



УКРАЇНА

(19) UA (11) 78447 (13) C2
(51) МПК (2006)
C04B 35/10
C04B 35/106 (2007.01)
C04B 35/622

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ КОРУНДОВОЇ КЕРАМІКИ

1

(21) а200510247
(22) 31.10.2005
(24) 15.03.2007
(46) 15.03.2007, Бюл. №3, 2007р.
(72) Криворучко Павло Петрович, Світличний Євгеній Олександрович, П'яних Неллі Леонідівна, Денисенко Олена Олександрівна, Карякіна Елеонора Леонідівна
(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГNETРИВІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО"
(56) UA 72274 C2, 15.10.2003
SU 728369 A, 23.01.1988
SU 1326570 A1, 30.07.1987
RU 2214379 C1, 20.10.2003
JP 01065067 A, 10.03.1989
JP 02097459 A, 10.04.1990
JP 03197352 A, 28.08.1991
(57) 1. Спосіб виготовлення корундової кераміки, який включає приготування суспензії з суміші порошків глиноземовмісного і цирконієвмісного компонентів, дистильованої води і дефлокулянта, фо-

2

рмування виробів і випал, який **відрізняється** тим, що перед приготуванням суспензії з суміші порошків глиноземовмісного і цирконієвмісного компонентів, глиноземовмісний компонент витримують у водному розчині, який містить дефлокулянт, протягом 2-х діб до встановлення рН 3-4,5, потім суспензію з суміші порошків глиноземовмісного і цирконієвмісного компонентів пропускають крізь сито, формують вироби методом шлікерного лиття у гіпсові форми і випалюють в окисному або нейтральному середовищі.

1. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що як глиноземовмісний компонент використовують глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% з питомою поверхнею не менше $7,5\text{ м}^2/\text{г}$.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як цирконієвмісний компонент використовують суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і ZrO_2 у вигляді наночасток розміром 50-800нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 з питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$.

Винахід відноситься до вогнетривкої промисловості і може бути використаний для виготовлення методом шлікерного лиття високовогнетривкої особливо щільної конструкційної корундової кераміки з підвищеними показниками опору термічним та динамічним навантаженням для різних місць застосування, у тому числі як імплантатів у реконструктивно-відновній хірургії кісткової тканини людини.

Відомий спосіб виготовлення міцної корундової кераміки з гомогенних сумішей дрібнодисперсних порошків оксидів Al_2O_3 і різних додатків, одержаних за допомогою методу осадження [Е.С. Лукин, Н.А. Попова, Д.И. Цехладзе и др. Прочная корундовая керамика Сикор. Огнеупоры, №3, 1991, с.2-3].

Недоліком цього способу є потреба у спеціальному обладнанні (гідростат для пресування при

тиску 200МПа) і подальшому спіканні в газостаті в атмосфері аргону при тиску 30МПа.

Найбільш близьким до передбачуваного винаходу за технічною суттю і досягнутим результатом є спосіб виготовлення кераміки, що полягає у приготуванні суспензії з суміші порошків глиноземвміщуючого і цирконійвміщуючого компонентів, дистильованої води і дефлокулянта, сушінні суспензії з суміші порошків, пропусканні висушеного порошку крізь сито, формуванні виробів і випалі [Lin Jiang-Tsai, Lu Hong-Jang/ Grain growth inhibition and mechanical property enhancement by adding ZrO_2 to Al_2O_3 matrix/Ceram.Int.,1988, v.14. с.251-258].

Але вироби, одержані за даним способом, мають недостатньо високу міцність при вигині (410МПа), мають низький коефіцієнт інтенсивності напруж $K_{1c} - 5,4\text{ МПа} \cdot \text{х м}^{1/2}$, що негативно впливає на опір кераміки до термічного удару.

(13) C2

(11) 78447

(19) UA

В основу винаходу поставлено завдання створення способу виготовлення корундової кераміки, у якому перед приготуванням суспензії з суміші порошків глиноземвміщуючого і цирконійвміщуючого компонентів, глиноземвміщуючий компонент витримують у водному розчині, який містить дефлюкулянт, протягом 2-х діб до встановлення рН 3-4,5, потім суспензію з суміші порошків глиноземвміщуючого і цирконійвміщуючого компонентів пропускають через сито, вироби формують методом шлікерного лиття у гіпсові форми, а випал здійснюють у окисному або нейтральному середовищі, причому як глиноземвміщуючий компонент використовують глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% з питомою поверхнею не менше $7,5\text{ м}^2/\text{г}$, а як цирконійвміщуючий компонент використовують суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і ZrO_2 у вигляді наночастинок з розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 з питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$, що сприяє підвищенню міцносних характеристик і термічної стійкості кераміки (межа міцності при вигині, коефіцієнт інтенсивності напруги K_{Ic} , термічна стійкість) і дає можливість використання виробів на її основі у місцях, які підлягають впливу термічних і механічних навантажень (захисна і електроізоляційна кераміка для високотемпературних термоперетворювачів, тиглі для плавлення кольорових та чорних металів і різного виду скла, конструкційні елементи різних машин і установок, а також як імплантатів у реконструктивно-відновлювальній хірургії кісткової тканини людини).

Поставлене завдання вирішується тим, що:

1. Спосіб виготовлення корундової кераміки, який включає приготування суспензії з суміші порошків глиноземвміщуючого і цирконійвміщуючого компонентів, дистильованої води і дефлюкулянта, сушку суспензії з суміші порошків, пропускання висушеного порошку крізь сито, формування виробів і випал, у якому, згідно з винаходом, перед приготуванням суспензії з суміші порошків глиноземвміщуючого і цирконійвміщуючого компонентів глиноземвміщуючий компонент витримують у водному розчині, який містить дефлюкулянт, на протязі 2-х діб до встановлення рН 3-4,5, потім суспензію з суміші порошків глиноземвміщуючого і цирконійвміщуючого компонентів пропускають крізь сито, формують вироби за методом шлікерного лиття у гіпсові форми і випалюють в окисному або нейтральному середовищі.

2. Спосіб за п.1, у якому, згідно з винаходом, у якості глиноземвміщуючого компонента використовують глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% з питомою поверхнею не менше $7,5\text{ м}^2/\text{г}$.

3. Спосіб за п.1, у якому, згідно з винаходом, у якості цирконійвміщуючого компоненту використовують суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і ZrO_2 у вигляді наночастинок розміром 50-

800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 з питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$.

Також відмінною особливістю є використання для приготування суспензії бімодальної суміші двох дрібнодисперсних глиноземів в α -формі з різними питомими поверхнями (глиноземвміщуючого активного до спікання компоненту з питомою поверхнею $7,5\text{ м}^2/\text{г}$ і цирконійвміщуючого компонента з питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$ і наночастиками ZrO_2 розміром 50-800 нм), що дозволяє одержати сирець високої щільності, що сприяє у процесі випалу спіканню відливки до нульової відкритої пористості і утворенню напруженої мікротріщинуватої структури. Застосування для формування метода шлікерного лиття у гіпсові форми дає змогу виготовляти вироби різної конфігурації (тиглі, стрижні, чохла, труби, плити і ін.), у тому числі тонкостінні порожнисті вироби з товщиною стінки до 1 мм.

Передбачуваний винахід ілюструється прикладами, наведеними у таблиці.

В лабораторії і на дослідному виробництві БАТ "УкрНДІВ імені А.С.Бережного" були виготовлені зразки кераміки за передбачуваним винаходом і прототипом.

Випробування на термостійкість технічної корундової кераміки проводили за методикою, розробленою БАТ "УкрНДІВ імені А.С.Бережного", РМИ 322-49-2002 у відповідності з Європейськими стандартами:

ENV 820-3:1993. Вдосконалена технічна кераміка. Монолитна кераміка. Термомеханічні властивості. Частина 3: Визначення термостійкості за методом водяного охолодження.

ENV 843-1:1995. Вдосконалена технічна кераміка. Монолитна кераміка. Механічні властивості при кімнатній температурі. Частина 1: Визначення міцності при вигині; а також

Державним стандартом України ДСТУ 3716-98. Кераміка. Метод визначення межі міцності при вигині.

Аналіз даних, наведених в таблиці, свідчить про те, що кераміка, виготовлена пропонуванним способом, у порівнянні з прототипом, характеризується більшою межею міцності при вигині: на $60\text{-}90\text{ Н/мм}^2$ вище, ніж у прототипі (у вигині 500 Н/мм^2 проти 410 Н/мм^2 у прототипі), коефіцієнт інтенсивності напруги вище на $1,4\text{-}1,6\text{ МПа}$ (K_{Ic} $7,0\text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ проти $5,4\text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ у прототипі). При цьому вироби, виготовлені пропонуванним способом, характеризуються більшою критичною різницею температур між температурою нагріву і температурою охолоджувальної води, при якій відбувалося зниження межі міцності при вигині більш ніж на 30%, на $10\text{-}30^\circ\text{C}$ (ΔT - 210°C проти 180°C у прототипа).

Технічне рішення, що заявляється, намічається до впровадження на Дослідному виробництві БАТ "УкрНДІВ імені А.С. Бережного" у 2005 році.

Таблиця

Спосіб виготовлення корундової кераміки з додатком ZrO_2 і її властивості

Найменування показників	Приклади	
	за прототипом	за пропонуванням способом
Спосіб виготовлення виробів:		
1. Витримання глиноземвміщуючого компонента у водному розчині, який містить дефлокулянт, протягом 2-х діб до встановлення pH 3-4,5	-	+
2. Приготування суспензії з суміші порошків глиноземвміщуючого (глинозем марки А-16 SG з питомою поверхнею $8,6\text{ м}^2/\text{г}$) і цирконійвміщуючого (моноклінний ZrO_2) компонентів, дистильованої води і дефлокулянта.	+	-
3. Приготування суспензії з порошків глиноземвміщуючого компоненту (глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% з питомою поверхнею не менше $7,5\text{ м}^2/\text{г}$), витриманого у водному розчині, який містить дефлокулянт, протягом 2-х діб до встановлення pH 3-4,5 і цирконійвміщуючого компоненту (суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і ZrO_2 у вигляді наночасток розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 з питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$).	-	+
4. Сушка суспензії з суміші порошків	+	-
5. Пропускання висушеного порошку крізь сито	+	-
6. Пропускання суспензії крізь сито	-	+
7. Формування виробів:		
- методом гідростатичного пресування	+	-
- методом шлікерного лиття	-	+
8. Випал виробів:		
- в окисному чи нейтральному середовищі	-	+
Властивості кераміки:		
1. $\sigma_{\text{вигину}}$ - межа міцності при вигині, Н/мм ²	410	500
2. K_{1c} - коефіцієнт інтенсивності напруги, МПа $\times\text{м}^{1/2}$	5,4	7,0
3. ΔT - критична різниця температур між температурою нагріву і температурою охолоджувальної води, при якій відбувалося зниження межі міцності при вигині більш ніж на 30%, °C	180	210