РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 697 987**(13) **C1**

(51) МПК
C04B 35/593 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
C04B 35/65 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C04B 35/593 *(2019.05);* ***C04B 35/58014*** *(2019.05);* ***C04B 35/62615*** *(2019.05);* ***C04B 35/6455*** *(2019.05);* ***C04B 35/65*** *(2019.05);* ***C04B 2235/3873*** *(2019.05);* ***C04B 2235/404*** *(2019.05)*

(21)(22) Заявка: **2018138560, 01.11.2018**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.11.2018

Дата регистрации:
21.08.2019

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **01.11.2018**

(45) Опубликовано: **21.08.2019** Бюл. № **24**

Адрес для переписки:
119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):
Титов Дмитрий Дмитриевич (RU),
Лысенков Антон Сергеевич (RU),
Фролова Марианна Геннадьевна (RU),
Каргин Юрий Федорович (RU),
Ким Константин Александрович (RU),
Ивичева Светлана Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2544942 C1, 20.03.2015. RU 2382690 C1, 27.02.2010. RU 2540674 C2, 10.02.2015. EP 589411 A2, 30.03.1994. US 4521525 A, 04.06.1985. JP 57111281 A, 10.07.1982. US 9533918 B2, 03.01.2017.**

RU 2697987 C1

(54) Способ изготовления керамики на основе композита нитрид кремния - нитрид титана

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения керамического композита из нитрида кремния, упрочненного нитридом титана, обладающего совокупностью физико-механических свойств, таких как высокая прочность и твердость, низкий коэффициент термического расширения, износостойкость и электрическая проводимость. Данный вид керамики предназначен для работы в кислых и агрессивных средах, в условиях высоких температур и длительного механического воздействия. Предложенный способ включает смешение порошка нитрида кремния со спекающей добавкой и металлическим титаном, полученным плазмохимическим методом, помол в среде изопропанола в планетарной мельнице, сушку, добавление 3 мас.% водного 10%-ного раствора поливинилпирролидона, холодное одноосное прессование заготовок. Последующее спекание и азотирование заготовок проводят в одну стадию методом горячего прессования в графитовой пресс-форме при температуре 1650°C с максимальным удельным давлением 30 МПа в течение 60 мин в атмосфере азота. Способ позволяет получать в одну стадию плотноспеченные керамические материалы, обладающие прочностью до 565 МПа, с плотностью выше 3,14 г/см^3 и проводящие электрический ток. 1 ил., 1 табл., 2 пр.

RU 2697987 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 697 987** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C04B 35/593 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
C04B 35/65 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C04B 35/593 *(2019.05);* ***C04B 35/58014*** *(2019.05);* ***C04B 35/62615*** *(2019.05);* ***C04B 35/6455*** *(2019.05);* ***C04B 35/65*** *(2019.05);* ***C04B 2235/3873*** *(2019.05);* ***C04B 2235/404*** *(2019.05)*

(21)(22) Application: **2018138560, 01.11.2018**

(24) Effective date for property rights:
01.11.2018

Registration date:
21.08.2019

Priority:
(22) Date of filing: **01.11.2018**

(45) Date of publication: **21.08.2019** Bull. № **24**

Mail address:
119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):
Titov Dmitrij Dmitrievich (RU),
Lysenkov Anton Sergeevich (RU),
Frolova Marianna Gennadevna (RU),
Kargin Yurij Fedorovich (RU),
Kim Konstantin Aleksandrovich (RU),
Ivicheva Svetlana Nikolaevna (RU)

(73) Proprietor(s):
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN) (RU)

(54) METHOD OF MAKING CERAMICS BASED ON SILICON NITRIDE - TITANIUM NITRIDE COMPOSITE

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a ceramic composite from silicon nitride, hardened with titanium nitride, having a combination of physical and mechanical properties, such as high strength and hardness, low coefficient of thermal expansion, wear resistance and electrical conductivity. This type of ceramics is designed for operation in acidic and aggressive media, in conditions of high temperatures and prolonged mechanical action. Proposed method comprises mixing silicon nitride powder with sintering additive and titanium metal produced by plasma chemical method, grinding in medium of isopropanol in planetary mill, drying, addition of 3 wt% aqueous 10 % solution of polyvinylpyrrolidone, cold uniaxial pressing of blanks. Subsequent sintering and nitriding of workpieces is carried out in one step by hot pressing in graphite mold at 1,650 °C with maximum specific pressure of 30 MPa for 60 minutes in nitrogen atmosphere.

EFFECT: method enables to obtain in one stage dense ceramic materials having strength of up to 565 MPa, density higher than 3_14 g/cm^3 and conducting electric current.

1 cl, 1 dwg, 1 tbl, 2 ex

RU 2697987 C1

RU 2697987 C1

Изобретение относится к способу получения керамических композитов - композит из нитрида кремния (Si_3N_4), упрочненный нитридом титана (TiN), обладающий совокупностью физико-механических свойств, таких как высокая прочность и твердость, низкий коэффициент термического расширения и износостойкость. Данный вид керамики предназначен для работы в кислых и агрессивных средах, в условиях высоких температур и длительного механического воздействия. Изобретение относится к способу получения нитрид кремниевой керамики, армированной тугоплавким наполнителем нитридом титана.

Способ изготовления композита на основе нитрида кремния, армированного нитридом титана, включает в себя смешение компонентов - тонкодисперсного порошка нитрида кремния, содержащий в качестве спекающей добавки алюминат кальция с эвтектической точкой плавления 1600°С и металлический титан. В процессе обжига металлический титан проходит стадию азотирования и образует частицы нитрида титана, которые являются армирующим агентом. Техническая привлекательность применения металлического титана обусловлена тем, что в процессе спекания металлический титан проходит стадию пластической деформации, за счет этого частицы Ti способствуют увеличению подвижности частиц Si_3N_4 и уплотнению нитрида кремния. Далее идет процесс азотирования с образованием армирующей добавки нитрида титана. Добавка TiN сочетает в себе ряд важных эксплуатационных характеристик, таких как высокая температура плавления, прекрасная химическая стойкость, высокая прочность, высокий модуль упругости и высокая электрическая проводимость. Введение нитрида титана армирует структуру материала, повышая показатели микротвердости и прочности при изгибе, а так же позволяет керамическому композиту проводить электрический ток.

Изобретение относится к технологии получения керамических материалов, а именно к области получения изделий на основе нитридкремниевой керамики (Si_3N_4), армированной нитридом титана (TiN).

Нитрид кремния является перспективным материалом, обладающим совокупностью свойств, позволяющих широко использовать его в качестве электроизоляционных и радиотехнических изделий, магнитопроницаемой керамики, броневой керамики, режущего инструмента, а также, подшипников скольжения и качения. Композиты системы Si_3N_4-TiN представляют интерес для применения в качестве тонких нанокристаллических пленок (твердость сопоставима с твердостью алмаза), материалов для режущего инструмента, электропроводного материала, способного к электроимпульсной обработке (http://www.findpatent.ru/patent/238/2382690.html).

За последнее десятилетие в России проведены исследования по разработке композиционных материалов на основе нитрида кремния и нитрида титана, в которых вышеперечисленные соединения, могут являться как матрицей, так и армирующим наполнителем в виде нано частиц или дискретных волокон, усов.

Известен способ получения керамики, состоящей из Si_3N_4 и нитрида титана (TiN). Способ заключается в смешивании и прессовании порошков нитридов кремния и нитрида титана с оксидами алюминия и иттрия. Спекание образцов проводят при температурах 1200-1800°С и давлении 2,5 ГПа в течение 30 секунд в контейнерах из литографского камня (В.Б. Шапило и др. Особенности спекания при высоком давлении керамики из нитрида кремния. Неорганические материалы, 1997, т. 33, No 10, с. 1269-1272).

Известен способ получения композита системы Si_3N_4-TiN (В.С. Урбанович, Р.А.

Андриевский, С.С. Турбинский, К.И. Янушкевич. Структура и свойства нанокомпозитов на основе нитридов кремния и титана, спеченных при высоких давлениях. Тезисы докладов второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007», 13-16 марта 2007, Новосибирск, стр. 249). Исходную шихту, состоящую из порошков аморфного нитрида кремния с размером частиц до 13 нм и нанокристаллического нитрида титана с размером частиц 80 нм, смешивают и подвергают уплотнению при давлении до 4 ГПа при температурах до 1800°С.

Известен способ получения композитов, описанный в патенте RU №2382690 опубликованный 27.02.2010 B22F 009/02, B22F 009/16, B22F 001/00, «Способ получения композиционного керамического порошка на основе нитрида кремния и нитрида титана». Готовят экзотермическую смесь смешением ферросилиция, содержащего 65-95 мас. % Si, ильменита, содержащего 60-65 мас. % диоксида титана, и предварительно азотированного ферросилиция, при соотношение компонентов в смеси: ферросилиция - 40-55 мас. %, ильменита - 20-40 мас. % и азотированного ферросилиция - 25-40 мас. %. После экзотермического синтеза осуществляют доазотирование смеси в течение 30-40 минут с последующим измельчением.

Известен способ получения нанокомпозитов TiN-Si_3N_4 (Ostap B. Zgalat-Lozinskyy et. al. RCS of TiN-Si_3N_4 nanocomposites. In book: Science of sintering: current problems and new trends, 2003, Beograd, Serbian, p. 138-143). Композит состава 95 мас. % TiN + 5 мас. % Si_3N_4 и 50 мас. % TiN + 50 мас. % Si_3N_4 получают смешением порошков нитридов кремния и титана с добавками оксида иттрия и оксида алюминия, далее проводят спекание композиций в атмосфере водорода или азота при температурах 1500-1700°С.

Недостатками вышеперечисленных способов получения композита системы Si_3N_4-TiN являются использование дорогостоящих чистых порошков или предварительно синтезированных исходных компонентов шихты, использование активирующих добавок, невозможность контролировать интенсивную рекристаллизацию при процессе спекания, недопустимость получения функциональной детали с нанодисперсной микроструктурой и длительность процесса подготовки шихты (смешение исходных компонентов в шаровой мельнице в течение 10 часов).

Наиболее близким является способ получения композита, описанный в патенте RU №2544942 опубликованный 20.03.2013 C04B 035/596, C04B 035/628, B82Y 030/00, «Способ получения нанокомпозита из керамического порошка», где описывается способ получения композиционного материала на основе нитрида кремния и нитрида титана, полученного из жидкофазного алкоголята титана. Способ получения нанокомпозита включает смешивание керамических частиц Si_3N_4 в этаноле с последующим добавлением в полученную суспензию жидкофазного алкоголята титана и предварительный нагрев суспензии до получения порошкообразной массы. Далее органическая часть выпаривается при 60°С в течение 24 часов и при 120°С в течение 2 часов, на второй стадии при 300-600°С происходит образование анатаза и полное удаление органической составляющей, далее азотирование в среде аммиака при 800-1200°С до образования нитрида титана.

Недостатком известного способа является его много стадийность, длительность процесса подготовки порошка и неэкологичность процесса, так как в процессе приготовления порошка происходит удаление большой доли органической составляющей.

Задачей заявляемого изобретения является получение композиционной керамики в один технологический процесс совмещающий спекание и азотирование.

Техническим результатом, на достижение которого направлено заявленное изобретение, является обеспечение возможности получения керамического композита Si_3N_4-TiN с однородной микроструктурой в одну стадию путем азотирования металлического титана, непосредственно во время горячего прессования, при этом материал становится токопроводящим, сохраняет механическую прочность на уровне чистого нитрида кремния и повышается микротвердость композита.

Поставленный технический результат достигается смешением порошка нитрида кремния со спекающей добавкой и металлическим титаном в среде изопропанола в планетарной мельнице, сушкой полученной смеси при 120°С, добавлением 3 мас. % водного 10% раствора поливинилпирролидона, формованием заготовок с удельным давлением 100 МПа при комнатной температуре и спекание в среде высокочистого азота в печи горячего прессования при температуре 1650°С в течение 60 минут при максимальном удельном давлении 30 МПа.

Отличие от прототипа состоит в том, что на стадии смешивания компонентов используется металлический титан, полученный методом плазмохимического синтеза. Спекание производится методом горячего прессования. Применение металлического титана способствует увеличению подвижности зерен нитрида кремния в процессе спекания и снижению значения пористости изделия.

Изделия из предложенного керамического материала получают следующим образом:

В качестве исходного материала использовали коммерческий нитрид кремния (ООО «Плазмотерм»). Порошок металлического титана получен плазмохимическим методом в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН) размер частиц 25-30 мкм (рис. 1). Порошки нитрида кремния и спекающей добавки алюмината кальция ($T_{эвк}$=1600°С), взятые в необходимых количествах, смешивают с металлическим титаном в планетарной мельнице в течение 60 мин в среде изовпропилового спирта. Полученную смесь высушивают до полного удаления спирта при 120°С. Высушенную смесь протирают через сито и прессуют методом двухстороннего прессования в металлической пресс-форме с приложением давления 100 МПа при комнатной температуре. Полученные сырцы подвергают горячему прессованию в графитовой пресс-форме при 1650°С в течение 60 минут в среде азота, давление прессования 30 МПа. В таблице №1 представлены свойства полученных керамических материалов на основе нитрида кремния со спекающей добавкой алюмината кальция и разным содержанием нитрида титана. Из данных в таблице №1 видно, что предел прочности при изгибе с увеличением содержания металлического титана в исходной шихте снижается от 565 МПа до 365 МПа (соотвественно для 5 и 30 мас. % Ti), при этом композит начинает проводит электрический ток, только при содержание титана ≥20 мас. %.

Пример 1. Готовят шихту следующего состава, мас. %: нитрид кремния - 90, алюминат кальция - 10; металлический титан - 5 (относительно общей массы нитрида кремния со спекающей добавкой).

Порошок нитрида кремния смешивают в тефлоновом барабане со спекающей добавкой алюмината кальция ($T_{пл}$=1600°С), из расчета общей массы полученной шихты в смесь вводят металлический титан. Смешение и измельчение проводят в планетарной мельнице в течение 60 минут в среде изовпропилового спирта. В качестве мелящих тел используют шары из диоксида циркония диаметром 5 мм. Полученную смесь высушивают при 120°С на воздухе до полного удаления спирта. Высушенную смесь протирают через сито 0063, отвешивают необходимое количество шихты, добавляют

в нее 3 мас. % водного 10% раствора поливинилпирролидона и проводят предварительное двухстороннее прессование в металлической пресс-форме при комнатной температуре. Полученный сырец подвергается горячему прессованию и азотированию в графитовой пресс-форме при 1650°С в течение 60 минут в среде высокочистого азота. Полученный керамический композит Si_3N_4-TiN имеет прочность при изгибе при комнатной температуре 580 МПа, плотность 3,02 г/см^3, открытую пористость 0,09% и не проводит электрический ток.

Пример 2. Готовят шихту следующего состава, мас. %: нитрид кремния - 90, алюминат кальция - 10; металлический титан - 30 (относительно общей массы нитрида кремния со спекающей добавкой).

Порошок нитрида кремния смешивают в тефлоновом барабане со спекающей добавкой алюмината кальция ($T_{пл}$=1600°С), из расчета общей массы полученной шихты в смесь вводят металлический титан. Смешение и измельчение проводят в планетарной мельнице в течение 60 мин в среде изовпропилового спирта. В качестве мелящих тел используют шары из диоксида циркония диаметром 5 мм. Полученную смесь высушивают при 120°С на воздухе до полного удаления спирта. Высушенную смесь протирают через сито 0063, отвешивают необходимое количество шихты, добавляют в нее 3 мас. % водного 10-% раствора поливинилпирролидона и проводят предварительное двухстороннее прессование в металлической пресс-форме при комнатной температуре. Полученный сырец подвергается горячему прессованию и азотированию в графитовой пресс-форме при 1650°С в течение 60 минут в среде высокочистого азота. Полученный керамический композит Si_3N_4-TiN имеет прочность при изгибе при комнатной температуре 365 МПа, плотность 3,41 г/см^3, открытую пористость 0,09% и удельное электрическое сопротивление 3 Ом*см.

Таблица 1.

№	Добавка спек., мас.%	Титан, мас.%	Темп. обжига, °С	Плотность, г/см^3	водопоглощ., %	Потк, %	Прочность, МПа
1	10	5 %	1650	3,14	0,05	0,16	565
2	10	10 %	1650	3,27	0,01	0,03	524
3	10	15 %	1650	3,16	0,14	0,44	437
4	10	20 %	1650	3,39	0,09	0,31	365
5	10	30 %	1650	3,41	0,01	0,03	365

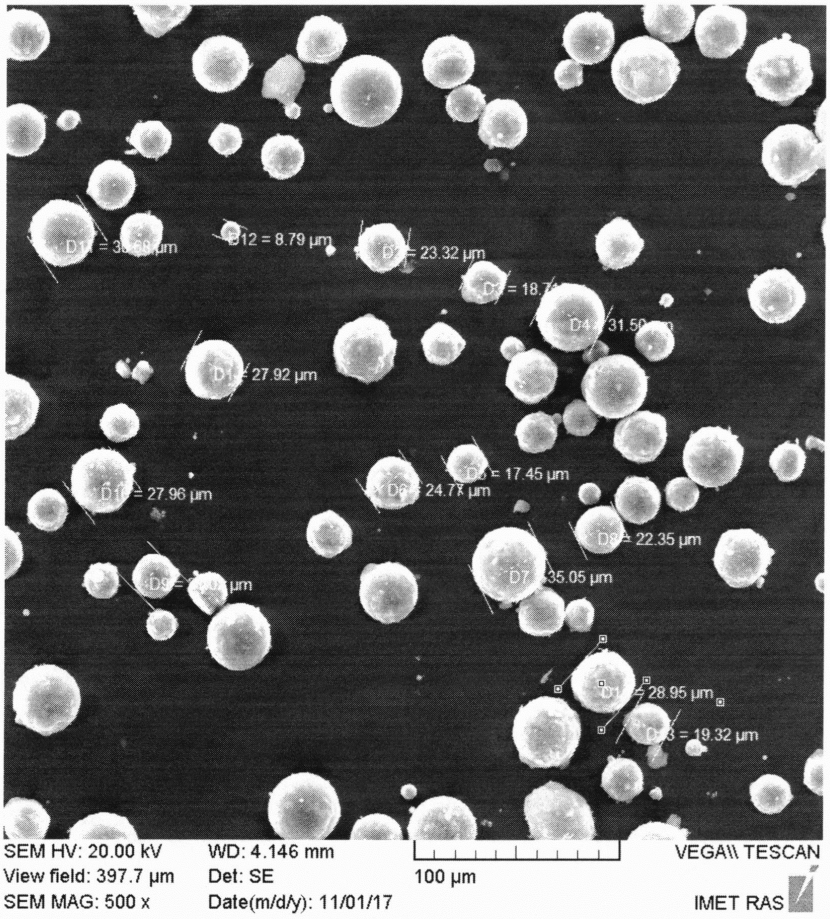
(57) Формула изобретения

Способ изготовления керамики на основе композита нитрид кремния - нитрид титана, включающий смешение порошка нитрида кремния со спекающей добавкой и металлическим титаном в среде изопропанола в планетарной мельнице, сушку полученной смеси при 120°С, добавление 3 мас. % водного 10% раствора поливинилпирролидона, формование заготовок при комнатной температуре и спекание в среде высокочистого азота, отличающийся тем, что в качестве исходного армирующего компонента используют металлический титан, полученный плазмохимическим методом, формование заготовок проводят холодным одноосным двусторонним прессованием

в стальной пресс-форме при давлении 100 МПа, последующее спекание и азотирование проводят в одну стадию методом горячего прессования в графитовой пресс-форме при температуре 1650°С с максимальным удельным давлением 30 МПа в течение 60 минут в атмосфере азота.

1

Рисунок 1


D12 = 8.79 µm
= 23.32 µm
= 27.92 µm
= 27.96 µm
= 17.45 µm
= 22.35 µm
= 28.95 µm
= 19.32 µm
SEM HV: 20.00 kV
WD: 4.146 mm
VEGA\\ TESCAN
View field: 397.7 µm
Det: SE
100 µm
SEM MAG: 500 x
Date(m/d/y): 11/01/17
IMET RAS