

(19)

URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 450556 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **450556**(22) Data zgłoszenia: **2024.12.13**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2026.06.15 BUP 24/2026**

(51) MKP:

C04B 35/58 (2006.01)**C04B 35/626** (2006.01)**C04B 35/645** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y):

**DAWID KOZIEN, Kraków, PL
ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL
PAWEŁ NIERODA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Elżbieta Pietruszyńska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgliku boru i fazy
międzymetalicznej z układu Ti-Al**

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgliku boru B_4C i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al, polegający na tym, że do proszku węgliku boru B_4C dodaje się proszek fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al i ewentualnie boru B, a następnie całość miesza się w środowisku alkoholu izopropylowego przez 1 do 60 minut i suszy do całkowitego odparowania alkoholu przez 20 do 120 minut, po czym otrzymany proszek granuluje się, a następnie wstępnie formuje się kształtki i poddaje je prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem od 100 do 200 MPa, a uzyskane wypraski poddaje się procesowi spiekania swobodnego w atmosferze argonu lub azotu, w temperaturze od $1050^{\circ}C$ do $1750^{\circ}C$, z przyrostem temperatury wynoszącym od 2 do $10^{\circ}C/minutę$ oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym od 5 do 30 minut, uzyskując kompozyt wysokoogniotrwały, przy czym jako fazę międzymetaliczną z układu Ti-Al stosuje się: a) TiAl w stosunku molowym $B_4C:TiAl:B$ wynoszącym 1:2:1, z uzyskaniem kompozytu wysokoogniotrwałego $TiB_2-AlC-AlB_2-TiAl$ składającego się wagowo z 40 do 70% TiB_2 , 2 do 25% AlC, 5 do AlB_2 i 0,2 do 1,0% TiAl, albo b) Ti_3Al w stosunku molowym $B_4C:Ti_3Al$ wynoszącym 4:3, z uzyskaniem kompozytu wysokoogniotrwałego $TiB_2-TiC-AlB_2-Ti_3Al$ składającego się wagowo z 30 do 70% TiB_2 , 10 do 30% TiC, 5 do 40% AlB_2 i 0,1 do 1,0% Ti_3Al , albo c) $TiAl_3$ w stosunku molowym $B_4C:TiAl_3$ wynoszącym 6:5, z uzyskaniem kompozytu wysokoogniotrwałego $TiB_2-Al_4C_3-AlB_2-TiAl_3$ składającego się wagowo z 30 do 70% TiB_2 , 5 do 30% Al_4C_3 , 5 do 40% AlB_2 oraz 0,1 do 1,5% $TiAl_3$, a wydajność procesu wynosi co najmniej 99%.

Sposób wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgla boru i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al

Opis

Dziedzina wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgla boru i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al, przeznaczonego na elementy turbin gazowych, elementy silników rakietowych i elementy konstrukcyjne pojazdów latających, eksploatowane w wysokich temperaturach. Taki kompozyt, należący do grupy ultrawysokotemperaturowych materiałów ceramicznych (z ang. Ultra High Temperature Ceramics, UHTC) charakteryzuje się dużą odpornością chemiczną, odpornością na korozję i szokiem termicznym. Ze względu na dużą dyfuzję termiczną możliwe jest zastosowanie kompozytów wysokoogniotrwałych jako elementy pokryć samolotów lub warstwy ochronne narzędzi i części pracujących w wysokich temperaturach. Charakterystyczna duża odporność na korozję i szok termiczny umożliwia także ich wykorzystanie na elementy skrawające narzędzi tnących, części maszyn odpornych na ścieranie, elektrod do obróbki elektroerozyjnej, czy też materiałów na pancerze.

Tło wynalazku

Ultrawysokotemperaturowe kompozyty ceramiczne (z ang. Ultra High Temperature Ceramic Composites, UHTC composites), 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.

Opis stanu techniki

Ze zgłoszenia PL425041 A1 znany jest kompozyt ceramiczny z grupy materiałów UHTC na podstawie dwuborku hafnu HfB_2 oraz sposób jego wytwarzania, w którym do proszku z dwuborkiem hafnu HfB_2 w ilości od 76% obj. do 92% obj. wprowadza się dodatki w postaci węgliku krzemu SiC i/lub węgliku boru B_4C w ilości od 8% obj. do 20% obj. oraz nano płatki grafenu o średniej wielkości ziarna <4 nm od 2% obj. do 4% obj. i mieszaninę wyjściową poddaje się spiekaniu wysokociśnieniowemu metodą HPHT (z ang. High Pressure, High Temperature) pod ciśnieniem 7,2 GPa w temperaturze $1700 \pm 50^\circ\text{C}$.

Z opisu patentowego EP2021302 B1 znany jest sposób wytwarzania kompozytów UHTC o dużej gęstości w układzie ZrB_2 - SiC - ZrC , w którym proszki cyrkonu o czystości wyższej niż 98,5% i wielkości ziarna mniejszej niż $44 \mu\text{m}$ miesza się na sucho z proszkiem węgliku boru o czystości wyższej niż 99,0% i wielkości ziarna mniejszej niż $44 \mu\text{m}$, a następnie miesza się z proszkiem grafitu o wielkości ziaren z przedziału 1 – 2 μm . Tak uzyskaną mieszaninę poddaje się syntezie metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej (z ang. Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS), a następnie spieka metodą aktywowaną prądem elektrycznym (z ang. Electric Current Activated Sintering, ECAS) w temperaturach z przedziału od 1600 do 1900°C z przetrzymaniem w maksymalnej temperaturze od 10 do 20 minut.

Z opisu patentowego CN108484171B znany jest sposób wytwarzania kompozytów UHTC z układu B_4C - ZrB_2 , w którym 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 od 1900 do 2300°C z przetrzymaniem w temperaturze maksymalnej przez 0,5 do 3 godzin.

W opisie patentowym PL243571 B1 opisano sposób otrzymywania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgliku boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, w którym do proszku węgliku boru B_4C dodaje się krzemek tytanu Ti_5Si_3 oraz węgiel C w stosunku molowym $\text{B}_4\text{C}:\text{Ti}_5\text{Si}_3:\text{C}$ 5:2:1, a następnie całość miesza się w środowisku alkoholu izopropylowego przez 20 do 60 minut i suszy do całkowitego odparowania alkoholu przez 20 do 120 minut, po czym wstępnie formuje się kształtki i poddaje je prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem od 100 do 200 MPa, a uzyskane wypraski poddaje się procesowi spiekania swobodnego w atmosferze argonu, w temperaturze od 1650

do 1750°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 2 do 10°C/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym od 5 do 30 minut, uzyskując kompozyt $\text{TiB}_2\text{-TiC-SiC-Ti}_5\text{Si}_3$, składający się wagowo z 70,0 do 75,0% TiB_2 , 0,5 do 2,5% TiC , 20,0 do 27,5% SiC oraz 0,2 do 1,0% Ti_5Si_3 , a wydajność procesu wynosi co najmniej 99%. Otrzymany kompozyt charakteryzuje się wysoką zawartością TiB_2 i SiC w swoim składzie, jednakże temperatura syntezy kompozytu jest wysoka, tj. od 1650 do 1750°C. W przedstawionym rozwiązaniu jedynie faza TiB_2 odpowiadała za zwiększenie odporności termicznej otrzymanego kompozytu.

Perspektywną grupą kompozytów wysokoognotrwałych są materiały z układu $\text{B}_4\text{C-Ti-Al}$, które wykazują bardzo korzystną kombinację niskiej gęstości z bardzo wysoką twardością i ogniotrwałością.

Sposoby wytwarzania kompozytów UHTC z układu $\text{TiAl/B}_4\text{C}$ zostały opisane w publikacjach naukowych. Przykładowo, w publikacji Zhang, W.; Gao, L.; Lei, Y. et al. *TiAl/B₄C composite fabricated by high energy ball milling and hot press*. *Mater. Sci. Eng.* **2010**, 527 (27–28), 7436–7441, doi: 10.1016/j.msea.2010.08.041, opisano sposób syntezy kompozytu z układu $\text{B}_4\text{C-Ti-Al}$, w którym surowcami wyjściowymi były proszki glinu Al, tytanu Ti i węgla boru B_4C . Proszki mieszane były w stosunku 10 do 40% wag. Ti i Al oraz 90 do 40% wag. B_4C . Zmieszane proszki poddano mieleniu na sucho przez okres do 30h przy prędkości 380 obr./min w planetarnym młynie kulowym o wysokiej energii z 1,2% wag. kwasu stearynowego jako środkiem kontrolującym proces. Proszki otrzymane w wyniku mielenia w młynie planetarnym o zmiennym stosunku wagowym tytanu i glinu przesiano i spiekano w matrycy grafitowej.

Z kolei w publikacji Shu, S.; Qiu, F.; Lin, Y. et al. *Effect of B_4C size on the fabrication and compression properties of in situ $\text{TiB}_2\text{-Ti}_2\text{AlC/TiAl}$ composites*. *J. Alloys Compd.* **2013**, 551, 88–91, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.09.123, opisano sposób syntezy kompozytu $\text{TiB}_2\text{-Ti}_2\text{AlC/TiAl}$, w którym materiałami wyjściowymi były proszki: tytanu (Ti, czystość 99,5%), glinu (Al, czystość 99%) oraz trzy rodzaje węgla boru (B_4C , czystość 99,5%). Szybkość grzania pieca wynosiła około 30 K/min, a temperaturę mierzono za pomocą termopary Ni–Cr/Ni–Si.

W publikacji Dong, L.; Zhang, W.; Li, J. et al. *Fabrication of $\text{TiAl/B}_4\text{C}$ Composites from an Al-Ti- B_4C System Reinforced by TiC, TiB_2 In-situ*. *Adv. Mater. Res.* (Durnten-Zurich, Switz.) **2009**, 79–82, 477–480, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.477, przedstawiono sposób wytwarzania kompozytów $\text{TiAl/B}_4\text{C}$, w którym jako materiały wyjściowe wykorzystano proszki tytanu (Ti, czystość 99,5%) i glinu (Al, czystość 99,5%). Syntezę proszków prowadzono metodą mechanicznego stapiania w młynie planetarnym

przy użyciu młyników cyrkonowych o stosunku masy kulki do proszku wynoszącym 10:1 w temperaturze pokojowej. Wewnętrzna wyściółka naczyń i kulki (o średnicy 8 mm) były wykonane z tlenku cyrkonu. Po mieleniu przez 30 godzin dodano proszek B_4C i dalej mielono przy użyciu kulek ZrO_2 przez 12 godzin. Wyszuszone mieszaniny proszków prasowano na gorąco i spiekano w temperaturze $1700 \sim 1750^\circ C$ przez 1 godzinę pod ciśnieniem 20 MPa w atmosferze próżni.

Z kolei we wspomnianym powyżej artykule Shu, S.; Qiu, F.; Lin, Y. et al. Effect of B_4C size on the fabrication and compression properties of in situ TiB_2 - Ti_2AlC / $TiAl$ composites, określono, że rozmiar cząstek B_4C odgrywa ważną rolę w procesie wytwarzania kompozytów TiB_2 - Ti_2AlC / $TiAl$ in situ i znacząco wpływa na właściwości ściskające i twardość.

W artykule Song, Q.; Zhang, Z.; Yin, S. et al. Microstructure and mechanical properties of B_4C matrix composites sintered with (TiB_2+Al) . J. Phys.: Conf. Ser. **2020**, 1676, 012046, doi: 10.1088/1742-6596/1676/1/012046, przedstawiono syntezę kompozytów TiB_2 - Al - B_4C , gdzie do syntezy wykorzystano komercyjne proszki B_4C o średniej wielkości 1 μm , TiB_2 o średniej wielkości 1 μm i Al o średniej wielkości 50 nm. Proszki zmieszano w proporcji 73,5% wag. B_4C , 24,5% wag. TiB_2 i 2% wag. Al i mielono przez 3 godziny przy prędkości obrotowej 300 rpm. Otrzymaną zawieszinę odparowano i wysuszono w temperaturze $70^\circ C$. Wykorzystano technologię SPS do spiekania kompozytu B_4C - TiB_2 - Al do $1650^\circ C$ pod ciśnieniem 80 MPa w komorze próżniowej 0,5 Pa przez 5 minut. Do porównania wyników proponowanego kompozytu użyto komercyjnie czystego węgla bora przygotowanego i spiekane w ten sam sposób jak kompozyt. Średnia szybkość ogrzewania wynosiła w obu przypadkach około $100^\circ C/min$.

Cel wynalazku

Jak wynika z przedstawionego powyżej stanu techniki, dla całkowitego przereagowania, a następnie zagęszczenia stałych składników układu reakcyjnego często wymagana jest wysoka temperatura, zwykle przekraczająca $2000^\circ C$ 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.

W znanych dotychczas rozwiązaniach do syntezy kompozytów wysokoogniotrwałych z węgla bora i fazy międzymetalicznej z układu Ti - Al stosuje się proszki metaliczne tytanu i glinu, co wpływa niekorzystnie zarówno na temperaturę syntezy kompozytu, która jest wysoka, jak i na homogenizację stosowanych proszków oraz występowanie w wytwarzanym

kompozycie swobodnego węgla, który obniża wytrzymałość kompozytów. Dlatego problemem do rozwiązania za pomocą wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgliku boru i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al zapewniającego w wytwarzanych kompozytach zwiększenie faz, które jednocześnie zwiększają możliwość wyłapywania wolnego węgla w trakcie syntezy, umożliwiając powstawanie większej ilości faz o zwiększonej odporności termicznej oraz pozwalając na znaczące obniżenie temperatury syntezy kompozytów.

Zatem celem sposobu według niniejszego wynalazku było wyeliminowanie ze składu końcowego kompozytu nieprzereagowanego węgla C, powstającego w wyniku rozkładu węgliku boru B_4C , a wpływającego negatywnie na wytrzymałość uzyskanych materiałów. Ponadto celem proponowanego rozwiązania było uzyskanie jak najwyższej zawartości fazy TiB_2 o najwyższej wśród składników kompozytu temperaturze topnienia ($T=3325^{\circ}C$), co poprawia ogniotrwałość wytworzonego kompozytu. Dodatkowo celem wynalazku było obniżenie temperatury procesu wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgliku boru i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al, co zredukuje koszty jego wytwarzania, które w znanych obecnie metodach są wysokie.

Wspomniane powyżej cele zrealizowano przy pomocy rozwiązania przedstawionego w załączonych zastrzeżeniach patentowych. Zastosowanie zgodnie z wynalazkiem określonych faz międzymetalicznych z układu Ti-Al w postaci $TiAl$, Ti_3Al i $TiAl_3$ oraz ich właściwych proporcji pozwala na obniżenie temperatury syntezy kompozytów oraz zwiększenie fazy ciekłej w trakcie spiekania, co jednocześnie zwiększa homogeniczność otrzymanych kompozytów.

Istota wynalazku

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgliku boru B_4C i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al, polegający na tym, że do proszku węgliku boru B_4C dodaje się proszek fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al i ewentualnie boru B, a następnie całość miesza się w środowisku alkoholu izopropylowego przez 1 do 60 minut i suszy do całkowitego odparowania alkoholu przez 20 do 120 minut, po czym otrzymany proszek granuluje się, a następnie wstępnie formuje się kształtki i poddaje je prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem od 100 do 200 MPa, a uzyskane wypraski poddaje się procesowi spiekania swobodnego w atmosferze argonu lub azotu, w temperaturze od 1050 do 1750°C, z przyrostem temperatury wynoszącym od 2 do 10°C/minutę oraz czasem przetrzymania w

temperaturze maksymalnej wynoszącym od 5 do 30 minut, uzyskując kompozyt wysokoogniotrwały,

przy czym jako fazę międzymetaliczną z układu Ti-Al stosuje się:

a) TiAl w stosunku molowym $B_4C:TiAl:B$ wynoszącym 1:2:1, z uzyskaniem kompozytu wysokoogniotrwałego $TiB_2-AlC-AlB_2-TiAl$ składającego się wagowo z 40 do 70% TiB_2 , 2 do 25% AlC, 5 do 40% AlB_2 i 0,2 do 1,0% TiAl, albo

b) Ti_3Al w stosunku molowym $B_4C:Ti_3Al$ wynoszącym 4:3, z uzyskaniem kompozytu wysokoogniotrwałego $TiB_2-TiC-AlB_2-Ti_3Al$ składającego się wagowo z 30 do 70% TiB_2 , 10 do 30% TiC, 5 do 40% AlB_2 i 0,1 do 1,0% Ti_3Al , albo

c) $TiAl_3$ w stosunku molowym $B_4C:TiAl_3$ wynoszącym 6:5, z uzyskaniem kompozytu wysokoogniotrwałego $TiB_2-Al_4C_3-AlB_2-TiAl_3$ składającego się wagowo z 30 do 70% TiB_2 , 5 do 30% Al_4C_3 , 5 do 40% AlB_2 oraz 0,1 do 1,5% $TiAl_3$,

a wydajność procesu wynosi co najmniej 99%.

Korzystnie, mieszanie proszków prowadzi się przez 20 do 60 minut w młynie obrotowo-wibracyjnym lub przez 1 do 40 minut w młynie planetarnym.

Korzystne skutki i zalety wynalazku

Opracowany przez twórców niniejszego wynalazku sposób wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgliku boru B_4C i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al polegający na zmieszaniu proszków wyjściowych w postaci węgliku boru B_4C , fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al wybranej spośród TiAl, Ti_3Al i $TiAl_3$ oraz ewentualnie boru B w środowisku alkoholu, uformowaniu z mieszaniny proszków kształtek i poddaniu ich spiekaniu, umożliwia, w zależności od rodzaju użytej fazy międzymetalicznej, tj. TiAl, Ti_3Al i $TiAl_3$, sterowanie składem fazowym otrzymanych kompozytów, ich parametrami termicznymi, mikrostrukturą oraz właściwościami termicznymi.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku zestawu substratów, zawierających proszek węgliku boru B_4C w połączeniu z fazą międzymetaliczną z układu Ti-Al, pozwoliło na użycie niższej niż dotychczas temperatury spiekania, a mianowicie w zakresie od 1050 do 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 z fazą międzymetaliczną wybraną z układu Ti-Al, przy zastosowaniu różnych faz międzymetalicznych, tj. TiAl, Ti_3Al i $TiAl_3$. Mechanizm 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 faz w postaci TiAl , Ti_3Al i TiAl_3 w połączeniu z właściwymi proporcjami molowymi użytych substratów. Proces prowadzi do powstania nowych faz, takich jak AlC i AlB_2 oraz wyeliminowania węgla ze składu otrzymanego kompozytu. Jest to efekt nieoczekiwany, zwłaszcza w przypadku stosowania jako substratu komercyjnego węgla boru B_4C , zawierającego zwykle dodatek węgla w postaci grafitu. Dzięki temu uzyskany kompozyt wysokoogniotrwały wykazuje wyższą wytrzymałość mechaniczną i odporność na kruche pękanie, oraz charakteryzuje się lepszymi parametrami mechanicznymi, co wykazano w badaniach przeprowadzonych przez twórców, w których otrzymane zgodnie z wynalazkiem kompozyty zostały poddane testowi ablacji termicznej w płomieniu acetylenowo-tlenowym w temperaturze od 1750 do 1800°C.

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%. Ogromną zaletą jest w zależności od użytej fazy międzymetalicznej i występowania spiekania reakcyjnego w trakcie syntezy obniżenie temperatury syntezy kompozytu do 1000 °C.

Zaletą kompozytu wysokoogniotrwałego wytworzonego według wynalazku 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 węgla boru i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al, umożliwia pracę uzyskanego kompozytu w wysokich temperaturach przez dłuższy czas z zachowaniem korzystnych właściwości mechanicznych.

Krótki opis rysunków

Sposób wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgla boru i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al według wynalazku objaśniono poniżej w praktycznych przykładach realizacji oraz na rysunkach, na których:

FIG. 1 przedstawia dyfraktogram składu fazowego kompozytu wysokoogniotrwałego wytworzonego według wynalazku z dodatkiem fazy międzymetalicznej TiAl ,

FIG. 2 przedstawia obraz z mikroskopu skaningowego (pow. 500x) mikrostruktury powierzchni spieczonego kompozytu wysokoogniotrwałego wytworzonego według wynalazku z dodatkiem fazy międzymetalicznej TiAl ,

FIG. 3 przedstawia obraz z mikroskopu scanningowego (pow. 10000x) mikrostruktury przełamu kompozytu wysokoogniotrwałego wytworzonego według wynalazku z dodatkiem fazy międzymetalicznej TiAl,

FIG. 4 przedstawia powierzchnię próbki otrzymaną w wyniku ablacji termicznej kompozytu wysokoogniotrwałego wytworzonego według wynalazku, w temperaturze 1750°C, w płomieniu acetylenowo-tlenowym przez czas 10s,

FIG. 5 przedstawia powierzchnię próbki otrzymaną w wyniku ablacji termicznej kompozytu wysokoogniotrwałego wytworzonego według wynalazku, w temperaturze 1800°C, w płomieniu acetylenowo-tlenowym przez czas 5 minut.

Przykłady wykonania wynalazku

Poniżej, opisano szczegółowo przedmiot niniejszego wynalazku w odniesieniu do załączonych figur i przykładów wykonania. Niniejszy wynalazek nie ogranicza się jedynie do szczegółowych przykładów wykonania tutaj opisanych.

Przykład 1

Przygotowano następujące proszki: węgiel boru B_4C , faza międzymetaliczna TiAl oraz bor B. Użyto komercyjnego proszku węgla boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: $B_{13}C_2$ (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku TiAl zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 1:1,2. 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 węgla boru B_4C dodano fazę międzymetaliczną TiAl oraz bor B, w stosunku molowym $B_4C:TiAl:B$ wynoszącym 1:2:1, 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 $\text{TiB}_2\text{-AlC-AlB}_2\text{-TiAl}$ składający się wagowo z 63,2% TiB_2 , 11,6% AlC, 24,9% AlB_2 oraz 0,4% TiAl. Wydajność procesu wynosiła 99,6%.

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 pozorną kompozytu $\text{TiB}_2\text{-AlC-AlB}_2\text{-TiAl}$ wynosi $3,0 \text{ g/cm}^3$, 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

Przygotowano następujące proszki: węgiel boru B_4C , faza międzymetaliczna TiAl oraz bor B. Użyto komercyjnego proszku węgla boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: B_{13}C_2 (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku TiAl zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 1:1,2. 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 węgla boru B_4C dodano fazę międzymetaliczną TiAl oraz bor B, w stosunku molowym $\text{B}_4\text{C}:\text{TiAl}:\text{B}$ wynoszącym 1:2:1, 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 1100°C , z przyrostem temperatury wynoszącym $10^\circ/\text{minutę}$ oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $\text{TiB}_2\text{-AlC-AlB}_2\text{-TiAl}$ składający się wagowo z 40% TiB_2 , 25% AlC, 34% AlB_2 oraz 1% TiAl. Wydajność procesu wynosiła 99,0%.

Przykład 3

Przygotowano następujące proszki: węgiel boru B_4C , faza międzymetaliczna TiAl oraz bor B. Użyto komercyjnego proszku węgla boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: B_{13}C_2 (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku

TiAl zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 1:1,2. 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 węgla bora B_4C dodano fazę międzymetaliczną TiAl oraz bor B, w stosunku molowym $B_4C:TiAl:B$ wynoszącym 1:2:1, 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 $1400^{\circ}C$, z przyrostem temperatury wynoszącym $10^{\circ}/minutę$ oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $TiB_2-AlC-AlB_2-TiAl$ składający się wagowo z 59,2% TiB_2 , 25% AlC, 15% AlB_2 oraz 0,8% TiAl. Wydajność procesu wynosiła 99,0%.

Przykład 4

Przygotowano następujące proszki: węgiel bora B_4C , faza międzymetaliczna TiAl oraz bor B. Użyto komercyjnego proszku węgla bora B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: $B_{13}C_2$ (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku TiAl zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 1:1,2. 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 węgla bora B_4C dodano fazę międzymetaliczną TiAl oraz bor B, w stosunku molowym $B_4C:TiAl:B$ wynoszącym 1:2:1, 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 $1600^{\circ}C$, z przyrostem temperatury

wynoszącym 10°/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $\text{TiB}_2\text{-AlC-AlB}_2\text{-TiAl}$ składający się wagowo z 70% TiB_2 , 2% AlC, 14,8% AlB_2 oraz 0,2% TiAl. Wydajność procesu wynosiła 99,0%.

Przykład 5

Przygotowano następujące proszki: węgiel boru B_4C , faza międzymetaliczna TiAl oraz bor B. Użyto komercyjnego proszku węgla boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: B_{13}C_2 (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku TiAl zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 1:1,2. 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 węgla boru B_4C dodano fazę międzymetaliczną TiAl oraz bor B, w stosunku molowym $\text{B}_4\text{C}:\text{TiAl}:\text{B}$ wynoszącym 1:2:1, 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 1050°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 10°/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $\text{TiB}_2\text{-AlC-AlB}_2\text{-TiAl}$ składający się wagowo z 70% TiB_2 , 2% AlC, 27% AlB_2 oraz 1% TiAl. Wydajność procesu wynosiła 99,0%.

Przykład 6

Przygotowano następujące proszki: węgiel boru B_4C , faza międzymetaliczna TiAl oraz bor B. Użyto komercyjnego proszku węgla boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: B_{13}C_2 (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku TiAl zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 1:1,2. 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 mieszaniu proszków folię grafitową. Natężenie prądu wynosiło 200 A, a czas przepływu 1 minutę.

Do proszku węgla boru B_4C dodano fazę międzymetaliczną $TiAl$ oraz bor B, w stosunku molowym $B_4C:TiAl:B$ wynoszącym 1:2:1, 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 $1700^{\circ}C$, z przyrostem temperatury wynoszącym $10^{\circ}/minutę$ oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $TiB_2-AlC-AlB_2-TiAl$ składający się wagowo z 57,8% TiB_2 , 2% AlC , 40% AlB_2 oraz 0,2% $TiAl$. Wydajność procesu wynosiła 99,0%.

Przykład 7

Przygotowano następujące proszki: węgiel boru B_4C , faza międzymetaliczna Ti_3Al . Użyto komercyjnego proszku węgla boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: $B_{13}C_2$ (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku Ti_3Al zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 3:1,05. 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 mieszaniu proszków folię grafitową. Natężenie prądu wynosiło 200 A, a czas przepływu 1 minutę.

Do proszku węgla boru B_4C dodano fazę międzymetaliczną Ti_3Al , w stosunku molowym $B_4C:Ti_3Al$ wynoszącym 4:3, 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 $1750^{\circ}C$, z przyrostem temperatury wynoszącym $10^{\circ}/minutę$ oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $TiB_2-TiC-AlB_2-Ti_3Al$ składający się wagowo z 70% TiB_2 , 10% TiC , 19,2% AlB_2 oraz 0,4% Ti_3Al . Wydajność procesu wynosiła 99,6%.

Przykład 8

Przygotowano następujące proszki: węglík boru B_4C , faza międzymetaliczna Ti_3Al . Użyto komercyjnego proszku węgliku boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: $B_{13}C_2$ (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku Ti_3Al zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 3:1,05. 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 węgliku boru B_4C dodano fazę międzymetaliczną Ti_3Al , w stosunku molowym $B_4C:Ti_3Al$ wynoszącym 4:3, 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 $1100^{\circ}C$, z przyrostem temperatury wynoszącym $10^{\circ}/minutę$ oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $TiB_2-TiC-AlB_2-Ti_3Al$ składający się wagowo z 30% TiB_2 , 30% TiC , 39,4% AlB_2 oraz 0,6% Ti_3Al . Wydajność procesu wynosiła 99,2%.

Przykład 9

Przygotowano następujące proszki: węglík boru B_4C , faza międzymetaliczna Ti_3Al . Użyto komercyjnego proszku węgliku boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: $B_{13}C_2$ (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku Ti_3Al zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 3:1,05. 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 węgliku boru B_4C dodano fazę międzymetaliczną Ti_3Al , w stosunku molowym $B_4C:Ti_3Al$ wynoszącym 4:3, 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 1700°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 10°/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $\text{TiB}_2\text{-TiC-AlB}_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ składający się wagowo z 35% TiB_2 , 25% TiC , 39,6% AlB_2 oraz 0,4% Ti_3Al . Wydajność procesu wynosiła 99,2%.

Przykład 10

Przygotowano następujące proszki: węgiel boru B_4C , faza międzymetaliczna Ti_3Al . Użyto komercyjnego proszku węgla boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: B_{13}C_2 (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku Ti_3Al zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 3:1,05. 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 węgla boru B_4C dodano fazę międzymetaliczną Ti_3Al , w stosunku molowym $\text{B}_4\text{C}:\text{Ti}_3\text{Al}$ wynoszącym 4:3, 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 1300°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 10°/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $\text{TiB}_2\text{-TiC-AlB}_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ składający się wagowo z 30% TiB_2 , 10% TiC , 40% AlB_2 oraz 0,1% Ti_3Al . Wydajność procesu wynosiła 99,2%.

Przykład 11

Przygotowano następujące proszki: węgiel boru B_4C , faza międzymetaliczna Ti_3Al . Użyto komercyjnego proszku węgla boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: B_{13}C_2 (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku Ti_3Al zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto

proszków Ti i Al w proporcji molowej 3:1,05. 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 węgla bora B_4C dodano fazę międzymetaliczną Ti_3Al , w stosunku molowym $B_4C:Ti_3Al$ wynoszącym 4:3, 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 azotu w temperaturze $1400^{\circ}C$, z przyrostem temperatury wynoszącym $10^{\circ}/minutę$ oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $TiB_2-TiC-AlB_2-Ti_3Al$ składający się wagowo z 50% TiB_2 , 25,4% TiC , 23,6% AlB_2 oraz 1% Ti_3Al . Wydajność procesu wynosiła 99,2%.

Przykład 12

Przygotowano następujące proszki: węgiel bora B_4C , faza międzymetaliczna $TiAl_3$. Użyto komercyjnego proszku węgla bora B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: $B_{13}C_2$ (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku $TiAl_3$ zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 1:3. 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 węgla bora B_4C dodano fazę międzymetaliczną $TiAl_3$, w stosunku molowym $B_4C:TiAl_3$ wynoszącym 6:5, 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 $1750^{\circ}C$, z przyrostem temperatury

wynoszącym 10°/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $\text{TiB}_2\text{-Al}_4\text{C}_3\text{-AlB}_2\text{-TiAl}_3$ składający się wagowo z 40% TiB_2 , 30% Al_4C_3 , 19,2% AlB_2 oraz 0,1% TiAl_3 . Wydajność procesu wynosiła 99,9%.

Przykład 13

Przygotowano następujące proszki: węgiel boru B_4C , faza międzymetaliczna TiAl_3 . Użyto komercyjnego proszku węgla boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: B_{13}C_2 (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku TiAl_3 zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 1:3. 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 węgla boru B_4C dodano fazę międzymetaliczną TiAl_3 , w stosunku molowym $\text{B}_4\text{C}:\text{TiAl}_3$ wynoszącym 6:5, 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 1050°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 10°/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $\text{TiB}_2\text{-Al}_4\text{C}_3\text{-AlB}_2\text{-TiAl}_3$ składający się wagowo z 30% TiB_2 , 29,9% Al_4C_3 , 40% AlB_2 oraz 0,1% TiAl_3 . Wydajność procesu wynosiła 99,9%.

Przykład 14

Przygotowano następujące proszki: węgiel boru B_4C , faza międzymetaliczna TiAl_3 . Użyto komercyjnego proszku węgla boru B_4C (Boron carbide B_4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy: B_{13}C_2 (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku TiAl_3 zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Użyto proszków Ti i Al w proporcji molowej 1:3. 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 mieszaniu proszków folię grafitową. Natężenie prądu wynosiło 200 A, a czas przepływu 1 minutę.

Do proszku węgla boru B_4C dodano fazę międzymetaliczną $TiAl_3$, w stosunku molowym $B_4C:TiAl_3$ wynoszącym 6:5, 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 azotu w temperaturze $1400^{\circ}C$, z przyrostem temperatury wynoszącym $10^{\circ}/minutę$ oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5 minut.

Otrzymano kompozyt $TiB_2-Al_4C_3-AlB_2-TiAl_3$ składający się wagowo z 60% TiB_2 , 30% Al_4C_3 , 8,5% AlB_2 oraz 1,5% $TiAl_3$. Wydajność procesu wynosiła 99,9%.

Przykład 15

Otrzymane kompozyty (z Przykładów 1 do 14) zostały poddane testowi ablacji termicznej w płomieniu acetylenowo-tlenowym, w temperaturze 1750 i $1800^{\circ}C$, z różnym czasem przetrzymania wynoszącym od 1s do 5 minut. W przeprowadzonym teście określono zmianę powierzchniową próbek badanych kompozytów w celu określenia wpływu temperatury na strukturę i parametry mechaniczne kompozytów wytwarzanych zgodnie z wynalazkiem. W wyniku testu stwierdzono, że kompozyty wytworzone według wynalazku charakteryzują się dużą odpornością termiczną, tj. nie pękają jak w przypadku komercyjnych materiałów na bazie węgla boru, które w wyniku wysokich temperatur i złego odprowadzania ciepła, pękają w zakresie temperatur od 1400 do $1600^{\circ}C$ i nie zachowują już swojego kształtu. W przypadku zastosowania kompozytów wytwarzanych zgodnie z wynalazkiem parametry mechaniczne nie ulegają pogorszeniu wraz ze wzrostem temperatury i pozostają takie same jak bez udziału ablacji termicznej. Wyniki przeprowadzonej ablacji w temperaturze 1750 i $1800^{\circ}C$ przedstawiono odpowiednio na Fig. 4 i Fig. 5.

Kompozyty otrzymane zgodnie z wynalazkiem (w różnych temperaturach syntezy) zostały poddane obróbce mechanicznej w celu uzyskania elementów na turbiny gazowe.

Zastrzeżenia patentowe

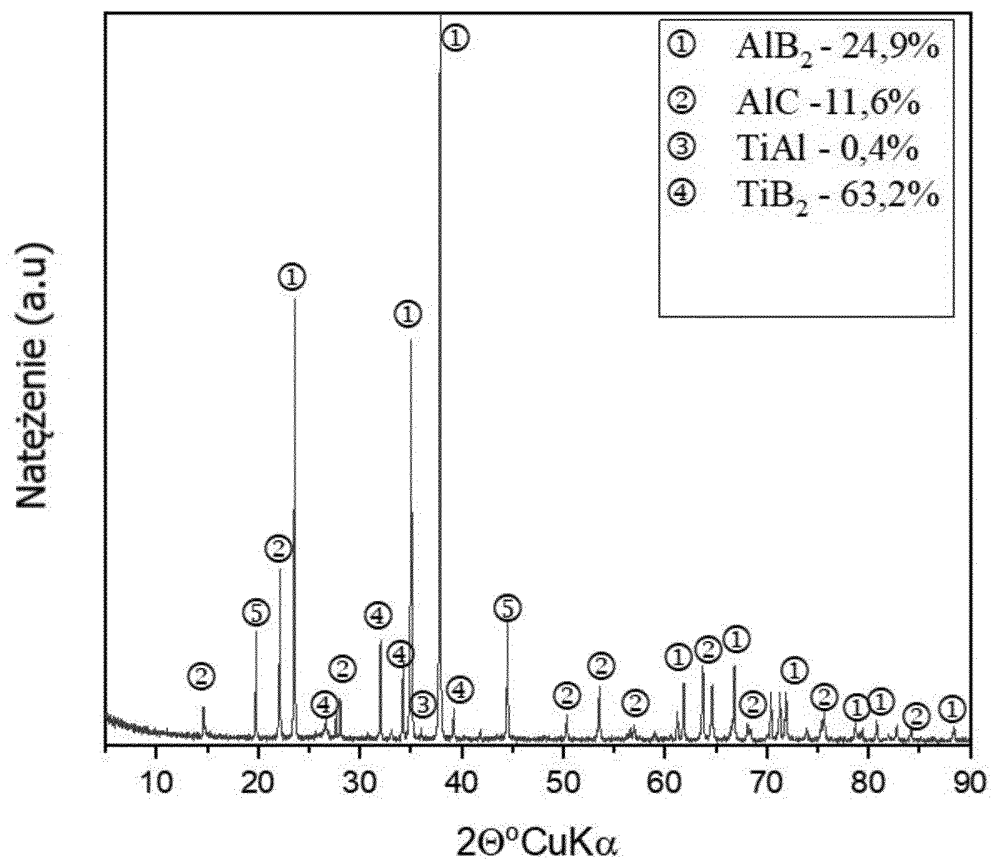
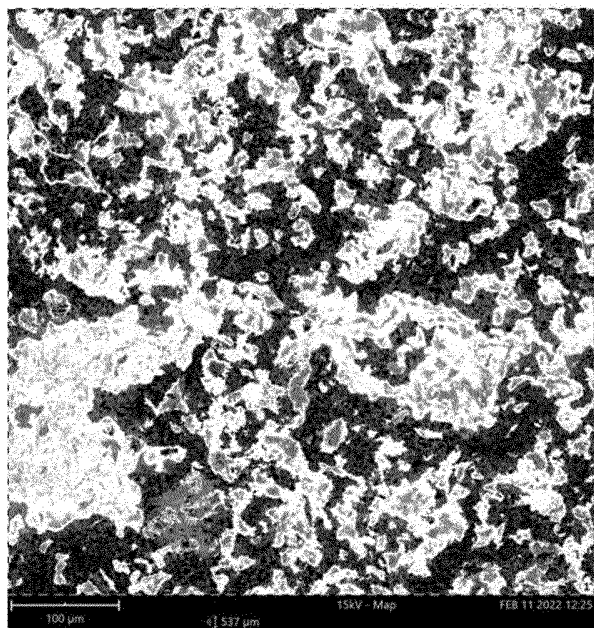
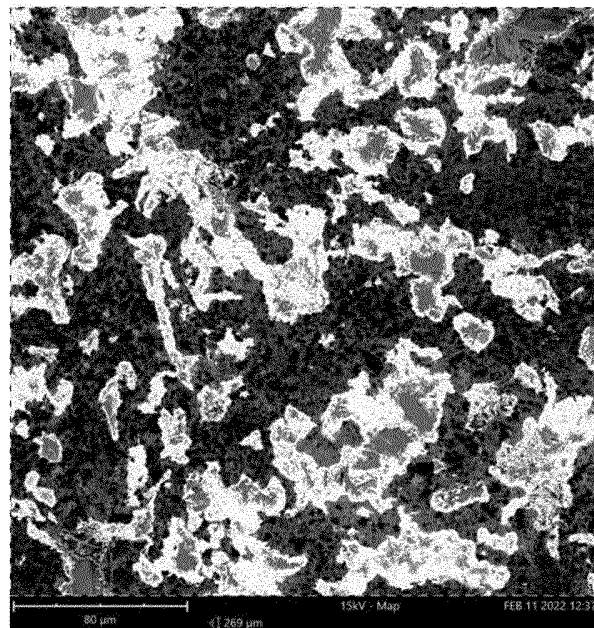
1. Sposób wytwarzania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgla boru B_4C i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al, znamienny tym, że do proszku węgla boru B_4C dodaje się proszek fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al i ewentualnie boru B, a następnie całość miesza się w środowisku alkoholu izopropylowego przez 1 do 60 minut i suszy do całkowitego odparowania alkoholu przez 20 do 120 minut, po czym otrzymany proszek granuluje się, a następnie wstępnie formuje się kształtki i poddaje je prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem od 100 do 200 MPa, a uzyskane wypraski poddaje się procesowi spiekania swobodnego w atmosferze argonu lub azotu, w temperaturze od 1050 do 1750°C, z przyrostem temperatury wynoszącym od 2 do 10°C/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym od 5 do 30 minut, uzyskując kompozyt wysokoogniotrwały, przy czym jako fazę międzymetaliczną z układu Ti-Al stosuje się:

a) TiAl w stosunku molowym $B_4C:TiAl:B$ wynoszącym 1:2:1, z uzyskaniem kompozytu wysokoogniotrwałego $TiB_2-AlC-AlB_2-TiAl$ składającego się wagowo z 40 do 70% TiB_2 , 2 do 25% AlC, 5 do 40% AlB_2 i 0,2 do 1,0% TiAl, albo

b) Ti_3Al w stosunku molowym $B_4C:Ti_3Al$ wynoszącym 4:3, z uzyskaniem kompozytu wysokoogniotrwałego $TiB_2-TiC-AlB_2-Ti_3Al$ składającego się wagowo z 30 do 70% TiB_2 , 10 do 30% TiC, 5 do 40% AlB_2 i 0,1 do 1,0% Ti_3Al , albo

c) $TiAl_3$ w stosunku molowym $B_4C:TiAl_3$ wynoszącym 6:5, z uzyskaniem kompozytu wysokoogniotrwałego $TiB_2-Al_4C_3-AlB_2-TiAl_3$ składającego się wagowo z 30 do 70% TiB_2 , 5 do 30% Al_4C_3 , 5 do 40% AlB_2 oraz 0,1 do 1,5% $TiAl_3$,
a wydajność procesu wynosi co najmniej 99%.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że mieszanie proszków prowadzi się przez 20 do 60 minut w młynie obrotowo-wibracyjnym lub przez 1 do 40 minut w młynie planetarnym.

**Fig. 1****Fig. 2****Fig. 3**

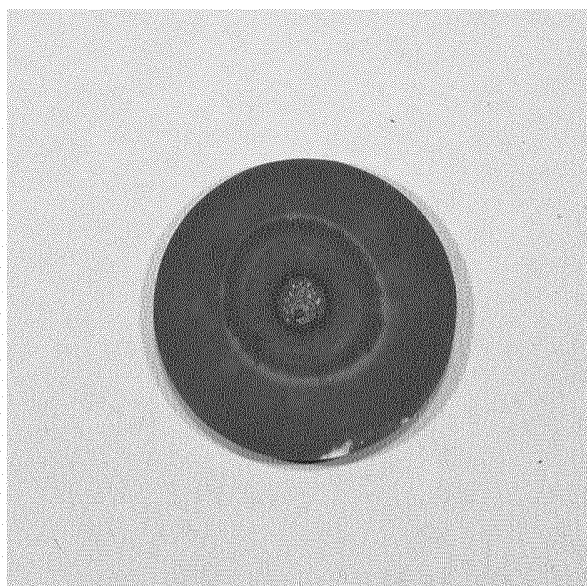


Fig. 4

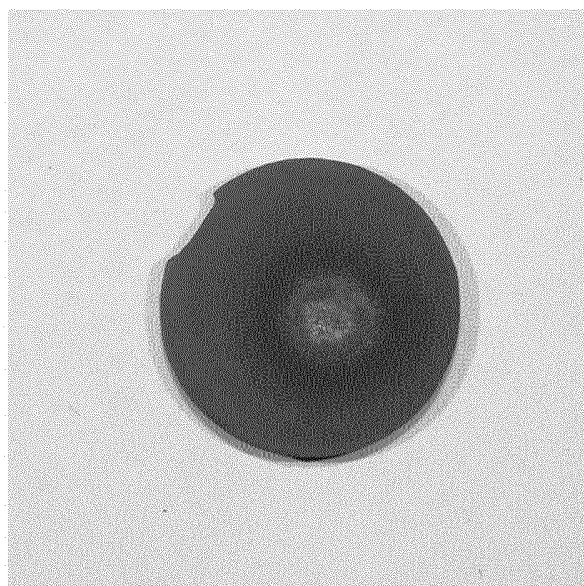


Fig. 5



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.450556

Klasyfikacja zgłoszenia: C04B 35/58, C04B 35/626, C04B 35/645		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C04B35		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: Bazy EPO AbS bazy UPRP Google		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
X	Yansheng Yin et al., „Fabrication of (TiB ₂ , TiC _x)/B ₄ C Composites via Ti ₃ Al IMC added in B ₄ C Ceramics”, Advanced Materials Research Vols 79-82 (2009) pp 1991-1994 doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.1991, cały dokument	1-2
A	V. Kevorkijan et al., Fabrication and characterization of TiAl/Ti ₃ Al-based intermetallic composites (IMCs) reinforced with ceramic particles”, December 2009 Archives of Materials Science and Engineering 40(2),	1-2
A	V. Kevorkijan et al., „Pressureless sintering and characterization of B ₄ C, TiC and TiB ₂ -particle-reinforced TiAl ₃ -Matrix composites”, May 2009 Materials and Technologies 43(3):123-128,	1-2
A	Haiyue Xu et al., „In-situ synthesis and low-temperature fabrication of B ₄ C/TiB ₂ -based multilayer graded composites with B ₄ C and Ti–Al intermetallics mixtures through transient liquid phase sintering”, Ceramics International Volume 47, Issue 17, 1 September 2021, Pages 24384-24392 https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.152 ,	1-2
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a:

Jolanta Frydlewicz
Ekspert

Data:

30.04.2025

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 13.12.2024 r.