RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238207**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421377**

(22) Data zgłoszenia: **24.04.2017**

(51) Int.Cl.
C04B 35/10 (2006.01)
C04B 35/58 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania tworzyw sialonowych o niskim przewodnictwie cieplnym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
05.11.2018 BUP 23/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
26.07.2021 WUP 17/21

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL
MIROSŁAW BUĆKO, Kraków, PL

PL 238207 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzyw sialonowych o niskim przewodnictwie cieplnym przeznaczonych na elementy ogniotrwałe lub termoizolacyjne, pracujące w podwyższonych temperaturach w środowisku ciekłych metali i/lub żużli.

Znane są m.in. z publikacji T. Ekstrom, M. Nygren, pt. SiAlON ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 18 lub ze strony internetowej www.syalons.com zastosowania materiałów z grupy sialonów, o ogólnym wzorze chemicznym $Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z}$, gdzie wartość parametru z zmienia się w zakresie 0–5, jako materiałów o doskonałych właściwościach mechanicznych, utrzymujących je w wysokich temperaturach. Nazwa sialon pochodzi od symboli chemicznych pierwiastków będących składnikami tego materiału: *silicon, aluminium, oxy-nitride*.

Materiały sialonowe mają wysoką odporność na wstrząs cieplny 700–900°C i kruche pękanie. Lity materiał sialonowy ma przewodnictwo cieplne w zakresie 19–28 W/mK w 25°C i niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, około $3 \cdot 10^{-6}$°C^{-1}.

Znane sposoby otrzymywania tworzyw sialonowych obejmują jednoetapowe reakcyjne spiekanie kształtek w atmosferze azotu z proszków azotku krzemu, azotku glinu, tlenku krzemu, tlenku glinu i azotku krzemu lub zachodzą w dwóch etapach, gdzie w pierwszym etapie wytwarza się proszek sialonowy, a następnie formuje z niego kształtki i wypala w atmosferze azotu.

Znany jest ze zgłoszenia PL389671 A1 sposób otrzymywania sialonów i tworzyw sialonowych z tlenku glinu i azotku krzemu, polegający na tym, że mieszaninę Si_3N_4 i Al_2O_3 bierze się w proporcjach Si_3N_4 do Al_2O_3 w granicach 0,2–10 i poddaje się procesowi wypalania w atmosferze utleniającej w temperaturze 1300–1900°C z odpowiednio dobranych frakcji ziarnowych. Miesza się tlenek glinu o wymiarze ziarna d_{50} w granicach 2,0–45,0 μm w stosunku 2–95% do masy wyjściowej, z tlenkiem glinu o wymiarze ziarna d_{50} w granicach 6,0–9,0 μm, o wymiarze ziarna d_{50} w granicach 1,1–1,9 μm w stosunku 5–98% do masy wyjściowej, dodając równocześnie Si_3N_4 o wymiarze ziarna d_{50} w granicach 2,0–32,0 μm.

Znane jest z opisu patentowego US3991166 A rozwiązanie polegające na wytwarzaniu gęstego tworzywa sialonowego z proszków azotku krzemu i tlenku glinu, poprzez prasowanie na gorąco ich mieszanin w temperaturze z przedziału 1600–2000°C. W zgłoszeniu ujawniono sposób wytwarzania polegający na mieszaniu, w zawiesinie alkoholu izopropylowego komercyjnych proszków azotku krzemu i tlenku glinu o odpowiednio dobranych wielkościach ziaren, wysuszeniu mieszaniny, a następnie prasowaniu na gorąco kształtek. W rezultacie procesu otrzymuje się gęste tworzywo, zawierające przynajmniej 90% fazy sialonowej o wielkości ziarna w spieku nie przekraczającej 20 μm.

Ze względu na trudności technologiczne w otrzymywaniu czystych proszków sialonowych oraz wysoki koszt ich uzyskania w postaci nadającej się do spiekania, w ostatnich latach intensywnie rozwijane są sposoby, które wykorzystują m. in. metodę samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej (ang. *self-propagating high-temperature synthesis*) SHS.

W publikacji W. Wierzba, K. Ostalecki, Z. Pędzich, M. M. Bućko pt. „*Synthesis of $Si_2Al_4O_4N_4$ powder by SHS method*", Materiały Ceramiczne, 68, 4, (2016), 305–309, opisano sposób wytarzania proszku β-sialonu o założonej stechiometrii $Si_2Al_4O_4N_4$ wykorzystują metodę samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Jako surowce wyjściowe wybrano proszki pierwiastkowego Al, pierwiastkowego Si, Al_2O_3 i SiO_2.

W zgłoszeniu patentowym KR19980077569 A1 ujawniono rozwiązanie polegające na wytwarzaniu proszku sialonowego z proszków krzemionki SiO_2 i metalicznego glinu Al, użytych w proporcjach wagowych 60 : 40, za pomocą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS przeprowadzanej w atmosferze azotu. Uzyskuje się w ten sposób proszki wielofazowe składające się z tlenku glinu Al_2O_3, krzemu Si i azotku krzemu AlN, które mogą być następnie wykorzystane do wytwarzania spiekanych tworzyw sialonowych.

Znane jest również ze zgłoszenia KR20110056652 A1 rozwiązanie polegające na wytwarzaniu proszku sialonowego z proszków minerału agalmatolitu, metalicznego krzemu Si i metalicznego glinu Al, użytych w proporcjach wagowych 60–80% agalmatolitu i 20–40% glinu, za pomocą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. W efekcie uzyskuje się proszek sialonowy o zawartości fazy sialonowej od 50–90%. Do tak otrzymanych proszków dodaje się 10–30% metalicznego krzemu, w celu związania pozostałego po procesie SHS wolnego glinu. Proszki takie, mogą być wykorzystane jako surowce do produkcji materiałów ogniotrwałych.

W opisie patentowym CA1235710 A ujawniono sposób wytwarzania materiału ogniotrwałego zawierającego β'-SiAlON, w którym początkowe reagenty Al_2O_3, SiO_2 i C po ich homogenizacji są umieszczane w reaktorze i azotowane w temperaturze od 1200°C do 1450°C przez czas wystarczający do przekształcenia co najmniej części wymienionych początkowych reagentów do co najmniej części finalnych reagentów, a następnie są ogrzewane w temperaturze wyższej niż temperatura azotowania, w zakresie od 1400°C do 1650°C przez czas wystarczający do wytworzenia materiału ogniotrwałego β'-SiAlON.

W publikacji I. Ganesh pt. „Development of β-SiAlON based ceramics for radome applications", Processing and Application of Ceramics 5 [3] (2011) 113–138, opisano metody syntezy materiałów ceramicznych na bazie β-SiAlON oraz ich konsolidacji dla wytworzenia elementów czołowych rakiet i pocisków. Kompozyty ceramiczne β-$Si_4Al_2O_2N_6$ są wytwarzane z proszków α-Si_3N_4, α-Al_2O_3 oraz AlN i Y_2O_3, które ugniata się z metylocelulozą, polietylenem i podwójnie destylowaną wodą w celu uzyskania łatwej do wytłaczania masy. Powstałą masę wytłacza się pod ciśnieniem i następnie spieka w temperaturze 1675°C w atmosferze N_2. Wspomaganie procesu spiekania poprzez dodatek Y_2O_3 powoduje wzrost gęstości nasypowej, spadek pozornej porowatości.

W celu uzyskania tworzyw sialonowych proszki sialonowe są jeszcze rozdrabniane w celu ujednorodnienia i redukcji rozmiaru ziaren, a następnie są spiekane. Spiekanie realizowane jest zwykle jako proces wspomagany ciśnieniowo np. prasowanie na gorąco (ang. *hot-pressing*) HP, czy też izostatyczne prasowanie na gorąco (ang. isostatic hot-pressing) HIP. Uzyskane produkty są materiałami o wysokim stopniu zagęszczenia, a ich przewodnictwo cieplne jest dość wysokie i wynosi powyżej 20 W/mK, w 25°C.

Obniżenie przewodnictwa cieplnego w celu poprawy izolacyjności tworzywa w praktyce uzyskuje się poprzez obniżenie zagęszczenia, co z kolei powoduje pojawienie się porowatości otwartej i w konsekwencji obniża wytrzymałość materiału. Dodatkowo materiały posiadające porowatość otwartą mają obniżone parametry odporności na zużycie ścierne w podwyższonych temperaturach, w środowisku ciekłych metali i/lub żużli.

Celem niniejszego wynalazku jest wytworzenie tworzyw sialonowych o niskim przewodnictwie cieplnym, przy jednoczesnym zachowaniu ich dobrych właściwości mechanicznych, poprzez uzyskanie struktury o porowatości zamkniętej.

Sposób wytwarzania tworzyw sialonowych o niskim przewodnictwie cieplnym, według wynalazku, polega na zmieszaniu proszków pierwiastkowego Al, pierwiastkowego Si, Al_2O_3 oraz SiO_2 i poddaniu ich reakcji samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS, a następnie dodaniu do uzyskanego wielofazowego proszku sialonowego zawierającego co najmniej 45% fazy sialonowej $Si_2Al_4O_4N_4$ proszków AlN lub Si_3N_4 w ilości 5–30% wagowych i mieszaniu ich w środowisku alkoholu monohydroksylowego, suszeniu do całkowitego odparowania alkoholu, uformowaniu i spiekaniu ich w atmosferze azotu w temperaturze do 1600°C.

Istota rozwiązania polega na tym, że kształtki poddaje spiekaniu z wykorzystaniem techniki spiekania impulsowo-plazmowego SPS pod ciśnieniem 15–50 MPa, przez 15–60 minut, uzyskując tworzywo zawierające co najmniej 90% fazy sialonowej, o przewodnictwie cieplnym nie większym niż 8 W/mK i porowatości wyłącznie zamkniętej. Ilość porów wynosi co najmniej 10% objętościowych, a ich wielkość nie przekracza 2 μm.

Proszki sialonowe uzyskane metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS z proszków pierwiastkowego Al, pierwiastkowego Si, Al_2O_3 oraz SiO_2 użyte do wytworzenia tworzyw sialonowych są łatwo dostępne i stosunkowo tanie, gdyż nie ma konieczności zapewnienia ich wysokiej czystości fazowej oraz drobnoziarnistości. To modyfikacja tych proszków poprzez dodatek AlN lub Si_3N_4 w ilości 5–30%, a następnie poddanie mieszaniny spiekaniu z wykorzystaniem techniki spiekania impulsowo-plazmowego SPS zapewnia otrzymanie tworzyw sialonowych o założonych walorach użytkowych. Spiekanie mieszaniny techniką SPS jest spiekaniem reakcyjnym, w czasie którego dochodzi do ustalenia końcowego składu fazowego tworzywa z przeważającym udziałem fazy sialonowej. W technice SPS podczas ogrzewania spiekanego tworzywa, ciepło wydzielane jest na stykach ziaren, wewnątrz spiekanych kształtek, nie jak w stosowanych typowo rozwiązaniach doprowadzane z zewnątrz na skutek ogrzewania komory pieca. Powoduje to nadtapianie obszarów styków ziaren, co skutkuje dużym udziałem porów zamkniętych w gotowym tworzywie. Mikrostruktura tak uzyskanych tworzyw zawiera tylko pory zamknięte w co najmniej 10% objętościowych. Taka kombinacja cech mikrostrukturalnych powoduje z jednej strony znaczne obniżenie przewodnictw cieplnego spieku w stosunku do gęstego tworzywa, a z drugiej strony relatywnie niewielkiemu obniżeniu ulega wytrzymałość spieków.

W efekcie uzyskuje się tworzywo o niewielkim przewodnictwie i dość dobrej wytrzymałości, które mogą znaleźć zastosowanie jako materiały ogniotrwałe i termoizolacyjne, szczególnie w warunkach ścierania, w środowisku ciekłych metali i/lub żużli. Pory zamknięte są korzystne ze względu na zapewnienie ochrony przed erozją spowodowaną kontaktem z ciekłymi metalami, co predestynuje te materiały zwłaszcza do zastosowań ogniotrwałych w hutnictwie.

Rozwiązanie według wynalazku przedstawiono poniżej w przykładach objaśniających realizację sposobu wytwarzania tworzyw sialonowych o niskim przewodnictwie cieplnym.

Przykładów tych nie należy jednak uważać za ograniczające istotę lub zawężające zakres ochrony, gdyż stanowią one jedynie ilustrację wynalazku.

Na rysunku, na fig. 1 przedstawiono obraz SEM mikrostruktury przełamu spieku sialonowego wytworzonego sposobem opisanym w przykładzie 1, a na fig. 2 – obraz SEM mikrostruktury przełamu spieku sialonowego wytworzonego sposobem opisanym w przykładzie 2.

P r z y k ł a d 1

Mieszanina proszków pierwiastkowego Al, pierwiastkowego Si, Al_2O_3 oraz SiO_2 o stosunku molowym odpowiednio 1,667 : 1,778: 1,111 : 0,333 została poddana reakcji samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS w atmosferze azotu, którego ciśnienie w komorze reakcyjnej wynosiło 3 MPa. W rezultacie uzyskano proszek składający się z 60% wagowych fazy sialonowej $Si_2Al_4O_4N_4$, 20% wagowych fazy AlON o niezdefiniowanej stechiometrii oraz 10% wagowych Si, 7% wagowych Al_2O_3 i 3% wagowych SiO_2. Do tej mieszaniny dodano następnie 20% proszku Si_3N_4 i całość mieszano w młynie obrotowo-wibracyjnym w środowisku alkoholu izopropylowego przez 30 minut. Po wyjęciu z młyna i wysuszeniu mieszaninę umieszczono w urządzeniu do spiekania impulsowo-plazmowego SPS i poddano spiekaniu pod ciśnieniem 35 MPa, w temperaturze 1600°C, w środowisku azotu przez 30 minut. W efekcie uzyskano materiał składający się w 95,3% wagowych z fazy sialonowej i w 4,7% wagowych z Al_2O_3. Zagęszczenie uzyskanego tworzywa sialonowego wynosiło 92% gęstości teoretycznej czyli jego porowatość wynosiła 8%, przy czym była to całkowicie porowatość zamknięta z izolowanymi porami zamkniętymi o niewielkich rozmiarach, w granicach 0,5–2 μm (fig. 1).

Wytrzymałość na zginanie tworzywa wyniosła 450 MPa, a jego przewodnictwo cieplne 8 W/mK w 25°C.

P r z y k ł a d 2

Mieszanina proszków pierwiastkowego Al, pierwiastkowego Si, Al_2O_3 oraz SiO_2 o stosunku molowym odpowiednio 1,333 : 2,222: 0,889 : 0,667 została poddana reakcji samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS w atmosferze azotu, którego ciśnienie w komorze reakcyjnej wynosiło 1 MPa. W rezultacie uzyskano proszek składający się z 45% wagowych fazy sialonowej $Si_2Al_4O_4N_4$, 30% wagowych fazy AlON o niezdefiniowanej stechiometrii, 5% wagowych AlN oraz 12% wagowych Si, 3% wagowych Al_2O_3 i 5% wagowych SiO_2. Do tej mieszaniny dodano następnie 20% wagowych proszku AlN i całość mieszano w młynie obrotowo-wibracyjnym w środowisku alkoholu etylowego przez 30 minut. Po wyjęciu z młyna i wysuszeniu mieszaninę umieszczono w urządzeniu do spiekania impulsowo-plazmowego SPS i poddano spiekaniu pod ciśnieniem 25 MPa, w środowisku azotu, w temperaturze 1550°C, przez 30 minut. W efekcie uzyskano materiał składający się w 92,5% wagowych z fazy sialonowej i w 4,7% wagowych z Al_2O_3 oraz 2,8% wagowych Si_3N_4.

Zagęszczenie uzyskanego tworzywa sialonowego wynosiło 88% gęstości teoretycznej czyli jego porowatość wynosiła 12%, przy czym była to całkowicie porowatość zamknięta z izolowanymi porami zamkniętymi o niewielkich rozmiarach, w granicach 0,5–1 μm (fig. 2).

Wytrzymałość na zginanie tworzywa wyniosła 400 MPa, a jego przewodnictwo cieplne 6,5 W/mK w 25°C.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania tworzyw sialonowych o niskim przewodnictwie cieplnym, polegający na zmieszaniu proszków pierwiastkowego Al, pierwiastkowego Si, Al_2O_3 oraz SiO_2 i poddaniu ich reakcji samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS w atmosferze azotu, a następnie dodaniu do uzyskanego wielofazowego proszku sialonowego zawierającego co najmniej 45% fazy sialonowej $Si_2Al_4O_4N_4$, proszków AlN lub Si_3N_4 w ilości 5–30% wagowych i mieszaniu w środowisku alkoholu monohydroksylowego, suszeniu do całkowitego odparowania alkoholu, uformowaniu kształtek i spiekaniu ich w atmosferze azotu w temperaturze do

1600°C, **znamienny tym**, że kształtki poddaje się spiekaniu z wykorzystaniem techniki spiekania impulsowo-plazmowego SPS pod ciśnieniem 15–50 MPa, przez 15–60 minut, uzyskując tworzywo zawierające co najmniej 90% fazy sialonowej, o przewodnictwie cieplnym nie większym niż 8 W/mK i porowatości wyłącznie zamkniętej, przy czym ilości porów wynosi co najmniej 10% objętościowych, a ich wielkość nie przekracza 2 μm.

Rysunki

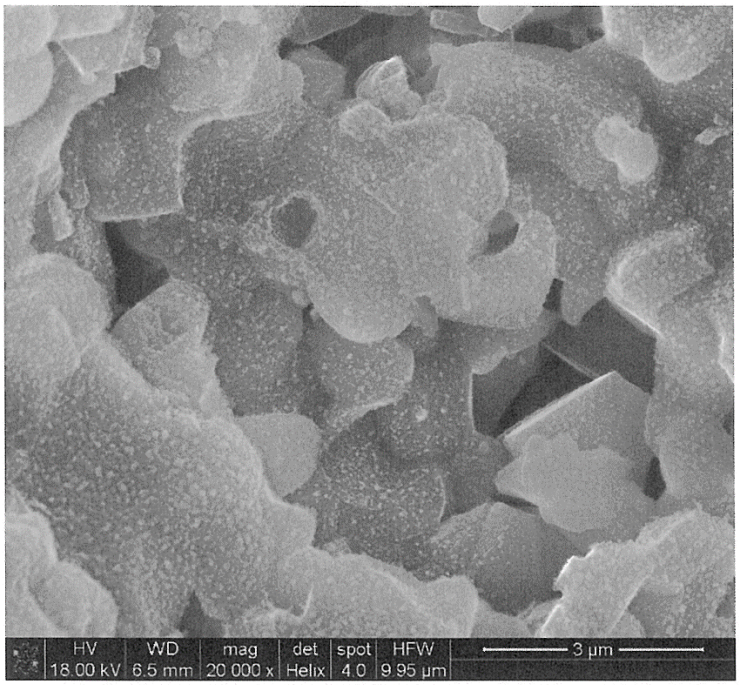

Fig. 1

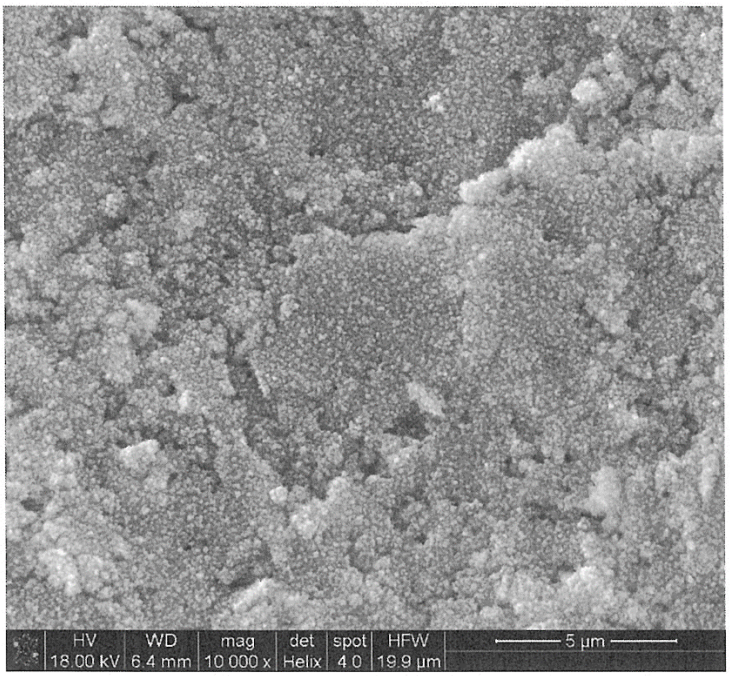

Fig. 2