

8. Химическая технология керамики / Под ред. И.Я. Гузмана. - М.: ООО РИФ "Стройматериалы", 2003. - 496 с.
9. Христофоров, А. И. Зависимость свойств керамических изделий от состава и технологических параметров [Текст] / А. И. Христофоров, С. А. Ястребова // Огнеупоры и техническая керамика, 2006. - № 9. — С.32-36.
10. Kornmann Michel. Clay Bricks and Roof Tiles, Manufacturing and Properties. / Paris: Lasim, 2007. - 308 p.
11. Кашкаев, И. С. Производство глиняного кирпича / И. С. Кашкаев, Е. Ш. Шейнман [Текст] — М.: Высш. шк., 1978. — 248 с.
12. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов [Текст] / Удачкин И. Б., Пашенко, А. А., Черняк Л. П., Захарченко П. В., Семидидько А. С., Мясникова Е. А./ – К.: Будівельник, 1988. – 104 с.
13. Шарипов, Р. Я. Заводской опыт внедрения новых технологий для улучшения качества керамического кирпича [Текст] / Р. Я. Шарипов, Г. И. Стороженко. // Строительные материалы, 2005. - № 6.- С.11-13.
14. Огородник И. В. Особенности производства эффективной стеновой керамики [Текст] // Строительные материалы и изделия, 2012. - № 3(74). - С. 23 – 26.
15. Свідерський, В. А. Фізико-хімічні властивості поверхні каолінів і каолінітвмісних глин та їх водних дисперсій [Текст] / В. А. Свідерський, В. Г. Сальник, Л. П. Черняк. - К.: Знання, 2012. – 166 с. – (Сучасна наука).

В статті приведено аналіз властивостей композиційних матеріалів, що дозволило виявити шляхи їх удосконалення. Підвищення жаростійкості та термостійкості композиційного матеріалу на основі стабілізованого кремнезему, відходів металургійного та скляного виробництва, досяглось за рахунок удосконалення структури композиційного матеріалу, введенням армуючих елементів. Для виготовлення композиційного матеріалу застосовували економічний шликерний метод формоутворення у гідрофільну оснастку

Ключові слова: стабілізований кремнезем, шликерне лиття, металокераміка, жаростійкість, термостійкість

В статье приведен анализ свойств композиционных материалов, что позволило выявить пути их совершенствования. Повышение жаростойкости и термостойкости композиционного материала на основе стабилизированного кремнезема, отходов металлургического и стекольного производств, достиглось путем совершенствования структуры композиционного материала, введением армирующих элементов. Для изготовления композиционного материала был применен экономичный шликерный метод формообразования в гидрофильную оснастку

Ключевые слова: стабилизированный кремнезем, шликерное литье, металлокерамика, жаропрочность, термостойкость

УДК 620.763

ПОВЫШЕНИЕ ЖАРОСТОЙКОСТИ И ТЕРМОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ- КЕРАМИКА

Н. О. Косицын

Ассистент

Кафедра технологического оборудования
пищевых и перерабатывающих производств,
Одесская национальная
академия пищевых технологий,
ул. Канатная 112, г. Одесса, Украина, 65039
E-mail: gabbernick@ukr.net

1. Введение

Одной из актуальных проблем в различных отраслях народного хозяйства Украины является замена физически и морально устаревшего оборудования, что является сдерживающим фактором в процессе перехода на выпуск высокотехнологической продукции. По данным отдела технологического прогнозирования и инновационной политики Института экономического прогнозирования НАН Украины степень изношенности отечественного оборудования составляет более

50 %, а степень его обновления имеет менее 1,0-1,5 %. Объем финансирования в этом направлении сократился более чем в 2 раза, а на период 2009-2012 г. г. практически не указан.

Среди перспективных и наиболее эффективных научно-технических направлений в решении указанной проблемы является исследование и разработка новых композиционных материалов для замены изношенных деталей, узлов оборудования и восстановления их эксплуатационных характеристик.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

За рубежом и в странах СНГ для проведения ремонтно-восстановительных работ оборудования и деталей начали активно применять композиционные материалы на металло-керамической основе. Указанные композиционные материалы используются для ремонта: турбин, генераторов, насосов, компрессоров, воздуходувок, редукторов, емкостей, трубопроводов, разъемных и неразъемных соединений [1 – 4]. В Украине например, проводимая на предприятии «Интерметал» (г. Одесса) модернизация оснастки, основанная на применении композиционных материалов, обеспечила выпуск радиаторов с увеличением срока эксплуатации на 17 %.

Среди основных свойств композиционных материалов особое значение для наиболее распространенных конструкций машиностроения в разнообразных установках с теплоносителями в различных средах приобретает жаропрочность [5]. Учитывая, что это свойство характеризует способность материала сохранять первоначальные показатели по прочности при высокой температуре, то применительно к металлическим материалам жаростойкость обычно называют жароупорностью, которая определяет способность сплавов противостоять окислению [6 – 7]. Для других видов жаростойких материалов, например на основе минералов (керамика, огнеупоры с различными минеральными наполнителями и вяжущим), применимо понятие огнеупорность, т.е. способность материала в период эксплуатации при температуре не ниже 1580 °С противостоять разрушению не деформируясь [8]. Композиционные материалы имеющую в основе керамическую матрицу имеют высокую жаростойкость, относительно высокую прочность на сжатие, однако прочность на растяжение, ударная вязкость и термостойкость (при многократном нагреве и охлаждении) имеют низкие показатели. Научное направление решения проблемы повышения прочности композиционного материала представляется в необходимости передачи значительной части нагрузки армирующим элементам. Создание предварительной напряженности этим элементам осуществимо при условии, если армирующий материал расширяется при нагревании сильнее, чем матрица. Однако переход такой системы в «ненапряженное» состояние при высокой температуре приводит к возникновению напряжений в волокнах при их охлаждении [9 – 11].

В композиционных материалах на неметаллической матрице, армирующей металл придает композиции способность ползучести при высоких температурах, снижает жаростойкость, повышает окисляемость. Разница коэффициентов расширения металла и керамической составляющей содействует появлению термических напряжений. Положительное влияние армирования металлами материалов с керамической матрицей заключается в том, что повышаемая пластичность при высоких температурах реализуется в процессе погашения, как термических напряжений, так и при полиморфных превращениях [10, 12, 13].

Представляет научно-практический интерес решение проблемы повышения прочности и жаростойкости композиционного материала системы металл-керами-

ка при изменении макроструктуры вводимого армирующего материала и состава матрицы.

Наиболее распространенными методами формообразования композиционных материалов является прессование и спекание, что в ряде случаев не экономично, например, пресс-формы сложны в изготовлении, этот недостаток значительно увеличивает стоимость изделий. Применение шликера с гидрофильной оснасткой для удаления влаги и придания первичной технологической прочности композиционному материалу, обеспечивает снижение затрат и повышение экономичности [14 – 16].

3. Цель и задачи исследования

Целью исследования является повышение жаростойкости и термостойкости композиционного материала системы металл-керамика

Для достижения поставленной цели решались такие основные задачи:

- исследование метода шликерообразования изделий при формообразовании конструктивных элементов из композиционного материала на основе стабилизированного кремнезема, обеспечивающего равномерность распределения порошкообразных металлических и неметаллических ингредиентов,
- определение оптимального состава композиционного материала на основе стабилизированного кремнезема армирующих элементов и отходов стекольного производства,
- определение влияния состава и структуры композиционного материала на основе стабилизированного кремнезема на термическую стойкость конструктивных элементов полученных шликерным методом формообразования.

4. Исследование физико-механических характеристик композиционных материалов различных составов

Исследуемые составы композиционного материала (табл. 1) представляли 5 групп ингредиентов: металлический диспергированный стабилизированный кремнезем, огнеупорная глина, металлические отходы и продукты стекольного производства.

Выбор ингредиентов в качестве исследуемых составов обосновывается физико-механическими свойствами, определяющие такие показатели, как термостойкость, прочность на сжатие и изгиб, однородность структуры. Не менее важны и технологические характеристики метода формообразования из шликера: время отверждения, воздействие температурного поля, равномерность распределения армирующих включений – диспергированного порошка, содержащего оксиды железа и отходы при механической обработке стальных отливок. В связи с применением в качестве связующего жидкого стекла необходимо учитывать текучесть, определяющую технологичность разрабатываемого композиционного материала.

Шликер представляет собой суспензию в виде жидкой дисперсионной среды и твёрдой мелкодисперсной фазы, например в виде SiO₂ и Fe, измельченных до размера 0,5...10 мкм, а также добавок: стабилизирующих

объемные превращения SiO_2 при нагреве или охлаждении (Na_2O); повышающих седиментационную устойчивость шликера (огнеупорная глина). Этот материал обладает жидкотекучестью в стадии приготовления и заливки, пластичностью в период нахождения в форме и прочностью после частичной дегидратации шликера, например, в гипсовой форме.

Таблица 1

Содержание ингредиентов

№ состава	Желез- ный по- рошок, %	Стабилизи- рованный кремнезем, %	Огнеу- порная глина, %	Жидкое стекло, %	Отходы сте- кольного про- изводства, %
1	12	55	3	18	12
2	18	52	4	10	16
3	25	52	6	9	8
4	28	50	8	6	8
5	30	48	8	6	8
6	32	40	4	12	12
7	36	35	4	10	11
8	40	45	5	5	5
9	45	35	10	4	6

Свойства шликера в жидкоподвижном состоянии, влияющие на его способность заполнять полость (канал) определенной длины и диаметра в переходном состоянии от жидкого к пластичному, обуславливаются периодом его загустевания (τ) и переходом из пластичного состояния к твердому. Эти свойства являются важным элементом технологии.

Седиментационная устойчивость показатель скорости расслоения жидкой и твердой фазы в суспензии [17].

Величина седиментационной устойчивости зависит от размера и формы частиц порошковых материалов входящих в состав шликера, соотношения плотностей твердой и жидкой фазы суспензии, способности частиц к агрегатированию, вязкости жидкой фазы, а также физико-химических процессов, проходящих на границе раздела твердой и жидкой фазы. Чем выше седиментационная устойчивость, тем стабильнее свойства жаростойкой суспензии, изготавливаемого композиционного материала. Добавка глины улучшает седиментационную устойчивость суспензий, содержащих SiO_2 с плотностью 2300 кг/м^3 и Fe с плотностью $\sim 7500 \text{ кг/м}^3$ или окалин Fe_2O_3 с плотностью $\sim 5200 \text{ кг/м}^3$.

Адсорбционный комплекс, формирующийся вокруг частичек глины, поддерживает во взвешенном состоянии не только частицы глины, но и тяжелые мелкодисперсные частицы, например, в виде Fe и SiO_2 .

Например, величина адсорбционного комплекса для глины в воде составляет у каолина ~ 6 миллиэквивалентов (мэкв), у огнеупорной глины ~ 60 мэкв. Можно предположить, что по мере увеличения содержания Fe в составе смеси для шликера, например в интервале от 10 до 40 %, низкая седиментационная устойчивость шликера не позволит использовать метод свободной заливки изделий в гипсовую форму. В этом случае необходим переход к формовке в разъемных гипсовых формах с использованием пластичных смесей. Эти смеси будут отличаться от жидкоподвижного шликера значительно меньшей влажностью. Например, если жид-

коподвижная литейная масса должна иметь влажность в интервале 30...40 %, то пластичная масса для формовки в различных формах может содержать 12...16 %. Седиментационная устойчивость оценивалась по скорости выпадения в осадок тяжелых компонентов суспензии SiO_2 и Fe при отстаивании шликера в течение 60 с. Это время соответствует периоду от конца перемешивания, дозирования, транспортировки и заливки шликера в гипсовую форму. Порция шликеров в опытах составляла 500 мл. После отстаивания в стеклянной емкости в течение 60 с из неё сливалась жидкая фаза. Влажный осадок взвешивался в стеклянной ёмкости, а затем выпаривался и снова взвешивался. Масса сухого остатка выпавшего за 60 с, служила показателем седиментационной устойчивости. Результаты исследований седиментационной устойчивости шликеров различных составов представлены на рис. 1.

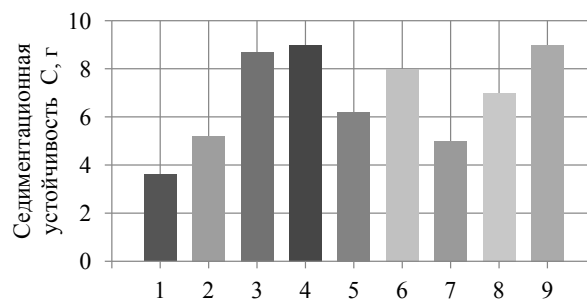


Рис. 1. Седиментационная устойчивость шликеров различных составов (табл. 1)

Жидкотекучесть – свойство суспензии течь под действием собственной массы [8]. Хорошая жидкотекучесть позволяет суспензии проникать в узкие отверстия и полости форм, во многом определяет размерную точность и качество поверхности изготавливаемого композиционного материала. Жидкотекучесть шликера возрастает с понижением ее вязкости, понижением содержания армирующих элементов в суспензии, повышением температуры суспензии. Для определения показателя жидкотекучести в единицах, принятых в литейном производстве и применительно к изделиям из шликера, которые могут иметь толщину стенки от 2 до 20 мм, была изготовлена ступенчатая проба. Эта проба представляла собой разъемную гипсовую форму с литейной чашей. Литейная чаша выполнялась из формовочной смеси (кварцевый песок +5 % жидкого стекла) и устанавливалась на гипсовую разъемную форму высотой 100мм. Указанная симметричная форма содержала три канала диаметром 4 мм. Критерий жидкотекучести определяется как средний показатель длины в мм, получаемый при одновременной заливке трех каналов. Количество воды в экспериментах варьировалось в интервале 20...30 %. Результаты исследований жидкотекучести шликеров различных составов представлены на рис. 2.

Жаростойкость материала характеризуется сопротивлением окислению при высоких температурах. Количество жаростойкости определяется скоростью окисления, т.е. количеством образующихся оксидов в единицу времени на единицу поверхности. При выполнении сравнительных исследований жаростойко-

сти материалов: серого чугуна, хромистой стали и новых из композиционного материала использовался весовой метод. Результаты исследований материала различных составов на жаростойкость приведено на рис. 3.

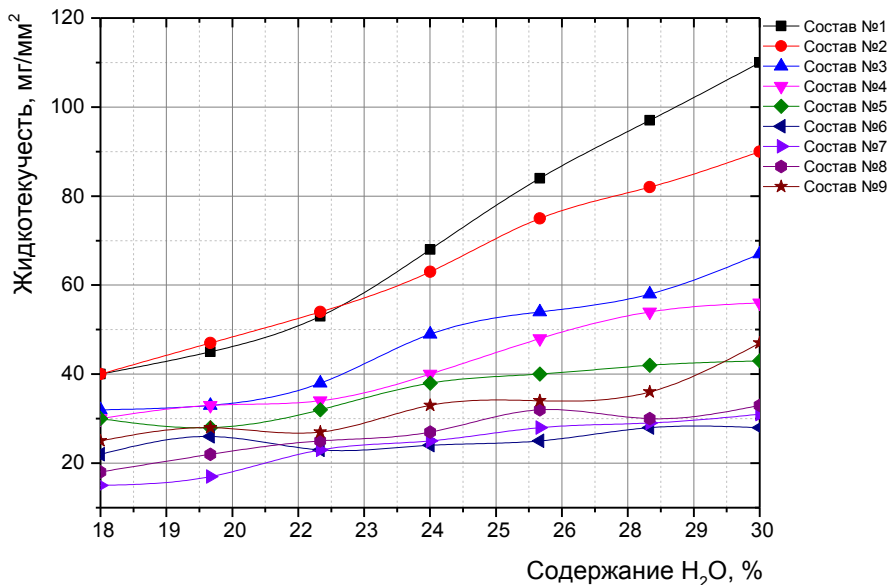


Рис. 2. Влияние количества воды в шликере на показатели жидкотекучести

Термостойкость – способность материала выдерживать термические напряжения не разрушаясь. Количество термостойкости определяется по числу теплосмен, которые материал способен выдержать, не потеряв 20 % своей массы. Термостойкость традиционных огнеупоров (динас, шамот и др.) низкая, и особенно при резких теплосменах, например "нагрев до 850...1200 °С –охлаждение в проточной воде". Причиной низкой термостойкости как огнеупоров, так и керамики из оксидов, является не только их низкая прочность и упругие свойства, но и перепад температуры по сечению изделия, а также интенсивность теплоотвода с поверхности керамического изделия.

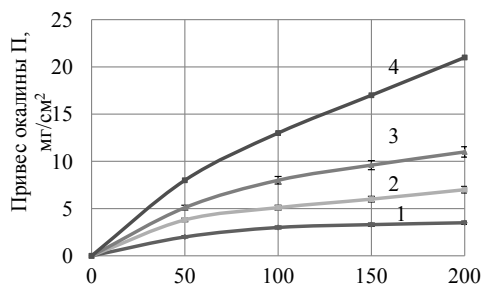


Рис. 3. Влияние времени испытаний на интенсивность привеса окалины в атмосфере CO+CO₂+ воздух при 1000 °С: 1 – состав № 1; 2 – состав № 4; 3 – состав № 9; 4-состав № 7 (табл. 1)

Известно, что для керамических и металлокерамических материалов при охлаждении существует температурный градиент (ΔТ), при котором и происходит быстрое или мгновенное разрушение их поверхности. Например, для динаса - это охлаждение от 850 до 20 °С в проточной воде, при этом за одну теплосмену может разрушаться до 20 % от массы образца в виде куба нагреваемого с одной из сторон боковой поверхности. Термостойкость композиционного материала различного состава оценивалась аналитически и экспериментально посредством нагрева образцов до 850 °С и охлаждения в воде. Результаты экспериментальных сравнительных исследований композиционного материала на показатель термостойкости, а также известных огнеупоров, представлены в табл. 2.

Металлокерамика системы Fe + SiO₂ имеет значительно большую в сравнении с огнеупорами прочность на растяжение и пластичность за счет армирующих элементов, поэтому следует ожидать, что при средней температуре 750-900 °С и охлаждении до 100-150 °С термостойкость металлокерамики будет достаточно высокой, что позволит применять данный материал для деталей теплоэнергетического оборудования и оснастки.

Металлокерамика системы Fe + SiO₂ имеет значительно большую в сравнении с огнеупорами прочность на растяжение и пластичность за счет армирующих элементов, поэтому следует ожидать, что при средней температуре 750-900 °С и охлаждении до 100-150 °С термостойкость металлокерамики будет достаточно высокой, что позволит применять данный материал для деталей теплоэнергетического оборудования и оснастки.

Таблица 2

Влияние состава и условий охлаждения образцов на термостойкость различных материалов

Обозначение состава(табл. 1)	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	Динас	Шамот рядовой	Хромомагнетит
Количество теплосмен "нагрев до 850 °С-охлаждение в воде"	5	10	8	16	15	19	25	17	20	1...5	10...15	20...25

5. Выводы

1. Разработана технология получения композиционного материала системы Fe + SiO₂, обеспечивающая равномерность структуры, при снижении пористости на 5,2 %.
2. Применение композиционных материалов на основе стабилизированного кремнезема и импорт заменяющих добавок способствует снижению энергозатрат процессов формообразования в 1,8 раза.
3. Сочетание шликера на основе стабилизированного кремнезема, армирующих компонентов, отходов стекольного производства и гидрофильной оснастки снижает энергозатраты на 18 % и повышает экономичность изготовления изделий системы металл-керамика в сравнении с традиционными методами формообразования композиционных материалов.

Литература

1. Башкирцев, В. И. Использование полимерных материалов при ремонте машин и оборудования [Текст] / Башкирцев В. И., Гладких С. Н. // Пищевая промышленность – 2006. - №1. – С.58
2. Ищенко, А. А. Новые технологии и материалы для восстановления дефектных отливок [Текст] / Ищенко А. А., Патко Д., Молнар Л. // Металлообработка. – 2006. - №6. С.44.
3. В. Дудчак. Ремонт деталей заглибювальних електронасосів [Текст] // Харчова та переробна промисловість. – 2003. - №1. – С. 29.
4. Ищенко, А. А. Технология восстановления изношенных и дефектных деталей с помощью металлополимерных материалов [Текст] // Сварщик. – 2004. - №6. С.12.
5. Коррозионные, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы [Текст] // [под ред. Шлямнева А. И.]. – Интермет Инжиниринг, - 2000.- 232 с.
6. Худяков, М. А. Материаловедение [Текст] / Худяков М. А. //-Уфа: 2006.- 238 с.
7. Корожких, М. Т. Материаловедение [Текст] / Корожких М. Т. // - Санкт-Петербург: СППТУ, 2004. - 104 с.
8. Кингери, Д. Введение в керамику [Текст] / [пер. с англ.];/ Д. Кингери // М.: Стройиздат, 1964. - 462 с.
9. Болтон, У. Конструкционные материалы: металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты [Текст] / [пер. с англ.];/ У. Болтон. - Изд. Додэка-XXI, - 325 с.
10. Иванова, Л. А. Композиционные материалы [Текст] / Иванова Л. А., Сергеева А. Е., Косицын Н. О.. – Одесса: Полиграф, 2010. – 190 с.
11. Дж. Любин Справочник по композиционным материалам [Текст]: в 2-х т. (пер. с англ.) / Любин Джордж. - М.: Машиностроение, 1988 Т. 1, - 584 с.
12. Иванова, Л. А. Процессы формообразования гетерогенных керамических систем [Текст] / Л. А. Иванова, Н. О. Косицын, // - О.: Полиграф, 2008. -124 с.
13. Иванова, Л. А. Синтез композиционных материалов на основе стабилизированного кремнезема [Текст] / Л. А. Иванова, Н. О. Косицын // О.: Наук. праці ОНАПТ, Вып.40, Том 2,-2011.- С. 381-385
14. Айлер Р. Химия кремнезема [Текст]: в 2-х т. [пер. с англ.] / Айлер Р. // – М.: Мир, 1982. - т.1. – 416 с.
15. Иванова, Л. А. Процессы отверждения суспензий и шликеров при формообразования [Текст] / Л. А. Иванова, Н. О. Косицын // Проблемы техники. 2009. - №3. - С. 14-20.
16. Добровольский, А. Г. Шликерное лите [Текст] / Добровольский А.Г. //- М.: Металлургиздат, 1975. - 118 с
17. Репях, С. И. Технологические основы литья по выплавляемым моделям [Текст] / Днепропетровск «Лири», 2006. – 1056 С.