

Изобретение относится к керамической промышленности, в частности к составам термопластичных органических связок (ТОС) для получения высоконаполненного литейного шликера и может быть использовано при изготовлении вакуумно-плотной керамики для электронной техники.

Наиболее близкой к изобретению по технической сущности и достигаемому эффекту является термопластичная органическая связка СВ-4 для изготовления керамических литейных шликеров, содержащая парафин и добавку на основе поверхностно-активного вещества, состоящую из пчелиного воска и олеиновой кислоты.

Состав и свойства связки СВ-4 приведены в табл.1. Эффективность связки испытывали при введении алюмооксидного наполнителя, поскольку такой шликер используется для изготовления вакуумноплотной электроизоляционной керамики. Для получения однородной литейной системы компоненты шликера, содержащего 80%, 88% и 92% Al_2O_3 подвергали перемешиванию в пропеллерной мешалке в течение 3 - х часов при 70°C, затем вакуумировали для удаления пузырьков воздуха при остаточном давлении 2,0кПа и температуре 70°C.

Вязкость шликера измеряли на приборе Reotest-2 при скорости сдвига $D\dot{\gamma}=145,8\text{ c}^{-1}$ и температурах 60°C, 65°C, 70°C.

Литейную способность шликера измеряли на приборе ПЛС-1 при температуре 60°C и давлении 2атм.

Результаты измерений приведены в табл.2 (пр.3 - 5). Как следует из представленных данных, вязкость шликера, приготовленного на основе известной связки и содержащего 80% твердой фазы, равна $\eta=0,72\text{ Па}\cdot\text{с}$ (60°C), $\eta=0,66\text{ Па}\cdot\text{с}$ (65°C), $\eta=0,59\text{ Па}\cdot\text{с}$ (70°C), литейная способность $L=73\text{ мм}$. Низкие литейные свойства и нестабильность шликера не позволяют использовать известную связку для литья в металлические формы.

Особенностью шликера, приготовленного на основе известной связки и содержащего 88% Al_2O_3 является высокая вязкость $\eta=1,91\text{ Па}\cdot\text{с}$ (60°C), $\eta=1,50\text{ Па}\cdot\text{с}$ (65°C) и $\eta=1,31\text{ Па}\cdot\text{с}$ (70°C) и низкая литейная способность $L=58\text{ мм}$. При использовании шликеров с приведенными литейными свойствами процесс шликерного литья в металлические формы при изготовлении резисторов затруднен. В готовых изделиях появляются дефекты, трещины, раковины, наблюдается незаполненность литейных форм.

Низкие литейные свойства шликера не позволяют повысить содержание твердой фазы до 90% и больше для получения более плотноупакованных литейных систем, поскольку происходит их загустевание. Воск, входящий в состав связки, характеризуется непостоянством состава и свойств, что отрицательно влияет на качество литейных систем.

Таким образом, недостатком известной связки является довольно высокая вязкость и низкая литейная способность шликера, полученного на ее основе, для вакуумплотной керамики.

Задачей изобретения является разработка состава термопластичной связки, обеспечивающего получение с ее помощью высококачественной вакуумплотной керамики за счет улучшения литейных свойств шликера на основе предложенной связки.

Сущность изобретения состоит в том, что для изготовления керамического шликера предложена термопластичная связка, состоящая из парафина и добавки на основе термопластичного вещества, содержащей олеиновую кислоту и тетраалкилтитанат общей формулы $Ti(OR)_4$ где $R = C_2H_5 - C_8H_{17}$ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Парафин	88-95
Олеиновая кислота	3-7
Тетраалкилтитанат	2-5

Предложенный состав термопластичной связки отличается от известного использованием в составе добавки на основе ПАВ тетраалкилтитаната дополнительно к олеиновой кислоте. Сочетание олеиновой кислоты и тетраалкилтитаната в связке обеспечивает снижение вязкости и повышение литейной способности шликера на основе оксида алюминия при одновременном увеличении наполненности шликера твердой фазой за счет придания гидрофобных свойств последней и улучшения совместимости минерального наполнителя с гидрофобным связующим - парафином. Снижение вязкости шликера и повышение его литейной способности приводит в итоге к увеличению плотности отливок и получению изделий с максимальным коэффициентом упаковки, что существенно улучшает качество последних. Получение более плотноупакованных отливок способствует снижению в них количества дефектов, трещин, раковин и получению качественной вакуум-плотной керамики.

Для приготовления связки использовали:

парафин марка ГОСТ 784-54
олеиновую кислоту ГОСТ 7580-55
тетраалкилтитанат ТУ 6-09 2738/73

Связку готовили следующим образом. Компоненты связки подвергали перемешиванию в пропеллерной мешалке при температуре 70 - 80°C в течение 10 - 15мин до образования

однородной массы.

Для приготовления шликера использовали технический глинозем марки **Го** (ГОСТ 6912 - 74). Оксид алюминия подвергали обработке по известной технологии: проводили обжиг при 1400°C в течение 6 часов; измельчали в вибромельнице с металлическими шарами сухим способом в присутствии олеиновой кислоты (половина от общего количества). Вибропомол проводили при следующем режиме: соотношение (по весу) шары/материал - 7 : 1, частота колебаний 47Гц, амплитуда колебаний 3,5мм, объемное заполнение камеры вибромельницы шарами 80%. Удельная поверхность глинозема после обработки, определенная методом БЭТ по адсорбции азота составила 7 - 8мг/г.

Связку перед введением шликера разогревали до 80 - 100°C. Смешение связки с порошком проводили в ротационной вакуумной мешалке с подогревом при температуре 70°C в течение 6 часов. Шликер вакуумировали для удаления пузырьков воздуха в течение 60мин в процессе перемешивания и при остаточном давлении 2кПа.

Вязкость шликера измеряли на ротационном вискозиметре Reotest-2 в интервале температур 60 - 70°C при скорости сдвига **$\dot{\gamma} \sim 145,8 \text{ с}^{-1}$** , отвечающий предельно-разрушенной структуре литейной системы. Литейную способность шликера определяли на приборе ПЛС-1 при давлении 2 атм и температуре 60°C. Температура формы при заливке составляла 20°C.

Пример конкретного выполнения

Берут 91г парафина, 5г олеиновой кислоты, 4г тетрабутилтитаната $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и смешивают в пропеллерной мешалке при 70°C в течение 10 минут. Получена термопластичная связка следующего состава, мас. %:

Парафин	91
Олеиновая кислота	5
Тетрабутилтитанат	4

На основе полученной связки готовят шликер, состоящий из 80г связки и 920г порошка оксида алюминия, подвергнутого предварительной обработке по известной технологии. Шликер готовят в ротационной вакуумной мешалке с подогревом при температуре 70°C в течение 6 часов.

Шликер имеет следующие литейные свойства:

Вязкость, Па · с			
при температу-			
ре	60°C	65°C	70°C
	1,56	1,35	1,18
Литейная спо-			
собность, мм	80		

Установлено, что заявляемое содержание компонентов связки и природа тетраалкилттаната выбраны из условий, обеспечивающих получение шликера, обладающего наименьшей вязкостью и требуемой литейной способностью при высокой наполненности твердой фазой, позволяющей получать отливки с высокой плотностью (табл.3, пр.1 - 10).

Запредельное снижение содержания парафина, возможное при одновременном запредельном увеличении содержания тетрабутилтитаната (табл.3, пр.12) или тетрабутилтитаната и олеиновой кислоты (табл.3, пр.11) в связке приводит к снижению вязкости шликера менее 0,5Па · с и повышению литейной способности более 100мм. Шликер с такими литейными свойствами разжижен и седиментационно неустойчив во времени. Отливки, полученные из такого шликера претерпевали значительную усадку при обжиге, что в свою очередь приводит к образованию различных дефектов на поверхности изделия, полостей, раковин, трещин.

Запредельное увеличение содержания парафина, возможное при одновременном запредельном уменьшении или олеиновой кислоты (табл.3, пр.14) или тетрабутилтитаната (табл.3, пр.13) или олеиновой кислоты и тетрабутилтитаната (табл.3, пр.15) в связке, приводит к возрастанию вязкости шликера и снижению его литейной способности. Высокая вязкость шликера обуславливает такое загустевание шликера, при котором качественное литье становится невозможным. Основной причиной появления значительного количества бракованных изделий является незаполненности литейных форм.

Высокая эффективность поверхностно-активной добавки обеспечивается при использовании тетраалкилттаната с длиной углеводородного радикала от 2 до 8. При этом существенных различий в величинах вязкости и литейной способности не наблюдается (табл.3, пр.1; 2; 7 - 10).

Исключено использование тетраметилтитаната и тетраалкилттаната с длиной углеводородного радикала более 9 в качестве поверхностно-активной добавки к термопластичной связке, поскольку шликер на основе последней приобретает литейные свойства хуже, чем у прототипа. Ухудшение литейных свойств обусловлено плохим распределением указанных выше веществ в компонентах связки.

Предложенный состав термопластичной связки для изготовления керамического шликера по сравнению с известным позволяет:

снизить вязкость шликера с 1,91Па · с (60°C) до (1,8 - 1,12)Па · с (60°C), т.е. в 1,06 - 1,70 раз;

повысить литейную способность шликера с 56мм до 62 - 96мм, т.е. в 1,10 - 1,71 раз;
увеличить наполненность шликера с 88% до 92% при одновременном улучшении литейных свойств шликера.

Кроме того, в процессе спекания полуфабрикатов, полученных методом шликерного литья, добавка тетраалкилтитаната приводит к снижению температуры спекания корунда до 1500 - 1550°С, что снижает энергоёмкость процесса изготовления изделий.

Таблица 1.

Связка	Состав связки, мас. % *			Вязкость связки при 70°С, Па · с	Т _{пл.} °С
	параф.	олеин. к-та	воск		
СВ-4	91	3	6	0,080	51,0

Таблица 2

Связка	Содержание Al ₂ O ₃ в шликере, мас. %	Вязкость шликера при D _г =145,8 с ⁻¹ и температуре, Па · с			Литейная способность шликера, мм
		60°С	65°С	70°С	
СВ-4	80	0,72	0,66	0,59	73
СВ-4	88	1,91	1,61	1,31	56
СВ-4	92	-	-	-	-

Таблица 3

№ п/п	Содержа- ние Al ₂ O ₃ в шликере, мас. %	Состав связки, мас. %					Вязкость шликера при температуре, Па · с			Линейная способ- ность шли- кера, мм
		ВОСК	парафин	олеиновая кислота	тетраалкилтитанат		60°С	65°С	70°С	
					природа	% мас.				
по изобретению										
1	92	-	88	7	Т(ОС ₂ H ₅) ₄	5	1,10	0,72	0,61	98
2	92	-	95	3	Т(ОС ₂ H ₅) ₄	2	1,79	1,58	1,25	65
3	92	-	88	7	Т(ОС ₄ H ₉) ₄	5	1,12	0,75	0,62	96
4	92	-	91	5	Т(ОС ₄ H ₉) ₄	4	1,46	1,15	1,08	83
5	92	-	93	4	Т(ОС ₄ H ₉) ₄	3	1,66	1,42	1,11	72
6	92	-	95	3	Т(ОС ₄ H ₉) ₄	2	1,80	1,60	1,28	62
7	92	-	88	7	Т(ОС ₆ H ₁₃) ₄	5	1,14	0,78	0,62	95
8	92	-	95	3	Т(ОС ₆ H ₁₃) ₄	2	1,82	1,64	1,31	60
9	92	-	88	7	Т(ОС ₈ H ₁₇) ₄	5	1,13	0,77	0,65	98
10	92	-	95	3	Т(ОС ₈ H ₁₇) ₄	2	1,83	1,65	1,30	63
запредельные значения										
11	92	-	86	8	Т(ОС ₄ H ₉) ₄	6	1,08	0,71	0,54	109
12	92	-	86	7	Т(ОС ₄ H ₉) ₄	7	0,99	0,66	0,45	103
13	92	-	96	3	Т(ОС ₄ H ₉) ₄	1	1,89	1,68	1,36	53
14	92	-	96	2	Т(ОС ₄ H ₉) ₄	2	1,90	1,70	1,38	50
15	92	-	97	2	Т(ОС ₄ H ₉) ₄	1	1,93	1,74	1,40	43
прототип										
16	80	6	91	3			0,72	0,66	0,59	73
17	92	6	91	3			-	-	-	-
18	88	6	91	3			1,91	1,61	1,31	56