



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127821** (13) **C2**
(51) МПК (2023.01)

C04B 35/565 (2006.01)

C04B 35/488 (2006.01)

C04B 35/575 (2006.01)

C04B 35/632 (2006.01)

C04B 35/645 (2006.01)

B82Y 30/00

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2021 05340</p> <p>(22) Дата подання заявки: 21.09.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 11.01.2024</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 15.12.2021, Бюл.№ 50</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 10.01.2024, Бюл.№ 2</p> <p>(72) Винахідник(и): Геворкян Едвін Спартакович (UA), Чишкала Володимир Олексійович (UA), Литовченко Сергій Володимирович (UA), Нерубацький Володимир Павлович (UA), Морозова Оксана Миколаївна (UA)</p>	<p>(73) Володілець (володільці): УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ, УкрДУЗТ, НДЧ, майдан Фейєрбаха, 7, м. Харків-50, 61050 (UA)</p> <p>(74) Представник: (РЕКТОР УНІВЕРСИТЕТУ) ПАНЧЕНКО СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2397196 C2, 20.08.2010 WO 2007003428 A1, 11.01.2007 JP 3963407 B2, 22.08.2007 UA 99119 C2, 25.07.2012 UA 117981 C225.10.2018 UA 119988 C2, 10.09.2019 RU 2194681 C2, 20.12.2002 SU 1828461 A3, 15.07.1993 EP 1123908 B1, 24.08.2011 FR 308863 A1, 22.05.2020 CN 102976757 B, 20.04.2013 CN 106518084 A, 22.03.2017 Исследование и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композиционного материала на основе карбида кремния, модифицированного диоксидом циркония /А.С. Шанева и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 6. С. 157–159 High-temperature flexural strength of SiC ceramics prepared by additive manufacturin / Teng-Teng Xu et al. // Applied Ceramic Technology. 2019. P. 1–11</p>
--	--

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО КЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ, ЧАСТКОВО СТАБІЛІЗОВАНОГО ДО 5 МАС. % CeO_2 КАРБІДУ КРЕМНІЮ З ВИСОКИМИ ТЕРМОМЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

(57) Реферат:

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, зокрема виготовлення керамічних матеріалів. Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу включає змішування

UA 127821 C2

порошкових компонентів, що містять карбід кремнію, діоксид цирконію, частково стабілізований оксидом церію (5 мас. %) дисперсністю 30-60 нм, субмікронний дисиліцид молібдену 20-50 (мас. %), нітрид алюмінію (AlN) плазмохімічного синтезу з розміром зерен 40-80 нм, перемішування в планетарному млині, гранулювання з додаванням полівінілового спирту (ПВС), сушіння при температурі 200-250 °С, гаряче пресування з прямим пропусканням струму $I=5000-10000$ А при температурі 1700-1900 °С і тиску 40 МПа в середовищі вакууму, витримування при кінцевій температурі протягом 3 хв. Застосування винаходу забезпечує використання композиційного керамічного матеріалу в окислювальному середовищі при температурі 2000 °С при швидкості окисного потоку 350 м/с, що є підвищенням окислювальної і термічної стійкості.

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, а саме до керамічного матеріалознавства, зокрема до способів отримання композиційного керамічного 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 11.01.2007р, яка 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) клас 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 вибрано спосіб отримання композиційного керамічного 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, кл. C04B 35/10, 20.08.2010 "Способ получения композиционного керамического материала (варианты) "). Даний композиційний керамічний матеріал застосовується як люмінесцентний матеріал. Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу оснований на змішуванні порошкових компонентів, що містять оксид алюмінію, оксид магнію, карбід кремнію, їх гранулювання, подальшому пресуванні, сушінні і спіканні. Недоліком цього наноструктурного композиційного керамічного матеріалу є непридатність для високотемпературного застосування в умовах впливу високошвидкісних окислювальних потоків.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення відомого способу отримання високоміцного композиційного керамічного матеріалу з підвищеною окисною і термічною стійкістю.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу на основі діоксиду цирконію, частково стабілізованого до 5 мас. % CeO_2 карбідом кремнію з високими термомеханічними властивостями, який включає змішування порошкових компонентів, що містять карбід кремнію (SiC), субмікронний дисиліцид молібдену та їх гранулювання, після чого проводять гаряче пресування. Перемішування вихідних порошоків проводять в планетарному млині та гранулюють з додаванням полівінілового спирту (ПВС). Сушать при температурі 200-250 °C і проводять гаряче пресування з прямим пропусканням струму $I=5000-10000$ А при температурі 1700-1900 °C і тиску 40 МПа в середовищі вакууму і витримують при кінцевій температурі протягом 3 хв. Причому композиційний матеріал додатково містить діоксид цирконію дисперсністю 30-60 нм, частково стабілізованого оксидом церію (5 мас. %) при вмісті дисиліциду молібдену 20-50 (мас. %), а також нітрид алюмінію AlN плазмохімічного синтезу з розміром зерен 40-80 нм.

Це досягається тим, що високоміцний композиційний керамічний матеріал для застосування в теплонавантажених вузлах виробів містить карбід кремнію, частково стабілізований оксидом ітрію оксид цирконію і дисиліцид молібдену (субмікронний дисиліцид молібдену), причому карбід кремнію і діоксиду цирконію, частково стабілізованого оксидом церію CeO_2 дисперсністю 30-60 нм, при вмісті субмікронного дисиліциду молібдену 20-50 (мас. %) (субмікронний дисиліцид молібдену), а також нітрид алюмінію AlN (замість нанопоршку оксиду алюмінію за прототипом) плазмохімічного синтезу з розміром зерен 40-80 нм.

Підвищена стійкість до окислення пропонованого високоякісного композиційного матеріалу досягається за рахунок введення до складу оксидних компонентів – дисиліциду молібдену (субмікронний дисиліцид молібдену), нітриду алюмінію і нанодисперсного діоксиду цирконію, частково стабілізованого оксидом церію (5 мас. % CeO_2).

Гаряче пресування матеріалу проводять при температурі 1700-1900 °C, коли дифузійні процеси при твердофазному спіканні найбільш активовані. Це і забезпечує отримання високоякісного міцного композиційного матеріалу з високою температурною і окислювальною стійкістю. Відомо, що ZrO_2 -5 мас. % CeO_2 за рахунок трансформаційного зміцнення збільшує

міцність і тріщиностійкість композиційного матеріалу, а також стимулює реакцію дефектоутворення всередині наноструктурного карбїду кремнію.

Дослідження фізико-механічних характеристик проводили на зразках розміром 6×6×50 (мм) і пластинах розміром 63×60×8 (мм). Склад компонентів і властивості пропонуваного композиційного керамічного матеріалу, який виготовлено за запропонованим способом, включаючи позамежні, представлені далі:

30-50 мас. % ZrO₂-5 мас. % CeO₂, розмір зерен 30-60 нм,

20-30 мас. % SiC розмір зерен 30-60 нм,

5-10 мас. % MoSi₂ розмір зерен 0,1-0,3 мкм

45-10 мас. % AlN розмір зерен 40-80 нм

- межа міцності на вигин – 800-1000 МПа;

- тріщиностійкість – 6-9 МПа м^{1/2};

1700-1900 °С • твердість – 91-94 HRA;

I=5000-10000 А • коефіцієнт теплопровідності – 35-50 Вт/м·К;

- гранична температура – 2000 °С.

Приклад. Керамічні порошки в співвідношенні 30 % нанодисперсного діоксиду цирконію, частково стабілізованого 5 мас. % CeO₂, 20 % нанодисперсного карбїду кремнію, 5 % (мас.) субмікронного дисиліциду молібдену (субмікронний дисиліцид молібдену) та 45 мас. % AlN подрібнюють в середовищі ацетону на планетарному млині. 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 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.

Проведені випробування композиційного керамічного матеріалу, виготовленого наведеним способом, мають наступні характеристики:

- межа міцності на вигин – 800-1000 МПа;

- тріщиностійкість – 6-9 МПа м^{1/2};

- твердість – 91-94 HRA;

- коефіцієнт теплопровідності – 35-50 Вт/м·К;

- гранична температура – 2000 °С.

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

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу, який включає змішування порошкових компонентів, що містять карбїд кремнію, їх гранулювання, подальше пресування, який **відрізняється** тим, що перемішування вихідних порошоків проводять в планетарному млині та гранулюють з додаванням полівінілового спирту (ПВС), сушать при температурі 200-250 °С і проводять гаряче пресування з прямим пропусканням струму I=5000-10000 А при температурі 1700-1900 °С і тиску 40 МПа в середовищі вакууму і витримують при кінцевій температурі протягом 3 хв, причому для змішування як порошоків компоненти додатково використовують діоксид цирконію, частково стабілізований оксидом церію (5 мас. %) дисперсністю 30-60 нм, субмікронний дисиліцид молібдену 20-50 мас. %, нітрид алюмінію (AlN) плазмохімічного синтезу з розміром зерен 40-80 нм.