

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 18000

(13) С1

(46) 2014.02.28

(51) МПК

C 04B 35/65 (2006.01)

C 04B 35/66 (2006.01)

C 04B 41/87 (2006.01)

(54)

ОГНЕУПОРНОЕ ЗАЩИТНО-УПРОЧНЯЮЩЕЕ КЕРАМИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ

(21) Номер заявки: а 20120594

(22) 2012.04.12

(43) 2013.12.30

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

(72) Авторы: Дятлова Евгения Михайловна; Подболотов Кирилл Борисович; Попов Ростислав Юрьевич; Волочко Александр Тихонович; Лазарашвили Михаил Гурамович; Иванов Сергей Иванович (ВУ)

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

(56) RU 2137733 С1, 1999.

ВУ 15063 С1, 2011.

ВУ 12972 С1, 2010.

ВУ 10358 С1, 2008.

RU 2213073 С2, 2003.

US 6372288 В1, 2002.

(57)

Огнеупорное защитно-упрочняющее керамическое покрытие, полученное экзотермической реакцией между компонентами шихты, содержащей диоксид кремния, алюминиевую пудру, глинистую составляющую и при необходимости модифицирующую добавку и затворенной раствором жидкого стекла, отличающееся тем, что шихта содержит в качестве глинистой составляющей каолин и в качестве модифицирующей добавки диоксид титана, борную кислоту, сульфат кальция или кремнефтористый натрий или их смеси при следующем соотношении компонентов, мас. %:

диоксид кремния	40-78
алюминиевая пудра	12-20
каолин	10-30
модифицирующая добавка	0-10,

при этом для затворения используют раствор жидкого стекла с концентрацией 30-60 %.

Изобретение относится к области производства огнеупорных материалов, а именно к технологии получения защитно-упрочняющих покрытий на изделиях из пористых огнеупорных материалов, и может быть использовано для строительства и ремонта высокотемпературных установок в черной и цветной металлургии, теплоэнергетическом комплексе, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, строительных материалов и других отраслях производства.

Известна шихта для изготовления защитно-упрочняющего огнеупорного керамического покрытия, включающая диоксид кремния, алюминиевую пудру, сажу и модифицирующую добавку (диоксид титана, борную кислоту, доломит, кремнефтористый натрий или их смеси) [1].

ВУ 18000 С1 2014.02.28

BY 18000 C1 2014.02.28

Недостатком изобретения является использование в составе шихты сажи, которая повышает пористость покрытия за счет газовыделения при окислении кислородом воздуха, при этом также снижается прочность покрытия.

Известен огнеупорный материал на основе муллита и способ его получения, содержащий 61-72 мас. % муллита состава $x\text{Al}_2\text{O}_3 \oplus y\text{SiO}_2$, где x - 66-72 мас. % и y - 28-34 мас. %, полученный экзотермическим синтезом из исходной шихты, содержащей диоксид кремния, алюминий и жидкое стекло. В шихту дополнительно вводят карбид кремния [2].

Однако введение в шихту такого дорогостоящего соединения, как карбид кремния, хотя и повышает износостойкость муллитового материала, но не улучшает, а порой и ухудшает другие эксплуатационные свойства изделия, в частности из-за возникающей неоднородности структуры происходит снижение прочности изделий.

Известно многокомпонентное защитно-упрочняющее покрытие, которое включает приготовление шихты исходного экзотермического состава, содержащего оксид кремния и алюминий, а в качестве связующего - водный раствор жидкого стекла. Рабочий слой покрытия содержит в количестве 5-25 % вводимые по отдельности или в сочетании мелкодисперсные модифицирующие добавки в виде тугоплавких оксидных материалов и неокислородных соединений типа боридов (например, TiB_2 и ZrB_2), силицидов (MoSi_2 и ZrSi), нитридов (BN , TiN и Si_3N_4), карбидов (TiC и SiC) и др. Эти модифицирующие добавки являются химически стойкими во многих агрессивных средах, существенно улучшая физико-механические и теплофизические характеристики получаемого покрытия [3].

Недостатком данного изобретения является необходимость введения в него довольно дорогостоящего высокоглиноземистого цемента. Также перечисленные модифицирующие добавки, в основном, получают синтетическим путем и они являются чрезвычайно дорогостоящим материалом.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому изобретению, его прототипом, является упрочняющее покрытие на огнеупорных материалах, содержащее слой экзотермического состава в виде оксида кремния и алюминия, предназначенных для приготовления шихты, а в качестве связующего - водный раствор жидкого стекла [4]. Для улучшения характеристик покрытия шихта дополнительно содержит модифицирующие добавки в виде глины, бора аморфного и тетрафторбората калия, которые вводились порознь или совместно

Однако получаемое однослойное покрытие имеет недостаточно высокий ресурс работы из-за невысоких адгезионных характеристик, что приводит к возможности растрескивания и вымывания поверхностного слоя в процессе длительной эксплуатации и как следствие, к преждевременному износу покрытия и потере его защитно-упрочняющих свойств. Кроме этого, введение в шихту таких дорогостоящих модифицирующих добавок, как бор аморфный и тетрафторборат калия, не обеспечивает создания условий для достижения необходимой стойкости покрытия против действия ряда неорганических расплавов и других химически активных эрозионно-агрессивных сред.

Задачей заявляемого изобретения является создание защитно-упрочняющего огнеупорного керамического покрытия, обладающего высокой адгезией, при использовании сравнительно дешевых и доступных компонентов.

Решение поставленной задачи достигается тем, что огнеупорное защитно-упрочняющее керамическое покрытие, полученное экзотермической реакцией между компонентами шихты, содержит диоксид кремния, алюминиевую пудру, глинистую составляющую и при необходимости модифицирующую добавку и затворен раствором жидкого стекла, отличающееся тем, что шихта содержит в качестве глинистой составляющей каолин и в качестве модифицирующей добавки диоксид титана, борную кислоту, сульфат кальция или кремнефтористый натрий или их смеси при следующем соотношении компонентов, мас. %: диоксид кремния 78-40; алюминиевая пудра 12-20; каолин 10-30; модифицирующая добавка 0-10, при этом для затворения используют раствор жидкого стекла с концентрацией 30-60 %.

Сущностью заявляемого технического решения является прохождение экзотермического синтеза в смеси Al-SiO₂ с образованием оптимального сочетания огнеупорных фаз муллита и корунда, обладающих высокой твердостью и прочностью, что обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики покрытий. Введение модифицирующих добавок позволяет регулировать как экзотермический эффект реакции синтеза и температуру начала процесса, так и фазовый состав продуктов синтеза.

Образование конечного фазового состава покрытия происходит в волне горения, поэтому важным фактором, способствующим получению покрытия необходимого качества, является процесс адгезии огнеупорного материала-основы с продуктами синтеза покрытия. Сцепление происходит за счет химически активного взаимодействия получаемого покрытия с пористым слоем огнеупорного материала-основы. Выбранный химический состав шихты и связка для приготовления шликерной массы обеспечивают получение покрытий с высокими физико-механическими характеристиками на поверхности шамотных огнеупоров.

Исследование процесса синтеза корунда и муллитовых кристаллических фаз показало, что температурный порог инициирования экзотермического синтеза зависит от состава исходной реакционной шихты и реагирует на содержание в ней модифицирующих добавок.

Использование каолина в составе шихты обеспечивает повышение выхода фазы муллита в процессе синтеза, а также способствует стабилизации суспензии в процессе приготовления. Модифицирующие добавки и их количество выбирались исходя из предполагаемого влияния на процесс синтеза и их возможного превращения в волне горения. Так были выбраны следующие соединения: сульфат кальция (CaSO₄), борная кислота (H₃BO₃), диоксид титана (TiO₂), кремнефтористый натрий (Na₂SiF₆).

Добавка сульфата кальция обеспечивает повышение адгезионной прочности покрытия на начальной стадии, а в процессе синтеза действует как дополнительный окислитель, вступая во взаимодействие с алюминием.

Диоксид титана в процессе горения внедряется в кристаллическую решетку образующегося оксида алюминия и благоприятствует его спеканию.

Введение борной кислоты позволяет получить в покрытии бориды различного состава, однако при большом содержании повышается пористость синтезируемого покрытия за счет увеличения газовыделения.

Кремнефтористый натрий, за счет образования при разложении газообразных фторидов кремния (SiF₂, SiF₃, SiF₄) и алюминия (AlF, AlF₃), которые способствуют появлению газотранспортного механизма переноса вещества и образованию промежуточных комплексов, снижает энергию активации процесса синтеза. Также за счет растворения оксидной пленки на поверхности алюминия становится возможным перевод его в активное состояние. Таким образом, добавка кремнефтористого натрия действует как активатор горения.

Нанесенные покрытия обладают целым комплексом свойств, обеспечивающим длительную эксплуатацию. Предлагаемый способ обеспечивает также такие свойства покрытий, как прочность, однородность, монолитность, термостойкость, прочную связь с подложкой и нетоксичность.

Предлагаемое изобретение поясняется следующими примерами.

Пример 1. Огнеупорное керамическое покрытие, изготовленное из реакционной шихты, содержащей, мас. %: диоксид кремния 62, алюминиевую пудру 12, каолин 20, а в качестве модифицирующей добавки - кремнефтористый натрий 2, диоксид титана 3 и сульфат кальция 1 (состав композиции 1). Покрытие имеет высокую адгезию и малую пористость.

Пример 2. Огнеупорное керамическое покрытие, изготовленное из реакционной шихты, содержащей, мас. %: диоксид кремния 75, алюминиевую пудру 15, каолин 10 (состав композиции 2). Покрытие характеризуется сравнительно высокой адгезией, однако при сушке могут образовываться трещины ввиду высокой усадки.

ВУ 18000 С1 2014.02.28

Пример 3. Покрытие, полученное аналогично примеру 2, но с использованием шихтового состава с соотношением исходных компонентов, мас. %: диоксид кремния 65, алюминиевая пудра 15, каолин 20 (состав композиции 3). Покрытие при сушке не образует трещин и характеризуется сравнительно высокой адгезией.

Пример 4. Покрытие, полученное аналогично примеру 2, но с использованием шихтового состава с соотношением исходных компонентов, мас. %: диоксид кремния 55, алюминиевая пудра 15, каолин 30 (состав композиции 4). Покрытие при сушке не образует трещин, однако характеризуется пониженной адгезией и высокой пористостью.

Пример 5. Защитно-упрочняющее огнеупорное керамическое покрытие, изготовленное аналогично примеру 1, но из реакционной шихты, содержащей, мас. %: диоксид кремния 63, алюминиевую пудру 15, каолин 20, кремнефтористый натрий 2 (состав композиции 5). В результате проведения процесса синтеза получают, покрытие с хорошей адгезией и низкой пористостью.

Пример 6. Защитно-упрочняющее керамическое покрытие, изготовленное аналогично примеру 1, но из реакционной шихты, содержащей, мас. %: диоксид кремния 63, алюминиевую пудру 15, каолин 20, диоксид титана 5 (состав композиции 6). В результате проведения процесса синтеза получают, покрытие с высокой адгезией, однако пористость покрытия повышена.

Пример 7. Керамическое покрытие, изготовленное аналогично примеру 1, но из реакционной шихты, содержащей, мас. %: диоксид кремния 63, алюминиевую пудру 15, каолин 20, борную кислоту 5 (состав композиции 7). В результате проведения процесса синтеза получают покрытие с хорошей адгезией.

Пример 8. Защитно-упрочняющее керамическое покрытие, изготовленное аналогично примеру 1, но из реакционной шихты, содержащей, мас. %: диоксид кремния 63, алюминиевую пудру 15, каолин 20, диоксид титана 5 (состав композиции 8). В результате проведения процесса синтеза получают покрытие с хорошей адгезией.

Пример 9. Керамическое покрытие, изготовленное из реакционной шихты, содержащей, мас. %: диоксид кремния 60, алюминиевую пудру 20, каолин 20 (состав композиции 9). Покрытие характеризуется низкой адгезией и повышенной пористостью, кроме того температура применения покрытия не превышает 1200 °С.

Сопоставительный анализ свойств заявляемого и известного керамического материала приведен в таблице.

Составы и основные свойства покрытия

№	Составы композиций, %							Адгезия, МПа	Пористость открытая, %	Температура применения, °С
	SiO ₂	Al	Каолин	Na ₂ SiF ₆	TiO ₂	H ₃ BO ₃	CaSO ₄			
1	62	12	20	2	3	-	1	3,80	5,5	>1300
2	75	15	10	-	-	-	-	1,75	10,5	>1300
3	65	15	20	-	-	-	-	1,70	11,0	>1300
4	55	15	30	-	-	-	-	1,64	11,5	>1300
5	63	15	20	2	-	-	-	2,50	5,8	>1300
6	60	15	20	-	5	-	-	3,65	7,1	>1300
7	60	15	20	-	-	5	-	3,10	6,7	>1300
8	63	15	20	-	-	-	2	3,18	6,0	>1300
9	60	20	20	-	-	-	-	1,65	12,5	<1200
Прототип	48,2	27,3	Глина - 20, В - 3,5, KBF ₄ - 1,0					<0,3	30-40	>1300

ВУ 18000 С1 2014.02.28

Пример выполнения изобретения. Огнеупорное защитно-упрочняющее керамическое покрытие, изготавливают из шихты состава 1. Для чего взвешенные исходные компоненты смешивают в смесителе в течение 2-4 ч и в приготовленную шихту добавляют при постоянном перемешивании раствор жидкого стекла в количестве, необходимом для получения пастообразной массы, которую наносят кистью на огнеупорную футеровку слоем толщиной 1-2 мм. Покрытие сушат при комнатной температуре в течение 24 ч, затем производят разогрев теплового агрегата с нанесенным на футеровку покрытием по графику запуска, но не менее чем до 600-800 °С.

Полученные результаты показали, что предлагаемое керамическое покрытие в сравнении с материалом прототипа обладает более высокой адгезией (в 5-12 раз) к шамотной основе и меньшей пористостью (в 2,5-8 раза), при ударе разрушается вместе с материалом-основой, и при этом не содержит дорогостоящих и дефицитных компонентов.

Предлагаемое защитно-упрочняющее огнеупорное керамическое покрытие может быть использовано для различных отраслей хозяйства РБ для защиты футеровки, кладочных и ремонтных работ теплотехнических агрегатов любого типа.

Источники информации:

1. Патент ВУ 12972, МПК⁷ С 04В 35/65, 41/87, 2010.
2. Патент RU 2101263, МПК⁷ С 04В 35/66, 41/87, 1998.
3. Патент RU 2209193, МПК⁷ С 04В 41/87,35/65, 2005.
4. Патент RU 2137733, МПК⁷ С 04В 41/87, 35/65, 1999 (прототип).