

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 17984

(13) С1

(46) 2014.02.28

(51) МПК

C 04B 35/195 (2006.01)

(54)

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

(21) Номер заявки: а 20120300

(22) 2012.03.01

(43) 2013.10.30

(71) Заявитель: Государственное научное учреждение "Институт порошковой металлургии" (ВУ)

(72) Авторы: Судник Лариса Владимировна; Дробышевская Наталья Евгеньевна; Белый Дмитрий Иванович; Подденежный Евгений Николаевич; Бойко Андрей Андреевич; Жук Елена Владимировна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Государственное научное учреждение "Институт порошковой металлургии" (ВУ)

(56) US 4280845, 1981.

ВУ 8183 С1, 2006.

RU 2040511 С1, 1995.

US 4810681, 1989.

RU 2016878 С1, 1994.

US 5030592, 1991.

(57)

Способ получения кордиеритовой керамики, при котором готовят шихту из смеси оксидов магния, наноструктурированного моногидроксида алюминия и аморфного кремнезема в стехиометрическом соотношении, соответствующем химической формуле кордиерита, формуют и проводят термическую обработку при нагреве со скоростью 800 °С/ч до температуры 1100-1200 °С с выдержкой в течение 3 ч.

Кордиеритовая керамика имеет широкое промышленное применение ввиду малого коэффициента линейного расширения, высокой стойкости к термоудару, хорошим диэлектрическими характеристиками и высокой химической стойкости. Керамические кордиеритовые изделия применяются в качестве носителей катализаторов, термостойких тиглей, подложек для электронных приборов, наконечников газовых горелок и т.п.

Кроме того, кордиерит представляет интерес и как составная часть композиционных материалов. Однако получение плотной мелкокристаллической керамики на основе кордиерита представляет собой сложную проблему, сдерживающую более широкое применение такой керамики.

Для практических применений желательно, чтобы кордиеритовая керамика имела однородную структуру, высокую плотность и отсутствие трещин.

Известные методы получения кордиеритовой керамики базируются на термическом уплотнении прессованного порошка кристаллического кордиерита с различными добавками, прямом синтезе магний-алюмосиликатного керамического тела из исходных оксидов магния, алюминия и кремния, золь-гель процессах синтеза кордиерита из соответствующих солей, кремнийсодержащих соединений различной природы, а также на использовании природных алюмосиликатов, магнийсодержащих минералов и техногенных отходов. Получить плотную керамику по названным технологиям довольно трудно из-за сравнительно высоких температур синтеза керамических порошков (выше 1350-

ВУ 17984 С1 2014.02.28

1410 °С) и узкого интервала спекаемости (15-20 °С). В последнее время для этого используют высокодисперсные и ультрадисперсные порошки, получаемые специальными химическими методами, которые позволяют достигать высокой дисперсности (0,01-0,1 мкм), но они сложны, стоят дорого и связаны с использованием токсичных реактивов, что ограничивает их широкое практическое применение.

Известен способ получения кордиеритсодержащей керамики, базирующийся на процессах смешивания и совместного помола 80 мас. % кристаллического порошка кордиерита с 20 мас. % порошка оксида циркония, прессования полученной смеси и спекания заготовки до состояния плотного керамического тела при температуре выше 1350 °С. В данном случае из-за наличия в составе керамики второй фазы - 20 % оксида циркония, свойства керамики в значительной степени отличаются от свойств чистого кордиерита в худшую сторону - имеется повышенный коэффициент линейного расширения, повышенная склонность к трещинообразованию и пониженная термостойкость. Кроме того, для получения плотной керамики требуются высокие температуры спекания - выше 1350 °С, что требует наличия специального термического оборудования - силитовых печей [1].

Известен способ получения кордиеритовой керамики из природных сырьевых материалов. Способ включает обжиг сырьевой смеси, состоящей из серпентинитовой породы и каолина, взятых в соотношении (1:1,5)-(1:5), обжиг проводят при 1250-1400 °С с температурным интервалом обжига 70-100 °С. Для удешевления керамической массы в сырьевую смесь в качестве шамота дополнительно вводят кордиерит при массовой доле до 50 %. Получают кордиеритовую керамику с термостойкостью 850-1000 °С, открытой пористостью 12-38 %, содержание кордиерита от 50 до 80 %. Недостатками процесса являются высокие температуры обжига сырьевой смеси, наличие в составе конечного продукта примесей железа из серпентинитовой породы, необходимость введения для затравки кристаллической фазы синтезированного кордиерита до 50 % по массе, что значительно усложняет процесс синтеза. Недостатком является также значительная пористость и неомогенность полученной керамики [2].

Известен способ получения кордиеритовой керамики с использованием золь-гель процесса. Вначале получают монофазный гель путем смешивания эквивалентных количеств азотнокислых солей магния, алюминия и тетраэтоксисилана в водно-спиртовой среде при температуре 20-25 °С. Далее идет процесс созревания геля и гелеобразование до получения однородного прозрачного геля при температуре 60 °С в течение 3 суток. Затем полученный гель высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение нескольких суток, размалывают в ступке из нитрида кремния и прокаливают при температуре 400 °С в течение 24 ч для удаления органических остатков. Затем спек размалывают еще раз до размеров кристаллитов менее 75 мкм, загружают в прессформу и прессуют в таблетки под давлением 175 МПа. Полученные таблетки спекают по определенной программе при подъеме температуры до 1250 °С в течение 12 ч и выдержке при максимальной температуре в течение 2 ч. Недостатками золь-гель синтеза кордиеритовой керамики по данному патенту является сложность и многостадийность процессов, использование дорогостоящих исходных соединений, экологическая небезопасность вследствие выделения продуктов разложения азотнокислых солей и продуктов горения кремний-органических соединений, большая длительность процесса получения керамики - около 8 суток [3].

Наиболее близким к заявляемому способу является способ получения кордиеритовой керамики из оксидного сырья, основанный на следующих операциях. Вначале готовится смесь исходных порошкообразных оксидов - оксида магния со средним размером частиц 5-150 мкм, тригидроксида или оксида алюминия и аморфного диоксида кремния. В пересчете на чистые оксиды смесь состоит из 11-16 мас. % оксида магния, 35-36 мас. % оксида алюминия, 44-51 мас. % оксида кремния. Смесь оксидов формуют в заготовку методами прессования, литья, экструзии и т.п. до получения необходимой формы изделия и заготов-

ку высушивают. После этого высушенную заготовку подвергают ступенчатой термообработке, вначале до температуры 1100 °С со скоростью подъема не более 250 °С/ч, и далее до температуры 1300-1400 °С со скоростью 30-300 °С/ч и выдерживают при максимальной температуре в течение периода времени продолжительностью до 24 ч. В результате получают керамическое изделие с содержанием кордиерита около 95 % с размерами пор 5-150 мкм. Данный способ получения кордиеритовой керамики из оксида магния MgO, тригидроксида Al(OH)<sub>3</sub> или оксида алюминия  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и аморфного диоксида кремния требует длительного времени сушки и термообработки (до 30 ч), а также высокой температуры прокаливания заготовки (1300-1400 °С). Общая продолжительность процесса получения кордиеритовой керамики по прототипу составляет около 40 ч [4].

Задачей изобретения является снижение энергоемкости за счет сокращения длительности процесса получения керамики, снижения конечной температуры спекания, повышения гомогенности и плотности структуры керамики.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения кордиеритовой керамики шихту готовят из смеси оксидов магния, наноструктурированного моногидроксида алюминия и аморфного кремнезема в стехиометрическом соотношении, соответствующем химической формуле кордиерита, формируют и проводят термическую обработку при нагреве со скоростью 800 °С/ч до температуры 1100-1200 °С и выдержкой в течение 3 ч.

Использование в составе шихты высокодисперсных, наноструктурированных и аморфных порошков позволяет активизировать процесс спекания, снизить температуру спекания, расширить температурный интервал обжига, улучшить процесс твердофазного спекания и повысить выход кордиерита, получить гомогенную структуру требуемого состава высокой плотности без проведения длительной многоступенчатой обработки. В заявляемом способе при синтезе кордиеритовой керамики используется новый поставщик алюминий содержащего реагента моногидроксид алюминия - бемит, а спекание осуществляется за один этап (в прототипе - многоступенчатый отжиг), т.е. имеет место новая совокупность признаков решения - новые компоненты и новые режимы проведения известных приемов, приводящие в совокупности к новому свойству получаемой кордиеритовой керамики.

Изобретение является промышленно применимым, т.к. может быть использовано в производстве технической керамики.

Примеры реализации способа получения кордиеритовой керамики представлены ниже.

### **Пример № 1.**

Взвешивают исходные реагенты:

MgO (ГОСТ 4526-75, марки ЧДА, размер частиц 0,5 мкм) - 10 г,

Al(OOH) (полученный методом гидротермального синтеза, наноструктурированные частицы пластинчатой формы) - 30 г,

синтетический кремнезем (марка СК-25/20, ТУ 2168-00114344269-03, торговое название КОВЕ Л ОС, производства предприятия ООО "Синтетические кремнеземы", Москва) - 37,5 г.

Отмеряют объем дистиллированной воды: H<sub>2</sub>O - 200 мл.

Реагенты помещают в керамический стакан из оксида циркония емкостью 0,5 л с циркониевыми шарами (100 шт) диаметром 10 мм. Керамический стакан закрывают герметично керамической крышкой из оксида циркония. Затем стакан помещают в планетарную мельницу "Пульверизетте-5" (фирма Fritch, Германия). Включают вращение мельницы. Частота вращения составляет 300 об/мин, время обработки - 4 ч. Температура в стакане составляет 80 °С, избыточное давление 2,5 атм. После остановки мельницы крышку стакана открывают и смесь помещают в фарфоровую выпаривательную чашку и обрабатывают в сушильном шкафу СНОЛ 3,5 при 150 °С в течение 5 ч с обдувом воздуха. Затем высушенную шихту перемешивают с раствором ПВС и помещают в прессформу, где подвергают операции полусухого прессования под давлением 250 кгс/см<sup>2</sup>. После этого заго-

## BY 17984 C1 2014.02.28

товку подвергают термообработке до температуры 1100 °С со скоростью подъема 800 °С/ч и выдерживают при максимальной температуре в течение 2 ч 30 мин. В результате получается керамическое изделие с содержанием кордиерита около 60 %. Полученная керамика по данным рентгенофазового анализа представляет собой трехфазную поликристаллическую структуру, состоящую из кристаллов кордиерита, кристобалита и стеатита (основные рефлексы кордиерита -  $2\theta = 26, 28, 29$  и стеатита  $\text{MgSiO}_3$ - $2\theta = 12$ ).

### **Пример № 2.**

Проводят все операции так же, как и в примере 1, высушенную заготовку подвергают термообработке до температуры 1100 °С со скоростью подъема 800 °С/ч и выдерживают при максимальной температуре в течение 3 ч. В результате получается керамическое изделие с содержанием кордиерита около 70 %. Полученная керамика по данным рентгенофазового анализа представляет собой трехфазную поликристаллическую структуру, состоящую из кристаллов кордиерита, кристобалита и стеатита (основные рефлексы кордиерита -  $2\theta = 26, 28, 29$  и стеатита  $\text{MgSiO}_3$ - $2\theta = 12$ ). Общая длительность процесса получения кордиеритовой керамики составляет 16,7 ч.

### **Пример № 3.**

Проводят все операции так же, как и в примере 1, но высушенную заготовку подвергают термообработке до температуры 1150 °С со скоростью подъема 800 °С/ч и выдерживают при максимальной температуре в течение 3 ч. В результате получается керамическое изделие с содержанием кордиерита около 70 %. Полученная керамика по данным рентгенофазового анализа представляет собой трехфазную поликристаллическую структуру, состоящую из кристаллов кордиерита, кристобалита и стеатита (основные рефлексы кордиерита -  $2\theta = 26, 28, 29$  и стеатита  $\text{MgSiO}_3$ - $2\theta = 12$ ). Общая длительность процесса получения кордиеритовой керамики составляет 13,8 ч.

### **Пример № 4.**

Проводят все операции так же, как и в примере 1, после чего высушенную заготовку подвергают термообработке до температуры 1200 °С со скоростью подъема 800 °С/ч и выдерживают при максимальной температуре в течение 3 ч. В результате получается керамическое изделие с содержанием кордиерита около 90 % и плотностью 95,0 от теоретической плотности кордиерита. Полученная керамика по данным рентгенофазового анализа представляет собой двухфазную поликристаллическую структуру (90 % составляет фаза кордиерита и 10 % - фаза стеатита  $\text{MgSiO}_3$ ).

### **Пример № 5.**

Проводят все операции так же, как и в примере 1, затем высушенную заготовку подвергают термообработке до температуры 1200 °С со скоростью подъема 800 °С/ч и выдерживают при максимальной температуре в течение 4 ч. В результате получают керамическое изделие с содержанием кордиерита около 90 % и плотностью 95,6 % от теоретической плотности кордиерита. Полученная керамика по данным рентгенофазового анализа представляет собой однофазную поликристаллическую структуру кордиерита с размером кристаллов 60-100 нм. Общая длительность процесса получения кордиеритовой керамики составляет 15 ч.

### **Пример № 6.**

Проводят все операции так же, как и в примере 1, затем высушенную заготовку подвергают термообработке до температуры 1250 °С со скоростью подъема 800 °С/ч и выдерживают при максимальной температуре в течение 3 ч. В результате получают керамическое изделие с содержанием кордиерита около 95 % и плотностью 97,6 % от теоретической плотности кордиерита. Общая длительность процесса получения кордиеритовой керамики составляет 14,5 ч.

Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили на дифрактометре общего назначения ДРОН-3,0 в  $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{CoK}\alpha$  монохроматизированном излучении с использованием системы автоматизации.

# BY 17984 C1 2014.02.28

Пикнометрическую плотность материалов определяли на гелио-вакуумном автопикнометре модели 1320 (фирма Micromeritics, США).

Оценку пористости изделий проводили на приборе "Quantimet 57". Данные рентгенофазового анализа представлены в таблице.

Способ получения	Количество кордиерита, %	Фазовый состав	Максимальная температура и время обработки		Наличие пор
			T, °C	t, час	
Пример 1	70	Смесь кристаллов кордиерита, кристаллита стеатита	1100	16,7	15-18 % пор (3-5 мкм)
Пример 2	70	"-	1100	16,7	5-8 % пор (3-5 мкм)
Пример 3	70	"-	1150	13,8	"-
Пример 4	90	Кордиерит, стеатит	1200	14,0	до 5 % мелких пор (1-3 мкм)
Пример 5	90	Кордиерит	1200	15,0	до 4,4 % мелких пор (<3 мкм)
Пример 6	95	Кордиерит	1250	14,5	до 2,4 % мелких пор (<3 мкм)
Прототип	95	Кордиерит	1300-1400	40,0	до 5 % крупных пор (5-150 мкм)

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получать кордиеритовую керамику высокой плотности, технологические температуры реализации которой снижены в среднем на 200 °С, а продолжительность процесса получения в 2,3-2,8 раза. Повышение температуры и длительности обработки нецелесообразно, т.к. не приводит к дальнейшему улучшению свойств и более того может привести к инконгруэнтному плавлению кордиерита [5].

Дополнительный технический эффект достигается наряду со снижением количества пор уменьшением их размера. Это связано с высокой дисперсностью используемого порошка гидроксида алюминия и его моногидроксидностью, т.е. меньшим содержанием воды, удаление которой при термообработке приводит к образованию пор [6].

Экономический эффект связан также с использованием порошка бемита отечественного продукта, а также с импортозамещающим и экспортоориентируемым характером реализуемого продукта кордиеритовой керамики.

Источники информации:

1. Патент США 4810681, МПК С034В 35/18, 1989.
2. Патент РФ 2016878, МПК С04В 35/18, 1994.
3. Патент США 5030592, МПК С03С 10/08, 1991.
4. Патент США 4280845, МПК С04В 35/18, 1981 (прототип).
5. Кордиеритовая керамика [электронный ресурс]. - Режим доступа - [http:// www.pro-ceramic.ru/spravochnik/keramicheskie\\_izdela](http://www.pro-ceramic.ru/spravochnik/keramicheskie_izdela). Дата доступа 17.02.2012.
6. Витязь П.А., Ильюшенко А.Ф., Судник Л.В., Мазалов Ю.А., Берш А.В. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия: монография. - Минск: Беларуская навука, 2010.