



(51) МПК
C04B 35/80 (2006.01)
C04B 35/117 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012147349/03, 08.11.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 08.11.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.11.2012

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2014 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 20.08.2014 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: CN 102219483 A, 19.10.2011. EP
 0592871 A1, 20.04.1994. RU 2023541 C1,
 30.11.1994. RU 2046780 C1, 27.10.1995. US
 5360772 A, 01.11.1994

Адрес для переписки:

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб.,
 7/9, Университет, Управление-Центр
 интеллектуальной собственности и трансфера
 технологий, А.А. Матвееву

(72) Автор(ы):

Смирнов Владимир Михайлович (RU),
 Земцова Елена Георгиевна (RU),
 Монин Алексей Вадимович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 профессионального образования "Санкт-
 Петербургский государственный
 университет" (СПбГУ) (RU)

(54) КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЛЮМОКИСЛОРОДНОЙ
 КЕРАМИКИ, СТРУКТУРИРОВАННОЙ НАНОСТРУКТУРАМИ TiN

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нанотехнологий, в частности к производству высокопрочного и высокотермостойкого керамического композиционного материала на основе алюмоокислородной керамики, структурированной в объеме наноструктурами (нанонитями) TiN, и может быть использовано в машиностроении, в изделиях авиационно-космической техники, двигателестроении, металлообрабатывающей промышленности, в наиболее важных и подверженных экстремальным термоциклическим нагрузкам

узлах и деталях. Новый керамический композиционный материал включает алюмоокислородную матрицу и дисперсную фазу TiN при соотношении, мас. %: Al₂O₃ - 84,1% и TiN - 15,9% с диаметром нанонитей TiN 5 нм и имеет высокие прочностные характеристики: предел прочности при 3-точечном изгибе 1262±20 МПа и вязкость разрушения 9 МПа/м^{1/2}, за счет чего он может успешно использоваться в экстремальных условиях высоких термоциклических нагрузок при температурах до 1500°С на воздухе. 2 пр., 2 табл.

RU 2 526 453 C 2

RU 2 526 453 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 35/80 (2006.01)
C04B 35/117 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012147349/03, 08.11.2012**(24) Effective date for property rights:
08.11.2012

Priority:

(22) Date of filing: **08.11.2012**(43) Application published: **20.05.2014** Bull. № 14(45) Date of publication: **20.08.2014** Bull. № 23

Mail address:

199034, Sankt-Peterburg, Universitetskaja nab., 7/9,
Universitet, Upravlenie-Tsentr intellektual'noj
sobstvennosti i transfera tekhnologij, A.A. Matveevu

(72) Inventor(s):

**Smirnov Vladimir Mikhajlovich (RU),
Zemtsova Elena Georgievna (RU),
Monin Aleksej Vadimovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Sankt-
Peterburgskij gosudarstvennyj universitet"
(SPbGU) (RU)**

(54) **CERAMIC COMPOSITE MATERIAL BASED ON ALUMINIUM-OXYGENIC CERAMICS STRUCTURED BY NANOSTRUCTURES TIN**

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: invention relates to the field of nanotechnology, in particular to production of high-strength and high-temperature resistant ceramic composite material based on aluminium-oxygenic ceramic structured in the amount of nanostructures (nanowires) TiN, and can be used in engineering, in articles of aerospace engineering, engine-building, metal-processing industry, in the units and details most important and subjected to extreme thermal cycling loads.

EFFECT: new ceramic composite material comprises aluminium-oxygenic matrix and the dispersed phase TiN at a ratio of wt %: Al₂O₃ - 84,1% and TiN - 15,9% with the diameter of TiN nanowires of 5 nm and has high strength properties: tensile strength at 3-point bending is 1262±20 MPa and fracture toughness is 9 MPa/m^{1/2}, whereby it can be successfully used in the extreme conditions of high temperature cycling loads at temperatures up to 1500°C in air.

2 ex, 2 tbl

Изобретение относится к области нанотехнологий, в частности производства высокопрочного и высокотермостойкого керамического композиционного материала на основе алюмоокислородной керамики, структурированной в объеме нанонитями TiN, и оно может быть использовано в машиностроении, в том числе в наиболее важных и подверженных экстремальным нагрузкам узлах и деталях, в частности в авиационно-космической технике, материалов двигателестроения, режущих материалов металлообрабатывающей промышленности, материалов стоматологии.

В настоящее время известны композиционные материалы на основе керамической матрицы, структурированной дисперсной фазой, разного химического состава [1-6].

Известен способ покрытия различных дисперсных материалов (нитей, частиц карбидами или нитридами металлов в газовой фазе) [1]. Однако известный способ не позволяет получать наноструктуры (нити, частицы), а предлагает метод получения дисперсных материалов микронных размеров.

Известен керамический композит и процесс для его производства [2], который состоит из частиц неорганических соединений (карбидных, нитридных, оксидных, борид хрома, силицидов и кислородно-нитрида) и частицы, и нити из Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ или SiO_2 . Однако у известного керамического композита не описаны его механические характеристик, а недостатком способа является отсутствие возможности получать наноструктуры (нити, частицы), а предлагает метод получения дисперсных материалов микронных размеров.

Известен керамический режущий инструмент, армированный нитями [3], который изготовлен на основе композита и относится к материалам на основе стали с нанесенными слоями, включающими оксидную матрицу 5-50% по объему и дисперсную фазу 10-40% по объему, в виде равномерно рассредоточенных нитей карбидов, нитридов и/или боридов титана и/или циркония. Однако известный материал имеет достаточно низкие для использования его в качестве конструкционного материала механические свойства. Недостатком предлагаемого керамического композита является наличие у материала механических свойств, достаточных для режущего инструмента и являющихся плохими для конструкционного материала.

Известен керамический композиционный материал [4], который может быть использован при изготовлении теплонагруженных узлов и деталей перспективных газотурбинных установок и двигателей. Известный материал включает углеродные волокна и матрицу, полученную из композиции следующего химического состава, мас. %: Si 20-35, C 25-40, SiO_2 5,5-6,0, HfO_2 5-8, SiC - остальное. Однако известный материал не обладает необходимыми механическими свойствами (в частности, вязкостью разрушения, пределом прочности при 3-точечном изгибе и др.) для использования изготовленных на его основе изделий и деталей в экстремальных условиях работы и агрессивных средах. Недостатком материала является использование дисперсной фазы микронных размеров. Материал не структурирован на нано уровне и не обладает необходимыми механическими свойствами (в т.ч. вязкость разрушения, предел прочности при 3-точечном изгибе).

Известен композиционный материал на основе алюмоокислородной матрицы с дисперсной фазой - частицами SiC [5], который имеет смесь нано- и микро размерных частиц. Этот материал содержит алюмоокислородную матрицу с нано- и микро размерными частицами SiC. Материал получают смешением двух порошков, один из которых оксид алюминия с размером частиц около 1 мкм, а второй - SiC с частицами около 1 мкм с разбросом частиц по размерам в диапазоне от 100 nm до 1.9 мкм, (Недостатками известного композиционного материала являются недостаточно высокие

механические характеристики, в числе которых вязкости разрушения - K_{IC} , и предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$) - Это связано с тем, что равномерно распределить частицы по объему матрицы в известном композиционном материале механическим смешением не возможно. Не равномерное распределение дисперсной фазы по объему матрицы приводит к снижению функциональных свойств материала, в том числе вязкости разрушения - K_{IC} , предела прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$).

Известен композиционный материал на основе алюмоокислородной матрицы с дисперсной фазой на основе TiN [6]. Этот патент является наиболее близким по достигаемому техническому результату к заявляемому изобретению и выбран в качестве прототипа. Причем, в этом патенте (CN 102219483) размер наночастиц дисперсной фазы не указывается, но при этом указывается, что присутствуют и микрочастицы дисперсной фазы. Авторы патента CN 102219483 отмечают, что композиционный материал предназначен для использования в качестве режущего инструмента. Рассматриваемый ближайший аналог (патент CN 102219483) может работать, как режущий инструмент, и максимальная температура режущего инструмента - 1000°C. Предлагаемый нами материал может использоваться в машиностроении, в том числе в изготовлении элементов и узлов газотурбинных двигателей, авиационно-космической техники, теплонагруженных узлов и деталей перспективных газотурбинных установок и двигателей газо-, нефтеперекачивающих, транспортных и энергетических систем, работающих в экстремальных условиях высоких термоциклических нагрузок при температурах до 1500°C на воздухе.

Из приведенных выше данных следует, что при одинаковом химическом составе композиционного материала (матрица - Al_2O_3 и дисперсная фаза на основе TiN) для ближайшего аналога (патент CN 102219483) и заявляемого объекта их функциональные свойства резко различаются. По нашему мнению основной причиной понижения функциональных свойств керамических композиционных наноматериалов является присутствие в полученных материалах дисперсной фазы (частиц, например, TiN) микронного и наноразмера. Действительно, в ближайший аналог (патент CN 102219483) авторы пишут о наночастицах TiN, но не доказывают процентное содержание наночастиц, например, методом динамического рассеяния света или методом электронной микроскопии. Таким образом, в рассматриваемом патенте CN 102219483 содержится смесь частиц микронного и наноразмера, как в прочем, и в других патентных и литературных источниках, где не указаны особые условия получения и доказательства ~100% содержания частиц с размером от 1 до 100 нм.

С другой стороны следует отметить, что в нашей заявке дисперсная фаза (TiN) используется в виде нанонитей. Известно [8], что существуют научные и технические данные, что введение нанонитей в керамический композиционный материал повышает прочность материала.

Следует учитывать, что для керамик, наполненных нитями (волоконками), т.е. армированных керамик, характерно использование волокон близких по размеру их диаметра к величине порядка 0,1 мм и выше, что приводит к возникновению многочисленных внутренних границ раздела фаз, препятствует принципиальному улучшению функциональных свойств композита.

Армирование керамики нанонитями (предусмотрено в нашем проекте от 1 нм до 10 нм) TiN позволяет резко увеличить прочность и вязкость разрушения керамики и тем самым позволяет резко улучшить механические свойства композиционного материала

на основе керамической матрицы при повышенных температурах.

Таким образом в заявке предложен принципиально новый наноструктурированный материал, в котором за счет условий получения получают нанонити (от 1 нм до 10 нм) TiN, что позволяет улучшить механические свойства образцов при повышенных температурах (1500°C).

Возвращаясь к общей характеристике заявки, следует отметить, что технической задачей является получение композиционного материала на основе керамической матрицы, наноструктурированного нанонитями размером 1-10 нм, обладающего высокими механическими характеристиками и работающего в экстремальных условиях высоких термоциклических нагрузок при температурах до 1500°C на воздухе. Заявленное изобретение свободно от недостатков, характерных для прототипа, его техническим результатом является повышение механических характеристик композиционного материала при повышенных температурах (1500°C): предела прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$).

Технический результат достигается тем, что предложен композиционный материал, состоящий из алюмоокислородной матрицы, содержащей нитрид титана (TiN) в виде нанонитей, при этом соотношение компонентов следующие, мас. %:

оксид алюминия Al_2O_3 - 84,1%

нитрид титана (TiN) - 15,9%,

с диаметром нанонитей TiN, 5 нм.

В заявляемом изобретении впервые, исходя из анализа массива патентной и научной информации на дату подачи заявки, для повышения механических свойств композиционного материала на основе алюмоокислородной матрицы и дисперсной фазы предлагается использовать материал, содержащий дисперсную фазу в виде нанонитей TiN с диаметром 5 нм.

Особенностью предлагаемого материала является использование предложенного одним из авторов метода поверхностного структурирования [7]. Применение этого метода позволяет получать материал с нанонитями TiN. В качестве сырьевых материалов используют дисперсные частицы оксида алюминия (Al_2O_3), низкомолекулярные вещества - четыреххлористый титан ($TiCl_4$) и аммиак (NH_3).

Заявляемое изобретение было апробировано в лабораторных условиях Санкт-Петербургского государственного университета. Результаты проведенных в режиме реального времени исследований, подтверждающих достижение технического результата, приведены в конкретных примерах реализации заявленного изобретения.

Сущность заявленного изобретения поясняется конкретным примером реализации способа с таблицами.

Пример 1

Брались образцы композиционного материала на основе алюмоокислородной матрицы и дисперсной фазы с различным содержанием TiN (мас. %) и различным диаметром нанонитей TiN (нм). Для сравнения механических характеристик композиционных материалов заявленного изобретения и прототипа в таблице 1 представлены механические свойства композиционного материала на основе α Al_2O_3 и дисперсной фазы (нанонити нитрида титана) и образца материала по прототипу.

Для исследования механической прочности сравниваемых образцов керамического композиционного материала на основе α Al_2O_3 и дисперсной фазы (нанонити нитрида титана) и образца материала по прототипу определяли предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$) на разрывной машине AG - 50KNXD (Япония) в ресурсном

центре инновационных технологий композиционных материалов СПбГУ. Расстояние между опорами в ячейке разрывной машины составляло 25 мм (для образца длиной $L \sim 40$ мм).

Расчет предела прочности при трехточечном изгибе (аизг) проводили по формуле:
 $\sigma_{\text{изг}} = 3Pl/2bh^2$, где P - разрушающее усилие; b и h - ширина и высота образца, соответственно. Определялась также вязкости разрушения (K_{IC})

Прочность химических межатомных связей, благодаря которой керамические материалы обладают высокой твердостью, химической и термической стойкостью, одновременно обуславливает их низкую способность к пластической деформации и склонность к хрупкому разрушению (т.е. низкую трещиностойкость).

Как известно, большинство керамических материалов имеет низкую вязкость и пластичность и соответственно низкую трещиностойкость. Вязкость разрушения кристаллической керамики составляет около $1-2 \text{ МПа/м}^{1/2}$, в то время как для металлов она составляет более $40 \text{ МПа/м}^{1/2}$. Отметим, что вязкость разрушения (K_{IC})

характеристика способности материала сопротивляться началу движения и развитию трещин при механических и других воздействиях. В заявляемом изобретении достижение технического результата, т.е. повышение вязкости разрушения (K_{IC}) заключалось в применении керамического материала, содержащего нанонити TiN. Развивающаяся трещина в керамике на своем пути встречает нанонити и дальше не распространяется.

Вязкость разрушения определяли при испытании на сосредоточенный (3-точечный) изгиб образца с надрезом, база изгиба составляла 14.5 мм. Расстояние между опорами для образцов длиной $l \sim 40$ мм составляло 25 мм. Надрез осуществлялся алмазной дисковой пилой с толщиной режущей кромки 0.4 мм. Погрешность определения предела прочности составляет $\pm 8\%$.

Как следует из таблицы 1, композиционный материал на основе алюмоокислородной матрицы и дисперсной фазы с различным содержанием TiN (мас.%) и различным диаметром нанонитей TiN (нм) при определенном содержания дисперсного TiN, позволяет значительно увеличить предел прочности при 3-точечном изгибе. Причем, диапазон оптимального содержания дисперсного TiN лежит в диапазоне от 10 мас.% до 25,1 мас.%, поскольку именно для этого диапазона характерны высокие значения пределов прочности при 3-точечном изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$).

Таблица 1

Образец	толщина нанонити, нм	Предел прочности при 3-точечном изгибе, МПа	Вязкость разрушения, МПа/м ^{1/2}
Исходный образец нано α Al_2O_3	-	450	2
образец №1 TiN мас.% 3,8	1	1120 \pm 20	7
образец №2 TiN мас.% 10,1	3	1178 \pm 22	9
образец №3 TiN мас.% 15,9	5	1262 \pm 20	9
образец №4 TiN мас.% 25,1	10	1244 \pm 20	9
Образцы по прототипу (см. патент CN 102219483)			
Al_2O_3 62,16%; TiN 37, 0%;	nano TN-6.38%-37.01%; microns TiN 0-19.13%;	897	9,6

Пример 2

Были проведены исследования по термической стабильности образцов для эксплуатации при 1500°C . Образцы прокаливались при температуре 1500°C в течение 10 часов при нагрузке 5МПа. Затем снова проводились исследования на вязкость разрушения образцов.

Брались образцы композиционного материала на основе алюмоокислородной матрицы и дисперсной фазы с различным содержанием TiN (мас.%) и различным диаметром нанонитей TiN (нм). В таблице 2, в которой сравниваются механические свойства образцов при термонагрузке, приведена вязкость разрушения при термонагрузке композиционного материала на основе α Al₂O₃ структурированной нанонитями нитрида титана и образца материала по прототипу.

Данные таблицы 2 подтверждают, что полученный керамический материал в температурном диапазоне 1300-1500°C при нагрузке 5 МПа, может обеспечивать стабильную эксплуатацию материала, поскольку вязкость разрушения имеет максимальные значения и не изменяется.

Образец	Вязкость разрушения, МПа/м ^{1/2}	
	1300°C	1500°C
образец №1 TiN мас.% 3,8	7	7
образец №2 TiN мас.% 10,1	9	9
образец №3 TiN мас.% 15,9	9	9
образец №4 TiN мас.% 25,1	9	9
Образцы по прототипу (см. патент CN 102219483)	нет данных	нет данных

Как видно из приведенных примеров, заявляемый керамический композиционный материал на основе алюмоокислородной керамики, структурированной в объеме наноструктурами (нанонитями) TiN, имеет существенные преимущества перед известными аналогами, которые состоят, как показали примеры апробации, в увеличении механических прочностных свойств - увеличении предела прочности при 3-точечном изгибе, до величины 1262±20 МПа и высокие значения вязкости разрушения (9 МПа/м^{1/2}). Апробация заявленного керамического композиционного материала, содержащего Al₂O₃ и дисперсную фазу (нанонити нитрида титана) показывает, что он может использоваться в машиностроении, в том числе в изготовлении элементов и узлов газотурбинных двигателей, авиационно-космической техники, теплонагруженных узлов и деталей перспективных газотурбинных установок и двигателей газо-, нефтеперекачивающих, транспортных и энергетических систем, работающих в экстремальных условиях высоких термоциклических нагрузок при температурах до 1500°C на воздухе. Заявляемый материал может успешно использоваться не только в качестве режущего инструмента, например, в металлообрабатывающей промышленности, но и заменить дорогостоящие импортные материалы в стоматологии.

Список использованной литературы

1. Патент US 4,810,530 от 7 марта 1989
2. Патент EP 0286127, от 19.10.1994
3. Патент EP 0283454 от 31.07.1991
4. Патент RU 2447039 от 05.10.2010
5. Dong, Y.L., Xu, F.M., Shi, X.L., Zhang, Z.J., Yang, J.M., Tan, Y., Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized Al₂O₃/SiC composites, Materials Science and Engineering A, 2009, v.504, №1-2, p.49-54
6. Патент CN 102219483 (Китай) от 4 май 2011 (прототип)
7. В.М. Смирнов, Ж. общей химии, 2002, т.72, №4, стр.590
8. Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс, Композиционные материалы. Механика и технология, Москва, Техносфера, 2004, 408 с.

Формула изобретения

Керамический композиционный материал на основе алюмоокислородной матрицы и дисперсной фазы, отличающийся тем, что материал содержит, мас. %: Al_2O_3 - 84,1% и
5 TiN - 15,9% с диаметром нанонитей TiN 5 нм.

10

15

20

25

30

35

40

45