



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C04B 35/119 (2019.08); C04B 2235/3217 (2019.08); C04B 2235/3246 (2019.08); C04B 2235/3262 (2019.08);  
C04B 2235/3418 (2019.08); C04B 2235/5445 (2019.08); C04B 2235/781 (2019.08); C04B 2235/96 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019107659, 18.03.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.03.2019

Дата регистрации:  
25.12.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.03.2019

(45) Опубликовано: 25.12.2019 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):

Баринов Сергей Миронович (RU),  
Оболкина Татьяна Олеговна (RU),  
Смирнов Валерий Вячеславович (RU),  
Смирнов Сергей Валерьевич (RU),  
Гольдберг Маргарита Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)  
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WАНSH M.M. et al, "Thermo-  
mechanical properties of mullite/zirconia  
reinforced alumina ceramic composites",  
Materials & Design, 2012, vol. 41. с. 31-36. BY  
10869 C1, 30.08.2008. RU 2501768 C1, 20.12.2013.  
US 5183610 A, 02.02.1993. US 5147833 A,  
15.09.1992. US 2018/0327314 A1, 15.11.2018. EA  
13699 B1, 30.06.2010.

(54) **Керамический материал с низкой температурой спекания на основе системы диоксида циркония - оксида алюминия - оксида кремния**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения высокоплотной керамики на основе  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ . Разработанные материалы могут быть использованы для получения огнеупорных изделий, высокотемпературных деталей машин и печного оборудования. Керамический материал имеет следующий химический состав, мас. %:  $Al_2O_3$  53-61,  $ZrO_2$ , стабилизированный  $Y_2O_3$ , 26-36,  $SiO_2$

6-16,  $MnO$  1-5. Материал спекается до плотного состояния при низкой температуре 1250-1350°C, что стало возможным в результате использования добавки оксида марганца. Полученный материал характеризуется мелкокристаллической структурой, низкой пористостью и высокими механическими характеристиками - прочностью при изгибе от 270 МПа до 420 МПа при 1250°C и 1350°C, соответственно. 1 пр., 1 табл.

RU 2 710 341 C1

RU 2 710 341 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C04B 35/119* (2019.08); *C04B 2235/3217* (2019.08); *C04B 2235/3246* (2019.08); *C04B 2235/3262* (2019.08);  
*C04B 2235/3418* (2019.08); *C04B 2235/5445* (2019.08); *C04B 2235/781* (2019.08); *C04B 2235/96* (2019.08)

(21)(22) Application: **2019107659**, 18.03.2019(24) Effective date for property rights:  
18.03.2019Registration date:  
25.12.2019

Priority:

(22) Date of filing: 18.03.2019

(45) Date of publication: 25.12.2019 Bull. № 36

Mail address:

119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Federalnoe  
gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki  
Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A.  
Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):

**Barinov Sergej Mironovich** (RU),  
**Obolkina Tatyana Olegovna** (RU),  
**Smirnov Valerij Vyacheslavovich** (RU),  
**Smirnov Sergej Valerevich** (RU),  
**Goldberg Margarita Aleksandrovna** (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i  
materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj  
akademii nauk (IMET RAN) (RU)

(54) **CERAMIC MATERIAL WITH LOW SINTERING TEMPERATURE BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE  
- ALUMINUM OXIDE - SILICON OXIDE SYSTEM**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes; chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of high-density ceramics based on  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ . Developed materials can be used for production of refractory products, high-temperature parts of machines and furnace equipment. Ceramic material has the following chemical composition, wt%:  $Al_2O_3$  53–61,  $ZrO_2$ , stabilized  $Y_2O_3$ , 26–36,  $SiO_2$  6–16,  $MnO$  1–5.

Material is sintered to dense state at low temperature of 1,250–1,350 °C, which became possible as a result of using an additive of manganese oxide.

EFFECT: obtained material is characterized by fine-crystalline structure, low porosity and high mechanical characteristics – bending strength from 270 MPa to 420 MPa at 1,250 °C and 1,350 °C, respectively.

1 cl, 1 ex, 1 tbl

C  
1  
4  
1  
0  
3  
4  
1  
R  
UR  
U  
2  
7  
1  
0  
3  
4  
1  
C  
1

Изобретение относится к области получения высокоплотной керамики на основе системы диоксида циркония - оксида алюминия - оксида кремния ( $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ ).

Материалы системы  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  нашли применение в огнеупорных и высокотемпературных деталях машин и печного оборудования вследствие стойкости к термическому удару и высоким механическим свойствам. Однако эти материалы имеют высокие температуры спекания  $1550-1650^\circ C$ , что приводит к необходимости использования специального дорогостоящего термического оборудования. Решением проблемы является использование близких по составу керамических материалов на основе тройной эвтектики  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  с низкой температурой плавления (эвтектика  $31\%ZrO_2 - 58\%Al_2O_3 - 11\%SiO_2$ ,  $T_{пл}=1710^\circ C$ ). Также для снижения температуры спекания вводят спекающие добавки, позволяющие получать плотные и прочные материалы  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  при более низкой температуре.

Наиболее близким по техническому решению и достигаемому эффекту является керамический материал [Wahsh M. M. S., Khattab R. M., Awaad M. Thermo-mechanical properties of mullite/zirconia reinforced alumina ceramic composites //Materials & Design. - 2012. - Т. 41. - С. 31-36] следующего состава:  $ZrO_2 - 20,5\%$ ,  $Al_2O_3 - 66,8\%$ ,  $SiO_2 - 10\%$ , содержащий добавку  $MgO - 2,7\%$ . Данный материал спекали в интервале температур  $1300-1500^\circ C$ . Минимальная пористость - около  $5\%$  - была достигнута при  $1500^\circ C$ , прочность при изгибе составляла  $550$  МПа. При более низких температурах спекания прочность резко снижалась, что объяснялось увеличением пористости материалов. Так, после спекания на  $1400^\circ C$  и  $1300^\circ C$  прочность материалов составляла  $370$  и  $101$  МПа при пористости около  $30\%$  и  $35\%$ , соответственно.

Технический результат изобретения заключается в создании материала на основе системы диоксида циркония - оксида алюминия - оксида кремния, спекающегося до плотного состояния (открытая пористость не более  $0,01\%$ ) при низкой температуре  $1250-1350^\circ C$ , и характеризующегося высокими механическими характеристиками: прочностью при изгибе не менее  $270$  МПа при температуре спекания  $1250^\circ C$ ,  $310$  МПа при  $1300^\circ C$ ,  $420$  МПа при  $1350^\circ C$ .

Технический результат достигается тем, что керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония - оксида алюминия - оксида кремния, содержит добавку оксида марганца, способствующую спеканию при  $1250-1350^\circ C$  при следующих соотношениях компонентов в материале: добавка оксид марганца  $1-5$  масс. %, диоксид циркония (содержание оксида иттрия  $3-9$  мол. %) -  $26-36$  масс. %, оксид алюминия -  $53-61$  масс. %, оксид кремния -  $5-16$  масс. %. Полученный материал характеризуется прочностью при изгибе не менее  $270$  МПа при спекании на  $1250^\circ C$ , не менее  $350$  МПа при спекании на  $1300^\circ C$ , не менее  $420$  МПа при спекании при на  $1350^\circ C$ , равномерной однородной структурой с размером кристаллов около  $50-100$  нм при спекании на  $1250^\circ C$ ,  $50-200$  нм при спекании на  $1300^\circ C$ , при спекании на  $1350^\circ C$   $100-300$  нм и открытой пористостью не более  $0,01\%$ .

Керамический материал указанного состава неизвестен. При спекании добавка оксида марганца образует низкотемпературный расплав за счет взаимодействия с оксидом кремния (температура плавления эвтектики около  $1251^\circ C$ ), что способствует спеканию материала по жидкофазному механизму. В результате спекания до плотного состояния (открытая пористость не более  $0,01\%$ ) становится возможным при низких температурах  $1250-1350^\circ C$ , получить материалы с высокими механическими свойствами. При температурах спекания более  $1400^\circ C$  происходит рост кристаллов, что приводит к снижению прочности. При температурах ниже  $1100^\circ C$  падение прочности происходит

вследствие увеличения пористости. При использовании добавки менее 1 масс. % оксида марганца материал имеет высокую открытую пористость, что приводит к снижению прочности материала. При использовании добавки более 5 масс. % оксида марганца в материале в качестве второй фазы образуется большое количество жидкой фазы при спекании, что приводит к деформации керамического материала. При содержании оксида иттрия менее 3 мол. % образуется моноклинная модификация, а при более 9 мол. % кубическая модификация, содержание которых также снижает прочность материала. При выходе за указанные пределы содержания оксидов: диоксид циркония 26-36 масс. %, оксид алюминия 53-61 масс. %, оксид кремния 6-16 масс. % материалы имеют прочность ниже 270-420 МПа при спекании ниже 1350°C.

Пример. Керамику получали из нанодисперсных порошков состава 31 масс. %  $ZrO_2$  (диоксид циркония содержал 9 мол. % оксида иттрия) 56 масс. %  $Al_2O_3$  - 11 масс. %  $SiO_2$ , удельная поверхность порошков была не менее 20 м/г. В порошки вводили оксид марганца в количестве 2 масс. % в виде порошка. Смешение проводили на планетарной мельнице в течение 30 минут до получения порошка с равномерным распределением добавки. Для получения образцов порошок прессовали в образцы в виде баночек размером 30×3×3 мм. Полученные образцы спекали при температуре 1300°C. В результате получали керамический материал, состоящий из 100% тетрагональной фазы. Материал характеризовался однородной мелкокристаллической структурой с размером кристаллов 50-200 нм, открытой пористостью не более 0,01 %, прочностью при изгибе 350 МПа.

Были изготовлены образцы керамики, имеющие составы в пределах заявленных, и определены их свойства в сравнении с прототипом. Полученные результаты сведены в таблицу.

Образец	Содержание оксида иттрия по отношению к диоксиду циркония, мол.%	Содержание добавки оксида марганца, масс.%	Содержание диоксида циркония, масс.%	Содержание оксида алюминия, масс.%	Содержание оксида кремния, масс.%	Температура спекания, °С	Размер кристаллов, нм	Прочность при изгибе, МПа	Открытая пористость, %	Примечание
1	9	2	36	53	9	1300	50-200	350	Не более 0,01	
2	3	1	26	57	16	1350	200-300	420	Не более 0,01	
3	6	5	28	61	6	1250	50-100	270	Не более 0,01	
4 (прототип)	-	Оксид магния 2,7 масс.%	20,5	66,8	10	1300	-	101	35	
5	2	0	80	20	0	1400	100-300	150	22	
6	12	10	0	65	25	1500	5-7 мкм	200	15	Деформация образцов

#### (57) Формула изобретения

Керамический материал с низкой температурой спекания на основе системы диоксида циркония - оксида алюминия - оксида кремния, отличающийся тем, что содержит добавку оксида марганца, при следующих соотношениях компонентов в материале, мас. %:

добавка оксид марганца	1-5
тетрагональный диоксид циркония (содержание оксида иттрия 3-9 мол. %)	26-36
оксид алюминия	53-61
оксид кремния	6-16,

5        полученный материал характеризуется прочностью при изгибе не менее 270 МПа при спекании на 1250°C, не менее 350 МПа при спекании на 1300°C, не менее 420 МПа при спекании на 1350°C, равномерной однородной структурой с размером кристаллов около 50-100 нм при спекании на 1250°C, 50-200 нм при спекании на 1300°C, при спекании на 1350°C 100-300 нм и открытой пористостью не более 0,01%.

10

15

20

25

30

35

40

45