РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 757 607** (13) **C1**

(51) МПК
C04B 35/599 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C04B 35/597 (2021.08); C04B 35/645 (2021.08); C04B 2235/3869 (2021.08); C04B 2235/3224 (2021.08)

(21)(22) Заявка: **2021110067, 12.04.2021**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.04.2021

Дата регистрации:
19.10.2021

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **12.04.2021**

(45) Опубликовано: **19.10.2021** Бюл. № **29**

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):
Лысенков Антон Сергеевич (RU),
Фролова Марианна Геннадьевна (RU),
Каргин Юрий Федорович (RU),
Титов Дмитрий Дмитриевич (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: **WANG P.L. et al "Formation and Densification of 21R AlN-Polytypoid", Journal of European Ceramic Society, 2000, 20, p.23-27. RU 2641358 C2, 17.01.2018. SU 1626601 A1, 09.06.1995. US 9695087 B2, 04.07.2017. CN 109133941 A, 04.01.2019.**

(54) Способ получения 21R-сиалоновой керамики

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению 21R-сиалоновой керамики, которую используют в качестве режущих пластин для резки металлов и в других областях при износе и ударе. Порошок 21R-сиалона, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и спекающую добавку в виде смеси оксидов Sm_2O_3-Al_2O_3 в соотношении Sm_2O_3:Al_2O_3=26,33:73,67 мол. % смешивают в среде изопропанола в планетарной мельнице. Из полученной керамической шихты формуют заготовки холодным одноосным односторонним прессованием в стальной пресс-форме и затем обжигают методом горячего прессования в графитовой пресс-форме с применением давления 30 МПа и температуры 1650°С.Технический результат изобретения – получение материала, обладающего высоким уровнем механических свойств, таких как высокая микротвердость по Виккерсу, прочность на изгиб и износостойкость. 1 ил., 1 табл., 3 пр.

RU 2757607 C1

RU 2757607 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 757 607** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C04B 35/599 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C04B 35/597 (2021.08); C04B 35/645 (2021.08); C04B 2235/3869 (2021.08); C04B 2235/3224 (2021.08)

(21)(22) Application: **2021110067, 12.04.2021**

(24) Effective date for property rights:
12.04.2021

Registration date:
19.10.2021

Priority:
(22) Date of filing: **12.04.2021**

(45) Date of publication: **19.10.2021** Bull. № **29**

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):
Lysenkov Anton Sergeevich (RU),
Frolova Marianna Gennadevna (RU),
Kargin Yurij Fedorovich (RU),
Titov Dmitrij Dmitrievich (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 FOR PREPARING 21R-SIALON CERAMICS

(57) Abstract:

FIELD: ceramics production.

SUBSTANCE: invention relates to the production of 21R-Sialon ceramics, which are used as cutting inserts for cutting metals and in other fields during wear and impact. Powder of 21R-sialon, obtained by the method for self-propagating high-temperature synthesis, and a sintering additive in the form of a mixture of oxides Sm_2O_3-Al_2O_3 in the ratio Sm_2O_3:Al_2O_3= 26.33: 73.67 mol.% is mixed in isopropanol medium in a planetary mill. From the obtained ceramic charge, blanks are formed by cold uniaxial one-sided pressing in a steel mold and then fired by hot pressing in a graphite mold using a pressure of 30 MPa and a temperature of 1650°C.

EFFECT: obtaining a material with a high level of mechanical properties, such as high Vickers microhardness, bending strength and wear resistance.

1 cl, 1 dwg, 1 tbl, 3 ex

RU 2757607 C1

RU 2757607 C1

Настоящее изобретение относится к способу получения сиалоновой керамики, обладающей высокими прочностными характеристиками, предназначенной для эксплуатации в зонах, где от изделий требуется стойкость к истирающим воздействиям.

Благодаря комплексу свойств, сиалоновая керамика и материалы на ее основе вызывают огромный интерес для применения в качестве высокопроизводительных приложений во многих отраслях промышленности. В зависимости от конкретного состава системы Si-Al-O-N, ее прочность при изгибе может достигать 850 МПа и выше, модуль упругости может составлять 230-316 ГПа, твердость по Виккерсу (HV) может варьироваться от 14 до 21 ГПа, а вязкость разрушения (K_{1C}) может достигать ~12 МПа $\times$ м^{0,5}. Материалы SiAlON имеют ряд применений, таких как, режущие пластины для различных операций по резке металлов, подверженные износу быстроизнашивающиеся детали, (плунжерные штоки для насосов, заготовки плунжерных шариков, заготовки обратных клапанов скважинных насосов, втулки, взрывные сопла) и другие области применения при износе и ударе.

Известен способ изготовления сиалоновых керамических изделий EP 2499105 B1 «Alpha-beta based sialon ceramics», опубликованный 2012-09-19 C04B 35/593 C04B 35/626. Способ включает приготовление смеси Si_3N_4, AlN, Al_2O_3, измельчение смеси в воде или в органическом растворителе, например, в спирте, сушку смеси, прессования 150 МПа и спекания не менее 18 минут в температурном инетервале 1600 и 2000°C, предпочтительно между 1700 и 1850°C под давлением газа в печи во время обжига между 1 и 100 бар. Недостатками данного метода являются высокая температура обжига, высокое давление газа во время обжига и невысокие значения микротвердости керамики.

Известен способ получения спеченных образцов из сиалона US10058925B2 «Sialon sintered body and cutting insert», опубликованный 2018-08-28 C04B 35/505 B23B 27/14. Способ включает смешение в заданных пропорциях порошков α-Si_3N_4, Al_2O_3, AlN и порошка оксида редкоземельного элемента, каждый из которых имеет средний размер частиц 1,0 мкм или менее. В частности, порошок α-Si_3N_4 подвергали кислотной обработке плавиковой кислотой или использовали порошок с низким содержанием кислорода. Сырьевые компоненты, органическое связующее типа микровакс, растворенное в этаноле, и этанол помещали в барабан из нитрида кремния, и смешивали во влажных условиях с помощью шариков Si_3N_4, чтобы таким образом получить суспензию. Суспензию высушили и формовали в форме режущей пластины. Образовавшийся таким образом компакт депарафинизировали при 1 атм (N_2) и температуре около 600°C в течение 60 минут. Депарафинизированный таким образом компакт нагревали в капсуле из Si_3N_4 под давлением азота при температуре 1850°C в течение 240 минут. Спеченное сиалоновое тело было дополнительно подвергнуто горячему изостатическому прессованию в атмосфере азота при 1000 атм и 1600°C в течение 180 минут. Недостатками данного метода являются высокая температура обжига, сложность процесса ввиду двух технологических циклов обжига, длительность процесса.

Известен способ получения сиалоновой керамики искровым плазменным спеканием [Improvements in mechanical properties of SPS processed 15R-SiAlON polytype through structurally survived MWCNT reinforcement. M. Biswas, S. Sarkar, S. Bandyopadhyay Mater. Chem. Phys. (2019) 222: 75-80]. Способ включает синтез порошка 15R-SiAlON методом карботермического восстановления в азоте, затем порошок смешивают с

мультистенными углеродными нанотрубками 0,25 и 0,5 мас. % с использованием ультразвуковой обработки зондом в течение 1 часа. Затем смешанные порошки сушили при ~75°С для удаления летучих веществ. Обжиг проводили методом искрового плазменного спекания при 2000°С и давлении 40 МПа в течение 10 мин в атмосфере аргона. Недостатком данного метода являются высокая температура обжига.

Наиболее близким является способ получения 21R-сиалоновой керамики, описанный в [Formation and densification of 21R AlN-polytypoid. P.L. Wang*, W.Y. Sun, D.S. Yan J. Eur. Ceram. Soc. (2000) 20: 23-27]. Исходные порошковые материалы Si_3N_4, AlN, Al_2O_3 и Ln_2O_3 (L=Sm, Nd) в рассчитанных пропорциях смешивали в среде абсолютного спирта в агатовой ступке в течении 1,5 ч, высушивали и затем обжигали методом горячего прессования в графитовой печи в интервале температур 1500-1800°С при давлении 20 МПа в протоке N_2. Соотношение компонентов используемой добавки в системе Sm_2O_3-Al_2O_3 с соотношением 50 мол. % Sm_2O_3:50 мол. % Al_2O_3 и температурой эвтектики 2100°С (рисунок 1 состав А). Недостатком данного метода являются низкие значения микротвердости, неоднородность смеси и не воспроизводимость состава из-за недостаточной гомогенизации смеси при перемешивании исходных компонентов в агатовой ступке.

Задачей настоящего изобретения является получение 21R-сиалоновой керамики, которая имеет плотную структуру, высокий уровень механических и износостойких свойств. Формирование плотной керамики осуществляется с помощью спекающей добавки в системе Sm_2O_3-Al_2O_3.

Технический результат заключается в повышении прочностных и износостойких характеристик 21R-сиалоновой керамики путем создания плотного керамического тела благодаря использованию спекающей добавки в системе Sm_2O_3-Al_2O_3 с соотношением 26,33 мол. % Sm_2O_3:73,67 мол. % Al_2O_3 и температурой эвтектики 1825°С (рисунок 1 состав Б).

Технический результат достигается тем, что в способе изготовления 21R-сиалоновой керамики, включающему смешение в среде спирта исходных компонентов - порошка сиалона и спекающей добавки, и обжиг методом горячего прессования под давлением, согласно изобретению, в качестве исходного компонента используют готовый порошок 21-R сиалона, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а в качестве спекающей добавки смесь оксидов Sm_2O_3-Al_2O_3 в соотношении оксидов Sm_2O_3:Al_2O_3=26,33:73,67 мол. %, которые смешивают в среде изопропанола в планетарной мельнице, формование заготовок проводят холодным одноосным односторонним прессованием в стальной пресс-форме при давлении 30 Мпа, последующий обжиг осуществляют методом горячего прессования в графитовой пресс-форме при температуре 1650°С с максимальным удельным давлением 30 МПа.

Использование микронного порошка 21R-сиалона (со средним размером частиц 3-4 мкм), спекающей добавки с температурой эвтектики 1825°С, в сочетании с применением давления и температуры при спекании, позволяет получить плотноспеченный керамический образец.

Отличие от прототипа состоит в том, что на стадии смешивания используются готовый порошок 21 R-сиалона, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, смешение проводят в планетарной мельнице, в качестве спекающей добавки используется более легкоплавкий состав в системе Sm_2O_3-Al_2O_3, перед обжигом осуществляется формование заготовок в форме дисков.

Способ изготовления керамического материала из 21R-сиалона со спекающей добавкой в системе Sm_2O_3-Al_2O_3, включающий: смешение порошка 21R-сиалона, порошков Sm_2O_3:Al_2O_3 в мольном соотношении 26,33:73,67, формование заготовки одноосным односторонним прессованием и обжиг методом горячего прессования, отличающийся тем, что включает в себя в качестве исходного готовый порошок 21R-сиалона, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, смешение проводят в планетарной мельнице, в качестве спекающей добавки используется более легкоплавкий состав в системе Sm_2O_3-Al_2O_3, перед обжигом осуществляется формование заготовок в форме дисков. Получение плотного керамического образца ведется с помощью обжига методом горячего прессования. Использование спекающей добавки позволяет повысить базовые механические свойства монолитной 21R-сиалоновой керамики, а именно увеличить значение прочности на изгиб, микротвердость по Виккерсу и износостойкость.

Сиалоновая керамика считается материалом с превосходной твердостью, высокой прочностью в диапазоне температур от комнатной до высоких температур и более высокой химической стабильностью, чем нитрид кремния. Таким образом, сиалоновая керамика имеет более широкий спектр применений в качестве: деталей машин, жаропрочных и износостойких деталей. Благодаря микроструктуре характерной для самоармированного нитрида кремния, сиалоновая керамика сочетает в себе прочность и улучшенную химическую стабильность, что позволяет ее использовать в первую очередь в качестве режущего инструмента.

Настоящее изобретение относится к технологии получения 21R-сиалоновой керамики.

Изделия из предложенного керамического материала получают следующим образом:

В качестве исходных компонентов использовали порошок 21R-сиалона, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, комбинацию оксидов Sm_2O_3:Al_2O_3 в мольном процентном соотношении 26,33:73,67, взятые в необходимых количествах, смешивают в планетарной мельнице в течение 30-60 мин в среде спирта. Высушенную смесь протирают через сито и прессуют методом одностороннего одноосное прессования в металлической пресс-форме с приложением давления 30 МПа. Полученные сырцы подвергают обжигу методом горячего прессования в графитовой пресс-форме при температуре 1650°С в течение 30 минут в защитной атмосфере аргона, при давлении прессования 30 МПа.

В таблице №1 представлены свойства 21R-сиалоновых керамических образцов. Содержание оксидов в исходных смесях составляло от 2,5 до 10 мас. %.

Пример 1. Готовят шихту следующего состава: порошок 21R-сиалона - 97,5 мас. %, спекающая добавка (смесь оксидов Sm_2O_3:Al_2O_3 в мольном процентном соотношении 26,33:73,67) - 2,5 мас. %.

Смешение компонентов проводят в планетарной мельнице в течение 60 мин. В качестве мелящих тел используют шары из диоксида циркония диаметром 5 мм. Высушенную смесь протирают через сито №0063, вводят в шихту 3 мас. % 10-% водного раствора поливинилпирролидона и проводят предварительное одностороннее одноосное прессование в металлической пресс-форме. Полученный сырец подвергается обжигу методом горячего прессования в графитовой пресс-форме при 1650°С в течение 30 минут в среде азота. Полученный керамический материал имеет прочность при изгибе при комнатной температуре 335±28 МПа, плотность 3,27 г/см^3, микротвердость по Виккерсу 19,2±0,3 ГПа, коэффициент трения 0.0607±0.0030.

Пример 2. Готовят шихту следующего состава: порошок 21R-сиалона - 95 мас. %),

спекающая добавка (смесь оксидов Sm_2O_3:Al_2O_3 в мольном процентном соотношении 26,33:73,67) - 5 мас. %.

Смешение компонентов проводят в планетарной мельнице в течение 60 мин. В качестве мелящих тел используют шары из диоксида циркония диаметром 5 мм. Высушенную смесь протирают через сито №0063, вводят в шихту 3 мас. %) 10-%) водного раствора поливинилпирролидона и проводят предварительное одностороннее одноосное прессование в металлической пресс-форме. Полученный сырец подвергается обжигу методом горячего прессования в графитовой пресс-форме при 1650°С в течение 30 минут в среде азота. Полученный керамический материал имеет прочность при изгибе при комнатной температуре 360±31 МПа, плотность 3,38 г/см^3, микротвердость по Виккерсу 19,5±0,3, коэффициент трения 0.0574±0.0031.

Пример 3. Готовят шихту следующего состава: порошок 21R-сиалона - 90 мас. %), спекающая добавка (смесь оксидов Sm_2O_3:Al_2O_3 в мольном процентном соотношении 26,33:73,67) - 10 мас. %.

Смешение компонентов проводят в планетарной мельнице в течение 60 мин. В качестве мелящих тел используют шары из диоксида циркония диаметром 5 мм. Высушенную смесь протирают через сито №0063, вводят в шихту 3 мас. % 10-%) водного раствора поливинилпирролидона и проводят предварительное одностороннее одноосное прессование в металлической пресс-форме. Полученный сырец подвергается обжигу методом горячего прессования в графитовой пресс-форме при 1650°С в течение 30 минут в среде азота. Полученный керамический материал имеет прочность при изгибе при комнатной температуре 310±35 МПа, плотность 3,40 г/см^3, микротвердость по Виккерсу 17,9±0,4, коэффициент трения 0.0640±0.0009.

Таблица 1.

Порошок 21R-сиалоно мас.%	Добавка Sm_2O_3-Al_2O_3, мас.%	Условия обжига	Плотность, ρ, г/см^3	Прочность при изгибе, σ МПа	Микротвердость по Виккерсу, ГПа	Коэффициент трения
97,5	2,5	T=1650°C, 60 мин, N_2	3,27	335±28	19,2±0,3	0.0607 ± 0.0030
95	5		3,38	360±31	19,5±0,3	0.0574 ± 0.0031
90	10		3,40	310±35	17,9±0,4	0.0640 ± 0.0009

(57) Формула изобретения

Способ изготовления 21R-сиалоновой керамики, включающий смешение в среде спирта исходных компонентов в виде порошка сиалона и спекающей добавки и обжиг методом горячего прессования под давлением, отличающийся тем, что в качестве исходного компонента используют готовый порошок 21R-сиалона, полученный методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а в качестве спекающей добавки - смесь оксидов Sm_2O_3-Al_2O_3 в соотношении оксидов Sm_2O_3:Al_2O_3=26,33:73,67 мол. %, которые смешивают в среде изопропанола в планетарной мельнице, формование заготовок проводят холодным одноосным односторонним прессованием в стальной пресс-форме при давлении 30 МПа, последующий обжиг осуществляют методом горячего прессования в графитовой пресс-форме при температуре 1650°С с максимальным удельным давлением 30 МПа.

1

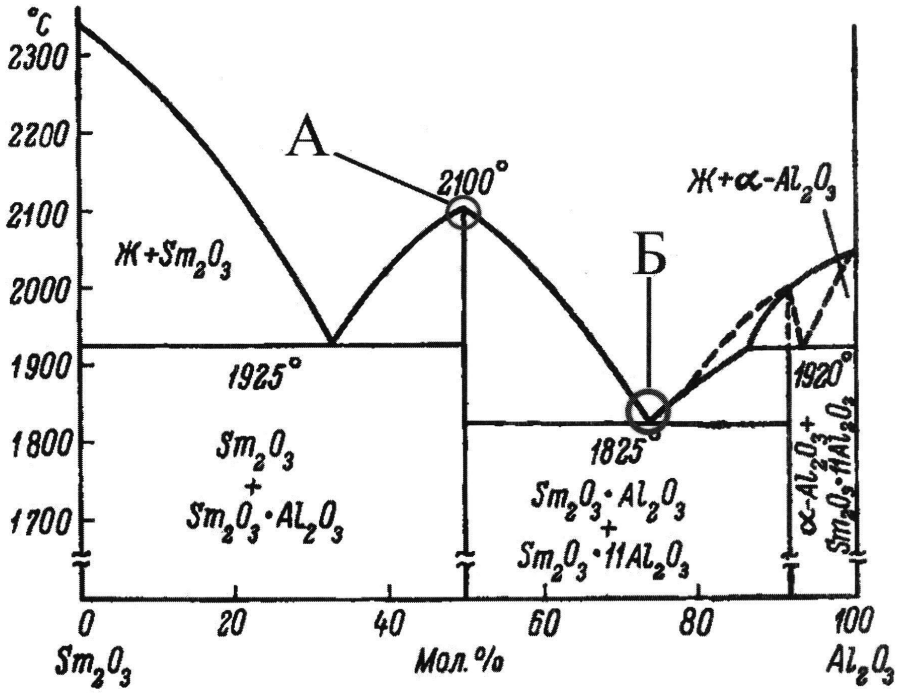
°C
2300
2200
2100
2000
1900
1800
1700
A
2100°
Ж+α-Al2O3
Ж+Sm2O3
Б
1925°
1920°
Sm2O3
+
Sm2O3·Al2O3
1825°
Sm2O3·Al2O3
+
Sm2O3·11Al2O3
α-Al2O3+
Sm2O3·11Al2O3
0
20
40
60
80
100
Sm2O3
Мол.%
Al2O3

Рисунок 1