

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10)

**PL 441383 A1**

(12)

## Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441383**

(22) Data zgłoszenia: **2022.06.06**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.12.11 BUP 50/2023**

(51) MKP:

**C04B 35/58** (2006.01)

**C04B 35/645** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

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

(72) Twórca(-y):

**DAWID KOZIEŃ, Kraków, PL  
ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL  
LESZEK CHLUBNY, Kraków, PL  
PAWEŁ MATEUSZ NIERODA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Cezary Radecki, Częstochowa, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania narzędzia skrawającego z kompozytu wysokoogniotrwałego**

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania narzędzia skrawającego z kompozytu wysokoogniotrwałego otrzymanego z węgliku boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, do stosowania w branży narzędziowej. Sposób polega na zmieszaniu proszków wyjściowych w postaci węgliku boru ( $B_4C$ ), krzemku tytanu  $TiSi$  albo  $TiSi_2$  jako związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, węgla C oraz boru B w środowisku alkoholu izopropylowego, uformowaniu z mieszaniny proszków kształtek i poddaniu ich spiekaniu metodą spiekania iskrowo-plazmowego SPS pod osłoną argonu.

## **Sposób wytwarzania narzędzia skrawającego z kompozytu wysokoogniotrwałego**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania narzędzia skrawającego z kompozytu wysokoogniotrwałego otrzymanego z węgliku boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, do stosowania w branży narzędziowej.

Znany jest z polskiego opisu zgłoszenia wynalazku PL437232 sposób otrzymywania kompozytu wysokoogniotrwałego z węgliku boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, polegający na zmieszaniu proszków wyjściowych w postaci węgliku boru  $B_4C$ , związku międzymetalicznego z układu Ti-Si i węgla C w środowisku alkoholu, uformowaniu z mieszaniny proszków kształtek i poddaniu ich spiekaniu, w którym do proszku węgliku boru  $B_4C$  dodaje się krzemek tytanu  $Ti_5Si_3$  oraz węgiel C, w stosunku molowym  $B_4C:Ti_5Si_3:C$  wynoszącym 5:2:1. Następnie całość miesza się w środowisku alkoholu izopropylowego przez 20-60 minut i suszy do całkowitego odparowania alkoholu przez 20-120 minut, po czym wstępnie formuje się kształtki i poddaje je prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 100-200 MPa. Uzyskane wypraski poddaje się procesowi spiekania swobodnego w atmosferze argonu, w temperaturze 1650-1750°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 2-

10°C/minutę oraz czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynoszącym 5-30 minut, uzyskując kompozyt  $TiB_2$ -TiC-SiC- $Ti_5Si_3$ , składający się wagowo z 70,0–75,0%  $TiB_2$ , 0,5-2,5% TiC, 20,0-27,5% SiC oraz 0,2-1,0%  $Ti_5Si_3$ . Wydajność procesu wynosi co najmniej 99%.

Znany jest z polskiego opisu zgłoszeniowego wynalazku PL425041A1 kompozyt ceramiczny z grupy materiałów UHTC na osnowie dwuborku hafnu  $HfB_2$  oraz sposób jego wytwarzania. Sposób charakteryzuje się tym, że do proszku z dwuborkiem hafnu  $HfB_2$  w ilości od 76% obj. do 92% obj. wprowadza się dodatki w postaci węgliku krzemu SiC i/lub węgliku boru  $B_4C$  w ilości od 8% obj. do 20% obj. oraz nano płatków grafenu o średniej wielkości ziarna  $<4$  nm od 2% obj. do 4% obj. i mieszaninę wyjściową poddaje się spiekaniu wysokociśnieniowemu metodą HPHT pod ciśnieniem 7,2 GPa w temperaturze  $1700\pm 50^\circ C$ .

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

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

Celem sposobu według wynalazku jest zwiększenie wytrzymałości termicznej narzędzia skrawającego przy utrzymaniu wysokiej twardości.

Istota sposobu wytwarzania narzędzia skrawającego z kompozytu wysokoogniotrwałego otrzymanego z węgliku boru i związku międzymetalicznego z

układu Ti-Si, polegający na zmieszaniu proszków wyjściowych w postaci węgliku boru ( $B_4C$ ), związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, węgla C oraz boru B w środowisku alkoholu izopropylowego, uformowaniu z mieszaniny proszków kształtek i poddaniu ich spiekaniu, polega na tym, że kompozyt wysokoogniowy zawiera krzemek tytanu  $TiSi$  albo  $TiSi_2$  jako związek międzymetaliczny z układu Ti-Si w stosunku molowym  $B_4C:TiSi/TiSi_2:C:B$  wynoszącym 1:2:3:1. Otrzymany kompozyt  $TiB_2-TiC-SiC-TiSi$  zawierający krzemek tytanu  $TiSi$  ma 60,0–65,0% wagowych  $TiB_2$ , 20-34% wagowych  $TiC$ , 5-14% wagowych  $SiC$  oraz 0,9-1,0% wagowych  $TiSi$ , natomiast otrzymany kompozyt  $TiB_2-TiC-SiC-TiSi_2$  zawierający krzemek tytanu  $TiSi_2$  ma 65,0–70,0% wagowych  $TiB_2$ , 9,2-10% wagowych  $TiC$ , 19,9-24,1% wagowych  $SiC$  oraz 0,9-1,0% wagowych  $TiSi_2$ . Proces spiekania uformowanych kształtek prowadzi się metodą spiekania iskrowo-plazmowego SPS pod osłoną argonu, w temperaturze  $1350\div 1450^\circ C$ , z przyrostem temperatury wynoszącym  $200\div 300^\circ C$  na minutę, z czasem przetrzymania wynoszącym  $1\div 5$  minut i pod ciśnieniem 50MPa albo metodą prasowania na gorąco w temperaturze  $1500\div 1550^\circ C$ , z przyrostem temperatury wynoszącym  $10^\circ C$ , z czasem przetrzymania wynoszącym 30 minut i pod ciśnieniem 50MPa.

Zastosowanie w kompozycie wysokoogniowym krzemku tytanu  $TiSi$  albo  $TiSi_2$  jako związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, pozwoliło wyeliminować w trakcie syntezy nieprzereagowany węgiel powstający w wyniku rozkładu węgliku boru ( $B_4C$ ), przy jednoczesnym uzyskaniu jak największej ilości fazy  $TiB_2$  o najwyższej wśród składników kompozytu temperaturze topnienia ( $T=3325^\circ C$ ) oraz fazy  $TiC$  ( $T=3140^\circ C$ ), co poprawiło ogniotrwałość wytworzonego kompozytu, przy jednoczesnym wzroście jego twardości. Korzystny skład fazowy kompozytu to jest wysoka zawartość faz  $TiB_2$  oraz  $TiC$  w porównaniu do znanych ze stanu techniki kompozytów wytworzonych z węgliku boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, umożliwia pracę kompozytu według wynalazku w wysokich temperaturach przez dłuższy czas z zachowaniem korzystnych właściwości mechanicznych. Z kolei prowadzenie procesu spiekania metodą spiekania iskrowo-plazmowego SPS pod osłoną argonu umożliwia znaczące obniżenie temperatury syntezy do  $1350^\circ C$ , a przez to obniżenie kosztów wytwarzania narzędzi.

Otrzymane kształtki narzędzia skrawającego otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się wysoką twardością mierzoną metodą Vickersa i wynosząca od 25 do 40 (GPa) oraz mogą pracować do temperatury  $600-800^\circ C$  na krawędzi narzędzia skrawającego bez zastosowania chłodziwa w postaci wody.

Proponowane kształtki poprzez obróbkę mechaniczną mogą być wykonane z różną geometrią kształtu ostrza, a ich średnia gęstość wynosi do 99,9%. Otrzymane narzędzia skrawające charakteryzują się możliwością regeneracji od 3-5 razy poprzez zastosowanie dodatku boru i węgla do składu i ponowne spiecenie otrzymanych kształtek, poprzez zastosowanie obróbki laserowej pod osłoną argonu lub poprzez ponowną obróbkę mechaniczną kształtek i usunięcie uszkodzonych lub zdeformowanych powierzchni. Ze względu na dużą odporność na ścieranie otrzymanych kompozytów, można określić średni współczynnik tarcia na poziomie 0,4-0,5.

#### Przykład 1

Do otrzymania kompozytu przygotowano następujące proszki: węgiel boru  $B_4C$ , krzemek tytanu  $TiSi_2$ , węgiel C pod postacią sadzy technicznej P-803 (Tujmazy) oraz amorficzny bor, który składał się z 3 faz: boru beta, kwas borowego oraz boru. Użyto komercyjnego proszku węgla boru  $B_4C$  (Boron carbide B4C GRADE HS firmy Höganäs), zawierającego fazy:  $B_{13}C_2$  (99%) i grafit (1%). Do wytworzenia proszku  $TiSi_2$  zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS opisany w publikacji S. Rzepa, L. Chlubny, T. Bucki, „The Ti - Si intermetallic phases synthesis by SHS method”, METAL 2018-27th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, 2018, s. 1699-1704, zgodnie z którą użyto proszków Ti i Si w proporcji molowej 1:2. Mieszanka 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 wytworzony krzemek tytanu  $TiSi_2$ , węgiel C pod postacią sadzy technicznej P-803 (Tujmazy) oraz amorficzny bor, w stosunku molowym  $B_4C:TiSi_2:C:B$  wynoszącym 1:2:3:1, 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 25 mm i wysokości 20 mm i poddano prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 200 MPa. Uzyskane wypraski poddano procesowi spiekania metodą iskrowo-plazmową SPS w

atmosferze argonu (Ar) pod osłoną argonu, w temperaturze 1450°C, z przyrostem temperatury wynoszącym 300°C na minutę, z czasem przetrzymania wynoszącym 5 minut i pod ciśnieniem 50MPa. Otrzymany sposobem według wynalazku kompozyt  $TiB_2-TiC-SiC-TiSi_2$  zawierające krzemek tytanu  $TiSi_2$  posiadał następujący skład fazowy: 70,0 % wagowych  $TiB_2$ , 9,2% wagowych  $TiC$ , 19,9% wagowych  $SiC$  oraz 0,9% wagowych  $TiSi_2$ . Tak otrzymane wypraski z kompozytu o składzie jak wyżej w formie walca o średnicy 20 mm i wysokości 6mm poddano obróbce mechanicznej.

Wytworzone narzędzie w postaci płytki wielostrzowej o geometrii RNGN1204 przeznaczone do zastosowania w urządzeniu skrawającym miało wysoką twardość mierzoną metodą Vickersa, wynoszącą 40 (GPa), przy czym podczas próby pracowało w temperaturze 650 °C bez zastosowania chłodziwa w postaci wody. Otrzymane narzędzia skrawające charakteryzują się możliwością regeneracji poprzez zastosowanie dodatku boru i węgla do składu i ponowne spieczenie otrzymanych kształtek, możliwe jest zastosowanie obróbki laserowej pod osłoną argonu lub poprzez ponowną obróbkę mechaniczną kształtek i usunięcie uszkodzonych lub zdeformowanych powierzchni. Ze względu na dużą odporność na ścieranie otrzymanych kompozytów, można określić średni współczynnik tarcia na poziomie 0,5. Zastosowanie intermetalików oraz produktów wyjściowych w postaci węgla (C) potwierdza zachodzenie spiekania reakcyjnego w trakcie syntezy co umożliwia osiągnięcie gęstości otrzymanych kompozytów na poziomie 99,9%.

## Przykład 2

Do otrzymania kompozytu przygotowano następujące proszki: węgiel boru  $B_4C$ , krzemek tytanu  $TiSi$ , węgiel C pod postacią sadzy technicznej P-803 (Tujmazy) oraz amorficzny bor, który składał się z 3 faz: boru beta, kwas borowego oraz boru. 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  $TiSi$  zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS opisany w publikacji S. Rzepa, L. Chlubny, T. Bucki, „The Ti - Si intermetallic phases synthesis by SHS method”, METAL 2018-27th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, 2018, s. 1699-1704, zgodnie z

którą użyto proszków Ti i Si w proporcji molowej 1:1. 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 wytworzony krzemek tytanu  $TiSi_2$ , węgiel C pod postacią sadzy technicznej P-803 (Tujmazy) oraz amorficzny bor, w stosunku molowym  $B_4C:TiSi:C:B$  wynoszącym 1:2:3:1, 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 25 mm i wysokości 20 mm i poddano prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 200 MPa. Uzyskane wypraski poddano procesowi spiekania metodą iskrowo-plazmową SPS w atmosferze argonu (Ar) pod osłoną argonu, w temperaturze  $1350^\circ C$ , z przyrostem temperatury wynoszącym  $300^\circ C$  na minutę, z czasem przetrzymania wynoszącym 5 minut i pod ciśnieniem 50 MPa. Otrzymany sposobem według wynalazku kompozyt  $TiB_2-TiC-SiC-TiSi$  zawierające krzemek tytanu  $TiSi$  posiadał następujący skład fazowy: 60,0 % wagowych  $TiB_2$ , 34% wagowych  $TiC$ , 5% wagowych  $SiC$  oraz 1% wagowych  $TiSi$ . Tak otrzymane wypraski z kompozytu o składzie jak wyżej w formie płytki o podstawie kwadratu o boku 20 mm i wysokości 6mm poddano obróbce mechanicznej.

Wytworzone narzędzie w postaci płytki wielostrzowej o geometrii RNGN1204 przeznaczone do zastosowania w urządzeniu skrawającym miało wysoką twardość mierzoną metodą Vickersa, wynoszącą 38 (GPa), przy czym podczas próby pracowało w temperaturze  $650^\circ C$  bez zastosowania chłodziwa w postaci wody. Otrzymane narzędzia skrawające charakteryzują się możliwością regeneracji poprzez zastosowanie dodatku boru i węgla do składu i ponowne spiekanie otrzymanych kształtek, możliwe jest zastosowanie obróbki laserowej pod osłoną argonu lub poprzez ponowną obróbkę mechaniczną kształtek i usunięcie uszkodzonych lub zdeformowanych powierzchni. Ze względu na dużą odporność na ścieranie otrzymanych kompozytów, można określić średni współczynnik tarcia na poziomie 0,5. Zastosowanie intermetalików oraz produktów wyjściowych w postaci węgla boru ( $B_4C$ ), boru (B) oraz węgla (C) potwierdza zachodzenie spiekania

reakcyjnego w trakcie syntezy co umożliwi osiągnięcie gęstości otrzymanych kompozytów na poziomie 99,9%.

### Przykład 3

Do otrzymania kompozytu przygotowano następujące proszki: węgiel boru  $B_4C$ , krzemek tytanu  $TiSi_2$ , węgiel C pod postacią sadzy technicznej P-803 (Tujmazy) oraz amorficzny bor, który składał się z 3 faz: boru beta, kwas borowego oraz boru. 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  $TiSi_2$  zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS opisany w publikacji S. Rzepa, L. Chlubny, T. Bucki, „The Ti - Si intermetallic phases synthesis by SHS method”, METAL 2018-27th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, 2018, s. 1699-1704, zgodnie z którą użyto proszków Ti i Si w proporcji molowej 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 węgliku boru  $B_4C$  dodano wytworzony krzemek tytanu  $TiSi_2$ , węgiel C pod postacią sadzy technicznej P-803 (Tujmazy) oraz amorficzny bor, w stosunku molowym  $B_4C:TiSi_2:C:B$  wynoszącym 1:2:3:1, 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 25 mm i wysokości 20 mm i poddano prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 200 MPa. Uzyskane wypraski poddano procesowi spiekania metodą prasowania na gorąco w temperaturze  $1550^{\circ}C$ , z przyrostem temperatury wynoszącym  $10^{\circ}C$ , z czasem przetrzymania wynoszącym 30 minut i pod ciśnieniem 50MPa. Otrzymany sposobem według wynalazku kompozyt  $TiB_2-TiC-SiC-TiSi_2$  zawierający krzemek tytanu  $TiSi_2$  posiadał następujący skład fazowy: 65,0 % wagowych  $TiB_2$ , 10% wagowych  $TiC$ , 24,1 % wagowych  $SiC$  oraz 0,9% wagowych  $TiSi_2$ . Tak otrzymane wypraski z kompozytu o składzie jak wyżej w formie walca o średnicy 20 mm i wysokości 6mm poddano obróbce mechanicznej.

Wytworzone narzędzie w postaci płytki wielostrzałowej o geometrii RNGN1204 przeznaczone do zastosowania w urządzeniu skrawającym miało wysoką twardość mierzoną metodą Vickersa, wynoszącą 40 (GPa), przy czym podczas próby pracowało w temperaturze 500 °C bez zastosowania chłodziwa w postaci wody. Otrzymane narzędzia skrawające charakteryzują się możliwością regeneracji poprzez zastosowanie dodatku boru i węgla do składu i ponowne spiekanie otrzymanych kształtek, możliwe jest zastosowanie obróbki laserowej pod osłoną argonu lub poprzez ponowną obróbkę mechaniczną kształtek i usunięcie uszkodzonych lub zdeformowanych powierzchni. Ze względu na dużą odporność na ścieranie otrzymanych kompozytów, można określić średni współczynnik tarcia na poziomie 0,5. Zastosowanie intermetalików oraz produktów wyjściowych w postaci węgla boru ( $B_4C$ ), boru (B) oraz węgla (C) potwierdza zachodzenie spiekania reakcyjnego w trakcie syntezy co umożliwia osiągnięcie gęstości otrzymanych kompozytów na poziomie 99,9%.

#### Przykład 4

Do otrzymania kompozytu przygotowano następujące proszki: węgiel boru  $B_4C$ , krzemek tytanu TiSi, węgiel C pod postacią sadzy technicznej P-803 (Tujmazy) oraz amorficzny bor, który składał się z 3 faz: boru beta, kwas borowego oraz boru. 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 TiSi zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS opisany w publikacji S. Rzepa, L. Chlubny, T. Bucki, „The Ti - Si intermetallic phases synthesis by SHS method”, METAL 2018-27th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, 2018, s. 1699-1704, zgodnie z którą użyto proszków Ti i Si w proporcji molowej 1:1. 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 wytworzony krzemek tytanu  $TiSi_2$ , węgiel C pod postacią sadzy technicznej P-803 (Tujmazy) oraz amorficzny bor, w stosunku

molowym  $B_4C:TiSi:C:B$  wynoszącym 1:2:3:1, 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 25 mm i wysokości 20 mm i poddano prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 200 MPa. Uzyskane wypraski poddano procesowi spiekania metodą prasowania na gorąco w temperaturze  $1500^{\circ}C$ , z przyrostem temperatury wynoszącym  $10^{\circ}C$ , z czasem przetrzymania wynoszącym 30 minut i pod ciśnieniem 50MPa. Otrzymany sposobem według wynalazku kompozyt  $TiB_2-TiC-SiC-TiSi$  zawierający krzemek tytanu  $TiSi$  posiadał następujący skład fazowy: 60,0 % wagowych  $TiB_2$ , 25% wagowych  $TiC$ , 14% wagowych  $SiC$  oraz 1% wagowych  $TiSi$ . Tak otrzymane wypraski z kompozytu o składzie jak wyżej w formie kwadratu o boku 20 mm i wysokości 6mm poddano obróbce mechanicznej.

Wytworzone narzędzie w postaci płytki wielostrzowej o geometrii RNGN1204 przeznaczone do zastosowania w urządzeniu skrawającym miało wysoką twardość mierzoną metodą Vickersa, wynoszącą 37 (GPa), przy czym podczas próby pracowało w temperaturze  $600^{\circ}C$  bez zastosowania chłodziwa w postaci wody. Otrzymane narzędzia skrawające charakteryzują się możliwością regeneracji poprzez zastosowanie dodatku boru i węgla do składu i ponowne spieczenie otrzymanych kształtek, możliwe jest zastosowanie obróbki laserowej pod osłoną argonu lub poprzez ponowną obróbkę mechaniczną kształtek i usunięcie uszkodzonych lub zdeformowanych powierzchni. Ze względu na dużą odporność na ścieranie otrzymanych kompozytów, można określić średni współczynnik tarcia na poziomie 0,5. Zastosowanie intermetalików oraz produktów wyjściowych w postaci węgla bora ( $B_4C$ ), boru (B) oraz węgla (C) potwierdza zachodzenie spiekania reakcyjnego w trakcie syntezy co umożliwia osiągnięcie gęstości otrzymanych kompozytów na poziomie 99,9%.

#### Przykład 5

Do otrzymania kompozytu przygotowano następujące proszki: węgiel bora  $B_4C$ , krzemek tytanu  $TiSi$ , węgiel C pod postacią sadzy technicznej P-803 (Tujmazy) oraz amorficzny bor, który składał się z 3 faz: boru beta, kwas borowego oraz boru. 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 TiSi zastosowano proces samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS opisany w publikacji S. Rzepa, L. Chlubny, T. Bucki, „The Ti - Si intermetallic phases synthesis by SHS method”, METAL 2018-27th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, 2018, s. 1699-1704, zgodnie z którą użyto proszków Ti i Si w proporcji molowej 1:1. 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 wytworzony krzemek tytanu  $TiSi_2$ , węgiel C pod postacią sadzy technicznej P-803 (Tujmazy) oraz amorficzny bor, w stosunku molowym  $B_4C:TiSi:C:B$  wynoszącym 1:2:3:1, 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 25 mm i wysokości 20 mm i poddano prasowaniu izostatycznemu pod ciśnieniem 200 MPa. Uzyskane wypraski poddano procesowi spiekania metodą prasowania na gorąco w temperaturze  $1550^{\circ}C$ , z przyrostem temperatury wynoszącym  $10^{\circ}C$ , z czasem przetrzymania wynoszącym 30 minut i pod ciśnieniem 50MPa. Otrzymany sposobem według wynalazku kompozyt  $TiB_2-TiC-SiC-TiSi$  zawierający krzemek tytanu  $TiSi$  posiadał następujący skład fazowy: 65,0 % wagowych  $TiB_2$ , 20% wagowych  $TiC$ , 14% wagowych  $SiC$  oraz 1% wagowych  $TiSi$ . Tak otrzymane wypraski z kompozytu o składzie jak wyżej w formie kwadratu o boku 20 mm i wysokości 6mm poddano obróbce mechanicznej.

Wytworzone narzędzie w postaci płytki wieloostrzowej o geometrii RNGN1204 przeznaczone do zastosowania w urządzeniu skrawającym miało wysoką twardość mierzoną metodą Vickersa, wynoszącą 35 (GPa), przy czym podczas próby pracowało w temperaturze  $400^{\circ}C$  bez zastosowania chłodziwa w postaci wody. Otrzymane narzędzia skrawające charakteryzują się możliwością regeneracji poprzez zastosowanie dodatku boru i węgla do składu i ponowne spiekanie otrzymanych kształtek, możliwe jest zastosowanie obróbki laserowej pod osłoną argonu lub poprzez ponowną obróbkę mechaniczną kształtek i usunięcie uszkodzonych lub zdeformowanych powierzchni. Ze względu na dużą odporność na

ścieranie otrzymanych kompozytów, można określić średni współczynnik tarcia na poziomie 0,5. Zastosowanie intermetalików oraz produktów wyjściowych w postaci węgla boru ( $B_4C$ ), boru (B) oraz węgla (C) potwierdza zachodzenie spiekania reakcyjnego w trakcie syntezy co umożliwia osiągnięcie gęstości otrzymanych kompozytów na poziomie 99,9%.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania narzędzia skrawającego z kompozytu wysokoogniotrwałego otrzymanego z węgla boru i związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, polegający na zmieszaniu proszków wyjściowych w postaci węgla boru  $B_4C$ , związku międzymetalicznego z układu Ti-Si, węgla C oraz boru B w środowisku alkoholu izopropylowego, uformowaniu z mieszaniny proszków kształtek i poddaniu ich spiekaniu i obróbce mechanicznej, **znamienny tym**, że kompozyt wysokoogniowy zawiera krzemek tytanu TiSi albo  $TiSi_2$  jako związek międzymetaliczny z układu Ti-Si, w stosunku molowym  $B_4C:TiSi/TiSi_2:C:B$  wynoszącym 1:2:3:1, przy czym otrzymany kompozyt  $TiB_2-TiC-SiC-TiSi$  zawierający krzemek tytanu TiSi ma 60,0–65,0% wagowych  $TiB_2$ , 20-34% wagowych TiC, 5-14% wagowych SiC oraz 0,9-1,0% wagowych TiSi, natomiast otrzymany kompozyt  $TiB_2-TiC-SiC-TiSi_2$  zawierający krzemek tytanu  $TiSi_2$  ma 65,0–70,0% wagowych  $TiB_2$ , 9,2-10% wagowych TiC, 19,9-24,1% wagowych SiC oraz 0,9-1,0% wagowych  $TiSi_2$ , a proces spiekania uformowanych kształtek prowadzi się metodą spiekania iskrowo-plazmowego SPS pod osłoną argonu, w temperaturze  $1350\div 1450^\circ C$ , z przyrostem temperatury wynoszącym  $200\div 300^\circ C$  na minutę, z czasem przetrzymania wynoszącym  $1\div 5$  minut i pod ciśnieniem 50MPa albo metodą prasowania na gorąco w temperaturze  $1500\div 1550^\circ C$ , z przyrostem temperatury wynoszącym  $10^\circ C$ , z czasem przetrzymania wynoszącym 30 minut i pod ciśnieniem 50MPa.

## SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA WYNALAZKU NR P.441383

Klasyfikacja zgłoszenia: C04B35/58 (2006.01), C04B35/645 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzono w klasach: C04B35/58, C04B35/645		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: Bazy UPRP, Espacenet, Epoquenet, Google		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	Y L Song et al. „TiB <sub>2</sub> -TiC-SiC composites prepared through high-gravity field activated SHS”, 2018 IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 382 (2018) 022048	1
A	Dawid Kozień et al. „Effect of Additives on the Reactive Sintering of Ti-B <sub>4</sub> C Composites Consolidated by Hot Pressing and Pressureless Sintering”, April 2022 Advanced Engineering Materials 24(9), DOI:10.1002/adem.202101795	1
A	Sergey N. Grigoriev et al. „Processing and Characterization of Spark Plasma Sintered SiC-TiB <sub>2</sub> -TiC Powders”, Materials 2022, 15, 1946. <a href="https://doi.org/10.3390/ma15051946">https://doi.org/10.3390/ma15051946</a> , Published: 5 March 2022	1
A	Sylvia Rzepa et al. „The Ti – Si intermetallic phases synthesis by SHS method”, 27 <sup>th</sup> International Conference on Metallurgy and Materials, May 23 <sup>rd</sup> - 25 <sup>th</sup> 2018 Brno, Czech Republic, EU, pp. 1699–1704	1
A	JPS6355165A (Asahi Glass Co Ltd) 1988-03-09	1
<p>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;          &amp; – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Sprawozdanie wykonała:

Data:

podpis:

Jolanta Frydlewicz-Stryczek

29.12.2022 r.

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/

Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 06.06.2022 r.