

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16169**

(13) **С8**

(48) **2012.12.30**

(51) МПК

C 04B 35/103 (2006.01)

C 04B 35/18 (2006.01)

(54) **СОСТАВ ШИХТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОГО
И ИЗНОСОСТОЙКОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**

(15) код ИНИД (72)

(45) **2012.08.30**

(21) Номер заявки: а 20110003

(22) 2011.01.03

(43) 2012.08.30

(46) **2012.08.30**

(71) Заявители: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Дятлова Евгения Михай-
ловна; Бирюк Виктор Алексеевич;
Какошко Елена Станиславовна; Сер-
гиевич Ольга Александровна (ВУ)

(73) Патентообладатели: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) RU 94011934 А1, 1995.

ВУ 10358 С1, 2008.

ВУ 12223 С1, 2009.

ВУ 9352 С1, 2007.

ВУ 12972 С1, 2010.

RU 2363684 С1, 2009.

UA 71038 С2, 2004.

(57)

Состав шихты для получения термостойкого и износостойкого керамического матери-
ала, включающий глину огнеупорную и глинозем технический, **отличающийся** тем, что
дополнительно содержит оксид железа (II) и сажу при следующем соотношении компо-
нентов, мас. %:

глина огнеупорная	72,0-76,0
глинозем технический	4,0-6,0
оксид железа (II)	20,0-22,0
сажа, сверх 100 %	0,5-2,0.

Изобретение относится к области получения термостойких и износостойких керамиче-
ских материалов, способных работать в условиях механических нагрузок и резких перепа-
дов температур не разрушаясь, и может быть использовано в керамической, металлурги-
ческой, машиностроительной, химической и других отраслях промышленности.

Одним из наиболее важных эксплуатационных свойств керамических материалов
(наряду с огнеупорностью) является стойкость к термоудару, резкому изменению темпе-
ратуры, т.е. термостойкость. Свойствами, которые могут повысить термостойкость кера-
мики, являются низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР),
высокая механическая прочность, а также значительная теплопроводность. Нема-
ловую роль играет структура материала, способная релаксировать возникающие тер-
мические напряжения при резких сменах температуры [1].

Известен состав шихты для изготовления кордиеритовой керамики [2], включающий,
мас. %: тальк 39-41, каолин 19-20, глинозем 23-25, кварцевый песок 8-12 и полевой шпат 4-8.

ВУ 16169 С8 2012.12.30

Недостатком этого состава также является недостаточная реакционно-способность шихты и необходимость проведения процесса синтеза при высоких температурах 1300-1400 °С. Керамика из известного состава имеет низкие прочностные показатели.

Известен состав шихты для изготовления кордиеритовой керамики [3], включающий, мас. %: каолинит-гидрослюдистую глину 42-46; гидрооксид алюминия синтетический 18-20; тальк 31-34 и кордиеритовый спек 3-5. Керамику получают следующим образом. Исходные компоненты шихты тщательно размалывают до средних размеров частиц 2 мкм, перемешивают всухую, увлажняют водой до влажности 5-6 % и подвергают полусухому прессованию в пресс-формах различной конфигурации и размеров. Отпрессованные изделия сушат и обжигают в электрической печи, поднимая температуру со скоростью от 450-500 °С до 1180-1200 °С, выдерживают при максимальной температуре 1-1,5 ч и охлаждают.

Известный состав обеспечивает получение кордиеритовой керамики, обладающей водопоглощением 1,8-13,1 %, пористостью 4,4-26,5 %, механической прочностью при сжатии 52-85 МПа, ТКЛР $(2,2-2,3) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, термостойкостью более 130 теплосмен.

Недостатком известного состава шихты для изготовления кордиеритовой керамики является присутствие промежуточного продукта получения технического глинозема - гидбсита $\text{Al}(\text{OH})_3$, обуславливающего значительную усадку материала при сушке и обжиге.

Наиболее близкой по составу и технической сущности к предлагаемому изобретению является шихтовая композиция для изготовления термостойких керамических изделий [4], принятая в качестве прототипа, которая содержит, мас. %: огнеупорную глину 20-25; каолин 5-20; глинозем 15-30; тальк 25-50 и легкоплавкую глину кирпичного производства 5-15. Композиция обеспечивает получение прочных изделий с высоким выходом кордиерита при пониженных температурах обжига 1240-1280 °С. Однако интервал обжига невелик и составляет 40 °С. При повышении температуры обжига фиксируется деформация изделий и ухудшаются свойства.

Недостатком указанного решения является получение материалов с относительно низкой прочностью, обусловленной содержанием большого количества глинозема в шихте, что также увеличивает себестоимость материала.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка состава шихты для получения керамических материалов, обладающих широким интервалом спекания, высокими показателями плотности, механической прочности, твердости и термостойкости при снижении температуры обжига.

Решение поставленной задачи достигается тем, что состав шихты для получения термостойких и износостойких керамических материалов, включающий глину огнеупорную и глинозем технический, отличается тем, что дополнительно содержит оксид железа (II) и сажу при следующем соотношении компонентов, мас. %: глина огнеупорная 72,0-76,0; глинозем технический 4,0-6,0; оксид железа (II) 20,0-22,0 и сажа, сверх 100 % 0,5-2,0.

Отличительной особенностью предлагаемого состава шихты для получения термостойких и износостойких керамических материалов в сравнении с прототипом является замена в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ магнийсодержащего сырьевого компонента - талька - на железосодержащий - оксид железа (II), что обуславливает в системе $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ мало-расширяющейся кристаллической фазой - образование феррокордиерита. В качестве источника FeO может использоваться отход гальванического производства - шлак ферриферрогидрозолевого осаждения. Кроме этого, с целью создания восстановительной среды обжига в составы масс вводилась сажа в количестве 0,5-2,0 % (сверх 100 %), препятствующая переходу катиона Fe^{2+} в более высокую степень окисления, что обеспечивает формирование кристаллической фазы феррокордиерита. Сажа практически на 98 % состоит из углерода, который интенсивно окисляется в процессе обжига, обеспечивая восстановительные условия синтеза заданной фазы.

ВУ 16169 С8 2012.12.30

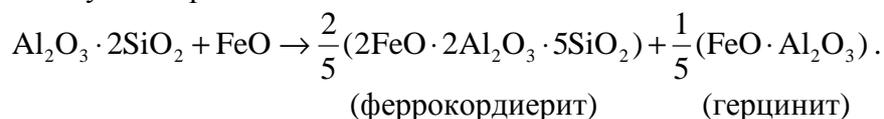
Синтез материалов проводился в обширной области трехкомпонентной системы $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, характеризующейся наличием трех двойных соединений: герцинит ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), фаялит ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) и тройного соединения - феррокордиерит ($2\text{FeO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$). Единственной устойчивой в присутствии расплава мало-расширяющейся кристаллической фазой является феррокордиерит, образующий пористые и волокнистые агрегаты кристаллов. Первичный расплав образуется уже при температуре 1083 ± 5 °С [5].

В качестве исходного взят состав, наиболее близко расположенный к точке кристаллизации феррокордиерита и рассчитанный, согласно формуле $2\text{FeO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, при следующем содержании компонентов, мас. %: глина огнеупорная 75,95; технический глинозем 4,74, оксид железа (II) 19,31.

В качестве исходных сырьевых материалов для синтеза использовались огнеупорная глина веселовского месторождения марки "Веско-Гранитик" (ТУ У 14.2-00282049-003-2007), технический глинозем марки ГНК (ГОСТ 30559), прокаленный при температуре 1150-1200 °С, и оксид железа (II) марки ХЧ.

Керамические массы из предлагаемой шихты готовятся совместным мокрым помолом сырьевых компонентов в микрошаровой мельнице с дальнейшим обезвоживанием шликера в гипсовой форме и сушкой в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С. Высушенные керамические массы растираются в ступке до полного прохождения через сито № 1 и увлажняются водой до влажности 6-8 %. Приготовленный пресс-порошок вылеживается до усреднения по влажности в течение суток. Образцы прессуются при давлении 20 МПа на гидравлическом прессе, высушиваются в сушильном шкафу при 100 ± 5 °С в течение 1 ч и обжигаются при температуре 1100-1150 °С в электрической печи с выдержкой при максимальной температуре 1 ч, скорость подъема температуры - 200-250 °С/ч.

В температурном интервале 1100-1150 °С формируется кристаллическая фаза феррокордиерита по следующей реакции:



В вышеуказанном температурном интервале содержание мало-расширяющейся кристаллической фазы феррокордиерита значительно возрастает, что сказывается на температурном коэффициенте линейного расширения, который в этом случае достигает своего минимального значения. Дополнительными кристаллическими фазами при этом являются герцинит, фаялит, муллит и незначительное количество остаточного кристаллического кварца.

Предлагаемое изобретение поясняется следующими примерами.

Пример 1

Состав шихты включает, мас. %: глину огнеупорную 72,0; технический глинозем 6,0; оксид железа (II) 22,0 и сажу 2,0 (сверх 100 %). Керамические массы готовят совместным мокрым помолом сырьевых компонентов с дальнейшим обезвоживанием шликера в гипсовой форме и сушкой в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С. Формование изделий осуществляют методом полусухого прессования пресс-порошка влажностью 6-8 %. Отформованные изделия сушат при температуре 100 ± 5 °С и обжигают при температурах 1100-1150 °С в электрической печи с экспонентой 1 ч.

Пример 2

Состав шихты включает, мас. %: глину огнеупорную 74,0; технический глинозем 5,0; оксид железа (II) 21,0 и сажу 1,0 (сверх 100 %). Технология получения термостойкого и износостойкого материала из данного состава шихты аналогична примеру 1.

Пример 3

Состав шихты включает, мас. %: глину огнеупорную 76,0; технический глинозем 4,0; оксид железа (II) 20,0 и сажу 0,5 (сверх 100 %). Технология получения термостойкого и износостойкого материала из данного состава шихты аналогична примеру 1.

ВУ 16169 С8 2012.12.30

Составы предлагаемых шихтовых смесей и показатели основных свойств материалов из них, в сравнении с прототипом, приведены в таблице.

Составы шихтовых смесей и показатели основных свойств материалов

Наименование компонентов и свойств	Составы шихтовых смесей и показатели свойств материала			Прототип [4]
	1	2	3	
Глина огнеупорная	72,0	74,0	76,0	20-25
Глина легкоплавкая	-	-	-	5-15
Каолин	-	-	-	5-20
Глинозем технический	6,0	5,0	4,0	15-30
Оксид железа (II)	22,0	21,0	20,0	-
Тальк	-	-	-	25-50
Сажа (сверх 100 %)	2,0	1,0	0,5	-
Температура спекания, °С	1100-1150	1100-1150	1100-1150	1240-1280
Усадка огневая, %	3,9-6,2	4,1-6,4	4,3-6,7	-
Водопоглощение, %	2,2-1,6	3,2-2,3	6,4-4,7	13,3-13,9
Пористость открытая, %	5,4-3,5	7,7-5,0	15,5-10,1	27,6-28,1
Плотность кажущаяся, кг/м ³	2,5-2,6	2,4-2,6	2,4-2,5	2,04-2,08
Температурный коэффициент линейного расширения (20-400 °С), $\alpha \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	2,5-2,8	2,4-2,44	3,1-3,6	2,4
Предел прочности при сжатии, МПа	190-215	193-196	190-192	68-85
Предел прочности при изгибе, МПа	65-70	55-56	53-54	-
Твердость по шкале Мооса	8,5	8,0	8,0	-
Теплопроводность, Вт/мК	0,87-0,96	0,9-0,98	0,92-0,98	-
Удельное объемное электросопротивление, ρ_v , Ом·см	$1,3 \cdot 10^{10}$	(2,3-1,3) $\cdot 10^{10}$	(2,3-1,3) $\cdot 10^{10}$	-
Термостойкость, количество теплосмен (1000 °С - вода)	более 100	более 100	более 100	более 120

За пределами заявленных составов не достигается поставленная цель.

Для получения активной формы железистого соединения - малорасширяющейся кристаллической фазы феррокордиерита - использовалась сажа как неотъемлемый компонент для создания восстановительной среды обжига, т.к. в лабораторных условиях очень сложно создать пониженное давление в электрических печах. При изменении параметров среды обжига (уменьшение давления и восстановительный характер) более интенсивно протекают усадочные явления, соответственно уменьшается водопоглощение и увеличивается прочность образцов. С увеличением количества сажи, согласно данным таблицы, плотность образцов уменьшается и, соответственно, увеличиваются водопоглощение и открытая пористость, поскольку сажа состоит на 98 % из углерода, который интенсивно окисляется в процессе обжига, увеличивая проницаемость и количество пор в керамическом материале. Но, несмотря на это, синтезированные керамические материалы обладают высокой плотностью, механической прочностью и термостойкостью при снижении температуры спекания на 130 °С. Высокая прочность феррокордиерита, по сравнению с материалом прототипа (магнезиальный кордиерит), полученного на основе известного состава, обеспечивает высокую износостойкость.

Предлагаемый состав шихты может использоваться для получения керамических термостойких и высокопрочных износостойких изделий для различных отраслей промышленности: металлургическая, машиностроительная, химическая и др.

ВУ 16169 С8 2012.12.30

Источники информации:

1. Тонкая техническая керамика / Под ред. Х.Янагида. Пер. с яп. - М.: Металлургия, 1986. - 279 с.
2. RU 2036883 С1, МПК С 04В 35/18 // БИ № 24. - 2000.
3. ВУ 8183, МПК С 04В 35/195 // БИ № 4. - 2006.
4. RU 94011934, МПК³ С 04В 35/20, С 04В 35/18 // БИ № 36. - 1995 (прототип).
5. Белянкин Д.С. Физико-химические системы силикатной технологии / Д.С.Белянкин, В.В.Лапин, Н.А.Торопов. - М.: Промстроиздат, 1954. -372 с.