

Салтамурадова Бирлант Вахаевна

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ПАРАФИНСОДЕРЖАЩЕЙ СВЯЗКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

**Специальность 05.17.07 – Химия и технология
топлив и специальных продуктов**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

ГРОЗНЫЙ 2001

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Грозненского нефтяного института им. Ак. М.Д. Миллионщикова.

Научные руководитель: доктор химических наук,
профессор Э.А. Александрова

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Л.В. Долматов

кандидат технических наук,
В.Р. Нигматуллин

Ведущая организация Государственное унитарное
предприятие «Институт
нефтехимпереработки»

Защита состоится 1 февраля 2002 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете (УГНТУ) по адресу:

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГНТУ.

Автореферат разослан «___» декабря 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, доктор технических наук

К.Г. Абдульминев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одной из важнейших задач электронной промышленности является создание новых высококачественных керамических материалов. Эффективность этого производства зависит от состава и свойств литейных систем, представляющих собой керамический порошок и технологическую парафиновую связку.

Применяемые технологические связки часто не удовлетворяли требованиям производства. Причины ухудшения литейных свойств керамического шликера остались неизвестными, так как механизм действия парафинсодержащей связки не был исследован. В связи с этим возникла необходимость моделирования систем и исследования физико-механических и эксплуатационных свойств отдельных составляющих технологической связки и их смесей. При выполнении данной диссертационной работы решалась актуальная задача научного обоснования компонентного состава парафинсодержащей связки и разработка нового более эффективного ее состава.

Цель работы. Целью данной работы является разработка состава временной технологической парафинсодержащей связки для керамического порошка со стабильными улучшенными свойствами, а также технологических способов направленного регулирования этих свойств.

Основные задачи работы:

1. Разработка критериев оценки качества отдельных составляющих технологической связки на основе изучения требований потребителей и особенностей технологии изготовления керамических изделий.
2. Экспериментальное исследование закономерностей структурообразования нефтяных парафинов и восков с различными поверхностно-активными веществами (ПАВ), в том числе синтетическими жирными кислотами (СЖК) и их фракциями, во взаимосвязи с литейными качествами их смесей.
3. Обоснование качественного и количественного состава временных связок для керамических дисперсий с точки зрения коллоидной химии.

4. Промышленное испытание наиболее эффективных разработанных составов технологических связок и внедрение их в производство.

Научная новизна работы. Установлена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) 4 % масс. для фракции $C_{17}-C_{20}$ СЖК в расплаве нефтяного парафина, что позволило установить оптимальную концентрацию этой фракции в составе парафинсодержащей связки.

Показано, что оптимальная концентрация ПАВ (СЖК) в парафиновой технологической связке должна рассчитываться с учетом удельной поверхности порошка при условии образования на его поверхности мономолекулярного адсорбционного слоя ПАВ.

Установлена дробная кристаллизация восков и церезинов из их смесей с парафином, что позволило определить оптимальный режим термообработки смесей.

Практическая ценность. Разработаны новые составы парафинсодержащих связок для керамических изделий радиотехники и радиоэлектроники. Вместо дорогостоящего дефицитного нестабильного по составу пчелиного воска в состав связки введена синтетическая жирная кислота. Связки предложенной рецептуры при промышленных испытаниях и применении на предприятиях электротехнической отрасли (Уфимском заводе электротехнических изделий (УЗЭТИ), Южноуральском заводе радиокерамики (ЮЗРК) и предприятии Р-6281) показали улучшенные свойства при значительно меньшей себестоимости.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: Первое областное совещание по физической и органической химии с участием ВУЗов Северного Кавказа, Ростов-на-Дону, 1989 г.; Вторая региональная конференция «Химики Северного Кавказа – народному хозяйству», Грозный, 1989 г.; Научно-практическая конференция, посвященная 80-летию Грозненского государственного нефтяного института, г. Грозный, ГГНИ, 2000 г.; Четвертая

Всероссийская конференция «Аналитика – 2000» с международным участием, Краснодар, 2000 г.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 7 научных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация представлена на 143 страницах, состоит из введения, пяти глав и содержит 32 рисунка, 22 таблицы и списка литературы из 100 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы данной диссертационной работы и сформулирована ее цель и задачи.

В первой главе (обзор литературы) описаны основные особенности технологии изготовления керамических изделий методом горячего литья под давлением и составы используемых технологических связок на предприятиях отрасли. Изучена технология производства керамических изделий. Приведены результаты обследования промышленных производств керамических изделий, состав применяемых технологических связок.

В этой главе также дано описание технологической связки, ее состава и предъявляемые к ней требования. Дан анализ литературных данных по материалам, улучшающим процесс производства керамики, а именно нефтяных парафинов и нефтяных восков.

Во второй главе приведена характеристика объектов и методов исследования. Описаны методики выполнения эксперимента на лабораторных установках. Наряду с основными стандартными методами исследования состава и физико-химических свойств парафинов и парафинсодержащих нефтепродуктов применялись следующие методы исследования: рентгенографический анализ фазовых превращений парафинсодержащих нефтепродуктов, методика исследования величин удельной адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности керамического порошка, методика определения скорости седиментации керамических дисперсий в расплавах парафинов, методика для

изучения прочностных и пластичных характеристик дисперсных структур парафинов и парафинсодержащих нефтепродуктов.

Объектами исследования служили расплавы синтетических и нефтяных парафинов, синтетические жирные кислоты и их фракции.

Работа проводилась с модельными системами: бинарные смеси синтетического парафина (n-трикозана $n-C_{23}H_{48}$) с индивидуальными СЖК (пальмитиновой и стеариновой), а также парафиновыми нефтепродуктами (твердыми парафинами, церезинами, восками).

В третьей главе представлено сравнительное исследование температур фазовых превращений и структурно-механических свойств различных парафинов и парафинсодержащих нефтепродуктов и разработка критериев оценки качества парафиновой основы технологической связки.

Согласно практике предприятий г.г. Донской, Москва, Уфа, Южноуральск, основу технологической связки составляет нефтяной парафин марки В₂ и В₄. Научного обоснования применения именно этой марки высокоочищенного и глубокообезмасленного дефицитного парафина в литературе не приводится. Учитывая необходимость последовательного критического пересмотра качественного состава технологической связки, проведено целенаправленное экспериментальное исследование различных марок парафинов и парафинсодержащих нефтепродуктов в качестве основы технологической связки.

Согласно ГОСТ 23683–89 парафины различаются в основном по содержанию масла. Твердость парафинов ГОСТом не лимитируется. Однако для характеристики поведения этих нефтепродуктов в производственных условиях весьма важно знать такие их эксплуатационные свойства, как: температура плавления и наличие температурных пределов фазового ромбическо-гексагонального перехода в твердом состоянии, вязкость, объемная усадка или контракция, механическая прочность, твердость и пластичность. В связи с этим проведены исследования и сравнительная оценка этих свойств для парафинов

различных марок, а также твердых нефтепродуктов – церезинов и нефтяных восков.

Температуры фазовых превращений исследованы с помощью ДТА, дилатометрического анализа и рентгенографического метода.

Контракциограммы, кривые ДТА, зависимость $P_m = f(T)$ и $P = f(\epsilon)$ парафинов марки В₂ и Т приведены на рис. 1 и 2.

Основные особенности термических деформаций парафина В₂ заключаются в следующем:

- парафин претерпевает ромбическо-гексагональное (R–H) превращение;
- обнаружен значительный температурный диапазон существования гексагональной фазы, что позволяет измерить тепловое расширение;
- температурная точка R–H перехода парафинов, как следует из терморентгенографических данных, отвечает состоянию, когда и низко- и высокомолекулярные n–алканы претерпели фазовый переход, и поэтому зависит от длины цепи преимущественного более высокомолекулярного n–алкана.

У товарных сортов парафинов гомологический состав не имеет значительных отличий (преимущественно n–алканы C₂₅–C₂₇ у парафина марки В₂ и C₂₃–C₂₅ у марки Т), в связи с чем и температура R–H перехода мало изменяется. Однако более низкомолекулярные гомологи, повышая чувствительность кристаллической структуры парафина к нагреванию, способствуют заметному изменению их структурно-механических свойств при температурах предпереходного состояния. Это и определяет различные величины температурных коэффициентов прочности нефтяных промышленных сортов парафинов в разных температурных условиях испытания.

Защитный воск ведет себя подобно парафину, но отличается температурами протекания соответствующих фазовых переходов и плавления. Для защитного воска ЗВ–1 установлено, что распад изоморфной системы начинается при температуре 23,5 °С и заканчивается при 27 °С (вблизи R–H перехода), R–H переход наступает при 28 °С, а плавление при 37,5 °С.

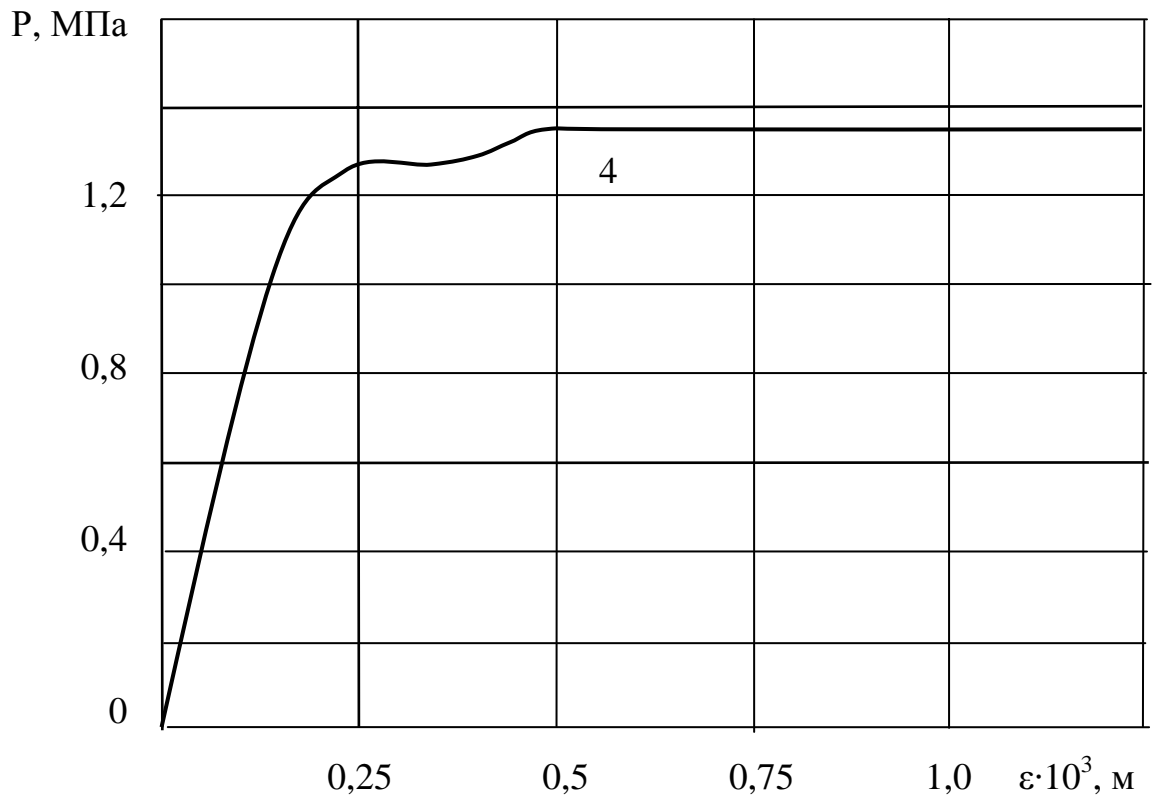
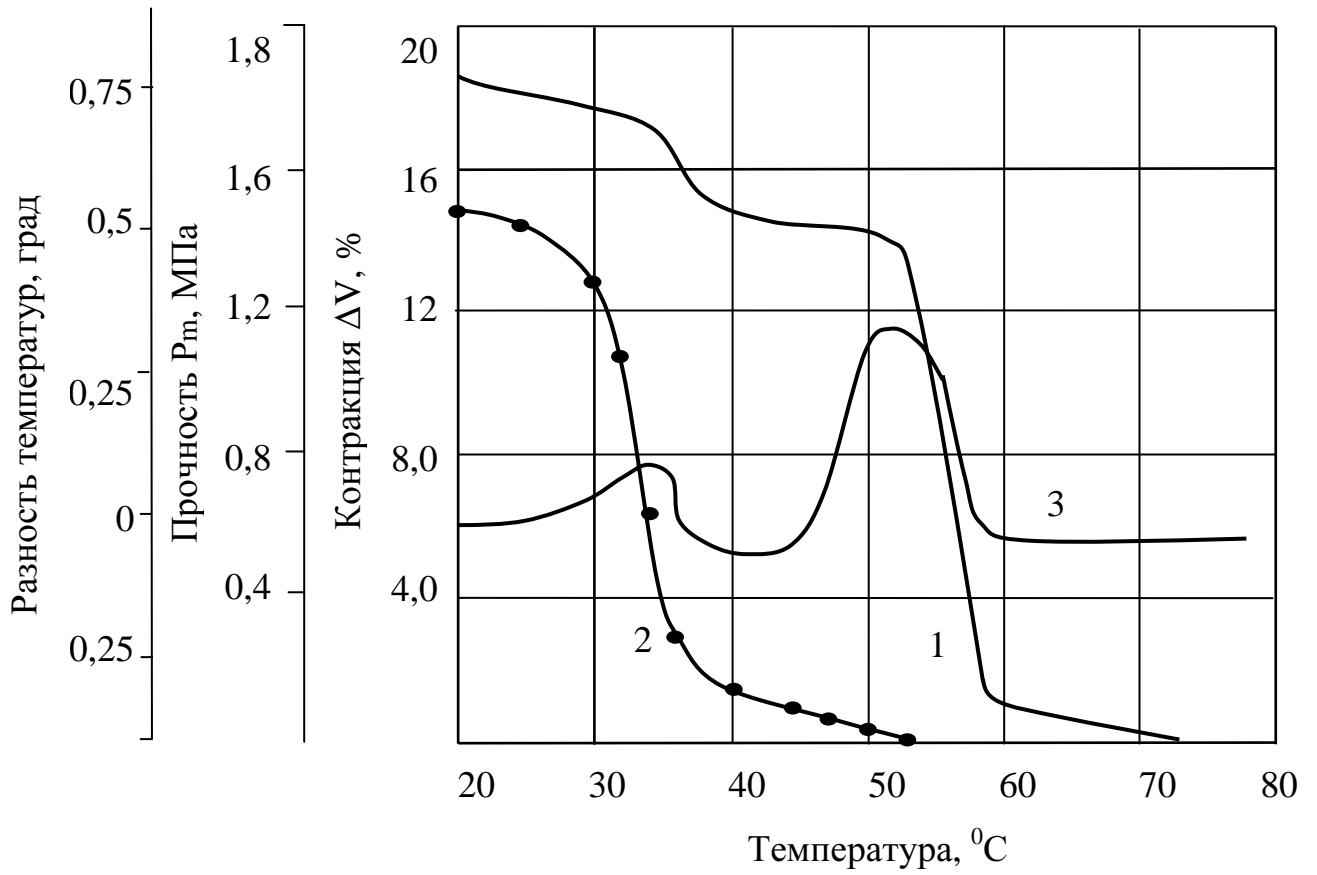


Рис. 1. Контракциограмма $\Delta V=f(T)$ (1), зависимость $P_m=f(T)$ (2), кривые ДТА (3) и $P=f(\varepsilon)$ (4) для твердого нефтяного парафина В₂ озексуатской нефтесмеси

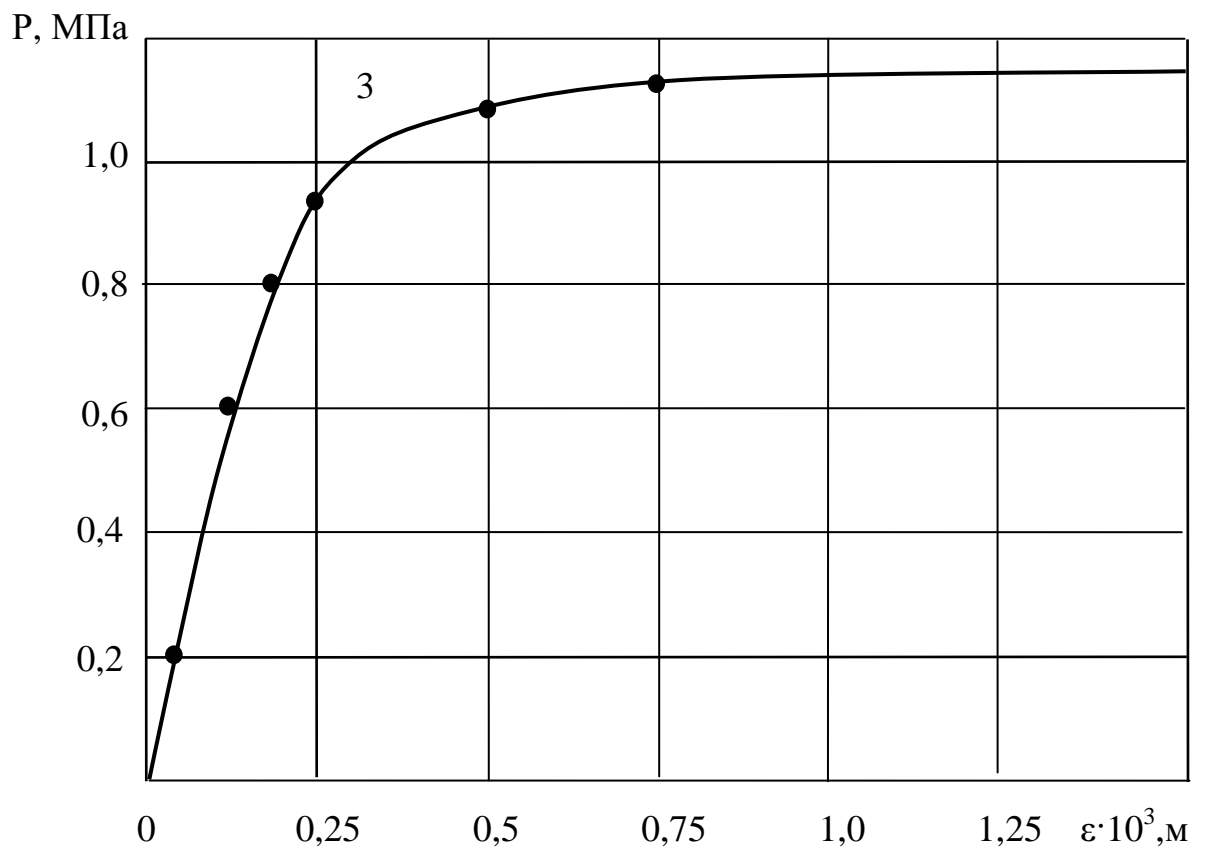
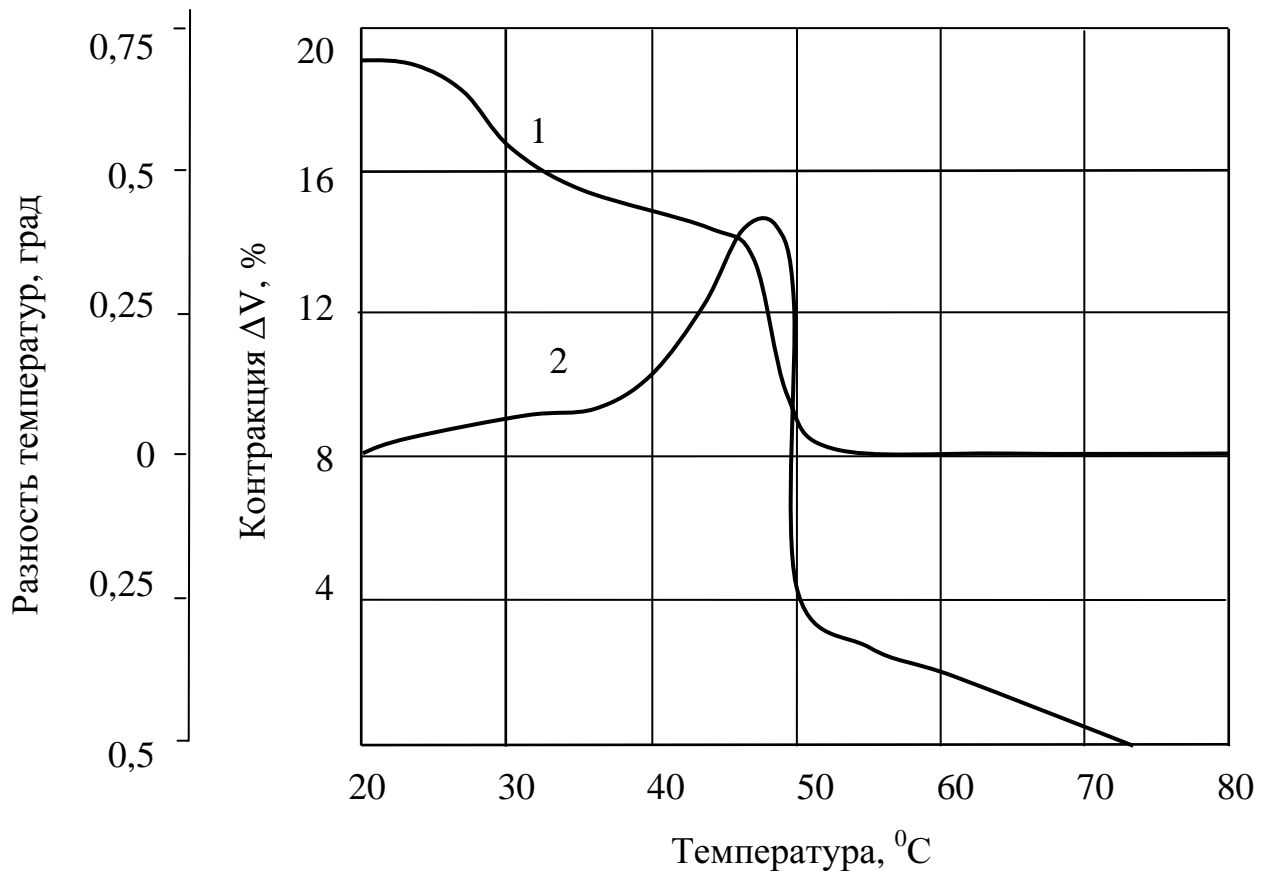


Рис. 2. Контракциограмма $\Delta V=f(T)$ (1), кривые ДТА (2) и $P=f(\epsilon)$ (3) для парафина марки Т озексуатской нефтесмеси

Такие воски, проявляющие способность к полиморфизму, могут быть также рекомендованы в качестве основы технологической связки.

Терморентгенографическое исследование кристаллической структуры нефтяного церезина Ц-67 показало принадлежность его к ромбической сингонии независимо от температурных условий. Рентгенографические исследования сплавов твердого парафина В₂ с защитным воском ЗВ-1 и церезином Ц-67 позволили выяснить, что отличительной особенностью сплава В₂ с ЗВ-1 (соотношение 1:1) является двухфазность в широком интервале температур не только ромбической, но и гексагональной сингонии.

Для сплава В₂ и Ц-67 (соотношение 1:1) при 25 °С характерно наличие двух R-фаз, свойственных Ц-67 и В₂, что доказывает несовместимость церезина и парафина в твердом состоянии. Однако расплавленная смесь В₂ с Ц-67 (1:1) при охлаждении в комнатных условиях обнаружила отдельно R-фазу Ц-67, практически не измененную по параметрам, и R-фазу парафина. В связи с этим двухфазность парафино-церезиновых сплавов имеет место также до плавления. Температура модификационного фазового R-N перехода В₂ в твердых сплавах с Ц-67, как показали дилатометрические исследования, независимо от их количественного соотношения, остается практически одинаковой (35–37 °С), как и для чистого парафина.

Итак, из данных терморентгенографических и дилатометрических исследований для сплавов парафина с нефтяным воском ЗВ-1 и церезином Ц-67 характерна дробная или фракционная кристаллизация.

Учитывая вышеизложенные результаты исследований различных марок парафинов отечественного производства, а также результаты лабораторных испытаний парафинов по литейной способности приготовленных на их основе шликеров, для производства шликера рекомендованы парафины марки В₂ и Т – Грозненского, Горького и Уфимского заводов. При этом специалистами ОКБ при Южноуральском заводе радиокерамики был выделен, как более эффективно проявляющий себя в шликерном литье, парафин технический марки Т. Этот

парафин был испытан заводом в качестве основы связки М-7 в перспективной технологии однократного обжига керамических изделий.

Четвертая глава посвящена исследованию пластифицирующих свойств различных фракций синтетических жирных кислот по отношению к парафино-восковой связке.

Как показывает опыт промышленного производства керамических изделий, основной стадией, определяющей его эффективность, является получение шликера (высококонцентрированной дисперсии керамического порошка в парафино-восковой связке). Этот коллоидно-химический процесс может регулироваться с помощью поверхностно-активных веществ. ПАВ играют здесь двойную роль: во-первых, являются стабилизаторами высококонцентрированной керамической дисперсии в расплаве парафинов, во-вторых, – пластификаторами последних при их структурообразовании в процессе охлаждения.

Для оценки эффективности действия ПАВ в процессе структурообразования были исследованы следующие характеристики: величины поверхностной активности G и удельной адсорбции Γ , прочность P_m , пластичность Pl дисперсной структуры парафина в их присутствии, а также минимальное содержание связки в шликере S_{min} . В качестве ПАВ были исследованы различные кислоты – олеиновая, пальмитиновая, стеариновая, а также различные фракции СЖК, вырабатываемые на отечественных предприятиях. Исследуемые фракции оценивались по ряду свойств, обуславливающих их влияние на эксплуатацию парафино-кислотной связки: вязкости, плотности, кислотным числам, температурным характеристикам, а также по величине поверхностной активности и удельной адсорбции (табл. 1).

Как видно из таблицы 1, наибольшей величиной адсорбционной активности по отношению к керамическому порошку ВК-94-1 обладает фракция СЖК $C_{21}-C_{25}$ ($G=15-17$ мН/м на единицу концентрации ее в парафине), далее следуют фракции $C_{17}-C_{20}$ и $C_{10}-C_{16}$ в соответствии с правилом Дюкло-Траубе.

Таблица 1

Физико-химические свойства различных фракций СЖК

Фракции СЖК. Завод- изготовитель	Кислот- ное число, мг КОН/г	Плот- ность при 80 °С, кг/м ³	Вяз- кость динами- ческая, МПа·С	Температура, °С			Поверхност- ная актив- ность, мН/м	Удельная ад- сорбция Г·10 ⁴ , моль/г
				застыва- ния	кристалли- зации	фазового перехода		
Уфимский НПЗ								
С ₁₀ –С ₁₆	243,75	858,4	6,48	27,5	30,0–26,0	24,0–20,0	6,0	2,0
С ₁₇ –С ₂₀	209,73	866,5	10,69	47,5	47,5–37,5	36,0–33,5	10,0	3,5
Волгоград- ский НПЗ								
С ₁₀ –С ₁₆	249,30	851,9	6,23	29,0	32,0–25,0	22,0–20,5	5,0	-
С ₁₇ –С ₂₀	200,31	861,8	12,77		52,5–46,0	30,0–27,5	11,0	-
Омский НПЗ								
С ₂₁ –С ₂₅	172,77	850,9	18,87	59,0	59,0–57,5	55,0–51,0	15,0	-
Орский НПЗ								
С ₂₁ –С ₂₅	185,71	678,4	17,57	49,0	51,0–47,5	42,5–37,5	17,0	17,0

Эти данные полностью согласуются и подтверждаются результатами исследования минимального содержания связки в литейноспособном шликере ВК-94-1 (рис. 3). Из зависимости $C_{\text{min.св.}}=f(C_{\text{ПАВ}})$ (рис. 3) видно, что наименьшая концентрация связки на основе парафина Т Грозненского НПЗ в шликере наблюдается для фракции $C_{21}-C_{25}$ СЖК Орского НПЗ и Омского НПЗ – 10,0 и 11,2 % масс. соответственно. Для фракции $C_{17}-C_{20}$ и $C_{10}-C_{16}$ Уфимского и Волгоградского НПЗ величина $C_{\text{min.св.}}$ возрастает до 12,6–12,4 и 12,8 – 13,4 % масс.

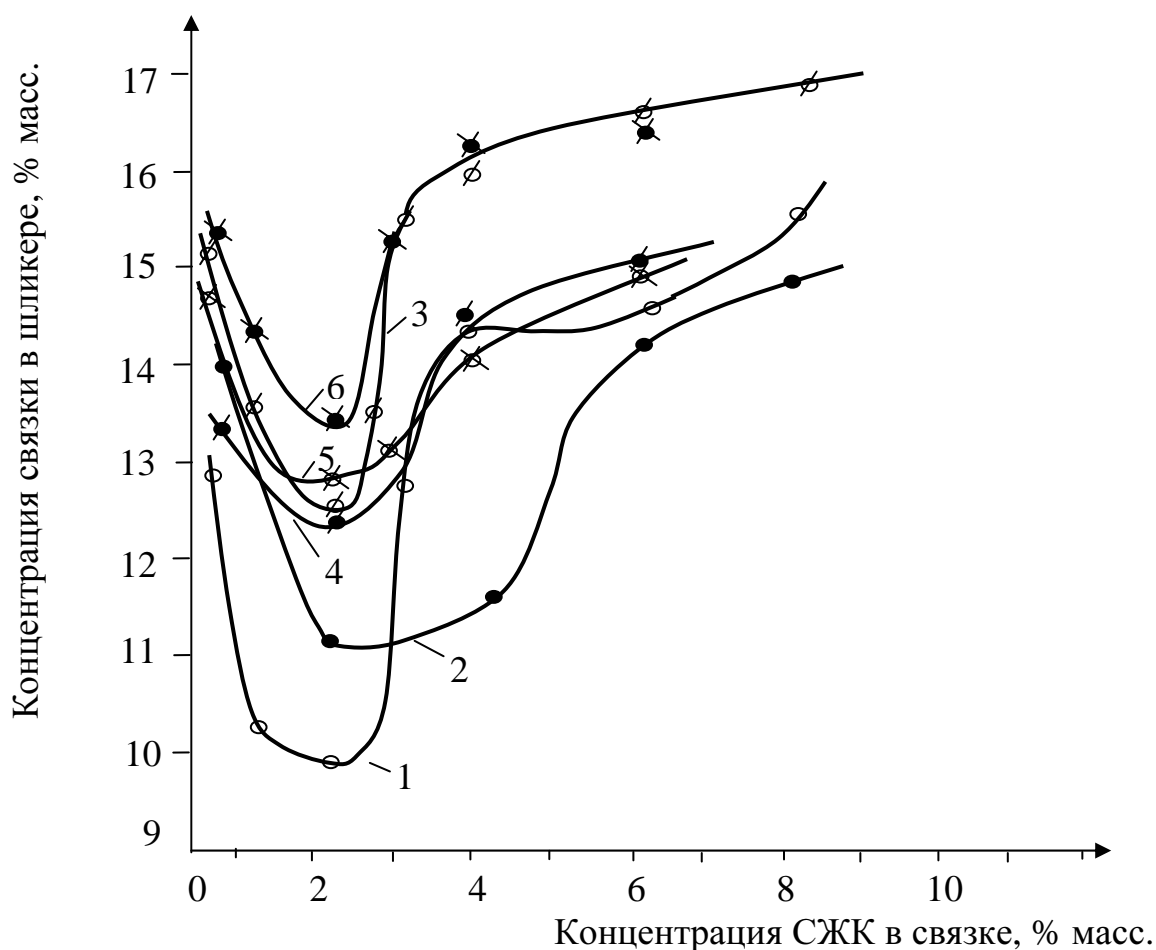


Рис. 3. Зависимость концентрации связки в шликере ВК-94-1 от содержания в ней СЖК

Фракции СЖК:

$C_{21}-C_{25}$	$C_{17}-C_{20}$	$C_{10}-C_{16}$
1 ○ – Орский НПЗ	3 ∅ – УНПЗ	5 ✕ – ВНПЗ
2 ● – Омский НПЗ	4 ● – ВНПЗ	6 ✕ – УНПЗ

Следовательно, более высоким стабилизирующим и пластифицирующим эффектом по отношению к керамическому порошку ВК-94-1 должна обладать связка с 2 % масс. фракции $C_{21}-C_{25}$.

Для направленного совершенствования качества технологических связок проведены исследования по выяснению механизма совместного структурообразования парафинов с ПАВ (СЖК, спирты и др.), так как пчелиный воск состоит из смеси кислот, спиртов и эфиров.

Пластифицирующее действие ПАВ исследовалось методами ТА, ДТА и дилатометрии. Этими методами исследованы температуры фазовых превращений смесей парафина с ПАВ, на основании чего построены диаграммы плавкости, геометрический образ которых позволил охарактеризовать взаимную растворимость компонентов в жидком и твердом состояниях, определить наличие полиморфизма и других превращений. При этом исследованы модельные бинарные смеси: n -трикозан + стеариновая кислота ($n-C_{23}H_{48} + C_{17}H_{35}COOH$), n -трикозан + пальмитиновая кислота ($n-C_{23}H_{48} + C_{15}H_{31}COOH$), n -трикозан + фракции $C_{17}-C_{20}$ высших жирных спиртов ($n-C_{23}H_{48} +$ фракции ВЖС), n -трикозан + фракции $C_{10}-C_{16}$ СЖК ($n-C_{23}H_{48} +$ фракции $C_{10}-C_{16}$ СЖК), а также парафин Т + фракции $C_{17}-C_{20}$ СЖК.

Анализ исследования модельных бинарных смесей позволил сделать вывод, что ПАВ способны образовывать с n -алканами при совместной кристаллизации структурно несовершенные твердые растворы. Если температуры плавления T_S смешиваемых компонентов отличаются друг от друга не более чем на 5 градусов, при $\Delta T > 5$ градусов имеет место последовательная самостоятельная кристаллизация сначала более высокоплавкого, а затем низкоплавкого углеводорода. При этом температурные пределы кристаллизации и полиморфного ромбическо-гексагонального превращения n -алканов практически не изменяются, независимо от количественного содержания в них ПАВ.

Изучение влияния ПАВ на структурно-механические свойства (прочность R_m , пластичность Пл) парафина В₂ (рис.4) показало, что характер этой зависимо-

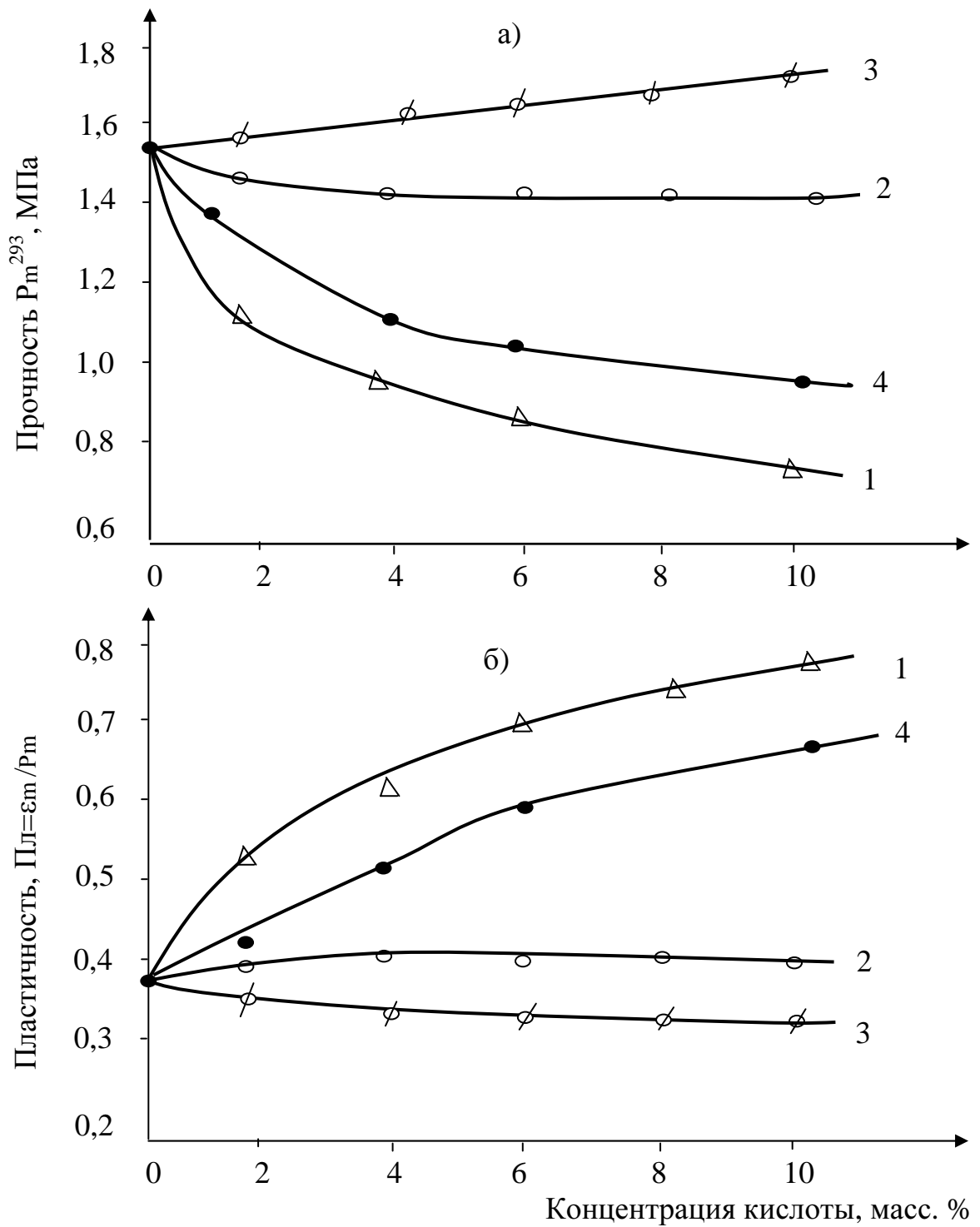


Рис.4. Влияние добавок СЖК на величину прочности (а) и пластичности (б)

- 1 – олеиновая кислота;
- 2 – $C_{15}H_{31}COOH$;
- 3 – $C_{17}H_{35}COOH$;
- 4 – фракции СЖК $C_{10}-C_{16}$.

сти также определяется длиной алкильных радикалов СЖК. Как видно из рис. 4, фракции C_{10} – C_{16} СЖК и легкоплавкая олеиновая кислота проявляют разупрочняющее действие на дисперсную структуру парафина. Добавки же пальмитиновой и стеариновой кислот способствуют упрочнению дисперсной структуры парафина.

Стабилизирующая роль ПАВ оценивается по величине адсорбции Γ и скорости седиментации $V_{\text{сед}}$ керамического порошка Al_2O_3 в парафиновой связке.

Объектами исследования служили как отдельные продукты (парафины, ПАВ), так и их смеси. Судя по характеру изотермы поверхностного натяжения кислотного-парафиновых растворов, на границе с водой синтетические жирные кислоты в парафиновых растворителях (парафин марки В и Т) образуют мицеллы. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) фракции C_{17} – C_{20} СЖК составляет 4 % масс. Для выявления влияния мицеллообразования СЖК на адсорбцию последних на твердой поверхности керамического порошка ($S_{\text{уд}}=4 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$) исследовалась кинетика адсорбции фракции C_{17} – C_{20} СЖК из ее растворов разной концентрации – 2 и 6 % масс., а именно меньше и больше, чем величина ККМ, равная 4 % масс. (рис. 5).

Величина удельной адсорбции кислот на керамическом порошке всегда меньше из растворов кислот с концентрацией выше ККМ (рис. 6). Полученные результаты объясняются тем, что взаимодействие однородных молекул ПАВ в неполярной среде парафина оказывается достаточно сильным по сравнению с адсорбционными силами связи разнообразных молекул ПАВ и Al_2O_3 , находящихся в разных фазах. Поэтому часть молекул кислот, расходуясь на мицеллообразование, не участвует в процессе адсорбции на твердом порошке Al_2O_3 . Величина предельной удельной адсорбции Γ составляет $2,25 \cdot 10^{-4}$ моль/г для растворов с концентрацией $C_{\text{ПАВ}}=6$ % масс., в то время как для растворов с $C_{\text{ПАВ}}=2$ % масс. (<ККМ) она равна $2,35 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

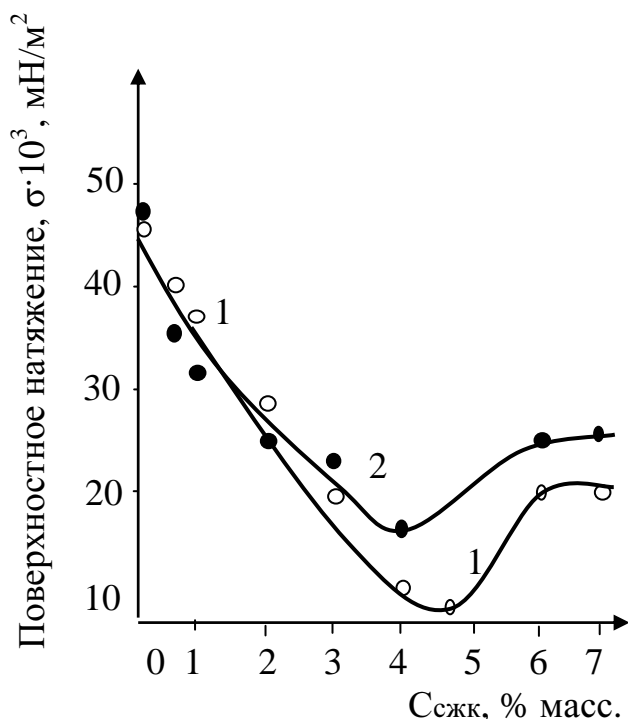


Рис. 5. Изотерма поверхностного натяжения (σ) для растворов фр. $C_{17}-C_{20}$ СЖК в парафинах марки Т и B_2 при 353 К на границе с водой 1 (○) – раствор в парафине марки Т; 2 (●) – раствор в парафине марки B_2 .

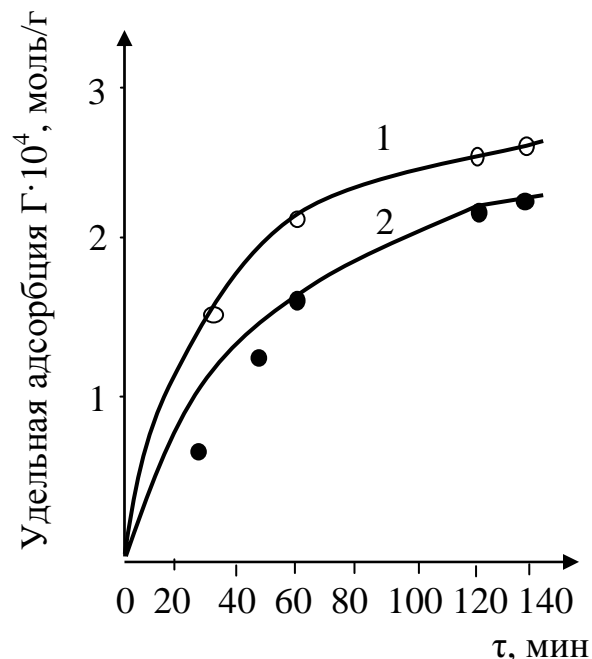


Рис. 6. Кинетика адсорбции (Γ) фр. $C_{17}-C_{20}$ СЖК на поверхности керамического порошка из растворов их в парафине марки Т 1 – 2%-ый раствор фр. $C_{17}-C_{20}$ СЖК в парафине марки Т; 2 – 6%-ый раствор фр. $C_{17}-C_{20}$ СЖК.

Эти выводы хорошо согласуются с данными по минимальной концентрации связки в литейном шликере, достигаемой при содержании 1–2 % масс. ПАВ – кислот в парафине. Повышение концентрации ПАВ выше 1–2 % масс. отрицательно сказывается на литейную способность шликера.

Наличие взаимодействия ПАВ (СЖК) с керамическим порошком подтверждают также экспериментальные данные по исследованию седиментации. В присутствии ПАВ седиментационная устойчивость возрастает.

Полученные результаты экспериментального комплексного исследования взаимодействия частиц керамического порошка с технологической связкой позволяет сделать следующие выводы: неполярная парафиновая среда не обладает средством к дисперсной фазе керамики, достаточным для обеспечения устойчивости ее частиц (по данным седиментационного анализа). Пчелиный воск

и синтетически жирные кислоты играют роль ПАВ, которые адсорбируются на поверхности частиц керамического порошка, обуславливая их стабилизацию.

Адсорбционный процесс при 80 °С практически завершается, в основном в течении 1 ч.

Большой адсорбционной способностью и поверхностной активностью обладают синтетические жирные кислоты с более длинными алкильными радикалами (фракции C₂₁–C₂₅ и выше), что соответствует правилу Дюкло–Траубе.

Молекулы СЖК в неполярной парафиновой среде при концентрации 4 % масс. способны образовывать мицеллы (по данным поверхностного натяжения). При этом содержание свободных молекул кислот в парафине уменьшается. Этот впервые установленный для данных систем эффект отражается на величине адсорбции ПАВ (СЖК) на поверхности Al₂O₃, уменьшая адсорбцию (по данным адсорбции). Поэтому концентрация добавляемых в парафин ПАВ должна быть лимитирована и составлять не более 4 % масс. Этот результат согласуется с данными по оптимальной концентрации ПАВ (1–2 % масс.) в литейноспособном шликере с минимальной концентрацией связки.

Пятая глава посвящена разработке нового состава эффективной технологической связки и результатам промышленных испытаний.

Учитывая вышеизложенный механизм действия ПАВ (СЖК) на устойчивость керамической дисперсии, состав технологических связок для промышленных испытаний подбирался исходя из следующих соображений. Устанавливалась оптимальная концентрация СЖК, обеспечивающая минимальное содержание парафино-кислотной связки в литейноспособном шликере. Практическими данными подтверждено, что содержание ПАВ (СЖК) в связке в расчете на поверхность керамического порошка является определяющим в обеспечении литейных свойств шликера. В ряде случаев подбирались дополнительные парафинсодержащие компоненты (церезин, нефтяной воск, высокоплавкий парафин Н_В), добавление которых, не ухудшая литейной способности шликера, могло в дальнейшем обеспечить более равномерное

выплавление связки. При этом определялась максимально возможное количество дополнительного компонента.

Промышленные испытания керамических шликеров на основе рекомендуемых технологических связок были проведены на предприятии НИИ «Дон»—предприятие п/я Р-6281 г. Донской, Южноуральском заводе радиокерамики (ЮЗРК) и на Уфимском заводе электротехнических изделий (УЗЭТИ). Следует отметить, что ранее в НИИ «Дон» применялась технологическая связка, содержащая (% масс.):

парафин В₂–В₄ – 87,6–94,7
 пчелиный воск – 2,6–8,2
 олеиновая кислота – 2,6–4,1

Для обеспечения стабилизации и улучшения литейных свойств шликера нами на предприятии Р–6281 была испытана органическая связка, содержащая (% масс.):

парафин технический – 88–94
 нефтяной защитный воск – 4–8
 СЖК фракция С₁₇–С₂₀ или С₁₀–С₁₆ – 2–4

В таблице 2 приведены составы испытанных технологических связок.

Таблица 2

Составы (% масс.) технологических связок, испытанных на предприятии Р–6281 (г. Донской)

Компоненты связки	состав 1	состав 2	состав 3
Парафин	88,0	91,50	94,0
Нефтяной защитный воск	8,0	5,95	4,0
Синтетическая жирная кислота (фракция С ₁₀ –С ₁₆)	4,0	2,55	2,0

В таблице 3 представлены свойства керамического шликера, изготовленного с применением предлагаемой технологической связки (1, 2 и 3 составы) и ранее применяемых, содержащих пчелиный воск.

Свойства керамических шликеров, изготовленных
на основе различных технологических связок

Наименование показателя	Номер проб			Шликер на основе связки, содержащей парафин, пчелиный воск, олеиновую кислоту
	1	2	3	
Содержание, % масс.	12,4–13,7	12,6–14,3	12,38–14,25	12,4–14,0
Вязкость, Пз	70–80	80–100	60–80	70–120
Литейная способность, мм	90–100	70–80	80–100	50–80

Как показали испытания, использование в составе связки нефтяного защитного воска и синтетических жирных кислот позволяет получить керамический шликер со стабильными свойствами и снизить стоимость связки в 4 раза.

Анализ промышленных испытаний по данным таблицы 4 позволяет сделать следующие выводы:

1. Технологические связки обеспечивают хорошее литье в условиях УЗЭТИ и требуемое качество керамических изделий лишь при условии оптимального содержания в них ПАВ (СЖК) – 1 % масс. Содержание СЖК в составе связки в количестве 4 и 6 % масс. нецелесообразно, что еще раз подтверждает описанные в гл. 3 и 4 теоретические предпосылки о разном характере действия ПАВ при различном их количестве.

2. При этом допускается введение в парафин защитного воска до 2 % масс., церезина Ц–67 до 2 % масс. Суммарное содержание всех восков в парафине не должно превышать 2–4 % масс., так как повышенное их количество увеличивает вязкость и ухудшает литейную способность шликера. Этот вывод подтверждает результаты лабораторных экспериментов.

Результаты испытания технологических связок на стадии шликерного литья на предприятии УЗЭТИ

Номер партии шликера	Состав технологических связок, % масс.						Характеристики шликера		Результаты шликерного литья
	парафин Т ГНПЗ	защитный воск ЗВ-1	Н _В НУН ПЗ	СЖК Орский НПЗ	Ц-67	Пчелиный воск	концентрация связки в шликере, % масс.	вязкость при 333 К, Па·с	
16 ₃₉₍₁₎	92,6	3,7	–	–	–	3,7	15,4	19,0	Шликер льется хорошо
16 ₄₅	82,5	8,5	–	1,0	8,0	–	15,1	16,0	Очень хорошо льется при 70 °С, детали дают трещины по буртику
16 _{25И}	92,0	4,0	4	1,0	–	–	14,3	17,0	Льется хорошо, детали качественные
16 _{37И}	89,4	8,1	–	1,5	2,3	–	15,3	19,0	Льется хорошо, качество удовлетворительное
16 _{31И}	86,0	4,0	10	1,0	–	–	15,3	19,0	Льется хорошо, качество удовлетворительное
16 ₃₇	54,0	35,0	–	1,0	10,0	–	13,9	40,0	Не годится для литья
У-Х	92,0	–	4	4,0	–	–	16,0	18,0	При литье на деталях проколы, масса хрупкая
16 ₃₁	92,0	4,0	4	6,0	–	–	13,0	32,0	Не льется

3. Добавку нефтяных восков, церезина или высокоплавкого парафина необходимо предусматривать лишь для обеспечения равномерного выплавления связки. Если при выплавлении связки создать достаточно мягкие технологические условия термической обработки, более экономично и эффективно использование в качестве технологической связки: парафин марки Т + фракция $C_{17}-C_{20}$ СЖК. Процентное содержание фракций СЖК в технологической связке рекомендовано в зависимости от керамического порошка: для Синоксаль-49 – 1 % масс., ВК-94-1 – 2-3 % масс. и ВК-94-2 – 1 % масс.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате обследования технологий и контроля промышленных производств керамических изделий разработаны требования к качеству парафиновой основы технологической связки керамической дисперсии и составлены на нее технические условия. Основным требованием, предъявляемым к парафиновым нефтепродуктам, рекомендуемым в качестве основы временной технологической связки, является их способность к гексагонально-ромбическому фазовому превращению в твердом состоянии.

2. Методами ДТА и терморентгенографии для нефтяного защитного воска ЗВ-1 установлено наличие гексагонально-ромбического перехода при температуре 28°C , что позволило рекомендовать его в качестве основы технологической связки керамического порошка Синоксаль-49 на Уфимском заводе электротехнических изделий.

3. Исследованы физико-механические свойства производственного образца пчелиного воска (прочность $P_m^{25}=0,375$ МПа, пластичность $\varepsilon/P=1,25\cdot 10^{-3}$ МПа⁻¹, объемная усадка $\Delta V_{TK}^{25}=14,8$ %). Установлено, что пчелиный воск наиболее близок по механическим характеристикам к нефтяному ЗВ-1 и выполняет роль не только стабилизатора керамической дисперсии, но и пластификатора дисперсной структуры парафина.

4. Методами ДТА, физико-химической механики и терморентгенографии показано, что смеси фракции $C_{17}-C_{20}$ СЖК с нефтяными парафинами в широких пределах их концентраций образуют структурно несовершенные твердые растворы. Добавление фракции $C_{17}-C_{20}$ СЖК к парафину Т смещает его гексагонально-ромбический переход в область более низких температур, обуславливает разупрочнение дисперсной структуры парафина и повышение ее пластичности.

5. Установлена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ=4 % масс.) для фракции $C_{17}-C_{20}$ СЖК в расплаве нефтяного парафина. Показано, что оптимальная концентрация ПАВ (СЖК) в парафиновой технологической связке должна рассчитываться с учетом удельной поверхности керамического порошка при условии образования на его поверхности мономолекулярного слоя.

6. Выявлена идентичность структурно-механических свойств керамических шликеров ВК-94-1, приготовленных на связке с пчелиным воском и вновь разработанной с ПАВ (СЖК) ($P_m^{25}=6,26-7,28$ МПа, $\varepsilon/P=0,01 \cdot 10^{-3}-0,01 \cdot 10^{-3}$ МПа⁻¹, $\Delta V_{TK}^{25}=4,0-3,7$ %), подтверждающая целесообразность замены пчелиного воска на СЖК.

7. Разработаны, испытаны и внедрены в промышленных условиях Уфимского завода электротехнических изделий, Южноуральского завода радиокерамики и предприятия Р-6281 новые парафиносодержащие технологические связки. Эффективность разработок подтверждена актами внедрения. Экономический эффект составил на ЮЗРК 100 тысяч рублей в год и предприятию Р-6281 86 тысяч 400 рублей в год (в ценах 1990 г.).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Щербинина М.А., Александрова Э.А., Погожева М.Н., Челноков Е.Д., Салтамурадова Б.В. Парафиновый сплав для шликерного литья и его физико-механические свойства. // Тезисы докладов I областного совещания по физической и органической химии с участием ВУЗов Северного Кавказа. Ростов-на-Дону, 1989. – с.115.

2. Александрова Э.А., Челноков Е.Д., Погожева М.Н., Щербинина М.А., Салтамурадова Б.В. Парафино-восковая композиция для шликерного литья. // Тезисы докладов II региональной конференции. Химики Северного Кавказа – народному хозяйству. Грозный, 1989. – с.326.

3. Фадеева Т.П., Александрова Э.А., Салтамурадова Б.В., Хадисова Ж.Т. Парафиновая композиция для склеивания стекол. // Тезисы докладов III региональной конференции. Химики Северного Кавказа–народному хозяйству. Грозный, 1991 г. – с.228.

4. Хадисова Ж.Т., Салтамурадова Б.В. Технологическая связка для шликерного литья и ее физико-химические свойства. // Тезисы докладов научно-практической конференции, посвященной 80-летию Грозненского нефтяного института. Грозный, 2000. – с.27.

5. Александров Б.Л., Александрова Э.А., Родченко М.Б., Александров А.Б., Салтамурадова Б.В. Исследование эксплуатационных свойств нефтяных парафинов в зависимости от их состава. // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции «Экоаналитика–2000» с международным участием. Краснодар, 2000. – с.149–150.

6. Салтамурадова Б.В., Гергаулова Р.М., Александрова Э.А., Астанин Н.В. Исследование температур фазовых превращений и структурообразования бинарных смесей парафинов с поверхностно-активными веществами. Башкирский химический журнал. т.8, №4–2001. – с.61–63.

7. Салтамурадова Б.В., Александрова Э.А., Хадисова Ж.Т. Новая рецептура связующего для шликерного литья на основе доступных парафинсодержащих нефтепродуктов. Башкирский химический журнал. т.8, №4–2001. – с.64–65.

Соискатель

Б.В. Салтамурадова