



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84240 (13) C2
(51) МПК (2006)
C04B 35/565
C04B 35/576 (2007.01)
C03C 10/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАРБІДОКРЕМНІЄВОЇ СКЛОКЕРАМІКИ ТА ЗВ'ЯЗУЮЧЕ ДЛЯ НЕЇ

1

(21) а200711449
(22) 15.10.2007
(24) 25.09.2008
(46) 25.09.2008, Бюл.№ 18, 2008 р.
(72) ШМАТЬКО ТЕТЯНА ЮРІЇВНА, UA, ПОЛОЖАЙ
СЕРГІЙ ГРИГОРОВИЧ, UA, КОЛЕДА ВОЛОДИМИР
ВАСИЛЬОВИЧ, UA
(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", UA
(56) UA 73860 C2, 15.09.2005
UA 45994 C2, 30.04.1999
SU 1011606 A, 15.04.1983
CN 1131133, 18.09.1996
CN 1821175, 23.08.2006
JP 07215773 A, 15.08.1995
JP 07187785 A, 25.07.1995

2

(57) 1. Спосіб одержання карбідокремнієвої скло-
кераміки, який включає змішування карбіду крем-
нію, зв'язуючого і домішки, сушіння, формування і
спікання виробів в середовищі вуглецю, який **від-
різняється** тим, що як домішку використовують
каолін марки МК-0, а компоненти змішують сухим
способом у співвідношенні карбід кремнію фракції
3-8мкм та карбід кремнію фракції 80-10мкм, зв'я-
зуюче, каолін (19-22):(29-33):(35-40):(8-14) відпові-
дно, а спікання здійснюють при температурі 1200-
1250°C.

2. Зв'язуюче для одержання карбідокремнієвої
склокераміки способом за п. 1, яке містить SiO_2 ,
 CaO , яке **відрізняється** тим, що додатково міс-
тить Na_2O , при наступному співвідношенні компо-
нентів, мас. %: SiO_2 73,5-75,0, CaO 9,5-14,0, Na_2O
12,5-15,5.

Винахід відноситься до керамічної промисло-
вості, зокрема, до складів керамічних конструкцій-
них матеріалів, з високими показниками зносостій-
ких та триботехнічних характеристик, який може
бути використаний в якості захисних елементів
насосів, гідроциклонів, елементів пневмотрас,
ущільнень та інше, що працюють в умовах абра-
зивного середовища.

Відомий спосіб одержання композиційних ма-
теріалів на основі склокерамічного зв'язуючого, що
містить MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , BaO , AS_2O_3 , Nb_2O_5 ,
 Ta_2O_5 , армованих корундовими волокнами, кіль-
кість яких в шихті складає 15-70об.%. Відомий
спосіб включає гаряче пресування при темпера-
турі 1200-1500°C шихти, що містить карборундові
волокна в матриці з порошкоподібного скла з на-
ступною термообробкою горяченресованного ма-
теріалу при 1100-1200°C протягом 24-60 годин
[Патент №4589900 США. МКИ 4 C03C10/06,
C04B35/56. Высокопрочный термостойкий компо-
зиционный материал со стеклокерамической мат-
рицей на основе алюмосиликата магния, армиро-

ванный корундовым волокном. / Джон Бреннан,
Кеннет Чьюнг, Марк Тейлор. - БИ №3, 1987].

До недоліків відомого способу слід віднести
необхідність в складному обладнанні, низьку про-
дуктивність процесу, високі енерговитрати і, відпо-
відно, високу кошовність виробів, що обмежує
поширене їх використання.

Найбільш близьким за технічною сутністю та
досягнутим результатом до винаходу, що заявля-
ється, є спосіб одержання карбідокремнієвих ви-
робів з шихти, що містить, мас%: SiC 55.8-60.0;
зв'язуюче 37.2-40.0; оксид міді (II) 0.01-7.0, який
включає змішування карбіду кремнію, зв'язуючого і
добавки, сушіння формування і спікання виробів.
Перед змішуванням компонентів зв'язуюче подріб-
нюють до проходу крізь сито 10000 отв/см², як
добавку використовують оксид міді (II), компоненти
змішують мокрим способом у воді в співвідношенні
карбід кремнію: зв'язуюче: добавка, яке дорівнює
55.8-60,0 : 37,2-40,0 : 0,01-7,0, а спікання здійсню-
ють при температурі 1350-1450°C в середовищі
вуглецю. [Патент №6579 А Україна. МКИ 4
C04B35/565, C04B35/576. Спосіб одержання кар-

(13) C2

(11) 84240

(19) UA

бідокремнієвої склокераміки та зв'язуюче для неї / Білий Я.І., Кольцова Я.І., Кояєда В.В., Свистун В.М. Заявл. 25.0X03, Оубл. 15,05,03. БИ №5], (прототип).

До недоліків прототипу слід віднести:

- складність технологічного процесу, зумовлена високою температурою спікання;

- низькі механічні властивості виробів, зумовлені довготривалим мокрим помел в планетарному млині порошок карбіду кремнію, що призводить до неконтрольованого забруднення шихти при зносі мелючого інструменту та до утворення безперервного зернового складу при помелі, в наслідок чого ускладнюється досягнення щільної укладки його часток та відповідно збільшує розмір прошарків межзеренної фази;

- низька зносостійкість матеріалу, яка зумовлена тонким подрібнення часток SiC до питомої поверхні 12500см²/г, яке приводить до їх легкого викришування зі скломатриці.

Відомо про використання в якості зв'язуючого (матриці) для одержання матеріалів на основі карбіду кремнію стеклов складу, %: MgO 5-15, Al₂O₃ 20-40, SiC 40-60, BaO 5-15, As₂O₃ 0.5-3, Nb₂O₅ 0-10, Ta₂O₅ 0-10. [Патент №4589900 США. МКИ 4 C03C10/06, C04B35/56. Высокопрочный термостойкий композиционный материал со стеклокерамической матрицей на основе алюмосиликата магния, армированный корундовым волокном. / Джон Бреннан, Кеннет Чьюнг, Марк Тейлор. - Б.И. №3, 1987.]

Недоліками матриць є вміст компонентів, які дорого коштують, а також необхідність високотемпературної обробки.

Відомо про використання в якості зв'язуючого для одержання матеріалів на основі карбіду кремнію стеклов складу, %: 16-20 CaO, 38.5-46 Al₂O₃, 35-42 SiO₂, 0.25-1.5 As₂O₃ і ≤10≤1 зародоутворюючої затравки, наприклад, 0.1-3 CrO₃, 0.25-3 HfO₂, 2-5 MoO₃, 0.25-3 Nb₂O₅, 0.25-3 Ta₂O₅, 0.25-3 WO₃ і 1-10 ZrG₂Z [патент №4755489 США, кл. МКИ 4C 03 C 10/06, 14/00, C 04 B 35/56. Армированные стекло-керамические материалы на основе алюмосиликата кальция./ Кеннет Чьюнг, Кишор Геджери, Роналд Стюард, Марк Тейлор. - Б.И. №3, 1989.]

Недоліком зв'язуючого, що використовуються є вміст рідких і дорогокоштуючих компонентів.

Найбільш близьким за технічною сутністю та досягнутому результату до винаходу, що заявляється, є використання в якості зв'язуючого для одержання матеріалів на основі карбіду кремнію стеклов складу, мас. %: SiO₂ 47.44-57.38, Al₂O₃ 15.81-18.69, CaO 4.67-6.98, MgO 20.09-27.10 ZrO₂ 0.10-1.87. [Патент №56579 А Україна. МКИ 4 C04B35/565, C04B35/576. Спосіб одержання карбідокремнієвої склокераміки та зв'язуюче для неї / Білий Я. І., Кольцова Я.І., Коледа В.В., Свистун В.М. Заявл. 25.07.03. Оубл. 15.05.03. Б.И. №5], (прототип).

Недоліком прототипу є низька міцність матеріалів, внаслідок використання кальцій-магній алюмосилікатною склов'язки з високою кристалізаційною здатністю, яка приводить до утворення кристалічних фаз, що супроводжується процесами виникнення кристалізаційного тиску та виникнення під час охолодження напруг «другого роду» між карбідом кремнію, кристалічними фазами та залишками склофази за рахунок різниці їх термічних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР).

Задачею винаходу, є удосконалення способу одержання карбідокремнієвої склокераміки та розробка складу карбідокремнієвої кераміки з покращеними механічними, зносостійкими та міцнісними характеристиками шляхом використання комплексного високотемпературного зв'язуючого зі зниженою температурою спікання, низькою схильністю до кристалізації та ТКЛР близьким для карбіду.

Поставлена задача досягається тим, що відомий спосіб одержання карбідокремнієвої склокераміки, який включає змішування карбіду кремнію, зв'язуючого і добавки, сушіння, формування і спікання виробів в середовищі вуглецю, відповідно винаходу в якості добавки використовують каолін МК-О, компоненти змішують сухим способом у співвідношенні карбід кремнію фракції 3-8мкм та карбід кремнію фракції 80-100мкм, зв'язуюче, каолін 19-22: 29-33: 35-40: 8-14 відповідно, а спікання здійснюють при температурі 1200-1250°C.

Також, поставлена задача досягається тим, що відомий склад зв'язуючого, який містить SiC та CaO згідно винаходу додатково містить Na₂O, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: SiO₂ 73,5-75,0; CaO 9,5-14,0; Na₂O 12,5-15,5.

Зазначене зв'язуюче мають добру змочувальну здатність по відношенню до карбіду кремнію (кут змочування 5-20°), і забезпечують його рідинне спікання.

Пропонуємий склад готують шляхом сухого змішування в керамічному барабані з використанням керамічних мелючих тіл карбіда кремнію фракції 3-8мкм, карбіда кремнію фракції 80-100мкм, виготовлених Запорізьким абразивним заводом; подрібненого до проходу крізь сито 10000отв/см² зв'язуючого та каоліна марки МК-О з наступним хімічним складом: SiO₂ - 47,9; Al₂O₃ - 36,2; MgO - 0,1; CaO - 0,1; TiO₂ - 0,4; Fe₂O₃ - 0,5; (Na₂O + K₂O) - 0,3; п.п.п. - 14,5. З одержаної маси методом лапів-сухого пресування, виготовляють вироби, які спікають при температурі 1200-1250°C у середовищі вуглецю.

Наводимо приклади конкретного виконання запропонованого винаходу.

Приклад для зв'язуючого: компоненти шихти (табл.1) змішують. Варку зв'язуючого здійснюють в електричній шгітовій печі при температурі J 450°C в .шамотних тиглях.

Таблиця 1

Склади дослідних зв'язуючих

| Номер прикладів | Вміст компонентів, мас% | | |
|-----------------|-------------------------|------|-------------------|
| | SiO ₂ | CaO | Na ₂ O |
| 1 | 75,0 | 9,5 | 15,5 |
| 2 | 73,5 | 14,0 | 12,5 |

Приклад для виробів: подрібнене до проходу крізь сито 10000отв/см² зв'язуюче, карбід кремнію фракції 3-8мкм, карбід кремнію фракції 80-100мкм, каолін в співвідношенні 35:22:29:14 змішують в керамічному барабані з використанням керамічних мелючих тіл. Вироби виготовляють методом на-

півсухого пресування, з додаванням 6-8% води, під навантаженням 20МПа та випалюють при 1200-1250°C. Властивості випалених виробів приведені в табл.3.

Таблиця 2

Дослідні керамічні склади

| Номер прикладів | Вміст компонентів, мас% | | | |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------|-------------|
| | Карбід кремнію фракції 3-8мкм | Карбід кремнію фракції 80-100мкм | Зв'язуюче | Каолін МК-О |
| 1 | 22 | 29 | 35 | 14 |
| 2 | 19 | 33 | 40 | 8 |

Натрій кальцій силікатне зв'язуюче, яке має досить низьку температуру розм'якшення 580°C, достатню термостійкість 90-110°C, хімічну стійкість III підролітичного класу та ТКЛР 90x10⁷⁰C⁻¹, під час спікання взаємодіє з каоліном, який частково розчиняється в зв'язуючому. При цьому склад зв'язуючого змінюється за рахунок зростання вмісту оксидів алюмінію та кремнію. На відміну від прототипу, таке зв'язуюче має значно меншу схильність до кристалізації та менш схильна до виникнення значного «кристалізаційного тиску» при нагріванні. При цьому її температура розм'якшення збільшується до 690-740°C, термостійкість до 140-180°C а хімічна стійкість змінюється до II підролітичного класу. ТКЛР відповідно зменшується до 55-60x10⁷⁰C⁻¹ та наближується до ТКЛР карбіду кремнію 52x10⁷⁰C⁻¹, що значно зменшує температурні напруги другого роду в склі та підвищує термостійкість матеріалу. Введення наповнювача карбіду кремнію з перервним зерновим складом та раціональним співвідношенням між розміром кру-

пної та мілкої фракцій в межах 3:8-80:100, на відміну від прототипу, сприяє створенню щільної укладки наповнювача в матеріалі та зменшенню як товщини прошарків склосв'язки між зернами карбіду кремнію, так і її загального вмісту в матеріалі. Перелічене зменшує ступінь лшкршпуванш часток SiC при згораючих навантаженнях та збільшує зносостійкість матеріалу.

Таким чином, введення до складу карбідокремнієвої кераміки натрій-кальцій-силікатного зв'язуючого, та каоліну, дозволяє знизити температуру випалу виробів з 1350-1450 до 1200-1250°C та збільшити зносостійкість у 1,97 рази.

Карбідокремнієва маса придатна для виробництва конструкційних керамічних матеріалів, зокрема з високими зносостійкими та триботехнічними характеристиками, що використовуються в якості захисних елементів насосів, гідроциклонів, елементів пневмотрас, ущільнень та інше, що працюють в умовах абразивного середовища.