



УКРАЇНА

(19) UA (11) 62773 (13) U
(51) МПК
C04B 35/563 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ AlB_2 В УМОВАХ ВИСОКИХ ТИСКІВ

1

(21) u201103114

(22) 17.03.2011

(24) 12.09.2011

(46) 12.09.2011, Бюл. № 17, 2011 р.

(72) СТРАТИЙЧУК ДЕНИС АНАТОЛІЙОВИЧ, СМІРНОВА ТАМАРА ІВАНІВНА, ТОНКОШКУРА МИХАЙЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ТУРКЕВИЧ ВОЛОДИМИР ЗИНОВІЙОВИЧ

(73) ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ. В.М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

2

(57) Спосіб отримання AlB_2 в умовах високих тисків, який включає формування боридної маси, що складається з борвмісного компонента та алюмінію, нагрівання цієї маси до температури, достатньої для плавлення алюмінію, і витримку при цій температурі, який **відрізняється** тим, що як борвмісний компонент використовують аморфний бор, одержання кераміки проводять при тиску не менше 4,0 ГПа, як захисне середовище використовують капсулу із ніобію, а процес проводять із використанням апарату високого тиску типу "тороїд-30".

Корисна модель належить до порошкової металургії та стосується отримання AlB_2 , який може використовуватись, наприклад, як вихідний компонент (прекурсор) для отримання надтвердих, зносостійких керамічних матеріалів, які здатні працювати в агресивних хімічних середовищах.

Найбільш близьким за технічною суттю до корисної моделі є спосіб отримання Al-B сплавів [A. Hall and J. Economy; The $Al_{(L)}+AlB_{12} \leftrightarrow AlB_2$ Peritectic Transformation and Its Role in the Formation of High Aspect Ratio AlB_2 flakes; Journal of Phase Equilibria V.21, N 1 (2000) pp. 63-69], який передбачає нагрівання порошку алюмінію з Al-B (2-5 % мас.) сплавом до температури 750 °С протягом 72 год. в тиглі з Al_2O_3 в графітових прес-формах з відмиванням в подальшому отриманої суміші в воді.

Основними недоліками способу отримання дибориду алюмінію та сплавів на його основі є довготривалість процесу (72 год.), необхідність використовувати потужне пічне обладнання, а також необхідність додаткової операції з виготовлення вихідного Al-B сплаву. Проведення процесу в умовах способу за прототипом також призводить до надлишкових витрат електроенергії, яка потрібна для підтримання високої температури (750 °С) протягом досить тривалого часу - 72 год., а проведення процесу без захисної атмосфери та зовнішнього тиску сприяє утворенню напівпродуктів реакції з досить широким неомогенним складом. Також в такий спосіб неможливо отримати безпористий, дрібнозернистий керамічний матеріал.

В основу корисної моделі поставлено задачу такого удосконалення способу одержання AlB_2 , при якому, завдяки використанню тиску, не менше 4,0 ГПа, та проведенню процесу спікання в закритій капсулі з ніобію, значно знижено час спікання, зменшено кінцеву пористість матеріалу, а отриманий продукт є монофазним та дрібнозернистим.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання AlB_2 в умовах високих тисків, який передбачає формування боридної маси, що складається з борвмісного компонента та алюмінію, нагрівання цієї маси до температури, достатньої для плавлення алюмінію, і витримку при цій температурі, згідно з корисною моделлю, як борвмісний компонент використовують аморфний бор, одержання кераміки проводять при тиску, не менше 4,0 ГПа, як захисне середовище використовують капсулу з ніобію, а процес проводять із використанням апарату високого тиску типу "тороїд-30".

У запропонованому способі, завдяки використанню високого тиску для отримання AlB_2 та використанню захисної капсули з ніобію, заявляється можливість отримувати диборид алюмінію з низькою пористістю при одночасному зменшенні часу отримання більше ніж у 800 разів і виключення необхідності використання пічного обладнання. Використання як вихідних компонентів лише бору та алюмінію дозволяє уникнути додаткових процедур із отримання вихідних боридних сплавів. Використання апарату високого тиску типу "тороїд-

(13) U
(11) 62773
(19) UA

30" дозволяє отримувати безпосередньо після спікання керамічні зразки AlB_2 , в яких вміст інших боридів алюмінію не перевищує 5 % мас. Слід зазначити, що використання тиску менше 4,0 ГПа не дозволяє проводити спікання в апараті високого тиску типу "тороїд-30", призводить до збільшення температури та часу спікання, а також до збільшення пористості та зменшення густини матеріалу при одночасному збільшенні вмісту інших боридів алюмінію.

Як відомо, для алюмінію характерна лінійна залежність об'єму від температури, а застосування високого тиску призводить до незначного збільшення температури його плавлення. З літературних джерел відомо, що твердофазне спікання в системі Al-B практично відсутнє, а процеси хімічної взаємодії розпочинаються на поверхні зерен бору відразу із появою рідкої фази алюмінію. За умов використання високих тисків вдається значно зблизити контактні поверхні бор-алюміній, видалити з пустот залишки повітря і, таким чином, скоротити кількість утворених оксидних фаз. Також, для зменшення вмісту B_2O_3 та Al_2O_3 в кінцевому продукті, рекомендовано використовувати Al-стружку, яка покрита захисним полімерним шаром. При цьому захисний шар видаляється шляхом розчинення в толуолі безпосередньо перед виготовленням Al-B суміші.

На кресленні представлено схему комірки високого тиску, в якій було проведено експерименти з отримання AlB_2 в умовах високих тисків.

Суміш вихідних компонентів було розташовано в центральній частині (5), як тепло- та електроізолюючі торцеві диски використано кераміку з ZrO_2 (2,3); нагрівання здійснено шляхом пропускання електричного струму через торцеві диски (1) та графітовий нагрівник (4). Для усунення контакту суміші з графітовим нагрівником використано капсулу та диски із ніобію (6, 7). Таким чином, вихідну реакційну суміш було ізолювано від матеріалу контейнера та в подальшому піддано дії високого тиску та температури. Ефективність використання Nb-капсули проти капсул із пресованих матеріалів (hBN, CsCl, ZrO_2) доведено експериментальним шляхом для рідкофазних процесів. Використання саме ніобію пов'язано з його пластичними характеристиками.

Приклади конкретної реалізації пропонованого способу

Приклад 1

Для приготування кераміки AlB_2 використано мікропорошок аморфного бору (99,9 %) H.S. Starck виробництва Німеччини (середній розмір зерен - 4 мкм) та стружку алюмінію (99,9 %) з розміром частинок 1-2 мм виробництва фірми Merck. Шляхом розчинення у толуолі було видалено захисну полімерну плівку з порошку алюмінію. Отриманий в такий спосіб очищений алюміній змішували в агатовій ступці з порошком бору в стехіометричному співвідношенні $Al + 2B \Rightarrow AlB_2$. Після цього суміш попередньо ущільнювалась у сталних прес-

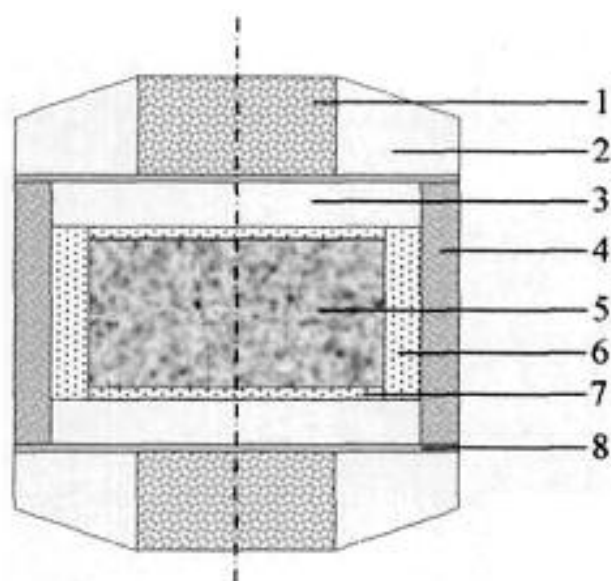
формах, а отримані брикети розміщували в центральній частині апарата високого тиску типу "тороїд-30" (див. креслення) в ніобієвій капсулі та спікали протягом 120 с при тиску 8 ГПа і температурі 1800 °C. Загартування зразків від високої до кімнатної температури здійснено шляхом різкого відключення нагріву при тиску 8 ГПа. Зразки отриманого керамічного матеріалу з дибориду алюмінію мали такі розміри: діаметр 8,0 мм, висота 4,0 мм.

Приклад 2

Для приготування кераміки AlB_2 використано мікропорошок аморфного бору (99,9 %) H.S. Starck виробництва Німеччини (середній розмір зерен - 4 мкм) та стружку алюмінію (99,9 %) з розміром частинок 1-2 мм виробництва фірми Merck. Шляхом розчинення у толуолі було видалено захисну полімерну плівку з порошку алюмінію. Отриманий в такий спосіб очищений алюміній змішували в агатовій ступці з порошком бору в стехіометричному співвідношенні $Al + 2B \Rightarrow AlB_2$. Після цього суміш попередньо ущільнювалась у сталних пресформах, а отримані брикети розміщували в центральній частині апарата високого тиску типу "тороїд-30" (див. креслення) в ніобієвій капсулі та спікали протягом 180 с при тиску 4 ГПа і температурі 1200 °C. Загартування зразків від високої до кімнатної температури здійснено шляхом різкого відключення нагріву при тиску 4 ГПа. Зразки отриманого керамічного матеріалу з дибориду алюмінію мали такі розміри: діаметр 8,0 мм, висота 4,0 мм. Після спікання отриманий продукт було вилучено механічним шляхом із ніобієвої капсули.

Оптимальна для отримання даного матеріалу в зазначених умовах кількість алюмінію підібрана експериментальним шляхом та відповідає стехіометричному співвідношенню елементів в кінцевому продукті. Відхилення від наведених інтервалів призводить до суттєвих змін у фазовому складі отриманого бориду, а також умов його отримання. Також слід зазначити, що велика кількість алюмінію може призвести до нестабільної роботи апарату високого тиску та спричинити його раптову розгерметизацію. Завелика кількість бору менш негативно впливає на процеси спікання під тиском, однак призводить до утворення продуктів із іншим стехіометричним складом. Значення високого тиску не менше 4 ГПа лімітовано конструкцією комірки високого тиску, яка не дозволяє проводити спікання при більш низьких тисках.

Запропонована технологія дозволяє з високою ефективністю отримувати дрібнодисперсну кераміку AlB_2 за невеликі проміжки часу, виключаючи при цьому використання пічного обладнання, технологій попереднього приготування Al-B сплавів, а також проведення процесів спікання протягом тривалого часу. Отриманий в такий спосіб AlB_2 може бути використаний в подальшому як вихідний компонент при виготовленні жаростійкої кераміки та як джерело алюмінію при рідкофазному реакційному спіканні надтвердих композитів.



Тороїд-30

Схема комірки високого тиску (КВТ)

1) торцевий нагрівник, 2) шайба конусної форми із ZrO_2 , 3) диск із ZrO_2 , 4) графітовий нагрівник, 5) вихідна суміш, 6) капсула із Nb, 7) диск із Nb, 8) молибденовий диск.