

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16163**

(13) **С1**

(46) **2012.08.30**

(51) МПК

С 04В 35/18 (2006.01)

(54)

**СОСТАВ ШИХТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ**

(21) Номер заявки: а 20110004

(22) 2011.01.03

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

(72) Авторы: Дятлова Евгения Михайловна; Подболотов Кирилл Борисович; Какошко Елена Станиславовна; Шишканова Людмила Георгиевна (ВУ)

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

(56) ВУ 8183 С1, 2006.

ВУ а 20051046, 2007.

EP 0613869 А1, 1994.

US 4973566, 1990.

US 3954672, 1976.

WO 00/34202 А1.

SU 1353759 А1, 1987.

SU 1609778 А1, 1990.

US 5409870 А, 1995.

(57)

Состав шихты для получения кордиеритовой керамики, включающий глину огнеупорную и тальк, **отличающийся** тем, что дополнительно содержит глинозем технический и алюминиевую пудру при следующем соотношении компонентов, мас. %:

глина огнеупорная	40,0-55,0
тальк	28,0-44,0
глинозем технический	10,5-14,5
алюминиевая пудра	2,5-5,5.

Изобретение относится к получению кордиеритовой керамики термостойкого неорганического материала с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), используемого для футеровки турбокомпрессоров и теплообменников, изготовления лопаток газотурбинных двигателей и других теплонагруженных деталей, а также в качестве связки, увеличивающей термостойкость керамических компонентов конструкционного и электротехнического назначения.

Теоретический оксидный состав кордиерита (мас.): MgO 13,7; Al₂O₃ 34,9; SiO₂ 51,4.

Известен состав шихты для получения кордиерита, в который входят следующие компоненты, мас. %: тальк 40; каолин 45, глинозем 15 [1].

Недостатками известного состава шихты являются значительные затраты времени на обжиг материалов и составляют 48 ч при 1300-1400 °С, а в полученном продукте присутствуют дополнительные фазы кварца, муллита и корунда, а также стекла, что значительно увеличивает ТКЛР материала. Кроме этого, материалы, получаемые на основе известного состава, обладают невысокой прочностью.

Ряд авторов использует для получения кордиерита чистые оксиды или соли в стехиометрических соотношениях. Так, известна шихта для получения кордиерита [2], в состав которой входят следующие компоненты, мас. %: дисперсный оксид кремния 46,51-47,38; оксид магния 0,59-2,92; оксид алюминия 1,5-7,43; сульфат магния 29,15-35,44; порошок алюминия 1,51-15,95. Сульфат магния и алюминий вводятся для повышения выхода монофазного материала при одновременной интенсификации процесса. Компоненты шихты перемешивают сухим способом в течение 1 ч и из полученной смеси под давлением 20 МПа прессуют цилиндрические образцы. Отпрессованные образцы нагревают в муфельной печи до 650 °С с помощью порошка магния, помещенного на поверхность заготовки. Волна горения проходит по образцу со скоростью 1 мм/с в течение 1 мин, приводя к образованию целевого продукта.

Получаемый материал из известной шихты обладает низким ТКЛР, равным $3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ в диапазоне 20-1000 °С. Состав материала соответствует чистой высокотемпературной фазе кордиерита, выход монофазного продукта составляет 100 %.

Недостатками такого состава, как и других составов на основе чистых компонентов, являются узкий интервал спекания, невысокая прочность получаемых изделий, а главное - высокая стоимость применяемых в качестве сырья материалов. Кроме этого, исходная шихта содержит балластирующие добавки, такие как оксид алюминия и оксид магния, поэтому в конечном продукте содержатся муллит и шпинель. Дополнительные исследования показали наличие серы, поскольку процесс экзотермического синтеза осуществляется за очень короткое время, в течение которого она не успевает окислиться и улетучиться. Присутствие серы в изделиях из кордиеритовой керамики приводит к их быстрому "старению", хрупкости и появлению трещин в условиях эксплуатации.

Известен состав шихты для получения кордиеритовой керамики [3], включающий следующие компоненты, мас. %: глина 34,5-49,0; сырой тальк 32,5-35,0; гидроксид алюминия 11,0-32,5; сверхтонкий порошок алюминия (СТП), полученный методом электрического взрыва проводника (ЭВП), 0,5-5,0. Шихту подвергают гомогенизации в любом смесителе, затем вводят 0,5 % СТП алюминия с дальнейшим брикетированием полусухим или пластичным формованием (удельное давление прессования 40 МПа) и обжигом на воздухе до температуры 1200-1250 °С с выдержкой 6 ч при конечной температуре. Выход кордиерита составляет 56-99,5 %.

Недостатком этого состава является присутствие гидроксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), который при нагревании переходит необратимо в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Переход этот осуществляется довольно медленно, начиная с 1100-1200 °С и полностью завершается при 1450 °С, что сопровождается объемным сжатием на 14,3 % и обуславливает значительную усадку синтезируемого материала. Кроме этого, в состав известной шихты с целью увеличения ее реакционной способности вводится сверхтонкий металлический алюминий, полученный методом электрического взрыва проводника (ЭВП), что значительно повышает стоимость его использования.

Наиболее близким по составу и технической сущности к предлагаемому изобретению является состав шихты для получения кордиеритовой керамики, содержащий, мас. %: тальк - 31-34; каолинит-гидрослюдистая огнеупорная глина - 42-46; гидроксид алюминия синтетический - 18-20; кордиеритовый спек фракции менее 1 мкм - 3-5 [4]. Компоненты шихты перемешивают сухим способом в течение 1 ч, увлажняют до 5-6 мас % и прессуют изделия в пресс-формах различной конфигурации и размеров. Сформованные изделия высушивают и подвергают обжигу в электрической печи, поднимая температуру со скоростью 450-500 °С/ч до 1180-1200 °С, выдерживают при максимальной температуре 1-1,5 ч, затем охлаждают (инерционно).

Керамический материал из известного состава шихты обладает плотностью 2020-2250 кг/м³, пористостью открытой 17,1-26,5 %, механической прочностью при сжатии 52-85 МПа, ТКЛР (20-400 °С) - $(2,2-2,9) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

BY 16163 C1 2012.08.30

К недостаткам указанного материала относятся недостаточно высокие показатели прочности, а также использование гидрооксида алюминия, который при дегидратации обуславливает высокую усадку материала, что осложняет технологию получения изделий точных размеров. Кроме того, требуются дополнительные затраты на получение тонкомолотого кордиеритового спека.

Задачей предлагаемого изобретения является снижение усадки и повышение прочностных характеристик материала, а также снижение температуры обжига и сокращение времени экспозиционных выдержек синтеза.

Решение поставленной задачи достигается тем, что состав шихты для получения кордиеритовой керамики, включающий глину огнеупорную и тальк, отличающийся тем, что дополнительно содержит глинозем технический и алюминиевую пудру при следующем соотношении компонентов, мас. %: глина огнеупорная 40,0-55,0; тальк 28,0-44,0; глинозем технический 10,5-14,5 и алюминиевая пудра 2,5-5,5.

Предлагаемое соотношение компонентов в исходной экзотермической смеси подобрано экспериментально, и отклонение от указанных диапазонов приводит к резкому ухудшению качества получаемого кордиерита, а также к уменьшению выхода целевого продукта. Содержание природных, оксидных и металлических компонентов рассчитано с учетом стехиометрического состава кордиерита.

Отличительной особенностью предлагаемого состава шихты для получения кордиеритовой керамики является использование металлической добавки, активизирующей процесс спекания исходной шихтовой смеси, - алюминиевой пудры в количестве 2,5, 4,0 и 5,5 %, обеспечивающем образование Al_2O_3 в составе обожженного черепка в соответствии со стехиометрической схемой: $2Al \rightarrow Al_2O_3$.

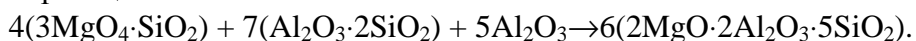
В качестве сырьевых компонентов, входящих в предлагаемый состав шихты, используются огнеупорная глина веселовского месторождения марки "Веско-Гранитик" (ТУ У 14.2-00282049-003-2007), тальк онотский (ГОСТ 21234), технический глинозем марки ГНК (ГОСТ 30559) и алюминиевая пудра марки ПАП-2 (ГОСТ 5494).

Алюминиевая пудра (ГОСТ 5494) имеет серебристо-серый цвет и визуально не содержит инородные примеси. Получается в результате размола в шаровой мельнице первичного алюминия. Форма частиц алюминия в пудре напоминает пластинки, покрытые тонкой жировой и оксидной пленкой. Насыпная плотность около 150-300 кг/м³, содержание активного алюминия - 85-93 %. Алюминиевую пудру используют в качестве алюминиевого пигмента в составе коррозионно-защитных, светоотражающих, декоративных, термостойких и других эмалей, красок, лаков и шпатлевок, а также в производстве ячеистых бетонов.

Исходная шихта готовится путем измельчения сырьевых компонентов до удельной поверхности 6000-7000 см²/г с остатком на сите № 0063 (2-3 %), перемешивания и увлажнения водой до влажности 8-10 %. Из полученной керамической массы методом полусухого прессования формируют изделия, сушат и обжигают при температурах 1200-1250 °С в электрической печи с экспонентой 3 и 2 ч соответственно.

Вследствие наличия порошкообразного алюминия в шихте в процессе обжига полуфабриката при температуре 670-800 °С возникает экзотермическая реакция, повышающая теплосодержание материала и активизирующая процессы спекания. В результате реакции окисления алюминия кислородом формируется реакционная способность глинозема, а также происходит частичное закрытие пор и повышение плотности материала.

Металлический алюминий при обжиге шихты образует высокоактивный оксид алюминия, который обеспечивает начало реакции образования кордиерита уже при температуре 1100 °С по реакции:



Максимальный выход кордиерита наблюдается при температурах 1200 °С (выдержка 3 ч) и 1250 °С (выдержка 2 ч).

ВУ 16163 С1 2012.08.30

Предлагаемое изобретение поясняется следующими примерами.

Пример 1

Шихту, включающую, мас. %: глину огнеупорную 55,0; тальк 28,0; технический глинозем 14,5 и алюминиевую пудру 2,5, подвергают помолу, перемешиванию и увлажнению водой до влажности 8-10 %. Из полученной керамической массы методом полусухого прессования формуют изделия, сушат и обжигают при температурах 1200 и 1250 °С в электрической печи с экспонентой 3 и 2 ч соответственно.

Пример 2

Шихту, включающую, мас. %: глину огнеупорную 45,0; тальк 39,0; технический глинозем 12,0 и алюминиевую пудру 4,0, подвергают помолу, перемешиванию и увлажнению водой до влажности 8-10 %. Керамический материал получают аналогично примеру 1.

Пример 3

Шихту, включающую, мас. %: глину огнеупорную 40,0; тальк 44,0; технический глинозем 10,5 и алюминиевую пудру 5,5, подвергают помолу, перемешиванию и увлажнению водой до влажности 8-10 %. Керамический материал получают аналогично примеру 1.

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	
1	2	3	4	5
Тальк	28,0	39,0	44,0	31-34
Глина огнеупорная	55,0	45,0	40,0	42-46
Глинозем технический	14,5	12,0	10,5	-
Алюминиевая пудра	2,5	4,0	5,5	-
Гидроксид алюминия синтетический	-	-	-	18-20
Спек кордиеритовый	-	-	-	3-5
Температура спекания, °С	1200-1250	1200-1250	1200-1250	1200-1350
Усадка огневая, %	3,02	3,0	2,99	-
Водопоглощение, %	14,2	14,8	16,5	9,48-13,1
Пористость открытая, %	28,3	29,4	32,0	20,2-26,5
Плотность кажущаяся, $\rho \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$	1930	1980	1940	2020-2250
Температурный коэффициент линейного расширения (20-400 °С), $\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$	2,9	2,3	2,5	2,2-2,9
Предел прочности при сжатии, МПа	187,2	193,2	197,2	52,0-85,0
Предел прочности при изгибе, МПа	53,5	56,6	58,0	-
Теплопроводность, Вт/м·К	0,57	0,41	0,39	-

За пределами заявленных составов не достигается поставленная цель.

При содержании порошкообразного алюминия менее 2,5 % выход кордиерита значительно уменьшается; введение металлического алюминия более 5,5 % нецелесообразно по экономическим соображениям (и при введении более 5,5 % не наблюдается пропорционального роста выхода кордиеритовой фазы).

Предлагаемое изобретение позволяет экономить энергоресурсы за счет сокращения времени протекания процесса синтеза конечного продукта - кордиеритового материала. Повышенные термомеханические характеристики кордиеритового материала из предлагаемого состава шихты обусловлены активизацией процесса спекания при введении порошкообразного алюминия (алюминиевой пудры) за счет экзотермической реакции алюминия

ВУ 16163 С1 2012.08.30

с компонентами шихты. Сочетание процесса экзотермического взаимодействия и традиционного обжига позволяет получать изделия с точными размерами и достаточно высокой степенью спекания.

Предлагаемый состав шихты может быть использован для изготовления кордиеритовой керамики, работающей в условиях циклических термических нагрузок и термоудара.

Источники информации:

1. Синтез кордиерита из природных материалов в присутствии Al_2O_3 -содержащих компонентов / Л.Д. Зобина [и др.] // Огнеупоры. - 1987. - № 2. - С. 24-26.
2. SU 1548177, МПК⁷ С 04В 35/18 // БИ № 9. - 1990.
3. RU 2211199, МПК⁷ С 04В 35/18 // БИ № 12. - 2003.
4. ВУ 8183, МПК⁷ С 04В 35/195, 2006 (прототип).