



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **84934** (13) **C2**
(51) **МПК (2006)**
C04B 35/111
C04B 35/10
C04B 35/106 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СКЛАД ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КОРУНДОВОЇ КЕРАМІКИ

1	2						
<p>(21) а200613801 (22) 25.12.2006 (24) 10.12.2008 (46) 10.12.2008, Бюл.№ 23, 2008 р. (72) КРИВОРУЧКО ПАВЛО ПЕТРОВИЧ, UA, СВІТЛИЧНИЙ ЄВГЕНІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA, ДЕНИСЕНКО ОЛЕНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA (73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО", UA (56) UA 52775, C2, 15.01.2003 UA 2004010071, A, 15.07.2005 RU 2138461, C1, 27.09.1999 RU 2225448, C2, 27.02.2004 US 4285732, 25.08.1981 US 5686366, A, 11.11.1997 EP 0384489, B1, 29.08.1990 UA 78447, C2, 15.03.2007 UA 72274, C2, 15.02.2005 SU 652147, 15.03.1979 SU 1698226, A1, 15.12.1991 SU 1154245, A, 07.05.1985 US 5403795, 04.04.1995 Доррис Ван Гарселл, Л.М. Аксельрод. Низкоцементные огнеупорные бетоны: и опыт применения. Металлургическая и горнорудная промышленность. -2001. - №1. С. 69</p>	<p>EP 0636579, B1, 28.02.2001 GB 2071073, A, 16.09.1981 (57) Состав для изготовления корундовой керамики из порошков глинозёмовмісного компонента и цирконієвмісного компонента, який відрізняється тим, що як глинозёмовмісні компоненти використовують глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% і питомою поверхнею $7,5\text{ м}^2/\text{г}$ та глинозем, модифікований 0,15-0,20% MgO, з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$, а як цирконієвмісний компонент використовують суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і наночасток ZrO_2 розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 і загальною питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:</p> <table><tr><td>глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% і питомою поверхнею $7,5\text{ м}^2/\text{г}$</td><td>25-30</td></tr><tr><td>глинозем, модифікований 0,15-0,20% MgO, з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$</td><td>5-10</td></tr><tr><td>суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і наночасток ZrO_2 розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 і загальною питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$</td><td>60-70.</td></tr></table>	глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% і питомою поверхнею $7,5\text{ м}^2/\text{г}$	25-30	глинозем, модифікований 0,15-0,20% MgO , з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$	5-10	суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і наночасток ZrO_2 розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 і загальною питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$	60-70.
глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% і питомою поверхнею $7,5\text{ м}^2/\text{г}$	25-30						
глинозем, модифікований 0,15-0,20% MgO , з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$	5-10						
суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і наночасток ZrO_2 розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 і загальною питомою поверхнею $3,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$	60-70.						

Винахід стосується до вогнетривкої промисловості і може бути використаний для виготовлення високовогнетривкої і конструкційної кераміки з підвищеними показниками опору термічним і динамічним навантаженням для різноманітного застосування, у тому числі як імплантатів у реконструктивно-відбудовній хірургії кісткової тканини людини.

Відома шихта для виготовлення корундової кераміки, що включає глинозем і оксид магнію [И.С.Кайнарский, Э.В.Дегтярева, И.Г.Орлова "Корундовые огнеупоры и керамика", М., "Металлургия", 1981, с.20-24].

Недоліком кераміки, виготовленої з такої шихти, є недостатньо високі показники межі міцності при вигині, коефіцієнту інтенсивності напруг і термостійкості.

Найбільш близьким до гаданого винаходу по технічній сутності і результату, що досягається, є шихта, що включає, мас. %: глинозёмовмісний компонент (88,0), цирконієвмісний компонент (12,0) і воду (зверху 100%) [Tiang-Tsiar Lin, Hong-Jang Lu. Grain Growth Inhibition and Mechanical Property Enhancement by Adding ZrO_2 to Al_2O_3 Matrix. Ceram Int, 14, 1988, с.251-258].

Вироби, виготовлені із шихти такого складу, мають недостатньо високі показники властивос-

(11) **84934** (13) **C2**

(19) **UA**

тей: межа міцності при вигині 410 МПа, коефіцієнт інтенсивності напруг $K_{1c} = 5,4 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ і термостійкість $\Delta T = 180^\circ \text{C}$.

В основу винаходу поставлена задача створення складу для виготовлення кераміки, у якому як глиноземовмісні компоненти використовують глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% і питомою поверхнею $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$ та глинозем, модифікований 0,15-0,20% MgO , з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і питомою поверхнею $3,5\text{-}4 \text{ м}^2/\text{г}$, а як цирконієвмісний компонент використовують суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і наночасток ZrO_2 розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 і загальною питомою поверхнею $3,5\text{-}4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Такий склад шихти після випалу сприяє підвищенню міцносних характеристик і термостійкості кераміки (межа міцності при вигині, коефіцієнт інтенсивності напруг K_{1c} , термостійкість) і дає можливість використовувати вироби на її основі в місцях, де вона зазнає впливу термічних і механічних навантажень (пірометрична кераміка, тигли для плавки кольорових і чорних металів і різноманітного виду стекел, а також імпланти у реконструктивно-відбудовній хірургії кісткової тканини людини).

Поставлена задача вирішується тим, що:

Склад для виготовлення корундової кераміки з порошків глиноземовмісного компоненту і цирконієвмісного компоненту, який відрізняється тим, що як глиноземовмісні компоненти використовують глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% і питомою поверхнею $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$ та глинозем, модифікований 0,15-0,20% MgO , з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і питомою поверхнею $3,5\text{-}4 \text{ м}^2/\text{г}$, а як цирконієвмісний компонент використовують суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і наночасток ZrO_2 розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 і загальною питомою поверхнею $3,5\text{-}4 \text{ м}^2/\text{г}$, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% і питомою поверхнею $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$	25,0-30,0%
глинозем, модифікований 0,15-0,20 MgO , з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і питомою поверхнею $3,5\text{-}4 \text{ м}^2/\text{г}$	5,0-10,0%
суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і наночасток ZrO_2 розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 і загальною питомою поверхнею $3,5\text{-}4 \text{ м}^2/\text{г}$	60,0-70,0%.

Відмінною рисою винаходу є використання глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% і питомою поверхнею $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$, глинозему, модифікованого 0,15-0,20% MgO з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% та питомою поверхнею $3,5\text{-}4,0 \text{ м}^2/\text{г}$ та суміші глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і наночасток ZrO_2 розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 із загальною питомою поверхнею $3,5\text{-}4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Позитивним ефектом такого складу шихти є те, що наявність у його складі глиноземовмісного ком-

поненту у вигляді глиноземів, основною фазою яких є $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (95-99%), з різним значенням величини питомої поверхні ($7,5 \text{ м}^2/\text{г}$ і $3,5\text{-}4,0 \text{ м}^2/\text{г}$) сприяє одержанню щільного сирцю, що знижує температуру спікання кераміки та її деформацію, а наявність цирконієвмісного компоненту у вигляді суміші глинозему з рівномірно розподіленим в ньому ZrO_2 у вигляді наночасток розміром 50-800 нм, у процесі випалу забезпечує створення напруженої і мікротріщинуватої структури, характерної для трансформційно-зміцненої кераміки.

Глинозем з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99 і питомою поверхнею $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$ - це порошок термоактивного глинозему марки СТ 3000 SG (Super Ground), з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% і питомою поверхнею $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$, який виготовляється німецькою фірмою ("Almatis") шляхом помелу глинозему марки СТ 3000 у великому млині з корундовою футерівкою протягом 24 годин до питомої поверхні $6,5\text{-}8,5 \text{ м}^2/\text{г}$. [Отчет о результатах командирования сотрудников ОАО "УкрНИИО имени А.С.Бережного" на фирму «Alcoa Industrial Chemicals Europe», Германия, 17-21 ноября 1999г. Опорная библиотека Украинского института огнеупоров имени А.С. Бережного. Рег. №8348, г. Харьков. Проспекты фирмы «Almatis» page 02 of 08, 06 of 08, info @ almatis.com., www.almatis.com.].

Глинозем, модифікований 0,15-0,20% MgO , з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і питомою поверхнею $3,5\text{-}4,0 \text{ м}^2/\text{г}$ - це порошок глинозему, який виготовляється на дослідному виробництві ВАТ "УкрНДІВ імені А.С.Бережного" [И.С.Кайнарский, Э.В.Дегтярева, И.Г.Орлова "Корундовые огнеупоры и керамика", М., "Металлургия", 1981, с.20-24].

Цирконієвмісний компонент - це суміш глинозему з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 95% і наночасток ZrO_2 розміром 50-800 нм у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 і загальною питомою поверхнею $3,5\text{-}4,0 \text{ м}^2/\text{г}$, який виготовляють шляхом насичення сухого порошку глинозему водним розчином солі цирконію, суспензію сушать і піддають термічній обробці при температурі $1450\text{-}1550^\circ \text{C}$, а одержаний матеріал після охолодження подрібнюють до розміру часток менше 3 мкм [згідно п. 72274 "Спосіб виготовлення матеріалу для конструкційної корундової кераміки з додатком діоксиду цирконію", автори: Криворучко П.П., Пьяних Н.Л., Денисенко О.О., Світличний Є.О.]

Винахід ілюструється прикладами, наведеними в таблиці.

У лабораторії і на дослідному виробництві ВАТ "УкрНДІВ імені А.С.Бережного" були виготовлені зразки кераміки за гаданим винаходом і прототипом методом шлікерного лиття в гіпсові форми, із наступним сушінням сирцю і високотемпературним випалом.

Випробування на термостійкість технічної корундової кераміки проводилися за методикою РМІ 322-49-2002, розробленою ВАТ "УкрНДІВ імені А.С.Бережного" відповідно до Європейських стандартів:

ENV 820-3:1993. "Удосконалена технічна кераміка. Монолітна кераміка. Термомеханічні власти-

вості. Частина 3: Визначення термостійкості методом водяного охолодження;"

ENV 843-1:1995. Удосконалена технічна кераміка. Монолітна кераміка. Механічні властивості при кімнатній температурі. Частина 1: Визначення межі міцності при вигині", а також Державним стандартом України ДСТУ 3716-98. Кераміка "Метод визначення межі міцності при вигині.

Аналіз даних, наведених у таблиці, свідчить про те, що кераміка, виготовлена з запропонованого складу, характеризується підвищеною межею міцності при вигині на $70-100 \text{ Н/мм}^2$ у порівнянні з прототипом ($\sigma_{\text{вигину}} - 510 \text{ Н/мм}^2$ проти 410 Н/мм^2 - у прототипу), підвищеним коефіцієнтом інтенсивності напруг на $1,5-1,7 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ у порів-

нянні з прототипом ($K_{1c} - 7,1 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ проти $5,4 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ у прототипу). При цьому вироби, виготовлені зі складу, що заявляється, характеризуються підвищеною термостійкістю - більшою критичною різницею температур між температурою нагрівання і температурою охолоджувальної води, при якому відбувалося зниження межі міцності при вигині більш ніж на 30%, на $10-30^\circ\text{C}$ у порівнянні із прототипом ($\Delta T - 210^\circ\text{C}$ проти 180°C - у прототипу).

Технічне рішення, яке заявляється, намічається до впровадження на дослідному виробництві ВАТ "УкрНДІВ імені А.С.Бережного" у 2007 році.

Таблиця

Склади кераміки та її властивості.

Найменування компонентів , показники в л а с т и в о с т е й	Приклади					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
	про- тотип	пропонований			поза межовий	
Склад кераміки:						
1. Глиноземовмісний компонент:						
- глинозем марки СТ 16 SG з питомою поверхнею 8,6м ² /г	88,0	-	-	-	-	-
- глинозем з вмістом α -Al ₂ O ₃ не менше 99% і питомою поверхнею 7,5м ² /г	-	30,0	27,5	25,0	24,0	31,0
- глинозем, модифікований 0,15-0,20% MgO, з вмістом α -Al ₂ O ₃ не менше 95% і питомою поверхнею 3,5-4,0м ² /г	-	10,0	7,5	5,0	17,0	4,0
2. Цирконієвмісний компонент:						
- моноклінний ZrO ₂	12,0	-	-	-	-	-
- суміш глинозему з вмістом α -Al ₂ O ₃ не менше 95% і наночасток ZrO ₂ розміром 50-800nm у співвідношенні від 1:0,08 до 1:0,1 і з загальною питомою поверхнею 3,5-4,0м ² /г	-	60	65	70	59	65
Властивості кераміки:						
1 σ _{вигину} - межа міцності при вигині, Нмм ²	410	490	510	480	470	460
2. K _{1C} - коефіцієнт інтенсивності напруг, МПа × м ^{1/2}	5,4	7,0	7,1	6,9	6,8	6,7
3. ΔT - критична різниця температур між температурою нагрівання і температурою охолоджувальної води, при якій відбувалося зниження межі міцності при вигині більш ніж на 30%, °C	180	200	210	190	190	180