

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **9352**

(13) **С1**

(46) **2007.06.30**

(51) МПК (2006)

**С 04В 35/18**

(54) **КЕРАМИКА С НИЗКИМ ТЕРМИЧЕСКИМ РАСШИРЕНИЕМ**

(21) Номер заявки: а 20041012

(22) 2004.11.02

(43) 2006.06.30

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

(72) Авторы: Дятлова Евгения Михайловна; Баранцева Светлана Евгеньевна; Какошко Елена Станиславовна; Салыщиц Ольга Игоревна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) SU 1301819 A1, 1987.

US 4495300, 1985.

EP 202107 A2, 1986.

SU 1353759 A1, 1987.

RU 2002100253 A, 2003.

RU 93027655 A, 1996.

EP 997448 A2, 2000.

JP 2002293608 A, 2002.

(57)

Керамика с низким термическим расширением, включающая  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Li}_2\text{O}$ , отличающаяся тем, что дополнительно содержит  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:

$\text{SiO}_2$	45,5-38,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	33,3-31,5
$\text{MgO}$	6,2-3,8
$\text{Li}_2\text{O}$	5,0-7,0
$\text{ZrO}_2$	8,0-13,4
$\text{P}_2\text{O}_5$	2,0-6,0.

Изобретение относится к керамической промышленности, в частности к изготовлению керамики с низким термическим расширением, характеризующимся отрицательными значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), и может быть использовано при изготовлении конструкционных керамических элементов, способных работать в жестких условиях, связанных с резкими температурными нагрузками и перепадами, не разрушаясь и сохраняя теплофизические и механические свойства.

Известен керамический материал, устойчивый к термоударам [1], содержащий, мас. %:  $\text{Li}_2\text{O}$  0-8;  $\text{MgO}$  0-15,0 (при суммарном содержании оксидов лития и магния  $\approx 3,0$  мас. %);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15,0-34,0;  $\text{SiO}_2$  50,0-80,0 и  $\text{B}_2\text{O}_3$  0,2-5,0. ТКЛР этого материала имеет значения до  $15 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$  и водопоглощение до 8,0 %. Температура обжига керамики составляет 1250 °С.

Недостатком указанной керамики является сложность введения боромagneйевой композиции, связанной с дополнительной операцией ее получения. В качестве продукта реакции при термообработке (450-980 °С) смеси борной кислоты и одного или нескольких видов материалов - гидроксида магния, магнезита и оксида магния.

**ВУ 9352 С1 2007.06.30**

# BY 9352 C1 2007.06.30

Известен состав кордиеритовой керамики [2], содержащий, мас. %:  $\text{SiO}_2$  33,0-46,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  35,0-57,0;  $\text{MgO}$  5,5-15,0;  $\text{ZnO}$  0,4-1,7;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  1,0-3,0;  $\text{ZrO}_2$  0-5,0. Сырьевыми компонентами служат нефелин-сиенит, каолин, тальк, глина, глинозем, оксид цинка, бентонит и циркон. ТКЛР составляет  $(29-41) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ .

Недостатками указанного материала являются, прежде всего, сложность состава, наличие в котором  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  и отсутствие  $\text{Li}_2\text{O}$  не могут обеспечить низкого термического расширения. Кроме этого, керамика имеет сравнительно невысокий предел прочности на изгиб (70 МПа), а присутствие достаточно большого количества алюминия повышает температуру обжига до 1300-1350 °С.

Известен высокотемпературный малорасширяющийся коррозионно-стойкий керамический материал [3], полученный в системе  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ , рекомендуемый для использования в двигателях газовых турбин.

Материал предпочтительно содержит, мас. %:  $\text{MgO}$  11-13;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  33-35;  $\text{SiO}_2$  48-51;  $\text{ZrO}_2$  3-10. ТКЛР материала составляет  $(19-45) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$  в интервале 25-1000 °С. Он кислотоустойчив в интервале 20-1000 °С, имеет плотность 2300-2760  $\text{кг/м}^3$ .

Существенным недостатком является очень сложный технологический процесс синтеза керамики. Сырьевыми материалами являются циркон и компоненты для формирования кордиерита ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ).

Образцы в виде брусков проходят две стадии обжига: первый - при температуре 1000 °С в течение 15 ч; второй - при 1400 °С в течение 4 ч, поэтому специфика обжига связана с большими тепловыми и энергетическими затратами. Кроме этого, отмечены значительные колебания показателей ТКЛР.

Известен муллито-кордиеритовый керамический материал [4] с низким  $((5-24) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1})$  термическим расширением и специфическими диэлектрическими параметрами. Он получен из предварительно синтезированного при 1350 °С кордиерита со смесью цирконийсодержащих (хлорид циркония, окси-хлорид циркония, бромид циркония, гидроксид циркония) и фосфорсодержащих (оксид фосфора, бромид фосфора, циркониевые и фосфорные флюориды) сырьевых материалов. Недостатками этой керамики являются высокая температура спекания (1370 °С) и неспособность выдерживать температурные нагрузки до 450-600 °С. Кроме этого, летучесть соединений циркония и фосфора не позволяют достаточно точно воспроизводить состав, а при температурных воздействиях (обжиг) выделяются токсичные газообразные галогены.

Наиболее близкой к заявляемой по технической сущности и достигаемому результату является керамика, содержащая, мас. %:  $\text{SiO}_2$  48,7-49,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  37,5-38,2;  $\text{MgO}$  4,1-6,8;  $\text{Li}_2\text{O}$  6,0-8,4;  $\text{ZnO}$  0,2-0,6 [5]. Исходными компонентами для ее синтеза служат глина, тальк, карбонат лития и глинозем технический. Недостатками указанного материала является довольно высокая температура обжига (1200 °С), колебания значений ТКЛР в широких пределах  $(0,18-6,5) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Кроме этого, керамический материал имеет значения водопоглощения 2,5-6,6 %, что свидетельствует о наличии значительного количества пор и сокращает области использования данного материала. Недостатком также является использование значительного количества карбоната лития (16-23 в.ч.) для введения 6,0-8,4 мас. %  $\text{Li}_2\text{O}$  в керамическую массу.

Задача изобретения - получение керамики с низким термическим расширением, со стабильным фазовым составом и отрицательными значениями ТКЛР, достаточной механической прочностью и высокой термостойкостью. Решение поставленной задачи достигается тем, что заявляемая керамика с низким термическим расширением, включающая  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , дополнительно содержит  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:  $\text{SiO}_2$  45,5-38,3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  33,3-31,5;  $\text{MgO}$  6,20-3,80;  $\text{Li}_2\text{O}$  5,0-7,0;  $\text{ZrO}_2$  8,0-13,4;  $\text{P}_2\text{O}_5$  2,0-6,0.

Отличительной особенностью предлагаемого изобретения является дополнительное введение в состав керамической массы оксидов циркония и фосфора. Количественное сочетание всех используемых компонентов позволяет получить керамику со стабильным фа-

# ВУ 9352 С1 2007.06.30

зовым составом, обеспечивающим отрицательные значения ТКЛР при достаточной механической прочности и высокой термостойкости.

Комплексное применение оксидов циркония и фосфора для керамики, получаемой в системе  $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , не известно и предлагается впервые с целью формирования при обжиге кристаллических фаз: сподумена, шпинели и новой фазы -  $\text{ZrLi}_2\text{P}_2\text{O}_8$ , а также твердого раствора на основе сподумена, обогащенного  $\text{SiO}_2$ , при их рациональном сочетании, обеспечивающем заданные термические и физико-механические свойства. Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

№	Компоненты	Содержание оксидов, мас. %										
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{R}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	п.п.п
1.	Глина	54,76	32,48	0,49	0,8	1,19	0,56	-	0,82	-	-	8,9
2.	Тальк	62,15	0,55	32,0	0,5	-	-	-	-	-	-	4,8
3.	Глинозем	-	99,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02
4.	Карбонат лития	-	-	-	-	-	-	41,1	-	-	-	58,9
5.	Циркониевый концентрат	32,6	-	-	-	-	-	-	-	67,24	-	-
6.	Ортофосфорная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58,0	-

При использовании природных сырьевых материалов в состав опытных масс с ними вводится незначительное количество (до 1,0 мас. %) примесных оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ), содержание которых не оказывает ощутимого влияния на свойства заявляемого объекта.

Изобретение поясняется конкретными примерами.

### Пример 1.

Керамическую массу получают по традиционной технологии, включающей подготовку сырьевых материалов, их дозировку, измельчение до остатка на сите № 008 1,0-2,0 %, тщательное перемешивание с введением заданного количества ортофосфорной кислоты, последующее увлажнение водой до необходимой формовочной влажности. Перед полусухим прессованием керамическая масса протиралась через сито с размером отверстий 2 мм.

Образцы в виде дисков и балочек прессовались на гидравлическом прессе под давлением 20 МПа. Спекание образцов, высушенных при температуре  $100 \pm 5$  °С, проводилось в электрической печи при температуре  $1150 \pm 10$  °С с выдержкой 30 мин.

Остальные примеры выполнялись по аналогии с массами, из которых получена керамика, расчетные составы которой приведены в табл. 2.

Таблица 2

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %					
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
1	42,5	33,3	6,20	5,0	8,0	2,0
2	42,5	32,2	4,95	5,9	10,35	4,1
3	38,30	31,5	3,85	7,0	13,40	6,0

Расчетное содержание оксидов в синтезируемой керамике обеспечивается сырьевыми материалами, количества которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ п/п	Наименование сырья	Номер состава		
		1	2	3
1	Глина веселовская	54,76	51,2	44,64
2	Тальк онотский	19,06	15,31	11,87
3	Глинозем технический	15,53	15,5	17,06
4	Карбонат лития	13,71	14,58	16,45
5	Циркониевый концентрат	11,89	15,39	19,93
6	Ортофосфорная кислота техническая	3,45	7,08	10,34

# ВУ 9352 С1 2007.06.30

Свойства полученных керамических материалов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Наименование свойств	Состав			Прототип [5]
	1	2	3	
Температура обжига, °С	1150	1150	1150	1200
Водопоглощение, %	2,4	1,82	1,6	2,5-6,6
Пористость, %	7,8	7,5	7,4	-
$\alpha \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$ (ТКЛР)	-0,21	-0,25	-0,25	0,18-6,5
Термостойкость: °С	1190	1200	1200	1 100
количество теплосмен (800 °С - вода)*	более 150	более 150	более 150	-
Предел прочности при изгибе, МПа	135-140	140-145	160-165	-
Предел прочности при сжатии, МПа	475-480	480-490	480-490	-

\*Примечание. Наиболее показательным для керамических материалов является определение термостойкости при циклическом нагревании образцов (800 °С) и резком охлаждении в воде.

Как видно из приведенных данных, заявляемый керамический термостойкий материал по сравнению с прототипом имеет стабильные отрицательные значения ТКЛР (-0,21) - (-0,27) · 10<sup>7</sup> К<sup>-1</sup> в интервале температур 20-800 °С, небольшое водопоглощение (1,6-2,4 %) и пористость (менее 8 %), высокие показатели механических свойств - предел прочности при изгибе и сжатии 135-165 и 475-490 МПа соответственно. Количество выдержанных теплосмен при циклическом нагревании образцов до 800 °С и резком охлаждении в воде составляет более 150 циклов, что свидетельствует о высокой термостойкости заявляемой керамики. Температура обжига данной керамики на 100-250 °С ниже, чем у известных аналогов, что позволит обеспечить экономию энергетических ресурсов. За счет высокой термостойкости увеличится срок эксплуатации конструкционных керамических изделий различного назначения.

Изобретение позволит расширить номенклатуру изделий, работающих в современных тепловых установках (индукторах, печах сопротивления, плазмотронах и др.) в условиях резких температурных перепадов, не разрушаясь и сохраняя заданные показатели теплофизических и механических свойств.

В республике Беларусь данное изобретение может быть внедрено в различных отраслях промышленности, связанных с использованием вышеуказанных тепловых агрегатов и установок: завод "Гидроусилитель" (г. Борисов), машиностроительные заводы (г. Минск, г. Могилев, г. Гомель), ИТМО НАНБ.

Источники информации:

1. Патент Япония 08238844, МПК<sup>7</sup> С 04В 35/19, 2002.
2. Патент США 42686311, МПК<sup>7</sup> С 04В 33/24, 1982.
3. Патент США 4292083, МПК С 04В 35/04; 35/10; 35/14; 35/48, 1982.
4. Патент США 4495300, МПК С 04В 35/18; 35/20; 35/48, 1985.
5. А.с. СССР 1301819, МПК С 04В 35/18, 1987 (прототип).