



УКРАЇНА

(19) **UA**
(51) МПК

(11) **100534**

(13) **C2**

C04B 35/584 (2006.01)
C04B 35/593 (2006.01)
C04B 35/63 (2006.01)
C04B 35/632 (2006.01)
C04B 35/624 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2010 07026</p> <p>(22) Дата подання заявки: 07.06.2010</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.01.2013</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 26.04.2011, Бюл.№ 8</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.01.2013, Бюл.№ 1</p>	<p>(72) Винахідник(и): Семченко Галина Дмитрівна (UA), Старолат Олена Євгенівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: EP 0212344 A1, 04.03.1987 DE 19939173 A1, 22.02.2001 US 4693857 A, 15.09.1987 US 5209885 A, 11.05.1993 JP 62223067 A, 25.03.1986 CN 85100510 A, 13.08.1986</p>
--	--

(54) ШИХТА ТА СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ НІТРИДКРЕМНІЄВОЇ КЕРАМІКИ

(57) Реферат:

Винахід належить до області кераміки, а саме до конструкційної кераміки, яка рекомендується для використання в машинобудуванні. Шихта для виготовлення Si_3N_4 кераміки, яка містить наповнювач-порошок $\text{Si}_3\text{N}_4 < 1$ мкм, добавки Y_2O_3 та Al_2O_3 і модифіковане зв'язуюче, та спосіб виготовлення Si_3N_4 кераміки, в якому змішують компоненти, додають до них зв'язуюче, перемішують масу та заливають її в форми, сушать та випалюють виріб.

UA 100534 C2

Винахід, що пропонується, належить до області кераміки, а саме до конструкційної кераміки, яка рекомендується для використання в машинобудуванні.

Близькою за технічною суттю є шихта [1], до складу якої входить наповнювач-порошок Si_3N_4 , спікаючі добавки Y_2O_3 та Al_2O_3 , із якої при гарячому пресуванні можна одержати конструкційну нітридкремнієву кераміку зі щільністю $3,20 \text{ г/см}^3$ та пористістю $< 0,3 \%$.

Основним недоліком шихти-аналога є те, що добавки Y_2O_3 та Al_2O_3 дають можливість покращити спікання, але такі добавки не захищають кераміку від окиснення вище $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Найбільш близьким за технічною суттю та призначенням є шихта та спосіб виготовлення Si_3N_4 кераміки [2], в якому виробі виготовляють із суміші 88% Si_3N_4 і добавок 5% Y_2O_3 , 2% Al_2O_3 та 5% шпінелі $(\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$, де $x=y=1$. Масу виготовляють на зв'язуючому ($7,5 \%$ зверху 100% шихти) з модифікуючою добавкою альгінату Na. Масу заливають у форму, заготовки сушать, а потім спікають при температурі $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в середовищі N_2 та 2 години при $1780 \text{ }^\circ\text{C}$ теж в азотному середовищі. Відповідно до прототипу одержують матеріал із щільністю $3,24 \text{ г/см}^3$.

Основним недоліком способу-прототипу та шихти-прототипу є те, що одержують матеріал із щільністю, нижчою за теоретичну, фазовий склад та структура одержаного матеріалу не дають можливість забезпечити високу міцність та тріщиностійкість матеріалу.

Задача винаходу полягає в тому, щоб підвищити міцність і тріщиностійкість Si_3N_4 матеріалу за рахунок створення структури матеріалу та синтезу заданого фазового складу.

Технічний ефект забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується і включає наповнювач-порошок Si_3N_4 , добавки Y_2O_3 та Al_2O_3 і зв'язуюче, як зв'язуюче використовують золь-композицію (гідролізат) на основі етилсилікату, дистильованої води, каталізатора HNO_3 та модифікуючої добавки - гліцерину, при такому співвідношенні компонентів, мас. %: порошок $\text{Si}_3\text{N}_4 < 1 \text{ мкм}$ - основа, $\text{Y}_2\text{O}_3 - 5,0-7,5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,0-5,0$, модифіковане зв'язуюче - $10-15$, а спосіб виготовлення Si_3N_4 кераміки, який включає змішування компонентів, додавання до них зв'язуючого, перемішування маси, заливку її в форми, випал відливок в азотному середовищі, до порошку Si_3N_4 додають модифіковане зв'язуюче, перемішують, а потім додають добавку Y_2O_3 , перемішують, додають добавку Al_2O_3 і перемішують, залиту у форми масу піддають вібрації $30-40$ секунд, відливки піддають гідростатичному обтисненню з тиском $1-2 \text{ ГПа}$, і випалюють в азотному середовищі при температурі $1450-1670 \text{ }^\circ\text{C}$.

Позитивний результат забезпечується тим, що при введенні до складу зв'язуючого вуглецьвмісного компоненту (гліцерину), зв'язуюче накопичує в значній кількості вуглець, що покращує умови синтезу $\beta\text{-SiC}$ та $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ у вигляді наночастинок та нановолокон в дефектах структури матриці, призводить до самоармування її, що не тільки зміцнює матеріал, зменшує пористість, але завдяки самоармуванню та фазовому складу ($\beta\text{-SiC}$ та $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) підвищує тріщиностійкість матеріалу. Все це надає можливість одержувати конструкційний матеріал з високою тріщиностійкістю та міцністю. Використання добавок Y_2O_3 , Al_2O_3 та модифікованого зв'язуючого у вигляді золю етилсилікату при запропонованому співвідношенні компонентів та введенні їх за запропонованим порядком дає позитивний результат.

Використання запропонованого складу шихти та способу виготовлення нітридкремнієвої кераміки, що включає змішування $75-81 \%$ порошку Si_3N_4 наповнювача із модифікованим зв'язуючим, яке виготовлено гідролізом етилсилікату дистильованою водою з каталізатором HNO_3 та добавкою гліцерину, а потім нанесення на поверхню порошку Si_3N_4 спочатку добавки Y_2O_3 , перемішування, а потім добавки Al_2O_3 , перемішування маси, заливку маси у форми, які піддають вібрації $30-40$ секунд, обробку відливок ГСО з тиском $1-2 \text{ ГПа}$, а потім випал при температурі $1450-1670 \text{ }^\circ\text{C}$ в азотному середовищі дозволяє одержувати самоармований нанорозмірними частинками та нитковидними кристалами нітридкремнієвий конструкційний матеріал, що підвищує міцність та тріщиностійкість нітридкремнієвого матеріалу.

Конкретні шихти та спосіб одержання матеріалу вказано в таблиці.

Згідно з даними таблиці найкращі властивості має матеріал, склад шихти та спосіб виготовлення якого вказано у прикладі 2.

Приклад 2

$81,0 \%$ порошку Si_3N_4 розміром $< 1 \text{ мкм}$ змішують із 12% зв'язуючого, який являє собою комбінований золь етилсилікату з добавкою гліцерину, на поверхню зерен Si_3N_4 наносять 5% Y_2O_3 , масу перемішують, додають 2% Al_2O_3 , перемішують, масу заливають у форми, піддають вібрації 35 с , відливки піддають ГСО з тиском 1 ГПа , випалюють виробі при температурі $1580 \text{ }^\circ\text{C}$ в азотному середовищі.

Вироби, що виготовлені на основі заявленого складу шихти за запропонованим способом, мають значно більшу міцність при вигині та K_{1C} проти прототипу.

Це дає можливість рекомендувати розроблену шихту та спосіб виготовлення Si_3N_4 кераміки для виготовлення деталей для машинобудування.

Зазначений склад шихти та спосіб виготовлення Si_3N_4 кераміки невідомі з джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлені авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

Таблиця

Склад шихти та спосіб виготовлення Si_3N_4 матеріалу

Найменування показників	Параметри					
	Поза межні	1	2	3	Поза межні	Прототип
Склад шихти, мас %						
Порошок $\text{Si}_3\text{N}_4 < 1 \text{ мкм}$	66	78,0	81,0	75,0	87,0	88,0
Y_2O_3	8	5,0	5,0	7,5	4,0	5,0
Al_2O_3	6	5,0	2,0	2,5	1,0	2,0
Комбіноване зв'язуюче на основі ЕТС, води, HNO_3 та гліцерину)	20	10,0	12,0	15,0	8,0	-
Зв'язуюче із МЦ, води, спирту та альгілату Na	-	-	-	-	-	7,5 (> 100 %)*
$(\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$	-	-	-	-	-	5
Змішування всіх компонентів	-	-	-	-	-	+
Змішування порошку Si_3N_4 зі зв'язуючим	+	+	+	+	+	-
Додавання Y_2O_3	+	+	+	+	+	-
Перемішування	+	+	+	+	+	-
Додавання Al_2O_3	+	+	+	+	+	-
Перемішування	+	+	+	+	+	-
Зволоження шихти	+	+	+	+	+	+
Заливка у форми маси	++	+	+	+	+	+
Час вібрації форми, с	20	40	35	30	60	-
Сушіння	-	-	-	-	-	+
ГСО, ГПа	0	1,5	1	2	3	-
Випал, °С	1800	1450	1580	1670	1350	1800
Середовище	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2
Властивості:						
Міцність при вигині, МПа	545	550	580	570	510	440
K_{1C} , МПа·м ⁰⁵	4,9	5,4	5,8	5,7	4,6	4,4

5

В порівнянні з відомими рішеннями запропонований винахід має такі переваги:

- забезпечує підвищення міцності та тріщиностійкості Si_3N_4 кераміки;
 - забезпечує синтез нанорозмірних частинок та нановолокон в нітридкремнієвій матриці, що самоармують її;

10

- зменшує витрати на армування керамічної матриці, оскільки виключається додаткове введення попередньо синтезованих нановолокон.

Джерела інформації:

1. Заявка 62-223067 Японія. МПК С04В 35/58. Заявл. 25.03.86. Опубл. 01.10.87.

2. Пат 4693857 США. МПК С04В 35/32. Спосіб одержання виробів із спеченого Si_3N_4 . Заявл. 26.03.86. Опубл. 15.09.87.

15

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

20

1. Шихта для виготовлення Si_3N_4 кераміки, яка містить наповнювач-порошок $\text{Si}_3\text{N}_4 < 1 \text{ мкм}$, добавки Y_2O_3 та Al_2O_3 і зв'язуюче, яка **відрізняється** тим, що як зв'язуюче використовують золь-композицію на основі етилсилікату, дистильованої води, каталізатора HNO_3 та модифікуючої добавки - гліцерину при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

порошок $\text{Si}_3\text{N}_4 < 1 \text{ мкм}$	основа
Y_2O_3	5-7,5
Al_2O_3	2-5,0
модифіковане зв'язуюче	10-15.

2. Спосіб виготовлення Si_3N_4 кераміки, в якому змішують компоненти, додають до них зв'язуюче, перемішують масу, заливають її в форми та випалюють відливки в азотному середовищі, який **відрізняється** тим, що спочатку до порошку Si_3N_4 додають модифіковане зв'язуюче і перемішують масу, потім додають добавку Y_2O_3 , знову перемішують, додають добавку Al_2O_3 , масу перемішують, залиту у форми масу піддають вібрації 30-40 секунд, відливки піддають гідростатичному обтисненню з тиском 1-2 ГПа і випалюють при температурі 1450-1670 °С.
- 5

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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