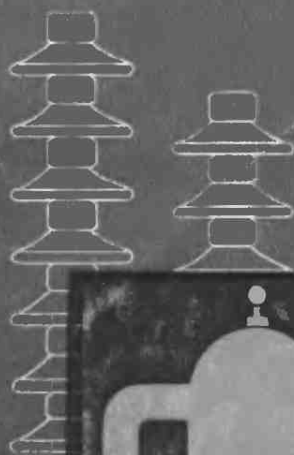


ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРО- КЕРАМИКИ



ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОКЕРАМИКИ

Под редакцией проф. Г. Н. МАСЛЕННИКОВОЙ



«ЭНЕРГИЯ»
МОСКВА, 1974

6П2.1.06.
Т 38
УДК 621.315.612

Авторы: Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов, Н. С. Костюков,
К. С. Пирогов.

Технология электрокерамики. Под ред. проф.
Т 38 Г. Н. Масленниковой. М., «Энергия», 1974.

224 с. с ил.

На обороте тит. л. авт.: Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов, Н. С. Костюков, К. С. Пирогов.

В книге приведены теоретические и практические сведения о технологических процессах производства электрокерамики. Даны основные методы получения керамических масс и глазурей. Обобщены закономерности различных процессов формирования и спекания электрокерамических изделий. Рассматриваются свойства и области применения различных электрокерамических материалов и изделий.

Книга рассчитана на инженерно-технический персонал научно-исследовательских институтов и заводов, занимающихся разработкой технологии производства электрокерамики и ее применением. Она может служить пособием студентам вузов и техникумов, специализирующимся в области химии и технологии керамики, огнеупоров и сплавов.

Т 30308—226
051(01)—74 126-73

6П2.1.06.

© Издательство «Энергия», 1974 г.

*Галина Николаевна Масленникова
Фридрих Яковлевич Харитонов
Николай Сергеевич Костюков
Константин Сергеевич Пирогов*

Технология электрокерамики

Редактор издательства Л. А. Решмина
Обложка художника Н. Т. Яремко
Технический редактор Т. А. Маслова
Корректор Т. В. Воробьева

Сдано в набор 21/V 1973 г.	Подписано к печати 22/II 1974 г.	Т-01128
Формат 84×108/32	Бумага типографская № 2	
Усл. печ. л. 11,76	Уч.-изд. л. 13,45	
Тираж 4 000 экз.	Зак. 222	Цена 68 коп.

Издательство «Энергия», Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10.

Московская типография № 10 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.
Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перспективные планы развития народного хозяйства СССР предусматривают дальнейшее увеличение электровооруженности труда в промышленности. Задача электротехнической промышленности состоит в обеспечении народного хозяйства надежным и высокоэффективным электрооборудованием.

Современный технический уровень машин, аппаратов и других электротехнических изделий в значительной мере определяется характеристиками электротехнических материалов, среди которых значительная роль принадлежит электроизоляционным материалам. Важнейшие характеристики и технико-экономические показатели электрооборудования (масса, габариты, мощность, надежность, срок службы и т. д.) обуславливаются в первую очередь качеством электроизоляционных материалов.

В настоящее время широко применяются электроизоляционные керамические материалы. Требования, предъявляемые к керамическим материалам, весьма разнообразны. В одних случаях необходимы высокие электроизолирующие свойства при отсутствии статических или динамических нагрузок, в других — высокие электроизолирующие, механические свойства при повышенных температурах и воздействии нагрузок и т. д.

Электрокерамические материалы применяются для создания некоторых видов изоляторов, предназначенных для работы в условиях повышенных и высоких температур. Эти изоляторы не должны терять существенно свои электроизолирующие свойства при нагреве и одновременно должны обладать повышенной устойчивостью к резким колебаниям температуры. Примером могут служить керамические детали дугогасительных камер высоковольтных выключателей, корпуса низковольтных предохранителей и т. п.

Электрокерамические материалы все шире используются для изготовления изоляторов, работающих в условиях действия различного рода излучений, глубокого вакуума и др.

Технологические методы изготовления изоляторов весьма разнообразны. Специалисту-керамику, работающему над созданием новых керамических материалов, а также занимающемуся конструированием и эксплуатацией изоляторов, необходимы определенные знания в области электрокерамического производства.

В книге сделана попытка систематизировать имеющиеся разрозненные данные, касающиеся технологии электрокерамического производства (получения масс, формования полуфабриката, спекания и т. д.). Авторы сознают, что данная книга не может претендовать на полную изложения всех особенностей сложной технологии электрокерамики как вследствие ограниченности ее объема, так и вследствие постоянно растущего потока информации. Авторы будут весьма признательны за все критические замечания читателей.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

1-1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Особые условия службы и повышенные требования, предъявляемые к изоляционным материалам рядом отраслей промышленности: энергетической, электротехнической, атомной и др., требуют создания материалов с высокими электрофизическими и термомеханическими свойствами, обеспечивающими надежность и долговечность электрических машин и аппаратов [Л. 1-1—1-8].

Для снижения потерь электроэнергии при передаче наблюдается тенденция как к непрерывному повышению переменного напряжения на линиях электропередачи, так и к передаче электроэнергии на большие расстояния постоянным напряжением. Последнее требует создания изоляторов, способных не подвергаться старению.

Наиболее широкое применение получил электротехнический фарфор, из которого изготавливают изоляторы и отдельные изоляционные детали [Л. 1-9—1-16].

Линейные подвесные фарфоровые изоляторы являются наиболее распространенным видом изоляторов. Они работают на высоковольтных воздушных линиях электропередачи. В процессе эксплуатации подвесные изоляторы подвергаются различным физико-химическим воздействиям, которые могут привести к необратимым изменениям в изоляционном материале, армировочной связке и арматуре [Л. 1-17—1-20].

Опорные изоляторы для внутренних установок должны работать при температурах от -45 до $+60^{\circ}\text{C}$ на

высоте, не превышающей 1 000 м над уровнем моря, и влажности воздуха, не превосходящей 85%.

Для проходных армированных изоляторов внутренней установки при номинальном токе температура окружающей среды не должна превышать 35°C. Во всех этих случаях в окружающей атмосфере не должны содержаться химические примеси, разрушающие фарфор, глазурь, цемент и арматуру.

При работе изоляторов в условиях тропического климата (влажного или сухого) к конструкциям изоляторов и материалов предъявляют более высокие требования, связанные с воздействием влаги, снижающей разрядные характеристики изоляторов.

Повышенные температура и влажность могут привести к выщелачиванию глазурных покрытий, развитию на их поверхности плесени и грибковых культур. Солевые отложения при влажном морском климате и загрязненной атмосфере могут вызвать не только снижение разрядных характеристик изолятора в результате уменьшения поверхностного напряжения, но и химическое взаимодействие с поверхностью, сопровождающееся необратимыми изменениями материала изолятора и арматуры.

По своим свойствам фарфор относится к высоковольтным низкочастотным материалам. Технические условия его применения и условия испытаний достаточно подробно отражены в соответствующих нормативных документах (стандартах и нормах). Однако во многих случаях фарфор не может обеспечить полностью все требования к изоляторам различного назначения [Л. 1-21 — 1-26]. Так, в конструкциях корпусов низковольтных насыпных быстродействующих предохранителей в настоящее время вместо фарфора находят применение высокоглиноземистые материалы [Л. 1-27]. Быстродействующие предохранители используются для защиты полупроводниковых приборов мощных преобразовательных установок, и в связи со спецификой эксплуатации они должны отвечать ряду требований, которые ранее к предохранителям не предъявлялись. Из них необходимо отметить следующие:

1. Корпуса предохранителей должны обладать высокой механической прочностью против давлений, возникающих внутри предохранителя при отключении токов короткого замыкания порядка $(200-300) \cdot 10^3$ а. Важность этого требования становится особенно ясной, если учесть

насыщенность преобразовательных устройств полупроводниковыми вентилями и предохранителями. Например, в одной преобразовательной секции тепловоза в ограниченном объеме установлено 200 предохранителей и вентилях. В этих условиях разрушение корпуса предохранителя может привести к лавинообразному развитию аварии. Практика эксплуатации предохранителей с корпусами из электрофарфора показывает, что такие случаи нередки.

2. Материал корпусов предохранителей должен обладать высокой стойкостью к тепловому удару при непосредственном воздействии на них электрической дуги. Повышение отключающей способности предохранителей без увеличения их размеров приводит к развитию области распространения открытой дуги и раскаленных газов внутри предохранителя, обычные виды керамики такого воздействия не выдерживают. Кроме того, следует учитывать воздействие циклических токовых и, следовательно, тепловых нагрузок, свойственных некоторым преобразовательным устройствам.

3. Керамические материалы, используемые для изготовления корпусов и располагаемых внутри них деталей предохранителя, должны иметь высокую теплопроводность. Это требование объясняется тем, что в связи с повышенными против обычных плотностями токов в плавких элементах предохранителей (до $1\,000$ а/мм²) необходимо обеспечить отбор от них большого количества тепла. В предохранителях с искусственным (водяным или воздушным) охлаждением это особенно важно, так как в этом случае именно теплопроводность изоляционного материала определяет номинальные параметры предохранителя в целом.

Таким образом, к изоляционному материалу для предохранителей предъявляют высокие требования по механической прочности, стойкости к термоударам и теплопроводности при определенных режимах эксплуатации.

Для корпусов низковольтных предохранителей на рабочие токи до 400 а и напряжение 380 в применяют фарфор, на более высокие параметры (токи 630 и 1 000 а и напряжение 380, 660 и 1 250 в) — ультрафарфор УФ-46. Ограничения в использовании керамических материалов в различных электротехнических агрегатах часто связаны с недостаточной стойкостью к термоударам изготовленных из них изделий. Применение полупровод-

никовых вентилях в производстве крупных турбогенераторов позволило создать компактную конструкцию систем возбуждения, монтируемую непосредственно на роторе турбогенератора. Для защиты вентилях системы возбуждения и для сопротивления центробежным силам при вращении ротора созданы роторные предохранители с корпусами из корундовой керамики с повышенной механической прочностью [Л. 1-27].

Для дугогасительных решеток выключателей с магнитным дутьем, камер взрывоопасных устройств (электрических двигателей, разъединителей и контакторов), для специальных керамических ацетиленовых горелок, пирометрических защитных трубок и большого ассортимента изоляторов, стойких к термоударам, широкое применение находит кордиеритовая керамика [Л. 1-28, 1-29]. По стойкости к термоударам кордиерит уступает только кварцевому стеклу и некоторым видам литиевой керамики [Л. 1-33 — 1-35]. Перспективно применение кордиерита взамен фарфора для изготовления ребристых изоляторов пускотормозных резисторов электровозов, предназначенных для равномерного размещения ленты фехральных резисторов вдоль держателя и предотвращения замыкания витков спирали между собой.

Широкое применение в электроустановочных изделиях находит также стеатитовая керамика. Стеатитовая керамика является хорошим электроизоляционным материалом и превосходит лучшие виды высоковольтного фарфора по механической прочности и величине диэлектрических потерь. Из стеатитовых материалов изготовляют антенные (стержневые, крестообразные) и опорные изоляторы (опоры для радиомачт), изоляторы для резисторов ламповых генераторов и др. [Л. 1-30 — 1-32].

В связи с повышением требований к электроизоляционным материалам в отношении диэлектрических, механических и термомеханических характеристик взамен электротехнического фарфора начали широко использовать высокоглиноземистые материалы. Из них изготовляют аппаратные высоковольтные изоляторы, изоляторы свечей зажигания, проходные и подвесные изоляторы, герметизированные конструкции с использованием тайки, низковольтные и высоковольтные конденсаторы и т. п.

Ультрафарфор УФ-46 применяют для изготовления электроустановочных изделий (корпусов предохраните-

лей, аппаратных изоляторов малого и среднего размера), УФ-53 — для изготовления установочных деталей. Глиноземистый керамический материал «уралит» применяют для изготовления изоляторов свечей зажигания автотракторных двигателей и др.

Из высокоглиноземистых керамических материалов 22Х, 22ХС, ГВ-7, ЦМ-332 изготовляют различные изолирующие детали специального назначения: проходные изоляторы, работающие при высоких температурах, в вакууме, в агрессивных средах, износостойкую нитепроводящую тарнитуру и др. [Л. 1-6, 1-12, 1-13].

Сочетание высокой механической прочности, низких диэлектрических потерь, высокого электрического сопротивления, стабильности размеров и стойкости к воздействию агрессивных сред делает высокоглиноземистые материалы единственно приемлемыми во многих областях современной техники. Это в первую очередь относится к материалам 22ХС, ГВ-7 и ЦМ-332 (микролиту) [Л. 1-22].

В различных отраслях техники находит применение цирконовая керамика. Она характеризуется высокой огнеупорностью, низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), высокой стойкостью к термоударам и коррозионной стойкостью по отношению к ряду расплавленных металлов, кислотным реагентам, расплавленным шлакам и стеклам [Л. 1-36]. Зарубежные фирмы выпускают электромагнитные выключатели из напряжения 3—15 кВ с дугогасительными камерами из цирконовой керамики. Температура гасимой дуги достигает 6 000—20 000 °С. Дугостойкость зависит от ТКЛР керамики, соотношения ТКЛР материала и остеклованного слоя, образующегося под действием дуги, теплопроводности, стойкости к термоударам, огнеупорности и ряда других свойств. Широкому применению цирконовой керамики препятствует высокая стоимость циркона.

Благодаря хорошим электрическим свойствам для изготовления высоковольтных конденсаторов большой реактивной мощности и других электроустановочных изделий используют цельшановую керамику. Низкий ТКЛР дает возможность применять ее для изготовления катушек индуктивности высокой стабильности и других деталей, к которым предъявляют требования высокой стойкости к термоударам одновременно с высокой механической прочностью и плотностью [Л. 1-3, 1-4].

Практический интерес представляют литийсодержащие керамические материалы, особенно содержащие добавки окиси магния, характеризующиеся более высокими свойствами по сравнению со свойствами кордиерита — очень низким (положительным или отрицательным) ТКЛР и высокими механическими свойствами [Л. 1-33—1-35]. Следует отметить, что при эксплуатации в условиях воздействия высоких температур (свыше 1000 °С), агрессивных сред и ионизирующих излучений керамические электроизоляционные материалы являются единственно пригодными.

Многообразие областей применения электроизоляционных керамических материалов трудно перечислить. Выше названы лишь те области их применения, которые возникли сравнительно недавно и за последние годы приобрели большое значение. В технологии электрокерамики большей частью исходные сырьевые материалы применяют в виде тонкомолотых порошков, которые затем прессуют или формуют в изделия заданных размеров и подвергают термической обработке (спеканию).

К основным стадиям технологии электрокерамики можно отнести следующие: а) получение и подготовка исходных сырьевых материалов и их смешение (помол); б) формование из порошков (масс) изделий необходимой формы; в) термическая обработка или спекание. В производственной практике встречаются отклонения от этих стадий технологии (совмещение операций прессования и спекания, частичное удаление органической связи в засыпке адсорбента и окончательное спекание и др.).

Однако основной принцип технологии электрокерамики — применение исходных тонкомолотых порошков (шихт) и спекание — остается неизменным. Эта, на первый взгляд, ничем не примечательная технология оказывается представляет широкие возможности для создания новых материалов и изделий с особыми, специальными свойствами.

1-2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОКЕРАМИКЕ В СССР И ЗА РУБЕЖОМ

Разнообразные типы электрокерамических материалов (фарфор, стеатит, кордиерит и др.) не обладают едиными свойствами. В одних материалах доминирует

высокая стойкость к термоударам (кордиерит), в других — высокая огнеупорность (корундовые, цирконовые, магниевые и др.), в третьих — высокочастотные свойства (стеатитовые и др.). В большинстве случаев в них сочетается комплекс свойств, необходимых для успешной эксплуатации электрокерамических изделий в самых различных условиях. В табл. 1-1 представлены, по данным различных отечественных и зарубежных нормативных документов (стандартов, нормативов) и литературы, основные физико-механические, термические и электрические свойства фарфора, стеатита, кордиерита, циркона, высокоглиноземистых и кордиеритовых материалов и др.

При рассмотрении приведенных данных следует принимать во внимание расхождения отдельных показателей, вызванные возможными методическими отличиями (вид и форма испытываемых образцов, метод испытания и т. п.) в зарубежных стандартах по сравнению с отечественными.

Условия эксплуатации электротехнического фарфора требуют создания различных конструкций и форм изделий размерами от нескольких миллиметров до нескольких метров.

В зависимости от условий службы изоляторы делят на низковольтные и высоковольтные. Низковольтные — это установочные (розетки, штепсели, переходные коробки, выключатели, ролики и т. п.) и линейные (штыревые, опорные и др.), которые применяют для сооружения телефонных и телеграфных линий, а также для внутренних сетей низкого напряжения в бытовых, общественных зданиях и сооружениях. Высоковольтные изоляторы подразделяют на линейные (подвесные в виде гирлянд, штыревые и др.) для высоковольтных линий электропередачи и стационарные (опорные, проходные крупных размеров) для оборудования распределительных станций и электростанций. Изделия из высоковольтного фарфора, исходя из условий работы, должны быть плотноспекшимися, с однородной структурой и минимальным количеством закрытых пор; они в большинстве случаев покрыты белой или коричневой глазурью (табл. 1-1).

В отечественной промышленности известны пластичные высокочастотные высоковольтные стеатитовые материалы СПК-2, ТКП, ТК-21, а также непластичные —

1.2 Физико-технические свойства фарфора

Сорта, производители и заводы	Предел прочности при растяжении, кгс/см ²			Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см ²			Энергия удара, ккал/м	tg δ при частоте 50 Гц	Удельное электрическое сопротивление, ом·см	Стойкость к термическим ударам, °С
	испытанного	гладкоукрепленного		испытанного	гладкоукрепленного					
		Безотрывной	Копирующий		Безотрывной	Копирующий				
СССР, Пролетарий*	372	507	506	744	842	753	30,7	0,031	1,5 · 10 ¹²	170
СССР, Уралкоптор*	323	520	506	757	767	867	33,1	0,025	3,1 · 10 ¹²	173
СССР, Электроизолатор*	349	409	425	568	805	811	23,8	0,031	2,2 · 10 ¹²	188
СССР, АИЗ им. Артема	376	—	354	636	—	664	28,5	0,033	1,5 · 10 ¹²	191
СССР, Изолатор*	419	309	444	865	867	953	29,3	0,031	2,2 · 10 ¹²	189
СССР, СВВИ*	392	495	468	684	844	843	30,2	0,029	2,6 · 10 ¹²	202
СССР, Завод им. 1 мая	388	463	463	653	846	839	22,9	0,035	1,4 · 10 ¹²	179
СССР, Отраслевая нормаль	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ОАА, 643. 001-69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I группа	300	350	—	600	700	—	30	0,030	10 ¹²	170*
II	450	550	—	800	1 000	—	30	0,025	10 ¹²	160*
III	550	650	—	1 100	1 400	1 325	30	0,025	10 ¹²	170*
Япония	450	700	—	950	—	—	30	—	—	—
Англия	500	—	—	1 500	—	—	—	—	—	—
ГДР	850	—	—	1 900	—	—	—	—	—	—

* Для глазурированного фарфора.

СНЦ, Б-17, СК-1, С-55, С-4 и др. Стеатитовые материалы ТК-21 и СПК-5 отвечают требованиям ГОСТ 5458-64, материалы керамические радиотехнические, тип В, класс IX, группа «а»; СПК-2 и ТКП — группа «б», тот же класс; СНЦ — класс VII, группа «б»; СК-1, Б-17, С-4, С-55 — группа «а».

Материал СПК-2 удовлетворяет требованиям отраслевой нормали МРТУ 16-503002-66, Стеатит электротехнический для изделий на напряжение до 500 в. Сопоставление приведенных в табл. 1-2 характеристик отечественных и зарубежных стеатитовых материалов показывает, что разработанные и нашедшие применение в СССР стеатитовые материалы не уступают лучшим зарубежным образцам.

Из пластичных материалов наиболее высокими характеристиками отличается стеатит СПК-5 (механическая прочность при статическом изгибе 2000 кгс/см^2 , $\text{tg } \delta = (12 \div 13) \cdot 10^{-4}$). Материал ТК-21 имеет несколько лучшие свойства, чем СПК-2, однако слишком узкий интервал спекшегося состояния (10 по сравнению с 40 °C для СПК-2) затрудняет обжиг изделий в промышленных печах.

Среди непластичных материалов лучшими свойствами обладает стеатит СНЦ [$\text{tg } \delta \approx (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$], он характеризуется наименьшим значением ТКЛР и сравнительно высокой для стеатитовых материалов стойкостью к термическим ударам — 140 °C. Производство стеатитовых изделий сопряжено со значительными трудностями в связи с коротким интервалом спекшегося состояния (10—40 °C), обусловленным специфическими особенностями стеатитовых масс.

Производство различного вида кордиеритовых материалов в СССР основано на применении талько-глинистых композиций с добавками электроплавленного корунда или технического глинозема, кварца, для плотных материалов — полевого шпата.

Кордиеритовые массы подобно стеатитовым характеризуются интенсивным образованием стекловидной фазы и еще большим снижением ее вязкости по достижении определенной температуры, в связи с чем кордиеритовые массы отличаются еще более узким интервалом спекшегося состояния, чем стеатитовые. Поэтому обычно изготавливают пористую кордиеритовую керамику, для повышения плотности которой в состав массы вводят добав-

Требования отечественных и зарубежных стандартов к стеатитовым материалам

Страна-изготовитель, стандарт, обозначение материала	Кажущаяся плотность, г/см³	Предел прочности при:								Теплопроводность при +20 ÷ 100 °С, ккал/м·с × 10⁻³ °С	Стойкость к терм. ударам, °С	ТКЛР в, 10⁻⁶ °С⁻¹, при 20–100 °С	tg δ при частоте 1 МГц и 20 °С	Диэлектрическая прочность при частоте 10⁵ Гц и 20 °С	Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см		Электрическая прочность, кВ/мм
		статическом нагибе, кгс/см²		ударном нагибе, кгс·см/см²		растяжении, кгс/см²		сжатии, кгс/см²							100 °С	600 °С	
		глазурованного	неглазурованного	глазурованного	неглазурованного	глазурованного	неглазурованного	глазурованного	неглазурованного								
ФРГ, DIN 40685: 220	2,6–2,8	1 200–1 600	1 200–1 600	3–5	600–1 000	450–850	8 500–9 500	9 000–10 000	2,0–2,4	80–133	7–8	0,0015–0,002	6	10¹⁰–10¹¹	10⁸–10⁹	20–30	
	2,6–2,8	1 400–1 600	1 400–1 600	4–6	600–1 100	450–850	8 500–9 500	9 000–10 000	2,0–2,4	110–150	7–8	0,0003–0,0005	6	10¹¹–10¹²	10⁸–10⁹	30–45	
Швеция, SEN 040582-54: 21	2,6–2,9	1 200–1 600	1 200–1 600	—	600–1 000	400–700	8 000–10 000	8 000–10 000	2,2–2,6	80–150	6–8	0,0015–0,003	6	10¹⁰–10¹¹	10⁸–10⁹	23–35	
	2,6–2,9	1 200–1 600	1 200–1 600	—	600–1 000	400–700	8 000–10 000	8 000–10 000	2,2–2,6	80–150	6–8	0,0003–0,0015	6	10¹⁰–10¹¹	10⁸–10⁹	25–45	
Чехословакия: CSN 725826101	2,7–2,8	1 200	—	—	—	—	—	—	2,0–2,4	—	6–7	0,0003–0,0015	7	10¹⁰	—	25	
	2,6–2,8	1 200–1 400	—	3	450–600	—	8 000–9 500	—	1,9–2,3	100	6–8	0,0015–0,002	6	10¹¹–10¹²	—	20	
Италия, CEI 15-6/11-1951: II-B1	2,5–2,8	1 200–1 400	1 200–1 400	3–5	600–950	600–1 000	8 500–9 500	8 500–9 500	1,9–2,0	—	7–9	0,0005–0,002	6	10¹¹	10⁸–10⁹	20–30	
	2,5–2,8	1 400–1 600	1 000–1 600	4–5	450–600	450–600	9 000–10 000	9 000–10 000	1,9–2,2	110–150	6–8	0,0003–0,0005	6	10¹²–10¹³	10⁸–10⁹	30–45	
Швейцария: Растек	2,74	—	1 200–1 500	3–6,5	—	500–600	—	9 000–10 000	1,96–2,1	—	7–9	0,0005–0,0009	5,5–6,5	10¹⁰–10¹¹	10⁸–10⁹	20–30	
	2,66	—	1 000–1 400	3–5,5	—	450–600	—	7 000–9 500	1,93–1,95	—	7–9	0,0015–0,0022	5,8–6,3	10¹⁰–10¹¹	10⁸–10⁹	15–30	
СССР, ГОСТ 5458-64	Класс VII: группа „а“	—	—	1 400	—	—	—	—	6–8	80	5,9	0,001	7,5	10¹¹	—	20	
		—	—	1 400	—	—	—	—	5–7			0,001	7,5	10¹²	—	20	
	Класс IX: группа „а“	—	—	1 500	—	—	—	—	5–7	100	6,5	0,002	8,0	10¹²	—	20	
		—	—	1 400	—	—	—	—	5–7			0,003	8,0	10¹³	—	20	
	СНЦ-2*	2,66	1 400	1 600	3,0	—	750	10 000–12 000	6 000–8 000	5,5–7,5	110	6,4	0,002–0,0025	5,9	10¹³	—	40
		—	—	—	—	—	—	10 000–14 000	8 000–12 000	—			0,001	7,5	10¹⁴	—	20–30
	СК-1*	2,95	1 700	1 550	3,0	—	—	10 000–14 000	10 000–12 000	—	—	—	0,0002–0,0003	6,5	10¹⁵	—	40
	СНЦ*	3,05	1 750	1 600	3,5	—	750	12 000–14 000	10 000–12 000	—			0,0007–0,0008	6,5	10¹⁵	—	25–30
	С-IV*	3,70	1 400	1 200	3,0	—	—	—	—	—			6,0–6,5	0,0007–0,0008	6,5	10¹⁵	—

* Приведены свойства отечественных стеатитовых материалов.

Технические требования отечественных и зарубежных стандартов к кордиеритовым материалам

Страна-готовитель, стандарт, обозначение материала	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при				ТКЛР, в, 10 ⁻⁶ °С ⁻¹ , при	
			статическом изгибе, кгс/см ²	сжатии, кгс/см ²	растяжении, кгс/см ²	ударном изгибе, кгс·см/см ²	20—100 °С	20—700 °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ФРГ DIN 40685-67: 410 520	0 3—10	2,1—2,2 2,0	500—850 500—600	3 000—5 000 2 500—3 500	250—350 100—200	1,8—2,2 1,8—2,2	1,0 1,5—3,0	2—3 2—4
Швеция SEN 04/554: 41* 42	0 1—20	1,9—2,2 1,9—2,2	500—800 300—700	3 000—5 000 1 000—4 000	200—400 100—300	— —	— —	1,0—3,0 1,0—3,0
Италия, CEI 15-6/II-1951: IV-A IV-B V	0 1—5 3—15	2,1—2,2 2,0—2,2 1,6—2,5	500—800 500—650 150—500	5 000—6 000 5 000—6 000 500—2 500	250—350 150—250 90—100	1,8—2,2 1,8—2,2 1,0—1,9	1,1 1,2—1,7 1,6—4,8	— — —
Швейцария: Калорстек** Пиростек**	1—5 3—10	2,2 2,1	500—700 500—700	4 000—6 000 3 500—4 500	250—350 200—300	2,0—2,5 2,0—2,5	1,8—2,5 1,8—2,5	— —
ЧССР Пиростат: 725.820.102 725.817.102	10—15 1,0—1,5	1,8—1,9 1,8—1,9	200—400 200—400	800—2 000 800—2 000	100—150 100—150	1,3—1,5 1,3—1,5	3—5 3—5	4—6 4—6
ПНР PN-67/E-06301: 410 520	0 5—10	2,1—2,2 1,9—2,1	500—850 400—500	3 000—4 000 2 000—3 000	250—350 100—180	1,8—2,2 1,7—2,0	1—2 1,5—2,0	2—3,5 2—3,0
СССР, ОСТ16.0.503.001—71: плотный пористый	0—0,5 0,5—15	2,0 1,9—2,0	700 400	3 600 2 000	300 100	1,7 1,4	0,5 2,0	2,0 3,0—3,5

Продолжение табл. 1-3

Страна-готовитель, стандарт, обозначение материала	Теплопроводность при +20±100 °С, ккал/м·°С	Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см, при			Стойкость к термодарам, °С	Огнеупорность, °С	Электрическая прочность, кВ/мм
		20 °С	200 °С	600 °С			
1	10	11	12	13	14	15	16
ФРГ DIN 40685-67: 410 520	1,7—2,0 1,1—1,5	10 ¹¹ —10 ¹² —	10 ⁸ —10 ⁹ 10 ⁷ —10 ⁸	10 ⁴ —10 ⁵ 5·10 ⁶ —5·10 ⁸	250 335—375	— 1 440	— —
Швеция SEN 04/554: 41* 42	2,0—2,2 1,0—2,0	10 ⁸ —10 ¹¹ 10 ⁸ —10 ¹¹	10 ⁸ —10 ⁹ 10 ⁸ —10 ⁹	10 ⁴ —10 ⁶ 10 ⁴ —10 ⁶	250—500 250—1 000	1 250—1 400 1 250—1 400	— —
Италия, CEI 15-6/II-1951: IV-A IV-B V	1,7—2,2 1,5—1,7 0,7—1,7	10 ¹¹ — —	10 ¹⁰ —10 ⁸ 10 ¹⁰ 10 ⁸ —10 ¹¹	10 ⁴ —10 ⁵ 10 ⁹ 10 ⁵ —10 ⁶	250 — —	— 1 435 1 360—1 770	10—20 — —
Швейцария: Калорстек** Пиростек**	1,2—1,6 1,15—1,4	10 ¹¹ —10 ¹² 10 ⁸ —10 ⁹	10 ⁸ —10 ¹⁰ 10 ⁸ —10 ¹⁰	10 ⁵ —10 ⁶ 10 ⁵ —10 ⁶	— —	1 320 1 320	7—12 5—10
ЧССР Пиростат: 725.820.102 725.817.102	0,85 0,85	10 ¹² 10 ¹¹ —10 ¹²	10 ⁸ —10 ¹² —	— —	250 —	1 435 1 435	— —
ПНР PN-67/E-06301: 410 520	1,7—2,0 1,1—1,5	10 ¹² —10 ¹³ —	10 ⁸ —10 ⁹ 10 ¹⁰ —10 ¹¹	10 ⁴ —10 ⁵ 10 ⁵ —10 ⁶	—	1 430—1 460	10—20 —
СССР, ОСТ16.0.503.001—71: плотный пористый	1,4—1,7 1,1—1,5	10 ¹¹ 10 ¹²	10 ¹¹ 10 ⁸	10 ⁷ 10 ⁸	250 400—500	1 450 1 500	— —

* Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц и 20 °С равен (4±7)·10⁻³.

** Приведены свойства кордиеритовых материалов.

Физико-технические свойства форстеритовых материалов

Страна-изготовитель, обозначение материала	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	ТКЛР, α, 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ , при 20—200 °C	Предел прочности при			
				статическом изгибе, кгс/см ²	растяжении, кгс/см ²	сжатии, кгс/см ²	удельном изгибе, кгс·см/см ³
1	2	3	4	5	6	7	8
СССР:							
АФ-П	≤0,02	≥2,98	8,5	1 400	—	—	—
Ф-17	≤0,02	≥2,93	8,3	1 700	—	—	—
Ф-58	≤0,02	—	—	1 600	—	—	—
КВФ-7	≤0,02	≥2,9—3,10	8,0	1 700	—	—	—
АФ-555	≤0,02	≥2,95—3,00	8,0	1 500	—	—	—
США, Альсимаг	0—0,02	2,8	10,0	1 400	700	6 000	3,8
Швейцария, Альфастеа 9,5	0,0	2,65	9—11	990—1 100	400—500	7 000—8 000	2,5—3,0
ФРГ*:							
пористый 240 (эрган)	20,0	1,9—2,1	8,5—9,5	350—600	—	1 000—2 000	1,6—2,2
плотный 250	0,0	2,8—2,9	9—10	1 400—1 600	500—900	8 000—10 000	3—4
ПНР**, 250	0,0—0,05	—	9,0	1 000—1 200	—	—	—

Продолжение табл. 1-4

Страна-изготовитель, обозначение материала	Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц и 20 °C	tg δ при частоте 1 МГц и 20 °C	Удельное объемное электрическое сопротивление при 200 °C, Ом·см	Электрическая прочность, кВ/мм	Температуростойкость, °C	Теплопроводность, ккал/м·ч·°C
1	9	10	11	12	13	14
СССР:						
АФ-П	7,1	0,0005	10 ¹⁴	—	—	—
Ф-17	6,9	0,0005	10 ¹¹	—	—	—
Ф-58	7,0	0,0002	10 ¹⁴	35—40	—	—
КВФ-7	6,9	0,0005	10 ¹⁴	40—50	—	—
АФ-555	7,0	0,0005	—	—	—	—
США, Альсимаг	6,2	0,0004	5·10 ¹²	9,6	1 440	2,25
Швейцария, Альфастеа 9,5	8—9	0,0015—0,002	10 ¹⁰ —10 ¹¹	15—25	1 380	1,8—1,9
ФРГ*:						
пористый 240 (эрган)	4,5	—	10 ⁸ —10 ⁹	—	1 470	1,2—1,4
плотный 250	6,0	0,0001—0,00015	10 ¹¹	30—40	1 600	2,8—3,6
ПНР**, 250	7,0	0,0002—0,0004	10 ¹¹ —10 ¹²	15—20	—	—

* По DIN 40685-67.

** По PN 67, E-06301.

ки — плавни (в основном полевой шпат). Плотные кордиеритовые материалы содержат большее количество стеклофазы, что обуславливает повышенные значения ТКЛРи механической прочности. В табл. 1-3 приведены данные, характеризующие свойства отечественных и зарубежных кордиеритовых материалов. Сравнение их показывает, что отечественные кордиеритовые материалы отвечают требованиям зарубежных стандартов и отличаются высокими термическими и электрическими свойствами.

К особенностям форстеритовой керамики относятся высокие электрические свойства и большой ТКЛР ($10 \div 11) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ в интервале $20-900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 1-4). Форстеритовую керамику благодаря высокому ТКЛР применяют для получения вакуум-плотных согласованных спаев с металлом. Электрические свойства позволяют использовать ее для изготовления деталей, работающих при $500-600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. К недостаткам форстеритовой керамики относится низкая стойкость к термоударам. Для регулирования свойств и снижения температуры обжига в состав форстеритовых масс вводят добавки — бораты, углекислый барий и др.

Технические требования к применяемым в СССР и за рубежом цирконовым материалам приведены в табл. 1-5. В качестве основного компонента при изго-

товлении цирконовых материалов используют обезжелезненный циркон, для придания массе необходимой пластичности в ее состав вводят глинистые компоненты в качестве плавней — ашарит, мел, плавиковый шпат и др. Циркон может быть синтезирован из чистых окислов при высоких температурах (до $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$) и наличии добавок, активизирующих уплотнение (TiO_2 , MgO и др.).

В зависимости от содержания корунда, способа получения окиси алюминия, наличия добавок высокоглиноземистые корундовые материалы получили различные наименования — ультрафарфор, уралит, алюмооксид и др. (22X, 22XC, ГБ-7, ЦМ-332 и др.). Высокоглиноземистые и корундовые материалы характеризуются, как правило, высокой механической и электрической прочностью, устойчивостью к термоудару, низкими диэлектрическими потерями в широком интервале температур и частот, стойкостью к воздействию многих агрессивных сред и ионизирующих излучений. В электротехнической промышленности СССР обычно применяют высокоглиноземистые (мулито-корундовые $70-95\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) и корундовые ($95-100\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) плотно спекшиеся материалы. Высокоглинистые ультрафарфоровые массы, уралит и КМ-1 содержат в своем составе достаточное количество глинистых компонентов и поэтому относятся к пластичным массам.

Таблица 1-5

Физико-технические свойства цирконовых материалов

Страна-изготовитель, обозначение материала	Водопоглощение, %	Капиллярная плотность, г/см ³	Предел прочности при				ТКЛР, α , $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, при $20-700 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Электрическая прочность, кВ/мм	Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см, при			Огнеупорность, $^{\circ}\text{C}$
			статическом изгибе, кгс/см ²	растяжении, кгс/см ²	сжатии, кгс/см ²	ударном изгибе, кгс·см/см ²			100 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	
США:												
Альсимаг 475	0—0,02	3,7	1 300	840	7 000	5,2	4,1	10	$2 \cdot 10^{12}$	$5,5 \cdot 10^8$	$8,8 \cdot 10^8$	1 440
Альсимаг 504	8—14	2,9	900	—	1 400	4,7	5,3	—	$>10^{12}$	$1,8 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^8$	1 610
Альманокс	0	3,08	1 260	490	4 400	4,8	4,5	8,4	$1,4 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^7$	—
Швейцария, Изостеа Р*	0	3,1	1 300—1 600	500—650	—	3,2—3,3	5,2—5,8	20—30	$10^{12}-10^{13}$	10^8-10^8	—	1 320
Циркосил	5,8	3,0	300—500	—	—	—	3,0—3,7	3,0—5,0	$10^{12}-10^{13}$	10^8-10^8	—	—
СССР, Ц-7	6,25	3,17	620	—	—	—	4,08	5,0	$2 \cdot 10^{12}$	—	—	—

* Теплопроводность $1,8-1,9 \text{ ккал/м·ч·}^{\circ}\text{C}$; при чистоте 1 Мгц и $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ диэлектрическая проводимость 7 и тангенс угла диэлектрических потерь $(3-4) \cdot 10^{-6}$.

Страна-изготовитель, обозначение материала	Жидкая плотность, г/см ³	Предел прочности при				ТКЛР, α, 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ , при		Температурная зависимость, α/м × 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ при 10—100 °C	Удельное объемное электрическое сопротивление, ом · см, при			Огнеупорность, °C	Диэлектрическая проводимость при частоте 10 ⁶ гц и 20 °C	Электрическая прочность, кВ/мм	tg δ при частоте 1 Мгц и 20 °C
		статическом изгибе, кгс/см ²	сжатии, кгс/см ²	растяжении, кгс/см ²	ударном изгибе, кгс · см/см ²	20—100 °C	20—700 °C		20 °C	200 °C	600 °C				
ФРГ:															
610	2,6—3,3	1 200—2 200	7 000—12 000	400—1 000	3—5	5—6	6,5—7,0	2—5	—	10 ⁹ —10 ¹⁰	10 ⁸ —10 ⁹	—	—	25—35	—
706	3,3—3,6	2 800—3 600	15 000—19 000	1 000—1 800	3—5	5—6	6,5—7,5	9—14	—	—	10 ⁷ —10 ⁸	—	8—9	18—25	≤ 0,0001
708	3,5—3,8	3 300—4 200	24 000—30 000	2 400—2 700	3—5	5—6	7—8	12—18	—	—	10 ⁸ —10 ⁹	> 1 900	—	20—25	≤ 0,0001
710	3,7—3,9	3 300—4 200	24 000—30 000	2 400—2 700	3—5	5—7	7—8	15—25	—	5 · 10 ¹⁰ —5 · 10 ¹¹	2 · 10 ⁸ —2 · 10 ⁹	1 980	9—10	25—30	≤ 0,00002
Швейцария, Сикор:															
80	3,2	2 300—2 600	20 000—22 000	1 000—1 200	4—4,5	5,0—7,8	—	6,10	> 10 ¹⁴	10 ¹² —10 ¹³	10 ⁸ —10 ⁷	1 380	8,2	15—20	0,001
92	3,7	2 600—3 000	24 000—27 000	1 200—1 500	4,5—5,0	5,3—7,9	—	7,60	10 ¹⁰ —10 ¹¹	10 ⁸ —10 ¹⁰	10 ⁸ —10 ⁷	1 380	10,4	15—20	0,002
США:															
Альсинат 1576 (65% Al ₂ O ₃)	3,4	2 800	9 800	1 400	5,9	6,5	7,5	1,10	2 · 10 ¹²	5 · 10 ¹⁰	3 · 10 ⁸	1 440	8,3	10,0	0,0007
Альсинат 614 (60% Al ₂ O ₃)	3,7	5 400	28 000	1 800	6,6	6,5	7,9	1,25	2 · 10 ¹²	6 · 10 ¹¹	4 · 10 ⁷	1 650	9,3	12,0	0,0003
Альсинат 652 (96% Al ₂ O ₃)	3,8	4 400	29 400	1 800	6,6	6,5	8,0	1,25	3 · 10 ¹²	10 ¹⁰	10 ⁸	1 700	9,4	12,0	0,0003
ЧССР:															
725.827.302 (65—95% Al ₂ O ₃)	3,2—3,5	600	10 000	1 600	3	6—7	7—8	2—15	10 ¹²	10 ¹¹ —10 ¹²	—	1 790	8—10	17—35	0,0015
725.827.303 (65% Al ₂ O ₃)	3,7—3,9	—	> 10 000	2 200	5,5	5—6	6,5—7,1	4—14	10 ¹³	—	—	1 550	9—10	—	0,0010
725.825.301 (ультрафарфор)	3,8	1 900—2 500	—	—	—	5—6	6—7	2,0	10 ¹²	—	—	—	—	20	0,0008
СССР:															
ГБ-7 (97% Al ₂ O ₃)	3,6—3,7	3 500—4 500	15 000—20 000	500—800	4—4,5	6—6,5	7,2—7,5	—	> 10 ¹⁴	10 ¹²	10 ⁸	> 1 900	9,7	30—40	0,0002
Микролит ЦМ-332 (90,4% Al ₂ O ₃)	3,9—3,95	3 600—4 000	20 000—25 000	900—1 200	3—4	7—8	7,5—8,7	—	> 10 ¹⁴	10 ¹²	10 ⁸	> 2 000	9—10	35—45	0,0004
22ХС	3,65—3,80	3 200—3 600	—	—	—	—	5,5—6,5	0,9	—	10 ¹⁴	—	—	9,5—10,0	50	0,0003—0,0006
М-7	3,6—3,7	3 000—3 500	—	—	—	—	5,2—6,2	0,67	—	10 ¹³	—	—	9,5	53	0,0002—0,0004
ВГ-4	3,65—3,75	3 100—3 500	—	—	—	—	5,3—6,3	0,75	—	8 · 10 ¹⁴	—	—	10,0	27	0,0004—0,0005
Селфарит	3,68—3,84	3 000—3 700	—	—	—	—	6,5—6,2	1,4—1,67	—	10 ¹⁴	—	—	10,7	50	0,0001
А-965	3,65—3,93	—	—	—	—	—	6,2—6,6	1,1—1,4	—	> 10 ¹⁴	—	—	10,4	50	0,0001
ГМ	3,88—3,94	2 500—3 400	—	—	—	—	5,7—5,7	1,1—1,67	—	10 ¹⁴	—	—	10,5	50	0,0001
Поллиор	3,98—4,0	2 900—	—	—	—	—	—	1,67—1,95	—	10 ¹³	—	—	10,8	50	< 0,0001
УФ-46	3,20	2 500	—	—	3,4	—	5—5,5	—	10 ¹³ —10 ¹⁴	—	—	—	8,0	30	0,0006—0,0012
УФ-53	3,26	2 500	—	—	4,6	—	5—5,5	—	10 ¹³ —10 ¹⁴	—	—	—	8,5	35	0,0003—0,0005
Уралит 162	3,20—3,50	2 200—3 100	—	—	4,1—5,3	—	5,0—5,5	—	10 ¹³ —10 ¹⁴	—	—	—	8,0—8,5	35	0,001—0,0004
УФ-50	3,2—3,4	2 600—3 200	—	—	—	—	—	—	5 · 10 ¹³	—	—	—	—	30	0,0005—0,0006

Страна-изготовитель; обозначение материала	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при				ТКЛР, α , 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ , при		Теплопро- водность, ккал/мх х·м·°C при 20— 100 °C	Удельное объемное электри- ческое сопротивление, ом·см, при			Огне- упор- ность, °C	Диэлектри- ческая прочность при частоте 10 ⁶ гц и 20° C	Элек- три- ская проч- ность, кВ/мм	lg ϵ при ча- стоте 1 Мгц и 20 °C
		статическом изгибе, кгс/см ²	сжатия, кгс/см ²	растяжения, кгс/см ²	ударном изги- бе, кгс·см/см ²	20—100 °C	20—700 °C		20 °C	200 °C	600 °C				
ВНР: Титалокс 95-SMA (94—95% Al ₂ O ₃) 975-SM (97—98% Al ₂ O ₃) 987M (≥99,7% Al ₂ O ₃)	3,80 3,86 3,88	3 000 4 000 3 500 2 600 3 000	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	6,95 7,15 7,22	— — — — —	10 ¹⁴ ≥10 ¹⁴ ≥10 ¹⁴	3·10 ¹² 5·10 ¹³ ≥10 ¹⁴	10 ⁵ 10 ⁶ 3·10 ⁷	1 600 1 650 1 700	9,1—9,4 9,4 9,6	— — —	0,0003—0,0036 ≤0,0005 ≤0,0002
США: Альминкс 4402 Альминкс 6095	3,52 3,44	2 500 1 100	13 100 10 000	1 100 920	5,6 5,5	3,6 5,3	7,3 7,4	5,0 4,0	— —	2·10 ⁶ 2·10 ⁶	10 ⁶ 10 ⁶	1 927 1 970	9,2 8,4	— —	0,00335 0,0036

* Указаны требования DIN 40045-47.

Корундовые массы ГБ-7 и ЦМ-332 (корундовый микролит) непластичны, отличаются высокими физико-механическими, термическими и диэлектрическими свойствами и находят применение для изготовления проходных изоляторов, работающих в агрессивных средах, и других изделий самого различного назначения (режущий инструмент, мелющие тела и футеровка мельниц, направляющие волокна и нитепроводящая гарнитура и т. п.).

Свойства отечественных высокоглиноземистых и корундовых материалов отвечают лучшим зарубежным материалам аналогичного класса (табл. 1-6).

Литийсодержащие керамические материалы отличаются низким ТКЛР, высокой стойкостью к термоударам. Так, сподуменовый материал ЛС-9 может быть применен в качестве электроизоляционного материала для изготовления футеровки электропечей, защитных трубок термпар, различного рода изоляторов, к которым предъявляют требования постоянства размеров в условиях резкого изменения температуры. Свойства литийсодержащих материалов улучшены введением в их состав добавок окиси магния. Например, литийсодержащий материал, в состав которого введено 6% MgO (КСК-6), отличается наиболее высокой механической

стойкостью и стойкостью к термоударам из известных электрокерамических материалов. Свойства этих материалов по сравнению с зарубежными приведены в табл. 1-7.

Основная кристаллическая фаза цельзиановой керамики — цельзиан (алюмосиликат бария); керамика на основе цельзиана характеризуется незначительным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости, малыми диэлектрическими потерями вплоть до температуры 500 $^\circ\text{C}$, низким ТКЛР (табл. 1-7). Благодаря хорошим электрическим свойствам цельзиановую керамику используют для изготовления высоковольтных конденсаторов большой реактивной мощности и электроустановочных изделий; низкий ТКЛР цельзиановой керамики дает возможность применять ее для изготовления деталей, к которым предъявляют требования высокой термостойкости к термоударам; следует отметить, что этот материал обладает также высокой механической прочностью и плотностью. Цельзиановая керамика — высокочастотный материал, что отличает ее от всех других известных видов керамики, стойкой к термоударам, и по ряду показателей она близка к кварцевой керамике, изготавливаемой из кварцевого стекла методами керамической технологии (табл. 1-7).

Химический состав и свойства огнеупорных глин

Месторождение глины, сорт	Содержание окислов, мас. %							Потери при прокалывании, %	Количество фракций меньше 1 мм	Средняя плотность, г/см ³	Число пластинок	Относительная прочность, МПа	Температура спекания, °С
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂						
Веселовское: ДВ-1 ДВ-2 ДВ-ПК	53,86 57,32 60,67	30,95 26,91 25,89	0,85 0,92 1,03	0,73 0,65 0,73	0,78 1,02 0,72	2,27 1,98 1,98	0,65 0,70 0,78	9,12 8,90 7,61	72,58 67,92 85,00	13,5 19,5 17,6	20,7 17,8 13,4	1700 1700 1700	1150—1300 1150—1300 1150—1300
Нижне-Райское: ДН-0 ДН-1 ДН-2 ДН-3 ДН-ПК	53,81 55,10 56,67 57,71 60,65	30,94 31,95 29,66 27,05 25,26	0,90 1,03 1,23 2,72 3,36	0,56 0,58 0,40 0,54 0,46	0,73 0,75 0,71 0,68 0,57	2,79 2,92 2,64 1,63 2,76	0,68 0,74 0,70 0,85 0,97	9,35 8,56 8,79 8,08 6,72	77,36 67,50 70,22 63,21 55,32	13,8 17,2 16,3 22,3 29,9	23,0 19,2 22,2 21,1 15,9	1700 1700 1700 1700 1680	1100—1300 1100—1300 1100—1300 1100—1300 1100—1300
Часовьярское: основная разновидность мелкозернистая ЧПК мелкозернистая ЧПК	49,40— 51,00 55,30 58,30	28,30— 36,70 17,10 26,80	0,71— 0,90 0,41 2,80	0,2— 1,1 0,1 0,94	0,16— 1,00 0,15 1,16	0,85— 3,56 0,72 3,25	0,36— 1,42 0,97 1,56	6,94—12,73 3,6 9,73	67,80— 95,20 33,10 70,40	— — — —	— 15,27 — —	1630 1580 1600	1100—1300 >1300 1300
Дружковское	47,00— 57,00	32,40— 37,04	0,81— 1,32	0,72— 1,36	0,16— 0,50	1,16— 0,46	—	9,50—11,46	—	—	—	—	—
Латинское	46,65— 55,88	24,00— 36,20	1,04— 1,31	0,47— 0,96	0,43— 1,00	0,94— 0,53	Следы —0,27	11,73— 16,69	—	—	—	—	—
Нижне-Уральское	52,51— 56,90	27,54— 32,50	1,85— 3,04	0,10— 0,83	0,60— 1,33	0,50— 0,83	0,02— 0,19	0,30—10,01	—	—	—	—	—
Троицкое	45,49— 55,01	28,93— 37,32	0,47— 2,73	0,10— 2,30	0,14— 1,81	0,04— 1,50	0,24— 0,96	11,06— 17,70	—	—	—	—	—

огнеупорным глинам более 60% всех ранее разведанных и взятых на баланс запасов глины, пригодных для производства электрокерамики.

Однако объем роста добычи глин и особенно закладка и освоение карьеров на новых месторождениях заметно отстают от прироста запасов. Это отставание в развитии сырьевой базы начинает сдерживать рост электрокерамического производства. До настоящего времени около 75% общего выпуска продукции электрокерамической промышленности базируется на сырье нескольких месторождений, расположенных на территории СССР, огнеупорных глин: Веселовском, Ново-Райском, Часовьярском; тугоплавких глин: Артемовском, Николаевском, Никифоровском. Для огнеупорного припаса в небольшом количестве используют глины Латинского месторождения (Воронежская обл.).

В табл. 2-1 представлены некоторые характеристики основных эксплуатируемых месторождений сырья для электрокерамической промышленности, в табл. 2-2 — свойства этого сырья [Л. 2-6—2-8].

За последние годы во ВНИИЭК завершена работа по исследованию и технологическому апробированию глин и других пород ряда разведываемых месторождений, которые должны стать основными сырьевыми источниками электрокерамической промышленности различных районов страны.

В табл. 2-3 приведены результаты определения granulометрического состава некоторых глин и каолинов, а также результаты определения их удельной поверхности по методу низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 2-3

Дисперсность глинистых материалов (содержание фракций, %)

Глинистый материал	Размер зерен, мк						Удельная поверхность, м ² /г
	0,25	0,25— 0,95	0,06— 0,01	0,01— 0,005	0,005— 0,001	0—0,001	
Глуховский као- лин	0,22	13,80	28,80	8,20	21,50	27,48	76
Часовьярская глина	0,10	2,60	6,50	7,90	9,10	78,80	198
Пыжеский бенто- нит	0,50	2,50	6,30	12,90	13,40	64,30	760

Большинство заводов, изготавливающих фарфоровые изделия, использует часовъярскую глину, которая (по данным микроскопического анализа) состоит в основном из чешуйчатых и крипточешуйчатых, хорошо поляризующих агрегатов монотермита с размером чешуек от 2×6 до 10×45 мкм. Показатель преломления монотермита равен 1,554. Агрегаты монотермита насыщены мельчайшими зернышками и иголочками не поддающиеся диагностике минерала с высоким показателем преломления.

Термическим анализом часовъярской глины установлен эндотермический эффект при температуре 110—120°C, отражающий удаление связанной воды, и эндотермический эффект при 530 и 580°C, связанный с выделением конституционной воды. Первый экзотермический эффект наблюдается при температуре 950—1000°C. Этот эффект резко отличается от соответствующего эффекта у каолинов. Слабое проявление высокотемпературного эффекта в [Л. 2-10, 2-12] объясняется минерализующим действием присутствующих в монотермите щелочей.

Кривая усадки часовъярской глины отличается отсутствием отчетливых признаков отражения термических эффектов. Она имеет плавный, почти горизонтальный ход примерно до температуры 930°C, после чего начинается интенсивное развитие усадки, заканчивающееся при температуре около 1200°C. К глинам, используемым в производстве электрокерамики, предъявляют требования, указанные ниже.

Содержание $Al_2O_3 + TiO_2$, %	≥ 35
Содержание Fe_2O_3 , %	$\leq 1,3$
Огнеупорность, °C	≥ 1710
Число пластичности по ГОСТ 5499-59	≥ 15
Содержание частиц размером < 1 мкм, %	≥ 60
Содержание частиц размером < 10 мкм, %	≥ 85
Влажность, %	≤ 20

2.2. КАОЛИНЫ

Используемые изоляторной промышленностью каолины представлены минералом каолинитом с примесями кварцевых зерен и слюдяных минералов, а также небольших количеств карбонатов, единичных кристаллов рутила, гематита и окислов железа [Л. 2-1, 2-4, 2-9]. Состав каолинита выражается формулой $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Теоретическое

содержание SiO_2 —46,6%; Al_2O_3 —39,48% и H_2O —13,92%. Показатель преломления крупно- и мелкочешуйчатой разности каолинита—1,561—1,563; величина отдельных чешуек 3·10—6·20 мкм, толщина сростков каолиновых чешуек 15—20 мкм. В минералогическом составе используемых каолинов имеются следующие различия: наибольшее количество глинистого вещества содержит глуховецкий каолин, ему же присуще наименьшее содержание полевого шпата, гидрослюда и примесей: кыштымские каолины электролитного обогащения отличаются меньшим содержанием глинистого вещества и большим содержанием полевого шпата, гидрослюда и примесей. В результате определения гранулометрического состава каолинов установлено, что максимальным количеством частиц менее 1 мкм отличается глуховецкий каолин (58—65%), затем просьяновский (38—48%) и наименьшим — кыштымский (19—23%). В просьяновском (мокрого и сухого обогащения) и кыштымских каолинах практически отсутствуют частицы размером менее 0,24 мкм, тогда как в балайском каолине их содержание составляет 10,5%. Балайский каолин содержит и большее количество частиц размером от 0,24 до 0,4 мкм.

Результаты определения воздушной усадки и пластичности каолинов показали, что просьяновский и кыштымский каолины, у которых практически отсутствует фракция частиц размером менее 0,24 мкм, обладают в 1,5—2 раза меньшей воздушной усадкой, чем балайский каолин. Благодаря высокой дисперсности балайский каолин обладает также и повышенной пластичностью.

Дифференциальные кривые нагревания каолинов различных месторождений и групп имеют аналогичный характер. На термограммах каолинов четко обозначены три термических эффекта: первый эндотермический в интервале температур 490—635°C, связанный с дегидратацией каолинита; второй экзотермический в интервале температур 930—1085°C, связанный с разложением метакаолинита и кристаллизацией оставшихся после дегидратации Al_2O_3 и SiO_2 с образованием муллита; третий небольшой экзотермический эффект в интервале температур 1150—1275°C, связанный с кристаллизацией аморфной кремнекислоты, оставшейся от окончательной кристаллизации муллита.

Кривая усадки каолинита имеет ступенчатый ход: значительная усадка в момент эндотермического эффекта,

интенсивный рост к началу первого экзотермического эффекта, торможение в момент развития экзотермического эффекта, резкий рост усадки, начиная примерно с 1100—1150 °С. Максимальная потеря массы происходит в момент эндотермического эффекта, что указывает на его связь с дегидратацией каолинита. По своему химическому и минералогическому составам каолины, используемые изоляторной промышленностью, могут быть отнесе-

Таблица 2-4

Некоторые свойства каолинов

Группа каолинов	Показатель упругости	Порог структурообразования, $\rho_{\text{ср}}^{\text{ср}}$	Зыбкость
I	$<0,05$	$>1,35$	>15
II	$0,05-0,40$	$1,25-1,35$	$12-15$
III	$>0,40$	$<1,25$	<12

ны к сырью удовлетворительного качества. Однако следует отметить нестабильность содержания в их составе окисей железа и кальция. Наиболее существенным недостатком отмученных каолинов, отрицательно сказывающимся на их рабочих свойствах, является неравномерная, а также высокая активная щелочность,

обуславливаемая добавляемыми в каолиновую суспензию в процессе обогащения электролитами.

Рабочие свойства каолинов контролируют по показателю упругости. Под показателем упругости понимают разность между плотностями, определенными с помощью пикнометра и ареометра при плотности суспензии 1,36 ± 0,005. По величине этого показателя каолины делят на следующие три группы: I группа — с показателем упругости $<0,05$; II группа — $0,05-0,40$; III группа — $>0,40$. В [Л. 2-11] было показано, что метод определения показателя упругости является чувствительным лишь для каолинов II группы, а для остальных нужно определять порог структурообразования, т. е. ту плотность, при которой исчезает «упругость». Была установлена зависимость между группой, порогом структурообразования и зыбкостью каолинов различных групп (табл. 2-4).

В результате исследования технологических свойств каолинов Глуховецкого, Проснянского и Кыштымского месторождений установлено [Л. 2-11], что состав поглощенного комплекса в каолинах изменяет их физические и технологические свойства. Так, при изменении состава поглощенного комплекса в направлении Na—Ca: а) группа каолина возрастает, порог структурообразования и зыбкость уменьшается; б) дисперсность понижается, скорость фильтрации возрастает; в) увеличиваются рабочее

Таблица 2-5

Химический состав неотмученных (Н) и отмученных (О) каолинов

Месторождение	Вид каолина	Содержание окисей		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Проснянское	Н	65,00—69,70	21,72—26,40	0,84—1,00
	О	45,52—47,38	37,41—39,83	0,30—0,94
Глуховецкое	Н	65,32—69,60	22,18—26,22	0,22—0,52
	О	46,00—47,87	37,15—40,40	0,21—0,95
Кыштымское	Н	69,03	21,15	0,95
	О	45,74—49,25	36,27—38,23	0,53—2,22
Положское	Н	45,71—48,95	37,14—39,66	0,75—1,34
	Н	54,63—57,15	30,18—32,80	0,10—0,79

* K₂O+Na₂O.

нов

лов, мас. %				Потери при прокаливании, %
CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
0,40—0,73 0,15—1,31	0,08—0,28 0,12—0,56	0,27—0,83 0,15—0,77	— Следы—0,68	4,90—7,94 13,16—13,97
0,32—0,45 0,13—0,50	Следы Следы—0,53	0,13—0,15 Следы—0,40	— Следы—0,03	7,88—8,72 13,09—13,73
0,65 0,46—1,56	0,32 0,28—0,76	— 0,39—0,80	— Следы—0,59	6,99 12,15—13,67
0,22—0,89 0,70—1,20	0,07—0,34 0,28—0,30	0,20—0,35* —	— 0,28	12,61—13,82 —

водосодержание и воздушная усадка и уменьшается предел прочности при статическом изгибе в воздушно-сухом состоянии; г) уменьшается огневая усадка при 1320 °С; д) возрастает водопоглощение.

Сравнительное исследование широко используемых в изоляторной промышленности каолинов показало, что лучшим по чистоте (минимальному содержанию примесей) является каолин Глуховецкого месторождения (табл. 2-5), по формовочно-сушильным свойствам — кыштымский каолин, характеризующийся низкой дисперсностью, высокой скоростью фильтрации, большей воздушной усадкой и большей механической прочностью образцов в воздушно-сухом состоянии. Просяновский каолин по своим свойствам занимает промежуточное положение между глуховецким и кыштымским каолинами. Каолины для изоляторной промышленности должны отвечать требованиям ГОСТ 6138-61:

	1-й сорт	2-й сорт
Содержание, %:		
окиси железа, Fe_2O_3	≤0,5	≤0,8
диоксид титана, TiO_2	≤0,6	≤0,6
окиси кальция, CaO	≤0,8	≤0,8
ангидрида серной кислоты, SO_3	≤0,3	≤0,3
Механические примеси, %:		
остаток на сите № 02	≤0,04	≤0,05
остаток на сите № 009	≤0,50	≤0,60
остаток на сите № 0056	≤0,60	≤0,70
Усадка при 105—110 °С, %	≥4	≥4
Порог структурообразования каолиновой суспензии, г/см ³	1,28—1,36	1,28—1,36
Активная щелочность (рН)	≤9,5	≤9,5
Содержание влаги, %	≤20	≤20

2-3. ПОЛЕВОШПАТОВЫЕ ПОРОДЫ

В качестве флюсующего материала при изготовлении фарфора используют полевые шпаты, представленные минералами щелочной или щелочно-земельной групп [Л. 2-1—2-5; 2-12—2-16]. Наиболее широко применяют полевые шпаты щелочной группы, особенно калиевый полевой шпат — ортоклаз ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) и по химическому составу не отличающийся от ортоклаза микроклин. В промышленности используют калиевый по-

вой шпат с прорастаниями альбита или плагиоклазы, представляющие собой группы полевых шпатов, образованных изоморфным рядом альбита и анортита. Плагиоклазы делят на кислые с преобладанием альбита, отличающиеся повышенным содержанием кремнезема, и основные — с преобладанием анортита, с меньшим содержанием кремнезема. Потребляемые в производстве фарфора полевые шпаты должны содержать ограниченное количество примесей и главным образом железосодержащих минералов: магнетита, гематита, серного колчедана, биотита [Л. 2-12—2-18].

В связи с ограниченностью запасов высококачественного полевошпатового сырья отечественные изоляторные заводы используют для производства фарфора пегматиты Токаровского (Глубочанского), Елисеевского («Зеленая Могила»), Приладожских, Алапаевского, Баргинского и других месторождений, представляющие собой смесь полевого шпата с кварцем. Химические составы пегматитов этих месторождений приведены в табл. 2-6.

Потребляемые отечественными заводами пегматиты имеют в своем составе повышенное содержание окисей железа и кальция по сравнению с товарными полевыми шпатами, используемыми зарубежными изоляторными заводами. Кроме того, полевые шпаты зарубежных фирм отличаются от отечественного полевошпатового сырья лучшим соотношением щелочных окислов $K_2O : Na_2O$, превышающим 3:1. Полевошпатовое сырье для электроизоляционной промышленности должно отвечать требованиям ГОСТ 7030-67 (табл. 2-7). При использовании кускового полевого шпата и пегматита в ГОСТ 7030-67 оговорен размер кусков: для первого и второго сортов — 20—200 мм.

Повышенное содержание окиси натрия в составе стеклофазы за счет полевого шпата вызывает снижение ее вязкости и вследствие этого сокращает интервал спекшегося состояния фарфора. Повышение содержания окиси натрия в полевошпатовой составляющей фарфора обуславливает возрастание его тангенса угла диэлектрических потерь и может явиться причиной теплового пробоя изоляторов [Л. 2-18]. Полевошпатовое сырье с пониженным соотношением $K_2O : Na_2O$ также не может быть использовано в производстве изоляторов для линий электропередачи постоянного тока, так как при этом усугубляется процесс старения изоляторов вследствие

Химический состав полевошпатового сырья

Сырье	Содержание, %		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Пегматит глубоочанский (токаровский)	71,33—75,44	14,76—16,22	0,40—0,58
Пегматит Приладожских месторождений	65,56—77,68	13,12—19,30	0,11—1,03
Пегматит елисейевский	70,66—75,59	13,26—17,15	0,26—0,81
Пегматит алапаевский	65,53—74,36	13,91—19,74	0,18—0,45
Норвежский полевой шпат	64,98—71,70	19,18—20,22	0,08—0,33
Американский полевошпатовый материал	64,72—68,58	17,30—19,90	0,07—0,29
Шведский полевой шпат	64,04	19,40	0,10
Полевошпатовый материал ФРГ	68,48	17,61*	0,26

* В том числе 0,43 мас. % TiO₂.

явлений электролиза, происходящих в электрокерамических материалах при длительном воздействии постоянного тока [Л. 2-32].

Таблица 2-7

Требования к полевошпатовому сырью

Показатели	Полевой шпат			Кварцево-полевошпатовое сырье		
	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт
Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,15	0,20	0,30	0,15	0,20	0,30
CaO+MgO, %, не более	51,15	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
K ₂ O+Na ₂ O, %, не менее	13,0	12,0	11,0	8,0	8,0	8,0
Свободный кварц, %, не более	8,0	8,0	10,0	30,0	30,0	30,0
Массовое соотношение окислов щелочных металлов (K ₂ O:Na ₂ O), не менее	4	3	2	4	3	2
Содержание влаги, %, не более	1	1	1	1	1	1
Тонина помола: остаток на сите № 0056 (ГОСТ 3584-53), %, не более	2	2	2	2	2	2

спл, мас. %

CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O:Na ₂ O
0,57—1,20	0,14—0,37	4,64—5,35	3,56—4,46	1,0—1,5
0,59—2,27	Следы—0,66	4,09—5,95	3,62—5,15	0,8—1,6
0,5—1,32	Следы—0,25	3,02—4,97	2,89—5,35	0,6—1,5
0,16	0,07	7,95—12,03	1,87—3,53	—
Следы	Следы—0,25	11,11—12,79	3,32—3,67	3,4—3,5
0,05—0,47	Следы—0,03	10,48—11,96	2,67—3,30	3,6—3,9
0,08	—	14,02	1,91	7,3
0,20	0,14	10,56	0,69	15,8

Исследования, проведенные во ВНИИЭК, показали, что на величину тангенса угла диэлектрических потерь фарфора оказывает влияние не только соотношение K₂O:Na₂O, но и сумма щелочей, так как при возрастании суммы K₂O+Na₂O увеличивается содержание ионов Na⁺—основных носителей тока. Из анализа экспериментальных данных видно, что для получения фарфора с тангенсом угла диэлектрических потерь, равным 0,020—0,022, необходимо применять полевошпатовое сырье с соотношением K₂O:Na₂O не ниже четырех. Общая сумма щелочей (K₂O+Na₂O) в составе фарфора не должна превышать 4,5%.

Полевошпатовое сырье должно содержать также строго регламентированное количество окиси кальция и окиси магния. Щелочноземельные окислы отрицательно влияют на величину температурного интервала спекшегося состояния фарфора.

Надо отметить, что содержание CaO в пегматитах, используемых изоляторными заводами, колеблется в пределах от 0,21 до 0,53% и MgO от 0,08 до 0,14% (в среднем CaO+MgO—0,48%). Содержание же этих окислов в фарфоровых массах колеблется от 0,51 до 2,30%, в среднем составляя 1,0%. Фарфор луч-

ших зарубежных фирм (ФРГ, Японии) характеризуется почти в 2 раза меньшим содержанием ($\text{CaO} + \text{MgO}$).

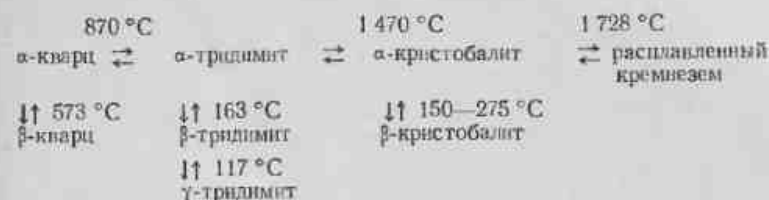
Особенно нежелательно в полевошпатовых материалах наличие окиси железа Fe_2O_3 . Наличие в фарфоровой массе окислов железа вызывает возрастание закрытой пористости фарфора и является причиной брака изделий [Л. 2-17]. Так как толщина стенки крупногабаритных изоляторов достигает 150 мм, то процесс восстановления окислов железа из-за малой газопроницаемости полуфабриката в предусмотренном режиме термической обработки интервале температур 1000—1150°C связан с преодолением значительных трудностей. При 1150°C начинается спекание глазури на поверхности изоляторов и соответственно прекращается проникновение восстановительных газов внутрь полуфабриката. При неполном же восстановлении содержащейся в массе окиси железа до момента спекания глазури при дальнейшем повышении температуры происходит термическая диссоциация окиси железа с выделением газа, обуславливающего повышенную пористость фарфора.

Согласно ГОСТ 7030-67 молотое полевошпатовое и кварцево-полевошпатовое сырье (концентрат) в исходном состоянии, а кусковой шпат и пегматит после измельчения (высший и первый сорт до прохождения через сито № 0112, второй и третий — через сито № 0071) и последующего обжига при температуре 1350°C должны образовывать чистый сплав без мушек. В полевошпатовом сырье не допускаются засоряющие примеси (биотит, турмалин, гранат, кальцит и др.), видимые невооруженным глазом.

2.4. КВАРЦЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Одной из основных составных частей фарфоровой массы является кремнеземистый материал, который вводят в состав шихты в виде кварцевого песка или жильного кварца [Л. 1-1, 2-1—2-5, 2-18]. В производстве фарфора используют достаточно чистые кварцевые пески осадочного происхождения, наиболее чистых разновидностей, применяемые также стекольными заводами. Известно, что кремнезем отличается сложным полиморфизмом. Всего насчитывают десять его кристаллических форм и две стеклообразные. Модификационные превращения

кремнезема отражает следующая схема (°C):



Полиморфные превращения кварца связаны с объемными изменениями, а также с изменениями его физических свойств. Наибольшее практическое значение имеют быстрые полиморфные превращения, которые особенно значительно проявляются при превращении

Таблица 2-8

Вычисленные по плотностям величины объемных эффектов превращений кремнезема

Превращения главных форм	Температура, °C, при которой для подсчета эффекта	Объемный эффект превращения, %*
<i>Медленные</i>		
α -кварц $\rightarrow$ α -тридимит	1 000	+16,0
α -кварц $\rightarrow$ α -кристобалит	1 000	+15,4
α -кварц $\rightarrow$ кремнеземистое стекло	1 000	+15,5
Кремнеземистое стекло $\rightarrow$ α -кристобалит	1 000	-0,9
<i>Быстрые</i>		
β -кварц $\rightarrow$ α -кварц	573	+0,82
γ -тридимит $\rightarrow$ β -тридимит	117	+0,20
β -тридимит $\rightarrow$ α -тридимит	163	+0,20
β -кристобалит $\rightarrow$ α -кристобалит	150	+2,80

* +* относится к расплавлению, —* — к сжатию.

основных модификаций кремнезема (кварц, тридимит и кристобалит), а также при превращении β -кристобалит $\rightleftharpoons$ α -кристобалит, табл. 2-8 [Л. 2-3].

К кремнеземистым материалам, потребляемым изоляторной промышленностью, предъявляются специальные технические требования.

Кремнеземистые материалы для изоляторной промышленности должны содержать, мас.: SiO_2 не менее 97,0; Fe_2O_3 не более 0,2; TiO_2 не более 0,10; CaO не более 0,25 и зерен крупнее 1,5 мм не более 0,25.

Ниже приведены технические условия на широко используемый в изоляторной промышленности кварцевый песок Авдеевского месторождения (СТУ 77-10-018-62).

Содержание SiO_2 , %	От 98,0 до 96,0
Содержание Fe_2O_3 , %	От 0,08 до 0,15
Содержание зерен менее 0,1 мм, %, не более	6,0
Содержание зерен крупнее 0,5 мм, %, не более	2,0

Используемые в производстве высоковольтного фарфора кварцевые пески в основном отвечают указанным выше требованиям, представляя собой чистые мономинеральные разности кремнеземсодержащего сырья (табл. 2-9).

2-5. ТАЛЬК

Тальк представляет собой гидросиликат магния, состав которого отвечает формуле $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Теоретическое содержание окислов в тальке следующее, мас. %: 31,7 MgO , 63,5 SiO_2 и 4,8 H_2O . Твердость талька по шкале Мооса 1, плотность 2,7—2,8 г/см³. В качестве примесей тальк всегда содержит некоторое количество Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O и Sr_2O_3 .

Тальк имеет слоистую структуру. Строение талька оказывает влияние на структуру керамического материала при оформлении изделий методом протяжки. Гидрофобные свойства чешуек талька препятствуют их ориентации в определенном направлении, в результате чего после обжига изделия приобретают морщинистую поверхность (так называемую шагреневую кожу). В нашей стране для изготовления стеатита применяют тальк Онотского месторождения, а также тальк Шабровского, Миасского и Алгуйского месторождений (табл. 2-10) [Л. 2-1—2-5, 2-19—2-28].

При обжиге из талька удаляется химически связанная вода и перестраивается кристаллическая решетка.

Таблица 2-9

Химический состав кварцевых материалов

Сырье	Содержание окислов, мас. %						Потери при прокаливании, %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Кварцевый песок Люберский	98,44—99,78	0,65—0,83	0,10—0,20	0,10—0,16	0,04—0,10	0,10	Следы
Кварцевый песок Авдеевский	96,65—98,80	0,68—2,68	0,10—0,20	0,20—0,56	0,10—0,25	—	0,11—0,44
Кварц жильный Наран-кунтинский	90,70—99,41	0,36—2,56	0,00—0,65	0,00—0,76	0,00—0,90	0,0—2,72	0,0—0,20
							0,26

Таблица 2-10

Химический состав тальков

Тальк	Содержание окислов, мас. %						Потери при прокаливании, %
	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Fe_2O_3	CaO	MgO	SrO	
Онотский	60,22—62,28	0,01—1,63	0,41—1,09	Следы—0,50	31,02—32,99		4,92—5,90
Шабровский	57,66—58,66	Следы—0,87	2,81—3,65	Следы—0,19	31,95—32,50		6,25—7,06
Миасский	55,3—58,00	0,43—2,14	7,30—8,10	0,19—1,10	26,50—29,50		5,30—5,60
Алгуйский	68,9	0,25	0,27	0,08	25,9		3,6
Каргитский	60,75—63,04	0,04—0,09	0,09—0,30	Следы—0,36	31,80—31,85		4,65—4,75

Изменения талька при нагревании можно представить уравнением реакции



Характер реакции зависит от температуры и продолжительности обжига, присутствия в тальках различных примесей, оказывающих минерализующее действие. В процессе обжига при определенной температуре появляется жидкая фаза, цементирующая образовавшиеся кристаллы. Для очень чистых тальков первые капли жидкости согласно диаграмме равновесного состояния $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ появляются при 1547°C. Наличие в тальке примесей, таких как окислы железа, кальция и др., способствует образованию жидкости при более низкой температуре.

Для устранения интенсивной усадки масс в процессе обжига часть талька предварительно обжигают при

Таблица 2-11

Требования к тальковым сырьевым материалам

Характеристика	Тальк онотский		Тальк молотый марки Б керамический, ГОСТ 879-52		
	кусковой		молотый	1-й сорт	2-й сорт
	ТУ 23-53 МПСМ, 1-й сорт	Эксперт, ТУ 38-56	ТУ 3-53 МПСМ		
Содержание, %:					
прокаленного, нерастворимого в соляной кислоте остатка, не менее	90,0	—	90,0	Не нормируется	
MgO, не менее	—	—	30,0	28,0	27,0
CaO, не более	—	—	0,5	0,5	0,8
железа в пересчете на Fe_2O_3 , не более	—	0,6	1,5	6,0	8,0
окислов железа, растворимых в соляной кислоте, не более	1,0	—	—	Не нормируется	
Al_2O_3 , не более	—	—	1,5	Не нормируется	
Магнитное притяжение ¹ , г	—	—	0,5	2,0	5,0
Потери при прокаливании, %, не более	—	6,5	6,0	6,0	8,0
Дисперсность—остаток, %, на сите № 015, не более	—	—	2,0	2,0	2,0

¹ 1 г магнитного притяжения соответствует содержанию в тальке 0,06% металлического железа или 0,2% чистого магнетита.

температуре 1200—1300°C. Тальковое сырье, используемое в производстве керамики, должно отвечать требованиям технических условий и ГОСТ 859-52 (табл. 2-11).

Тальковая порода должна быть плотной, несланцевой, цвет отдельных кусков талька может колебаться от светло- до темно-серого или светло-зеленого. Бурые железистые включения и прожилки карбонатов в кусковом тальке должны отсутствовать. Содержание окислов железа в онотском тальке находится в пределах 0,40—1,10%, в шабровском флотированном—2,80—3,65%. Технические требования ГОСТ 879-52, распространяющиеся на тальк шабровский флотированный и допускающие содержание окислов железа до 8,0%, не удовлетворяют целям электрокерамического производства. Опыт использования шабровского флотированного талька показывает, что содержание Fe_2O_3 в тальке, предназначенном для производства термостойкой кордиеритовой керамики, не должно превышать 3,5%, для производства высокочастотных и высоковольтных стеатитовых изделий—1,0—1,5%.

Следует отметить, что разработанные свыше 15 лет назад основные нормативные документы на тальковое сырье в настоящее время не отвечают в достаточной мере требованиям, предъявляемым производством специальной электрокерамики, и нуждаются в переработке. С другой стороны, за истекшие годы участки Онотского и Шабровского месторождений, применительно к которым составлены эти документы, в значительной мере выработаны и начата разработка новых участков (в онотской группе участки «Два камня» и «Камчадал»). Представляют интерес для использования в производстве стеатитовой керамики алгуйский, бузектинский, мульводжский, киргитейский и другие тальки новых месторождений, технологическое опробование которых в составе опытных масс показало их пригодность для этой цели.

К наиболее перспективным месторождениям и по запасам сырья и по качеству талька следует отнести Алгуйское месторождение [Л. 2-19]. Значительные запасы алгуйского талька, природная мелкозернистость, небольшая мощность вскрытых пород (до 3 м), близость к железной дороге обуславливают необходимость и целесообразность его быстрой промышленной разработки. Химический состав этого талька приведен в табл. 2-10. Тальк Алгуйского месторождения также тонко дисперги-

рован (примерно 70% частиц имеют размеры менее 75 мкм).

Балансовые запасы сырья по категориям В+С составляют 4850 тыс. т, по категории С₂—6500 тыс. т. Состав породы—биминеральный, представлен тальком и кварцем. Последний имеет форму крупных зерен и тонкодисперсного маршалита. Обогащение талька предполагается флотационное, после обогащения лучшие разновидности сырья представляют собой мономинеральный тальк. Запасы талька сосредоточены в крупном теле, под самыми незначительными наносами, и могут разрабатываться открытым способом. В текущей пятилетке намечается пук талькового комбината мощностью 300—500 тыс. т.

Алгуйский тальк может быть использован для производства электротехнической керамики и радиокерамики, в производстве строительной керамики в составе масс облицовочных плиток, санитарно-строительных изделий и кордиеритового припаса, стойкого к термоударам.

В последние годы было открыто и разведано крупное месторождение маложелезистых высококачественных талькитов Киргитейское. Химический состав киргитейского талька приведен в табл. 2-10. Тальк отличается природной высокой дисперсностью (преобладают частицы размером 75 мкм). Балансовые запасы сырья по категориям В+С₁ составляют 2733 тыс. т, по категории С₂—2689 тыс. т. На месторождении намечено строительство талькового комбината.

2-6. ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Литий широко распространен в природе, однако концентрация его в земной коре незначительна, поэтому он относится к числу редких элементов. Из природных минералов, нашедших применение в керамической промышленности, следует указать сподумен $\text{Li}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, эвкритит $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и петалит $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times \times 8\text{SiO}_2$ [Л. 2-30]. Сподумен относится к наиболее распространенным литиевым минералам. Его химический состав характеризуется следующим содержанием окислов:

61,86—65,63% SiO_2 ; 23,43—29,14% Al_2O_3 ; 4,49—7,64% Li_2O ; 0,07—1,15% Na_2O ; 0,07—1,46% K_2O ; 0,20—2,70% FeO ; 0,11—0,97% CaO ; 0,07—2,02% MgO .

Сподумен обладает характерной способностью подвергаться в природных условиях процессам выветривания, приводящим к выносу лития из минерала. Вследствие этого содержание окиси лития в сподумене различных месторождений изменяется в широких пределах и всегда меньше теоретического значения.

Различают следующие разновидности сподумена в зависимости от степени его изменения: плотный неизмененный—содержание Li_2O в пределах 5,0—7,0%; мало измененный—содержание Li_2O в пределах 4,0—5,0%; «игольчатый», легко рассыпающийся—содержание Li_2O в пределах 3,0—4,5%; «выщелоченный», представляющий собой по существу псевдоморфозы глинистых минералов по сподумену—содержание Li_2O в пределах 0—2,0%. В природе сподумен встречается в α-форме. При нагревании до 1000 °С α-форма переходит в β-форму со значительным увеличением объема (до 30%). При этом плотность минерала уменьшается с 3,15—3,19 до 2,40—2,43 г/см³.

Полиморфное превращение α- в β-форму сопровождается изменением координационного числа Al^{3+} с 6 до 4. β-сподумен конгруэнтно плавится при 1421 °С, при этом плотность его уменьшается до 2,37 г/см³. К сподумену, предназначенному для использования в электрокерамической промышленности, предъявляют следующие технические требования: содержание окиси лития должно быть не менее 4,5%; величина потерь при прокаливании не должна превышать 1%; плотность не менее 3,0 г/см³; минерал должен быть представлен кристаллами высокой твердости с хорошо очерченными плоскостями спайности, без явных признаков разложения (трещиноватость и округлая форма кристаллов, рыхлость и отсутствие блеска по плоскостям спайности).

Эвкритит образуется в результате разложения сподумена в процессе выветривания. В природе он встречается в α-форме. При нагревании до 970 °С переходит в β-форму. Последняя характеризуется анизотропным ТКЛР—по оси а он равен $87 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, с— $176 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Петалит встречается в пегматитах в виде зернистых или пластинчатых агрегатов и плохо образованных кристаллов. Минерал легко подвергается изменениям, которые сопровождаются выносом лития и образованием альбита, сподумена, кварца, хлоритов и монтмориллонитов. Природная α-форма петалита при нагревании до 950 °С переходит в β-форму, последняя при 1000 °С разлагается с образованием сподумена и кварцевого стекла.

Итак, в процессе нагревания природные литийсодержащие минералы (α-формы) монотропно превращаются в β-формы [Л. 2-31, 2-32]:

	700—900 °С	
α-сподумен	→	β-сподумен
	970 °С	
α-эвкритит	→	β-эвкритит
	950 °С	
α-петалит	→	β-петалит

Высокотемпературные формы литиевых алюмосиликатов представляют собой твердые растворы β-эвкритита и β-сподумена с разным содержанием кремнезема. Перспективность применения керамики на основе алюмосиликатов лития в различных областях

техники как материала, стойкого к термоударам, обуславливает потребность расширения сырьевой базы. В частности, при синтезе литийсодержащей керамики стали использовать продукты химической переработки природного сырья. К числу этих продуктов относятся карбонат лития (Li_2CO_3), моноксид лития ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), гидродиалюминат лития ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Значительные работы по созданию экономичных технологических способов получения литийсодержащих продуктов химической переработки проведены Новосибирским институтом физико-химических основ переработки минерального сырья Сибирского отделения АН СССР. Химический состав литийсодержащих продуктов приведен в табл. 2-12.

Таблица 2-12

Химический состав литийсодержащих продуктов

Литийсодержащие продукты	Содержание оксидов, мас. %			Потери при прокаливании, %
	Li_2O	Al_2O_3	CO_2	
Моноксид лития	22,0	75,3	—	1,8
Гидроксид лития	27,8	—	2,96	11,66
Гидродиалюминат лития	8,4	51,3	—	40,3

Моноксид лития — белый кристаллический порошок с показателями преломления $N_D=1,606$ и $N_g=1,621$. Известны две модификации моноксида лития, одна из которых — высокотемпературная или γ -форма и другая — низкотемпературная или α -форма. α -модификацию моноксида лития получают длительным спеканием карбоната лития и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. α -модификация $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ относится к ромбоэдрической сингонии и характеризуется следующими значениями параметров элементарной ячейки: $a=2,801 \text{ \AA}$, $c=14,214 \text{ \AA}$. При 600°C отмечается медленный переход α - в γ -форму. Это полиморфное превращение сопровождается увеличением молекулярного объема с $32,265$ до $42,775 \text{ \AA}^3$ с соответствующим изменением плотности с $3,33$ до $2,56 \text{ г/см}^3$, а также уменьшением координационного числа алюминия с 6 до 4.

Гидродиалюминат лития ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) — белый кристаллический порошок со значительным двупреломлением. Средний показатель преломления $1,55 \pm 0,005$. Размеры отдельных кристаллов изменяются в пределах от 6 до 8 мкм. Плотность колеблется в зависимости от состава от 1,9 до 2,1 г/см³. В процессе нагревания диалюминат лития теряет воду с разрушением структуры, образуя рентгеноаморфный продукт, из которого в дальнейшем образуются моно- и пентаалюминаты лития. Установлены преимущества в использовании алюминатов лития для синтеза керамики, более стойкой к термоударам по сравнению с карбонатом лития, которые заключаются в снижении стоимости исходного сырьевого компонента, а также в устранении возможности разрыхления материала вследствие бурного выделения углекислого газа, образующегося при температурах выше 730°C вследствие термического разложения карбоната лития.

Таблица 2-13

Химический состав цирконийсодержащего сырья

Цирконийсодержащее сырье, месторождение	Содержание оксидов, мас. %						Потери при прокаливании, %
	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	
Бадделит, Бразилия	0,69	—	96,84	0,13	0,37	0,21	0,98
Бадделит, Бразилия	0,19	—	98,90	—	0,82	0,06	0,28
Цирконфавас] светло-коричневый, Бразилия	15,35	0,51	81,64	0,90	1,00	—	0,63
Цирконфавас аспидно-серый, Бразилия	2,05	0,56	92,57	0,70	3,50	—	0,52
Цирконфавас более чистый, Бразилия	0,48	0,48	97,19	0,40	0,92	Следы	0,38
Циркон, о. Цейлон	33,86	—	64,25	—	1,08	—	—
Циркон, Швеция	32,44	—	65,76	—	0,42	0,09	0,46
Циркон, Австралия	30,00	2,08	65,42	1,20	0,44	0,14	—
Циркон, Ильменские горы, СССР	34,79	0,91	57,95	2,88	1,94	1,85	0,15
Циркон, Ильменские горы, СССР	31,37	0,23	65,11	—	0,80	0,14	0,70
Циркон, Вилленские горы, СССР	32,63	1,22	63,53	0,37	0,88	0,61	0,35
Циркон, Мариуполь, СССР	34,09	Нет	59,93	1,40	1,44	0,12	—

2-7. ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В природе существуют значительные месторождения различных соединений циркония (табл. 2-13), подразделяемых на три группы:

1) ZrO_2 различных модификаций — бадделит;

2) соединения ZrO_2 с кремнеземом — циркон $ZrO_2 \cdot SiO_2$ и его разновидности;

3) цирконо-силикаты, содержащие титан, ниобий, тантал и другие элементы (минералы эвдиалит, катаплейт, ловенит и др.).

В производстве в основном используют дешевые цирконовые концентраты, попутно получаемые при обогащении титановых руд [Л. 2-33]. В результате обогащения цирконовой руды получают обезжелезненный циркон с содержанием ZrO_2 не менее 60,0%, окислов железа — не более 0,15%. Из примесей в небольшом количестве в цирконе почти всегда присутствуют Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , а также 0,5—4,0% HfO_2 .

Кристаллы циркона (теоретическое содержание ZrO_2 — 67,03% и SiO_2 — 32,97%) относятся к тетрагональной сингонии. Плотность циркона 4,6 г/см³, твердость по шкале Мооса 7,5, прочность на сжатие 1500 кгс/см².

В обезжелезненном цирконе находятся в небольших количествах ильменит ($\approx 0,02\%$), кварц ($\approx 2,0\%$), полевой шпат ($\approx 1,9\%$). Иногда в нем обнаруживают флюорит CaF_2 , который вызывает повышенное образование пор в керамическом материале в процессе обжига. Указываемые в литературе весьма высокие температуры плавления являются в действительности приближенными точками плавления ZrO_2 , выделяющейся при разложении циркона [Л. 2-34, 2-35].

Циркон не претерпевает модификационных превращений, но при нагревании диссоциирует на ZrO_2 и SiO_2 в интервале температур 1540—1740 °C в зависимости от степени чистоты исходного материала и условий нагрева. Из-за специфических условий залегания, обуславливающих необходимость обогащения, циркон дороже других распространенных видов сырья, применяемых в изоляторном производстве (глины, каолины, тальки и др.). Поэтому применение цирконовой керамики целесообразно в тех случаях, когда использование более доступных, но менее стойких материалов технически не оправдано (например в конструкциях дугорасщепляющих камер выключателей). Технические требования к циркону по ЦМТУ 05-29-67 приведены в табл. 2-14.

Таблица 2-14

Технические требования к циркону

Марка	Назначение	Содержание окислов, мас. %					
		ZrO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
КЦ-1	Для производства огнеупоров, эмалей, глазурей, стекла	$\geq 64,5$	$\leq 0,10$	$\leq 0,50$	$\leq 2,0$	$\leq 0,10$	$\leq 0,10$
КЦ-2	Для литейного производства, эмалей, глазури	$\geq 63,0$	$\leq 0,10$	$\leq 0,80$	$\leq 3,0$	$\leq 0,10$	$\leq 0,10$

Гранулометрический состав измельченного концентрата характеризуется остатком на сите № 0063 не более 3,0%. В результате проведенных работ установлено, что из обезжелезненного цирконового концентрата марки КЦ-1 или КЦ-2 могут быть изготовлены из глинистой связке высококачественные термодостойкие детали.

2-8. ВОЛЛАСТОНИТ

Волластонит является сравнительно новым видом нерудного сырья, еще мало используемого в СССР. В последние годы в литературе довольно часто встречаются данные о широком применении волластонитового сырья в самых различных областях промышленности, в том числе электрокерамической [Л. 2-36, 2-37].

Волластонит, названный так по имени исследовавшего его английского химика Волластона, представляет собой природный метасиликат кальция ($CaO \cdot SiO_2$), теоретический состав которого, мас. %: CaO — 48,25, SiO_2 — 51,75. В результате геологоразведочных и исследовательских работ, проведенных в последние годы в СССР и за рубежом, открыто, разведано и изучено значительное количество месторождений волластонитового сырья [Л. 2-38].

В природе волластонит встречается в основном в метасоматических и метаморфических породах известкового состава, относимых к типу скаринов и скариновидов, в конотитах известняков среди изверженных пород и в известково-силикатных роговиках. Наиболее известным за рубежом месторождением волластонита является Уиллборо, штат Нью-Йорк в США: разведанные запасы этого месторождения исчисляются примерно в 4 млн. т, геологические запасы около 15 млн. т. Второе место в мире по промышленному освоению волластонита после США занимает Япония, где имеется незначительное количество чисто волластонитовых месторождений, но много совместно с другими полезными ископаемыми, из которых волластонит может добываться попутно.

До настоящего времени промышленной добычи волластонита в СССР не производится, хотя известно несколько месторождений. В Таджикистане, в районе рудника «Западный Джангал», находится крупное месторождение волластонита. В Узбекистане обнаружен ряд крупных месторождений волластонита: Ляшар, Койташ, Накпай, Ингичка и др. Запасы волластонита месторождения Накпай при условии 50% обогащения волластонитовой породы исчисляются примерно в 1,5 млн. т. Химический состав волластонитовых пород приведен в табл. 2-15.

Таблица 2-15

Химический состав волластонитовых пород

Наименование пород	Содержание окислов, мас. %								Потери при прокаливании, %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	
Койташская	46,37	1,82	0,99	1,11	44,70	0,21	0,12	0,17	4,29
Джангал-ская	50,81	0,30	0,18	—	47,31	0,61	0,06	Следы	0,61

Разработана технологическая схема обогащения волластонитовых пород с получением концентрата, содержащего 97—98% волластонита. В табл. 2-16 приведен минералогический состав обогащенного и необогащенного волластонита.

Волластонит существует в виде трех полиморфных модификаций: собственно волластонит (β-волластонит триклинной сингонии), α-волластонит или псевдоволластонит моноклинной сингонии, псевдоволластонит гексагональный. Первые две модификации встречаются в природе, последняя получена искусственно. Превращение волластонита в псевдоволластонит происходит в интервале температур

Таблица 2-16

Минералогический состав волластонитового сырья

Материал	Содержание минералов, мас. %						
	Волластонит	Кальцит	Диопсид	Гранат	Кальций полевой шпат	Альбит	Анортит
Волластонит необогащенный	47,6	25,95	9,15	4,98	2,48	2,36	7,5
Волластонит обогащенный	88,0	2,95	2,32	2,94	1,43	1,43	1,22

1200—1250 °С и сопровождается разрыхлением кристаллической решетки, так как ТКЛР волластонита в интервале температур от 20 до 800 °С составляет $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, а псевдоволластонита — $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. В связи с этим обжиг керамических материалов, содержащих волластонит, рекомендуется проводить при температурах, не превышающих 1200—1250 °С.

В состав волластонитовых масс вводят 40—80% волластонита, 20—60% глинистых компонентов (для обеспечения необходимой пластичности). Для снижения диэлектрических потерь вводят добавки карбоната бария, цирконо-бариевого силиката, фосфата бора и др. Однако волластонитовые массы отличаются небольшим интервалом спекшегося состояния, что затрудняет их обжиг в промышленных печах. В последние годы наметились перспективы улучшения технологических свойств волластонитовой электрокерамики путем тонкого вибропомола волластонитового концентрата.

Диэлектрическая проницаемость керамических материалов на основе волластонита различного состава колеблется в пределах 4,5—7,0, тангенс угла потерь в нормальных условиях при частоте 10^6 гц составляет $(1 \div 7) \cdot 10^{-4}$. Волластонитовая керамика характеризуется высоким пределом прочности при статическом изгибе, величина которого колеблется для материалов разного состава от 900 до 1500 кгс/см^2 ; по стойкости к термоударам волластонитовая керамика занимает промежуточное положение между стеатитовыми и глиноземистыми материалами.

2.9. ДВУОКИСЬ ТИТАНА

Двуокись титана TiO_2 — один из основных сырьевых материалов для получения конденсаторной керамики. Двуокись титана — мелкодисперсный порошок белого цвета с желтоватым оттенком. Как природная, так и полученная химическим путем двуокись титана обнаруживает полиморфизм. Известны три модификации двуокиси титана — анатаз, брукит и рутил (табл. 2-17). При нагрева-

Таблица 2-17

Свойства двуокиси титана различных модификаций

Модификация	Сингония	Плотность, г/см^3	Твердость по шкале Мооса	Показатель преломления		Температура перехода в рутил, °С	ТКЛР, α , $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Диэлектрическая проницаемость
				N_g	N_p			
Анатаз	Тетрагональная	3,9	5—6	2,55	2,49	915	4,7—8,2	31
Брукит	Ромбическая	3,9—4	5—6	2,7	2,58	650	14,5—22,9	78
Рутил	Тетрагональная	4,2—4,3	6	2,9	2,61	1560—1825*	7,1—9,2	Поперечная 89 Продольная 173

* Температура плавления в зависимости от чистоты.

ния анатаз и брукит переходят в рутил. Поскольку температура этого перехода относительно невелика, то в конденсаторной керамике всегда обнаруживается наиболее плотная модификация — рутил. Двуокись титана содержит примеси Ti^{3+} , придающие порошку светло-серую или синевато-серую окраску.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

Одной из основных стадий керамической технологии является приготовление керамической массы, представляющей собой однородную тонкодисперсную смесь сырьевых компонентов. Такая смесь может быть получена следующими различными способами: 1) смешением тонкодисперсных сырьевых компонентов; 2) одновременным тонким измельчением и смешением исходных компонентов в мельницах периодического действия; 3) одновременным тонким измельчением и смешением исходных компонентов в мельницах непрерывного действия; 4) химическими методами [Л. 3-1, 3-2, 3-5].

3-1. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исходные природные сырьевые материалы, синтезированные химические соединения, а иногда и готовый, полностью спеченный керамический материал поступают на переработку в виде кусков разных размеров с различными физическими свойствами. В зависимости от размера кусков перерабатываемый материал условно делят: на крупный более 250 мм в поперечнике, средний от 50 до 250 мм, мелкий от 50 до 20 мм и тонкий — менее 3 мм.

Исходные сырьевые материалы подвергают механической обработке до получения продукта необходимого

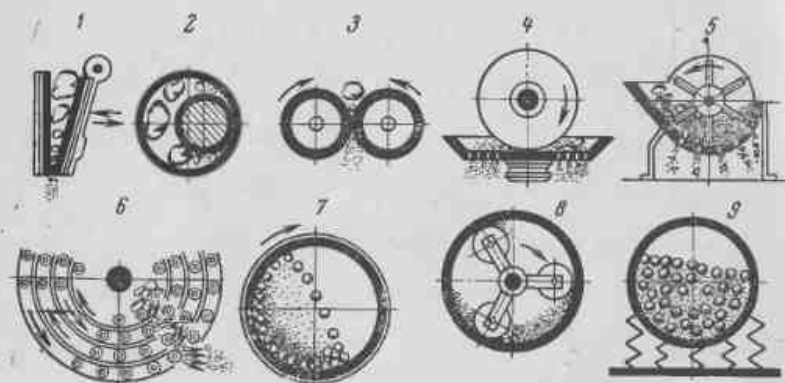


Рис. 3-1. Типы дробильно-помольного оборудования.

1 — щековые; 2 — конусные; 3 — валковые; 4 — бегуновые; 5 — молотковые; 6 — дезинтеграторные; 7 — шаровые; 8 — центробежные; 9 — вибрационные.

гранулометрического состава [Л. 3-1—3-8]. Дробление и помол осуществляют в машинах грубого и среднего дробления и тонкого помола. Принцип действия основного дробильно-помольного оборудования представлен на рис. 3-1.

Для грубого дробления материала применяют щековые дробилки; для среднего и мелкого дробления — бегуны, валковые и конусные дробилки. Основным видом дробильного оборудования для подготовки сырья при изготовлении фарфора и установочных электротехнических материалов являются бегуны с гранитными катками. Намол некоторого количества гранита не вреден, так как состав продукта помола близок к составу основ-

ных компонентов этих материалов. Надо отметить, что бегуны с гранитными катками громоздки, малопроизводительны и неэкономичны. Кроме того, бегуны практически не позволяют регулировать в необходимых пределах дисперсность измельченных материалов.

Для получения сырьевых материалов повышенной дисперсности при грубом помоле успешно используют

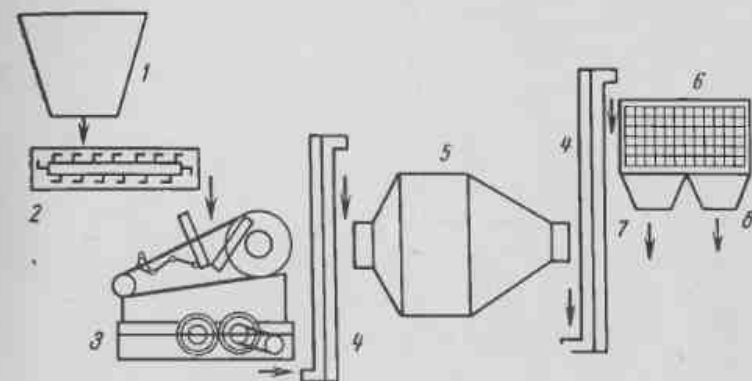


Рис. 3-2. Технологическая схема грубого помола сырьевых материалов с применением конических мельниц.

1 — бункер; 2 — питатель; 3 — комбинированные дробилки; 4 — элеватор; 5 — коническая мельница; 6 — сито-бурат; 7 — бункер готового продукта; 8 — бункер отсева (возрата).

проходные конические шаровые мельницы, получившие распространение в обогатительной промышленности (рис. 3-2) [Л. 3-9, 3-10]. Форма конической мельницы соответствует оптимальным условиям измельчения, так как в ней автоматически достигается рациональное распределение мелющих тел. При работе мельницы более крупные шары сосредоточиваются в ее цилиндрической части, мелкие вытесняются в коническую часть к разгрузочной цапфе. Поэтому крупные частицы материала, поступающие в цилиндрическую часть мельницы, измельчаются более крупными шарами, производящими сильное ударное действие.

Измельчение мелких частиц происходит в конической части мельницы, главным образом за счет истирания материала при небольшой высоте подъема шаров. Энергия падения шаров у загрузочной цапфы мельницы в 20 раз и более превосходит энергию падения малых шаров вблизи разгрузочной цапфы. Удельная поверхность ша-

ров, напротив, возрастает к разгрузочной части мельницы примерно в 4 раза.

Для достижения максимальной производительности конической мельницы и качественного помола в ней большое значение имеет правильность загрузки ее мелющими телами, при которой исключается взаимное столкновение шаров, движущихся по различным траекториям (т. е. величина и ассортимент загрузки), равномерность и непрерывность питания мельницы (при выбранной величине кусков измельчаемого материала), а также беспрепятственный отвод готового продукта. Общая масса загрузки конической мельницы мелющими телами определяется по формуле

$$m = V \varphi \mu \rho,$$

где V — внутренний объем мельницы; φ — коэффициент заполнения мельницы мелющими телами; μ — коэффициент, учитывающий объем пустоты между мелющими телами; ρ — плотность мелющих тел.

Для рационального режима помола в конической шаровой мельнице, кроме общей массы загрузки мелющими телами, большое значение имеет размер шаров. При этом минимальный размер шара находится в определенной зависимости от размеров кусков измельченного материала и от его физических свойств. Величина его определяется по формуле

$$\alpha_{\min} = \alpha_{\max} \sqrt[3]{\frac{\sigma_{\text{сж}}^2}{1,28 E \rho D}},$$

где $\alpha_{\min}$ — минимальный размер шаров; $\alpha_{\max}$ — максимальный размер кусков материала; $\sigma_{\text{сж}}$ — предел прочности материала при сжатии; E — модуль упругости материала; ρ — плотность мелющих тел; D — приведенный внутренний диаметр мельницы.

В связи с тем, что материал, проходя через коническую мельницу, подвергается последовательному измельчению, размер мелющих тел должен быть различным (2-го или 3-го сорта). Оптимальное соотношение между размером и количеством крупных и мелких шаров

$$\alpha_{\text{крупных}} : \alpha_{\text{мелких}} = m_{\text{крупных}} : m_{\text{мелких}} = 1 : 1,5.$$

После измельчения в конической мельнице производят рассев измельченного продукта на сите-бурат (с размером отверстий 4 мм). Материал, прошедший через

сите-бурат, подвергают последующему измельчению в шаровой мельнице, а непрошедший через него снова направляют на помол в коническую мельницу. При замене предварительного измельчения сырьевых материалов на бегунах помолом их в конической мельнице значительно повышается не только дисперсность керамических масс, но и производительность измельчения, что позволяет считать конические мельницы весьма перспективным помольным агрегатом.

3.2. ПОМОЛ В ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦАХ

Рациональный выбор оборудования и способа измельчения зависит от размера и свойств измельчаемого материала и требуемого гранулометрического состава готового продукта [Л. 3-11—3-14]. Режим измельчения определяется представлениями о структуре, прочности и деформации твердых тел. Согласно обобщенному закону измельчения Ребиндера зависимость между энергией, затраченной на измельчение, и гранулометрическим составом полученного продукта определяется уравнением

$$W = \frac{\sigma_{\text{сж}}^2 V}{2E} + R \Delta S,$$

где $\sigma_{\text{сж}}$ — предел прочности при одностороннем сжатии; E — модуль упругости; V — объем измельчаемого материала; ΔS — площадь вновь образуемой поверхности; R — работа образования единичной поверхности; $R \Delta S$ — энергозатраты на образование новой поверхности.

Тонкое измельчение (помол) сырьевых материалов в электроизоляционной промышленности в основном производится по мокрому способу в шаровых мельницах периодического действия, которые характеризуются низким к. п. д. Теоретически расход энергии при тонком помоле должен быть в 3—4 раза больше, чем при крупном, среднем и мелком, а фактически он больше в 15—20 раз. К числу основных технологических факторов, в наибольшей мере влияющих на эффективность тонкого помола, относятся:

а) индивидуальные свойства материалов, характеризующие их сопротивление измельчению;

б) соотношение между измельчаемым материалом и мелющими телами, что косвенно связывается с коэффи-

циентом заполнения внутреннего объема мельницы мелющими телами;

в) плотность мелющих тел, их форма и размеры;

г) тонкость помола или степень измельчения, т. е. отношение размеров кусков или зерен материала до и после измельчения.

Работа шаровой мельницы основана на дробящем действии падающих шаров, а также на истирании зерен материала между мелющими телами. В начальной стадии измельчения, когда отношение размеров мелющего тела и частицы сравнительно мало, время их взаимодействия и площадь контакта относительно велики, а скорость возрастания напряжения в частице соответственно низка, измельчение ближе к статическому виду. В этот же период происходит разрушение зерен исходного материала по слабым местам. Начальный период характеризуется наиболее интенсивным ростом удельной поверхности и снижением однородности зернового состава. В дальнейшем в связи с уменьшением на несколько порядков размеров частиц сохраняется время их взаимодействия и площадь контакта с мелющими телами, возрастание напряжения в частице до разрушающего происходит значительно быстрее, измельчение носит ярко выраженный ударный характер. При этом частицы разрушаются на меньшее число осколков, степень измельчения уменьшается, помол замедляется и однородность гранулометрического состава возрастает.

Таблица 3-1

Зависимость скорости помола материалов от вида мелющих тел и соотношения материал:шары:вода (М:Ш:В)

Мелющие тела	Соотношение М:Ш:В	Коэффициент измельчения мельницы мелющими телами φ , %	Продолжительность помола до 4,0% остатка на сите № 0066, ч		
			Пегматит слюдянистый	Вой фарфоровый	Кварц
Кремневые шары	1:1,5:1	28,8	6,1	10,0	14,6
" "	1:1,75:1	33,7	5,5	8,2	11,3
" "	1:2,0:1	38,8	4,8	6,9	8,9
Уралитовые шары	1:1,5:1	23,7	4,7	6,4	8,5
" "	1:1,75:1	28,7	3,9	5,3	7,0
" "	1:2,0:1	32,5	3,1	4,4	5,4

При увеличении скорости движения шаров возрастает число и энергия единичных соударений и одновременно снижается продолжительность контактов мелющих тел с частицами разрушаемого материала и уменьшается степень измельчения. В свою очередь увеличение скорости движения мелющих тел в вязкой среде происходит при увеличении массы каждого из них за счет повышения плотности или при подъеме шаров на большую высоту при использовании ребристой футеровки. В табл. 3-1 приведены данные, характеризующие скорость помола некоторых материалов в шаровой мельнице в зависимости от вида мелющих тел и соотношения материал:шары:вода (М:Ш:В).

При замене кремневых шаров уралитовыми время помола сокращается в среднем для пегматита на 29,5, для фарфорового боя на 35,5 и для кварца на 40,0%, т. е. увеличение соотношения М:Ш и применение мелющих тел повышенной плотности наиболее эффективно при помоле более плотных и прочных материалов.

3.3. ПОМОЛ В ВИБРАЦИОННЫХ МЕЛЬНИЦАХ

В изоляторной промышленности получили распространение вибрационные мельницы, используемые для тонкого измельчения сырьевых материалов сухим или мокрым способом [Л. 3-1]. Внедрение вибропомола в промышленность позволило значительно сократить длительность цикла производства и получить измельченный материал повышенной и стабильной дисперсности. Эффект измельчения в вибромельницах достигается за счет того, что отдельные зерна порошка испытывают раздавливающие усилия дробящего импульса. Так как частота колебаний мельницы очень велика, зерна измельчаемого порошка пребывают в так называемом усталостном режиме, при котором не успевает произойти релаксация деформаций. Поскольку при вибрационном помоле основную роль играет усталостный режим измельчения, а не истирание, как в шаровых мельницах, то поэтому загрязнение получаемого продукта от помола мелющих тел и футеровки значительно меньше, чем при мокром помоле в шаровых мельницах.

Основными показателями процесса вибрационного измельчения являются частота и амплитуда колебаний, форма, размеры и материал мелющих тел, степень за-

полнения мельницы и соотношение между мелющими телами и измельчаемым материалом. В зависимости от физических свойств измельчаемого материала подбирают наиболее рациональные режимы работы мельницы. При этом учитывают, что интенсивность вибрационного воздействия на измельчаемый материал определяется в первую очередь частотой и амплитудой колебаний вибромельницы. Они определяют также потребляемую при работе мощность. В производстве величины частоты и амплитуды определяются конструкцией вибромельницы и используемым электродвигателем.

В качестве мелющих тел при помоле в вибромельницах используют мелкие металлические или керамические мелющие тела диаметром 5—8 мм. При применении стальных шаров происходит намол железа вследствие истирания металла абразивными керамическими порошками. Для удаления намолотого железа и образовавшегося при его взаимодействии с водой гидрата суспензию обрабатывают соляной кислотой. Этот процесс проводят при нагревании и перемешивании. Раствор хлорного железа декантируют до исчезновения реакции на ион железа. Вибромельницы с керамическими мелющими телами эффективны при начальном размере частиц не более 0,5—1 мм, с металлическими — при размере не более 1—2 мм.

3-4. ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЛЕ

Для интенсификации помола используют добавки поверхностно-активных веществ [Л. 3-14—3-21]. Поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела соприкасающихся тел, образуют тончайшие слои, резко изменяющие молекулярную природу и свойства поверхностей измельчаемых частиц. Такие адсорбционные слои могут вызывать значительные изменения кинетики процессов перехода веществ через поверхности раздела фаз и условий их молекулярного взаимодействия. Так, поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на поверхности глинистых частиц, могут гидрофобизировать и диспергировать их.

При взаимодействии сырьевых материалов с поверхностно-активными веществами возможно образование

органок комплексов, соединений включения, развитие несовершенств (дефектов) кристаллической структуры исходных минералов вплоть до потери упорядоченности дальнего порядка. В качестве поверхностно-активных добавок используют органические вещества, молекулы которых построены ассиметрично и содержат полярные и неполярные органические радикалы. Выбор поверхностно-активного вещества определяется химической природой диспергируемого материала.

При помоле керамических материалов кислого характера, таких как кремнезем, двуокись циркония, двуокись титана, применяют поверхностно-активные вещества с основной активной группой (гидроксильной, аминной), например фосфатиды, состоящие главным образом из лицетина. Они ускоряют процесс помола и предотвращают агрегирование мельчайших частиц. При измельчении материалов основного характера типа титанатов бария, кальция или магния, магниевых алюмосиликатов и др. применяют кислые поверхностно-активные вещества (нафтеновые и жирные кислоты, окисленный парафин).

При выборе поверхностно-активных добавок следует учитывать влияние введенного вещества на процесс образования формовочного полуфабриката. Так, при применении анионо-активных жирных кислот молекулы введенной добавки, адсорбируясь на гидрофильной поверхности, создают благоприятные условия образования шликера для горячего литья и полного смачивания всей поверхности минеральных частиц органическим пластификатором. Некоторые из поверхностно-активных веществ одновременно являются и связующими веществами. Измельчаясь и равномерно распределяясь в приготовленной керамической массе, взаимодействуя с дополнительно вводимой водой, они дают возможность получить формовочный полуфабрикат с равномерно распределенным пластификатором.

Роль поверхностно-активных веществ в технологии электрокерамики значительно возросла в результате перехода на новую технологию изготовления изоляторов в металлической оснастке взамен гипсовых форм. Поверхностно-активные добавки повышают пристенное скольжение керамической массы по металлическим деталям вакуум-пресса (при вытяжке заготовок изоляторов из стальных форм, при прессовании телефонно-телеграфных изоляторов).

Добавки поверхностно-активных веществ влияют, кроме того, на активизацию процесса спекания и на получение высокоплотных изделий. Для этой цели оказались высокоэффективными кубовые остатки высших жирных спиртов, представляющие собой 40%-ный водный раствор натриевых солей жирных кислот в смеси с высшими жирными спиртами. Углеводородные цепи этих кислот и спиртов содержат соответственно от 10 до 22 и от 18 до 22 атомов углерода. Так, механизм действия добавки этого поверхностно-активного вещества (0,1%) на каолиновую глину прослежен на основе данных дисперсионного, рентгеноструктурного и дифференциального термического анализа и с помощью электронной микроскопии. При обработке глины добавкой поверхностно-активного вещества происходит ее гидрофобизация и диспергирование глинистых частиц (удельная поверхность возрастает от 16,5 до 29,0 м²/г).

В спектре поглощения глины с добавкой 0,1% поверхностно-активного вещества наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения (3700 см⁻¹) группы OH на поверхности гидроаргиллитового слоя каолинитовых пакетов, а также полос поглощения 3620, 3650, 3670 см⁻¹ гидроксильных групп, имеющих водородные связи с кислородом следующего слоя пакета. Это показывает, что поверхностно-активное вещество, адсорбируясь на поверхности глинистых частиц, частично проникает в межпакетное пространство. Об этом также свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения 930 см⁻¹, которая соответствует водородной связи A—OH...O между пакетами. Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности и смещение других полос поглощения в область более низких частот.

3-5. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Для синтеза окисной электрокерамики, отвечающей высоким требованиям современной техники, все большее применение получают методы химической технологии, в основе которых лежит молекулярно-дисперсное смешение окислов [Л. 3-22—3-24]. К одному из наиболее эффективных химических методов получения керамических порошков относится метод одновременного осаждения. При использовании этого метода должно соблюдаться условие нерастворимости получаемых гидроксидов в воде. При совместном осаждении осадков, содержащих не менее двух ионов, в смесь взвешен-

ных солей металлов в водном растворе добавляют избыток гидроокиси аммония или раствор щелочи. При этом для ионов, которые способны образовывать твердые растворы друг с другом, лучшим методом является получение смеси гидроксидов из водных растворов нитратов с последующей сушкой и прокаливанием.

В случае применения нитратов металлов с большой разницей в растворимости возникают затруднения, так как при выпаривании растворов начинают выпадать сравнительно крупные кристаллы. Хороших результатов можно достигнуть, помещая смешанные растворы в промышленный распылитель. При этом распыление осуществляется внутрь платинового тигля, нагретого до 300°C. Мелкие брызги раствора образуют очень тонкие порошки с молекулярной однородностью, которые затем нагревают для удаления NO₂.

В [Л. 3-24] описан органический кремне-нитратный метод, применяемый для получения порошков, в состав которых входит SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂. Стандартный этиловый ортосиликат растворяют в этиловом спирте, в полученный раствор добавляют спиртовой или водный раствор нитратов других металлов. Затем раствор гидролизуют. Таким методом были получены керамические порошки в системах: MgO—Al₂O₃—SiO₂, MgO—Al₂O₃—SiO₂—H₂O и др.

К недостаткам метода относится длительность процесса гидролиза, что в известной мере устраняется добавлением щелочи или кислоты; к достоинствам — неограниченные возможности применения в области стеклообразующих систем и окислов.

Использование этого метода возможно и для синтеза керамических материалов в системах, содержащих ионы щелочных металлов. Карбонаты (или гидроксиды) добавляют в раствор перед гидролизом, при выпаривании катионы хорошо адсорбируются на поверхности гелей (кроме щелочей высокой концентрации), что исключает тенденцию к раздельной кристаллизации солей.

Используют также метод, по которому SiCl₄ и раствор аммония добавляют в предварительно хорошо перемешанный разбавленный раствор AlCl₃. Основная трудность метода связана с необходимостью точного контроля скорости введения двух реагентов и, следовательно, контроля меняющегося во времени состава смеси. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что осаждение происходит в растворах, уже насыщенных одним из компонентов.

В [Л. 3-23] предложен метод, включающий в себя гидролиз SiCl₄ и AlCl₃. Этот метод может быть применен к материалам, которые содержат легко растворимые хлориды таких элементов, как Ti, Zr, Sn, Sb, Fe, Cr и т. д. 10%-ный раствор с соответствующим соотношением Si:Al готовят в диэтиловом эфире; небольшое количество раствора набирают в шприц и медленно впрыскивают через резиновую диафрагму в интенсивно перемешиваемый раствор NH₄OH при температуре 50°C. Раствор аммония наливают в вертикальную трубку, нижний конец которой заключен в резиновую диафрагму. Эфир стравливается, обуславливая гидролиз хлоридов в условиях перемешивания, что уменьшает возможность преимущественного гидролиза одного из компонентов. После окончания реакции почти коллоидные осадки центрифугируют и высушивают.

Рентгеновские исследования показали аморфную структуру порошков, полученных этим методом. Однако при нагревании смеси до температуры 800°C происходит кристаллизация γ-Al₂O₃. Повышение температуры до 1000—1200°C вызывает реакцию между γ-Al₂O₃ и SiO₂ с образованием хорошо кристаллизованного мул-

лита. В процессе двухчасовой термической обработки при температуре 1200°C реакция не завершается, но после выдержки в течение 2 ч при температуре 1400°C исчезают следы γ - Al_2O_3 .

Отдельно осажденная окись алюминия образует γ -модификацию при 800 и 1000°C, но в α -форме кристаллизуется только в результате выдержки в течение 2 ч при 1200°C. Осажденная двуокись кремния остается аморфной фазой в процессе двухчасовой термической обработки при 1000°C, но после двухчасовой выдержки при 1200°C кристаллизуется в форме α -кристобалита. Таким образом, кристаллизация осадка происходит подобно кристаллизации глинистых материалов.

Наиболее перспективный метод получения керамических порошков описан в [Л. 3-23], который обеспечивает большую скорость реакции гидролиза; отсутствие преимущественного осаждения одного из компонентов в процессе гидролиза; отсутствие необходимости в последующих операциях по удалению адсорбированных ионов щелочных металлов при применении SiCl_4 (в случае получения силикатных систем) вместо обычно используемых силикатов Na и K; аморфную структуру получаемых керамических порошков [Л. 3-24]. Надо отметить, что равномерное распределение порошкообразного материала одного химического состава в материале другого химического состава представляет собой трудную задачу. С уменьшением количества одного из них по отношению к другому возрастают трудности достижения равномерного усредненного состава смеси.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ПРИМЕНЕНИЕ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫХ СУШИЛОК В КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Изготовление керамических изделий из порошкообразной негранулированной массы в большинстве случаев невозможно вследствие появления расслоения изделий в результате расширения заключенного в массе воздуха и упругого расширения сжатых частиц после снятия давления. Для устранения этого недостатка керамическую массу перед прессованием подвергают гранулированию. Эффективность прессования изделий из гранулированного порошка зависит от многих факторов: влажности порошка, формы, размеров и прочности частиц порошка и его гранулометрического состава.

Значительное ускорение процесса сушки технических материалов достигается при увеличении поверхности испарения влаги в сушилках, работающих по принципу распыления жидких суспензий.

4-1. ГРАНУЛИРОВАНИЕ ПРЕСС-ПОРОШКОВ

В зависимости от вязкости распыляемого шликера, его плотности, температуры сушки и условий распыления получают частицы различной формы, а именно: почти сферические округленные, неправильных форм, частично пустотелые, полукруглые и т. п. (рис. 4-1). От преобладания частиц той или иной формы изменяется

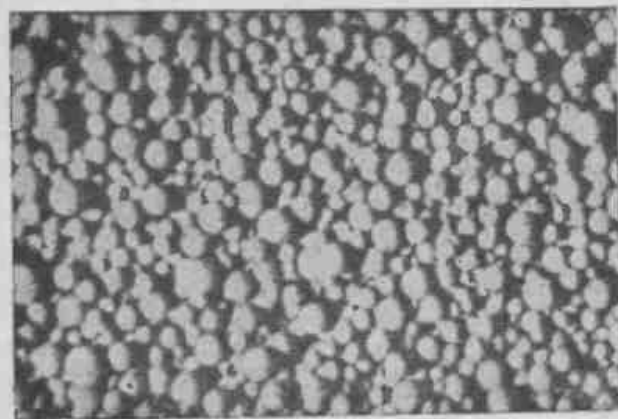


Рис. 4-1. Микрофотография гранул, полученных методом распылительной сушки.

текучесть пресс-порошка, которая, как правило, выше текучести пресс-порошка, получаемого традиционными способами (с применением фильтр-прессов и т. п.).

В последнее время возможности метода прессования из порошковых масс в технологии керамики стали шире в связи с совершенствованием конструкции и увеличением мощности применяемого прессового оборудования, с созданием многих эффективных конструкций оснастки (пресс-формы, штампы) с использованием техники гидростатического (или изостатического) прессования; однако технология приготовления пресс-порошка остается еще сложной, требует дорогостоящих обеспыливающих установок.

Изделия из пластифицированных порошков могут быть оформлены двумя методами: полусухого прессова-

ния из пресс-порошков влажностью 6—12% при давлении 500—800 кгс/см² и штампования из порошков влажностью 13—17% при давлении 60—200 кгс/см². Технологической связкой может быть вода, которая, однако, в большинстве случаев не обеспечивает достаточной текучести порошков в процессе прессования, а также требуемой прочности отпрессованного полуфабриката. Поэтому вместе с водой вводят различные водорастворимые (клеящие или пластифицирующие) добавки: декстрин, поливиниловый спирт, мочевиноформальдегидные смолы, различные производные целлюлозы и т. д.

В некоторых случаях применяют безводные органические связки как жидкие (различные нефтяные и растительные масла, их смеси), так и твердые при комнатной температуре (термопластичные и термореактивные). Наибольшее применение нашли термопластичные связки на основе технических парафинов. Несмотря на довольно большой диапазон влажности и разнообразие связок, пресс-порошки до недавнего времени готовили по следующей схеме: мокрый помол компонентов шихты, обезвоживание в фильтр-прессах, усреднение коржей в вакуум-прессах, сушка вытянутых заготовок, дробление заготовок, добавление связки и перемешивание, брикетирование, измельчение, просеивание и прессование. При такой громоздкой и довольно сложной технологической схеме достаточно трудно получить пресс-порошок с постоянными основными характеристиками: по зерновому составу, форме и строению зерен, сыпучести, текучести и т. п.

В последние годы предприняты попытки, сначала в производстве строительной, а затем и технической керамики, внедрить новый метод получения пресс-порошка в распылительных сушилках, позволяющих изготавливать пресс-порошок стабильной гранулометрии и влажности непосредственно из жидкой массы (шликера) по следующей технологической схеме [Л. 4-3, 4-9, 4-10]: сырьевые материалы — взвешивание шихты — мокрый помол и добавка связки — удаление железа — распыление — прессование.

Способ сушки распылением обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами сушки [Л. 4-1—4-6]:

1. Процесс протекает чрезвычайно быстро (5—30 сек).

2. Легко регулируются и изменяются в необходимом направлении качественные показатели готового продукта в зависимости от условий сушки.

3. При применении этого метода представляется возможным значительно сократить и полностью механизировать технологический цикл получения сухого порошка.

4. Применение распылительных сушилок позволяет повысить производительность труда и сократить численность обслуживающего персонала.

5. В процессе сушки влажный материал не соприкасается с поверхностями сушилки, что упрощает разрешение проблемы коррозии и выбора материала для сушильной камеры.

6. Оздоровляются условия труда, особенно при сушке вредных веществ, благодаря отсутствию пылеобразования.

Метод сушки распылением имеет и недостатки: большие удельные габариты сушильной установки, сравнительно дорогое и сложное оборудование.

4-2. КОНСТРУКЦИИ КАМЕР РАСПЫЛИТЕЛЬНЫХ СУШИЛОК

Распылительная сушилка состоит из большой цилиндрической (обычно вертикальной) камеры, в которой материал распыляется в форме мелких капелек. Теплопередача и массопередача осуществляются посредством прямого контакта горячего газа с распыленным материалом [Л. 4-4]. Существующие в настоящее время распылительные сушилки можно классифицировать по принципу движения газа и частиц в сушильной камере на три типа: сушилки, работающие при параллельном, противоточном и смешанном токе газа и частиц. Схемы сушилок этих типов показаны на рис. 4-2—4-4 [Л. 4-3].

Наибольшее распространение получили сушилки, работающие при параллельном токе газа и частиц шликера сверху вниз. К одному из основных достоинств параллельного тока относится возможность применять для сушки газ, нагретый до высокой температуры, без перегрева высушиваемого продукта. Температура сухого порошка в основном определяется температурой газов на выходе из сушилки, а вероятность попадания частиц на стенки камеры незначительна.

Готовый порошок состоит из однородных частиц шарообразной формы. Степень влажности внутри капли распределяется радиально: в центре капли она высока, по мере приближения к наружной поверхности постепенно падает. В процессе сушки влага перемещается ближе к поверхности, одновременно с ней начинают перемещаться к поверхности и твердые частички массы. Кроме того, оторвавшаяся при большой скорости движения жидкая капля шли-

кера получает самостоятельное не только вращательное, но и вращательное движение, и частички массы большой плотности скатываются в поверхностном слое.

Таким образом, радиальное движение жидкости (от центра к поверхности) и капле шликера и вращательное движение капилляров способствуют образованию твердого слоя. После образования поверхностной твердой оболочки форма частиц почти не меняется под влиянием сушилки, а внутри начинает образовываться полое пространство, в результате чего падает внутреннее давление [Л. 4-1],

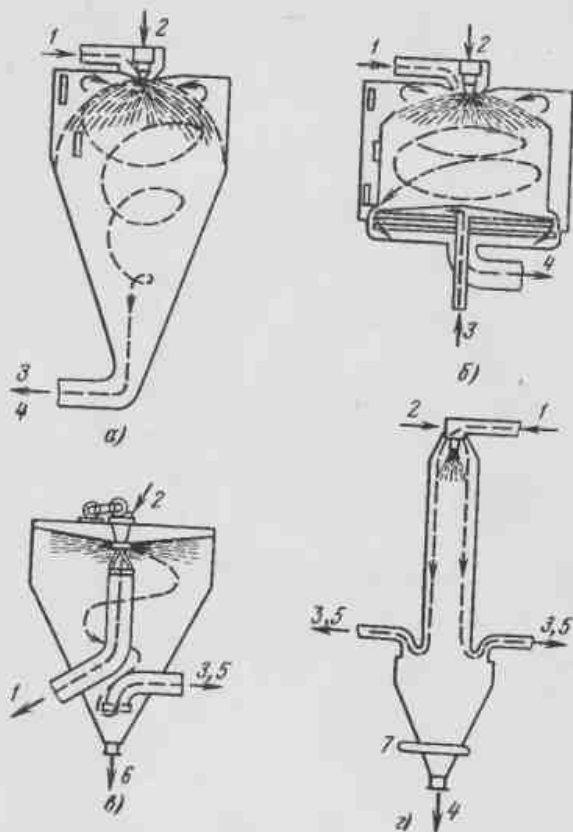


Рис. 4-2. Схемы работы распылительных сушилок разных типов.

а — с центробежным распылением и вертикальным движением воздуха; б — сушилка противоточного типа; в — центробежное распыление и параллельный ток газа; г — противоточная сушилка с форсуночным распылением и параллельным током воздуха; д — сушилка с форсуночным распылением и параллельным током воздуха; е — сушилка с форсуночным распылением и параллельным током воздуха; 1 — горячий воздух; 2 — раствор; 3 — сжатый воздух; 4 — продукт; 5 — мелкодисперсный материал; 6 — грубодисперсный материал; 7 — кондиционируемый воздух.

4-12]. Количество пустот тем меньше, чем мельче сами частицы. Из этого следует, что для получения сыпучих твердых гранул порошка нужно применить тонкое диспергирование шликера, которое ограничивается нижним пределом необходимого размера гранул пресс-порошка.

Несмотря на наличие пустот в крупных гранулах, насыпная масса пресс-порошка достаточно высока, а сферическая форма гранул пресс-порошка способствует хорошему заполнению полостей пресс-формы и свободному удалению воздуха, что позволяет получить плотный, без расслоения, полуфабрикат даже при низкой влажности пресс-порошка и размером гранул от 0,1—0,315 мм. При гранулировании же массы другими известными способами размер гранул находится в пределах 0,315—0,8 мм.

В сушилке с центробежным распылением и вертикальным спиральным движением воздуха (рис. 4-2,а) для увеличения турбулентности и скорости высушивания поток воздуха вращается в направлении, противоположном вращению распылителя. За счет этого сушилка может быть выполнена с меньшим диаметром, но должна иметь большую высоту по сравнению с сушилкой противоточного типа (рис. 4-2,б). Особенность последней конструкции состоит в том, что горячий воздух выводит с помощью трубы и диспергатора внутри камеры. Диспергатор горячего воздуха может быть настроен так, чтобы менять направление воздуха.

Высота цилиндра несколько меньше и обычно частицы распространяются по конусу с более тупым углом, чем в сушилке, показанной на рис. 4-2,а. Эти конструкции более пригодны для смесей вязкой консистенции и в случае необходимости большего времени контактирования, составляющего обычно 18—30 сек.

Другой тип сушилки, работающей при параллельном токе газа и шликера сверху вниз, представляет собой цилиндрическую плоскодонную конструкцию с центробежным распылителем (рис. 4-2,в). В этой сушилке на дне расположен воздушный очиститель для поддержания твердой среды во взвешенном состоянии. Камера может быть изготовлена из бетона или из металла с внутренней керамической футеровкой, что обуславливает ее коррозионностойкость и низкую стоимость.

Для сушки материалов, имеющих форму больших толстых, крупных шариков, применяют противоточные камеры с распылением форсуночными параллельным током воздуха (рис. 4-2,г). Средняя скорость воздуха в таких сушилках относительно высока (2—3 м/сек) [Л. 4-5]. Противоточная сушилка с форсуночным распылением и слабоспиральным потоком воздуха (рис. 4-3) непригодна для сушки материалов с низкой плотностью и изготовления тонкодисперсных порошков, она применяется лишь для охлаждения расплавленных материалов.

Схемы конструкций сушилок со смешанным потоком и форсуночным распылением приведены на рис. 4-4. В сушилке, показанной

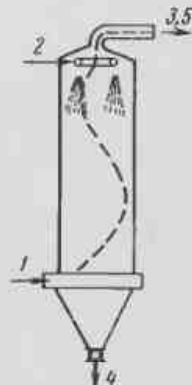


Рис. 4-3. Конструктивная схема противоточной сушилки с форсуночным распылением. Обозначения — см. рис. 4-2.

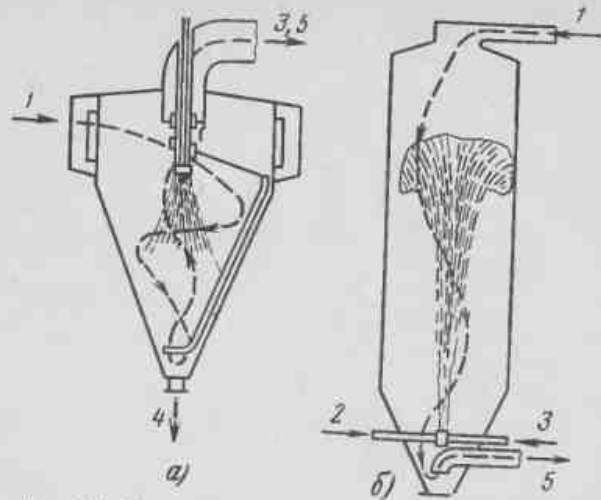


Рис. 4-4. Конструктивные схемы сушилок со смешанным потоком и форсуночным распылением. а — подача газа и шликера сверху; б — со смешанным подачей шликера (сначала сверху, затем снизу); обозначения — см. рис. 4-2.

на рис. 4-4, газ и шликер подают сверху сушильной камеры, причем газ вводят вдоль стенок камеры тангенциально. Всушенный продукт оседает на дне камеры, а отработанные газы удаляют также через верх камеры. Температура и влажность сухого порошка определяются в основном температурой газа выше сушильной камеры. Эти сушилки работают при избыточном давлении, что приводит к потерям продукта и попаданию пыли в помещение.

4-3. КОНСТРУКЦИИ РАСПЫЛИТЕЛЕЙ

Жидкость в распылительных сушилках диспергируется механическими и пневматическими форсунками или быстровращающимися горизонтальными дисками (центробежные распылители). В механических форсунках для распыления растворов используется энергия насоса высокого давления. В зависимости от степени распыления, производительности, физических свойств материала давление в механических форсунках колеблется от 7 до 490 кгс/см², но чаще работают в интервале давлений от 21 до 280 кгс/см². Диаметр сопловых отверстий зависит от давления и необходимой степени распыления и составляет 0,25—3,0 мм. Механические распылители, работающие при высоком давлении, изготавливают из сплавов высокой прочности, таких как стеллит, карбид вольфрама, а сопловые вкладыши выполняют из износостойких синтетических камней, например из сапфира.

К преимуществам механического распыления относятся: возможность контроля размера частиц, меньший расход энергии, компактность и простота конструкций форсунок, отсутствие шума при работе. К недостаткам сушилок с механическими форсунками следует отнести: абразивный износ, склонность к закупорке, узкий интервал производительности.

Механические форсунки делят на центробежные сопла высокого давления и сопла с верхним выходом. В зависимости от конструкции сопла и рабочих условий капли на выходе из сопла могут иметь диаметр от 1—2 мкм до нескольких сотен. Механические форсунки высокого давления выпускают следующих конструкций: простое коническое сопло с камерой завихрения перед выходным отверстием и тангенциальным подводом жидкости (рис. 4-5, а); сопло со специальным сердечником или конической вставкой с производительностью до 4 л/ч; капли в центре струи крупнее, чем на периферии (рис. 4-5, б); сопло с байпасом с широким диапазоном изменения производительности; система кольцевых отверстий с индивидуальным подводом жидкости.

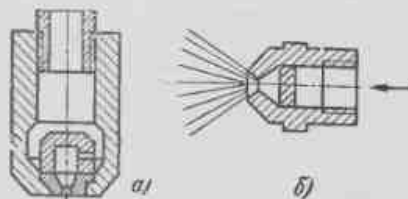


Рис. 4-5. Конструкции сопел механических форсунок высокого давления.

а — с камерой завихрения и тангенциальным подводом жидкости; б — с сердечником или конической вставкой.

На производительность распылителя и размер капель влияют плотность, вязкость и поверхностное натяжение жидкости. От величины вязкости зависит также и форма струи. Увеличение вязкости суспензии обычно приводит к уменьшению угла раскрытия струи: при очень высокой вязкости струя приближается к параллельному пучку. Вследствие этого для распыления высоковязких жидкостей рекомендуют другие типы распылителей.

Пневматические форсунки распыляют поток жидкости паром или воздухом под давлением 0,7—7 кгс/см². Жидкость подается под давлением до 5 кгс/см². Пневматические распылители потребляют больше энергии, чем механические форсунки, и при

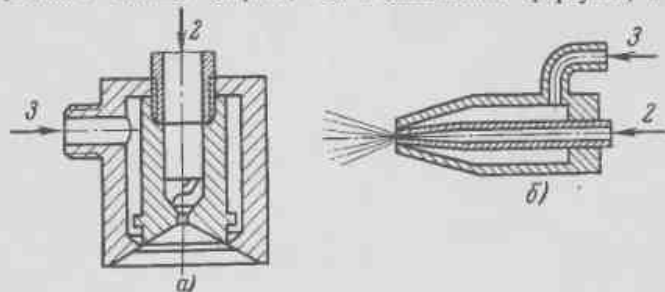


Рис. 4-6. Конструкции сопел пневматических форсунок со смешением потоков газа и жидкости.

а — внутри сопла; б — снаружи сопла; обозначения — см. рис. 4-2.

высокой производительности неэкономичны. Вследствие этого их промышленное использование ограничено. Средний диаметр капель из пневматических форсунок лежит в пределах от 6 до 70 мкм. Скорость выхода газа составляет от 100 до 250 м/сек [Л. 4-4]. К этому классу распылительных устройств относятся:

распылители со смещением турбулизированных потоков газа и жидкости внутри сопла перед выходным отверстием, дающие очень тонкое распыление, особенно при больших удельных расходах воздуха, угол раскрытия струи лежит в пределах 30–60° (рис. 4-6,а);

распылители со смещением газа, движущегося с высокой скоростью снаружи сопла, требующие большого удельного расхода воздуха (рис. 4-6,б);

сифонные распылители, в которых жидкость всасывается газом, производительность и размер капель очень чувствительны к изменению давления воздуха и высоте сифона, оптимальная производительность 0,4–1,2 л/ч;

распылители, в которых используют звуковые колебания до 160 об/с, с производительностью от 2 до 2 300 л/ч.

Распылители с внутренним смещением обычно более эффективны и требуют меньше газа при одном и том же размере капель, а сопла с наружным смещением способны очень тонко распылять жидкость при сравнительно большом удельном расходе воздуха.

Пневматические распылители имеют следующие недостатки: при работе создают большой производственный шум; вследствие адиабатического расширения из выхода сопла происходит резкое падение температуры воздуха, что приводит часто к замораживанию обрабатываемых материалов; неоднородности распыла.

Центробежные распылители состоят из диска, вращающегося с большой частотой (от 3 000 до 50 000 об/мин). Диаметр распылительных дисков, применяемых в промышленности, составляет 300–400 мм. Высокие скорости обычно создают в сушилках малого диаметра. Диски выполняются с радиальными отверстиями и шелевыми кавальями, в виде пакета дисков (для увеличения производительности) в форме перевернутой тарелки, многолопастного вентиляционного колеса и др.

Центробежный распылитель с радиальными отверстиями фирмы Ангидро (рис. 4-7) имеет максимальную частоту вращения 56 000 об/мин, расход энергии — 10 кВт. К преимуществам центробежного распыления относятся широкий диапазон производительности без изменения характеристик распыления, возможность регулирования размеров частиц путем изменения частоты вращения диска и др. Производительность сушилок с центробежным распылением достигает 27 т/ч. Скорость распыления составляет 76–183 м/сек. Ниже приведены данные о потреблении энергии при распылении 1 000 кг жидкости различными распылителями.

Пневматическая форсунка, <i>квт</i>	1
Механическая форсунка, <i>квт</i>	0,3–0,5
Центробежный диск, <i>квт</i>	0,8–1,0

Отсюда следует, что наиболее экономично механическое распыление, наиболее дорогое — пневматическое. Для получения керамического пресс-порошка самым целесообразным является способ распыления центробежными механическими форсунками. В них жидкость поступает в камеру тангенциально и, проходя по спиральному пути, перемещается в направлении к соплу.

Теория центробежных механических форсунок для идеальных (невязких) жидкостей была разработана в [Л. 4-7, 4-8]. Показано, что коэффициент расхода форсунки μ и угол раскрытия факела φ зависят только от геометрических размеров форсунки, т. е. от диаметра вихревой камеры, количества и диаметра входных отверстий и диаметра сопла. Однако эта теория раскрывает только качественную сторону процесса истечения реальных жидкостей. Поэтому для определения характеристик работы центробежных форсунок широко используют эмпирические формулы.

В настоящее время разработана [Л. 4-1, 4-2, 4-5] конструкция форсунок, простой в изготовлении и сборке, обладающей повышенной износостойкостью.

4-4. ПАРАМЕТРЫ РЕЖИМА СУШКИ КЕРАМИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

Теоретическое определение оптимальных параметров режима сушки керамических суспензий и размеров сушильной башни, обеспечивающих отсутствие налипания и высокие технико-экономические показатели процесса, возможно путем совместного решения дифференциальных уравнений движения, тепло- и массообмена и теплового баланса. В общем виде эта задача не решена, но некоторые выводы в [Л. 4-2] сделаны на основе упрощенных решений этих уравнений.

Сравнительный анализ теплообмена в сушилках с верхней и нижней подачей шликера показал, что в сушилках с верхней подачей изменение влагосодержания частиц обратно пропорционально их диаметру в третьей степени, а при подаче снизу — обратно пропорционально диаметру частиц в первой степени.

Интересные результаты получены при анализе условий движения частиц при различных углах раскрытия факела. С увеличением угла раскрытия факела время пребывания частиц в башне при верхней подаче возрастает, при нижней — уменьшается. В связи с этим значительное увеличение влагосъема может быть достигнуто при сооружении сушилок с нижней подачей и использованием форсунок с узким факелом.

Так, для частиц, диаметр которых равен 0,362 мм, уменьшением угла раскрытия факела от 90 до 30° мож-

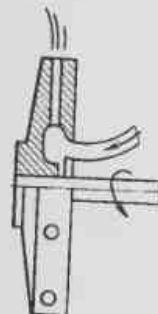


Рис. 4-7. Конструкция центробежного распылителя с радиальными отверстиями.

но достигнуть увеличения влагосъема примерно в 7 раз. Частицы каждой фракции распределяются по радиусу сушилки в соответствии с законом нормального распределения. При этом с увеличением диаметра частиц наблюдается уменьшение отклонения от траектории упорядоченного движения.

Полученные теоретические выводы были подтверждены опытами по определению влажности порошка на различном расстоянии от центра башни с плоским дном на экспериментальной сушилке Опытного завода НИИ Стройкерамики. Диаметр сушилки составляет 2,5 м, высота башни — 5,6 м. Порошок выгружался скребковым механизмом. При нижней подаче расстояние от сопла форсунки до потолка башни — 5,4 м.

При верхней подаче наблюдалась большая разница влажности порошка на различных расстояниях от центра башни. Выпадавшие в центре башни мелкие частицы диаметром 0,105 и 0,160 мм высыхали практически полностью. Крупные капли диаметром более 0,400 мм, выпадавшие у стенок башни, имели влажность от 15 до 30%.

Значительное различие влажности порошка, выпадавшего в различных частях башни при верхней подаче, затрудняло его стабильный выход. При средней влажности порошка 9% у стен башни порошок имел влажность 30%, т. е. представлял собой пластичную несипучую массу.

При полусухом прессовании кордиеритовые изделия прессуют при давлении 500—600 кгс/см² из пресс-порошка влажностью 6—8% и размером гранул 0,315—0,8 мм (например, пластины для дугогасительных камер) и при давлении 200—300 кгс/см² из пресс-порошка влажностью 12—14% и размером гранул 0,315—2 мм при мокром прессовании (нагревостойкие изделия для

электропечей). Принятым способом гранулирования кордиеритовой массы невозможно обеспечить получение пресс-порошка со стабильными свойствами.

Исходя из этого, проведен опыт получения кордиеритового пресс-порошка непосредственно из жидкой массы (шликера) методом распыления в распылительной сушилке типа «Ниро-Атомайзер» С-1 (Дания) производительностью 30—60 кг/ч, схема которой показана на рис. 4-8 [Л. 4-9]. Для получения пресс-порошка влажностью 6—8% при помоле в шаровой мельнице количество воды было уменьшено до 38% и добавлены электролиты сверх 100%: сода 0,18%; жидкое стекло 0,2%. Распыление шликера осуществлялось при помощи механической форсунки с диаметром отверстий 1 мм, расположенной в нижней части сушильной камеры, подача шликера — мембранным насосом под давлением 10 кгс/см². Сушку производили отходящими газами с температурой 400°C от газовой горелки. Был получен кордиеритовый пресс-порошок влажностью 6,6%, в котором полностью отсутствуют пылевидные частицы, а 96% гранул имеют размер 0,1—0,315 мм.

№ сита	Остаток, %	Суммарный остаток, %
04	0	—
0315	0,37	0,37
02	65,58	65,95
016	17,28	83,23
01	12,98	96,21
0068	2,88	99,09
005	0,27	99,36

В табл. 4-1 приведены характеристики пресс-порошков, полученных путем сушки распылением в сушилке «Ниро-Атомайзер» С-1.

Гранулирование кордиеритовой массы в распылительной сушилке способствует получению изделий более точных размеров и позволяет использовать пресс-порошок практически без потерь. Основные физико-технические показатели образцов из пресс-порошка, гранулированного брикетированием и распылением, следующие:

	Брикетирование	Распыление
Водопоглощение, %	5,60—6,09	5,50—6,05
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,27—2,28	2,30—2,32
Открытая пористость, %	13,3	12,7
Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см ²	670	650—700
Плотность образцов, вырезанных из деталей-полуфабрикатов, г/см ³	2,40—2,44	2,43—2,47

Свойства фаянсовых и кордиеритовых пресс-порошков, полученных в сушилке "Ниро-Атомизер" С-1

Таблица 4-1

Свойства	Порошок			
	фаянсовый			кордиеритовый
	1	2	3	
Содержание сухого вещества в шликере, %	54	58	68	62
Добавка разжижителя, %	0,3	0,3	0,3	0,3
Средняя влажность порошка, %	13,25	9,6	9,1	6,6
Содержание, %, зерен размером, мкм:				
более 400	11,15	5,75	4,5	0
315—400	9,87	20,7	20,2	0,37
200—315	23,4	39,2	48,4	65,58
160—200	20,7	20,30	16,1	17,28
80—160	28,4	12,00	9,0	12,98
60—100	6,00	1,90	1,20	2,88
менее 60	0,48	0,1	0,1	0,27

Плотность полуфабриката, отпрессованного при удельном давлении 500 кгс/см², составила 2,43—2,47 г/см³, т. е. была выше плотности образцов из пресс-порошка, гранулированного брикетированием. Вышеприведенные данные подтверждают, что метод гранулирования почти не влияет на физико-технические характеристики готовых изделий. Метод гранулирования распылением в основном улучшает качество полуфабриката и упрощает технологию изготовления изделий прессованием.

4-5. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕСС-ПОРОШКА, ПОЛУЧЕННОГО РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

При центробежном распылении [Л. 4-11] необходимо обеспечить сильное диспергирование, т. е. получить порошок с очень мелкими зернами, так как во избежание прилипания материала к стенкам распылительной сушилки необходимо, чтобы частицы успевали высохнуть до момента их соприкосновения со стенкой. В отличие от

этого при использовании распылительных сопел можно получать более крупнозернистый пресс-порошок, не опасаясь прилипания материала к стенкам.

Горячий воздух вводят в распылительные сушилки таким образом, чтобы обеспечить спиральное направление потока. Это способствует увлечению газовым потоком частиц, проявляющих склонность к электростатическому осаждению на стенках камеры, улучшает перемешивание распыленного материала с горячим воздухом, позволяет уменьшить размеры сушильной камеры, не сокращая продолжительности прохождения материала через нее, и, наконец, создает эффект циклона в конической нижней части камеры. А это, в свою очередь, приводит к осаждению в ней практически всего высушенного материала; только небольшое количество самых мелких фракций уносится в отдельный пылеуловитель, в котором собирается 0,5—2,0% всего материала в виде мелких частиц (менее 60 мкм). Эти мелкие фракции можно возвращать в шликер, вдвухать с воздухом обратно в зону распыления сушилки с целью агломерации или же смешивать с основной массой пресс-порошка, выгружаемого из сушильной камеры.

Пресс-порошок, распыленный через сопла, обладает более высокой текучестью, чем пресс-порошок, полученный с помощью центробежных распылителей. Это объясняется, с одной стороны, более благоприятным зерновым составом пресс-порошка, распыленного через сопла, с другой — относительно более сферической формой его частиц.

Скорость истечения такого порошка из отверстия специального прибора для измерения текучести была в первом случае вдвое больше, чем во втором.

Пресс-порошки, приготовленные путем сушки распылением, дают оптимальные результаты при прессовании изделий с влажностью на 1—2% меньше, чем пресс-порошки, полученные обычным способом. Отклонения в содержании воды не превышают при этом $\pm 0,5\%$, при автоматическом регулировании влажности в зависимости от температуры газов у выхода из распылительной сушилки отклонения влажности снижаются до $\pm 0,2\%$.

Поведение порошка, полученного в распылительных сушилках на разных заводах, в процессе прессования весьма различно. Причина этих расхождений обуслов-

лена, по-видимому, различиями в свойствах сырьевых материалов и масс, различиями в работе применяемых прессов и т. д. Поэтому перед внедрением распылительной сушилки в производство необходимо осуществить предварительные опыты как в лаборатории, так и в ползу заводских условиях с целью выявления оптимальных технологических параметров.

Высокая текучесть пресс-порошков из распылительных сушилок чрезвычайно облегчает их внутризаводскую транспортировку и заполнение ими прессовых форм; последнее обстоятельство во многих случаях увеличивает производительность прессов. Вместе с тем в значительной степени устраняется разнородность изделий. Высокая текучесть и равномерность распределения пресс-порошка в формах обеспечивают гладкую поверхность изделий. Наконец, благодаря более плотной упаковке зерен порошка и частично их полукруглой форме значительно облегчается обезвоздушивание массы во время прессования, что устраняет опасность расщепления изделий.

При сравнении с пресс-порошком, получаемым обычным способом, наблюдалось небольшое усиление прилипания материала к формам и другим деталям пресса, что потребовало в ряде случаев производить более часто чистку прессов. Однако после обеспечения оптимального зернового состава и наименьшей остаточной влажности пресс-порошка эти трудности, как правило, уменьшались или устранялись совсем. Изделия, полученные из пресс-порошка распылительной сушилки, отличаются совершенно гладкой поверхностью, на них отсутствуют черные точки, возникающие из-за неравномерного распределения влаги и менее однородного зернового состава.

При распылительной сушке все твердые вещества, содержащиеся в шликере, полностью переходят в пресс-порошок, в него переходят также неорганические соли из воды, используемой для приготовления шликера. К этим солям часто присоединяются неорганические разжижители, применяемые для уменьшения вязкости шликера и обеспечения возможности его распыления при повышенном содержании в нем твердых веществ, что существенно повышает экономичность распылительной сушилки. Присутствие неорганических солей в пресс-порошке может увеличить склонность массы к прилипанию. Однако по мере накопления производственного

опыта удалось найти такие разжижители для шликера, которые практически устранили это затруднение.

Комбинируя непрерывно действующий гранулятор с распылительной сушилкой, можно наладить непрерывное производство гранулированной массы для прессования керамических изделий, которые обладают значительно большей прочностью в необожженном состоянии, чем аналогичные изделия из пресс-порошка, получаемого обычным способом [Л. 4-12, 4-13]. Колебания объемной массы пресс-порошка, полученного путем распылительной сушилки, как правило, очень невелики, что позволяет более точно рассчитывать размеры форм для прессования.

Пресс-порошки с зерновым составом, обеспечивающим получение удовлетворительного сырца путем полусухого прессования, обладают более стабильными свойствами в случае изготовления их в больших относительно дорогих распылительных сушилках высокой производительности, которые неэкономичны в производстве технической (специальной) керамики, когда требуется готовить, например, только 100 кг порошка в час. Такая сушилка специально создана английской фирмой Боуэн. При конструировании ее было учтено, что порошки с размером зерен от 100 до 250 мкм, требуемые для сухого прессования керамических изделий, могут быть получены только при условии нахождения капелек шликера в сушилке в течение относительно длительного времени. В таких сушилках процесс осуществляется по противотоку: горячий воздух поступает сверху, навстречу распыляемому высушиваемому материалу.

4-6. ПРИМЕНЕНИЕ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫХ СУШИЛОК В КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Первые работы по применению распылительной сушилки для получения пресс-порошка в керамической промышленности были выполнены в 1954 г. в НИИСтройкерамики. Однако первая промышленная сушилка была освоена только в 1964 г. на Львовском керамическом заводе. В настоящее время на большинстве керамических заводов строительной индустрии производится реконструкция цехов с установкой распылительных сушилок [Л. 4-1]. Задержка внедрения распылительных сушилок в производство в значительной мере была обуслов-

лена абразивными свойствами керамических суспензий (шликера) и трудностью получения сравнительно крупного порошка с определенной влажностью.

Влажность порошка характеризуется большой стабильностью, величина которой находится в пределах 6,5—8,5%. Менее 10% порошка характеризуются влажностью, отличающейся от указанных пределов [Л. 4-16, 4-17]. Расход тепла на испарение 1 кг воды уменьшился до 780—820 ккал/кг за период освоения минской сушилки, и его величина несколько ниже соответствующего показателя для сушилок зарубежных фирм («Дорст-Цаан», «Ниро-Атомайзер» и др.).

Сушилка Минского комбината позволяет использовать отходящее тепло туннельных печей, что уменьшает расход топлива на 12—15%. Эта сушилка периодического действия. Шликер в ней распыляется под давлением 25—27 кгс/см², создаваемым мембранными насосами, площадь поршней которых уменьшена в 2,5—3 раза, а чугунные детали камер заменены литыми или сварными стальными. Огнеупорная шамотная футеровка трубчатых топок оказалась весьма устойчивой и успешно противостоит многочисленным теплообменам, вызываемым периодичностью работы сушилки. Минская, харьковская, кучинская и свердловская сушилки работают на природном газе. На Катуаровском и Тучковском заводах сушилки работают на жидком топливе.

Если недавно для пневматических форсунок указывалась максимальная производительность от 0,1 до 0,5 м³/ч, то теперь известны конструкции с пропускной способностью более 1 м³/ч. Усовершенствованы также механические форсунки и центробежные распылители, причем их максимальная пропускная способность в последние годы возросла от 4—6 до 100 м³/ч [Л. 45].

Для густых паст с вязкостью свыше 100 000 спз разработана и испытана распылительная форсунка, в которой паста выходит через кольцевой зазор. Распыление производится паром или воздухом, причем воздух частично смешивается с пастой внутри форсунки. При этом образуются однородные частицы размером до 4 мкм. Тенденция в совершенствовании конструкции сушилок — увеличение пропускной способности, применение форсунок для густых шликеров и пастообразных веществ.

На предприятиях ФРГ [Л. 4-18] предложен метод получения с помощью распылительной сушилки не толь-

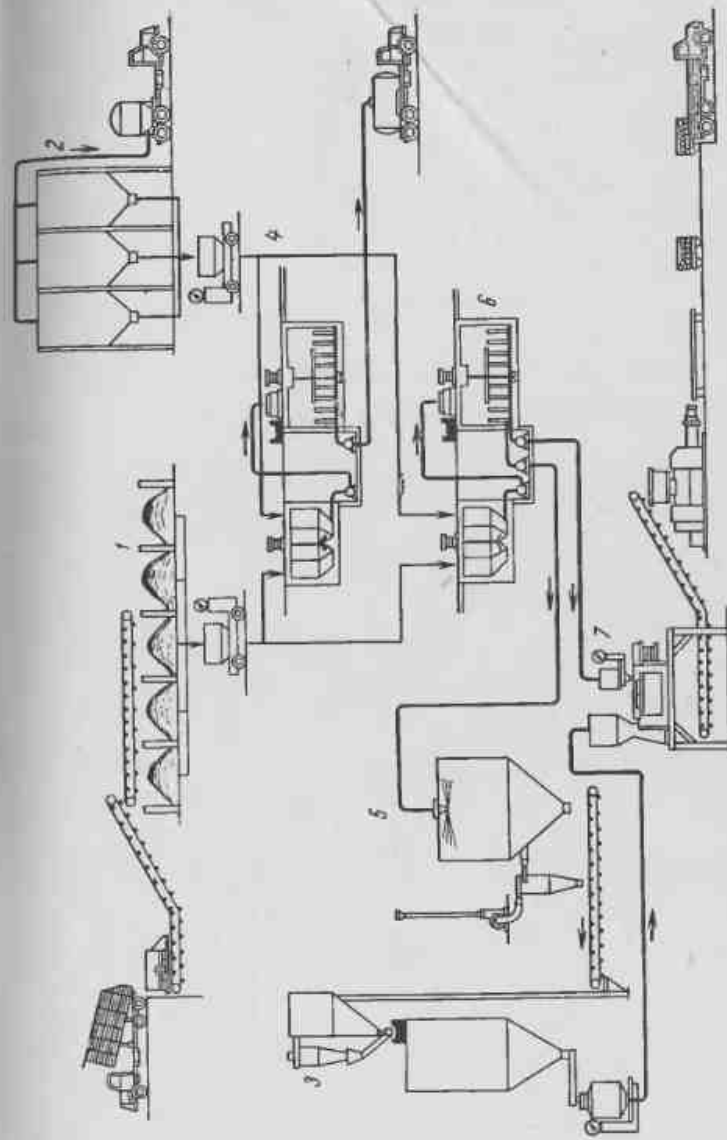


Рис. 4-9. Схема поточной линии получения пластичной керамической массы из сухого порошка и водного шликера.
1 — конилеппе глинистых материалов; 2 — бункер для каменных материалов; 3 — бункер; 4 — распылительная сушилка; 5 — приготовление шликера для литья; 6 — смеситель; 7 — приготовление пластичной массы для формования.

ко пресс-порошка, но и пластичной массы любой влажности при добавлении к сухому порошку водного шликера.

Путем компоновки распылительной сушилки, смесителей и вакуум-прессов можно организовать поточную механизированную линию изготовления пластичной керамической массы из сухого порошка и водного шликера (рис. 4-9).

Японские специалисты [Л. 4-19] решили проблему введения пластифицирующих веществ в пресс-порошки, применив специальные вещества (поливинилацетат, метилцеллюлозу, полиэтиленгликоль), способные не улетучиваться при сушке порошка в распылительной сушилке.

4.7. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫХ СУШИЛОК

Технико-экономические показатели работы промышленных распылительных сушилок приведены в табл. 4-2 [Л. 4-1, 4-2].

Капиталовложения включают стоимость теплообменника, сушильной камеры, распылительного устройства, циклона, воздушники, трубопроводов, контрольно-измерительных приборов, метал-

Таблица 4-2

Технико-экономическая характеристика распылительных сушилок

Показатели работы	Сушилка малой производительности		Сушилка высокой производительности	
	обыч-ная	высоко-темпера-турная	обыч-ная	высоко-темпера-турная
Рабочая температура, °C	260	540	260	540
Скорость сушки, кг/ч	180	450	2 940	7 250
Потребление тепла, ккал/ч	0,30	0,53	5,03	8,82
Мощность, кВт	15	22	160	210
Прямые капиталовложения, тыс. руб.	36	38	190	210

локонструкций и обслуживания по пуску. Данные относятся к оборудованию, выполненному из нержавеющей стали, и конструкциям сушильных камер, показанным на рис. 4-4, а — в. Общие капитальные затраты с учетом монтажа распылительных сушилок достигают 200—300% закупочной стоимости оборудования.

Ежегодные эксплуатационные расходы в среднем составляют 5—10% общих капитальных затрат, расходы по обслуживанию

распылительной сушилки — от 0,4 до 6,7% на 1 кг испаренной влаги [Л. 4-2]. При рабочей температуре 93°C и скоростях выпаривания воды 230 и 540 кг/ч амортизационные расходы составляют соответственно 25,6 и 29,4% общих расходов на сушку. При рабочей температуре 427°C и тех же скоростях выпаривания воды эти величины — 18 и 22,1%.

Энергетические затраты составляют большую часть расходов при сушке распылением. Основные статьи этих затрат определены расходом энергии на поддержание оптимального содержания твердой фазы в распыляемом шликере и на нагрев газа, подаваемого на сушку.

При применении распылительных сушилок достигается существенная экономия за счет исключения из производственного цикла ряда операций, а также за счет снижения трудовых и эксплуатационных затрат.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ПРОЦЕССЫ ОФОРМЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ

Многообразие способов оформления заготовок керамических изоляторов обеспечивает возможность выбора наиболее рациональной схемы производства любой детали [Л. 5-1—5-3]. Выбор способа оформления и технологической схемы производства определяется четырьмя основными группами факторов: 1) конфигурацией и размерами изделий, требованиями в отношении точности размеров и плотности структуры заготовки; 2) составом и свойствами керамического материала; 3) масштабом производства данных деталей; 4) экономичностью производства.

Выбор технологической схемы по-разному решается на крупных специализированных керамических производствах, в мелких цехах и мастерских при заводах и институтах. При массовом производстве деталей на специализированных заводах электрокерамики создают технологические поточные линии, оснащенные автоматическим или полуавтоматическим оборудованием, которое может обеспечить минимальную трудоемкость и максимальную производительность процессов. При мелкосерийном и разовом производстве создание специального оборудования и инструмента нецелесообразно, и заготовки лучше оформлять с помощью механической обработки резанием на универсальных токарно-винторезных и фрезерных станках.

К важнейшим методам оформления электрокерамических изделий относится пластическое формование. Этим методом изготавливают основной тоннаж разнообразных фарфоровых изоляторов и в меньших масштабах некоторые специальные изделия — стеатитовые, корднеритовые, ультрафарфоровые и др. Этот метод в ограниченном масштабе применяют также для изготовления изделий из масс, не содержащих глины, но пластифицированных органическими веществами, например мучным или крахмальным клейстером, парафином (в нагретом состоянии) и др. [Л. 5-4—5-7].

Массивные керамические изделия (сплошные и толстостенные трубчатые) могут быть оформлены из пластичной массы с помощью мощных вакуум-прессов. Окончательная конфигурация заготовок достигается пластическим формованием во вращающихся гипсовых или металлических формах, с помощью вращающихся головок в неподвижных формах и механической обработкой резанием. Пластическое формование практически незаменимо при изготовлении крупногабаритных высоковольтных изоляторов и подобных им изделий [Л. 5-8, 5-9].

Благодаря большой производительности непрерывно действующего оборудования для подготовки пластичного формовочного полуфабриката и протяжки заготовок, а также специальных станков для пластического формования и механической обработки эта технология экономически выгодна при производстве изделий сложной конфигурации, имеющих форму тел вращения. Механическая обработка вытянутых заготовок приемлема также для изготовления небольших штучных и мелкосерийных изделий, для оформления которых нецелесообразно изготовление специального прессовочного инструмента или форм для горячего литья.

Изделия постоянного поперечного сечения — трубки, оси, стержни с одним или несколькими каналами и другие изделия с постоянным профилем — изготавливают из пластичной массы способом протяжки на поршневых, винтовых, гидравлических или шнековых прессах. Этот способ является основным для оформления заготовок трубчатых низковольтных конденсаторов, оснований сопротивлений, осей и т. д.

Вторым по значению является метод прессования — полусухого и мокрого. Этим методом изготавливают изделия из стеатитовых, корднеритовых и высокоглиноземистых масс [Л. 5-10, 5-11]. Методы прессования изделий из керамических порошков разделяют:

- 1) по способу подачи шихты к рабочим элементам формирующих устройств (установок, пресс-форм) в процессе формования — на прерывистые и непрерывные;
- 2) в зависимости от температуры формования — на холодные (при комнатной температуре) и горячие;
- 3) по способу приложения давления — с постоянным, постепенно возрастающим, мгновенно возрастающим и без давления.

К методам прерывистым с постепенно возрастающим давлением относятся: прессование в закрытой пресс-форме, изостатическое прессование, центробежное формование. К методам прерывистым с мгновенно возрастающим давлением относятся: ударное, вибрационное, гидродинамическое прессование и прессование взрывом. К методам формования, осуществляемым без приложения давления, можно отнести: шликерное литье и формование виброукладкой порошка с последующим спеканием в матрице. К методам непрерывным с постоянным давлением относится прокатка, с постоянно возрастающим давлением — прессование скошенным пуансоном и мундштучное.

Самым распространенным методом оформления изделий из керамических порошков является холодное прессование в закрытых пресс-формах. Для него наиболее полно разработаны теоретические вопросы, связанные с изучением закономерностей процесса [Л. 5-11—5-14].

Отливку из шликеров применяют для изготовления тонкостенных изделий (преимущественно мелких) из чистых окислов [Л. 5-15, 5-16]. Этот метод, а также метод горячего литья под давлением термопластифицированных шликеров из чистых окислов, стеатита и корднерита получили наиболее широкое распространение [Л. 5-17].

Горячим прессованием совмещают в одной операции формование и спекание: оно позволяет изготавливать из тонкомолотых материалов изделия с плотностью, близкой к теоретической [Л. 5-18].

При изготовлении изделий пластическим методом массу подвергают тщательной обработке: многократной перегонке в ленточном прессе, в том числе с промежуточным вылеживанием, а также вакуумированием массы. Для формования изделий из пластичных масс применяют также способ выдавливания массы из цилиндра через мундштук, используя для этой цели прессы (в порошковой металлургии этот способ называют мундштучным прессованием). При применении пластифицирующих материалов, приобретающих пластичность при повышенной температуре, массы формуют в нагретом состоянии (например массы, пластифицированные парафином).

Формование складывается из двух последовательно протекающих процессов. Сначала происходит допрессовка массы в цилиндре (контейнере), в результате чего значительно повышается ее плотность. Последующий процесс представляет собой собственно выдавливание массы из цилиндра большого сечения через мундштук меньшего сечения. В цилиндре масса перемещается под действием поршня прессы без значительного относительного смещения отдельных элементов ее объема (в отличие от перемещения в шнековом лентопresse). Вблизи же мундштука начинается значительное передвижение массы, а именно внутренние ее слои опережают периферийные слои, так как путь перемещения последних больше пути перемещения внутренних слоев. Подобное расслоение нормально, так как оно не может быть ликвидировано в силу самой сущности процесса формования выдавливанием.

Продвижение массы через мундштук связано со сложными ее деформациями. Поршень прессы перемещает массу вдоль оси цилиндра; этому препятствует сопротивление, возникающее в результате трения массы о стенки и внутреннего трения массы, деформирующейся в раструбе мундштука. Это сопротивление и служит причиной возникновения сжимающего напряжения, уплотняющего массу. Величина сжимающего напряжения уменьшается по направлению к мундштуку вследствие внешнего трения массы о стенку цилиндра и возникновения предельного напряжения сдвига. В результате этого плотность массы убывает в том же

направлении. Участок основной деформации массы расположен в раструбе мундштука. При недостаточной пластичности на этом участке сплошность массы нарушается, в результате чего происходит разуплотнение и нарушается ламинарное движение массы.

Характер перемещения массы из цилиндра через мундштук определяет образование специфической структуры. В процессе перемещения массы анизометричные продолговатые и пластинчатые зерна располагаются своей длинной гранью параллельно оси мундштука, т. е. вдоль действия усилия формования, тогда как при подпрессовке в цилиндре эти частицы располагаются длинной гранью перпендикулярно его оси, т. е. перпендикулярно направлению прессового давления. Чем меньше анизометричность зерен и короче путь их перемещения, тем структура изделия менее анизотропна [Л. 5-1].

При выходе массы из мундштука опережение внутренними слоями периферийных должно прекращаться. Но внутренняя часть материала, следуя за вышедшим из мундштука материалом с большей скоростью, передает ему эту скорость. В результате этого на периферии возникают растягивающие усилия, которые могут привести к образованию поверхностных трещин. К способам ликвидации этого дефекта относятся уменьшение сопротивления истечению путем снижения степени обжатия материала при выдавливании и уменьшение коэффициента трения массы о стенки мундштука. Упругое расширение при выходе массы из мундштука также может вызывать образование трещин. Уменьшая скорость выдавливания (истечения массы), этот дефект можно предотвратить, по-видимому, в результате релаксации внутренних напряжений [Л. 5-19]. Усилие выдавливания через мундштук зависит от структурно-механических свойств массы [Л. 5-20]

$$P = 4\pi \frac{(D-d) D^2 v}{d^2 \operatorname{tg} \alpha} \eta_m + \frac{2\pi (D-d) D^2}{3d \operatorname{tg} \alpha} P_{k2}$$

или

$$P = \frac{\pi (D-d) D^2}{d \operatorname{tg} \alpha} \left[\frac{4v}{d} \eta_m + \frac{2}{3} P_{k2} \right],$$

где D — диаметр цилиндра; d — диаметр выходного отверстия мундштука; v — истинная скорость истечения массы; η_m — вязкость предельно разрушенной структуры; P_{k2} — условный динамический (бингамовский)

предел текучести; α — угол конуса образующей воронки при установившемся потоке, равный примерно 45° .

Это усилие возрастает с увеличением степени сжатия потока массы, истинной скорости ее истечения, вязкости и предела текучести. Способ выдавливания пластичных масс в изоляторном производстве применяют для изготовления проходных изоляторов, вводов, корпусов предохранителей, покрышек, колец, труб, а также многоканальных трубок, соломки, стержней и подобных им изделий из высокоогнеупорных окислов и соединений. Способность массы формоваться определяется ее структурно-механическими свойствами. В табл. 5-1 приведены показатели структурно-механических свойств пластичной массы из неотощенных огнеупорных глин при пластической прочности $P_{\text{пл}} = 2 \text{ кгс/см}^2$ [Л. 5-1, 5-2].

В табл. 5-1 приняты следующие обозначения: $E_1 = P/\epsilon_0$ — условно-мгновенный модуль упругости (сдвига), соответствующий собственно упругой деформации ϵ_0 , развивающейся после наложения напряжения сдвига P ; после разгрузки деформации ϵ_0 исчезает со скоростью

Таблица 5-1

Характеристика пластичных огнеупорных глин

Глина	Влажность, %	$E_1 \cdot 10^{-12}$, кгс/см ²	$E_2 \cdot 10^{-12}$, кгс/см ²	λ	$\eta_0 \cdot 10^{-10}$, пл	$P_{\text{пл}} \cdot 10^{-10}$, кгс/см ²	$\frac{P_{\text{пл}}}{\eta_0} \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹	θ , сек
Часовьярская	34,6	16,50	19,00	0,47	7,4	0,068	9,2	208
Дружковская	35,0	9,00	13,50	0,40	6,7	0,092	13,7	298

звука в данной системе; $E_2 = P/(\epsilon_m - \epsilon_0)$ — модуль эластичности, соответствующий полному развитию эластической деформации ϵ_m ; η_0 — наибольшая пластическая вязкость (шведовская); $P_{\text{пл}}$ — условный статический предел текучести; $\lambda = E/(E_1 + E_2)$ — эластичность; $P_{\text{пл}}/\eta_0$ — пластичность по Воларовичу; $\theta = \eta_0/(E_1 + E_2)$ — период релаксации.

Под формуемостью концентрированной пластичной массы понимают способность ее принимать любую заданную форму в условиях сжатия со сдвигом без нарушения сплошности первоначальной структуры. Чтобы

масса обладала указанными свойствами, необходимо соблюдать равенство модулей сжатия и сдвига в каждый момент ее деформации.

По [Л. 5-8] строение глинистых пластичных масс может быть представлено двумя основными схемами (рис. 5-1, 5-2), которые объясняют принципиально разное поведение их под действием деформации

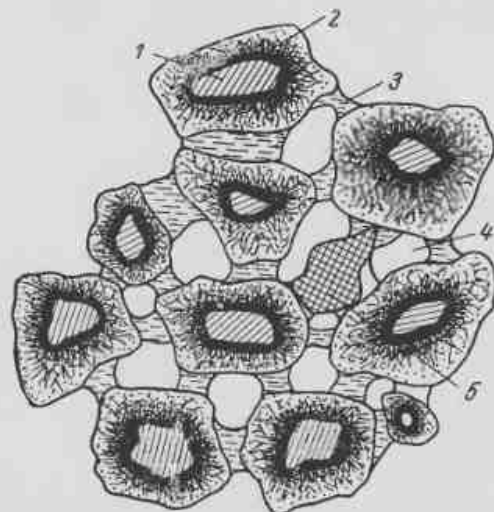


Рис. 5-1. Структура массы по схеме 1.

1 — частицы глины; 2 — связанная вода; 3 — свободная вода; 4 — поры; 5 — инертный материал.

(рис. 5-3, 5-4). Различие структур обусловлено, как видно из рисунков, дисперсностью частиц глины и их адсорбционной способностью.

Деформация массы со структурой, отвечающей схеме 1 (рис. 5-1), происходит за счет деформации подвижных упруго-пластичных оболочек, покрывающих ее частицы. Чем толще оболочки, тем подвижнее масса и меньше внутреннее трение, так как оно существует только в жидкой среде. Деформация сжатия и сдвига массы со структурой по схеме 2 (рис. 5-2) связана с переориентацией не только оболочек, но и частиц. В связи с этим масса обладает меньшей подвижностью и приобретает аннотропное строение при больших нагрузках.

В табл. 5-2 показана зависимость основных структурно-механических свойств пластичных масс от влажно-

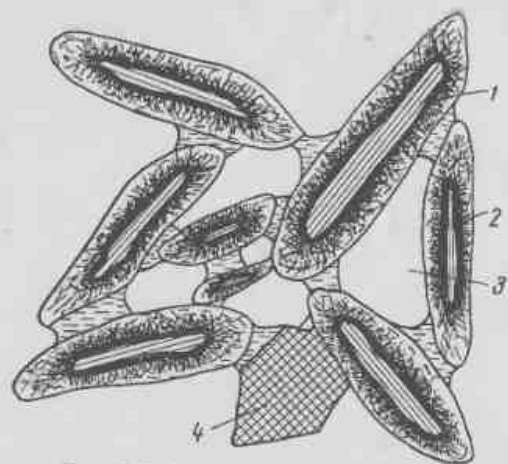


Рис. 5-2 Структура массы по схеме 2.
1 — частица глины; 2 — связанная вода; 3 — пора; 4 — инертный материал.

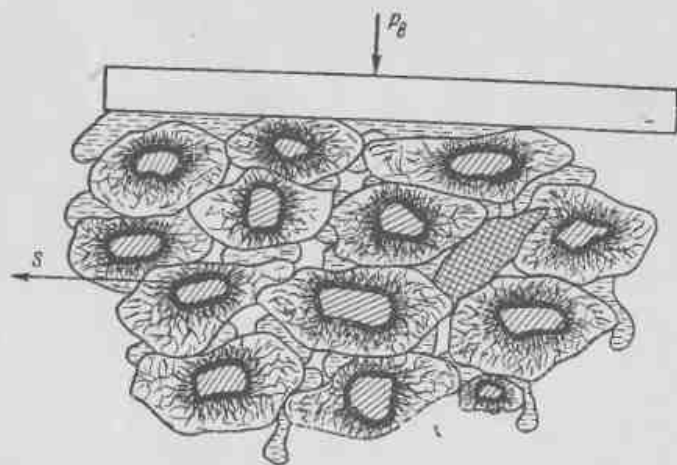


Рис. 5-3 Структура массы по схеме 1 в условиях сжатия со сдвигом при сжимающем усилии, близком к $P_{\text{н}}$, равном и обратном по знаку капиллярному давлению $P_{\text{н}}$.

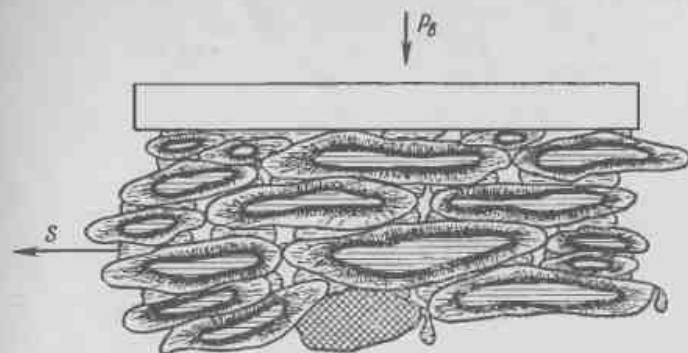


Рис. 5-4 Структура массы по схеме 2 в условиях сжатия со сдвигом при сжимающем усилии, близком к $P_{\text{н}}$.

сти при пластической прочности выше $P_{\text{н}} = 0,6 \div 1,1 \text{ кгс/см}^2$.

Значение структурно-механических свойств пластичных масс для технологии формования заключается в том, что зависимость между величиной напряжения сдвига и степенью разрушения структуры, т. е. характером течения массы, позволяет установить величину допускаемых напряжений сдвига в процессе формования. С последним непосредственно связан типичный дефект массы, выходящей из ленточного пресса, — свиль. Физическая сущность явления свилеобразования состо-

Таблица 5-2

Структурно-механические характеристики пластичных масс различной влажности

Материал	Влажность, %	λ	$\frac{P_{\text{н1}}}{P_0} \cdot 10^{-2}$, с/к ²	θ , сек
Часовьярская глина	34	0,47	9,2	208
	60	0,53	16,0	266
Дружковская глина	34	0,39	14,4	283
	65	0,35	12,7	275
Глуховенский каолин	36	0,70	1,73	1160
	41	0,59	1,34	1070

ит в том, что при большом сопротивлении движению масса в головке пресса течет с различными скоростями по сечению бруса. При этом внутренние напряжения в массе могут быть настолько большими, что произойдет разрыв, и отдельные слои массы будут скользить по концентрически расположенным поверхностям, в результате чего и возникает свиль.

Если сдвиг не распространяется по всему сечению потока массы, то центральный участок массы движется в виде стержня. Такому движению массы на реологической кривой $\lg \eta - P$ соответствует участок наибольшей пластической (шведовской) вязкости; характерной величиной такого движения является условная граница практически неразрушенной структуры P'_2 . Другой тип движения массы характеризуется тем, что сдвиг распространяется по всему сечению потока, но среза и скольжения слоев одного относительно другого по концентрическим поверхностям не происходит. Такому типу движения массы на реологической кривой соответствует участок течения массы с разрушающейся структурой, критерием которого является условный динамический (бингамовский) предел текучести P_{12} .

Таким образом, чтобы не происходило свилеобразования в ленточном прессе, напряжения в массе (и соответствующие им давления на массу) не должны превышать или напряжений P'_2 или P_{12} , при которых еще не происходит свилеобразования [Л. 5-2]. Реализация этих условий достигается уменьшением диаметра корпуса ленточного пресса и увеличением диаметра вала (т. е. уменьшением толщины пласта массы) и свободного сечения мундштука [Л. 5-2]. Описанные процессы позволяют рассматривать переработку массы в ленточ-

ном прессе как совмещение ее перемещения с уплотнением в головке и формованием в мундштуке.

Хорошо формуемые и несклонные к свилеобразованию формовочные полуфабрикаты обнаруживают в процессе сдвига равномерное развитие различных видов деформации. Эластичность их лежит в пределах от 0,4 до 0,7; пластичность по Воларовичу — от $2 \cdot 10^{-6}$ до $7 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$; время релаксации — от 300 до 700 сек.

При нормальной пластичности, но уменьшенных эластичности и времени релаксации полуфабрикат склонен к свилеобразованию и формируется более тяжело при повышенном расходе энергии. При преимущественном развитии упругих деформаций по сравнению с пластическими и эластическими и длительном времени релаксации (свыше 700 сек) полуфабрикат формируется плохо и склонен к легкому разрушению. При очень высокой пластичности ($7 \div 13 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, пониженной эластичности и коротком времени релаксации (от 100 до 300 сек) полуфабрикат формируется хорошо, хотя при повышенном расходе энергии.

Как показано в [Л. 5-4], структурно-механические характеристики пластичных формовочных полуфабрикатов радиокерамических масс, содержащих значительное количество пластичных монотермитовых глин, сильно отличаются от пластичных полуфабрикатов безглинистых масс с гидроорганическими пластификаторами.

Пластичный формовочный полуфабрикат ультрафарфора УФ-46, содержащий 24,6% пластичной часовъярской глины при нормальном рабочем влагосодержании (примерно 25%), проявляет при наложении сдвиговых напряжений выше предела текучести $\sigma_{ст}$ примерно одинаковое развитие упругих эластических и пластических

Структурно-механические характеристики пластичных формо УФ-46 и Т-150 [Л. 5-4]

Тип массы	Основная кристаллическая фаза	Связующее вещество	Содержание жидкой фазы, %
УФ-46	α -корунд	Часовъярская глина	24,6
Т-150	Перовскит	Поливиниловый спирт	16,0

Таблица 5-3
вочных полуфабрикатов радиокерамических масс

Параметры структуры								
$E_{уп}$, 10^{10} , кгс/см ²	$E_{\text{в}}$, 10^{10} , кгс/см ²	$\sigma_{ст}$, 10^{12} , кгс/см ²	$\sigma_{\text{в}}$, 10^{12} , кгс/см ²	η_0 , 10^{15} , пз	$\eta_{\text{в}}$, 10^{15} , пз	λ	H , 10^{-6} , сж ⁻¹	δ , сж
18,8	23,5	7	20	180	0,783	0,444	3,89	426
2,92	8,6	1	9,6	89,7	2,24	0,253	1,11	778

деформаций (рис. 5-5, а). Характеристики полуфабрикатов приведены в табл. 5-3. В последней приняты следующие обозначения: $E_{уп}$ — модуль сдвига упругий; $E_{э}$ — модуль сдвига эластический; $\sigma_{ст}$ — статический предел текучести; $\sigma_{д}$ — динамический предел текучести;

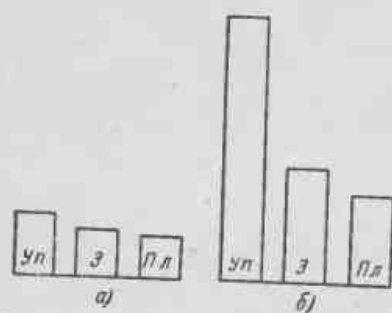


Рис. 5-5. Относительное развитие мгновенно-упругих ($E_{уп}$), эластических ($E_{э}$) и пластических ($P_{л}$) деформаций пластичных формовочных полуфабрикатов глиноземной массы (а) и безглинистой титановой массы (б).

сравнению с пластическими и эластическими (рис. 5-5, б). Такие полуфабрикаты обладают более низкими сопротивлениями упругим и эластическим деформациям. Начало пластического течения, равно как и начало интенсивного разрушения коагуляционной структуры, также наступает при значительно меньших напряжениях. Пластичность (по Воляровичу) и эластичность у них значительно ниже, а период релаксации выше, чем у полуфабрикатов глинистых масс.

В соответствии с установленными критериями пластичные формовочные полуфабрикаты глинистых масс, например ультрафарфора, хорошо формуются, а полуфабрикаты безглинистых масс формуются плохо и поэтому пригодны только для формования протяжкой заготовок простой формы (например, трубок и стержней) [Л. 5-21—5-23]. Деформационные процессы, развивающиеся в пластичных керамических массах, связаны с процессами их коагуляционного структурообразования и, следовательно, с процессами обработки и формования масс.

η_0 — наибольшая предельная вязкость практически неразрушенной структуры; η_p — наименьшая предельная вязкость полностью разрушенной структуры; λ — эластичность; P — пластичность; θ — время релаксации механических напряжений.

Формовочные полуфабрикаты безглинистых титанатных масс, пластифицированные эмульсионными гидроорганическими пластификаторами, характеризуются преимущественным развитием упругих деформаций по

При изготовлении высококачественных керамических изделий недостаточно использовать только значения пластической прочности и упруго-пластично-вязких свойств масс. Большое влияние имеют условия формирования и, в частности, размеры формующего мундштука,

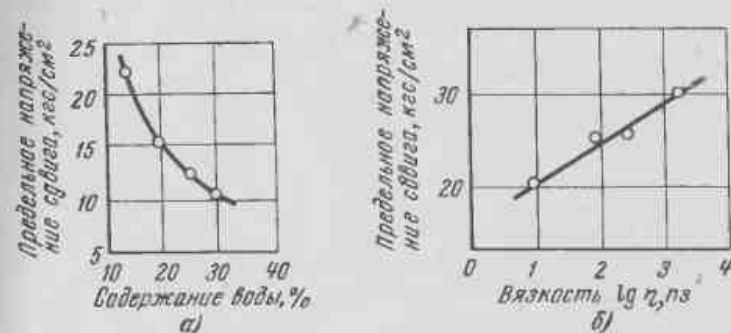


Рис. 5-6. Влияние количества воды (а) и вязкости (б) увлажняющей жидкости при постоянном ее количестве (25%) на предельное напряжение сдвига массы.

для расчета которого используют значения эффективной вязкости, наименьшей пластической вязкости и условного динамического предела текучести. Под влиянием давления в системе глина — вода происходят процессы разрушения и восстановления образовавшихся в ней структур. Оба процесса приводят систему к подвижному равновесию, которое и характеризуется эффективной вязкостью массы.

Эффективная вязкость количественно выражает переход от наибольшей постоянной вязкости практически неразрушенной структуры (постоянная ньютоновская вязкость) к наименьшей вязкости практически предельно разрушенной структуры. Используя этот путь исследования структурно-механических свойств пластичных масс, можно установить оптимальные условия формирования изделий, исходя из измеренных значений пластической вязкости, условного динамического предела текучести при оптимальной влажности структурообразования. По этим данным рассчитывают эффективную вязкость массы для нескольких скоростей потока при различной влажности массы, которые могут быть использованы для расчета мундштуков формовочного пресса (рис. 5-6).

В [Л. 5-24] рассмотрены вопросы связи упруго-пластично-вязких свойств с влажностью и методом обработки глинистых паст. Установлены характеристики формируемой массы в потоке при формировании, позволяющие рассчитывать параметры мундштука.

Для получения хорошо формирующегося пластичного полуфабриката из безглинистых керамических материалов необходимо подобрать такой состав пластификатора с органическими связующими и пластифицирующими веществами, который при смешении с керамическим материалом мог бы образовывать структуру с равномерным развитием упругих, эластических и пластических деформаций, а также с оптимальным периодом релаксации. Пластичная масса из безглинистых материалов может быть получена тремя путями: 1) введением пластификатора, сорбирующегося на твердых частицах с образованием развитых структурированных оболочек; 2) введением в состав пластификатора органических веществ, сорбирующихся на поверхности порошка и способных в результате сольватации их молекул образовывать вязкие развитые структурированные оболочки на зернах массы; 3) применением в качестве пластификатора высоковязких жидкостей, которые могут механически захватывать твердые частицы.

В первых двух случаях механизм структурообразования формовочного полуфабриката состоит в образовании на дисперсных частицах керамического материала (твердой фазы) достаточно развитых структурированных оболочек пластификатора и соединении этих оболочек в обобщенную дисперсионную среду высококонцентрированной суспензии. Аномально-вязкие структурированные прослойки пластификатора между частицами обуславливают наличие взаимно переходящих подвижных и неподвижных коагуляционных связей между частицами.

В третьем случае предполагается отсутствие сил взаимодействия между твердой и жидкой фазами. Стабильность такой системы обуславливается очень большой вязкостью жидкости, препятствующей движению высокодисперсных частиц под действием сил тяжести (осаждения). Такая структура представляет наиболее просто построенную пластичную систему. Она может быть получена в широком интервале соотношений между твердой и жидкой фазами. Однако вследствие высокой

вязкости и отсутствия взаимодействия между жидкостью и твердыми частицами практически невозможно получить гомогенные высококонцентрированные системы. Понятие о такой системе как о макете пластичной массы, в которой связь осуществляется исключительно за счет когезионных связей между частицами жидкости, делает более наглядным значение аномальной вязкости жидкости в структурированных оболочках на твердых частицах.

Применение вязкой жидкости, имеющей сродство с твердой фазой, усложняет картину увеличением вязкости граничных слоев пластификатора, хотя и не меняет характера строения получаемой массы. Наиболее простой практически используемый в керамической технологии пластичный формовочный полуфабрикат получают при введении высоковязкого раствора или геля высокомолекулярных органических соединений. Так, для пластического формирования изделий из масс мономинерального состава вводят водные клеи и клейстеры вязкостью до 2 000—4 000 лз.

При применении в качестве пластификаторов высоковязких гелей (вязкость порядка нескольких тысяч пуаз) коагуляционное структурообразование основано на собственной нормальной вязкости этих растворов, достаточной для образования коагуляционных связей между частицами. При использовании сравнительно маловязких растворов поверхностно-активных высокомолекулярных соединений пластификация происходит по второму механизму за счет сорбции сольватированных связующих молекул высокомолекулярного соединения на поверхности минеральных частиц [Л. 5-4]. Вокруг сорбированных молекул высокомолекулярного вещества остаются сольватные оболочки, средние слои которых обобщены между молекулами высокомолекулярных соединений, сорбированных на соседних частицах порошка. Толщина этих оболочек определяется длиной молекул высокомолекулярного соединения. Аномальная вязкость сорбированных оболочек обуславливает возникновение связанной структуры пластичного формовочного полуфабриката с коагуляционными связями между твердыми частицами.

Пластичный полуфабрикат получают также при совместном введении тонкодисперсного сухого связующего вещества и пластифицирующей жидкости. Введен-

ная жидкость частично расходуется на набухание и растворение связующего вещества, частично непосредственно смачивает поверхность частиц порошка. Строение таких полуфабрикатов [Л. 5-4] более сложно по сравнению со строением полуфабриката на основе связки в виде раствора и более напоминает строение массы из непластичных и пластичных компонентов и воды. Так как часть введенной жидкости сорбируется непосредственно на частицах порошка, концентрация связующего вещества в жидкости оказывается большей, чем при введении этого вещества целиком в виде раствора.

В керамической технологии пластификаторами называют комплекс веществ, образующих жидкую фазу дисперсных систем формовочного полуфабриката и придающих керамической массе требуемые технологические свойства. Пластификатор может состоять из одного вещества, выполняющего различные функции, или из ряда веществ, имеющих различные свойства и различное назначение. В соответствии с их функциональной ролью составные части пластификаторов могут быть разделены на связующие вещества (связки), пластифицирующие жидкости, смазывающие вещества (смазки) и поверхностно-активные вещества.

К связующим веществам относят вещества, обладающие адгезионными свойствами к частицам массы и способным образовывать прочные связи между ними (склеивать их). Пластифицирующие жидкости растворяют связующие вещества, что обуславливает возможность смачивания поверхности частиц массы. Пластифицирующие жидкости образуют совместно со связующими веществами жидкие прослойки между твердыми частицами.

К смазывающим веществам относят неполярные жидкие масла, характеризующиеся малым поверхностным натяжением, которые располагаются тонкими пленками поверх оболочек из связующих и пластифицирующих веществ. Пленки смазывающего вещества уменьшают трение между частицами в процессе деформации формовочного полуфабриката и предотвращают прилипание заготовок к инструменту.

Поверхностно-активные вещества улучшают смачивание керамических частиц пластификатором. В шликерах поверхностно-активные вещества обеспечивают

устойчивость и подвижность суспензии и препятствуют слипанию частиц и оседанию твердой фазы. В ряде случаев отдельные компоненты могут выполнять несколько функций. Так, связующие вещества, содержащие активные полярные группы, могут быть отнесены в известной мере к поверхностно-активным. Масла наряду с пластифицирующим действием обладают и смазывающими свойствами.

Рационально выбранный пластификатор должен обеспечить формовочному полуфабрикату свойства, требуемые для оформления доброкачественной заготовки определенным способом. По химической природе пластификаторы можно разделить на четыре основных типа: водные неорганические, водные органические, неводные органические, комплексные.

Первый наиболее старый и широко распространенный тип пластификаторов — водные неорганические пластификаторы, состоящие из глины и воды. В глины в качестве примесей входят также различные поверхностно-активные вещества, органические и неорганические, повышающие их пластические свойства. Глина и вода смешиваются в различных соотношениях. При незначительных количествах воды чуть увлажненная глина обладает ограниченными пластическими свойствами, что делает ее пригодной только для сухого прессования. С увеличением содержания воды образуются тестообразные предельно концентрированные и высококонцентрированные структурированные суспензии глины в воде, имеющие в достаточной мере пластические свойства и пригодные для оформления способами протяжки, на формовочном круге, шаблоном и в формах.

С дальнейшим увеличением содержания воды получают подвижные концентрированные и разбавленные суспензии (шликеры), пригодные для литья в гипсовые формы и на плоскость. Соответствующие глинистые водные суспензии придают пластические свойства непластичным материалам и служат, таким образом, высокоэффективными пластификаторами. Пластификаторы на основе глины и воды применяют в тех случаях, когда глина не оказывает вредного влияния на свойства керамических материалов. Они являются пластификаторами большинства установочных керамических материалов — фарфора, ультрафарфора, цельзиана, корундо-муллита и др.

Второй тип пластификаторов — водные органические или гидроорганические пластификаторы. В последние годы гидроорганические пластификаторы широко применяют для приготовления различных формовочных полуфабрикатов из безглинистых керамических материалов. Водные органические пластификаторы в виде водных растворов, эмульсий и суспензий смешивают с соответствующим количеством сухой керамической массы с образованием формовочного полуфабриката. Часто для образования формовочного полуфабриката массу последовательно смешивают с отдельными компонентами пластификатора. В виде растворов вводят гидрофильные связующие вещества, главным образом высокомолекулярные соединения гетерополярного характера, обладающие поверхностной активностью к керамическим материалам.

Растворы высокомолекулярных связующих веществ обладают высокими адгезионными свойствами к поверхности керамических частиц. Пластифицирующее действие растворов гидрофильных высокомолекулярных соединений обусловлено их высокой вязкостью и наличием гидратных (солевых) оболочек вокруг поверхности органических макромолекул. При смешении керамического порошка с гидроорганическим пластификатором на поверхности зерен керамического материала сорбируются молекулы органических связующих веществ вместе с их гидратными оболочками, образуя на частицах гидроорганические пластичные оболочки; сливаясь вместе, эти оболочки образуют дисперсионную среду структурированного формовочного полуфабриката, обуславливающую его реологические свойства.

Эмульсионные гидроорганические пластификаторы, кроме растворов связующих веществ, содержат также масла или дегти и поверхностно-активные вещества, нерастворимые в воде. При смешении керамического порошка с эмульсионными пластификаторами гидрофильный керамический порошок избирательно смачивается водой или водными растворами, молекулы которых сорбируются на зернах массы с образованием гидроорганических или гидратных оболочек. Поверх этих оболочек располагается слой молекул масла (или дегтя), обладающий меньшим поверхностным натяжением и вследствие этого уменьшающий поверхностную энергию системы.

Слой неполярных молекул масла не испытывают ориентирующего влияния поверхности керамических частиц и химически не взаимодействуют с водой и молекулами полярных связующих веществ; поэтому они улучшают скольжение частиц и слоев массы в процессе оформления, т. е. увеличивают пластичность системы. При наличии в составе эмульсионного пластификатора поверхностно-активных жирных кислот молекулы последних располагаются на границах между гидроорганическими и масляными оболочками, способствуя улучшению связи между ними.

Суспензионные гидроорганические пластификаторы вводят в шликер для литья в гипсовые формы в тех случаях, когда использование растворимых в воде связующих веществ осложняется отсасыванием их гипсовой формой вместе с водой, что приводит к засаливанию поверхности форм и неравномерности распределения связующих компонентов. Твердые связующие компоненты суспензионных пластификаторов не оказывают связующего действия ни в процессе оформления заготовок, ни после его завершения. Необходимая механическая прочность полуфабриката приобретает только после специальной термообработки.

Третий тип пластификаторов — неводные органические пластификаторы — разделяют на твердые и жидкие. Твердые пластификаторы широко применяют для приготовления формовочных полуфабрикатов для полусухого прессования, пластичного и термoplastического прессования и горячего литья заготовок деталей из безглинистых керамических масс. Твердые органические пластификаторы представляют собой термoplastические компаунды, состоящие в основном из гидрофобных органических соединений с молекулярной массой от 200—250 до 400—450 усл. ед.

Наибольшее распространение получили парафин и его компаунды с воском, церезином, озокеритом, а также синтетические смолы.

Отсутствие летучести твердых пластификаторов при хранении и работе обеспечивает стабильность и точность размеров готовых изделий. При этом изменением количества вводимого пластификатора возможно корректировать колебания усадки отдельных партий керамического материала. К недостаткам твердых органических пластификаторов относится трудность их удале-

ния из оформленных заготовок вследствие нелетучести при комнатной температуре.

Жидкие неводные органические пластификаторы представляют собой растворы естественных или синтетических смол в органическом растворителе. Их применяют в керамической технологии в комплексных пластификаторах для заготовок, выполняемых методами штампования и протяжки, а в чистом виде используют только в металлочерепице.

Четвертый тип — комплексные пластификаторы, которые состоят из минеральных связующих веществ — глины (вводимых обычно в состав керамической массы) и гидроорганического пластификатора. Свойства этих пластификаторов определяются как связующими свойствами глины, так и свойствами гидроорганических пластификаторов.

Рассмотрим основные характеристики органических веществ, являющихся компонентами пластификаторов. К неводным органическим пластифицирующим веществам относятся продукты, действие которых соответствует действию воды при пластификации глины и гидрофильных органических связующих веществ. Они могут образовывать пластичные оболочки на керамических частицах только из своих молекул (главным образом твердые пластифицирующие вещества) или совместно с молекулами неводных органических связующих веществ (жидкие пластифицирующие вещества) [Л. 5-25—5-27].

Основным представителем твердых пластифицирующих веществ является парафин — смесь неполярных углеводородов линейного строения. Технические парафины всегда содержат поверхностно-активные примеси продуктов окисления — кислоты, альдегиды и т. д., а также жидкие масла. Нефтяные парафины различных марок представляют собой смеси твердых углеводородов с различной температурой плавления в зависимости от длины углеводородной цепочки и содержания масла. Они имеют мелкокристаллическое строение и обладают хладотекучестью — способностью течь под давлением при комнатной температуре. Согласно ГОСТ 784-53 нефтяные парафины подразделяют на технические высокоочищенные марок А и Б; медицинские; технические очищенные марок Г и Д; неочищенные (спичечные). В керамической технологии применяют парафины всех

марок, кроме спичечного. Свойства парафинов различных марок приведены в табл. 5-4.

К жидким неводным пластифицирующим веществам относят полярные и неполярные органические растворители, применяемые соответственно с полярными и неполярными неводными связующими веществами, различные масла — нефтяные и растительные, а также дегти и бальзамы.

Из неводных жидких пластифицирующих веществ в технологии электрокерамики наиболее широко используют высыхающие растительные масла — тунговое и льняное, а также нефтяное трансформаторное масло.

Таблица 5-4

Свойства парафина различных марок

Характеристики	Марка парафина					
	А	Б	Медицинский	Г	Д	Спичечный
Внешний вид	Белая кристаллическая масса					Желтая масса
Температура плавления, °C	54	52	50—54	51	50	42
Содержание масла, %	0,6	0,1	0,9	1,8	2,8	5

Эти масла в составе гидроорганических эмульсионных пластификаторов используют главным образом при приготовлении пластичного формовочного полуфабриката для протяжки тонкостенных заготовок керамических трубчатых конденсаторов. Тунговое масло, поставляемое по ТУ НКХП 14-43, получают в результате прессования или экстракции семян тунгового (лакового) дерева. Льняное масло получают экстракцией или прессованием семян льна.

Все растительные масла — это сложные эфиры жирных кислот и глицерина. Их свойства зависят от состава сложных эфиров, составляющих данное масло. Растительные масла следует применять в ограниченном количестве вследствие их сравнительно высокой стоимости, дефицитности, пищевого значения льняного масла и токсичности тунгового. Ниже приведены наиболее важные для керамической технологии характеристики тунгового масла.

Кислотное число, мг KOH/г	≤8
Число омыления	185—197
Иодное число	154—176
Содержание влаги и летучих, %	≤0,3
Время желатинизации при 280 °С, мин	5—15

В ряде случаев растительные масла могут быть заменены невысыхающими нефтяными, главным образом — трансформаторными. В качестве заменителей растительных масел используют дегти (берестовый), растворы растительных смол (сосновой) или мазута в керосине.

Органические пластификаторы при нагревании на воздухе воспламеняются в пределах температур 400—450 °С (крахмал, поливиниловый спирт, парафин, бакелит). Некоторые из них дают 0,5—2,5% золы, в восстановительных условиях они способны коксоваться. По количеству образующегося кокса пластификаторы располагают в следующий ряд: парафин (0%) — поливиниловый спирт (1%) — крахмал (7%) — бакелит (50%). При изготовлении изделий из чистых соединений необходимо учитывать способность пластификатора образовывать золу и коксоваться.

При повышении количества вводимого пластификатора необходимое усилие выдавливания снижается, но в то же время повышается пористость сырца после удаления пластификатора. Для пластифицированных керамических масс [Л. 5-1], выдавливаемых через мундштук, $\eta_{\text{тл}} = (1 \div 4) \cdot 10^6 \text{ г/(см} \cdot \text{сек)}$ и $P_{\text{к2}} = 1 \div 10 \text{ кгс/см}^2$.

К органическим связующим веществам относят вещества, действие которых во многом аналогично действию глины в глинистых керамических массах. Органические связки приобретают пластифицирующие свойства только при взаимодействии с жидкостью — водой или органическими растворителями. В качестве связок обычно применяют хорошо растворимые в соответствующих жидкостях полимерные вещества линейного строения средней или высокомолекулярной массы. Они обычно термопластичны, при комнатной температуре могут рассматриваться как переохлажденные жидкости.

Для технологии электрокерамики имеют значение гидрофильные связующие вещества, так как для них пластифицирующей жидкостью является вода. Наиболее широко используют гидрофильные связующие вещества — декстрин, поливиниловый спирт, муку (ржаную

или пшеничную) и водорастворимые эфиры целлюлозы — метилцеллюлозу и натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы. Декстрин представляет собой смесь сложных углеводов различного молекулярного веса. Основные свойства белого декстрина представлены ниже.

Влажность, %	≤5
Содержание золы, %	≤0,6
Кислотное число, мг KOH/г	40—50
Степень растворимости в воде при 20 °С, %	61,5

В декстрине не допускается наличия посторонних примесей. Для приготовления формовочного полуфабриката обычно применяют сухой декстрин, который смешивают предварительно с сухим порошком керамического материала, после чего смесь увлажняют эмульсией масла в воде. Главная область применения декстрина — приготовление пластичной массы для протяжки тонкостенных трубчатых заготовок. Декстрин сообщает значительную механическую прочность как коагуляционным структурам формовочного полуфабриката и оформленным из него заготовкам, так и конденсационным структурам высушенных заготовок. Недостатками декстрина как связки являются слишком большая жесткость, сообщаемая высушенным заготовкам, и образование внутренних напряжений в заготовке при сушке. Наличие их может привести к образованию трещин в заготовках.

Поливиниловый спирт является высокомолекулярной полимеризационной смолой. Различают щелочной и кислотный поливиниловые спирты в зависимости от агента, применяемого для омыления исходного поливинилацетата. Поливиниловый спирт по внешнему виду порошок белого цвета, растворим в воде (при 70 °С растворяется не менее 96—98%) и не растворим в органических растворителях, за исключением гликоля и глицерина. Сухой поливиниловый спирт, поставляемый химической промышленностью по ТУ МХП 1377-46, содержит примеси серы.

Для поливинилового спирта характерно:

Кислотное число, мг KOH/г	≤10
Содержание азотистых групп, %	≤3,9
Содержание связанной серы, %	≤0,4
Содержание летучих, %	≤5

Поливиниловый спирт применяют в качестве связующего вещества для приготовления пресс-порошков, пластичного формовочного полуфабриката для протяжки тонкостенных трубчатых заготовок конденсаторов и шликера для пленочного литья из материалов, совсем не содержащих глину или содержащих ее в незначительном количестве. Особую ценность по сравнению с другими связующими веществами представляет отсутствие в составе продукта минеральных примесей (зольности) и его чрезвычайно высокая связующая способность. Это позволяет вводить его в весьма малых количествах и получать после сушки заготовки с большой механической прочностью, вполне достаточной для ответственной механической обработки.

Поливиниловый спирт нельзя использовать при наличии в составе керамического материала ряда окислов и солей. Применение его противопоказано даже при незначительном содержании в керамической массе окислов бора и солей борной и фосфорной кислот. Дополнительные трудности для его использования возникают также при наличии в составе керамической массы большого количества свободных окислов кальция, бария, цинка, магния.

Пшеничную и ржаную муку применяют в виде щелочных клейстеров при изготовлении пластичного формовочного полуфабриката для протяжки сравнительно крупных заготовок из безглинистых керамических материалов, например корунда. Мука, предназначенная для использования в керамической технологии, должна быть тонкого помола и не содержать отрубей и иных посторонних примесей. Клейстеризацию муки производят при повышенной температуре (50—80 °C) в присутствии аммиака или едкого натра.

Водорастворимые эфиры целлюлозы — метилцеллюлозу и натриевую соль карбооксиметилцеллюлозы — применяют для приготовления пресс-порошков, пластичного формовочного полуфабриката и литейных шликеров для литья в гипсовые формы и на подложку (литье пленки). Эти эфиры, известные за рубежом под наименованием тилоза, получают при взаимодействии щелочной целлюлозы с хлористым метилом (метилцеллюлоза) и с монохлоруксусной кислотой (карбооксиметилцеллюлоза). Метилцеллюлоза почти не содержит золы. Карбооксиметилцеллюлоза, даже очищенная, содержит до 10—15%

золы, состоящей из окиси натрия и хлористого натрия. В некоторых случаях может быть использована и техническая неочищенная карбооксиметилцеллюлоза, зольность которой достигает 40%.

Метилцеллюлоза растворяется только в холодной воде, образуя пенящиеся растворы с незначительной поверхностной активностью. При нагреве раствора эфир метилцеллюлозы осаждается в виде суспензии, вновь растворяющейся при охлаждении. Карбооксиметилцеллюлоза растворима как в холодной, так и в горячей воде с образованием нейтральных пенящихся растворов. Она представляет собой соль коллоидных анионов с многими отрицательными зарядами; способна к катионному обмену; обладает электролитическим действием, зависящим от степени полимеризации.

В технологии керамики применяют маловязкие сорта эфиров целлюлозы, вводимые в количестве от 0,3 до 2% количества массы. По связующему действию эфиры целлюлозы уступают поливинилловому спирту и декстрину, но превосходят деготь, смолу и мазут.

Пластичная масса, полученная при смешении керамического порошка с растворами связующих веществ или с сухим связующим веществом и соответствующим растворителем, обладает достаточной связанностью и пластической прочностью, но очень тиксотропна и не имеет необходимой пластичности. Большие изогнутые молекулы связующего вещества при деформации массы создают повышенное внутреннее трение, что приводит к необходимости приложения значительных деформирующих усилий.

Увеличение пластичности может быть достигнуто введением смазывающих веществ, уменьшающих трение между гидроорганическими оболочками и облегчающих их скольжение под действием деформирующего усилия. В этом случае при меньшем содержании пластификатора достигается достаточная пластичность за счет образования многослойных пластичных оболочек.

На рис. 5-7 схематично показано строение пластичного формовочного полуфабриката из дисперсной керамической массы и эмульсионного гидроорганического пластификатора, состоящего из сухого гидрофильного связующего вещества (декстрина), воды и масла. Предварительно смешивают сухие тонкодисперсные порошки керамической массы и гидрофильного связующего ве-

щества. Затем при одновременном или последовательном введении воды и масла происходит избирательное смачивание водой минеральных частиц массы (мономолекулярными слоями) и связующих веществ (полимолекулярными слоями). При этом образуются развитые гидроорганические оболочки на частицах массы.

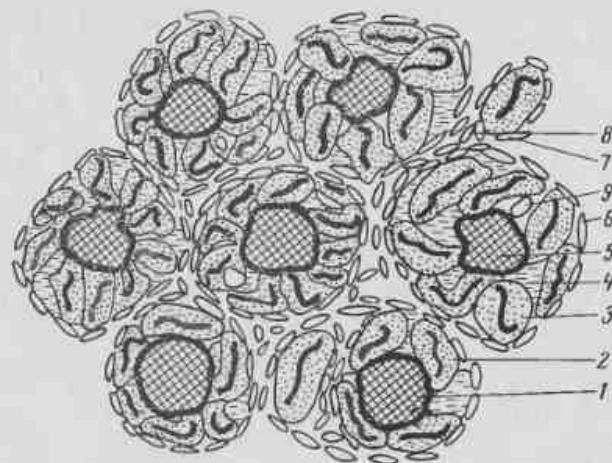


Рис. 5-7 Схема строения пластичного формовочного полуфабриката из безглинистой керамической массы, сухого связующего вещества, воды и масла.

1 — частица массы; 2 — микеллы связующего вещества; 3 — вода в гидратных оболочках; 4 — свободная вода; 5 — вода, сорбированная на частицах массы; 6, 7 — масло в наружных пленочных оболочках; 8 — масло в промежутках между комплексами; 9 — поры.

Частицы масла, обладающего меньшим поверхностным натяжением, а следовательно, и меньшей поверхностной активностью, чем вода, располагаются во внешнем слое вокруг оболочек из связующего вещества и воды, образуя наружный слой пластичных оболочек на зернах массы. Таким образом, в полученном пластичном формовочном полуфабрикате связанность структуры осуществляется через масляные прослойки, разделяющие гидроорганические оболочки.

Эмульсионные пластификаторы из нефтяных или растительных масел и водных растворов высокомолекулярных связующих веществ (поливинилового спирта, карбооксиметилцеллюлозы, метилцеллюлозы и т. д.)

используют при приготовлении пластичного формовочного полуфабриката из многих безглинистых керамических масс — на основе титанатов, цирконатов и стантатов.

Для пластификации некоторых безглинистых масс, а также масс на основе двуокиси титана и двуокиси циркония с небольшим содержанием пластичных веществ применяют эмульсионный пластификатор, компоненты которого вводят в массу постепенно: сначала сухое тонкодисперсное связующее вещество (декстрин или эфир целлюлозы), затем воду и масло.

Образование коагуляционных структур пластичного формовочного полуфабриката как с минерало-водными пластификаторами (из масс, содержащих пластичные глины), так и с гидроорганическими пластификаторами происходит при интенсивном механическом воздействии. При этом протекают процессы смачивания пластификатором поверхности минеральных компонентов с образованием структурированных пластично-вязких оболочек, уплотнения и частичного обезвоздушивания массы с деформацией и перераспределением оболочек.

Сорбированные на частицах массы гидроорганические оболочки слипаются в единую дисперсионную среду высококонцентрированной структурированной суспензии. Структурные связи между частицами массы в формовочном полуфабрикате с гидроорганическими пластификаторами осуществляются или через граничные соли гидроорганических оболочек, или через масляные прослойки между этими оболочками. Выбор рецептуры гидроорганического пластификатора производят в зависимости от состава и свойств керамической массы и назначения пластичного формовочного полуфабриката.

Крупногабаритные заготовки из безглинистых материалов часто изготавливают с белково-углеводными пластификаторами на основе растительных белков и углеводов. Так, для получения пластичного формовочного полуфабриката из корунда применяют клейстер из пшеничной или ржаной муки тонкого помола, обработанной щелочами (каустической содой или нашатырным спиртом).

В пластификаторы вводят также другие органические добавки: одноатомные спирты, улучшающие смачивание и предотвращающие образование пены, много-

атомные спирты — глицерин и этиленгликоль, пластифицирующие высокомолекулярные связующие вещества и другие поверхностно-активные вещества, улучшающие смачивание твердых частиц пластификатором. Иногда для придания заготовкам повышенной механической прочности и влагостойкости в пластификатор вводят также поликонденсационную водорастворимую мочевино-формальдегидную смолу (МФ-17). Полученный пластичный формовочный полуфабрикат имеет сложное строение. Его коагуляционная структура при сушке и термообработке необратимо переходит в конденсационную, обладающую достаточной механической прочностью.

5.3. ПРЕССОВАНИЕ

Установочные детали сложной конфигурации с выступами, углублениями и отверстиями в вертикальном направлении целесообразно оформлять пластическим и термопластическим прессованием пресс-порошков с парафиновыми пластификаторами и штампованием порошков с гидроорганическими пластификаторами. Способы пластического и термопластического прессования применимы главным образом для изготовления заготовок из стеатитовых масс. Они позволяют получать заготовки с такой же высокой точностью размеров, как и при горячем литье.

Наиболее высока точность размеров деталей, оформленных пластическим прессованием при комнатной температуре, однако при этом можно получать заготовки с менее развитым рельефом, чем при термопластическом прессовании.

Штампованием оформляют заготовки сложной конфигурации главным образом из установочных материалов, содержащих значительное количество минеральных пластичных веществ. Штампованием можно получать сложные по конфигурации изделия геометрически правильной формы, однако плотность структуры и точность размеров штампованных деталей меньше, чем при других способах оформления. Производительность оформления заготовок пластическим и термопластическим прессованием в несколько раз выше, чем при горячем литье. Штампованные детали благодаря простоте и краткости процесса наиболее дешевы, поэтому способ

штампования должен применяться во всех случаях, где он возможен.

Плоские детали толщиной от 0,5 до 50 мм и линейными размерами до 200—250 мм при соотношении размеров по вертикали и горизонтали от 5:1 до 1:20 целесообразно оформлять прессованием из пресс-порошков. Заготовки с высотой, большей диаметра, лучше прессовать при использовании парафиновых пластификаторов. Прессованием получают также заготовки с выступами и углублениями в направлении прессования. При значительных выступах и углублениях прессование следует производить в пресс-формах с дифференциальной засыпкой, создаваемой с помощью подвижных пуансонов.

Технологическая схема изготовления деталей способом прессования проста и дешева, характеризуется высокой производительностью и малой трудоемкостью процесса. При прессовании в стационарных пресс-формах заготовок диаметром до 30—40 мм и высотой до 10 мм производительность доходит до 200—250 шт/ч, а крупных заготовок диаметром 200—250 мм и высотой 20—30 мм — до 20—25 шт/ч. Особенно высока производительность при прессовании на прессах-автоматах, доходящая на одношпиндельных прессах-автоматах до 1 000—2 000 шт/ч в одношпиндельной форме, на карусельных многошпиндельных — до 3 000—5 000 шт/ч.

Прессованием можно получить полностью оформленные заготовки, не нуждающиеся в дополнительной механической обработке. Однако прессование таких заготовок в сложных и дорогих пресс-формах целесообразно только при крупносерийном и массовом производстве. При мелкосерийном производстве выгоднее прессовать плоские заготовки, подвергающиеся в дальнейшем механической обработке.

Таким же образом изготавливают крупногабаритные высоковольтные конденсаторы, в которых необходимо создание однородной и плотной структуры. Специфической особенностью способа прессования является необходимость использования специального оборудования, мощных и дорогих гидравлических прессов и дорогого рабочего инструмента — пресс-форм.

Для прессования изделий применяют как неспециализированные прессы со сложными автоматическими пресс-формами, так и автоматические специализированные прессы со сравнительно простым инструментом.

Опыт эксплуатации механических прессов-автоматов с усилием от 160 до 2000 т также выявил ряд недостатков. Поэтому в ближайшее время будет проведена модернизация конструкций как механических, так и гидравлических прессов. Быстрейшее освоение и выпуск специализированных прессов крайне необходим.

Метод клинового прессования является новым методом формования в порошковой металлургии и представляет интерес для керамической промышленности. Этот метод предназначен для получения полос и листов большой длины и толщиной до 20 мм и более; он может быть использован при изготовлении пластин для дугогасительных камер из кордиеритовой керамики. Принципиально возможно получение таких изделий неограниченной длины. Для прессования пластин сечением 8×30 мм и длиной 1200 мм обычным способом (глухим методом) потребовался бы пресс усилием 1600 т. По сравнению с ним метод клинового прессования, позволяющий прессовать непрерывную полосу, имеет ряд преимуществ: а) применение значительно менее мощного оборудования, например 60-тонного пресса при горизонтальной схеме прессования и 25-тонного пресса при вертикальной; б) простота и надежность заполнения матрицы порошковой смесью, возможность осуществления поточной линии в промышленных условиях [Л. 5-10, 5-28].

Применение метода клинового прессования дает реальную возможность повышения производительности труда в заводских условиях, значительно облегчает условия труда и повышает культуру производства, так как при этом методе такие процессы, как засыпка порошка и разравнивание его в пресс-форме, полностью автоматизированы. При методе клинового прессования исключается процесс выпрессовывания пластин, который при обычном методе прессования значительно усложняет работу. Часто в процессе выпрессовывания пластин появляются трещины и отслои, что исключается при методе клинового прессования.

При холодном прессовании порошков можно выделить три стадии уплотнения: на первой уплотнение происходит главным образом за счет лучшей укладки частиц, на второй — за счет деформации частиц в области контакта; третья стадия, наблюдаемая при относительно большом давлении, характеризуется деформацией значительной части объема частиц. В действитель-

ности отдельные стадии процесса могут накладываться друг на друга, однако такое деление значительно облегчает анализ.

Прирост плотности прессовок значительно изменяется при повышении давления прессования: в области малых давлений повышение его существенно изменяет пористость, в области же больших — значительно меньше. Определенное давление является критическим (давлением подпрессовывания) — при нем заканчивается процесс заполнения пустот, обусловленных арочным эффектом. При превышении его наступает вторая стадия прессования, характеризующаяся деформацией приконтактных областей частиц, на что требуется значительная часть давления, и потому соответственно снижается темп изменения пористости. В зависимости от состава шихты в области контактов между частицами может наблюдаться пластическая деформация или хрупкое разрушение.

Важнейшей задачей теории и практики прессования порошков является установление зависимости между давлением прессования (P) и плотностью прессовок (ρ) [Л. 5-11]. Известны следующие основные уравнения [Л. 5-30, 5-31]:

$$Ph^n = C;$$

$$\lg P = \lg P_{\max} - e(\beta - 1);$$

$$\rho = \rho_{\text{пр}} - \frac{k_0}{\alpha} e^{-\alpha P},$$

где h — высота прессовки; n , C , l — некоторые постоянные; $P_{\max}$ — давление при 100%-ной плотности прессовки; β — относительный объем ($\beta = \rho_{\max}/\rho$); $\rho_{\max}$ — предельная плотность прессуемого материала; α — коэффициент потери сжимаемости при возрастающем давлении; k_0 — начальный коэффициент прессования; $\rho_{\text{пр}}$ — условная предельная плотность.

Анализ работ в области исследования процесса прессования различных пористых материалов показывает, что в настоящее время нет универсального уравнения уплотнения, а многочисленные предложенные уравнения лишь удовлетворительно описывают процессы прессования в отдельных частных случаях.

Известны следующие разновидности изостатического прессования: прессование гидростатическое, под давлением газа и в эластичных оболочках.

В СССР достаточно полно изучены закономерности процесса гидростатического прессования, разработаны технологические режимы и оборудование для него. Преимущество гидропрессования по сравнению с прессованием в стальных пресс-формах заключается в возможности изготовления равноплотных заготовок весьма большой массы с любым соотношением длины и поперечных размеров и разнообразной конфигурации. Крупные промышленные установки гидропрессования впервые разработаны в ЦНИИЧМ. За рубежом, в частности в США, в последние годы также проведены работы по созданию мощных гидропрессов [Л. 5-31, 5-32].

Наиболее распространенный в практике метод статического (одно- и двустороннего) прессования не позволяет получать качественные керамические изделия больших размеров и сложной формы. Трение между порошком, стенками пресс-формы и пуансонами вызывает неравномерное распределение давления в брикете; это приводит к неравномерной плотности брикета, что способствует неравномерной усадке либо определяет неравномерность физико-механических свойств и технологических характеристик получаемых изделий. Увеличение давлений, при которых относительная неравномерность плотности несколько уменьшается, при прессовании керамических масс нецелесообразно, так как часто повышенные давления вызывают значительные напряжения в местах контактов между частицами и при снятии давления силы упругого последействия могут разрушить такой брикет [Л. 5-33].

Зерновой состав масс, прессуемых гидростатическим методом, может быть весьма различным; он определяется необходимой плотностью изделий и их спеканием при обжиге. При изготовлении плотноспеченной керамики из оксидов или других соединений применяют тонкодисперсные порошки. При прессовании глинозема предельный размер зерен массы составляет 25 мкм; например, масса содержит 27% зерен размером 25—10 мкм, 30% — 10—5 мкм, 32% — 5—1 мкм и 11% — 1 мкм и менее.

Изменение влажности керамической массы от 4,3 до 12,3% дает незначительное отклонение от среднего значения кажущейся плотности 1,90 г/см³, а именно +0,02 и -0,03 г/см³. Однако дальнейшее повышение влажности приводит к выжиманию воды из пор. С возрастанием величины вакуума от 350 до 730 мм рт. ст. пористость снижается на 10%, причем значительно улучшается структура материала. Существенное значение имеет давление гидростатического прессования, с увеличением которого снижается пористость сырца и изделий, повышается прочность и значительно улучшается структура [Л. 5-34].

Работы по гидростатическому прессованию керамических труб [Л. 5-35] и труб санитарной керамики [Л. 5-36] показывают, что крупные огнеупорные изделия из глиносодержащих масс можно отпрессовать таким способом. Промышленностью уже освоено гидростатическое прессование из масс, содержащих тигельный чешуйчатый графит и огнеупорную глину, в частности прессование изложниц (с шамотом) и тиглей (с карбидом кремния SiC) [Л. 5-37]. Несомненно, что гидростатический метод прессования получит более широкое применение в производстве изделий из чистых оксидов.

В настоящее время выпускают прессы для гидростатического прессования труб диаметром от 430 мм и длиной до 700 мм (производительность прессы 25 шт/ч) и четырехкамерные прессы для прессования труб меньших размеров — диаметром 75 мм и длиной 300 мм (производительность 500 шт/ч). Известны прессы с еще большей производительностью — до 1500 шт/ч [Л. 5-38].

Гидростатический принцип прессования используют и при методе горячего прессования. В [Л. 5-38] описана установка, представляющая собой автоклав с охлаждаемыми стенками и с нагревателем сопротивления. Внутренний диаметр составляет 67 см и длина 270 см. В качестве прессующей среды используют гелий, так как его теплопроводность более высокая по сравнению с другими инертными газами. Давление достигает 30 кгс/мм² и температура 2750°C. Для гидростатического горячего прессования в стальной оболочке используют низкие давления при температуре 1000—1100°C. Для еще более низких температур горячего прессования (800°C) и достаточно большого давления 1600 кгс/см² в качестве прессующей жидкости используют расплавленный

свинец. Имеются установки для гидростатического прессования изделий диаметром до 33 см и длиной до 120 см с использованием гелия при температурах до 1550 °C и давлении до 1050 кгс/см².

В [Л. 5-43] описан процесс прессования при высоких температуре и давлении в автоклаве изостатического горячего прессования. Аппаратура рассчитана на температуру до 1600 °C и рабочее давление до 1000 кгс/см². В [Л. 5-44] описана автоматическая линия для оформления керамических изделий изостатическим прессованием, рассмотрены основные принципы технологии прессования при высоком давлении.

Изостатический пресс для оформления керамических изделий состоит из бункера для засыпки порошка, прессующего цилиндра, гидравлического привода, выталкивателя готового изделия и системы автоматического регулирования процесса прессования. Максимальное давление 2 100 кгс/см².

Фирма «Дорст керамик машиненбау» (ФРГ) предлагает два типа самых быстродействующих изостатических прессов на 25 и 200 тс, рабочее давление которых составляет 2 000 кгс/см². Прессы предназначены для производства изоляторов из гранулированного фарфора, стеатита, окиси алюминия, графита, карбидов и т. д.

При весьма высоких давлениях полусухого прессования и больших степенях сжатия прессовые установки и формы весьма громоздки и дороги. Оборудование для гидростатического способа прессования значительно проще, меньше его габариты и оно дешевле. Поэтому гидростатический метод прессования может найти рациональное использование в электрокерамической промышленности, особенно при изготовлении тонкостенных полых изделий большого габарита, например, из чистых окислов и других соединений.

Методом гидростатического прессования изготавливают из глинозема и других окислов разные изделия сложной формы. Компактные установки для гидростатического прессования, в том числе гидростатические быстродействующие прессы, рассчитаны на давление 200 кгс/см², их производительность — 15—20 шт/мин.

Во многих странах проводятся исследования и разработки технологических режимов изостатического прессования в упругих оболочках (рис. 5-8). Сущность метода заключается в том, что эластичная оболочка, за-

полненная порошком, помещается в жесткую пресс-форму и в процессе прессования играет роль среды для передачи давления. Наиболее приемлемым материалом для изготовления высококачественных оболочек является резиновая масса на основе натурального каучука, которая легко формируется и после вулканизации по определенному режиму в течение длительного времени сохраняет приданную форму и размеры, что обеспечивает возможность изготовления в одной оболочке более тысячи прессовок. Значительное влияние на процесс прессования оказывает смазка внутренней поверхности эластичной оболочки.

Описанный способ прессования не требует применения гидравлических систем высокого давления и открывает большие возможности для прессования изделий сложной формы с равномерным распределением плотности по объему изделия.

Изостатическое прессование в эластичных оболочках, как и многие другие способы формирования порошков, имеет свои специфические особенности, отличающие его как по аппаратурному оформлению, так и по достигнутым результатам от известных способов прессования, в том числе от наиболее близкого по закономерностям — гидростатического.

К материалу оболочки предъявляют следующие основные требования: материал оболочки должен обладать способностью принимать и сохранять определенную форму, соответствующую форме изделия; поведение материала оболочки под давлением должно быть близким к поведению жидкости, что необходимо для равномерной передачи давления на порошок. Очень важно, чтобы материал оболочки обладал определенной упругостью, обеспечивающей возвращение оболочки в первоначальную форму и размеры после снятия давления, т. е. остаточная деформация оболочки должна быть равна нулю. Обязательным требованием к материалу оболочки является отсутствие склеивания или схватываемости с порошком, что обеспечивает легкое извлече-

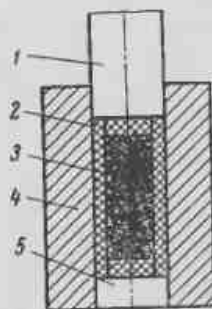


Рис. 5-8. Схема изостатического прессования в оболочках.

1 — давлон; 2 — порошок; 3 — эластичная оболочка; 4 — матрица; 5 — подставка.

ние брикета из оболочки. Высокая износостойкость оболочки позволяет приготовить сотни и тысячи изделий без ее замены. Это обстоятельство особенно важно с точки зрения снижения себестоимости керамической продукции, так как стоимость пресс-инструмента в структуре себестоимости изделий занимает существенное место.

При изостатическом прессовании наблюдается более быстрое нарастание плотности с повышением давления по сравнению с прессованием в стальных пресс-формах, что, как и в случае гидростатического прессования, объясняется отсутствием потерь давления на трение порошка о стенки пресс-формы и трехмерным относительным перемещением частиц. Так, при увеличении давления прессования от 500 до 4 000 кгс/см² плотность изделий увеличивалась на 20%, прочность при изгибе — на 350%, усадка — на 45%. При оформлении изделий гидростатическим прессованием отмечено значительное уменьшение микроструктурных дефектов; реологические свойства порошков не оказывают влияния на характеристики готового изделия, могут применяться порошки непластичных материалов [Л. 5-42].

В [Л. 5-39] приведены результаты исследования влияния давления изостатического прессования на свойства образцов (длиной 120 мм, диаметром 25 мм), полученных из порошков различных керамических материалов. В процессе исследования определяли влияние величины давления на плотность и механическую прочность полуфабриката, форму пор, усадку при обжиге. Образцы прессовали из порошка полученного распылением окиси алюминия, кварцевого песка, шамота и силиката циркония. Установлено, что оптимальным является давление 700—1 000 кгс/см².

В [Л. 5-40] предложен способ оформления изделий из непластичных керамических материалов изостатическим прессованием. Прессование рекомендуют осуществлять давлением жидкости на стенки эластичной формы, в которую засыпается порошок. Перед прессованием в форме создается вакуум. Давление повышают равномерно. Для увеличения давления применяют пуансон с развитой площадью поперечного сечения.

Изучение свойств полуфабрикатов и готовых керамических изделий, оформленных гидростатическим прессованием из порошков, полученных сухой распы-

лением [Л. 5-47], показало значительное преимущество этого метода перед другими. Существуют два промышленных метода изостатического прессования, отличающихся только применяемым оборудованием, но позволяющих получать продукцию с одинаковыми свойствами: способы мокрой и сухой формы. Способ мокрой формы применяют для прессования изделий сложной формы с выгнутыми или выпуклыми гранями. Способ сухой формы используют для прессования изделий простой конфигурации, выемка которых из формы не представляет затруднений.

В методе мокрой формы после засыпки прессуемого порошка форму плотно закрывают крышкой с сердечником необходимого очертания (во избежание проникновения жидкости внутрь) и помещают в камеру прессования (рис. 5-9). После загрузки формы в камеру последнюю заполняют жидкостью: предпочтительно специальным антикоррозионным маслом или гидравлическим маслом и повышают давление до требуемого уровня.

После этого давление можно сразу снизить до нуля или медленно уменьшать, или выдержать в течение некоторого времени и осуществить затем декомпрессию медленно или быстро. Выбор соответствующего цикла зависит от трех основных факторов: а) типа порошка, его гранулометрии и способа изготовления; б) способа заполнения формы — вибрации или отсутствия ее; в) степени вакуумирования массы. Этим методом много лет успешно изготавливают свечи для двигателей внутреннего сгорания. В настоящее время в США приступили к изготовлению таким способом крупногабаритных электроизоляторов.

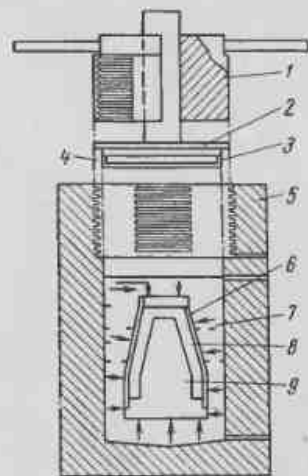


Рис. 5-9. Камера и форма для изостатического прессования.

1 — головка затвора; 2 — крышка; 3 — торцевое уплотнение; 4 — уплотнительное кольцо, препятствующее выдавливанию порошка; 5 — резервуар из хромоникелевой стали; 6 — каучуковая форма; 7 — область равномерного давления; 8 — порошок; 9 — сердечник.

При конструировании форм нужно учитывать следующее: окончательную форму изделия; требуемую точность размеров прессовок; требования к состоянию поверхности; производительность процесса; допустимость механической обработки; коэффициент уплотнения порошка, необходимость вакуумирования; необходимость вибрации при заполнении формы; материал, из которого изготавливается форма.

К одному из важнейших факторов при изготовлении доброкачественных изделий способом изостатического прессования относится коэффициент уплотнения порошка. Для его определения проводят несколько предварительных опытов прессования, учитывая, что присутствие внутри изделия металлического сердечника значительно меняет условия прессования пустотелых изделий. Заполнять формы пресс-порошком рекомендуется с помощью вибратора низкой частоты. Однако необходимо при этом следить, чтобы вибрация не вызывала сегрегации порошка.

Известно, что корень третьей степени из произведения коэффициента уплотнения и длины сырца равен длине изделия до прессования. Такое же соотношение существует и для диаметра изделия.

Для изделий с внутренними пустотами, прессуемыми с металлическим сердечником, например трубок натриевых ламп, надо принимать во внимание еще коэффициент трения между пресс-порошком и сердечником. Например, для прямой трубки с наружным диаметром до прессования D_2 при диаметре сердечника d , внутреннем диаметре спрессованной трубки D_1 зависимость между коэффициентом уплотнения сплошного цилиндра $K_{упл}$ и коэффициентом трения N следующая:

$$D_2 - d = \sqrt[3]{K_{упл} N (D_1 - d)}.$$

Если L_1 — длина трубки после прессования, L_2 — до прессования, то

$$L_2 = L_1 \sqrt[3]{K_{упл} N}.$$

С помощью этих соотношений можно определить необходимые размеры камеры прессования. Наружный диаметр изделия перед прессованием является определяющим размером. К этой величине прибавляют по 6 мм на толщину стенок формы, по 1,5 мм на реборду крышки и по 12 мм на зазор между стенкой формы и

резервуара. Пусть, например, диаметр изделия до уплотнения равен 206 мм. Тогда диаметр камеры прессования должен быть равен:

$$206 + (2 \times 6) + (2 \times 1,5) + (2 \times 12) = 245 \text{ мм.}$$

Можно принять его равным 250 мм.

Воздух, находившийся в форме до уплотнения, скапливается в весьма малых пустотах сырца и может там оставаться. Декомпрессию для удаления воздуха из пор следует производить очень медленно, не повреждая сырца, или вакуумировать форму перед уплотнением. В большинстве случаев воздух, имеющийся в пресс-порошках, при прессовании дефектов не вызывает, однако в этом следует убедиться при предварительных опытах.

При небольших размерах изделий выгоднее прессовать одновременно несколько изделий. Если же в одну камеру помещается более одной формы, то лучше предусмотреть две камеры, независимые одна от другой, но с общей системой насосов. Цикл самого процесса прессования зависит от нескольких факторов: объема камеры, объема формы, коэффициента уплотнения, дебита насосов, максимального давления и вида компрессионной жидкости.

Пример. Диаметр камеры прессования 25 см, длина 60 см. Объем камеры 29 400 см³, объем изделия 15 700 см³. Коэффициент уплотнения 2:1. Средний дебит насоса 819 см³/мин. Максимальное давление 1060 кгс/см². Компрессионная жидкость — эмульсия из воды с маслом, имеющая коэффициент сжимаемости: при 350 кгс/см² — 3%; при 700 кгс/см² — 4%; при 1050 кгс/см² — 6%. Объем, который надо заполнить во время прессования:

$$29\,400 - 15\,700 = 13\,700 \text{ см}^3.$$

Излишний объем, создаваемый за счет сжатия пресс-порошка:

$$16\,468 : 2 = 8\,234 \text{ см}^3.$$

Излишний объем, необходимый для заполнения камеры при сжатии компрессионной жидкости: при давлении 350 кгс/см² — 672 см³, между 350 и 700 кгс/см² — 230 см³, между 700 и 1050 кгс/см² — 475 см³.

Общий объем для заполнения при давлении 1050 кгс/см²

$$8\,234 + 672 + 230 + 475 = 9\,610 \text{ см}^3.$$

Таким образом, время прессования

$$9\,610 : 819 = 11,7 \text{ мин.}$$

Однако степень уплотнения массы не всегда возрастает пропорционально прилагаемому давлению, и его устанавливают экспериментально, исходя из мощности имеющихся насосов.

5-5. ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ

Относительно небольшие давления прессования в температурном интервале образования жидкой фазы в керамических материалах являются действенным технологическим приемом получения высокоплотных изделий. Совмещение процессов прессования и спекания (так называемое горячее прессование) дает возможность наиболее полно реализовать малую пластичность тугоплавких соединений [Л. 5-18]. Горячим прессованием может быть осуществлено сваривание керамики с керамикой [Л. 5-44].

Процесс спекания при горячем прессовании протекает гораздо быстрее, и для достижения заданной конечной пористости образца возможно применение более низкой температуры, чем при спекании без давления. Метод горячего прессования позволяет использовать весьма активные и тонкодисперсные исходные материалы без их предварительной обработки (обжига, брикетирования и т. п.) и получать изделия с плотностью, близкой к теоретической. Более высокие скорости уплотнения при горячем прессовании в отличие от обычного спекания (без внешнего давления) вызваны добавлением внешнего давления к капиллярному, под влиянием которого происходит вязкое или пластическое течение при спекании порошков в твердой фазе. Процесс горячего прессования длится несколько минут, однако весь цикл откачки, нагрева, прессования и охлаждения занимает несколько часов.

Роль давления в процессах спекания сводится к следующему:

1. Под давлением возрастает общая поверхность контакта между зернами вещества, происходит перемещение частиц — диффузия с границ кристалл — кристалл на границы кристалл — пора, что способствует спеканию.

2. Уменьшается необходимая энергия активации (температура) процесса рекристаллизации.

3. Вызываются упругие и пластические деформации и сдвиги по плоскостям спайности, что приводит к дефор-

мации кристаллической решетки, т. е. к ускорению процесса рекристаллизации (спеканию).

В [Л. 5-45—5-84] приведены результаты исследований горячего прессования при высоких температурах образцов из различных керамических материалов, содержащих жидкую фазу и без нее при температурах горячего прессования. Горячее прессование осуществляют в основном в графитовых пресс-формах, однако их ограниченная механическая прочность не позволяет поднимать давление свыше 250—300 кгс/см². Поэтому горячее прессование обычно производят при высоких температурах и относительно низких давлениях. Однако при горячем прессовании в корундовых пресс-формах удельное давление достигает 700—1400 кгс/см², что позволяет получать изделия почти с теоретической плотностью при 1100°C и ниже.

В [Л. 5-57] описаны опыты горячего прессования при весьма высоких давлениях (до 46 000 кгс/см²) и еще более низких температурах, а также при высоких давлениях (1000—1100 кгс/см²) и чрезвычайно высоких температурах.

Известны установки горячего прессования на основе гидравлических прессов холодного прессования, в которых осуществляется прямой нагрев пресс-формы при подводе тока через пуансоны. Верхнюю и нижнюю траверсы соединяют четыре колонны, служащие направляющими для подвижной траверсы, которая прикреплена к верхней части плунжера.

Перемещение плунжера и создание необходимого давления производится путем нагнетания масла от масляного насоса в цилиндр пресса, который прикреплен к середине нижней траверсы, имеющей отверстие для прохода плунжера. В подвижную траверсу запрессованы четыре втулки, скользящие по колоннам пресса. На верхней и подвижной траверсах установлены охлаждаемые водой верхняя и нижняя медные контактные плиты. Подвод тока к ним осуществляется при помощи шин. При горячем прессовании в вакууме удается полностью предотвратить науглероживание (при использовании графитовой формы) внутренних слоев пресс-формы. Науглероживание происходит только в тонком поверхностном слое.

Проведение процесса в вакууме позволяет предотвратить насыщение некоторых материалов газами, а также

торможение спекания вследствие накопления газов в порах, так как в вакууме происходит непрерывный отсос выделяющихся газов.

При индукционном и прямом нагреве температура на поверхности пресс-формы ниже, чем внутри нее, причем перепад температур по сечению пресс-формы зависит от теплоизоляции, уменьшающей потери тепла лучеиспусканием, размеров и формы сечения, а также от самой температуры спекания.

Таким образом, метод уплотнения горячим прессованием охватывает много качественно различных материалов и весьма широкий интервал температур (от 500 до 2000°C) и давлений (от 100 до десятков тысяч кгс/см^2) [Л. 5-50—5-54]. Материалам, содержащим жидкую фазу при температурах прессования (глины, каолины и т. п.), обычно свойственна некоторая оптимальная температура, которой соответствует максимальная плотность: ниже и выше этой температуры наблюдается снижение плотности [Л. 5-78, 5-79].

При повышении температуры интенсивность уплотнения возрастает, и давление, необходимое для получения полуфабриката максимальной плотности, снижается. Для каждого материала существуют оптимальные с точки зрения достижения максимального уплотнения параметры горячего прессования — давление, температура и длительность выдержки, определяемые экспериментально. Считают, что при прессовании в условиях относительно низких температур ее абсолютная величина не является решающим фактором, тогда как значения давления и времени его приложения возрастают.

В [Л. 5-68] исследована возможность прессования в графитовой форме, нагреваемой током высокой частоты до 2000°C при давлении до 140 кгс/см^2 , образцов из окислов бериллия, магния, кальция, алюминия, циркония.

При спекании окиси алюминия с содержанием основного вещества 99,8% кажущаяся плотность образцов при температуре 1700°C достигала 3,79 г/см^3 . При температуре до 1900°C наблюдалось дальнейшее повышение кажущейся плотности образцов до 3,86 г/см^3 .

Образцы, максимальная кажущаяся плотность которых 3,94 г/см^3 , были отпрессованы при давлении 420 кгс/см^2 из глинозема с удельной поверхностью 34500 $\text{см}^2/\text{г}$, полученного из аммиачных квасцов.

Спрессованный при таких высоких температурах материал был непрочен и хрупок, состоял из крупных кристаллов, был загрязнен графитом. Образцы, спрессованные при 1600°C, имели белый цвет и не были рекристаллизованными, спрессованные при 1700°C — были серыми и рекристаллизованными.

С помощью вакуумной высокочастотной установки при температурах 1500—1800°C, давлении 500 кгс/см^2 и выдержках 10—60 мин в графитовых формах с молибденовыми прокладками (которые рекомендуют применять во избежание науглероживания) исследовано горячее прессование технического глинозема марки Г₀, гидрата окиси алюминия (чда), Al_2O_3 (чда), алюмо-аммонийных квасцов (чда) и монокристаллов корунда (Al_2O_3 более 99,9%) [Л. 5-68]. Относительная плотность 0,99 (кажущаяся плотность 3,96 г/см^3) образцов диаметром 15 мм и высотой 5 мм была достигнута для всех исходных материалов при 1600°C с выдержкой в течение 30 мин, для монокристаллов — при 1700°C (образцы при 1600°C и выше науглерожены). При 1500°C и выдержке в течение 60 мин относительная плотность всех образцов не превышала 0,97.

Полученные при температуре 1600°C образцы характеризовались мелкокристаллическим строением и кажущейся плотностью 3,97 г/см^3 ; размер их зерен при этой температуре не превышал 1 $\mu\text{м}$, при 1700°C — 2—3 $\mu\text{м}$, при 1800°C среди мелких кристаллов размером 1—3 $\mu\text{м}$ наблюдались отдельные зерна, достигающие 250—300 $\mu\text{м}$.

Горячее прессование окиси алюминия (средний размер частиц 10 $\mu\text{м}$) производили в графитовой пресс-форме, нагреваемой индукционным способом в среде азота под давлением 200 кгс/см^2 . Выше 1360°C начинался процесс рекристаллизации, сопровождающийся некоторой ориентацией поверхностных зерен в направлении, перпендикулярном действию давления, причем с повышением температуры ориентация в микроструктуре выражалась более четко. Использование метода горячего прессования позволяет получать плотные образцы из глинозема разной чистоты при предварительной термической обработке при температурах 1600—1700°C, давлении 500 кгс/см^2 и выдержке 30 мин [Л. 5-70].

Окись магния, имеющая кристаллическую решетку с высокой симметрией и совершенной спайностью по

трем направлениям, характеризуется наиболее низкой относительной температурой спекания (по сравнению с окислами алюминия и бериллия). В характере спекания активной окиси магния до высокой плотности наблюдается некоторая аномалия, заключающаяся в том, что этот материал легко спекается до относительной плотности 0,8—0,9, а дальнейшее уплотнение приостанавливается, несмотря на повышение температуры обжига и интенсивную собирательную рекристаллизацию.

Образовавшаяся при высокотемпературном спекании окиси магния закрытая пористость сохраняется, поры локализуются преимущественно внутри кристаллов периклаза и по границам зерен. Быстро растущие кристаллы периклаза захватывают пограничные поры, не исчезающие при обычных условиях спекания. В случае высокотемпературного спекания с одновременным приложением внешнего давления (горячее прессование) можно получить практически беспористые изделия из окиси магния с плотностью, близкой к теоретической.

При прессовании окиси магния, содержащей 99,2% MgO , образцы с кажущейся плотностью $3,4 \text{ г/см}^3$ были получены при температуре прессования 1500°C , причем благоприятное влияние на плотность спрессованных образцов оказывает температура предварительного обжига исходного материала. Так, при прессовании окиси магния, предварительно прокаленной при 1600°C , образцы с кажущейся плотностью $3,20 \text{ г/см}^3$ были получены только при 1800°C . Скорость уплотнения при спекании под давлением 70 кгс/см^2 возрастает по сравнению со скоростью спекания при отсутствии давления в $100\text{—}180$ раз.

Относительная плотность 0,99 достигалась в результате горячего прессования MgO чистотой 99,8% при 900°C и давлении 1400 кгс/см^2 уже за 8 мин. При повышении температуры до 1000 и 1150°C это время снижалось до 5 и 1 мин соответственно. Образцы с плотностью 0,95—0,98 были получены при давлении 1400 кгс/см^2 и выдержке 15—20 мин уже при $750\text{—}800^\circ\text{C}$. Структура керамики была однородной, очень плотной, а размер зерен — $0,46 \text{ мкм}$. Предел прочности этой керамики при сжатии равен $1050\text{—}1260 \text{ кгс/см}^2$.

По другим данным плотные тонкозернистые образцы окиси магния указанной чистоты были получены методом горячего прессования в графитовой форме при тем-

пературе около 1350°C . Образцы имели почти теоретическую плотность при среднем размере зерен от 1 до 3 мкм .

Образцы из спектрально чистой окиси магния отличались высокой просвечиваемостью в видимой части спектра, их плотность составляла $3,581 \text{ г/см}^3$. После горячего прессования образцы приобретали серую окраску, но после двухстадийной термообработки на воздухе структура их не изменялась. Химический анализ образцов показал, что в процессе горячего прессования в них внедряется 0,03—0,07 мас. % углерода, а в процессе вышеописанной термообработки углерод почти полностью удаляется и образцы становятся молочно-белыми. Средний диаметр зерен в образцах составлял $4\text{—}5 \text{ мкм}$.

Применение пресс-форм из высокоплотного глинозема вместо графита позволяет избежать загрязнения образцов [Л. 5-56]. Горячим прессованием получены образцы из окиси магния следующих максимальных размеров: диаметр 178 и длина 12,7 мм.

Механизм уплотнения порошка MgO при горячем прессовании окончательно не установлен, но предполагается, что на начальных стадиях спекания имеет место скольжение по границам зерен, а затем диффузионный крип на контакте зерен. Сопоставление данных по вычисленным значениям коэффициента диффузии с энергией активации позволило сделать вывод, что для температур $1150\text{—}1425^\circ\text{C}$ и давлений $280\text{—}700 \text{ кгс/см}^2$ уплотнение является диффузионно контролируемым процессом. На уплотнение MgO горячим прессованием решающее значение оказывает поверхностная активность частиц порошка.

Образцы диаметром 15 и высотой 5 мм [Л. 5-70] прессовали в среде инертного газа при 1500 , 1600 , 1700 и 1800°C с выдержкой в течение 10, 20, 30 и 60 мин в графитовой форме с молибденовыми прокладками при давлении 500 кгс/см^2 . Относительная плотность, равная 0,99 (кажущаяся плотность $3,96 \text{ г/см}^3$), была достигнута для всех исходных материалов при 1600°C . При 1500°C и выдержке 60 мин относительная плотность образцов из различных порошков не превышала 0,97. При горячем прессовании в графитовых формах выше 1600°C образцы науглероживались, а при более низких температурах они сохраняли белый цвет. Полу-

ценные образцы характеризовались мелкокристаллическим строением. При 1600°C и объемной массе 3,97 г/см³ размер зерен не превышал 1 мкм, при 1700°C — 2—3 мкм, при 1800°C — среди мелких кристаллов размерами 1—3 мкм наблюдались отдельные зерна, достигающие 250—300 мкм [Л. 5-70].

Сравнительное исследование процессов спекания брикетов из окиси бериллия состава 97,37% BeO, 1,16% Al₂O₃, 0,71% SiO₂, полученных шликерным литьем, и спекания порошка BeO горячим прессованием в графитовых пресс-формах при 1600, 1700 и 1800°C под давлением 170 кгс/см² показало, что наряду с высокой плотностью горячепрессованные изделия из BeO обладают более высокими механическими свойствами и более высокой стойкостью к термоударам. Кроме того, они отличаются мелкозернистой структурой.

Изготовление изделий из окиси бериллия с плотностью 2,75 г/см³ производится методом горячего прессования в графитовых пресс-формах при температуре около 1800°C под давлением 18—20 кгс/см². Более плотные изделия (2,9 г/см³) изготавливают горячим прессованием в вакууме (10 мм рт. ст.) при температуре 1850—1900°C под давлением 15—20 кгс/см² [Л. 5-68].

При спекании порошка двуокиси циркония с примесью сульфата циркония горячим прессованием была достигнута максимальная плотность 5,7 г/см³ при 2000°C. При этом на образцах образовывалась пленка карбида циркония.

В [Л. 5-68—5-79] имеются данные о горячем прессовании изделий из окиси бериллия, двуокиси тория, окислов редкоземельных элементов — самария, диспрозия, гадолиния и европия, шпиннели MgO·Al₂O₃, титанатов бария и свинца, ниобата кадмия, цирконата свинца и их смесей, карборунда, смеси карбида бора и окислов алюминия и циркония и огнеупорных материалов: шамота, хромомagneзита, магнезита и высокоглиноземистых.

Таким образом, многочисленные данные свидетельствуют о том, что горячим прессованием чистых окислов алюминия, магния и циркония возможно получение образцов с относительной плотностью, близкой к 1,0.

Результаты исследования процесса горячего прессования служат доказательством того, что спекание при

горячем прессовании происходит в основном в результате пластического течения, а не диффузии, как при спекании без давления.

Для описания процесса уплотнения металлокерамических порошков при горячем прессовании предложено около десятка уравнений. В соответствии с теорией процесса горячего прессования [Л. 5-87] для внешнего давления P , которое выше давления, созданного поверхностным натяжением в поре и выше критического скалывающего напряжения материала, уравнение спекания имеет вид [Л. 5-87]:

$$\ln \frac{dQ_\tau}{d\tau} = - \frac{3P}{4\eta} Q_\tau,$$

что приводит к выражению скорости уплотнения

$$\ln \frac{Q_\tau}{Q_0} = - \frac{3P}{4\eta} \tau,$$

где Q_τ — пористость для времени τ ; Q_0 — пористость в начале уплотнения при $\tau=0$; P — внешнее давление; η — вязкость материала.

Для лучшего согласования этой теории с экспериментальными данными внесены изменения, одна часть которых относится к первой стадии уплотнения, характеризующейся тем, что во многих случаях скорость уплотнения превышает скорость, вычисленную по уравнению, другая — связана с тем, что в первоначальной теории границы зерен не принимались в расчет [Л. 5-82].

Так, в [Л. 5-67] показано, что при горячем прессовании может происходить нормальный рост зерен, особенно при длительном времени и высоких температурах. В [Л. 5-54] проведена проверка (главным образом на окислах алюминия, бериллия и кремния) первоначальной теории, представленной уравнением скорости уплотнения Мюррея и др. Результаты согласуются либо с простым уравнением [Л. 5-69], либо с тем же уравнением, но с поправкой, учитывающей остаточную пористость как следствие пластического поведения материала.

В [Л. 5-87] предложено уравнение для скорости уплотнения при горячем прессовании

$$\left(\frac{d\rho}{d\tau}\right)_{\tau} = \left(\frac{d\rho}{d\tau}\right)_{\epsilon} + \frac{3}{4} \frac{P}{\eta} (1 - \rho),$$

где ρ — относительная плотность; τ — время; P — внешнее давление; η — коэффициент вязкости; индексы «г» и «с» означают горячее прессование и спекание соответственно.

Это уравнение не дает удовлетворительного согласования с экспериментальными данными, но оно было использовано без учета первого члена справа для определения коэффициента вязкости окиси алюминия при температурах спекания [Л. 5-85]. Повышение плотности при спекании, называемое приведенным изменением пористости, равно:

$$F(\tau) = P\tau/4\eta.$$

где P — приложенное давление; τ — время; η — вязкость.

Вычисленные по формуле значения $F(\tau)$ по данным [Л. 5-6] при горячем прессовании порошка стекла под давлением 40 и 56 кгс/см² линейно зависят от времени спекания, что является следствием ньютоновского течения материала. Установлена следующая зависимость изменения пористости от давления и времени спекания при горячем прессовании порошков кристаллических тел, происходящем в условиях неустановившегося течения, когда коэффициент вязкости зависит от времени спекания:

$$F(\tau) = \frac{P}{4\eta_0 b} \ln(1 + b\tau),$$

где η_0 — вязкость при $\tau=0$, соответствующая размеру зерен l_0 ; b определяется из данных металлографического определения среднего размера зерен в зависимости от времени спекания.

Относительно предложенных уравнений можно отметить, что в литературе последних лет не опубликовано исследований, подтверждающих или опровергающих возможность их использования для описания поведения керамических материалов в процессе горячего прессования.

Крупногабаритные изделия со сравнительно тонкими стенками толщиной до 20—40 мм целесообразно оформлять литьем водных шликеров в гипсовые формы. Этот способ также пригоден для оформления различных изделий сложной формы практически из всех материалов разных классов, хотя в ряде случаев и требует создания специальной технологии [Л. 5-15]. Наиболее просто и легко осуществляется литье масс, в состав которых входят минеральные пластичные вещества; значительно сложнее литье заготовок из шликеров, не содержащих глинистых компонентов. Литье изделий из безглинистых масс используют только для литья радиокерамических изделий. Литье заготовок из масс, содержащих пластичные глины, применяют в тех случаях, когда заготовки не могут быть оформлены более производительными способами. Благодаря исключению использования специального сложного оборудования, простоте изготовления и дешевизне инструмента этот способ может быть применен как для изготовления отдельных деталей и небольших серий, так и для оформления заготовок крупных серий.

Используемые в производстве керамических изделий шликеры должны обладать минимальной вязкостью при максимальном содержании в них твердого компонента. С увеличением же содержания твердой фазы возрастает вязкость суспензий. Структурно-механические свойства последних можно регулировать изменением рН дисперсионной среды, введением поверхностно-активных веществ, механическим перемешиванием и др. Физико-химическая сущность способов изменения вязкости суспензий при стабильном количестве в них твердой фазы основана на активировании поверхностного взаимодействия твердой фазы с дисперсионной средой. Водные суспензии, в которых такое взаимодействие практически очень мало (твердая фаза которых обладает лаофобными свойствами), при большом различии плотностей твердой и жидкой фаз, весьма неустойчивы. Естественно, что создание шликеров с необходимыми литейными свойствами без применения стабилизаторов будет безуспешным.

При достаточно активном поверхностном взаимодействии твердые частицы в шликерах образуют простран-

ственную структуру, становятся студнеобразными, т. е. в них наблюдается тиксотропное упрочнение, которое может быть разрушено механическим воздействием (перемешиванием). Поэтому исследование взаимодействия твердой фазы с дисперсионной средой в различных условиях при параллельном исследовании их структурно-механических свойств (особенно вязкости) — необходимая предпосылка к технологической разработке способа шликерного литья [Л. 5-88].

Способ литья в гипсовые формы позволяет получить полуфабрикат с наиболее плотной и однородной упаковки частиц по сравнению с другими способами оформления изделий. Однако точность размеров заготовок при литье в гипсовые формы значительно меньше, чем при других способах их оформления. К недостаткам способа литья в гипсовые формы, ограничивающим его применение, относятся также неравномерная плотность отливок по сечению, низкая производительность процесса, малая оборачиваемость гипсовых форм, необходимость больших рабочих площадей для отливки и сушки форм и заготовок.

5.7. ГОРЯЧЕЕ ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Горячее литье под давлением производится из шликера. Шликер — это суспензия керамического материала в термопластичной связке (парафин, воск и т. д.). Шликер, разогретый до температуры 60–80°C, под давлением подается в металлическую форму, приобретает очертание формы и, затвердевая при охлаждении, сохраняет эту форму. Отливки (заготовки), получаемые таким способом, характеризуются высокой механической прочностью и сохраняют точность геометрических размеров.

Детали небольшого размера (объемом до 1 дм³) сложной объемной конфигурации с выступами, углублениями и отверстиями в различных плоскостях оформляют способом горячего литья под давлением. Однако в производстве часто оказывается более выгодным способ механической обработки протянутых заготовок на специальных станках. Способ горячего литья применяют для оформления заготовок деталей из дорогих материалов, так как при горячем литье практически отсутствуют

отходы. Горячее литье под давлением целесообразно также при производстве деталей с повышенной точностью размеров, если эти детали из-за их конфигурации невозможно оформить прессованием [Л. 5-17].

Получение формовочных полуфабрикатов с твердыми пластификаторами на основе парафиновых углеводородов основано на их термопластичности. При повышенной температуре твердые пластификаторы превращаются в подвижную маловязкую жидкость, способную смазывать поверхность минеральных частиц массы и образовывать на них сорбированные оболочки.

Свойства парафиновых суспензий зависят от температуры. При температуре, превышающей точку плавления пластификатора, шликер обладает малой вязкостью и высокой текучестью, позволяющей оформлять заготовки горячим литьем. При температуре более низкой, чем температура плавления парафина, пластификатор обладает высокой пластичной деформируемостью, вследствие чего возможно пластичное формование полуфабриката, например, протяжкой, прокаткой и т. д. Хладотекучесть и пластичность парафиновых пластификаторов при комнатной температуре обуславливают возможность прессования заготовок из порошков при высоком давлении.

Полуфабрикаты, изготовленные с твердыми органическими пластификаторами, характеризуются стабильными технологическими свойствами, выгодно отличаются от полуфабрикатов с гидроорганическими и жидкими органическими пластификаторами, свойства которых могут меняться в процессе производства вследствие летучести растворителя. К важным свойствам твердых пластификаторов относится способность придавать заготовкам большую механическую прочность сразу же после оформления без дополнительной термической обработки.

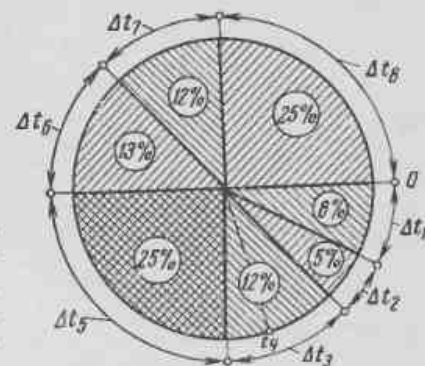


Рис. 5-10. Циклограмма процесса горячего литья.

Машины и станки для горячего литья керамики — периодического действия. Процесс горячего литья и все связанные с ним операции (подвод формы к питающей трубе, выдержка формы под давлением и т. д.) при работе литейной машины неоднократно повторяются. Время, в течение которого осуществляется полный процесс литья, начиная от подвода формы к питающей трубе и до снятия готовых заготовок, называется литейным циклом.

Временные составляющие полного цикла горячего литья (рис. 5-10) следующие [Л. 5-90]:

Δt_1 — время подвода формы к питающей трубе, определяемое скоростью движения формы с исходной позиции в позицию, при которой происходит заливка формы шликером;

Δt_2 — время заполнения формы шликером, зависящее от скорости движения шликера по питающей трубе и непосредственно в металлической форме;

Δt_3 — время выдержки формы под давлением;

Δt_4 — время отделения отлитой заготовки от избытка шликера — литника. В зависимости от конструкции литейной формы удаление литника может быть произведено или в жидкой фазе, или в промежуточном состоянии между твердой и жидкой фазами, или в твердой фазе;

Δt_5 — время охлаждения и отвердевания отлитой заготовки, которое определяется скоростью охлаждения заготовки до момента, когда заготовку можно извлечь из литейной формы без опасности ее механического повреждения;

Δt_6 — время отхода формы от питающей трубы, превышающее отрезок времени Δt_1 , так как время отхода формы оказывает влияние на продолжительность застывания шликера в форме — формообразование заготовки; $\Delta t_3 + \Delta t_5 + \Delta t_6$ — полное время охлаждения;

Δt_7 — время распрессования, определяемое скоростью, с которой подвижные элементы формы извлекают из нее заготовку;

Δt_8 — время снятия заготовки, определяемое способом снятия заготовки с формы и передачи ее в приемное устройство.

Основные параметры, характеризующие технологические свойства литейных шликеров: вязкость, скорость затвердевания, литейная способность, усадка при охла-

ждении, плотность упаковки минеральных частиц, устойчивость (перасслаиваемость в горячем состоянии).

Основные параметры, характеризующие режимы литья и охлаждения: давление, температура шликера и формы, время заполнения и выдержки под давлением шликера в форме, момент среза и извлечения литниковой прибыли (литника) из литникового отверстия и время охлаждения шликера в форме.

Для создания оптимальных режимов литья к оборудованию предъявляют следующие требования: а) обеспечение качественного вакуумирования шликера в процессе литья; б) непрерывное перемешивание шликера в процессе литья во избежание расслоения; в) заполнение формы шликером под определенным давлением, величина которого устанавливается в процессе отработки режима литья; г) доза (порция) шликера, выдаваемая литейной машиной за один цикл, она в 1,5—2 раза должна превышать объем формы; д) нагревание шликера до заданной температуры (не выше 80 °С во избежание интенсивного испарения); е) обеспечение возможности быстрого перехода (переналадка оборудования) с одного режима литья на другой.

Литейная форма представляет собой конструкцию (металлическую, пластмассовую и т. д.), внутренняя полость которой служит негативным изображением отливаемого изделия и которая дает возможность получить отливки с четко законченной конфигурацией по заданным размерам. По принципу действия формы делят на две группы: литниковые и безлитниковые. К литниковым относят формы, в которых получают отливки с литниковым приливом. В дальнейшем эти приливы (литники) удаляют механическим способом: шлифованием, токарной обработкой или срезом на специальных приспособлениях. Преимущество этих форм состоит в простоте конструкции (мало подвижных частей), высокой эксплуатационной стойкости и надежности в работе. Однако к крупным их недостаткам при массовом изготовлении изделий относится необходимость дополнительной механической обработки, а следовательно, и усложнение технологического цикла изготовления.

Принцип действия безлитниковых форм заключается в том, что литниковое отверстие после заполнения форм шликером и его отвердевания перекрывается тем или иным подвижным элементом формы (например, стерж-

нем, оформляющим отверстие в детали), который отделяет отливки от литникового отверстия, выталкивая избыток шликера в питающую трубу. Конструкция такой формы наиболее перспективна и обладает значительным преимуществом перед литниковой формой, так как отливки имеют четко законченную конфигурацию и не требуют дополнительной механической обработки. Недостатки литья под давлением, ограничивающие в отдельных случаях область его применения: возможность образования в отливках мелких воздушных включений (раковин), это вызывается трудностью удаления воздуха из полости формы в весьма короткое время заполнения, усадочные раковины, связанные с затвердеванием шликера, трудность автоматизации процесса и т. п.

До настоящего времени связку из полуфабриката удаляют частично или нацело путем предварительной тепловой обработки полуфабриката, помещенного в минеральную засыпку [Л. 5-91—5-93]. В процессе нагревания связка в полуфабрикate расплавляется и отсасывается из него окружающей засыпкой (магнезия, глинозем и др.). Связка полностью удаляется при нагревании до 400°C, дальнейший подъем температуры (до 850—950°C) необходим для упрочнения полуфабриката. При частичном удалении связки полуфабрикат в засыпке нагревают до 150—200°C и выдерживают при этой температуре некоторое время в зависимости от толщины стенки полуфабриката; в результате такого удаления связки оставшееся ее количество в полуфабрикate составляет 2—3%. Эта небольшая доля связки позволяет сохранить прочность полуфабриката, необходимую для проведения дальнейших технологических операций.

Удаление связки из полуфабриката при нагревании связано с двумя факторами, оказывающими противоположное влияние на прочность полуфабриката: а) расплавление связки в полуфабрикate понижает его прочность; б) непосредственное удаление связки из полуфабриката вызывает упрочнение последнего.

Основная связка шликеров для горячего литья — технический парафин. К техническим парафинам относятся углеводороды, состав которых отвечает формуле C_nH_{2n+2} , где n меняется от 19 до 35. Сырьем для производства парафина служит парафинистый дистиллят — раствор, в котором масло — растворитель, парафин — растворенное вещество. К основным стадиям производ-

ства парафина относятся фильтрпрессование и потение; обе стадии протекают только при наличии кристаллов парафина. Парафиновый дистиллят после кристаллизации поступает на фильтр-прессы. Продукт фильтрпрессования — полуфабрикат — гач, представляющий собой смесь масла и парафина. С увеличением содержания парафина в гаче возрастает температура его плавления.

Гач по внешнему виду характеризуется ясно выраженным кристаллическим строением. Гач содержит примерно 20—30% масла, в котором растворен парафин. При хранении гача в открытом сосуде при температуре на 10—20°C ниже температуры его плавления на его поверхности выделяются капельки масла. Этот процесс называется потением. Процесс потения сопровождается перекристаллизацией парафинов и отделением жидкой фазы от твердой. В производственных условиях конечная температура камеры потения поддерживается на несколько градусов ниже температуры плавления используемого парафина. Последняя изменяется в пределах от 45 до 60°C и зависит как от состава парафина, так и от содержания жиров в нем.

Товарный парафин делят на две группы: а) спичечный парафин, температура плавления которого составляет 45—50°C; содержание масла достигает 5%; б) свечный парафин, температура плавления 53—54°C; содержание масла не превышает 1%.

Явление, аналогичное потению, наблюдается также и при нагревании полуфабриката. При потении полуфабриката, установленного на пористую подставку, выделяющиеся жиры с частично растворенным в них парафином стекают с полуфабриката и впитываются в подставку. Благодаря частичному удалению связки из полуфабриката вязкость и предельное напряжение сдвига последнего возрастают.

В температурном интервале выпотевания основную роль играет впитывание масел подставкой, которое определяется двумя факторами: максимальной впитывающей способностью подставки (водопоглощение должно составлять 12—16%) и температурой, которая не должна быть слишком высокой, так как удаление масел, аналогичное удалению влаги, зависит от градиента температуры и градиента концентрации. Оптимальная температура удаления масел из полуфабриката близка к температуре плавления парафина. С повышением тем-

пературы и времени выдержки возрастает количество связки, удаляемой из полуфабриката, в нем происходят глубокие структурные изменения, сопровождающиеся резким возрастанием его вязкости.

Удаление связки (сушка) в засыпке имеет недостатки: малая производительность, так как засыпка занимает примерно 50% объема сосуда, большая продолжительность обжига, антисанитарные условия труда. Засыпка является термозоляционным материалом и препятствует свободному движению газов, выделяемых полуфабрикатом во время обработки. Вследствие этого истинная температура полуфабриката по периферии различна и зависит от расположения и расстояния от стенок. Неравномерность нагрева полуфабриката приводит к тому, что процесс удаления связки протекает в отдельных участках не одновременно. У разогретой стенки с тонким слоем засыпки находится уже высушенный материал, рядом с ним — слой расплавленной массы — пластичный слой, а далее, ближе к центру, вследствие малой теплопроводности термозоляционной засыпки температура значительно ниже и отдельные участки полуфабриката проходят еще стадию предварительного нагрева. Таким образом, полуфабрикат может иметь одновременно три различных участка: высушенный, пластичный и сырой.

Процесс удаления пластификатора характеризуется изменением температуры во времени; температура нагревания обуславливает скорость удаления пластификатора, а продолжительность выдержки — полноту его удаления при данной температуре. Наибольшей адсорбционной способностью обладают засыпки с наибольшей смачиваемостью парафином и наибольшей удельной поверхностью.

5-8. ВИБРАЦИОННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

Изготовление изделий больших размеров и сложной формы с достаточно равномерным распределением плотности возможно методами гидростатического прессования, вакуумного формования и шликерного литья. Однако эти методы трудоемки и технологии их сложны. Поэтому внимание многих исследователей обращено к поиску и разработке новых методов формования брикетов из порошков. Определенный интерес представляют методы формования изделий с применением вибрационных воздействий. Известно, что при сообщении дисперсной системе переменных импульсов эффективные коэффициенты трения при определенных режимах вибрационного

воздействия стремятся к нулю [Л. 5-94]. Таким образом, при вибрации резко уменьшается неравномерность распределения плотности в брикете. Конкретные картины распределения плотности зависят от параметров процесса.

Все многообразие схем уплотнения порошковых материалов под воздействием вибрации можно свести к трем группам:

1) уплотнение порошка, находящегося в вибрируемом контейнере, под действием собственного веса или незначительного статического давления;

2) уплотнение порошка в неподвижном или плавающем контейнере под воздействием вибрационных импульсов, сообщаемых ему нижним вибрирующим пуансоном;

3) уплотнение порошка в плавающем или неподвижном контейнере под воздействием вибрации, сообщаемой ему верхним вибрирующим пуансоном.

Схемы уплотнения могут отличаться направленностью сообщаемых колебаний (вертикальные, горизонтальные, тангенциальные), возможны также различные комбинации этих схем. Отдельно следует рассматривать процессы вибрационного прессования, когда пуансоны, кроме вибрационных импульсов, передают порошку и значительные давления. Свободным виброуплотнением получают заготовки из глинозема, железа и меди.

На протяжении последних лет в Институте физической химии АН СССР проводятся работы по исследованию формования изделий из порошковых материалов методом вибрационного уплотнения. Процессы формования изделий из различных порошков изучались на основе принципов физико-химической механики, позволяющих управлять структурообразованием плотных и пористых изделий из самых различных порошковых материалов с добавками минимальных количеств связующих веществ [Л. 5-95, 5-96].

Установлено, что при вибрационном уплотнении изделий из порошковых материалов необходимое статическое усилие, прилагаемое к порошку, уменьшается в сотни раз, что способствует снижению внутренних напряжений и приводит к равномерному распределению плотности по объему изделий.

Особенно эффективно вибрационное уплотнение твердых и хрупких порошков [Л. 5-97—5-102].

Простейший стенд для прессования изделий небольших размеров (рис. 5-11) укреплен на двух стойках, по которым перемещаются подвижные опоры для крепления пружин. Между подвижными опорами помещается пресс-форма. На нижней подвижной опоре жестко крепится вибратор. Вибрация на порошок передается через нижний пуансон. Величина давления может меняться в зависимости от количества пружин и степени их сжатия [Л. 5-103].

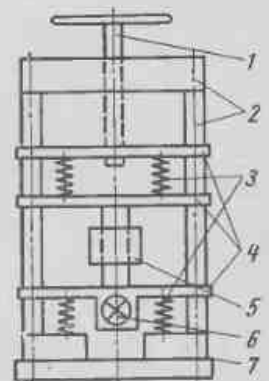


Рис. 5-11. Вибрационный стенд для прессования изделий небольших размеров.

1 — винт; 2 — статика; 3 — пуансон; 4 — подвижная опора; 5 — пресс-форма; 6 — вибратор; 7 — основание.

Плотность заготовок, полученных свободным виброуплотнением, часто бывает невысока. Причины этого явления обусловлены структурными особенностями порошка: высокой дисперсностью, наличием пластичного и непластичного компонентов, разницей в их плотностях и др. Вибрационное уплотнение непластичных материалов,

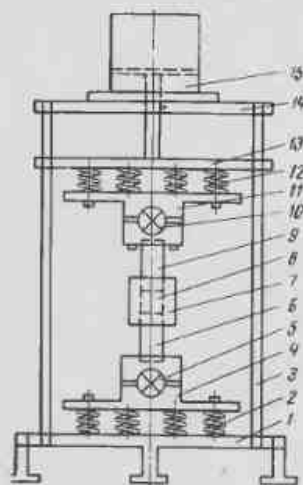


Рис. 5-12. Вибрационный стенд для крупногабаритных изделий.

1 — опорная рама; 2 — нижний ряд пружин; 3 — вертикальная стойка; 4 — нижняя подвеска; 5 — нижний вибратор; 6 — нижний пуансон; 7 — матрица; 8 — уплотняемый порошок; 9 — верхний вибратор; 10 — верхняя подвеска; 11 — верхний ряд пружин; 12 — верхний подвижный диск; 13 — верхняя плита; 14 — пневмоцилиндр.

способствует более плотной укладке частиц, т. е. достижению более высокой плотности заготовки. Оптимальные значения этих давлений различны для разных материалов, однако почти всегда возрастание плотности в зависимости от давления характеризуется определенным максимумом. При давлениях, превышающих величину этого максимума, укладка частиц ухудшается и возможно даже разрушение брикета. Виброуплотнение под давлением выполняется по следующей схеме: навеску порошка засыпают в контейнер, закрепленный на столе вибростенда, который предварительно настраивают на определенный виброрежим. Далее включают вибратор, пуансон с тарированным грузом опускают в контейнер только после свободного виброуплотнения в течение нескольких секунд.

Так как при виброуплотнении создают давления, которые значительно меньше, чем при статическом прессовании, то возможно, что этот процесс следует осуществлять не в дорогостоящих, сложных и тяжелых металлических пресс-формах, а в легких, недорогих,

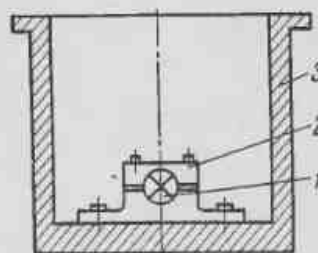


Рис. 5-13. Схема расположения вибратора в пуансоне.

обеспечивающее эффективную структурную деформацию, относится к наиболее перспективным методам формования, так как сущность других методов, являющихся более трудоемкими и сложными (как, например, высокие давления при статическом прессовании, сложность технологии при мундштучном прессовании и др.), сводится также к осуществлению структурной деформации порошкового тела.

Приложение к вибрируемой массе порошка незначительных статических давлений

достаточно просто изготавливаемых пластмассовых. Следует, однако, заметить, что динамические усилия, возникающие в полуфабрикате в процессе виброуплотнения, значительно превышают величины статического давления. Так как глубина воздействия вибратора ограничена, для прессования изделий крупных размеров применяют двустороннее вибрирование (вибрирующие пуансоны).

Конструкция вибрационного стенда показана на рис. 5-12.

Использование пневматического цилиндра позволяет поддерживать постоянное давление, передаваемое на прессуемый порошок. Последнее оказывает положительное воздействие на весь механизм укладки частиц порошка при вибрации, так как процесс вибрационного уплотнения весьма непродолжителен и уже в первые секунды высота изделия быстро уменьшается.

Для увеличения полезной мощности вибратора разработан облегченный пресс-вибрумент, состоящий из матрицы и пустотелого пуансона (рис. 5-13). Такая конструкция позволяет при помощи приспособления для крепления вибратора 2 поместить источник вибрации 1 внутри пуансона 3, что значительно повышает эффект вибрационных воздействий, передаваемых на уплотняемый порошок, так как приближает источник вибрационного воздействия к уплотняемому порошку.

Для вибрационного уплотнения изделий, различных по высоте, разработана конструкция стенда, на котором осуществляется вибрация пуансона и матрицы (вибрирующий контейнер), что позволяет повысить плотность полуфабриката (рис. 5-14). В начальный период прессования вибрация от матрицы передается на неуплотненный порошок и происходит лучшее пропрессовывание слоя порошка, чем при передаче вибрации только через пуансоны. В последующие периоды прессования, когда трение порошка о стенки матрицы возрастает, вибрация матрицы снижает силу трения, перемещаясь вдоль оси в вертикальном направлении.

Так как при вибрационном уплотнении по схеме вибрирующего контейнера, когда вибрируемый порошок уплотняется без внешнего давления, плотность порошка увеличивается только за счет структурной деформации порошкового тела, происходит более правильная укладка частиц относительно друг друга. Достигаемая при этом

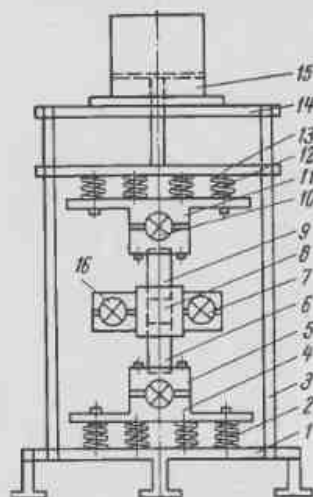


Рис. 5-14. Вибрационный стенд для уплотнения различных по высоте изделий.

1 — опорная рама; 2 — нижний ряд пружин; 3 — вертикальная стойка; 4 — нижняя подвеска; 5 — нижний вибратор; 6 — нижний пуансон; 7 — матрица; 8 — уплотняемый порошок; 9 — верхний вибратор; 10 — верхняя подвеска; 11 — верхний ряд пружин; 12 — верхний подвижный диск; 13 — верхняя плита; 14 — пневмоцилиндр; 15 — вибраторы на матрице.

плотность полностью определяется формой частиц и распределением их по размерам. Подбором формы частиц и зернистости можно практически получить системы с относительной плотностью до 0,95. Таким образом, вибрационным уплотнением с последующим спеканием можно получать изделия практически с любой плотностью.

При этом следует отметить, что поры в брикете не имеют какой-либо преимущественной ориентации, они равномерно распределены по брикету и все оказываются проходными. Эти качества особенно важны при изготовлении пористых изделий для фильтров и изделий другого назначения.

Отличительная черта вибрационного уплотнения порошков по схеме вибрирующего контейнера — возможность достижения высокой плотности практически без приложения внешнего давления и отсутствия неравномерности в распределении плотности по всему объему брикета. Этим методом можно изготавливать изделия практически с любым отношением высоты к диаметру при строго равномерном распределении плотности по высоте.

Порошковая масса при вибрировании по оптимальным режимам с точки зрения деформируемости приобретает свойства вязкой жидкости и, подчиняясь закону Паскаля, заполняет не только формы различной сложности, но и сообщающиеся сосуды.

Механизм вибрационного уплотнения по схеме вибрирующих пуансонов несколько отличается от схемы вибрирующего контейнера, так как при уплотнении пластичных порошков могут развиваться

варительным прессованием заготовок, табл. 5-5). В табл. 5-5 приняты следующие обозначения: В — вибрирование, ГП — гидростатическое прессование.

Изделия, изготовленные по обоим методам, характеризуются одинаковыми свойствами. Вместе с тем следует отметить, что вибрационный метод имеет некоторые преимущества перед гидростатическим. При вибрировании не вводит связующую добавку, уплотнение достигается быстрее, требуется меньше оборудования, формование осуществляют в одну операцию. Различия в материале и его зерновом составе требуют разных условий вибрирования, однако массы всех составов можно успешно уплотнять вибрированием, при этом важнейшее значение имеет зерновой состав.

По сравнению с другими методами формования вибрационный характеризуется большим числом регулируемых параметров самого процесса в большом диапазоне: это позволяет определять оптимальные условия для достижения максимального уплотнения различных масс. При этом методе не происходит упругого расширения сырья после окончания формования, однако при неправильных условиях вибрирования (чрезмерно большой амплитуде, добавке поверхностно-активного вещества, чрезмерной влажности) наблюдается расслоение. Характерные особенности вибрированного полуфабриката — высокая прочность, отсутствие воздушной усадки, весьма однородная структура, отсутствие анизотропии свойств.

Весьма эффективным должно быть также вибрирование массы, засыпанной в форму, перед осуществлением статического прессования. В этом случае достигается равномерное распределение и предварительное уплотнение массы в объеме формы, в результате чего повышается плотность и улучшается однородность полуфабриката.

Существенно важной является возможность изготовления вибрированием крупногабаритных изоляторов высокой плотности, именно для этой цели способ формования вибрированием наиболее перспективен [1, 5-104]. Экспериментально показано, что вибрирование можно использовать для формования и полых изделий весьма сложной конфигурации, так как при вибрировании коэффициент трения массы стремится к минимальному значению, т. е. вибрируемая дисперсная система с точки зрения деформируемости приобретает свойства жидкости и поэтому способна равномерно заполнять любую форму. Продолжительность заполнения массой сложной формы прямо пропорциональна ее сложности и обратно пропорциональна величине амплитуды вибрирования.

При этом целесообразно для увеличения плотности укладки порошка создавать небольшое статическое давление (0,1—0,5 кгс/см²). Подбором формы и размера частиц можно получить пресс-формы с относительной плотностью до 0,95. Свободное вибрационное уплотнение эффективно осуществляется при низких частотах (50—100 гц), что особенно перспективно с точки зрения широкого использования в практике недорогих низкочастотных вибраторов.

Исследования показали возможность применения этого метода для изготовления изделий из различных материалов, армированных волокном. Такие изделия по сравнению с неармированными отличаются более высокой прочностью, стойкостью к термоударам, высокими теплоизоляционными свойствами и т. д. Брикеты, полученные при вибрировании волокон никрома диаметром 40—100 мкм и длиной 5—12 мм, а также волокон молибдена диаметром 50 мкм и

Таблица 5-5

Сопоставление относительной эффективности изготовления полуфабриката вибрированием и гидростатическим прессованием

Материал	Метод формования	Линейная усадка при спекании, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²
Глинозем	В	11,9	3,76	1860
	ГП	12,4	3,77	2050
Глинозем с добавкой 0,5% MgF ₂	В	11,7	3,74	1680
	ГП	11,9	3,74	1370
Смесь глинозема (70%) и окиси хрома (30%)	В	9,1	4,13	2180
	ГП	11,4	4,35	2600

ся мгновенные давления, превышающие сопротивление деформации частиц в местах их контакта, что, собственно, приводит к пластической деформации этих частиц. При вибрационном прессовании уменьшается эффективный коэффициент трения на контакте порошков — пуансон, что уменьшает неравномерность деформации брикета.

Проведены сопоставительные исследования эффективности двух методов формования — вибрационного и гидростатического (с пред-

длиной 5—12 мм и спеченные при температуре 1200 °С с выдержкой в течение 2 ч в газовой среде — водороде, имели относительную плотность 0,85—0,90. Метод вибрирования может найти применение в производстве изоляторов.

5-9. УДАРНОЕ ПРЕССОВАНИЕ

В СССР процесс ударного прессования металлических порошков исследуют в закрытых пресс-формах. Для этих целей применяют установки, прессующая плита (или снаряд) которых приводится

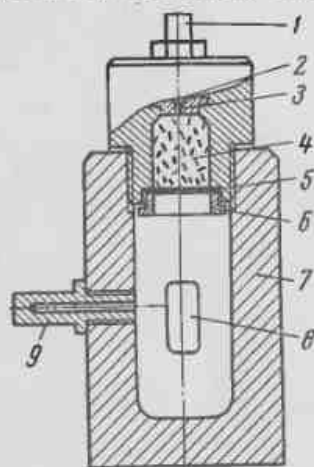


Рис. 5-15. Лабораторная установка для гидродинамического прессования металлических порошков.

1 — ударный механизм; 2 — голая; 3 — капсула-железо; 4 — заряд пороха; 5 — металлическая мембрана; 6 — гайка; 7 — корпус; 8 — прессуемый порошок; 9 — динамометр.

в движение взрывом порохового заряда. Ударное прессование отличается от статического характером распространения напряжений и деформаций в прессуемом порошке. При ударном прессовании распространение их имеет волнообразный характер. При каждом отражении ударной волны от нижнего или верхнего пуансона ее амплитуда увеличивается, т. е. происходит рост давления. Последовательные отражения ударной волны от нижнего и верхнего пуансонов продолжатся до тех пор, пока давление прессования не достигнет максимума.

Высокие скорости распространения волновых напряжений в прессуемом порошке и связанные с ними явления на контактах частиц обуславливают ряд преимуществ ударного прессования. Методом ударного прессования можно получить изделия более высокой плотности, чем при статическом прессовании. Широко используют и внедряют в промышленность метод ударного прессования предварительно нагретых заготовок, известный под названием динамического горячего прессования [Л. 5-105].

В настоящее время этот метод применяют для горячего окучкования под воздушным молотом стальной и чугунной стружки, а также стружки цветных металлов. В металлокерамическом производстве он нашел применение для изготовления изделий из беспористых многокомпонентных металлокерамических сплавов. Получены практически беспористые изделия из порошка железа (с легирующими добавками и без них), углеродистых и легированных сталей ШХ15, Р18, П13 и др. [Л. 5-103].

К перспективным относится также метод гидродинамического прессования. В установке гидродинамического прессования, обеспечивающей скорости деформирования до 340 сек⁻¹, давление пороховых газов при воспламенении порохового заряда в специальной камере через поршень передается на воду, в которую помещается порошок в резиновой оболочке. Установки не требуют высокой гер-

метичности, чем выгодно отличаются от гидростатов. Этот способ можно использовать для прессования деталей сложной формы с равномерным распределением плотности. Спрессованные изделия характеризуются более высокими механическими свойствами по сравнению с изделиями, изготовленными методом гидростатического прессования.

В последние годы в порошковой металлургии все большее распространение получают способы прессования различных порошков с использованием импульсных методов нагружения. Для создания импульсных нагрузок применяют энергию взрывчатых веществ (бризантных и метательных), а также электрогидравлический эффект. Известны два пути использования энергии порохов:

1. Использование энергии порохов в установках типа копров, в которых давление пороховых газов сообщает определенную скорость снаряду, перемещающемуся по стволу. Снаряд ударяет по куансону, который и производит прессование.

2. Использование давления сгорания пороха в закрытом объеме. В этом случае имеются две возможности: а) пороховые газы непосредственно действуют на прессуемый порошок; б) давление пороховых газов передается на прессуемый порошок через жидкость.

Способ передачи давления пороховых газов на прессуемый порошок через жидкость — гидродинамический и отличается от гидростатического мало изучен. Лабораторная модель показана на рис. 5-15. Ударный механизм накачивает капсулу-железо 3, который воспламеняет пороховой заряд 4. Пороховые газы срезают металлическую мембрану 5 и создают давление в рабочей полости установки. Параметры прессования (величина и скорость нарастающего давления) фиксируются тензометрическим динамометром 9 и записываются осциллографом.

Следует отметить, что перспективным метод изготовления изделий сложной формы гидродинамическим прессованием, обеспечивающим достижение высокой и равномерной плотности полуфабриката. При использовании этого метода исключается необходимость изготовления пресс-форм.

5-10. ВЗРЫВНОЕ ПРЕССОВАНИЕ

К одной из сложных проблем порошковой технологии относится проблема прессования крупногабаритных изделий. Один из путей ее решения — использование метода взрывного прессования. Взрывное прессование представляет собой способ формирования порошка, помещенного в пластичную (из легко деформируемого металла) или эластичную (пластмассовую, резиновую) оболочку и уплотняемого мгновенно возрастающим давлением взрывной волны. Такому давлению можно подвергать как свободно насыпанный порошок, так и заготовки, полученные предварительно прессованием либо прессованием и спеканием. Прессование взрывом возможно осуществлять в воздухе, в воде и другой жидкой или газообразной среде. Источником энергии служат бризантные взрывчатые вещества.

Изделия, полученные методом взрывного прессования, характеризуются плотностью, близкой к 100%, и высокими механическими свойствами. Исследование микроструктуры материала брикетов, полученных взрывным прессованием, по сравнению с таковой брикетов, изготовленных статическим или ударным прессованием, показало,

что микроструктура при импульсных нагрузках определяется характером и скоростью приложения последних. При этом увеличение давления и скорости его приложения создает однородную текстуру во всем объеме материала. Установление контакта между частицами обуславливает повышенную прочность спрессованных изделий.

Метод взрывного прессования имеет еще и следующие преимущества: возможность применения давлений широкого диапазона и различных скоростей прессования; возможность прессования порошков, не поддающихся уплотнению другими методами (графит, вольфрам, алюминиевая пудра и др.); возможность получения изделий сложной формы и больших размеров при низких капитальных затратах; оперативность и гибкость производства, что делает этот метод экономически эффективным даже при малых сериях изделий.

Известно, что в результате механической обработки, например помола в шаровой мельнице, возникают значительные микронапряжения, которые оказывают существенное влияние на активность спекания различных порошков. Однако для создания больших напряжений необходим продолжительный помол. С этой точки зрения взрывное прессование представляет собой новый способ получения порошков с высоким уровнем напряжений.

В [Л. 5-107] исследовано влияние напряжений, возникающих в результате взрыва большой энергии, на свойства порошка из окиси алюминия и на его поведение при спекании с помощью рентгеновского анализа и электронной микроскопии. Для проведения экспериментов была выбрана следующая методика: в капсулах из низкоуглеродистой стали длиной 76,2 мм и диаметром 25,4 мм выверливали полости цилиндрической формы, в которые с помощью поршня и молотка набивали исследуемый порошок, затем капсулы закручивали болтами и обертывали листовым взрывчатим материалом. После взрыва порошки извлекали и примеси железа удаляли с помощью магнита. Из каждой капсулы отбирали пробы с целью определения влияния взрыва на пространственное распределение напряженных частиц в капсуле и на распределение частиц по размерам. Для оценки величины напряжений, обусловленных взрывом, снимали дебаграммы.

Из порошков с самым высоким уровнем напряжений были изготовлены образцы, которые обжигали в стандартных условиях вместе с контрольными. Исследованию были подвергнуты следующие порошки: 1) аналитически чистая окись алюминия; 2) тот же порошок после обработки взрывом (из капсулы); 3) аналитически чистая окись алюминия после сухого помола в вибромельнице в течение 8 ч. Образцы для спекания готовили гидростатическим прессованием; при этом все три порошка вели себя по-разному.

На образце, отпрессованном из порошка из капсулы, наблюдалось образование трещин в направлении, перпендикулярном оси цилиндра; порошок, не подвергавшийся никакой обработке, вел себя сходным образом; образец из молотого материала хорошо прессовался. Средняя плотность образцов из этих порошков составляла 3,64, 3,80 и 3,87 г/см³ соответственно. Низкая плотность спеченного образца из порошка, подвергнутого обработке взрывом, по-видимому, объясняется его плохой прессуемостью.

После взрыва уровень напряжений в материале значительно превышал уровень напряжений, создаваемых в результате 8-часового помола в вибромельнице; при этом более высокий уровень напряжений наблюдался в капсулах, обернутых взрывчатим материалом

в два слоя. Более высокие напряжения были созданы в капсуле с более тонкими стенками. Анализ пространственного распределения напряжений во всех капсулах показал, что этот процесс носит случайный характер и не является контролируемым.

Результаты определения размеров частиц показывают значительное уменьшение их после взрыва; при этом процесс может быть описан двумя различными механизмами. Частицы, расположенные в центре капсулы, также подвергаются дроблению. Началом этого процесса служит образование небольших трещин, размеры которых затем возрастают, что в итоге приводит к измельчению частиц. Кривая распределения (по размерам) частиц, расположенных в центре капсулы, имеет меньшую ширину по сравнению с кривой распределения частиц, расположенных у стенок капсулы. Это отличие свидетельствует о том, что взрывная волна оказывает большее влияние на частицы порошка, расположенные в центральной части капсулы. Установлено, что при обработке порошков взрывом происходит накопление дополнительной энергии, которая, однако, не оказывает влияния на их спекаемость.

5-11. МЕТОД ПРОКАТКИ

В производстве керамических плоских конденсаторов широкое применение нашел метод литья для получения керамических листов или пленок. С этой целью керамический порошок с термopластичной связкой и растворителем после тщательного смешивания через сопло выливают на ленту из непористого твердого материала. Во время сушки испаряется растворитель, слой отделяют от ленты и разрезают на куски для спекания.

Метод прокатки имеет ряд преимуществ перед методом литья [Л. 5-108, 5-109]:

а) высокая плотность прессовок, последняя может составлять 60—70% плотности спекшегося материала без специального предварительного обжига и помола, что обуславливает меньшую усадку и, следовательно, меньшее коробление; б) возможно лучшее заполнение печи; в) меньшее количество связки, и поэтому меньше трудностей при ее выжигании; г) более низкая температура спекания, которая позволяет спекать большинство материалов на пластинах из корунда вместо стабилизированной двуокиси циркония.

Процесс прокатки схематично показан на рис. 5-16. Предварительно изготовленная лента из термopластичного материала, наполненная керамическим порошком, обжимается между вальцами машины. Лента с исходной толщиной 5,5 мм и шириной 80 см в несколько проходов (ступеней) прокатывается до требуемой толщины. С каждой стороны машины имеется по две катушки. На первой катушке намотана термopластичная лента вместе с бумажной лентой, разделяющей ветки пластичной ленты, чтобы предотвратить ее слипание. Бумажная и пластичная ленты разделяются, причем бумажная лента наматывается на вторую катушку, а пластичная лента вводится в промежуток между вальцами машины. При выходе из машины лента вновь наматывается на третью катушку с разделительным бумажным слоем, образуя, таким образом, катушку с лентой для следующей ступени прокатки. После этого толщина ленты постоянно замеряется.

Для большинства материалов, если не использовать бумажную ленту, термопластичная лента начинает слипаться: когда толщина становится менее 0,8 мм, слипание усиливается, так как повышается температура в процессе протягивания. Поэтому нормальная рабочая температура составляет 20–30°C и поддерживается путем охлаждения с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Полагают, что несмотря на керамический наполнитель лента ведет себя подобно обычному термопластичному материалу. Кроме того, смесь не имеет пустот и не сжата. При этом уменьшение толщины пленки за одну ступень будет пропорционально увеличению длины.

Чтобы достигнуть необходимого уменьшения толщины ленты, требуется очень большое давление, достигающее между роликами

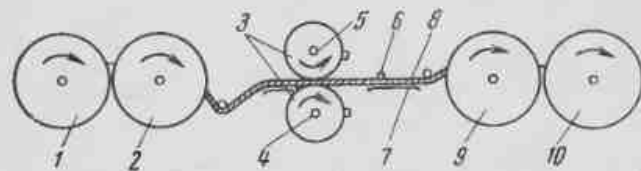


Рис. 5-16. Схема процесса прокатки.

1 — подающая катушка; 2 — катушка с бумажной лентой; 3 — валки; 4 — подвод охлаждающей среды; 5 — отвод охлаждающей среды; 6 — терморегулятор; 7 — толщиномер; 8 — маркирующее перо; 9 — намотывающая катушка; 10 — катушка, подающая бумажную ленту.

примерно 6000 кгс/см². Это вызвано высокой вязкостью смеси пластификатора и керамики (10^3 лз). Поэтому зазор между роликами должен находиться в требуемых пределах. Для получения листов малой толщины существенное значение имеют следующие условия: точный контроль температуры на поверхности роликов; прочность машины, большое число ступеней прокатки.

Связка (обычная связка плюс пластификатор) должна удовлетворять следующим требованиям: образовывать термопластичный материал, который не прилипает к валькам, а после прокатки образует гибкую ленту, которую можно легко резать и штамповать, не опасаясь выкрашивания; содержать достаточно большое количество керамического порошка в смеси; легко испаряться при средних температурах в виде нетоксичных газов; разлагаться и не образовывать горючих газов; растворяться в негорючем и нетоксичном растворителе.

Для получения однородной смеси термопластификатора и керамического порошка обычные методы смешивания не применимы. Поэтому для смешивания используют растворимую связку (метилцеллюлоза и поливиниловый спирт с глицерином в качестве пластификатора). Однако при хранении ленты становятся очень хрупкими. Другой связкой служит нитроцеллюлоза, растворенная в ксилоле или ацетоне. Полиметакрилат, пластифицированный фталатом (растворитель-ксилол), вздувается при нагревании и лента разрушается. Синтетические каучуки могут быть хорошими связками, но их трудно выжигать. Полистирол с диоксифталатом в качестве пластификатора и трихлорэтиленом в качестве растворителя является

реальной связкой. Однако при длительном хранении она становится хрупкой. Поэтому, чтобы сохранить хорошие свойства для прокатывания, она должна содержать небольшой избыток растворителя.

Используя в качестве пластификатора трикрезилфосфат для полистирола, ленту можно хранить, но в материале нежелательно содержание фосфора. Наилучшей связкой оказался сополимер этилен-винилацетат с диоксифталатом в качестве пластификатора и

Таблица 5-6

Некоторые технические свойства масс для прокатки

Материал	Давление, кгс/см ²	Свойства порошка**			Содержание		
		Плотность, г/см ³	Насыпной объем, см ³ /г	Объем воздуха, см ³ /г	Связка, г/г	порошка, %	связки, %
Стеатит	6	3,02	0,889	0,558	0,238	72	43
Титанаты	16	4,26	0,632	0,398	0,176	75	44
	18	3,52	0,865	0,582	0,235	83	40
	40	4,53	0,546	0,325	0,136	62	42
	45	4,44	0,632	0,410	0,165	72	40
	90	4,30	0,591	0,359	0,150	65	42
	2000	6,05	0,415	0,250	0,115	63	46
	2000*	6,00	0,261	0,129	0,065	39	50
Феррит	10000	5,40	0,610	0,425	0,202	109	47
	—	5,25	0,422	0,231	0,099	52	43

* Порошок получен из материала, предварительно обожженного до максимальной плотности.

** Максимальный размер частиц всех порошков составил 20–30 мкм, средний размер — 1,5–2 мкм (связка — полистирол с пластификатором).

трихлорэтиленом в качестве растворителя. Содержание связки должно быть достаточным, чтобы обеспечить процесс прокатки. Оно было определено для большого количества разных материалов (силикаты, титанаты, ферриты), свойства некоторых из них приведены в табл. 5-6.

5-12. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

На современном этапе развития техники возросла необходимость в новых материалах с высокой стойкостью к термоударам и воздействию высоких температур. Тяжелые условия эксплуатации вызвали совершенно новые принципы технологии изготовления таких материалов. К числу перспективных по сравнению с методом синтеза сплавов относится метод получения дисперсно-упрочненных композиций (композитных материалов), представляющих собой псевдосплавы гетерогенной структуры, состоящей из матрицы и

упрочняющей фазы. В качестве последней широкое применение получили волокна. Для создания жаропрочных материалов необходимы волокна из тугоплавких металлов и соединений с высокой механической прочностью при повышенных температурах. Производство таких волокон в достаточных количествах — одна из основных проблем при изготовлении композитных материалов.

Достигнуты значительные успехи в области синтеза волокон, устойчивых к воздействию высоких температур. Несомненно их можно уже выпускать в полупромышленном масштабе, ряд других получен в лабораторных условиях.

Согласно современным представлениям способность к образованию нитевидных кристаллов — усов не является специфическим свойством данного материала, рост усов рассматривается как частный случай процесса кристаллизации. Почти любое кристаллическое вещество при соответствующих условиях может приобрести форму усов. Следует отметить, что усы большинства тугоплавких соединений чаще всего получают, проводя реакции в газовой фазе с последующей кристаллизацией продуктов в виде нитевидных кристаллов. Условия роста усов строго ограничены. Температура, парциальное давление и скорость потока реагирующих газов, а также состав исходных продуктов должны выдерживаться постоянными. Изменение их может привести к прекращению процесса, что и составляет одно из главных препятствий на пути организации промышленного производства усов.

В настоящее время наиболее широко поставлены работы по получению и изучению условий роста монокристаллических волокон из окиси алюминия (сапфира), перспективных с точки зрения химической устойчивости и механической прочности при высоких температурах. Детальнее всего изучено получение усов из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ тремя методами: гидролизом AlCl_3 при высокой температуре, восстановлением окиси алюминия углеродом или водородом при температурах 1500, 1600 и 1850—2000 °C и окислением расплавленного металлического алюминия при 1400 °C в среде влажного водорода [Л. 5-110]. Последний метод позволяет получать около 1 кг усов в неделю, что и обусловило его преимущественное применение. Процесс получения усов из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по этому методу состоит в следующем: над находящимся в лодочке из глинозема алюминием пропускают водород, содержащий пары воды. На бортах лодочки образуются иголки и пластинки, из которых на некотором расстоянии от ванны с расплавленным металлом вырастают усы сапфира.

Изучение механизма образования усов показало, что в процессе их роста принимают участие метастабильные низшие окислы алюминия — Al_2O и AlO в газообразном состоянии, которые возникают в горячей зоне под воздействием паров воды, вносимых водородом или образующихся в печи при реакции водорода с SiO_2 , содержащейся в материале лодочки. Субокислы алюминия окисляются затем в холодной зоне печи до Al_2O_3 , который, кристаллизуясь, приобретает форму усов. Практическое проведение процесса показало, что все усы образуются на расстоянии не менее 5 см от ванны с расплавленным алюминием. Важную роль в процессе зарождения образования играет состояние поверхности верхней кромки лодочки: размер пор определяет диаметр возникающих на ней зародышей. Скорость образования усов не зависит от колебания точки росы водорода в пределах от —20 до —70 °C. Решающее значение имеет материал лодочки.

Перспективны также, но пока еще мало изучены усы из окиси бериллия. Уступая нитевидным кристаллам из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в прочности, они имеют более высокую температуру плавления при меньшем значении плотности [Л. 5-111]. Усы из BeO получают, прокатывая смесь элементарного Be с SiO_2 в присутствии водорода [Л. 5-110]. Возникающая в процессе реакции гидроокись бериллия, разлагаясь на более горячих участках печи, образует усы. По другому способу усы из окиси бериллия получают, пропускавая влажный водород или аргон над ванной с расплавленным бериллием.

Исследовательские работы последнего десятилетия направлены на получение усов из бескислородных жаропрочных и жаростойких материалов (карбидов, боридов, нитридов, алуминидов).

В этом направлении достигнуты значительные успехи, свидетельством которых может быть полупромышленное получение нитевидных кристаллов карбида и нитрида кремния.

Усы из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и подобные им волокнистые вещества в настоящее время получают, в лучшем случае, в полупромышленных условиях (некоторые еще не вышли за рамки лабораторных исследований); поэтому, несмотря на их уникальные свойства, они оказываются слишком дорогими для широкого технического применения. В связи с этим, а также принимая во внимание некоторые технологические трудности, возникающие при последующей переработке усов, разрабатывают методы непрерывного получения волокон. Их изготовляют неограниченной длины путем осаждения из газовой фазы соответствующих веществ на проволочную подложку из жаропрочного металла.

Однако, несмотря на относительную простоту и значительные достижения в области получения нитевидных кристаллов и непрерывных волокон (волокна из SiC и B_4C получают в полупромышленных условиях), производительность таких методов невелика. Стоимость неорганических волокон остается высокой, ассортимент довольно узок, что в известной мере ограничивает возможность их использования [Л. 5-110—5-112].

Разработка высокопроизводительных методов получения волокон различных составов могла бы способствовать расширению области их применения. С этой точки зрения для получения волокон перспективно применение методов порошковой металлургии, сущность которых заключается в экструзии пластифицированных смесей с последующей их термообработкой.

Свойства волокон зависят в основном от их химического состава и метода получения, который в известной степени определяет размер, состояние поверхности и структуру волокна. Важнейшим специфическим свойством волокон, определившим их применение для создания новых материалов, являются повышенные прочност-

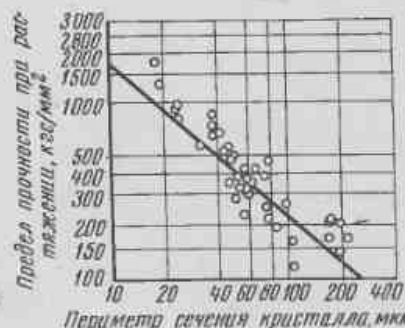


Рис. 5-17. Изменение прочности усов Al_2O_3 в зависимости от их размеров.

ные характеристики, которые возрастают с уменьшением поперечного сечения, достигая максимальных значений для усов. На рис. 5-17 приведены данные, характеризующие нитевидные кристаллы из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Л. 5-113], на основе которых можно сделать вывод о существовании почти линейной зависимости между прочностью и величиной, обратной диаметру.

С уменьшением диаметра прочность усов на разрыв ($\sigma_{\text{разр}}$) резко возрастает, приближаясь в некоторых случаях к теоретической прочности монокристаллов. Эмпирически прочность определяется из соотношения:

$$\sigma_{\text{разр}} = 0,1E,$$

где E — модуль упругости.

Однако на практике $\sigma_{\text{разр}}$ значительно меньше теоретической вследствие несовершенства кристаллической решетки, наличия примесей, гетерогенности и др. В табл. 5-7 приведены основные характеристики усов и волокон.

Таблица 5-7

Основные характеристики различных волокон

Вид волокон	Температура плавления или разложения, °C	Плотность, ρ , г/см ³	Предел прочности при разрыве, кгс/мм ²	Модуль упругости, E , 10^{11} кгс/см ²	$\sigma_{\text{разр}}/\rho$
Непрерывные волокна					
Al_2O_3 поликристаллический	2040	3,15	210	17,5	67
ZrO_2 поликристаллический	2650	4,84	210	35	43
Графит	3650	1,50	245	21	164
BN	2980	1,90	140	9,2	74
BN на W-нити	2300	4,36	280	35	128
B_4C на W-нити	2450	2,36	235	49	100
SiC на W-нити	2690	4,09	210	49	51

Усы

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2040	3,96	2100	43	530
BeO	2570	2,85	1400	35	490
B_4C	2450	2,52	1400	49	550

По механическим свойствам усы занимают первое место по прочности на разрыв. Кроме того, они отличаются и другими ценными свойствами. При исследовании температурной зависимости прочностных характеристик усов из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ было установлено [Л. 5-140], что, несмотря на значительное снижение $\sigma_{\text{разр}}$ с повышением температуры, даже при 1500°C предел прочности при разрыве составляет 300—400 кгс/мм². Прочность усов из $\beta\text{-SiC}$ и графита возрастает с повышением температуры, достигая максимальных значений при 1700 и 1500—2200°C соответственно. Зависимость относительной массы усов от температуры от тем-

пературы приведена на рис. 5-18. Из него следует, что благодаря низкой плотности и высокой температуре сублимации углерод — наилучший материал для получения усов. С этой точки зрения большой интерес представляют также волокна бериллия, бора, карбидов, нитридов и боридов.

Поликристаллические волокна изучены в гораздо меньшей степени. Однако предполагают, что керамические волокна с совершенной поверхностью могут обладать такой же прочностью в температурной области их хрупкости, как и более совершенные монокристаллические волокна.

Волокна используют преимущественно для получения высокопористых и композитных материалов. Композитные материалы представляют собой армированные металлы (или сплавы), армированную керамику или пластмассы [Л. 5-114—5-117]. Первые композитные материалы, армированные усами, были получены методом пропитки находящегося внутри кварцевого капилляра пучка усов расплавленным серебром. Метод довольно прост, однако он не создает прочной связи на границе металл — волокно вследствие плохой смачиваемости последнего. Для обеспечения прочного сцепления нитей с металлом были исследованы другие методы: запрессовка между металлами при высокой температуре, приемы порошковой металлургии, металлизации поверхности усов [Л. 5-117—5-123].

Методы порошковой металлургии при получении армированных усом металлов (прессование с последующим спеканием смеси волокон и порошка, горячее прессование, прессование листовых заготовок с последующим их соединением) приводят к значительной хрупкости материалов, для устранения которой необходима последующая термохимическая обработка.

Предварительная металлизация поверхности усов пропиткой обеспечивает их прочную связь с матрицей при изготовлении композитных материалов, а также является необходимой промежуточной операцией при получении фасонных изделий методами электроформования (обработки покрытых металлом волокон — катодов в электролитической ванне). Кроме того, наносимые на волокна покрытия в отдельных случаях играют важную роль диффузионных барьеров, препятствуя растворению волокон и повышая этим срок службы изделий.

Одной из трудностей при работе с усами является отсутствие надлежащих технологических приемов их ориентирования в материале матрицы. С этой точки зрения перспективно использование непрерывных нитей, ориентирование которых можно осуществлять методами ткацкого производства.

В последнее время исследуют главным образом композиции на основе алюминия, титана, никеля и никельсодержащих сплавов

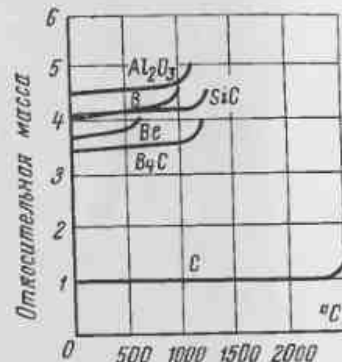


Рис. 5-18. Зависимость относительной массы кристаллов от температуры.

в сочетании с нитридами В и SiC в нитевидными кристаллами из α - Al_2O_3 и SiC. Основное внимание уделяют изучению совместимости компонентов, обеспечению прочной связи между ними и созданию в необходимых случаях диффузионных барьеров.

Материалы из керамики, армированной волокнами металла, изготавливают в основном двумя методами: литьем шликеров и горячим прессованием. Первый из них, позволяя получать сложные изделия с довольно большой концентрацией волокна, не исключает вместе с тем возможности образования трещин в связи с разной усадкой керамики и волокон при спекании. Второй метод обеспечивает ненапряженное состояние композиции при температуре спекания, однако его применение ограничено длиной и допустимой концентрацией волокна в смеси в процессе ее приготовления. Поэтому применение для армирования керамики экструдированных волокон тугоплавких материалов можно считать одним из удачных вариантов получения ненапряженных армированных керамических изделий сложной формы [Л. 5-114].

Применение волокон в качестве арматуры позволило создать новые материалы с повышенными прочностными характеристиками, значительно повысить их температуры эксплуатации и расширить область применения. Потребность в таких материалах постоянно растет, однако их применение лимитируется довольно высокой стоимостью ввиду несовершенства процессов получения волокна и изготовления готовых изделий. Перед работниками этой новой отрасли (металлургии волокон) стоит задача: создания высокопроизводительных методов получения нитей и нитевидных кристаллов; увеличения числа тугоплавких материалов, пригодных для использования в качестве армирующей составляющей; совершенствования методов испытания волокон, особенно при температурах их эксплуатации. Необходимо решить ряд вопросов, связанных с технологией получения изделий и с исследованием их поведения под воздействием длительных нагрузок при высоких температурах. Большое значение имеет также создание надежных защитных и диффузионных покрытий на волокнах и обеспечение их прочной связи с материалом матрицы. Решение этих проблем позволило бы снизить стоимость композитных материалов, более четко определить границы их использования и значительно расширить области применения.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ГЛАЗУРИ

Электрокерамические изделия покрывают слоем глазури, который повышает их механические свойства, изолирует от химического воздействия жидкостей и газов окружающей среды, улучшает внешний вид и электроизоляционные свойства, обеспечивает самоочистку изоляторов в процессе эксплуатации [Л. 6-1—6-8].

Глазурь представляет собой стекловидный покров толщиной 0,1—0,3 мм, прочно сцепленный с керамиче-

ским материалом. По составу и физическим свойствам глазури могут быть отнесены к разновидностям щелочных, алюмосиликатных и алюмоборосиликатных стекол. По внешнему виду глазури делят на белые и окрашенные, прозрачные и глухие.

6-1. СЫРЬЕ ДЛЯ ГЛАЗУРЕЙ И РАСЧЕТ ИХ СОСТАВА

Глазурную массу обычно изготавливают из наиболее качественных сырьевых материалов, характеризующихся минимальным содержанием посторонних примесей. Основные компоненты для изготовления глазури те же, что и для электрокерамики: каолин, глина, кварц и по-

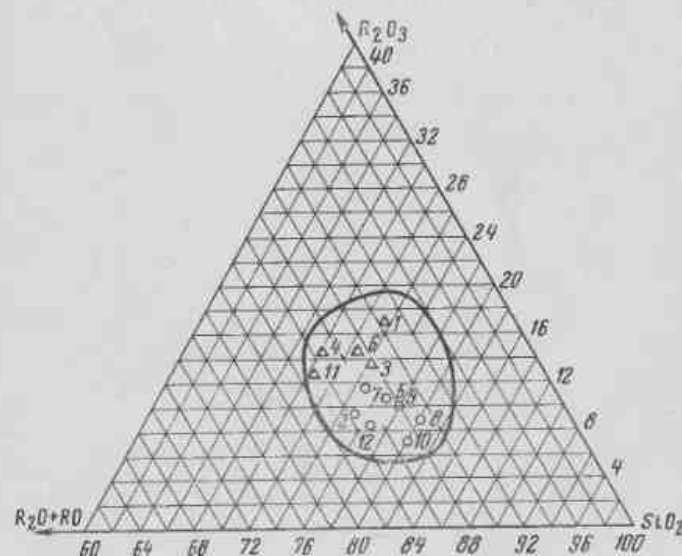


Рис. 6-1. Область молекулярных составов производственных глазурей в тройной диаграмме SiO_2 — R_2O_3 — $(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})$.

левой шпат. По шихтовому составу глазурная масса отличается от фарфоровой большим содержанием легкоплавких компонентов (в частности, полевого шпата). Кроме того, в состав глазури вводят доломит, мрамор, двуокись циркония и другие компоненты, которые придают им определенные свойства. Состав глазури может

быть выражен содержанием компонентов шихты, окислов в массовых процентах или молекулярной формулой.

В промышленности используют белые и коричневые нефритованные, полевошпатовые глазури. Шихтовые составы глазури различных заводов отличаются по содержанию и виду исходных компонентов. Различное количественное соотношение красящих окислов (хромистого железняка и марганцевой руды) придает глазурям разнообразные оттенки коричневого цвета. Химические составы глазури охватывают широкую область в тройной диаграмме $\Sigma R_2O + RO - R_2O_3 - SiO_2$ (рис. 6-1).

Химический состав белых глазури характеризуется следующим содержанием окислов, %:

SiO ₂	66—72,2
Al ₂ O ₃	11,7—17,2
RO	5,7—7,7
R ₂ O	4,2—5,4

Содержание окислов в коричневых глазурях следующее, %:

SiO ₂	61,7—64,3
Al ₂ O ₃	11,5—15,2
RO	6,3—8,1
R ₂ O	2,6—5,1

Химические составы производственных глазури

Обозначение глазури, завод-изготовитель	Номер глазури (рис. 6-1)	Содержание		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Гб, „Пролетарий“	1	68,33	15,89	0,51
Гк, „Пролетарий“	7	62,58	13,54	1,35
Г-12, „Урализолятор“	2	68,24	17,20	0,88
Г-10, „Урализолятор“	6	64,28	15,18	2,40
Гб, СЗВИ	3	72,20	11,69	0,38
Гк, СЗВИ	10	61,70	12,26	2,14
Гб, „Электронизолятор“	4	67,97	12,46	0,39
Гк, „Электронизолятор“	9	62,27	11,58	1,92
Г-15, „Изолятор“	5	66,02	13,20	0,37
Г-14, „Изолятор“	8	62,54	11,53	1,45

* K₂O+Na₂O.

Красители в коричневые глазури обычно вводят вместо кварца и части фарфорового боя, содержание которого в шихтовом составе глазури составляет от 16,0 до 35,9%. Количество Fe₂O₃ в белых глазурях колеблется от 0,34 до 0,89%, в коричневых же оно возрастает почти в 3 раза и составляет 1,35—2,40%.

Молекулярный состав глазури твердого фарфора выражается формулой



Молекулярный состав производственных белых и коричневых глазури соответствует этой формуле. Однако более точный анализ составов позволяет отметить, что количество молей Al₂O₃ изменяется от 0,55 до 0,95, SiO₂ от 4,4 до 9,75. Химический состав производственных глазури приведен в табл. 6-1.

Расчет шихтового состава глазури по заданному химическому составу проводят по методике, принятой для расчета составов керамических масс. При сравнительной оценке составов глазури удобно пользоваться молекулярными формулами. Для проведения таких расчетов окислы, входящие в состав глазури, делят на три группы:

1) щелочные и щелочноземельные (K₂O, Na₂O, CaO, MgO и т. п.);

Таблица 6-1

Окислы, мас. %						Потери при прокаливании, %
CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	
3,42	2,33	3,10	1,60	—	—	5,34
4,76	3,37	2,86	1,43	3,96	3,73	5,74
3,40	3,36	3,10*	—	—	—	5,60
1,50	3,76	4,60*	—	4,06	2,30	2,30
3,30	2,40	2,60	1,70	—	—	6,00
3,30	2,34	1,46	1,08	6,00	3,73	5,82
5,01	2,59	3,00	1,6	—	—	7,31
4,41	3,21	2,75	1,44	2,79	2,42	7,25
4,59	2,69	3,08	2,33	—	—	7,98
3,36	1,59	2,99	2,17	3,30	4,05	6,60

- 2) полуторные (Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т. п.);
 3) кислотные (SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 и т. п.).

При расчете состава глазурей содержание каждого из окислов выражают в молярных долях. При этом сумму щелочных и щелочноземельных окислов приравнивают одному молю, а число молей полуторных и кислотных окислов делят на число, равное сумме молей $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$. Таким образом, состав глазури выражают молекулярной формулой:



Такой способ выражения составов керамических масс и глазурей был предложен К. Зегером [Л. 6-1—6-5].

Этот метод расчета предполагает полную гомогенность системы, что не характерно для глазурей. Однако при сравнении составов глазурей молекулярные формулы находят широкое применение. Для вычисления молекулярной формулы глазури содержание каждого окисла в массовых процентах переводят в молярные доли делением их на соответствующие молекулярные массы, затем суммируют молярные доли окислов R_2O и RO , приводят их к единице и пересчитывают весь состав глазури на сумму окислов R_2O и RO , приведенную к единице.

В [Л. 6-9] предложен способ расчета составов глазурных стекол с заданными свойствами. Он заключается в составлении и решении системы линейных уравнений с использованием правила аддитивности. Незвестными в этих уравнениях служат количества специально выбранных эвтектических составов или эмпирических смесей, коэффициентами при неизвестных — показатели свойств тех же эвтектик. В правой части каждого уравнения содержится задаваемый показатель свойств искомой смеси. В общем виде система уравнений имеет вид:

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \dots + a_{1m}x_m = b_1;$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \dots + a_{2m}x_m = b_2;$$

$$a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + a_{n3}x_3 + \dots + a_{nm}x_m = b_n;$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_m = 1,$$

где $x_1, x_2, x_3, \dots, x_m$ — количество в долях единицы 1-й, 2-й и т. д. эвтектик или эмпирических смесей; $a_{11}, a_{12}, a_{13}, \dots, a_{1m}$ — одно из парциальных аддитивных свойств каждой из эвтектик или эмпирических смесей, рассчи-

танное по правилу аддитивности или найденное экспериментально (например, температура разлива); b_1 — задаваемое то же самое свойство всей смеси (например, температура разлива); $a_{21}, a_{22}, a_{23}, \dots, a_{2m}$ — показатели другого свойства эвтектик, например ТКЛР; b_2 — показатель того же задаваемого свойства для глазури искомой смеси, например ТКЛР.

Последующие обозначения и уравнения составляют подобным же образом для других задаваемых свойств. Последнее уравнение выражает равенство единице суммы количеств эвтектических смесей в шихте. Число неизвестных $x_1, x_2, x_3, \dots, x_m$ должно быть равно числу уравнений в системе, тогда система будет иметь единственное решение. Систему линейных уравнений решают методом исключений Гаусса. Найденные количества смесей эвтектического состава затем пересчитывают на количество вводимых ими окислов. Последние суммируют и получают состав исходной смеси, свойства которой отвечают заданным.

В предложенном [Л. 6-9] методе расчета для не подчиняющихся правилу аддитивности температур разлива одно из уравнений приравнивают требуемой температуре t_r . Затем рассчитывают состав искомой смеси. Эмпирическим путем — постановкой лишь одного опыта — определяют фактическую температуру t_f разлива смеси. После этого находят разность $t_r - t_f$. В некоторых случаях эта разность может быть и отрицательной. Затем производят снова расчет состава смеси, поместив в правой части уравнения исправленную указанным образом температуру разлива смеси.

Принимаемые для изготовления глазурей эвтектические составы и эмпирические смеси должны характеризоваться данными о температурах плавления или разлива, и в их состав следует вводить окислы элементов, оказывающих необходимое влияние на те или иные свойства синтезируемой глазури. В [Л. 6-9] рекомендуется для большего приближения задаваемой температуры плавления или разлива искомой смеси к фактической ее температуре использовать эвтектические смеси и исходные составы выбирать возможно более многокомпонентными (табл. 6-2). Так как температуры разлива смесей эвтектических составов не соответствуют их температурам плавления, то предварительно следует определить экспериментальным путем температуры разлива.

Таблица 6-2

Состав эвтектических и эмпирических смесей и их свойства

№ п/п	Состав, мас. %	Температура разливa, °C	Модуль упругости, кгс/мм²	ТКЛР, а, 10⁻⁴ °C⁻¹	Поверхностное натяжение, дин/см
1	K ₂ O—1,41; CaO—0,66; BaO—0,54; Li ₂ O—2,10; SrO—2,85; SiO ₂ —71,42; Na ₂ O—15,14; Al ₂ O ₃ —5,89	920	8 010	10,30	310
2	BaO—29,0; B ₂ O ₃ —36,8; CaO—4,20; SrO—26,3; SiO ₂ —23,7	850	6 821	5,47	218
3	MgO—5,3; Al ₂ O ₃ —17,0; CaO—28,5; SiO ₂ —49,2	1 340	9 056	3,51	378
4	BaO—4,50; Al ₂ O ₃ —10,2; CaO—5,50; SrO—23,7; SiO ₂ —56,1	1 200	8 527	6,30	363
5	CaO—23,0; SiO ₂ —50,0; ZrO ₂ —27,0	1 260	7 810	4,90	361
6	Na ₂ O—26,0; Al ₂ O ₃ —12,7; SiO ₂ —61,5	800	7 750	12,82	314
7	SrO—25,0; ZnO—8,1; Al ₂ O ₃ —9,67; SiO ₂ —57,3	1 240	6 819	5,62	356,8
8	MgO—9,40; CaO—10,2; Al ₂ O ₃ —18,5; SiO ₂ —61,9	1 280	7 734	4,38	380,0
9	P ₂ O ₅ —30,0; Al ₂ O ₃ —40,0; Li ₂ O—3,5; ZnO—6,5; SiO ₂ —20,0	1 200	9 500	5,40	375,4

Рассмотрим пример расчета состава глазури, температура обжига которой 1 190 °C, ТКЛР — $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, модуль упругости — $7 800 \text{ кгс/мм}^2$ и поверхностное натяжение — 360 дин/см . Составляем следующую систему уравнений:

для температур разлива

$$1\,340 x_3 + 1\,260 x_5 + 800 x_6 + 1\,240 x_7 + 1\,280 x_8 = 1\,190;$$

для ТКЛР

$$3,51 x_3 + 4,9 x_5 + 12,82 x_6 + 5,62 x_7 + 4,38 x_8 = 6,0;$$

для поверхностного натяжения

$$378 x_3 + 361 x_5 + 314 x_6 + 356,8 x_7 + 380 x_8 = 360;$$

для модуля упругости

$$8\,668 x_3 + 7\,810 x_5 + 7\,750 x_6 + 6\,819 x_7 + 7\,734 x_8 = 7\,800;$$

$$x_3 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 = 1.$$

Индексы при неизвестных соответствуют номерам эвтектических смесей, указанным в табл. 6-1. Система уравнений решается методом исключений. Решив ее, найдем, что для получения состава глазури, характеризующейся заданными свойствами, необходимы следующие количества смесей эвтектических составов, мас. %: № 3 — 11, № 5 — 26, № 6 — 18, № 7 — 6 и № 8 — 39. После пересчета этих количеств смесей эвтектических составов на содержание в них окислов определяем состав искомой глазури, мас. %: Na₂O — 4,68; CaO — 9,96; MgO — 4,25; SrO — 1,5; ZnO — 3,62; Al₂O₃ — 11,91; ZrO₂ — 7,02; SiO₂ — 57,06. Экспериментально установлено, что глазурь рассчитанного состава характеризуется ТКЛР $6,21 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, поверхностным натяжением 368 дин/см , модулем упругости $7\,820 \text{ кгс/мм}^2$ и температурой разлива при скоростном (общей продолжительностью 45 мин) режиме обжига 1 250 °C, т. е. на 60 °C превышающей заданную температуру — 1 190 °C.

Приведенные данные показывают, что свойства глазури, состав которой найден расчетным способом, с достаточной для практических целей точностью отвечают заданным. Для получения глазури с заданной температурой разлива 1 190 °C необходимо дополнительно задаться указанной в правой части уравнения температурой разлива еще на 60 °C ниже требуемой, т. е. 1 130 °C, и сделать окончательный расчет.

Таким образом, рассчитывая новые составы глазурных покрытий, можно задаться заранее аддитивными свойствами и получить материал, обладающий такими свойствами. При этом для определения разницы между рассчитываемой по правилу аддитивности и фактической температурой разлива требуется постановка лишь одного дополнительного опыта.

Использование этого метода дает возможность намного сократить время на экспериментирование по установлению составов стеклообразных покрытий с требуемыми свойствами по сравнению с распространенным в настоящее время методом добавок, который не гарантирует получения продукта с комплексом заданных высоких свойств. Использование в качестве исходных продуктов смесей эвтектических составов, а не окислов предопределяет получение стекол при оптимально низких температурах, при которых сами смеси эвтектических составов находятся в расплавленном состоянии.

В электрокерамическом производстве в основном используют так называемые сырые (нефритованные) глазури, которые изготавливают из нерастворимых в воде компонентов. Предназначенные для изготовления глазури сырьевые материалы сортируют, промывают, затем подвергают помолу: сначала грубому предварительному, затем тонкому в шаровых мельницах с кремниевой футеровкой до остатка на сите № 006, не превышающего 0,1%. Дисперсность измельченной глазурной шихты контролируют также с помощью метода седиментационного анализа.

Дисперсность глазурной шихты оказывает значительное влияние на качество глазурного покрытия: на его блеск, качество поверхности и т. п. При недостаточной дисперсности глазурной суспензии глазурь плохо разливается, поверхность глазурного покрытия получается неровной и недостаточно блестящей. Водную глазурную суспензию, влажность которой составляет 40—45%, пропускают через электромагниты и сито № 009, собирают в сборники-мешалки, позволяющие избежать расслоения вследствие осаждения частиц тех компонентов шихты, которые обладают наибольшей плотностью.

Водная глазурная суспензия должна характеризоваться определенной плотностью, предопределяющей толщину глазурного покрытия на изделиях. Содержание сухого вещества в глазурном шликере определяют по формуле

$$P = 100\rho' \frac{\rho - 1}{(\rho' - 1)\rho},$$

где P — содержание сухого вещества в глазурной суспензии; ρ — плотность глазурного шликера; ρ' — средняя плотность сухого вещества.

Перед использованием подготовленного глазурного шликера проверяют с помощью ареометра его плотность. Обычно плотность глазурного шликера, используемого в электрокерамическом производстве, составляет 1,35—1,40 г/см³. Перед нанесением глазурного шликера на поверхность полуфабриката последний подвергают очистке, обдувают сжатым воздухом или обметают мягкой кистью. Части изделия, не подлежащие глазурированию, покрывают слоем парафина. Глазурную суспензию нано-

сят на изделия (полуфабрикат) либо погружением в нее последних, либо разбрызгиванием из пульверизатора.

Глазурирование крупногабаритных изделий осуществляют методом пульверизации при помощи сжатого воздуха. С целью механизации процесса глазурирования созданы специальные машины карусельного и конвейерного типа, при применении которых подачу изделий и нанесение глазурного слоя осуществляют конвейерным способом.

6-3. РОЛЬ ГЛАЗУРИ В ПОВЫШЕНИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Правильно подобранная глазурь, покрывающая керамический материал тонким слоем, сечение которого составляет ничтожную часть общего сечения изолятора, повышает прочность глазурованного изделия по сравнению с неглазурированным до 30%. Особенно важно, что эта закономерность, влияния глазури на механическую прочность керамики с увеличением размеров образцов не изменяется. В табл. 6-3 приведены подтверждающие это данные [Л. 6-10].

Таблица 6-3

Предел прочности фарфора при разрыве в зависимости от размера образцов

Площадь образцов, см ²	Предел прочности при разрыве, кгс/см ²		Увеличение прочности, %
	Неглазурированные образцы	Глазурированные образцы	
7,4	304	389	28
12,6	260	352	35
29,0	187	231	24
38,7	109	190	74

Качество глазурного покрытия оказывает первостепенное влияние на механическую прочность глазурованных керамических изделий. Наличие микротрещин и других дефектов в глазурном покрытии может служить причиной понижения механической прочности керамических изделий. С другой стороны, качественное глазурное по-

крытие существенно повышает механическую прочность керамического материала.

Возникновение начальных трещин в глазури зависит от гладкости ее поверхности, наличия зародышей начальных трещин и механической прочности самого слоя глазури. Можно предотвратить возникновение начальных трещин, если в нормальных условиях глазурь будет находиться на керамическом материале в состоянии сжатия. Повышение механической прочности достигается вследствие возникновения благоприятно действующих напряжений в прочно соединенных слоях глазурного покрытия и керамического материала, характеризующихся различными ТКЛР и поэтому по-разному изменяющихся при охлаждении. Так как при охлаждении оба слоя уменьшают свои размеры на разные величины, то в них возникают напряжения. Полагают, что существует оптимальное распределение напряжений, при котором повышение механической прочности глазурованных изделий максимально.

Величины напряжений в глазурованных керамических изделиях и их распределение зависят от условий обжига и охлаждения, от величины ТКЛР керамики и глазури, от степени развития промежуточной зоны на контакте керамика — глазурь.

При охлаждении после обжига до оптимальной температуры глазурь из жидкотекучего состояния переходит в твердое хрупкое состояние. В [Л. 6-2] рассматриваются три области вязкости: область подвижной жидкости с вязкостью до $10\,000$ лз; далее с понижением температуры начинается область, обычно называемая вязким состоянием, с вязкостью 10^{13} лз и третья — область хрупкого состояния.

В жидкоподвижном состоянии глазурь взаимодействует с керамическим материалом, в вязком состоянии — приспосабливается к нему тем медленнее, чем ниже температура. При переходе глазури в хрупкое состояние различие в усадках между сокращающимися в объеме материалом и глазурью вызывает напряжения в глазурованном изделии. Большое значение имеет температурный интервал области приспособления, так как в зависимости от того, будет ли глазурь «короткой» или «длинной», требуется различный режим охлаждения для достижения оптимальных условий распределения напряжений.

Возникающие в глазури внутренние напряжения зависят от: 1) соотношения ТКЛР глазури и керамического материала; 2) соотношения модулей упругости глазури и керамического материала; 3) толщины слоя глазурного покрытия. Различие в значениях ТКЛР керамического материала и глазури оказывает наибольшее влияние на возникающие напряжения. С величиной

ТКЛР глазури связано также возникновение цика, отскакивание глазури и т. д. На рис. 6-2 показана зависимость предела прочности при разрыве глазурованного фарфора от ТКЛР глазури. Установлено, что глазурь только тогда повышает механическую прочность керамического материала, когда она находится в состоянии сжатия [Л. 6-2,

6-4, 6-12]. Известно, что в глазури создаются напряжения растяжения в том случае, когда ее ТКЛР больше ТКЛР керамического материала. Такую глазурь называют отрицательной глазурью. И, напротив, если в глазури возникают напряжения сжатия, когда ее ТКЛР меньше ТКЛР керамического материала, то ее называют положительной глазурью.

На рис. 6-3 показана схема влияния отрицательной и положительной глазури на прочность фарфора. В случае отрицательной глазури растягивающее усилие в нижнем слое, вызываемое нагрузкой, прибавится к уже существующему термическому напряжению растяжения [Л. 6-10]. Поэтому груз, даже меньший того, который потребовался бы для разрушения неглазурованного образца, способен вызвать в глазури трещину; последняя легко прогрессирует дальше и образец разрушается.

В случае положительной глазури растягивающее усилие, развиваемое грузом, частично компенсируется напряжением сжатия, существующим в слое глазури; для разрушения образца потребуется значительно больший груз, чем в случае неглазурованного образца. Казалось

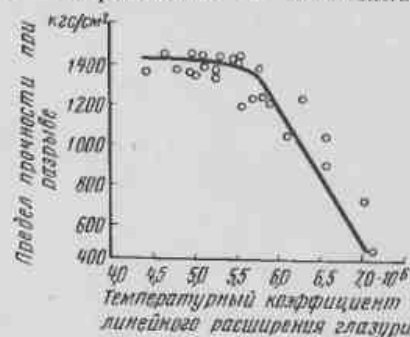


Рис. 6-2. Зависимость предела прочности при разрыве глазурованного фарфора от ТКЛР глазури.

бы, что положительная глазурь, способствуя повышенной прочности на разрыв или на изгиб, должна приводить к снижению прочности образца на сжатие, так как уже находится в напряжении сжатия, которое прибавится к внешнему сжимающему усилию. Однако из опыта известно, что глазурь, способствующая повышению прочности глазурованных керамических образцов, оказывает

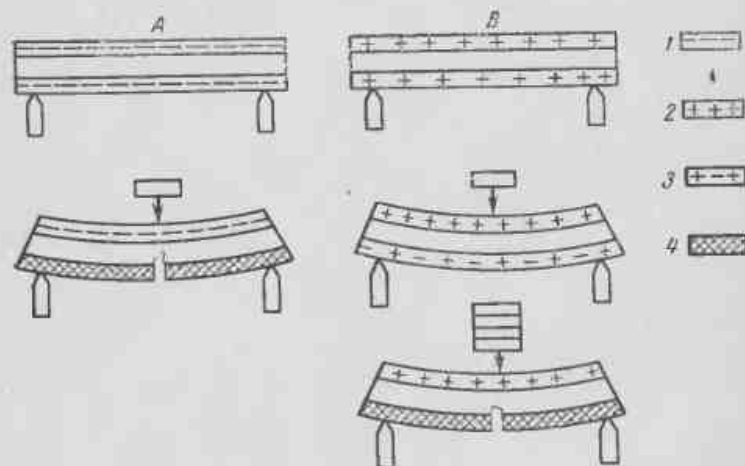


Рис. 6-3. Схема влияния отрицательной (А) и положительной (В) глазури на прочность фарфора.
1 — напряжение растяжения; 2 — напряжение сжатия; 3 — без напряжения; 4 — критическое напряжение.

такое же действие и на их прочность при сжатии. Это кажущееся неожиданным влияние глазури может быть объяснено тем, что глазурованный цилиндр при сжатии его вдоль оси стремится принять бочкообразную форму, что создает разрушающие усилия на его поверхности в слое глазури. Так как прочность фарфора на разрыв гораздо меньше его прочности на сжатие, то начало разрыва всегда будет зарождаться в местах, в которых поверхностный слой находится в состоянии растяжения. Большое влияние на возникновение напряжений в глазури оказывают происходящие в фарфоре модификационные превращения кремнезема: переход β -кварца в α -кварц при температуре 573°C и β -кристобалита в α -кристобалит при 150°C . По своему действию моди-

фикационные превращения кремнезема в фарфоре равноценны увеличению ТКЛР фарфора и поэтому полезны в том отношении, что они способствуют образованию глазурного покрытия, находящегося под напряжениями сжатия.

6-4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛАЗУРИ С КЕРАМИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛОМ

В процессе обжига глазурованных керамических изделий глазурь взаимодействует с керамическим материалом вследствие протекания сложных физико-химических процессов [Л. 6-1—6-6, 6-13, 6-14]. Образующийся в результате этого взаимодействия промежуточный слой является составной частью в системе глазурь — керамический материал. Образование промежуточного слоя, по мнению многих исследователей, может происходить как за счет самопроизвольного проникновения глазури в жидком состоянии в керамический материал, так и в результате химического взаимодействия глазури с керамическим материалом. Глазурь вследствие большей реакционной способности растворяет в себе керамический материал. Кроме того, компоненты глазури диффундируют в керамику, а расплавленные компоненты керамики диффундируют в глазурь, что сопровождается их взаимодействием. При этом наибольшее значение приобретает вязкость глазури, поверхностное натяжение и силы взаимодействия между частицами глазури и частицами твердого тела.

Процесс взаимодействия глазури и керамического материала — это процесс растворения твердой фазы материала в жидкой фазе — расплавленном глазурном стекле [Л. 6-15]. При этом следует учитывать, что твердая фаза в действительности состоит из кристаллической и стекловидной частей, причем последняя значительно более растворима в глазурном слое, чем первая. В [Л. 6-15] различают три предельные формы промежуточного слоя.

1. Промежуточный слой, в котором глазурь заполнила поры керамического материала, при этом никаких существенных химических изменений в нем не произошло.

2. Промежуточный слой, образованный новой стеклообразной фазой, возникшей вследствие сильного взаимодействия между керамикой и глазурью.

3. Промежуточный слой, образованный вновь возникшей кристаллической фазой.

В действительности же в промежуточном слое наблюдаются комбинации этих трех форм. В результате взаимодействия с керамической глазурью в зоне контакта обогащается SiO_2 и Al_2O_3 из керамического материала, последний присоединяет к себе из глазури окислы щелочных и щелочноземельных металлов. При резкой разнице в химическом составе контактирующих слоев взаимодействие между глазурью и керамическим материалом происходит настолько интенсивно, что может привести к сухости глазури; последняя как бы впитывается в керамический материал, что сопровождается возникновением дефектов на поверхности глазурованных изделий. Следовательно, соотношение между отдельными окислами, входящими в состав глазури, должно изменяться в зависимости от химической природы керамического материала. Оптимальные соотношения окислов устанавливаются экспериментальным путем.

Надо отметить, что изменение состава глазури вследствие взаимодействия с керамическим материалом можно качественно обнаружить на основе одного лишь сравнения средних значений ТКЛР собственно глазури и слоя глазури на фарфоре. Изменения в химическом составе слоя глазури сопровождаются изменением ТКЛР этого слоя. Эти изменения влияют на величину возникающих напряжений в глазурном покрытии и, следовательно, на значение механической прочности глазурованных изделий.

6-5. СВОЙСТВА ГЛАЗУРЕЙ

Важнейшие свойства глазурных стекол разделяют на простые, подчиняющиеся аддитивной зависимости от состава, такие как ТКЛР, модуль упругости, предел прочности при разрыве, поверхностное натяжение и др., и свойства, не подчиняющиеся закону аддитивности: вязкость, температура разлива, кристаллизационная способность, химическая устойчивость, смачивающая способность и др. [Л. 6-2, 6-16]. Расчет ТКЛР глазури производят по формулам:

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{\sum A_i \bar{\alpha}_i}{100},$$

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{\sum \alpha_i \bar{a}_i}{\sum \bar{a}_i},$$

где A_i — молекулярные проценты; $\bar{\alpha}_i$ — усредненные числовые характеристики парциальных коэффициентов расширения окислов в стеклах; $\bar{a}_i$ — молярные доли окислов в стеклах.

Таблица 6-4

Парциальные расчетные факторы температурных коэффициентов линейного расширения

Окислы	$\bar{\alpha} \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 200—400 $^\circ\text{C}$	Окислы	$\bar{\alpha} \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 200—400 $^\circ\text{C}$
SiO_2	5—38	Cr_2O_3	30
Li_2O	270	CoO	50
Na_2O	395	NiO	50
K_2O	465	Al_2O_3	—30
BeO	45	B_2O_3	—50
MgO	60	CuO	30
CaO	130	SbO	75
BaO	200	TiO_2	+30 ÷ —15
SrO	160	ZrO_2	—60
ZnO	50	SnO_2	—45
CdO	115	P_2O_5	140
PbO	130—190	CaF_2	180
MnO , MnO_2	105	Na_2SiF_6	340
FeO , $\text{FeO}_{1,5}$	55	Na_3AlF_6	480

В табл. 6-4 приведены расчетные факторы (коэффициенты) ТКЛР окислов [Л. 6-16]. Для расчета α_{SiO_2} пользуются формулой

$$\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1,0 (A_{\text{SiO}_2} - 67),$$

где A_{SiO_2} — молекулярный процент кремнезема в глазури, содержащей SiO_2 более 67%.

Надо отметить, что рассчитанные по правилу аддитивности с использованием парциальных расчетных факторов значения ТКЛР согласуются с величинами ТКЛР глазури, установленными экспериментально.

Глазури, как и все расплавленные силикаты, характеризуются высоким значением поверхностного натяжения, что благоприятно сказывается на образовании гладкой поверхности глазурного покрытия. Величина поверхностного натяжения расплавленных глазури составляет от 200 до 500 дин/см . Значение поверхностного натяжения становится особенно существенным при повышенных вязкостях, когда растяжение глазури под действием си-

лы тяжести становится затруднительным и выравнивание поверхности происходит в этом случае за счет сил поверхностного натяжения.

Расчет поверхностного натяжения стекол был предложен в [Л. 6-16] с использованием коэффициентов, характеризующих влияние отдельных окислов на это свойство. Поверхностное натяжение глазурей известного состава вычисляют по правилу аддитивности

$$\sigma = \sum \bar{\sigma}_i \gamma_i,$$

где σ — поверхностное натяжение глазури; $\bar{\sigma}_i$ — коэффициент, характеризующий поверхностное натяжение данного окисла; γ_i — молярная доля окисла.

В [Л. 6-17] для вычисления поверхностного натяжения глазурей предложена формула

$$\sigma_{\text{глаз}} = \sum \bar{\sigma}_i c_i,$$

где $\bar{\sigma}_i$ — коэффициент, учитывающий влияние данного окисла на поверхностное натяжение; c_i — количество данного окисла, мас. %.

В табл. 6-5 приведены значения расчетных факторов различных окислов, входящих в состав глазурей. Учитывая неоднородную структуру глазурей и ее влияние на поверхностное натяжение, при вычислении значения поверхностного натяжения для различных температур

Таблица 6-5

Расчетные факторы для определения поверхностного натяжения глазурей

Окислы	Фактор при 900 °С, дин/см	Окислы	Фактор при 900 °С, дин/см
As ₂ O ₃	6,2	MnO	4,5
BaO	3,7	Na ₂ O	1,5
B ₂ O ₃	0,8	NiO	4,5
CaF ₂	3,7	PbO	1,2
CaO	4,8	SiO ₂	3,4
CoO	4,5	V ₂ O ₅	-6,1
Fe ₂ O ₃	4,5	ZnO	4,7
K ₂ O	0,1	ZrO ₂	4,1
Li ₂ O	4,6	Cr ₂ O ₃	-5,9
MgO	6,6		

следует при повышении температуры на каждые 100 °С из общего результата вычитать четыре единицы.

Анализ многочисленных исследований, проведенных с целью выяснения влияния различных окислов на свойства глазурей, позволяет отметить следующее [Л. 6-18]:

1. Введение окислов щелочных металлов в глазури способствует лучшему растворению в них других компонентов за счет образования легкоплавких эвтектик, увеличивает белизну и прозрачность глазурей.

2. Введение окиси натрия в больших количествах может вызвать цек глазурованных изделий. Введение окиси лития в глазури понижает их ТКЛР, увеличивает микротвердость, показатель преломления и механическую прочность.

3. Введение окислов щелочноземельных металлов сопровождается снижением вязкости и поверхностного натяжения глазурей.

4. Введение окиси цинка в глазури повышает их устойчивость к возникновению цек. Окись бария сообщает глазури высокий коэффициент преломления, блеск, хорошее качество глазурованной поверхности.

5. Окись алюминия повышает тугоплавкость, вязкость, механическую прочность и химическую стойкость глазурей, снижает их ТКЛР. Окись бора придает глазурям легкоплавкость, сообщает блеск и повышает их микротвердость.

6. Двуокись кремния является основным стеклообразующим окислом, повышает температуру плавления и снижает выщелачиваемость глазурей.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

СПЕКАНИЕ ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Под спеканием понимают качественные и количественные изменения в дисперсной системе, состоящей из твердых частиц, происходящие в ней при повышении температуры и приводящие к уменьшению внутренней поверхности и поверхностной энергии системы, к уплотнению, упрочнению ее и превращению в плотный конгломерат. В настоящее время нет еще единого взгляда на

механизм спекания. На процессы спекания влияет целый ряд факторов: скорость поверхностной и объемной диффузий, вязкое и пластичное перемещение поверхностных слоев и массы спекающихся частиц под действием сил поверхностного натяжения, перенос вещества и др. Полная теория спекания может быть построена только с учетом всех факторов [Л. 7-1—7-3].

При спекании происходит превращение сформованных из порошков изделий в компактные тела и их упрочнение; от выполнения этой операции в значительной степени зависят свойства формируемого при этом тела. Спекание поэтому можно определить как физико-химический процесс и как технологическую операцию [Л. 7-4—7-6].

В технологии керамики в большинстве случаев применяют композиции, содержащие несколько компонентов.

В зависимости от характера взаимодействия элементов, составляющих шихту, и условий процесса спекание сложных композиций можно подразделить на следующие основные случаи: спекание в твердой фазе и спекание в присутствии жидкой фазы [Л. 7-7—7-10].

7-1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТВЕРДОФАЗОВОГО СПЕКАНИЯ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При спекании смесей в твердой фазе принято различать спекание компонентов, обладающих полной взаимной растворимостью, спекание компонентов, обладающих ограниченной взаимной растворимостью, и, как крайний случай, спекание компонентов, нерастворимых друг в друге. Следует различать также случаи, когда все присутствующие фазы неметаллические и когда только одна или несколько фаз являются металлами. Ход процесса спекания многокомпонентных систем в значительной мере определяется характером диаграмм состояния компонентов шихты [Л. 7-10—7-12]. Необходимо различать также спекание спрессованных порошков, обладающих относительно большой начальной поверхностью контакта и малой пористостью, и неспрессованных, свободно насыпанных порошков, в которых среднее расстояние между зернами имеет величину порядка размера зерен и пористость которых достигает иногда 90% и более.

Пористость отформованных керамических материалов в сыром виде составляет 30—50%. При нагреве происходит сокращение объема пор и плотность спекаемого материала возрастает. Обычно за меру спекания керамических материалов принимают изменение при спекании прочности, плотности или других свойств. Между тем изменение такого рода характеристик — это лишь частное следствие процессов, идущих при спекании.

Внешне спекание проявляется в изменении размеров спекаемого тела (большей частью происходит усадка) и его свойств, которые являются результатом целого ряда физико-химических процессов, происходящих при нагреве керамических материалов. В технологическом отношении выбор метода оценки степени спекания зависит от характера изготавливаемых изделий и требований, предъявляемых к их свойствам. Для оценки спекания керамического материала в производственных условиях обычно определяют те свойства, которые имеют решающее значение в эксплуатации изделий.

В литературе встречаются самые различные суждения о внешних проявлениях процесса спекания, о его сущности, закономерностях и влиянии на другие процессы, протекающие при нагревании кристаллических смесей [Л. 7-1—7-65].

Для практики большой интерес представляет изучение спекания многокомпонентных систем, однако выяснение закономерностей спекания однокомпонентных порошков имеет большое значение как для создания теоретических основ процесса, так и для решения практических задач — разработки технологических процессов изготовления изделий различного назначения. Описание систем из двух и большего числа компонентов целесообразно начать с конденсированных систем. Конденсированными (или сухими) системами называют системы, не содержащие летучих веществ, т. е. веществ, обладающих значительной величиной давления пара при температурах до 2 000 °С.

Фазовые превращения в конденсированных системах сопровождаются обычно весьма малыми изменениями объема реагирующих тел так, что даже сравнительно большие изменения давления оказывают незначительное влияние на состояние равновесия. По этой причине спекание конденсированных систем рассматривается далее

(за исключением особо оговоренных случаев) в изобарических условиях при давлении 1 кгс/см^2 .

Однако применение внешнего давления с одновременным спеканием (горячее прессование) позволяет существенно повысить плотность спекаемого материала и понизить температуру достижения максимальной плотности.

Основные общепризнанные закономерности спекания следующие:

1. Изотермическая усадка характеризуется замедлением.

2. Предварительный обжиг порошков снижает последующую усадку при спекании.

3. Процесс спекания может быть активизирован за счет реакций, увеличивающих подвижность атомов (диссоциация, полиморфизм окислов и т. д.), а также внешнего давления (горячее прессование). В последнем случае к силам поверхностного натяжения, преодолевающим механическую прочность материала, добавляется сила внешнего давления, способствующая заполнению пор частицами материала.

4. Изменение пористости при спекании происходит в основном за счет открытых пор (сообщающихся с внешней поверхностью), закрытая пористость меняется значительно меньше.

Течение процесса спекания обеспечивается термодинамической неустойчивостью реальных порошков по сравнению с компактными телами. Эта неустойчивость обусловлена большой удельной поверхностью порошков и связанным с ней значительным количеством поверхностных искажений, а также наличием малых радиусов кривизны и активным состоянием решетки, т. е. различными дефектами кристаллического строения [Л. 7-13—7-17].

Так как физико-химические свойства спекаемого многокомпонентного материала зависят от полноты диффузии, все факторы, благоприятствующие последней, облегчают процесс изменения свойств. К таким факторам прежде всего относится применение тонкодисперсных порошков, хорошее смешивание их, повышение температуры спекания, удаление адсорбированных газов, увеличение плотности при прессовании. Дефекты решетки при длительном спекании устраняются в значительной мере еще на ранних стадиях спекания, поэтому решающее

значение имеет высокая удельная поверхность порошков.

Так как результирующая сил, действующих на любую поверхностную частицу, направлена внутрь тела (зерна), то у любой частицы всегда проявляется тенденция к сокращению поверхности. Уменьшение суммарной поверхности в процессе спекания уменьшает поверхностную и, следовательно, полную энергию системы. Из сказанного следует, что движущая сила процесса спекания дисперсного тела тем больше, чем больше его поверхностная энергия. Этим, в частности, можно объяснить наблюдаемую на практике зависимость скорости спекания от размера зерен нагреваемого материала: мелкозернистые порошки спекаются быстрее, чем крупнозернистые.

При спекании происходит уменьшение общей пористости или уплотнение и сглаживание внутренней поверхности пор. Уплотнение может происходить с помощью следующих двух механизмов: перемещения частиц и переноса вещества из различных участков частиц к порам.

Между стенками поры, находящейся на контакте двух частиц, действуют силы Ван-дер-Ваальса. В процессе нагрева до температуры спекания большое количество границ зерен образуется как в участках контактирования частиц (холодная сварка), так и на поверхностях, где действуют силы Ван-дер-Ваальса [Л. 7-18—7-24]. Под действием этих же сил происходит перемещение частиц по границам (пограничное скольжение), которое может быть существенно усилено применением внешнего давления (горячее прессование) или вибрацией. Перенос вещества с одного участка частицы на другой, соприкасающийся с ним, возможен двумя механизмами: 1) испарением и конденсацией; 2) диффузией вдоль поверхности.

В настоящее время благодаря многочисленным экспериментальным исследованиям установлено, что спекание кристаллических порошков (в отсутствие жидкой фазы) при высоких температурах происходит направленной объемной диффузией вакансий. Движущей силой диффузии вакансий (или атомов в противоположном направлении) является разность концентраций (или разность свободных энергий) в разных точках объема тела. Проводя аналогию между сферической порой в сплошном теле и

капель испаряющегося вещества, Б. Я. Пинес [Л. 7-16] показал, что точно так же, как вблизи капли равновесное давление пара повышено, равновесная концентрация вакансий вблизи поры радиуса r повышена на величину

$$\Delta c = \frac{2\sigma}{r} \frac{v_0}{kT} c_0,$$

где σ — поверхностное натяжение; v_0 — элементарный объем; c_0 — равновесная концентрация вакансий; k — постоянная Больцмана.

На рис. 7-1 показаны капиллярные силы, возникающие на стыках частиц и на поверхности пор. Число атомов, утекающих с выпуклых частей свободных поверхностей поры, равно числу атомов, затекающих в щели, прилегающие к контактным участкам. Следовательно, под влиянием поверхностной миграции атомов пора будет сфероидизироваться, не изменяясь в объеме, т. е. усадки при спекании не произойдет. На плоской поверхности тела $\Delta c = 0$ и внутри тела образуется градиент равновесной концентрации вакансий.

Таким образом, вакансии как бы стекают с поверхности поры на внешнюю поверхность образца, поток же атомов имеет соответственно обратное направление, что и приводит к диффузионному застраиванию поры атомами. Отток вакансий осуществляется также и к границам зерен. В результате этого на поверхности образца образуется лишняя пор корка [Л. 7-1, 7-21—7-24].

Рис. 7-1. Действие капиллярных сил при спекании. а — стык частиц; б — изолированная пора.

Впадины и выступы на поверхности пор в значительной части сглаживаются за счет процессов поверхностной диффузии и переноса атомов через газовую фазу. Однако форма пор не стремится к строго сферической в связи с анизотропией поверхностного натяжения. Поликристаллический материал, содержащий поры, удален от состояния термодинамического равновесия по двум причинам: в нем имеется развитая сеть межзеренных гра-

ниц и свободная поверхность пор, вследствие чего свободная энергия его оказывается повышенной.

Начало разработки количественной теории процесса твердофазового спекания было заложено еще работами Я. И. Френкеля. Предполагая осуществление спекания кристаллических тел путем вязкого течения, аналогичного наблюдаемому в жидкостях, он предложил выражения для продолжительности заплывания сферической поры и припекания двух частиц. Механизм этого течения является диффузионным и может быть сведен к направленному перемещению вакансий [Л. 7-25]. Я. И. Френкель [Л. 7-25] различает две стадии спекания кристаллического порошка. В первой стадии происходит увеличение поверхности соприкосновения соседних частиц до тех пор, пока промежутки между ними не заплываю настолько, что поры оказываются разобленными и приобретают различную форму (в простейшем приближении сферическую). Вторая стадия сводится к закрытию остаточных, не сообщающихся друг с другом пор под действием сил поверхностного натяжения.

Б. Я. Пинес [Л. 7-16] также различает две стадии спекания:

1) образование округленных замкнутых пор (в этой стадии усадка равна нулю); 2) «захлопывание» пор (в этой стадии усадка увеличивается до максимальной величины в соответствии с объемной концентрацией пор). Уменьшение поверхности пор происходит как в результате их «залечивания» при спекании, так и коалесценции — диффузионного объединения пор, вследствие чего их суммарная поверхность уменьшается.

В настоящее время не вызывает сомнений, что основным механизмом, с помощью которого осуществляется спекание в твердой фазе, является объемная самодиффузия. Так как постоянные самодиффузии кристаллических тел являются существенными структурно-чувствительными характеристиками, ускоренное спекание в неравновесных системах качественно можно объяснить увеличением эффективных коэффициентов самодиффузии. Однако конкретный механизм ускорения диффузии и вклад в наблюдаемый на опыте эффект ускоренного спекания различных элементов субструктуры однозначно пока не установлены. Наличие искажений кристаллической решетки может проявляться в условиях высокотемпературной обработки двояко: а) в уменьшении средних путей

Диффузии, т. е. средних расстояний между эффективными источниками и стоками для атомов и вакансий; б) в увеличении самих коэффициентов самодиффузии за счет появления избыточного по сравнению с равновесным количества вакансий. Хотя по существующим оценкам время жизни избыточных вакансий весьма мало ($1 \cdot 10^{-8}$ сек), не исключено, что повышенная концентрация точечных дефектов может поддерживаться на достаточно высоком уровне на протяжении заметных промежутков времени благодаря генерированию их в процессе «залечивания» искажений решетки (например, в связи с перемещением порогов на дислокациях, при аннигиляции дислокаций и т. д.).

Если при спекании вакансии аннигилируют на внешнюю поверхность образца, то скорость усадки должна строго определяться размерами образца (т. е. величиной пути вакансий), чего однако в действительности не происходит. В связи с этим было предложено и в дальнейшем экспериментально подтверждено, что вакансии могут аннигилировать на границах зерен. При этом наличие различного рода границ между элементами структуры является определяющим для кинетики уплотнения пористого тела. Экспериментально доказано, что цилиндрическая пора перестает практически спекаться, если вследствие процесса рекристаллизации она не пересекается какими-либо границами зерен. Влияние границ зерен особенно эффективно, когда, как это часто бывает в реальных пористых порошковых телах, к поре примыкает несколько зерен. Граница как бы сметаёт поры, встречающиеся на ее пути.

Влияние границ зерен на ускорение спекания корунда связано с тем, что наличие границ зерен резко (на два порядка) увеличивает коэффициент диффузии кислорода в поликристаллической окиси алюминия по сравнению с монокристаллом; энергия активации при этом снижается со 152 до 110 ккал/моль. Вместе с тем в поликристаллической Al_2O_3 диффузия иона кислорода усиливается благодаря наличию границ зерен (подобно диффузии иона хлора в щелочных галоидах). На участках, близких к границам зерен, скорость усадки определяется скоростью диффузии иона алюминия, которая сравнима со скоростью спекания, в то время как для пор, удаленных от границы зерен, скорость усадки определяется скоростью диффузии иона кислорода через

решетку, которая на три порядка ниже. Это также объясняет совпадение рассчитанного по данным спекания коэффициента диффузии с измеренным коэффициентом диффузии иона алюминия в Al_2O_3 .

Таким образом, в настоящее время установлено, что спекание кристаллических порошков (при отсутствии жидкой фазы) протекает в результате объемной диффузии вакансий, причем их источником является поверхность мостика между зёрнами, а также поры и дислокации внутри зерен, а поглотителями вакансий — границы зерен. Кинетика спекания корунда при снижении открытой (межзерновой) пористости пропорциональна $t^{1/2}$, а при последующем снижении закрытой (внутризерновой) пористости она пропорциональна $t^{1/3}$. При спекании за счет открытой пористости основную роль играет диффузия по границам зерен, тогда как при спекании за счет закрытой пористости — только объемная диффузия. При спекании, приводящем к удалению пор, наблюдается также процесс рекристаллизации зерен, проявляющийся в изменении размеров и числа кристаллоз.

Определяющей силой роста зерен является поверхностное натяжение на их границах. Стараясь уменьшить общую поверхность, границы зерен будут двигаться к своим центрам кривизны, и поэтому зёрна с числом сторон, большим шести, будут увеличиваться, так как границы их зерен выпуклые (от центра кривизны), а зёрна с числом сторон, меньше шести, уменьшаться [Л. 7-27, 7-28].

Разница между спеканием и рекристаллизацией заключается в том, что в первом периоде спекания при более низких температурах атомы перемещаются главным образом внутри отдельных частиц — вдоль их поверхности, а при рекристаллизации — от одного зёрна к другому и попеременно контактных участков. Движущая сила рекристаллизации — стремление системы перейти в более устойчивое состояние с меньшей суммарной поверхностью границ.

По современным представлениям, межзерновые границы — это участки с нарушенным кристаллическим строением. В реальных поликристаллических телах границы зерен являются местом скопления примесей, попадающих в материал в процессе его получения из сырья или при технологической обработке. Границы зерен являются стоками для вакансий. На границах зерен боль-

шей частью образуются поры. Протеканию рекристаллизации препятствуют поры на поверхности границ зерен, а также образующееся в результате плавления межкристаллическое вещество. Указанные факторы, препятствующие росту зерен за пределы отдельных частиц, обуславливают небольшие размеры зерен, которыми обычно характеризуются спеченные материалы.

Вопрос о последовательности процессов спекания и рекристаллизации, имеющих для практики большое значение, так как от них зависят структура и свойства поликристаллических изделий, трактуется в литературе по-разному.

Б. Я. Пинес [Л. 7-16] считает, что процесс рекристаллизации должен протекать быстрее, а следовательно, предшествовать спеканию. Имеются указания о том, что рекристаллизация обуславливает спекание или способствует ему. Поэтому спекание без участия жидкой фазы предлагают называть рекристаллизационным спеканием. Некоторые считают эти процессы вообще не связанными.

В [Л. 7-21] показано, что рост кристаллов корунда без добавок и с добавками начинается тогда, когда процесс спекания уже в значительной степени прошел, а пористость составляет 8—10%. Интенсивный рост зерен корунда независимо от наличия в составе добавки начинается тогда, когда спекание заканчивается и открытая пористость составляет 0,5—1,0%. Добавка окиси магния образует на поверхности зерен корунда магnezальную шпинель, которая, являясь второй фазой, задерживает рост кристаллов корунда.

Известный в промышленности и широко применяемый в самых различных условиях минералокерамический материал ЦМ-332 (микролит), содержащий добавку 0,6% окиси магния, характеризуется весьма однородной, мелкокристаллической структурой. Так как удаление закрытых пор и образование беспористой корки в кристаллах при спекании должно происходить тем быстрее, чем ближе поры расположены к границам зерен, то снижение закрытой пористости зависит от скорости роста кристаллов: увеличение скорости роста зерен при спекании корундовой керамики резко снижает скорость уменьшения пористости. Поэтому быстро растущие кристаллы заполнены значительным количеством пор, в то время как медленно растущие кристаллы беспористы. Благодаря этому кажущаяся плотность спечен-

ного мелкокристаллического материала значительно повышается, и таким образом может быть получен совершенно беспористый материал, кажущаяся плотность которого будет равна теоретической плотности.

В последние годы разработана технология получения поликристаллических материалов на основе корунда, окислов магния, иттрия и др. (лукалокс, иттрийлокс и др.), обладающих оптической прозрачностью и нашедших за рубежом широкое применение, в частности в электротехнике для изготовления оболочек натриевых ламп [Л. 7-29—7-43].

Возможность снижения температуры спекания чистых окислов за счет введения различных активирующих агентов давно привлекает внимание исследователей. До сих пор эти исследования носили прикладной характер и проводились со случайно выбранными добавками. Кроме того, кинетика и механизм спекания рассматривались в отрыве от электронного строения атомов спекаемых композиций, что не позволяло установить природу повышенной диффузионной подвижности атомов. Уплотнение при активированном спекании обязано дислокационному и диффузионному (диффузионный крип) механизмам. При относительно низких температурах спекания уплотнение происходит за счет взаимодействия избыточных вакансий (появляющихся вследствие преимущественной диффузии атомов основы в добавку на стороне основы) с дислокациями. С повышением температуры спекания роль дислокационного механизма уменьшается, а диффузионного — возрастает. Однако оба предложенных механизма уплотнения так или иначе связаны с диффузионной подвижностью атомов и могут быть объяснены с позиций электронного строения атомов.

Необходимым условием для процессов спекания является уменьшение запаса энергии спекаемой системы в целом, т. е. ее стабилизация. Стабилизация системы с атомами, имеющими недостроенные d -подуровни, повышается с увеличением статистической массы d^5 - и d^{10} -конфигураций локализованной части валентных электронов. Следовательно, активирующее действие на спекание окислов будут оказывать только те элементы, добавка которых при спекании способствует повышению статистической массы d^5 - и d^{10} -конфигураций электронов атомов спекаемого материала и добавки соответственно. Эта возможность обусловлена тем, что передача нелока-

лизированных электронов атомами основы атомам добавки с образованием d^5 и d^{10} -конфигураций энергетически целесообразнее, чем передача добавкой части валентных электронов атомам основы с образованием повышенной концентрации атомов с d^5 -конфигурациями (несмотря на большую энергетическую устойчивость последних конфигураций по сравнению с d^{10}).

Последний вариант вызовет относительно меньший рост статистической массы атомов с d^5 -конфигурациями (против суммарного роста d^5 - и d^{10} -конфигураций при первом) ввиду незначительного содержания добавок.

Таким образом, процесс активированного спекания определяется главным образом особенностями электронных переходов между основным компонентом и активирующей добавкой, способствующих созданию стабильных электронных структур.

7.2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТВЕРДОЖИДКОСТНОГО СПЕКАНИЯ [НА ПРИМЕРЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ФАРФОРА]

Электротехнический фарфор образуется в результате взаимодействия исходных компонентов шихты при термической обработке. При нагревании до высокой температуры, пределы которой на отечественных изоляторных заводах составляют 1300—1350°C, осуществляется процесс спекания исходных компонентов — полевого шпата, кварца и глинистых веществ — глины и каолина. Уже при сравнительно невысоких температурах (ниже 1000°C) происходит определенное взаимодействие в твердой фазе между продуктами разложения каолинита, кварцем и полевым шпатом.

Кинетика процессов спекания с участием жидкой фазы существенно зависит от начальной пористости полуфабриката, количества жидкой фазы, дисперсности частиц, смачиваемости твердой фазы жидкостью, взаимной растворимости фаз и др. [Л. 7-44]. Она зависит также от происхождения жидкой фазы, т. е. от того, появилась ли жидкая фаза вследствие расплавления легкоплавкого компонента смеси или вследствие контактного плавления, когда жидкая фаза возникает при температуре более низкой, чем температура плавления компонентов смеси.

В процессе обжига фарфора жидкая фаза появляется вследствие расплавления полевошпатовой составляющей, причем тугоплавкие компоненты частично растворяются в этом расплаве. Происходящие при этом процессы описывают следующим образом [Л. 7-1].

Процесс перегруппировки. Появившаяся жидкая фаза заполняет зазоры между твердыми частицами и играет роль смазки, облегчающей взаимное перемещение частиц. Это перемещение сопровождается уменьшением свободной поверхности жидкости и происходит под влиянием давления, обусловленного кривизной поверхности. Для образования жидких прослоек необходимо, чтобы энергетически было целесообразным разделение жидкостью двух соприкасающихся одноименных твердых частиц. При этом должно выполняться условие

$$2\alpha_{т.ж} \cos \varphi < \alpha_{т.т},$$

которое справедливо при любых значениях угла $\varphi = \varphi_0 + 2\theta$, если $\alpha_{т.ж} < \alpha_{т.т}$, где $\alpha_{т.ж}$ — поверхностная энергия на границе раздела твердой и жидкой фаз; $\alpha_{т.т}$ — поверхностная энергия на границе двух зерен; φ_0 — угол между касательными к поверхности твердых частиц в месте их соприкосновения; θ — угол смачивания.

На этом этапе кинетика процесса описывается уравнением

$$\Delta V/V_0 \approx t^k,$$

где ΔV — изменение объема; V_0 — первоначальный объем; t — время; k — постоянная.

Так как с течением времени эффективная (усредненная по объему образца) кривизна поверхности возрастает, а вместе с ней увеличивается и капиллярное давление, то постоянная k должна быть больше единицы. Вклад процесса перегруппировки в объемную усадку увеличивается с ростом объемной доли жидкой фазы.

Процесс растворения — осаждения играет значительную роль, так как количество жидкой фазы в фарфоре достаточно велико. В жидких прослойках, образованных полевошпатовой составляющей, происходят процессы растворения — осаждения (перекристаллизации). Временная зависимость усадки, определяемой этим процессом, для образца из сферических частиц описывается соотношением

$$\Delta V/V_0 \approx t^{1/3}.$$

Зависимость относительной усадки от линейного размера частицы r при прочих неизменных условиях описывается уравнением

$$\Delta V/V_0 \approx r^{-4/3}.$$

Твердофазное спекание. На заключительной стадии изотермического спекания жидкая фаза может закристаллизоваться вследствие обогащения тугоплавким компонентом. В этом случае кинетика усадки будет определяться закономерностями твердофазного спекания. В спекающемся материале образуется жесткий скелет, свободное пространство в котором заполняется жидкой фазой. Естественно, что процессы образования кристаллического каркаса и жидкой фазы накладываются друг на друга.

Согласно [Л. 7-28] изменения, происходящие в начале обжига, обусловлены разложением или полиморфными превращениями некоторых из присутствующих в системе фаз. При дальнейшем нагревании тонкозернистой пористой массы происходит увеличение размера зерен, изменение формы и размеров пор, приводящее к уменьшению пористости. Кроме того, во многих керамических системах при нагревании могут протекать твердофазные реакции, сопровождающиеся образованием новых фаз, полиморфными превращениями, разложением кристаллических соединений, и другие сложные процессы. Движущей силой, вызывающей перенос вещества, является разница в величине свободной энергии или химического потенциала на границе контакта и на поверхности частиц.

На кинетику уплотнения керамического материала при твердожидкостном спекании оказывают влияние следующие основные факторы: количество, состав и строение жидкой фазы [Л. 7-4]. Количество жидкой фазы должно иметь оптимальные пределы. Если жидкой фазы достаточно, то она заполняет пространство пор и способствует сближению кристаллов до их взаимного контакта. При ограниченном количестве расплава заполнение пор происходит только частично. Оно завершается при полном спекании вследствие рекристаллизации кристаллических фаз. При избытке жидкой фазы существенно ухудшаются физико-технические свойства фарфора

Как показано в [Л. 7-28], полное уплотнение возможно лишь при значительном количестве и заметной растворимости твердой фазы в жидкой, а также при полном смачивании твердой фазы жидкой.

Согласно [Л. 7-14] проникновение жидкой фазы в капилляры и образование тонких пленок на контактах фаз возможно лишь при хорошей смачиваемости твердой фазы расплавом. Смачивающая способность расплава возрастает по мере замещения в нем катионов большого радиуса и малого заряда катионами меньшего радиуса и большого заряда.

Наряду с другими факторами, определяющими спекание, значительна роль вязкости и поверхностного натяжения жидкой фазы [Л. 7-4, 7-45]. Однако преимущественное влияние оказывает строение расплава жидкой фазы.

Ионы в силикатных расплавах создают структурно упорядоченные группы. Род и количество возникающих в полевошпатовом расплаве кремнекислородных комплексов (при отсутствии ионов Al^{3+} , B^{3+} , P^{5+}) определяются величиной атомарного отношения $O:Si$ и энергией взаимодействия катионов других металлов с кислородом. С уменьшением отношения $O:Si$ и увеличением энергии взаимодействия в субтоксических областях растет число кислородных анионов вокруг иона металла. Кремнезем, теряя ионы O^{2-} , образует все более укрупняющиеся комплексы: $(SiO_4)^{4-}$, $(SiO_3)^{2-}$, $(Si_2O_5)^{2-}$ и др., приближаясь к SiO_2 . С увеличением валентности металла и уменьшением ионного радиуса возрастает энергия его взаимодействия с кислородом.

По мере увеличения отношения $O:Si$ (что достигается введением других окислов, помимо катионов окислов кремния и алюминия), в системе оказывается все больше ионов O^{2-} и пространственные комплексы все более дробятся. Степень дробления комплексов определяется энергией взаимодействия катионов разного сорта с кислородными анионами.

Окислы щелочных металлов с меньшей энергией взаимодействия в большей мере дробят комплексы по сравнению с оксидами щелочноземельных металлов. Размеры и количество комплексов определяют вязкость расплава, которая возрастает с увеличением размеров и количества алюмокремнекислородных и кремнекислородных комплексов. Для перекристаллизации и уплотне-

ния наиболее благоприятным является такой расплав, в котором в наибольшем количестве подготовлены однотипные субтоксические группы.

Строение расплава в свою очередь регулируется энергией взаимодействия катион—кислород спекающей добавки, величину которой оценивают по формуле

$$E = \frac{2z_k}{n(r_{k+} + r_{O^{2-}})} e^2,$$

где E — электростатическая энергия связи; z_k — валентность катиона; n — координационное число; r_{k+} и $r_{O^{2-}}$ — ионные радиусы катиона и кислорода.

В [Л. 7-4] указано, что для каждой силикатной смеси, образующей расплав, спекающее действие могут оказывать только такие добавки или такие их комбинации, у которых величина E/e^2 лежит в определенных оптимальных пределах.

Одним из практических путей улучшения спекания, связанным с изменением строения расплава, вязкости, поверхностного натяжения, смачивающей способности и других свойств расплава, является введение добавок — минерализаторов. П. П. Будников и А. М. Гинстлинг [Л. 7-14] объясняют действие минерализаторов созданием искусственных центров кристаллизации продукта, каталитическим действием, образованием твердых растворов и др. В результате минерализаторы снижают температуру обжига, повышают муллитизацию фарфора и улучшают его свойства.

При изучении влияния добавок BeO , MgO и CuO на спекание муллита [Л. 7-56] получены образцы, относительная плотность которых достигает 0,90. На основании анализа рентгенограмм установлено внедрение этих добавок в решетку муллита. При этом отмечено, что способность к внедрению падает с увеличением атомной массы и ионного радиуса катиона добавки. Для интенсификации процесса спекания применялись добавки в виде различных окислов, солей и природных минералов [Л. 7-46—7-48].

Добавки, вводимые в спекающийся материал, могут оказывать влияние на дефектность его структуры, образовывать вторичную твердую фазу, цементирующую зерна на их границах, а также концентрироваться на границах зерен. В системах, для которых кинетика спекания

контролируется механизмом диффузии, изменения в дефектности структуры могут вызвать увеличение коэффициента диффузии в твердой фазе или привести к образованию жидкой фазы с более высоким коэффициентом диффузии, что сопровождается ускорением спекания.

Известно, что по составу стекловидная фаза фарфора неоднородна. Различают: кремнеземистое стекло (вокруг зерен кварца) и стекло, образовавшееся за счет растворения кварца в полевошпатовом расплаве; полевошпатовое стекло в пределах зерен полевого шпата (псевдоморфозы стекла по полемому шпату), в котором растворились кварц и каолинит; стекло, образовавшееся за счет взаимодействия каолинитового остатка с полевошпатовым расплавом [Л. 7-50—7-54]. За исключением стекол, непосредственно контактирующих с кварцем, остальные разновидности стеклофазы в фарфоре содержат игольчатые кристаллы муллита.

Кристаллическая фаза полевошпатового фарфора представлена муллитом и кварцем. Источник образования муллита в фарфоре — продукт разложения каолинита. Согласно [Л. 7-56] образовавшиеся при отсутствии жидкой фазы кристаллы муллита находятся в зачаточном состоянии. Появление жидкой фазы способствует их росту.

О. П. Мчедлов-Петросян и др. [Л. 7-66] объясняют образование муллита перестройкой при $900-1000^\circ\text{C}$ решетки минералов каолинитовой группы, аморфизованных полным удалением воды, в результате чего образуется система изолированных тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$, составляющих основу муллитовой структуры. По данным [Л. 7-49] первый экзотермический эффект на термограмме связан с образованием кубической фазы типа шпинели $(Si_2Al_4O_{12})$ из $[AlO_4]^{5-}$ и $[SiO_4]^{4-}$. На рентгенограммах линии этой фазы становятся четкими к 980°C , к 1050°C они слабеют, а к 1100°C совсем исчезают. Начиная с 1100°C , существенной составной частью продуктов дегидратации становится муллит.

Термодинамические расчеты свидетельствуют о малой вероятности возникновения силлиманита по сравнению с муллитом при взаимодействии Al_2O_3 с SiO_2 и наибольшей вероятности образования муллита из обезвоженного каолинита. Процесс муллитизации протекает в фарфоре в основном при $1200-1300^\circ\text{C}$, причем тонкие иглы муллита появляются уже около 1000°C .

Электронно-микроскопические исследования [Л. 7-55] показали, что муллит в фарфоре ориентирован относительно первоначальных каолинитовых кристаллов, размер и форма которых сильно влияют на образование муллита. По данным [Л. 7-57] муллитобразование при относительно низких температурах также зависит от размеров и степени развития кристаллов в исходном глинистом материале. Мелкие, плохо развитые кристаллы вступают в реакцию муллитобразования легче, чем более крупные и хорошо развитые. Образующийся в результате разложения каолинит, называемый первичным муллитом, представлен агрегатами мельчайших зерен размером около 100 Å. С повышением температуры обжига размеры кристаллов муллита внутри агрегатов и сами агрегаты увеличиваются; первичный муллит не растворяется по мере повышения температуры обжига.

Появление жидкой фазы также способствует росту кристаллов первичного муллита. Игольчатые кристаллы муллита являются вторичными и образуются в результате кристаллизации алюмосиликатного расплава в процессе обжига. Продукт охлаждения чистого расплава полевого шпата не содержит муллита, так как содержание Al_2O_3 недостаточно для образования муллита. Нахождение муллита в пределах контуров полевошпатовых зерен (псевдоморфозы стекла по полевошпату) объясняется диффузией частиц каолинитового остатка в расплав полевого шпата. Вторичный муллит кристаллизуется при относительно низких температурах и с повышением температуры обжига может частично растворяться в стекловидной фазе.

В [Л. 7-58] различают четыре структурные разновидности муллита в фарфоре: 1) крупные немногочисленные иголки муллита в участках полевошпатового стекла; 2) сетка из перекрещивающихся кристалликов муллита, возникающих в результате муллитизации вещества в пределах зерен каолинита; 3) скопление игольчатых кристаллов муллита, образующихся в стекле около пор; 4) тончайшие (вплоть до субмикроскопических) скопления муллита. Вторая и четвертая разновидности муллита могут быть отнесены к первичному муллиту, а первая и третья — ко вторичному.

В [Л. 7-59, 7-60] показано, что муллит в фарфоре присутствует в двух разновидностях: пластинчатый (первичный), который образуется непосредственно из каолина

и глины в результате реакций, протекающих в твердой фазе, игольчатый, который возникает при рекристаллизации алюмосиликатов после растворения в расплаве. Кремниевая кислота при этом образуется преимущественно в результате термического разложения глинистых минералов. Щелочные окислы, сконцентрированные в областях зерен полевого шпата, начинают диффундировать в граничные участки исходных областей глинистых минералов с образованием реакционной зоны. Даже при незначительном обеднении жидкой фазы щелочами состав ее перемещается в область образования муллита.

При повышении температуры между жидкой фазой, богатой кремниевой кислотой, и первичным муллитом [Л. 7-59] протекает интенсивная реакция и первичный муллит быстро растворяется. При образовании пересыщенного муллита расплава муллит снова выкристаллизовывается, но уже с другим игольчатым габитусом.

Как показали П. П. Будников и Х. О. Геворкян [Л. 7-67], диффузия имеет исключительное значение для образования муллита из расплава. Диффузионные процессы протекают весьма энергично даже при 1000°C. Об этом свидетельствует наличие начальных образований муллита, так как диффузия ионов алюминия (из продуктов распада каолинита) в участки плавящегося полевого шпата при этой температуре должна быть значительной, чтобы насытить расплав и обеспечить кристаллизацию муллита. Однако диффузионные процессы остаются незавершенными. Равновесие между кварцем и муллитом не достигается. Спекшийся фарфор представляет собой неравновесную систему, в которой растворение кристаллических компонентов продолжается до конца обжига.

Образование крупных игольчатых кристаллов муллита в стекле около пор объясняется экранной ролью кварцевых зерен. Присутствие в расплаве зерен кварца, стоящих на пути диффузионных потоков, вызывает замедление последних и местное обогащение расплава ионами алюминия и кремния, что влечет за собой образование иголок муллита. Таким образом, присутствие крупных зерен кварца в фарфоре в известной степени препятствует равномерной и однородной кристаллизации муллита.

По данным [Л. 7-55, 7-57, 7-59—7-65] выход муллита при обжиге кристаллических материалов всегда меньше

теоретического и в фарфоровых материалах в зависимости от состава, дисперсности исходных компонентов, действия минерализаторов и режимов термической обработки изменяется в пределах от 15 до 30%.

Вторая кристаллическая составляющая в структуре фарфора — кварц. При нагревании массы в результате полиморфного превращения α - в β -кварц, сопровождающегося изменением объема на 2,4%, в крупных зернах и вокруг них возникают напряжения, что вызывает образование трещин. До последнего десятилетия большинство исследователей отрицало перерождение кварца в кристобалит. Однако В. В. Лашин [Л. 7-58] наблюдал кристобалит в одном из образцов фарфора. Установлено [Л. 7-68], что уже при 1000°C в фарфоре на поверхности растворяющихся зерен кварца в виде каемки начинается образование кристобалита, показатель преломления которого равен 1,489; при 1400°C кристобалит начинает кристаллизоваться из кислого раствора. При исследовании структуры фарфора при помощи электронного микроскопа были обнаружены зерна кварца, полностью заполненные чешуйчатыми кристаллами кристобалита.

Согласно [Л. 7-28] из кварца обычно образуется лишь стекло, но в некоторых массах, обожженных при высоких температурах, на внешней поверхности зерен происходит превращение кварца в кристобалит.

При величине зерен кварца около 63 мкм в фарфоре наблюдается внезапное появление кристобалита, количество которого с повышением температуры быстро растет и при 1450°C составляет около 9%. В интервале температур 1200—1250°C кварц начинает растворяться. Количество и скорость растворения кварца зависят от количества и вида полевого шпата, дисперсности исходных компонентов шихты, температуры и продолжительности обжига, а также от продолжительности охлаждения. Тонкодисперсный кварц (10 мкм) растворяется примерно вдвое быстрее, чем грубодисперсный (100—200 мкм).

В [Л. 7-60] отмечается большое влияние величины зерен кварца на его растворимость. Установлено, что кварц, введенный с каолинитом, растворяется значительно медленнее. В этом случае зерна кварца расположены лишь в контакте с алюмосиликатами и высокая температура плавления эвтектики затрудняет возникновение жидкой фазы. Растворение кварца протекает более интен-

сивно в полевошпатовой стеклофазе на основе альбита по сравнению с растворением в стеклофазе из микроклина. Количество остаточного кварца в фарфоре по различным данным колеблется в пределах 8—20%.

В процессе взаимодействия полевошпатового расплава с продуктами разложения каолинита в расплав может переходить не только кремнезем, но также и глинозем, о чем свидетельствует изменение показателя светопреломления полевошпатового стекла в фарфоре.

Таким образом, процесс образования фарфора начинается с реакций в твердых смесях, скорость которых лимитируется скоростью диффузии компонентов. Скорость диффузии значительно возрастает с переходом в расплав полевого шпата, температура начала плавления которого может быть значительно снижена путем его тонкого измельчения.

Период интенсивного образования муллита в процессе фарфорообразования совпадает со вторым отмеченным на термограммах каолина экзотермическим эффектом в области температур 1200—1300°C; интенсивная муллитизация обуславливается взаимодействием окислов Al_2O_3 и SiO_2 , находящихся в активном состоянии после окончания первого экзотермического эффекта, отмечаемого на термограммах каолина при 900—1100°C. При дальнейшем нагревании наряду с ростом кристаллов муллита происходит взаимодействие полевошпатового расплава с кристаллами кварца и обогащение стекловидной фазы расплавленным кремнеземом. В этот период пористость резко уменьшается за счет закрытия пор полевошпатовым расплавом, вязкость которого с повышением температуры сильно снижается, а диффузионная способность соответственно резко возрастает.

В результате указанных реакций образуется плотноспекшийся керамический материал, структура которого представлена следующими основными составляющими: кварцем, муллитом и стекловидной фазой переменного состава. Соотношение этих составляющих, их состав и распределение в основной массе, степень однородности структуры и текстуры материала, размер и форма кристаллов муллита и кварца, а также количество, размеры и форма пор обуславливают свойства высоковольтного фарфора.

КОНСТРУКЦИИ ИЗОЛЯТОРОВ

8-1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Конструкции изоляторов обычно определяются их назначением и технологическими особенностями керамических материалов. Существует большая группа керамических изоляторов, конструкции которых в достаточной степени стабилизировались (рис. 8-1). Исходя из назначения изоляторов многие элементы их конструкции регламентированы. Так, для изоляторов наружной установки согласно ГОСТ 9920-61 длина пути утечки должна быть не менее значений, приведенных в табл. 8-1.

Таблица 8-1

Минимальная длина пути утечки внешних поверхностей изоляторов наружной установки

Класс напряжения, кВ	Наибольшее рабочее напряжение, кВ	Минимальная длина пути утечки внешних поверхностей изоляторов группы	
		A ¹ , см	B ² , см
3	3,5	6	9
6	6,5	12	18
10	11,5	20	30
20	23,0	40	60
35	40,5	70	105
110	126,0	190	280
150	172,0	260	390
220	252,0	380	570
330	369,0	540	800
500	525,0	800	—

¹ Изоляторы нормального исполнения для районов с обычной загрязненностью воздуха.

² Изоляторы для работы в условиях загрязненной атмосферы.

Сведения о конструкциях и габаритных размерах изоляторов приведены в каталогах, справочниках [Л. 8-1—8-7] и ГОСТ на соответствующие изделия [Л. 8-8—8-14]. Целью настоящего сравнительно небольшого раздела является общее описание наиболее распространенных конструкций изоляторов и их элементов, а также некоторых особенностей конструирования, связанных со спецификой технологии производства изделий из керамики

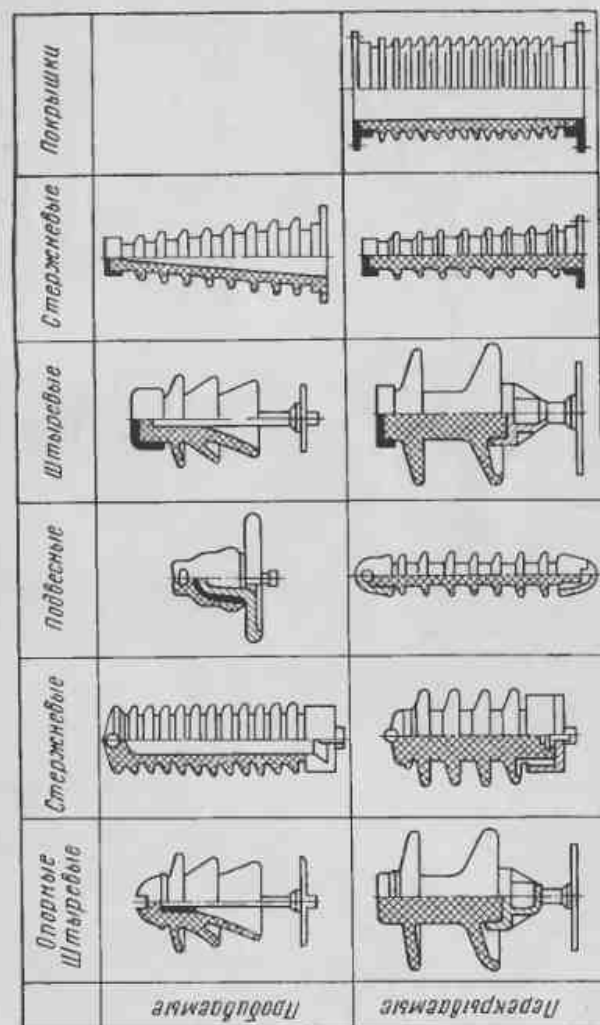


Рис. 8-1. Классификация изоляторов.

Таблица 8-2

Допустимые отклонения от номинальных размеров для изделий из фарфора

Диаметр или длина изделий, мм	Допустимые отклонения, мм		Диаметр или длина изделий, мм	Допустимые отклонения, мм	
	двутороннее, $\pm$	одностороннее, $\pm$ или $+$		двутороннее, $\pm$	одностороннее, $\pm$ или $+$
До 10	0,5	1	Свыше 200 до 250	8	16
Свыше 10 до 25	1	2	250 250	8,5	17
" 25 " 45	1,5	3	" 300 " 350	9	18
" 45 " 60	2	4	" 350 " 400	10	20
" 60 " 70	2,5	5	" 400 " 450	12	24
" 70 " 80	3	6	" 450 " 500	13	26
" 80 " 90	3,5	7	" 500 " 600	15	30
" 90 " 110	4	8	" 600 " 700	16	32
" 110 " 125	4,5	9	" 700 " 800	18	36
" 125 " 140	5	10	" 800 " 900	19	38
" 140 " 155	6	12	" 900 " 1000	20	40
" 155 " 170	6,5	13	" 1000 " 2000	2%	4%
" 170 " 185	7	14	" 2000	1,5%	3%
" 185 " 200	7,5	15			

Согласно [Л. 8-8—8-15] отклонения от номинальных размеров для изделий из фарфора, изготавливаемых по пластичной технологии, а также литьем в гипсовые формы, приведены в табл. 8-2, допустимая овальность изделий — в табл. 8-3; искривления по оси изделий не должны превышать 1% длины изделия, непараллельность торцевых поверхностей не более 1,5% и не должна превышать 5 мм.

Таблица 8-3

Допустимая овальность изделий

Для изделий с диаметром d , мм	Овальность
До 10	0,5 мм
Свыше 10 до 30	1 мм
" 30 " 45	1,5 мм
" 45 " 50	0,01 ÷ +1,5 мм
" 50 " 60	2 мм
" 60 " 300	0,01 ÷ +1,5 мм
" 300 " 400	1,5% номинального диаметра
" 400	2% номинального диаметра

Таблица 8-4

Допустимые отклонения размеров изоляторов, изготовленных формованием, литьем или протяжкой [Л. 8-15]

Номинальные размеры изделий, мм	Допустимые отклонения, мм	
	по длине, высоте, ширине, толщине, внешнему и внутреннему диаметру чубук	по размерам отверстий
От 5 до 10	$\pm 0,7$	± 1
Свыше 10 до 30	$\pm 1,0$	± 1
Свыше 30	$\pm 3,5\%$, но не более ± 5 мм	$\pm 2,5\%$ но не более ± 2 мм

Изделия, предназначенные для эксплуатации при напряжениях до 500 в, по объему не должны превышать 500 см³ при толщине стенки не менее 10% наибольшего размера изолятора. Их изготавливают методами прессования, формования, литья или протяжки, и они могут

Таблица 8-5

Допустимые отклонения от номинальных размеров изоляторов, изготовленных прессованием

Номинальные размеры изделий, мм	Допустимые отклонения, мм			
	по длине, ширине, высоте, и толщине ступиц		по наружному диаметру $\pm$	по размерам отверстий $\pm$
	Нормальная точность $\pm$	Повышенная точность ± 1		
До 3	0,3	0,15	—	$\pm 0,3$
Свыше 3 до 6	0,4	0,20	0,4	$\pm 0,3$
" 6 " 10	0,4	0,30	0,4	—0,4
" 10 " 18	0,5	0,35	0,5	+0,4
" 18 " 30	0,6	0,55	0,6	—0,5
" 30 " 50	0,8	—	0,7	+0,5
" 50 " 80	1,0	—	0,7	—0,7
" 80 " 120	1,2	—	1,0	+0,5
" 120 " 180	1,5	—	1,2	—0,8
" 180	1,0	—	1,0	+0,5
				—1,0

иметь овальность, при которой размеры изделий не выходят за пределы допусков, указанных в табл. 8-4 и 8-5 [Л. 8-15].

Отклонения от номинальных линейных размеров и допустимая овальность стеатитовых изоляторов для высоковольтных высокочастотных установок соответствуют данным, приведенным в табл. 8-2 и 8-3 [Л. 8-5].

8-2. ИЗОЛЯТОРЫ ВНУТРЕННЕЙ УСТАНОВКИ

Опорные изоляторы внутренней установки служат для крепления токоведущих частей распределительных устройств различного назначения с частотой тока 50 гц. Для обозначения типа опорных изоляторов внутренней установки принята следующая система: первые две буквы (ОФ) обозначают «опорный фарфоровый», в некоторых случаях в обозначение типа изолятора включается третья буква — Р (ребристый). Первая цифра после букв — номинальное напряжение, на которое рассчитан изолятор. Для опорных изоляторов принят ряд напряжений 1, 6, 10, 20, 35 кВ. Следующая цифра через тире — разрушающая нагрузка на изгиб (180, 375, 750, 1250, 2000, 3000, 4250 и 6000 кгс). Если после последней цифры нет никакого индекса или индексы «ов», «кр» и «кв», то это означает соответственно, что применена внутренняя заделка арматуры или заделка в нижний фланец овальной, круглой или квадратной формы. Буква П после последней цифры означает, что изолятор оснащен арматурой для предохранителей.

На рис. 8-2 приведены три вида опорных изоляторов внутренней установки: ОФ-6-375 П — опорный фарфоровый изолятор на 6 кВ, на разрушающую нагрузку на изгиб 375 кгс, с арматурой для предохранителей; ОФР-10-750 — опорный фарфоровый ребристый изолятор на напряжение 10 кВ, на разрушающую нагрузку на изгиб 750 кгс, с внутренней заделкой арматуры и ОФ-10-1250 — изолятор с квадратной формой нижнего фланца. Изоляторы имеют характерные кольцевые симметричные ребра без капельницы, типичные параметры которых приведены в табл. 8-6.

Изоляторы в нормальном исполнении имеют одно ребро для рабочего напряжения 6—10 кВ, два-три ребра для рабочего напряжения 15—20 кВ и три—пять для напряжения 35 кВ. Для изоляторов, работающих в усло-

Таблица 8-6

Размеры ребер изоляторов внутренней установки

Высота ребра, мм	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Радиусы закруглений, мм	6	6	6	10	10	12	12	12	12	14	14
Исполнение по рис. 8-2	а			б			в				

виях тропического климата, количество ребер увеличивается до четырех на рабочие напряжения 6—10 кВ и до девяти — на напряжение 35 кВ. Эти изоляторы имеют более развитую поверхность, внутреннюю заделку арматуры, которая защищена от внешних воздействий более стойкими покрытиями, чем арматура обычных изоляторов.

Арматуру изоляторов изготавливают из чугуна, алюминия или стали и закрепляют на изоляторах с помощью портланд-цемента. Цементные швы и арматуру защищают от действия влаги специальными покрытиями.

По электрическим свойствам изоляторы должны удовлетворять требованиям ГОСТ 1516-68.

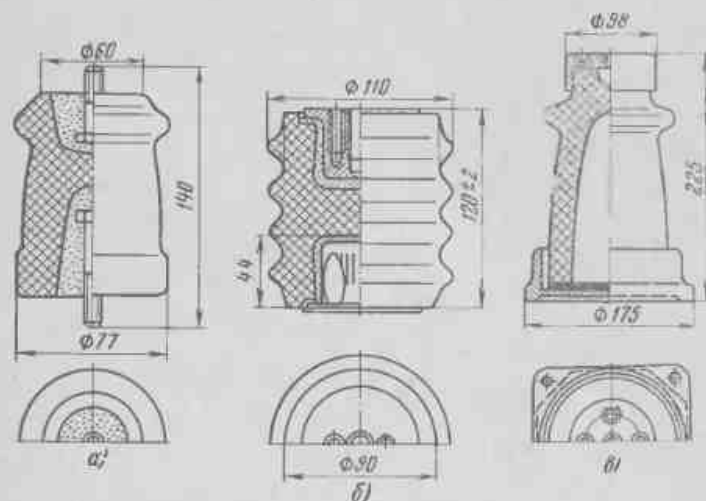


Рис. 8-2. Опорные изоляторы внутренней установки.
а — ОФ-6-375П; б — ОФР-10-750; в — ОФ-10-1250.

Проходные изоляторы предназначены для электрической изоляции токоведущих шин при прокладке их через стены, потолки и другие элементы конструкций. Изоляторы изготавливают на напряжения до 35 кВ переменного тока частотой 50 Гц. В обозначении типа проходного изолятора первая буква П означает проходной, далее число в числителе дроби — рабочее напряжение, в знаменателе — номинальный ток, через тире ука-

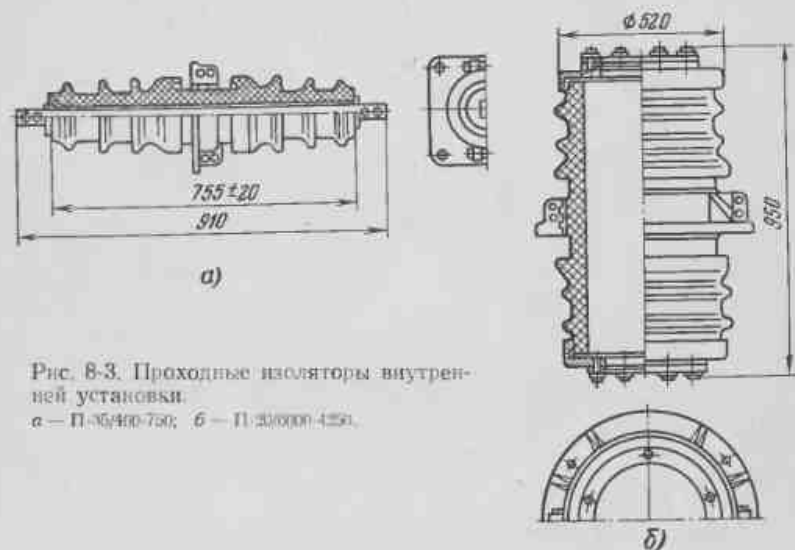


Рис. 8-3. Проходные изоляторы внутренней установки.

а — П-35/400-750; б — П-20/6000-4250.

зывается значение минимальной разрушающей нагрузки при статическом изгибе. В обозначение изоляторов, предназначенных для комплектов распределительных устройств, после буквы, указывающей тип изолятора, добавляется буква К. На рис. 8-3 приведены в качестве примера две типичные конструкции проходных изоляторов типа П-35/400-750 (проходной изолятор на 35 кВ, ток до 400 А и предельную изгибающую нагрузку 750 кгс) и П-20/6000-4250. Последний выпускают также в следующих вариантах: П-20/8000-4250; П-20/10000-4250 и П-20/12000-4250.

Армирование изоляторов обычно производят с помощью цемента. Арматуру изоляторов на токи до 1500 А изготавливают из чугуна и силумина. Для изоляторов на большие токи необходимо использовать арматуру из немагнитных материалов. В качестве токоведущих частей

применяют алюминиевые шины или в некоторых случаях шины из меди. При армировании изоляторов на токи более 2000 А и предельную изгибающую нагрузку более 2000 кгс шины крепятся при монтаже. Изоляторы на более низкие нагрузки поставляются с токоведущими частями и комплектом монтажных деталей. Внутреннюю часть изоляторов на напряжение выше 20 кВ покрывают токопроводящей пленкой, электрически связанной с шиной. Такая же пленка наносится с внешней стороны на поверхности под фланцем.

8-3. ИЗОЛЯТОРЫ НАРУЖНОЙ УСТАНОВКИ

Опорные изоляторы наружной установки служат для монтажа токоведущих частей в различного рода высоковольтных устройствах открытого типа. В обозначение типа изолятора входят три буквы и через тире два числа. Первая буква — О указывает, что изолятор опорный, вторая — Н, что он наружной установки, и третья — С или Ш, что он стержневой или штыревой; первое число соответствует значению номинального напряжения и второе — величине предельной прочности на изгиб. На рис. 8-4 приведены два типа изоляторов: ОНС-10-500 — опорный изолятор стержневой на 10 кВ и прочность на изгиб 500 кгс и ОНШ-35-2000 — опорный изолятор штыревой на напряжение 35 кВ и прочность на изгиб 2000 кгс.

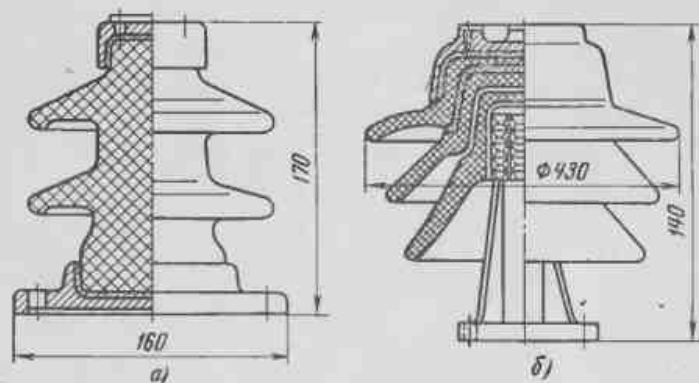


Рис. 8-4. Опорные изоляторы наружной установки.

а — ОНС-10-500; б — ОНШ-35-2000.

В обозначение типа проходных изоляторов вводят дополнительно буквы Н (наружный) и Ш (шинный), например ПН-10/400-750 — проходной изолятор наружной установки на напряжение 10 кв, ток 400 а, прочность на изгиб 750 кгс. Армирование проходных изоляторов наружной установки выполняется аналогично соответствующим типам изоляторов внутренней установки.

Основным отличием изоляторов наружной установки является форма их ребер. Изоляторы внутренней установки имеют ребра симметричной формы без ка-

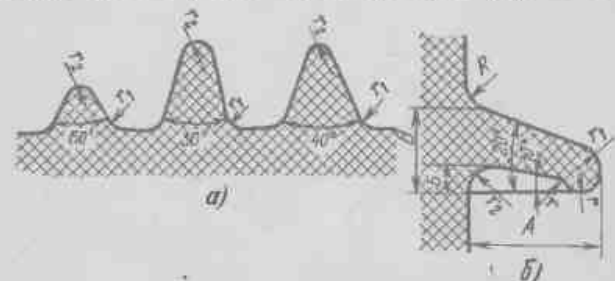


Рис. 8-5. Формы ребер изоляторов.
а — внутренней установки, б — наружной установки.

пельниц (рис. 8-5,а). В изоляторах наружной установки крылья несимметричной формы с капельницей в нижней части (рис. 8-5,б). Благодаря этому нижняя часть ребра и часть корпуса изолятора остаются сухими даже при

Таблица 8-7

Типичные размеры ребер изоляторов наружной установки

Вылет ребра δ , мм	Высота (до пересечения) пыльника Е, мм	Высота (до пересечения) пыльника В, мм	Радиусы закругления, мм				Наименьшее расстояние между ребрами, мм
			r	r_1	r_2	R	
30	8	22	4	8	6	11	24
35	9	25	5	9	7	12	28
40	10	28	5	10	8	14	32
45	11	30	6	11	9	16	36
50	12	35	7	12	10	18	40
55	14	40	8	14	11	20	44
60	16	45	9	16	12	22	48
70	18	50	10	18	14	25	56
75	20	55	12	20	16	26	62

Таблица 8-8

Рациональная величина вылета ребра изолятора

Диаметр тела изолятора, мм	Вылет ребра, мм
До 200	30—50
200—300	40—60
300—800	50—75

косом дожде, так как ребро в этом случае служит зонтиком, повышая мокроразрядные характеристики изолятора. Повышение мокроразрядных характеристик находится в зависимости от величины вылета ребра A и расстояния между ребрами l . Увеличение вылета ребра повышает мокроразрядное напряжение до $A/l=0.5$. Дальнейшее увеличение вылета ребра вызывает перекрытие при дожде между ребрами и может привести к их провисанию в процессе технологической обработки [Л. 8-7]. Многолетние работы над конструкцией

Таблица 8-9

Число ребер на изоляторах наружной установки

Номинальное напряжение, кв	Число ребер	Номинальное напряжение, кв	Число ребер
6	2	150	10—15
10	2—3	220	16—20
35	4—5	330	18—28
110	8—13	500	38—45

изоляторов наружной установки позволили [Л. 8-1] в значительной степени унифицировать профиль и размеры ребер (табл. 8-7), величину вылета (табл. 8-8) и их число (табл. 8-9).

8-4. МАСЛОПОЛНЕННЫЕ ВВОДЫ И АРМИРОВАННЫЕ ФАРФОРОВЫЕ ПОКРЫШКИ

К одной из групп проходных изоляторов, предназначенных для изоляции токоведущих деталей высоковольтных электрических аппаратов и проводов линий электро-

передачи от заземленных частей конструкций, относятся маслonaполненные вводы. Основную электрическую нагрузку в качестве изоляции выполняют трансформаторное масло и бумага. Составными деталями маслonaполненного ввода являются верхняя и нижняя фарфоровые крышки.

В обозначение типа ввода входят основные показатели, характеризующие его назначение, условия эксплуатации, конструктивное исполнение, номинальный ток и класс изоляции.

Входящие в обозначение типа ввода буквы расшифровываются следующим образом: БМ—ввод с бумажно-масляной изоляцией, В—ввод для масляных выключателей, Л—линейный ввод высокого напряжения (в здание), Т—ввод для силовых трансформаторов и реакторов, П—ввод с измерительным конденсатором (ПИН), У—ввод с усиленной фарфоровой изоляцией для работы при повышенных загрязнениях, О—ввод маслonaподпорный (имеющий общее масло с аппаратом, на котором он установлен). Цифры в знаменателе буквенного обозначения указывают предельно допустимый при установке угол наклона ввода к вертикали (15, 30 или 45°). Далее через тире следует дробь, в числителе которой указан класс изоляции ввода, в знаменателе—значение номинального тока. Например, БМТП $\frac{45}{220/1400}$ —ввод с бумажно-масляной изоляцией

для силовых трансформаторов и реакторов с выводом для подключения ПИН, с возможностью установки под углом до 45°, на напряжение до 220 кВ и номинальный ток 1400 А, с усиленной фарфоровой изоляцией. Маслonaполненные вводы поставляют в соответствии с ГОСТ 10693-63.

Армированные фарфоровые крышки служат резервуарами для изоляционных масел и защищают детали электротехнических агрегатов от воздействия внешней среды. Их конструкция в значительной степени определяется типом электротехнического устройства, для которого предназначена крышка. Как правило, крышки имеют существенный запас электрической прочности.

Точный расчет конструкции изолятора связан с построением эквипотенциальных линий электрического поля и является достаточно громоздким и трудоемким. Поэтому обычно проводят расчет механических характери-

Таблица 8-10
Значение коэффициентов k и a при различных условиях определения разрядных характеристик

Диэлектрик	Электрод	Вид напряжения ¹	Коэффициенты		Для промежуточных, см
			k	a	
Масло трансформаторное	Острые—заземленное острие	50 гц	25	0,74	1—10
	То же	50 гц	29	0,68	10—50
	" "	—1,5/40 мксек	48	0,80	1—10
	" "	+1,5/40 мксек	73	0,64	10—50
	Острые—заземленная плоскость	50 гц	14,5	0,85	1—10
	То же	50 гц	25	0,65	10—100
	" "	+1,5/40 мксек	21	1,1	2—8
	" "	+1,5/40 мксек	56	0,56	8—120
	Шар заземленный—шар диаметром 1 м	50 гц	27	0,85	5—50
	То же	—1,5/40 мксек	38	0,85	5—50
	Острые—заземленное острие	50 гц	4,5	0,97	20—250
То же	+1,5/40 мксек	23	0,62	2—203	
" "	—1,5/40 мксек	12,8	0,85	20—250	
Острые—заземленная плоскость	50 гц	5,6	0,90	20—250	
" "	+1,5/40 мксек	7,8	0,92	20—250	
Воздух при давлении 760 мм рт.ст. и температуре 26° С при влажности 14,87 г/м ³					

¹ 1,5/40—нмпу лас, продолжительности фронта 1,5 мксек, спада—40 мксек.

стик изоляторов и создают его конструкцию с учетом изложенных выше нормативных положений по длине пути утечки, форме и количеству ребер и др., изготовляют опытную партию изоляторов, проводят их механические и электрические испытания и по полученным результатам корректируют конструкцию изделия [Л. 8-1, 8-16]. В первом приближении оценку сухоразрядных и импульсных характеристик изолятора можно произвести по формуле

$$U_{\text{проб}} = kl^a,$$

где k , a — коэффициенты, зависящие от среды, в которой испытывают изоляторы, формы электродов и др.; l — длина разрядного промежутка.

Значения коэффициентов k и a приведены для различных условий в табл. 8-10 [Л. 8-16]. Для разрядных промежутков до 25 см по поверхности фарфора в воздухе обычно используют коэффициенты для электродов острие — острие, для промежутков более 25 мм — острие — плоскость.

На основе расчета электрических характеристик устанавливают ориентировочную высоту изолятора. Диаметр изолятора и толщину стенки определяют при расчете механической прочности изолятора в наиболее слабом месте. Для опорных изоляторов таким наиболее слабым местом служит место заделки изолятора в арматуру в нижней части, для проходных — место заделки изолятора в среднем фланце. Местом приложения изгибающей нагрузки F является верхний фланец в случае опорного изолятора и концевая арматура — для проходных изоляторов. Как и в случае расчета консольной балки, изгибающий момент $M_{\text{изг}}$ определяют по формуле

$$M_{\text{изг}} = Fx = W\sigma_{\text{изг}},$$

где x — расстояние от опасного сечения до места приложения силы, см; W — момент сопротивления в опасном сечении, см³; $\sigma_{\text{изг}}$ — разрушающее напряжение при изгибе, кгс/см².

В зависимости от толщины стенки изолятора $\sigma_{\text{изг}}$ меняется, уменьшаясь с увеличением толщины, как показано в табл. 8-11.

Момент сопротивления для изоляторов, имеющих кольцевое сечение, в расчетном участке определяют по

Таблица 8-11

Зависимость предела прочности при изгибе от диаметра изоляторов и толщины стенок

Наружный диаметр изолятора в расчетном участке, мм	Толщина стенки в расчетном участке, мм	Предел прочности при изгибе, кгс/см ²	Наружный диаметр изолятора в расчетном участке, мм	Толщина стенки в расчетном участке, мм	Предел прочности при изгибе, кгс/см ²
До 50	5—15	200	201—300	25—40	75
51—100	10—25	160	301—400	25—45	50
101—150	20—30	125	401—500	30—50	35
151—200	20—35	100	501—650	30—55	25

формуле

$$W = \frac{\pi}{32} \left(\frac{D^4 - d^4}{D} \right)$$

и при сплошном поперечном сечении изолятора

$$W = \frac{\pi D^3}{32},$$

где D , d — наружный и внутренний диаметры соответственно полого изолятора, см.

Механическую прочность заделки изолятора в арматуру определяют по формуле

$$\sigma = \frac{3F(l+D)}{D^3h},$$

где σ — напряжение изгибающей нагрузки, кгс/см²; h — высота армированной части изолятора, см; l — высота изолятора до заделки в арматуру, см.

Полученную в результате расчета величину σ сравнивают со значением $\sigma_{\text{изг}}$ армировочных материалов, определенным экспериментально. Для глета величина $\sigma_{\text{изг}}$ принимается равной 200—300 кгс/см², для портландцемента — 400 кгс/см². Расчетная величина σ должна быть меньше предела прочности при изгибе армирующих материалов ($\sigma_{\text{изг}} > \sigma$).

8-5. ЛИНЕЙНЫЕ ИЗОЛЯТОРЫ

Производство линейных изоляторов является наиболее массовым и приближается по объему к производству всех остальных изоляторов вместе взятых. Линейные изоляторы используют для изоляции и крепления прово-

дов и грозозащитных тросов ЛЭП, контактной сети электрифицированных железных дорог и на распределительных устройствах станций и подстанций высокого напряжения. К линейным изоляторам относятся подвесные тарельчатые фарфоровые изоляторы, стержневые изоляторы, штыревые линейные высоковольтные и штыревые линейные низковольтные изоляторы. Линейные изоляторы эксплуатируются в наиболее трудных условиях и требуют высокого качества фарфора и строгого соблюдения технологии изготовления и армирования.

Подвесные тарельчатые изоляторы используют для крепления проводов линий электропередачи и контактной сети переменного (27,5 кВ) и постоянного (3,3 кВ) тока железнодорожного транспорта. Изолирующую часть этих изоляторов изготавливают из высоковольтного фарфора, покрытого белой или коричневой глазурью, арматуру — шапку из ковкого чугуна и стальной стержень — соединяют с телом изолятора цементной связкой без добавок ускорителей твердения.

Для районов с нормальным уровнем загрязнения применяют подвесные изоляторы типов ПФ-6А, ПФ-6Б

(ГОСТ 12650-67), ПФ-6В (ГОСТ 12651-67), ПФ-16А и ПФ-20А (ГОСТ 12648-67). Разрушающая электромеханическая нагрузка изоляторов ПФ-6А, ПФ-6Б, ПФ-6В составляет не менее 6000 кг, для ПФ-16А и ПФ-20А соответственно 16 000 и 20 000 кг. Изолятор ПФ-6А показан на рис. 8-6,а. Для районов с загрязненной атмосферой применяют изоляторы типов ПР-3,5 (для поддерживающих гирлянд), НС-2 и НЗ-6 (для натяжных гирлянд).

Изолятор НЗ-6 показан на рис. 8-6,б. У изоляторов для загрязненных районов увеличена длина пути утечки тока за счет более развитой поверхности.

Фарфоровые изоляторы стержневого типа в силу своих конструктивных особенностей практически непробиваемы, отличаются высокой механической прочностью. Эти их качества позволяют повысить эксплуатационную надежность, снизить массу и стоимость узлов высоковольтных устройств. Изоляторы стержневого типа состоят из фарфорового глазурованного стержня с ребрами, армированного на концах с помощью цементной связки чугунными шапками. Выпускают стержневые изоляторы следующих типов: СП-110/1,5, СФ-110/1,5 для установки на оттяжках воздушных выключателей, ПТФ-3,3/5 для контактной сети электрифицированных железных дорог, ФТФ-3,3/3 для железных дорог, работающих на постоянном токе, ССФ-27,5/5 и ФСФ-27,5/5 для железных дорог, работающих на переменном токе (ГОСТ 12670-67). Изолятор типа СП-110/1,5 показан на рис. 8-6,в.

Штыревые линейные высоковольтные изоляторы состоят из одной секции или двух, склеенных на портландцементе без ускорителя твердения. Их используют для изоляции и крепления проводов линий электропередачи до 35 кВ переменного тока частотой 50 Гц в районах с нормальным загрязнением атмосферы. Осуществляется промышленное производство штыревых линейных высоковольтных изоляторов следующих типов: ШФ6-А, ШФ10-А, ШФ10-Б, ШФ10-Г, ШФ20-А, ШФ20-Б, ШФ20-В, ШФ35-А, ШФ35-Б, ШФ35-В.

Штыревые линейные низковольтные изоляторы используют для крепления и изоляции проводов ЛЭП низкого напряжения, диспетчерских линий, линий связи и радиотрансляционных сетей. Для воздушных линий связи, для силовых и осветительных линий на напряжение до 1000 В выпускают изоляторы типов ТФ-10, ТФ-12,

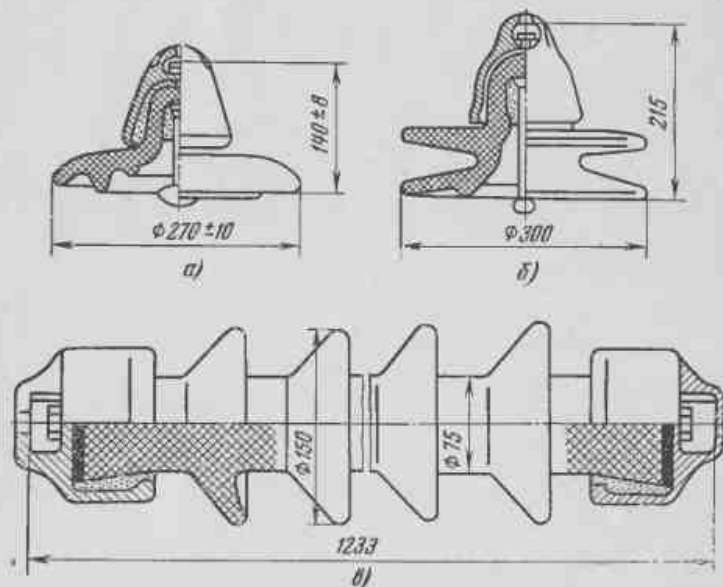


Рис. 8-6. Линейные изоляторы.
а — ПФ-6А; б — НЗ-6; в — СП-110/1,5.

ТФ-16 и ТФ-20 (ГОСТ 2366-67); для силовых линий на напряжение до 500 в — изоляторы типов ШЛК-1, ШЛК-2, ШЛК-3, ШЛК-4, АНК-2 и АНК-3 (ГОСТ 7997-69); для радиотрансляционных сетей — РФ-10, РФО-12 и РФО-16 (ГОСТ 2366-67). В обозначении изолятора цифра после тире указывает диаметр штыря или крюка, на котором крепится изолятор. Провод крепится сбоку или сверху изолятора мягкой проволокой.

Кроме изоляторов, перечисленных выше, промышленность выпускает значительное количество изоляторов, поставляемых в неармированном виде: это опорные изоляторы различного назначения, проходные аппаратные, изоляторы для распределительных устройств, высоковольтные линейные штыревые, фарфоровые изоляторы для кабельных воронок и вводов, фарфоровые крышки, фарфоровые тяги, трубы и трубки, такелажные изоляторы и др. В значительном ассортименте производится выпуск установочных низковольтных изоляторов (рольки, детали реостатов и электронагревательных приборов, установочные детали электрических машин и др.).

8-6. СТЕАТИТОВЫЕ ИЗОЛЯТОРЫ

Стеатитовые изоляторы предназначены для работы в высоковольтных высокочастотных установках и поставляются в армированном и неармированном виде. Для армирования стеатитовых изоляторов используют арматуру из силумина, которая сочленяется с телом изолятора сурьмяно-свинцовым сплавом. Стеатитовые изоляторы применяют в качестве натяжных в антенных устройствах. Допускается их применение на коротких, средних и длинных волнах при температурах от -45 до $+55^{\circ}\text{C}$.

Температура изоляторов не должна повышаться более чем на 10°C при приложении к ним в течение 10 мин напряжения до 15 кВ частотой 20 МГц.

В соответствии с требованиями ГОСТ 10076-62 изготавливаются стеатитовые стержневые и крестообразные армированные изоляторы следующих типов: АС-750-200; АС-1500-600; АС-1500-300; АС-1500-200; АС-2500-200; АС-2500-300; АС-4500-200; АС-4500-300; АК-1500-(100)-200. В обозначении типа изолятора буквы соответствуют словам: А — антенный, С — стержневой, К — крестообразный, первые цифры указывают минимальную разру-

шающую нагрузку при растяжении, кс, вторые — разрядное расстояние. Для крестообразного изолятора число в скобках характеризует прочность изолятора при изгибе.

Для поддержания постоянного расстояния между проводами используют распорные изоляторы и для крепления и изоляции частей установок, находящихся под высоким напряжением, — опорные. Кроме этих изоляторов, Гжельское объединение «Электронизолатор» поставляет неармированные проходные изоляторы для конденсаторов, гнезда и вилки для штепсельных соединений на токи 15, 25 и 60 А, поколи, прокладки, каркасы катушек, шайбы и др.

8-7. ГЕРМЕТИЧНЫЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ИЗОЛЯТОРЫ

Для многих электротехнических аппаратов важно осуществить ввод электроэнергии, не нарушая герметичности устройства. В связи с этим разработан ряд методов вакуум-плотного и герметичного сочленения керамики с металлической арматурой. Английская фирма «Стеатит энд порцелан продакт лимитед» с 1960 г. поставляет герметичные высоковольтные проходные фарфоровые изоляторы (рис. 8-7) для масляных конденсаторов на рабочие напряжения 1,2; 3,3; 6,6; 11; 15 кВ [Л. 8-18]. Поверхности изоляторов, подлежащие соединению с металлом, металлизируют платиной и сплавляют свинцово-оловянным припоем с металлической арматурой. Подобные металлизированные изоляторы на напряжение до 3 кВ выпускает промышленность ЧССР.

Изготовление спаев металла с керамикой имеет ряд особенностей технологического и конструктивного порядка. В большинстве случаев металлизацию и пайку проводов в специальных печах в вакууме,



Рис. 8-7. Герметичный высоковольтный проходной изолятор для масляных конденсаторов.

в восстановительной или нейтральной среде. Известно большое количество составов металлизующих покрытий, предназначенных для нанесения на керамику как на основе благородных металлов, так и на основе металлов группы железа. К наиболее распространенным относится молибдено-марганцевое металлизующее покрытие. Вопросы теории соединения металла с керамикой и конструирования вакуум-плотных узлов рассмотрены в [Л. 8-19, 8-20]. Пайка металлизированной керамики производится мягкими с температурой плавления 50—400°C и твердыми с температурой плавления 450—1100°C припоями. Наиболее распространена капиллярная пайка твердыми припоями в печах с защитной атмосферой [Л. 8-21, 8-22], при которой расплавленный припой втягивается в зазор между металлической арматурой и металлизированной поверхностью изолятора.

Спаи делят на согласованные и несогласованные. Для согласованных спаев керамический материал и металл арматуры подбирают таким образом, чтобы их температурные коэффициенты линейного расширения были близки в интервале температур от комнатной до температуры плавления припоя. Это обеспечивает минимальные механические напряжения в местах спаи. В несогласованных спаих возникновение предельных механических напряжений предотвращается соответствующим выбором конструкции металлической арматуры.

По конструкции спаи подразделяют на торцевые, цилиндрические охватывающие, конические охватывающие и охватываемые. В зависимости от назначения и использованных материалов каждый из этих конструктивных элементов имеет большое число модификаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1-1. Будников П. П. и др. Новая керамика. М., Стройиздат, 1969.
- 1-2. Черепанов А. М., Тресвяцкий С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М., «Металлургия», 1964.
- 1-3. Богородицкий Н. П. и др. Радиокерамика. М.—Л., Госэнергиздат, 1963.
- 1-4. Балкевич В. Л. Техническая керамика. М., Стройиздат, 1970.
- 1-5. Памлушкин Н. М. Спеченный корунд. М., Госстройиздат, 1961.
- 1-6. Полубояринов Д. Н., Балкевич В. Л., Попильский Р. Я. Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы. М., Промстройиздат, 1960.
- 1-7. Modern ceramics. Some principles and concepts. Ed. J. E. Hove, N.-J., L. Sidley, 1965.
- 1-8. Риттеринг М. Керамические электроизоляционные материалы. «Керамика и стекло». Под ред. П. П. Будникова. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
- 1-9. Будников П. П. и др. Технология керамики и огнеупоров. М., Промстройиздат, 1962.
- 1-10. Кайнарский И. С. Процессы технологии огнеупоров. М., «Металлургия», 1969.
- 1-11. Эспе В. Технология электровакуумных материалов, т. II. Пер. с нем. М., «Энергия», 1968.
- 1-12. Будников П. П., Харитонов Ф. Я. Керамические материалы для агрессивных сред. М., Стройиздат, 1971.
- 1-13. Балкевич В. Л. Окисные огнеупоры и промышленности.— «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», 1968, т. XIII, № 2.
- 1-14. Полубояринов Д. Н., Лукин Е. С. Исследование некоторых свойств керамики чистых окислов при высоких температурах.— В кн.: Высокоогнеупорные материалы. М., «Металлургия», 1966.
- 1-15. Палацкий А. Техническая керамика. Пер. с нем. М.—Л., Госэнергиздат, 1959.
- 1-16. Выдрик Г. А., Костюков Н. С. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамических изделий. М., «Энергия», 1971.
- 1-17. Лаговьер Б. М., Масленникова Г. Н., Цимберов А. И. Высоковольтные изоляторы в СССР и за рубежом. М., ЦИНИТэлектропром, 1963.
- 1-18. Масленникова Г. Н., Красноголовый Н. К., Костюков Н. С. Высоковольтные изоляторы для линий электропередачи постоянного тока. М., Информстандартэлектро, 1967.
- 1-19. Масленникова Г. Н., Назарьев О. К. Электрокерамика в технике. М., «Знание», 1969.
- 1-20. Барашенков Г. И. Электроизоляционная аппаратная керамика. М., ВНИИЭМ, 1965.
- 1-21. Костюков Н. С., Смирнова Т. М., Харитонов Ф. Я. Свойства керамических материалов при высоких температурах. М., Информстандартэлектро, 1968.
- 1-22. Калитин П. П., Харитонов Ф. Я. Совершенствование технологии минералокерамики ЦМ-332, ее свойства и новые области применения.— «Труды ГИЭКИ», 1969, вып. 11.

- 1-23. Костиюков Н. С., Харитонов Ф. Я. Действие расширяющих излучений на керамические изоляционные материалы. М., ВНИИЭМ, 1966.
- 1-24. Масленникова Г. Н., Бученкова А. Ф. Исследование высокопроводящих керамических материалов с малоделовой стеклофазой. — «Труды ГИЭКИ», 1963, вып. 6.
- 1-25. Масленникова Г. Н. и др. Высоковольтные подвесные изоляторы для линий электропередачи. — «Труды ГИЭКИ», 1963, вып. 6.
- 1-26. Capitan H. Entwicklungstendenzen in elektrokeramischen Erzeugnisse. — «V. D. K. G.», 1970, Bd 47, № 8.
- 1-27. Хмельницкий Р. С. и др. Исследование глиноземистых керамических материалов для деталей быстродействующих вентиляльных предохранителей. — «Труды ВНИИэлектроаппарат», 1969, вып. 2.
- 1-28. Светлова И. А. и др. Технический уровень установочной термостойкой корднеритовой керамики в СССР и за рубежом. — В кн.: Установочная электрокерамика (тезисы докладов). М., Информэлектро, 1970.
- 1-29. Соини В. С., Заседателева Н. А., Петрова З. А. Результаты исследования керамических материалов для пускотормозных сопротивлений. — В кн.: Установочная электрокерамика (тезисы докладов). М., Информэлектро, 1970.
- 1-30. Финарева Е. М., Харитонов Ф. Я., Яблоков А. И. Технический уровень производства стеатитовой установочной керамики в СССР и за рубежом. — В кн.: Установочная электрокерамика (тезисы докладов). М., Информэлектро, 1970.
- 1-31. Борисова А. Ю. и др. Электрокерамические стеатитовые материалы. М., Информстандартаэлектро, 1968.
- 1-32. Аветиков В. Г., Зинько Э. И. Физико-химические основы стеатитовой электроизоляционной керамики. — В кн.: Физико-химические основы керамики. М., Промстройиздат, 1966.
- 1-33. Масленникова Г. Н., Фомина Н. П., Соколова Э. А. Синтез керамических материалов на основе алюминатов лития с низким коэффициентом термического расширения. — В кн.: Установочная электрокерамика (тезисы докладов). М., Информэлектро, 1970.
- 1-34. Масленникова Г. Н., Медведовская Э. И., Фомина Н. П. Литийсодержащие электроизоляционные материалы. М., Информстандартаэлектро, 1968.
- 1-35. Медведовская Э. И. Исследование процессов синтеза алюмосиликатов лития и получение на их основе термостойкой керамики. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1968 (МХТИ им. Д. И. Менделеева).
- 1-36. Масленникова Г. Н. и др. Термостойкая цирконовая керамика. — В кн.: Термостойкая керамика. М., Информэлектро, 1969.
- 2-1. Будников П. П. и др. Технология керамики и огнеупоров. М., Промстройиздат, 1962.
- 2-2. Будников П. П. Неорганические материалы. М., «Наука», 1968.
- 2-3. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1965.
- 2-4. Кингери У. Д. Введение в керамику. Пер. с англ. М., Гостройиздат, 1964.
- 2-5. Будников П. П., Гинзбург А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Гостройиздат, 1961.
- 2-6. Августиник А. И. Керамика. М., Промстройиздат, 1957.

- 2-7. Гальперина М. К. Исследования в области глинистого сырья. «Труды НИИстройкерамики», 1971, вып. 34.
- 2-8. Гальперина М. К. Сырьевая база керамической промышленности. — «Труды НИИстройкерамики», 1967, вып. 27.
- 2-9. Очаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. М., Изд-во АН УССР, 1960.
- 2-10. Белякин Д. С., Торопов Н. А., Лавин В. В. Физико-химические системы силикатной технологии. М., Промстройиздат, 1943.
- 2-11. Кудрина С. А. Влияние поглощенного комплекса на физико-химические свойства каолинов различных месторождений. — «Труды ГИЭКИ», 1956, вып. 1.
- 2-12. Требования промышленности к качеству минерального сырья. — «Керамическое сырье», 1965, вып. 64.
- 2-13. Магидович В. И., Ревинцев В. И. Использование в изоляторной промышленности дезинтегрированных полевошпатосодержащих пород. М., ВНИИЭМ, 1966.
- 2-14. Магидович В. И. Полевошпатовое сырье, его генетические типы и принципы оценки. М., «Наука», 1964.
- 2-15. Магидович В. И. Полевошпатовое сырье, его заменители и возможные новые источники в СССР. — «Труды ИГЕМ», 1961, вып. 48.
- 2-16. Магидович В. И. Проблема щелочных каолинов. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые. М., ВНИИПИ, 1971.
- 2-17. Кузнецова М. С., Смирнова Е. П. Процессы пудрообразования и выгорания углерода при обжиге фарфора. — «Труды ГИЭКИ», 1962, вып. 5.
- 2-18. Барашенков Г. И. Электроизоляционная аппаратурная керамика. М., ВНИИЭМ, 1965.
- 2-19. Усов П. Г., Попова Г. Н., Бабенко С. А. Азгуйский тальк. Изд-во Томского университета, 1966.
- 2-20. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов. — В кн.: Тальк и нефиллит, вып. 1. М., Изд-во лит. по геологии и охране недр, 1961.
- 2-21. Красноусова А. С. Состав и некоторые свойства талька Азгуйского месторождения. — «Труды НИИстройкерамики», 1968, вып. 29.
- 2-22. Будников П. П., Родина Н. П. Стеатит на основе талька Шабровского месторождения. — «Труды ГИЭКИ», 1960, вып. 4.
- 2-23. Аветиков В. Г. и др. Стеатит с расширенным интервалом спектирования. — «Труды ГИЭКИ», 1960, вып. 4.
- 2-24. Аветиков В. Г. Стеатитовая электроизоляционная керамика. — «Вестник электропромышленности», 1954, вып. 5.
- 2-25. Аветиков В. Г. Электроизоляционные материалы на основе талька и требования, предъявляемые к тальковому сырью. — В кн.: Тальк. М., Промстройиздат, 1952.
- 2-26. Аветиков В. Г., Беланский Г. В., Зинько Э. И. Свойства тальков, используемых в керамической промышленности СССР. — «Труды ГИЭКИ», 1957, вып. 2.
- 2-27. Выдрин Г. А., Морозова Т. В. Технологическое опробование азгуйского талька в стеатитовых массах. — «Труды ГИЭКИ. Новое в электрокерамике», 1961, вып. 7.
- 2-28. Зинько Э. И., Борисова А. Ю. Кварцевый тальк как сырье для стеатитовой керамики. — «Труды ГИЭКИ. Новое в технике и технологии электрокерамики», 1962, вып. 5.

- 2-29. Торопов Н. А. Кристаллохимия и керамика алюмосиликатов с катионами малого размера. — «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», 1963, т. VIII, № 2.
- 2-30. Масленникова Г. Н., Медведовская Э. И., Фомина Н. П. Литийсодержащие электроизоляционные материалы. М., Информстандартэлектро, 1968.
- 2-31. Haase T. Keramik. Leipzig, VEB, 1970.
- 2-32. Масленникова Г. Н. Исследование высоковольтных керамических материалов с повышенными электромеханическими свойствами. Автореф. дис. на соиск. учен. степени, доктора техн. наук. М., 1963 (МХТИ им. Д. И. Менделеева).
- 2-33. Туманов С. Г. и др. Цирконовый фарфор. — «Труды ГИЭНИ», 1957, вып. 2.
- 2-34. Черепанов А. М., Тресвятский С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из оксидов. М., «Металлургия», 1964.
- 2-35. Масленникова Г. Н. и др. Термостойкая цирконовая керамика. — В кн.: Термостойкая керамика. М., Информэлектро, 1969.
- 2-36. Аветикон В. Г., Зинько Э. И., Заседателева Н. А. Высококачественная керамика на основе воластонита. — «Стекло и керамика», 1960, № 3.
- 2-37. Заседателева Н. А., Зинько Э. И., Медведовская Э. И. Минералогическое и технологическое исследование концентрата из воластонитовой породы Койташского месторождения. — В кн.: Эксперимент в технической минералогии и петрографии. М., «Наука», 1966.
- 2-38. Дмитриев С. Д. Воластонит и его месторождения в СССР. — В кн.: «Материалы по геологии воластонитовых месторождений. Новая серия», 1964, т. 113.
- 3-1. Богородицкий Н. П. и др. Раднотехника. М. — Л., Госэнергиздат, 1963.
- 3-2. Карпиловский Л. П. Оптимальный режим мокрого тонкого измельчения керамических материалов. — «Стекло и керамика», 1968, № 9.
- 3-3. Mittag C. Prüfverfahren zur Ermittlung von Höchstleistungen in Kugel und Rohrmühlen. Berlin, 1954.
- 3-4. Токмаров В. В. Определение характеристик размалываемости материалов. М., ЦБТИ ВНИИНСМ, 1959.
- 3-5. Олевский В. А. Размольное оборудование обогатительных фабрик. М., Госгортехиздат, 1963.
- 3-6. Левисон Л. Б. Дробление и грохочение полезных ископаемых. М., Гостехиздат, 1940.
- 3-7. Августиник А. И. Керамика. М., Промстройиздат, 1957.
- 3-8. Балкевич В. Л. Техническая керамика. М., Стройиздат, 1970.
- 3-9. Лещенко Н. П. и др. Повышение эффективности грубого помола полевошпатного сырья. — «Стекло и керамика», 1965, № 12.
- 3-10. Лещенко Н. П., Куколев Г. В., Гресс Р. И. Интенсификация помола отощающих сырьевых материалов. — «Стекло и керамика», 1970, № 7.
- 3-11. Андреев С. Е. и др. Закономерности измельчения и подсчета характеристик гранулометрического состава. М., Metallurgizdat, 1959.
- 3-12. Акунов В. И. Технология тонкого и сверхтонкого измельчения. М., Стройиздат, 1959.
- 3-13. Кайнарский И. С. Процессы технологии огнеупоров. М., «Металлургия», 1969.

- 3-14. Ребиндер П. А. и др. Исследования в области поверхностных явлений. ОНТИ, 1936.
- 3-15. Ребиндер П. А. и др. Понижатели твердости в бурении. Изд-во АН СССР, 1944.
- 3-16. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. М., «Знание», 1958, сер. IV.
- 3-17. Ребиндер П. А. Поверхностно-активные вещества. М., «Знание», 1961, сер. IX.
- 3-18. Дерягин Б. В. Свойства тонких слоев и их роль в дисперсных системах. ВСНТО, 1937.
- 3-19. Куколев Г. В. и др. Ускорение помола технического титанозема под влиянием кремнийорганических поверхностно-активных веществ. — «Огнеупоры», 1968, № 8.
- 3-20. Куколев Г. В. и др. Влияние поверхностно-активных веществ на измельчение исходных компонентов и уплотнение периклазоциментных шихт. — «Огнеупоры», 1969, № 7.
- 3-21. Дегтерева Э. В., Кайнарский И. С., Прокопенко М. И. Кинетика спекания и рекристаллизации окиси магния. — «Огнеупоры», 1967, № 3.
- 3-22. Лимарь Т. Ф. О получении титаната стронция методом совместного осаждения. «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», 1965, т. X, № 3.
- 3-23. Crofts I. D. A novel synthesis of aluminosilicates and similar materials. — «Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1967, № 3.
- 3-24. Масленникова Г. Н., Крутякова З. В., Харитонов Ф. Я. Современные методы получения керамических порошков и перспективы их практического применения в производстве электрокерамики. — «Электротехнические материалы», 1970, вып. 4.
- 4-1. Белополюский М. С. Разработка технологии получения керамического пресспорошка в распылительных сушильках. — «Труды НИИ Стройкерамики», 1967, вып. 27.
- 4-2. Белополюский М. С. Сушка керамических суспензий в распылительной сушилке. — В кн.: Техника сушки во взвешенном слое, 1966, вып. 4.
- 4-3. Лыков М. В. Сушка распылением. М., Пищепромиздат, 1955.
- 4-4. Лыков М. В., Леончик Б. И. Распылительные сушилки. М., «Машиностроение», 1966.
- 4-5. Белополюский М. С. Развитие сушильной техники в промышленности строительной керамики. — «Труды НИИ Стройкерамики», 1971, вып. 34.
- 4-6. Печуро С. С. и др. Висушивание шликера в «книжном» слое с распылением. — «Стекло и керамика», 1966, № 5.
- 4-7. Илизенко С. М., Талантов А. В. Теория и расчет прямых камер сгорания. М., «Машиностроение», 1964.
- 4-8. Абрамзон Г. Н. Прикладная газовая динамика. М., Гостехиздат, 1958.
- 4-9. Дамир Д. А., Харитонов Ф. Я. Применение распылительной сушилки для получения кордиеритового пресспорошка. — «Электротехнические материалы», 1971, вып. 6.
- 4-10. Дамир Д. А., Харитонов Ф. Я., Мерейно Е. М. Применение распылительных сушильных камер при производстве керамических масс. — «Технология электротехнического производства», 1971, вып. 25.
- 4-11. Bicke W. Spray drying in the ceramic industry. — «Inter-ceram.», 1967, № 2.

4-12. Jöcherer H. Processing of steatite bolles in the spray dryer. — «Interceram», 1968, № 2.

4-13. Storm J. Caractéristiques des masses atomisées pour le pressage à sec. — «L'Industrie céramique», 1966, v. 9, № 588.

4-14. Fendler G. W. Ferrite spray drying cuts labor 64%. — «Ceram. Ind.», 1969, v. 92, № 5.

4-15. Lau J. G. W. Preparation of ceramic powders from sulfate solutions by spray drying and roasting. — «Ceram. Ind.», 1970, v. 19, № 6.

4-16. Бильдюкевич В. Л. Опыт эксплуатации распылительных сушилок конструкции Минского комбината стройматериалов. — «Керамическая промышленность», 1967, вып. 5.

4-17. Бильдюкевич В. Л. Гранулометрический состав прессовки, полученной методом распылительной сушки. — «Стекло и керамика», 1967, № 2.

4-18. Reis B. H. Beitrag zur Zerstäubungstrocknung keramischer Masseversätze mit anschließender Plastifizierung. — «Keram. Ztschr.», 1969, Bd 21, № 7.

4-19. Williams V. R. Binder for inorganic precursors. — «Ceram.», 1970, v. 21, № 52.

5-1. Кайнарский И. С. Процессы технологии огнеупоров. М., «Металлургия», 1969.

5-2. Ничипоренко С. П. Основные вопросы теории процессов обработки и формования керамических масс. Изд-во АН УССР, 1966.

5-3. Булавин И. А. Новые методы формования керамических изделий. — «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», 1968, т. XIII, № 2.

5-4. Богородицкий Н. П. и др. Радиокерамика. М. — Л., Госэнергиздат, 1963.

5-5. Кингери У. Д. Введение в керамику. М., Изд-во литературы по строительству, 1964.

5-6. Кингери У. Д. Процессы керамического производства. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.

5-7. Мельниченко Л. Г., Сахаров Б. П., Сидоров Н. А. Технология силикатов. М., «Высшая школа», 1969.

5-8. Выдрин Г. А., Костюков Н. С. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамики. М., «Энергия», 1971.

5-9. Никулин Н. В. Производство фарфоровых изоляторов. М. — Л., Госэнергиздат, 1958.

5-10. Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии. Изд-во АН СССР, 1963.

5-11. Пономарский Р. Я., Кондрашов Ф. В. Прессование керамических порошков. М., «Металлургия», 1968.

5-12. Пономарский Р. Я. Исследование процессов прессования порошкообразных масс в технологии керамики и огнеупоров. Автореф. дис. на соиск. учен. степени доктора техн. наук. М., 1966 (МХТИ им. Д. И. Менделеева).

5-13. Джонс В. Д. Прессование и спекание. М., «Мир», 1965.

5-14. Жданович Г. М. Некоторые вопросы теории процессов прессования металлических порошков и их смесей. Минск, «Наука», 1960.

5-15. Добровольский А. Г. Шликерное литье. М., «Металлургия», 1967.

5-16. Калита Г. П. Литье циркониевых огнеупорных изделий. М., «Металлургия», 1964.

5-17. Грибовский П. О. Горячее литье керамических изделий. М. — Л., Госэнергиздат, 1961.

5-18. Самсонов Г. В., Ковальченко М. С. Горячее прессование. М., Гостехиздат, 1962.

5-19. Чалых Е. Ф. Технология углеграфитовых материалов. М., «Металлургия», 1963.

5-20. Самсонов Г. В., Кислый П. С. Высокотемпературные неметаллические термометры и пирометры. Киев, «Наукова думка», 1968.

5-21. Овчаренко Ф. Д. и др. Исследование в области физико-химической механики глинистых дисперсий. Изд-во АН УССР, 1965.

5-22. Комская М. С. Применение физико-химической механики дисперсных систем для контроля процессов производства на фарфоровых заводах. Изд-во АН УССР, 1967.

5-23. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной промышленности. Киев, «Наукова думка», 1968.

5-24. Комская М. С. Изучение истечения глинистых паст из мушкетеров ленточных прессов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Свердловск, 1961 (УПИ им. С. М. Кирова).

5-25. Ребиндер П. А. Образование и механические свойства дисперсных структур. К физико-химической механике силикатных дисперсий. — «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», 1963, т. VII, № 2.

5-26. Августиник А. И. Керамика. М., Промстройиздат, 1959.

5-27. Фадеева В. С. Формуемость пластичных глинистых масс. М., Госстройиздат, 1961.

5-28. Кларк Ф. Новейшие методы порошковой металлургии. М., «Металлургия», 1965.

5-29. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела, т. II. Томск, «Красное Знамя», 1941.

5-30. Балашин М. Ю. Порошковое металловедение. М., Машино, 1948.

5-31. Борок Б. А. и др. Технология и оборудование для гидростатического прессования. М., ВИНТИИ, 1959.

5-32. Балашин М. Ю., Дубровский А. П. Некоторые вопросы гидростатического прессования порошков. — «Докл. АН СССР», 1961, т. 136, № 2.

5-33. Зиягильский А. А., Тимохова М. И. Исследование некоторых процессов гидростатического прессования в резиновых формах. — «Труды ГИЭКИ», 1960, вып. 4.

5-34. Тимохова М. И. Исследование некоторых факторов процесса гидростатического прессования электрокерамических изделий. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1962 (МХТИ им. Д. И. Менделеева).

5-35. Бюх Г. С. и др. Полусухое прессование керамических труб. — «Стекло и керамика», 1955, № 6.

5-36. Белостоцкая Н. С., Шейнин Е. И. Гидростатическое прессование — новый способ формирования изделий санитарной керамики. — «Труды НИИстройкерамики», 1967, вып. 27.

5-37. Яшин В. Д. и др. Прессование изделий из порошковой массы в резиновой форме. — «Огнеупоры», 1956, № 3.

5-38. Ryshkewitch E. Oxide ceramics physical chemistry and technology, N. Y., L., 1960.

- 5-39. Ammerman D. Isostatisches Pressen von keramischen Massen.—В. D. K. G., 1969, Bd 46, № 5.
- 5-40. United Company Atomic Energy. Authority isostatic powder pressing Pat. № 1121888 (Англия).
- 5-41. Batear O. Hydrostaticke lisovani pras kojch keramickych hmot. XI Konferenc o porcelann. Karlovy Vary., CSSR, 1968.
- 5-42. Colthorpe A. Selecting isostatic pressing equipment.—«Ceramics», 1969, № 20.
- 5-43. Bumm H. Isostatic hot-pressing a new technique in powder ceramics.—«Class and Mineralogy», 1969, № 7.
- 5-44. Будников П. П., Харитонов Ф. Я. Изготовление изделий сложной формы горячим прессованием окиси алюминия.—«Огнеупоры», 1967, № 8.
- 5-45. Орлова И. Г. Закономерности горячего прессования огнеупорных окислов.—В кн.: Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров. Сб. научных трудов УННПО. М., «Металлургия», 1968, вып. 9.
- 5-46. Кайнарский И. С. и др. Исследование технологических условий горячего прессования двуокиси циркония. В кн.: Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров. Сб. научных трудов УННПО. М., «Металлургия», 1968, вып. 9.
- 5-47. Кайнарский И. С. и др. Исследование технологических условий горячего прессования окиси магния.—В кн.: Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров. Сб. научных трудов УННПО. М., «Металлургия», 1968, вып. 9.
- 5-48. Шольц С. К вопросу о горячем прессовании огнеупоров. Специальная керамика.—«Труды симпозиума британского керамического общества», Пер. с англ. М., «Металлургия», 1968.
- 5-49. Василос Е. Горячее прессование плавленного кварца.—«Керамика и огнеупоры». Изд-во иностр. лит. 1963.
- 5-50. Дегтярева Э. В., Кайнарский И. С., Алексеев Л. С. Исследование спекания двуокиси циркония.—«Огнеупоры», 1968, № 6.
- 5-51. Fryer G. P. A new treatment of final densification.—«Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1967, v. 66, № 3.
- 5-52. Шольц З. Некоторые новые взгляды на горячее прессование тугоплавких соединений.—«Порошковая металлургия», 1963, № 2.
- 5-53. Spriggs R. M., Vasilos T. Effect of grain size on transverse bend strength of alumina and magnesia.—«J. Am. Ceram. Soc.», 1963, v. 46, № 5.
- 5-54. Mangsen G. E., Lamberston W. A. Hot pressing of aluminum oxide.—«J. Am. Ceram. Soc.», 1960, v. 43, № 2.
- 5-55. Харладер А., Бейкер В. Горячее прессование нестабилизированной двуокиси циркония.—«Стекло, керамика и огнеупоры». Экспресс-информация, 1965, № 26.
- 5-56. Spriggs R. M. Hot pressing ceramics in alumina dies.—«Am. Ceram. Soc. Bull.», 1963, v. 42, № 9.
- 5-57. Томас В. Горячее прессование плавленного кварца.—«Спекательные материалы». Экспресс-информация, 1961, № 2.
- 5-58. Певзнер Р. Л., Харитонов Ф. Я. Некоторые особенности поведения чистых окислов при горячем прессовании.—«Огнеупоры», 1966, № 2.
- 5-59. Benecke M. W., Olson N. E. Effect of LiF on hot pressing of MgO.—«J. Am. Ceram. Soc.», 1967, v. 50, № 7.
- 5-60. Будников П. П., Харитонов Ф. Я. Особенности технологии изготовления плотных изделий из чистых окислов горячим прессованием и их свойства.—«Неорганические материалы», 1967, т. III, № 3.
- 5-61. Budnikow P. P. u. z. Drucksintern hochreinen Magnesium.—«Silikattechnik», 1967, Bd. 18, № 5.
- 5-62. Будников П. П., Харитонов Ф. Я. Уплотнение окислов типа RO_2 при горячем прессовании.—«Огнеупоры», 1969, № 2.
- 5-63. Felten E. Hot pressing of alumina powders at low temperatures.—«J. Am. Ceram. Soc.», 1961, v. 44, № 8.
- 5-64. Будников П. П. и др. Горячее прессование высокочистой окиси магния.—«Труды ГИЭКИ», 1969, вып. 11.
- 5-65. Будников П. П. и др. Спекание и рекристаллизация при горячем прессовании высокочистой магнезиально-глиноземистой шпинели.—«Огнеупоры», 1970, № 6.
- 5-66. Vasilos T., Spriggs R. M. Pressure sintering mechanisms and microstructures for alumina and magnesia.—«J. Am. Ceram. Soc.», 1963, v. 46, № 10.
- 5-67. Самсонов Г. В., Ковальченко М. С. Некоторые закономерности спекания порошков тугоплавких соединений.—«Порошковая металлургия», 1961, № 1.
- 5-68. Murray P. a. o. Practical and theoretical aspects of hot pressing of refractory oxides.—«Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1954, v. 53, № 8.
- 5-69. Vasilos T. Hot pressing of fused silica.—«J. Am. Ceram. Soc.», 1960, v. 43, № 10.
- 5-70. Полубояринов Д. Н., Шальнов Е. И. Горячее прессование керамики чистых окислов.—«Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», 1963, т. VIII, № 2.
- 5-71. Дегтярева Э. В. Кинетика удаления закрытых пор при спекании глинозема и получение прозрачной корундовой керамики.—«Неорганические материалы», 1965, т. I, № 5.
- 5-72. Кайнарский И. С. и др. Исследование термпрессования алюмосиликатных огнеупоров.—«Бюллетень научно-технической информации УННПО», 1958, № 5, 16.
- 5-73. Кайнарский И. С. и др. Опыт прессования нормального кирпича из глины и каолинов в термопластичном состоянии.—«Огнеупоры», 1961, № 2.
- 5-74. Кайнарский И. С. Прессование огнеупоров в термопластичном состоянии.—«Труды научно-технического общества черной металлургии», 1961, т. 20.
- 5-75. Полубояринов Д. Н., Зайонц Р. М. Исследование основных факторов производства керамических изделий способом горячего прессования.—«Стекло и керамика», 1952, № 9.
- 5-76. Зайонц Р. М., Полубояринов Д. Н. О производственных опытах горячего прессования керамических изделий.—«Труды НИИстройкерамики», 1959, вып. 14.
- 5-77. Кайнарский И. С., Орлова И. Г., Меркулова Е. В. Кинетика уплотнения глины и каолинов при термопластическом прессовании.—«Сб. научных трудов УННПО», 1962, вып. 6.
- 5-78. Куколев Г. В. Метод получения огнеупорных материалов путем прессования в раскаленном состоянии.—«Сб. работ УННПО», 1941.
- 5-79. Рискин В. Я., Гончаров В. В. Поискные опыты прессования огнеупоров при высоких температурах.—«Огнеупоры», 1957, № 4.

5-80. Rossi R. C., Fulrath R. M. Final stage densification on vacuum hot-pressing of alumina.—*J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, v. 48, № 11.

5-81. Kingery W. D. a. o. Effects of applied pressures on densification during sintering in the presence of a liquid phase.—*J. Am. Ceram. Soc.*, 1963, v. 46, № 8.

5-82. Clelland Mc. J. D. a. o. End-point density of hot-pressed alumina.—*J. Am. Ceram. Soc.*, 1963, v. 46, № 2.

5-83. Coble R. L. a. o. Hot-pressing alumina mechanisms of material transport.—*J. Am. Ceram. Soc.*, 1963, v. 46, № 9.

5-84. Валеев Х. С. и др. Горячее прессование пьезокерамических материалов на основе $PbTiO_3-PbZrO_3$.—*Труды ГИЭКИ. Новое в электрокерамике*, 1964, вып. 7.

5-85. McClelland J. D. A plastic flow model of hot-pressing.—*J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, v. 44, № 10.

5-86. Ploetz G. a. o. Sintering characteristics of rare earth oxides.—*J. Am. Ceram. Soc.*, 1958, v. 41, № 12.

5-87. Mackenzie J. K., Shuttleworth R. Phenomenological theory of sintering.—*Proc. Phys. Soc.*, 1949, v. 62 [360 B].

5-88. Караулов А. Г., Куколев Г. В. Реологические и технологические свойства водных суспензий двуокиси циркония.—В кн.: Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров. Сб. трудов УННЮ, 1965, вып. 8.

5-89. Чех Б. Вязкое течение в процессе спекания в присутствии жидкой фазы.—*Порошковая металлургия*, 1963, № 6.

5-90. Брунштейн В. Ш., Будник И. А., Израйлович С. Г. Автоматизация горячего литья радиоэлектрики. М., «Энергия», 1969.

5-91. Андеев А. В., Тахер Е. А. К вопросу об удалении связки из керамического полуфабриката, изготовленного литьем из термопластичных шликеров.—*Труды ГИЭКИ*, 1960, вып. 4.

5-92. Андеев А. В., Тахер Е. А. Удаление связки из керамического полуфабриката, изготовленного литьем из термопластичных шликеров, без применения минеральной засыпки.—*Труды ГИЭКИ*, 1957, вып. 2.

5-93. Маракуева Н. А., Тресвятский С. Г., Будников П. П. Влияние состава связки на свойства шликеров для горячего литья керамических изделий.—*Журнал прикладной химии*, 1961, т. 34, № 3.

5-94. Шаталова И. Г., Горбунов И. С., Лихтман В. И. Физико-химические основы вибрационного уплотнения порошковых материалов. М., «Наука», 1965.

5-95. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. М., «Знание», 1958.

5-96. Ребиндер П. А. Поверхностно-активные вещества. М., «Знание», 1961.

5-97. Ям В. М. Взаимодействие слоя сыпучего материала с элементами установки и влияние ее на эффективность процесса вибрационного уплотнения.—*Труды Всесоюзного гос. ин-та огнеупорной промышленности*, 1969, вып. 41.

5-98. Олейник В. Т. и др. Виброформование карбид-кремниевых плит больших размеров в испытание их в службе.—*Труды Всесоюзного гос. ин-та огнеупорной промышленности*, 1969, вып. 41.

5-99. Олховский И. А. и др. Крупноразмерные огнеупорные изделия, изготовленные методом виброформования, для насадок воздухопроводителей к доменным печам.—*Труды Всесоюзного гос. ин-та огнеупорной промышленности*, 1969, вып. 41.

5-100. Яминский Э. Л. Влияние качества подготовки пресспорошков на структуру изделий, изготовленных статическим прессованием и методом вибрационного уплотнения.—*Труды Всесоюзного гос. ин-та огнеупорной промышленности*, 1969, вып. 41.

5-101. Ям В. М. Некоторые вопросы процесса вибрационного прессования порошков огнеупорных масс.—*Труды Всесоюзного ин-та огнеупорной промышленности*, 1964, вып. 30.

5-102. Ям В. М. и др. Экспериментальная вибрационная прессовая установка для формирования огнеупорных изделий.—*Труды Всесоюзного гос. ин-та огнеупорной промышленности*, 1968, вып. 40.

5-103. Горбунов И. С. и др. Вибрационные стеллы для уплотнения порошковых материалов.—*Порошковая металлургия*, 1969, № 2, 7.

5-104. Куколев Г. В., Зеленская А. И. Формовка данаса вибрацией большой частоты.—*Огнеупоры*, 1935, № 10.

5-105. Дорофеев Ю. Г. Механизм формирования материала при динамическом горячем прессовании пористых порошковых заготовок.—*Порошковая металлургия*, 1970, № 10, 32.

5-106. Дорофеев Ю. Г. Динамическое горячее прессование пористых материалов. М., «Металлургия», 1968.

5-107. Greenham A. C., Richards B. P. Explosive shocking of alumina powder.—*Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1970, v. 69, № 3.

5-108. Shat V. R., Engel H. I. Calendering as method of forming thin ceramic sheets.—*Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 1970, № 18.

5-109. Виноградов Г. А., Радомысленский И. Д. Прессование и прокатка металлургических материалов. Киев. «Наукова думка», 1961.

5-110. Мацера В. Е. Жаропрочные волокна и их применение для получения композитных материалов.—*Порошковая металлургия*, 1969, № 11.

5-111. Гордон Дж. Механические свойства новых материалов. Пер. с англ. М., «Мир», 1966.

5-112. Аксенов Г. И. Теория прокатки порошков.—*Порошковая металлургия*, 1970, № 4.

5-113. Волокнистые композиционные материалы. М., Мир, 1967.

5-114. Будников П. П., Шипков Н. В., Шубина Н. В. Достижения в области создания комбинированных материалов на основе окислов и металлов.—*Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева*, 1968, т. XIII, № 2.

5-115. Бокштейн С. З., Книшник С. Т., Светлов И. Л. Процессы диффузии, структура и свойства металлов. М., «Машиностроение», 1964.

5-116. Грошева В. М., Карпинос Д. М., Панасевич В. М. Синтетический муллит и материалы на его основе. М., «Техника», 1971.

5-117. Бокштейн С. З., Назарова М. П., Светлов И. Л. Получение итевидных кристаллов сапфира.—В кн.: Процессы диффузии, структура и свойства металлов. М., «Машиностроение», 1964.

5-118. Алятьев А. А., Грошева В. М. Конструкционная керамика. М., «Техника», 1965.

5-119. Будников П. П. и др. Выращивание монокристаллов окиси бериллия.—*Неорганические материалы*, 1966, № 2.

5-120. Будников П. П., Сандулов Д. Б. Итевидные монокристаллы огнеупорных окислов и их применение.—*Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева*, 1965, т. X, № 5.

- 5-121. Карола-Норчинский У. Материалы будущего. М., «Химия», 1967.
- 5-122. Грошева В. М. и др. Синтез муллита. — «Огнеупоры», 1967, № 9.
- 5-123. Назаренко Н. Д. и др. Технология получения и свойства порошков из оксидов. — «Порошковая металлургия», 1969, № 4.
- 6-1. Августиник А. И. Керамика. М., Промстройиздат, 1957.
- 6-2. Барзаковский В. П., Дуброво С. К. Физико-химические свойства глазури высоковольтного фарфора. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- 6-5. Эйдук Ю. Я. Глазури, их производство и применение. Изд-во АН Латв. ССР, 1964.
- 6-4. Блюмен А. М. Глазури. М., Стройиздат, 1954.
- 6-5. Кингери У. Д. Введение в керамику. М., Стройиздат, 1964.
- 6-6. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1967.
- 6-7. Будников П. П. и др. Новая керамика. М., Изд-во литературы по строительству, 1969.
- 6-8. Будников П. П., Геворкян Х. О. Фарфор. М., Росгизмест-пром, 1955.
- 6-9. Куколев Г. В., Штефан Г. Е. Получение глазури с заранее заданными свойствами. — «Стекло и керамика», 1969, № 9.
- 6-10. Курти Д. Ю. О влиянии глазури на механическую прочность фарфора. — «Труды ГИКИ», 1948, вып. 18.
- 6-11. Выдрик Г. А., Костюков Н. С. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамики. М., «Энергия», 1971.
- 6-12. Salmang H. Gedanken zum Stand der Forschung über die Glasstruktur. — «Glastechn. Ber.», 1962, Bd 35, № 1.
- 6-13. Штейнберг Ю. Г. Строительные глазури. М., Стройиздат, 1960.
- 6-14. Филищев Г. П., Морозов Е. И. Изучение взаимодействия глазури и керамического черепка при помощи радиоактивных изотопов. — «Стекло и керамика», 1958, № 5.
- 6-15. Сборник трудов XI Международной конференции по фарфору. Карловы Вары, 1967.
- 6-16. Аппен А. А. Химия стекла. М., «Химия», 1970.
- 6-17. Масленникова Г. Н., Кочеткова Н. Ф. Влияние добавок некоторых оксидов на свойства глазури высоковольтного фарфора. — «Стекло и керамика», 1970, № 9.
- 7-1. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М., «Высшая школа», 1967.
- 7-2. Ивсенсен В. А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. М., «Металлургия», 1971.
- 7-3. Будников П. П. и др. Новая керамика. М., Изд-во литературы по строительству, 1969.
- 7-4. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1966.
- 7-5. Раковский В. С. Основы порошкового металловедения. М., Оборонгиз, 1962.
- 7-6. Джонс В. Д. Прессование и спекание. М., «Мир», 1965.
- 7-7. Хознер Г. Г. Линейная усадка при спекании порошковых материалов. — В кн.: Новое в порошковой металлургии. Пер. с англ., М., «Металлургия», 1970.
- 7-8. Кайнарский И. С. Процессы технологии огнеупоров. М., «Металлургия», 1969.
- 7-9. Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- 7-10. Бережной А. С. Многокомпонентные системы оксидов. Киев, «Наукова думка», 1970.
- 7-11. Тронов Н. А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. т. 1. М., «Наука», 1965.
- 7-12. Белякин Д. С., Лайин В. В., Торонов Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем. М., Гостройиздат, 1954.
- 7-13. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., Изд-во инст. лит., 1962.
- 7-14. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смеси твердых веществ. М., Гостройиздат, 1965.
- 7-15. Дегтярева Э. В. Кинетика и механизм спекания и рекристаллизации огнеупорных оксидов и их соединений. — В кн.: Химия высокотемпературных материалов. М., «Наука», 1967.
- 7-16. Пинес Б. Я. Спекание, криз, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах. — «Успехи физических наук», 1954, № 52.
- 7-17. Гегузин Я. Е. Макроскопические дефекты в металлах. М., «Металлургия», 1962.
- 7-18. Павлушкин Н. М. Спеченный корунд. М., Гостройиздат, 1961.
- 7-19. Полубояринов Д. Н., Балкевич В. Л., Попильский Р. Я. Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные изделия. М., Металлургияиздат, 1962.
- 7-20. Budnikov P. P., Charitonow F. J. The kinetics of recrystallization during solid state sintering. — «Science of Ceramics», 1968, № 4.
- 7-21. Дегтярева Э. В. Прозрачная поликристаллическая корундовая керамика. — «Неорганические материалы», 1966, № 2.
- 7-22. Куколев Г. В. Физико-химические условия спекания огнеупорных масс. — Труды Харьковского политехнического ин-та, 1958, т. XVII.
- 7-23. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В. Зависимость кинетики спекания корунда от свойств глинозема. — В кн.: Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров. Сб. научных трудов УННПО, 1965, вып. 8.
- 7-24. Дегтярева Э. В., Кайнарский И. С., Тоценко С. Б. Спекание корунда с добавками. — «Огнеупоры», 1964, № 9.
- 7-25. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов, ГТТИ, 1936.
- 7-26. Будников П. П., Харитонов Ф. Я. Миграция границ зерен и влияние межчастичных контактов на уплотнение корундовой керамики при спекании. — «Журнал прикладной химии», 1966, № 11.
- 7-27. Попильский Р. Я., Панкратов Ю. Ф., Кофман Н. М. О формировании беспористой структуры поликристаллического корунда. Докл. АН СССР, 1964, № 2.
- 7-28. Кингери У. Д. Введение в керамику. М., Стройиздат, 1960.
- 7-29. Coble R. L. Transparent alumina and method of preparation. Pat. № 3.026.210 (США).
- 7-30. Philippe D. S. Process for producing transparent polycrystalline alumina. Pat. № 3.026.177 (США).
- 7-31. Дегтярева Э. В., Кайнарский И. С. Поликристаллические прозрачные материалы, их свойства и применение. — «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», 1968, VIII, № 2.
- 7-32. Пампук Р. Спекание чистых и активированных оксидов в твердом состоянии. — В кн.: Керамика и стекло, Сб. пер. под ред. П. П. Будникова, 1960.

7-33. Дегтирева Э. В. Спекание керамики и рост зерен в отсутствие жидкой фазы. — В кн.: Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров. Сб. научных трудов УННПО, 1968, вып. 9.

7-34. Хорнестр Дж. Динамические свойства границ зерен. — В кн.: Керамика. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1967.

7-35. Тейхнер С. и др. Некоторые аспекты спекания чистых оксидов. — В кн.: Керамика. Сб. трудов I и II конференций британского и голландского керамических обществ. Пер. с англ., 1967.

7-36. Уайт Дж. Основные явления при спекании керамики. — В кн.: Керамика. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1967.

7-37. Бурке Дж. Е. Рост кристаллов в керамике. — В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1965.

7-38. Каубя Р. Диффузионное спекание в твердом состоянии. — В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов. Пер. с англ., 1965.

7-39. Зигель А. Роль границ зерен при спекании. — В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов. Пер. с англ., 1965.

7-40. Кингери У. Д. Спекание в присутствии жидкой фазы. — В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов. Пер. с англ., 1965.

7-41. Bradna J., Chylek St. Mikroskopické vyšetřování transparentního polykrystalického korundu. — «Silikaty», 1969, v. 13, № 1.

7-42. Hove J. E. Modern Ceramics. N. Y., 1965.

7-43. Дегтирева Э. В., Алексеев И. С. Просвечиваемость прозрачной поликристаллической корундовой керамики. Сб. трудов УННПО, 1968, вып. 11.

7-44. Будников П. П. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. М., Изд-во литературы по строительству, 1972.

7-45. Куколев Г. В., Лисовая Е. Д. Интенсификация спекания фаянсовых масс с помощью комбинированных добавок. — «Стекло и керамика», 1963, № 4.

7-46. Выдрик Г. А., Костюков Н. С. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамики. М., «Энергия», 1971.

7-47. Дудеров Г. Н., Чжан-Син-Цю. Зависимость растворимости глинозема, кварца и каолинового шлама в полевопшатовом расплаве от температуры обжига смесей. — «Стекло и керамика», 1962, № 7.

7-48. Schüller K. Reaction between mullite and glassy phase in porcelain. — «Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1964, v. 63, № 2.

7-49. Brindley L. W. Kaolinite-mullite reaction series. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1959, v. 42, № 7.

7-50. Зальман Г. Физико-химические основы керамики. М., Госстройиздат, 1959.

7-51. Лаговьер Б. М., Масленникова Г. Н., Цимберов А. И. Высоковольтные изоляторы в СССР и за рубежом. М., ЦИНТИЭлектротехпром, 1963.

7-52. Масленникова Г. Н., Красноголовый Н. К., Костюков Н. С. Высоковольтные изоляторы для линий электропередачи постоянного тока. М., ВНИИЭМ, 1967.

7-53. Масленникова Г. Н. О влиянии глинозема на основные свойства высоковольтного фарфора. — «Труды ГИЭКИ», 1962, вып. 5.

7-54. Медведевская Э. И., Выдрик Г. А. Количественный фазовый анализ электротехнического фарфора. — «Стекло и керамика», 1968, № 2.

7-55. Comer J. J. Electron microscope studies of mullite development in fired kaolinites. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1960, v. 43, № 10.

7-56. Будников П. П. Избранные труды. Киев, Изд-во АН УССР, 1969.

7-57. Keyser W. J. Beitrag zum Problem der Mullitbildung. — «B. D. K. G.», 1963, Bd 40, № 3.

7-58. Беликин Д. С., Иванов Б. В., Лавин В. В. Петрография технического камня. М., Изд-во АН СССР, 1952.

7-59. Schüller K. Untersuchungen über die Gefügeausbildung in Porzellan. — «B. D. K. G.», 1961, Bd 38, № 6.

7-60. Schüller K. Untersuchungen über die Gefügeausbildung in Porzellan. — «B. D. K. G.», 1961, Bd 38, № 5.

7-61. Резерваты докладов на VII Международном керамическом конгрессе, Лондон, 23–28/V 1960.

7-62. Winterling A. Nochmals zur Frage der Gefügespannungen. — «B. D. K. G.», 1961, Bd 38, № 1.

7-63. Масленникова Г. Н. Исследование высоковольтных керамических материалов с повышенными электроизоляционными свойствами. Автореф. дис. на соиск. учен. степени доктора техн. наук. М., 1961 (МХТИ им. Д. И. Менделеева).

7-64. Kalnin J. J. Strength and elasticity of white wares. — «Am. Ceram. Soc. Bull.», 1968, v. 47, № 5.

7-65. Schüller K. Porzellan auf Quarz- und Kristobalit basis. — «B. D. K. G.», 1967, Bd 44, № 5.

7-66. Мещлов-Петросян О. П. и др. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1972.

7-67. Будников П. П., Геворкян Х. О. Обжиг фарфора. М., Стройиздат, 1972.

7-68. Августиник А. И. Керамика. М., Промстройиздат, 1967.

8-1. Птыкин П. Н. Фарфоровые изоляторы. М., «Энергия», 1966.

8-2. Готман Н. Е., Березин В. Б., Хайкин А. М. Электротехнические материалы. М., «Энергия», 1969.

8-3. Высоковольтные и высоковольтные изоляторы. Каталог в/о Разноэкспорт, Москва, СССР.

8-4. Изоляторы фарфоровые для электротранспорта, радио и связи. Каталог № 9232. М., ЦИНТИЭлектротехпром, 1962.

8-5. Изоляторы стеклотканевые. Каталог 9235. М., ЦИНТИЭлектротехпром, 1962.

8-6. Изоляторы фарфоровые высоковольтные. Каталог 9112. М., ЦИНТИЭ, 1959.

8-7. Изоляторы фарфоровые проходные. Каталог 9202. М., ЦИНТИЭ, 1959.

8-8. Изделия фарфоровые электротехнические неармированные на напряжение свыше 1 000 в. ГОСТ 5862-68.

8-9. Изоляторы опорные армированные фарфоровые для внутренних установок напряжением от 1 до 35 кВ включительно. ГОСТ 7272-64.

8-10. Изоляторы проходные армированные фарфоровые для внутренних установок напряжением от 1 до 35 кВ включительно. ГОСТ 7273-60.

8-11. Изоляторы фарфоровые опорно-штырьевые для наружных установок напряжением от 6 до 220 кВ. ГОСТ 8608-71.

8-12. Изоляторы проходные армированные фарфоровые для наружных установок напряжением 10–35 кВ. ГОСТ 11974–66. ГОСТ 13145-67.

- 8-13. Изоляторы фарфоровые линейные подвесные высоковольтные ГОСТ 12648-67, ГОСТ 12650-67, ГОСТ 12651-67.
- 8-14. Изоляторы фарфоровые линейные штыревые высоковольтные. ГОСТ 1232-67, ГОСТ 14885-69.
- 8-15. Изделия фарфоровые электротехнические неармированные на напряжение до 1000 в. ГОСТ 13671-68.
- 8-16. Коровяковский И. Г. Электроизоляционные материалы в конструкциях выключателей и трансформаторов тока высокого напряжения. М., Госэнергоиздат, 1963.
- 8-17. Смирнова Т. М. Поведение некоторых керамических материалов при повышенных температурах. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1971 (ВЭИ им. В. И. Ленина).
- 8-18. Metallised porcelain bushings for hermetically sealed apparatus. Catalogue, № 56, England, 1960.
- 8-19. Преснов В. А. и др. Основы техники и физики спая. Изд-во Томского ун-та, 1961.
- 8-20. Преснов В. А. и др. Керамика и ее спая с металлом в технике. М., Атомиздат, 1969.
- 8-21. Ковалевский Р. Е., Чекарев А. А. Конструирование и технология вакуум-плотных паяных соединений. М., «Энергия», 1968.
- 8-22. Есенберлин Р. Е. Пайка металлов в печах с газовой средой. М., Машиз, 1962.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава первая. Электротехнические керамические материалы	3
1-1. Назначение и область применения электроизоляционных керамических материалов	5
1-2. Технические требования, предъявляемые к современной электрокерамике в СССР и за рубежом	10
Глава вторая. Сырьевые материалы, используемые в производстве электрокерамики	27
2-1. Огнеупорные глины	27
2-2. Каолин	30
2-3. Полевые шпаты	34
2-4. Кварцевые материалы	38
2-5. Тальк	40
2-6. Литийсодержащие сырьевые материалы	44
2-7. Цирконийсодержащие сырьевые материалы	46
2-8. Волластонит	49
2-9. Дурюкит титана	51
Глава третья. Основы приготовления керамических масс	51
3-1. Измельчение сырьевых материалов	52
3-2. Помол в шаровых мельницах	53
3-3. Помол в вибрационных мельницах	57
3-4. Применение поверхностно-активных веществ при помоле	58
3-5. Химические методы получения керамических порошков	60
Глава четвертая. Применение распылительных сушилок в керамической промышленности	62
4-1. Гранулирование пресс-порошков	63
4-2. Конструкции камер распылительных сушилок	65
4-3. Конструкции распылителей	68
4-4. Параметры режима сушки керамических суспензий	71
4-5. Сравнительные характеристики пресс-порошка, полученного разными методами	74
4-6. Применение распылительных сушилок в керамической промышленности	77
4-7. Технико-экономические показатели работы распылительных сушилок	80
Глава пятая. Процессы оформления заготовок керамических изделий	81
5-1. Методы оформления изделий	82
5-2. Пластичное формование	84
5-3. Прессование	108
5-4. Гидростатическое прессование	112
5-5. Горячее прессование	120
5-6. Литье полных шликеров	129
5-7. Горячее литье под давлением	130
5-8. Вибрационное воздействие	136
5-9. Ударное прессование	142
5-10. Взорывное прессование	143
5-11. Метод прокатки	145
5-12. Метод изготовления витевидных кристаллов	147
Глава шестая. Глазури	152
6-1. Сырье для глазурей и расчет их состава	153
6-2. Изготовление глазурей	155
6-3. Роль глазури в повышении механической прочности керамических материалов	160
6-4. Взаимодействие глазури с керамическим материалом	161
6-5. Свойства глазурей	165
Глава седьмая. Спекание электрокерамических материалов	168
7-1. Основные закономерности твердофазового спекания и рекристаллизации	170
7-2. Основные закономерности твердожидкостного спекания (на примере высоковольтного фарфора)	180
Глава восьмая. Конструкции изоляторов	190
8-1. Общие положения	191
8-2. Изоляторы внутренней установки	197
8-3. Изоляторы наружной установки	198
8-4. Маслонаполненные изоляторы и армированные фарфоровые покрышки	203
8-5. Липевые изоляторы	206
8-6. Стеатитовые изоляторы	207
8-7. Герметичные металлизированные изоляторы	209
Список литературы	209