(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 243571 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437232**
(22) Data zgłoszenia: **2021.03.08**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.09.12 BUP 37/2022**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.11 WUP 37/2023**

(51) MKP:
C04B 35/58 *(2006.01)*
C04B 35/626 *(2006.01)*
C04B 35/645 *(2006.01)*

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:
DAWID KOZIEŃ, Kraków, PL
ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL
LESZEK CHLUBNY, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:
Sposób otrzymywania kompozytu wysokoogniotrwałego z węglika boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si

PL 243571 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompozytu wysokoogniotrwałego z węglika boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, przeznaczonego na elementy turbin gazowych, elementy silników rakietowych i elementy konstrukcyjne pojazdów latających, eksploatowane w wysokich temperaturach. Kompozyt ten należy do grupy ultrawysokotemperaturowych materiałów ceramicznych (z ang. *ultra high temperature ceramics,* UHTC). Charakterystyczna duża odporność na korozję i szok termiczny, umożliwia także jego wykorzystanie na elementy skrawające narzędzi tnących, części maszyn odpornych na ścieranie, elektrod do obróbki elektroerozyjnej, czy też materiałów na pancerze.

Ultrawysokotemperaturowe kompozyty ceramiczne UHTC, to klasa materiałów o niskiej gęstości i wysokiej temperaturze topnienia, bliskiej 3000°C lub wyższej, które mogą być stosowane przez dłuższy czas w temperaturach powyżej 1650°C, zachowując wysoką twardość i sztywność, a przede wszystkim odporność chemiczną. Pod względem chemicznym kompozyty UHTC, to materiały zawierające dwie lub więcej faz, w których łączy się bor B, węgiel C lub azot N z jednym z metali przejściowych, takich jak np. cyrkon Zr, hafn Hf, tytan Ti, niob Nb i tantal Ta, (np. fazy: HfB_2, ZrB_2, TiB_2, NbB_2, TaB_2, TiC, SiC, B_4C, BN).

Najpowszechniej do wytwarzania kompozytów UHTC są stosowane znane techniki: prasowanie na gorąco (z ang. hot-pressing) i spiekanie impulsowo plazmowe (z ang. spark plasma sintering, SPS).

Obecnie materiały z grupy UHTC są zwykle syntezowane poprzez wspólne spiekanie mieszaniny proszków faz składających się na kompozyt, z ewentualnym dodatkiem węgla w różnych postaciach (grafit, sadza, nanorurki) jako fazy intensyfikującej procesy dyfuzyjne podczas spiekania. Ograniczeniem tej metody syntezy jest konieczność stosowania wysokich temperatur, które powodują rozrost ziaren w spieku kompozytowym.

Znany jest ze zgłoszenia PL425041 A1 kompozyt ceramiczny z grupy materiałów UHTC na osnowie dwuborku hafnu HfB_2 oraz sposób jego wytwarzania. Sposób charakteryzuje się tym, że do proszku z dwuborkiem hafnu HfB_2 w ilości od 76% obj. do 92% obj. wprowadza się dodatki w postaci węglika krzemu SiC i/lub węglika boru B_4C w ilości od 8% obj. do 20% obj. oraz nanopłatków grafenu o średniej wielkości ziarna <4 nm od 2% obj. do 4% obj. i mieszaninę wyjściową poddaje się spiekaniu wysokociśnieniowemu metodą HPHT pod ciśnieniem 7,2 GPa w temperaturze 1700 ± 50°C.

Znany jest z opisu patentowego EP2021302 B1 sposób wytwarzania kompozytów UHTC o dużej gęstości w układzie ZrB_2-SiC-ZrC. Sposób ten charakteryzuje się tym, że proszki cyrkonu o czystości wyższej niż 98,5% i wielkości ziarna mniejszej niż 44 μm miesza się na sucho z proszkiem węglika boru o czystości wyższej niż 99,0% i wielkości ziarna mniejszej niż 44 μm, a następnie miesza się z proszkiem grafitu o wielkości ziaren z przedziału 1–2 μm. Tak uzyskaną mieszaninę poddaje się syntezie SHS, a następnie spieka metodą aktywowaną prądem elektrycznym (z ang. Electric Current Activated Sintering, ECAS) w temperaturach z przedziału 1600–1900°C, z przetrzymaniem w maksymalnej temperaturze od 10 do 20 minut.

Znany jest z opisu patentowego CN108484171 B sposób wytwarzania kompozytów UHTC z układu B_4C-ZrB_2. Sposób ten charakteryzuje się tym, że proszek kompozytowy jest wytwarzany w procesie spiekania mieszaniny proszków B_4C, ZrB_2, sadzy oraz metalicznego krzemu. Mieszaninę proszków prasuje się izostatycznie w zakresie ciśnień od 100 do 500 MPa, a następnie spieka swobodnie, w zakresie temperatur 1900–2300°C z przetrzymaniem od 0,5 do 3 godzin w temperaturze maksymalnej.

Perspektywiczną grupą kompozytów wysokoogniotrwałych są materiały z układu B_4C-TiB_2-SiC, które wykazują bardzo korzystną kombinację niskiej gęstości z bardzo wysoką twardością i ogniotrwałością. Szczególnie korzystne jest wytwarzanie tych materiałów z wysoką (powyżej 50% wag.) zawartością fazy TiB_2.

Sposoby wytwarzania kompozytów UHTC z układu B_4C-TiB_2-SiC zostały opisane w publikacjach naukowych. Przykładowo, w publikacji S. Wang, Y. Deng, S. Gao, M. Yang, P. Xing *Microstructure and mechanical property of (TiB_2-SiC) agglomerate-toughened B_4C-TiB_2-SiC composites*, International Journal of Applied Ceramic Technology, (2020), opisano sposób syntezy kompozytu z układu B_4C-TiB_2-SiC z aglomeratów TiB_2-SiC, wykorzystując metodę prasowania na gorąco (hot-pressing). Otrzymane rezultaty wykazują tworzenie się in situ aglomeratów TiB_2-SiC w otrzymanym kompozycie. Kompozyty uzyskane były z komercyjnego B_4C (zanieczyszczonego 0,04% wag. Al. i 0,03% wag. Ca) zmieszanego z dodatkiem wagowym $TiSi_2$ od 10–30% wag. Tak otrzymany proszek mieszano w młynie mielnikami z ZrO_2 i przesiano przez sito 40 mesh. Otrzymane kompozyty były ogrzewane do 1800°C z postępem

30°C/min, a następnie do 2050°C z postępem 20°C/min. Prasowanie na gorąco przeprowadzono w temperaturze 2050°C pod ciśnieniem 20 MPa przez okres 15 minut w próżni.

Z kolei w publikacji Y.W.Q Liu, B. Zhang, H. Zhang, Y. Jin, Z. Zhong, J. Ye, Y. Ren, F. Ye, W. Wang, *Microstructure and mechanical behaviour of transient liquid phase spark plasma sintered B_4C-SiC-TiB_2 composites from a B_4C-$TiSi_2$, Ceramic* International (21.12.2020), opisano sposób uzyskania kompozytu B_4C-SiC-TiB_2 poprzez syntezę *in situ* z materiałów wyjściowych B_4C (o czystości 99%) i $TiSi_2$. Surowce wyjściowe zmieszano w proporcjach wagowych: 0,4%, 8%, 12% i 16% z $TiSi_2$. Proszki zmielono w młynie obrotowym i spiekano metodą spiekania impulsowo-plazmowego (SPS) w 1800°C, przy jednoosiowym ciśnieniu 40 MPa w atmosferze próżni. Kompozyty uzyskane dzięki zastosowaniu techniki SPS wykazują większą gęstość i mniejszą porowatość w stosunku do materiałów otrzymanych przy zastosowaniu prasowania na gorąco.

Kompozyty z układu B_4C-SiC-TiB_2 wytwarzane metodą SPS lub prasowania na gorąco, zawierają zwykle w matrycy z węglika boru zaglomerowane ziarna fazy TiB_2-SiC. W materiałach tych ze względu na słabą homogenizację, powstają spękania rozprzestrzeniające się wzdłuż granic międzyfazowych B_4C/TiB_2 (osnowa/wtrącenia). Ponadto kompozyty z układu B_4C-SiC-TiB_2 zawierają niewielkie ilości zanieczyszczeń pochodzących z zastosowania komercyjnych proszków oraz z zastosowania mielników cyrkonowych (ZrO_2). Zwykle obserwuje się pozostałość węgla w składzie fazowym uzyskanych kompozytów, co obniża ich wytrzymałość mechaniczną.

Jak wynika z przedstawionego powyżej stanu techniki, dla całkowitego przereagowania, a następnie zagęszczenia stałych składników układu reakcyjnego, często wymagana jest wysoka temperatura, zwykle przekraczająca 2000°C i wykorzystanie do wypalania specjalistycznych urządzeń tj. pieców próżniowych lub z atmosferą ochronną oraz aparatury kontrolno-pomiarowej, co generuje wysokie koszty decydujące o ekonomice procesów technologicznych.

Podstawowym celem sposobu według niniejszego wynalazku, jest wyeliminowanie ze składu końcowego kompozytu nieprzereagowanego węgla C, powstającego w wyniku rozkładu węglika boru B_4C, a wpływającego negatywnie na wytrzymałość uzyskanych materiałów. Ponadto celem proponowanego rozwiązania jest uzyskanie jak najwyższej zawartości fazy TiB_2 o najwyższej wśród składników kompozytu temperaturze topnienia (T=3325°C), co poprawi ogniotrwałość wytworzonego kompozytu. Dodatkowo wynalazek ma na celu obniżenie temperatury procesu wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węglika boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, co zredukuje koszty jego wytwarzania, które w znanych obecnie metodach są wysokie.

Istota sposobu otrzymywania kompozytu wysokoogniotrwałego z węglika boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, polegającego na zmieszaniu proszków wyjściowych w postaci węglika boru B_4C, związku międzymetalicznego z układu Ti-Si i węgla C w środowisku alkoholu, uformowaniu z mieszaniny proszków kształtek i poddaniu ich spiekaniu, charakteryzuje się tym, że do proszku węglika boru B_4C dodaje się krzemek tytanu Ti_5Si_3 oraz węgiel C, w stosunku molowym B_4C:Ti_5Si_3:C wynoszącym 5:2:1. Następnie całość miesza się w środowisku alkoholu izopropylowego przez 20–60 minut i suszy do całkowitego odparowania alkoholu przez 20–120 minut, po czym wstępnie formuje się kształtki i poddaje je prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 100–200 MPa. Uzyskane wypraski poddaje się procesowi spiekania swobodnego w atmosferze argonu, w temperaturze 1650–1750°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 2–10°C/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5–30 minut, uzyskując kompozyt TiB_2-TiC-SiC-Ti_5Si_3, składający się wagowo z 70,0–75,0% TiB_2, 0,5–2,5% TiC, 20,0–27,5% SiC oraz 0,2–1,0% Ti_5Si_3. Wydajność procesu wynosi co najmniej 99%.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku zestawu substratów, zawierających proszek B_4C w połączeniu z konkretnym związkiem międzymetalicznym z układu Ti-Si w postaci krzemku tytanu Ti_5Si_3, pozwoliło na użycie niższej niż dotychczas temperatury spiekania, a mianowicie w zakresie 1650–1750°C. Nie jest również wymagane zastosowanie energochłonnych i wymagających specjalistycznej aparatury metod spiekania takich jak SPS, czy prasowanie na gorąco. Wynika to z zachodzenia pomiędzy substratami reakcji chemicznej, ułatwiającej zagęszczanie podczas spiekania. W praktyce możliwe są sposoby wytwarzania kompozytów UHTC zawierających proszek B_4C w połączeniu ze związkiem międzymetalicznym wybranym z układu Ti-Si przy zastosowaniu różnych faz międzymetalicznych np. Ti_3Si, Ti_5Si_3, Ti_5Si_4, TiSi i $TiSi_2$. Mechanizm potencjalnych reakcji związany jest z rodzajem zastosowanej fazy międzymetalicznej i nieoczekiwanie okazało się, że prosty i zachodzący w niższej temperaturze sposób według wynalazku, jest możliwy wyłącznie dzięki użyciu fazy w postaci Ti_5Si_3 w połączeniu z właściwymi proporcjami molowymi użytych substratów. Proces prowadzi do wyeliminowania węgla ze składu otrzymanego kompozytu. Jest to efekt nieoczekiwany, zwłaszcza w przypadku

używania jako substratu komercyjnego węglika boru B_4C, zawierającego zwykle dodatek węgla w postaci grafitu. Dzięki temu uzyskany kompozyt wysokoogniotrwały wykazuje wyższą wytrzymałość mechaniczną i odporność na kruche pękanie.

Uzyskany sposobem według wynalazku kompozyt wysokoogniotrwały, charakteryzuje się ponadto bardzo dobrą jednorodnością rozmieszczenia faz składowych w mikrostrukturze, co pozwala na uzyskanie dużego zagęszczenia i czystości chemicznej kompozytu, w którym ilość fazy nieprzereagowanej z wyjściowych reagentów stanowi poniżej 1%.

Zaletą uzyskanego kompozytu jest również niska gęstość materiału. Korzystny skład fazowy kompozytu tj. wysoka zawartość fazy TiB_2 w porównaniu do znanych ze stanu techniki kompozytów wytworzonych z węglika boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, umożliwia pracę kompozytu według wynalazku w wysokich temperaturach przez dłuższy czas z zachowaniem korzystnych właściwości mechanicznych.

Sposób otrzymywania kompozytu wysokoogniotrwałego z węglika boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, według wynalazku, objaśniono poniżej w praktycznych przykładach realizacji oraz na rysunku, na którym na fig. 1 przedstawiono dyfraktogram składu fazowego wytworzonego kompozytu wysokoogniotrwałego, na fig. 2 – obraz z mikroskopu scanningowego mikrostruktury powierzchni spieczonego kompozytu (pow. 500x), a na fig. 3 – obraz mikrostruktury jego przełamu (pow. 10000x).

Przykład 1

Przygotowano następujące proszki: węglik boru B_4C, krzemek tytanu Ti_5Si_3 oraz węgiel C. Użyto komercyjnego proszku węglika boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zwierającego fazy: $B_{13}C_2$ (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku Ti_5Si_3 zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS opisany w publikacji S. Rzepa, L. Chlubny, T. Bucki, „The Ti – Si intermetallic phases synthesis by SHS method", METAL 2018–27th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, 2018, s. 1699–1704, zgodnie z którą użyto proszków Ti i Si w proporcji molowej 5:3. Mieszanina proszków umieszczona została w reaktorze z atmosferą argonu w nadciśnieniu 1,5 atm. Reakcja syntezy SHS została zainicjowana lokalnie ciepłem wydzielonym podczas przepływu prądu, przez umieszczoną w mieszaninie proszków folię grafitową. Natężenie prądu wynosiło 200 A, a czas przepływu 1 minutę.

Do proszku węglika boru B_4C dodano wytworzony krzemek tytanu Ti_5Si_3 oraz węgiel C, w stosunku molowym B_4C: Ti_5Si_3:C wynoszącym 5:2:1, a następnie całość mieszano w młynie obrotowo-wibracyjnym w środowisku alkoholu izopropylowego przez 30 minut, po czym suszono do całkowitego odparowania alkoholu przez 30 minut. Otrzymane proszki uformowano wstępnie w dyski o średnicy 20 mm i wysokości 10 mm i poddano prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 200 MPa. Uzyskane wypraski poddano procesowi spiekania swobodnego w atmosferze argonu w temperaturze 1750°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 10°/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt TiB_2-TiC-SiC-Ti_5Si_3 składający się wagowo z 71,6% TiB_2, 1,4% TiC, 26,1% SiC oraz 0,9% Ti_5Si_3. Wydajność procesu wynosiła 99%.

Jak wynika z dyfraktogramu składu fazowego wytworzonego kompozytu wysokoogniotrwałego (fig. 1), uzyskany kompozyt charakteryzuje się wysoką zawartością fazy TiB_2, a ponadto nie zawiera wolnego węgla C. Gęstość pozorna kompozytu TiB_2-TiC-SiC-Ti_5Si_3 wynosi 3,7 g/cm^3, co odpowiada 90% gęstości teoretycznej materiału o takim składzie fazowym. Otrzymany kompozyt charakteryzuje się jednorodnym rozmieszczeniem faz i wielkości ziaren w kompozycie, czego dowodzą obrazy powierzchni (fig. 2) i przełamu (fig. 3) kompozytu.

Przykład 2

Do proszku B_4C dodano proszek Ti_5Si_3 oraz proszek C w stosunku molowym B_4C: Ti_5Si_3:C wynoszącym 5:2:1. Użyto proszków jak w przykładzie 1. Całość mieszano w młynie obrotowo-wibracyjnym w środowisku alkoholu izopropylowego przez 30 minut mieszaniu, po czym suszono do całkowitego odparowania alkoholu przez 20 minut. Otrzymane proszki uformowano wstępnie w prostopadłościany o wymiarach 25 x 25 x 10 mm i poddano prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 100 MPa. Uzyskane wypraski poddano procesowi spiekania swobodnego w atmosferze argonu w temperaturze 1650°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 2°/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 30 minut.

Otrzymano kompozyt TiB_2-TiC-SiC- Ti_5Si_3 składający się wagowo z 70,2% TiB_2, 1,9% TiC, 27,1% SiC oraz 0,8% Ti_5Si_3. Jego gęstość pozorna wynosiła 3,67 g/cm$_3$, co odpowiada 85% gęstości teoretycznej materiału o takim składzie fazowym. Wydajność procesu wynosiła 99%.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania kompozytu wysokoogniotrwałego z węglika boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, polegający na zmieszaniu proszków wyjściowych w postaci węglika boru B_4C, związku międzymetalicznego z układu Ti-Si i węgla C w środowisku alkoholu, uformowaniu z mieszaniny proszków kształtek i poddaniu ich spiekaniu, **znamienny tym**, że do proszku węglika boru B_4C dodaje się krzemek tytanu Ti_5Si_3 oraz węgiel C w stosunku molowym B_4C: Ti_5Si_3:C wynoszącym 5:2:1, a następnie całość miesza się w środowisku alkoholu izopropylowego przez 20–60 minut i suszy do całkowitego odparowania alkoholu przez 20–120 minut, po czym wstępnie formuje się kształtki i poddaje je prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 100–200 MPa, a uzyskane wypraski poddaje się procesowi spiekania swobodnego w atmosferze argonu, w temperaturze 1650–1750°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 2–10°C/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5–30 minut, uzyskując kompozyt TiB_2-TiC-SiC- Ti_5Si_3, składający się wagowo z 70,0–75,0% TiB_2, 0,5–2,5% TiC, 20,0–27,5% SiC oraz 0,2–1,0% Ti_5Si_3, a wydajność procesu wynosi co najmniej 99%.

Rysunki

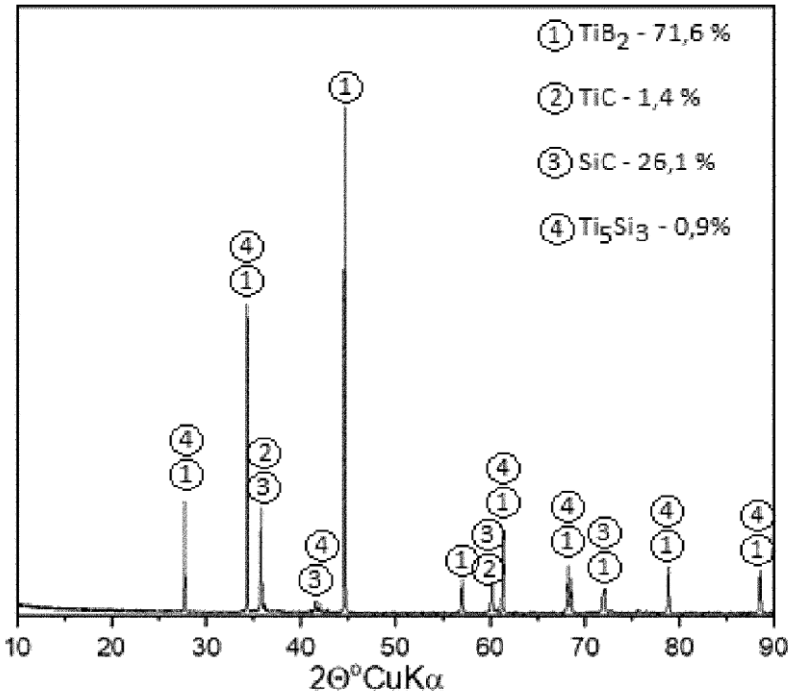

Fig.1

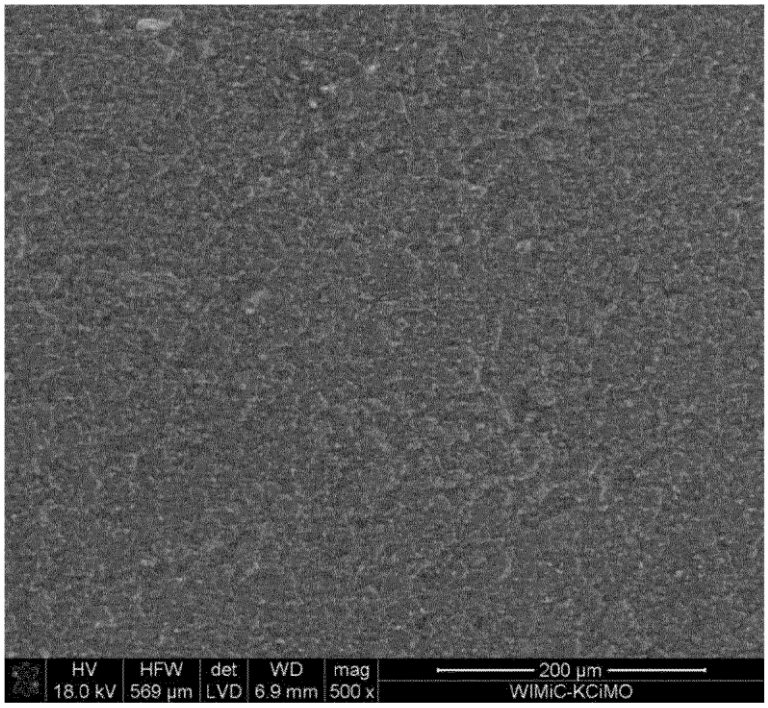

Fig.2

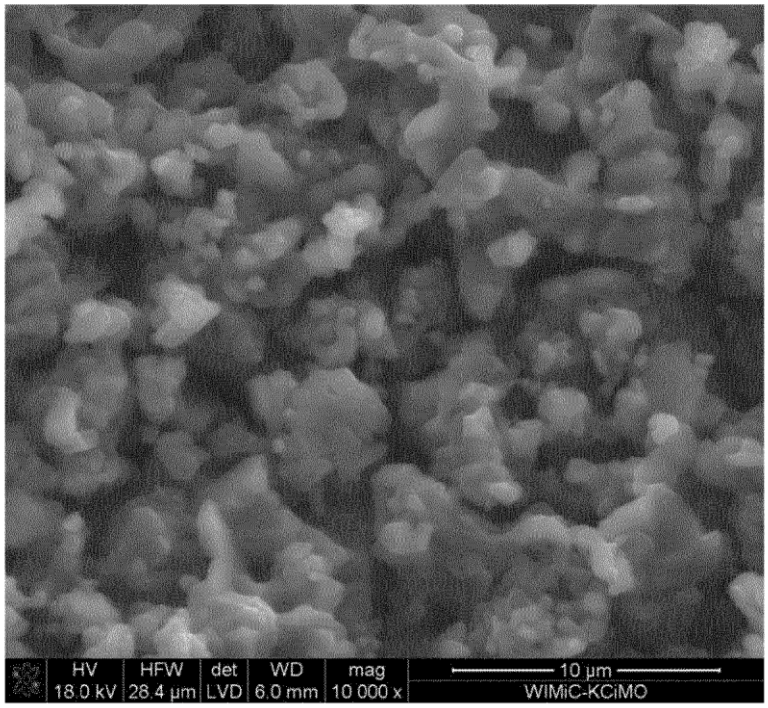
HV
18.0 kV
HFW
28.4 µm
det
LVD
WD
6.0 mm
mag
10 000 x
10 µm
WIMiC-KCiMO

Fig.3