



УКРАЇНА

(19) UA  
(51) МПК

(11) 109174

(13) C2

C04B 41/80 (2006.01)  
C04B 35/478 (2006.01)  
C04B 35/515 (2006.01)  
C04B 35/56 (2006.01)  
C22C 1/02 (2006.01)  
C22C 1/04 (2006.01)  
C22C 1/05 (2006.01)  
B22F 3/16 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2013 09866</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>08.08.2013</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>27.07.2015</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>11.03.2014, Бюл.№ 5</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>27.07.2015, Бюл.№ 14</b></p> <p>(72) Винахідник(и): <b>Новіков Микола Васильович (UA), Пріхна Тетяна Олексіївна (UA), Козирєв Артем В'ячеславович (UA), Старостіна Олександра В'ячеславовна (UA), Свердун Володимир Богданович (UA), Басюк Тетяна Володимирівна (UA), Мощіль Віктор Євгенович (UA), Сергієнко Ніна Віталіївна (UA), Кабіюш Тері (FR), Патрік Шартєс (FR)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ. В.М. БАКУЛЯ НАН УКРАЇНИ, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074 (UA), Новіков Микола Васильович, вул. Гоголівська, 37/2, кв. 36, м. Київ, 04053 (UA), Пріхна Тетяна Олексіївна, вул. Вишгородська, 33, кв. 20, м. Київ, 04074 (UA), Козирєв Артем В'ячеславович, вул. О. Гончара, 55, кв. 51, м. Київ, 04054 (UA),</b></p>	<p>(73) Власник(и): <b>Старостіна Олександра В'ячеславовна, вул. Лазурна, 4-в, кв. 36, м. Миколаїв, 54000 (UA), Свердун Володимир Богданович, пр. України, 9-а, кв. 105, м. Київ, 04208 (UA), Басюк Тетяна Володимирівна, вул. Залізнична, 13, с. Цимини, Маневичський р-н, Волинська обл., 44632 (UA), Мощіль Віктор Євгенович, Печерський узвіз, 18, кв. 45, м. Київ, 04011 (UA), Сергієнко Ніна Віталіївна, пр. Оболонський, 30, кв. 170, м. Київ, 04205 (UA), Кабіюш Тері, France, Poitiers, 86000, bis rue de la croix rouge 61 (FR), Патрік Шартєс, France, Poitiers, 86000, bis rue de la Chaine (FR)</b></p> <p>(74) Представник: <b>Заступник директора ІНМ НАН України В.З. Туркевич</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2 448 178 C2, 20.04.2012 RU 2 479 384 C1, 20.04.2013 WO 2009/072834 A2, 11.06.2009 CN 1477080 A, 25.02.2004 CN 1733955 A, 15.02.2006 KR 100705511 B1, 10.04.2007 JP 2003-311627 A, 05.11.2003 US 6 013 322 A, 11.01.2000 US 2007/0269331 A, 22.11.2007 Khopitkar Y., Gotman I., Gutmanas E. Y. Pressure-Assisted Combustion Synthesis of Layered Ti3AlC2 and its Mechanical Properties//J. Am. Ceram. Soc. 88 [1], pp. 28-33</p>
--	---

**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ МАХ-МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ПОТРІЙНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ І АЛЮМІНІЮ****(57) Реферат:**

Винахід належить до галузі порошкової металургії, а саме - способу виготовлення МАХ-матеріалів на основі потрійних карбідів титану і алюмінію. Спосіб полягає у двостадійному

UA 109174 C2

синтезі суміші порошоків потрібних карбідів порошоків. На першій стадії матеріал синтезують з суміші порошоків Ti, Al, C, взятих у співвідношенні 3/1,2/2, в апараті високого тиску типу "ковадло із заглибленням" при квазігидростатичному тиску 1-2 ГПа, при температурі 1000-1300 °С, протягом 60-180 хвилин. На другій стадії одержаний матеріал поміщається у вакуумні печі, де відпалюється в атмосфері аргону при температурі 1200-1400 °С протягом 180-300 хвилин. Винахід забезпечує підвищення вмісту у щільному керамічному матеріалі Мах-фази  $Ti_3AlC_2$  і, як наслідок, підвищення мікротвердості одержуваного керамічного матеріалу.

Винахід належить до галузі порошкової металургії, а саме - до способу виготовлення МАХ-матеріалів на основі потрійних карбідів титану і алюмінію. Основною фазою матеріалу, що визначає його технічні характеристики, є так звана МАХ-фаза стехіометрії 312, що має формулу  $Ti_3AlC_2$ .

5       Матеріали різного складу такої стехіометрії, що належать до класу МАХ-матеріалів, синтезуються при температурах понад 600 °С під тиском 0,1-100 МПа (Барсум і ін., патент США US6013322, опубл. 11.01.2000).

10       Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого способу виготовлення є синтез методом гарячого пресування із суміші порошків  $TiCx$  і  $Al$  при температурі 1000-1500 °С під тиском 20-50 МПа, протягом 5-600 хв. (патент WO2009072834 A2, дата пріоритету 7.12.2007). Недоліком такого способу є те, що одержаний матеріал містить до 10 мас.% фази  $Ti_2AlC$  і до 70 мас.%  $TiC$ .

15       В основу винаходу поставлена задача синтезу високощільного керамічного матеріалу з густиною, близькою до теоретичної, при одночасному одержанні високого відсотку МАХ-фази складу  $Ti_3AlC_2$  у синтезованому керамічному матеріалі.

20       Означена задача вирішується шляхом використання двостадійного синтезу. На першій стадії матеріал синтезують з суміші порошків  $Ti$ ,  $Al$ ,  $C$ , взятих у співвідношенні 3/1,2/2, в апараті високого тиску типу "ковадло із заглибленням" при квазігідростатичному тиску 1-2 ГПа, при температурі 1000-1300 °С, протягом 60-180 хвилин. На другій стадії одержаний матеріал поміщається у вакуумні печі, де відпалюється в середовищі аргону при температурі 1200-1400 °С протягом 180-300 хвилин.

25       Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак винаходу, що заявляється і технічними результатами, які досягаються при його реалізації, полягає у наступному: на першому етапі синтезу відбувається формування щільної структури, на другій відбувається формування фази  $Ti_3AlC_2$ . На першому етапі титан взаємодіє з алюмінієм і вуглецем, утворюючи подвійні алюмінати і карбід титану. Ці сполуки вступають в реакцію між собою з утворенням потрійних карбідів - так званих фаз 211 і 311. На другій стадії фази 211 і 311 вступають в реакцію з надлишком карбіду титану і вуглецю, утворюючи фазу 312. Одержання матеріалу в одну стадію є неможливим, оскільки утворення  $Ti_3AlC_2$  в умовах високого тиску (що необхідно для одержання щільної структури) потребує вищих температур. Заявлені параметри синтезу і подальшого відпалу є оптимальними для одержання даного матеріалу. При менших температурах гомогенізуючого відпалу в матеріалі утворюється надлишок оксиду титану, при більших - відбувається термічний розклад синтезованої МАХ-фази. Щодо впливу високого тиску, було встановлено, що збільшення тиску синтезу від 0,5 до 2 ГПа призводить до збільшення мікротвердості зразків від 2 до 4-5 ГПа.

35       Приклади конкретної реалізації винаходу.

Приклад 1.

40       Порошки  $Ti$ ,  $Al$ ,  $C$  у співвідношенні 3/1,2/2 поміщають в планетарний активатор і змішують протягом 3 хв. Одержану суміш формують у вигляді циліндрів діаметром 9 мм і висотою 7 мм і поміщають у апарат високого тиску типу "ковадла із заглибленням", ізолюючи їх від контакту з апаратом і зовнішнім середовищем за допомогою формованого порошку гексагонального нітриду бору. Апарат високого тиску розміщують між пуансонами преса і створюють квазігідростатичний тиск 2 ГПа ( $\pm 10\%$ ). Після прикладення високого тиску, через апарат пропускають електричний струм, нагріваючи його до температури 1200 °С. Синтез продовжується 60 хв., враховуючи 5 хв. нагрівання до виходу на режим.

45       Після завершення першої стадії зразок поміщають у вакуумну піч, що заповнюють аргонном. В печі створюють температуру 1350 °С, що підтримують протягом 180 хв.

Одержаний матеріал містить 47 мас.% фази  $Ti_3AlC_2$ , а також 52 мас.%  $TiC$  і сліди  $Al_2O_3$ . Мікротвердість матеріалу за Віккерсом при навантаженні 500 г становить 1,9 ГПа.

50       Приклад 2.

Матеріал одержують аналогічно описаному в Прикладі 1, за виключенням того, що синтез проводять 180 хв., а гомогенізуючий відпал - 300 хв. Одержаний матеріал містить 77 мас.% фази  $Ti_3AlC_2$ , а також 16 мас.%  $TiC$  і 7 мас.%  $Al_2O_3$ . Мікротвердість матеріалу за Віккерсом при навантаженні 500 г становить 1,3 ГПа.

55       Приклад 3.

Кількість фази  $Ti_3AlC_2$ , що утворюється на другому етапі двостадійного синтезу, залежить від кількості потрійних карбідів, що утворюються на першому етапі.

60       Порівняльний фазовий аналіз зразків, синтезованих в умовах високих тисків і температур (перша стадія синтезу), наведено в таблиці. Як видно з таблиці, оптимальними умовами синтезу є тиск 1-2 ГПа, температура 1200 °С і час синтезу 60 хв. Зменшення температури до 1000 °С

призводить до значного зменшення кількості потрійних карбідів. Використання температур менших за 1000 °С є неможливим. Збільшення часу синтезу також призводить до поступового зменшення кількості потрійних карбідів.

Таблиця

Порівняльний фазовий склад зразків, синтезованих в умовах високих тисків і температур (перша стадія синтезу)

Режим синтезу			Фазовий склад, мас. %						Мікротвердість, ГПа
T <sub>s</sub> , °С	t, хв.	p, ГПа	Ti <sub>2</sub> AlC	Ti <sub>3</sub> AlC	Ti <sub>3</sub> Al	TiAl	C	TiC	
1200	60	2	18	12	51	-	4	15	4,2
1200	60	1	21	15	38	-	7	19	4,9
1000	60	2	2	4	80	15	3	7	4,3
1200	180	2	10	7	56	9	1,5	11	4,0

5

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб виготовлення матеріалу на основі потрійних карбідів з суміші порошків Ti, Al, C, взятих у співвідношенні 3/1,2/2, в умовах високих квазігідростатичних тисків і температур, який відрізняється тим, що синтез вказаної суміші порошків проводиться в дві стадії: перша стадія полягає в синтезі матеріалу під тиском 1-2 ГПа, при температурі 1000-1300 °С, протягом 60-180 хвилин, а друга стадія - гомогенізуючий відпал в середовищі аргону при атмосферному тиску і температурі 1200-1400 °С протягом 180-300 хвилин.

10

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

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

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