



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **153453** (13) **U**
(51) МПК
C04B 35/48 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2021 07763</p> <p>(22) Дата подання заявки: 29.12.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 13.07.2023</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 12.07.2023, Бюл.№ 28</p>	<p>(72) Винахідник(и): Геворкян Едвін Спартакович (UA), Нерубацький Володимир Павлович (UA), Морозова Оксана Миколаївна (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ, площа Фейєрбаха, 7, м. Харків-50, 61050 (UA)</p> <p>(74) Представник: Панченко Сергій Володимирович</p>
---	---

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЯКІСНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО КЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ З ПІДВИЩЕНОЮ ОКИСНОЮ І ТЕРМІЧНОЮ СТІЙКІСТЮ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ І КАРБІДУ КРЕМНІЮ З ДОМІШКАМИ ДИСИЛІЦИДУ МОЛІБДЕНУ ТА НІТРИДУ ТИТАНУ

(57) Реферат:

Спосіб отримання високоякісного композиційного керамічного матеріалу з підвищеною окисною і термічною стійкістю шляхом змішування порошкових компонентів, їх гранулювання, подальшого пресування, сушіння і спікання. Як порошкові компоненти використовують діоксид цирконію і карбід кремнію з домішками дисиліциду молібдену та нітриду титану. При цьому використовують частково стабілізований оксидом ітрію діоксид цирконію дисперсністю 30...60 нм при вмісті дисиліциду молібдену 20...50 мас. %, а також нітрид титану TiN, плазмохімічного синтезу з розміром зерен 10...20 нм. Порошкові компоненти змішують, їх гранулюють, потім проводять гаряче пресування з прямим пропусканням струму $I=5000...8000$ А (електроконсолідація) при температурі 1700...1900 °С і тиску 40 МПа. Перемішування вихідних порошків проводять в планетарному млині, гранулюють з додаванням полівінілового спирту (ПВС), сушать при температурі 200...250 °С. Гаряче пресування проводять при температурі 1700...1900 °С в середовищі вакууму та витримують при кінцевій температурі протягом 3 хв.

UA 153453 U

Корисна модель належить до отримання композиційного матеріалу для високотемпературного застосування на основі тугоплавких безкисневих і оксидних з'єднань, що характеризується високою міцністю, термічною і окислювальною стійкістю, стійкістю до термоудару при градієнті температури до 2000 K в умовах впливу високошвидкісного окиснювального потоку.

Відомий композиційний керамічний матеріал, розроблений спільно "Helsa-Automotive GmbH & Co" і "Friedrich-Alexander-Universitet Erlangen-Nurnberg", описаний в міжнародній заявці WO 2007/003428 A1 від 11.01.2007 р., що включає процес отримання пористого керамічного матеріалу, в якому Al_2O_3 захищає SiC від окислення. Композиційний керамічний матеріал має окислювальну стійкість при температурах до 1650 °C. Однак відомо, що пористі керамічні матеріали не використовують в умовах впливу високошвидкісних окислювальних потоків в зв'язку з недостатньою міцністю і низькою ерозійною стійкістю.

Відомий композиційний керамічний матеріал для високотемпературного застосування, описаний в патенті Японії JP 3963407 (B2) МПК C04B 35/66 від 22.08.2007 р. авторів Soeda Tomomi, Hibino Mitsunobu, Chihara Kenji ("Tokyo Yogyo Co Ltd"), що включає 5...90 мас. % SiC, 5...90 мас. % Al_2O_3 , 0...20 мас. % вуглецю. В даному випадку Al_2O_3 також використовується для підвищення окислювальної стійкості SiC. Однак введення вільного вуглецю знижує окислювальну стійкість системи SiC- Al_2O_3 , оскільки вуглець характеризується низькотемпературною окиснюваністю при нагріванні в окислювальних середовищах.

Як найближчий аналог вибраний спосіб отримання матеріалу, що містить SiC, Al_2O_3 і MgO при співвідношенні компонентів в мас. %: Al_2O_3 - 50...98,9; SiC - 1...40; MgO - 0,1...10 (патент RU №2397196 C2, МПК C04B 35/10, 20.08.2010 "Способ получения композиционного керамического материала (варианты)"). Цей композиційний керамічний матеріал застосовується як люмінесцентний матеріал і для високотемпературного застосування в умовах впливу високошвидкісних окислювальних потоків для виробів ракетно-космічної техніки не придатний.

Відома група винаходів на способи отримання композиційного керамічного матеріалу заснована на змішуванні порошкових компонентів, що містять оксид алюмінію, оксид магнію, карбід кремнію, їх гранулюванні, подальшому пресуванні, сушці і спіканні (див., наприклад, патент RU №2397196 C2, МПК C04B 35/10, 20.08.2010 "Способ получения композиционного керамического материала (варианты)"). Недоліком є створення наноструктурного композиційного керамічного матеріалу, непридатного для застосування в агресивних середовищах з підвищеною окисною і термічною стійкістю.

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, є спосіб отримання високоякісного композиційного керамічного матеріалу з підвищеною окисною і термічною стійкістю.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання високоякісного композиційного керамічного матеріалу з підвищеною окисною і термічною стійкістю, який здійснюють шляхом змішування порошкових компонентів, їх гранулювання, подальшого пресування, сушіння і спікання, згідно з корисною моделлю, як порошкові компоненти використовують діоксид цирконію і карбід кремнію з домішками дисиліциду молібдену та нітриду титану, причому використовують частково стабілізований оксидом ітрію діоксид цирконію дисперсністю 30...60 нм при вмісті дисиліциду молібдену 20...50 мас. %, а також нітрид титану TiN, плазмохімічного синтезу з розміром зерен 10...20 нм, порошкові компоненти змішують, їх гранулюють, потім проводять гаряче пресування з прямим пропусканням струму $I=5000...8000$ А (електроконсолідація) при температурі 1700...1900 °C і тиску 40 МПа, перемішування вихідних порошків проводять в планетарному млині, гранулюють з додаванням полівінілового спирту (ПВС), сушать при температурі 200...250 °C і гаряче пресування проводять при температурі 1700...1900 °C в середовищі вакууму та витримують при кінцевій температурі протягом 3 хв.

Підвищена стійкість до окислення пропонованого високоякісного композиційного матеріалу досягається за рахунок введення до складу оксидних компонентів субмікронного порошку дисиліциду молібдену, нітриду титану і нанодисперсного діоксиду цирконію, частково стабілізованого оксидом ітрію.

Гаряче пресування матеріалу проводять при температурі 1700...1900 °C, коли дифузійні процеси при твердофазному спіканні найбільш активовані. Це й забезпечує отримання високоякісного міцного матеріалу з високою температурою і теплопровідністю. Відомо, що ZrO_2 - 3 мас. % Y_2O_3 за рахунок трансформаційного зміцнення збільшує міцність і тріщиностійкість композиційного матеріалу, а також стимулює реакцію дефектоутворення всередині наноструктурного карбиду кремнію.

Дослідження фізико-механічних характеристик проводили на зразках розміром 6×6×50 мм і пластинах розміром 63×60×8 мм. Склад компонентів і властивості пропонованого композиційного керамічного матеріалу, включаючи позамежні:

30...50 мас. % ZrO ₂ - 3 мас. % Y ₂ O ₃	розмір зерен 30...60 нм;
20...30 мас. % SiC	розмір зерен 30...60 нм;
5...10 мас. % MoSi ₂	розмір зерен 0,1...0,3 мкм;
10...45 мас. % TiN	розмір зерен 10...20 нм;
межа міцності на вигин	1000...1200 МПа;
тріщиностійкість	10...12 МПа·м ^{1/2} ;
твердість	91...94 HRA;
коефіцієнт теплопровідності	35...50 Вт/м·К;
гранична температура	2000 °С.

Приклад. Керамічні порошки в співвідношенні 30 мас. % нанодисперсного діоксиду цирконію, 20 мас. % нанодисперсного карбід кремнію, 5 мас. % субмікронного дисиліциду молібдену та 45 мас. % нітриду титану подрібнюють в середовищі ацетону на планетарному млині.

5 Готують формувальну масу, яка містить 5 мас. % технологічної зв'язки з полівінілового спирту і 95 мас. % композиційного керамічного порошку.

Композиційну шихту ущільнюють гарячим пресуванням з прямим пропусканням електричного струму I=5000 А при тиску 40 МПа. Сушіння суміші проводять на повітрі при температурі 200...250 °С. Гаряче пресування проводять при температурі 1700...1900 °С у вакуумі з витримкою при кінцевій температурі протягом 3 хв. Після гарячого пресування зразки з метою зняття внутрішніх напружень піддаються відпалу в середовищі азоту при температурі 1500 °С і часу витримки 1 год.

Характеристики пропонованого композиційного керамічного матеріалу:

межа міцності на вигин	1000...1200 МПа;
тріщиностійкість	10...12 МПа·м ^{1/2} ;
твердість	91...94 HRA;
коефіцієнт теплопровідності	35...50 Вт/м·К;
гранична температура	2000 °С.

15 Технічний результат корисної моделі полягає у можливості використання нового композиційного керамічного матеріалу в окислювальному середовищі при температурі 2000 °С при швидкості окисного потоку 350 м/с, що є підвищенням його окислювальної і термічної стійкості.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20 Спосіб отримання високоякісного композиційного керамічного матеріалу з підвищеною окисною і термічною стійкістю, який здійснюють шляхом змішування порошкових компонентів, що включають карбід кремнію, їх гранулювання, подальшого пресування, сушіння і спікання, який **відрізняється** тим, як порошкові компоненти використовують діоксид цирконію і карбід кремнію з домішками дисиліциду молібдену та нітриду титану, причому використовують частково

25 стабілізований оксидом ітрію діоксид цирконію дисперсністю 30...60 нм при вмісті дисиліцилу молібдену 20...50 мас. %, а також нітрид титану TiN, плазмохімічного синтезу з розміром зерен 10...20 нм, порошкові компоненти змішують, їх гранулюють, потім проводять гаряче пресування з прямим пропусканням струму I=5000...8000 А (електроконсолідація) при температурі 1700...1900 °С і тиску 40 МПа, перемішування вихідних порошоків проводять в планетарному

30 млині, гранулюють з додаванням полівінілового спирту (ПВС), сушать при температурі 200...250 °С і гаряче пресування проводять при температурі 1700...1900 °С в середовищі вакууму та витримують при кінцевій температурі протягом 3 хв.