

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22395**

(13) **С1**

(46) **2019.02.28**

(51) МПК

С 04В 35/19 (2006.01)

(54) **ТЕРМОСТОЙКАЯ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНАЯ КЕРАМИКА**

(21) Номер заявки: а 20160474

(22) 2016.12.19

(43) 2018.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович;
Кичкайло Ольга Владимировна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(ВУ)

(56) ВУ 8387 С1, 2006.
ВУ 14830 С1, 2011.
WO 02/28803 А1.
ВУ 9352 С1, 2007.
EP 0997448 А2.

(57)

Термостойкая литийалюмосиликатная керамика, включающая каолин, песок кварцевый, углекислый литий, глину огнеупорную и глинозем, отличающаяся тем, что дополнительно содержит ортофосфат магния и криолит при следующем соотношении компонентов, мас. %:

каолин	44,3-45,1
песок кварцевый	14,1-14,4
углекислый литий	13,6-13,9
глина огнеупорная	14,7-15,0
глинозем	4,2-4,3
ортофосфат магния	6,5-7,3
криолит	0,8-1,8.

Изобретение относится к технологии керамики, в частности к составам литийалюмо-силикатных материалов с близкими к нулю значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), для изготовления как кухонной посуды, предназначенной для приготовления пищи на любых источниках нагрева (открытый огонь, электроплита, духовой шкаф, печь СВЧ), так и для конструкционных элементов, способных работать в современных установках (индукторах, печах сопротивления, лазерах, плазмотронах, атомных реакторах и т.п.) в условиях резких температурных перепадов, не разрушаясь при этом и сохраняя высокие эксплуатационные свойства.

Известна шихта для изготовления керамического термостойкого материала [1], включающая следующие компоненты, мас. %: β -сподумен - 45-60, глина - 20-23, каолин - 12-18, песок кварцевый - 5-12, апатит - 2-3.

Недостатками указанной керамики являются повышенная температура спекания образцов (1280 °С), а также необходимость соблюдения специального режима термообработки (начиная с 1000 °С обжиг проводится в восстановительной среде), что усложняет технологию производства изделий. Кроме этого, использование в составе шихты такого

BY 22395 C1 2019.02.28

природного литийалюмосиликатного материала, как β -сподумен, характеризующегося непостоянством химического состава, в частности оксида лития, может негативно сказываться на физикохимических свойствах синтезируемых материалов.

Авторами [2] предлагается сподуменовый термостойкий материал, содержащий следующие компоненты, мас. %: каолин - 58,0; песок кварцевый - 25,7; углекислый литий - 16,3. Однако образцы материала на основе такой композиции при достаточно высокой температуре обжига (1200-1350 °С) обладают довольно высокими значениями водопоглощения (25,6-26,5 %) и открытой пористости 37,9-38,8 %.

Известна шихта для изготовления керамических изоляторов [3] с использованием, мас. %: 57,6-60,1 глины; 10,2-10,5 талька; 10,6-11,1 глинозема; 15,6-16,3 углекислого лития и 2-6 диоксида титана, обеспечивающая получение термостойкого материала при температуре обжига 1200 °С с водопоглощением 2,7-4,6 % и показателями ТКЛР в интервале (20-700) °С от $0,035 \cdot 10^{-6}$ до $0,14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Однако при этом керамический материал характеризуется недостаточной термической стойкостью, составляющей 50 теплосмен (1100 °С - вода).

Наиболее близким к заявляемому керамическому материалу по технической сущности и достигаемому результату является состав массы [4], содержащий следующие компоненты, мас. %: каолин - 48,6; песок кварцевый - 15,5; углекислый литий - 15,1; огнеупорная глина - 16,2; глинозем - 4,6.

Недостатком приведенного состава является то, что материал, полученный на его основе, обладает высоким водопоглощением и открытой пористостью, а также меньшими прочностными показателями по сравнению с предлагаемым, кроме того, он характеризуется высокой температурой обжига.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение показателей спекания и механической прочности при сохранении высокой термостойкости изделий, обеспечиваемых при пониженных температурах обжига.

Поставленная задача решается тем, что термостойкая литийалюмосиликатная керамика, включающая каолин, песок кварцевый, углекислый литий, глину огнеупорную и глинозем, отличается тем, что дополнительно содержит ортофосфат магния и криолит при следующем соотношении компонентов, мас. %:

каолин	44,3-45,1
песок кварцевый	14,1-14,4
углекислый литий	13,6-13,9
глина огнеупорная	14,7-15,0
глинозем	4,2-4,3
ортофосфат магния	6,5-7,3
криолит	0,8-1,8.

Отличительной особенностью предлагаемого изобретения является дополнительное введение в состав керамической массы ортофосфата магния и криолита. Количественное сочетание всех используемых компонентов позволяет получить керамику со стабильным фазовым составом, обеспечивающим близкий к нулю ТКЛР, высокие значения механической прочности и достаточную степень спекания при невысокой температуре обжига.

Совместное ведение ортофосфата магния и криолита с целью повышения показателей спекания и механической прочности термостойких литийалюмосиликатных изделий, обеспеченных при указанном составе и соотношении компонентов керамической массы, в научной литературе и патентных источниках не выявлено.

Введение указанных добавок вызывает уплотнение керамических материалов, снижение пористости и водопоглощения вследствие протекания процессов жидкофазного спекания, присущего смесям в эвтектических системах. Из данных литературы [5, 6] следует, что при введении ортофосфата магния возможно образование эвтектик в системе Li_2O_3 -

ВУ 22395 С1 2019.02.28

P₂O₅, плавящихся при температурах 600, 645 и 870 °С. Кроме этого, фтор, как продукт диссоциации криолита, присутствующий в небольших количествах, замещает в углах кремнекислородных тетраэдров атомы кислорода, способствует уменьшению размеров сиботаксических групп расплава путем разрыва связей Si-O-Si, что снижает его поверхностное натяжение и вязкость, повышает способность расплава к перекристаллизации твердых фаз [7]. В итоге вводимые добавки изменяют соотношение между кристаллической фазой, стеклофазой и порами в материале.

Химический состав сырья и составляющих компонентов масс приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырья и составляющих компонентов масс

Наименование компонента	Оксиды и их содержание, мас. %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	P ₂ O ₅	F ⁻	П.п.п.
Каолин просняновский (ГОСТ 21286-82)	49,72	34,75	0,42	0,5	0,56	0,32	0,23	1,0	-	-	-	12,5
Глина огнеупорная (ГОСТ 3226-93)	56,54	29,68	0,62	0,8	0,7	0,75	0,45	1,73	-	-	-	8,73
Песок кварцевый (ГОСТ 22551-77)	98,5	0,12	0,19	0,01	0,13	0,25	0,4	0,3	-	-	-	0,1
Углекислый литий (ТУ 60937228-83)	-	-	-	-	-	-	-	-	40,4	-	-	59,6
Глинозем технический (ГОСТ 30559-98)	од	99,45	-	0,05	-	-	0,1	0,1	-	-	-	0,2
Ортофосфат магния (ГОСТ 5956-78)	-	-	-	-	-	45,8	-	-	-	53,7	-	0,5
Криолит (ГОСТ 10561-80)	-	21,9	-	-	-	-	28,7	-	-	-	49,0	0,4

Предлагаемое изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

Пример 1.

Керамическая масса, включающая, мас. %: каолин 45,1; глину огнеупорную 15,0; песок кварцевый 14,4; углекислый литий 13,9; глинозем 4,3; ортофосфат магния 6,5; криолит 0,8, готовится шликерным методом. Предварительно измельченные до размера зерен не более 5 мм компоненты загружаются в шаровую мельницу мокрого помола в две стадии: в первую стадию загружают кварцевый песок, глинозем, глину огнеупорную, во вторую - каолин, углекислый литий, ортофосфат магния (Mg₃(PO₄)₂), криолит (Na₃AlF₆). Для обеспечения требуемых литьевых характеристик в состав шликера вводится комплексный разжижитель Complex M (ТУ ВУ 391095455.001-2013). Количество электролита составляло 0,3 мас. % (сверх 100 % составляющих). Помол производится до остатка на контрольном сите с сеткой № 0063 К в количестве не более 1,5 %. Изготовление изделий осуществляется литьем в гипсовые формы. Время набора черепка в зависимости от вида изделий составляет 15-30 мин. После извлечения из гипсовых форм оправленные изделия подаются на сушку. Сушка изделий производится при температуре 100±10 °С. Обжиг полуфабрикатов продукции осуществляется при 1100 и 1150 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

Остальные примеры выполняются аналогично и иллюстрируются составами, приведенными в табл. 2.

В табл. 3 приведены физико-химические характеристики заявляемых масс в сравнении с прототипом.

Таблица 2

Составы заявляемых масс и прототипа

Состав массы, мас. %	Номер состава заявляемого изобретения			Прототип [4]
	1	2	3	
Каолин	45,1	44,7	44,3	48,6
Песок кварцевый	14,4	14,2	14,1	15,6
Углекислый литий	13,9	13,8	13,6	15,0
Глина огнеупорная	15,0	14,9	14,7	16,2
Глинозем	4,3	4,2	4,2	4,6
Ортофосфат магния	6,5	6,9	7,3	-
Криолит	0,8	1,3	1,8	-

Таблица 3

Физико-химические свойства заявляемых масс и прототипа

Показатели свойств	Номер состава заявляемого изобретения			Прототип [4]
	1	2	3	
Температура обжига, °С	1150	1100	1100	1200
Прочность при изгибе, МПа	81	78	84	38
Усадка общая, %	5,7	4,6	5,2	2,8
Термостойкость, количество теплосмен воздух-вода без разрушения (10-1000 °С)	>100	>100	>100	>100
Водопоглощение, %	0,9	4,1	1,7	22,3
Плотность кажущаяся, кг/м	2161	2096	2151	1494
Пористость открытая, %	1,9	8,6	3,8	33,3
ТКЛР в интервале температур 20-700 °С, $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	0,29	0,43	0,39	0,41
Текучность шликера, с после выстаивания в течение				
30 с	7,5	7,8	7,9	8,2
30 мин	10,3	11,2	11,8	13,5
Коэффициент загустеваемости шликера	1,37	1,43	1,49	1,65

Сравнение приведенных характеристик показывает, что предлагаемый материал характеризуется достаточной степенью спекания и высокими термомеханическими свойствами, обеспеченными при более низких температурах обжига.

Так, заявляемый материал обладает сниженными показателями водопоглощения (0,9-4,1 %) и открытой пористости (1,9-8,6 %) при одновременно существенных значениях механической прочности при изгибе (78-84 МПа), что значительно превышает заявляемое решение. Известная масса характеризуется водопоглощением 22,3 %, открытой пористостью 33,3 %, механическая прочность при изгибе составляет 38 МПа. Температура обжига заявляемой керамики на 50-100 °С ниже, чем у прототипа, что позволит обеспечить экономии энергетических ресурсов. Другие показатели свойств изделий (ТКЛР, термостойкость), изготовленных из заявляемой массы, находятся на уровне образцов прототипа.

Изобретение позволит расширить номенклатуру термостойких изделий, работающих в условиях резких температурных перепадов. За счет высоких прочностных характеристик увеличится срок эксплуатации и долговечность керамических изделий хозяйственного и конструкционного назначения.

BY 22395 C1 2019.02.28

Заявляемый состав может быть использован на ОАО "Белхудожкерамика", УП "Комбинат декоративно-прикладного искусства им. А.М. Кищенко", ОАО "Витебский завод радиодеталей "Монолит", ОАО "Лантан".

Источники информации:

1. А.с. СССР 899507, МПК С 04В 35/18, 1982.
2. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я. Электрокерамика, стойкая к термоударам. - М.: Энергия, 1977. - С. 155-159.
3. А.с. СССР 1425180, МПК С 04В 33/26, 1988.
4. Патент РБ 8387, МПК⁷ С 04В 35/19, 2006 (прототип).
5. Горопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные силикатные системы: справочник / Под ред. В.П.Барзаковского. - Л.: Наука, 1972. - 448 с.
6. Nakano J., Yamada T., Miyazawa S. Phase diagram for a portion of the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ // Journ. Amer. Ceram. Soc. - 1979. - Vol. 62. - No. 9-10. - P. 465-467.
7. Hong L. Formation of β -eucryptite and β -spodumene from topaz mixtures / Sydney: UNSW, 2006. - 367 p.