

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 666.7.965.2

ЭРГАШЕВ САРВАР ИСОК УГЛИ

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГОРЯЧЕГО ФОРМОВАНИЯ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра по специальности
5А320305 – «Машины и аппараты химической промышленности и
предприятий строительных материалов»

**Научный руководитель
к.т.н., доц. Бабаханова З.А.**

Ташкент – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ	С.
ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА И ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ.	
1.1. Основные классы технической керамики.....	7
1.2. Методы формования изделий технической керамики.....	20
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И АППАРАТУРА	
2.1. Методы и аппаратура для формования высокодисперсных порошков.....	30
2.2. Методы определения физико-механических свойств керамических образцов.....	36
ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ГРАФИТ-КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ .	
3.1 Формование и синтез графит-корундовой керамики с термореактивной связкой.....	42
3.2. Формование и синтез графит-корундовой керамики с использованием талька	52
ГЛАВА IV. ВЫБОР ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ГРАФИТ-КОРУНДОВЫХ ИЗДЕЛИЙ.....	63
ВЫВОДЫ	79
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	82
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ.....	88
ПРИЛОЖЕНИЯ	89

ВВЕДЕНИЕ

Главным критерием гармоничного развития государства является непрерывное технологическое и техническое обновление производства, а также постоянный поиск внутренних резервов, осуществление глубоких структурных преобразований в экономике, модернизация и диверсификация промышленности. В связи с этим необходимо отметить, что согласно рейтингу авторитетного Всемирного экономического форума Узбекистан входит в пятерку стран с самой быстро развивающейся экономикой в мире по итогам 2014-2015 годов и прогнозам роста на 2016-2017 годы [1].

Несмотря на продолжающийся мировой финансово-экономический кризис, в 2015 году валовой внутренний продукт в Узбекистане вырос на 8 процентов, объем производства промышленной продукции – на 8 процентов, строительно-монтажных работ – почти на 18 процентов. Важнейшим направлением развития экономики нашей Республики является расширение объемов и номенклатуры производства продукции с высокой добавленной стоимостью. В результате выпуска продукции с высокой добавленной стоимостью объемы производства нефтегазохимической продукции могут быть увеличены с освоением новых ее видов к 2030 году в 3,2 раза, изделий из цветных металлов – в 2,2 раза, из черных металлов – в 2,3 раза, продукции химической промышленности – в 3,2 раза [2].

В целом на развитие, модернизацию и структурные преобразования в 2016 году намечено направить инвестиции в эквиваленте 17,3 миллиарда долларов с темпом роста 109,3 процента.

Актуальность работы. Синтез новых составов технической керамики с уникальными физико-механическими свойствами, в частности высокотемпературных, сверхтвёрдых материалов для энергетической, космической, автомобильной и др. промышленности, функциональных

материалов для электронной промышленности, микро- и наноэлектроники является актуальной задачей.

При производстве изделий технической керамики важное значение имеет процесс формования, т.к. окончательные свойства получаемых изделий во многом зависят от плотности сформованных заготовок и распределения плотности по их объёму. При этом в зависимости от состава и свойств материала возможно применение следующих видов формования: прессование на гидравлических или пневматических прессах в пресс-формах; изостатическое прессование (газовое, жидкостное); горячее литьё под давлением из термопластичных шликеров; мундштучное прессование на экструзионных машинах; горячее прессование; взрывное (детонационное) формование; вибрационное уплотнение; формование электромагнитным импульсом.

Целью работы являлась оптимизация процесса формования графит-корундовой керамики технического назначения.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- разработка составов огнеупорной графит-корундовой керамики для металлургической промышленности на основе реактивных материалов и местных сырьевых материалов;
- изучение процессов формования и спекания керамических материалов;
- изучение структуры, состава и свойств синтезированных графит-керамических материалов;
- разработка конструкции пресса для горячего формования графит-корундовых материалов.

Процесс прессования предназначен для придания заготовкам из порошков формы, размеров и механической прочности, необходимых для последующего изготовления изделий, обладающих комплексом заданных функциональных и механических свойств. Как правило, это может быть достигнуто приложением давления к заготовке тем или иным способом. При

синтезе технической керамики синтез осуществляется на основе высокодисперсных порошков сложных оксидов, которые являются низкотекучими и обладают низкой пластичностью. При оформлении изделий с высокой плотностью и точными размерами наибольшее распространение получили методы прессования и литья пластифицированных масс под давлением, а также горячего прессования. При этом в качестве связки используются различные типы пластификаторов или связующих веществ, обычно органической природы - растворы органических высокомолекулярных соединений (полимеров) в воде (поливиниловый спирт - ПВС, метилцеллюлоза - МЦ и пр.), в органических растворителях (растворы каучуков в бензине, полиметилметакрилата в летучих растворителях и т.п.); парафины, глицерин, различные масла. В качестве твердых пластификаторов иногда используются графит, нитрид бора и пр., если это не ухудшает эксплуатационных свойств получаемых керамических изделий.

Объектом исследования являлись реактивные и сырьевые материалы – глинозём, электрокорунд, силикон, графитовый концентрат, тальк Зинельбулакского месторождения и керамические материалы на их основе, пресс для горячего формования керамических материалов.

Методы исследования – физико-химические- кристаллооптический, рентгенографический, дифференциально-термический, спектральный, электронно-микроскопический, а также классические методы керамической технологии.

Научная новизна: Впервые синтезированы графит-керамические огнеупорные материалы на основе глинозёма, силикона и графитового концентрата проявления Захчахона (Узбекистан). Синтезированы графит-керамические материалы с использованием талька Зинельбулакского месторождения (Узбекистан) методом горячего формования.

Практическая ценность – на основе местных сырьевых материалов – графитового концентрата проявления Захчахона, талька Зинельбулакского

месторождения получены огнеупорные графит-корундовые керамические материалы.

Реализация работы. Разработанные керамические материалы и технология горячего прессования позволит получать огнеупорные керамические материалы с высокими физико-химическими свойствами, в частности для использования в металлургической промышленности.

Область применения – горно-обогатительная, химическая, машиностроительная, металлургическая.

Апробация работы – результаты магистерской диссертационной работы докладывались:

- на Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий в нефте-газовой, химической и пищевой промышленности», посвященной 25-летию ТашХТИ, Ташкент, 26-27 мая, 2016.

- на Межвузовской Республиканской конференции «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук», 2015 г.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа изложена на 90 страницах, иллюстрируется 17 рисунками, 8 таблицами. Включает введение, 4 главы, выводы по диссертационной работе и список использованной литературы из 60 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА И ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ.

1.1. Основные классы технической керамики.

Керамика - один из самых современных и передовых материалов, специальные керамические материалы получают все более широкое распространение в строительстве, электронной промышленности, машиностроении, ядерной энергетике, технике.

В настоящее время в Европе объем рынка керамических изделий оценивается в 9,3 млрд. евро [3]. Рынок керамических санитарно-технических и некоторых других изделий оценивается в 4,6 млрд. евро, рынок огнеупоров и технической керамики - 3,1-2,5 млрд. евро.

Перспективность керамики обусловлена исключительным многообразием ее свойств по сравнению с другими типами материалов, доступностью сырья, низкой энергоемкостью технологий, долговечностью керамических конструкций в агрессивных средах. Производство керамики, как правило, не загрязняет окружающую среду в такой мере, как металлургия. Керамические материалы обладают большей биологической совместимостью, чем металлы и полимеры, и это позволяет использовать их в медицине, как для имплантации искусственных органов, так и в качестве конструкционных материалов в биотехнологии и генной инженерии.

Техническая керамика – сравнительно новый вид материалов, и поэтому масштабы ее производства как по объему, так и по стоимости продукции существенно уступают производству традиционных металлических и полимерных материалов. Вместе с тем темпы роста ее выпуска (от 15 до 25% ежегодно) намного превышают соответствующие показатели для стали, алюминия и других металлов. В настоящее время основными производителями керамики являются США и Япония (38 и 48% соответственно). США доминируют в области конструкционной керамики,

предназначенной в первую очередь для металлообрабатывающих целей. В Японии наряду с производством конструкционной керамики, динамично развивается сфера функциональной керамики (основного компонента электронных устройств) [4].

Керамические материалы классифицируют по химическому составу и по назначению.

Классификация керамики по химическому составу:

1. Оксидная керамика. Данные материалы состоят из чистых оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , TiO_2 , UO_2 , оксидов редкоземельных металлов, их механических смесей ($ZrO_2-Al_2O_3$ и др.), твердых растворов ($ZrO_2-Y_2O_3$, ZrO_2-MgO и др.), химических соединений (муллит $3Al_2O_3 \times 2SiO_2$ и др.)

2. Безоксидная керамика. Этот класс составляют материалы на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов) переходных металлов и неметаллов III–VI групп периодической системы.

Классификация керамики по назначению:

1. Строительная керамика.
2. Тонкая керамика.
3. Химически стойкая керамика.
4. Огнеупорная керамика.
5. Техническая керамика.

Техническая керамика объединяет материалы, применяемые в различных областях современной техники, которые можно разделить на следующие группы:

1. Конструкционная керамика.
2. Инструментальная керамика.
3. Электрорадиотехническая керамика.
4. Керамика с особыми свойствами.

Класс технической керамики объединяет большое количество керамических материалов, отличающихся как по химическому составу, так и по назначению. В то же время существуют признаки, общие для всех технических керамик, принципиально отличающие их от традиционных видов керамики:

1. Использование в основном, а для некоторых керамик исключительно искусственно синтезированного сырья (порошков).

2. Применение новых технологий, прежде всего технологий порошковой металлургии.

Следует отметить, что свойства технических керамик, в особенности механические, в решающей степени зависят от технологии получения исходного сырья, компактирования и спекания изделий. Поэтому материалы одного и того же химического состава, но полученные различными способами, могут иметь качественно разные уровни физико-химических и механических характеристик и самые разнообразные области применения. В связи с этим, последовательность изложения материала в данной главе будет основана по признаку химического состава керамики и по мере усовершенствования технологических процессов.

Ранние разработки в области технической керамики начались с использования силикатной керамики в качестве электроизоляционных материалов [5]. Самые разнообразные виды многофазной керамики с различными свойствами изготавливаются путем изменения типа и количества сырья. Силикатные керамические материалы включают:

- Фарфор: Щелочные металлы – силикаты алюминия (тип С140)
- Стеатиты: силикаты магния (тип С221, 230)
- Кордиериты: щелочно-земельные оксиды - силикаты (тип С410, С520, С530)
- Муллит: соединения на основе глинозема и двуокиси кремния (тип С610, С620/С780)

Силикатные керамические компоненты используются в электронной и электротехнической промышленности в качестве электроизоляционных элементов в предохранителях, выключателях, термостатах и в осветительных системах. Теплоизолирующие свойства силикатных керамических материалов также используются в системах отопления, в теплоэнергетике и промышленной экологии. Пористые компоненты используются для выделения ароматизирующих веществ и инсектицидов, в качестве носителей для катализаторов или для различных применений в лабораториях. Керамических материалы применяются при изготовлении прецизионных компонентов, которые используются в измерительной технике, в лабораторном оборудовании и смешанных технологиях [6].

Отличительные свойства силикатной технической керамики:

- Отличные электроизоляционные свойства (от 1×10^{10} до 1×10^{13} Ом·см)
- Коэффициент линейного расширения – от минимальных до средних значений (от $0.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ до $6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)
- Превосходная устойчивость к тепловым ударам (от 250 до 610 К)
- Низкая теплопроводность (от 2 до 4 Вт/(м·К))
- Высокие значения предела прочности на изгиб – от 80 до 180 МПа.

По другой классификации техническую керамику можно разделить на четыре основные группы керамических материалов: силикатная керамика, оксидная керамика, неоксидная керамика и пьезокерамика. Силикатная керамика – это самая старая разновидность керамических материалов для технических нужд, изготавливаемая в основном из природного сырья в сочетании с глиноземом (оксид алюминия, силикат алюминия). В группу оксидной керамики входят материалы, синтезированные на основе оксидов металлов: оксида алюминия, оксида циркония, титаната алюминия или высокодисперсной керамики [7]. В группу неоксидной керамики входят материалы, в основе которых лежат соединения углерода, азота и кремния, такие как карбид кремния, нитрид кремния и нитрид

алюминия [8]. В группу пьезокерамики, также известной под названием «функциональная керамика», входят материалы, используемые для преобразования механических параметров в электрические или, наоборот, для преобразования электрических сигналов в механическое движение или вибрацию [9].

Керамические материалы, используемые в технике в качестве технической керамики или высококачественной керамики, должны удовлетворять самым высоким требованиям к свойствам материалов. К таким свойствам относятся износостойчивость, жаростойкость, устойчивость к высокой температуре и коррозии, а также биологическая совместимость и совместимость с пищевыми продуктами.

Требования к изделиям технической керамики:

- Предел прочности на изгиб
- Биологическая совместимость
- Стойкость к химическому воздействию
- Плотность и жесткость (модуль Юнга)
- Предел прочности при сжатии
- Электроизоляционные свойства
- Диэлектрическая прочность
- Твердость
- Устойчивость к коррозии
- Пригодность для пищевых целей
- Пьезоэлектрические свойства и динамические характеристики
- Термостойкость
- Устойчивость к тепловым ударам и колебаниям температуры
- Металлизация (технология связывания)
- Износостойкость
- Коэффициент теплового расширения
- Термоизоляция

- Теплопроводность

Эти разнообразные свойства позволяют использовать техническую керамику в различных областях применения: в автомобильной промышленности, электронной промышленности, медицинских технологиях, энергетике и промышленной экологии, а также в машиностроении и производстве оборудования.

К примеру, текущий ассортимент одной только европейской компании CeramTec включает более 10 000 различных продуктов, компонентов и деталей технической керамики, а также широкий спектр высококачественных керамических материалов и собственных разработок компании [10].

Огнеупорные технические керамические материалы - это материалы применяемые для проведения металлургических процессов (плавка, отжиг, обжиг, испарение и дистилляция), конструирования печей, высокотемпературных агрегатов (реакторы, двигатели, конструкционные элементы и др). Огнеупорные материалы отличаются повышенной прочностью при высоких температурах, химической инертностью. В частности, графито-керамические изделия применяются в качестве огнеупоров в черной и цветной металлургии - они устойчивы к прямому воздействию расплавленного металла и обладают прочностью при высоких температурах.

К огнеупорам относятся материалы и изделия, способные выдерживать механические и физико-химические воздействия при высоких температурах и применяемые для кладки различных теплотехнических агрегатов. Наибольшее применение нашли кремнеземистые, алюмосиликатные и магнезиальные огнеупоры.

К кремнеземистым огнеупорам относятся динас и кварцевая керамика. Основным компонентом в них является кремнезем. Динас представляет собой огнеупорный материал, содержащий не менее 93% SiO_2 в форме тридимита (до 70%) или кристобалита. Динас получают из кварцитов, реже

из кварцевого песка. Он обладает большой огнеупорностью (1710–1730°C), жаропрочностью, стойкостью к кислым расплавам. Поэтому динас применяется для кладки сводов и стен мартеновских и стекловаренных печей.

Алюмосиликатные огнеупоры получены на основе двухкомпонентной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Наиболее распространены шамотные и высокоглиноземистые огнеупоры [11]. Шамотные огнеупоры содержат 28–45% Al_2O_3 . Они изготавливаются из огнеупорных глин и каолинов и шамота. Количество вводимого шамота составляет 40–85%. Шамотные материалы имеют огнеупорность 1580–1750°C и применяются для кладки большинства теплотехнических агрегатов. Высокоглиноземистые огнеупоры содержат более 45% Al_2O_3 . Вследствие этого данные материалы имеют повышенные физико-механические свойства и огнеупорность до 2000°C [12]. Высокоглиноземистые изделия применяются для кладки доменных печей [13]. Магнезиальные огнеупоры подразделяются на магнезитовые и доломитовые. Магнезитовые огнеупоры состоят из минерала периклаза MgO . Их огнеупорность превышает 2000°C. Применяются магнезитовые изделия в сталеплавильной промышленности. Сырьем для их производства служит магнезит MgCO_3 . Доломитовые огнеупоры получают путем спекания смеси доломита $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$ и кварцитов. Они имеют огнеупорность до 1780°C, характеризуются длительностью службы и применяются для кладки мартеновских и вращающихся печей.

В огнеупорной промышленности графит применяют как один из видов углесодержащего сырья в изготовлении изделий, предназначенных для выплавки и отливки металлов - тиглей, пробок, стаканов, стопорных трубок и др. В тигельных металлургических плавильных печах предусматривают графитовые, графито-шамотные, литые, чугунные или сварные стальные тигли, в которых расплавляют шихтовые материалы и доводят сплавы до заданного химического состава. Для плавки магниевых сплавов применяются

стальные тигли, для плавки оловянных, свинцовых, алюминиевых сплавов — чугунные, для плавки медных и алюминиевых сплавов — графито-шамотные (8—12 % графита, 20— 25 % шамота, 50—67 % огнеупорной глины) [14]. Вместимость графито-керамических тиглей — 0,5—500 кг.

Основным недостатком графита является его способность к окислению кислородом воздуха при температуре около 700°C. Крупнокристаллический графит окисляется медленно. Для замедления процесса окисления при производстве огнеупорных изделий из графита к нему добавляют огнеупорные глины или каолины, которые создают особую защиту и предохраняют его от выгорания; осуществляют также обжиги графито-глинистых изделий в восстановительной среде. В производстве огнеупоров и керамики применяют чешуйчатый графит, который благодаря форме частиц, их гибкости и жирности увеличивает пластичность масс, облегчает формование, способствует лучшему уплотнению черепка [15].

Сырьевую массу для изготовления керамических изделий обычно составляют из пластичных материалов (глины, каолины) и непластичных материалов (отошающих и выгорающих добавок/плавней). Глины и каолины объединяют общим названием - глинистые материалы. Глины представляют собой осадочные горные породы тонкоземлистого строения, которые независимо от их минерального и химического состава способны при смешивании с водой образовывать пластичное тесто, переходящее после обжига в водостойкое и прочное камневидное тело. Образовавшись в результате выветривания главным образом полевошпатовых пород, глины состоят из плотной смеси различных глинистых минералов, представляющих собой водные алюмосиликаты со слоистой кристаллической структурой. Наиболее распространенными из них являются каолинитовые, монтмориллонитовые, бейделлит и гидрослюдистые (в основном продукты разной степени гидратации слюд) [16].

Наряду с глинообразующими минералами в глинах встречаются: кварцы, полевой шпат, серный колчедан, гидроксиды железа, карбонаты кальция и магния, соединения титана, ванадия, органические примеси. Перечисленные примеси влияют как на технологию керамических изделий, так и на их свойства. Например, тонко распределенный углекислый кальций и оксиды железа понижают огнеупорность глин. Если в глине имеются крупные зерна углекислого кальция, то при обжиге из них образуются включения извести, которые гидратируют с увеличением объема («дутики»), что вызывает образование трещин или разрушение изделий. Наиболее чистые глины, состоящие преимущественно из каолинита, называют каолинами; после обжига они сохраняют белый цвет.

Керамические свойства глин характеризуются пластичностью, связностью и связующей способностью, отношением к сушке и к действию высоких температур. Огнеупорность - свойство глин выдерживать действие высокой температуры без деформации. Глины вследствие неоднородности состава не имеют определенной температуры плавления. При действии высоких температур они размягчаются и постепенно деформируются. По огнеупорности различают глины трех групп: огнеупорные (огнеупорность выше 1580 °С), тугоплавкие (1350...1580 °С) и легкоплавкие (ниже 1350 °С).

В высокопластичные глины, для затворения которых требуется большое количество воды (до 28%) и которые поэтому дают большую линейную усадку при сушке и обжиге (до 15%), необходимо вводить отошающие добавки, т. е. непластичные вещества. При этом значительно уменьшается количество воды, необходимой для затворения глиняного теста, что сокращает усадку (до 2-6%).

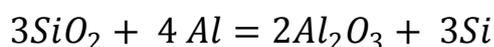
В качестве отошающих добавок чаще всего применяют вещества неорганического происхождения: кварцевый песок, шамот (обожженная и измельченная глина). Эти добавки не только уменьшают усадку изделий, но

и улучшают формовочные свойства массы, делают более легким технологический процесс производства и устраняют брак.

Учитывая низкую пластичность керамической массы в состав графит-керамических материалов вводятся специальные органического или неорганические связки. Для снижения степени термоокисляемости графита можно использовать фосфатные связующие, которые адсорбируются и блокируют активные центры на поверхности порошков графита. В результате адсорбции изменяются свойства поверхности и, как следствие этого, реакционная активность графита. Степень снижения термоокисляемости графита зависит от структуры фосфорсодержащего аниона. Более эффективно уменьшают активную долю поверхности порошков графита молекулы ортофосфорной кислоты.

Рассмотрим некоторые составы для производства изделий технической керамики. В патенте ВУ 9508 «Огнеупорная керамическая масса» Республики Беларусь, дан состав для производства огнеупорной керамики, устойчивой к воздействию расплавленного алюминия. В патенте приведен следующий состав массы: шамотный наполнитель (2-3 части от массы), фосфатное связующее и добавку (1 часть от общей массы), отличающуюся тем, что добавка представляет смесь порошков с размером частиц менее 0,315 нм. Смесь состоит из шлака плавки вторичного алюминия, содержащего 8-35 масс. % металлического алюминия, огнеупорной глины (30-40 %), шамота. Термостойкость и шлакоустойчивость керамической массы повышается в связи с наличием в составе шлака оксида алюминия (50-65 масс.%) и металлического алюминия.

Содержащийся в смеси металлический алюминий способствует повышению огнеупорности керамической массы. Повышение содержания оксида алюминия в огнеупорной массе уменьшает протекание реакции взаимодействия расплавленного алюминия с оксидом кремния:



Кроме этого, металлический алюминий, присутствующий в шлаке при взаимодействии с материалом огнеупорной массы, образует фосфаты алюминия (например, силициевый метафосфат и др.), а также оксид алюминия, обладающие высокой шлакоустойчивостью по отношению к расплавленному алюминию [17].

В патенте США US 2001/0008865 «Матрица для высокофункционального керамического композита» дан состав для производства функциональной керамики с высокими физико-техническими свойствами для применения в аэрокосмической технике. Матрица композита представлена карбид-кремниевой керамикой, наполнителями являются волокна неорганического происхождения и нанодисперсные порошки. Упрочняющее карбий-кремниевое волокно отличается высокой термостойкостью и механической прочностью. В композите применен второй вид упрочнения – оксидные порошки (оксиды кремния, алюминия, иттрия, гафния, магния, стронция, бария, редкоземельных элементов и др.). Порошки представляет собой кристаллические оксиды, а также стекло и стеклокерамику силикатного и фосфатного состава. Полученный композиционный материал отличается высокой термостойкостью и химической стойкостью при высоких температурах, в связи с чем рекомендуется для использования в аэрокосмической отрасли [18].

В патенте Чукая А.М., Гореева Н.Г., Шатилова О.Ф., Бибаева В.М. и др. «Шпинельно периклазо углеродистый огнеупор» [19] приведен состав для производства высокостойких огнеупоров для футеровки наиболее изнашиваемых участков тепловых агрегатов черной и цветной металлургии. Шпинельно периклазо углеродистый огнеупор получен из массы, включающей зернистый периклаз фракции менее 3 мм - основа, 15-30 % мелкозернистой алюмомагниевого шпинели фракции менее 0,5 мм, 20-30 % дисперсной смеси периклаза с алюмомагниевого шпинелью фракции менее 0,063 мм, 4-18 % углеродсодержащего материала, 4-8 % органического

связующего и 1-5% комбинированного антиоксиданта на основе порошка алюминия и алюмомагниевого сплава и порошка карбида кремния, взятых в соотношении 2: 1-1: 2. Образцы огнеупоров отличаются повышенной шлакоустойчивостью по отношению к шлакам низкоосновного характера - скорость растворения 0,2-0,3 мг/см²·с, пониженной окисляемостью и повышенным показателем термопрочности.

Техническим результатом предлагаемого изобретения являются повышение изностостойкости огнеупоров к шлакам низкоосновного характера, повышение термопрочностных свойств и снижение скорости окисления. Указанные свойства огнеупора достигаются за счет формирования в структуре огнеупора высокостойкой керамической связки на основе алюмомагниевого шпинели и комбинированного антиоксиданта.

Для решения поставленной задачи шпинельно периклазо углеродистый огнеупор изготавливают из массы, включающей зернистый периклаз фракции менее 3 мм, мелкозернистую алюмомагниевого шпинель фракции менее 0,5 мм, дисперсную смесь периклаза с алюмомагниевого шпинелью в соотношении (90:10)-(10:90), углеродсодержащий материал, органическое связующее и комбинированный антиоксидант - металлический пассивированный порошок алюминия или его сплав с магнием и порошок карбида кремния, взятые в соотношении (2:1)-(1:2). В огнеупоре предложенного состава выгорание углерода замедляется за счет действия комбинированного антиоксиданта и образования плотной газонепроницаемой керамической пленки, образующейся при спекании шпинели и периклаза в тонкомолотой составляющей.

При относительно низких температурах 400-700°С уменьшение термоокисления углеродистой связки достигается за счет окисления бескислородных компонентов. С повышением температуры более 1000°С начинает окисляться карбид кремния и пассивированный алюминий и образуется плотная газонепроницаемая керамическая пленка,

предотвращающая проникновение газов и шлакометаллического расплава вглубь огнеупора. Комбинированный антиоксидант, в состав которого входит карбид кремния, выполняя основную функцию, проявляет новое качество, а именно за счет образования двуокиси кремния инициирует муллитообразование и форстеритообразование, сопровождающееся заполнением пор и уплотнением углеродисто-керамической связки [20].

Активная к спеканию дисперсная смесь периклаза с алюмомагниевого шпинелью компенсирует при высоких температурах объемные изменения, которые характерны для шпинели. Это предопределяет уплотнение формируемого черепка без существенных его изменений. Огнеупоры в процессе службы не скалываются и не шелушатся. Выбор и комбинирование антиоксидантов производили в зависимости от назначения огнеупора и конкретных условий службы. В качестве критериев использовали сродство антиоксидантов к кислороду, окисляемость и шлакоустойчивость шпинельно периклазо углеродистых образцов.

В патенте «Углеродсодержащий огнеупор» Семянников В.П., Гельфенбейн В.Е., Журавлев Ю.Л., Гушин В.Я. разработан материал для производства огнеупоров для футеровок плавильных и металлоперерабатывающих агрегатов. Огнеупор, полученный из массы, включает алюмомагниевою шпинель с соотношением $MgO:Al_2O_3$ 28-50 : 50-72 фракции < 3 мм 10-70, окатанные зерна спеченного периклаза фракции < 2 мм 15-50, дисперсный периклаз 10-25, графит 5-15, углеродистое связующее (сверх 100%) 1-8. При этом модуль крупности периклаза составляет 1,17-2,24 [21].

Использование указанного соотношения компонентов обуславливает формирование термопрочной структуры огнеупора с минимальной газопроницаемостью. Оптимальное количество кристаллов алюмомагниевого шпинели с разностью 2 обеспечивает прочность огнеупора и препятствует трещинообразованию при воздействии контрастных температур в виде

термошока. Окатанные зерна периклаза фр. < 2 мм с модулем крупности Мк 1,17-2,24 позволяют получить наиболее плотную упаковку с наименьшим содержанием пустот. Последние заполнены углеродистой связкой, которая компенсирует объемные изменения при термоударах и препятствует проникновению внутрь огнеупора газов, металла и шлаков. Разноосные кристаллы шпинели получают путем плавки или обжига брикета на клинкер смеси глинозема и периклаза при определенных технологических режимах.

Таким образом, для производства огнеупорных керамических материалов является перспективным изучение составов на основе корунда, оксида магния, оксида алюминия и графита. При этом состав керамического материала необходимо выбирать в поле кристаллизации алюмо-магниевого шпинели, муллита и корунда [22].

1.2. Методы формования изделий технической керамики.

В производстве современной технической керамики наибольшее применение находят непластичные кристаллические искусственные материалы в виде порошков, оксидов, солей или синтезированных спеков или брикетов. Обожженные спеки или брикеты дробят, затем измельчают до размеров зерна 1—3 мкм, а иногда и меньше. Тонкодисперсные порошки, смешанные с водой, не проявляют пластичных свойств в такой степени, в какой приобретают глина и глиносодержащие массы. Поэтому из тонкодисперсных порошков, увлажненных водой, практически нельзя изготовить изделие, пользуясь методом пластичного формования. Прессование изделия без специальной пластификации массы также затруднено. Водное литье в пористые (например, гипсовые) формы требует специальных мер для разжижения и стабилизации неустойчивых, как правило, водных суспензий тонкодисперсных кристаллических тел.

Необходимость изготовления изделия из непластичных материалов привела к разработке методов формования искусственных, в основном

кристаллических, материалов. **Основные методы формования: литье из водных суспензий в пористые формы; прессование порошкообразных масс в различных вариантах; обточка заготовок, отпрессованных из пластифицированных масс; литье горячих шликеров под давлением; экструзия пластифицированных масс; прессование при высоких температурах (горячее прессование), пленочное литье [23].**

Кроме этих основных методов разработаны другие методы специально для изготовления изделий определенной формы и размеров. Такими методами являются, например, электрофоретическое осаждение, плазменное напыление, осаждение пленок из газовой среды [24]. Однако эти методы имеют ограниченное применение для изготовления некоторых видов керамических изделий. Выбор того или иного метода зависит главным образом от формы, требуемой точности размеров изделий, их свойств, масштаба производства, а иногда и от других технологических и экономических факторов. Универсального метода изготовления изделий нет. Для изготовления любого изделия наиболее рационален и экономичен всегда будет какой-либо один метод.

Литье из водных суспензий в пористые формы используют главным образом для изготовления тонкостенных изделий (например, тиглей) из чистых оксидов — Al_2O_3 , ZrO_2 и др. Применяют главным образом гипсовые, а также поливинилхлоридные, металлические и керамические формы.

Литейные шликеры, образованные глинистыми минералами и оксидными кристаллическими фазами, отличаются один от другого строением и свойствами. Для достижения литейной вязкости водной суспензии глиносодержащих масс требуется высокая (примерно 50—60%) влажность. Только при введении электролита, вызывающего эффект так называемого разжижения, литейную влажность снижают до 31—35% и литье в гипсовые формы становится практически возможным и целесообразным.

Как было указано выше, формование корундовых изделий производят путем литья из водных суспензий, литья под давлением, одноосного статического прессования, гидростатического прессования, горячего прессования. Рассмотрим подробнее каждый из этих процессов в отдельности.

В технологии шликерного литья первой операцией является подготовка водной суспензии – шликера с требуемыми литейными свойствами, которые определяются его рН. Глиноземистые шликеры разжижаются как в кислой, так и в щелочной среде, причем имеются определенные интервалы значения рН, которым соответствует наибольшее разжижение. Перед литьем приготовленный шликер вакуумируют при остаточном давлении 15–20мм рт.ст. Изделия отливают в гипсовых формах как сливным, так и наливным способом. Усадка отлитых изделий в форме по мере их высыхания составляет 1–1,5%. Отлитые изделия сушат при комнатной температуре. Литье используется для формования тонкостенных корундовых изделий сложной формы, не испытывающих в процессе эксплуатации значительных механических воздействий.

Прессование порошкообразных масс —один из наиболее распространенных способов изготовления изделий технической керамики. Этим способом изготавливают главным образом мелкие детали сравнительно простой геометрической формы с высотой значительно меньшей, чем диаметр или длина и ширина (гидравлический диаметр).

Массы, применяемые для изготовления изделий технической керамики, весьма разнообразны по составу и, что особенно важно для процесса прессования, по содержанию в них пластичных связующих глин. Массы, содержащие связующие глины, при незначительном увлажнении (до 8—10%) приобретают после прессования достаточную прочность за счет пластичных и связующих свойств глин и не требуют специальных приемов

упрочнения. К таким массам относятся прессовые стеатитовые, некоторые высокоглиноземистые, рутиловые и другие глиносодержащие.

Большое количество масс не содержит глины и лишено свойства пластичности. Для улучшения прессовочных свойств таких порошков, повышения прочности отпрессованных изделий в порошки вводят временные технологические связки, например растворы поливинилового спирта и декстрина, парафин, воск, различные смолы и другие органические соединения.

Выбор и количество вводимой технологической связки определяются свойствами прессуемого порошка и проектируемыми свойствами изделий, их формой и размером.

При производстве изделий технической керамики, особенно предназначенных в качестве диэлектриков в радиотехнике и электронике, обычно (за исключением особых случаев) стремятся к достижению максимальной плотности, к получению целиком спекшихся вакуум-плотных материалов. Большая относительная плотность керамики достигается, в частности, применением тонкодисперсных порошков, обеспечивающих активное спекание [25].

Длительная практика показала, что изготовление изделий прессованием из таких тонкодисперсных порошков сопряжено с большими трудностями. Для устранения их в настоящее время широко применяется так называемая грануляция порошков. Гранулы представляют собой конгломерат отдельных мельчайших частиц, связанных в единый уплотненный агрегат. Грануляция тонкодисперсных порошков преследует следующие цели: получение гранул, лишенных воздушных пор, т.е. предварительное уплотнение порошка; улучшение сыпучести пресс-порошка, достигаемое за счет устранения в процессе грануляции тонких фракций; повышение воздухопроницаемости пресс-порошка, в результате чего удаление воздуха при прессовании облегчается. Гранулированный пресс-порошок обладает (благодаря почти

полному удалению воздуха из гранул) большей кажущейся плотностью, хорошими прессовочными свойствами.

Процесс грануляции порошка состоит в смешивании порошка с пластификатором и уплотнении пластифицированного порошка давлением. Такое уплотнение достигается обработкой массы под катками бегунов (на холоде или с обогреваемым подом), в вибрационных камерных смесителях, прессованием пластифицированной массы (брикетированием). Удельное давление при уплотнении составляет 15—40 МПа, снижаясь от малопластичных к высокопластичным порошкам. Для этой цели также успешно применяют тарельчатые грануляторы. Гранулы могут быть получены также при сушке некоторых шликерных масс в распылительных сушилках.

Для получения гранул из уплотненного брикета его измельчают наиболее часто на бегунах с решетчатым подом. Необходимый зерновой состав пресс-порошка обычно достигается отсевом мелкой фракции на виброситах. Одновременно улучшается форма гранул, сглаживаются углы и ребра, они приобретают округлую форму, способствующую плотной укладке. Размер гранул и их соотношение в порошке различны для разных масс. Для изготовления мелких изделий используют порошки с гранулами 0,15—0,5 мм и более крупными (0,2—1 мм).

Для производства изделий из Al_2O_3 достаточно простой формы, например, втулок, режущих вставок, форсунок, фильер используется одноосное статическое прессование в металлических пресс-формах. В этом случае в порошок добавляется пластификатор, чаще всего каучук, в количестве 1–2% мас.

Метод гидростатического прессования позволяет получать крупногабаритные керамические заготовки сложной формы. В гидростате равномерные уплотняющие усилия и, соответственно, равноплотность всех участков прессуемого изделия обеспечивается передачей давления от

нагнетаемой жидкости к изделию через эластичную оболочку. Равномерное распределение плотности в прессовке благоприятно сказывается на равномерности усадки при спекании.

Наиболее прочные изделия из Al_2O_3 получают методом горячего прессования (ГП) в графитовых пресс-формах с покрытием из BN и горячего изостатического прессования (ГИП) в газостатах [26]. При этом одновременно происходит уплотнение порошка в изделие и спекание. Давление прессования составляет 20–40 МПа, температура спекания 1200–1300 °С. Методы ГП и ГИП являются технологически сложными и энергоемкими и применяются для получения ответственных керамических деталей конструкционного назначения, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред.

Спекание корундовой керамики в большинстве случаев является твердофазным. Температура спекания зависит от дисперсности и активности исходных порошков, условий спекания, вида и количества добавок.

Дисперсность порошков корунда оказывает решающее влияние не только на температуру спекания, но и вообще на возможность спекания корунда. Максимальный размер частиц порошка Al_2O_3 не должен превышать 3–5 мкм. Для порошков Al_2O_3 с дисперсностью 1–2 мкм без введения добавок температура спекания находится в пределах 1700–1750 °С. При этом достигается плотность 3,7–3,85 г/см³, или относительная плотность 0,94–0,96. Для подобного уплотнения при дисперсности 2 мкм требуется уже температура 1750–1800 °С, а при дисперсности около 5 мкм даже при 1850 °С плотность составляет всего 0,82–0,84 от теоретической.

Ультра- и нанодисперсные порошки Al_2O_3 вследствие высокой поверхностной энергии и дефектности кристаллического строения являются весьма активными. Корундовые прессовки из таких порошков могут спекаться до высокой плотности (0,95) при температуре 1600 °С без существенного увеличения размера зерна [27].

Во многих случаях в корундовую шихту вводятся различные добавки в виде оксидов или солей. Это делается с целью снижения температуры спекания и изменения характера кристаллизации при спекании. К примеру, добавка TiO_2 снижает температуру спекания корунда до 1500–1550°C. При этом образуется твердый раствор TiO_2 в Al_2O_3 , что вызывает искажение кристаллической решетки корунда и, как следствие, более активное спекание и рекристаллизацию. Добавка TiO_2 вызывает интенсивный рост зерна корундовой керамики до 200-350мкм [28].

Ряд добавок задерживает рост кристаллов корунда. Наиболее сильно этот эффект проявляется при введении MgO . При введении в шихту 0,5–1% MgO размер кристаллов спеченной керамики не превышает 2–10мкм. Это объясняется образованием на поверхности корунда микронных прослоек магнезиальной шпинели, задерживающих рост кристаллов. Мелкозернистая структура корунда с добавкой MgO улучшает механические свойства корунда. Снижение температуры спекания корунда при введении MgO не наблюдается.

Кроме добавок оксидов, часто применяют добавки, действие которых основано на образовании стекловидного вещества. Такие добавки снижают температуру обжига и одновременно вызывают сокращение роста кристаллов, уменьшение пористости. Стеклообразующие добавки в большинстве случаев представляют собой щелочно-земельное алюмосиликатное стекло самого различного состава.

Следует отметить, что прочностные характеристики корундовой керамики в решающей мере определяются свойствами исходного порошка (чистота, дисперсность, активность) и технологией получения материала и варьируются в широких пределах. Так, предел прочности при изгибе корундовой керамики, полученной из технического глинозема путем прессования и спекания, не превышает 450МПа. В то же время прочность

горячепрессованной керамики из ультрадисперсных порошков Al_2O_3 достигает 650МПа [29].

В табл.1 представлены основные физико-механические характеристики спеченной корундовой керамики. Корунд отличается исключительно высокой химической стойкостью в отношении кислот и щелочей. При нормальной температуре на него практически не действует плавиковая кислота. Корунд устойчив к действию большинства расплавов щелочных металлов.

Таблица 1

Свойства корундовой керамики

Плотность, г/см ³	3,96
Температура плавления, °С	2050
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·град	30,14 (100°С) 12,4 (400°С) 6,4 (1000°С)
Удельное электросопротивление, Ом·м	$3 \cdot 10^{12}$ (100°С) $9 \cdot 10^2$ (1300°С)
ЛКТР, $\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹	8 (20-1400°С)
Модуль упругости, ГПа	374 (20°С) 315 (1000°С) 147 (1500°С)
Предел прочности при изгибе, МПа	до 650 (20°С) 50 (1500°С)
Микротвердость, ГПа	до 26 (20°С)

В работе Резенде В.С., Столла Р.М. и др. [30] исследованы огнеупорные графит-корундовые составы для чёрной и цветной металлургии. Коррозионная стойкость огнеупоров на основе оксида алюминия-оксида магния-графита с органической связкой была исследована на шлакоустойчивость при различных соотношениях CaO/SiO_2 в шлаке. Установлено, что огнеупорность материалов может быть улучшена путем увеличения коэффициента Al_2O_3/C , так же как и выбором соответствующего соотношения Al_2O_3/C . Были приготовлены составы с соотношением

компонентов Al_2O_3/C : 12.9; 13,6 и 19.2, при этом содержание углерода сохранялось постоянным и равным 4,0 мас.%, содержание MgO – близким к 7 мас.%, в качестве связки использована фенольная смола. Графит в составе массы обеспечивает тугоплавкость, высокую теплопроводность, низкие значения теплового расширения и низкую смачиваемость шлаком. При этом оптимальное содержание графита порядка 6 мас. %. Это содержание графита достаточно высоко, чтобы дать хороший комбинированный эффект и достаточно мало, чтобы не помешать диффузии ионов, ответственных за формирование шпинели. Наилучшие значения шлакоустойчивости показал состав с содержанием компонентов $Al_2O_3/C = 12.9$ и $Al_2O_3/C = 36$, плотность образцов $3,17 \text{ гр/см}^3$, кажущаяся пористость 4%. Это объясняется лучшей упаковкой микроструктуры (поры меньшего размера), высокой концентрацией графита в матрице (низкое смачивание матрицы шлаком), разумное содержание агрегатов электроплавленного корунда (более высокое сопротивление для растворения в шлаке), высокая концентрация периклаза (расход фазы муллита для синтеза форстерита и алюмината магния). Использование электроплавленного глинозема в замену спеченного глинозема и бокситов обеспечивает увеличение коррозионной стойкости в связи с меньшей скоростью растворения в шлаке.

Таким образом, корундовая керамика широко применяется в самых различных областях. Традиционные сферы ее применения: огнеупорная, химическая промышленность, электро- и радиотехника.

С появлением новых технологий получения исходных порошков, формования и спекания изделий область применения корундовой керамики существенно расширилась [31]. В настоящее время высокопрочные керамики на основе Al_2O_3 используются для изготовления изделий конструкционного назначения, применяемых в машиностроении, авиационной и космической технике.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Огнеупорные керамические материалы применяемые для проведения металлургических процессов (плавка, отжиг, обжиг, испарение и дистилляция), конструирования печей, высокотемпературных агрегатов (реакторы, двигатели, конструкционные элементы и др) отличаются повышенной прочностью при высоких температурах, химической инертностью. В частности, графито-корундовые изделия применяются в качестве огнеупоров в черной и цветной металлургии - они устойчивы к прямому воздействию расплавленного металла и обладают прочностью при высоких температурах.

2. Спекание корундовой керамики в большинстве случаев является твердофазным. Температура спекания зависит от дисперсности и активности исходных порошков, условий спекания, вида и количества добавок. В системе оксид алюминия-оксид магния-графит получены огнеупорные материалы с высокой устойчивостью к воздействию шлаков. Наилучшие значения шлакоустойчивости показал состав с содержанием компонентов $Al_2O_3/C = 12.9$ и $Al_2O_3/C = 36$, при этом содержание графита составляло 4%, оксида магния – около 7 мас.%. В качестве связки использована фенольная смола.

3. Для производства изделий из Al_2O_3 достаточно простой формы, например, втулок, режущих вставок, форсунок, фильер используется одноосное статическое прессование в металлических пресс-формах. В этом случае в порошок добавляется пластификатор, чаще всего каучук, в количестве 1–2% мас.

4. Наиболее прочные изделия из Al_2O_3 получаются методом горячего прессования (ГП) в графитовых пресс-формах с покрытием из VN и горячего изостатического прессования (ГИП) в газостатах. При этом одновременно происходит уплотнение порошка в изделие и спекание.

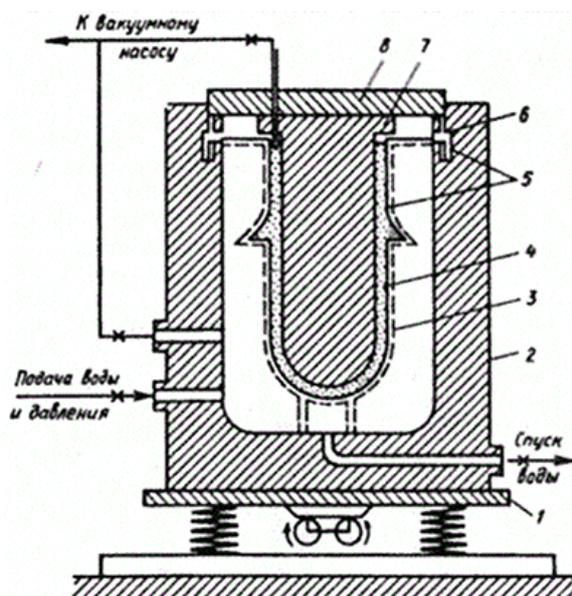
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И АППАРАТУРА

2.1. Методы и аппаратура для формования высокодисперсных порошков

Керамические изделия прессуют на прессах механических, в том числе ударного действия, или гидравлических. Современные прессы для прессования некоторых изделий автоматизированы. Режим прессования зависит от формы и размера изделия, свойств пресс-порошков и особенностей пресса. Удельное давление прессования колеблется в очень широких пределах — от 50 до 250 МПа в зависимости от перечисленных факторов. Для малопластичных высокодисперсных масс с малым содержанием глины или другой технологической связки такое давление должно быть более высоким, чем для пластичных масс.

Метод гидростатического прессования (ГСП) основан на равномерном обжиге порошка, помещенного в резиновую эластичную форму, жидкостью (водой, маслами, глицерином), находящейся под давлением. В этом случае давление равномерно передается по всем направлениям, и отпрессованное изделие приобретает такую равную плотность, которая не может быть достигнута при направленном прессовании изделий вдоль какой-либо одной оси изделия (рис. 1) [32]. При гидростатическом прессовании относительная плотность заготовок обычно выше, чем при других способах оформления. Поэтому в некоторых видах производства промежуточные заготовки допрессовывают методом гидростатического прессования. Для получения хорошо и равномерно отпрессованных изделий необходимо, чтобы порошок был тщательно и равномерно распределен между стенками резиновой формы. Это достигается применением гранулированных и фракционированных пластифицированных пресс-порошков. Кроме того, должна быть хорошая деаэрация формы и пресс-порошка, предотвращающая запрессовку воздуха в изделие. При

изготовлении изделий сложной конфигурации форму подвергают вибрации, обеспечивающей однородное и полное ее заполнение.



1 — виброплощадка, 2 — камера высокого давления, 3 —каркас-ограничитель, 4 —пресс-порошок, 5 —резиновая форма, 6 — уплотнение, 7—сердечник; 8 — крышка

Рис. 1. Форма для гидростатического прессования порошков.

Давление гидростатического прессования зависит от формы и размеров изделия, требуемой плотности, но главным образом от свойств пресс-порошка и его связности и составляет от нескольких десятков до нескольких сотен МПа. С увеличением давления прессования увеличивается металлоемкость формы и усложняется конструкция. Глиносодержащие порошки прессуют при довольно низких давлениях (10—30 МПа), а малопластичные оксидные материалы, пластифицированные органическими связками, необходимо прессовать при давлении 200—500 МПа.

В последние годы для производства технической керамики также применяют методы газостатического и взрывного прессования.

Литье пластифицированных шликеров под давлением основано на использовании жидкоподвижного состояния массы, разогретой до необходимой температуры, и способности этой массы при приложении

небольших давлений заполнять полость металлической формы. При охлаждении шликера в форме образуется изделие (полуфабрикат) соответствующей конфигурации. Для быстрого отвода теплоты от металлических форм их охлаждают водой или каким-либо другим способом.

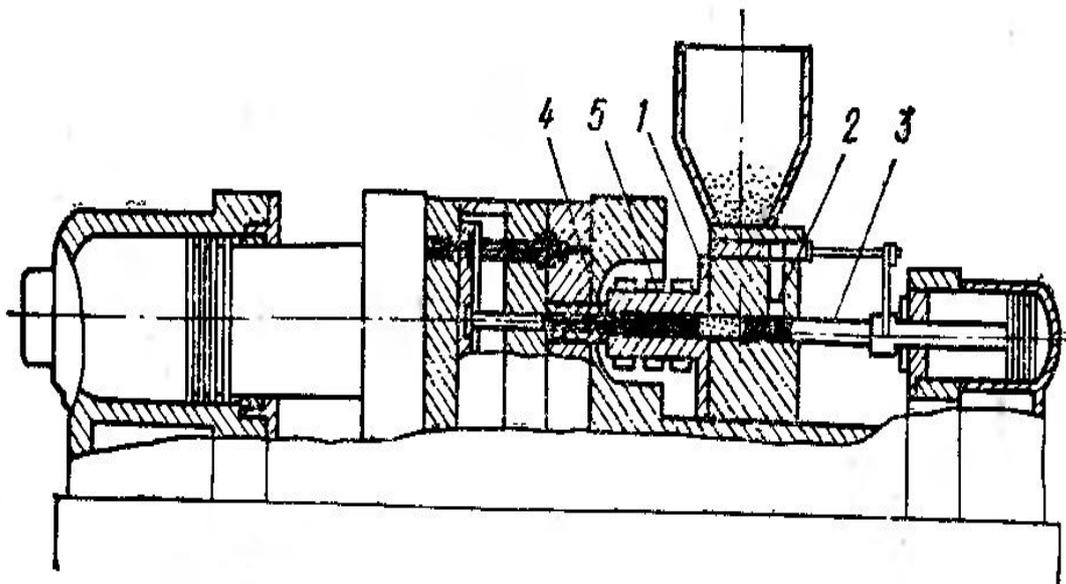
Существуют два метода литья под давлением, отличающиеся один от другого главным образом видом временной связки и методом ее введения, свойствами и температурой ее плавления, а также принципом действия и устройством формующих машин, способами удаления органической связки и обжига. Эти отличия существенно меняют весь технологический процесс по каждому методу.

Первый метод основан на применении термореактивных органических смол, а в некоторых случаях на комбинации термореактивных и термопластичных веществ.

Особенность метода: предварительная пластификация порошков при температуре 150—200 °С в зависимости от свойств термореактивной смолы; грануляция пластифицированной и охлажденной массы; применение формовочных литейных машин поршневого действия, подобных машинам для литья изделий из пластических масс: подогрев пластифицированного порошка до состояния размягчения (примерно 150—250 °С) и нагнетание подвижной пластичной массы в охлаждаемые водой формы; литье в многоместные формы-кассеты: однократный обжиг изделий, при котором происходит выгорание органических добавок (рис. 2).

Второй метод производства изделий литьем под давлением, разработанный П. О. Грибовским и широко применяемый в производстве технической керамики, основан на применении термопластичного органического пластификатора. Литье изделий производят на специальных литьевых машинах, передающих давление сжатым воздухом. Связка удаляется из изделия в специальных засыпках при 700—1200 °С. В качестве

термопластичной технологической связки применяют главным образом парафин.



1 — подогревательная камера; 2 — дозирующее отверстие; 3 — плунжер; 4 — сопло; 5 — нагревательные элементы

Рис. 2. Схема литейной машины для керамических масс.

В результате смешивания керамического порошка с термопластичным пластификатором при температуре несколько более высокой, чем температура его плавления, образуется так называемый литейный шликер. Шликер представляет собой структурированную дисперсную систему, которую можно охарактеризовать пластической вязкостью и предельным напряжением сдвига. Значение этих показателей зависит от свойств дисперсионной среды и дисперсной керамической фазы, а также от их возможного взаимодействия. Литье под давлением, т. е. отливку изделия, осуществляют в специальных литейных аппаратах.

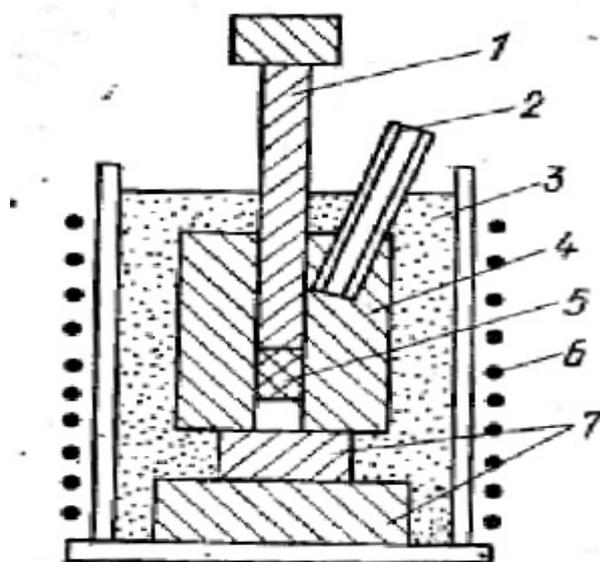
Этот процесс заключается в нагнетании горячего шликера в холодную или охлаждаемую металлическую форму путем приложения избыточного давления 0,2—0,4 МПа в термостатированный резервуар. Заполненную шликером форму выдерживают под давлением в течение времени, достаточного для затвердевания отливки определенных размеров. Это время

колеблется от нескольких секунд для мелких изделий до нескольких минут для крупных. При остывании шликера происходит сокращение его объема, поэтому в форму добавляют шликер до полного ее объема. Выдерживают и охлаждают форму с изделием под давлением. На качество и структуру отливки оказывают влияние ранее рассмотренные свойства шликера, а также режим литья. Определенное влияние может оказать конструкция формы. Литники располагают таким образом, чтобы шликер в нем застыл в последнюю очередь. Все перечисленные условия взаимосвязаны, ибо свойства шликера определяют некоторые технологические параметры. На качество отливок влияет прежде всего температурный режим литья и охлаждения. Шликер должен быть нагрет до температуры, обеспечивающей его хорошую литейную способность. Перегрев шликера ведет к появлению больших усадок, снижению плотности, увеличению длительности твердения и другим нежелательным явлениям. Обычно оптимальная температура шликера при литье 65—70°C. Форму охлаждают до 10—20°C в зависимости от конфигурации изделий. Охлаждение рекомендуется вести от периферии к литниковому отверстию. Давление при отливке и охлаждении обычно поддерживают 0,2—0,4 МПа. Увеличение давления не приводит к повышению плотности отливок.

При конструировании форм для литья должны быть правильно определены размер, сечение и местоположение литников, предусмотрены воздушная канализация формы, наиболее благоприятные условия охлаждения шликера и отвода теплоты и наиболее просто решен вопрос о разьеме формы и извлечении отлитой детали. Особенно сложны эти вопросы при конструировании многоместной формы. Вариант литья под давлением — литье в безлитниковые формы.

Прессование при высокой температуре. Метод изготовления изделий путем прессования порошков при их одновременном нагреве получил название горячего прессования. В нем совмещаются операции

прессования и спекания материала [33]. Этот метод имеет ограниченное распространение, и применяют его для получения изделий с высокой плотностью из тех материалов, которые при обычном спекании (без давления) не образуют плотного тела. К таким материалам относятся карбиды кремния и бора, нитрид бора и др. Однако иногда горячее прессование применяют для изготовления керметов, оксидной и других видов керамики.



1 — графитовый пуансон; 2 — трубка для термопары; 3 — изоляционная засыпка; 4 — графитовая матрица формы; 5 — прессуемый порошок; 6 — нагреватель; 7 — конструктивные детали

Рис. 3. Принципиальная схема установки для горячего прессования керамики.

Достоинством горячего прессования является возможность проведения процесса при температурах более низких, чем температура спекания в свободном ненагруженном состоянии. При таких пониженных температурах горячего прессования активный процесс рекристаллизации, т. е. роста зерен спекаемого вещества, не происходит. В результате спекания изделие имеет мелкозернистую структуру и высокую относительную плотность. Метод горячего прессования ограничивает возможности изготовления изделий разнообразной формы. Можно лишь прессовать изделия простейшей формы,

которая впоследствии может быть изменена путем механической обработки. Для горячего прессования используют установки с графитовой формой и прессующим графитовым пуансоном (рис. 3).

Необходимую температуру формы и прессуемого порошка создают индукционным нагревом. Прессование в графитовой форме обеспечивает слабо восстановительную среду, необходимую при спекании некоторых видов керамики. В отдельных случаях применяют корундовую матрицу и пуансон, а также жаропрочные сплавы. Горячее прессование осуществляют при температуре, зависящей от свойств прессуемого материала, которая колеблется от 1200 до 2000°С. Этот метод малопроизводителен, так как затрачивается время на нагрев формы и выдержку при прессовании, но в ряде случаев он незаменим.

2.2. Методы определения физико-механических свойств керамических образцов.

Определение плотности, пористости и водопоглощения синтезированных материалов.

Любой керамический материал – это, как правило, сочетание твердого вещества (кристаллического и стекловидного) с пустотами – порами. Объем пор, их размеры и характер распределения оказывает значительное влияние на ряд свойств керамических изделий и материалов [34-40]. Так, например, механическая прочность керамики зависит не только от общей пористости, но и от размера пор, равномерности их распределения. Бесспорно, что с увеличением пористости механическая прочность керамики уменьшается за счет увеличения дефектности структуры и снижения прочности связей. Установлено, что объем пор, заполненных водой, определяет морозостойкость строительной керамики; количество, размер и характер распределения пор во многом определяют шлакоустойчивость огнеупорной

футеровки печей; пористость влияет на теплопроводность и звукопроводность керамических материалов.

Поры в керамике имеют разнообразную форму, очертания, неравномерно распределены по объему, поэтому полную характеристику пористости получить чрезвычайно трудно, даже при использовании современных поромеров. Несмотря на разнообразие форм, поры можно подразделить на закрытые поры (недоступные для проникновения в них жидкости и газа) и открытые, которые в свою очередь делятся на тупиковые (заполняемые жидкостью и газом, но не влияющие на проницаемость керамики) и каналобразующие (открытые с обоих концов поры, создающие поровые каналы).

Поскольку прямые методы измерения пористости материалов чрезвычайно сложны, то в технологии керамики этот показатель часто оценивают путем определения других свойств, непосредственно зависящих от пористости. К таким показателям относятся плотность материала (истинная, кажущаяся, относительная) и водопоглощение.

Истинная плотность (ρ_i) является физической константой для индивидуального вещества и зависит от его строения. Для керамики эта величина зависит от плотности упаковки атомов в кристаллах и химического состава стекловидной фазы. Истинная плотность и определяется как отношение массы материала к его объему без учета пор и выражается в кг/м^3 , г/см^3 .

Кажущаяся плотность (ρ_k) – это отношение массы тела ко всему занятому им объему, включая поры (выражают ее также в кг/м^3 , г/см^3).

Относительную плотность ($\rho_{\text{отн}}$) определяют как отношение кажущейся плотности к истинной (выражают в долях единицы или в процентах). Она представляет объемную долю твердого вещества в материале.

Водопоглощение – это отношение массы воды, поглощенной керамическим телом при полном насыщении, к массе сухого образца. Водопоглощение обозначают буквой V и выражают в %. Этот показатель часто используют в производственных условиях для характеристики степени спекания, качества изделий и соответствия требованиям стандарта.

Измерив вышеуказанные характеристики, можно оценить общую, открытую и закрытую пористость керамики.

Истинная или *общая пористость* – суммарный объем всех пор открытых и обозначается $\Pi_{\text{и}}$ и численно равна сумме закрытой и открытой пористости.

Кажущаяся или открытая пористость – это отношение объема всех открытых пор тела (заполняемых водой при кипячении) ко всему объему материала, включая объем всех пор. Величину обозначают через $\Pi_{\text{к}}$ ($\Pi_{\text{о}}$) и выражают в %.

Закрытая пористость – это отношение объема всех замкнутых пор тела к его объему, включая объем всех пор; обозначают ее через $\Pi_{\text{з}}$ и выражают в %.

Для определения истинной плотности керамики и других материалов наибольшее распространение получил пикнометрический метод. Сущность этого метода заключается в измерении объема жидкости, вытесненной пробой испытуемого материала из сосуда с известной вместимостью. В качестве жидкой среды чаще всего используют дистиллированную воду.

Отобранную среднюю пробу материала в количестве 15–20 г измельчают в агатовой ступке до полного прохождения через сито 0,2. Используемые пикнометры очищают и высушивают. Определяют массу сухих пикнометров на аналитических весах. Необходимо следить за тем, чтобы вода при кипячении не выплескивалась из пикнометров, так как это может принести к потере материала и к значительной ошибке опыта.

После кипячения пикнометры охлаждают до комнатной температуры, после чего доливают водой до метки, удаляя жгутиком из фильтровальной бумаги избыток жидкости и взвешивают на аналитических весах. Затем содержимое пикнометров выливают, тщательно промывают, заполняют дистиллированной водой до метки и определяют их массу на аналитических весах. Все взвешивания производят с точностью до 0,0002 г. Результаты определений заносят в таблицу по прилагаемой форме.

Плотность материала определяют как среднее арифметическое двух параллельных испытаний, различие между которыми не должно превышать 0,005 г/см³.

Определение кажущейся плотности и водопоглощения образцов. Оценка общей, открытой и закрытой пористости материала. Кажущаяся плотность – это отношение массы материала к его общему объему. Поэтому при известной массе тела определение кажущейся плотности сводится к измерению его объема, включая объем всех его пор. Для этой цели существуют различные методы и приборы (волюмометры), принцип работы которых основан на вытеснении испытуемым образцом несмачивающей жидкости, или на гидростатическом взвешивании образцов, предварительно насыщенных жидкостью.

Наибольшее распространение получил метод гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409), позволяющий одновременно определять кажущуюся плотность и водопоглощение и рассчитывать открытую пористость.

В качестве пропитывающей жидкости для обожженных материалов и изделий, не подвергающихся гидратации, обычно используют воду.

Подготовленные образцы (не менее трех) взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. Для насыщения пор образцов жидкостью применяют кипячение или метод вакуумного насыщения.

Для насыщения кипячением сухие взвешенные образцы помещают на подставке с отверстиями в сосуд, который постепенно заливают водой с таким расчетом, чтобы уровень воды на 2–3 см перекрывал поверхность образцов. Образцы кипятят в течение 1,5–2 ч.

Испарившуюся часть воды необходимо возмещать, так как кипячение образцов, не полностью погруженных в воду, приводит к ошибкам опыта. После кипячения образцы охлаждают в воде до комнатной температуры.

Насыщенные жидкостью образцы взвешивают на воздухе и в погруженном состоянии в жидкости на гидростатических весах. Для этого образец вынимают из сосуда, удаляют с его поверхности избыточную влагу хлопчатобумажной тканью, предварительно смоченной и тщательно отжатой, после чего образец немедленно взвешивают на электронных весах. Взвешенный образец снова помещают в жидкость до завершения всех измерений и расчетов.

Для взвешивания в погруженном состоянии образец помещают в легкую сетчатую подставку или подвешивают проволоочной петлей на чашке весов со специальным подвесным устройством для погружения образца в воду. Перед началом опыта чашки весов уравнивают.

В результате определения плотности, водопоглощения и пористости керамических образцов можно сделать заключение о текстуре, степени спекания керамического материала, оценить виды пористости и в связи с этим его эксплуатационные характеристики.

Минералогический состав синтезированных материалов изучали с помощью рентгенофазового метода анализа. Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которого снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли $\text{CuK}\alpha$ -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Для получения технической керамики с высокой степенью спекания, высокой плотностью и низкими значениями пористости применяются методы высокотемпературного формования и спекания под давлением. Учитывая высокие экономические расходы и эксплуатационные трудности при проведении процесса высокотемпературного формования (1500-2000°C), для синтеза графит-корундовой керамики был выбран метод горячего прессования под давлением с использованием в качестве связки терморезистивных и/или термопластичных веществ. При этом процесс осуществляется при умеренных температурах (120-150 °C).

2. Основные свойства синтезированных огнеупорных материалов: плотность, водопоглощение, пористость, огнеупорность, шлакоустойчивость, механическая прочность на сжатие определяются по стандартным методикам.

3. Для определения структуры материалов используются методы физико-химического анализа – микроскопический, рентгенофазовый, дифференциально-термический.

ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ГРАФИТ-КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ .

3.1 Формование и синтез графит-корундовой керамики с термореактивной связкой

Для синтеза графит-корундового керамического материала для огнеупорной промышленности в качестве исходных материалов были использованы ряд веществ природного (тальк, каолин, графит) и технического происхождения (электроплавленный корунд, глинозем, гидроксид магния). В качестве связки для составов технической керамики были использованы кремний-органические соединения и раствор поливинилацетата (клей ПВА).

Для синтеза огнеупорного материала была выбрана система оксид алюминия-оксид магния-графит [41-42]. Химический состав графит-корундовой керамики: Al_2O_3 – 83; MgO – 7; C – 6,5; SiO_2 – 3,5. Для получения керамического материала были выбраны 2 метода: 1 метод основан на использовании термореактивной связки (силиконов, кремний-органических соединений) для получения плотно-спечённой керамики. 2 метод основан на использовании местных сырьевых материалов, в частности талька Зинельбулакского месторождения для интенсификации процессов спекания графит-корундовой керамики.

Первая часть диссертационной работы посвящена изучению процессов формования и спекания при синтезе графит-корундовых материалов с использованием термореактивной связки – кремний-органических соединений.

Графит применяют в огнеупорной промышленности как один из видов углеродсодержащего сырья в изготовлении изделий, предназначенных для плавки медных и алюминиевых сплавов - тиглей, пробок, стаканов, стопорных трубок и др. Основным недостатком графита является его

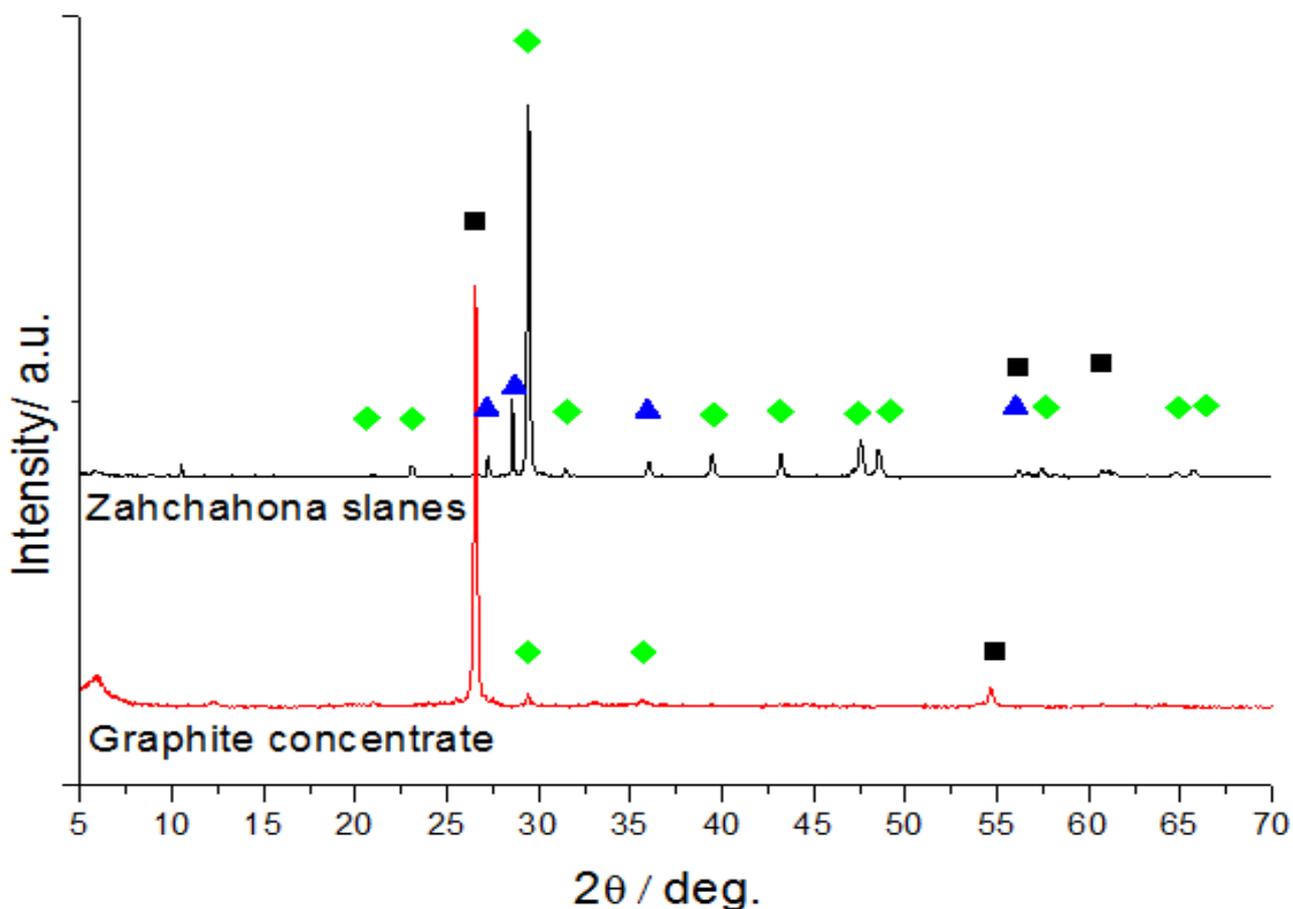
способность к окислению кислородом воздуха при температуре около 700°C. Для замедления процесса окисления при производстве огнеупорных изделий из графита к нему добавляют огнеупорные глины или каолины, которые создают особую защиту и предохраняют его от выгорания; осуществляют также обжиг графито-керамических изделий в восстановительной среде. В производстве огнеупоров и керамики применяют чешуйчатый графит, который благодаря форме частиц, их гибкости и жирности увеличивает пластичность масс, облегчает формование, способствует лучшему уплотнению черепка.

Для синтеза графит-корундовой огнеупорной керамики был выбран обогащённый графитовый концентрат проявления Захчахона [43].

Проявление графита Захчахона находится на территории Шахрисабзского района Кашкадарьинской области и расположено на южном склоне гор Захчахона (северо-западные отроги Гиссарского хребта) на высоте с абсолютными отметками от 2700 до 3400 м. Графит в продуктивной толще представлен в виде мелких зерен шестигранной формы. Агрегаты чешуйчатых выделений неправильной формы размером от 0,04 до 0,4 мм, у отдельных чешуек - от 0,004 до 0,04 мм. В руде графит расположен густо и беспорядочно в виде агрегативных скоплений и отдельных чешуек в межзерновых пространствах.

Результаты рентгенографического исследования графитизированного сланца Захчахона и обогащённого графитового концентрата приведены на рис. 4. Как видно из рис. 1, графитовый концентрат представлен графитом с незначительным содержанием кальцита.

Для синтеза графит-корундовой керамики были выбраны следующие сырьевые компоненты: γ - Al_2O_3 (Puralox); $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (BITOSSI, Italy); графит вводился частично с силиконом Н44, частично путём добавления графитового концентрата; для введения SiO_2 использован силикон фенилметил полисилоксан SILRES® Н44.



где ◆ - кальцит ▲ - кварц ■ - графит

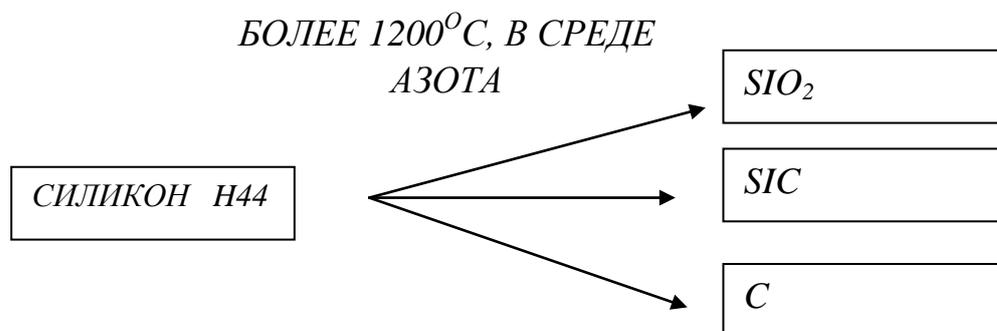
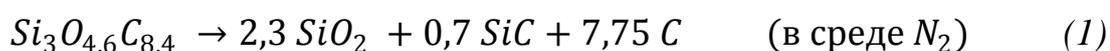
Рис. 4. Рентгенограммы графитизированного сланца и обогащённого графитового концентрата (проявление Захчахона, Узбекистан).

Химический состав графит-керамической массы, в масс. % - SiO_2 – 3,5; Al_2O_3 – 83; MgO – 7; C – 6,5. Приготовлены 2 состава - состав CorGRCer-1 с использованием коммерческого концентрата графита (фирмы Cometox Srl), состав CorGRCer-2-с использованием графитового концентрата местного производства, полученный путём обогащения графитизированного сланца проявления Захчахона.

Использование кремний-органических соединений (силиконов) в качестве матрицы для синтеза керамических материалов имеет ряд преимуществ. Во-первых, это возможность использования при формовке образцов всех видов формования (пластического, полусухого, сухого

прессования), а также методов, применяемых в производстве полимеров - литье под давлением, покрытие из растворителя, экструзии. Благодаря возможности предварительного формования и превращения при определенной термообработке в керамику силиконы имеют огромный потенциал для использования в качестве связки для ультрадисперсных порошков [44]. Во-вторых, при нагревании более 500°C силиконы способны образовывать структуру аморфной керамики со связями Si-O. При этом разрушение связей Si-CH₃ приводит к образованию атомов кремния с ненасыщенными валентностями и позволяет синтезировать новые материалы при использовании необходимых микро- или нано-наполнителей.

Для синтеза графит-корундовой керамики использован силикон фенилметил полисилоксан SILRES[®] Н44, порошок белого цвета, легко растворимый в органических растворителях. Температура размягчения 35-52 °С и Т разложения – более 500 °С. Температура затвердевания: 180 - 200 °С, 2 - 4 мин. При температуре 600-1200 °С силикон Н44 разлагается согласно реакции (1) с образованием 84 % керамического остатка:



Получение графит-корундовых керамических изделий методом горячего прессования с использованием кремний органической связки включает несколько стадий:

- Подготовку шихты, состоящей из смеси исходных компонентов. Предварительное растворение силикона Н44 в изопропанолу осуществлялось

из расчёта 0,6 гр силикона в 10 мл растворителя, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Все исходные компоненты в стехиометрических количествах добавлялись постепенно для предотвращения образования комочков и конгломератов. Для получения однородной и стабильной композиции смесь выдерживалась в ультразвуковой ванне в течение 15-20 мин.

- Сушка приготовленной смеси для удаления органического растворителя. Приготовленные суспензии (керамический наполнитель+силикон+растворитель) высушивались в сушильном шкафу при 40 °С в течении 5-10 ч. После высушивания смесь силикон/наполнитель была измельчена в агатовой ступке.

- Изготовление образцов керамики (операции компактирования и обжига образцов) – осуществлялось методом горячего прессования под давлением. Плотность заготовок распределена в этом случае более равномерно, чем при обычном прессовании, хотя усадка в направлении, параллельном направлению литья, и перпендикулярном может быть различной. Приготовленный порошок был отпрессован при 300 °С под давлением 20 МПа в виде таблеток диаметром 13 мм и толщиной 3-3,5 мм. Температура 300 °С необходима для образования межполимерных связей и придания небольшой прочности сырому полуфабрикату . Обжиг образцов осуществляли при 1550 °С в течении 1 ч. в трубчатой печи в среде азота или при 1400 °С на воздухе.

- После сушки керамические полуфабрикаты направляются на обжиг. Для каждого материала (изделия) задается свой режим обжига. Он характеризуется изменением во времени температуры (температурный режим) и газовой среды (газовый режим). Устанавливаются режимы опытным путем. При огромной разнице температур любой режим делится на три этапа: нагрев, собственно обжиг (температурная выдержка) и охлаждение. В любой технологии эти этапы решают одни и те же задачи.

Однако значимость их различна для разных технологий. Особенно чувствительны к режимам обжига формованные керамические полуфабрикаты.

- Период нагревания и скорость нагрева должны быть выбраны таким образом, чтобы избежать разрушения зерен или формованных изделий. Максимальная скорость подъема температуры в обжиговом агрегате зависит от коэффициента термического расширения, механической прочности обжигаемого материала, от концентрации механических напряжений, возникающих в результате усадки при спекании. Как правило, на стадии нагрева идут подготовительные процессы, а также диссоциация и дегидратация составных частей массы.

- На стадии обжига протекают процессы рекристаллизации, твердо- и жидкофазовый синтез, а также спекание. Конечная температура обжига и продолжительность изотермической выдержки определяются требованиями к свойствам материала или изделия, которые, в свою очередь, зависят от заданной степени спекания, т. е. от степени завершенности физико-химических превращений. С этой целью можно варьировать максимальную температуру и время обжига. Продолжительность выдержки существенно зависит не только от физико-химических характеристик материала, но и от массы, формы и габаритов изделий.

- Период охлаждения опасен усадочными напряжениями, в частности, при кристаллизации жидкой фазы, а также в области низких температур, когда сам кристалл становится хрупким, поэтому зачастую приходится избегать резкого снижения температуры.

- Режим нагревания: 50-600 °С - 10 °С/мин.; 600-1550 °С - 5 °С/мин.; охлаждение образцов осуществляли со скоростью 10 °С/мин. Режим обжига керамических образцов приведен на рис. 5.

Минералогический состав синтезированных материалов, установленный с помощью рентгенофазового анализа, в мас. %, приведен на рис. 2. Состав

CorGRCer-1 - оксинитрид алюминия $Al_{2.85}O_{3.45}N_{0.55}$ - 52, корунд –45, графит – 3. Состав CorGRCer-2 представлен $Al_{2.85}O_{3.45}N_{0.55}$ -34, корундом - 60, графитом - 6. Образование оксинитрида алюминия и корунда способствует повышению механических и термических свойств керамических материалов. Как видно из приведенных результатов, для синтеза графиткерамических материалов возможно использование местного концентрата графита. При использовании коммерческого концентрата графита происходит большее связывание Al_2O_3 в составе оксинитрида алюминия.

Физико-механические свойства синтезированных материалов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства графит-корундовых материалов

Номер образца	Кажущаяся пористость, %	Водопоглощение, %	Кажущийся удельный вес	Объёмная плотность, кг/м ³
CorGRCer-1	39,017	17,779	3,599	2195
CorGRCer-2	27,374	10,489	3,593	2494

Керамические материалы имеют высокие показатели кажущейся пористости и водопоглощения (27-39 % пористости, 10-18 % водопоглощения), это, по-видимому, связано с использованием -для введения MgO гидроксида магния, который часто применяется для образования пористой керамики. Замена данного сырьевого компонента приведет к понижению водопоглощения и повышению плотности образцов. При этом использование в качестве сырья графитового концентрата проявления Рупат приводит к лучшему спеканию керамики и образованию более плотной керамики: наличие в концентрате аморфного графита и небольшого количества легкоплавкого кальцита способствует интенсификации процессов твердофазового спекания.

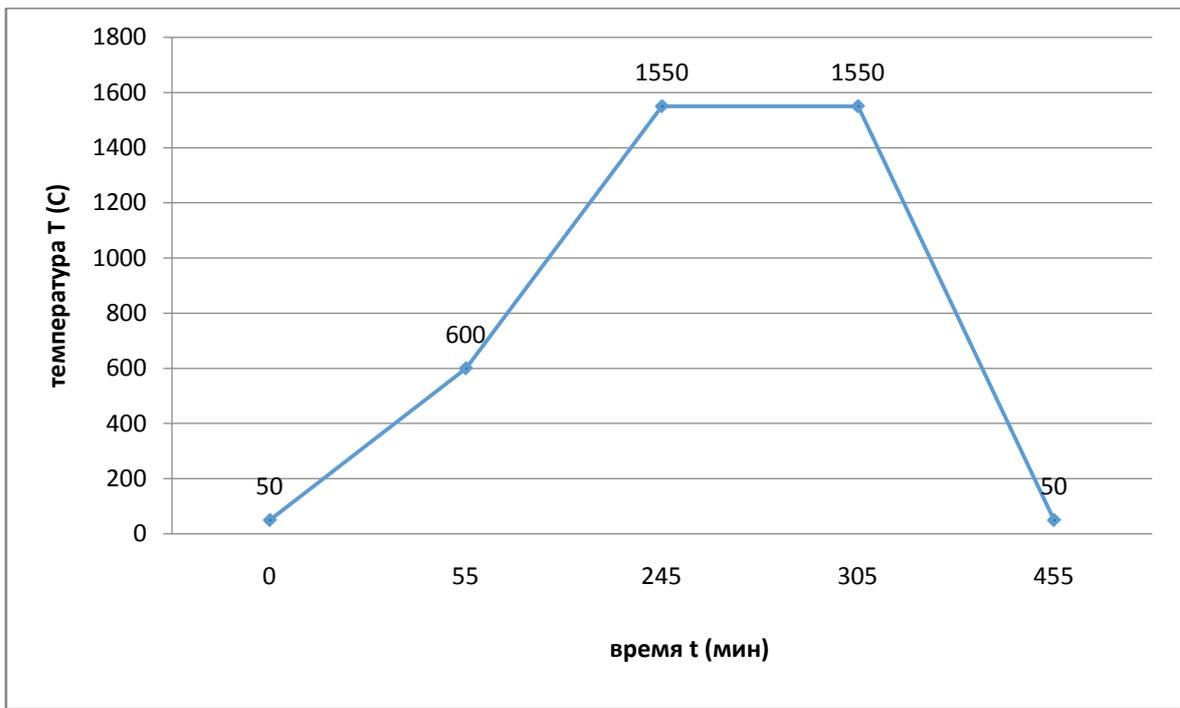


Рис. 5. Режим обжига графит-корундовых керамических материалов состава CorGRCer-1 и CorGRCer-2.

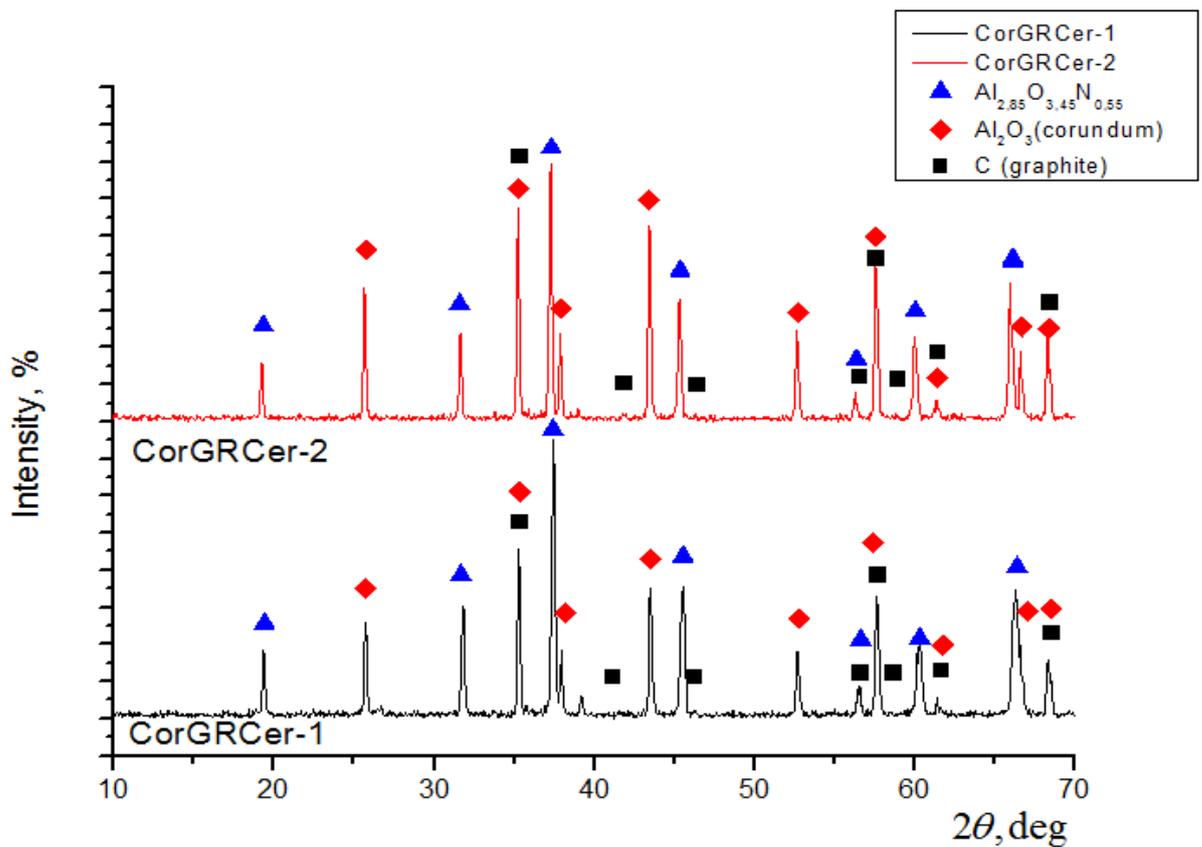


Рис. 6. Рентгенограммы синтезированных графит-корундовых материалов состава CorGRCer-1 и CorGRCer-2.

При обжиге керамики состава CorGRCer-1 на воздухе при 1400 °С основными кристаллическими фазами являются корунд Al_2O_3 – 66,4 % и шпинель $MgAl_2O_4$ – 27,4 %, с небольшим содержанием силлиманита Al_2SiO_5 – 5,2 % и карбида кремния SiC- 1,0 %. Результаты рентгенографического анализа приведены на рис. 7.

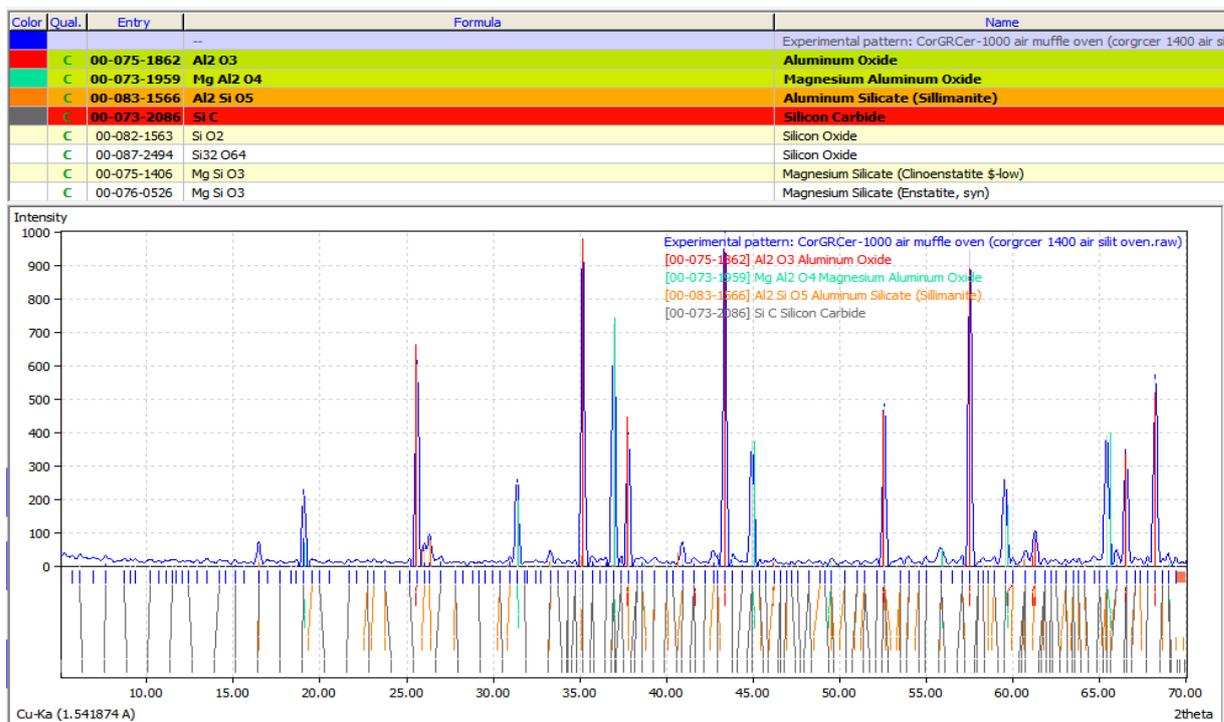


Рис. 7. Рентгенограмма образца CorGRCer-1, обжиг на воздухе при 1400 °С.

Разработанная технологическая схема получения графит-корундовой керамики с использованием термореактивной связки (силикона) приведена на рисунке 8.

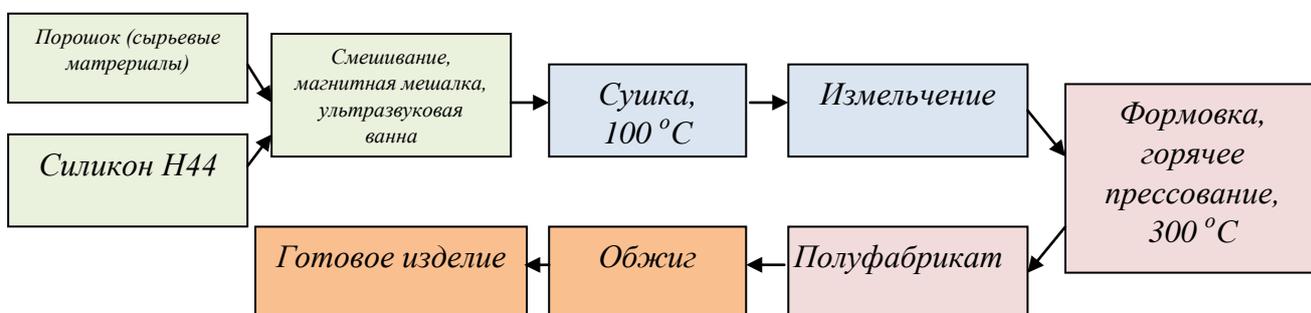


Рис. 8. Упрощенная технологическая схема получения графит-корундовой керамики.

Механические свойства образца CorGRCer-2 определялись методом неразрушающего динамического резонанса на 5 образцах, результаты приведены в таблице 3. Прочность на изгиб варьировалась от 60,95 до 75,12 МПа, модуль Юнга составлял от 88,7 до 106,6 ГПа. Огнеупорность образцов, определённая в условиях ТПП «Огнеурог» (г. Ташкент) составила более 1800 °С.

Таблица 3

Определение механической прочности образца CorGRCer-2 методом неразрушающего динамического резонанса

Data																	
n°	Width			Thickness				Length	m	E _{vert}	ρ	freq. Vert.	freq. Horiz.	F	σ _{4-pt} 30-8 mm		
	1	2	3	W	1	2	3	B	L	m	E _{vert}	ρ	V _{vert}	V _{horiz}	F	σ _{4-pt}	
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	g	Gpa	g/cc	kHz	kHz	N	Mpa	
1	5,29	5,25	5,24	5,26	2,3	2,3	2,3	2,29	34,96	1,0724	106,6	2,54	12,3		58,4	69,66	
2	5,44	5,26	5,16	5,29	2,67	2,7	2,47	2,6	35,1	1,2002	103,5	2,49	13,7		71,6	66,28	
3	4,38	4,48	4,57	4,48	2,95	2,9	2,87	2,9	34,85	1,1401	105,2	2,52	15,5		85,9	75,12	
4	5,37	5,26	5,15	5,26	2,71	2,7	2,73	2,72	35,33	1,25	99,3	2,47	13,9		87,1	73,86	
5	5,3	5,24	5,18	5,24	2,24	2,3	2,52	2,36	35,21	1,0649	88,7	2,45	11,6		53,9	60,95	
											average	100,7				average	69,2
											std.dev.	7,2				std.dev.	5,8

Таким образом, получены огнеупорные графит-корундовые материалы с необходимыми физико-механическими свойствами на основе обогащенного графитового концентрата проявления Захчахона (Узбекистан).

3.2. Формование и синтез графит-корундовой керамики с использованием талька

Синтез магнезиально-алюмосиликатных огнеупоров с содержанием графита на основе местных сырьевых ресурсов является неотложной задачей для дальнейшего развития металлургической индустрии нашей Республики. Для синтеза магнезиально-алюмосиликатных огнеупоров были выбраны следующие сырьевые материалы: талько-магнезит Зинельбулакского месторождения, обогащённый графитовый концентрат месторождения Захчахона и электрокорунд. Химический состав исходных материалов приведен в таблице 4.

Изучение талько-магнезита Зинельбулакского месторождения с помощью полуколичественного рентгенографического метода анализа (дифрактометр XRD Shimadzu 6100, Япония) показало, что минералогический состав необожженной породы представлен тальком - 62 и магнезитом – 38 мас.% (рис. 9). После термообработки при 1400 °С происходит образование значительного количества стеклофазы, кристаллическая фаза представлена энстатитом $Mg_2(Si_2O_6)$ – 41, клиноэнстатитом $MgSiO_3$ – 25 и периклазом MgO – 34 мас.%. Таким образом, при высокотемпературной обработке талька происходит образование необходимого активного периклаза и силикатов магния, а наличие при этом стеклофазы будет способствовать спеканию корундовой керамики при более низких температурах обжига. Наличие в составе керамики графита при этом будет способствовать защите синтезированного материала при воздействии металлургических шлаков.

Электрокорунд представляет собой искусственный корунд, получаемый при кристаллизации высокоглиноземистого расплава [45]. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, электрокорунд находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Высокая тугоплавкость

и стойкость к химическим реагентам определила применение электрокорунда в производстве огнеупорных изделий и материалов. Крупнейшими потребителями огнеупорной продукции являются также предприятия черной и цветной металлургии, строительной индустрии, химической и нефтехимической промышленности и пр.

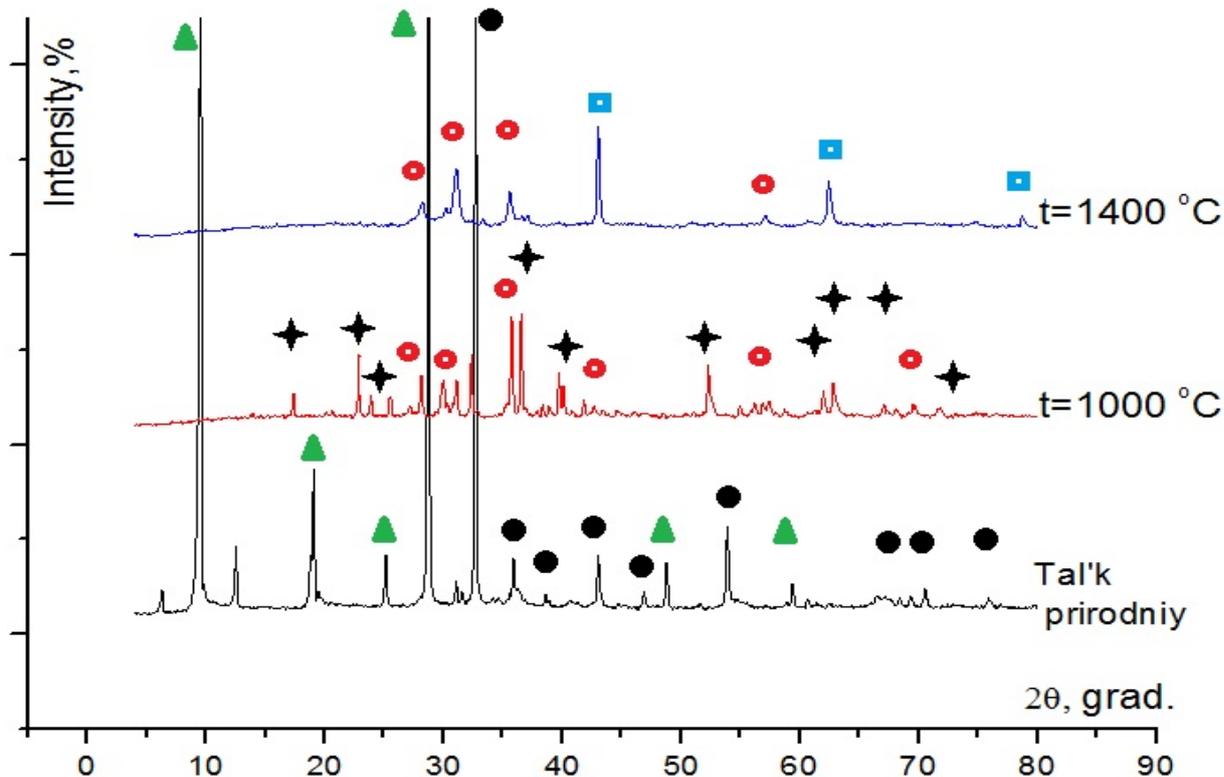


Рис. 9. Дифрактограмма образца талька природного (необожженного) и обожжённого при 1000, 1400°C: ▲ - тальк; ● - магнезит; ● - энстатит; ★ - форстерит; ■ - периклаз.

Высокая твердость электрокорунда, превосходящая твердость природного корунда, обусловила его применение в качестве абразивного материала, используемого как при шлифовании свободным зерном, так и при изготовлении абразивных инструментов [46-48].

Таблица 4

Химический состав сырьевых материалов и графит-корундовой керамики

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, масс. %														
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	В том числе		CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	п.п.п.	C
					FeO	Fe ₂ O ₃									
Талько-магнезит	40,72	0,010	0,98	5,06	2,08	2,75	0,56	31,75	0,06	0,04	0,05	0,17	0,10	20,24	
Электрокорунд	0,3		98,5	0,2			0,7								
Графитовый концентрат	25						18							13	44
Состав графит-корундовой керамики															
Состав материала	SiO ₂		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			CaO	MgO		K ₂ O+Na ₂ O				п.п.п.	C
76	8,96		71,34	1,54			0,32	6,71		0,31				4,51	6,32
77	12,63		62,54	1,94			0,37	9,58		0,28				6,32	6,34

Электроплавленный корунд завода Казогнеупор содержит в масс. %: Al_2O_3 - 98,11...98,79; SiO_2 -0,13- 0,30; Fe_2O_3 -0,2...0,58; CaO 0,27...0,70 и характеризовался следующими показателями свойств: огнеупорность - 2050°C; коэффициент линейного расширения- $8...9 \times 10^{-6}$; плотность - 3800...3920 кг/см³. Электрокорунд химически стоек, инертен; по минералогическому составу представлен в основном $\alpha-Al_2O_3$. Электрокорунд представляет собой синтетический корунд с различным содержанием примесей, получаемый плавкой высокоглиноземистых материалов (боксита или технического глинозема) в электрической дуговой печи [49-50].

Были изучены составы с содержанием графитового концентрата - 7, электрокорунда – от 73-78 и талька 15-20 масс.%. Составы шихт приведены в таблице 5.

Таблица 5

Шихтовые составы синтезированных материалов

№ Составы керамической массы	Содержание компонентов, масс.%		
	Обогащенный графитовый концентрат	Электрокорунд	Тальк
76	7	78	15
77	7	73	20

Технология производства керамических материалов включала стадии подготовки сырьевых материалов, смешивания компонентов с использованием временной связки (ПВА), холодное и горячее прессование (350-450°C) образцов размерами 1,5x1,5x1 см, обжиг образцов при 1450 °C в силитовой лабораторной печи.

Минералогический состав синтезированных материалов установлен с использованием рентгенофазового анализа: состав №76 представлен минералами корунда Al_2O_3 - 70% и шпинели $MgAl_2O_4$ – 30%; состав № 77

представлен минералами корунда Al_2O_3 - 65% и шпинели $MgAl_2O_4$ – 35% (рис. 10-11, таблица 6).

Таблица 6

Минералогический состав синтезированных материалов

Состав графит-корундовой керамики	Содержание компонентов в материале	
	Корунд Al_2O_3 (# 00-083-2080)	Шпинель $MgAl_2O_4$ (# 00-075-1796)
76	70	30
77	65	35

Как установлено в [30] формирование при синтезе графит-корундовых материалов фазы муллита неблагоприятно в связи с тем, что при высоких температурах муллит способен вступать в реакцию взаимодействия с CaO , содержащимся в составе шлаков, что приводит к образованию геленита и анортита. В связи с этим образование в синтезированных материалах фазы периклаза, шпинели и корунда приводит к повышению шлакоустойчивости огнеупоров.

Синтезированная шпинель - соединение, кристаллизующиеся в кубической системе [51]. Число шпинелей переменного состава очень велико: свойства и области применения шпинелей весьма разнообразны. В технике шпинели синтезируют путем спекания тонкодисперсной смеси оксидов. Они также могут быть синтезированы при электроплавке смеси соответствующих оксидов. При синтезе шпинелей, содержащих оксиды переменной валентности, важно соблюдать соответствующую газовую среду, предохраняющую эти оксиды от окисления или восстановления.

Наиболее подробно изучена и применяется так называемая благородная магниальная шпинель $MgAl_2O_3$, которая используется как огнеупорный, конструкционный и электроизоляционный материал [52]. Температура плавления $MgAl_2O_3$ составляет $2135^{\circ}C$, она является весьма химически стойким соединением, практически не реагирует с кислотами, слабо взаимодействует с щелочами. Температура спекания изделий из

магнезиальной шпинели составляет около 1750°C. Спеченная шпинель обладает средним уровнем механических характеристик ($\sigma_{сж}$ около 2000МПа, $\sigma_{изг}$ до 200МПа) и высокими значениями электрофизических свойств. [53].

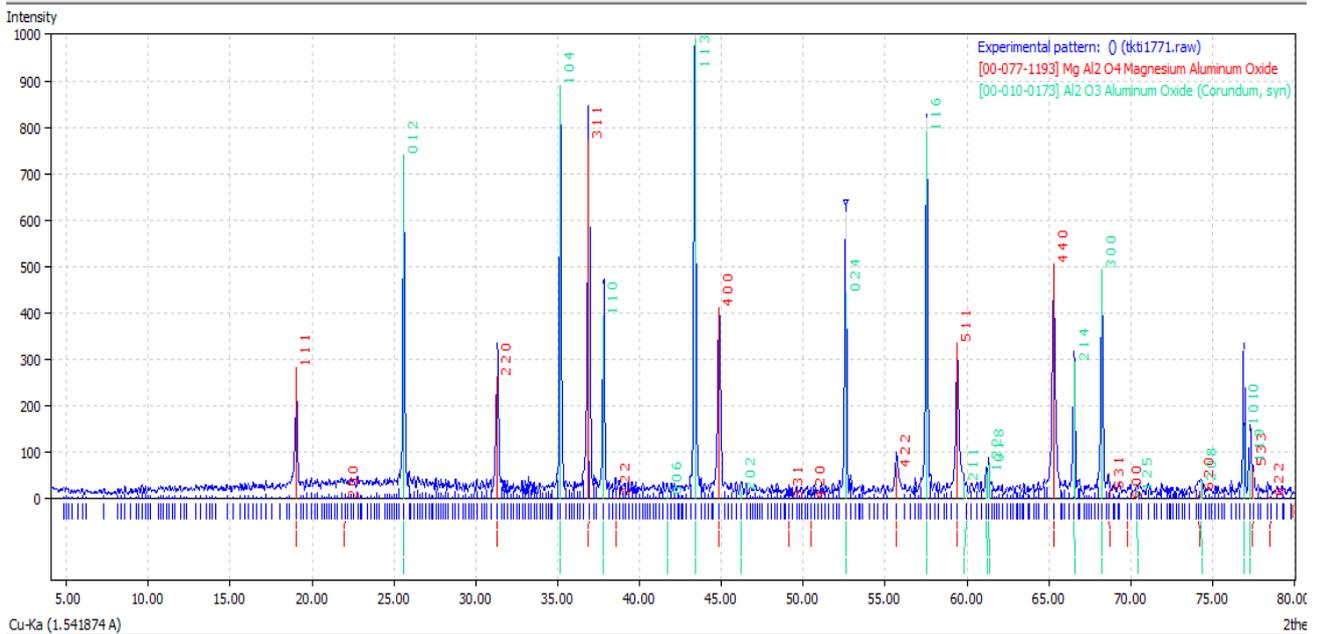


Рис. 10. Дифрактограмма графит-корундовой керамики состава №76, синтезированной при 1450 °С .

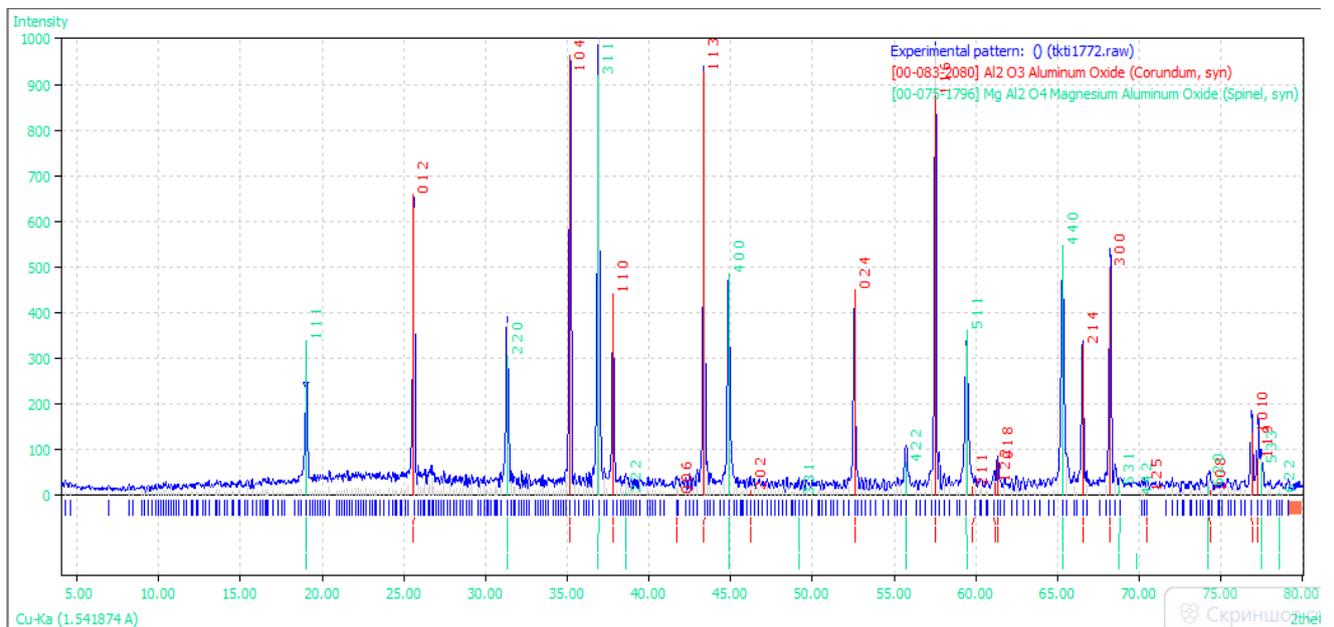


Рис. 11. Дифрактограмма графит-корундовой керамики состава №77, синтезированной при 1450 °С .

Как видно из приведенных физико-механических свойств шпинели, образование её в составе керамического материала приводит к повышению

характеристик синтезированного материала. При этом синтез материала происходит при гораздо более низких температурах, чем традиционная температура спекания изделий из шпинели – при 1450 °С. Это способствует значительной экономии энергетических расходов при синтезе материала.

Микроструктура огнеупорных материалов изготовленных порошковым методом состоит из зёрен (микро- и наночастиц) и связки. Каждый компонент в синтезированном материале должен вступить в твёрдофазовые взаимодействия для того, чтобы быть включенным в состав монолита. В данном случае частицы представлены исходными минералами и или минералами плавления: корундом, периклазом, графитом и минералами спекания: высокотемпературной шпинелью, а связка представлена высокоглиноземисто-силикатной стеклофазой. Минералы плавления (электроплавленный корунд) получают по дорогой технологии, однако отличаются высокой чистотой, так как во время плавления происходит удаление щелочных оксидов.

Твёрдофазовый синтез или синтез с участием жидкой фазы приводит к взаимодействию MgO с CaO , SiO_2 , что способствует росту зёрен и агрегатов из синтезированного материала и оставляет на поверхности меньше пор для смачивания шлаком.

Матрица или связка в огнеупорах является важнейшим фактором, определяющим методы обработки и свойства синтезируемого материала. Используемые порошкообразные связки имеют размеры зёрен в пределах $<44\mu m$, часто на наноуровне и являются очень активными. В их функции входит: контроль реологии и упаковки систем, реакционно-способность для образования необходимых тугоплавких соединений и реактивность для образования прочной связки между синтезированными зёрнами материала. Кроме этого, матрица должна выполнять защитную функцию при эксплуатации огнеупорного материала. Так, добавление металлов (таких как Al или Si) в состав углерод-оксидных огнеупоров способствует защите

углеродных связей в окислительной атмосфере и приводит к формированию керамических фаз типа шпинели $MgAl_2O_4$ или Mg_2SiO_4 , которые улучшают высокотемпературные свойства материалов [14].

Образование связки требует гораздо большего количества реакций, чем фаза образования зёрен. Алюмосиликатные огнеупоры, эксплуатируемые при низких температурах (до 1000 °С) содержат фазы связки, образованные при взаимодействии минералов глин с глиноземом с образованием муллита/стеклофазы. В углеродно-оксидных огнеупорах наличие фенольной смолы или пека в качестве связки приводит к образованию реактивной углеродной связи.

Основное уплотнение материалов производится на стадии прессования, поэтому при синтезе огнеупоров крайне важно получение материалов с более высокой плотностью и меньшими значениями водопоглощения и пористости. Увеличение плотности материала способствует повышению химической и термической стойкости огнеупорного материала.

Стадия обжига отформованных образцов способствует образованию связей между компонентами материала и способствует повышению прочности материала. В порошковой технологии синтеза керамики чем мельче частицы связки, тем она более реакционно-способная и способствует лучшему связыванию частиц материала. Это в основном способствует упрочнению керамического материала, однако с учетом того, что в составе материала имеется большое количество разнообразных по свойствам фаз, это также может привести к образованию микротрещин, остаточных напряжений и пор, возникающих при несоответствии теплового расширения компонентов.

Изучение фазообразования в синтезированном материале состава № 77-1 и 77-2 показало, что при температурах обжига 1000 °С микроструктура материала подобна образцу после сушки. Образец содержит форстеритовую, энстатитовую и корундовую фазы. Однако при 1200 °С в системе CaO-MgO-

$Al_2O_3-SiO_2$ происходит образование легкоплавких соединений, образуется жидкая стеклофаза и начинается формирование шпинели. Обжиг при 1450 °С приводит к формированию структуры шпинели и корунда. Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными по синтезу корундовой керамики [54-57].

Изучение физико-механических свойств графит-корундового материала, синтезированного на основе талько-содержащих масс показало, что керамический материал обладает более высокими плотностью, низким показателем водопоглощения и открытой пористости. Это в свою очередь способствует формированию более высоких прочностных свойств материала и способствует повышению его шлакоустойчивости. Показатели свойств приведены в таблице 7.

Таблица 7

Физико-механические свойства графит-корундовых материалов на основе талько-содержащих масс

Номер образца	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Кажущийся удельный вес	Объёмная плотность, кг/м ³
76	2,5	10,0	3,595	2510
77	1,3	4,65	3,598	2860

Механические свойства образцов на основе талько-содержащих масс определялись методом неразрушающего динамического резонанса на 5 образцах. Прочность на сжатие образцов составила от 100 до 120 МПа, огнеупорность образцов составила более 1800 °С.

Образцы на основе талько-содержащих масс были отформованы горячим методом прессования, для сравнения формовка также производилась холодным методом. При холодном методе прессования объёмная плотность

образцов составила 2320-2400 кг/м³, а прочность на сжатие образцов составила от 80-85 МПа. Из этого следует, что при холодном методе прессования образцов образуются менее плотные и менее прочные изделия, это свидетельствует о неполном спекании образцов. В связи с этим для синтеза керамических материалов технического назначения рекомендуется метод горячего спекания.

Таким образом, оптимальным составом для синтеза графит-корундовой керамики был выбран состав с минимальным водопоглощением и наиболее высокой плотностью – состав № 77. Данный графит-корундовый материал имеет наиболее высокие прочностные характеристики и в соответствии с литературными данными [58-60] обладает наиболее высокой шлакоустойчивостью.

Оптимальные параметры технологического процесса получения графит-корундовой керамики состоял из стадий подготовки сырьевых материалов, смешивания компонентов с использованием временной связки (ПВА), горячего прессования при 350°С образцов размерами 1,5x1,5x1 см, обжиг образцов при 1450 °С в силитовой лабораторной печи.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Для синтеза огнеупорного графит-корундового керамического материала в качестве исходных материалов были использованы ряд веществ природного (тальк, каолин, графит) и технического происхождения (электроплавленный корунд, глинозем, гидроксид магния). В качестве связки для составов технической керамики были использованы кремний-органические соединения и раствор поливинилацетата (клей ПВА).

2. Для синтеза огнеупорного материала была выбрана система оксид алюминия-оксид магния-графит. Химический состав графит-корундовой керамики: Al₂O₃ – 83; MgO – 7; C – 6,5; SiO₂ – 3,5. Для получения

керамического материала были выбраны 2 метода: 1 метод основан на использовании термореактивной связки (силиконов, кремний-органических соединений) для получения плотно-спечённой керамики. 2 метод основан на использовании местных сырьевых материалов, в частности талька Зинельбулакского месторождения для интенсификации процессов спекания графит-корундовой керамики.

3. Керамические материалы, синтезированные с использованием силиконов имеют высокие показатели кажущейся пористости и водопоглощения (27-39 % пористости, 10-18 % водопоглощения). При этом использование в качестве графитсодержащего сырья графитового концентрата проявления Захчахона приводит к лучшему спеканию керамики и образованию более плотной керамики: наличие в концентрате аморфного графита и небольшого количества легкоплавкого кальцита способствует интенсификации процессов твердофазового спекания. Плотность керамических образцов составляет 2195 -2494 кг/м³.

4. Керамические материалы, синтезированные на основе талько-содержащих масс характеризуются более высокими плотностью (2510-2810 кг/м³) низким показателем водопоглощения (4-6%) и открытой пористости (1,3-2,5%). Это в свою очередь способствует формированию более высоких прочностных свойств материала и способствует повышению его шлакоустойчивости. Изучение фазообразования в синтезированном материале показало, что обжиг при 1450 °С приводит к формированию структуры шпинели и корунда.

5. Механические свойства образцов на основе талько-содержащих масс определялись методом неразрушающего динамического резонанса на 5 образцах. Прочность на сжатие образцов составила от 100 до 120 МПа, огнеупорность образцов составила более 1800 °С.

ГЛАВА IV. ВЫБОР ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ГРАФИТ-КОРУНДОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Pim-технология (powder injection molding - литье порошковых смесей, используется для производства металлических (mim) или керамических (cim) изделий) появилась в мире сравнительно недавно, промышленно стала внедряться с середины 80-х годов XX века, бурный рост потребления pim-деталей в США и странах Западной Европы приходился на конец 90-х годов, когда менее чем за год объемы произведенных по этой технологии продукции удваивались. До сих пор темпы роста в развитых странах остаются достаточно высокими. В Узбекистане же данная технология практически не развита. Этот способ производства металлических и керамических деталей сложного профиля с достаточно высокими требованиями по точности практически без отходов материала и последующей механической обработки, считается сегодня самым низкозатратным.

Детали, изготавливаемые по технологии pim, как правило, не очень большие, 80% выпускаемых в мире деталей не превышают 40 грамм, когда цена детали определяется в основном трудозатратами, а не стоимостью материала. Детали, изготовленные из керамического или металлического порошкового материала, находят применение в автомобилестроении, станкостроении, при производстве магнитов, в текстильной промышленности, оружейном деле, в часовой промышленности, для производства товаров народного потребления, в прецизионных механизмах, в медицине, стоматологии и фарфоровой промышленности.

Области применения деталей, в примерном процентном соотношении, получаемых по pim-технологии, представлены на диаграмме 1.



Диаграмма 1. Области применения деталей технического назначения.

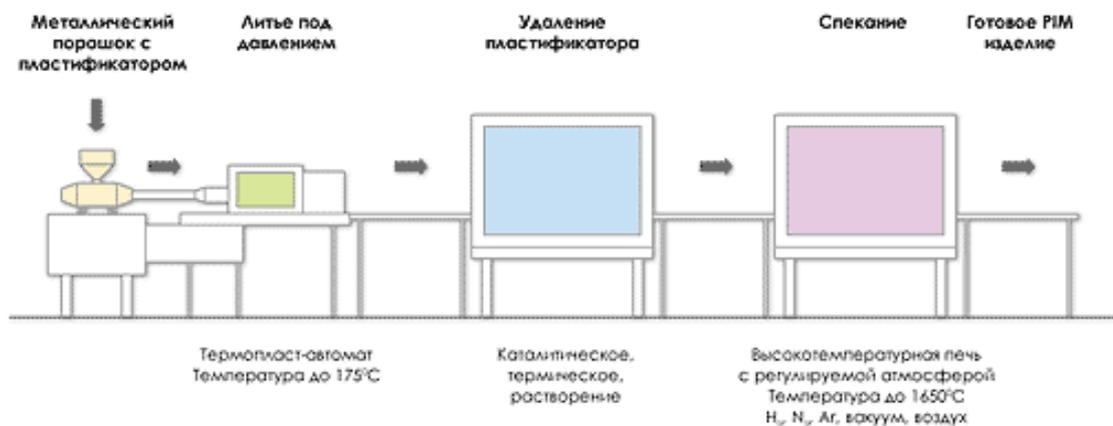


Рис.12. Процесс изготовления деталей pим-методом можно представить в виде следующей схемы.

Наибольшее распространение для pим – технологии получили исходные материалы под торговой маркой *catamold* компании *basf* (Германия). Диапазон продуктов *catamold* простирается от сплавов из чистого железа и низколегированных сталей до высоколегированных, нержавеющей сталей и оксидной керамики. Используют гомогенизированные смеси тонких порошков и полимерного термопластичного связывающего вещества

(связующего). В материалах catamold в качестве связующего используют полиацеталь-термопластичный полимер с хорошими технологическими характеристиками: высокие стабильность размеров, прочность и теплостойкость.



Рис.13. Гранулят загружается в бункер литьевой машины.

Для литья под давлением используются литьевые машины фирм: arburg (Германия), wittmannbattenfeld GMBH (Австрия) и др. Размеры и свойства получаемых изделий определяют основные характеристики оборудования: усилие запираения формы, максимальный объем впрыска, расстояние между плитами смыкания, расстояние между колоннами, давление впрыска, рабочая температура. При температуре около 170°C происходит плавление полимерного связующего, гранулят превращается в единую массу и под давлением заполняет пресс-форму, нагретую до температуры от 125 - 145, где происходит его затвердевание. Время впрыска гранулята: 0,5-1 с, время выдержки под давлением и охлаждения: 15-20 с, скорость впрыска: 10-30 $\text{см}^3/\text{с}$, скорость шнековой подачи: 20-50 об/мин. получается полуфабрикат (его ещё называют «зелёной деталью»), состоящий из металлического порошка и пластификатора, сохраняющий геометрию пресс-формы после операции литья.

Проектирование пресс – форм является сложным процессом, для которого требуются точные знания о поведении перерабатываемого

материала, назначении изделия и о различных технических и технологических факторах. Например, данные о количестве изделий, которые необходимо произвести, информация об имеющейся в наличии литьевой машине и её коэффициенте использования, могут определять необходимое количество гнезд в пресс-форме. Затем определяется возможное положение точки/точек впрыска, линии разъёма и толкателей, исходя из функции и геометрии изделия. После этого необходимо исследовать заполнение пресс-формы при различных вариантах расположения точки/точек впрыска и определить их оптимальное количество и расположение. Этот процесс показывает, достаточно ли одной поверхности разъёма, или же необходимо проектировать более сложную пресс-форму с двумя поверхностями разъёма. После того, как основной проект пресс-формы готов, можно начинать его детальную проработку.

Основные требования для литниковой системы:

- Литниковые каналы должны быть как можно короче;
- Поперечное сечение литникового канала должно быть как можно больше;
- Поперечное сечение литникового канала должно быть круглым;
- Необходимо избегать острых изгибов;
- Горячие литниковые каналы помогают уменьшить потерю давления и время цикла.

Основные требования для точки впрыска:

- Однородное заполнение полости;
- Минимальная последующая обработка – обрезание литника;
- Как можно большее сечение, чтобы минимизировать перепад давления;
- Расположение в самом толстом месте детали;
- Направление струи расплава вдоль стенок полости.

Для извлечения без повреждения изделия из пресс-формы, необходимо обратить внимание на следующие аспекты:

- Поверхности, вдоль которых происходит извлечение и изделия из пресс-формы, должны иметь уклон $0,5-1^\circ$;
- Толкатели должны быть без наклона и иметь с изделием максимально большую область контакта. На особо важных участках необходимо использовать профильные толкатели.

После извлечения из пресс-формы полуфабрикат помещается в печь для удаления связующего с объёмом рабочего пространства 50-100 л.

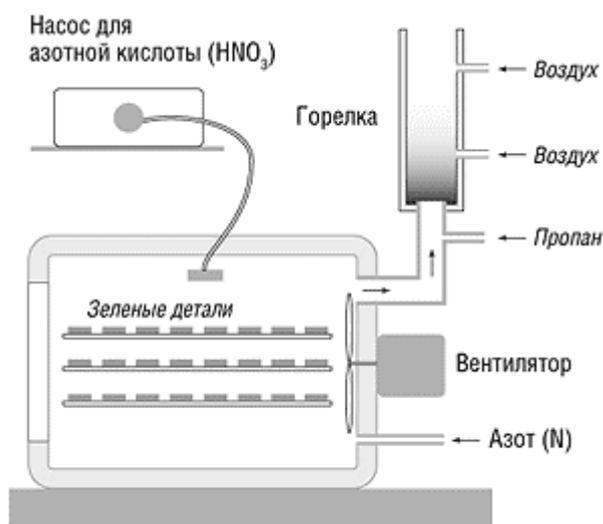


Рис.14. Процесс выжигания связки также может называться «дебайдингом».

Изделия укладываются на специальные пластины, которые помещаются на решётки печи. Дебайдинг начинается с цикла продувки длительностью в 1 час, во время которого в печи устанавливается инертная среда, и одновременно происходит нагревание сырых изделий и самой печи до 110°C . Небольшое количество катализатора, так называемая «дымящаяся азотная кислота» (концентрация $> 98,5\%$), дозированно подаётся в печь с помощью насоса, а затем она выпаривается в керамической или стеклянной чашке. Печь оборудована вентилятором, чтобы обеспечить тщательное смешивание. Под воздействием температуры $110 - 130^\circ\text{C}$ (что ниже температуры плавления полиацетала: $150-170^\circ\text{C}$) в присутствии паров катализатора и в

потоке инертного газа (чаще всего азота) из заготовки удаляется связующее со скоростью 1-2 мм/ч. Образующиеся в процессе обработки газы утилизируются в два этапа в камере сгорания. Во время первой стадии химически активный газ сжигается при дефиците кислорода в пропановом пламени. Избыточная азотная кислота и закись азота, образовавшаяся из азотной кислоты, преимущественно восстанавливаются до азота, так как формальдегид обладает сильными восстановительными свойствами. Во время второй стадии происходит полное сгорание в условиях дополнительной подачи воздуха. Характеристики выделяемого газа соответствуют существующим законодательствам об охране окружающей среды. Получившееся изделие называют «коричневой деталью».

Механизм каталитического дебайдинга следующий: процесс проходит посредством диффузии и проникания испаряющейся связки через поры. Под действием температуры связка превращается в пары. Ламинарный поток газа обеспечивает равномерное удаление связующего и предотвращает его повторное осаждение на заготовку. Время цикла ограничивается толщиной заготовки.

Далее «коричневая деталь» поступает в специальную высокотемпературную печь с регулируемой атмосферой (воздух, вакуум, азот, водород, формер-газ в зависимости от марки спекаемого изделия). в печи при высоких температурах (в зависимости от материала заготовки) происходит её обжиг и формирование готовой детали.

Для дебайдинга и обжига применяют печи различных производителей: «linnhigh therm»(Германия), «fct system gmbh» (Германия), «tav»(Германия) и др.

Обжиг – это нагрев заготовки с определённой скоростью подъёма температуры до её конечной величины, а затем последующее охлаждение до температуры, обеспечивающей возможность выгрузки изделия из печи. В процессе обжига происходит спекание материала, под которым понимается

его уплотнение и упрочнение, сопровождающееся объёмными изменениями (усадкой), связанными с уменьшением пористости, в результате протекания ряда физико-химических процессов, с приобретением обожжёнными деталями определённых свойств.

Принимая во внимание потребность рынка в керамических изделиях сложной формы, к которым предъявляются высокие требования, нами была выбрана сiм–технологии.

Свойства готовых деталей представлены в таблице 8.
(данные фирмы basf).

Таблица 8

Свойства готовых изделий, полученных по сiм–технологии

Свойства	Единица измерения	Керамика на основе материала catamoldao–f	Керамика на основе материала catamoldao–h
Модуль Юнга	ГПа	400	350
Плотность	Г/см ³	≥3,9	≥3,8
Предел прочности при изгибе	МПа	350 – 450	300 – 400
Коэффициент вязкости разрушения	МПа•м ^{1/2}	3,5	4
Микротвердость	Hv	2000	1500
КТЛР	10 ⁻⁶ /к	8	7
Теплопроводность	Вт/м •к	30	25

Режимы процесса обжига для деталей на базе материалов Catamoldao – f или Catamoldao – h (основа обоих - Al₂O₃) следующие:

среда – воздух,

рабочая температура 1600±10°C,

пиролиз остаточной связки: 200-600°C;

скорость нагрева при пиролизе: 1°C/мин до $t = 270^\circ\text{C}$, 2°C/мин до $t = 600^\circ\text{C}$;

скорость нагрева при спекании: 5°C/мин в интервале $t = 600-1200^\circ\text{C}$; 2°C/мин в интервале $t = 1200-1600^\circ\text{C}$;

скорость охлаждения до $T = 600^\circ\text{C}$: 3-5°C/мин.

Конструкция литевого пресса для горячего формования керамических изделий приведена на рис. 15.

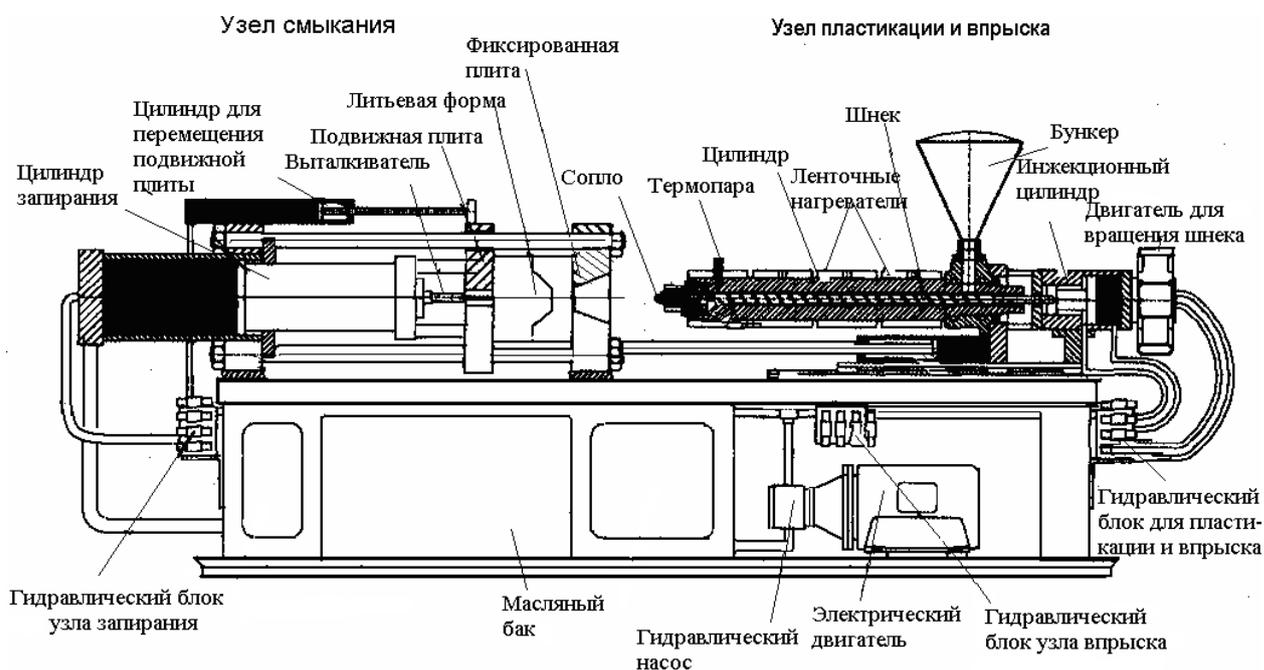


Рис. 15. Конструкция литевого пресса для горячего формования керамических изделий

Нами был произведен расчет и выбор электродвигателя для литевого пресса. Оценка динамических показателей и качества регулирования скорости производилось методом моделирования переходных процессов на ЭВМ. Результаты полученные при моделировании свидетельствуют, что спроектированный электропривод имеет хорошие динамические показатели и отвечает всем требованиям, предъявляемым к приводам прессов. Анализ и описание системы «электропривод – рабочая машина»

Механизм пресса приводится в действие от асинхронного короткозамкнутого электродвигателя. Средняя продолжительность

включения пресса P_B , сила давления пресса P , вес поступательно движущихся частей (ползуна, гайки) g , максимальный ход ползуна l , ход ползуна за один оборот маховика l_1 , передаточное отношение от вала двигателя к шпинделю при холостом ходе i_0 , при рабочем ходе i_p .

Движение ползуна вниз происходит с увеличенной скоростью, вверх – замедленно. Изменение статического момента на валу двигателя за цикл работы пресса и изменение скорости вращения маховика приведены на рисунке 16.

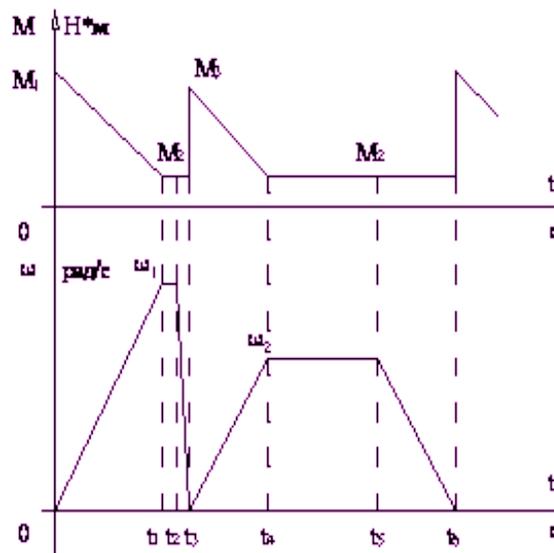


Рис. 16. Упрощенная тахограмма.

Рабочий цикл двигателя состоит из:

$(t_0 - t_1)$ – разгон маховика до скорости w_1 ;

$(t_1 - t_2)$ – двигатель отключен от маховика и нагружен только моментом холостого хода;

$(t_2 - t_3)$ – брикетирование за счет энергии маховика, отдав всю энергию, маховик останавливается;

$(t_3 - t_4)$ – разгон маховика в обратную сторону до скорости w_2 , ползун поднимается вверх;

$(t_4 - t_5)$ – двигатель поддерживает скорость вращения маховика постоянной и равной w_2 ;

$(t_5 - t_6)$ – двигатель продолжает вращаться на холостом ходу, маховик затормаживается механическим тормозом и останавливается.

Составим расчетную схему механической части электропривода. Кинематическая схема привода изображена на рис. 17.

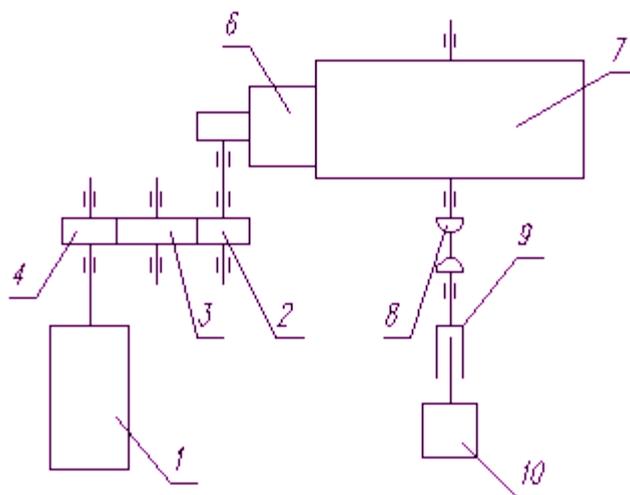


Рис. 17. Расчетная схема электропривода – для режима рабочего хода.

На рис. 17 сделаны следующие обозначения:

- двигатель;
- зубчатое колесо рабочего хода;
- промежуточное зубчатое колесо;
- ведущее зубчатое колесо;
- зубчатое колесо холостого хода (не показано);
- фрикционный ролик;
- маховик;
- шпиндель;
- гайка трехходовая;
- ползун.

В силу специфических особенностей прессов будем считать, что все элементы конструкции абсолютно жесткие, и поэтому делать расчет жесткостей, не имеет смысла.

Передаточное число для пары двигатель - ведущее зубчатое колесо (4):

$$Z_4 = 1;$$

Передаточное число для пары промежуточное зубчатое колесо (3) – ведущее зубчатое колесо:

$$Z_3 = \frac{47}{30} = 1.566;$$

Передаточное число для пары промежуточное зубчатое колесо (3) – зубчатое колесо рабочего хода:

$$Z_2 = \frac{36}{47} = 0.766;$$

Передаточное число для пары зубчатое колесо холостого хода – ведущее зубчатое колесо:

$$Z_5 = \frac{55}{30} = 1.883;$$

Передаточное число пары зубчатое колесо рабочего хода – фрикционный ролик:

$$Z_6 = \frac{215}{144} = 1.493$$

Определим момент инерции маховика, исходя из размера запасенной кинетической энергии. Учтем также запас потенциальной энергии в поступательно движущихся частях пресса. Можно записать следующее уравнение баланса энергии:

$$m \cdot g \cdot l + \frac{j \cdot \omega^2}{2} = F \cdot l;$$

Где l – максимальный ход ползуна;

M – масса поступательно движущихся частей;

J – момент инерции маховика;

ω - скорость вращения маховика;

F – сила давления пресса;

Отсюда определяем момент инерции маховика:

$$j = \frac{2 \cdot (F \cdot l - m \cdot g \cdot l)}{w^2} = \frac{2 \cdot (45000 - 12000)}{16.9^2} \text{ КГ/М}^2$$

Для нахождения приведенной массы поступательно движущихся частей, необходимо определить радиус приведения (для передачи типа ходовой винт - гайка):

$$R_{np} = \frac{h}{2 \cdot \pi} \cdot I_{np};$$

Где h – шаг ходового винта;

I_{np} – передаточное отношение.

Тогда:

$$R_{np} = \frac{0.16}{2 \cdot 3.14} \cdot 8.9 = 0.227 \text{ м};$$

В прессе не требуется сложная система управления электроприводом прессы, достаточно включать и выключать его, так как управление прессом производится за счет управления кинематическими цепями прессы.

Расчет параметров и выбор двигателя

Как было показано выше, двигатель должен быть рассчитан на скорость 1500 об/мин.

Найдем эквивалентный момент за цикл обработки заготовки:

$$M_{\text{эк}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n M_j^2 \cdot \Delta t_i}{\beta_n \cdot t_n \cdot \beta_m \cdot t_m \cdot \beta_0 \cdot t_0 \cdot t_p}};$$

В данной формуле все $\beta=1$, т.к. Двигатель будет работать на скорости близкой или равной номинальной, без торможений.

Тогда:

$$M_{\text{дв}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{220+25}{2} * 1.6 + 25^2 * 1 + \sum_{i=1}^n \frac{150+25}{2} * 0.9 + 25^2 * 1.8}{5.3}} = 66.8 \text{ Н*м};$$

Однако по заданию средняя продолжительность включения пресса $p_v=26\%$.

Тогда эквивалентный момент двигателя будет равен:

$$M_{\text{дв}} = \frac{M_{\text{дв}} * p_v \%}{100\%} = \frac{66.8 * 26}{100\%} = 17.37 \text{ Н*м};$$

По [1] выбираем двигатель, на основании формул:

$$P_{\text{дв}} = \omega * M_{\text{дв}} * 1.05;$$

$$P_{\text{дв}} = 150.41 * 17.37 * 1.05 \text{ кВт};$$

Выбираем асинхронный двигатель с повышенным скольжением с режимом работы s1:

Марка – 4ас100с4у3

$P_{\text{ном}}=3,2 \text{ кВт};$

$U_{\text{ном}}=380 \text{ В};$

$n_{\text{ном}}=1500 \text{ об/мин};$

$J=0,0056 \text{ кг*м}^2;$

$\eta=76,5 \%;$

$\cos\phi=0,82;$

$s_H = 4,2 \%;$

$s_K = 32,7 \%;$

$X_m=2,2 \text{ о.е.};$

Рассчитаем основные параметры двигателя.

Номинальный момент находится по следующей формуле:

$$M_H = \frac{P_H}{\omega_0 * (1 - s_H)};$$

Тогда:
$$M_H = \frac{3200}{157 \cdot (1 - 0.042)} = 21.28 \text{ Н*м};$$

Критический (максимальный момент):

$$M_K = \mu_K * M_H = 2.2 * 21.28 \text{ Н*м};$$

Номинальный ток статора:

$$I_{1H} = \frac{P_H}{3 * U_{\phi} * \cos \varphi * \eta} = \frac{3200}{3 * 220 * 0.675 * 0.82} = 7.73 \text{ А};$$

Сопротивления статора и ротора:

$$R'_1 = R_{1O.E.} * \frac{U_{\phi}}{I_{1H}} = 0.08 * \frac{220}{7.73} = 2.28 \text{ ом};$$

$$X'_1 = X_{1O.E.} * \frac{U_{\phi}}{I_{1H}} = 0.082 * \frac{220}{7.73} = 2.33 \text{ ом};$$

$$R'_2 = R_{2O.E.} * \frac{U_{\phi}}{I_{1H}} = 0.054 * \frac{220}{7.73} = 1.54 \text{ ом};$$

$$X'_2 = X_{2O.E.} * \frac{U_{\phi}}{I_{1H}} = 0.014 * \frac{220}{7.73} = 3.99 \text{ ом};$$

Имеющийся запас по мощности необходим для обеспечения динамических режимов работы двигателя пресса.

Керамические детали, изготовленные рпм-методом, при годовой программе 50000-100000 шт./год, в среднем в 3-10 раз дешевле по себестоимости и, как правило, уступают по механическим свойствам только изделиям из компактного материала, полученными механообработкой.

Технологические преимущества рпм-технологии.

1. Оптимизация конструкции детали. Рпм-процесс снимает практически все ограничения по сложности формы изготавливаемой детали. Все, что было принципиально невозможно реализовать из-за ограничений в технологии порошковой металлургии (пм) и механической обработки, становится доступным.

2. Увеличение плотности и прочности детали. При прочих равных

условиях, rim-процесс позволяет получать более плотные и прочные детали по сравнению с деталями, полученными методом пм.

3. Возможность получения практически любой поверхности. Rim-процесс позволяет придавать поверхностям формируемых деталей практически любые свойства – от очень гладких до текстурированных, опять же в отличие от деталей полученных методом пм.

4. Высокий коэффициент использования материала – 0,97-0,99 в отличие от механообработки – 0,4-0,6.

5. В настоящее время rim-технология позволяет получать детали с минимальной толщиной сечения стенки 0,5 мм, что является проблематичным для технологии пм и механообработки.

7. Высокая производительность процесса.

8. Возможность полной автоматизации производства с подключением дополнительного оборудования: робота и конвейера.

9. Rim-технология имеет большую перспективу и огромное преимущество при производстве деталей сложной формы с точными геометрическими размерами, параметрами и большими объемами производства по сравнению с традиционными методами.

Ограничения rim-технологии:

1. Годовая программа менее 20000 деталей.
2. Масса детали больше 200 г.
3. Толщина стенки более 15 мм.
4. Длина детали более 150 мм.

Внедрение rim-технологии на действующих керамических производствах практически не представляет сложности, так как:

1. Необходима небольшая площадь для дополнительного оборудования;
2. Гранулят поступает сразу готовый к применению;
3. Необходимое дополнительное оборудование: термопласт-автомат, печь для дебайдинга и высокотемпературная печь;

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Для горячего формования керамических изделий была выбрана Rim-технология. Для литья под давлением выбраны литьевые машины фирм: Arburg (Германия), Wittmannbattenfeld GMBH (Австрия) и др. Размеры и свойства получаемых изделий определяют основные характеристики оборудования: усилие заклипирования формы, максимальный объем впрыска, расстояние между плитами смыкания, расстояние между колоннами, давление впрыска, рабочая температура.

2. Режимы процесса обжига для керамических деталей (на базе материалов catamoldao – f или catamoldao – h, основа обоих - Al_2O_3) следующие:

среда – воздух,

рабочая температура $1600 \pm 10^\circ C$,

пиролиз остаточной связки: $200-600^\circ C$;

скорость нагрева при пиролизе: $1^\circ C/мин$ до $T = 270^\circ C$, $2^\circ C/мин$ до $T = 600^\circ C$;

скорость нагрева при спекании: $5^\circ C/мин$ в интервале $t = 600-1200^\circ C$; $2^\circ C/мин$ в интервале $T = 1200-1600^\circ C$;

скорость охлаждения до $T = 600^\circ C$: $3-5^\circ C/мин$.

3. Rim-технология имеет большую перспективу и огромное преимущество при производстве деталей сложной формы с точными геометрическими размерами, параметрами и большими объемами производства по сравнению с традиционными методами формования.

ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

1. Целью данной работы являлось получение графит-корундовых керамических изделий методом горячего прессования под давлением. Первая часть диссертационной работы посвящено получению технической керамики на основе кремний-органических соединений (силиконов). Использование кремний-органических соединений в качестве матрицы для синтеза новых материалов имеет ряд преимуществ. Во-первых, это возможность использования всех видов формования образцов (пластического, полусухого, сухого прессования, экструзии и др.). Благодаря возможности предварительного формования и превращения при определенной термообработке в керамику силиконы имеют огромный потенциал для использования в качестве связки для ультрадисперсных порошков. Во-вторых, при нагревании более 500°C силиконы способны образовывать структуру аморфной керамики со связями Si-O. При этом разрушение связей Si-CH₃ приводит к образованию атомов кремния с ненасыщенными валентностями и позволяет синтезировать новые материалы при использовании необходимых микро- или нано-наполнителей. Использование полиборосиланов, полиборосилазанов, поликарбосиланов и др. типов силиконов позволяет с относительной легкостью синтезировать технические керамические материалы со связями Si-N-Si, Si-C-Si, Si-C-N-Si (силаны, силоксаны, силазаны и др.), твердофазовый синтез которых требует значительно высоких температур обработки (выше 1600°C).

2. Вторая часть диссертационной работы посвящена изучению возможности синтеза технической керамики с использованием талько-магнезита Зинельбулакского месторождения.

3. Изучение структуры синтезированных графит-керамических материалов показало, что синтезе обжиге керамики состава CorGRCer-1 (связка- силикон) на воздухе при 1400°C основными кристаллическими

фазами являются корунд Al_2O_3 – 66,4 % и шпинель $MgAl_2O_4$ – 27,4 %, с небольшим содержанием силлиманита Al_2SiO_5 – 5,2 % и карбида кремния SiC- 1,0 %. Минералогический состав синтезированных на основе талько-магнезита керамических материалов представлен для состава №76 – минералами корунда Al_2O_3 - 70% и шпинели $MgAl_2O_4$ – 30%; состав № 77 – минералами корунда Al_2O_3 - 65% и шпинели $MgAl_2O_4$ – 35%.

4. Физико-механические характеристики синтезированных материалов: прочность на изгиб керамических материалов с силиконовой связкой варьировалась от 60,95 до 75,12 МПа, модуль Юнга составлял от 88,7 до 106,6 ГПа. Керамические материалы с силиконовой связкой имеют высокие показатели кажущейся пористости и водопоглощения (27-39 % пористости, 10-18 % водопоглощения), это, по-видимому, связано с использованием для введения MgO гидроксида магния, который часто применяется для образования пористой керамики. Замена данного сырьевого компонента приведет к понижению водопоглощения и повышению плотности образцов. При этом использование в качестве сырья графитового концентрата проявления Рупат приводит к лучшему спеканию керамики и образованию более плотной керамики: наличие в концентрате аморфного графита и небольшого количества легкоплавкого кальцита способствует интенсификации процессов твердофазового спекания.

Керамические материалы, синтезированные на основе талько-содержащих масс обладают более высокими плотностью, низким показателем водопоглощения и открытой пористости. Открытая пористость образцов составила 1,3-2,5 %, водопоглощение – 4,7-10%, плотность – 2510-2860 кг/м³. Это в свою очередь способствует формированию более высоких прочностных свойств материала и способствует повышению его шлакоустойчивости. Огнеупорность образцов, определённая в условиях ТПП «Огнеурог» (г. Ташкент) составила более 1800 °С.

5. Оптимальным составом для синтеза графит-корундовой керамики был выбран состав с минимальным водопоглощением и наиболее высокой плотностью – состав № 77. Данный графит-корундовый материал имеет наиболее высокие прочностные характеристики.

Оптимальные параметры технологического процесса получения графит-корундовой керамики состояли из стадий подготовки сырьевых материалов, смешивания компонентов с использованием временной связки, горячего прессования при 250°C образцов, обжиг образцов при 1450 °C в силитовой лабораторной печи.

6. Для горячего формования керамических изделий была выбрана Rim-технология. Для литья под давлением выбраны литьевые машины фирм: Arburg (Германия), Wittmannbattenfeld GMBH (Австрия) и др. Размеры и свойства получаемых изделий определяют основные характеристики оборудования: усилие запирания формы, максимальный объем впрыска, расстояние между плитами смыкания, расстояние между колоннами, давление впрыска, рабочая температура. При температуре около 170°C происходит плавление полимерного связующего, гранулят превращается в единую массу и под давлением заполняет пресс-форму, нагретую до температуры от 125 - 145, где происходит его затвердевание. Время впрыска гранулята: 0,5-1 с, время выдержки под давлением и охлаждения: 15-20 с, скорость впрыска: 10-30 см³/с, скорость шнековой подачи: 20-50 об/мин. получается полуфабрикат (его ещё называют «зелёной деталью»), состоящий из керамического порошка и пластификатора, сохраняющий геометрию пресс-формы после операции литья.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Доклад Президента Республики Узбекистан И.Каримова на расширенном заседании Кабинета Министров, посвященном итогам социально-экономического развития страны в 2015 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2016 год.

2 <http://fundamental-economic.uz>

3 <http://www.rauschert.com.ua/materials/>

4 С.В.Матренин, А.И.Слосман. Техническая керамика.– Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.

5 Н. А. Макаров, В. А. Сидорин, Е. С. Лукин Керамические материалы для мелющих тел. // Стекло и керамика. - 2004. - № 7. - С. 18-22]

6 Непочатов Ю.К., Вторушин В.У., Медведко О.В. Патент РФ № 2500704. Поглотитель электромагнитных волн и радиопоглощающий материал для его изготовления. Дата подачи заявки: 20.01.2012. Опубликовано: 10.12.2013.

7 Лукин Е.С., Макаров Н.А., Додонова И.В. Новые керамические материалы на основе оксида алюминия// Огнеупоры и техническая керамика.-2001 -№7.-С. 2-10

8 <http://tekhnosfera.com/korundovaya-keramika-s-dobavkami-soderzhas-chimi-komponenty-s-nizkim-poverhnostnym-natyazheniem#ixzz47oRSKZZk>

9 Moreno R., Ferrari B. Advanced VIA EPD of Aqueous Slurries// Amer. Ceram. Soc. Bull. -2002-№1. P 156-160

10 <https://www.ceramtec.com/>

11 Пат. 2345864, Российская Федерация, С04В 35/00, С04В 35/14 "Огнеупорная смесь для заполнения сталеразливочного канала ковша" / К. Г. Земляной, А. А. Куровский // заявл. 02.11.2006 г, опубл. 10.02.2009 г.

12 Викторов В.В., Ковалев И.Н., Рябков Ю.И. и др. Тонкая структура твердых растворов на основе корунда // Неорганические материалы. -2001. Т.37. - №10. - С.1159-1169.

- 13 Земляной К. Г., Куровский А. А. Метрели для основных огнеупоров // Новые огнеупоры. 2010. № 4. С. 51-52.
- 14 W. E. Lee, S. Zhang, M. Karakus. Refractories: Controlled microstructure composites for extreme environments. Journal Of Materials Science. 39 (2004).- 6675 – 6685 p.
- 15 W. E. LEE, "Refractories" in Comprehensive Composite Materials Vol 4: Ceramic, Carbon and Cement Matrix Composites, edited by A. Kelly and C. Zweben (Elsevier, 2000) Chap. 4.12, p. 363.
- 16 Солодкий Н.Ф. и другие. «Минерально-сырьевая база Урала». Томск, Издательство ТПУ, 2009
- 17 Огнеупорная керамическая масса. Патент Республики Беларусь. ВУ 9508. Волочко А.Т., Белов И.А. и др. 2007.08.30
- 18 US patent No.: US 2001/0008865 A1. Tetsuo Nakayasu, Yamaguchi-Ken (JP). Опубликовано 19.07.2001 г.
- 19 Чукая А.М., Гореева Н.Г., Шатилова О.Ф., Бибаева В.М. и др. Шпинельно периклазо углеродистый огнеупор. Патент Российской Федерации № 2167123. С04В35/035, С04В35/043. Опубликовано: 20.05.2001
- 20 Бакунов В.С., Беляков А.В. Влияние структуры на ее прочность // Неорганические материалы. 2002. - Т.38. - №4. - С.502-507.
- 21 Углеродсодержащий огнеупор. Семянников В.П., Гельфенбейн В.Е., Журавлев Ю.Л., Гушин В.Я. Патент РФ С04В35/043, С04В35/443. Опубликовано 10.04.1997
- 22 Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Особенности структуры и свойств тонких порошков шпинели и периклаза после различных видов помола // Тезисы докладов всероссийской конференции "Керамика и композиционные материалы" Сыктывкар. 20 -27 июня 2004 г. С. 184-185.
- 23 Химическая технология керамики.: учебное пособие./ под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. - 496 с.

24 Непочатов Ю.К., Чаплина Е.В., Богаев А.А., Медведко О.В. Повышение физико-механических характеристик алюмооксидной керамики различными технологическими способами//XII Международная научно-практическая конференция «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», Москва, 18—19 октября 2012. -С. 72.

25 Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Влияние способа измельчения порошков электроплавленного корунда на их свойства//Электронный журнал "Исследовано в России", 48,2004 г. С. 512-522.

26 Амелькович Ю.А., Ильин А.П. Получение нитридсодержащих керамических продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония в воздухе // Известия Томского политехнического университета. -Т.313, №3, 2008. С. 14-18.

27 В. В. Карташов, А. Р. Бекетов, А. В. Власов. Наномодифицированные оксидные керамические материалы // Химическая технология. - 2009, - № 4, - С. 211 -214.

28 А.Н. Игнатьева. Влияние состава композиции титанат алюминия - муллит на физико-технические свойства материалов//Тезисы докладов. Всероссийская молодёжная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов», Москва, 26-28 ноября 2012 г. - М: ИМЕТ РАН, 2012.- С.151.

29 А. В. Власов, И. Р. Мухаметдинов, Э. И. Денисова, В. В. Карташов, И. В. Чернецкий. Упрочнение корундовой керамики добавками нанопорошков// Новые огнеупоры. - 2010, - № 4, - С. 89-91.

30 W.S. Resende,R.M. Stoll, S.M. Justus, R.M. Andrade and oth. Key features of alumina/magnesia/graphite refractories for steel ladle lining. Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1419-1427 p.

31 В. В. Карташов, А. В. Власов, Э. И. Денисова, Д. К. Алешин. Наномодифицированные оксидные керамические материалы//VI научно

техническая конференция ОАО «ОКБ «Новатор» (24-26 марта 2008, Екатеринбург). - С. 91-92.

32 Заявка на изобретение №: 008132509. Алабушев Владимир Александрович (RU), Алабушев Александр Владимирович (RU). Устройство, материалы и способ гидростатического прессования изделий из порошков. Дата публикации: Февраль 10, 2010.

33 <http://tekhnosfera.com/razrabotka-tehnologii-polucheniya-goryachepressovannyh-keramicheskikh-materialov-na-osnove-dioksida-tsirkoniya>. Разработка технологии получения горячепрессованных керамических материалов на основе диоксида циркония. Автореферат диссертации Власов А.В. Екатеринбург, 2013 г.

34 Химическая технология керамики и огнеупоров. Под.ред.И.Я.Гузмана, М, ООО РИФ, «Стройматериалы», 2005, 336 с.

35 Будников П.П. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. Издательство литературы по строительству. М., 1972. – 552 с.

36 Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов/ Зубехин А. П., Голова-нова С. П., Яценко Е. А. , Верещака В. В. , Гузий В. А. ; ЮРГТУ, Под ред. А. П. Зубехина. - Новочеркасск: 2006. - 204 с.

37 Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М: - Изд. «Металлургия»., 1985, 480 с.

38 Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М.: Стройиздат, 1986.-270 с.

39 Полубояринов Д.Н., Попильский Р.Я. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М.: Стройиздат, 1972.- 354 с.

40 Практикум по технологии керамики и огнеупоров. Под редакцией Полубояринова Д.Н., Попильского Р.Я. М: Изд.Стройиздат, 1972, 531 с.

41 Barsukov V., Doninger J. // New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage System. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2006.

P. 297–308.

42 Непочатов Ю.К., Плетнев П.М., Тюлькин Д.С. «Огнеупоры для производства технической керамики. Вестник СГУПС, выпуск 30, Новосибирск, 2014, С.111-119.

43 Хакбердиев Н.М., Хамидов Р.А., Ходжаев Н.Т., Бабаханова З.А., Арипова М.Х. Качественная характеристика и возможности технологического обогащения графитовых руд проявления Захчахона. Международной научно-технической конференции «Механизм эффективного развития геологической отрасли Республики Узбекистан». Ташкент. - 2014. - С. 532-535.

44 E.Bernardo, L.Fiocco, G.Parcianello, E.Storti, P.Colombo. Advanced ceramics from preceramic polymers modified at the nano-scale: A review.// Materials. 7, 1927-1956 (2014), с. 1930.

45 <http://www.infomine.ru/research/31/236> Обзор рынка электрокорунда в СНГ. 3-е издание, Москва, апрель, 2014. 119 с.

46 Семченко Г.Д. Конструкционная керамика и огнеупоры. – Харьков: Штрих, 2000, – 304 с.

47 Олейников Н.Н., Пектин И.В., Муравьева Г.П. и др. Исследование метастабильных высокодисперсных фаз, формируемых на основе ZrO₂ // Неорганическая химия. 2001. - Т.46. - №9. - С.40-46.

48 Формирование структуры керамики ZrO₂. 3мол.% Y₂O₃ в процессе спекания и особенности ее разрушения // Огнеупоры и техническая керамика. - 2001. - №3. - С.12-16.

49 Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Влияние способа измельчения порошков элек-троплавленного корунда на их свойства // Новые огнеупоры. 2004. № 4. С. 3435.

50 Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Сравнение свойств порошков электроплавленного корунда, полученных в вибрационной и струйной мельницах // Химическая технология. 2004. № 8. С. 10-14.

51 Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Влияние способа измельчения порошков плавенной шпинели и периклаза на их свойства // Новые огнеупоры. 2004. № 12. С. 36-42.

52 Земляной К. Г., Куровский А. А. Стартовые смеси нового поколения // Новые огнеупоры. 2008. №1. С. 23-24.

53 Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Свойства ультратонких порошков шпинели и периклаза после различных видов помола // Новые огнеупоры. 2009. № 4. С. 11-12.

54 Е.В. Чаплина, А.А. Дитц, А.А. Громов, Н.А. Митина. Спекание оксинитридной керамики из шихты, полученной самораспространяющимся высокотемпературным синтезом // Известия вузов. Физика. Т. 54, №. 11/3, 2011. - С. 283-287.

55 Е.В. Чаплина, Ю.И. Паутова, А.А. Дитц, А.А. Громов. Керамический материал из пресс-порошка, полученного самораспространяющимся высокотемпературным синтезом нитрида титана в воздухе // Огнеупоры и техническая керамика. № 4-5, 2012. - С. 27-32.

56 <http://tekhnosfera.com/poluchenie-keramicheskikh-materialov-metodom-svs-v-sistemah-al-o-n-ti-o-n-zr-o-n#ixzz47oq1z2uC>

57 Дитц А.А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе . Дисс.к.т.н. Томск: Изд. ТПУ, 2006. 165 с.

58 Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. - С. 56-67.

59 Патент США №5916833 МПК С04В 35/56, С04В 35/58, С04В 35/101. Sintered ceramic bodies and ceramic metal working tools; 29.06.1999

60 Патент РФ №2455261 МПК С04В35/486, С04В35/58. Шихта для керамического материала на основе оксидов циркония и алюминия и нитрида циркония / Чумакова Н.Н., Кузевич О.В., Пантелеев И.Б., Орданьян С.С.; опубл. 27.02.2012.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Бабаханова З.А., Эргашев С.И. Получение графит-корундовых керамических изделий методом горячего прессования//Республиканский межвузовский сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». Ташкент, 2015. С. 73-74.
2. Zebo Babakhanova¹, Mastura Aripova¹, Sarvar Ergashev¹, Enrico Bernardo², Laura Fiocco². Obtaining of advanced ceramics by direct firing of a preceramic polymer and oxide nano fillers // International conference “The actual problems of innovative technologies in the development of oil and gas, chemical and food industry” dedicated to the twenty-fifth anniversary of the Tashkent chemical technological institute. Tashkent, Uzbekistan, 26-27 may, 2016. P. 302-303.

ПРИЛОЖЕНИЯ



*посвящается 25-летию
Ташкентского химико-
технологического института*

*It is devoted to the 25th anniversary of
Tashkent chemical- technological
institute*

***Международная научно-техническая конференция
«АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИННОВАЦИОННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ В РАЗВИТИИ ХИМИЧЕСКОЙ,
НЕФТЕ-ГАЗОВОЙ И ПИЩЕВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ»***

***THE INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND
TECHNICAL CONFERENCE
«ACTUAL PROBLEMS OF INNOVATIVE
TECHNOLOGIES IN THE DEVELOPMENT OF
CHEMICAL, PETROLEUM-GAS AND THE FOOD-
PROCESSING INDUSTRIES»***

Ташкент 2016

OBTAINING OF ADVANCED CERAMICS BY DIRECT FIRING OF A PRECERAMIC POLYMER AND OXIDE NANO FILLERS

Babakhanova Z.A¹, Aripova M.H.¹, Enrico Bernardo², Laura Fiocco², Ergashev S.¹

¹Tashkent Chemical Technological Institute, Uzbekistan; ²University of Padova, Italy

Synthesis of novel advanced ceramics with unique physical and mechanical properties, in particular high-temperature and super hard materials for the energy, aerospace, automotive and other industries, the functional materials such micro and nanoelectronics is an urgent task.

The aim of this study was to investigate the possibility of synthesis of advanced ceramics using preceramic polymer as silicone matrix. As result luminescent materials with europium nano particles and oxide-graphite ceramic refractory materials were synthesized. Synthesis of engineering ceramics and glasses based on silicones allows making products as fibers, sheets or composite materials which cannot be molded by powder technology. Nano-sized oxide particles, such as γ -Al₂O₃ and Eu₂O₃, contrary to micro-sized ones, have a distinctive character in that they are capable of reacting directly with the ceramic residue deriving from the heat treatment of a preceramic polymer, either in inert atmosphere or in air upon transformation of Si-based polymers into pure silica.

Synthesis technology by direct firing of a preceramic polymer and oxide fillers consists of the following stages: i) preliminary dissolution of the silicone polymer in acetone (or isopropanol); ii) drying of the obtained slurry (overnight in an oven at 60 °C); iii) manual milling of silicone-based mixture, after drying, in a mortar; iv) uniaxial pressing of silicone-fillers powders at 40 MPa. The prepared samples in the form of tablets (13 mm diameter, 3 mm height) were heat-treated at 600-1500°C, with release of gaseous substances, such as CO₂ and H₂O, in minimum quantities (optimum silicones are converted into amorphous silica with a yield of 84 wt.%). The ceramic residue reacts with nano fillers used in the synthesis, leading to new phases (mainly aluminosilicates).

The approach of preceramic polymers and fillers was first applied to oxide-graphite refractories. These refractories are composite materials used in large volumes in extreme, usually corrosive environments as furnace linings for high temperature materials processing. The main consumers of oxide-graphite refractories are iron and steel industry consuming about 65% of production. Refractories may be fabricated and sold shaped (e.g., as bricks) or unshaped (monolithic or fibres). Shaped (brick) manufacture is most often from powder mixtures commonly combining many different material types such as ceramic (oxide) powders, graphite flakes and

polymer resins to form the final product. Silicone SILRES® H44 (WACKER), Al₂O₃ nanopowder (Puralox, γ -phase), Mg(OH)₂, and Zahchahona (Uzbekistan) graphite concentrate have been used for the synthesis of oxide-graphite ceramics, applicable in melting and casting of non-ferrous and precious metals. Samples annealing was performed in nitrogen and air at 1550°C/ 1 hour in a tubular furnace. Heating mode: 50-600 °C - 10 °C / min; 600-1550 °C - 5 °C / min ; cooling was carried out at a rate of 10 °C per min. The mineralogical composition was studied by means of XRD. Oxide-graphite refractory's composition was aluminum oxynitride Al_{2.85}O_{3.45}N_{0.55}-34, corundum - 60 and graphite - 6 (in wt. %). The presence of aluminum oxide nitride and corundum enhances the mechanical and thermal properties of ceramic materials. The compositions of the samples synthesized in the air consist in wt. % of corundum - 60 and Al₂SiO₅ - 34. The modulus of elasticity and the mechanical strength was measured by dynamic nondestructive resonance. The density of graphite-corundum material is 2195-2610 kg/m³, water absorption is 10.5-17.8 %, the bending strength is 61-75 MPa, Young's modulus is 89-107 GPa, refractoriness - more than 1,650 °C. Silicate/borate glass-ceramics can be prepared as well. For the synthesis of SrAl₂Si₂O₈/LaBO₃ composition luminescent materials, methyl polysiloxane MK (SILRES®, Wacker Chemie GmbH, Munchen, Germany), γ -Al₂O₃ (nano, 15 nm, Evonik, Germany), H₃BO₃ (RP Normapur AR), SrCO₃ (micro, BITOSSI), La₂O₃ (micro, Sigma-Aldrich Chem., MO, USA) and Eu₂O₃ (nano, purity > 99.9%, 45-85 nm, Cometox Srl., Milan, Italy) were used. Rare-earth doped glass-ceramics represent very interesting luminescent materials. The thermal annealing of the glass precursor causes the controlled precipitation of several crystalline phases, in which Europium ions may be variously distributed, also with different oxidation states, e.g. Eu²⁺ and Eu³⁺. The present investigation demonstrates the feasibility of preparation of Eu-doped alumino-boro-silicate glass-ceramics by direct firing in air (at 1000–1200 °C) of a preceramic polymer, filled with nano- and micro-sized particles, as an alternative to glass melting and annealing. In particular BaCO₃ or SrCO₃ micro-particles, mixed with nano-sized γ -Al₂O₃, were found to react with amorphous silica, available from the oxidative decomposition of a commercial silicone, yielding a strontium or a barium alumino-silicate phase. Boric acid micro-particles contributed both to the development of a liquid phase upon firing (promoting ionic interdiffusion) and to the formation of a La-borate phase, by interaction with La₂O₃ micro-particles. The blue and red luminescence of the obtained at 1100°C glass-ceramics is attributed to the incorporation of Eu²⁺ and Eu³⁺ ions, from nano-sized Eu₂O₃ filler, in alumino-silicate and borate phases, respectively. The synthesized materials may be recommended for use as phosphors, as well as in laser technology.

149.	Алимджанова Д.И., Тогаев Ж.Б. Декоративный цветной цемент на основе сырьевых материалов Узбекистана (ТХТИ)	277
150.	Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Реймов А.М., Ахмаджанов А.А. Исследование процесса конверсии нитрат-аммонийно-кальциевых растворов углекислым аммонием (ТХТИ)	279
151.	Арипова М.Х., Мкртчян Р.В., Мадаминнов Ф.М. Высокоглиноземистая керамика с использованием местного минерального сырья (ТХТИ)	281
152.	Арипова Б.Х., Мухамедбаева З.А., Турсунов З. Изучение влияния полимерных добавок на химическую стойкость базальтовых кислотоупорных цементов (ТХТИ)	282
153.	Атакузиев Г.А., Мамажанова Л.А., Адилова М.Ш. Использование отработанных формовочных масс (ОФМ) и сталеплавильных шлаков для получения коррозионноустойчивых цементов и бетонов (ТХТИ)	284
154.	Атакузиев Г.А. Тўракулов Б.Б., Бобокулов А.Н., Човпшева Ф.Б., Олимов Т.Ф. Комплексная безотходная технология переработка вторичных каолинов (ТХТИ)	286
155.	Атакузиев Г.А., Шамадинова Н.Э., Адилова М.Ш., Юлдашев А.А. Переработка фосфогипса на серную кислоту и термофосфогипсовый белитовый цемент (ТХТИ)	288
156.	Бабаев З.К., Матчанов Ш.К., Буранова Д.Б., Казаков У. Цветные стекла из кварцевых песков янгиарыкского месторождения для строительного назначения (УрГУ)	290
157.	Бабаев К., Матчанов Ш. К., Джабберганов Ж.С., Эрметов А.И. Керамический кирпич для реставрации архитектурных памятников (УрГУ)	292
158.	Бабаев З.К., Мадаминнов Д.К., Атажанова Д., Искандаров О.Д., Хакимов М.С. Синтез ячеистого автоклавного силикатного материала с использованием модифицирующих добавок (УрГУ)	294
159.	Бабаев З.К., Матчанов Ш.К., Хакимова Г.Н., Хакимов М.С., Буранова Д.Б. Использование некоторых минеральных ресурсов узбекистана в качестве мельничных добавок (ТХТИ, УрГУ)	296
160.	Бабаев З.К., Матчанов Ш.К., Хакимова Г.Н., Туробов Ж.Ж. Применение глиноземсодержащего отхода газохимического комплекса в защитно-технологических покрытиях (ТХТИ, УрГУ)	298
161.	Бабаев З.К., Мадаминнов Д.К., Атажанова Д., Искандаров О.Д., Хакимов М.С. Синтез ячеистого автоклавного силикатного материала с использованием модифицирующих добавок (УрГУ)	300
162.	Babakhanova Z.A. ¹ , Arifova M. Y. ¹ , Enrico Bernardo ² , Laura Fiocco ² , Sarvar Ergashev ¹ Obtaining of advanced ceramics by direct firing of a preceramic polymer and oxide nano fillers (ТХТИ)	302
163.	Бадельбаева И.Т., Атакузиев Г.А., Абдихамитов М.Х., Бекмуратова М.Г. Получение алунитовых цементов с расширяющими свойствами (ТХТИ)	304

ЎЗБЕКИСТОН RESPUBLIKACHI OLIY VA ЎRTA MAHCYC TAЪЛИM VAZIRLIHI
TOШKENT KИME-TEHCNOЛOГИЯ ИHCТИТУТИ

TEHCНИK VA ИЖТИМОИЙ-ИҚТИСОДИЙ ФАHLAP
COҚАЛАРИНИНГ МУҲИМ MАСАЛАЛАРИ

Республика Олий ўқув юртрлараро илмий ишлар тўплами

AKTYAЛЬНЫЕ BOPPOCЫ B OБЛACТИ TEHCНИЧЕСКИХ
И СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ НАУК

Республиканский межвузовский сборник

ЧАСТЬ I

Тошкент 2015

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФИТ-КОРУНДОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Бабаханова З.А., Эргашев С.И.
ТХТИ

При производстве изделий технической керамики важное значение имеет процесс формования, т.к. окончательные свойства получаемых изделий во многом зависят от плотности сформованных заготовок и распределения плотности по их объёму.

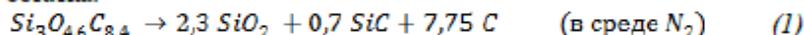
Процесс прессования предназначен для придания заготовкам из порошков формы, размеров и механической прочности, необходимых для последующего изготовления изделий, обладающих комплексом заданных функциональных и механических свойств. Как правило, это может быть достигнуто приложением давления к заготовке тем или иным способом. Общая относительная плотность заготовок и характер распределения плотности по объёму находятся в зависимости от следующих параметров - способа формования (прессования); давления прессования; среднего размера зерен или частиц порошка; гранулометрического состава материала; состояния поверхности частиц и поверхности стенок пресс-форм; наличия смазок при формовании в пресс-формах.

При синтезе технической керамики синтез осуществляется на основе высокодисперсных порошков сложных оксидов, которые являются низкотекучими и обладают низкой пластичностью. При оформлении изделий с высокой плотностью и точными размерами наибольшее распространение получили методы прессования и литья пластифицированных масс под давлением, а также горячего прессования. При этом в качестве связки используются различные типы пластификаторов или связующих веществ, обычно органической природы - растворы органических высокомолекулярных соединений (полимеров) в воде (поливиниловый спирт - ПВС, метилцеллюлоза - МЦ и пр.), в органических растворителях (растворы каучуков в бензине, полиметилметакрилата в летучих растворителях и т.п.); парафины, глицерин, различные масла. В качестве твердых пластификаторов иногда используются графит, нитрид бора и пр., если это не ухудшает эксплуатационных свойств получаемых керамических изделий.

Целью данной работы являлось получение графит-корундовых керамических изделий методом горячего прессования под давлением. В составе керамических масс были использованы кремний-органические соединения силиконы - полимеры с каркасом из кремния, содержащие в качестве радикалов атомы углерода, кислорода, азота, бора и водорода. Использование кремний-органических соединений в качестве матрицы для синтеза новых материалов имеет ряд преимуществ. Во-первых, это возможность использования всех видов формования образцов (пластического, полусухого, сухого прессования, экструзии и др.). Благодаря возможности предварительного формования и превращения при определенной термообработке в керамику силиконы имеют огромный потенциал для использования в качестве связки для ультрадисперсных порошков. Во-вторых, при нагревании более 500°C силиконы способны образовывать структуру аморфной керамики со связями Si-O. При этом разрушение связей Si-CH₃ приводит к образованию атомов кремния с ненасыщенными валентностями и позволяет синтезировать новые материалы при использовании необходимых микро- или нано-наполнителей. Использование полиборосиланов, полиборосилазанов, поликарбосиланов и др. типов силиконов позволяет с относительной легкостью синтезировать технические керамические материалы со связями Si-N-Si, Si-C-Si, Si-C-N-Si (силаны, силоксаны, силазаны и др.), твердофазовый синтез которых требует значительно высоких температур обработки (выше 1600 °C).

Для синтеза графит-корундовой керамики, применяемой при плавнении и разливке цветных и благородных металлов, были выбраны следующие компоненты – силикон SILRES® H44 (WACKER), нанопорошок Al₂O₃ (Puralox γ – modification), Mg(OH)₂,

графитовый концентрат месторождения Захчахона (Узбекистан). SILRES® Н44 - фенилметил полисилоксан, представляет собой порошок белого цвета с температурой размягчения 45-60 °С, вулканизации – 160-200 °С и температурой разложения – более 500 °С. При температуре выше 1200 °С силикон Н44 разлагается согласно реакции (1) с образованием 84 % керамического остатка:

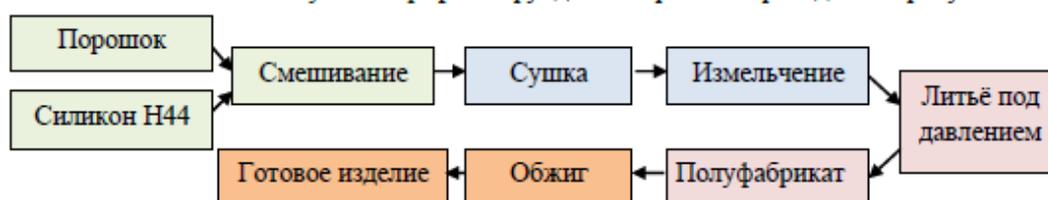


Получение графит-корундовых керамических изделий методом горячего прессования включает несколько стадий:

- Подготовку шихты, состоящей из смеси исходных компонентов. Предварительное растворение силикона Н44 в изопропанолу осуществлялось из расчёта 0,6 гр силикона в 10 мл растворителя, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Все исходные компоненты в стехиометрических количествах добавлялись постепенно для предотвращения образования комочков и конгломератов. Для получения однородной и стабильной композиции смесь выдерживалась в ультразвуковой ванне в течении 15-20 мин.

- Изготовление образцов керамики (операции компактирования и обжига образцов) – осуществлялось методом горячего прессования под давлением. Плотность заготовок распределена в этом случае более равномерно, чем при обычном прессовании, хотя усадка в направлении, параллельном направлению литья, и перпендикулярном может быть различной. Приготовленные суспензии (керамический наполнитель+силикон +растворитель) белого цвета высушивались в сушильном шкафу при 40 °С в течении 5-10 ч. После высушивания смесь силикон/наполнитель была измельчена в агатовой ступке. Приготовленный порошок был отпрессован при 300 °С под давлением 20 МПа в виде таблеток диаметром 13 мм и толщиной 3-3,5 мм. Температура 300 °С необходима для образования межполимерных связей. Обжиг образцов осуществляли при 1550 °С в течении 1 ч. в трубчатой печи в среде азота. Режим нагревания: 50-600 °С - 10 °С/мин.; 600-1550 °С - 5 °С/мин.; охлаждение образцов осуществляли со скоростью 10 °С/мин.

Технологическая схема получения графит-корундовой керамики приведена на рисунке:



- Определение минералогического состава и физико-механических свойств синтезированных образцов. Минералогический состав синтезированного керамического материала, установленный с помощью рентгенофазового анализа, в мас. %: оксинитрид алюминия $Al_{2,85}O_{3,45}N_{0,55}$ -34, корунд - 60, графит - 6. Образование данных кристаллических фаз способствует повышению механически и термических свойств керамических материалов. Физико-механические свойства синтезированного материала – кажущаяся пористость 27 %; водопоглощение – 10 %; кажущийся удельный вес – 3,6; объёмная плотность – 2610 кг/м³. Как видно из вышесказанного, керамический материал имеет высокие показатели кажущейся пористости и водопоглощения, это, по-видимому, связано с использованием для введения MgO гидроксида магния, который часто применяется для образования пористой керамики. Получение керамических материалов с меньшим значением водопоглощения является целью дальнейших исследований.

	динамического взаимодействия конструкций с жидкими грунтовыми средами (ТХТИ)	65
32.	Ахмедов А.Х., Саидова Д.Ш., Резервуарли тик иншоотларнинг эркин тебранма ҳаракати частота тенгламаларининг таҳлили (ТКТИ)	68
33.	Ахмедов С., Давлатханов З. Исследование расчетно-аналитического определения жесткости на изгиб гибкого пакетного стержня(ТХТИ)	70
34.	Бабаханова З.А., Эргашев С.И. Получение графит-корундовых керамических изделий методом горячего прессования (ТХТИ)	73
35.	Турдиев Б.Х., Балтабаев У.Н., Турсунходжаев П.М. Эффективность и рациональное использование комбикормов в кормлении крупно - рогатого скота (ТКТИ)	75
36.	Балтабаев У.Н., Турсунходжаев П.М., Равшанов С.С.,Хайдарова М. О факторах, влияющих на повышение эффективности и процесс гранулирования комбикормов (ТКТИ)	77
37.	Вобоқуллов А., Махсумов А. Г' Polialkilenbis[(p-ftorfenoksi)-karbamat] hosilasini sintez texnologiyasi va uning xossalari (TDPUi)	79
38.	Бобомуродов Х.Х., Маматхонов А.У. Выделение сложных эфиров терпеновых спиртов растений рода fenulal (ТХТИ)	81
39.	Бозарова О., Адиллов Р.И Изучение условий синтеза азотсодержащих олигомеров	83
40.	Воумуродова М. Махсумов А.Г', Хамраев К.Ш. [n ₁ n-dietilamino(butin-2)-il](n-oktadetsililokarbamat] xosilasini sintezivaxossalari (TDPU)	85
41.	Rustamova H.B., Dodayev Q.O. Tomat kasalliklariga qarshi dori vor preparatlar tni ta'sir mexanizmi (ТКТИ)	87
42.	Бувраев Э.Р., Кадирова Ш.А. Изучение комплексных соединений 3d-металлов с меламином (НУ Уз)	89
43.	Бурханов Ш., Айходжаева Н.К. Исследование влияния гто зерна пшеницы на физико-химические свойства (ТХТИ)	91
44.	Гафуров И. ,Бектурганова С., Тиллашайхов М.С. Исследования осушки газа твердыми сорбентами (ТХТИ, Бердах номли ККДУ)	93
45.	Юнусов М.Ю., Тухтамушова А.У., Икрамова З.А., Гулямова Ф. Получение стеклокристаллических материалов на основе системы CaMgSi ₂ O ₆ – NaFeSi ₂ O ₆ – CaFeSi ₂ O ₆ (ТХТИ)	95
46.	Даминова Г.Б., Исмаилова Л.А. О полифункциональных соединениях карбоновых кислот (ТХТИ)	97
47.	Даминова Г.Б., Абдумаликова Х.Б., Исмаилова Л.А. О производных карбоновых кислот (ТХТИ)	99
48.	Ёвқошдиев Ф.М., Махсумов А.Г. Синтез производного замещенного 4 – бензоилоксиметилен – 3 ¹ – йодпиразола) (ТППУ)	101
49.	Жўраев Ш.Н., Ганиева М.М. Шиша лампочка синикларининг эриш температурасини аниқлаш (ТКТИ)	103
50.	Джуракулова М.Т., Солихова О.А.	

ПРИЛОЖЕНИЯ

Протокол испытаний №71

«Утверждаю»
И. О. Заведующий ИЛ ТПП «Огнеупор»
Однорог М.М.
«30» декабря 2014г.



ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ (ИЗМЕРЕНИЙ) №83

Наименование лаборатории Испытательная лаборатория ТПП «Огнеупор», г. Ташкент, ул. Валиханова 3А, тел. 212-36-60, факс 212 10 69 свидетельство об аккредитации № UZ.AMT.07.MAI 446 от 17.08.2011 г.

(адрес, телефон, факс, номер аттестата аккредитации)

Наименование заказчика ТКТИ Ташкентский химико – технологический институт

Наименование изготовителя (потребителя) ТКТИ Ташкентский химико – технологический институт

Обозначение и данные маркировки объекта испытаний (измерения)

Образец №1 - графиткорундовая керамика; образец №2- акерманит с марганцем .

(номер партии, номер образца, дата изготовления и получения)

Цель, задачи, испытаний (измерений)

НД на объекты испытаний (измерений)

НД на методы испытаний (измерений) ГОСТ 5402, ГОСТ 2211, ГОСТ 2409

ГОСТ 4069, ГОСТ 4071

Условия проведения испытаний (измерений) ком. температура 22°С,

относительная влажность 60%

(температура, влажность, другие окружающие условия)

Испытания (измерения), проведенные субподрядчиком

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПЫТЫВАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ (ОБРАЗЦА):

Графиткерамические материалы на основе кварц – графитовых сланцевых проявлений .

ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Наименование испытательного оборудования и средств измерений	Номер свидетельства о поверке и дата его выдачи	Примечание
Высокотемпературная камерная печь	Св-во №011/08 от 10.01.2014г.	

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ (ИЗМЕРЕНИЙ)

Наименование параметров (требований)	Значение параметров (требований)		Соответствие параметров (требований)
	по НД	Фактически	
Огнеупорность, °С	-«-	Образе № 1-1800°С	-«-
	-«-	Образе № 1-1300°С	-«-

Дата проведения испытаний (измерений) с 25.12.2014 г. по 30.12.2014 г.
30.12.2014 г.

(дата выпуска и подписания протокола)

Исполнитель: Чесалина Е.В. 

Протокол на 2 листах

Испытания проводились в присутствии представителя _____