



УКРАЇНА

(19) UA (11) 20841 (13) A

(51) G 01 J 5/08; C 04 B 35/14

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДБез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується
в редакції заявника(54) СПОСІБ АРМУВАННЯ КОРУНДОВИХ СВІТЛОВОДІВ ТА ВОГНЕТРИВКИЙ МАТЕРІАЛ
ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ СПОСОБУ

1

(21) 95042094
(22) 27.04.95
(24) 07.10.97
(46) 27.02.98. Бюл. № 1
(47) 07.10.97
(72) Жуков Леонід Федорович, Смірнов Михайло Іванович
(73) Інститут проблем лиття НАН України
(57) 1. Способ армирования корундовых световодов, включающий установку световодного корундового стержня в огнеупорную трубку, заполнение кольцевого зазора между корундовым стержнем и внутренней поверхностью огнеупорной трубки световодного устройства огнеупорным материалом, отличающийся тем, что толщину слоя армировочного материала выбирают в пределах 0,5–2,0 мм, затем в наружный слой армировочного материала, ширину которого выбирают 1,0–1,5 толщины этого слоя, вводят ортофосфорную кислоту в количестве 13–17 мас.%, после чего световодное устройство нагревают в течение 1,0–1,5 часов до температуры 85–95°C, выдерживают при этой температуре в течение 1,5–2,0 часов, затем в течение 1,0–1,5 часа нагревают и осуществляют предварительное спекание при температуре 315–350°C с последующей

2

выдержкой и охлаждением вместе с печью до температуры 75–85°C, затем покрывают его рабочий торец слоем жидкого стекла, толщина которого составляет 0,5–1,0 мм, просушивают в течение 1,0–1,5 часа при температуре 80–90°C и затем световодное устройство окончательно спекают вместе с футеровкой металлургического агрегата и нагревают до рабочей температуры.

2. Огнеупорный материал для армирования корундовых световодов, содержащий окись алюминия и ортофосфорную кислоту, отличающийся тем, что в состав материала введен кианит, при этом компоненты взяты в следующем соотношении, мас. %:

Кианит	65–75
Окись алюминия	24,2–33,9
Ортофосфорная кислота	0,8–1,1

3. Огнеупорный материал для армирования корундовых световодов по п.2, отличающийся тем, что компоненты имеют следующий гранулометрический состав, мас. %:

Кианит	20 мкм	70
Окись алюминия	5 мкм	10
Окись алюминия	1 мкм	20

Изобретение относится к термометрии и может быть использовано для армирования корундовых световодов при изготовлении световодных устройств для измерения

температуры жидких металлов, а именно температуры жидкого чугуна, выплавленного в печах с кислой и нейтральной (на основе Al_2O_3 и SiO_2) футеровкой.

(19) UA (11) 20841 (13) A

Наиболее близким техническим решением к заявляемому является способ армирования корундовых световодов при изготовлении световодных устройств, включающий установку корундового световодного стержня в огнеупорную трубку, заполнение кольцевого зазора между световодным стержнем и внутренней поверхностью трубки огнеупорным материалом. После заполнения кольцевого зазора огнеупорный порошкообразный материал уплотняется и спекается.

Указанный способ армирования обладает следующими существенными недостатками:

- толщина слоя армировочного материала выбирается произвольной и допускается большой. С увеличением толщины возрастает абсолютная усадка материала при спекании, появляются продольные щели, в которые проникают продукты плавки и разрушают световодное устройство;

- не закрепляется и не герметизируется наружный слой армировочного материала и рабочий торец световодного устройства. Это приводит к гидратации, разрушению и даже к выбросам армировочного материала из световодного устройства при его монтаже и спекании в футеровке металлургического агрегата с последующим проникновением продуктов плавки и разрушением устройства;

- не регламентируется термовременный режим изготовления световодного устройства, что исключает стабильное предварительное спекание и подготовку к окончательному спеканию световодного устройства в футеровке. Это приводит к разрыхлению и выбросам армировочного материала, проникновению продуктов плавки и разрушению световодного устройства.

Для реализации способа применяется огнеупорный материал, содержащий окись алюминия [Патент США № 4426457, кл. С 04 В 35/10].

Состав огнеупорного армировочного материала следующий, мас. %:

Окись алюминия	51-56
Двуокись кремния	42-47
Спекающий агент (H_3PO_4)	0,8-1,1

Известный материал имеет следующие недостатки:

- при спекании такого материала, за счет исходной после уплотнения пористости появляется усадка, приводящая к образованию трещин и зазоров, по которым продукты плавки проникают к боковой поверхности световода и разрушают его;

- избыточное, относительно муллитового состава, количество приводит к выделе-

нию в армировочном материале свободного, более легкоплавкого по сравнению с муллитом, SiO_2 , дополнительно образующего с продуктами плавки еще более легкоплавкие соединения. Это приводит к выплавлению армировочного материала из световодного устройства, начиная с высокотемпературной контактирующей с расплавом иммерсионной части, проникновению продуктов плавки и разрушению световода.

В основу изобретения поставлена задача создания способа армирования корундовых световодов, который за счет определенной толщины, закрепления, герметизации и термовременных режимов сушки и предварительного и окончательного спекания армировочного материала, снижает абсолютную усадку гидратацию и выбросы армировочного материала из световодного устройства, а также поставлена задача создания огнеупорного материала для осуществления способа, который за счет гранулометрического, фазового и химического состава уменьшает исходную, после уплотнения, пористость, компенсирует усадку при спекании и повышает огнеупорность. В комплексе предложенные способ и материал исключают проникновение продуктов плавки в световодное устройство и его разрушение и, следовательно, повышают точность и безопасность световодной термометрии расплавов в металлургических агрегатах.

Поставленная задача решена тем, что в способе армирования корундовых световодов, включающем установку световодного корундового стержня в огнеупорную трубку, заполнение кольцевого зазора между корундовым стержнем и внутренней поверхностью огнеупорной трубки световодного устройства огнеупорным материалом, согласно изобретению, толщину слоя армировочного материала выбирают 0,5-2,0 мм, затем в наружный слой армировочного материала, ширину которого выбирают 1,0-1,5 толщины этого слоя, вводят ортофосфорную кислоту в количестве 13-17 мас.%, после чего световодное устройство нагревают в течение 1,0-1,5 часов до температуры 85-95°C, выдерживают его при этой температуре в течение 1,5-2,0 часов, затем в течение 1,0-1,5 часа нагревают и осуществляют предварительное спекание при температуре 315-350°C в течение 2,0-2,5 часов с последующим охлаждением вместе с печью до температуры 75-85°C, затем покрывают рабочий торец устройства слоем жидкого стекла, толщина которого составляет 0,5-1,0 мм, просушивают в течение 1,0-1,5 часа при температуре 80-90°C и затем спекают свето-

водное устройство вместе с футеровкой металлургического агрегата и нагревают до рабочей температуры

Кроме того, в состав огнеупорного материала для армирования корундовых световодов, содержащего окись алюминия и ортофосфорную кислоту введен кианит, при этом компоненты взяты в следующем соотношении, мас. %:

Кианит	65-75
Окись алюминия	24,2-33,9
Ортофосфорная кислота	0,8-1,1

и имеют следующий гранулометрический состав, мас. %:

Кианит	20 мкм	70
Окись алюминия	5 мкм	10
Окись алюминия	1 мкм	20

Способ армирования корундовых световодных устройств осуществляется следующим образом.

Сущность способа поясняется чертежом, на котором представлена часть металлургического агрегата 1, заполненная расплавом 2, а также световодное устройство, включающее муллитокремнеземистую трубку 3. Выбор материала трубки основан на том, что у него химический состав близкий к составу армировочного материала световодного устройства и материала кислых и нейтральных футеровок. Длина трубки должна быть больше толщины зоны футеровки, в которую возможно проникновение расплава. Это защищает световод от контакта с металлом и, следовательно, предотвращает его разрушение. По продольной оси огнеупорной трубки 3 располагают корундовый световод 4. Световодное устройство установлено покрытием рабочего торца 5 вплотную к шаблону 6, а другой конец выведен наружу и уплотнен футеровкой 7. Излучение регистрируется пирометром 8. Кольцевой зазор между световодными корундовым стержнем 4 и внутренней поверхностью трубки 3 заполняют материалом 9, содержащим кианит - 70%, окись алюминия - 29%, ортофосфорную кислоту - 1,0%. Материал уплотняют с минимально возможной пористостью. Уплотнение производят известным способом, например, путем одностороннего приложения усилия при помощи трубчатой оправки. Эту операцию осуществляют следующим образом. Указанную оправку вводят одним концом в зазор, заполненный огнеупорным армировочным материалом и наносят удары молотком по другому ее концу. Уплотнение можно осуществлять также при помощи гидравлического пресса и других известных устройств. Величина зазора составляет 0,5-2,0 мм. Чем меньше зазор между световодным стержнем и внутренней

поверхностью трубки, тем меньше абсолютная усадка и подтекание металла. Но при величине зазора меньше 0,5 мм возникают технологические трудности при осуществлении операции уплотнения. Увеличение зазора более 2,0 мм приведет к увеличению абсолютной усадки и вероятности попадания расплава в световодное устройство по границам "световод" - огнеупорный армировочный материал и "огнеупорная трубка".

После уплотнения, в наружный слой армировочного материала, ширина которого составляет 1,1-1,5 толщины этого слоя с внешней стороны световодного устройства вводят ортофосфорную кислоту в количестве 13-17 мас. %. Такое количество кислоты необходимо для заполнения имеющихся в наружном слое материала пор. При количестве ортофосфорной кислоты меньше 13 мас. % будет недостаточная ширина пропитанного слоя и, следовательно, его прочность. Увеличение количества ортофосфорной кислоты выше 17 мас. % сопровождается проникновением ее на большую глубину. Это резко снижает огнеупорность армировочного материала и повышает жесткость конструкции световодного устройства. Благодаря введению ортофосфорной кислоты в наружный слой армировочного материала в хвостовой части световодного устройства создается монолитная пробка, фиксирующая огнеупорный армировочный материал. При ширине слоя меньшей его толщины будет недостаточная прочность создаваемой фиксирующей пробки, а при ширине большей 1,5 толщины слоя снижается огнеупорность и гибкость световодного устройства.

После введения ортофосфорной кислоты в наружный слой, световодное устройство закладывают в печь, нагревают в течение 1,0-1,5 часа до температуры 85-95°C и выдерживают при этой температуре в течение 1,5-2,0 часа.

Температура нагрева до 85-95°C наиболее оптимальна, т.к. при такой температуре исключается закипание воды и выброс армировочного материала. Нагрев до температуры выше 95°C нецелесообразен, т.к. из-за погрешности измерительных и регулирующих устройств возможно закипание воды и выброс материала. При температурах ниже 85°C удаление влаги замедляется и снижается производительность процесса.

При быстром нагреве (меньше 1 часа) имеет место интенсивное испарение воды и выброс армировочного материала, а медленном (меньше 1,5 часа) увеличивается время армирования. Выдержка при температуре 85-95°C в течение 1,5-2,0 ча-

сов необходима для полного удаления влаги из армировочного материала.

После этого световодное устройство нагревают в течение 1,0–1,5 часа до температуры 315–350°C, выдерживают в течение 2,0–2,5 часов и затем охлаждают вместе с печью до температуры 75–85°C. При температурах 315–350°C ортофосфорная кислота разлагается на пятиокись фосфора и воду. Вода испаряется, а пятиокись фосфора взаимодействует с окисью алюминия, образуя легкоплавкое соединение $AlPO_4$, которое связывает материал и придает ему исходную механическую прочность, предотвращает высыпание материала при монтаже световодного устройства. При температурах ниже 315°C не будут обеспечены условия для протекания указанного выше взаимодействия. Нагрев выше температуры 350°C нецелесообразен и повышает затраты.

После охлаждения световодное устройство извлекают из печи и покрывают его рабочий торец слоем жидкого стекла, толщина которого составляет 0,5–1,0 мм. Затем световодное устройство закладывают снова в печь и просушивают его в течение 1,0–1,5 часа при температурах 80–90°C. После сушки световодное устройство устанавливают стационарно в футеровку металлургического агрегата рабочим торцом вплотную к шаблону, а другой его конец выводят наружу. Затем футеровку уплотняют и спекают вместе со световодным устройством и нагревают до рабочей температуры. При толщине слоя меньше 0,5 мм не будет обеспечиваться необходимая его прочность. При толщине более 1,0 мм в процессе работы на рабочем торце образуется толстый слой шлака, повышающий инерционность измерений. При температурах меньших 80°C уменьшается производительность процесса просушивания, а при температурах выше 90°C возможно вспучивание покрытия и нарушение его целостности. За время меньше 1 часа покрытие не высохнет, а при сушке больше 1,5 часов повышаются затраты и снижается производительность процесса.

Для реализации предложенного способа применяют армировочный материал, содержащий кианит, окись алюминия и ортофосфорную кислоту. Световодное устройство окончательно спекается вместе с футеровкой. При нагревании после 800°C происходят объемные изменения кианита, а после 1300°C начинается интенсивная кристаллизация первичного муллита с общим положительным объемным эффектом до 18%



Освободившийся кремнезем при температурах $\geq 1300^\circ C$ взаимодействует с дополнительно введенным в армировочный материал Al_2O_3 и образует вторичный муллит. Тогда после окончательного спекания световодное устройство имеет спекшийся торец из наиболее стабильного в системе Al_2O_3 и SiO_2 соединения – муллита, усадка которого в значительной степени скомпенсирована перекристаллизовавшимся кианитом, что позволяет предотвратить проникновение расплавленного металла и разрушение армировочного материала световода на рабочем торце световодного устройства.

Предложенный армировочный материал изготавливают следующим образом. Порошки кианита (дистена) и окиси алюминия подвергают травлению с последующей промывкой водой, затем нагревают соответственно до температур 800 и 1400°C, охлаждают до комнатной температуры и перемешивают с добавлением спекающего агента – ортофосфорной кислоты до получения однородной массы. Нагревание порошков осуществляют со скоростью от 7 до 10°C/мин. Это необходимо для выжигания из порошков примесей и удаления влаги. Содержание кианита в количестве 65–75 мас. % является оптимальным, т.к. при повышении концентрации кианита (больше 75 мас. %) и уменьшении содержания окиси алюминия (меньше 24,2 мас. %) снижается огнеупорность за счет избытка свободного SiO_2 . Снижение содержания кианита (ниже 65 мас. %) и соответствующее повышение содержания окиси алюминия приведет к увеличению количества свободного Al_2O_3 и, как следствие, к увеличению усадки, снижению термостойкости и растрескиванию армировочного материала. В качестве спекающего агента в предложенном огнеупорном материале, как и в прототипе, применяют ортофосфорную кислоту в количестве 0,8–1,1%. Увеличение количества кислоты (более 1,1%) приводит к снижению огнеупорности армировочного материала, а уменьшение количества (менее 0,8%) ухудшает его спекание.

Гранулометрический состав армировочного материала в значительной степени определяет плотность, прочность и температуру спекания. Удовлетворительные характеристики получаются если компоненты армировочного материала имеют следующий состав, мас. %:

Кианит (дистен)	20 мкм	70
Окись алюминия	5 мкм	10
Окись алюминия	1 мкм	20

Гранулометрический состав определяется необходимостью максимального уплотнения армировочного материала и создания наиболее благоприятных условий для синтеза вторичного муллита и спекания. С повышением дисперсности Al_2O_3 условия синтеза улучшаются, т.к. увеличивается поверхность взаимодействия с SiO_2 , образующейся из кианита. Поэтому Al_2O_3 в материале используется в виде средней и тонкой фракции (10 и 20%), которые обволакивают более крупные зерна кианита и улучшают контакт с освободившейся SiO_2 . Повышение содержания средней и мелкой фракции улучшают предварительное спекание.

Для экспериментальной проверки заявляемых способа и состава были подготовлены пять смесей ингредиентов в соответствии с описанным способом, а также были изготовлены световодные устройства, включающие корундовый световод, помещенный в муллитокремнеземистую трубку, которую заполнили огнеупорным армировочным материалом. Световодные устройства использовали для измерения температуры расплавов в индукционной печи (рабочий диапазон составил 1200–1600°C). Огнеупорная масса указанных составов (см. таблицу, образцы 1,2,3), при спекании и в процессе дальнейшей работы имела значительно меньшую пористость и, следовательно, усадку, не сплавлялась со световодным стержнем, плотно прилегала к нему и не растрескивалась при тепловых ударах. При этом проникновение металла в световодное устройство и разрушений армировочного материала на рабочем торце не наблюдалось (образец 1) или же наблюдалось незначительное проникновение металла в световодное устройство (образец 2), а также на рабочем торце световодного устройства незначительные разрушения армировочного материала (образец 3). В таких же условиях было испытано световодное устройство, армированное огнеупорным материалом известного состава, содержащего Al_2O_3 , SiO_2 , H_3PO_4 . В процессе работы световодного устройства огнеупорная масса из известного армировочного материала сплавлялась со световодом и растрескивалась при тепловых ударах, выкрашивалась, неплотно прилегала к световоду и внутренней поверхности огнеупорной трубки, при этом также имели место проникновение металла к боковой поверхности световода и разрушения на рабочем торце армировочного материала (см. таблицу базовый образец), вследствие чего световод разрушался. Из таблицы также следует, что при содержании

в материале кианита 75% увеличивается объемный эффект, снижается пористость и усадка материала, при этом отсутствует проникновение металла к боковой поверхности световодного устройства и глубина разрушения армировочного материала на рабочем торце не превышает 6 мм (см. образец 3).

При увеличении содержания в материале кианита увеличивается объемный эффект, снижается пористость и усадка материала. Проникновения металла к боковой поверхности также не наблюдалось, но при этом глубина разрушения армировочного материала на рабочем торце увеличилась до 12 мм из-за снижения огнеупорности (образец 5).

При содержании кианита в составе равном 65% глубина проникновения металла к боковой поверхности световодного устройства достигла 8 мм, разрушений армировочного материала на рабочем торце не было. При уменьшении содержания кианита в составе до 55% увеличивается пористость и, следовательно, усадка материала и при этом глубина проникновения металла к боковой поверхности увеличилась до 15 мм, а разрушений при этом армировочного материала на рабочем торце не наблюдалось (см. таблицу, образцы 2,4).

На основании изложенного можно сделать вывод, что наиболее оптимальными составами, позволяющими повышать эксплуатационные характеристики армировочного материала путем снижения его пористости и усадки при спекании, являются составы указанные и испытанные в образцах 1–3, т.е. когда содержание кианита составляет 65–75%.

Для проверки работоспособности предлагаемого способа были проведены испытания световодного устройства, состоящего из муллитокремнеземистой трубки, по продольной оси которой размещены корундовый световод. Промежуток между световодным стержнем и внутренней поверхностью трубки заполнялся предлагаемым армировочным материалом в соответствии с вышеизложенным способом. В качестве световодов использовались корундовые стержни $d = 18$ мм, $L = 220$ мм, толщина огнеупорного слоя не превышала 2 мм. Световодное устройство после армирования в соответствии с предлагаемым способом устанавливалось стационарно в футеровку индукционной печи рабочим торцом вплотную к шаблону, другой конец выводится наружу. Тепловое излучение расплава передавалось через футеровку на пирометр. Состояние корундовых световодов контролировалось визуально и по показаниям пирометра,

сравниваемого с термопарой. Температура расплава в печи изменялась в пределах 1250–1600°C. Испытания показали, что корундовые световоды и световодные устройства в целом не разрушались и обеспечивали непрерывный контроль температуры в печи. Огнеупорный материал плотно облегал корундовый световод, но не сплавлялся с ним. Прорывы расплава через световодные устройства отсутствовали.

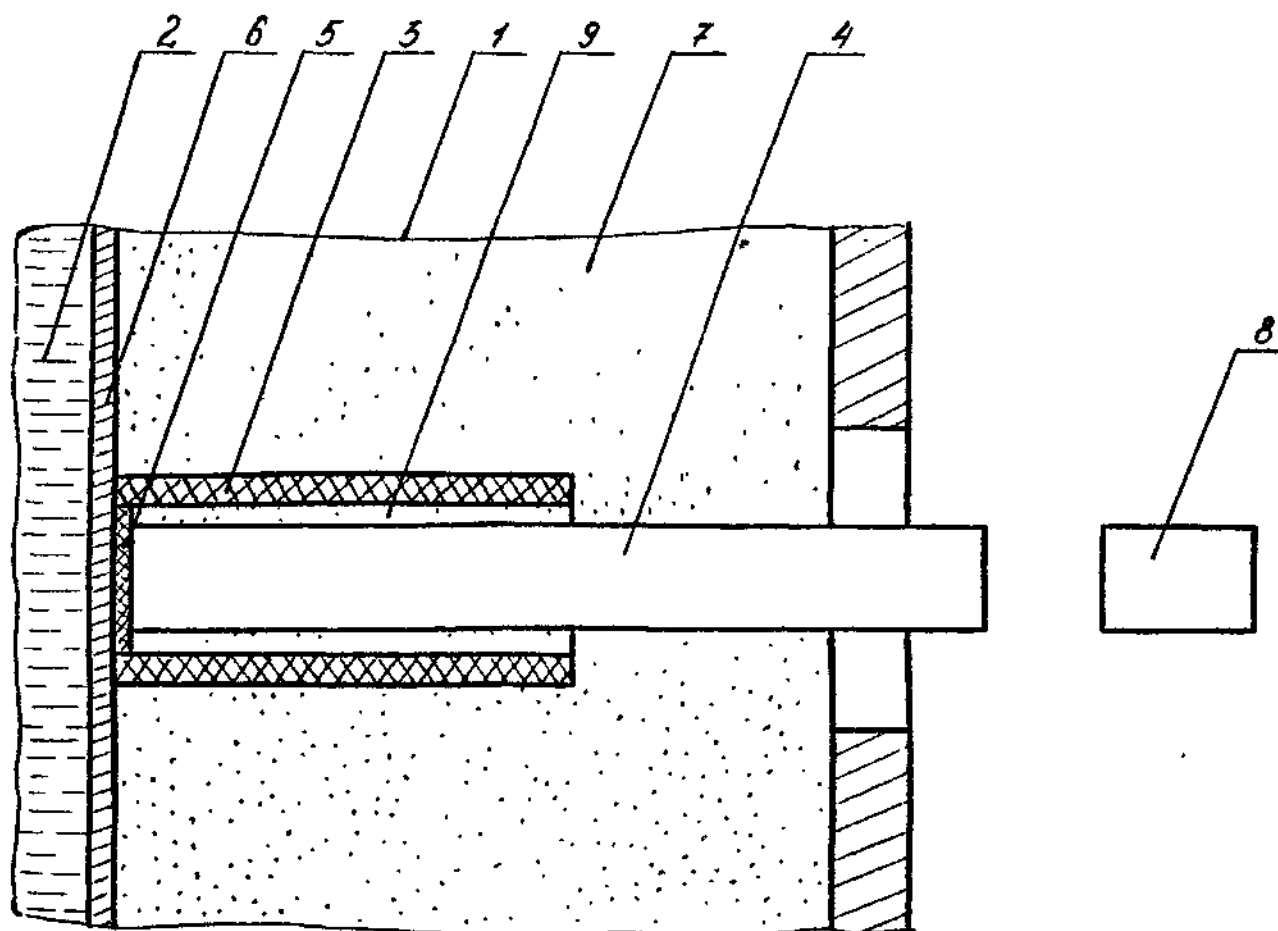
Использование предлагаемых способа и армировочного материала с исходным муллитовым составом позволяет повысить эксплуатационные характеристики свето-

водных устройств путем спекания и получения муллита только в рабочей части, снижения пористости и компенсации усадки армировочного материала при его спекании.

- 5 Указанные свойства материала позволяют предотвратить разрушение армировочного материала на рабочем торце световодного устройства, проникновение металла и разрушение световодов. За счет этого предлагаемый способ армирования световодов и огнеупорный материал позволяют обеспечить надежную работу световодного устройства, повысить точность и безопасность световодной пирометрии расплавов в металлургических агрегатах.
- 10
- 15

Состав, мас. %		Глубина проникновения металла, мм	Глубина разрушения армировочного материала на рабочем торце, мм	Примечание
Базовый образец (прототип)				
Окись алюминия	51–56	30	20	
Двуокись кремния	42–47			
Ортофосфорная кислота	0,8–1,1			
Образец 1				
Кианит (дистен)	70	нет	нет	
Окись алюминия	29			
Ортофосфорная кислота	1,0			
Образец 2				
Кианит (дистен)	65	8	нет	
Окись алюминия	33,9			
Ортофосфорная кислота	1,1			
Образец 3				
Кианит (дистен)	75	нет	6	
Окись алюминия	24,2			
Ортофосфорная кислота	0,8			
Образец 4				
Кианит (дистен)	55	15	нет	
Окись алюминия	44			
Ортофосфорная кислота	1,0			
Образец 5				
Кианит (дистен)	85	нет	12	
Окись алюминия	13,8			
Ортофосфорная кислота	1,1			

20841



Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор М. Самборська

Замовлення 4405

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

