Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 966080

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 01.04.81 (21) 3269770/29-33

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.10.82. Бюллетень № 38

Дата опубликования описания 15.10.82

(51) М. Кл.^{3} С 04 В 35/48

(53) УДК 666.68 (088.8)

(72) Авторы изобретения А.А.Дабижа, Д.С.Рутман, Ю.С.Торопов, Г.А.Такоис и Ю.С.Плинер

(71) Заявитель -

ВСЕСОЮЗНАЯ 13 ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ 13 БИБЛИОТЕКА

(54) ОГНЕУПОРНАЯ МАССА

1

Изобретение относится к огнеупорной промышленности и может быть использовано для изготовления высокопористых огнеупорных изделий на основе двуокиси циркония, используемых в качестве тепло- и электроизоляции в тепловых агрегатах, работающих при температуре до 2000°С.

Известна огнеупорная масса для получения пористых изделий на основе двуокиси циркония стабилизированной 6 мас.% окиси кальция [1].

Недостатками этой массы являются повышенная усадка на стадии сушки (до 50% линейных), чрезвычайно низкая прочность сырца и нестабильность пеномассы, что не позволяет изготовлять этим способом пористые огнеупорные изделия с пористостью выше 75% и геометрическими размерами более 100х х1000х50 мм, причем и в этом случае брак изделий из-за трещин достигает 80%.

Кроме того, в этой массе недостаточно высокое электросопротивление получаемой керамики, приводящее к электрическому пробою футеровки в электропечах. Это связано с тем, что используемая для этого способа стабилизированная двуокись циркония имеет

2

содержание стабилизирующих добавок, соответствующее максимуму электропроводности материала.

Наиболее близкой к предложенной по технической сущности и достигаемому результату является масса для получения высокопористого огнеупорного материала на основе молотой нестабилизированной двуокиси циркония с размером частиц до 60 мм в количестве 80-85% и гипса 15-20% [2].

Недостатками известной массы являются высокая дополнительная усадка при температурах службы 1700 - 1800°С, недостаточно высокие электросопротивление и механическая прочность.

Большая дополнительная усадка и недостаточно высокая механическая прочность изделий, получаемых на основе этой массы, связаны с тем, что формирование структуры изделий и образование стабилизированной двуокиси циркония лимитируется диффузией окиси циркония и сопровождается образованием цирконата кальция - промежуточного продукта реакции. В технологии циркониевой керамики известно, что для получения высококачественной керамики из стабилизированной двуоки-

си циркония необходимо либо производить предварительный синтез твердых растворов, либо вводить стабилизирующие добавки в таких количествах, чтобы процесс образования твердых растворов завершался до начала спекания керамики. Для окиси кальция это количество не превышает обычно 3 - 5 мас.%, чего недостаточно для образования полностью стабилизированной двуокиси циркония. По известному способу вводят 15-20 мас.% полуводного гипса, что соответствует 6,4-8,9 мас.% окиси кальция в двуокиси циркония.

Большое содержание окиси кальция и большой размер частиц двуокиси циркония (60 мкм) приводит к тому, что даже после обжига при 1750°С пористые огнеупорные изделия представлены двухфазным материалом - стабилизированной двуокисью циркония и цирконатом кальция, причем структура пленок материала вокруг сферических пор является микропористой, что приводит к значительной усадке изделий при высоких температурах и их низкой механической прочности.

Недостаточно высокое электросопротивление пористых огнеупорных изделий на основе двуокиси циркония, получаемых известным способом, является следствием того, что количество окиси кальция, вводимой в материал, близко к наиболее электропроводным составам. Увеличение содержания вводимого гипса свыше 20 мас.% способствует увеличению электросопротивления изделий, но одновременно резко снижается механическая прочность и возрастает дополнительная усадка при высоких температурах, кроме того, в материалах остается незначительное количество свободной окиси кальция, вызывающее разрушение изделий за счет гидратации CaO.

Таким образом, известный материал имеет значительную усадку при 1700-1800°С, не высокие механическую прочность и электросопротивление, что, в конечном счете, приводит к низкой надежности работы пенокерамики в качестве футеровки высокотемпературных электропечей.

Целью изобретения является снижение усадки изделий при 1700-1800°С, повышение электросопротивления и механической прочности.

Поставленная цель достигается тем, что огнеупорная масса, включающая двуокись циркония и гипс, содержит двуокись циркония стабилизированную с размером частиц менее 5 мкм при следующем соотношении компонентов, вес.%:

Стабилизированная двуокись циркония с размером частиц менее 5 мкм	85-90
Гипс	10-15

Применение в качестве суспензии двуокиси циркония суспензии порошка полностью стабилизированной двуокиси циркония с размером частиц менее 5 мкм позволяет получать после обжига спеченную и прочную структуру пленок вокруг сферических пор, тем самым снизить дополнительную усадку изделий при высоких температурах за счет спекания пленочного каркаса и повысить механическую прочность изделий.

Интересным и неожиданным является характер связывания гипса с двуокисью циркония в случае использования в качестве суспензии двуокиси циркония суспензии порошка двуокиси циркония, стабилизированной 15 мас.% окиси иттрия, размером частиц менее 2 мкм, полученного совместным осаждением компонентов: при содержании гипса до 15 мас.% процесс образования твердого раствора происходит без промежуточной фазы - цирконата кальция, поэтому изделия имеют высокую механическую прочность и не дают дополнительную усадку до 1850-1900°С.

Введение гипса в пеномассу существенно снижает усадку изделий на стадии сушки, повышает прочность сырца и позволяет получать пенокерамику значительных размеров. Установлено, что минимальным количеством гипса, позволяющим получать изделия с пористостью до 90% и размерами 250x115x65 мм, является 6-8 мас.% по отношению к двуокиси циркония. При содержании гипса свыше 15 мас.% снижается механическая прочность изделий и резко возрастает дополнительная усадка при высоких температурах.

Оптимальной с точки зрения повышения электросопротивления является добавка гипса свыше 10 мас.%.

Пример 1. Из порошка двуокиси циркония, стабилизированной 4 мас.% окиси кальция и 2 мас.% окиси магния с размером частиц до 5 мкм, готовят суспензию с плотностью 1,9 г/см^3 и pH = 2,5.

Полученную суспензию смешивают в лопастном смесителе в течение 1 мин с заранее приготовленной пеной на основе 5%-ного водного раствора клееканифольной эмульсии при соотношении суспензия:пена 1:4,5. Приготовленную пеномассу смешивают с гипсом в лопастном смесителе со скоростью 60 - 70 об/мин в течение 1-1,5 мин при следующем соотношении компонентов, вес.%:

Двуокись циркония	90
Гипс	10

Смесь разливают в разъемные формы размерами 350x200x150 мм, сушат со скоростью 20°С/ч до 250°С и об-

жигают со скоростью 100°С/ч до 1600°С с изотермической выдержкой в течение 8 ч. Готовые пористые блоки имеют следующие свойства:

Общая пористость,%	90
Предел прочности при сжатии при 20°С, Н/см^2	219
Электросопротивление при 1000°С, Ом·см	1570
Дополнительная усадка при 1850°С, % (4 ч выдержки)	0,4

Пример 2. Суспензию порошка двуокиси циркония, стабилизированной 4 мас.% CaO и 2 мас.% MnO плотностью 1,85 г/см^3 и pH, равным 2, смешивают с заранее приготовленной пеной в соотношении 1:5. Приготовленную пеномассу смешивают с гипсом при следующем соотношении компонентов, вес.%:

Двуокись циркония	87
Гипс	13

Готовые пористые блоки имеют следующие свойства:

Общая пористость,%	90,0
Предел прочности при сжатии при 20°С, Н/см^2	217
Электросопротивление при 1000°С, Ом·см	2070
Дополнительная усадка при 1850°С, % (4 ч выдержки)	0,5

Пример 3. Суспензию порошка двуокиси циркония, стабилизированной 4 мас.% CaO и 2 мас.% MnO плотностью 1,85 г/см^3, pH, равным 2, смешивают с пеной в соотношении 1:5. Приготовленную пеномассу смешивают с гипсом при следующем соотношении компонентов, вес.%:

Двуокись циркония	85
Гипс	15

Полученные блоки имеют следующие свойства:

Общая пористость, %	90,0
Предел прочности при сжатии при 20°С, Н/см^2	200
Электросопротивление при 1000°С, Ом·см	2900
Дополнительная усадка при 1850°С, % (4 ч выдержки)	0,8

Пример 4. Суспензию порошка двуокиси циркония, стабилизированной 15 мас.% окиси иттрия с размером частиц до 5 мкм, плотностью 1,9 г/см^3 и pH, равным 2,8, смешивают с пеной в соотношении 1:4,5. Приготовленную пеномассу смешивают с гипсом при следующем соотношении компонентов, вес.%:

Двуокись циркония	90
Гипс	10

Полученные блоки имеют следующие свойства:

Общая пористость,%	88,5
Предел прочности при сжатии при 20°С, Н/см^2	256
Электросопротивление при 1000°С, Ом·см	1530
Дополнительная усадка при 1850°С,% (4 ч выдержки)	0,3

Пример 5. Суспензию порошка двуокиси циркония, стабилизированной 15 мас.% окиси иттрия с размером частиц до 2 мкм, плотностью 1,9 г/см^3 и pH, равным 2,5, смешивают с пеной в соотношении 1:4,5, а затем вводят гипс при следующем соотношении компонентов, вес.%:

Двуокись циркония	90
Гипс	10

Полученные блоки имеют следующие свойства:

Общая пористость,%	89
Предел прочности при сжатии при 20°С, Н/см^2	319
Электросопротивление при 1000°С, Ом·см	1470
Дополнительная усадка при 1850°С,% (4 ч выдержки)	0,2

Пример 6. Суспензию порошка двуокиси циркония, стабилизированной 15 мас.% окиси иттрия с размером частиц до 2 мкм, плотностью 1,9 г/см^3 и pH, равным 2, смешивают с пеной в соответствии 1:4,5, а затем вводят гипс при следующем соотношении компонентов, вес.%:

Двуокись циркония	85
Гипс	15

Полученные блоки имеет следующие свойства:

Общая пористость,%	90
Предел прочности при сжатии при 20°С, Н/см^2	245
Электросопротивление при 1000°С, Ом·см	2600
Дополнительная усадка при 1850°С, % (4 ч выдержки)	0,35

Наименование материала	Размер частиц материала, мкм	Содержание двуокиси циркония, мас.%	Содержание гипса, мас.%	Объемная усадка изделий после сушки, %	Кажущаяся пористость пенокерамики, %	Предел прочности при 20°С, Н/см^2	Электросопротивление при 1000°С, Ом·см	Дополнительная линейная усадка при 1850°С (4 ч выдержки)	Примечание
Стабилизированная двуокись циркония 4 мас.% окиси кальция и 2 мас.% окиси магния	Менее 5 мкм	100	0	61	88,4	315	185	Меньше 1	Растрескивание при сушке изделия без трещин
		95	5	42	88,9	256	430	-"-	
		90	10	36,2	90,1	219	1570	-"-	
		87	13	31,3	90,0	217	2070	-"-	
		85	15	25,0	90,3	200	2900	-"-	-"-
		80	20	19,1	89,4	131	4700	5	-"-
		75	25	14,2	88,7	94	6350	10	-"-
Стабилизированная двуокись циркония 15 мас.% окиси иттрия	Менее 20 мкм	90	10	35,1	87,5	134	1620	1	Изделия без трещин
		85	15	19,6	88,1	112	4800	4	
	Менее 5 мкм	90	10	36,8	88,6	256	1530	Меньше 1	Изделия без трещин
		80	20	19,4	89,4	147	4450	2	-"-
	Менее 2 мкм	100	0	62,4	88,5	495	96	Меньше 1	Растрескивание при сушке
		95	5	43,7	88,1	418	380	-"-	
		90	10	36,4	89,1	319	1470	-"-	Изделия без трещин
		88	12	30,6	89,4	289	1940	-"-	
		85	15	25,8	90,0	245	2600	-"-	-"-
		80	20	20,3	88,3	169	4200	3	-"-
		75	25	14,4	89,6	158	5400	8	-"-
Не стабилизированная двуокись циркония	Менее 60 мкм	85	15	23,4	85,4	34	400	12	Изделия без трещин
		80	20	17,8	84,8	29	670	14	-"-

Из таблицы видно, что предлагаемые составы позволяют получить пенометодом пористые огнеупорные изделия на основе двуокиси циркония, имеющие оптимальное сочетание таких свойств, как повышенная устойчивость к дополнительной усадке при высоких температурах, высокая механическая прочность и электросопротивление, значительно превышающих свойства керамики, изготовленной по составу прототипа.

Огнеупорные изделия, изготовленные из предлагаемой смеси, апробированы в Восточном институте огнеупоров в качестве футеровки высокотемпературных электропечей с нагревателями из стабилизированной двуокиси циркония, предназначенных для вытяжки оптического кварцевого волокна.

Формула изобретения

Огнеупорная масса для футеровки тепловых агрегатов, включающая двуокись циркония и гипс, о т л и ч а ю щ а я с я тем, что, с целью снижения усадки при 1700-1800°С, повышения электросопротивления в механической прочности, она содержит стабилизированную двуокись циркония с размером частиц менее 5 мкм при следующем соотношении компонентов, вес.%:

Стабилизированная двуокись циркония с размером частиц менее 5 мкм	85-90
Гипс	10-15

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Высокоогнеупорные материалы Сб. статей под ред, Д.Н.Полубояринова и Д.С.Рутмана. М., "Металлургия", 1966.

2. Авторское свидетельство СССР № 149703, кл. С 04 В 35/48, 1962.

Составитель В.Соколова
Редактор А.Химчук Техред Л.Пекарь Корректор О.Билак

Заказ 7771/36 Тираж 641 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4