

Настоящее изобретение относится к промышленности строительных материалов и может быть использовано при изготовлении огнеупорных керамических изделий для футеровок химических аппаратов, печей, конструктивных элементов и технологических контейнеров, используемых при синтезе материалов высокой чистоты, например пентаоксидов ниобия или тантала.

Цель изобретения - снизить стоимости.

На фиг.1 - 4 изображено изделие на разных стадиях изготовления.

Пример. Изделие 1 выполнено из оксида кремния (кварцевая керамика), внутренний слой покрытия 2 - из продуктов термического взаимодействия материала изделия (SiO_2) и пентаоксида ниобия или тантала, рабочий слой 3 покрытия - из пентаоксида ниобия или тантала.

Для получения промежуточного слоя 4 на основу из кварцевой керамики насыпают слой порошка или гранул пентаоксида ниобия или тантала, затем образец помещают в фокальную зону оптической печи, где нагревают его поверхность до температуры выше температуры плавления SiO_2 и Nb_2O_5 $T \sim 2000^\circ\text{C}$. В зоне нагрева на поверхности образца образуется слой расплава смешанного состава $(\text{SiO}_2)_{1-x} - (\text{Nb}_2\text{O}_5)_x(\text{Ta}_2\text{O}_5)_x$, при остывании которого и образуется промежуточный слой, хорошо смачиваемый расплавом $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5)$. Толщина формируемого слоя зависит от плотности подводимого потока световой энергии и от времени экспонирования обрабатываемого участка. Режимы для формирования промежуточного слоя определяют по тарировочным измерениям толщины слоев после охлаждения образцов. Так для Nb_2O_5 плотности потоков энергии в фокальном пятне составляли $150 - 300 \text{ Вт/см}^2$ при экспозиции от 10 до 20с. Для Ta_2O_5 $200 - 400 \text{ Вт/см}^2$ при экспозициях 10 - 20с. Формирование же рабочего слоя 3 проводят при непрерывной подаче расплавленного материала (соответствующего оксида) на поверхность изделия, не допуская сплавления рабочего и промежуточного слоев. Для указанных потоков это достигают путем уменьшения экспозиции до 2 - 10с при непрерывной подаче новых порций наплавляемого материала. Возможны и другие способы получения промежуточного к рабочему слоев, например, при наплавлении плазменной струей.

Для образцов с толщиной промежуточного слоя $d_{\text{пром}} < 0,1 \text{ мм}$ в процессах термоциклирования наблюдается отслоение рабочего покрытия. Изготовление промежуточного слоя толщиной более 5мм уже не дает дальнейшего повышения термостойкости. Стоимость такого слоя за счет расходования дорогостоящего материала $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ становится сравнимой со стоимостью создания промежуточного слоя в материале-прототипе. Таким образом, изготовление предлагаемого изделия с промежуточным слоем толщиной более 5мм при равных толщинах других слоев не дает экономического эффекта по сравнению с прототипом.

Пример 1. Кирпичи из кварцевой керамики (SiO_2 98%, пористость 18%) толщиной 150мм с созданным на его поверхности промежуточным слоем $(\text{SiO}_2)_{1-x} - (\text{Nb}_2\text{O}_5)_x$ толщиной $\sim 0,1 \text{ мм}$ и рабочим слоем со средними толщинами 0,5 - 15мм.

$(d_{\text{пром}} / d_{\text{осн}} = 6,6(6) \cdot 10^{-4})$. Испытания таких образцов показали их достаточную термостойкость и химическую стойкость покрытия. Затраты на их изготовление более, чем в 20 раз ниже затрат на изготовление образцов изделия-прототипа с соответствующей толщиной основного слоя. Толщину промежуточного слоя в изделии-прототипе вообще не удавалось сделать менее 1мм. Кроме того, при испытаниях на термостойкость образцов-прототипов с площадью рабочей поверхности $S_{\text{пов}} = 100 \text{ см}^2$ наблюдалось отслоение рабочего покрытия, обусловленное уже разницей линейных коэффициентов температурного расширения, поскольку образцы с площадью поверхности 25 - 30 см^2 проходили аналогичные испытания без появления видимых трещин.

Пример 2. При испытании образцов предлагаемых изделий с толщиной $d_{\text{пром}} < 0,1 \text{ мм}$ ($d_{\text{пром}} / d_{\text{осн}} = 6,6(6) \cdot 10^{-4}$) также наблюдалось отслоение рабочего покрытия.

Пластины из кварцевой керамики (SiO_2 98%, пористость 10%) толщиной $d_{\text{основы}} = 1,5 \text{ мм}$ с созданным на их поверхности промежуточным слоем $d_{\text{пром}} = 5 \text{ мм}$ и рабочим (покрытием со средними толщинами 0,5 - 15мм [$d_{\text{пром}} / d_{\text{осн}} = 3,3(3)$]) также показали достаточную термостойкость и химическую стойкость при стоимости изготовления, меньшей стоимости изготовления изделия-прототипа с соответствующей толщиной основного, промежуточного и рабочего слоев. Сравнительная термостойкость образцов предлагаемых изделий и прототипов

аналогична указанной в примере 1.

Образцы с толщиной основного слоя $d_{\text{основы}} < 1,5\text{мм}$ и толщиной промежуточного слоя $d_{\text{пром}} > 5\text{мм}$ [$d_{\text{пром}} / d_{\text{осн}} > 3,3$ (3)] по своей механической прочности не обеспечивают возможность их использования в качестве, конструкционных элементов, футеровочных или контейнерных изделий, или их стоимость становилась сравнимой со стоимостью изготовления изделия-прототипа из-за высокой стоимости материала, расходуемого на создание промежуточного слоя.

Дополнительные требования по обеспечению чистоты химических процессов, в которых предполагается использование предлагаемых изделий, а также ограничение по их стоимости по сравнению с базовыми изделиями из универсального материала (платины) как для предлагаемых изделий, так и для прототипа, реализуется при средних толщинах покрытий 0,5 - 15мм.

Оптимальные толщины слоев при изготовлении прокалочных кювет составляют $d_{\text{основы}} = 6 - 10\text{мм}$, $d_{\text{пром}} \sim 1\text{мм}$ и $d_{\text{пок}} = 1,5 - 2\text{мм}$. Такие изделия обеспечивают необходимую чистоту процессов и обладают требуемой термостойкостью.

Для удешевления изделия рабочий слой выполняют только на внутренней, поверхности, контактирующей с прокаливаемой шихтой, а внешняя поверхность является глазурованным слоем, по составу и толщине аналогичным промежуточному слою под рабочим покрытием или состоящим из оплавленной кварцевой керамики. Такие изделия показали свою применимость в рассматриваемых процессах. При этом создание глазурованных слоев из кварцевой-керамики толщиной $> 5\text{мм}$ оказалось нецелесообразным вследствие ухудшения качества слоя из-за появления многочисленных трещин.

Изделие эксплуатируют следующим образом.

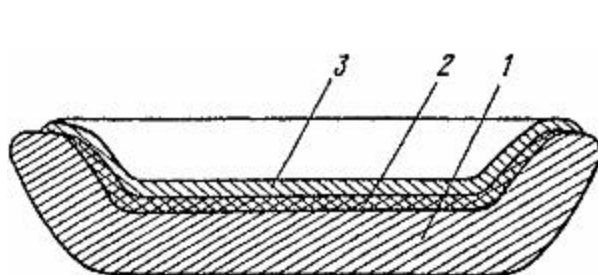
На рабочее покрытие изделия, например, в полость тигля или кюветы загружают обрабатываемый материал. Затем кювету (тигель) с линейными размерами до 100мм помещают в разогретую печь и выдерживают там необходимое время. Так, для получения высокочистого пентаоксида ниобия необходимо использовать кювету с покрытием из пентаоксида ниобия. В нее загружают гидроксид ниобия и помещают в печь, разогретую до 900 - 1100°C. В результате разложения гидроксида получают пентаоксид ниобия. После прокали кювету вынимают из печи и охлаждают на воздухе. При этом технологическом цикле работа изделия заключается в том, чтобы выдержать термоудар (нагрев до 1100°C) при помещении его в печь и при охлаждении его от 1100°C на воздухе.

Кроме того, в процессе прокали промежуточный слой и рабочее покрытие препятствуют диффузии, атомов из материала основы в обрабатываемую шихту, что позволяет получить пентаоксид ниобия, сравнимый по чистоте с продуктом, полученным при прокатке в кюветах из платины. Изготовить изделия аналогичных размеров с корундовой основой не удалось, они разрушались уже в процессе изготовления. Испытания изделий с основным слоем из шамотного огнеупора показали, что после 3 - 10 циклов происходит растрескивание изделия и его последующее разрушение. Чистота обрабатываемой шихты при первых циклах прокали сохранялась. Оптимальные толщины основного слоя, рабочего покрытия и промежуточного слоя, давшие хорошие результаты испытаний и достаточно технологичные в изготовлении, составили $d_{\text{осн}} = 5 - 10\text{мм}$, $d_{\text{пок}} = 2 - 5\text{мм}$ и $d_{\text{пром}} = 1 - 3\text{мм}$. Испытания плоских образцов кварцевой керамики с промежуточным слоем толщиной менее 0,1мм при толщине покрытия $\sim 3\text{мм}$ показали возможность отслоения покрытия от основного слоя. Создание промежуточных слоев толщиной более 5мм не имеет смысла, так как достаточные прочность и химическая стойкость изделия были получены уже при его толщине $\sim 1 - 3\text{мм}$. Тонкие промежуточные слои толщиной 0,1 - 0,5мм целесообразно создавать на изделиях с тонким основным слоем толщиной 1,5 - 3мм. Толщина же основного слоя может быть выбрана достаточно произвольно. Однако при толщине кварцевой керамики менее 1,5мм, как правило, уже не обеспечивается необходимая механическая прочность изделия, а изготавливать основной слой толще ширины стандартного огнеупорного кирпича, т. е. $> 150\text{мм}$, неразумно.

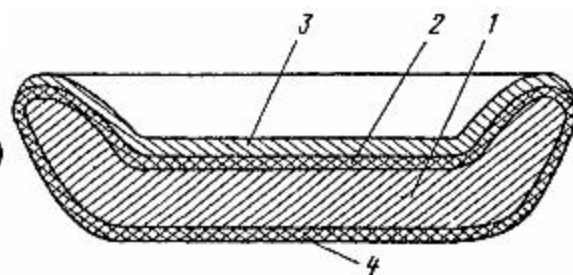
Принимая во внимание скорость испарения (уноса) материала покрытия и интенсивность использования на производстве, изготовление рабочего покрытия толщиной до 15мм позволит обеспечить эксплуатацию изделия в течение 10 - 15 лет. Таким образом, учитывая

высокую стоимость высококочистых материалов, изготовление изделий с рабочим покрытием большей толщины экономически не оправдано. Минимальная средняя толщина покрытия, обеспечивающая полное перекрытие промежуточного слоя, гарантирующая отсутствие на поверхности изделия "островков", содержащих примеси, составляет 0,5мм. Принимая во внимание перечисленные выше технические параметры, технологические и экономические возможности, соотношение толщин основного и рабочего слоев предлагаемого огнеупорного изделия имеет значение $3 \cdot 10^{-3} \leq d_{\text{пок}} / d_{\text{осн}} \leq 10$. А отношение толщины промежуточного слоя из продуктов физико-химического взаимодействия материала основы (в основном SiO_2) с пентаоксидом ниобия или тантала, а также слоев оплавленной поверхности основы или глазурованного слоя к толщине основного слоя будет равно $6,6 \cdot 10^{-4}$. Для избежания образования кварцевой пыли и переноса ее через газовую атмосферу в прокаливаемую шихту незащищенная поверхность основного слоя, как указано выше, покрыта глазурью, например состава промежуточного слоя или просто слоем оплавленной керамики аналогичной толщины. При оплавлении керамики на большую глубину начинается растрескивание ее поверхности, иногда приводящее к разрушению всего изделия.

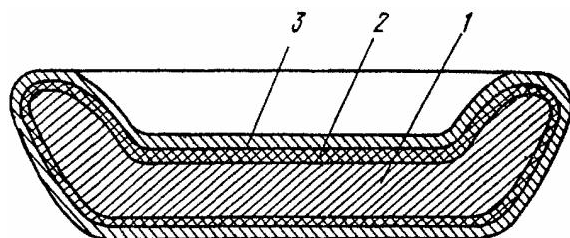
Изделие после нагрева до 1100°C и выдержке в течение 4ч с последующим охлаждением проходит 60 циклов без каких-либо следов разрушения. При прокаливании тигля, заполненного влажным гидроксидом ниобия, при $950 - 980^\circ\text{C}$ в течение 5 - 6ч и последующим охлаждении после 15 циклов разрушений изделия и отслоений покрытия нет. Изделие обладает меньшей по сравнению с прототипом стоимостью за счет снижения энерго- и трудоемкости процесса изготовления.



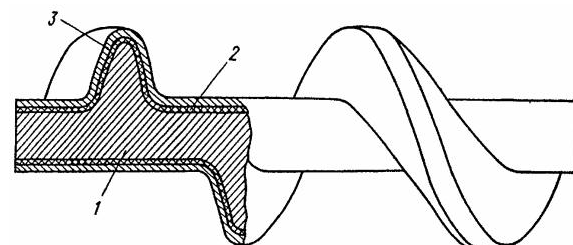
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4