



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **155197** (13) **U**
(51) МПК
C04B 35/10 (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 2022 04812</p> <p>(22) Дата подання заявки: 19.12.2022</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 01.02.2024</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 31.01.2024, Бюл.№ 5</p>	<p>(72) Винахідник(и): Геворкян Едвін Спартакович (UA), Нерубацький Володимир Павлович (UA), Івженко Вячеслав Володимирович (UA), Ловська Альона Олександрівна (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ, майдан Фейєрбаха, 7, м. Харків-50, 61050 (UA)</p>
--	---

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ПОРОШКІВ SiC З ДОБАВКАМИ КАРБІДУ БОРУ ТА КАРБІДУ ТИТАНУ ДЛЯ БРОНЬОВОГО ЗАХИСТУ

(57) Реферат:

Спосіб отримання композиційного матеріалу для броньового захисту гарячим пресуванням, при якому після вологого розмелу порошку карбіду бору зразки отримують електроіскровим спіканням у графітових прес-формах за температури 1900 °С під тиском 35 МПа протягом 3...15 хв, величина струму становила 5000 А, напруги - 5 В, швидкість нагріву - 300 град./хв, спікання проводиться у вакуумі 10⁻² мм рт. ст., причому вихідний порошок містить 98 % SiC і не більше 0,1 % Fe, 1,5 % O і 0,4 % C_{вільн}, а як активатор ущільнення карбіду кремнію використовували В₄C.

UA 155197 U

Корисна модель належить до керамічного матеріалознавства, зокрема до отримання композиційного керамічного матеріалу з високими показниками міцності, тріщиностійкості та модуля пружності, призначеного для броньового захисту та гідроабразивної обробки.

5 Карбід кремнію має значний потенціал для виготовлення високотемпературних, зносостійких та корозійностійких матеріалів внаслідок високої твердості, міцності, високого опору повзучості та значної стійкості до окислення. Технологія спікання під тиском (гаряче пресування) широко використовується в порошковій металургії тугоплавких сполук для отримання матеріалів з мінімальною пористістю. Змінюючи параметри процесу, можна отримувати матеріали з різною пористістю і структурою. Отримання щільних виробів методом 10 гарячого пресування з технічно чистих порошоків карбіду кремнію неможливо через незначну їх пластичність навіть за температури 2000 °С. Ущільнення цих порошоків проходить тільки за температур, близьких до температури дисоціації карбіду кремнію (2700 °С) і при введенні домішок, які утворюють рідку фазу. Використання спікання під тиском дає змогу отримати щільні SiC-матеріали з найвищими фізико-механічними властивостями та вироби з них великих 15 розмірів (діаметром до 350 мм). Електроіскрове спікання може бути інструментом не тільки для ущільнення матеріалів, але і для конструювання мікроструктури. Швидкість процесу дає змогу створити нові профілі температури, які можуть пригнічувати атомну дифузію і забезпечувати утворення термодинамічно метастабільних матеріалів та мікроструктур.

Відомий матеріал (патент U.S. Patent No. 4,604,249), що призначено для бронювання транспортних засобів, відрізняється тим, що карбід кремнію просочується сталлю або сталевим сплавом. Незважаючи на отримання високої густини, матеріал виходить неоднорідний за властивостями; технологія отримання досить довга і трудомістка, вимагає ретельного контролю на кожному етапі виготовлення. Спікання відбувається лише у захисній атмосфері інертного газу.

25 Відомий матеріал (патент U.S. Patent No. 4,104,062), що отримано на основі карбіду бору з добавками алюмінію, і призначено для захисту від балістичних снарядів. Склад матеріалу має від 70 мас. % до 97 мас. % карбіду бору, до якого додаються від 30 мас. % до 3 мас. % алюмінію. Суміш після пресування зі зв'язуванням спікається у повітряній атмосфері за температур 1800...2300 °С. Недоліком матеріалу є утворення рідкої фази алюмінію в процесі 30 спікання за температури 780 °С, який заповнює всі порожнечі при спіканні нерівномірно, тому властивості анізотропні.

Відомий матеріал (патент U.S. Patent No. 3,614,249), що отримано спіканням композитного матеріалу на основі карбіду бору за температур від 1450 °С до 1550 °С, і призначено для виготовлення бронеплиток. У процесі спікання додається кремній, який реагує з вуглецем 35 сполучного матеріалу та утворюється карбід кремнію. Матеріал має низьку тріщиностійкість 2,5 МПа м^{1/2}.

Як найближчий аналог вибрано патент U.S. Patent No. 5,372,978, у якому розглядається отримання композиційного матеріалу для протиснарядної броні, який складається переважно з карбіду кремнію, отриманого гарячим пресуванням. До карбіду кремнію додається 3 мас. % 40 нітриду алюмінію, який активує процес спікання. Зрештою отримується мікроструктура із середнім розміром зерна 7 мкм. Руйнування матеріалу міжкристалітне, що свідчить про довгий енергопоглинаючий шлях. Недоліком цього способу є використання порошоків карбіду кремнію високої чистоти, що збільшує собівартість матеріалу.

В основу корисної моделі поставлена задача усунути вищенаведений недолік. Технічним результатом корисної моделі є можливість використання нового композиційного керамічного матеріалу на основі порошоків SiC з добавками карбіду бору та карбіду титану з високою ударною міцністю та модулем пружності для броньового захисту та гідроабразивної обробки

Поставлена задача вирішена у способі отримання композиційного матеріалу гарячим пресуванням, при якому після вологого розмелу порошку карбіду бору зразки отримують електроіскровим спіканням у графітових прес-формах за температури 1900 °С під тиском 35 50 МПа протягом 3...15 хв, величина струму становила 5000 А, напруги – 5 В, швидкість нагріву – 300 град/хв, спікання проводиться у вакуумі 10⁻² мм рт. ст., причому вихідний порошок містить 98 % SiC і не більше 0,1 % Fe, 1,5 % O і 0,4 % C_{вільн.}, а як активатор ущільнення карбіду кремнію використовували В₄С.

55 Для дослідження використовували порошок α-SiC марки M5 виробництва Запорізького абразивного комбінату з середнім розміром часток 5 мкм. Вихідний порошок містив ~98 % SiC і не більше 0,1 % Fe, 1,5 % O і 0,4 % C_{вільн.}. Як активатор ущільнення карбіду кремнію використовували В₄С виробництва Запорізького абразивного комбінату (ДГСТ-5744-74). Вихідний порошок містив 70,1 % В_{заг.}, 23,7 % С_{заг.}, 0,9 % В₂О₃, 6,4 % C_{вільн.}. Після вологого 60 розмелу порошку карбіду бору його питома поверхня становила 4,8 м²/г, а середній розмір

часток 3 мкм. Вміст порошку V_4C у вихідній шихті складав 10 мас. %. Як добавки використовували порошок TiC (ТУ 88 УРСР ІНМ 689–79) з середнім розміром часток 4 мкм. Зразки отримували електроіскровим спіканням у графітових прес-формах за температури 1900 °С під тиском 35 МПа протягом 3...15 хв. Величина струму становила 5000 А, напруги – 5 В, швидкість нагріву – 300 град/хв. Спікання проводили у вакуумі 10^{-2} мм рт. ст. Густина і пористість матеріалу розраховували за методикою, регламентованою ДСТУ EN ISO 3369:2014.

З вихідних порошкових сумішей складу 85 мас. % SiC –15 мас. % TiC , 90 мас. % SiC –10 мас. % V_4C , 76,5 мас. % SiC –8,5 мас. % V_4C –15 мас. % TiC за температур 1800 і 1900 °С та витримці 5, 10, 15 хв. було виготовлено зразки матеріалів $\varnothing 11$ мм.

На фіг. 1 представлено залежності температури (Т) і тиску (Р) від часу (t) для спікання при 1900 °С. Тиск надавали за температури 1000 °С, збільшували до 35 МПа за 3 хв. і зменшували до 0 МПа через 3 хв. після початку охолодження.

Для уточнення впливу домішки карбіду титану на ущільнення карбіду кремнію було проведено дослідження залежності пористості карбіду кремнію з домішкою активатора ущільнення V_4C і без неї від вмісту TiC , спеченого за температури 1800 та 1900 °С. На фіг. 2 представлено результати досліджень залежності пористості П матеріалів від вмісту % карбіду титану за температур спікання 1800 °С (1, 3), 1900 °С (2, 4): □, ○ – матеріали без домішки V_4C ; ■, ● – матеріали з домішкою V_4C (10 мас. %). Зразки спікались при тиску 35 МПа впродовж 15 хв.

Аналіз результатів показує, що карбід титану суттєво збільшує ущільнення карбіду кремнію за відсутності активатора ущільнення V_4C . За температури спікання 1800 °С при введенні 15 мас. % TiC пористість матеріалу зменшується з 25,0 до 18,6 % (фіг. 2, крива 1), за температури спікання 1900 °С пористість зменшується з 19,2 до 13,2 % (фіг. 2, крива 2).

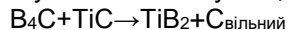
При введенні активатора ущільнення V_4C у кількості 10 мас. % (в співвідношенні з SiC) за температури спікання 1800 °С пористість матеріалів збільшується з 9,4 % (без домішки TiC) до 10,7 % (з домішкою TiC ; фіг. 2, крива 3), що вказує на дезактивацію ущільнення. Але в матеріалах, спечених за температури 1900 °С, дезактивація процесу незначна (фіг. 2, крива 4).

На фіг. 3 наведено залежності пористості матеріалів складу 85 мас. % SiC –15 мас. % TiC , 90 мас. % SiC –10 мас. % V_4C , 76,5 мас. % SiC –8,5 мас. % V_4C –15 мас. % TiC від часу витримки за температури 1900 °С. Залежності пористості П матеріалів від часу t спікання за температури спікання 1900 °С: матеріали 85 мас. % SiC –15 мас. % TiC (1, ○); матеріали 76,5 мас. % SiC –8,5 мас. % V_4C –15 мас. % TiC (2, ●); матеріали 90 мас. % SiC –10 мас. % V_4C (3, ■)

В матеріалах без домішки V_4C , спечених при витримці 3 хв. та 15 хв., при введенні TiC спостерігається зменшення пористості відповідно з 19,0 до 13,2 % (фіг. 3, крива 1). В матеріалах з домішкою V_4C , спечених при витримці 3 хв. та 5 хв., при введенні TiC спостерігається збільшення пористості відповідно на 1,9 і 1,2 % (фіг. 3, криві 2, 3).

Домішка карбіду бору активує процес ущільнення карбіду кремнію через утворення рідкої фази $Si-B-C$. Домішка карбіду титану також активує процес ущільнення карбіду кремнію, на наш погляд, через його нестехіометричність і появу рідкої фази в системі $Si-Ti-C$. Але кількість її незначна, тому спостерігається невеликий вплив карбіду титану на ущільнення карбіду кремнію.

Відомо, що за температури більш 1800 °С бориди більш термодинамічно стабільні, ніж карбіди. При сумісному введенні карбідів бору і титану кількість рідкої фази у вигляді евтектики $Si-B-C$ зменшується через взаємодію V_4C і TiC на міжфазних границях з утворенням дибориду титану та вільного вуглецю згідно обмінної реакції:



Таким чином, при сумісному введенні карбідів бору і титану процес ущільнення гальмується на перших хвиликах ізотермічної витримки за температури 1900 °С, і за низької температури спікання 1800 °С дезактивація процесу зменшується до мінімуму.

Результати проведеного рентгенофазового аналізу свідчать про утворення в матеріалі з шихти вихідного складу 76,5 мас. % SiC –8,5 мас. % V_4C –15 мас. % TiC , спеченого за температури 1900 °С впродовж 15 хв., дибориду титану.

Методами структурного та мікрорентгеноспектрального аналізів досліджено зразки отриманих матеріалів. Структура матеріалу 76,5 мас. % SiC –8,5 мас. % V_4C –15 мас. % TiC складається з сірих зерен матричної фази карбіду кремнію, темних включень карбіду бору і світлих включень дибориду титану розміром 1...7 мкм (фіг. 4). Фіг. 4. Мікроструктура поверхні шліфа матеріалу 76,5 мас. % SiC –8,5 мас. % V_4C –15 мас. % TiC , отриманого за температури спікання 1900 °С, тиску 35 МПа, часу витримки 15 хв. (а), та результати його мікрорентгеноспектрального аналізу (б)

Результати досліджень показують, що при збільшенні часу витримки з 5 до 15 хв. за температури 1900 °С розмір зерна збільшується у ~2 рази і при витримці 15 хв. тріщиностійкість

матеріалу 76,5 мас. % SiC–8,5 мас. % B₄C–15 мас. % TiC (6,3 МПа·м^{1/2}) на ~70 % вище, ніж матеріалу 90 мас. % SiC–10 мас. % B₄C (3,7 МПа·м^{1/2}). На фіг. 5 наведено результати розрахунку залежностей зносостійкості матеріалів 90 мас. % SiC–10 мас. % B₄C та 76,5 мас. % SiC–8,5 мас. % B₄C–15 мас. % TiC від часу ізотермічної витримки за температури 1900 °С.

5 Залежності зносостійкості S матеріалів від часу t спікання за температури спікання 1900 °С:

матеріал 90 мас. % SiC–10 мас. % B₄C (1, ■);

матеріал 76,5 мас. % SiC–8,5 мас. % B₄C–15 мас. % TiC (2, ●)

Розрахунок проведено з використанням результатів досліджень залежності зносостійкості S композиційного матеріалу від його твердості H_V і тріщиностійкості K_{1c} за виразом: $S=H_V^{0,5} \cdot K_{1c}^{0,75}$.

10 Отримані результати показують, що максимальна зносостійкість матеріалу 90 мас. % SiC–10 мас. % B₄C становить 12,6, а матеріалу 76,5 мас. % SiC–8,5 мас. % B₄C–15 мас. % TiC – 15,5. Таким чином, зносостійкість матеріалу з домішками карбідів бору та титану, спечених за оптимальними параметрами, на ~25 % вище, ніж матеріалу 90 мас. % SiC–10 мас. % B₄C.

Порівняльні фізико-механічні властивості отриманих матеріалів такі:

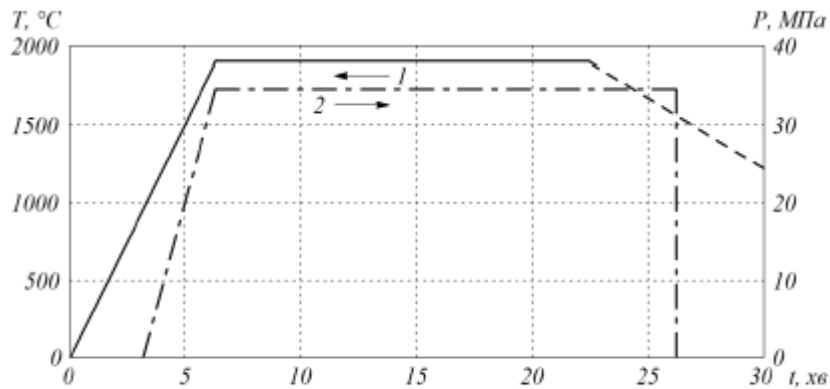
15

	90 мас. % SiC–10 мас. % B ₄ C	76,5 мас. % SiC–8,5 мас. % B ₄ C–15 мас. % TiC
– щільність, г/см ³	3,05±0,2	3,35±0,2
– модуль Юнга, ГПа	382±2	385±2
– міцність на згин, МПа	280±15	320±15
– тріщиностійкість, МПа·м ^{1/2}	3,7±0,5	6,3±0,5

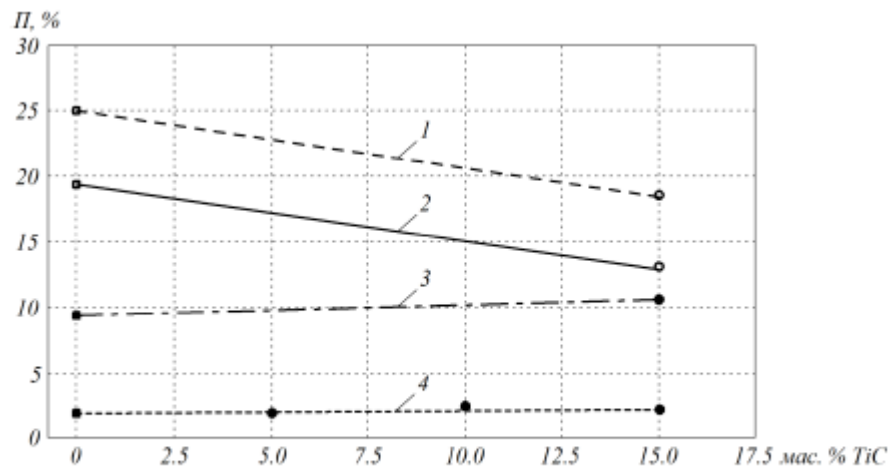
ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20 Спосіб отримання композиційного матеріалу для броньового захисту гарячим пресуванням, який **відрізняється** тим, що після вологого розмелу порошку карбиду бору зразки отримують електроіскровим спіканням у графітових прес-формах за температури 1900 °С під тиском 35 МПа протягом 3...15 хв, величина струму становила 5000 А, напруги - 5 В, швидкість нагріву - 300 град./хв, спікання проводиться у вакуумі 10⁻² мм рт. ст., причому вихідний порошок містить

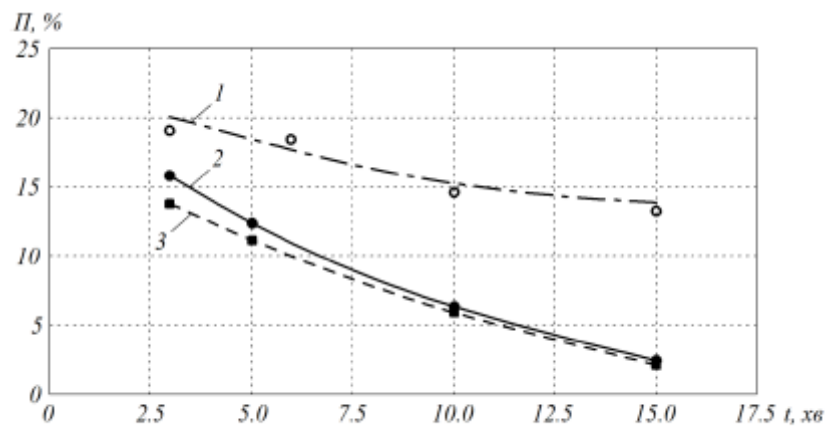
25 98 % SiC і не більше 0,1 % Fe, 1,5 % O і 0,4 % C_{вільн}, а як активатор ущільнення карбиду кремнію використовували B₄C.



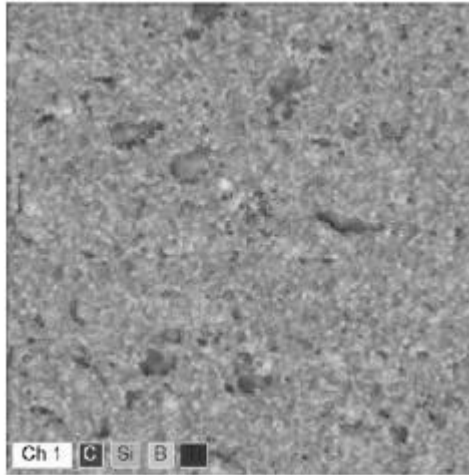
Фіг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



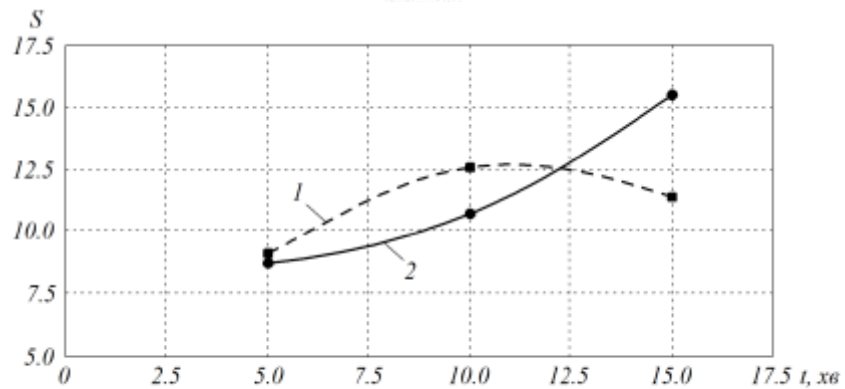
a

Map

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [% (1 sigma)]	rel. error [% (1 sigma)]
Silicon	14	765849	62.02	50.78	31.86	2.56	4.13
Boron	5	3382	41.62	34.08	55.55	7.14	17.15
Titanium	22	35560	9.52	7.79	2.87	0.33	3.45
Carbon	6	45422	6.40	6.40	9.39	0.00	0.00
Iron	26	1290	0.91	0.75	0.24	0.09	9.45
Calcium	20	1491	0.25	0.21	0.09	0.04	17.11
		Sum	120.72	100.00	100.00		

b

Фиг. 4



Фиг. 5