартных конусов-пироскопов. Керамические материалы, расплавляющиеся при температуре ниже 1580°C, не характеризуют по огнеупорности.

1.1.6 Термическая стойкость

Термическая стойкость – свойство материалов выдерживать без разрушения неоднократные или быстрые изменения температуры. Помимо физико-механических свойств материала, на термическую стойкость оказывает влияние размер и форма изделия, а также условия охлаждения и нагрева [3; 10].

Сущность метода определения термостойкости керамики заключается в определении стойкости целой керамической плитки к попеременному воздействию температур 15 и 150 °C [11]. Подготовленные образцы помещают в нагретый до

150 °С сушильный шкаф, выдерживают в течение 30 мин, а затем извлекают и сразу охлаждают в ёмкости с водой с температурой 15 °С. Эту последовательность повторяют 10 раз, после чего на поверхность наносят несколько капель органического красителя, протирают плитки мягкой тканью и осматривают. При отсутствии дефектов плитки считают термически стойкими.

1.2 Свойства оксида алюминия

Оксид алюминия занимает особое место среди тугоплавких оксидов металлов, поскольку является высококачественным огнеупорным материалом, устойчивым в агрессивных средах. Оксид алюминия является исходным сырьём для получения различных керамических материалов, широко применяемых в авиационной, металлургической, химической и других отраслях промышленности. В природе оксид алюминия встречается в виде минерала корунда различной окраски, представляющего собой α -модификацию Al_2O_3 с гексагональной системой кристаллов. В промышленности наибольшее распространение получил белый электрокорунд, содержащий 99 % Al_2O_3 . На территории РФ отсутствует месторождение корунда промышленного значения, поэтому для получения корунда проводят восстановительную плавку очищенного глинозёма – технического продукта, получаемого из бокситов.

Глинозём представляет собой γ -модификацию Al_2O_3 с кубической системой кристаллов, содержащую различные примеси. Для получения чистого глинозёма исходное сырьё разлагают раствором едкой щёлочи, при этом образуется алюминат натрия, переходящий в раствор. Далее алюминат очищают от примесей и выделяют чистую гидроокись алюминия, которую прокаливают при температуре 1150–1200 °С, при этом происходит переход γ -формы в α -форму. Изготовленный таким способом глинозём используют для получения белого электрокорунда, а также в качестве материала засыпки при производстве керамических стержней.

Оксид алюминия также входит в состав алюмосиликатных огнеупоров, характеризующихся последовательным изменением соотношения Al_2O_3 – SiO_2 . Содержание Al_2O_3 изменяется в широком диапазоне, от 10–15 до 99–100 %, при этом меняется и фазовый состав, который определяет огнеупорные и другие свойства изделия. Более

подробное представление об изменении фазового состава алюмосиликатных огнеупоров даёт диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Рисунок 3) [5].

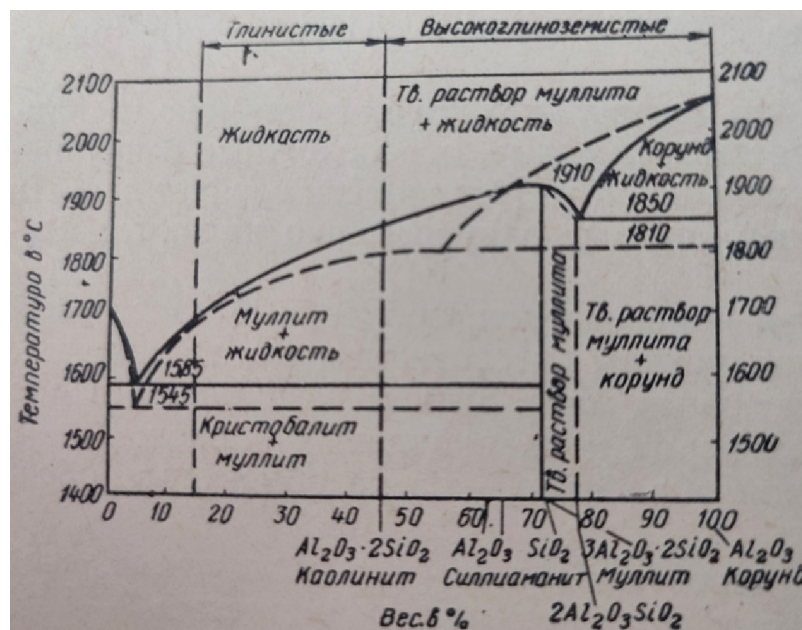


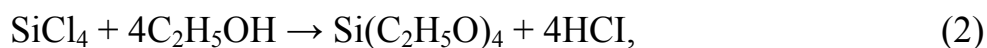
Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

1.3. Связующие материалы оболочек

Для изготовления керамических изделий используют растворы связующих материалов, образующие при сушке и сохраняющие при прокаливании и заливке пространственную структуру. Задачей добавления связующих материалов является придание прочности керамическому изделию. В данном разделе рассмотрены свойства связующих материалов.

1.3.1 Общие свойства

Этилсиликатные связующие. Этилсиликат (ЭТС) – это кислое связующее, представляющее собой светлую жидкость со специфическим запахом эфира. В промышленности этилсиликат получают в результате реакции этерификации четыреххлористого кремния:



где $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ – этиловый эфир ортокремниевой кислоты, называемый также тетраэтоксисиланом. В исходном состоянии высокомолекулярные соединения, вхо-

дящие в состав ЭТС, имеют линейное строение, и поэтому не обладают свойствами связующего вещества. Для получения связующих растворов необходимо изменить структуру высокомолекулярных соединений на разветвленную, это достигается с помощью гидролиза.

Водорастворимые связующие на основе коллоидного кремнезоля. Кремнезоль – это водный коллоидный раствор SiO_2 , стабилизированный микродобавкой оксида натрия. Вода в кремнезоле является дисперсионной фазой, а дисперсной фазой являются сферические частицы SiO_2 с размером от 10 до 25 нм, находящиеся в аморфном состоянии. В обозначении марки кремнезоля указывают содержание SiO_2 по массе, в различных марках содержание SiO_2 составляет от 20 до 40 % массовых.

Кремнезоль, наряду с этилсиликатом, является наиболее распространённым связующим веществом в промышленности. При этом кремнезоль по сравнению с ЭТС обладает рядом преимуществ:

- высокая смачивающая и адгезионная способность к воску;
- устойчивость и прочность получаемых керамических оболочек (КО);
- отсутствие необходимости регулировки pH;
- постоянство и стабильность свойств в течение всего времени его эксплуатации;
- повышенная живучесть суспензии;
- отсутствие катализаторов при сушке огнеупорных слоев;
- возможности использования без предварительной подготовки, т. е. в состоянии поставки;
- отсутствие в составе латексных эмульсий, что позволяет использовать высокоскоростные мешалки при приготовлении огнеупорных суспензий;
- минимальный объём работ по контролю свойств суспензий;
- низкая токсичность;
- пожаробезопасность.

Недостатками кремнезольных связующих является длительный цикл сушки огнеупорных слоев, а также относительно низкая прочность КО в непрокаленном состоянии.

1.3.2 Связующие для аддитивных технологий

На сегодняшний день аддитивные технологии в литейной промышленности представляют повышенный интерес, поскольку позволяют быстро создавать литейные формы строго одинаковой формы с возможностью устранения дефектов [12]. Как правило, для этого используют две технологии: послойное спекание плакированного песка лазерным лучом (SLS) и послойное нанесение на песчаную основу связующего состава (Ink-jet). В технологии SLS литейная форма образуется непосредственным спеканием керамических порошковых материалов либо плакированного песка. В технологии Ink-jet каждый слой песчаной формы состоит из двух последовательно добавленных материалов:

1) формовочного песка: устройство подачи и выравнивания песка подаёт формовочный песок на поверхность к камере построения;

2) связующего вещества: печатная головка выборочно наносит литейные смолы на песок. Активатор, находящийся в песке, упрочняет связующее вещество [13; 14].

Методы с применением связующих интересны тем, что при этом возможно использование вторичного связующего, позволяющего управлять прочностью получаемых материалов. В настоящий момент возможность управления свойствами не используется.

К связующим для 3D-принтеров предъявляют множество условий:

- минимальная концентрация активного компонента;
- максимальная «сырая прочность» готового изделия;
- существование зависимости «сырой прочности» от концентрации активного компонента связующего;
- максимально возможная смачиваемость керамического порошка со стороны базового растворителя активного компонента связующего;
- максимальная скорость испарения базового растворителя при условиях создания 3D-изделия;
- максимально возможная скорость пропитки керамического изделия базовым растворителем связующего;

- отсутствие искажения формы керамического изделия при первичном обжиге при удалении первичного связующего;
- минимальная усадка керамического изделия при первичном обжиге;
- универсальность использования связующего как в режиме «первичного замеса с керамическим порошком» и формирования изделия из «жидкой керамики», так и при нанесении связующего на слой сухого порошка при формировании изделия с дальнейшей пропиткой и просушкой слоя;
- наличие «остаточной липкости» связующего при наличии небольшого остатка базового растворителя;
- соответствие термомеханических свойств связующего требованиям работы устройства для нанесения керамического слоя;
- минимальная цена.

Стоит отметить, что для 3D-принтеров чаще всего используют органические связующие, поскольку они полностью выгорают в процессе спекания керамического порошка. Полное выгорание привлекательно тем, что отпадает необходимость анализировать влияние остаточных веществ на изделие. Кроме того, органические связующие зачастую дешевле неорганики за счет меньшего расхода [15; 16] и обладают большим разнообразием [17–29].

1.4 Поверхностно-активные вещества

В состав связующих растворов входят поверхностно-активные вещества, поэтому для более глубокого анализа необходимо кратко рассмотреть свойства поверхностно-активных веществ (ПАВ). В данном разделе приведены основные сведения о природе ПАВ.

1.4.1 Общие свойства поверхностно-активных веществ

Формально любое вещество с гидрофильными и гидрофобными участками, понижающее поверхностное натяжение, является поверхностно-активным, однако термин ПАВ используют по отношению к веществам с определёнными свойствами, строением и адсорбционной способностью. Выделяют два класса ПАВ: кол-

лоидные, или мицеллярно-растворимые, и неколлоидные, или молекулярно-растворимые. После достижения предела растворимости неколлоидные ПАВ выделяются в виде осадка или жидкости, в то время как коллоидные ПАВ образуют в растворителе конгломераты размерами от нескольких нанометров до микрометра, называемые мицеллами [30].

1.4.2 Поверхностные явления

Для изучения поверхностных явлений ПАВ необходимо рассмотреть понятие поверхностного натяжения жидкостей. Поверхностное натяжение – это свободная энергия единицы площади поверхности, или работа, необходимая для увеличения площади поверхности на единицу [31]. Поверхностное натяжение является функцией межмолекулярных сил, геометрии молекулы и числа атомов в ней. Его определяющими факторами будут: свободная энергия межмолекулярных сил; ориентация молекул в поверхностном слое, определяющая направление силовых полей; присутствие молекул одной фазы во второй; химическое взаимодействие молекул обеих граничащих фаз. Чтобы проанализировать влияние каждого фактора, выделяют системы, зависящие только от одного фактора.

Межмолекулярные силы характеризуются разностью полярностей фаз, которая является функцией диэлектрической проницаемости, и энергией межмолекулярного взаимодействия – теплотой испарения.

Изучению влияния температуры на поверхностное натяжение посвящено множество трудов и эмпирических уравнений; полученные по этим уравнениям данные позволили определить, что изменения, происходящие в результате повышения растворимости жидкостей при увеличении температуры, практически не сказываются на поверхностном натяжении. Основную роль в температурный коэффициент поверхностного натяжения вносит изменение давления насыщенного пара [32].

1.4.3 Смачивание поверхностно-активных веществ

Основной экспериментально определяемой физико-химической характеристикой смачивания является краевой угол смачивания θ . Условие равновесия капли жидкости на твердой поверхности можно записать уравнением Юнга:

$$\sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ЖТ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta, \quad (3)$$

где $\sigma_{\text{ТГ}}$, $\sigma_{\text{ЖТ}}$, $\sigma_{\text{ЖГ}}$ – поверхностные натяжения на границе «жидкость – газ», «жидкость – твердое» и «твердое – газ».

Краевой угол смачивания определяется соотношением когезии и адгезии смачивающей жидкости и смачиваемого твердого тела. Под когезией понимают работу, необходимую для разрыва столбика конденсированного тела единичной площади поперечного сечения. Под адгезией понимают работу, необходимую для разрыва единицы площади межфазного поверхностного слоя.

Работа когезии:

$$W_{\text{к}} = 2\sigma_{\text{ЖГ}}. \quad (4)$$

Работа адгезии:

$$W_{\text{а}} = \sigma_{\text{ЖГ}} + \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ЖТ}}. \quad (5)$$

Чтобы получить зависимость угла смачивания от концентрации ПАВ, необходимо продифференцировать уравнение:

$$\frac{d\sigma_{\text{ТГ}}}{dC} - \frac{d\sigma_{\text{ЖТ}}}{dC} = \cos \theta \frac{d\sigma_{\text{ЖГ}}}{dC} + \sigma_{\text{ЖГ}} \frac{d\cos \theta}{dC}. \quad (6)$$

Правая часть уравнения определяется различными экспериментальными методами. Левая часть уравнения содержит не определяемые экспериментально величины, их определяют расчётными методами [30].

1.5 Литье по выплавляемым моделям

Метод литья по выплавляемым моделям позволяет производить детали со сложными криволинейными поверхностями при минимальной механической обработке, что дает возможность соблюдать очень высокие требования к чистоте поверхности и точности размеров. Это особенно важно при работе с титановыми и никелевыми сплавами. Благодаря этим преимуществам метод литья по выплавляемым моделям широко используется в промышленности, в том числе и для производства из жаропрочных сплавов лопаток авиационных газотурбинных двигателей. Как правило, такие детали содержат внутренние полости сложной формы, предназначенные, например, для охлаждения детали потоком холодного воздуха, а также

для снижения массы изделия. Для создания полостей в легкоудаляемую восковую модель вводят специальные керамические закладные элементы, керамические стержни, копирующих форму будущих внутренних полостей в детали. Затем модель покрывают снаружи несколькими слоями керамической суспензии, сушат и вытапливают либо растворяют восковой материал. В полученную КО после дополнительной обработки заливают необходимый сплав и проводят его кристаллизацию. Далее залитую керамическую форму охлаждают и транспортируют на участок выбивки, где производят отделение керамики от металла. Последним этапом является удаление керамических стержней из полученной отливки [3; 10].

В настоящий момент при литье по выплавляемым моделям возникают серьёзные технологические проблемы, такие как образование α -слоя на отливках при литье титановых сплавов и высокая трудоёмкость удаления керамического стержня из готовой детали.

1.5.1 Образование α -слоя

При литье титановых сплавов в КО наблюдается образование так называемого «газонасыщенного» α -слоя с видоизменённой структурой, отличающегося от глубинного металла повышенной твёрдостью и хрупкостью и нередко содержащего большое количество микротрещин. При механических нагрузках этот слой становится источником дефектов, которые распространяются на весь объём металлической детали, приводя к ее разрушению, поэтому при изготовлении отливок из титановых сплавов в обязательном порядке проводится выборочный контроль состояния приповерхностного слоя на поперечном срезе образца на глубину не менее 500 мкм методом определения микротвердости по Виккерсу с последующим удалением обнаруженного α -слоя химическим травлением или механической обработкой. Также величину альфированного слоя приходится учитывать при проектировании отливки [10; 33].

В работе [34] были исследованы характеристики межфазной реакции между расплавом Ti-1100 и различными материалами первичного покрытия. Влияние огнеупорных материалов и температуры формы на реакцию анализировали путем

сравнения толщины, распределения элементов и микротвердости α -слоя. Толщина α -слоя отливки Ti-1100 с первичным покрытием ZrO_2 составляет около 38 мкм, что выше, чем с первичным покрытием Y_2O_3 (18 мкм). Отливка Ti-1100 с первичным покрытием ZrO_2 показывает более высокую микротвердость поверхности, чем с первичным покрытием Y_2O_3 . Более высокая температура формы приводит к более интенсивной межфазной реакции. При том же материале первичного покрытия и температуре формы сплав Ti-6Al-4V обеспечивает большую стабильность, чем сплав Ti-1100.

Автор работы [35] исследовал взаимодействие сплавов CP-Ti и Ti-6Al-4V с керамическими формами из оксида алюминия и кремнезоля и из иттрия и кремнезоля, а также с иттриевыми тиглями. Было обнаружено, что толщина реакционного слоя (α -слой) была одинаковой независимо от выбора керамической формы, это указывает на то, что именно кремнезольное связующее действительно реагирует с титаном. Более того, было обнаружено, что только тигель из иттрия был инертным к реакции с титаном, когда он использовался в качестве формы, при этом, когда титан нагревали в иттриевых тиглях и выдерживали чуть выше точки ликвидуса в течение 15 и 30 с, в полученных образцах были обнаружены кислород и иттрий. Таким образом, использование иттрия не обеспечивает защиту от α -слоя.

В работе [36] для изучения механизма образования α -слоя изготовили восковые модели путем заливки расплавленного воска в простую цилиндрическую форму из кремнийорганической резины ($\varnothing 15 \times 70$ мм). Впоследствии образцы были проверены и обработаны для устранения любых дефектов или загрязнений и покрыты суспензией Al_2O_3 . Формы-оболочки из Al_2O_3 сушили при контролируемой температуре (298 ± 1 K) и относительной влажности (40 ± 1 %) в течение 4 ч. Процедуры окунания, нанесения слоя и сушки повторяли трижды. Для предотвращения растрескивания оболочки процесс депарафинизации оболочечных форм проводили при температуре около 423 K и давлении 0,5 МПа в паровом автоклаве. Наконец, оболочечные формы обжигали при температуре 1223 K в течение 2 ч. Было показано, что традиционным механизмом образования α -слоя, согласно которому слой образуется за счет межузельных элементов, таких как углерод, азот и

особенно кислород, растворенных в материалах формы, не подтверждается никакими термодинамическими расчётами. С учётом анализа микроструктуры авторы приходят к выводу, что α -слой образован не только межузельным кислородным элементом, но также и замещающими металлическими элементами, растворёнными в материалах формы.

Автор работы [37] провёл эксперименты по изотермическому окислению на воздухе сплава Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti-6242) при 500 и 593 °C в течение 500 ч. Аналогичные исследования были проведены также на пластине Ti-6Al-4V (Ti-64) при 593 и 700 °C. Глубину α -слоя для обоих сплавов определяли количественно с помощью металлографических методов. Анализ образцов показал, что рост α -слоя в основном следует параболической зависимости при 500 и 593 °C в Ti-6242, а также при 593 и 700 °C в Ti-64, глубина α -слоя с повышением температуры и времени работы возрастает с 50 до 200 мкм.

В статье [38] представлены исследование совместного влияния формовочного материала и связующего при литье по выплавляемым моделям титана и титановых сплавов. Для плавки титанового сплава использовалась плазменно-дуговая плавильная печь, а межфазная реакция титановых отливок была исследована с помощью оптического микроскопа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследованными материалами форм были ZrO_2 , Al_2O_3 , $CaZrO_3$ и CaO. Для сравнения была исследована обработанная графитовая форма. Обнаружено, что титановые отливки, изготовленные с использованием ZrO_2 и Al_2O_3 , в значительной степени подвержены межфазным реакциям, тогда как в отливках из CaO, $CaZrO_3$ и графитовых форм следы межфазных реакций незначительны. $CaZrO_3$ рассматривается как перспективный материал для формования титановых отливок с точки зрения термической устойчивости к расплавленному титановому сплаву, достаточной прочности при обращении с формой и контроля вязкости суспензии.

В заявке на патент [39] для защиты отливок от образования α -слоя предложено создать плёнку оксида алюминия на лицевом слое прокаленной КО, а затем пропитать оболочку водными растворами соединений, образующих при прокаливании оксиды, химически устойчивые к активным сплавам. После нанесения про-

водят сушку и повторное прокаливание формы. Для создания плёнки используют водный раствор алюмозоля, содержащий 4–8 мас. % Al_2O_3 , а в качестве соединений, образующих химически устойчивые оксиды, используют термически разлагаемые соединений иттрия, магния и циркония.

В работе [40] вероятной причиной образования α -слоя считают химическое взаимодействие титанового сплава с материалом керамики, приводящее к внедрению посторонних включений в поверхностный слой с нарушением структуры последнего.

В техническом решении [41] представлен способ нанесения пироуглеродного покрытия на литейные КО для литья титановых сплавов. Для создания покрытия прокаленную форму на стадии охлаждения пропитывают водной суспензией дисперсного пироуглерода, затем удаляют избыток суспензии и проводят повторное прокаливание при температуре не более 350 °С. Температура литейной формы и суспензии на стадии пропитки не превышает 100 °С, размер частиц пироуглерода составляет 0,100–2 мкм, а массовое содержание частиц пироуглерода в суспензии – 1–6 %. Представленный метод позволяет получать устойчивое, плотное, равномерно распределенное по поверхности покрытие.

Помимо перечисленных выше работ, исследованию α -слоя посвящено достаточно много трудов [42–48], направленных на выявление факторов, вызывающих появление α -слоя. Исследовано влияние материала лицевого слоя литейной формы, температуры формы перед заливкой, длительности выдержки при высокой температуре, влияние содержания алюминия в титановом сплаве, скорости охлаждения, распределения компонентов в пристенном слое отливки.

1.5.2 Удаление керамического стержня

При выборе материалов и методики изготовления керамических стержней необходимо исходить из того, что стержень и форма должны обеспечить получение качественных отливок с высокой размерной точностью. Это достигается использованием тугоплавких материалов, температура плавления которых значительно выше расплавленного металла, применяемого для изготовления лопаток

ГТД. Также необходимо учитывать особенности эксплуатации стержней. Так, при равноосном литье керамические стержни вместе с формой подвергаются резкой смене температуры (до 1400 °С) и существенным термическим напряжением, а при направленной кристаллизации стержни и форма перед заливкой прогреваются до 1550–1600 °С и подвергаются длительному термическому воздействию. Длительное пребывание стержней в условиях высоких температур и гидростатических давлений расплавленного металла может привести к отклонениям размеров или разрушению. На основании анализа температурно-временных условий процесса литья лопаток с равноосной (кристаллы с границами), направленной (границы направлены параллельно главной оси) и монокристаллической структурой (без граней) сформированы основные требования к керамическим стержням [49]:

- достаточная механическая прочность;
- высокая огнеупорность;
- химическая инертность к жаропрочным сплавам для избегания образования пригара и изменения химического состава поверхности металла;
- определённая пористость для уменьшения напряжений в металле при его кристаллизации и для облегчения удаления керамики;
- для направленной кристаллизации необходимо соответствие коэффициентов термического расширения материала формы и стержня, а для равноосного литья необходимо снижение этого коэффициента, это позволяет избежать деформации керамических материалов;
- точность геометрических размеров стержня. Из этого требования вытекают ещё два: минимальная усадка (менее 1 %) и отсутствие полиморфных превращений, сопровождающихся изменениями объёма;
- минимальная шероховатость поверхности стержня, обеспечивающая отсутствие концентраторов напряжений во внутренней полости отливок лопаток;
- возможность лёгкого и быстрого удаления стержня из готовой детали.

Таким образом, для того, чтобы керамический стержень выдержал заливку расплавленного металла, он должен обладать высокой механической прочностью и химической инертностью, однако эти свойства значительно усложняют последую-

щий этап удаления стержней и увеличивают трудозатраты. В этих условиях полное удаление закладного элемента требует увеличения количества технологических циклов, однако это ещё больше повышает трудоёмкость процесса, кроме того, возрастает стоимость изготовления детали и количество дефектов на её поверхности, таких как выщелачивание карбидов, осаждение никеля и водородные трещины [50].

При использовании наиболее часто применяемых методов – щелочного удаления связки и бифторидного удаления керамического порошка – стадия удаления выполняется вручную, а потому является очень трудоёмкой и занимает несколько суток. Это связано с невозможностью обработки всего стержня химическим реактивом и вынужденным послойным удалением с торца. Щелочную обработку можно проводить в автоклаве, что позволяет снизить длительность стадии удаления до 7–18 ч, однако в этом случае необходимо поддерживать давление 200 атм, что повышает себестоимость стержней и требует дополнительных мер безопасности. Также возникают сложности с подбором оптимального режима работы, поскольку материал стержней различен по составу и свойствам, и неудачная конфигурация приводит к выщелачиванию карбидов и другим дефектам, приводящим к значительному проценту брака [51–63].

Бифторидный метод является высокотоксичным и требует утилизации большого количества отходов, его применение также приводит к появлению на поверхности деталей недопустимых дефектов, таких как растрав фазовых составляющих и «свечение» при капиллярном контроле [64].

Существует множество технических решений, направленных на облегчение удаления керамического стержня из отливки. По мнению авторов патента [65], материал стержня должен иметь каркасообразующие фракции с эффектом армирования. Для этого авторы разработали методику регулирования состава с помощью различных фракций оксида кремния. Предлагаемая ими смесь содержит, мас. %: электрокорунд (Al_2O_3) 77,0–85,0, плавленную двуокись кремния (SiO_2) 10,0–13,0, двуокись циркония (ZrO_2) 3,0–5,0, реакционно-активную модификацию окиси магния (MgO) 1,0–2,0, карбид кремния (SiC) 1,0–3,0, легкоплавкий пластификатор на основе парафина с полиэтиленом сверх 100 % – 10–16. Смесь имеет следую-

щий фракционный состав, включающий, мас. %: порошки размером 100–120 мкм – 46,0–48,0, порошки размером 30–40 мкм – 47,0–49,0 и порошки размером 3–10 мкм – 5,0–7,0. Такой состав улучшает качество отливок из жаропрочных сплавов за счет повышения прочности, термостойкости, геометрической точности и малой глубины взаимодействия стержня со сплавами.

Авторы патента [66] предлагают создание керамических закладных элементов из смеси, содержащей металлический алюминий и алюминаты иттрия различного состава. После введения в смесь парафина и термообработки алюминий переходит в корунд Al_2O_3 , при этом образуются поры, облегчающие удаление стержня из металлической детали в процессе химического растворения. В патенте [67] также предложено использовать иттрий в качестве компонента смеси для создания керамических стержней и литейных форм, при этом основным компонентом является гафний. Такая композиция позволяет создать достаточно прочные керамические стержни, снизив при этом их химическую устойчивость. Нами отмечено, что применение дорогостоящих редкоземельных элементов и необходимость создания пористой структуры являются серьёзными недостатками этих методов [68].

Для быстрого разрушения также предлагается использовать керамическую массу на основе кристобалита и с помощью определённых добавок регулировать его полиморфное изменение, способствующее быстрому разрушению стержня в среде ПАВ при вибрации. Данный метод позволяет избежать использования агрессивных химических реагентов [69]. Однако для применения этого метода необходимо очень строго контролировать процесс, поскольку отсутствие полиморфных превращений, сопровождающихся изменениями объёма, является базовым требованием для стержней.

Ещё один способ создания легкоудаляемых стержней описан в патенте [70]. Данный способ предназначен для 3D-печати, его сущность заключается в смешивании оксида алюминия с алюминатом щелочного металла, выступающим в качестве связующего, и последующим селективным нагревом отдельных участков смеси. Отметим, что данным способом невозможно создать стержень, имеющий усреднённую толщину в одном или двух измерениях порядка 1–4 мм, без допус-

тимых искажений формы и размера, поскольку для спекания используется источник индуцированного излучения [68].

1.6 Обоснование цели и задач исследований

В результате анализа научной и патентной литературы установлено, что при использовании аддитивных технологий для изготовления КО возможно применение вторичного связующего, позволяющего регулировать свойства керамических оболочек.

Выявлено, что исследования α -слоя при литье титановых сплавов не согласуются друг с другом, результаты этих исследований часто противоречат друг другу, имеют плохую воспроизводимость экспериментов, что не позволяет выделить эффективный метод предотвращения образования α -слоя.

Также установлено, что существующие методы удаления керамических стержней обладают рядом ограничений, не позволяющих внедрить их в производство либо требующих существенных издержек на внедрение.

Вышеуказанные проблемы, а также анализ свойств керамик и связующих веществ дают основание полагать, что достаточно перспективным направлением является разработка методов управления физико-механическими свойствами керамических изделий для получения керамики с градиентной прочностью.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Используемые реактивы

- Плавленный кварц (ГОСТ 9077-82).
- Электрокорунд (ГОСТ 288188-90).
- Диоксид циркония ZrO_2 (ГОСТ 21907-76).
- Алюмозоль (ТУ 2163-007-61801487-2009).
- Кремнезоль (ТУ 2145-012-61801487-2014).
- Фенолформальдегидные смолы (ГОСТ 20907-75).
- Этиловый спирт (ГОСТ 5962-2013).
- Канифоль (ГОСТ 19113-84).
- Поливиниловый спирт (ГОСТ 10779-78).
- Модифицированный крахмал (ГОСТ 32902-2014).
- Уайт-спирит (ГОСТ 3134-78).
- Фталевый ангидрид (ГОСТ 7119-77).
- Алюминиевая пудра ПАП-1 (ГОСТ 5494-95).

Важно отметить, что исследования проводили на модельных составах керамики, без привязки к конкретным параметрам, таким как размер фракций, фактор формы частиц, пористость и т. п., поскольку в производственных условиях состав и характеристики сырья постоянно изменяются. Переход на конкретный состав с постоянными параметрами предполагается в процессе адаптации и внедрения технологии в конкретное производство

2.2 Методики проведения исследований

В данном разделе рассмотрены методики проведения исследований свойств керамических изделий.

2.2.1 Методика измерения скорости пропитки керамического порошка раствором связующего на водной основе

Скорость пропитки исследовали для нескольких порошков оксидов с различными размерами частиц. Измерение скорости пропитывания проводили в ячейке сопротивления (Рисунок 4).

В вертикальном цилиндре с отверстием в днище, выполненном из неэлектропроводящего материала, по всей высоте ячейки расположены два параллельных электрода, сопротивление между которыми измеряли с помощью измерителя иммитанса Е7-20 (Рисунок 5) на частоте 1 кГц с целью предотвращения поляризации электродов. Нижний конец ячейки погружали в воду на глубину 1–2 мм.

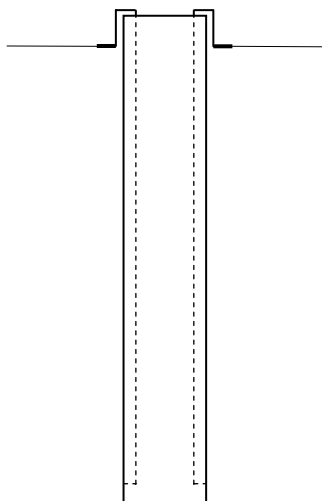


Рисунок 4 – Измерительная ячейка
электросопротивления

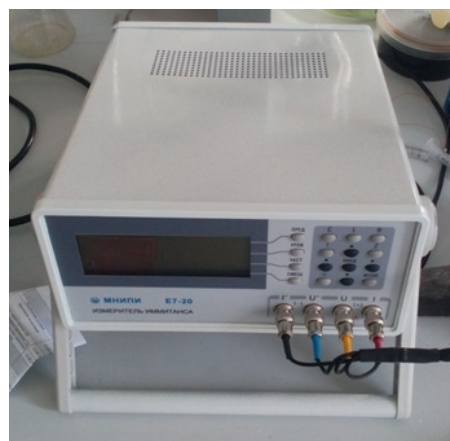


Рисунок 5 – Измеритель
иммитанса Е7-20

Принцип работы всех измерителей импеданса (иммитанса) основан на анализе прохождения тестового сигнала с заданной частотой через цепь, обладающую комплексным сопротивлением и последующим сравнением с опорным напряжением.

Калибровку прибора проводили в следующем порядке: образец порошка засыпали в ячейку по слоям. Каждый последующий слой порошка вносили после того, как предыдущий слой полностью пропитывался жидкостью. При этом с помощью измерителя иммитанса Е7-20 регистрировали изменение сопротивления измерительной ячейки в зависимости от высоты пропитанного слоя порошка.

На втором этапе проводили измерение зависимости электрического сопротивления ячейки от времени. При этом измерения зависимости электрического сопротивления проводили до состояния стабилизации, что являлось индикатором окончания процесса капиллярного поднятия жидкости по высоте засыпанного порошка. На третьем этапе с помощью калибровочного графика осуществляли пересчет скорости изменения сопротивления в линейную скорость движения фронта воды [71].

2.2.2 Подбор составов связующих

Прочность сырой и обожженной керамики на этапе подбора состава и концентрации связующего определяли по методике [72]. Образец порошка смешивали с различными органическими связующими, представляющими собой растворы органических соединений в этиловом спирте или воде. Количество введенного связующего соответствовало свободному объёму уплотненного порошка. Получившейся густой массой заполняли специальные фторопластовые формы (матрицы) и сушили образцы 24 ч при температуре 25 °С. Затем дополнительно удаляли влагу в течение 1 ч в сушильном шкафу при температуре 180 °С. После извлечения таблеток из матрицы (методом выталкивания специальным штоком) определяли их прочность на сжатие на приборе ИПГ-1М (Рисунок 6). Образец для измерения прочности представлял собой таблетку диаметром и высотой 4 мм.

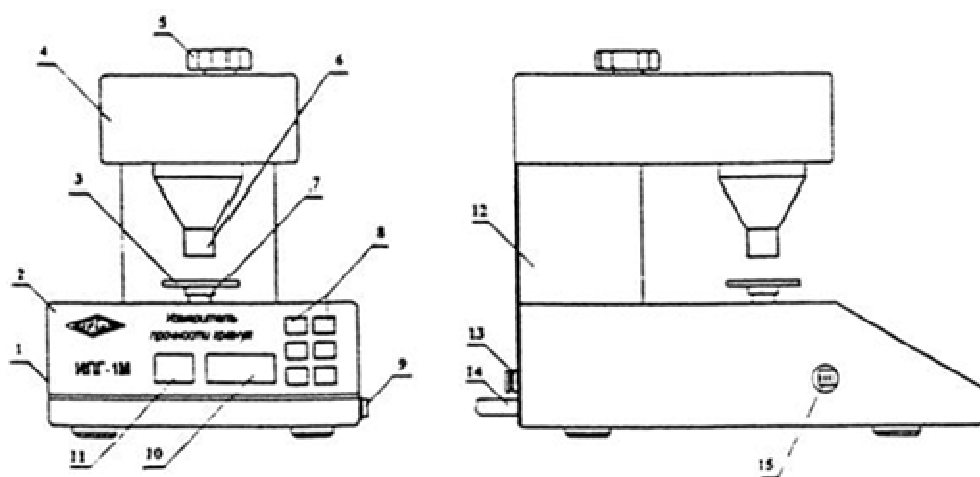


Рисунок 6 – Прибор ИПГ-1М: 1 – основание прибора; 2 – панель управления; 3 – матрица; 4 – блок пуансона; 5 – фиксатор; 6 – пуансон; 7 – шток; 8 – клавиатура; 9 – тумблер «Сеть»; 10 – индикатор «Усилия Н»; 11 – индикатор «К цикл»; 12 – стойка; 13 – предохранитель; 14 – кабель питания; 15 – переключатель

В ходе предварительных исследований выявлено, что из монодисперсного порошка трудно получить достаточно прочные таблетки. Для получения подходящего полидисперсного состава может быть использован корунд с добавкой диоксида циркония, поэтому все представленные образцы связующего исследовали на модельной полидисперсной смеси порошков оксидов $Al_2O_3 + ZrO_2$ с мольным соотношением 1:1 [73].

Таблетки, показавшие лучший результат после первичной пропитки, пропитывали раствором вторичного связующего, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, затем дополнительно сушили при температуре 180 °С в сушильном шкафу в течение 1 ч, после чего обжигали 1 ч при температуре 1100 °С в печи FCF 4/180М (Рисунок 7) [3; 5]. У готовых таблеток определяли прочность на сжатие.



Рисунок 7 – Печь FCF 4/180М

2.2.3 Методика подбора смачивателя для увеличения эффективности пропитки керамических изделий вторичным связующим

Угол смачивания на границе полимеризовавшейся фенолформальдегидной смолы (ФФС) (органического связующего) и воды определяли на процессорном тензиометре K100 KRUSS (Рисунок 8) весовым методом.



Рисунок 8 – Процессорный тензиометр K100 KRUSS



Рисунок 9 – Стекло́нная пласти́на, покры́тая полимером – связующим, подготовленная для проведения измерения угла смачивания

Принцип действия тензиометра заключается в измерении силы, действующей на измерительный объект при соприкосновении его с поверхностью жидкости [74]. По величине измеряемой силы и известным геометрическим параметрам измерительного объекта можно рассчитать поверхностное натяжение на границе раздела фаз и краевые углы смачивания. Результаты измерений выводятся на дисплей.

Для измерения было подготовлено несколько одинаковых стеклянных пластин, полностью покрытых тонким слоем ФФС, высушенной при том же режиме, как и пробные образцы керамических таблеток: 24 ч – при 25 °С на воздухе, затем 1 ч – при 180 °С в сушильном шкафу. Угол смачивания стеклянных пластин, покрытых полимерным органическим связующим, определяли для различных водных растворов ПАВ при их концентрации 200 ppm [75]. На Рисунке 9 представлена одна из пластин, закрепленная в держателе процессорного тензиометра K100 KRUSS перед измерением.

2.2.4 Исследование скорости сушки поверхностного слоя керамической массы

В качестве модельной поверхности был использован тонкий слой корунда F1000, закрепленный на бумажном носителе, моделирующий внешний слой свеженанесенной керамики. Образец поверхности представлял собой квадрат 40×40 мм,

на который наносили каплю органического связующего. При наличии развитой поверхностной капиллярной системы капля раствора быстро растекалась в тонкую равномерную пленку, скорость испарения которой определяли на весовом влагомере MS-70 (Рисунок 10).



Рисунок 10 – Весовой влагомер MS-70

2.2.5 Исследование скорости объёмной сушки влажной керамической массы образца

Скорость объёмной сушки связующего измеряли при температурах 30, 40 и 50 °С (до прекращения изменения веса образца). В качестве экспериментального образца использовали цилиндрики диаметром 6 мм и высотой 8, 13 и 18 мм. Двухпараметрический план эксперимента включал в качестве параметров высоту слоя порошков оксидов и температуру сушки. Процесс сушки проводили на весовом влагомере MS-70.

2.2.6 Методика определения локальной прочности стержня

Прочность образцов керамических стержней исследовали на пенетрометре ПН-1М (Рисунок 11), измеряя глубину проникновения металлической иглы в образец в центре (точка О на Рисунке 12) и на расстоянии 1/2 радиуса от центра на пенетрометре битумов. Для получения данных по всему объёму образца после каждого измерения удаляли его верхнюю часть до определённой отметки (показано на Рисунке 12). Измерительную иглу пенетрометра регулярно калибровали по образцу из олова ЧДА с постоянными физико-механическими параметрами. Форма конуса у ке-

рамических образцов выбрана для возможности перехода к более тонким образцам при измерении, а также для удобства фиксации в специальной шайбе.

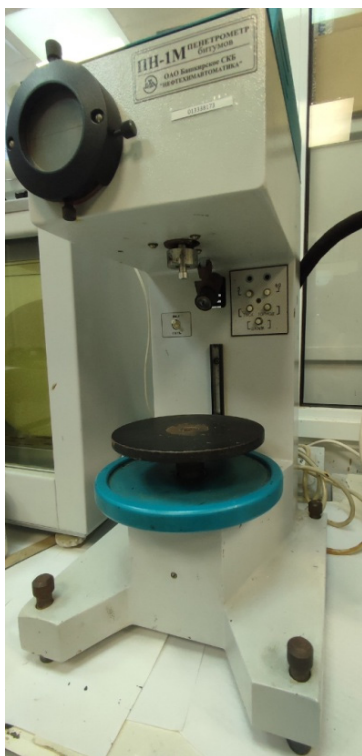


Рисунок 11 – Пенетрометр ПН-1М

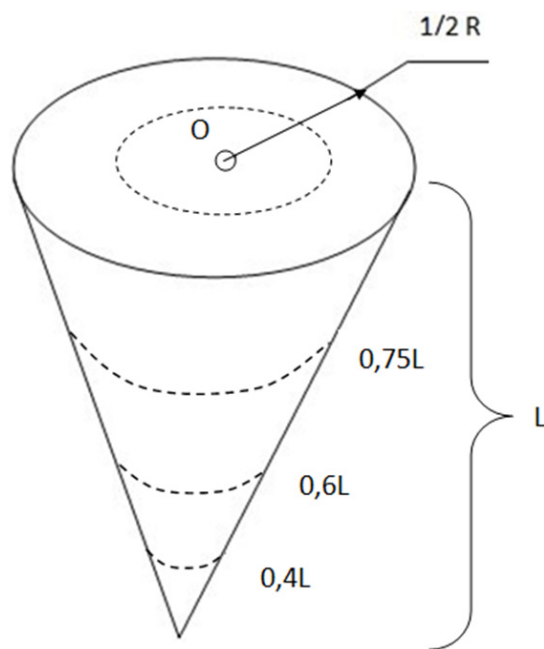


Рисунок 12 – Образец керамического стержня

2.2.7 Методика исследования глубины проникновения мицелл кремнезоля при пропитывании порошков оксидов водно-коллоидными связующими

Исследование распределения дисперсной фазы кремнезоля проводили со связующим «Лэксил-30», содержащим до 30 мас. % кремнезоля SiO_2 в виде мицелл диаметром 14 нм. В вертикальный цилиндр из не смачиваемого водой материала, имеющего отверстие снизу, засыпали и уплотняли керамический порошок. Процесс пропитки порошков проводили в течение 24 ч по двум вариантам: пропитка снизу (путем самопроизвольного смачивания порошка начиная с нижних слоёв) и пропитка сверху (путем налива связующего на верхние слои порошка и его самофльтрации). После извлечения высушенного образца порошка оксидов металлов в нём послойно (на разных уровнях) определяли содержание кремния рентгенофлуоресцентным методом на приборе ElvaX (Рисунок 13). По величине содержания кремния определяли глубину проникновения мицелл кремнезоля в объем керамического порошка.

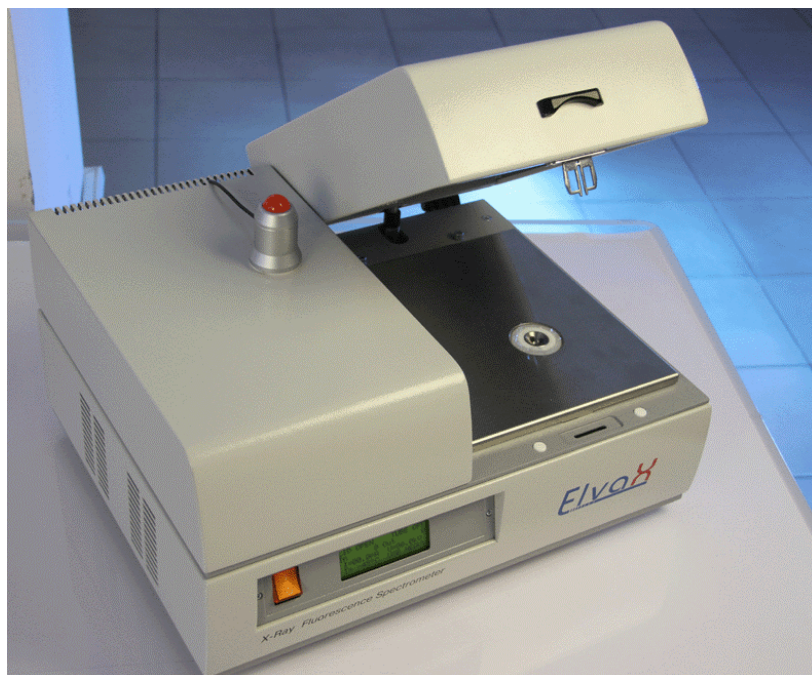


Рисунок 13 – Прибор ElvaX для определения элементного состава рентгенофлуоресцентным методом

2.2.8 Методика исследования микроструктуры

Микроструктуру керамических образцов исследовали на микроскопе ZEISS Axio Imager 2 MAT (Рисунок 14). Принцип действия прибора основан на явлении преломления световых лучей системой оптических элементов и построения увеличенного изображения системой «объектив – окуляр».



Рисунок 14 – Микроскоп ZEISS Axio Imager 2 MAT

2.2.9 Методика исследования микротвёрдости

Микротвёрдость металлических отливок исследовали на твердомере Виккерса (Рисунок 15). Твердомер представляет собой стационарное средство измерения, состоящее из устройства приложения нагрузки и измерительного блока. Принцип действия прибора основан на использовании шкал Виккерса и Бринелля.



Рисунок 15 – Твердомер Виккерса

- При использовании шкалы Виккерса измерение проводят путём статического вдавливания наконечника – алмазной пирамиды Виккерса, с последующим измерением длин диагоналей восстановленного отпечатка и пересчётом значения длин диагоналей в значения твёрдости по Виккерсу (HV).
- При использовании шкалы Бринелля измерение проводят путём статического вдавливания твёрдосплавного шарикового наконечника с последующим измерением диаметра окружности отпечатка.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗДЕЛЬНОЙ ПРОПИТКИ КЕРАМИЧЕСКОГО ПОРОШКА ПЕРВИЧНЫМ И ВТОРИЧНЫМ СВЯЗУЮЩИМИ

Изготовление керамических форм и керамических стержней для высокоточного литья сплавов авиационного назначения является одним из перспективных направлений аддитивных технологий. Керамические формы и стержни имеют достаточно сложную форму и нормируемую прочность, которая может быть ниже прочности «сырой» керамики (до обжига) и не может быть гарантированно обеспечена при высокотемпературном обжиге керамического материала без вторичного неорганического связующего из-за возможного отклонения от допустимых пределов. Эти особенности требуют использования двухстадийной технологии изготовления керамических изделий, не предусмотренной в существующих технологиях 3D-печати. Двухстадийная технология 3D-печати керамических оболочек подразумевает, что керамическая форма на основе первичного органического связующего должна быть извлечена из 3D-принтера, пропитана вторичным неорганическим связующим и подвергнута высокотемпературному обжигу для придания необходимой прочности [76]. Соответственно керамика должна иметь достаточную «сырую» прочность для извлечения без разрушения и окончательную прочность после обжига. Производительность 3D-принтера будет зависеть от ряда технологических параметров, наиболее важными из которых являются скорость пропитки нанесенного слоя формируемой керамики раствором клеящего компонента (связующим), а также скорость его сушки.

В данной главе представлены исследования раздельной пропитки керамического порошка первичным и вторичным связующими.

3.1 Измерение скорости пропитывания керамического порошка раствором связующего на водной основе

В настоящее время наблюдается массовый переход на водно-коллоидные связующие, в связи с чем актуальными являются исследования скорости пропитки керамических изделий водными растворами.

Измерение проводили по методике, описанной в разделе 2.2.1. Результаты исследования величин электрического сопротивления слоя и высоты пропитанного слоя порошков оксидов представлены на Рисунках 16–33.

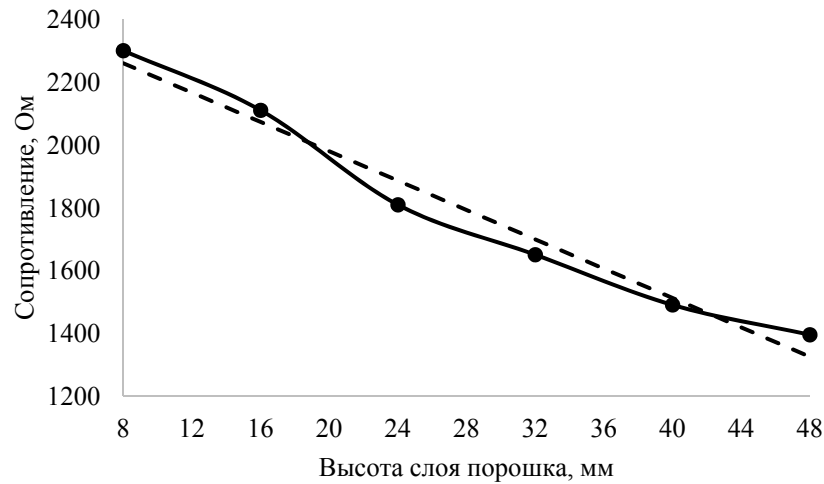


Рисунок 16 – Калибровочная зависимость электрического сопротивления пропитанного порошка от высоты слоя порошка кварца (50/100 меш)

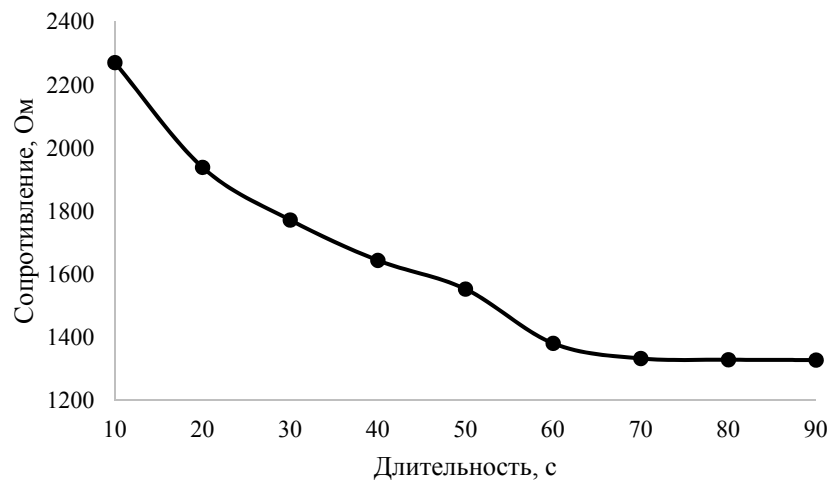


Рисунок 17 – Зависимость электрического сопротивления электропроводящей ячейки от времени для порошка кварца (50/100 меш)

Тангенс угла наклона участка кривой пропитывания на участке длительности процесса от 20 до 70 с соответствует скорости движения фронта жидкости и равен в данном случае 0,6 мм/с.

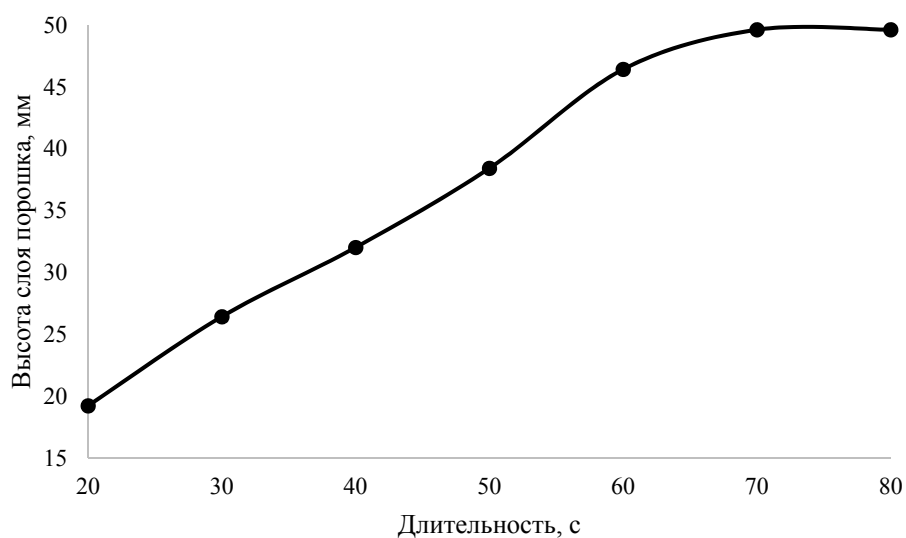


Рисунок 18 – Расчетная зависимость высоты пропитывания порошка кварца (50/100 меш) с течением времени

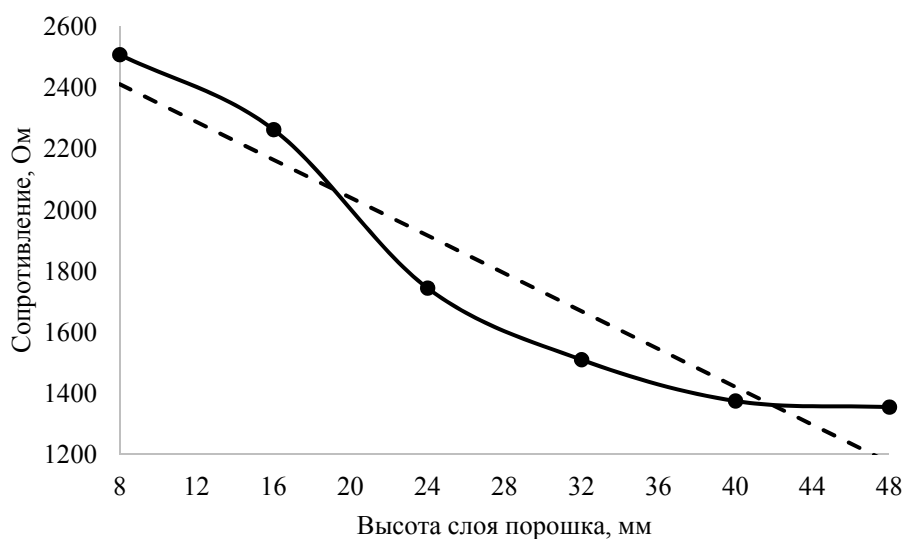


Рисунок 19 – Калибровочная зависимость электрического сопротивления пропитанного порошка от высоты слоя порошка (корунд F54)

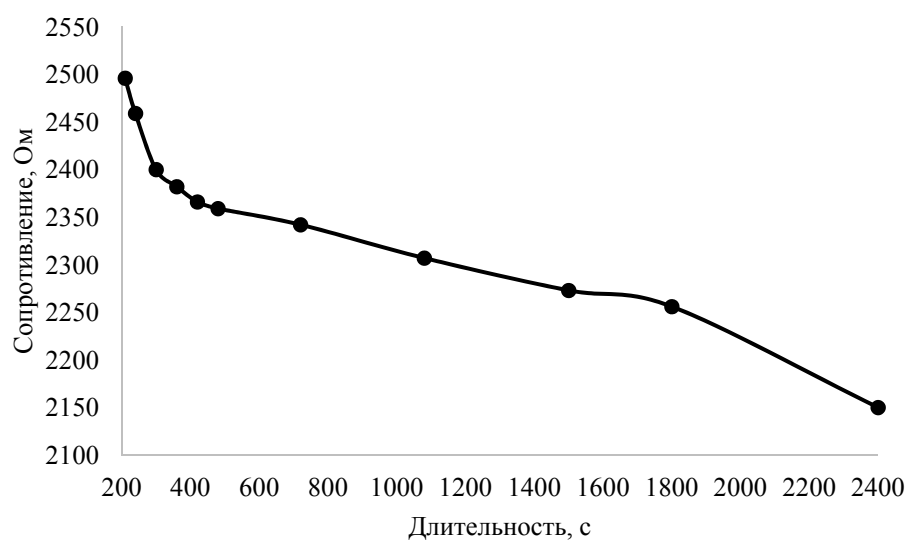


Рисунок 20 – Зависимость сопротивления электропроводящей ячейки от времени (корунд «F54»)

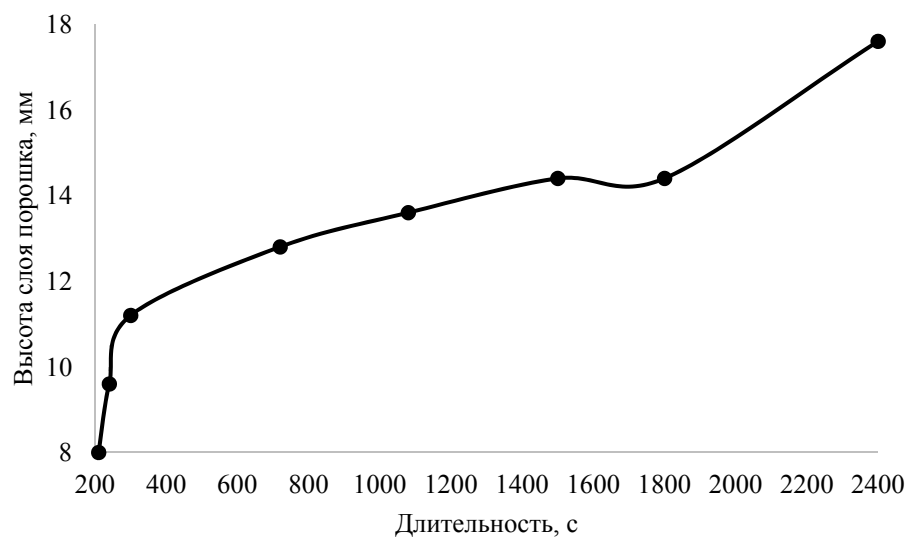


Рисунок 21 – Расчетная зависимость высоты пропитывания корунда (корунд F54) с течением времени

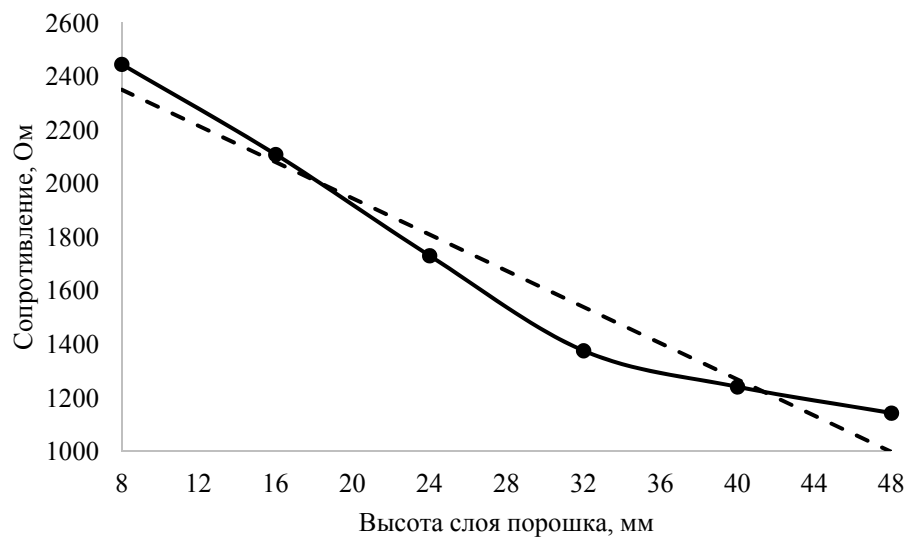


Рисунок 22 – Калибровочная зависимость электрического сопротивления пропитанного порошка от высоты слоя порошка (корунд F280)

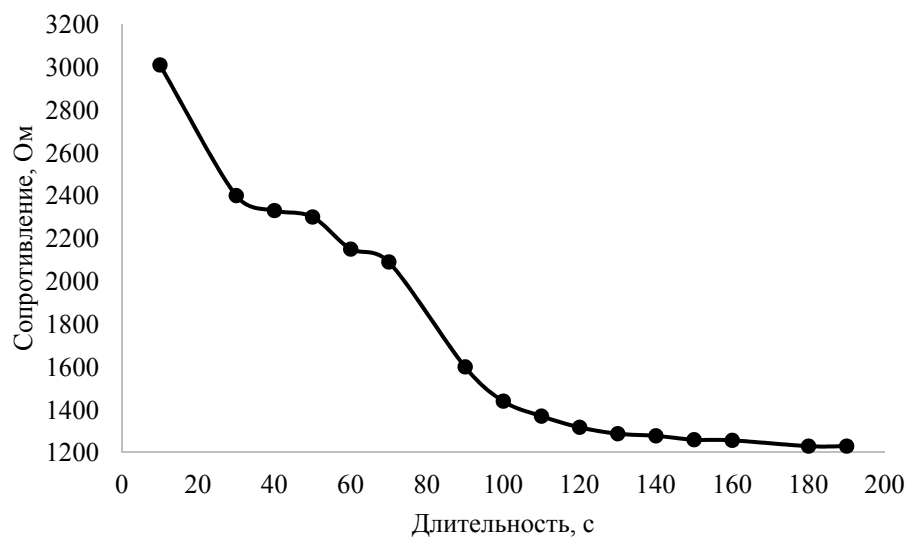


Рисунок 23 – Зависимость электрического сопротивления электропроводящей ячейки от времени (корунд F280)

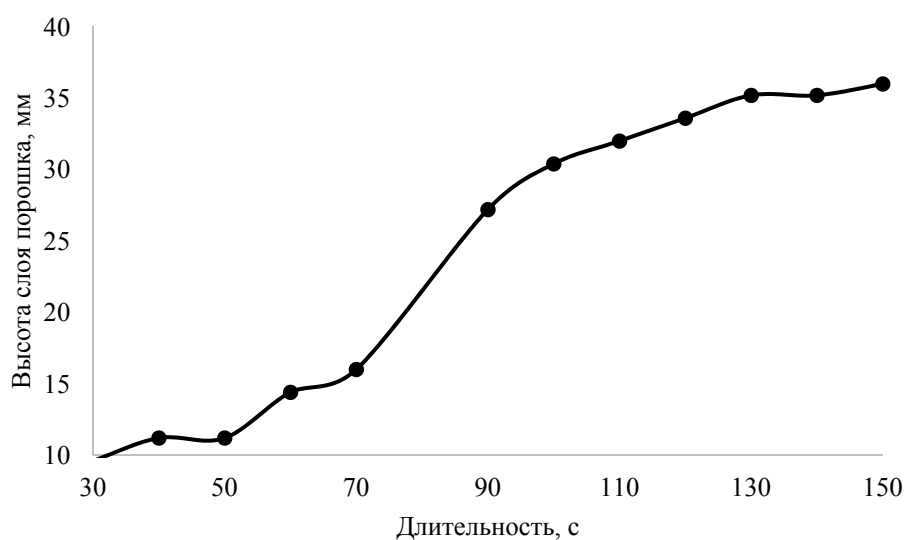


Рисунок 24 – Расчетная зависимость высоты пропитывания корунда (корунд F280) с течением времени

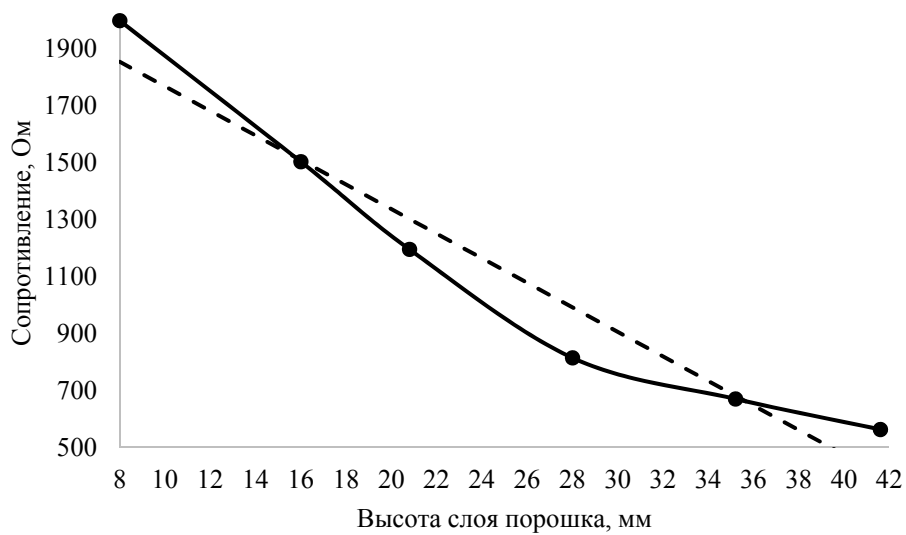


Рисунок 25 – Калибровочная зависимость электрического сопротивления пропитанного порошка от высоты слоя порошка (корунд F1000)

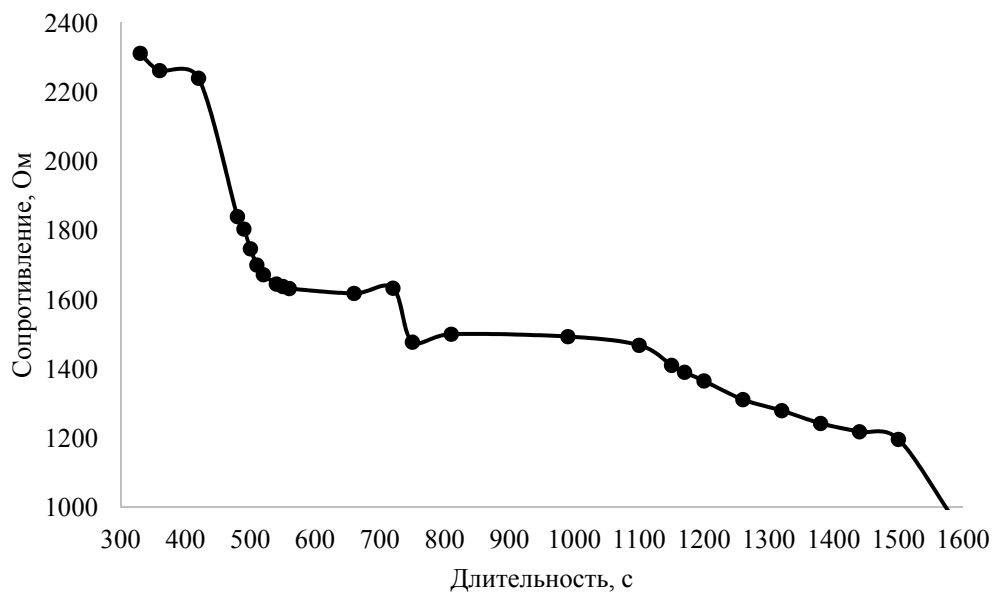


Рисунок 26 – Зависимость электрического сопротивления электропроводящей ячейки от времени (корунд F1000)

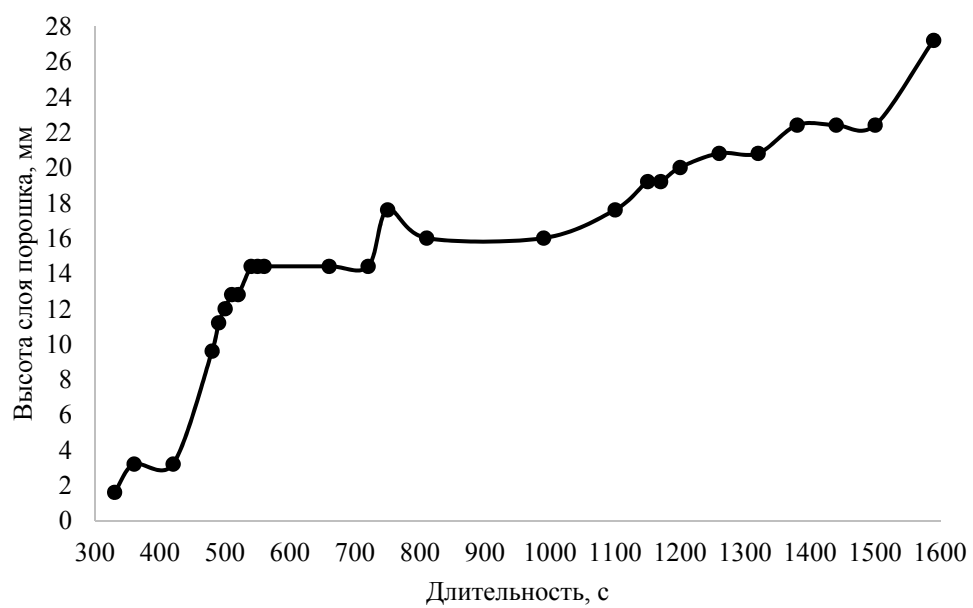


Рисунок 27 – Расчетная зависимость высоты пропитывания корунда F1000 с течением времени

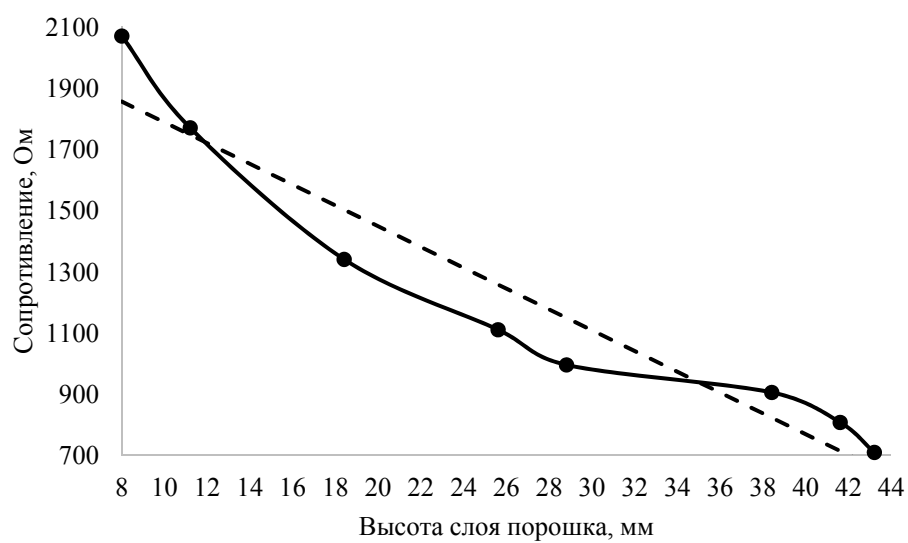


Рисунок 28 – Калибровочная зависимость электрического сопротивления пропитанного порошка от высоты слоя порошка (корунд F1200)

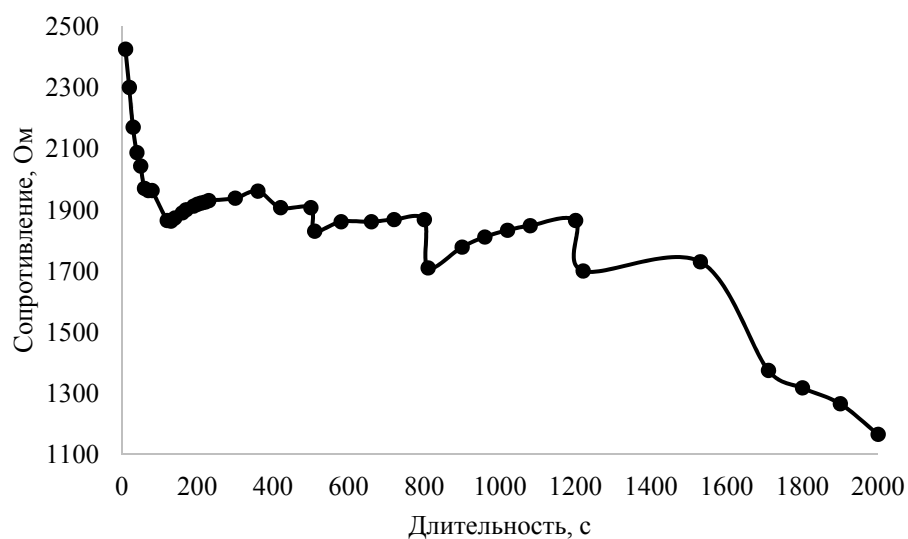


Рисунок 29 – Зависимость электрического сопротивления электропроводящей ячейки от времени (корунд F1200)

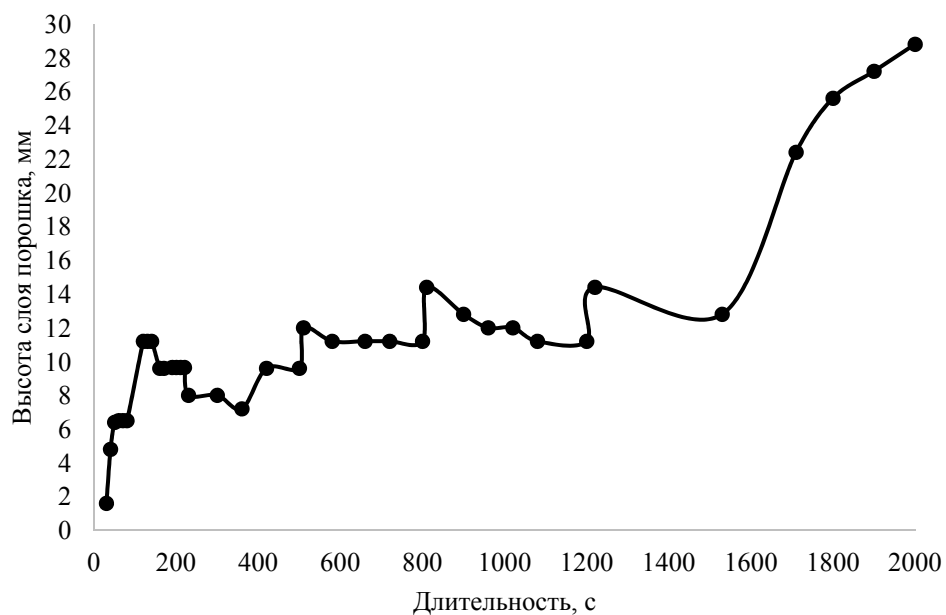


Рисунок 30 – Расчетная зависимость высоты пропитывания корунда F1200 с течением времени

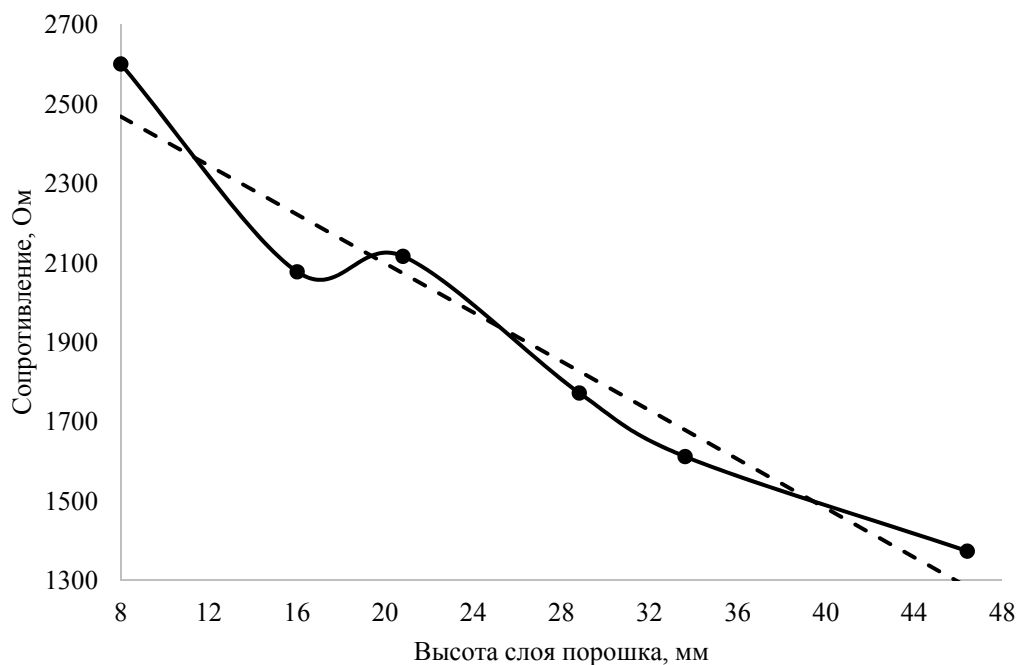


Рисунок 31 – Калибровочная зависимость электрического сопротивления пропитанного порошка от высоты слоя порошка КДСП (концентрат дистен-силлиманитовый порошкообразный)

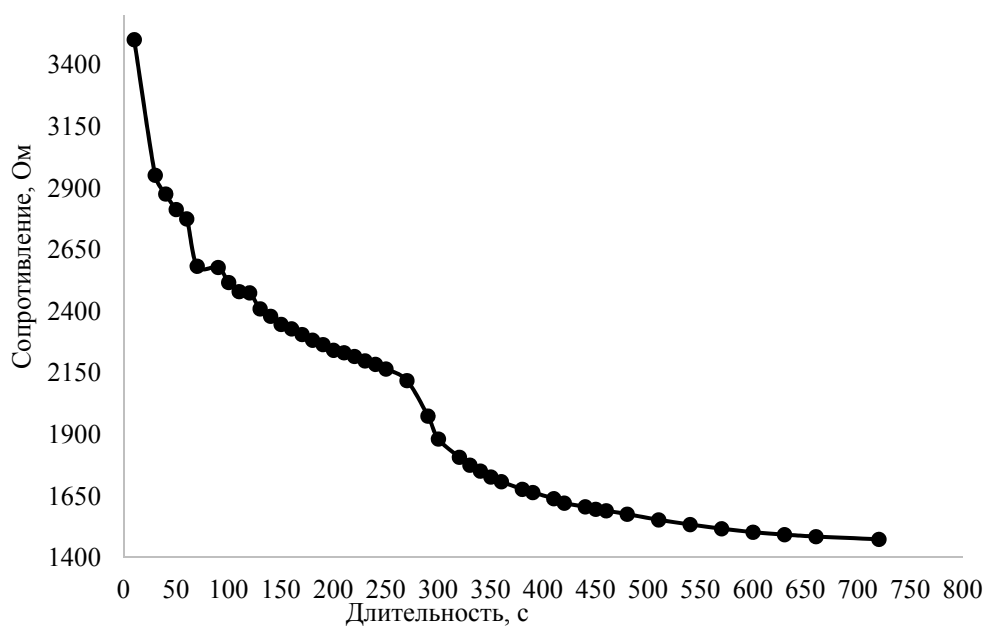


Рисунок 32 – Зависимость электрического сопротивления электропроводящей ячейки от времени порошка КДСП

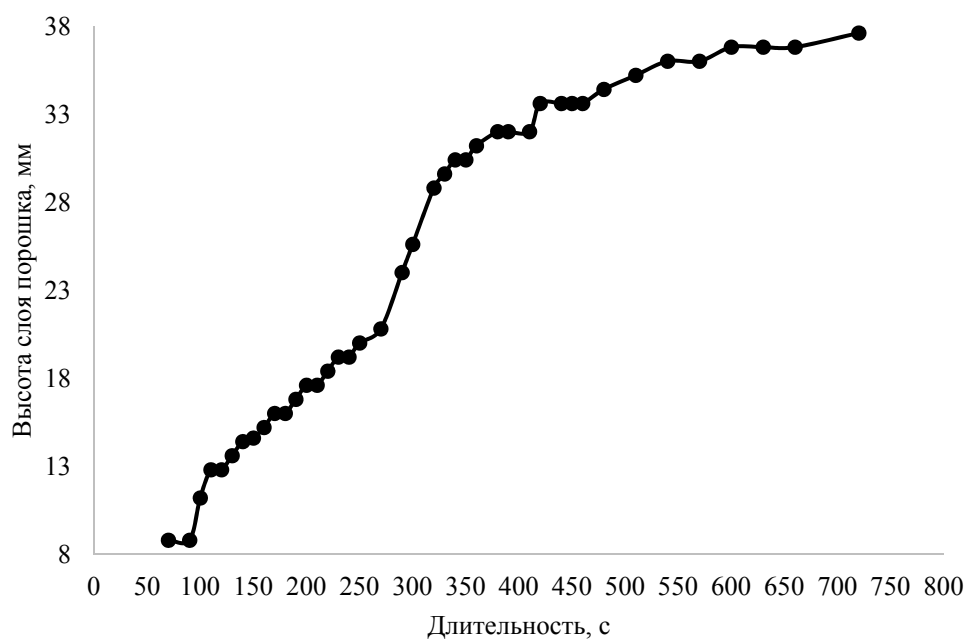


Рисунок 33 – Расчетная зависимость высоты пропитывания порошка КДСП с течением времени

По данным, представленным на Рисунках 16–33, вычислены скорости движения фронта жидкости в различных порошках оксидов металлов (Таблица 1).

Таблица 1 – Скорость движения фронта жидкости в различных порошках оксидов металлов

Материал	Скорость движения фронта жидкости, мм/с
Кварц (50/100 меш)	0,600
Корунд F54	0,004
Корунд F280	0,250
Корунд F1000	0,093
Корунд F1200	0,106
КДСП	0,060

Максимальная скорость движения фронта жидкости – 0,6 мм/с – наблюдается у более крупнозернистого кварца (50/100 меш), имеющего размеры 125–425 мкм. Следует отметить, что плотность упаковки и пористость порошка зависят как от формы и размеров частиц, так и от полидисперсного состава. Основное влияние на скорость движения фронта жидкости имеют капиллярные силы. В связи с этим все полученные данные относятся только к конкретным образцам.

3.2 Подбор составов связующих

На основе обзора и анализа научной и патентной литературы в качестве предполагаемых связующих для многостадийной технологии 3D-печати исследованы растворы органических соединений в воде и органических растворителях. Основными критериями подбора связующих на первом этапе являлись результаты достигнутой «сырой» и окончательной (после обжига) прочности стандартных тестовых образцов керамик, полученных на основе исследуемых связующих, экологические и токсикологические характеристики используемых веществ, технологичность и доступность материала, а также пористость и усадка полученных пробных образцов керамики. Еще одним критерием выбора является возможность дополнительной пропитки полученных «сырых» изделий вторичным водно-коллоидным связующим (алюмозолом или кремнезолом) с целью увеличения прочности изделий за счет обжига при температурах до 1200 °С.

При измерении прочности использовали методику, описанную в разделе 2.2.2. Данные по измерению прочности таблеток представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Результаты измерения прочности таблеток 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, поливинил-бути- раль, дибутил-фталат, касторовое масло, канифоль		16,7	18 ± 4	Хрупкое
		20	31 ± 5	Хрупкое
		6,67	8 ± 1	Хрупкое
Поливиниловый спирт		3	Нет прочности	Деформационное
Фталевый ангидрид		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

Из полученных результатов следует, что максимальная средняя нагрузка разрушения была достигнута при использовании в качестве связующего 20%-ного спиртового раствора фенолформальдегидной смолы (ФФС). Керамика с растворами ФФС показывает достаточную прочность, а также обладает более предпочтительным хрупким типом разрушения.

Высокая средняя нагрузка разрушения образца была достигнута при введении 60%-ного спиртового раствора канифоли и связующего сложного состава: 5%-ный спиртовой раствор ФФС с дополнительным введением уайт-спирита. Однако при использовании состава с канифолью получаемая керамика имеет деформационный тип разрушения, что нежелательно, поскольку у подобной керамики неизбежны сгибы и нарушения формы при переносе изделия из принтера в печь, а состав с уайт-спиритом чрезмерно усложнит технологию производства.

Таким образом, наилучшим вариантом связующего можно считать разбавленные растворы ФФС [77]. При использовании 20%-ного спиртового раствора

ФФС образуется слишком хрупкая керамика, поэтому эксперименты по вторичной пропитке были проведены с составами, содержащими 16,7 % ФФС.

3.3 Упрочнение таблеток из алюмоциркониевой керамики за счет введения вторичного связующего

Результаты исследования упрочнения керамических таблеток за счет введения вторичного связующего представлены в Таблице 3. Исследовали как составы вторичного связующего, так и условия пропитки и обжига.

Таблица 3 – Результаты измерений прочности 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 °С	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

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.

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 алюмозоля, 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 к этому не приводит.

3.4 Подбор ПАВ-смачивателя для увеличения глубины пропитки керамики вторичным связующим

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 [78]. Частицы оксидов металлов (порошки) в «сырой» керамике в значительной степени покрыты гидрофобной пленкой полимерного соединения, образовавшегося при полимеризации ФФС (связующего). 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 водного носителя (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. Методика исследования описана в разделе 2.2.3.

Результаты исследования влияния ПАВ-смачивателя на величину угла смачивания приведены в Таблице 4.

При использовании синтанолa получены минимальные значения угла смачивания: 35° при первом погружении стеклянной пластины и 29° при повторном –

что позволяет рекомендовать синтанол как наиболее эффективный смачиватель для ФФС. Стоит отметить, что при использовании ПАВ-смачивателей при повторном погружении угол смачивания снижается.

Таблица 4 – 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°
Синтанол	35°	29°

3.5 Исследование скорости сушки керамической массы

Одним из требований для связующих веществ, используемых в аддитивных технологиях, является максимальная скорость испарения, поскольку при послойном нанесении керамической массы на поверхность выращиваемой детали скорость высыхания поверхностного слоя влияет на производительность 3D-принтера. В связи с этим проведены исследования скорости сушки с поверхностного слоя керамической массы, а также исследования скорости объёмной сушки керамической массы.

Результаты исследования скорости сушки поверхностного слоя керамической массы по методике, описанной в разделе 2.2.4, представлены на Рисунке 34.

Из Рисунка 34 следует, что увеличение температуры от 30 до 50 °С значительно ускоряет процесс испарения, при этой температуре этиловый спирт из раствора с ФФС практически полностью испаряется за 1 мин.

Объёмную сушку проводили по методике, описанной в разделе 2.2.5. Результаты исследования скорости сушки смеси оксидов $Al_2O_3 + ZrO_2$, пропитанной спиртовым раствором ФФС, представлены в Таблице 5. Массовое соотношение смолы к этиловому спирту 1:5.

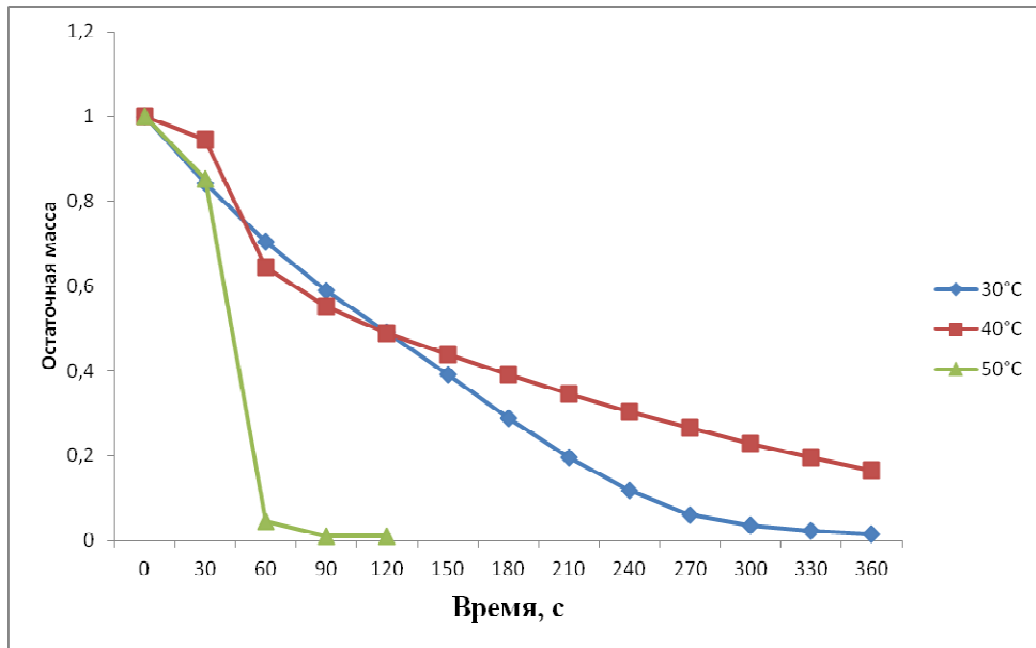


Рисунок 34 – Зависимость остаточной влаги (%) в поверхностном слое от длительности испарения

Таблица 5 – Скорость испарения этилового спирта из уплотненного порошка смеси оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Высота цилиндра, см	Скорость, %/мин
30	0,8	0,154
30	1,8	0,074
40	1,3	0,195
50	0,8	0,370
50	1,8	0,165

По полученным данным составлено регрессионное уравнение:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2, \quad (7)$$

где Y – скорость сушки, %/мин; x_1 – температура, $^\circ\text{C}$; x_2 – высота цилиндра, см.

Результаты вычислений коэффициентов регрессионного уравнения для скорости сушки керамики с ФФС представлены на Рисунке 35 в виде матричных уравнений. Регрессионный анализ уравнения представлен в Таблице 6. С помощью этого уравнения можно подобрать температуру для достижения необходимой скорости сушки.

$$X1 := \begin{pmatrix} 1 & 30 & 0.8 \\ 1 & 30 & 1.8 \\ 1 & 40 & 1.3 \\ 1 & 50 & 0.8 \\ 1 & 50 & 1.8 \end{pmatrix} \quad Y1 := \begin{pmatrix} 0.154 \\ 0.071 \\ 0.195 \\ 0.37 \\ 0.165 \end{pmatrix}$$

$$X1_{1,2} = 1.8$$

$$B1 := (X1^T \cdot X1)^{-1} \cdot X1^T \cdot Y1$$

$$B1 = \begin{pmatrix} 0.068 \\ 7.75 \times 10^{-3} \\ -0.144 \end{pmatrix}$$

$$Y2 := X1 \cdot B1$$

$$Y2 = \begin{pmatrix} 0.185 \\ 0.042 \\ 0.191 \\ 0.341 \\ 0.197 \end{pmatrix}$$

Рисунок 35 – Вычисления коэффициентов регрессионного уравнения для скорости сушки керамики $Al_2O_3+ZrO_2$ с ФФС в спирте

Таблица 6 – Регрессионный анализ уравнения

Параметр	Значение
Множественный R	0,958101
R -квадрат	0,917958
Нормированный R -квадрат	0,835917
Стандартная ошибка	0,044276
Наблюдения	5

Представленные в Таблице 6 значения множественного R и стандартной ошибки свидетельствуют о высокой степени совпадения расчётных значений с экспериментальными.

3.6 Исследование массопереноса дисперсной фазы при смачивании керамических порошков связующим «Лэйксил 30»

При использовании в качестве исходного материала для керамики из оксида алюминия, оксида кремния или их смесей часто используются водно-коллоидные связующие, содержащие мицеллы кремнезоля диаметром 7–20 нм [79; 80]. При применении таких связующих важным фактором является равномерность массопереноса коллоидных частиц по объёму формируемой керамической детали потоком водного носителя во время пропитки порошка.

Сначала провели теоретический расчёт диффузии частиц в поры керамики, основанный на том, что мицеллы кремнезоля могут перемещаться внутри пор керамики двумя способами: во-первых, за счет броуновского движения, во-вторых – за счет адвекции, связанной с макроскопическим движением носителя – водного потока. Величина характерного смещения частицы χ , м, за счет броуновского движения:

$$\chi = \sqrt{D \cdot \tau}, \quad (8)$$

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

Коэффициент диффузии определяется по уравнению:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (9)$$

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

Для коллоидных частиц радиусом 5 нм при температуре 293 К:

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

Таким образом, за период пропитки 20 мин 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.

Далее исследовали влияние концентрации вторичного связующего кремнезоля на прочность получаемой керамики по методике, описанной в разделе 2.2.6. Зависимость глубины пенетрации от содержания кремнезоля в пропитке представлена на Рисунке 36.

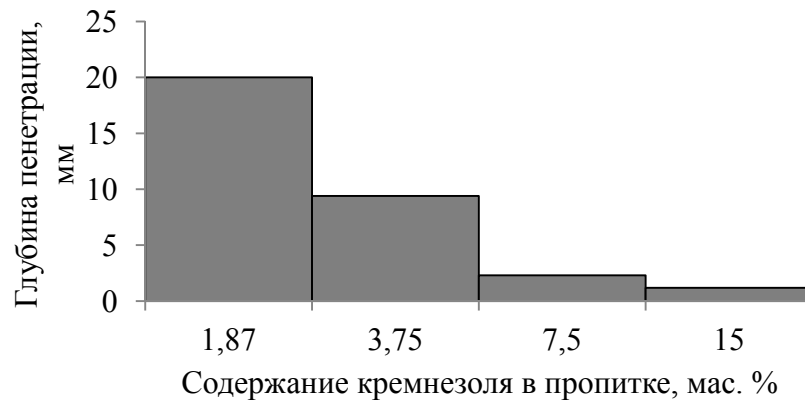


Рисунок 36 – Зависимость глубины пенетрации от содержания кремнезоля в пропитке

Следующим этапом являлось исследование массопереноса по методике, описанной в разделе 2.2.7. Распределение кремния по высоте стержней представлено на Рисунках 37 и 38.

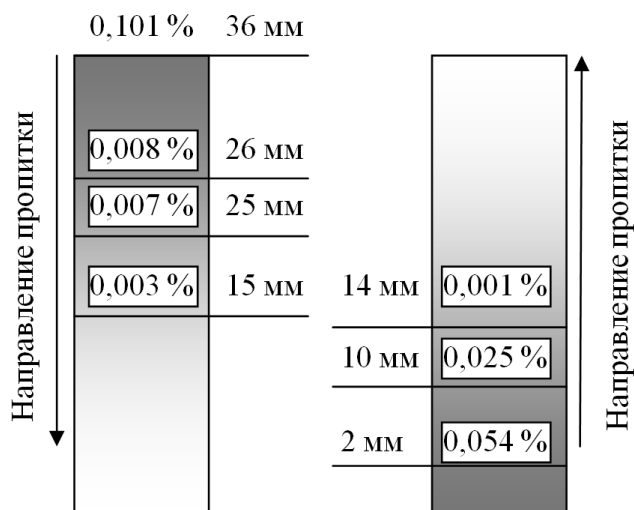


Рисунок 37 – Распределение кремния по высоте стержня из корунда F280 после пропитки связующим кремнезольем

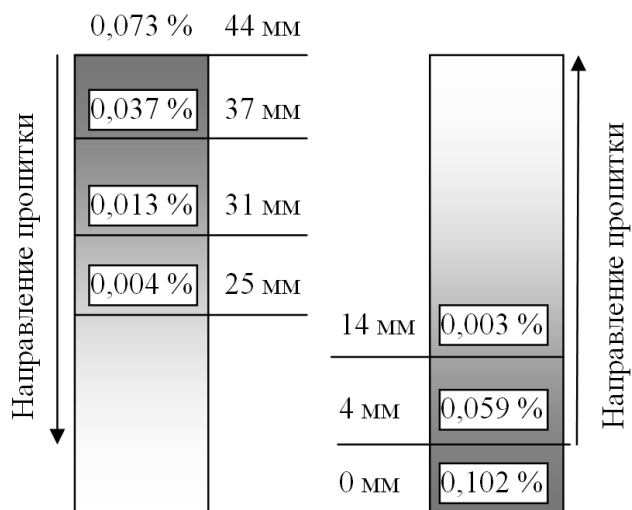


Рисунок 38 – Распределение кремния по высоте стержня из корунда F-1000 после пропитки связующим кремнезолом

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 кремнезоль, на что указывает более равномерное распределение кремния при движении фронта связующего сверху вниз. Полученные результаты подтверждают возможность реализации изготовления керамических деталей с градиентом прочности при использовании водно-коллоидных связующих [81].

Заключение к главе 3

Показано, что проникновение мицелл кремнезоль в поры керамики определяется в основном адвекцией (механическим движением) коллоидного раствора, при этом собственная диффузия мицелл за цикл пропитки керамического изделия весьма незначительна. Выявлена значительная неравномерность распределения кремния по высоте продвижения фронта дисперсной фазы связующего. Проведённые исследования демонстрируют, что при изготовлении керамических

изделий с использованием кремнезоля в качестве вторичного связующего прочность изделия может быть неодинаковой по объему. Из этого следует возможность создания как керамики с равномерной прочностью, так и керамики с градиентной прочностью.

Разработан состав быстроиспаряющегося первичного органического связующего на основе этилового спирта для изготовления керамических трехмерных изделий по аддитивной технологии, обеспечивающий возможность длительного хранения при одновременном сохранении прочностных свойств.

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДВУХСТАДИЙНОЙ ПРОПИТКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОНОЛИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

В этой главе описаны возможности применения двухстадийной технологии изготовления монолитных изделий из корундовой керамики. Первое направление работы – разработка способа создания легкоудаляемого керамического стержня. Поскольку существующие методы удаления керамического стержня из отливки обладают рядом недостатков, актуальной является задача создания керамического изделия из материала, обладающего регулируемыми свойствами – 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. Монолитными керамическими изделиями можно также считать керамические пеллиторы, используемые в конструкции газового термокаталитического датчика, поэтому вторым направлением работы стало улучшение эксплуатационных свойств этих пеллиторов. Задача исследования – получить достаточно прочную керамическую гранулу-оболочку, не повредив находящийся в ней чувствительный элемент. В исследовании использовали метод вторичной пропитки, описанный в предыдущей главе.

4.1 Способ управляемого вакуумирования

Задачей эксперимента является пропитка «сырой» (до обжига) керамики вторичным связующим на заданную глубину. При простом окунании модельного стержня в раствор связующего жидкость внедряется в поры керамики за счет капиллярных сил, но, если весь стержень целиком погрузить в связующее, то раствор не может продвинуться внутрь пористого образца из-за воздуха, заполняющего поры. В связи с этим способ управляемого заполнения заключается в том, что в сосуде со связующим, в котором находятся полностью погруженные керамические стержни, создается небольшой вакуум, в результате чего часть воздуха из объема керамики выходит наружу. После этого в колбе вновь создается исход-

ное атмосферное давление. Вследствие этого раствор связующего входит внутрь стержня, замещая удаленный воздух. Таким образом, регулируя величину вакуума, можно задавать различную глубину проникновения раствора.

Исследование проводили на образцах конической формы. Образцы изготавливали из корунда и связующего алюмозоля, сушили в течение суток при комнатной температуре, а далее дополнительно обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течении 1 ч для удаления влаги. После сушки образцы пропитывали в вакууме вторичным связующим, затем повторяли сушку и подвергались обжигу в печи при температуре 1000 °С в течении 1 ч [82].

Далее образцы исследовали на пенетрометре. Результаты измерений представлены в Таблице 7. Полные экспериментальные данные представлены в Приложении 2.

Таблица 7 – Глубина проникновения вторичного связующего в образцах после пропитки в вакууме

Номер образца	Состав связующего	Глубина вакуумирования, %	Среднее значение глубины проникновения в центре, мм ⁻¹	Среднее значение глубины проникновения у края, мм ⁻¹	Отношение глубины проникновения у края к центру
1	Кремнезоль	35	1,275	1,145	1,11
2		60	2,2	1,9	1,15
3		96	1,75	1,28	1,36
4	Кремнезоль + ПВС+вода	35	1,16	0,913	1,27
5		60	1,6	1,266	1,26
6		96	1,5	1,13	1,32
7	Кремнезоль + ПВС+вода	35	1,2	1,024	1,17
8		60	1,75	1,6	1,09
9		96	1,42	0,831	1,70
10	Раствор 100 мл воды + 1,8 клея + 10 мл кремнезоля	35	1,625	1,9	0,85
11		96	1,52	1,024	1,48
12	Раствор 10 мл р-р1 + 20 воды + 10 мл кремнезоля	35	2	1,48	1,35
13	Раствор 10 мл раствора 1 + 5 мл воды + 10 мл кремнезоль	96	1,2	2,29	0,52

Из анализа данных Таблицы 7 следует, что при высокой степени вакуума наблюдается расхождение глубины проникновения связующего раствора в поры керамической детали, однако этот результат незначительный. Дополнительным побочным положительным результатом является достижение практически равномерной прочности при низкой степени вакуума. Таким образом, вакуум не подходит для решения поставленной задачи.

4.2 Спекание внешнего слоя за счет окисления порошка алюминия, введенного во внешний слой

Способ представляет собой вариант метода пропитки под вакуумом, но в качестве связующего использовали взвесь алюминиевой пудры в чистой воде с концентрацией 5 мас. %. Исходный образец керамики, имеющий небольшую начальную прочность, подвергали частичному вакуумированию, после чего увеличивали внешнее давление до исходного атмосферного. Из-за увеличения внешнего давления частицы алюминиевой пудры проникают в керамику вместе с дисперсионной средой (водой). После чего производят сушку и разогрев образца до высокой температуры, гарантирующей горение алюминиевой пудры внутри керамики. Частицы алюминия окисляются и превращаются в оксид алюминия с увеличением объема, при этом они связывают окружающие частицы керамики, образуя очень прочную оболочку с практически закрытыми порами. При этом в глубине изделия, за пределами внешнего прочного слоя, остаётся легко удаляемая сердцевина.

Исследование керамических стержней, пропитанных взвесью алюминиевой пудры в чистой воде, проводили по методике, описанной в разделе 2.2.8. Фотографии образцов представлены на Рисунках 39–43.

Анализ Рисунков 39–43 позволяет сделать вывод, что алюминиевая пудра образовала очень тонкий слой на поверхности образца, практически не проникнув вглубь.

Далее были исследованы различные варианты пропитки алюминиевой пудрой. В Таблице 8 представлена зависимость прочности образца от глубины поверхности в поперечном сечении.

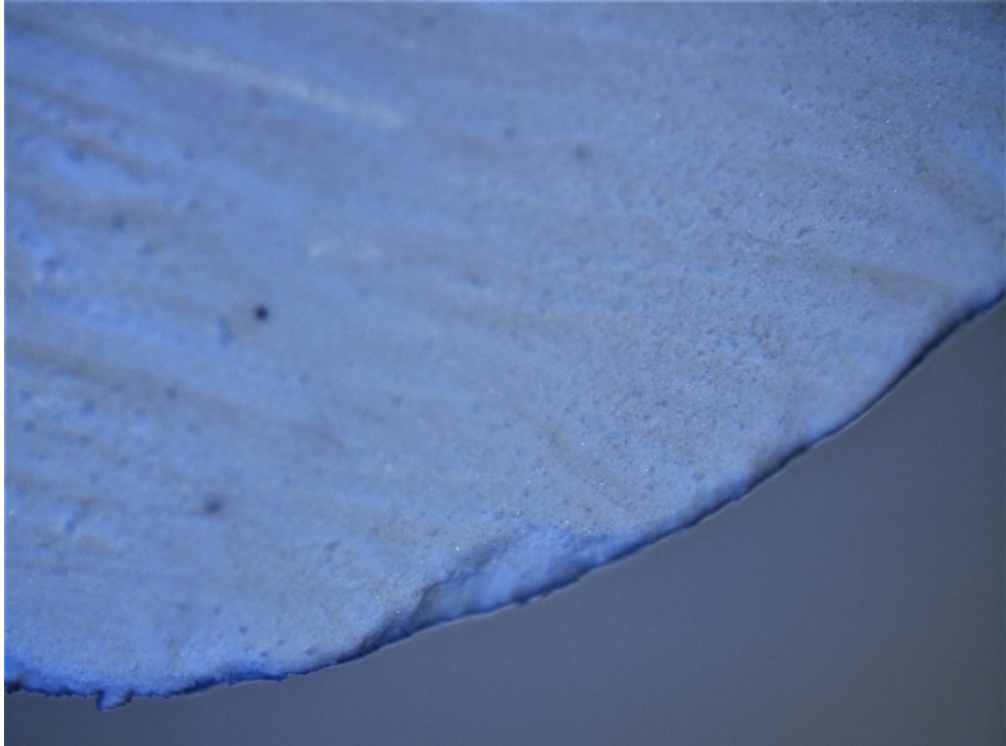


Рисунок 39 – Образец без пропитки

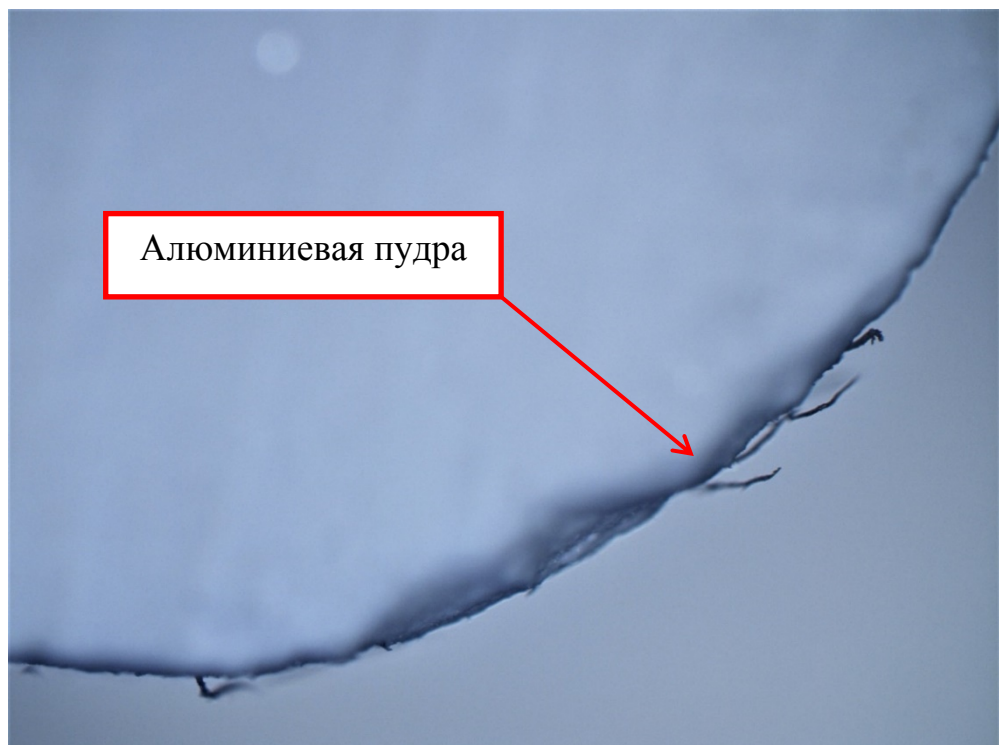


Рисунок 40 – Образец с пропиткой без обжига

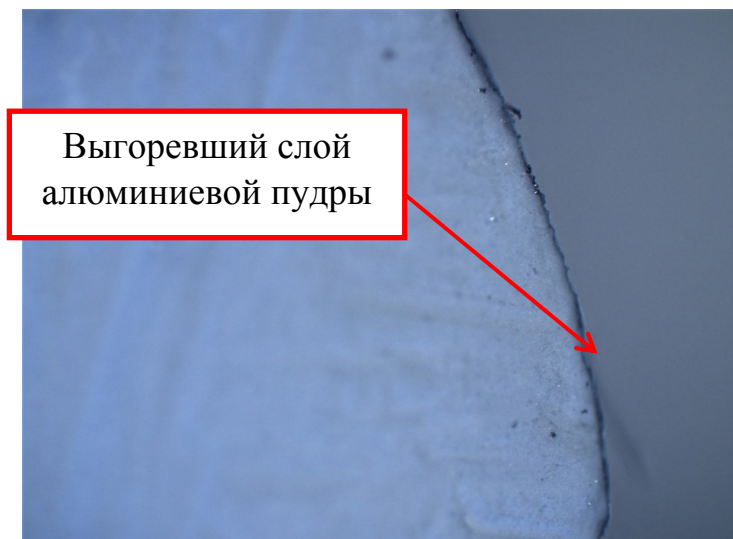


Рисунок 41 – Образец с пропиткой и обжигом



Рисунок 42 – Цилиндрическая поверхность образца с пропиткой без обжига



Рисунок 43 – Цилиндрическая поверхность образца с пропиткой и обжигом

Таблица 8 – Результаты измерений на пенетрометре

№ п/п	Пропитка	Глубина проникновения, мм ⁻¹		Среднее значение	
		Центр	Край	Центр	Край
1	Алюминиевая пудра	7; 1; 0,5; 0,1	0,5; 0,1; 0,1; 0,1	2,15	0,2
2	Алюминиевая пудра + кремнезоль	0,1; 0,1; 0,1; 1	0,1; 0,1; 0,1; 1	0,325	0,325
3	Алюминиевая пудра + алюмозоль	Усадочная раковина	1,5; 1; 1; 0,5	–	1
4	Алюминиевая пудра + вода	Усадочная раковина	1; 0,1; 0,1; 0,1	–	0,325

Из анализа данных Таблицы 8 следует, что как поверхность образцов, так и центр достаточно прочные, при этом при использовании алюмозоля или воды в центре образуются недопустимые усадочные раковины. Таким образом, пропитка керамического образца взвесью алюминиевой пудры не позволяет решить задачу регулирования свойств материала стержня.

4.3 Капиллярная пропитка вторичным связующим с разной вязкостью

Задачей эксперимента является регулирование градиента прочности путём управления адвекцией вторичного связующего в поры керамики за счет капиллярных сил при разной вязкости и времени пропитки.

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 она 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 пропитки. Существенное влияние при этом оказывает перепад гидростатических давлений по высоте стержня, являющийся движущей силой адвекции. При этом следует погружать стержень в раствор связующего не на полную глубину, для того чтобы воздух мог свободно выходить из объема детали. Вязкость регулировали за счет увеличения концентрации модифицированного крахмала во вторичном связующем. Тем самым заданная вязкость связующего определяет адвекцию раствора вглубь пор керамики, в ре-

зультате чего во внешний слой стержня вносится дополнительное количество связующего кремнезоля. После обжига данная зона детали дополнительно упрочняется, чем и достигается поставленная цель.

Поскольку ранее была выявлена значительная неравномерность распределения кремния по высоте продвижения фронта дисперсной фазы связующего, для детального изучения процесса пропитки керамики вторичным связующим был проведён полный факторный эксперимент, суть которого заключается в получении математической зависимости влияния основных факторов технологии на функцию отклика при проведении минимально возможного количества экспериментов [83]. В качестве функции отклика была выбрана зависимость концентрации кремния в образце от глубины проникновения связующего, а в качестве факторов, влияющих на функцию отклика, – вязкость связующего, время пропитки и глубина неполного погружения образца в ёмкость со связующим, определяющая перепад давления для адвекции. Для получения функции отклика в виде линейной зависимости в узком диапазоне изменения параметров необходимо провести эксперименты при двух значениях каждого параметра, таким образом, общее количество экспериментов равно 2^n , где n – количество факторов. Обычно проводится еще один эксперимент «в центре плана». Основным необходимым условием такого способа исследования является правильный выбор диапазона изменения каждого параметра, соответствующий разрешающей способности методики по целевой функции отклика – концентрации кремния в керамике.

Методика эксперимента подробно описана в работе [84]. Выбор квадратного сечения образцов позволил провести пропитку в одном измерении. При вторичной пропитке варьировали следующие параметры: вязкость связующего, время пропитки и глубина погружения образца в ёмкость со связующим, определяющая перепад давления для адвекции. Затем провели оценку глубины проникновения мицелл кремнезоля в поры керамики при количественном измерении содержания кремния на различной глубине керамического образца рентгенофлуоресцентным методом.

Для описания полученных зависимостей концентрации кремния в образце от глубины проникновения связующего были использованы уравнения вида

$$y = ae^{-bx},$$

где y – конц кремния, x – глубина проникновения, a и b – числовые коэффициенты. Для этих коэффициентов была составлена матрица (Таблицы 9, 10), в которой времени пропитки соответствует фактор X_1 , глубине погружения образца фактор X_2 , а вязкости связующего – фактор X_3 .

Таблица 9 – Матрица коэффициента a

№ п/п	Фактор			Кодированный фактор			Y_1	Y_2	Y_{cp}	S_j^2
	T, c	Глубина погружения, см	$C, \%$	X_1	X_2	X_3				
1	15	1	1,8	–1	–1	–1	8,94	5,64	7,29	166,46
2	120	1	1,8	+1	–1	–1	9,87	16,82	13,35	21,80
3	15	2	1,8	–1	+1	–1	1,22	8,27	4,74895	121,78
4	120	2	1,8	+1	+1	–1	1,46	6,24	3,8533	251,43
5	15	1	4,5	–1	–1	+1	2,48	1,61	2,0467	0,50
6	120	1	4,5	+1	–1	+1	9,06	1,29	5,17825	92,97
7	15	2	4,5	–1	+1	+1	1,69	15,21	8,4529	0,31
8	120	2	4,5	+1	+1	+1	10,56	1,55	6,05415	51,58

Таблица 10 – Матрица коэффициента b

№ п/п	Фактор			Кодированный фактор			Y_1	Y_2	Y_{cp}	S_j^2
	T, c	Глубина погружения, см	$C, \%$	X_1	X_2	X_3				
1	15	1	1,8	–1	–1	–1	–0,11	–0,03	–0,06	0,02
2	120	1	1,8	+1	–1	–1	–0,16	–0,16	–0,16	0,000002
3	15	2	1,8	–1	+1	–1	–0,17	–0,10	–0,13	0,003
4	120	2	1,8	+1	+1	–1	–0,10	–0,07	–0,09	0,00045
5	15	1	4,5	–1	–1	+1	–0,01	0,02	0,01	0,0004
6	120	1	4,5	+1	–1	+1	–0,14	–0,005	–0,07	0,015
7	15	2	4,5	–1	+1	+1	–0,05	–0,13	–0,091	0,003042
8	120	2	4,5	+1	+1	+1	–0,12	–0,01	–0,06	0,06

На Рисунке 44 представлена зависимость концентрации кремния в образце от глубины проникновения связующего. Следует отметить, что в процессе эксперимента проявились вторичные эффекты, не позволяющие использовать линейные уравнения для описания полученных зависимостей и составить единое урав-

нение зависимости концентрации кремнезоля от рассмотренных факторов, поэтому для описания было использовано эмпирическое полиномиальное уравнение.

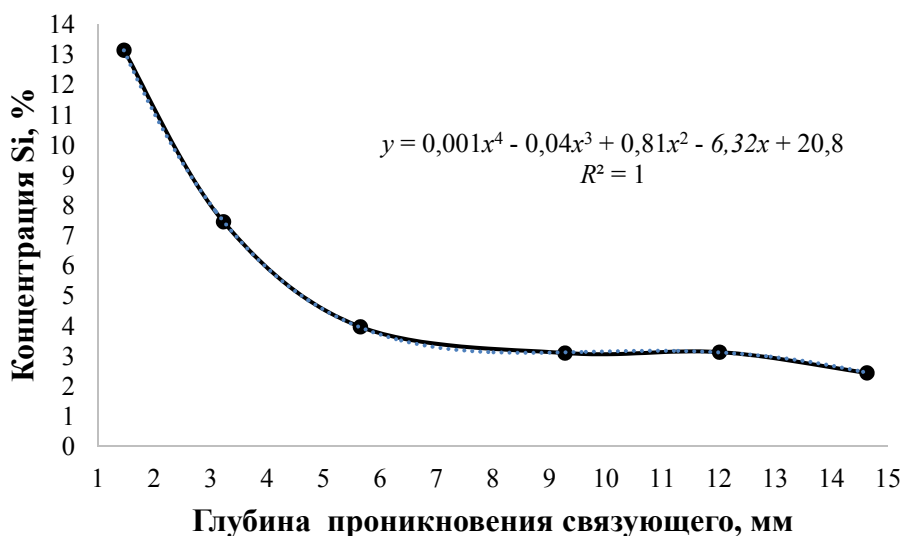


Рисунок 44 – Усредненная зависимость концентрации кремния в образце от глубины проникновения связующего

В представленной на Рисунке 44 зависимости отмечено снижение концентрации кремния в глубине образца, позволяющее создать разность прочности в керамическом стержне.

4.4 Моделирование технологии получения стержней

Капиллярная пропитка вторичным связующим с разной вязкостью продемонстрировала положительный результат, поэтому следующим этапом являлось моделирование технологии получения стержней в лабораторных условиях. В качестве связующего использовали водно-коллоидный раствор с содержанием 30 мас. % золя SiO_2 . В качестве керамического материала для моделирования технологии использовали оксид алюминия Al_2O_3 . Для регулировки вязкости связующего применяли композицию на основе модифицированного крахмала.

Для изготовления образцов смешивали оксид алюминия – 90 мас. %, и оксид кремния из состава коллоидного связующего – 10 мас. %. Полученные «сырые» образцы с малой прочностью сушили в течение суток при комнатной температуре, затем в течение часа при температуре 200 °С. Высушенные образцы по-

вторно пропитывали связующим следующего состава: кремнезоль «Лейксил-40» – 50 мас. %, структурообразователь (клей) – 1,75 мас. %, вода – остальное. После пропитки образцы снова сушили при тех же условиях, после чего проводили обжиг при температуре 1000 °С в течение 1 ч. Готовые образцы исследовали на пенетрометре ПНБ-03, результаты измерений прочности представлены в Таблице 11.

Таблица 11 – Результаты измерения глубины пенетрации стержней

Измеряемая поверхность	Глубина пенетрации, мм ⁻¹		Соотношение глубины пенетрации в центре и на половине радиуса стержня
	центр	$\frac{1}{2} R$	
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

Сочетание наименьшей концентрации первичного связующего и наибольшей вязкости вторичного связующего позволяет добиться максимальной разности прочности получаемого керамического стержня. Таким образом, использование дополнительной пропитки стержней связующим с повышенной вязкостью в сочетании с применением кремнезоля в качестве первичного связующего обеспечивают возможность изготовления легкоудаляемых керамических стержней с градиентом прочности. При этом важно отметить, что чрезмерно низкая прочность центра нежелательна, поскольку в этом случае стержень не выдержит давление металла при литье [68; 85].

4.4.1 Методика определения скорости растворения керамического стержня

Для проверки данных, полученных в разделе 4.4, провели опыт по растворению керамических стержней. Для исследования изготавливали образцы керамического стержня в форме цилиндра, такая форма выбрана для удобства механического испытания при измерении времени удаления сердцевины стержня, кроме того, такая форма позволяет показать разницу трудоемкости обработки между стержнем с градиентом и без такового. Для изготовления образцов смешивали оксид алюминия и кремнезоль, составы указаны в Таблице 12, при этом пер-

вый пример имитирует создание обычного стержня без градиента прочности. Полученные образцы сушили в течение суток при комнатной температуре, затем в течение часа при температуре 200 °С, затем провели вторичную пропитку связующим следующего состава: кремнезоль «Лейксил-40» – 50 мас. %, структурообразователь (клей) на основе модифицированного крахмала – 50 мас. %. После пропитки образцы снова сушили при тех же условиях, после чего проводили обжиг при температуре 1000 °С в течение 1 ч. У готовых образцов с помощью острого стержня вручную удаляли сердцевину, измеряя время полного удаления с образованием сквозного канала.

Таблица 12 – Результаты измерения времени удаления сердцевины стержней

Номер примера	Массовая доля оксида кремния в первичном связующем, %	Время удаления сердцевины, с
1 (равномерная прочность)	20	1380
2 (градиент)	6	73
3(градиент)	6,45	38
4 (градиент)	4	23
5 (градиент)	4,3	10

Следующим этапом являлось щелочное растворение с использованием 10%-ного раствора NaOH при комнатной температуре. Образцы устанавливали в резервуар с щелочным раствором на наклонную направляющую для возникновения эффекта конвекции, способствующей перемещению масс циркулирующего растворителя, вызванному разницей плотностей чистого растворителя и смеси его с продуктами взаимодействия щелочи с керамическим материалом.

Длительность обработки керамического материала до полного химического растворения образцов как с пропиткой, так и без пропитки составила 1 ч 38 мин.

Таким образом, предложенная технология изготовления керамических стержней не затрагивает химическое взаимодействие керамического материала стержня и растворителя, её преимущество заключается в значительном сокращении времени механической обработки перед химическим растворением, которое фактически будет еще более заметным при обработке стержней сложной формы, характерных для реального промышленного производства.

4.5 Литературный обзор по газовым датчикам

Керамические материалы используются во многих отраслях промышленности, в том числе для создания газовых датчиков, применяемых для оценки концентрации углеводородных газов ряда метана. Достаточно распространёнными являются термокаталитические газовые датчики, в которых протекает каталитическая реакция горения газа с последующим определением температуры каталитического микроэлемента. В таких датчиках для определения усредненной температуры чувствительного элемента используется терморезистор, роль которого часто исполняет спираль из инертного металла – платины, встроенная внутрь пористого керамического элемента, содержащего катализатор в коллоидном состоянии [86; 87]. Обычно применяется пара чувствительных элементов, причем один из них не содержит катализатора и является пассивным элементом сравнения разности сопротивлений встроенных резисторов в схеме моста Уитстона (Рисунок 45). Чувствительный элемент способен выдержать температуру не более 400 °С, по возможности температура должна быть как можно меньше. Основным преимуществом таких приборов является простота конструкции, малый размер (диаметр шариков пеллесторов примерно 1 мм), повышенный ресурс работы, достаточная точность и быстродействие [88; 89].

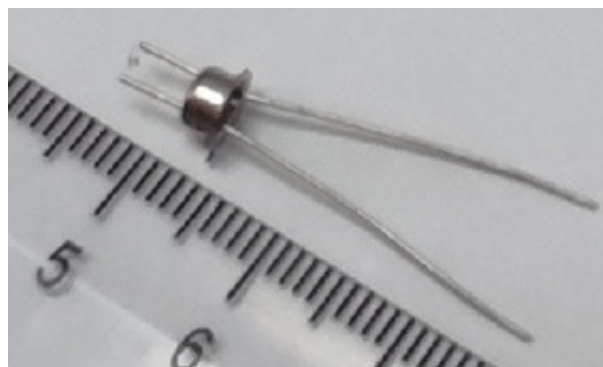
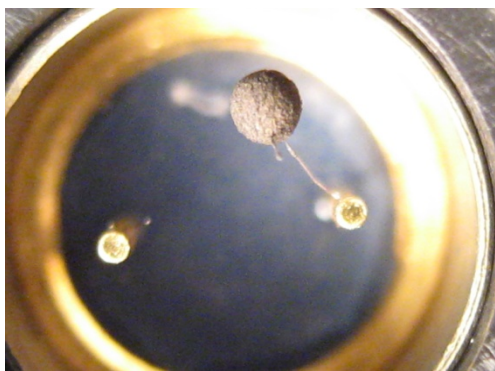


Рисунок 45 – Термокаталитический газовый датчик

На улучшение свойств термокаталитических датчиков направлено множество технических решений. В их основе чаще всего лежит регулировка сигнала различными методами. К примеру, в работах [90–92] это достигается внедрением в конструкцию дополнительных деталей. В патенте [93] предложено ограничивать поступление газа в реакционную камеру датчика, тем самым соз-

давая запас производительности чувствительного элемента. Этот запас используется при снижении чувствительности датчика и позволяет продлить срок его службы. Ещё один способ регулировки сигнала описан в патенте [94], авторы предлагают оценивать каждый цикл измерений и в случае превышения погрешности осуществлять автоматическую корректировку показаний в соответствии со специальной зависимостью.

Поскольку конструкция термокаталитического датчика предполагает повышение величины сигнала при увеличении температуры активного пеллистора в процессе каталитического горения, нами проведены исследования по определению эффективности повышения температуры активного пеллистора за счёт его покрытия слоем инертной теплоизоляции. Теплоизоляция положительно влияет на адиабатический процесс горения и способствует повышению амплитуды сигнала, при этом ухудшением диффузионного подвода газа в реакционную зону можно пренебречь.

4.6 Математическая модель процесса

Математическая модель процесса строится на основе известного уравнения материального баланса химического реактора, представляющего собой сферический объем радиуса R_0 , заполненный однородно пористым катализатором [95; 96]. Второе уравнение системы описывает связанное распределение температуры по радиусу зерна катализатора при стационарном режиме работы микрореактора:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial \rho} - \frac{\gamma \cdot \alpha \cdot R^2}{D_{\text{эф}} \cdot \chi_n} \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{акт}}}{RT}\right) \cdot C_0^n \cdot \Pi^n = 0, \\ \frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \cdot \frac{\partial T}{\partial \rho} - \Delta H_r \cdot \frac{\gamma \cdot \alpha \cdot R^2}{\lambda} \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{акт}}}{RT}\right) \cdot C_0^n \cdot \Pi^n = 0, \end{cases} \quad (10)$$

где Π – безразмерная концентрация вещества; ρ – безразмерный радиус; γ – плотность катализатора; α – удельная поверхность катализатора; R – радиус зерна катализатора; $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии; χ_n – пористость зерна катализатора; k_0 – константа скорости реакции; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации; C_0 – концентрация

определяемого компонента в потоке газа; T – температура, К; ΔH_r – энтальпия реакции; λ – коэффициент теплопроводности материала керамического пеллестора.

Решение системы дифференциальных уравнений (10) при заданных параметрах проводили методом Рунге – Кутты с использованием стандартной функции `rkfixed` в программе Mathcad. При составлении модели использованы данные работ [97; 98]. Численный расчет выполняли при делении интервала интегрирования по безразмерному радиусу ρ на 100 частей, при этом индекс 0 соответствовал центру зерна катализатора.

Матрица исходных граничных условий представляет собой набор четырех величин, включающих значения первых производных концентрации и температуры на внешней границе зерна для нетеплоизолированного датчика ($H11$, $H13$) и то же для теплоизолированного датчика ($H21$, $H23$); а также значения концентрации и температуры на внешней границе зерна, соответственно: ($H12$, $H14$) и ($H22$, $H24$).

Прямой расчет влияния толщины теплоизоляции по модели (10) невозможен, в связи с чем применен обратный расчет по специальной процедуре, заключающийся в подборе концентрации в матрице граничных условий, при которых соблюдается баланс потоков вещества и теплоты. На первом этапе задаются температура и концентрация в центре активного датчика, например, $T = 550$ К и безразмерная концентрация $\Pi = 0,1$. В результате расчета на границе зерна определяются: первая производная температуры $H13_{99}$ и концентрации $H11_{99}$, концентрация $H12_{99}$. Поскольку сравнительный расчет необходимо провести для того же самого датчика при условии нанесения слоя теплоизоляции, расчетные параметры уравнения (10) должны оставаться неизменными.

Исходя из того, что теплоизоляция приведет к повышению температуры в центре, можно утверждать, что это вызовет более интенсивное протекание реакции окисления и снижение концентрации горючего компонента не только в центре зерна и на его поверхности, но и на его границе. Варьирование этих параметров связано с изменением тепловых и материальных потоков через границу зерна катализатора, которые, очевидно, пропорциональны первым производным по радиусу на его границе. В частности, изменение теплового потока через границу в

окружающую среду должно быть точно равно таковому материального потока окисляющегося компонента вглубь зерна, а также и изменению внешне диффузионного потока этого компонента из окружающей среды к поверхности датчика. В связи с этим значения выражений (11)–(13) должны быть строго равны друг другу при достижении стационарного режима работы активного датчика:

$$\text{отношение массовых потоков: } \frac{H21_{99}}{H11_{99}}; \quad (11)$$

$$\text{отношение тепловых потоков: } \frac{H23_{99}}{H13_{99}}; \quad (12)$$

$$\text{отношение внешнедиффузионных потоков: } \frac{1 - H22_{99}}{1 - H12_{99}}. \quad (13)$$

Отношения конвекционных тепловых потоков от шарика в окружающую среду не рассматриваются, поскольку они являются линейно-зависимыми от вышеуказанных соотношений (11)–(13). Равенство выражений (11)–(13) достигается путем подбора точного значения граничного условия по концентрации вещества в центре зерна для теплоизолированного датчика $H21_0$.

На Рисунке 46 приведено сравнение расчетных распределений температур по радиусу датчика с теплоизоляцией и без нее.

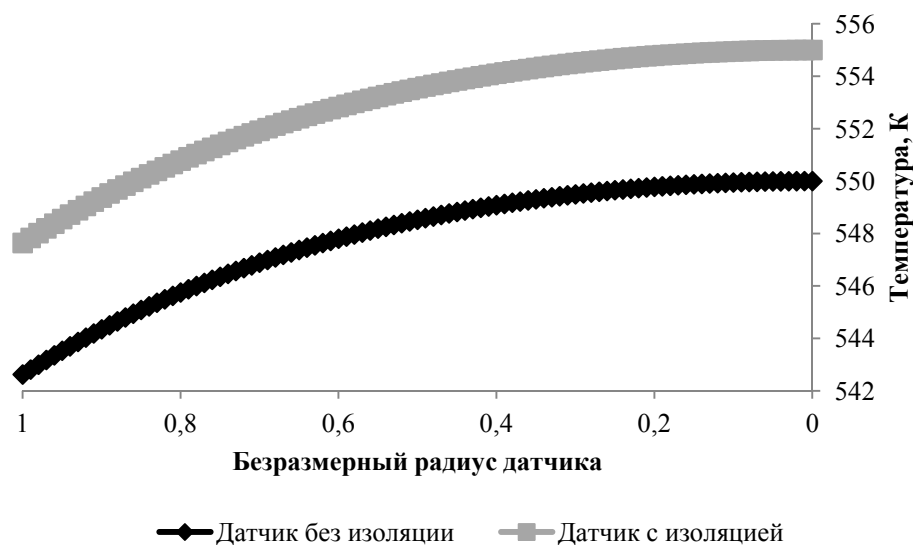


Рисунок 46 – Изменение распределения температуры по безразмерному радиусу датчика при наложении слоя теплоизоляции 46 мкм (теоретический расчет)

Следует заметить, что соотношения (11)–(13) следует вычислять до трех значащих цифр после запятой, поскольку при вычислении толщины теплоизоляции по уравнению (14) один знак будет потерян при извлечении квадратного корня, поэтому для толщины теплоизоляции δ достоверными останутся только две значащие цифры. В связи с геометрическими особенностями почти параллельных кривых зависимостей температур или концентраций от безразмерного радиуса (см. Рисунок 46), требуемая точность вычислений достигается при значении $H21_0$, имеющем не менее шести знаков после запятой.

Толщина теплоизоляции δ может быть вычислена по выражению (14) при условии использования для теплоизоляции керамического материала, соответствующего по теплофизическим и транспортным свойствам материалу, используемому для изготовления шарика пеллистора:

$$\delta = R_0 \cdot \left(\sqrt{\frac{H23_{99}}{H13_{99}} - 1} \right). \quad (14)$$

На Рисунке 47 приведен расчет прироста температуры активного датчика в зависимости от толщины слоя теплоизоляции, при этом ось ординат представлена в виде разности температур датчика с теплоизоляцией и без нее.

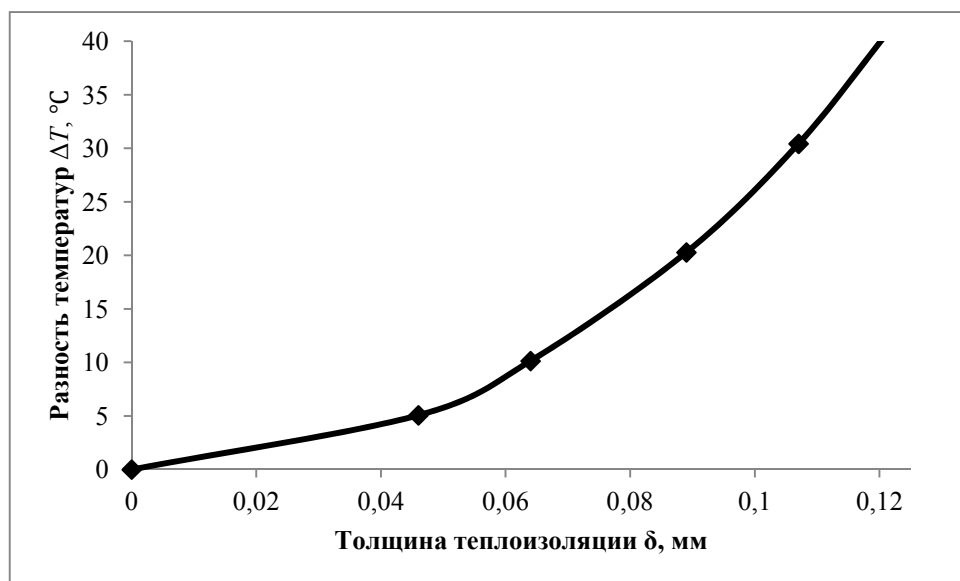


Рисунок 47 – Теоретическая зависимость дополнительного повышения средней температуры активного датчика (ΔT , °C) от толщины слоя теплоизоляции (δ , мм)

Таким образом, математическая модель процесса позволяет оценить зависимость средней температуры активного датчика от толщины теплоизоляции [99]. На основании расчетных зависимостей, представленных на Рисунках 46 и 47, и на основании уравнений Ома и Кирхгофа вычислена теоретическая зависимость прироста сигнала стандартного моста Уитстона при токе питания 250 мА, начальных сопротивлениях активного и пассивного датчиков 8 Ом, балансных сопротивлениях 100 Ом, в зависимости от толщины теплоизоляции (Рисунок 48).

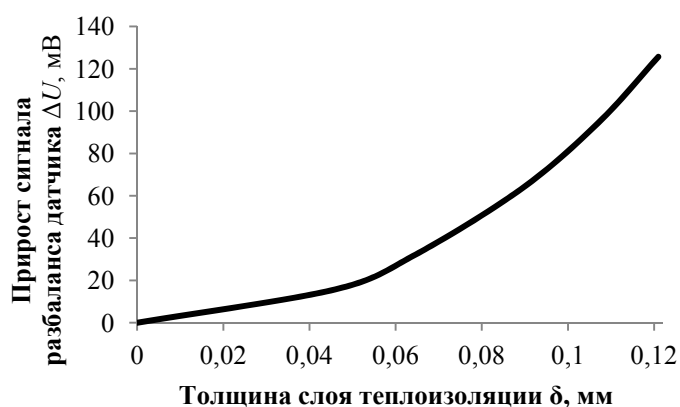


Рисунок 48 – Расчетная зависимость величины прироста сигнала разбаланса датчика (ΔU , мВ) от толщины наложенного слоя инертной теплоизоляции (δ , мм)

Следует отметить, что чувствительность реального нетеплоизолированного датчика, определяемая по разбалансу напряжения на измерительном мосту Уитстона при 100 мА, лежит примерно в этих же пределах, в связи с чем можно утверждать, что наложение теплоизоляции позволяет практически вдвое увеличить чувствительность устройства.

4.7 Экспериментальные результаты работы датчиков

В эксперименте использованы пеллисторы из керамического порошка и кремнезольного связующего. Экспериментальные вольт-амперные характеристики пеллисторов с теплоизоляцией и без неё приведены на Рисунке 49. Для датчика без теплоизоляции амплитуда полезного сигнала проходит через максимум, что связано с одновременным влиянием на него температуры микрореактора, внешнего конвективного теплообмена и изменения собственного сопротивления платиновой спирали пеллистора и не превышает 10 мВ.

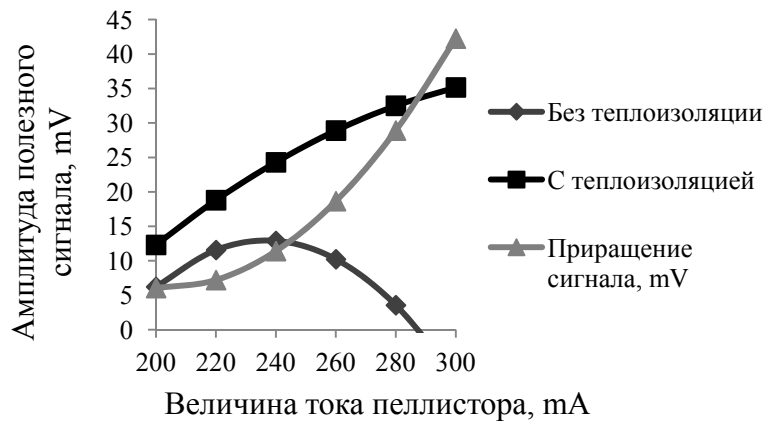


Рисунок 49 – Влияние теплоизоляции активного датчика на величину полезного сигнала при появлении горючего газа (метана)

После прохождения максимума разбаланс измерительного моста Уитстона уменьшается за счет разогрева током, а не из-за химической реакции, в связи с достижением предельной скорости подвода вещества. Это приводит к уменьшению амплитуды полезного сигнала. При нанесении на этот же датчик дополнительной теплоизоляции увеличение амплитуды сигнала до 35 мВ достигается при меньшей скорости подвода горючего компонента из-за более резкого изменения температуры. Однако характер вольт-амперной характеристики (ВАХ) и для этого случая указывает на то, что она также стремится к экстремуму, но при больших значениях тока. Для наглядности разница сигналов показана отдельной кривой приращения.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о положительном влиянии дополнительной теплоизоляции на чувствительность системы в определенной области ВАХ. Расхождение экспериментальной ВАХ и расчётной ВАХ, представленной на Рисунке 49, объясняется трудностью определения реальной температуры активного датчика, а также толщины нанесенного слоя теплоизоляции из-за одинакового состава керамического шарика и теплоизоляции. Таким образом, оценить степень количественного совпадения расчетных и экспериментальных результатов в настоящее время не представляется возможным, однако положительный эффект теплоизоляции несомненен.

Заключение к главе 4

Из трёх представленных методик создания керамического стержня с различной прочностью на разных участках успешной является только методика с использованием связующего с повышенной вязкостью. Данная методика позволяет создать существенную разность прочности. Дополнительным положительным результатом является возможность создания керамики с равномерной прочностью методом управляемого вакуумирования.

Разработана методика определения механической прочности керамики, позволяющая измерить глубину проникновения калиброванной иглы под воздействием определённого усилия внутрь керамического изделия в отдельных точках.

Разработана математическая модель термokatалитического датчика со слоем теплоизоляции, положительно влияющим на адиабатический процесс горения газа. Экспериментальные данные подтверждают положительный эффект теплоизоляции.

ГЛАВА 5. ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИИ СНИЖЕНИЯ ТОЛЩИНЫ α -СЛОЯ ПРИ ЛИТЬЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ.

Ранее были рассмотрены различные гипотезы образования α -слоя на поверхности титановых отливок. По одному из предположений, 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 расплава внутри пор керамики [100]. По нашему мнению, эта версия наиболее состоятельная, поэтому остановимся на ней подробнее.

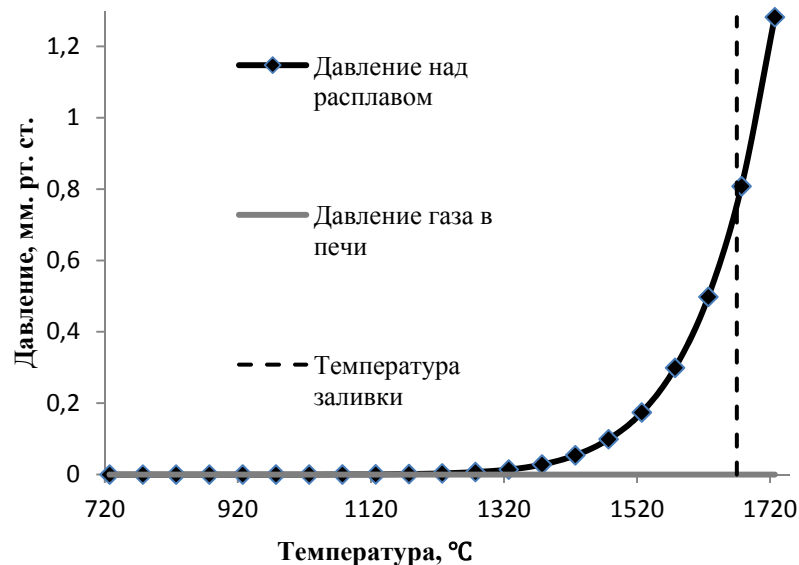


Рисунок 50 – Давление паров над расплавом ВТ5Л

На Рисунке 50 приведена расчетная зависимость давления паров от температуры для сплава ВТ5Л. При этом практически достигаемое давление в вакуумной центробежной печи показано горизонтальной сплошной линией. Из рисунка следует, что при температурах выше 1250 °C давление паров расплава значительно превосходит давление в печи, при этом заливка согласно диаграмме Al-Ti (Рисунок 51) проводится при температурах выше 1670 °C (см. Рисунок 50, вертикальная линия). 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 [101]:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}, \quad (15)$$

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

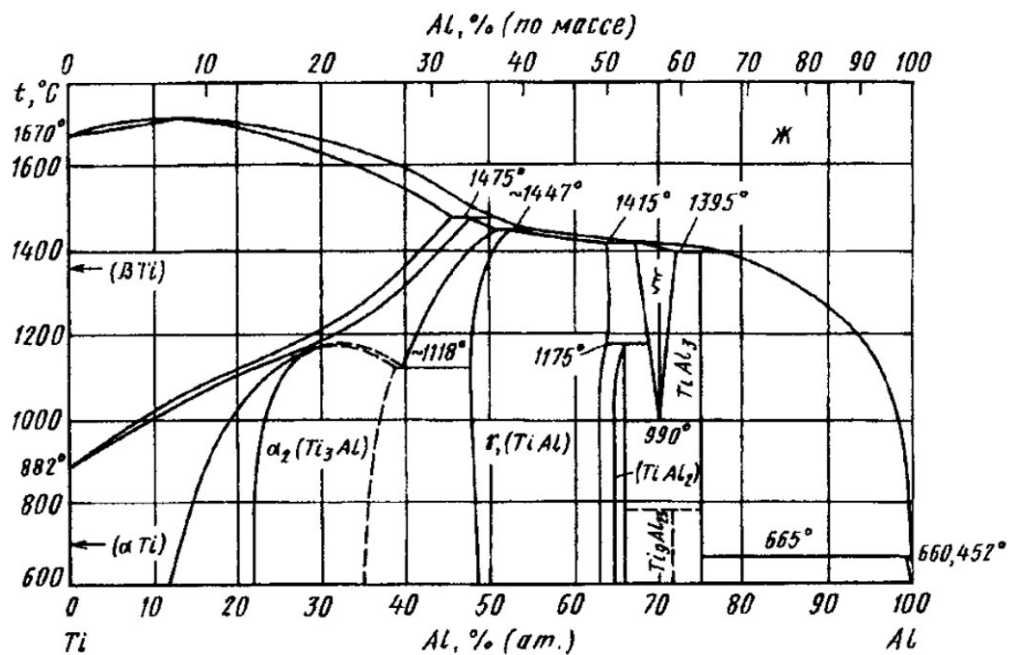
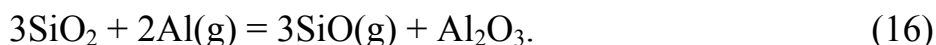


Рисунок 51 – Диаграмма состояния системы «алюминий – титан»

Этот эффект приводит к значительным диффузионным или даже паровым потокам в поверхностном слое отливки, нарушающих его структуру, что и приводит при быстром застывании расплава (закалке) к фиксации этой нарушенной структуры в виде так называемого α -слоя.

На основе вышесказанного ранее были проведены исследования, в ходе которых на КО наносили пироуглеродное покрытие, представляющее собой водную суспензию дисперсного пироуглерода [102]. Покрытие наносили на лицевой слой формы путем пропитки на стадии охлаждения прокаленной формы с последующим удалением избытка суспензии, а далее осуществляли прокалку формы с нанесенным пироуглеродным покрытием при температуре не более 350 $^\circ\text{C}$. Поло-

жительные результаты исследования зафиксированы в патенте [41]. Отмечено, что 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 алюмозоль. 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», поскольку в лабораторных условиях исследовать покрытие КО с использованием алюмозоля не представляется возможным. Для исследования провели пропитку готовой к заливке расплава прокаленной керамической формы (Рисунок 52) алюмозолем с размером частиц 140 нм (Приложение 3) при избыточном давлении 1 атм, что позволило максимально герметизировать поры на поверхности формы. Для пропитки керамической формы, изготовленной на основе отечественного связующего «Армосил» использовали алюмозоль производства фирмы «Компас», г. Казань, сравнительная керамическая форма, которую не пропитывали алюмозолем, была изготовлена на основе зарубежного связующего «Сиалит-20С», изготовленного в России. После заполнения пор керамической оболочки избыточный алюмозоль слили. После просушки на воздухе керамическую форму для удаления остаточной влаги обожгли при температуре 600 °С и провели заливку титанового сплава ВТ5Л на промышленной центробежной установке (см. Рисунок 52). Глубину α -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 на основе связующего «Армосил». Результаты исследования величины α -слоя представлены на Рисунке 53.



Рисунок 52 – Керамическая форма после заливки сплава BT5Л на центробежной установке

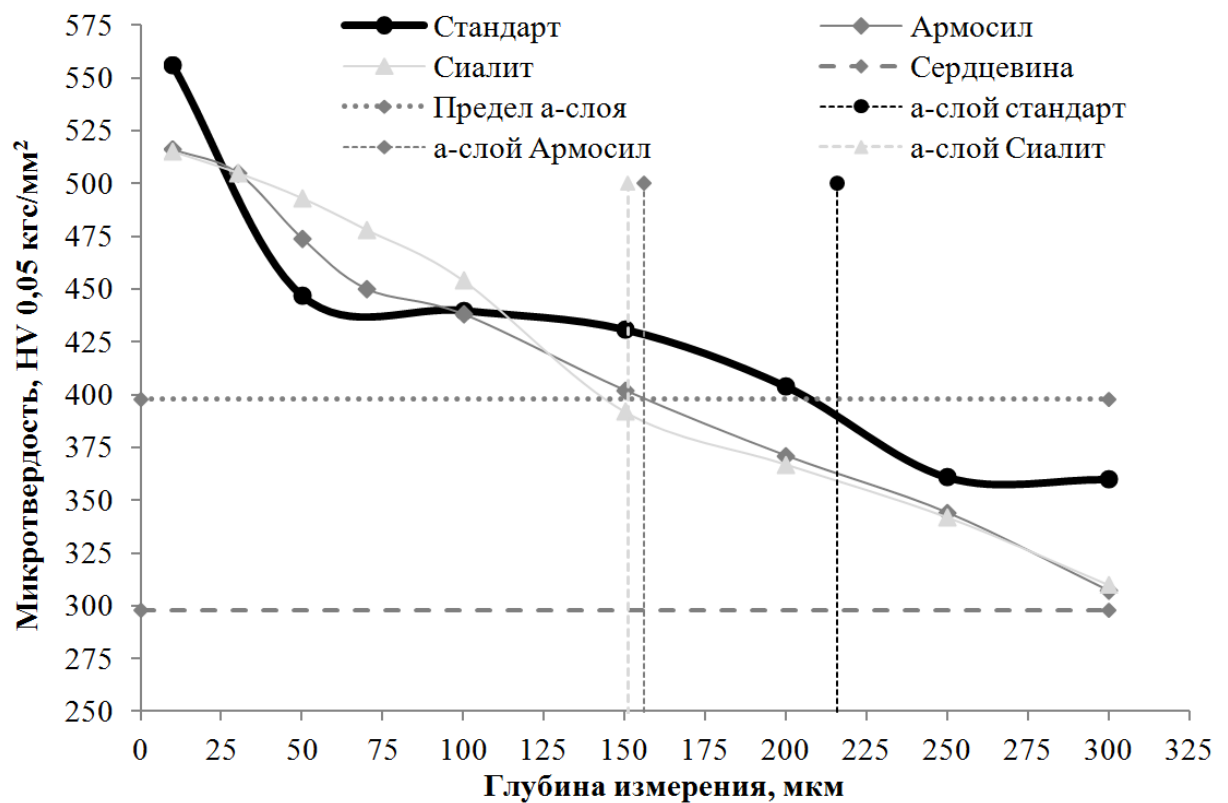


Рисунок 53 – Зависимость микротвёрдости образцов от глубины измерения

Согласно нормативным документам, допускается наличие поверхностного α -слоя с твердостью HV, превышающей твёрдость сердцевины не более чем на 100 кгс/мм^2 . Значения микротвёрдости сердцевины образцов показаны на Рисунке 53

горизонтальной пунктирной линией, границы микротвёрдости 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 + связующего «Армосил» и 151 мкм при применении связующего «Сиалит-20С», при этом у стандартного образца величина α -слоя составляет 216 мкм. Таким образом предложенный способ показывает практически такой же результат, что и связующее «Сиалит-20С», и позволяет добиться снижения величины α -слоя до 29 % по сравнению с серийным технологическим процессом [103].

Также было проведено испытание с использованием алюмозоля с размером частиц 160 нм (Приложение 4). 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 до 61 %.

Более подробное описание технологии пропитки керамической оболочки алюмозолом:

1. Пропитке коллоидным раствором алюмозоля должны подвергаться полностью готовые к заливке металлом и обожженные при высокой температуре ($\approx 1200^\circ\text{C}$) керамические оболочки.

2. Для пропитки следует использовать свежий или восстановленный алюмозоль при концентрации 8–10 мас. %. Плотность исходного алюмозоля определяется ареометрически.

3. Пропитка проводится под избыточным давлением воздуха из пневмосети предприятия. При этом необходимо использовать систему подачи воздуха, состоящую из резиновой пробки с трубкой, вставляемой в горловину КО, и системы крепления пробки. Полная герметичность системы в области горловины не обязательна.

4. Коллоидный раствор следует заливать в горловину формы, находящейся в вертикальном положении, до перекрытия с некоторым запасом самого верхнего бокового ответвления. При этом раствор необходимо заливать в 2–3 этапа, после некоторой выдержки для заполнения возможных газовых «мешков» формы.

5. Под КО при заполнении должна находиться емкость для приема просочившейся воды. Она же будет служить емкостью хранения вторичного раствора.

6. После заполнения формы в горловину вводится и закрепляется пробка, после чего подается воздух под необходимым давлением в течение 1–5 мин. Индикатором окончания процесса является прекращение или снижение интенсивности протечки воды через стенки керамической формы.

7. После этого оставшийся алюмозоль необходимо вылить в приемную емкость воды, где все сборы должны отстояться для вторичного использования алюмозоля. Необходимо отделить верхний слой алюмозоля сифоном и добиться исходной плотности.

8. Внутреннюю полость пропитанной КО необходимо ополоснуть водой (однократно) и просушить на воздухе 1–2 суток или при температуре до 80 °С несколько часов.

9. После первичной сушки форму необходимо прокалить при температуре ≈ 600 °С, после чего она может считаться подготовленной к заливке титанового сплава.

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 т 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. 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 т раствора со связующим «Армосил» в год, таким образом, при переходе на связующее «Армосил» на его покупку потребуется затратить 296 800 рублей.

Блок-схема производства керамических изделий по методу двухстадийного изготовления представлена на Рисунке 54.

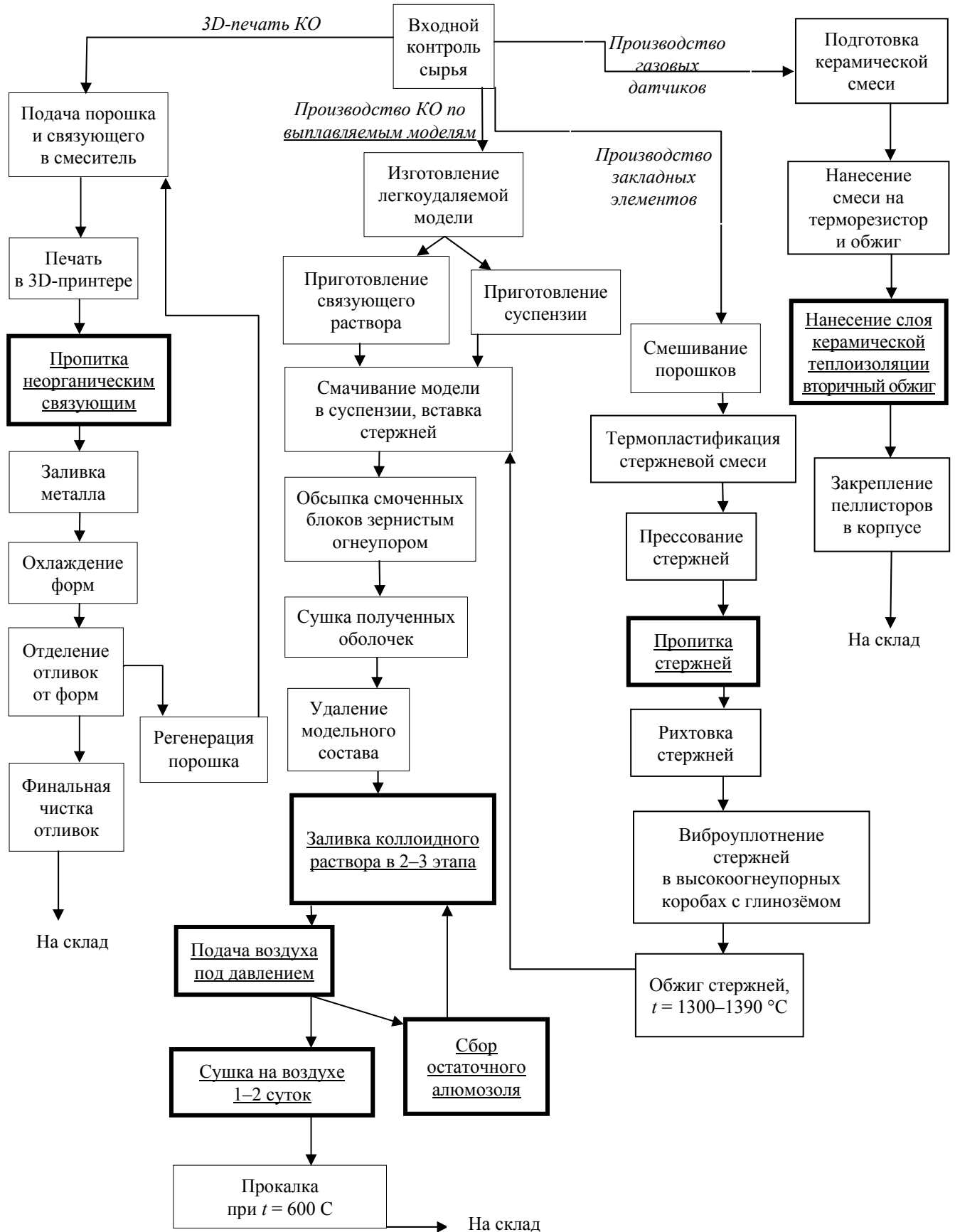


Рисунок 54 – Блок-схема производства керамических изделий

Краткие итоги применения метода двухстадийной пропитки корундовой керамики представлены в Таблице 13.

Таблица 13 – Преимущества применения способа двухстадийной пропитки корундовой керамики

Решаемая задача	Модельный состав первичного керамического изделия-сырца, мас. %	Состав и условия вторичной пропитки	Режим сушки и обжига	Регулируемый параметр керамики
Решаемая задача	Модельный состав первичного керамического изделия-сырца, мас. %	Состав и условия вторичной пропитки	Режим сушки и обжига	Регулируемый параметр керамики
Аддитивное изготовление керамических литейных форм с достаточной прочностью	Al_2O_3 – 31,71 ZrO_2 – 38,29 Фенолформальдегидная смола с добавками – 5,01 Этиловый спирт – 24,99	Кремнезоль (30 % SiO_2) – 100 Пропитка в вакууме, глубина вакуумирования 96 %	Сушка в течение 24 ч при температуре 25 °С, затем в течение 1 ч при температуре 180 °С. После вторичной пропитки сушка при тех же условиях, затем обжиг при температуре 1100 °С в течение 1 ч	Механическая прочность – за счёт подбора составов первичного и вторичного связующих, а также смачивателя
Изготовление керамических стержней с градиентом прочности	Al_2O_3 – 90 SiO_2 – 10	Кремнезоль (40 % SiO_2) – 50 Структурообразователь (клей) – 1,75 вода – 48,25	Сушка в течение 24 ч при температуре 25 °С, затем в течение 1 ч при температуре 200 °С. После вторичной пропитки сушка при тех же условиях, затем обжиг при температуре 1000 °С в течение 1 ч	Механическая прочность – за счет регулирования адвекции вторичного связующего в поры керамики путем повышения вязкости связующего
Снижение глубины α -слоя при литье титановых сплавов	Al_2O_3 – 83 SiO_2 – 17	Алюмозоль (7–8 % Al_2O_3) – 100 Пропитка под избыточным давлением 1 атм.	Сушка одного слоя керамической оболочки в течение 8–24 ч при температуре 34–36 °С (в среднем)	Газопроницаемость – за счёт закрытия пор керамической оболочки

Заключение к главе 5

Предложенный метод уменьшения α -слоя показал положительный результат, снижение величины α -слоя составило от 29 до 61 %. Важно отметить, что при серийном производстве предложенный метод требует дополнительной стадии технологического цикла, но при этом позволяет добиться уменьшения времени травления α -слоя, а также полностью заменить «Сиалит», обладающий очень малым временем живучести – 7–10 дней, на более устойчивый «Армосил», имеющий срок живучести один год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны основы технологии двухстадийной пропитки корундовой керамики связующими растворами, заключающейся 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 (поливинилбутираль, дибутилфталат, 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».

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

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

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АБСК – алкилбензолсульфокислота

АТ – аддитивные технологии

БЭТ – метод Брунауэра – Эммета – Теллера

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ГТД – газотурбинный двигатель

КДСП – концентрат дистен-силлиманитовый порошкообразный

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

КЛТР – коэффициент линейного температурного расширения

КО – керамическая оболочка

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПЭВМ – персональная электронно-вычислительная машина

ФФС – фенолформальдегидная смола

ЭТС – этилсиликат

SLS – Selective Laser Sintering

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные методы получения оксидных нанопорошков и наноструктурированной керамики / М. В. Калинина, Н. Ю. Федоренко, Т. Л. Симоненко, О. А. Шилова; под ред. О.А. Шилова. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 72 с. – Текст : непосредственный.
2. Твёрдость и трещиностойкость наноструктурных керамик: учебное пособие / О. Л. Хасанов, В. К. Струц, Э. С. Двилис, З. Г. Бикбаева. – Томск : ТПУ, 2014. – 151 с. – Текст : непосредственный.
3. Литье по выплавляемым моделям отливок авиационно-космического назначения : учеб. пособие / Л. Г. Максютин, А. В. Шилов, В. Л. Звездин, А. С. Коряковцев. – Пермь : Перм. гос. техн. ун-т., 2005. – 140 с. – Текст : непосредственный.
4. Мамыкин, П. С. Технология огнеупоров / П. С. Мамыкин, К. К. Стрелов. – Москва : Изд-во «Металлургия», 1970. – 488 с. – Текст : непосредственный.
5. Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной, И. А. Булавин. – Москва : Стройиздат, 1972. – 552 с. – Текст : непосредственный.
6. ГОСТ 2211-2020. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения истинной плотности. – Москва : Стандартинформ, 2020. – 16 с. – Текст : непосредственный.
7. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 10 с. – Текст : непосредственный.
8. ГОСТ Р 57708-2017. Композиты полимерные. Метод определения линейного теплового расширения при помощи дилатометра с толкателем. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 16 с. – Текст : непосредственный.
9. ГОСТ 4069-2020. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения огнеупорности. – Москва : Стандартинформ, 2020. – 18 с. – Текст : непосредственный.
10. Репях, С. И. Технологические основы литья по выплавляемым моделям / С. И. Репях. – Днепропетровск : Лира, 2006. – 1056 с. – Текст : непосредственный.

11. ГОСТ 27180-2019. Плитки керамические. Методы испытаний. – Москва : Стандартиформ, 2019. – 62 с. – Текст : непосредственный.

12. Шишковский, И. В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения / И. В. Шишковский. – Санкт-Петербург : Изд-во Питер, 2015. – 348 с. – Текст : непосредственный.

13. Кулик, В. И. Аддитивные технологии в производстве изделий авиационной и ракетно-космической техники : учебное пособие / В. И. Кулик, А. С. Нилов. – Санкт-Петербург : БГТУ «Военмех им. Д.Ф. Устинова», 2018. – 160 с. – Текст : непосредственный.

14. Горунов, А. И. Аддитивные технологии и материалы: учебное пособие / А. И. Горунов. – Казань : КНИТУ-КАИ, 2019. – 56 с. – Текст : непосредственный.

15. Связующие для аддитивных технологий / В. З. Пойлов, М. В. Черепанова, К. Е. Калугина, В. В. Пунькаев. – Текст : непосредственный // Химия. Экология. Урбанистика : материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Пермь, 2020. – Т. 4. – С. 136–139.

16. Романов, М. К. Анализ технологической и экономической целесообразности применения аддитивных технологий при изготовлении керамических деталей / М. К. Романов, Л. И. Журавлева. – Текст : непосредственный // Стекло и керамика. – 2019. – № 9. – С. 9–16.

17. Пат. 2600647 Российская Федерация, С2 МПК В22F 3/22. Способ получения трехмерных керамических изделий / Архипов В. А., Промахов В. В., Жуков И. А., Жуков А. С., Ворожцов С. А., Ворожцов А. Б. ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ИНТЕХ-М». – № 2015102650/05 ; заявл. 27.01.2015 ; опубл. 27.10.2016, Бюл. № 30. – Текст : непосредственный.

18. Пат. 2671337 Российская Федерация, С1 МПК В29С 64/112, В29С 64/209, В29С 64/40 В33У 30/00, В33У 40/00 В33У 10/00. Способ и устройство для аддитивного механического наращивания трубчатых структур / Кеннет Тайлер ; заявитель и патентообладатель СиСиЗДи ЭлЭлСи. – № 2018106913 ; заявл. 19.07.2016 ; опубл. 30.10.2018, Бюл. № 31. – Текст : непосредственный.

19. Пат. 2668107 Российская Федерация, С2 МПК В22F 3/105, В33У 10/00. Способ изготовления изделий из порошковых керамических материалов / Рабин-

ский Л. Н., Рипецкий А. В., Ситников С. А. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)». – № 2017139342 ; заявл. 14.11.2017 ; опубл. 26.09.2018, Бюл. № 27. – Текст : непосредственный.

20. Pat. CN107140985A, IPC B33Y 70/00, C04B 35/565, C04B 35/626, C04B 35/634, C04B 35/638, C04B 35/64, C04B 35/78. Material additive manufacturing-based high-performance ceramic material preparation method / Jiao Zhiwei, Ma Haopeng, Li Fei, Ding Yumei, Yang Weimin ; applicants Beijing university of chemical technology. – № CN201710403201A ; application 01.06.2017 ; publication 08.09.2017. – Текст : непосредственный.

21. Pat. EP3321002A1, IPC B22F 1/103, B22F 3/00, B22F 3/10, B29C 67/00. Feedstock for an additive manufacturing method, additive manufacturing method using the same, and article obtained therefrom / Eva Dinh, Magalie Darnis, Sofia Nilsson, Anders Flodin ; applicants Hoeganaes AB. – № EP16198874A ; application 15.11.2016 ; publication 16.05.2018. – Текст : непосредственный.

22. Pat. JP5900706B2, IPC B28B 1/30, B28B 11/04, H01B 1/22, C04B 35/63, C08F 16/38, C08F 8/28. セラミック成形用又は導電ペースト用のバインダー及びそれらの用途 / 楠藤 健; 浅沼 芳聡; 徳地 一記; 島住 夕陽 ; applicants 株式会社クラレ. – № JP2015529355A ; application 16.02.2015 ; publication 06.06.2016. – Текст : непосредственный.

23. Pat. US20160339518A1, IPC B22F 3/105, B29C 67/00, B22F 1/16, B23K 10/02, B23K 15/00, B23K 26/00, B23K 26/342, B23K 35/02, B23K 35/36, B23K 9/04, B23K 9/23, B33Y 10/00, B33Y 70/00, B33Y 80/00. Additive manufacturing of metal matrix composite feedstock / Nardi Aaron T., Dardas Zissis, Beals James T., Schmidt Wayne R. ; applicants United technologies corp. – № US201515112042A ; application 23.01.2015 ; publication 24.11.2016. – Текст : непосредственный.

24. Pat. US20180148379A1, IPC B29C 64/129, B29C 71/0, B33Y 70/00, C04B 35/56, C04B 35/622, C04B 35/628, C04B 35/634, C04B 35/64, C04B 35/80. Formulations and methods for 3d printing of ceramic matrix composites / Schaedler Tobias A.,

Eckel Zak C., Biesboer Scott, Cante Kenneth ; applicants HRL Laboratories, LLC. – № US201715822197A ; application 26.11.2017 ; publication 31.05.2018. – Текст : непосредственный.

25. Pat. US10023500B2, IPC B28B 1/00, B28B 11/24, B33Y 10/00, B33Y 70/00, C04B 35/10, C04B 35/622, C04B 35/632, C04B 35/638, C08F 2/46, C08G 61/04. Light-curable ceramic slurries with hybrid binders / O'brien Michael Joseph, Hoel Cathleen Ann ; applicants General Electric Company. – № US201615251991A ; application 30.08.2016 ; publication 17.07.2018. – Текст : непосредственный.

26. Pat. US2014296372A1, IPC B22C1/16. Binder composition for making self-hardening foundry molds, and method of producing foundry mold using the same / Iwamoto Ryoji, Yoshida Akira ; applicants Iwamoto Ryoji, Yoshida Akira, Kao corporation. – № US201214342183A ; application 31.08.2012 ; publication 02.10.2014. – Текст : непосредственный.

27. Pat. WO2017197361A1, IPC B05D 3/02, B22F 1/052, B22F 1/0545, B22F 1/107, B22F 3/105. Sinterable metal paste for use in additive manufacturing / Connor Stephen T, Groves James Randy, Sorom Theodore ; applicants Nanocore technologies. – № US2017032551W ; application 12.05.2017 ; publication 16.11.2017. – Текст : непосредственный.

28. Pat. US5738817A, IPC B22F 1/10, B29C 41/36, B29C 67/00. Solid freeform fabrication methods / Stephen C. Danforth, Mukesh Agarwala, Amit Bandyopadhyay, Noshir Langrana, Vikram R. Jamalabad, Ahmad Safari, Remco van Weeren ; applicants Rutgers, the state university. – № US59827696A ; application 08.02.1996 ; publication 14.04.1998. – Текст : непосредственный.

29. Pat. US5900207A, IPC B22 F1/10, B29C 41/36, B29C 67/00 Solid freeform fabrication methods / Stephen C. Danforth, Mukesh Agarwala, Amit Bandyopadhyay, Noshir Langrana, Vikram R. Jamalabad, Ahmad Safari, Remco van Weeren, William R. Priedeman Jr. ; applicants Rutgers, the state university old queens; Stratasys, inc. – № US85896597A ; application 20.05.1997 ; publication 04.05.1999. – Текст : непосредственный.

30. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение / А. А. Абрамзон. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия : Ленингр. отд-ние, 1981. – 304 с. – Текст : непосредственный.

31. Порозова, С. Е. Поверхностно-активные вещества в золь-гель технологии: учебное пособие / С. Е. Порозова. – Пермь : ПНИПУ, 2014. – 134 с. – Текст : непосредственный.

32. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ : монография / А. И. Русанов, А. К. Щёкин. – 3-е изд., стереотип. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 612 с. – Текст : непосредственный.

33. Каблов, Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия) / Е. Н. Каблов. – Москва : МИСИС, 2001. – 632 с. – Текст : непосредственный.

34. Leyens, C. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications / C. Leyens, M. Peters. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2003. – 514 p. – Текст : непосредственный.

35. Kobrin, P. A. Casting of Titanium alloys / P. A. Kobrin. – Текст : непосредственный // Materials behavior branch Metals and ceramics division. Laboratory of Air Force Materiel. Final report for June 1995 to February 1996 . – 1996. – 101 p.

36. Interfacial reactions between Ti-1100 alloys and ceramic mould during investment casting / Zhao Er-Tuan, Kong Fan-tao, Chen Yu-yong, Li Bao-hui. – Текст : непосредственный // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – Vol. 21. – P. 348–352.

37. Frueh, C. The effect of silica-containing binders on the titanium/face coat reaction / C. Frueh. – 1995. – Текст : электронный. – URL: <http://hdl.handle.net/10150/291718/> (дата обращения: 05.02.2025).

38. Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V alloys / R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M-L Antti. – Текст : непосредственный // 7th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research : Materials Science and Engineering. – Luleå, 2013. – P. 1–8.

39. Заявка 2018147775 Российская Федерация, А МПК В22С 9/04. Способ изготовления литейных форм для литья титановых и химически активных сплавов по

выплавляемым моделям / Саулин Д. В., Пойлов В. З., Углев Н. П., Компанец Т. Н., Липин В. В., Каримов Р. А., Селиванов А. М. ; заявитель и патентообладатель ПАО «Протон-Пермские Моторы». – № 2018147775 ; заявл. 29.12.2018 ; опубл. 29.06.2020, Бюл. № 19. – Текст : непосредственный.

40. Si-Young, Sung. Formation of Alpha Case Mechanism on Titanium Investment Cast Parts / Si-Young Sung, Beom-Suck Han, Young-Jig Kim // Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications. – 2012. – P. 29–42. – Текст : непосредственный.

41. Пат. 2697204 Российская Федерация, C1 МПК B22C 3/00, B22C 9/04. Способ нанесения пироуглеродного покрытия на литейные керамические формы / Углев Н. П., Пойлов В. З., Саулин Д. В., Компанец Т. Н., Каримов Р. А., Семуков А. С. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». – № 2018145673 ; заявл. 21.12.2018 ; опубл. 13.08.2019, Бюл. № 23. – Текст : непосредственный.

42. Sefer, B. Oxidation and Alpha–Case Phenomena in Titanium Alloys Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo and Ti–6Al–4V used in Aerospace Industry / B. Sefer. – Luleå : Luleå University of Technology, 2014. – 14 p. – Текст : непосредственный.

43. Myoung-Gyun, Kim. Effect of Mold Material and Binder on Metal-Mold Interfacial Reaction for Investment Casting of Titanium Alloys / Myoung-Gyun Kim, Shae.K.Kim, Young-Jig Kim. – Текст : непосредственный // The Japan Institute of Metals. Material Transactions. – 2002. – Vol. 43, №. 4. – P. 745–750.

44. Evaluation of the reactivity of titanium with mould materials during casting / R. L. Saha, T. K. Nandy, R. D. K. Misra, K. T. Jacob. – Текст : непосредственный // Bull. Mater. Sci. – 1989. – Vol. 12, № 5. – P. 481–493.

45. Titanium Alpha Case Prevention / Justin Chretien, Matthew King; William Proia; Stacy Rudolf. – Worcester Polytechnic Institute. – 2010. – Текст : электронный. – URL: https://digital.wpi.edu/concern/student_works/4j03d1148?locale=en (дата обращения: 15.02.2025).

46. Bauristhene, A. M. Alpha case formation mechanism in Ti-6Al-4V alloy investment castings using YFSZ shell moulds / A. M. Bauristhene, K. Mutombo,

W. E. Stumpf. – Текст : непосредственный // J. of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2013. – Vol. 113. – P. 357–361.

47. Mutombo, K. Characterization of alpha-case layer on Ti6Al4V Investment Casting / K. Mutombo, N. E. Mazibuko, P. Rossow. – Текст : непосредственный // ITA Conference. – 2011. – P. 1–25.

48. Branscomb, T. Shell Materials and Casting Method for Casting Titanium with Minimum Alpha Case / T. Branscomb. – Текст : непосредственный // ITA Conference. – 2015. – P. 1–10.

49. Абрамзон, И. Д. Керамика для авиационных изделий / И. Д. Абрамзон. – Москва : Оборонгиз, 1963. – 240 с. – Текст : непосредственный.

50. Исследование составов керамических стержней на основе плавленного кварца и технологии их изготовления / Л. И. Рассохина, О. Н. Битюцкая, М. В. Гамазина, А. С. Кочетков. – Текст : непосредственный // Труды ВИАМ. – 2021. – № 1(95). – С. 34–42.

51. Каблов, Е. Н. Высокоогнеупорные керамические формы и стержни для литья охлаждаемых лопаток газотурбинных двигателей / Е. Н. Каблов, Ю. И. Фоломейкин, И. М. Демонис. – Текст : непосредственный // Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее : сб. трудов международной научно-практической конференции. – Санкт-Петербург, 2003. – Т. II. – С. 49–56.

52. Ланда, М. И. Влияние зернового состава порошковой композиции на свойства пористой корундовой керамики повышенной прочности / М. И. Ланда, Н. Н. Копытов. – Текст : непосредственный // Огнеупоры. – 1984. – № 4. – С. 21–25.

53. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и др.]. – Москва : Metallurgy, 1977. – 304 с. – Текст : непосредственный.

54. Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. – Москва : Metallurgy, 1982. – 208 с. – Текст : непосредственный.

55. Фоломейкин, Ю. И. Формирование структуры пористого высокоогнеупорного керамического материала зернистого строения / Ю. И. Фоломейкин. – Текст : непосредственный // Стекло и керамика. – 2015. – № 8. – С. 30–35.

56. Пат. 2691435 Российская Федерация, С1 МПК В22С 1/12, В22С 9/10. Смесь для изготовления литейных керамических стержней полых лопаток из жаропрочных сплавов литьем по выплавляемым моделям / Ганеев А.А., Деменок О. Б., Кулаков Б. А., Павлинич С. П., Деменок А. О., Гайнцева Е. С. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет». – № 2018127147 ; заявл. 23.07.18 ; опубл. 13.06.19, Бюл. № 17. – Текст : непосредственный.

57. Пат. 2273543 Российская Федерация, С1 МПК В22С 1/00. Смесь для изготовления литейных керамических стержней / Боровинская И. П., Горшков В. А., Деев В. В., Елисеев Ю. С., Смирнов К. Л., Мержанов А. Г., Оспенникова О. Г., Поклад В. А., Юхвид В. И. ; заявитель и патентообладатель Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Федеральное государственное унитарное предприятие «Московское машиностроительное производственное предприятие "Салют"». – № 2004126276/02 ; заявл. 01.09.04 ; опубл. 10.04.06, Бюл. № 10. – Текст : непосредственный.

58. Лощинин, Ю. В. Исследование влияния технологических факторов на теплопроводность материалов керамических форм для литья / Ю. В. Лощинин, С. Ю. Шорстов, И. Г. Кузьмина. – Текст : непосредственный // Авиационные материалы и технологии. – 2019. – № 2. – С. 89–94.

59. Каблов, Е. Н. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД / Е. Н. Каблов, О. Г. Оспенникова, И. Л. Светлов. – Текст : непосредственный // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – № 2. – С. 3–14.

60. Расчетно-экспериментальные исследования теплофизических свойств / А. В. Зуев, Ю. В. Лощинин, Д. Я. Баринов, П. С. Мараховский. – Текст : непосредственный // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – № 5. – С. 575–595.

61. Теплофизические свойства материалов керамики форм и стержней для литья лопаток ГТД из жаропрочных сплавов / Ю. В. Лощинин, Ю. И. Фоломейкин, Т. П. Рыкова, П. С. Мараховский, С. И. Пахомкин. – Текст : непосредственный // Материаловедение. – 2014. – № 3. – С. 47–52.

62. Оптимизация технологии изготовления керамических стержней для улучшения качества литых лопаток газотурбинных двигателей / О. Г. Оспенникова, Л. И. Рассохина, О. Н. Битюцкая, М. В. Гамазина. – Текст : непосредственный // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2017. – № 3-4. – С. 31–35.

63. Отработка технологии получения отливок лопаток ГТД методом направленной кристаллизации из сплавов на основе Nb-Si композита / О. Г. Оспенникова, Л. И. Рассохина, О. Н. Битюцкая, М. В. Гамазина. – Текст : непосредственный // Труды ВИАМ. – 2017. – № 4. – С. 3–13.

64. Особенности разработки технологии изготовления и удаления керамических стержней на основе плавного кварца для литья турбинных лопаток из жаропрочных никелевых сплавов / Л. И. Рассохина, О. Н. Битюцкая, М. В. Гамазина, А. С. Кочетков. – Текст : непосредственный // Труды ВИАМ. – 2022. – № 2. – С. 3–12.

65. Пат. 2691435 Российская Федерация, C1 МПК B22C 1/12, BB22C 9/10. Смесь для изготовления литейных керамических стержней полых лопаток из жаропрочных сплавов литьем по выплавляемым моделям / Ганеев А. А., Деменок О. Б., Кулаков Б.А., Павлинич С. П., Деменок А. О., Гайнцева Е. С. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет». – № 2018127147 ; заявл. 23.07.2018 ; опубл. 13.06.2019, Бюл. № 17. – Текст : непосредственный.

66. Pat. US7798201B2, IPC B22C 9/10, B22C 1/00. Ceramic cores for casting superalloys and refractory metal composites, and related processes / Bernard Patrick Bewlay, Stephen Francis Bancheri, Frederic Joseph Klug ; applicants General electric company. – № US84451507A ; application 24.08.2007 ; publication 21.09.2007. – Текст : непосредственный.

67. Pat. US7845390B2, IPC B22C 1/00, B22C 9/10. Hafnia-modified rare-earth metal-based ceramic bodies and casting processes performed therewith / Stephen Francis Bancheri, Frederic Joseph Klug, Bernard Patrick Bewlay ; applicants General electric company. – № US2331408A ; application 31.01.2008 ; publication 07.12.2010. – Текст : непосредственный.

68. 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., Пунькаев 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.

69. Легкоудаляемые керамические стержни для литья лопаток гтд по выплавляемым моделям / А. В. Беляков, И. В. Разумнова, И. М. Демонис, Ю. И. Фоломейкин. – Текст : непосредственный // Стекло и керамика. – 2012. – № 4. – С. 26–31.

70. Пат. 2686703 Российская Федерация, С2 МПК В22С 9/12. Способ изготовления легкоудаляемых высокотемпературных литейных стержней или литейных форм / Нифантов Ю. А., Тойбич С. В., Тойбич В. Я. ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная фирма «АДЕС». – № 2017135875 ; заявл. 09.10.2017 ; опубл. 09.04.2019, Бюл. № 13. – Текст : непосредственный.

71. Исследование скорости пропитки мелкодисперсных порошков водными связующими / В. В. Пунькаев, К. Е. Калугина, М. В. Черепанова, Н. П. Углев. – Текст : непосредственный // Химия. Экология. Урбанистика : материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Пермь, 2019. – Т. 2. – С. 370–373.

72. Разработка экспресс-метода определения механической прочности литейных керамик / Н. П. Углев, В. З. Пойлов, М. С. Дьяков, Е. Н. Новокрещенных. – Текст : непосредственный // Международный научно-исследовательский журнал. – 2017. – № 11. – С. 126–129.

73. Пунькаев, В. В. Разработка составов алюмоциркониевой керамики для стержней, используемых для прецизионного литья сплавов авиационного назначения / В. В. Пунькаев, Н. П. Углев. – Текст : непосредственный // Химия. Экология. Урбанистика : материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Пермь, 2021. – Т. 4. – С. 138–140.

74. KRUSS. Описание типа средства измерения тензиометров [Электронный ресурс]. – 2023. – URL: <https://kruss.nt-rt.ru> (дата обращения: 15.06.2022).

75. Пат. 2793023 Российская Федерация, С1 МПК В22С 1/16. Водно-коллоидное связующее для керамических суспензий / Углев Н. П., Новокрещенных Е. Н. ; заявитель и патентообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». – № 2022117062 ; заявл. 24.06.2022 ; опубл. 28.03.2023, Бюл. № 10. – Текст : непосредственный.

76. 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.

77. 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., Пунькаев 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.

78. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – Москва : Химия, 1976. – 232 с. – Текст : непосредственный.

79. Мартынов, К. В. Керамические формы на кремнезольном связующем для литья по выплавляемым моделям : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.04 / Мартынов Константин Викторович. – Санкт-Петербург, 2005. – 184 с. – Текст : непосредственный.

80. Мартынов, К. В. Перспективы использования кремнезольного связующего при изготовлении керамических форм для литья по выплавляемым моделям / К. В. Мартынов, В. О. Емельянов, А. А. Бречко. – Текст : электронный // Научно-техническая библиотека. Статьи и публикации – Металлургия, Машиностроение и Металлообработка. – 2005. – URL: [SciTecLibrary.ru](https://scitibrary.ru) (дата обращения: 04.02.2025).

81. Пунькаев, В.В. Исследование однородности состава керамического изделия при пропитке связующим / В. В. Пунькаев, Н. П. Углев. – Текст : непосредственный // Стекло и керамика. – 2022. – № 4. – С. 39–44.

82. Юксеева, А. А. Разработка технологии регулирования прочности керамических стержней для лопаток ГТД / А. А. Юксеева, В. В. Пунькаев, Н. П. Углев // Химия. Экология. Урбанистика : материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Пермь, 2022. – Т. 4 – С. 92–95. – Текст : непосредственный.

83. Петров, А. В. Моделирование процессов и систем : учебное пособие / А. В. Петров. – Санкт-Петербург : Издательство «Лань», 2022. – 288 с. – Текст : непосредственный.

84. Пунькаев, В. В. Разработка способа изготовления легкоудаляемых керамических стержней / В. В. Пунькаев, Н. П. Углев. – Текст : непосредственный // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации: материалы XXIV Всероссийской научно-технической конференции. – Пермь, 2023. – С. 191–192.

85. Пунькаев, В. В. Разработка способа изготовления легкоудаляемых керамических стержней для литья по выплавляемым моделям / В. В. Пунькаев, А. А. Юксеева, Н. П. Углев. – Текст : непосредственный // Стекло и керамика. – 2023. – № 12. – С. 25–30.

86. Рязанов, А. В. Чувствительные элементы на основе литого микропровода / А. В. Рязанов, А. Н. Докичев. – Текст : непосредственный // Датчики и системы. – 2007. – № 11. – С. 42–45.

87. Лашков, А. В. О влиянии неравномерного нагрева линейки термokatалитических датчиков на распознавание газовых смесей / А. В. Лашков. – Текст : непосредственный // Вестник СГТУ. – 2013. – № 1. – С. 39–43.

88. Chansin, G. Environmental gas sensors 2017–2027 / G. Chansin, D. Pugh. – Cambridge, UK: CISION, 2017. – 166 p. – Текст : непосредственный.

89. Somov, A. A wireless sensor-actuator system for hazardous gases detection and control / A. Somov, A. Baranov, D. A. Spirjakin. – Текст : непосредственный // Sensors and Actuators A: Physical. – 2014. – Vol. 210. – P. 157–164.

90. Пат. 2698936 Российская Федерация, МПК G01N 27/12. Способ измерения концентрации газа каталитическим датчиком / Бондарь О. Г., Брежнева Е. О. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет». – № 2018147099 ; заявл. 28.12.2018 ; опубл. 02.09.2019, Бюл. № 25. – Текст : непосредственный.

91. Пат. 2304278 Российская Федерация, C1 МПК G01N 27/12. Способ стабилизации параметров микронагревателя измерительного элемента газового датчика и устройство для его осуществления / Гогиш-Клушин С. Ю., Ельчанин А. В., Харитонов Д. Ю. ; заявитель и патентообладатель Д. Ю. Харитонов. – № 2006110152/28 ; заявл. 30.03.2006 ; опубл. 10.08.2007, Бюл. № 22. – Текст : непосредственный.

92. Пат. 2593527 Российская Федерация, C1 МПК G01N 25/32, G01N 27/18. Планарный термокаталитический сенсор горючих газов и паров / Карпов Е. Е., Карелин А. П., Сучков А. А., Росляков И. В., Колесник И. В., Напольский К. С. ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Нефтяная компания "Роснефть"». – № 2015116151/28, заявл. 29.04.2015, опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22. – Текст : непосредственный.

93. Пат. 2544358 Российская Федерация, C2 МПК G01N 27/18. Способ измерения до взрывных концентраций горючих газов в воздухе / Карпова Е. Е., Миронов С. М., Сучков А. А., Карпов Е. Е., Карпов Е. Ф. ; заявитель и патентообладатель Е. Е. Карпова, С. М. Миронов, А. А. Сучков, Е. Е. Карпов, Е. Ф. Карпов. – № 2013130480/28 ; заявл. 04.07.2013 ; опубл. 20.03.2015, Бюл. № 8. – Текст : непосредственный.

94. Пат. 2210762 Российская Федерация, C2 МПК G01N 27/18. Способ измерения концентрации метана термохимическим (термокаталитическим) датчиком / Карпов Е. Ф., Харламочкин Е. С., Карпов Е. Е., Сучков А. А. ; заявитель и патентообладатель ООО «Научно-технический центр измерительных газочувствительных датчиков». – № 2001124017/28 ; заявл. 04.09.2001 ; опубл. 20.08.2003, Бюл. № 23. – Текст : непосредственный.

95. Жоров, Ю. М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии / Ю. М. Жоров. – Москва : Химия, 1978. – 376 с. – Текст : непосредственный.

96. Углев, Н. П. Процессы тепломассопереноса в гетерогенных системах / Н. П. Углев, М. В. Черепанова. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2019. – 88 с. – Текст : непосредственный.

97. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов: практическое руководство / В. А. Холоднов, В. П. Дьяконов, Е. Н. Иванова, Л. С. Кирьянова. – Санкт-Петербург : Профессионал, 2003. – 480 с. – Текст : непосредственный.

98. Володин, В. М. Алгоритмизация и программирование инженерных задач средствами МАТКАДА : учебное пособие / В. М. Володин, О. Б. Бутусов, Г. В. Добролюбов. – Москва : МГУ-ИЭ, 2000. – 185 с. – Текст : непосредственный.

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

100. Beyer, W. Infrared absorption and hydrogen effusion of hydrogenated amorphous silicon-oxide films / W. Beyer. – Текст : непосредственный // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – Vol. 2. – P. 845–849.

101. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – Москва : Мир, 1979. – 568 с. – Текст : непосредственный.

102. Разработка кислородно-пассивных форм и способов защиты титановых отливок от насыщения кислородом и исследование процесса изготовления титановых отливок применительно к жидкостному ракетному двигателю РД-191 для первой ступени ракеты-носителя «Ангара» : отчёт о НИР / Исполн.: Пойлов В. З. – Пермь : Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2017. – 167 с. – Текст : непосредственный.

103. Углев, Н. П. Разработка способа снижения величины α -слоя на отливках при литье титановых сплавов / Н. П. Углев, В. В. Пунькаев. – Текст : непосредственный // Передовые инженерные школы: материалы, технологии, конструкции: материалы I Международной научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. – Пермь, 2024. – С. 321–322.

Акт промышленных испытаний

УТВЕРЖДАЮ

Гл. металлург

АО «Протон - ПМ»

Шумков А.А.

2023 г.



AKT

промышленных испытаний

способа снижения глубины образующегося «α-слоя» при литье титановых сплавов

в соответствии с патентом № 2775770 «Способ нанесения покрытия на
литейные керамические формы для литья титановых сплавов»

Комиссия в составе:

председатель

ЧЛЕНЫ КОМИССИИ:

Пойлов В.З., д.т.н., профессор кафедры ХТ ПНИПУ

Составили настоящий Акт о том, что в результате сравнительных испытаний двух методов снижения глубины образующегося при литье титанового сплава ВТ5Л поверхностного α -слоя установлено, что при использовании способа пропитки под давлением готовой литейной формы алумозолем марки «Армосил» производства фирмы «Компас», г. Казань, глубина α -слоя на границе допустимого превышения по микротвердости от значения в сердцевине образца составила 140 мкм.

При использовании связующего Сиазит-20С производства России, для изготовления литейной формы по серийному ТП, глубина α -слоя на границе допустимого превышения по микротвердости от значения в сердцевине образца составила до 360 мкм.

Таким образом подтверждено, что метод пропитки готовых к использованию литейных оболочек алумозолем под давлением со стороны лицевого слоя, предложенный в диссертационной работе аспиранта кафедры ХТ ПНИПУ В.В. Пунькаева «Разработка методов управления физико-механическими свойствами керамических изделий специального назначения», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, позволяет снизить глубину газонасыщенного α -слоя до 61% в отличие от серийного ТП.

В результате проведённых работ данный метод позволяет получить следующие положительные эффекты при серийном производстве:

- снижение цикла изготовления отливок за счёт уменьшения времени травления α -слоя;
- снижение издержек на закупку связующего Сиалит-20С;
- повышение качества отливок путём исключения микротрещин, выявленных неразрушающим методом контроля Ц-2;
- нанесение огнеупорного покрытия на робототехническом комплексе.

Акт составлен на основании документа: «Результаты проверок наличия газонасыщенного слоя на поверхности образца «А», из сплава ВТ5Л согласно сл/з отливки типа кронштейн, полученному от ОГМет АО «Протон-ПМ», ЦЗЛ/Бюро металлограф. Исследований № 4907 от 13.06.2023 и № 11015 от 21.12.2022.

Заключение: Использование указанных результатов позволит сократить количество брака и повысить производительность труда при изготовлении прецизионных отливок из титановых сплавов.

Приложения: 1. «Результаты проверки наличия газонасыщенного слоя на поверхности образца «А» и серийного ТП, из сплава ВТ5Л согласно сл/з отливки типа кронштейн, № 4907 от 13.06.2023 и № 11015 от 21.12.2022.

2. Результаты проверки наличия газонасыщенного слоя на поверхности образца отливки типа кронштейн, сплав ВТ5Л, плавка №1, см. результат № 2484-20 от 17.07.20 и № 11015 от 21.12.2022.

3. Рисунок «Графическое построение для определения глубины образования α -слоя».

Председатель комиссии:

Гл. металлург

 /И.И. Шумков/

Члены комиссии:

зам. гл. мет.
Ведущий технолог

 /В.И. Шумков/

Д.т.н., профессор кафедры ХТ ПНИПУ

/В.З. Пойлов/

Полные результаты эксперимента по управляемому вакуумированию

Для пропитки внешнего слоя стержня были выбраны данные компоненты:

- 1) ПВС + вода;
- 2) Кремнезоль + ПВС;
- 3) Кремнезоль + МК.

В сосуде со связующим, в котором находятся полностью погруженные керамические стержни, создается небольшой вакуум, в результате чего часть воздуха из объема керамики выходит наружу. После этого в колбе вновь создается исходное атмосферное давление. Вследствие этого раствор связующего входит внутрь стержня, замещая удаленный воздух.

Таблица П2.1 – Корреляция глубины вакуумирования и газовыделения

№ п/п	Раствор	Глубина вакуумирования, %	Скорость газовыделения, шт./с
1	Кремнезоль	35	0
		60	3
		100	5
2	Кремнезоль + компонент 1	35	0
		60	5
		100	5
3	Кремнезоль + компонент 1	35	1
		60	1
		100	1
4	Компонент 3	35	0
		60	0
		100	0
5	Раствор 100 мл воды + 1,8 клея «Экспресс»	35	3
		60	3
		100	0
6	Раствор 100 мл воды + 1,8 клея + 10 мл кремнезоля	35	1
		60	1
		100	0
7	Раствор 10 мл р-р1 + 20 воды + 10 мл кремнезоля	35	1
		60	1
		100	1
8	Раствор 10 мл раствора 1 + 5 мл воды + 10 мл кремнезоль	35	0
		60	1
		100	1

Исследование проводили на образцах конической формы. Образцы изготавливали из корунда и связующего алюмозоля, сушили в течение суток при комнатной температуре, а далее дополнительно обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 1 ч для удаления влаги. После сушки образцы пропитывали в вакууме вторичным связующим, затем повторяли сушку и подвергались обжигу в печи при температуре 1000 °С в течение 1 ч.

Во время эксперимента отмечено повышенное газовыделение (Таблица П2.1).

Результаты измерений глубины пенетрации образцов представлены в Таблицах П2.2 – П2.14.

Таблица П2.2 – Исследование прочности керамики образца 1

№ образца	Образец 1					
Длина	24	20	14	10	7	Среднее по сердцевине
Сердцевина	0,1	0,2	0,3	4,5	2	1,42
Край	0,05	0,2	0,2	4	2	
	0,05	0,11	0,2	1	1	
	0,01	0,15	0,1	3	1	
	0,1	0,15	0,2	1	1	
	0,01	0,1	0,15	4	1	Среднее по длине
Среднее значение	0,044	0,142	0,17	2,6	1,2	0,8312

Таблица П2.3 – Исследование прочности керамики образца 2

№	Образец 2					
Длина	30	29	25	22	17	Среднее по сердцевине
Сердцевина	1	1	1	2	1	1,2
Край	0,1	2	1	3	0,1	
	0,5	1	1,5	1	1	
	0,1	0,1	1	2	1	
	1	1	1	2	1	
	0,1	0,1	1	2	1	Среднее по длине
Среднее значение	0,36	0,84	1,1	2	0,82	1,024

Таблица П2.4 – Исследование прочности керамики образца 3

№	Образец 3				
Длина	24	20	14	10	Среднее по сердцевине
Сердцевина	1	3	2	1	1,75
Край	0,5	2	2	1	
	1,5	1	0,5	2,5	
	2	1	2	2	
	1,5	2	2	1	
	1	3	1,5	2	Среднее по длине
Среднее значение	1,3	1,8	1,6	1,7	1,6

Таблица П2.5 – Исследование прочности керамики образца 4

№	Образец 4				
Длина	24	20	14	10	Среднее по сердцевине
Серцевина	0,1	3	1	1	1,275
Край	0,1	2	1	1	
	0,1	2	0,5	1	
	0,1	2	2	1	
	0,1	1,5	2	1,5	
	1	0,5	2	1,5	Среднее по длине
Среднее значение	0,28	1,6	1,5	1,2	1,145

Таблица П2.6 – Исследование прочности керамики образца 5

№	Образец 5			
Длина	25	17	11	Среднее по сердцевине
Серцевина	0,1	4	2,5	2,2
Край	1	1,5	3	
	1	2	2	
	1	2,5	3	
	1	2	3	
	1	1,5	3	Среднее по длине
Среднее значение	1	1,9	2,8	1,9

Таблица П2.7 – Исследование прочности керамики образца 6

№	Образец 6				
Длина	27	18	14	10	Среднее по сердцевине
Серцевина	1	2	2	2	1,75
Край	0,1	2	1,5	2	
	0,5	2	2	3	
	0,5	1	1	1	
	0,5	2	1	2	
	0,5	1	1	1	Среднее по длине
Среднее значение	0,42	1,6	1,3	1,8	1,28

Таблица П2.8 – Исследование прочности керамики образца 7

№	Образец 7				
Длина	22	17	13	Среднее по сердцевине	
Серцевина	2	1	0,5	1,16	
Край	1,5	0,5	1,5		
	1	1	0,5		
	2	0,5	0,5		
	2	0,1	0,1		
	0,5	1	1	Среднее по длине	
Среднее значение	1,4	0,62	0,72	0,913	

Таблица П2.9 – Исследование прочности керамики образца 8

№	Образец 8			
Длина	Длина 19	Длина 15	Длина 10	Среднее по сердцевине
Серцевина	1,5	1,5	2	1,6
Край	1	1	1	
	0,5	0,5	2	
	0,5	2	2	
	2	1	1	
	0,5	1,5	2,5	Среднее по длине
Среднее значение	0,9	1,2	1,7	1,266

Таблица П2.10 – Исследование прочности керамики образца 9

№	Образец 9			
Длина	23	18	14	Среднее по сердцевине
Серцевина	1,5	1,5	1,5	1,5
Край	0,5	1,5	2	
	1	1,5	1	
	1	1	0,5	
	1	1,5	1	
	2	1	0,5	Среднее по длине
Среднее значение	1,1	1,3	1	1,13

Таблица П2.11 – Исследование прочности керамики образца 10

№	Образец 10					
Длина	31	27	22	16	11	Среднее по сердцевине
Серцевина	0,1	0,5	3	2	2	1,52
Край	0,5	0,1	2	1	2	
	1	0,5	2	2	2	
	0,1	0,1	2	1,5	1	
	0,1	0,1	1	1	2	
	0,1	1	1	1	0,5	Среднее по длине
Среднее значение	0,36	0,36	1,6	1,3	1,5	1,024

Таблица П2.12 – Исследование прочности керамики образца 11

№	Образец 11				
Длина	31	26	19	14	Среднее по сердцевине
Серцевина	1	2	2,5	1	1,625
Край	1	2,5	1,5	1	
	2	0,5	1,5	0,5	
	1	4,5	2,5	1	
	2	1	2	6	Среднее по длине
Среднее значение	1,5	2,125	1,875	2,125	1,9

Таблица П2.13 – Исследование прочности керамики образца 12

№	Образец 12				
Длина	36	25	20	15	Среднее по сердцевине
Серцевина	1	3	2	2	2
Край	0,1	2	1	2	
	0,1	2,5	3	2	
	1,5	1	0,5	2,5	
	0,1	2,5	1	2	Среднее по длине
Среднее значение	0,45	2	1,375	2,125	1,48

Таблица П2.14 – Исследование прочности керамики образца 13

№	Образец 13				
Длина	25	20	15	Среднее по сердцевине	
Серцевина	0,1	3	0,5	1,2	
Край	0,5	1	1		
	1	3	2		
	1	2	8		
	2,5	2,5	3	Среднее по длине	
Среднее значение	1,25	2,125	3,5	2,29	

Размер частиц алюмозоля при первом испытании

ПНИПУ
Кафедра ХТ ХТФ



Распределение по размерам

Образец

Название образца: Алумозоль неразб (40%) - Р 1

Название SOP: mansettings.nano

Основные данные:

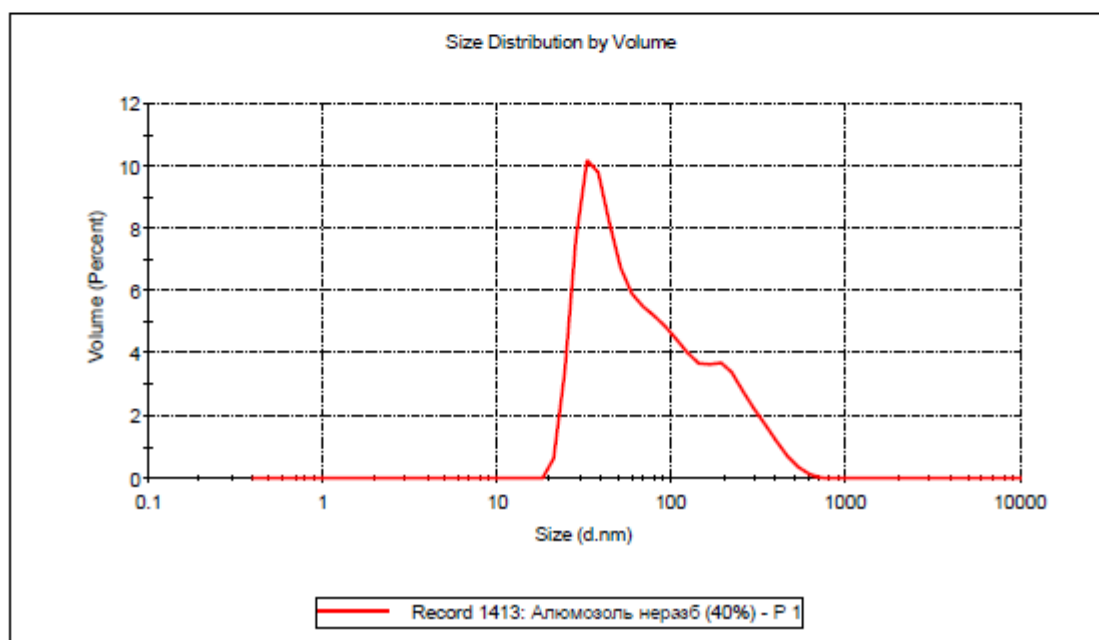
Имя файла: Суспензия ПМ.dts Среда: Water
 Номер измерения: 1413 Преломление среды: 1.330
 Преломление: 1.76 Вязкость (сП) (сР): 0.8872
 Абсорбция: 0.001 Дата и время измерения: 22 ноября 2023 г. 14:02:55

Система ZetaSizer Nano-ZS

Температура (°C): 25.0 Продолжительность (s): 60
 Скорость счета (kcps): 407.6 Позиция измерения (mm): 4.00
 Кювета: Disposable sizing cuvette Аттенюатор: 5

Результаты

	Размер (d.nm):	% Об.:	Ст.откл. (d.nm):
Средний размер (d.nm): 139.5	Пик 1: 64.09	80.8	38.28
ИПД: 0.247	Пик 2: 255.9	19.2	91.85
Intercept: 0.938	Пик 3: 0.000	0.0	0.000



Размер частиц алюмозоля при втором испытании

ПНИПУ
Кафедра ХТ ХТФ



Распределение по размерам

Образец

Название образца: Алюмозоль СТАРЫЙ 3

Название SOP: mansettings.nano

Основные данные:

Имя файла:	Суспензия ПМ.dts	Среда:	Water
Номер измерения:	1397	Преломление среды:	1.330
Преломление:	1.76	Вязкость (сП) (сР):	0.8872
Абсорбция:	0.001	Дата и время измерения:	2 октября 2023 г. 13:42:12

Система ZetaSizer Nano-ZS

Температура (°C):	25.0	Продолжительность (s):	60
Скорость счета (kcps):	340.8	Позиция измерения (mm):	3.65
Кювета:	Disposable sizing cuvette	Аттенюатор:	4

Результаты

	Размер (d.nm):	% Об.:	Ст.откл. (d.nm):
Средний размер (d.nm):	158.7	100.0	145.6
ИПД:	0.272	0.0	0.000
Intercept:	0.940	0.0	0.000

