



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96550 (13) C2

(51) МПК

C04B 35/195 (2006.01)

C04B 35/18 (2006.01)

C04B 33/02 (2006.01)

C04B 33/04 (2006.01)

C04B 111/28 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ШИХТА ДЛЯ ОТРИМАННЯ КОРДІЄРИТОВОЇ КЕРАМІКИ

1

2

(21) а201101121

(22) 01.02.2011

(24) 10.11.2011

(46) 10.11.2011, Бюл.№ 21, 2011 р.

(72) СТУЦЕНКО МИКОЛА ВАЛЕНТИНОВИЧ

(73) СТУЦЕНКО МИКОЛА ВАЛЕНТИНОВИЧ

(56) UA 31797 A 15.12.2000

RU 2036883 C1 09.06.1995

RU 2211199 C1 27.08.2003

EP 1025903 A1 09.08.2000

JP 2000159570 A 13.06.2000

KR 940005087 B1 10.06.1994

(57) 1. Шихта для отримання кордієритової кераміки, що містить оксид магнію, пірофіліт, каолін, яка

відрізняється тим, що вона додатково містить фторид магнію і гідроксид алюмінію при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

оксид магнію	13,0-13,5
пірофіліт	8,0-70,7
каолін	7,1-79,2
гідроксид алюмінію	0,46-16,20
фторид магнію	1,2-2,5.

2. Шихта за п. 1, яка відрізняється тим, що вона містить хімічно активовані каолін і пірофіліт.

3. Шихта за п. 1, яка відрізняється тим, що вона містить тонкодисперсний пірофіліт з розміром часток 2-4 мкм.

Винахід належить до вогнетривких конструкційних матеріалів для виготовлення термостійких керамічних виробів на основі кордієриту, які можуть знайти широке застосування в металургії, машинобудуванні і хімічній промисловості як вогнетриви, фільтри і носії каталізаторів.

Відома шихта для виготовлення кордієритової кераміки безпосередньо з оксидів зі сполукою, мас. %: MgO 13,7; Al₂PO₃ 34,0 і SiO₂ 51,4 [Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984р. - С. 177-178].

Недоліком цього способу для промислового виробництва кордієритової кераміки є відсутність або висока ціна вихідних матеріалів - оксидів - і вузький температурний інтервал синтезу кераміки (15-20°C).

Відома шихта для одержання кордієритової кераміки [Вогнетриви. - № 12. - 1987 р., С. 24-26], що містить тальк, каолін і глинозем або плавлений корунд із температурою синтезу 1386 °С. Вихідні матеріали попередньо подрібнюють, пресують або формують іншими методами, обпалюють при температурі в межах 1300-1410 °С, одержують кордіє-

ритову кераміку із вмістом близько 80 % кордієриту і домішками енстатиту, муліту і склофази.

Недоліком цього складу є присутність у кераміці великої кількості (10-20 об. %) мінеральних домішок у вигляді кварцу, муліту, корунду й скла, що негативно впливає на теплофізичні властивості (термостійкість, температурний коефіцієнт лінійного розширення ТКЛР) керамічних матеріалів і виробів. Зокрема, ТКЛР такої кераміки перебуває в межах $3,5-3,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Хоча зазначена кераміка має високу термостійкість, але разом з тим вона має істотні недоліки. Сировинна суміш складається з дефіцитних природних матеріалів тальку і високоякісної вогнетривкої глини і третього найбільш дорогого і дефіцитного компонента - технічного глинозему або електроплавненого корунду. Крім того, на основі такої сировинної суміші кордієритову кераміку одержують випалом у дуже вузькому температурному інтервалі (15-20 °С). У процесі нагрівання швидко наростає маса рідкої склоподібної фази кордієриту і різко знижується термостійкість кераміки. Вузький інтервал нагрівання утруднює виробництво такої кераміки, не дозволяє регулювати її властивості і для розши-

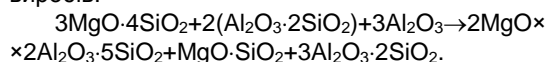
(13) C2

(11) 96550

(19) UA

рення температурного інтервалу випалу до 40-50 °С додають дорогі і дефіцитні спеціальні добавки. Термостійкість відомих марок кордієритової кераміки лежить у межах 640-700 °С.

Відома шихта для одержання кордієритової кераміки [див.: Будніков ПП. та ін. Химическая технология керамики и огнеупоров. - М.: Издательство литературы по строительству, 1972. - С. 327-328], що містить (мас. %): оксид кремнію (51,4-56,0), оксид магнію (13,7-15,0), оксид алюмінію (29,0-34,9). Синтез кордієриту проводять при температурі 1300-1410 °С. У зв'язку з наявністю в основних складових цієї шихти - природних мінералів (тальк $3\text{Mg}\cdot 4\text{SiO}_2$, глина $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), значної кількості домішок, і, отже, неповним протіканням у цих умовах реакції утворення кордієриту $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ вміст його в кордієритовій кераміці не перевищує 80 %, причому внаслідок наявності таких фаз, як муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, клиноенстатит $\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$, корунд Al_2O_3 , шпінель $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ помітно збільшується ТКЛР до $\alpha = 3,54 \div 4 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ і, як наслідок, знижується термостійкість виробів:



Уникнути вмісту сторонніх фаз і забезпечити строгу стехіометрію матеріалу, що синтезується, можна шляхом плавлення кордієритової шихти електродуговим або індукційним методом, а також заміною тальку на оксид магнію.

Відома шихта для одержання кордієритової кераміки [див. патент США № 4280845, C04B35/18, 1981 р.], що містить (мас. %): оксид магнію (10-18), глинозем (34-48), кремнезем (42-52).

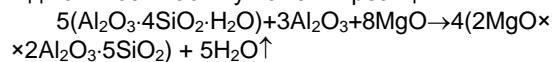
Головним недоліком цієї шихти є використання кремнезему в чистому вигляді, і, як наслідок, підвищення летючості при плавленні шихти, що призводить до зміщення стехіометричності і зниження кордієритової фази не вище 70 %, внаслідок чого підвищується ТКЛР матеріалу.

Відома шихта для одержання кордієриту такого складу (мас. %): оксиду алюмінію - 18-20, сульфату магнію - 35-38 і діоксиду кремнію - 42-47 у режимі СВС (самопоширюваний високотемпературний синтез) [патент Російської Федерації № 2062771, МПК C04B35/195, опубл. 27.06.1996 р.].

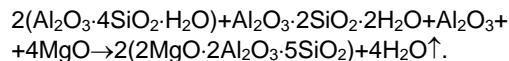
До недоліків зазначеного складу можна віднести високу вартість вихідних матеріалів і, відповідно, кінцевого продукту; виділення значних об'ємів шкідливих побічних продуктів (SO_2); наявність у кінцевому продукті домішок залишкової сірки, кремнезему, корунду і шпінелі.

Відома також найбільш близька по технічній сутності і результату, що досягається, шихта для одержання кордієритової кераміки [див. патент України № 31797, МПК C04B35/195, опубл. 15.12.2000 р.], що містить мас. %: оксид магнію 10-15, глинозем 4-15, пірофіліт або пірофіліт з каоліном при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: пірофіліт 25-75, каолін 7-60. Внаслідок введення в шихту пірофіліту і каоліну склад шихти при плавленні залишається незмінним тому, що кремнезем перебуває в складі пірофіліту з каоліном у зв'язаному стані. Утворення кордієриту від-

бувається без утворення сторонніх фаз залежно від наявності каоліну по таких реакціях:



або



При введенні в шихту зазначених компонентів у розплаві з'являється достатня кількість лугу, що полегшує процеси плавки і розширює інтервал спікання кераміки.

Головним недоліком цієї шихти є недоцільність використання цінної мінеральної сировини - пірофіліту для синтезу кордієриту методом плавлення, тобто шляхом кристалізації з розплаву, тому що пірофіліт втрачає при цьому здатність зберігати вихідну шарувату структуру, що визначає високі теплофізичні властивості кордієритової кераміки, аж до температури плавлення. Здійснення ж СВС-високотемпературного самопоширюваного синтезу кордієриту при використанні сполучення компонентів шихти по прототипу неможливо оскільки надлишковий вміст лугів призводить до неконтрольованого вмісту склофази і, як наслідок, до зниження вмісту основної фази - кордієритової.

Найважливішим показником властивостей, що дозволяють об'єктивно оцінити переваги і недоліки різних відомих сполук для одержання синтетичної кордієритової кераміки та інших сполук з низьким тепловим розширенням є значення ТКЛР, що залежить від повноти синтезу, виду домішкових фаз і вмісту оксидних домішок у вихідній сировині. Об'ємний вміст кордієритової кераміки в кераміці може бути визначений досить приблизно шляхом візуальної оцінки (петрографічний аналіз) з точністю 3-5 об. %.

У наведених вище аналогах і в прототипі як основний критерій, що характеризує переваги пропонованих рішень, наводиться об'ємний вміст кордієритової фази в кераміці, що досягає 98-100 %. Дані по ТКЛР при цьому не завжди приводяться, відсутні також інші важливі характеристики керамічних матеріалів на основі кордієритової кераміки, зокрема, показники термічної і механічної стійкості та ін.

В основу даного винаходу поставлена задача забезпечення стехіометричного складу матеріалу при твердофазному СВС - самопоширюваному високотемпературному синтезі кордієриту, при якому пірофіліт зберігає свою вихідну шарувату структуру, внаслідок чого зменшуються втрати синтезованого матеріалу, забезпечується одержання кордієритової кераміки з орієнтованою шаруватою структурою, яка має унікальний комплекс таких властивостей як низьке значення ТКЛР і більш високу механічну міцність і термічну стійкість до впливу циклічних знакозмінних теплових навантажень.

Для вирішення цієї задачі шихта для отримання кордієритової кераміки, що містить оксид магнію, пірофіліт і каолін, згідно з винаходом додатково містить фторид магнію і гідроксид алюмінію при наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

оксид магнію	13,0-13,5
пірофіліт	8,0-70,7

каолін	7,1-79,2
гідроксид алюмінію	0,46-16,2
фторид магнію	1,2-2,5.

При оптимальних варіантах реалізації винаходу шихта містить хімічно активовані каолін і пірофіліт; причому вона містить тонкодисперсний пірофіліт з розміром часток 2-4 мкм.

Пропоноване співвідношення компонентів у вихідній екзотермічній суміші підібране експериментально і відхилення від зазначених діапазонів призводить до різкого зниження вмісту кордієритової фази і, природно, до погіршення його фізико-механічних властивостей.

Використання природної сировини, особливо пірофіліту в сполученні з уведеними до складу шихти гідроксидом алюмінію і фторидом магнію в пропонованих співвідношеннях, що підібрані нами шляхом експериментів, дозволяє здійснити твердофазний синтез кордієритової фази і підвищити її вміст від 80 до 100 %. Використання твердофазного синтезу дозволяє об'єднати синтез із процесом спікання і виготовляти стійкі до корозії і термічного удару безусадочні кордієритові вироби. Введення до складу шихти пірофіліту ефективно лише при використанні методу твердофазного синтезу кордієриту.

Це пов'язане з тим, що пірофіліт має унікальну здатність зберігати вихідну шарувату структуру, що визначає високі теплофізичні властивості кордієритової кераміки, аж до температури плавлення. Пірофіліт відноситься до шаруватих алюмосилікатів з відмінною, у порівнянні з іншими алюмосилікатами, у тому числі, з каоліном, стійкою будовою шарів. Утворена після видалення з пірофіліту води фаза (метапирофіліт), на відміну від усіх алюмосилікатів зберігає при термообробці до температури 1150 °C свою вихідну (природну) кристалічну структуру і її морфологічні особливості - шаруватість.

Після температури 1200 °C спостерігаються морфологічні зміни кристалів метапирофіліту - ані-

зотропізація зерен і агрегатів. Практично ідентифікується утворення волокнистої орієнтованої структури із включеннями муліту у вигляді голок і пластинок, що і забезпечує сполучення досить високих механічної і термічної стійкості і низького ТКЛР пірофілітвмісної кераміки, у тому числі, кордієриту.

Хімічна активація каоліну і пірофіліту може бути здійснена будь-яким відомим способом: інтеркалюванням, електрогідролітичною обробкою, кислотною обробкою, вібропомелом і т. д. для диспергування кристалів каолініту і одержання аморфізованих продуктів у результаті їхньої де-струкції.

Присутність у шихті саме хімічно активованого каоліну, що має частково зруйновану кристалічну структуру з уповільненою кристалізацією первинного муліту при температурі 980 °C і високу дисперсність у сполученні з високодисперсними гідроксидом алюмінію і оксидом магнію полегшує прямий синтез кордієритової кераміки, без утворення проміжних кристалічних фаз - муліту, силікатів магнію, алюмомагnezіальної шпінелі, кристалічних модифікацій кремнезему і корунду. Присутність в шихті тонкодисперсного 2-4 мкм пірофіліту, що не має аж до температур 1170-1200 °C кристалічних новоутворень сприяє прямому синтезу кордієритової кераміки. Крім того, завдяки здатності кристалічної решітки пірофіліту до збільшення об'єму при дегідроксилації, добавка пірофіліту сприяє зменшенню об'ємної усадки спеченої кордієритової кераміки. Добавка гідроксиду алюмінію необхідна для корекції хімічного складу шихти при заміні каолініту на пірофіліт з більш низьким вмістом Al_2O_3 , за рахунок використання в пропонованій сукупності ознак фториду магнію, що є мінералізуючою добавкою, забезпечується прямий синтез кордієритової кераміки із шихти даної складу. При підвищених температурах утвориться дисперсний оксид магнію в активній формі.

Хімічний склад вихідних компонентів

Найменування	Оксиди								
	Si ₂	Al ₂ O ₃	Ti ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Mg ₂	Na ₂ O+K ₂ O	п.п. п.
Каолін глуховецький	47,0	36,6	0,60	0,50	0,40	0,20	-	0,45	13,8
Пірофіліт овруцький	61,5	28,3	0,70	0,70	0,35	-	-	0,60	4,5
Гідроксид алюмінію	-	57,4	-	-	-	-	-	0,3	42,0
Оксид магнію	0,3	-	-	-	0,15	97,1	-	-	2,2
Фторид магнію	-	-	-	-	0,10	0,20	99,7	-	-

Спосіб одержання кордієритової кераміки по даному винаходу включає наступні операції. Каолін зволожують 10 %-ним водним розчином соляної кислоти при співвідношенні каоліну і розчину кислоти 1:1 і витримують упродовж 12 годин при кімнатній температурі. Потім у суміш вводять у зазначений нижче послідовності оксид і фторид магнію і попередньо розмелені гідроксид алюмінію і пірофіліт. Суміш компонентів піддають мокрому

помолу протягом 3 годин. Гомогенізовану суміш підсушують до вологості 10 мас. %. Напівфабрикати виробів формують способом напівсухого пресування і обпалюють при температурі 1320 °C упродовж 2 годин.

По описаному вище способу були виготовлені шихти для одержання кордієритової кераміки різних складів.

Приклад 1 (оптимальний)

Каолін	MgO	Al(OH) ₃	Пірофіліт	MgF ₂
60,0	13,0	2,70	21,8	2,5

Крім того, були виготовлені різні склади шихти для одержання кордієритової кераміки при граничних значеннях (приклади 2-4), і при виході за граничні значення компонентів шихти (приклади 5-

10), а також за тих самих умов технологічного процесу і на тому ж устаткуванні склад шихти за прототипом.

Дані зведені в таблицю.

Таблиця

Об'єкт випробувань	№ п/п	Вміст компонентів, мас. %:					Властивості кордієритової кераміки			
		Каолін	MgO	Al(OH) ₃	Пірофіліт	MgF ₂	Об'ємна усадка, %	ТКЛР (20-800 °C) × 10 ⁻⁶ °C	Міцність при згині, МПа	Залишкова міцність, ** МПа
Пропонований склад шихти	1	7,1	13,5	16,2	70,7	1,2	0	0,8	97	89,2
	2	24,1	13	7,5	53,3	2,1	0,5	1	93	83,7
	3	60	13	2,7	21,8	2,5	1,8	1,2	81	66,5
	4	76,04	13	0,46	8	2,5	2,6	1,5	89	71,95
	5	69,5	13	11	4	2,5	10,3	4,5	62	39,95
	6	9,1	13	11,7	75	2,2	4,7	2,8	52	43,15
	7	13,9	13	12	60	1,1	4,2	2,9	54	30,5
	8	12	13,2	14,2	58	2,6	4,0	3,0	55,8	29,7
	9	50,45	13,2	0,35	34	2	7,5	3,7	65	40,5
	10	50,45	13,2	15,35	19	2	8,8	4,0	71	47,9
Склад шихти за прототипом *додатково містить глинозем 10,0	11	50	12	-	28	-	9,6	3,4	57	35

** - міцність при вигині після термоциклу 300 °C - 20 °C вода - 300 °C

Як видно з таблиці, використання в шихті для одержання кордієритової кераміки пірофіліту в сполученні з іншими компонентами, у тому числі з уведеними в її склад гідроксидом алюмінію й фторидом магнію при пропонованих співвідношеннях, дозволяє істотно знизити ТКЛР (в 1,5-2 рази) і об'ємну усадку кордієриту, значно підвищити міцність при згині і залишкову міцність після термоци-

клювання 20 °C - 300 °C - 20 °C вода (в 3,5-4 рази), а також поліпшити стійкість до термічних ударів виготовленої із цієї шихти кераміки. Величина відносного падіння механічної міцності при впливі різких температурних перепадів є одним з показників, що визначають ресурс керамічних матеріалів і виробів до їхнього руйнування при термоцилюванні.