

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **14445**

(13) **С1**

(46) **2011.06.30**

(51) МПК

С 04В 35/14 (2006.01)

(54)

**СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
КИСЛОТОСТОЙКИХ ИЗДЕЛИЙ**

(21) Номер заявки: а 20090698

(22) 2009.05.14

(43) 2010.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный тех-
нологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Дятлова Евгения Михайлов-
на; Какошко Елена Станиславовна;
Шишканова Людмила Георгиевна;
Ефимова Татьяна Николаевна (ВУ)

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

(56) SU 727593, 1980.

ВУ 6857 С1, 2005.

RU 2281264 С1, 2006.

RU 2250884 С2, 2005.

WO 97/06117 А1.

US 1390327, 1921.

(57)

Сырьевая смесь для изготовления кислотостойких изделий, содержащая аморфный кремнезем в качестве основы и добавки, **отличающаяся** тем, что в качестве аморфного кремнезема содержит кремнегель - отход производства фтористого алюминия, а в качестве добавок содержит глину огнеупорную и песок кварцевый при следующем соотноше-
нии компонентов, мас. %:

кремнегель	70-75
глина огнеупорная	20-25
песок кварцевый	5,

и, при необходимости, сверх того содержит до 5 мас. % технического глинозема.

Изобретение относится к области производства керамических материалов, в частности к получению керамических материалов для спаев с электровакуумными стеклами в стеклянных электродах.

Получение такой керамики возможно в нескольких системах, в том числе $Al_2O_3-SiO_2$ (высокремнеземистая область). В системе $Al_2O_3-SiO_2$ могут быть получены материалы с заданными свойствами при условии кристаллизации кристобалита и небольшого количества других фаз (кварца и муллита). Химический состав материалов в заданной системе обуславливает их высокую химическую устойчивость к кислоте. Большое влияние на фазовый состав материалов и их свойства оказывают вид и дисперсность применяемых исходных компонентов. Для синтеза материалов в данной системе может быть использована сырьевая смесь на основе как природного сырья (каолин, огнеупорная глина, кварцевый песок), так и химических веществ (аморфный кремнезем, кремнегель, технический глинозем).

Известна сырьевая масса для получения химически стойких изделий, содержащая 40-60 % кислотоупорных каменных пород (базальт, диас), 27-35 % микрозаполнителя (молотый песок, шамот), 1-2 % Na_2SiF_6 [1]. Недостатками этого керамического материала являются недостаточно высокая механическая прочность и высокое водопоглощение.

BY 14445 C1 2011.06.30

Известна шихтовая композиция для изготовления строительных материалов, содержащая (мас. %): аморфный кремнезем 70-74, полифосфат натрия 1-2, полиэфир 1-3, вода 24-28 [2]. Недостатками такой композиции являются невысокая механическая прочность и низкая химическая устойчивость.

Наиболее близкой к заявляемому изобретению по составу, назначению и совокупности признаков является сырьевая смесь для изготовления кислотостойких изделий, включающая (мас. %): жидкое стекло 30-40, высокодисперсный кремнезем 3-5, тонкомолотые отходы серы 8-25 и перлит - остальное [3]. К причинам, препятствующим достижению указанного ниже технического результата при использовании известного состава сырьевой смеси, принятой за прототип, относят то, что химическая устойчивость изделий из нее недостаточно высока (около 90 %).

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является повышение кислотоустойчивости и механической прочности, обеспечение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) более $90 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, а также утилизация отходов производства фтористого алюминия. Поставленная задача достигается тем, что сырьевая смесь для изготовления кислотостойких изделий, содержащая в качестве основы аморфный кремнезем и добавку, отличается тем, что дополнительно содержит песок кварцевый и технический глинозем (сверх 100 %), а в качестве добавки - огнеупорную глину при следующем соотношении компонентов, мас. %: аморфный кремнезем 70,0-75,0; глина огнеупорная 25,0-20,0; песок кварцевый 5,0 и технический глинозем 0-5,0.

Аморфный кремнезем (кремнегель) - отход производства фтористого алюминия Гомельского химического завода, не имеющий кристаллической решетки. Усредненный химический состав кремнегеля характеризуется оксидом кремния (97 %) и фторидом алюминия AlF_3 (3 %). Он представляет собой высокодисперсный продукт, не требующий дополнительной обработки в производстве кислотостойкого материала. В настоящее время отходы практически не используются, а сбрасываются в отвалы.

Для обеспечения требуемых характеристик и прочных спаев со стеклом синтез керамики должен проводиться на основе высокорасширяющихся кристаллических фаз (ТКЛР $> 90 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), количество которых довольно ограничено, особенно если учитывать требуемую химическую устойчивость к агрессивным средам, в том числе растворам фторидов.

С целью достижения необходимых значений ТКЛР керамики в сырьевые смеси дополнительно вводился технический глинозем.

Основной кристаллической фазой в полученном материале является кристобалит, придающий материалу высокую кислотоустойчивость.

Для получения керамического материала готовились сырьевые смеси, состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав сырьевых смесей

Наименование сырьевых материалов	Содержание материалов, мас. %		
	смесь 1	смесь 2	смесь 3
Огнеупорная глина	20	22,5	25
Кремнегель	75	72,5	70
Песок кварцевый	5	5	5
Технический глинозем (сверх 100 %)	0	2,5	5

В качестве связующего для лучшего сцепления частиц порошка применялись клей ПВА и КМЦ. Все компоненты смешивали и измельчали до получения однородной шихты путем совместного сухого помола. Затем порошок увлажнялся до 8-10 %. Для усреднения

ВУ 14445 С1 2011.06.30

состава по влажности масса протиралась через сито № 1 и вылеживалась в течение суток. Перед формованием массу снова протирали через сито № 1.

Получение образцов осуществлялось методом полусухого прессования. Образцы прессовали на гидравлическом прессе, удельное давление прессования составляло 20-30 МПа.

Сушка изделий велась в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С до остаточной влажности 1,5 %. Обжиг образцов осуществлялся в электрической печи при температуре 1200, 1250 и 1300 °С со скоростью подъема температуры 200 °С/ч и выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Сопоставительный анализ свойств заявляемого и известного керамического материала приведен в табл. 2.

Таблица 2

Свойства заявляемого и известного керамического материала

Свойства материала	Заявляемая сырьевая смесь			Прототип [3]
	1	2	3	
Кажущаяся плотность, кгм ³	1380	1400	1440	-
Открытая пористость, %	33,93	33,08	32,55	36-44
Водопоглощение, %	25	23,8	22,6	-
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$	97	92	78	-
Кислотостойкость, %	98,25	97,8	96,7	89,6-89,8
Предел прочности при сжатии, МПа	36,2	38,4,0	39,0	25,0-32,0
Коэффициент химической стойкости в растворе хлоридов и сульфатов (соотношение прочности: первоначальной и через 6 месяцев)	-	-	-	1,1-1,2

Как видно из таблицы, составы по изобретению по сравнению с прототипом обеспечивают повышение кислотостойкости керамического материала в среднем на 7 %, предела прочности при сжатии - в среднем на 10 МПа.

Полученные керамические материалы из заявляемых составов имеют необходимые значения ТКЛР, кислотостойкости и механической прочности, что предопределяет возможность их использования в качестве электролитических ключей для спаев с электродными стеклами, применяемыми в рН-метрических приборах.

Источники информации:

1. А.с. ЧССР 179643, МПК С 04 В 35/88 // Бюл. № 7. - 1975.
2. А.с. 715548, МПК С 04 В 35/14 // Бюл. № 6. - 1980.
3. А.с. 727593, МПК С 04 В 19/04 // Бюл. № 14. - 1980 (прототип).