



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **47485** (13) **U**
(51) МПК (2009)
C04B 35/56

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОГNETРИВКИХ ВИРОБІВ

1

(21) u200907233

(22) 10.07.2009

(24) 10.02.2010

(46) 10.02.2010, Бюл.№ 3, 2010 р.

(72) СЕМЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРИВНА, ОПРИШКО
ІРИНА МИКОЛАЇВНА, КУЩЕНКО МАРІЯ ОЛЕКСА-
НДРІВНА(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) Спосіб виготовлення вогнетривких виробів,
що включає змішування порошку SiC із зв'язуючим
та добавками, формування виробу та випал, який
відрізняється тим, що порошок SiC подрібнюють
45-75 хвилин з додаванням частки (0,8-1,2% від

2

маси наповнювача) етилсилікату, потім модифіко-
ваний SiC змішують з електрокорундом, а сполуку
бору змішують з полівінілацетатною дисперсією,
додають до води, а потім залишок етилсилікату
гідролізують цією суспензією, комплексний золь
додають до суміші порошків SiC-Al₂O₃, перемішу-
ють масу, відлиті або відформовані заготовки піс-
ля сушіння на повітрі під плівкою сушать 3,5-5 го-
дин при температурі 100-120°C, а потім
випалюють при температурі 1350-1450°C у віднов-
лювальному середовищі при швидкості підйому
температури 15-25 град./год. - від 200 до 600°C і
50 град./год. - від 600°C до максимальної темпера-
тури випалу.

Корисна модель, що пропонується, відноситься
до області вогнетривів, а саме, до стійких при
високих температурах вогнетривів, що рекоменду-
ється для використання при розливці алюмінію.

Близьким за технологічною суттю є спосіб ви-
готовлення виробів складної конфігурації [1], до
складу якого входить вогнетривкий наповнювач,
етилсилікат (ефір ортокремнієвої кислоти), вода і
модифікуюча добавка. Для одержання виробів
складної конфігурації використовують золь-гель
композицію. В результаті гелеутворення гідролізо-
ваного етилсилікату тверда фаза з любого напов-
нювача скріплюється полісілоксановими зв'язка-
ми, що забезпечує достатню міцність вібролитим
або віброформованим виробам. При виготовленні
виробів складної конфігурації методом віброфор-
мування можливо використовувати золь-гель зв'я-
зуюче в меншій кількості, тобто вводити в шихту
меншу кількість ультрадисперсного SiO₂, наявність
якого забезпечує спікання матеріалу при значно
нижчій температурі [2], чим звичайно. Міцність
заготовок на зв'язуючому із гідролізованого етил-
силікату з часом твердіння збільшується. Для під-
вищення міцності до складу зв'язуючого треба
вводити реагенти, які самі проявляють клеючі вла-
стивості і будуть покращувати реологічні власти-
вості мас без зниження міцності композицій. Такі
комплексні зв'язуючі корисно використовувати при
виготовленні виробів складної конфігурації.

Основним недоліком відомих способів [1,2] є
те, що при виготовленні виробів з використанням
складів шихт зі значною кількістю SiO₂ із етилсилі-
кату знижуються високотемпературні властивості,
а для зниження поруватості необхідно проводити
випал при високих температурах.

Найбільш близьким за технологічною суттю є
спосіб виготовлення [3] вогнетривких виробів, що
включає змішування порошку карбіду кремнію із
етилсилікатом і добавкою Al₂O₃ - вміщуючого ком-
понента, формування виробу і випал при темпера-
турі 1380-1410°C за зазначеним режимом.

Цей спосіб характеризується утворенням од-
норідної маси, яка при вказаних температурах до-
статньо спікається, але наявність значної кількості
глини та Na-вміщуючих добавок приводить до
утворення значної кількості рідкої фази, що знижує
стійкість виробів при розливці металів.

Основний недолік способу - прототипу є те, що
при випалі виробів утворюється розплав при низь-
кій температурі при взаємодії компонентів із SiO₂
глини та добавками, що знижує термостійкість
виробів і високотемпературну міцність та термо-
стійкість.

Задача корисної моделі полягає в тому, щоб,
не зменшуючи структурної однорідності матриці,
утворити навколо зерен наповнювача SiC ущіль-
нену оболонку, яка пронизана мулітовими іглами,

(13) **U**
(11) **47485**
(19) **UA**

що приведе до підвищення термостійкості виробів і захисту SiC від окиснення.

Технічний ефект забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується і включає змішування карбіду кремнію із зв'язуючим та добавками, формування виробу та випал і відрізняється тим, що порошок карбіду кремнію спочатку подрібнюють 45-75 хвилин з додаванням частки (0,8-1,2% від маси наповнювача) етилсилікату, потім модифікований SiC змішують з електрокорундом, а сполуку бору змішують з полівінілацетатною дисперсією, додають до води, цією суспензією гідролізують залишок етилсилікату, а потім додають комплексний золь до суміші порошків SiC-Al₂O₃, масу перемішують, виготовляють вироби методом лиття або віброформування, сушать спочатку під плівкою на повітрі, потім 3,5-5 годин при температурі 100-120°C, випалюють їх при температурі 1350-1450°C у відновлювальному середовищі за визначеним режимом: 15-20град/год - від 200 до 600°C, 50град/год - від 600°C до максимальної температури випалу.

Позитивний результат забезпечується тим, що модифікуюча добавка етилсилікату в кількості 0,8-1,2% від маси наповнювача, яку наносять на поверхню зерен карбіду кремнію при короткочасному подрібненні (45-75хв.), сприяє утворенню тонкодисперсного порошку α -SiC з дефектною структурою, високоактивний ультрадисперсний SiO₂, що утворюється в результаті піролізу етилсилікату при механоактивації, вкриваючи поверхню зерен α -SiC, сприяє взаємодії з мулітизованою оболонкою, яка до цього утворилась при взаємодії електрокорунду фр<0,5мм з комплексним зв'язуючим із етилсилікату, кількість якого складається із різниці між його загальною кількістю в складі та кількістю, що пішла на модифікування порошку SiC, води, та полівінілацетатної дисперсії та сполуки бору. Оболонка навколо зерен SiC, що пронизана нитковидними кристалами муліту, сприяє утворенню фрагментної структури, що підвищує термостійкість виробів, після їх випалу при температурі 1350-1450°C у відновлювальному середовищі зі швидкістю підйому температури 15-20град/год від 20°C до 600°C і 50град/год від 600 - до максимальної температури випалу. Обов'язкове сушіння виробів

спочатку під плівкою, а потім при нагріванні до 100-120°C протягом 3,5-5 годин.

Використання запропонованої корисної моделі "Спосіб виготовлення вогнетривкого виробу", що включає змішування вогнетривкого наповнювача SiC із зв'язуючим та добавками, формування виробу і випал, і відрізняється тим, що спочатку порошок карбіду кремнію подрібнюють 45-75 хвилин з додаванням частки етилсилікату, а саме, 0,8-1,2% від маси наповнювача, потім модифікований SiC змішують з електрокорундом, а сполуку бору змішують з полівінілацетатною дисперсією, додають до води, залишок етилсилікату гідролізують цією суспензією, комплексний золь додають до суміші порошків SiC-Al₂O₃, масу перемішують, вироби виготовляють методом лиття або віброформування, сушать вироби спочатку під плівкою на повітрі, потім 3,5-5 годин при температурі 100-120°C, а потім випалюють при температурі 1350-1450°C у відновлювальному середовищі при швидкості підйому температури 15-20град/год від 200 до 600°C і 50град/год - від 600 до максимальної температури випалу, дає можливість одержувати достатньо щільні вироби з високою термостійкістю.

Спосіб виготовлення представлено в таблиці.

Згідно з даними таблиці найкращі властивості має виріб, властивості якого вказано у прикладі 2.

Приклад 2. 85,2% α -SiC (зелений) фр.<3мм перемішують в млині протягом 60 хвилин з добавкою ЕТС 1% від його загального вмісту (а саме для модифікування використовують 0,852% ЕТС із його загального вмісту), добавку ПВАД в кількості 1,2%, 0,8% сполуки бору додають до 1,8% води, перемішують і цією суспензією гідролізують залишок ЕТС, кількість якого складає 2,148% (різниця між 3% та 0,852% ЕТС, що пішло на модифікування SiC), цією золь-гельною зв'язуючою композицією зволожують 8% електрокорунду і суміш наносять на модифікований α -SiC. Масою заповнюють форми, які підвергають вібрації. Сушать вироби спочатку під плівкою, а потім на повітрі при температурі 120°C протягом 3 годин, при випалі підйом температури від 220 до 600°C здійснюють зі швидкістю 20град/год, від 600 до 1430°C - 50град/год. Випал здійснюють у відновлювальному середовищі.

Таблиця

Склад виробу і спосіб його виготовлення

Найменування показників	Параметри					
	Поза-мезів	1	2	3	Поза-мезів	прототип
Склад, мас. %						
Карбід кремнію α -SiC фр.<3мм	76,5	88,3	85,2	89,7	89,8	68,7
електрокорунд фр.<0,5мм	15,5	5,0	8,0	12,0	4,0	-
етилсилікат	4,3	2,9	3,0	4,1	2,7	1,7
полівінілацетатна дисперсія	2,0	1,0	1,2	1,8	0,8	-
сполука бору	0,7	0,9	0,8	1,1	1,2	-
вода	2,5	1,9	1,8	2,3	1,5	1,0
глина вогнетривка	-	-	-	-	-	20,0
сода	-	-	-	-	-	0,2
триполіфосфат натрію	-	-	-	-	-	0,1

Продовження таблиці

Склад виробу і спосіб його виготовлення

Найменування показників	Параметри					
	Поза- м'єві	1	2	3	Поза- м'єві	прототип
кількість етилсиліката, що використано для модифікування наповнювача від загальної кількості наповнювача SiC, % Термін модифікування, хв.	1,5 40	1,2 45	1 60	0,8 75	0,5 80	-
наповнювач, що модифіковано етилсилікатом	корунд	SiC	SiC	SiC	корунд	SiC
зв'язуюче	Золь-гель композиція					шлікер із глини
введення добавок	В зв'язуюче на засаді етилсилікату					В глинистий шлікер
метод формування	лиття	віброфо- рмування	віброфо- рмування	лиття	віброфо- рмування	пресу- вання
Сушіння температура, °C час, год	Під плівкою на повітрі					на повітрі
	90 6	105 4,5	120 3,0	100 5,0	130 3,0	100 2,0
Підйом температури при випалі, град/год:						
від 220 до 600 °C	30	25	20	15	10	-
від 600 °C до max температури	50	50	50	50	50	-
максимальна температура випалу, °C	1500	1450	1430	1350	1300	1410
середовище	відновлювальне					повітря
Властивості:						
відкрита поруватість, %	12,1	19,0	18,0	18,6	20,1	23,0
термостійкість, цикли (800 °C - повітря)	28	>100	>100	>100	80	>50

Вироби, що виготовлено за запропонованим способом, мають після випалу більш низьку, чим прототип, поруватість, більш щільну структуру, оболонку, що армована нитковидним мулітом та кристалами муліту, що, як видно, підвищує вдвоє термостійкість.

Це надає можливість рекомендувати розроблений спосіб виготовлення виробів складної конфігурації для лиття металу, наприклад, алюмінію. Експериментальні SiC пробки показали високу стійкість в службі, термін використання таких виробів збільшився на 40%.

Зазначений спосіб виготовлення виробів складної конфігурації невідомий з джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

У порівнянні з відомими аналогічними рішеннями запропонована корисна модель має такі переваги:

- забезпечує одержання більш щільного матеріалу фрагментарної структури і міцного виробу складної конфігурації на засаді SiC;

- створюється самоармована нитковидними кристалами муліта структура матеріалу на засаді SiC, що підвищує фізико-механічні властивості матеріалу;

- підвищується термостійкість виробів.

Джерела інформації:

1. А.с. №336316 СРСР, БВ №14, 1972.
2. Семченко Г.Д. Конструкционная керамика и огнеупоры. - Харків: Штрих, 2000. - С.47-54.
3. А.с. №1060597 СРСР, БВ №46, 1983.