

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **17463**

(13) **С1**

(46) **2013.08.30**

(51) МПК

С 04В 35/04 (2006.01)

(54) **ШПИНЕЛЬСОДЕРЖАЩИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ**

(21) Номер заявки: а 20111625

(22) 2011.11.30

(43) 2013.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Дятлова Евгения Михайловна; Подболотов Кирилл Борисович; Попов Ростислав Юрьевич; Бабак Артем Александрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) SU 1717587 A1, 1992.
RU 2068823 C1, 1996.
RU 2108311 C1, 1998.
RU 96113624 A, 1998.
US 5344802 A, 1994.
US 5021374, 1991.
RU 2054394 C1, 1996.
RU 2085538 C1, 1997.
SU 1263677 A1, 1986.

(57)

Шпинельсодержащий огнеупорный керамический материал, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты, содержащей алюминий и карбонат магния, **отличающийся** тем, что шихта дополнительно содержит кварцевый песок и сажу при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алюминий	20-40
карбонат магния	20-30
кварцевый песок	20-40
сажа	10-20.

Изобретение относится к керамической технологии, а именно к области создания высокоогнеупорных материалов и изделий из них, и может быть использовано в таких отраслях промышленности, как энергетическая, химическая, нефтеперерабатывающая, металлургическая, машиностроительная и других.

Известны и используются в различных отраслях промышленности шпинельные огнеупорные материалы на основе алюмомагнезиальной шпинели, получаемые спеканием магнезита и глинозема при высоких температурах [1].

Однако их физико-механические и теплофизические характеристики недостаточно высоки для работы во многих агрессивных и высокотемпературных средах.

Материалы, обеспечивающие осуществление процессов плавления металлов и сплавов, равномерную подачу и распределение нагретых до высокой температуры агрессивных газов и жидкостей, должны обладать высокой огнеупорностью, химической инертностью. К таким материалам, в частности, относятся огнеупоры на основе шпинели и карбида кремния.

Известен способ изготовления огнеупорных легковесных изделий. Изобретение предназначено для получения легковесных огнеупорных изделий на основе оксида алюминия

ВУ 17463 С1 2013.08.30

и алюмомагнезиальной шпинели. При его реализации используют шлаковые отходы алюминиевого производства следующего состава, мас. %: оксид алюминия 15-25, оксид магния 1-10, диоксид кремния 1-10, алюмомагнезиальная шпинель 2-10, алюминий 1-10, хлористый натрий 30-45, хлористый калий 20-50, которые после прессования обжигают при температуре 1400-1550 °С. Скорость нагрева до максимальной температуры составляет 100-300 °С/ч, скорость охлаждения не более 300 °С/ч. Способ позволяет получить огнеупор с открытой пористостью 57-63 % и прочностью при сжатии 7,3-11,2 МПа [2].

К недостаткам известного материала относятся низкая прочность при сжатии и высокая температура обжига. Кроме того, выделяющиеся при обжиге хлориды разрушают футеровку печи и требуют проведения дополнительной очистки отходящих газов.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является огнеупорный материал и набивная масса для футеровки [3]. Известный огнеупорный материал и набивную массу, выбранные за прототип, получают смешением компонентов шихты. Затем в полученную смесь заливают раствор связки и снова перемешивают до получения однородной массы при следующем соотношении компонентов, мас. %: сырой магнезит (карбонат магния) 46,48-54,05; алюминий 14,92-17,35; периклаз 20-30; фторид кальция или алюминия 0,6-0,8; раствор связки 8-10.

Состав и соотношение компонентов в известной огнеупорной массе таковы, что при прогреве футеровки до 700-800 °С состав самовоспламеняется и сгорает с линейной скоростью 1-2 мм/с. Введенный в шихту сырой магнезит используется как окислитель горения в огнеупорных массах. Алюминий, применяемый в огнеупорной массе, является наиболее дешевым и доступным восстановителем, кроме того, обеспечивает получение шпинельной связки. Добавка фторида кальция или алюминия облегчает воспламенение и горение шихты. Водный раствор сульфата магния (40 %-ный), используемый в качестве связки, исключает вспучивание шихты.

Материал имеет плотность 2160-2200 кг/м³, пористость 45-55 %, прочность при сжатии 9-15 МПа.

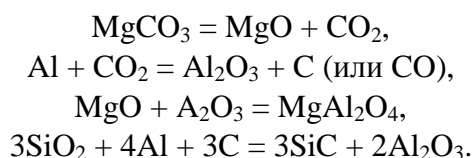
К недостаткам известного материала относится низкая механическая прочность при сжатии.

Задачей заявляемого изобретения является создание огнеупорного керамического шпинельсодержащего материала, обладающего высокими эксплуатационными характеристиками, а именно высокой механической прочностью при сжатии при значительной пористости материала, что обеспечивается рациональным соотношением кристаллических фаз шпинели и карбида кремния.

Решение поставленной задачи достигается тем, что шпинельсодержащий огнеупорный керамический материал, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты, содержащей алюминий и карбонат магния, отличающийся тем, что шихта дополнительно содержит кварцевый песок и сажу при следующем содержании компонентов, мас. %: алюминий 20-40, карбонат магния 20-30; кварцевый песок 20-40, сажа 10-20.

Для протекания экзотермической реакции синтеза композиции кристаллических фаз шпинели и карбида кремния необходимо наличие карбоната магния, диоксида кремния, алюминия и углерода.

Прохождение синтеза в данной системе описывается следующими уравнениями химических реакций:



Исследование процесса экзотермического синтеза шпинели и карбидокремниевой кристаллических фаз показало, что температурный порог инициирования СВС зависит от сос-

ВУ 17463 С1 2013.08.30

тава исходной реакционной шихты и составляет 700-900 °С. Синтез указанных кристаллических фаз во всех опытах происходил в процессе экзотермической реакции, температура при которой достигала 1800-1900 °С.

При содержании в смеси менее 20 % алюминия затрудняется процесс восстановления кремнезема до кремния и последующего карбидообразования по реакции, это приводит к наличию непрореагировавшего кварца в продуктах синтеза. При содержании в смеси 50 % и более алюминия интенсивность дифракционных максимумов кремния возрастает, а карбида кремния снижается.

В целом, при увеличении содержания кремнезема от 20 до 30 % на дифрактограммах наблюдается возрастание интенсивности фаз карбида кремния, что обусловлено протеканием процессов восстановления кремнезема и образованием карбида кремния и корунда.

Содержание углерода (сажи) 10-20 мас. % в системе обеспечивает полное связывание его с кремнием, образующимся при восстановлении кремнезема алюминием. При таком содержании углерода и увеличении количества алюминия происходит более полное восстановление кремнезема с образованием кремния и оксида алюминия (корунда); в свою очередь кремний при реакции с сажей образует карбид кремния.

Предлагаемый шпинельсодержащий огнеупорный материал получают следующим образом.

В качестве основных сырьевых материалов используют пудру алюминиевую марки ПАП-1 или ПАП-2 ГОСТ 5494, кварцевый песок молотый с удельной поверхностью 500 см²/г, карбонат магния, сажу черную для резинотехнических изделий П-803.

Сырьевая смесь готовится путем смешения в сухом виде предварительно отвешенного на весах определенного количества исходных сырьевых компонентов. Процесс смешения производится до получения однородной смеси, которую затем просеивают через сито с размерами ячейки 0,5 мм для повышения однородности.

Пресс-порошок готовится с использованием в качестве связки клея ПВА или раствора поливинилового спирта (ПВС), который вводится в смесь порциями при постоянном перемешивании до получения порошка с равномерной влажностью 8-10 %.

Формование образцов осуществляется на гидравлическом прессе при давлении прессования 20-40 МПа. Поскольку в пресс-порошке содержится большое количество воздуха ввиду его высокой дисперсности, то во избежание дефектов прессования в виде расслаивания образцов применяется трехступенчатое прессование. При этом начальное давление прессования на первой ступени составляло 2-5 МПа, на второй ступени - 5-15 МПа и на последней - 20-40 МПа. На второй ступени прессования рекомендуется выдержка в течение некоторого времени (около 20 с) при постоянном давлении, что способствует более полному удалению воздуха.

Отпрессованные образцы высушиваются в термошкафу при температуре 120 °С до полного удаления влаги. Во избежание расстрескивания образцов в процессе сушки из-за быстрого повышения давления водяного пара в порах отпрессованного образца, которое может превысить предел прочности прессовки, предусматривается медленный подъем температуры от 20 °С до максимальной.

Далее образцы подвергают контролируемому нагреву в специальных печах до температуры инициирования волны СВС-горения. Минимальная температура начала синтеза составляет 700 °С. После прогрева образцов до необходимой температуры наблюдается прохождение фронта синтеза, при этом образец раскаляется до ярко белого цвета.

Время прогрева образца определяется температурой в печи, а скорость прохождения волны синтеза в среднем составляет 2-4 мм/с в зависимости от состава. Зона начала СВС-процесса определяется только локальной температурой разогрева определенной области образца и не зависит от остальных параметров.

По окончании экзотермического синтеза образцы приобретают темно-серый, местами черный цвет.

Изобретение поясняется следующими примерами композиций.

ВУ 17463 С1 2013.08.30

Пример 1.

Шпинельсодержащий огнеупорный керамический материал, полученный из исходной шихты, содержащей, мас. %: алюминий 40, карбонат магния 20; кварцевый песок 30, сажа 10 (состав композиции 1).

Пример 2.

Материал, полученный с использованием шихтового состава при соотношении исходных компонентов, мас. %: алюминий 30, карбонат магния 30; кварцевый песок 30, сажа 10 (состав композиции 2).

Пример 3.

Материал, для получения которого использовали шихту с содержанием, мас. %: алюминий 20, карбонат магния 30; кварцевый песок 30, сажа 20 (состав композиции 3).

В таблице приведены составы и сравнительные свойства предлагаемого материала и материала-прототипа.

Составы и основные свойства материалов

Наименование компонентов и свойств	Составы композиций и показатели свойств			Прототип
	1	2	3	
Карбонат магния (магнезит)	20	30	30	46,48-54,05
Алюминий	40	30	20	14,92-17,35
Песок кварцевый молотый	30	30	30	-
Сажа	10	10	20	-
Периклаз	-	-	-	20-30
Фторид кальция или алюминия	-	-	-	0,6-0,8
Раствор сульфата магния 40 %-ный	-	-	-	8-10
Плотность, кг/м ³	1290	1200	1000	2160-2200
Пористость открытая, %	52	60	65	45-55
Предел прочности при сжатии, МПа	45	28	18	9-15
Теплопроводность (20-400 °С), Вт/мК	0,38	0,30	0,27	0,5-0,8
Температурный коэффициент линейного расширения (20-800 °С), $\alpha \cdot 10^6 10^6 \text{ K}^{-1}$	5,8	6,2	6,5	-
Кислотостойкость (конц. H ₂ SO ₄), %	99,5	99,3	98,9	-

Полученные результаты показали, что предлагаемый материал в сравнении с материалом прототипа обладает более высокими эксплуатационными свойствами: при повышенной пористости в 1,2 раза предел прочности при сжатии материала выше в 1,8-3 раза, а плотность ниже в 1,7-2 раза.

Предлагаемый шпинельсодержащий огнеупорный керамический материал может быть использован для различных отраслей хозяйства РБ в качестве материала для изготовления оснастки плавления металлов и сплавов, равномерной подачи и распределения нагретых до высокой температуры агрессивных газов и жидкостей.

Источники информации:

1. Технология огнеупоров / Под ред. К.К.Стрелова. - М.: Металлургия, 1988. - С. 296-307.
2. А.с. СССР 2036882, МПК⁷ С 04 В35/10, 1995.
3. А.с. СССР 1717587, МКИ⁵ С 04 В 35/04, 1992 (прототип).