

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245041 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **425041**

(22) Data zgłoszenia: **2018.03.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.10.07 BUP 21/2019**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.04.29 WUP 18/2024**

(51) MKP:

C04B 35/58 (2006.01)

C04B 35/645 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ –
KRAKOWSKI INSTYTUT TECHNOLOGICZNY,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**ANNAMARIA NAUGHTON-DUSZOVA,
Rząska, PL
ELŻBIETA BĄCZEK, Bochnia, PL
MARCIN PODSIADŁO, Kacice, PL
SŁAWOMIR CYGAN, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzcz. pat. Mariusz Tomaszewski, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Kompozyt ceramiczny z grupy UHTC na bazie dwuborku hafnu i sposób jego wytwarzania

PL 245041 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wysokotemperaturowy ceramiczny materiał kompozytowy z grupy UHTC (ang. Ultra High Temperature Ceramics) na bazie proszku dwuborku hafnu HfB_2 i sposób jego wytwarzania.

Charakterystyczną cechą materiałów z grupy UHTC jest wykazywanie właściwości typowych dla ceramiki, takich jak duża twardość, odporność chemiczna i odporność na ścieranie, łączonych z dobrym przewodnictwem elektrycznym i cieplnym oraz metalicznym połyskiem. Właściwości te determinują ich potencjalne zastosowanie na komponenty ochrony termicznej, krawędzie natarcia w samolotach, a także narzędzia skrawające. Wysoka temperatura topnienia i odporność na utlenianie pozwalają na ich zastosowanie w przemyśle kosmicznym, np. na dysze silników raketowych bądź też nowej generacji kolektory słoneczne.

Znana metoda otrzymywania tych materiałów, metoda SPS (ang. Spark Plasma Sintering) bazuje na równoczesnym zastosowaniu ciśnienia oraz impulsów prądowych, które mogą przepływać dwoma drogami: poprzez stemple i matrycę grafitową oraz przez sprasowane ziarna proszku. W czasie przepływu prądu przez proszek, w miejscach kontaktu ziaren proszku następuje wyładowanie iskrowe, które usuwa z powierzchni cząstek zaadsorbowane gazy i tlenki. Ułatwia to powstanie aktywnych kontaktów pomiędzy spiekаныmi cząsteczkami proszku i pozwala na przeprowadzenie procesu w znacznie krótszym czasie. Nagrzewanie materiału wraz z jego izotermicznym spiekaniem dla tej metody zawiera się zwykle w zakresie od 5 do 20 minut. Na dodatek w procesie SPS można stosować znaczne szybkości nagrzewania materiału sięgające nawet $1000^\circ\text{C}/\text{min}$. Pozwala to na spiekanie nanokrystaliczne proszków bez efektu rozrostu ziarna.

Znany jest z opisu RU20160135611 20160902 sposób wytwarzania odpornych na utlenianie ceramicznych materiałów kompozytowych o ultra wysokiej temperaturze topnienia MB/SiC, gdzie M=Zr i/lub Hf z nanokrystalicznym węglikiem krzemu w ilości 10 do 65% objętościowych, który ze względu na swoją wysoką odporność na utlenianie może być stosowany w temperaturach powyżej 2000°C , szczególnie w technologii lotniczej, kosmicznej i raketowej, w technologiach jądrowych oraz w przemyśle chemicznym i petrochemicznym. Kompozyt ceramiczny wytwarzany jest metodą sol-żel. Otrzymany w wyniku tej metody kserożel poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze od 400 do 800°C przez $0,5$ ÷ 12 godzin w atmosferze o ciśnieniu poniżej $1 \cdot 10$ at, tworząc wysoce rozproszony reaktywny produkt pośredni o składzie MB/(SiO-C), który następnie poddaje się spiekaniu w temperaturze 1600 do 1900°C przez $0,1$ ÷ 2 godziny przy ciśnieniu od 20 do 45 MPa.

Znany jest z opisu CN000106518085A sposób wytwarzania materiału kompozytowego stanowiącego wysokotemperaturową ceramikę z grupy UHTC na bazie HfB_2 z dodatkiem nanorurek węglowych. Materiały otrzymane są metodą SPS.

Znany jest z publikacji pt.: Phase and Microstructural Correlation of Spark Plasma Sintered HfB_2 - ZrB_2 Based Ultra-High Temperature Ceramic Composites, Coatings, Published: 26 July 2017, sposób otrzymywania kompozytów na bazie HfB_2 i ZrB_2 z dodatkiem węglika krzemu w ilości 20% obj. oraz nanorurek węglowych w ilości 6% obj. Mieszanki mielono w pojemniku z WC-Co, na sucho, w czasie 8 min, przy prędkości 500 obr/min, a następnie spiekano metodą SPS w próżni, w temperaturze 1850°C , pod ciśnieniem 30 MPa i w czasie 10 min. Spieki na bazie HfB_2 z dodatkiem 20% obj. SiC charakteryzowały się twardością HVI $21,6$ ÷ $23,4$ GPa, modułem Younga 456 GPa i współczynnikiem odporności na pękanie K_{Ic} ok. $5,2 \pm 0,5$ MPa $\text{m}^{1/2}$.

Metoda HPHT przedstawiona jest przykładowo w opisach US2941248 oraz US3407445.

Celem niniejszego wynalazku jest otrzymanie nowego rodzaju kompozytu ceramicznego z grupy UHTC na bazie HfB_2 z dodatkami innych od dotychczas stosowanych, zapewniającymi lepszą odporność temperaturową i lepsze właściwości mechaniczne.

Istota rozwiązania według wynalazku polega na tym, że kompozyt ceramiczny zawiera dwuborek hafnu HfB_2 w ilości od 76% obj. do 90% obj. i zawiera dodatek w postaci węglika boru B_4C w ilości od 8% obj. do 20% obj. oraz nano płatki grafenu o średniej wielkości ziarna <4 nm w ilości od 2% obj. do 4% obj.

Sposób wytwarzania kompozytu ceramicznego polegający na wymieszaniu proszku i spiekaniu mieszaniny metodą HPHT w warunkach wysokich ciśnień i temperatury polega na tym, że do proszku z dwuborkiem hafnu HfB_2 w ilości od 76 do 90% obj. wprowadza się węgiel boru B_4C w ilości od 8 do 20% obj. oraz nano płatki grafenu o średniej wielkości ziarna <4 nm w ilości od 2 do 4% obj. i całość poddaje się spiekaniu w temperaturze $1700 \pm 50^\circ\text{C}$.

Sposób wytwarzania obejmuje etapy mieszania, w których proszek dwuborku hafnu jest ujednorodniany z proszkiem węgla boru i dodatkiem nano płytek grafenowych w celu uzyskania drobno kryształicznych mieszanek proszkowych; spiekanie sproszkowanego materiału następuje metodą HP-HT (ang. High Pressure – High Temperature).

Sposób wytwarzania kompozytu według wynalazku polega na:

Etap 1. Mieleniu proszku wyjściowego HfB_2 o średniej wielkości cząstek $<45 \mu\text{m}$ w wysokoenergetycznym młynie planetarnym Pulverisette 6 z użyciem misy i kul z WC-Co, w obecności cieczy (aceton) przy prędkości 200 obr/min w czasie 10 godzin.

Etap 2. Przygotowaniu mieszanek HfB_2 z dodatkiem od 8% obj. do 20% obj. węgla krzemu i od 2% obj. do 4% obj. nano płatków grafenu lub od 8% obj. do 20% obj. węgla boru oraz od 2% obj. do 4% obj. nano płatków grafenu o średniej wielkości ziarna $<4 \text{ nm}$.

Etap 3. Mieleniu przygotowanych mieszanek w wysokoenergetycznym młynie planetarnym Pulverisette 6 z użyciem misy i kul z WC-Co, w obecności cieczy (aceton) przy prędkości 200 obr/min w czasie 2 godzin.

Etap 4. Wstępnym sprasowaniu kształtki o średnicy 15 mm i wysokości 5 mm oraz umieszczeniu jej we wkładach reakcyjnych do spiekania wysokociśnieniowego.

Etap 5. Spiekaniu przygotowanych wkładów reakcyjnych metodą wysokociśnieniową HPHT w temperaturze $1700 \pm 50^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 7,2 GPa w czasie 25 s.

Wykorzystanie metody HPHT umożliwia spiekanie materiałów w znacznie krótszym czasie w porównaniu do metody SPS oraz dzięki zastosowaniu tak dużych ciśnień rzędu do 10 GPa możliwa jest większa aktywacja spiekanych cząstek.

Przykład 1

W pierwszym etapie mielono proszek wejściowy HfB_2 w młynie planetarnym z młynkami z WC-Co, przy prędkości 200 obr./min, w acetonie, w czasie 10 godzin. W następnym etapie przygotowano mieszaninę 90% obj. HfB_2 oraz 8% obj. B_4C o średniej wielkości ziarna $0,6 \div 1,2 \mu\text{m}$ i 2% obj. nano płatków grafenu o średniej wielkości ziarna $<4 \text{ nm}$. W czwartym etapie pracy mieszaninę mielono przez 2 godziny w wysokoenergetycznym młynie planetarnym Pulverisette 6 z użyciem misy i kul z WC-Co, w obecności cieczy (aceton) przy prędkości 200 obr./min. Po wstępnym sprasowaniu kształtki o średnicy 15 mm i wysokości 5 mm umieszczono ją we wkładach reakcyjnych do spiekania wysokociśnieniowego. Materiał spiekano w prasie z komorą toroidalną typu Bridgmana stosując ciśnienie 7,2 GPa i temperaturę $1700 \pm 50^\circ\text{C}$, w czasie 25 s. Otrzymano kompozyt o twardości HVI 20,1 GPa. Moduł Younga tego kompozytu wynosi 432 GPa, a współczynnik odporności na pękanie $K_{Ic} = 5,5 \text{ MPa m}^{1/2}$.

Przykład 2

W pierwszym etapie mielono proszek wejściowy HfB_2 w młynie planetarnym z młynkami z WC-Co, przy prędkości 200 obr./min, w acetonie, w czasie 10 godzin. W następnym etapie przygotowano mieszaninę 88% obj. HfB_2 oraz 8% obj. B_4C o średniej wielkości ziarna $0,6 \div 1,2 \mu\text{m}$ i 4% obj. nano płatków grafenu o średniej wielkości ziarna $<4 \text{ nm}$. W czwartym etapie pracy mieszaninę mielono przez 2 godziny w wysokoenergetycznym młynie planetarnym Pulverisette 6 z użyciem misy i kul z WC-Co, w obecności cieczy (aceton) przy prędkości 200 obr./min. Po wstępnym sprasowaniu kształtki o średnicy 15 mm i wysokości 5 mm umieszczono ją we wkładach reakcyjnych do spiekania wysokociśnieniowego. Materiał spiekano w prasie z komorą toroidalną typu Bridgmana stosując ciśnienie 7,2 GPa i temperaturę $1700 \pm 50^\circ\text{C}$, w czasie 25 s. Otrzymano kompozyt o twardości HVI 22,1 GPa. Moduł Younga tego kompozytu wynosi 443 GPa, a współczynnik odporności na pękanie $K_{Ic} = 5,6 \text{ MPa m}^{1/2}$.

Przykład 3

W pierwszym etapie mielono proszek wejściowy HfB_2 w młynie planetarnym z młynkami z WC-Co, przy prędkości 200 obr./min, w acetonie, w czasie 10 godzin. W następnym etapie przygotowano mieszaninę 78% obj. HfB_2 oraz 20% obj. B_4C o średniej wielkości ziarna $0,6 \div 1,2 \mu\text{m}$ i 2% obj. nano płatków grafenu o średniej wielkości ziarna $<4 \text{ nm}$. W czwartym etapie pracy mieszaninę mielono przez 2 godziny w wysokoenergetycznym młynie planetarnym Pulverisette 6 z użyciem misy i kul z WC-Co, w obecności cieczy (aceton) przy prędkości 200 obr./min. Po wstępnym sprasowaniu kształtki o średnicy 15 mm i wysokości 5 mm umieszczono ją we wkładach reakcyjnych do spiekania wysokociśnieniowego. Materiał spiekano w prasie z komorą toroidalną typu Bridgmana stosując ciśnienie 7,2 GPa i temperaturę $1700 \pm 50^\circ\text{C}$, w czasie 25 s. Otrzymano kompozyt o twardości HVI 22 GPa. Moduł Younga tego kompozytu wynosi 452 GPa, a współczynnik odporności na pękanie $K_{Ic} = 5,82 \text{ MPa m}^{1/2}$.

Przykład 4

W pierwszym etapie mielono proszek wejściowy HfB_2 w młynie planetarnym z mielnikami z WC-Co, przy prędkości 200 obr./min, w acetonie, w czasie 10 godzin. Następnym etapie przygotowano mieszaninę 76% obj. HfB_2 oraz 20% obj. B_4C o średniej wielkości ziarna $0,6\div 1,2 \mu\text{m}$ i 4% obj. nano płatków grafenu o średniej wielkości ziarna $<4 \text{ nm}$. W czwartym etapie pracy mieszaninę mielono przez 2 godziny w wysokoenergetycznym młynie planetarnym Pulverisette 6 z użyciem misy i kul z WC-Co, w obecności cieczy (aceton) przy prędkości 200 obr./min. Po wstępnym sprasowaniu kształtki o średnicy 15 mm i wysokości 5 mm umieszczono ją we wkładach reakcyjnych do spiekania wysokociśnieniowego. Materiał spiekano w prasie z komorą toroidalną typu Bridgmana stosując ciśnienie 7,2 GPa i temperaturę $1700\pm 50^\circ\text{C}$, w czasie 25 s. Otrzymano kompozyt o twardości HVI 23,2 GPa. Moduł Younga tego kompozytu wynosi 454 GPa, a współczynnik odporności na pękanie $K_{Ic} = 5,6 \text{ MPa m}^{1/2}$.

Zastosowane dodatki według wynalazku powodują lepszą odporność temperaturową i lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu do materiałów na osnowie HfB_2 otrzymywanych metodą SPS.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyt ceramiczny z grupy materiałów UHTC na osnowie dwuborku hafnu HfB_2 , **znamienny tym**, że zawiera węgiel boru B_4C w ilości od 8 do 20% obj. oraz nano płatki grafenu o średniej wielkości ziarna $<4 \text{ nm}$ w ilości od 2 do 4% obj., natomiast dwuborek hafnu występuje w ilości od 76 do 90% obj.
2. Sposób wytwarzania kompozytu ceramicznego polegający na wymieszaniu proszku i spiekaniu mieszaniny metodą HPHT w warunkach wysokich ciśnień i temperatur, **znamienny tym**, że do proszku z dwuborkiem hafnu HfB_2 w ilości od 76 do 90% obj. wprowadza się węgiel boru B_4C w ilości od 8 do 20% obj. oraz nano płatki grafenu o średniej wielkości ziarna $<4 \text{ nm}$ w ilości od 2 do 4% obj. i całość poddaje się spiekaniu w temperaturze $1700\pm 50^\circ\text{C}$.