

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **8180**
(13) **С1**
(46) **2006.06.30**
(51)⁷ **С 04В 35/58,**
Н 05В 3/12

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ**

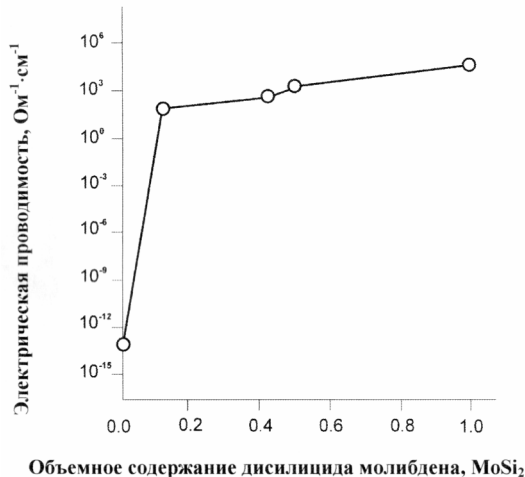
(21) Номер заявки: а 20030478
(22) 2003.05.30
(43) 2004.03.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)
(72) Автор: Голубцова Елена Станиславовна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)
(56) Sciti D. Journal of Ceramic Processing Research. - 2002. - V. 3. - No 3. - P. 87-95. SU 1744081 A1, 1992. DE 19860919 C1, 2000.

(57)

1. Способ получения электропроводящей керамики, включающий подготовку шихты путем смешивания электропроводящей компоненты на основе дисилицида молибдена MoSi_2 и неэлектропроводящей компоненты на основе нитрид кремния-оксид иттрия-оксид алюминия $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, сушку шихты, а также ее компактирование, спекание под давлением, выдержку и охлаждение, **отличающийся** тем, что подготовку шихты осуществляют поэтапно путем предварительного размола электропроводящей компоненты до размера частиц 0,8-1,4 мкм в течение 36-40 ч, последующего добавления неэлектропроводящей компоненты, и совместного размола со смешиванием первой и второй указанных компонент в течение 12-18 ч до соотношения размеров их частиц 1:(3-10), соответственно, при этом спекание осуществляют под давлением 50-100 кПа при скорости нагрева 5-10 °С/мин, выдержку - при температуре $1850\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40-60 мин, а охлаждение производят со скоростью 20-25 °С/мин.



Фиг. 2

ВУ 8180 С1 2006.06.30

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что неэлектропроводящую компоненту получают путем введения спекающих добавок оксидов иттрия и алюминия в неэлектропроводящую матрицу нитрида кремния посредством смешивания жидкой и твердой составляющей в виде раствора изопропилата алюминия $Al(OC_3H_7)_3$ в изопропанол с порошком нитрида кремния до одновременного протекания процессов гидролиза алкоколятов изопропилата алюминия и ацетата иттрия $Y(CH_3COOH)_3$ и осаждения гидроокисей указанных металлов на поверхности частиц нитрида кремния, и последующей сушки, распыления и обжига полученной смеси до завершения процессов диссоциации соединений изопропилата алюминия и ацетата иттрия.

Изобретение относится к области керамических электропроводящих материалов и может быть применено для широкой номенклатуры нагревательных элементов, применяемых в промышленности и в быту.

Известен способ получения керамики нитрид кремния-нитрид титана Si_3N_4-TiN , включающий смешивание отсеянных фракций электропроводящей и неэлектропроводящей составляющих при соотношении их 1:3 в поворотном барабане, прессование заготовок и последующее жидкофазное спекание, где в качестве спекающих добавок используют оксиды редкоземельных металлов РЗМ (оксид иттрия Y_2O_3 , оксид неодима Nd_2O_3 , оксид самария Sm_2O_3 либо оксид диспрозиума Dy_2O_3) в количестве 10 вес. %. Удельное сопротивление таких композиций составляло $\sim 99 \cdot 10^{-3}$ Ом·м [1].

Известен способ получения композиций аналогичного состава, полученных смешиванием порошков кремния и нитрида титана TiN в шаровой мельнице с последующим формованием их с термопластичной смолой в качестве связки и спеканием в атмосфере азота [2].

Полученные композиции обладают недостаточно высоким электросопротивлением $0,22-2,6 \cdot 10^{-5}$ Ом·м при 20 и 70 об. % TiN , соответственно.

Недостаток проявляется в том, что их сопротивление окислению заметно снижается при температуре 1100 °С на воздухе из-за окисления нитрид титана TiN с образованием рутила TiO_2 .

В известном способе, представленном в [3], показано, что при соотношении размеров частиц электропроводной составляющей к неэлектропроводной меньше 3 электросопротивление композиции составляет 10 Ом·см. Увеличение электропроводности обеспечивается при вышеназванном соотношении размеров частиц 1:(3÷10) [3].

Прототипом - ближайшим техническим решением является способ получения электропроводящей конструкционной керамики, включающий подготовку шихты путем смешивания электропроводящей дисилицид молибдена $MoSi_2$ и неэлектропроводящей на основе нитрид кремния Si_3N_4 компоненты, компактирование прессовки и ее спекание путем горячего прессования. Средний размер частиц дисилицида молибдена $MoSi_2$ (0,8 мкм), а нитрида кремния Si_3N_4 < 0,2 мкм. Электросопротивление таких композиций составило $\sim 10^{-3}$ Ом·см.

Известный способ горячего прессования является трудоемким и мало пригоден для массового производства, а также обладает недостаточно высоким электросопротивлением, что проявляется в ограниченности использования материала [4].

В основу изобретения поставлена задача создания электропроводящей керамики с достаточной плотностью для изготовления нагревательных элементов с высоким электропроводностью.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения электропроводящей керамики, включающем подготовку шихты путем смешивания электропроводящей компоненты на основе дисилицида молибдена $MoSi_2$ и неэлектропроводящей компоненты на основе нитрид кремния-оксид иттрия-оксид алюминия $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3$, сушку шихты, а также ее компактирование, спекание под давлением, выдержку и охлаждение, подготовку

ВУ 8180 С1 2006.06.30

шихты осуществляют поэтапно путем предварительного размола электропроводящей компоненты до размера частиц 0,8-1,4 мкм в течение 36-40 ч, последующего добавления неэлектропроводящей компоненты, и совместного размола со смешиванием первой и второй указанных компонент в течение 12-18 ч до соотношения размеров их частиц 1:(3-10) соответственно, при этом спекание осуществляют под давлением 5-100 кПа при скорости нагрева 5-10 °С/мин, выдержку - при температуре 1850 °С ± 20 °С в течение 4-60 мин, а охлаждение производят со скоростью 20-25 °С/мин.

Неэлектропроводящую компоненту получают путем введения спекающих добавок оксидов иттрия и алюминия в неэлектропроводящую матрицу нитрида кремния посредством смешивания жидкой и твердой составляющей в виде раствора изопропилата алюминия $Al(OC_3H_7)_3$ в изопропанол с порошком нитрида кремния до одновременного протекания процессов гидролиза алколюлятов изопропилата алюминия и ацетата иттрия $Y(CH_3COOH)_3$ и осаждения гидроокисей указанных металлов на поверхности частиц нитрида кремния, и последующей сушки, распыления и обжига полученной смеси до завершения процессов диссоциации соединений изопропилата алюминия и ацетата иттрия.

Вышеуказанные интервалы размера частиц, времени размола-смешивания, соотношения размеров частиц, режимы спекания получены экспериментальным путем. Заинтервальные значения не приводят к достижению поставленной задачи.

Изобретение поясняется чертежами, где: фиг. 1 - график зависимости проводимости композиции нитрид кремния-оксид иттрия-оксид алюминия/дисилицид молибдена $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3/MoSi_2$ от объемного содержания дисилицида молибдена $MoSi_2$ по известной технологии, фиг. 2. - график зависимости проводимости композиции нитрид кремния-оксид иттрия-оксид алюминия/дисилицид молибдена $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3/MoSi_2$ от объемного содержания дисилицида молибдена $MoSi_2$ по заявленной технологии.

Введение спекающих добавок к неэлектропроводящей компоненте в виде нитрида кремния (Si_3N_4) осуществляют путем смешивания диспергированного в изопропанол изопропилата алюминия $Al(OC_3H_7)_3$ (Johnson Matthey, Karlsruhe) с порошком Si_3N_4 (тип UBE-SN-E-10 Kokushi, Japan). В полученную суспензию вводят водный раствор ацетата иттрия $Y(CH_3COO)_3$ (Johnson Matthey, Karlsruhe) с целью начала гидролиза изопропилата алюминия. После чего следовала сушка распылением на установке ТМ-НИТЕС, NIRO/AS, Дания, Копенгаген) в среде азота ~1 ч. С целью сокращения до минимума длительности обработки в полярных растворителях. Для полного завершения процессов диссоциации соединений ацетата иттрия $Y(CH_3COO)_3$ и изопропилата алюминия $Al(OC_3H_7)_3$ полученную смесь порошка отжигали в печи на воздухе ~3 ч при 500 °С.

Навеска исходных порошков бралась таким образом, чтобы в итоге полученная смесь состояла из 93,5 вес. % Si_3N_4 , 5 вес. % оксида иттрия Y_2O_3 и 1,5 вес. % оксида алюминия Al_2O_3 .

Полученная шихта обладала недостаточной формуемостью и текучестью. С этой целью проводилось гранулирование ее 40 % водного раствора с 1,5 % поливинилового спирта (Roth, Karlsruhe) на установке ТМ-НИТЕС, NIRO/AS, Дания, Копенгаген) в течение 1 ч при ~250÷300 °С.

Электропроводящую компоненту в виде порошка дисилицида молибдена $MoSi_2$ (A, Starck, Berlin) подвергали предварительному размолу до размера ~ 1 мкм в течение 36 часов, затем добавляли полученную выше неэлектропроводящую компоненту на основе нитрида кремния Si_3N_4 (93,5 вес. % Si_3N_4 , 5 вес. % оксида иттрия Y_2O_3 и 1,5 вес. % оксида алюминия Al_2O_3) и осуществляли их совместный размол со смешиванием в течение 12 часов до соотношения 1:3 размера частиц соответственно, затем сушили, компактировали и спекали под давлением 50 кПа при скорости нагрева 5 °С/мин, выдержке 1850 °С ± 20 °С в течение 60 мин и охлаждении со скоростью 20 °С/мин.

Проводили сравнительные испытания получения электропроводящей керамики.

Данные испытаний сведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики материала по заявленному способу

| Наименование показателя по заявленному способу | Величина | | |
|---|----------|--------|--------|
| Количество дисилицид молибдена MoSi ₂ , об. % | 12,88 | 37,16 | 47,01 |
| Электрическая проводимость, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ | 131,9 | 170,9 | 740,7 |
| | 151,5 | 207,0 | 632,9 |
| | 253,2 | 273,97 | 529,1 |
| | 142,6 | 303,9 | 793,6 |
| | 184,8 | 257,1 | 1282,1 |
| Плотность спеченных образцов, г/см ³ | 3,71 | 4,16 | 4,08 |
| | 3,77 | 4,17 | 4,03 |
| | 3,78 | 4,06 | 4,21 |
| | 3,68 | 4,16 | 3,98 |
| | 3,87 | 4,07 | 3,95 |

По известному способу [1] технология включает смешивание порошков кремния Si и нитрида титана TiN с порошком нитрида кремния Si₃N₄ в течение 24 ч в среде метилового спирта. Затем смесь высушивалась при комнатной температуре. 19,4 об. % термопластичной смолы на полиэтиленовой основе добавлялось в качестве связки. Смесь разминалась под действием давления мялки в течение 5 ч. Затем смесь охлаждали, дробили до 10 меш и менее и прессовали образцы под давлением 98 МПа при 140 °С. Сформованные образцы были обезжирены в печи для удаления смолы и затем спекали при давлении 0,88 МПа в атмосфере азота при 1100-1350 °С. Некоторые характеристики материала, полученного по способу [1], представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики материала, полученного по способу [1]

| Наименование показателя | Величина | | |
|--|----------|----------------------|----------------------|
| Количество нитрид титана TiN, об. % | 20 | 40 | 70 |
| Электрическое сопротивление, Ом·м | 0,22 | 9,2·10 ⁻⁵ | 2,6·10 ⁻⁵ |
| Плотность спеченных образцов, г/м ³ | 3,648 | 4,096 | 4,768 |

В композиции нитрид кремния Si₃N₄-нитрид титана TiN при повышении температуры образуется рутил TiO₂ и ее сопротивление окислению сильно уменьшается при увеличении содержания нитрид титана TiN.

Согласно способу [4], порошковые смеси на основе нитрид кремния Si₃N₄, содержащие разные количества дисилицида молибдена MoSi₂, смешивали в течение 24 ч в среде этанола, затем сушили и просеивались. Образцы получали горячим прессованием при 1700-1740 °С под давлением 30 МПа в течение 10 мин в вакууме. Некоторые характеристики полученного материала, полученного по способу [4], представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики материала по способу [4]

| Наименование показателя - прототип | Величина | | |
|---|----------|------------------|------------------|
| Количество дисилицид молибдена MoSi ₂ , об. % | 0 | 30 | 40 |
| Электрическая проводимость, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ | - | ~10 ³ | ~10 ³ |
| Плотность спеченных образцов, г/см ³ | 3,30 | 4,07 | 4,37 |

BY 8180 C1 2006.06.30

Как следует из табл. 1, полученные значения электропроводности образцов с ≈ 13 об. % дисилицида молибдена MoSi_2 на несколько порядков выше значений электропроводности образцов, полученных по способу [4] (табл. 3) с большим содержанием дисилицида молибдена MoSi_2 при тех же значениях плотности. Промышленное освоение технологии ожидается в Германии после подписания контракта.

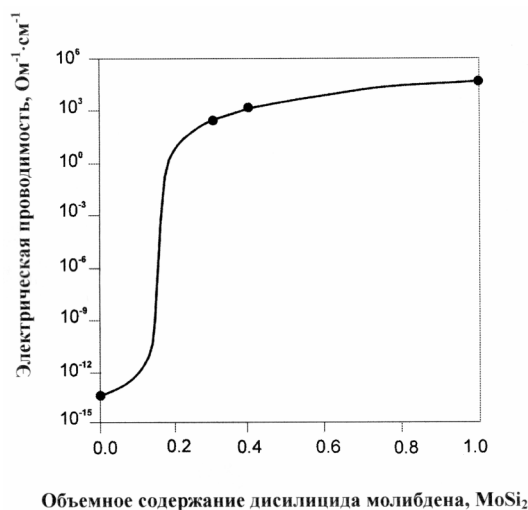
Источники информации:

1. Zincovic Lj.M., Nicolich Z.S. Electrical properties and percolation concentration in Si_3N_4 -TiN composites/Key Engineering Materials (Ключевые технические материалы), 2002. - V. 206-213. - P. 1489-1492.

2. Yoshiyuki Yasutomi, Kousuke Nakamura, Masahisa Sobue and Yutaka Kubo Development and Characterization of Electroconductive Si_3N_4 bonded TiN Ceramics/J. Ceram.Soc. Jpn. Inter. Ed. (Журнал японского керамического общества. Международное издание). - 1989. - V. 97. - P. 145-151.

3. Yamada K., Kamiya N. High temperature mechanical properties of Si_3N_4 - MoSi_2 and Si_3N_4 - SiC composites with network structures of second phases/Mat. Sci. and Eng. (Материаловедение и технология). 1999. - V. A261. - P. 270-277.

4. Sciti D., Guicciardi S. and Bellosi A. Microstructure and Properties of Si_3N_4 - MoSi_2 composites/J. of Cer. Process. Research. (Журнал исследований обработки керамики). - 2002. - V. 3. - No 3. - P. 87-95.



Фиг. 1