



УКРАЇНА

(19) UA (11) 67488 (13) U
(51) МПК

B22F 3/10 (2006.01)

C22C 1/04 (2006.01)

C04B 35/56 (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ РАДІАЦІЙНОСТІЙКИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ І БОРИДІВ ЗА ДОПОМОГОЮ НВЧ ОБРОБКИ

1

2

(21) u201108800

(22) 12.07.2011

(24) 27.02.2012

(46) 27.02.2012, Бюл. № 4, 2012 р.

(72) БЕЛЯЄВ ОЛЕКСАНДР ЄВГЕНОВИЧ, ШИНКА-
РЕНКО ВОЛОДИМИР ВІКТОРОВИЧ, ТОЦЬКИЙ
ІГОР МИКОЛАЙОВИЧ, МАКАРА ВОЛОДИМИР
АРСЕНІЙОВИЧ(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ.
В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб виготовлення радіаційностійких композитних матеріалів на основі карбідів і боридів за допомогою НВЧ обробки, що включає змішування порошків з карбідів і боридів, засипання їх в форму і спікання шляхом термічного відпалу при температурі 1000-2000 °С протягом 0,5-15 хв, який **відрізняється** тим, що після швидкого термічного відпалу матеріал опромінюють хвилями НВЧ протягом 1 с - 10 хв, потужністю 0,2-15 Вт/см² з частотою 1,5-15 ГГц при кімнатній температурі в атмосфері повітря.

Корисна модель належить до створення керамічних структур, що використовуються в атомній енергетиці - створення механічно- та радіаційно-стійких контейнерів, елементів несучих конструкцій чи захисних екранів. Відомо, що використання композитних конструкцій, у порівнянні з традиційними сталлями, більш раціональне через менший вплив радіаційного розбухання під дією нейтронного випромінювання на механічні властивості матеріалу.

Композитні матеріали на основі боридів та карбідів також можуть застосовуватись в виготовленні температуро- та корозійностійкого інструменту чи електродів через високі значення мікротвердості (3400-4200 Кг/мм²), температури плавлення (2450-2700 °С) та хімічну стабільність.

Відомий метод, вибраний за аналог [1], що описує виготовлення композитних покриттів на поверхні титану з високою адгезією, який відноситься до області поверхневої модифікації металічних матеріалів. Метод включає такі процедури як змішування в певних пропорціях часток Ті сплаву з розміром часток 45-150 мкм та TiB₂, Cr₃C₂, TiC чи V₄C порошків механічним шляхом, введення заправки в розплавлену лазером титанову поверхню.

В змішаному порошку протікають реакції через високу температуру розплавленого металу та формують такі стабільні та дрібні фази, зокрема з'яв-

ляються фази TiC чи TiB. Отримані фази характеризуються малим розміром частинок, стабільними термічними та механічними властивостями, вони є рівномірно розпилені на поверхні та мають високі зв'язки з поверхнею.

Метод може суттєво поліпшити твердість та зносостійкість поверхні титанового сплаву, гарантує високу спорідненість між поверхнево модифікованим шаром та підкладкою, може бути використаний для ремонту і зміцнення обробки часток титанового сплаву до вібраційного впливу, термічної втоми і т.д.

Недоліком методу є необхідність використання лазерного випромінювання, що суттєво ускладнює нанесення композиту на поверхню чи створення об'ємних композитів, збільшує енергетичні та часові затрати на обробку.

Відомий метод гарячого пресування, прийнятий за прототип [2], що полягає в створенні композитних матеріалів та складається з змішування порошків тугоплавких сполук, у тому числі на основі карбідів та боридів, засипання в форму та спікання шляхом відпалу, який складається з спікання швидким термічним відпалом в атмосфері азоту протягом 0,5-15 хв. при температурі 1000-1200 °С та наступного термічного відпалу в атмосфері повітря при температурі 350-450 °С протягом 5-12 годин.

(13) U

(11) 67488

(19) UA

Метод дозволяє створювати об'ємні деталі з композиційного матеріалу з високими показниками механічної міцності та радіаційної стійкості.

Недоліком методу є суттєва тривалість процесу виготовлення та великі енерговитрати на підтримання температури.

Задачею є створення способу виготовлення механічно міцних композитних матеріалів, стійких до радіаційного опромінення при зменшенні енергозатрат і часу виготовлення.

Для вирішення поставленої задачі спосіб виготовлення радіаційностійких композитних матеріалів на основі карбідів і боридів за допомогою НВЧ обробки включає змішування порошків з карбідів і боридів, засипання їх в форму, і спікання шляхом термічного відпалу при температурі 1000-2000 °C протягом 0,5-15 хв., згідно з корисною моделлю, після швидкого термічного відпалу матеріал опромінюють хвилями НВЧ протягом 1 с - 10 хв., потужністю 0,2-15 Вт/см² з частотою 1,5-15 ГГц при кімнатній температурі в атмосфері повітря.

Подібна методика дозволяє прискорити саме міжфазні реакції, на границях зерен, в той же час зменшивши вклад об'ємного розігріву композитних часток.

Дійсно, оцінимо розігрів НВЧ випромінюванням композитного матеріалу.

1. У випадку об'ємного поглинання НВЧ випромінювання (потужністю 0,52 Вт/см²) структурами (розміром 3,7 см в діаметрі та 1 см товщиною) при відомих коефіцієнтах теплопровідності (TiB₂-TiC (43 %) $\chi=0,544 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$, для TiB₂-B₄C (80 %) $\chi=0,51 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$) можна вирахувати температурний розігрів як

$$\Delta T = \frac{h \cdot P}{t \cdot \chi} = \frac{1 \cdot 0,52}{5 \cdot 0,5} \approx 0,2 \text{ °C}$$

2. У випадку поглинання скін-шаром НВЧ випромінювання можна використати формулу для визначення товщини шару поглинання:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \mu_0 \cdot \sigma}}$$

де $f=2,45 \text{ ГГц}$, частота,
 $\mu \approx 1$, магнітна проникність металізації,
 $\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ В}\cdot\text{с}\cdot\text{А}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, магнітна стала,
 σ - електропровідність (для TiB₂-TiC (43 %) $\sigma=45703,8 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, для TiB₂-B₄C (80 %) $\sigma=14421,4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$),
 $\sigma(\text{TiB}_2\text{-TiC}) = 1/(3,14 \cdot 2,45 \cdot 10^9 \cdot \text{с}^{-1} \cdot 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ В}\cdot\text{с}\cdot\text{А}^{-1}\cdot\text{см}^{-1} \cdot 45703,8 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1})^{1/2} = 0,475 \cdot 10^{-5} \text{ см}$,
 $\sigma(\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}) = 1/(3,14 \cdot 2,45 \cdot 10^9 \cdot \text{с}^{-1} \cdot 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ В}\cdot\text{с}\cdot\text{А}^{-1}\cdot\text{см}^{-1} \cdot 14421,4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1})^{1/2} = 0,846 \cdot 10^{-5} \text{ см}$.

Якщо припустити, що вся НВЧ потужність поглинається скін-шаром, то температуру розігріву можна визначити з формули:

$$\Delta T = R_T \cdot P,$$

де R_T - тепловий опір площі зразка,

$$R_T = \frac{1}{2 \cdot d \cdot \chi},$$

де $d=3,7 \text{ см}$, діаметр зразка,

χ - коефіцієнт теплопровідності (для TiB₂-TiC (43 %) $\chi=0,544 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$, для TiB₂-B₄C (80 %) $\chi=0,51 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$),

P - потужність,

$$P = P_{\text{пит}} \cdot S$$

$P_{\text{пит}}=0,52 \text{ Вт/см}^2$, питома потужність,
 S - площа зразка.

$$S = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2,$$

$$\Delta T = (0,52 \text{ Вт/см}^2 \cdot 3,14 \cdot (3,7/2)^2 \text{ см}^2) / (2 \cdot 3,7 \text{ см} \cdot 0,544 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}) = 1,39 \text{ °C},$$

$$\Delta T = (0,52 \text{ Вт/см}^2 \cdot 3,14 \cdot (3,7/2)^2 \text{ см}^2) / (2 \cdot 3,7 \text{ см} \cdot 0,51 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}) = 1,48 \text{ °C}.$$

Таким чином, наведеної потужності та часів експозиції НВЧ опромінення, які запропоновані в корисній моделі, недостатньо для небажаного розігріву часток до температур проходження твердофазних реакцій (понад 500 °C), але цілком достатньо для прискорення взаємодій поверхонь часток з міжзеренним простором. Практично подібний направлений вплив на поверхні зерен приводить до ефекту зростання ККД відпалу у порівнянні з традиційним відпалюванням - він потребує менших енергозатрат та часів обробки.

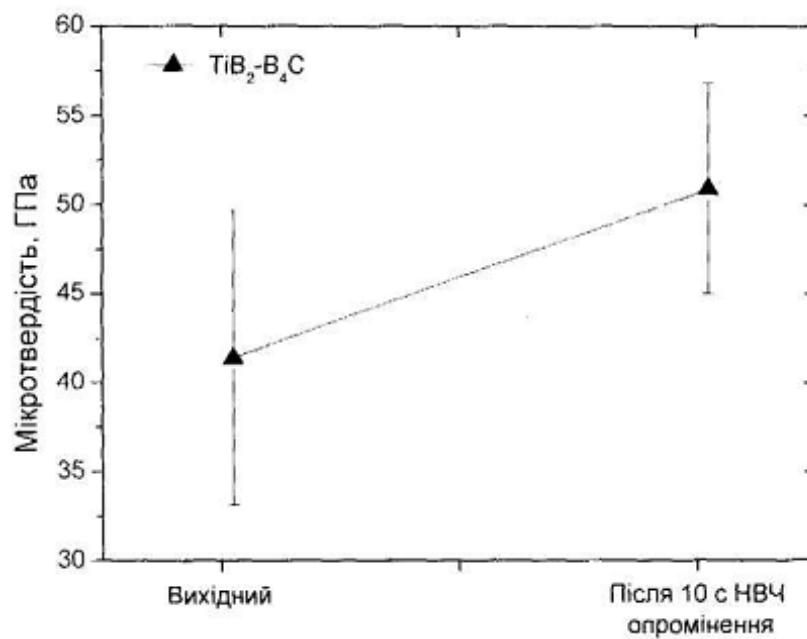
Експериментально, для отримання за даним методом композитної структури були підготовлені порошки TiB₂ та B₄C, спресовані в формі паралелепіпеда з розмірами 1,5×1×3 см та спечені протягом 15 хв. при температурі 2000 °C. Після чого відпал здійснювали дворазовим НВЧ опроміненням потужністю 7,5 Вт/см² з частотою 2,45 ГГц протягом 5 с кожний. На кресленні наведені значення мікротвердості до та після опромінення. Трикутними маркерами відмічені середні значення мікротвердості, а вертикальними лініями - розкид значень мікротвердості (діапазон значень з імовірністю 95 %, які може приймати мікротвердість). Видно, що в результаті НВЧ опромінення відбувся відпал композиту до вищих значень мікротвердості. Також відбулося зменшення розкиду, що свідчить про однорідний відпал деталі. За допомогою даного методу, підбираючи параметри експозиції, можна вливати на структурні параметри композиту, швидко коригуючи вихідний результат.

Перевагами даного методу є незначний розігрів зразка в цілому за рахунок передачі енергії ендотермічним реакціям, що приводить до збереження енергії та високої продуктивності виготовлення об'ємного композиту (на технічні процеси з спікання та відпалу одного зразка необхідно 30 хв. замість традиційної доби).

Джерела інформації:

1.Schulze Hans-Joachim, Mauder Anton, Schaeffer Carsten. Field stop zone producing method for e.g. bipolar transistor, involves subjecting semiconductor body to rapid thermal annealing process in nitrating atmosphere, before irradiation process of body // патент № DE102005007599, від 2006-05-11.

2.Hideaki Itoh, Kouji Sugiura, Hiroyasu Iwahara. Preparation of TiB₂-B₄C composites by high pressure sintering // Journal of Alloys and Compounds. - 1996. - vol. 232. - P. 186-191.



Комп'ютерна верстка Л.Литвиненко

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