



(51) МПК

C03C 10/12 (2006.01)

C03C 21/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004128098/03, 21.09.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.09.2004

(45) Опубликовано: 20.03.2006 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: СУЗДАЛЬЦЕВ Е.И. и др. Перспективы
упрочнения стеклокерамики
литийалюмосиликатного состава. Огнеупоры и
техническая керамика, 2003, №1, с.9-11.
SU 522150 A, 25.07.1976.
US 4074993 A, 21.02.1978.
GB 1358061, 26.06.1974.
US 5127931, 07.07.1992.

Адрес для переписки:

249035, Калужская обл., г. Обнинск, Киевское
ш., 15, ФГУП "ОНПП "Технология"

(72) Автор(ы):

Ромашин Александр Гаврилович (RU),
Суздальцев Евгений Иванович (RU),
Русин Михаил Юрьевич (RU),
Хамицаев Анатолий Степанович (RU),
Богацкий Владимир Григорьевич (RU),
Рожкова Татьяна Ивановна (RU),
Зайчук Татьяна Владимировна (RU),
Суслова Маргарита Александровна (RU),
Ипатова Наталья Ивановна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Обнинское научно-
производственное предприятие "Технология"
(RU)

(54) СПОСОБ УПРОЧНЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА БЕТА-СПОДУМЭНОВОГО СОСТАВА ПУТЕМ ИОННОГО ОБМЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству изделий радиотехнического назначения из стеклокристаллических материалов β -сподуменового состава, получаемых по керамической технологии. Задачей настоящего изобретения является повышение конструкционной прочности и эксплуатационной надежности изделий, а также упрощение технологии ионообменного упрочнения. Способ ионообменного упрочнения включает обработку изделия расплавом нитрата натрия и инерционное охлаждение изделия. Перед обработкой на изделие наносят слой нитрата натрия толщиной 0,5-2,0 мм из однородной пасты, высушивают его в

течение 0,8-1,0 часа при 80-100°C, затем обрабатывают при температуре 525-600°C в течение 0,75-1,0 часа, причем процесс ионообменного упрочнения изделия выполняют 3-4 раза. Предложенный способ ионообменной обработки обеспечивает относительный прирост прочности до 48%. Относительная простота предложенного способа ионообменного упрочнения, не требующего создания сложных инженерных сооружений, высокий уровень прочности и сохранение качества поверхности упрочненного изделия являются важными преимуществами при серийном производстве. 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C03C 10/12 (2006.01)*C03C 21/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004128098/03, 21.09.2004**(24) Effective date for property rights: **21.09.2004**(45) Date of publication: **20.03.2006 Bull. 8**

Mail address:

**249035, Kaluzhskaja obl., g. Obninsk,
Kievskoe sh., 15, FGUP "ONPP "Tekhnologija"**

(72) Inventor(s):

**Romashin Aleksandr Gavrilovich (RU),
Suzdal'tsev Evgenij Ivanovich (RU),
Rusin Mikhail Jur'evich (RU),
Khamitsaev Anatolij Stepanovich (RU),
Bogatskij Vladimir Grigor'evich (RU),
Rozhkova Tat'jana Ivanovna (RU),
Zajchuk Tat'jana Vladimirovna (RU),
Suslova Margarita Aleksandrovna (RU),
Ipatova Natal'ja Ivanovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriatie "Obninskoe nauchno-
proizvodstvennoe predpriatie "Tekhnologija" (RU)**

(54) METHOD OF HARDENING ARTICLES MADE BY ION EXCHANGE PROCESS FROM VITROCRYSTALLINE MATERIAL OF β -SPODUMENE COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: production of articles for radio engineering field from vitrocrySTALLINE materials of β -spodumene composition by ceramic technology.

SUBSTANCE: method of ion-exchange hardening includes treatment of article by sodium nitrate melt followed by inertial cooling. Prior to treatment of article, a layer of sodium nitrate, 0.5-2.0 mm thick in form of homogeneous paste is applied on article and is dried for 0.8-1.0 h at temperature of 80-100°C and then at temperature of

525-600°C continued for 0.75-1.0 h; process of ion exchange hardening is repeated for 3-4 times. Proposed method increases increment of strength up to 48%. Procedure is facilitated and require no complex engineering structures at retained quality of surface hardening which is very important at series production.

EFFECT: enhanced strength of articles; enhanced operational reliability; facilitated procedure of ion exchange hardening.

2 tbl, 1 ex

Изобретение относится к производству изделий радиотехнического назначения из стеклокристаллических материалов β -сподуменового состава, получаемых по керамической технологии, и может быть использовано в керамической и авиационной промышленности.

5 Керамическая технология получения стеклокристаллических материалов и изделий из них находит все большее применение по сравнению с традиционной стекольной технологией ввиду относительной простоты, возможности получения крупногабаритных изделий, регулирования свойств материала в процессе производства. Однако прочность получаемых материалов недостаточно высока для данной области применения и ее
10 повышение является важной задачей. Одним из наиболее вероятных путей повышения прочности является использование метода ионообменного упрочнения.

Стеклокристаллические материалы, получаемые по традиционной стекольной и по керамической технологиям, подобны по фазовому составу, обеспечивающему их основные физико-технические свойства. Однако из-за существенных различий в технологиях уровень
15 некоторых свойств таких материалов может быть разным. Кристаллическая структура в материале, полученном по стекольной технологии, формируется в матрице стекла и распределяется в ней равномерно, а кристаллическая структура материала, получаемого по керамической технологии, формируется в процессе спекания отдельных частиц стекла и кристаллизация протекает преимущественно с поверхности отдельных зерен, так что
20 остаточная стекломасса находится внутри кристаллической оболочки. Указанные различия в структуре материалов в дальнейшем оказывают влияние на механизм ионообменного упрочнения.

В литературе отсутствуют сведения по ионообменному упрочнению стеклокристаллических материалов, получаемых по керамической технологии. Есть лишь
25 сведения о способах упрочнения стеклокристаллических материалов аналогичных составов, полученных по стекольной технологии.

Известен способ упрочнения стеклокристаллического материала литийалюмосиликатного состава с β -сподуменом в качестве основной кристаллической фазы (Voss R.O. Sodium ion-exchange of surface of β -spodumene //US patent, 1978,
30 4074992), полученного по стекольной технологии. Зародышеобразующим агентом в составе данного материала является диоксид титана. Количество кристаллической фазы составляет не менее 50% весовых. Способ состоит в замене при температуре выше 200°C части ионов лития на ионы натрия в поверхностном слое изделия, сопровождающейся химическими изменениями кристаллической фазы, что обуславливает возникновение
35 сжимающих напряжений и, следовательно, увеличение механической прочности. Упрочнение изделия осуществляли путем его погружения в солевой расплав, состоящий из 85% нитрата натрия и 15% сульфата натрия по индивидуальному температурно-временному режиму, обеспечивающему достижение оптимальной степени обмена между ионами лития и натрия: температуру изменяли от 475°C до 550°C, и время обработки - от
40 15 минут до 16 часов.

Максимальная прочность была получена на образцах, обработанных в солевом расплаве при 550°C в течение 0,5 часа: по сравнению с исходной она увеличилась в 5,5
45 раза, ударная вязкость увеличилась в 5 раз.

В данном патенте приведен также пример использования предложенного способа для упрочнения спеченного материала. Материал был получен путем шликерного литья и последующего обжига, обеспечивающего спекание и получение закристаллизованного материала с основной кристаллической фазой с β -сподуменом. Образцы, изготовленные из
50 полученного материала, подвергали ионообменному упрочнению по предложенному способу при температуре 450°C. Через несколько минут образцы начинали разрушаться.

Известен и принципиально другой способ упрочнения (W.Kiefer, E.Rodek (Schott Glasswerke, Germany). Process for ion-exchange on glass or glass ceramic/US Patent, 1991, 5127931). Ионный обмен на поверхности стеклокристаллического изделия осуществляется посредством нанесения твердого слоя, содержащего одну или более

солей, которые не плавятся при температуре обмена, и последующей термообработки. Слой толщиной 0,02-2,00 мм может быть нанесен на поверхность изделия в виде водной или органической суспензии с размером частиц твердой фазы менее 60 мкм. На поверхность стеклокристаллического изделия или образцов, изготовленных по стекольной технологии наносили ионообменный слой, состоящий из 90 г сульфата калия, 60 г специального органического связующего фирмы Degussa и 150 г этилового спирта в качестве дисперсионной среды. Затем образцы нагревали до 80°C и выдерживали в течение 1 часа для удаления дисперсионной среды, толщина полученного слоя составляла 0,8 мм. Ионный обмен происходил при температуре 700°C в течение 4 часов, после окончания режима упрочнения и охлаждения изделия остатки соли с поверхности удаляли с помощью воды. Толщина сжатого слоя составляла около 50 мкм, сжимающие напряжения - около 200 Н/мм². Данных о значениях достигнутой прочности авторы не приводят.

Недостаток обоих методов состоит в том, что их нельзя применить к материалам, получаемым по керамической технологии. Нет возможности сравнивать результаты упрочнения из-за разного уровня исходных значений прочности для материалов, получаемых по стекольной технологии и другими методами.

Известен способ упрочнения стеклокристаллического материала β -сподуменового состава, полученного по стекольной технологии (Гомон В.М., Дубовик В.Н., Райхель А.М., Непомнящий О.А., Поколенко В.И., Ивченко Л.Г., Иотковская Л.М. Упрочнение ситаллов //Стекло и керамика, 1991, №9, с.9-11), включающий травление поверхности изделия и ионообменное упрочнение в расплаве нитрата натрия или калия. Для ситалла АС-418 ионообменная обработка в расплаве нитрата натрия при температуре 450-550°C в течение 1-4 часов приводит к появлению сжимающих напряжений до 750 МПа при глубине диффузного слоя до 200 мкм. В сочетании с травлением в водных растворах плавиковой кислоты ионообменное упрочнение повышает среднюю прочность ситалла при поперечном изгибе от 140-150 МПа до 390-450 МПа, ударная вязкость возрастает в 3,6-4,9 раза от 5-9 кДж/м² до 18-44 кДж/м².

Недостаток способа заключается, во-первых, в том, что его применимость ограничена конкретным видом материала, полученного по стекольной технологии; во-вторых, в том, что использование растворов кислот вызывает экологические и технические проблемы. Кроме того, большая продолжительность (до 4 часов) нахождения материала в солевом расплаве может, в случае применения способа к материалу, полученному по керамической технологии, привести к его разрушению.

Наиболее близким техническим решением является способ ионообменного упрочнения стеклокристаллического материала, полученного по керамической технологии (Суздальцев Е.И., Рожкова Т.И. Перспективы упрочнения стеклокерамики литийалюмосиликатного состава// Огнеупоры и техническая керамика, 2003, №1, с.9-11), включающий обработку стеклокристаллических изделий (β -сподуменового состава в расплаве нитрата натрия при 450-550°C в течение 0,5-5 часов. По окончании обработки изделие извлекают из расплава и охлаждают инерционно. Использование данного способа обеспечивает прирост механической прочности до 34% (таблица 1).

Недостатком способа является то, что длительная выдержка при обработке изделий в расплаве нитрата натрия при 450-550°C создает жесткие условия ионообменного упрочнения, что неблагоприятно сказывается на качестве поверхности изделия. На поверхности изделия появляются раковины и неровности, что не может считаться удовлетворительным в производстве изделий с высокими требованиями к качеству поверхности. Кроме того, для реализации способа на натурных изделиях требуется создание инженерных сооружений, выполненных для условий с повышенными требованиями пожаро- и взрывобезопасности.

Задачей настоящего изобретения является повышение прочности и эксплуатационной надежности изделий из стеклокристаллического материала β -сподуменового состава,

получаемых по керамической технологии, а также упрощение технологии упрочнения

Поставленная задача достигается тем, что предложен способ ионообменного упрочнения, включающий обработку изделия расплавом нитрата натрия и инерционное охлаждение изделия, отличающийся тем, что перед обработкой на изделие наносят слой нитрата натрия толщиной 0,5-2,0 мм из однородной пасты, высушивают его в течение 0,8-1,0 часа при 80-100°C, обработку проводят при температуре 525-600°C в течение 0,75-1,0 часа, причем процесс ионообменного упрочнения изделия выполняют 3-4 раза.

Авторами экспериментально установлено, что слой наносимого на поверхность изделия нитрата натрия должен иметь толщину 0,5-2,0 мм. Такая толщина является необходимой и достаточной, чтобы при термообработке на поверхности изделия образовался тонкий слой расплава нитрата натрия, который за счет сил поверхностного натяжения удерживается на его поверхности, что обеспечивает протекание процесса ионообменного упрочнения.

Выход за указанные пределы будет либо недостаточным для протекания указанного процесса, либо излишнее количество нитрата натрия будет стекать с поверхности

изделия. Высушивание нанесенного слоя проводят при температуре 80-100°C, достаточной для удаления из него воды в течение 0,8-1,0 часа. Затем, в процессе обработки происходит обмен части ионов лития, имеющих в составе стеклокристаллического материала, на ионы натрия из расплава нитрата натрия.

Установлено, что оптимальная температура обработки составляет 525-600°C, а время выдержки - 0,75-1,0 часа. При температуре ниже 525°C обмен ионов происходит с малой скоростью и эффективность упрочнения составляет не более 25%. При температуре выше 600°C степень ионного обмена увеличивается, но при этом в материале возникают перенапряжения, вызывающие повреждения поверхности, а иногда и разрушение образцов. Создание на поверхности изделия тонкого слоя расплава нитрата натрия и небольшая продолжительность обработки при 525-600°C позволяют создать более мягкие условия ионообменного упрочнения, чем в прототипе, и достичь высокой степени упрочнения при сохранении качества поверхности.

Экспериментально установлено, что оптимальная кратность ионообменного упрочнения равна 3-4. При трех- или четырехкратном упрочнении достигается максимально возможная в предложенных условиях степень обмена ионов лития на ионы натрия. При увеличении числа обработок эффективность упрочнения не увеличивается, а качество поверхности после упрочнения ухудшается.

Установлено, что предложенный способ упрочнения изделий обеспечивает относительное увеличение механической прочности материала до 48%.

Реализация предложенного способа упрочнения изделий из литийалюмосиликатного стеклокристаллического материала β -сподуменового состава представлена в следующем примере.

Пример. Стеклокристаллические изделия и образцы были получены по керамической технологии методом шликерного литья из высокоплотных водных суспензий в пористые формы, их последующей термообработкой с целью спекания и кристаллизации и механической обработки. Нитрат натрия смешивали с водой при нагревании до 60°C до получения однородной пасты. Изделие и образцы покрывали слоем пасты нитрата натрия путем нанесения с помощью кисти (крупногабаритные изделия) или путем погружения в пасту (образцы и небольшие изделия). Образовавшийся на изделии и образцах слой высушивали в течение 0,75 часа при 100°C для удаления из него воды. Затем изделие и образцы помещали в печь и проводили обработку при температуре 550°C в течение 1 часа. По окончании обработки изделие и образцы извлекали из печи и охлаждали для стабилизации упрочненного слоя, после чего процесс ионообменного упрочнения повторяли еще трижды.

Упрочненные образцы испытывали на прочность при поперечном изгибе. Относительные изменения прочности после упрочнения по предложенному способу приведены в таблице 2. Из приведенных данных видно, что наибольшие относительные

увеличения прочности достигаются при 3- и 4-кратном ионообменном упрочнении.

Аналогично описанному примеру проводили ионообменное упрочнение по всем заявленным технологическим режимам. Полученные данные приведены в таблице 2.

Ионообменное упрочнение по предложенному техническому решению обеспечивает

- 5 достижение относительного увеличения прочности до 48% и позволяет сохранить качество поверхности изделия, что обеспечивает эксплуатационную надежность изделий из стеклокристаллического материала β -сподуменового состава. Упрощение технологии упрочнения достигается за счет того, что по сравнению с прототипом проведение ионообменного упрочнения по предложенному способу не требует создания сложных инженерных сооружений.

Таблица 1 Пример выполнения ионообменного упрочнения по прототипу			
Ионообменный реагент	Температура обработки, °C	Время выдержки, час	Относительное изменение предела прочности при поперечном изгибе, %
NaNO ₃ (ванна с расплавом)	400	0,5	+12,1
		1,0	+29,7
		2,0	+15,4
		3,0	+1,1
		5,0	-6,6
NaNO ₃ (ванна с расплавом)	450	0,5	+8,8
		1,0	+34,1
		1,2	+31,1
		1,5	+28,6
		2,0	+17,6
		2,5	+16,4
		3,0	+13,2
		4,0	+9,9
NaNO ₃ (ванна с расплавом)	500	0,5	+15,4
		1,0	+19,8
		1,5	+17,6
		2,0	+7,7
		3,0	-4,3
		4,0	-5,5
		5,0	-6,3
NaNO ₃ (ванна с расплавом)	550	0,5	0,0
		1,0	-5,5
		1,5	-6,5

Таблица 2 Примеры выполнения ионообменного упрочнения по предложенному способу				
Ионообменный реагент	Температура обработки, °C	Кратность ионообменного упрочнения	Время выдержки, час	Относительное изменение предела прочности при поперечном изгибе, %
NaNO ₃	500	1	0,75	+15
			1,0	+20
		2	0,75	+20
			1,0	+22
		3	0,75	+21
			1,0	+23
		4	0,75	+21
			1,0	+20

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

NaNO ₃	525	1	0,5	+18
			0,75	+24
			1,0	+26
			1,5	+20
		2	0,5	+23
			0,75	+26
			1,0	+28
			1,5	+24
		3	0,5	+27
			0,75	+38
			1,0	+40
			1,5	+32
		4	0,5	+31
			0,75	+40
			1,0	+42
			1,5	+36
		5	0,5	+31
			0,75	+33
			1,0	+31
			1,5	+30
NaNO ₃	550	1	0,75	+26
			1,0	+28
		2	0,75	+30
			1,0	+32
		3	0,75	+40
			1,0	+47
		4	0,75	+44
			1,0	+48
NaNO ₃	600	1	0,5	+24
			0,75	+25
			1,0	+26
			1,5	+28
		2	0,5	+31
			0,75	+33
			1,0	+40
			1,5	+38
		3	0,5	+30
			0,75	+40
			1,0	+44
			1,5	+31
		4	0,5	+25
			0,75	+42
			1,0	+46
			1,5	+32
		5	0,5	+29
			0,75	+33
			1,0	+32
			1,5	+29
NaNO ₃	625	1	0,75	+25
			1,0	Небольшие сколы
		2	0,75	Сколы
			1,0	Сколы
		3	0,75	Сколы
			1,0	Сколы
		4	0,75	Большие сколы
			1,0	Разрушение образца

Формула изобретения

Способ упрочнения изделий из стеклокристаллического материала β-сподуменового состава путем ионного обмена, включающий обработку изделия расплавом нитрата натрия и инерционное охлаждение изделия, отличающийся тем, что перед обработкой на изделие

наносят слой нитрата натрия толщиной 0,5-2,0 мм из однородной пасты, высушивают его в течение 0,8-1,0 ч при 80-100°C, обработку проводят при температуре 525-600°C в течение 0,75-1,0 ч, причем процесс ионообменного упрочнения изделия выполняют 3-4 раза.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50