



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55345 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C04B 35/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ НІТРИДКРЕМНІЄВОЇ КЕРАМІКИ

1

(21) u201006974

(22) 07.06.2010

(24) 10.12.2010

(46) 10.12.2010, Бюл.№ 23, 2010 р.

(72) СЕМЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, СТАРО-  
ЛАТ ОЛЕНА ЄВГЕНІВНА(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) Спосіб виготовлення нітридкремнієвої керамі-  
ки, що включає виготовлення суміші  $\text{Si}_3\text{N}_4$  напов-  
нювача з добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , змішування із

2

самотвердіючим зв'язуючим, виготовлення із маси виробів і їх випал при зазначеній температурі, який відрізняється тим, що як самотвердіюче зв'язуюче використовують гідролізат елементоорганічної речовини або етилсилікату, гідроліз яких проводять кількістю води, більшою за стехіометричну, в присутності каталізатору гідролізу  $\text{HNO}_3$ , а вироби виготовляють методом лиття тиксотропних мас, а потім піддають гідростатичному обтисненню при кімнатній температурі і випалу при температурі  $1450-1670^\circ\text{C}$  в середовищі азоту або аргону.

Корисна модель, що пропонується, відноситься до області кераміки, а саме, до виготовлення сучасної конструкційної кераміки і виробів складної конфігурації із порошку  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , які можна рекомендувати в машинобудуванні та хімічній промисловості.

Близьким за технічною суттю є спосіб виготовлення кераміки із  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [1], який включає перемішування порошку  $\text{Si}_3\text{N}_4$  з розміром зерна  $1,2\text{ мкм}$  з добавками  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відповідно розміром  $0,7\text{ мкм}$  та  $0,3\text{ мкм}$  і шпінеллю  $(\text{AlH})_z\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ , де  $x=y=1$ , а потім з альгінатом  $\text{Na}$  та зв'язуючим, суспензію заливають у форми, сушать, а потім випалюють спочатку у середовищі азоту при  $500^\circ\text{C}$ , а потім 2 години при температурі  $1780^\circ\text{C}$ .

Недоліком аналога є використання в складі компоненту, що включає  $\text{Na}$ , та шпінелі  $(\text{AlH})_z\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ , що важко отримувати, введення яких не дає змоги одержувати литі матеріали із  $\text{Si}_3\text{N}_4$  з високим значенням міцності.

Найбільш близьким за технічною суттю та використанням є спосіб формування виробів на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , що включає додавання до основного компоненту добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , виготовлення шлікеру з цієї суміші та самотвердіючого зв'язуючого із МЦ, води та спирту, виготовлення виробів методом екструзії і випалу при температурі  $1800^\circ\text{C}$  2 години [2].

Цей спосіб включає елементи звичайної керамічної технології, а саме, виготовлення із суміші наповнювача з добавками брикетів при високому тиску ( $200\text{ МПа}$ ), подрібнення їх в кульовому млині,

що підвищує енерговитрати при виготовленні виробів, а використання методу екструзії не дає можливості виготовляти вироби складної конфігурації, в тому числі з високою міцністю.

Задача корисної моделі полягає в тому, щоб забезпечити виготовлення виробів складної конфігурації із  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при менших витратах електроенергії, забезпечуючи високі показники міцності.

Технічний ефект забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується і включає виготовлення суміші  $\text{Si}_3\text{N}_4$  наповнювача с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , змішування із самотвердіючим зв'язуючим, виготовлення із маси виробів і їх випал при зазначеній температурі, і відрізняється тим, що в якості самотвердіючого зв'язуючого використовують гідролізат елементоорганічної речовини (ЕОР) або етилсилікату, гідроліз яких проводять кількістю води, більшою за стехіометричну, в присутності каталізатору гідролізу  $\text{HNO}_3$ , а вироби виготовляють методом лиття тиксотропних мас, а потім піддають гідростатичному обтисненню при кімнатній температурі і випалу при температурі  $1450-1670^\circ\text{C}$  в середовищі азоту або аргону.

Позитивний результат забезпечується тим, що при використанні самотвердіючого зв'язуючого з гідролізованої елементоорганічної речовини або етилсилікату високою кількістю води з каталізатором гідролізу  $\text{HNO}_3$  утворюється просторова гелева кластерна структура, яка скріплює зерна  $\text{Si}_3\text{N}_4$  наповнювача з добавками, з одного боку, з другого, завдяки невеликій в'язкості зв'язуючого проникає в дефекти структури наповнювача, що приму-

UA (19) 55345 (13) U

шує масу при твердінні одержувати значну міцність. Використання ГСО литих зразків, в тому числі великорозмірних, значно ущільнює масу, знижуючи її пористість до 0,5-5%; утворюючи шарові пори, що рівномірно розподілені в нітридкремнієвій матриці, які становляться нанореакторами для синтезу нанорозмірних нитковидних кристалів  $\beta$ -SiC та  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, разом із їх наночастинками у вигляді шарів, що заповнюють об'єм пор, знижуючи тим самим поруватість виробу майже до нуля і підвищуючи щільність матеріалу до теоретичної. Самоармування керамічної Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> матриці нанорозмірними частинами та нановолокнами  $\beta$ -SiC та  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> підвищує міцність та тріщиностійкість нітридкремнієвого матеріалу.

Використання запропонованої корисної моделі «Спосіб виготовлення нітридкремнієвої кераміки», що включає виготовлення суміші Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> наповнювача з добавками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, змішування із самотвердіючим зв'язуючим, виготовлення із маси виробів та їх випал при зазначеній температурі, і відрізняється тим, що в якості самотвердіючого зв'язуючого використовують гідролізат елементоорганічної речовини або етилсилікату, гідроліз яких проводять кількістю води, більшою за стехіометричну, в присутності каталізатору гідролізу HNO<sub>3</sub>, а виробу виготовляють методом лиття тиксотропних мас, а потім піддають гідростатичному обтис-

ненню (ГСО) при кімнатній температурі і випалу при температурі 1450-1670°C в середовищі азоту або аргону, дає можливість одержувати методом лиття виробу складної конфігурації із Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> з високими показниками міцності та K<sub>1C</sub>.

Спосіб виготовлення нітридкремнієвої кераміки, що заявляється, представлено в таблиці.

Як видно із таблиці, запропонований спосіб виготовлення Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> кераміки забезпечує створення щільної структури нітридкремнієвої матриці, самоармованої нанорозмірними частинками та нановолокнами  $\beta$ -SiC та  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Саме використання в якості самотвердіючого зв'язуючого гідролізату елементоорганічної речовини або етилсилікату з каталізатором HNO<sub>3</sub> забезпечує після гідростатичного обтиснення утворення нанореакторів у вигляді рівномірно розподілених в нітридкремнієвій матриці поодиноких шарових пор, в яких синтезуються нанорозмірні новоутворення у вигляді  $\beta$ -SiC та  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Запропонований спосіб забезпечує самоармування Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> матриці нитковидними кристалами та наночастинками  $\beta$ -SiC та  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, що підвищує значно міцність матеріалу та його тріщиностійкість.

Найкращі показники одержано при використанні параметрів виробу Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> кераміки, що вказано в прикладі 2.

Таблиця

Спосіб виготовлення нітридкремнієвої кераміки

Найменування показників	Параметри					
	поза межні	1	2	3	поза межні	Прототипи
Вихідні компоненти:						
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	+	+	+	+	+	+
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	+	+	+	+	+
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	+	+	+	+	+
Зв'язуюче:						
МЦ+вода+спирт	-	-	-	-	-	+
Гідролізат ЕОР з HNO <sub>3</sub>	+	-	+	-	+	-
гідролізат ЕТС з HNO <sub>3</sub>	+	+	-	+	-	-
Виготовлення суспензії	+	+	+	+	+	-
Виготовлення виробів:						
Метод екструзії	-	-	-	-	-	+
Метод лиття тиксотропних мас	+	+	+	+	+	-
ГСО	+	+	+	+	+	-
Випал, °C	1400	1580	1450	1670	1700	1800
Середовище	аргон	азот	аргон	азот	азот	азот
Міцність при вигині, МПа	525	550	580	570	550	400
K <sub>1C</sub> , МПа·м <sup>0,5</sup>	4,7	5,4	5,8	5,7	4,9	4,4

Приклад 2.

Вихідні компоненти Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, перемішують, додають до суміші зв'язуюче у вигляді гідролізату елементоорганічної речовини, масу перемішують і заливають в розбірні металеві форми на вібростолі, після затвердіння на повітрі зразки сушать, а потім обробляють ГСО і випалюють при температурі 1450°C. Міцність при вигині досягає 580МПа, K<sub>1C</sub> - 5,8МПа·м<sup>0,5</sup>. Поза межні характеристики виробу знижують фізико-механічні

характеристики виробів та K<sub>1C</sub>. Випал при нижчих температурах забезпечує економію енергоресурсів.

Запропонований спосіб можна рекомендувати для виготовлення різноманітних виробів із Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> складної конфігурації, в тому числі помольних куль, великогабаритних виробів тощо.

Зазначений спосіб синтезу тріщиностійкої Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> кераміки невідомий із джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлено авторами впе-

рше, що свідчить про відповідальність заявленого рішення критеріям новизни.

В порівнянні з відомими рішеннями запропонована корисна модель має такі переваги:

- забезпечує високі показники міцності;
- підвищує тріщиностійкість  $\text{Si}_3\text{N}_4$  матеріалу;
- забезпечує самоармування  $\text{Si}_3\text{N}_4$  матриці наноутвореннями;
- забезпечує виготовлення виробів будь-якої конфігурації;
- зменшує енерговитрати на виготовлення виробів;
- постачальником необхідних компонентів для синтезу наноутворень  $\beta\text{-SiC}$  та  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  є самотвердіюче зв'язуюче;

- використання ГСО створює нанореактори в матрицях самотвердіючого матеріалу для синтезу нановолокон.

Джерела інформації:

1. Патент 4693857 США. Спосіб одержання виробів із спеченою  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . МПК C04B33/32. Заявл. 26.03.85. Опубл. 15.09.87.

2. Belossi A., Galassi C., Roncart E. Різні способи формування при виробництві виробів на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Sci. Ceram., 14 Proc. 14<sup>th</sup> Int.Conf., Canterburg, Sept 7-9<sup>th</sup> 1987, Stoke-on-Trent, 1988. – С.151-156.