



УКРАЇНА

(19) UA (11) 97456 (13) C2

(51) МПК

C04B 35/563 (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

C04B 35/645 (2006.01)

C22C 1/05 (2006.01)

C22C 1/10 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ДИБОРИДУ АЛЮМІНІЮ В УМОВАХ ВИСОКОГО ТИСКУ

1

2

(21) a201103115

(22) 17.03.2011

(24) 10.02.2012

(46) 10.02.2012, Бюл.№ 3, 2012 р.

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

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

(56) A.Hall and J. Economy; The Al(L) +AlB₁₂ (AlB₂ Peritectic Transformation and Its Role In the Formation of High Aspect Ration AlB₂ flakes; Journal of Phase Equilibria V. 21, N 1 (2000) pp. 63-69

J.M Mota, M.A Martinez, F Velasco, A.J Criado Preparation of aluminium boride by powder technology, Ceramics International, 30 (2), p. 301-306, Jan 2004

US 20030008761 A1 09.06.2003

JP 56088821 A 18.07.1981

Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н., Маркив В. Я., Нагорный П. А. Фазовый состав поликристаллов, полученных при реакционном спекании кубического нитрида бора с алюминием // Сверхтвердые материалы. - 2002. - №1. - С. 37-48

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

Винахід належить до порошкової металургії та стосується отримання керамічного матеріалу на основі дибориду алюмінію, 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 винаходу є спосіб отримання Al-B сплавів /A.Hall and J. Economy; The Al(L) +AlB₁₂ ↔ AlB₂ Peritectic Transformation and Its Role In the Formation of High Aspect Ration AlB₂ 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 °C протягом 72 год. в тиглі з Al₂O₃ 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 °C) 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 винаходу поставлена задача такого удосконалення способу одержання кераміки дибориду алюмінію та сплавів на його основі.

(13) C2

(11) 97456

(19) UA

риду алюмінію 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 кераміки дибориду алюмінію 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 витримці при цій температурі, згідно з винаходом, 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 кераміки дибориду алюмінію (AlB_2) та використанню захисної капсули з ніобію, з'являється 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-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 фіг. представлено схему комірки високого тиску, в якій було проведено експерименти з отримання кераміки дибориду алюмінію (AlB_2) в умовах високих тисків.

Суміш вихідних компонентів було розташовано в центральній частині (5), як тепло- та електроізолюючи 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.

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 сталених прес-формах, а отримані брикети розміщували в центральній частині апарату високого тиску типу "тороїд-30" (див. фіг.) 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.

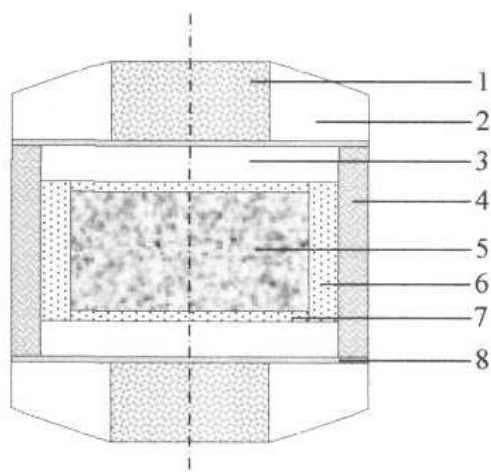
Для приготування кераміки AlB_2 використано мікропорошок аморфного бору (99,9 %) H.S. Starck виробництва Німеччини (середній розмір зерен - 4 мкм) та стружку алюмінію (99,9 %) з розміром частинок 1-2 мм виробництва фірми Merck. Шляхом розчинення у толуолі було видалено захисну полімерну плівку з порошку 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 сталених прес-формах, а отримані брикети розміщували в центральній частині апарату високого тиску типу "тороїд-30" (див. фіг.) 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 дибориду алюмінію 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.