



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101993900319665
Data Deposito	10/09/1993
Data Pubblicazione	10/03/1995

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	04	B		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	22	F		

Titolo

COMPOSIZIONI CERAMICHE TENACIZZATE A BASE DI CARBURO DI SILICIO E RELATIVO PROCESSO DI SINTERIZZAZIONE.

particolarmente utile in impieghi a caldo, come ad esempio scambiatori di calore.

Per quanto riguarda la sinterizzazione assistita da fase liquida, essa si avvale di aggiunte di additivi capaci di formare una fase liquida alla temperatura di sinterizzazione. Con questo tipo di processo è possibile ottenere un composto con una densità finale fino al 99%. Gli additivi che tipicamente vengono impiegati sono miscele di ossidi.

Il brevetto USA n. 4,829,027 descrive un processo di sinterizzazione assistita da fase liquida mediante il quale si ottengono corpi ceramici a base di carburo di silicio aventi una durezza dell'ordine di 26 GPa ed una tenacità dell'ordine di 3.7 e 4.7 MPa.m^{1/2}. La fase liquida è prodotta dalla presenza di ossidi, principalmente di ittrio e di alluminio.

I corpi ceramici ottenibili con questo processo hanno elevata densità e durezza, associate a tenacità non molto elevata. Era sentita quindi la necessità di ottenere corpi ceramici dotati di tenacità superiore.

E' stato ora trovato che l'aggiunta di ZrC in quantità specifiche ad una composizione a base di SiC raggiunge lo scopo di ottenere un incremento della tenacità.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Pertanto oggetto della presente invenzione è una composizione ceramica a base di carburo di silicio comprendente ZrC oltre a ossidi capaci di formare una fase liquida alla temperatura di

sinterizzazione.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è il processo di sinterizzazione di detta composizione ceramica.

Altro oggetto dell'invenzione è costituito dai corpi ceramici ottenuti a partire dalla composizione sopra detta e dotati di elevata tenacità.

Ancora altri oggetti risulteranno evidenti dalla descrizione dell'invenzione appresso riportata.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

La composizione ceramica a base di carburo di silicio della presente invenzione è caratterizzata dalla presenza di ZrC in associazione con ossidi capaci di produrre una fase liquida alla temperatura di sinterizzazione.

Nella composizione il SiC è preferibilmente presente nella quantità fino a 95%, il ZrC nella quantità compresa tra 5 e 20%, gli ossidi capaci di formare una fase liquida alla temperatura di sinterizzazione di detta composizione sono presenti in quantità comprese tra 0,5 e 20%.

Tutte le quantità riportate sopra e nel seguito, ove non specificato, si intendono espresse in % in peso.

Vantaggiosamente alla composizione possono essere aggiunti carburi, boruri, e nitruri degli elementi dei gruppi IV, V, VI che siano compatibili con detta composizione. Essi hanno l'effetto di produrre un incremento della durezza del materiale ceramico. Tipicamente essi possono essere TiN, TiB₂, TiC, Si₃N₄,

Cr_3C_2 , ZrN , ZrB_2 , WC e relative miscele e sono in genere presenti nella quantità compresa tra 0 e 5% in peso.

Gli ossidi capaci di formare la fase liquida secondo l'invenzione sono scelti nel gruppo comprendente MgO , Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , CaO e relative miscele. Particolarmente preferita è la miscela Y_2O_3 e Al_2O_3 nella quantità compresa tra 0,5 e 20% in peso. La composizione secondo l'invenzione viene formulata sotto forma di miscela di polveri che vengono sottoposte a processo di sinterizzazione.

Ovviamente la miscela di polveri deve essere omogenea. Quindi i singoli componenti, SiC , ZrC e ossidi, oltre ad avere una elevata superficie specifica pari ad almeno $5-6 \text{ m}^2/\text{g}$, devono essere miscelati intimamente, preferibilmente ad umido mediante macinazione in mulini a elevata energia d'impatto e turbomiscelatori ad una velocità fino a 3000 giri/min.

Il processo di sinterizzazione viene condotto ad una temperatura compresa tra 1750 e 2000°C per un tempo massimo di 120 minuti e può essere effettuato sotto vuoto oppure in ambiente di gas inerte come argon e azoto.

La sinterizzazione preferibilmente prevede un ciclo termico in cui la miscela di polveri viene mantenuta a una temperatura compresa tra 1750 e 1850°C per un tempo compreso tra 30 e 60 min. Si incrementa successivamente la temperatura fino a 2000°C con una seconda sosta per un periodo di tempo compreso tra 30 e 120 min. Preferibilmente tutto il processo viene fatto avvenire in argon

alla pressione compresa tra 1 e 100 bar.

In entrambi gli stadi di riscaldamento la temperatura deve preferibilmente salire con un gradiente compreso tra 3 e 15°C al minuto.

I manufatti ceramici ottenuti con la composizione secondo l'invenzione hanno una densità compresa tra il 95 e il 98%, una durezza compresa tra 2000 e 2700 Vickers ed una tenacità maggiore di $5,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$.

La composizione ceramica secondo l'invenzione può essere vantaggiosamente impiegata per la produzione di materiale anti-usura.

Gli esempi seguenti servono a meglio illustrare l'invenzione e non sono da considerare limitativi alla portata della stessa.

ESEMPIO 1

Sono state provate 5 formulazioni come illustrato da tabella I insieme alle quantità relative delle polveri.

TABELLA I

	1* wt%	2* wt%	3* wt%	4* wt%	5 wt%
ZrO ₂	-	-	9,0	4,7	-
SiC	85,0	85,0	85,0	85,0	70,0
ZrC	-	-	-	-	15,0
MgO	-	2,28	-	1,6	-
Y ₂ O ₃	7,5	-	-	8,7	7,5
Al ₂ O ₃	7,5	12,72	6,0	-	7,5

* Esempio di confronto

Come si può vedere le formulazioni 1, 2, 3, 4 (di confronto) contengono solamente SiC in presenza di ossidi, mentre la formulazione 5 (secondo l'invezione) contiene anche ZrC.

Le polveri impiegate sono state:

ZrO₂: Handoval HSY-3U

SiC: Superior Graphite 059

ZrC: Starck grado a basso afnio

Y₂O₃: Starck grado fine

Al₂O₃: Alcoa A-16 SG

MgO: Carlo Erba

Le miscele di polveri sono state macinate per 12 ore con sfere di allumina in bottiglie di polietilene usando metilchetone come mezzo disperdente, dopodichè sono state asciugate in muffola a 70°C in aria macinate a secco e setacciate attraverso un setaccio da 270 Mesh. Le polveri così ottenute erano composte da agglomerati di circa 53 µm . Esse poi sono state pressate in pastiglie del diametro di 22 mm alla pressione di 2000 Kg/cm². La sinterizzazione è stata effettuata sia sotto vuoto che in argon alla pressione di 1 Bar alla temperatura di 2000°C.

I campioni erano posizionati entro un crogiolo di grafite.

Il trattamento in argon ha determinato la sinterizzazione fino a densità del 90% di tutte le formulazioni 1, 2, 3, 4, e 5. La durezza dei campioni è stata di 2000 HV10 indipendentemente dagli additivi impiegati.

ESEMPIO 2

CSM.197

NOTARBARTOLO & GERVASI

Le polveri della formulazione 5, secondo l'invenzione, sono state macinate come nel punto precedente e pressate in campioni di 80 mm di diametro in modo da avere a disposizione campioni più grossi per le misure. Il ciclo di sinterizzazione comprendeva un riscaldamento fino a 1850°C con una sosta di 30 minuti, e successivo innalzamento della temperatura a 1990°C con una sosta finale sempre di 30 minuti sotto una pressione di 30 bar di argon. Sono stati così ottenuti campioni con una densità finale del 98%, con durezza 2000 HV20 e 2650 HV1 e con tenacità massima di 5,8 MPa.m^{1/2}, calcolata misurando la lunghezza delle cricche ai bordi dell'impronta lasciata dal penetratore del durometro, impiegato per misurare la durezza. Prove di flessione su 4 punti hanno fornito un carico massimo di flessione del materiale pari a 400 MPa, misurate con il dinamometro Instron.

Analoghi campioni prodotti con polveri di riferimento (da 1 a 4 in tabella 1) hanno mostrato un valore massimo di tenacità pari a 4 MPa.m^{1/2} con carico massimo di flessione pari a 300 MPa.

Sono state effettuate anche alcune sinterizzazioni in azoto come gas di sinterizzazione senza che i risultati siano cambiati apprezzabilmente. E' stato verificato che un aumento della temperatura di sinterizzazione oltre i 2000°C porta ad un cambiamento radicale della microstruttura con peggioramento di tutte le caratteristiche.

Roma, li 9 SET. 1993 p. CENTRO SVILUPPO MATERIALI S.P.A.



Il Mandatario
Dr. Giulio Mariani

della NOTARBARTOLO & GERVASI S.r.l.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione ceramica a base di carburo di silicio caratterizzata dalla presenza di ZrC in associazione con ossidi che producono una fase liquida alla temperatura di sinterizzazione.
2. La composizione secondo la rivendicazione 1 in cui gli ossidi sono scelti nel gruppo comprendente MgO, Y₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, CeO₂, CaO e relative miscele.
3. La composizione secondo la rivendicazione 1 in cui il SiC è presente nella quantità fino a 95% in peso, il ZrC nella quantità compresa tra 5 e 20% in peso, gli ossidi in quantità comprese tra 0,5 e 20% in peso.
4. La composizione secondo la rivendicazione 1 in cui gli ossidi sono costituiti dalla miscela Y₂O₃ e Al₂O₃ nella quantità compresa tra 0,5 e 20% in peso.
5. La composizione secondo la rivendicazione 1 in cui alla composizione vengono aggiunti carburi, boruri, e nitruri degli elementi dei gruppi IV, V, VI.
6. La composizione secondo la rivendicazione 5 in cui i carburi, boruri, e nitruri sono TiN, TiB₂, TiC, Si₃N₄, Cr₃C₂, ZrN, ZrB₂, WC e relative miscele nella quantità compresa tra 0 e 5% in peso.
7. La composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che viene formulata sotto forma di miscela di polveri mediante macinazione in mulini a elevata energia d'impatto e

turbomiscelatori ad una velocità fino a 3000 giri/min.

8. Processo di sinterizzazione di una composizione ceramica a base di carburo di silicio in presenza di ZrC in associazione con ossidi che producono una fase liquida alla temperatura di sinterizzazione, caratterizzato dal fatto che viene condotto alla temperatura compresa tra 1750 e 2000°C per un tempo massimo di 120 minuti.

9. Il processo secondo la rivendicazione 8 in cui la composizione ceramica sottoforma di miscela viene riscaldata alla temperatura compresa tra 1750 e 1850°C per un tempo compreso tra 30 e 60 min e successivamente alla temperatura fino a 2000°C con una sosta per un periodo di tempo compreso tra 30 e 120 min.

10. Il processo secondo la rivendicazione 8 in cui la temperatura viene aumentata con un gradiente di 5°C al minuto.

11. Il processo secondo la rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che esso viene effettuato sotto vuoto o in ambiente di gas argon e azoto.

12. Il processo secondo la rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto che esso viene fatto avvenire in argon alla pressione compresa tra 1 e 100 bar.

13. Manufatti ceramici ottenuti con la composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzati dal fatto di avere una densità compresa tra il 95 e il 98%, una durezza compresa tra 2000 e 2700 Vickers ed una tenacità maggiore di $5,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$.

14. Impiego della composizione secondo la rivendicazione 1 per

CSM.197

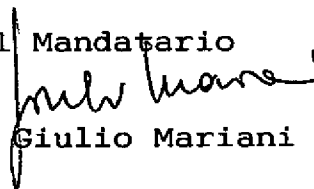
NOTARBARTOLO & GERVASI

la produzione di materiale anti-usura.

Roma, li 9 SET. 1993

p. CENTRO SVILUPPO MATERIALI S.P.A.

Il Mandatario



Dr. Giulio Mariani

della NOTARBARTOLO & GERVASI S.r.l.

