



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118974** (13) **C2**
(51) МПК

C04B 35/10 (2006.01)

C04B 35/103 (2006.01)

C04B 35/106 (2006.01)

C04B 35/565 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2016 07301</p> <p>(22) Дата подання заявки: 05.07.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.04.2019</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 25.01.2017, Бюл.№ 2</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.04.2019, Бюл.№ 7</p>	<p>(72) Винахідник(и): Геворкян Едвін Спартакович (UA), Чишкала Володимир Олексійович (UA), Мельник Ольга Михайлівна (UA), Кислиця Максим Валерійович (UA), Литовченко Сергій Володимирович (UA), Нерубацький Володимир Павлович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ, пл. Фейєрбаха 7, м. Харків, 61050 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: JPH 03252352 A, 11.11.1991 JPH 04104944 A, 07.04.1992</p>
---	--

(54) КОМПОЗИЦІЙНИЙ КЕРАМІЧНИЙ МАТЕРІАЛ $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

(57) Реферат:

Винахід стосується композиційного керамічного матеріалу для високотемпературного застосування в окислювальних середовищах, що містить оксид алюмінію, частково стабілізований оксидом ітрію, діоксид цирконію і карбід кремнію при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: Al_2O_3 - 20-50; ZrO_2 (3 мас. % Y_2O_3); 5-10 SiC - інше, причому оксид алюмінію і частково стабілізований діоксид цирконію мають дисперсність 20-60 нм, а карбід кремнію - 0,1-0,5 мкм, а також стосується способу одержання такого матеріалу, що включає змішування компонентів, гранулювання, пресування, сушіння та спікання.

UA 118974 C2

Винахід належить до галузі керамічного матеріалознавства, зокрема до отримання композиційного матеріалу для високотемпературного застосування на основі тугоплавких безкисневих і оксидних сполук, що характеризується високою міцністю, термічною і окислювальною стійкістю, стійкістю до термоудару при градієнті температури до 2000 К в умовах впливу високошвидкісного окисного потоку.

Відомий композиційний керамічний матеріал, розроблений спільно «Heisa-Automotive GmbH & Co» і «Friedrich-Alexander-Universitet Erlangeri-Numberg», описаний в міжнародній заявці WO 2007/003428 A1 от 11.01.2007 р., до складу якого входить Al_2O_3 та SiC, а процес отримання пористого керамічного матеріалу, в якому Al_2O_3 захищає SiC від окислення. Композиційний керамічний матеріал має окислювальну стійкість при температурах до 1650 °С. 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) клас C04B 35/66 от 22.08.2007 р. авторів SoedaTomomi, HibinoMitsunobu, ChiharaKenji («TokyoYogyo 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 окислюваністю при нагріванні в окислювальних середовищах.

Найбільш близьким за складом і прийнятим за прототип є композиційний керамічний матеріал, 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, кл. C04B 35/10, 20.08.2010 «Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу (варіанти)»]. Цей композиційний керамічний матеріал застосовується як люмінесцентний матеріал і для високотемпературного застосування в умовах впливу високошвидкісних окислювальних, для виробів РКТ, потоків не придатний.

Також відома група винаходів на способи отримання композиційного керамічного матеріалу, оснований на змішуванні порошкових компонентів, що містять оксид алюмінію, оксид магнію, карбід кремнію, їх гранулювання, подальшому пресуванні, сушінні і спіканні [див., наприклад, патент RU № 2397196 C2, кл. C04B 35/10, 20.08.2010 «Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу (варіанти)»]. Недоліком даного способу є створення наноструктурного композиційного керамічного матеріалу, непридатного для застосування в агресивних середовищах з підвищеною окислювальною і термічною стійкістю.

Задача, на вирішення якої спрямовано винахід, є отримання високоякісного композиційного керамічного матеріалу з підвищеною окислювальною і термічною стійкістю.

Технічним результатом винаходу є підвищення окислювальної і термічної стійкості, що полягає в можливості використання композиційного керамічного матеріалу в окислювальному середовищі при температурі 2000 °С при швидкості окислювального потоку 350 м/с.

Це вирішується тим, що композиційний керамічний матеріал для високотемпературного застосування в окислювальних середовищах містить оксид алюмінію, частково стабілізований оксидом ітрію, діоксид цирконію і карбід кремнію при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: Al_2O_3 - 20-50; ZrO_2 (3 мас.% Y_2O_3); 5-10 SiC - інше. При цьому оксид алюмінію і частково стабілізований діоксид цирконію мають дисперсність 20-60 нм, а карбід кремнію - 0,1-0,5 мкм. Високощільний композиційний керамічний матеріал для застосування в теплонавантажених вузлах виробів РКТ містить оксид алюмінію, частково стабілізований оксидом ітрію оксид цирконію і карбід кремнію, причому оксид алюмінію і оксид цирконію дисперсністю 30-60 нм, при вмісті оксиду алюмінію 20-50 мас. %. Спосіб його отримання оснований на змішуванні порошкових компонентів, що містять оксид алюмінію, оксид цирконію, карбід кремнію, їх гранулювання, потім проводять гаряче пресування з прямим пропусканням струму (електроконсолідація) при температурі 1600-1860 °С і тиску 30 МПа. Перемішування вихідних порошків проводять в планетарному млині, гранулюють з додаванням полівінілового спирту (ПВС), сушать при температурі 150-200 °С і гаряче пресування проводять при 1600-1860 °С в середовищі вакууму і витримують при кінцевій температурі протягом 2 хв.

Підвищена стійкість до окислення пропонованого високоякісного композиційного матеріалу досягається за рахунок введення до складу оксидних компонентів - нанодисперсного оксиду алюмінію і нанодисперсного оксиду цирконію, частково стабілізованого оксидом ітрію, які в процесі гарячого пресування утворюють евтектику при температурі 1860 °С.

Крім того, гаряче пресування матеріалу проводять при температурі 1600-1860 °С, коли дифузійні процеси при твердофазному спіканні найбільш активовані. Це і забезпечує отримання високоякісного міцного матеріалу з високою температурною і окислювальною стійкістю. Відомо, що ZrO_2 утворює евтектику складу 40 % ZrO_2 і 60 % Al_2O_3 з точкою плавлення 1860 °С. ZrO_2 (3

мас. % Y_2O_3) за рахунок трансформаційного зміцнення збільшує міцність і тріщиностійкість композиційного матеріалу, а також стимулює реакцію дефектоутворення всередині наноструктурного оксиду алюмінію і сприяє утворенню твердого розчину на границях зерен, яка в свою чергу, розчиняючись в корунді, викликає утворення вакансій по алюмінію. Кристали корунду набувають ізометричної форми.

Дослідження фізико-механічних характеристик проводили на зразках розміром $6 \times 6 \times 50$ мм і пластинах розміром $63 \times 60 \times 8$ мм. Склади компонентів і властивості пропонуваного композиційного керамічного матеріалу, включаючи граничні, представлені нижче.

Приклад 1.

Керамічні порошки в співвідношенні 15 мас. % нанодисперсного оксиду цирконію, 35 мас. % нанодисперсного оксиду алюмінію, 50 мас. % карбіду кремнію подрібнюють в середовищі ацетону на планетарному млині до дисперсності 0,1-5 мкм. 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 при тиску 30 МПа. Сушіння суміші проводять на повітрі при температурі 150-200 °С. Гаряче пресування проводять при температурі 1600-1860 °С у вакуумі, з витримкою при кінцевій температурі протягом 2 хв.

- Межа міцності на згин - 600-900 МПа;
- тріщиностійкість - 5-8 МПам^{0,5};
- твердість - 91-94 HRA;
- коефіцієнт теплопровідності - 16-20 Вт/м•К;
- гранична температура - 1800 °С.

Приклад 2.

Спільним подрібненням в планетарному млині до дисперсності 0,1-0,5 мкм в середовищі безводного етилового спирту виготовляють композиційну порошкову шихту, що складається з 40 мас. % нанодисперсного оксиду алюмінію, 50 мас. % карбіду кремнію і 10 мас. % частково стабілізованого оксидом ітрію, оксиду цирконію. Сушку проводять на повітрі при температурі 150-200 °С. Готують формувальну масу, яка містить 5 мас. % технологічної зв'язки з полівінілового спирту і 95 мас. % композиційного керамічного порошку. Гаряче пресування проводять при температурі 1600-1860 °С в середовищі вакууму при тиску 30 МПа з витримкою при кінцевій температурі протягом 2 хв.

- Межа міцності на згин - 700-900 МПа;
- тріщиностійкість - 6-10 МПам^{0,5};
- твердість - 90-95 HRA;
- коефіцієнт теплопровідності - 18-22 Вт/м•К;
- гранична температура - 2000 °С.

Приклад 3.

Керамічні порошки в співвідношенні 7 мас. % нанодисперсного діоксиду цирконію, 33 мас. % нанодисперсного оксиду алюмінію, 60 мас. % карбіду кремнію подрібнюють в середовищі ацетону на планетарному млині до дисперсності 0,1-0,5 мкм. Подрібнену шихту гранулюють з додаванням 5 мас. % полівінілового спирту. Композиційну шихту ущільнюють пресуванням при тиску 30 МПа. Сушіння проводять на повітрі при температурі 150-200 °С. Спінання проводять при температурі 1600-1860 °С в середовищі вакууму при тиску 30 МПа з витримкою при кінцевій температурі протягом 2 хв.

- Межа міцності на згин - 800-1000 МПа;
- тріщиностійкість - 6-8 МПам^{0,5};
- твердість - 91-94 HRA;
- коефіцієнт теплопровідності - 18-24 Вт/м•К;
- гранична температура - 2000 °С.

Приклад 4

Композиційний порошок, що складається з 50 мас. % нанодисперсного оксиду алюмінію, 5 мас. % нанодисперсного оксиду цирконію, 45 мас. % карбіду кремнію подрібнюють в планетарному млині в середовищі безводного спирту до дисперсності 0,1-0,5 мкм. Подрібнену шихту гранулюють з додаванням 5 мас. % полівінілового спирту. Сушіння проводять на повітрі при температурі 150-200 °С. Спінання проводять при температурі 1600-1860 °С в середовищі вакууму при тиску 30 МПа з витримкою при кінцевій температурі протягом 2 хв.

- Межа міцності на згин - 600-800 МПа;
- тріщиностійкість - 5-8 МПам^{0,5};
- твердість - 91-93 HRA;

- коефіцієнт теплопровідності - 18-20 Вт/м•К;
- гранична температура - 1800 °С.

5 Пропонований високощільний композиційний керамічний матеріал має наступні характеристики: щільність 99 % від теоретичної, міцність при вигині 600±50 МПа, міцність при стисненні 1400±100 МПа, твердість по Віккерсу - 25-27 ГПа, K_{1c} - 8,5-11,0 МПа•м^{1/2}, окислювальна стійкість ≤0,015 мг/см² с, робоча температура 2000 °С. Матеріал пройшов випробування на теплоерозійну стійкість при 2000 °С при швидкості окисного потоку 350 м/с і показав відсутність ерозійного винесення.

10 Вироби з пропонованого матеріалу можуть бути використані для виготовлення теплонапружених деталей, що працюють при температурах до 2000 °С в умовах, які вимагають високої міцності, твердості і окислювальної стійкості, а також в умовах термоудару, наприклад чохлів для термодар безперервного контролю температури розплавів металів, в металообробній промисловості для виготовлення ріжучого інструмента, в нафто- і газодобувній промисловості (клапанні пристрої і кільця ущільнювачів насосів), наконечники мундштуків для зварювання, соплові насадки для піскоструминних апаратів і розпилювачів хімічних розчинів.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 20 1. Композиційний керамічний матеріал для високотемпературного застосування в окислювальних середовищах, що містить оксид алюмінію та карбід кремнію, який **відрізняється** тим, що містить оксид алюмінію і додатково оксид цирконію (частково стабілізований оксидом ітрію) дисперсністю 30-60 нм, і карбід кремнію дисперсністю 0,1-0,5 мкм при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: Al₂O₃ - 20-50; ZrO₂ - 3 мас. % Y₂O₃ - 5-10; SiC - інше.
- 25 2. Спосіб одержання композиційного керамічного матеріалу за п. 1, що включає змішування порошкових компонентів, подальшому гранулюванню, пресуванню, сушці і спіканню, який **відрізняється** тим, що шихту формують гарячим пресуванням з прямим пропусканням струму при тиску 30 МПа, при температурі 1600-1860 °С і часу витримки при температурі 2 хв.
- 30 3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що перемішування проводять в планетарному млині.
4. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що гранулюють з додаванням полівінілового спирту.
5. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що сушать при температурі 150-200 °С.
6. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що гаряче пресування з прямим пропусканням струму (електроконсолідація) проводять у вакуумі з витримкою при кінцевій температурі протягом 2 хв.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601