

Изобретение относится к огнеупорной промышленности и может быть использовано для изготовления материала и изделий из него с высокой трещиностойкостью, в том числе пластин, роликов, валков, футеровок мельниц и т. д.

Известен способ изготовления корундовой керамики из гомогенных смесей тонкодисперсных порошков оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , полученных совместным с осаждением гидролизата вторичного бутаоксида  $\text{Al}$  и пропоксида  $\text{Zr}$ . Плотность материала увеличивается при увеличении содержания  $\text{ZrO}_2$  в смеси. Несмотря на то, что при оптимальном количестве  $\text{ZrO}_2$  (20%) в корундовой массе  $K_{\text{ic}}$  материала достигает  $5,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  против  $3,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  для чистой корундовой керамики, этот способ неприемлем для массового производства, так как его недостатком является экологическая опасность, сложность аппаратного оформления процесса, использование токсичных элементов [2].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения корундовой керамики, заключающийся в смешении в дистиллированной воде порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 2-20% об. добавки моноклинной  $\text{ZrO}_2$ , сушке суспензии, гранулировании, прессовании образцов под давлением 100 МПа, спекании их при температуре  $1600^\circ\text{C}$  в течение 2-10 часов [2].

Однако, изделия, полученные поданному способу, обладают недостаточно высокой прочностью при изгибе - 410 МПа, плотностью-98,5% от теоретической, высокой усадкой до 32%.

Целью изобретения является повышение прочности при изгибе, относительной плотности, снижение усадки и повышение надежности конструкционной керамики.

Поставленная цель достигается тем, что в способе изготовления корундовой конструкционной керамики, включающем смешение порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавкой  $\text{ZrO}_2$ , приготовление суспензии, ее сушку, гранулирование, прессование изделий и их обжиг, согласно изобретению, глинозем и гидрооксид циркония с добавкой 3-8% стабилизатора сначала подвергают сухому помолу отдельно в течение 1,5-2 часов, затем совместному мокрому помолу в течение 18-20 часов, суспензию сушат, измельчаемый порошок прокаливают при температуре  $1300-1400^\circ\text{C}$  с выдержкой 1-4 часа при скорости подъема температуры  $300-375^\circ/\text{час}$ , после чего порошок сначала подвергают мокрому помолу, а затем виброизмельчают до размера частиц  $<3 \text{ мкм}$ , гранулируют, прессуют и обжигают.

Использование сначала отдельной сухой подготовки глинозема и гидрооксида  $\text{Zr}$  с добавкой 3-8% стабилизатора в течение 1,5-2 часов, а затем их совместный мокрый помол в течение 18-20 часов способствует получению гомогенной смеси оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и стабилизатора в суспензии. Для повышения однородности распределения частично стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  в корундовой массе, полученную суспензию сушат, затем измельченный порошок прокаливают 1-4 часа при температуре  $1300-1400^\circ\text{C}$ , поднимая температуру при этом со скоростью  $300-375^\circ/\text{час}$ .

После этого полученный композитный порошок снова подвергают мокрому помолу в течение 0,5-0,6 часа, а после сушки виброизмельчают в течение 2-2,2 часа, что способствует созданию прочного каркаса при спекании образцов.

В процессе обжига при температуре  $1550-1650^\circ\text{C}$  происходит спекание корундовой матрицы, размер зерен корунда не превышает 2-4 мкм. Стабилизированный (не  $>1,2 \text{ мкм}$ )  $\text{ZrO}_2$  находится в виде тонкодисперсных зерен, равномерно распределенных вокруг зерен корунда, что предохраняет последние от рекристаллизации.

Высокая механическая прочность керамики обеспечивается за счет наличия тетрагональной  $\text{ZrO}_2$ , обеспечивающей образование плотной равномернозернистой бездефектной структуры, не имеющей пор и трещин.

Изобретение иллюстрируется примерами, приведенными в таблице.

В лаборатории УкрНИИО были изготовлены образцы керамических изделий по предлагаемому способу и прототипу следующим образом: глинозем ГО и диоксид циркония марки ЦИ-6 в виде гидроокиси измельчают в шаровой мельнице в течение 2-х часов. Затем компоненты смешивают так, чтобы соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  составляло 3:1 и подвергают совместному мокрому измельчению в шаровых мельницах в течение 18-20 час. Суспензию выливают в противень и сушат до постоянного веса. Затем прокаливают при температуре  $1300-1400^\circ\text{C}$ . Скорость подъема температуры  $300-375^\circ/\text{час}$ , время выдержки при максимальной температуре 1-4 часа.

Прокаленный порошок подвергают мокрому вибропомолу до размера частиц  $<3 \text{ мкм}$ , высушивают, затем подвергают виброизмельчению. Готовый порошок пластифицируют временным связующим, в качестве которого применяют смесь ПВС и глицерина, прессуют при удельном давлении прессования 85 МПа и обжигают при температуре  $1550-1650^\circ\text{C}$ , выдержка при максимальной температуре 6 час.

После обжига определяли пористость, а на образцах размером  $5 \times 5 \times 70 \text{ мм}$  предела прочности при изгибе.  $K_{\text{ic}}$  определяли при кратковременном статическом нагружении призматического образца с тонким надрезом при изгибе сосредоточенной силой в предположении, что эти характеристики не зависят от временных факторов. Результаты исследований указаны в таблице.

Как видно из таблицы, по сравнению со способом-прототипом предлагаемый дает возможность значительно повысить прочностные характеристики корундовой керамики - 500 МПа против 410, достичь нулевой пористости, относительная плотность при этом равняется 99,5% против 98,5% от теоретической, усадка в обжиге с 32 до 11-13%.

Как показали результаты испытаний, технико-экономические преимущества изделий по предлагаемому способу состоят в повышении прочности при изгибе в 1,3 раза, плотности в 1,1 раза при сохранении коэффициента трещиностойкости равном 5,4 МПа, снижении усадки в 3 раза, что обеспечит экономический эффект за счет повышения надежности конструкционной керамики и составит ~ 65 тыс. руб. в год.

**Свойства корундовой керамики**

Характеристика	Предлагаемый			Запредельный		Прототип
	1	2	3	4	5	
Состав массы, мол. %						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	75	75	75	75	80
ZrO <sub>2</sub>	25	25	25	25	25	20
1. Технологические параметры:						
1.1. Продолжительность раздельного сухого помола исходных компонентов, час						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	2,0	1,7	1,3	2,2	—
Zr(OH) <sub>4</sub> +3–8% стаб	2,0	1,5	2,0	1,3	2,2	—
1.2. Приготовление суспензии	+	+	+	+	+	+
1.3. Продолжительность совместного мокрого помола, час	19	18	20	17	21	—
1.4. Продолжительность измельчения в шаровой мельнице, час	1	0,5	1,5	—	3	—
1.5. Температура прокаливания	1300	1400	1300	1280	1420	—
1.6. Выдержка при максимальной температуре прокаливания, час	1	2	4	0,5	4,4	—
1.7. Скорость подъема температуры от 20 до 1400°C, град/час	300	340	375	270	390	—
1.8. Размер частиц после мокрого помола, мкм	3	3	3	3	3	—
1.9. Гранулирование	+	+	+	+	+	+
1.10. Удельное давление прессования, МПа	85	100	100	60	120	100
1.11. Температура обжига, °C	1600	1650	1550	1500	1680	1600

Характеристика	Предлагаемый			Запредельный		Прототип
	1	2	3	4	5	
1.12. Время выдержи при температуре обжига, час	6	6	6	6	6	10
2. Свойства образцов:						
2.1. Относительная плотность, %	99,7	99,2	99,4	99,0	98,5	98,5
2.2. Пористость, %	0	0	0	0	0	1,2
2.3. Предел прочности при изгибе, МПа	525	500	479	370	400	410
2.4. Коэффициент трещиностойкости и $K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	5,4	5,5	5,4	5,0	4,8	5,4
2.5. Надежность керамики:						
2.5.1 Средний размер микротрещин, мкм	4,23	4,26	4,23	4,12	4,07	6,1
2.5.2 Размер зерен, мкм						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	1,4	1,25	1,6	1,7	1,5-1,6
ZrO <sub>2</sub>	0,9	1,0	0,9	1,2	1,5	1,5
2.5.3 Усадка в обжиге, %	11,0	13,0	13,0	18,0	19,0	32,0