



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00852**

(22) Data de depozit: **21/11/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2018** BOPI nr. 1/2018

(41) Data publicării cererii:
30/05/2014 BOPI nr. 5/2014

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **STOLERIU ȘTEFANIA PAULA,
ȘOS.SĂLAJ NR.263, BL.B2, SC.A, ET.2,
AP.12, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ANDRONESCU ECATERINA,
CALEA PLEVNEI NR.141B, BL.4, ET.1,
AP. 1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CONSTANTINESCU ALEXANDRU,
BD.BARBU VĂCĂRESCU NR.139, BL.87,
SC.A, AP.5, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2006/175584 A1; US 5183610 A1;
US 5772953**

(54) **COMPOZIT CERAMIC ALUMINO-ZIRCONIC ADITIVAT
CU OXIZI METALICI**



RO 129453 B1

1 Prezenta invenție se referă la materiale compozite ceramice, aditivate cu oxizi
metalici, care, folosiți într-o anumită proporție, permit îmbunătățirea densității relative a
3 coeficientului de expansiune termică și a alungirii specifice, în vederea folosirii compozitelor
ceramice alumino-zirconice în aplicații mecano-termice.

5 În prezent, ca aditivi pentru ceramicile compozite se folosesc oxizi într-o proporție fie
foarte mică - insuficientă pentru a afecta proprietățile termice amintite, fie foarte mare, care
7 nu mai permite păstrarea compoziției fazale ale compozitelor, în structura acestora
regăsindu-se faze secundare ce alterează comportarea termică a compozitelor ceramice.

9 Scopul prezentei invenții este folosirea unui aditiv care, adăugat în momentul obținerii
amestecului oxidic precursor al compozitelor ceramice alumino-zirconice, să permită, după
11 sinterizare, obținerea de densități relative de peste 95%, și să conducă la o comportare
termică adecvată, superioară compozitelor ceramice alumino-zirconice neaditivate.

13 Se cunosc, din cererea de brevet **US 2006/175584 A1**, o compoziție ceramică și o
metodă de preparare a acesteia, compoziție ce conține un material pe bază de zirconiu cu
15 alumina, care cuprinde un prim component Al_2O_3 și un al doilea ZrO_2 , ce mai cuprinde un
modificator-aditiv, prezent în cantitate de 5...40% vol sub formă de carburi, siliciuri, boruri,
17 carbonitrați sau oxizi simpli, MnO_2 , care nu interacționează cu alumina sau cu zirconia, și
care conferă o densitate relativă și un coeficient de expansiune termică îmbunătățite.

19 De asemenea, se cunoaște, din cererea de brevet **US5183610 A1**, un material
ceramic alcătuit din 6...95% Yr_2O_3 , 5...94 % Al_2O_3 , și un ajutor de sinterizare $1/4...3\frac{3}{4}$ % MnO_2
21 și $1/4...3\frac{3}{4}$ % TiO_2 , și o metodă de producere a acestuia. Prin adăugarea aditivului se obțin
reduceri semnificative ale temperaturii de aprindere.

23 Se cunoaște, din brevetul **US 5772953**, un material ceramic obținut din alumina,
2...16 % ZrO_2 , HfO_2 și zirconie parțial stabilizată în proporție de 2...16%, 1...20% Cr_2O_3 ,
25 exprimate în procente în greutate, cu modificare mai mult de 70% în rețeaua cristalină
tetragonală modificată. Compoziția obținută are o densitate relativă mai mare de 98%. În
27 compozitul sinterizat se pot adăuga nitriți, carburi, boruri ale elementelor Ti, Zr, Mb sau W
în proporție de 10...40 procente în greutate.

29 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor compozite
ceramice aditivate cu oxizi metalici, cu obținerea unor densități relative de peste 95%, cu o
31 comportare termică adecvată, superioară compozitelor ceramice alumino-zirconice
neaditivate.

33 Aditivii considerați, conform invenției, sunt oxid de zinc (ZnO) sau oxid de mangan
IV (MnO_2), sub formă de pulberi analitic pure, de dimensiuni micronice, dozați în proporție
35 de 6% în amestecurile oxidice (de alumina și zirconă) precursore ale compozitelor ceramice
sinterizate ulterior. Este importantă omogenizarea umedă a precursorilor și aditivilor, în
37 mediu de etanol, urmată de o uscare, până la masă constantă, la 60°C.

Invenția înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că acest compozit ceramic
39 alumino-zirconic aditivat cu oxizi metalici de zinc sau aluminiu este constituit din 20...80%
oxid de aluminiu și 80...20% oxid de zirconiu, care este aditivat cu 6% oxid de zinc sau oxid
41 de mangan, sub formă de pulbere pură analitic, valorile fiind exprimate ca procente în
greutate.

43 Se dau în continuare două exemple de realizare a compozitelor ceramice alumino-
zirconice, conform invenției.

RO 129453 B1

Compoziția oxidică a compozitelor considerate, precum și condițiile de sinterizare sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Cod probă	Compoziția oxidică (%)		Condiții de sinterizare
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	
A20	20	80	Temperaturi de sinterizare = 1400°C, 1500°C, 1600°C. Timp de menținere la temperatura maximă de tratament = 3 h.
A40	40	60	
A60	60	40	
A80	80	20	

Exemplul 1

În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele proprietăților ceramice - de densitate relativă, absorbție și porozitate deschisă, pentru compozitele ceramice cu 6% aditivi, obținute în urma sinterizării (valorile proprietăților prezentate în tabelul 2 reprezintă media aritmetică a trei determinări, $\sigma = \pm 1\%$).

Tabelul 2

Condițiile de tratament termic	Cod probe	Adaos oxidic	Densitate aparentă (g/cm ³)	Densitate relativă (%)	Absorbție (%)	Porozitate deschisă (%)
1400°C, 3 ore	A20	-	4,85	89,96	1,99	9,67
		ZnO	5,29	98,17	0,26	1,39
		MnO ₂	5,17	95,91	0,79	4,08
	A40	-	3,96	79,58	4,06	16,07
		ZnO	4,81	96,78	1,44	6,93
		MnO ₂	4,47	95,95	1,84	6,72
	A60	-	3,56	78,10	9,26	22,94
		ZnO	4,27	96,79	1,95	8,32
		MnO ₂	3,80	95,38	2,25	9,16
	A80	-	2,80	67,72	10,64	29,83
		ZnO	3,70	95,83	2,33	8,62
		MnO ₂	3,38	95,65	2,53	8,69
1500°C, 3 ore	A20	-	5,02	93,04	1,38	6,92
		ZnO	5,28	97,91	0,35	1,83
		MnO ₂	5,33	98,80	0,49	2,63
	A40	-	4,50	90,51	3,43	15,43
		ZnO	4,89	98,25	0,09	4,44
		MnO ₂	4,67	95,79	1,61	7,51
	A60	-	3,73	81,95	4,00	14,94
		ZnO	4,38	96,15	0,48	6,08
		MnO ₂	4,20	95,19	1,08	6,65
	A80	-	3,19	76,99	6,99	22,26
		ZnO	3,84	95,87	1,57	6,02
		MnO ₂	3,74	95,29	1,88	7,03

RO 129453 B1

Tabelul 2 (continuare)

Condițiile de tratament termic	Cod probe	Adaos oxidic	Densitate aparentă (g/cm ³)	Densitate relativă (%)	Absorbție (%)	Porozitate deschisă (%)
1600°C, 3 ore	A20	-	5,10	94,55	0,52	2,65
		ZnO	5,35	99,16	0,47	1,52
		MnO ₂	5,32	98,72	0,92	4,88
	A40	-	4,60	92,58	1,02	4,70
		ZnO	4,88	98,19	0,52	2,54
		MnO ₂	4,80	96,54	0,87	4,19
	A60	-	4,09	89,80	1,62	6,62
		ZnO	4,37	95,99	1,14	4,97
		MnO ₂	4,40	96,52	1,10	4,82
	A80	-	3,06	74,01	8,12	24,88
		ZnO	3,87	95,41	1,80	6,97
		MnO ₂	3,90	95,37	1,20	4,67

Prin analize de difracție de raze X - figură, se poate observa că în proba prezentată nu se formează faze secundare.

Exemplul 2

În tabelul 3 sunt prezentate rezultatele proprietăților termice - alungirea specifică și coeficientul de dilatare termică, ambele determinate în intervalul de temperatură 20...900°C.

Tabelul 3

Cod probe	Condițiile de tratament termic	Alungirea specifică (dL/L ₀ x10 ³)			Coeficientul de dilatare termică (α _{20-900°C} · 10 ⁶ , °C ⁻¹)		
		Aditiv oxidic			Aditiv oxidic		
		-	MnO ₂	ZnO	-	MnO ₂	ZnO
A20	1400°C, 3 ore	9,56	9,43	9,37	10,87	10,71	10,65
	1500°C, 3 ore	9,36	8,90	8,88	10,64	10,12	10,09
	1600°C, 3 ore	9,38	8,87	8,81	10,66	10,08	10,01
A40	1600°C, 3 ore	8,96	8,90	8,87	10,18	10,12	10,08
A60	1600°C, 3 ore	8,79	8,34	8,21	9,99	9,48	9,32
A80	1600°C, 3 ore	7,84	7,48	7,24	8,91	8,50	8,23

Figura reprezintă spectrul de difracție a razelor X pentru seria de compozite ceramice A40 fără și cu aditivi, tratate termic la 1500°C.

RO 129453 B1

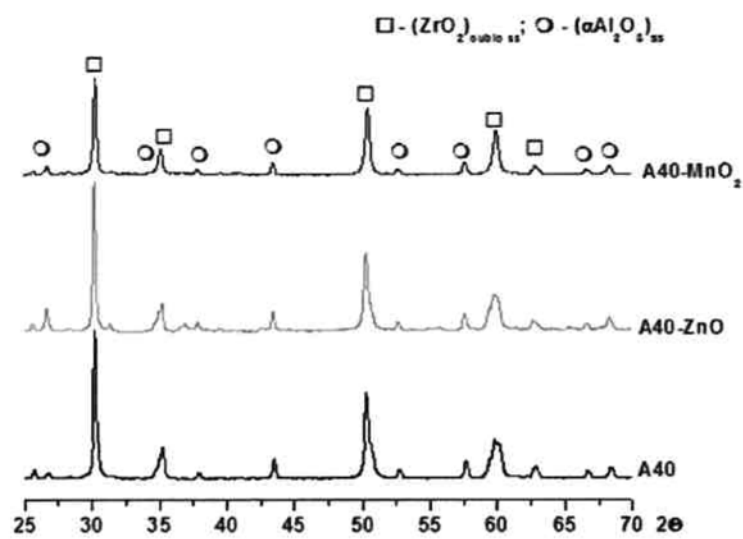
Revendicări

- | | |
|--|--------|
| | 1 |
| 1. Compozit ceramic alumino-zirconic, aditivat cu oxizi metalici de zinc sau aluminiu, caracterizat prin aceea că este constituit din 20...80% oxid de aluminiu și 80...20% oxid de zirconiu, care este aditivat cu 6% oxid de zinc sau oxid de mangan, sub formă de pulbere pură analitic, valorile fiind exprimate ca procente în greutate. | 3
5 |
| 2. Compozit ceramic alumino-zirconic, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că are o densitate aparentă 4,85...3,90 g/cm ³ , o densitate relativă 89,96...95,37% și o alungire specifică de 9,37...7,48 dL/L ₀ x10 ³ . | 7
9 |

(51) Int.Cl.

C04B 35/053 (2006.01),

C04B 35/117 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 16/2018