



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101691671 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200910017364.X

(22) 申请日 2009.08.03

(73) 专利权人 山东大学

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路
27号

(72) 发明人 黄传真 徐亮 崇学文 刘含莲
邹斌 朱洪涛 艾兴 赵军

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限
公司 37219

代理人 王绪银

(51) Int. Cl.

C30B 29/10 (2006.01)

C30B 29/62 (2006.01)

C30B 1/10 (2006.01)

C01B 35/04 (2006.01)

(56) 对比文件

刘希诚等.《电弧炉碳热还原制取二硼化
钛》.《广东有色金属学报》.1999,第9卷(第1

期),

张智敏等.《碳热还原法制备硼化钛热力学
分析》.《轻金属》.2008,(第11期),

宋文杰等.《TiB₂制备方法及其研究新进展》.
《稀有金属与硬质合金》.2005,第33卷(第
2期),

宋文杰等.《真空碳热还原法制备高纯TiB₂
粉末》.《稀有金属与硬质合金》.2006,第34卷
(第1期),

M. CARLSSON et al..《Vapour - liquid -
solid growth of TiB₂ whiskers》.《JOURNAL OF
MATERIALS SCIENCE》.2002,第37卷(第14期),

M. CARLSSON et al..《Vapour - liquid -
solid growth of TiB₂ whiskers》.《JOURNAL OF
MATERIALS SCIENCE》.2002,第37卷(第14期),

王兆文等.《二硼化钛粉末的研制》.《轻金
属》.1997,(第8期),

审查员 吴昊

权利要求书 1页 说明书 2页 附图 1页

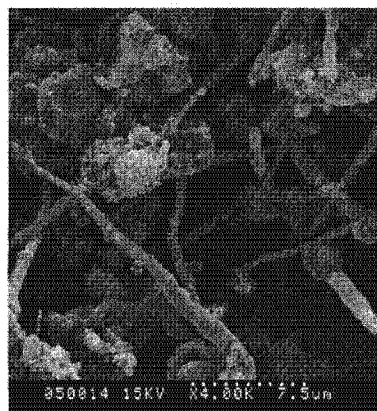
(54) 发明名称

二硼化钛晶须材料及其制备方法

增韧补强,应用前景好。

(57) 摘要

本发明涉及新材料技术领域,尤其是用于增
韧补强结构陶瓷、高分子及金属基材料的二硼化
钛晶须材料及其制备方法。晶须生长的前驱体
组份配比(重量比%)为:TiO₂24.0% -34.7%;
B₂O₃ 26.3 % -30.4 % ;C 18.0 % -26.0 % ;
NaCl 6.3% -26.3% ;Ni 2.6% -3.0% 或 NiCl₂
4.3% -5.4%。制备工艺为:(1) 将按比例配制的
晶须前驱体组份装入缸式球磨机中,以氧化铝球
干球磨8小时后用100目筛筛选粉料;(2) 将筛
选后的粉料装入石墨反应容器中,再放入高温烧
结炉内进行晶须培养;(3) 在升温速率为100℃/
min、氩气气氛保护、温度为1300℃ -1500℃下保
温30min-90min 并以10℃ /min 的冷却速率冷却
至室温后合成二硼化钛晶须。晶须纯度高,直径
为0.5μm-2μm,长度为10μm-40μm,长径比为
5-80,其质量高、成本低、设备及工艺简,易于产业
化,可用于高温结构陶瓷、高分子及金属基材料的



1. 一种二硼化钛晶须材料的制备方法,其特征在于:晶须生长的前驱体组份配比重量比为:TiO₂ 24.0% -34.7%;B₂O₃ 26.3% -30.4%;C 18.0% -26.0%;NaCl 6.3% -26.3%;NiCl₂4.3% -5.4%。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:(1) 将按比例配制的二硼化钛晶须前驱体组份装入缸式球磨机中,以氧化铝球干球磨8小时后采用100目筛筛选粉料;(2) 将筛选后的粉料装入端部有盖、下方封闭、中间有多孔的石墨反应容器中,并将此反应容器放入高温烧结炉内进行晶须培养;(3) 在升温速率为100℃/min、氩气气氛保护、温度为1300℃ -1500℃下保温30min-90min并以10℃/min的冷却速率冷却至室温后合成二硼化钛晶须材料。

二硼化钛晶须材料及其制备方法

一、技术领域

[0001] 本发明涉及新材料技术领域,尤其是一种用于增韧补强结构陶瓷、高分子及金属基材料的二硼化钛晶须材料及其制备方法。

二、背景技术

[0002] 二硼化钛 (TiB_2) 晶须是一种直径为纳米级至微米级的具有高度取向性的短纤维单晶材料,晶体内化学杂质少,无晶粒边界,晶体结构缺陷少,结晶相成分均一,其强度接近于晶体材料的理论强度,具有良好的比强度和比弹性模量。二硼化钛晶须材料熔点高、硬度高,具有优异的化学稳定性、耐磨性、导电性、导热性及高温下良好的机械性能。同时,因其具有较高的杨氏模量与较低的热膨胀系数,故可与多种陶瓷、金属基材料相匹配作为其增韧补强剂。

[0003] 传统制备二硼化钛晶须的方法主要有化学气相沉积法 (CVD 法)、溶胶-凝胶法等。但上述制备方法所需设备与工艺复杂、原材料成本高、晶须产率相对较低及产业化实施难度大等不足之处。

三、发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服传统制备二硼化钛晶须生长工艺的缺陷,提供一种质量优良、工艺简单、成本低廉、晶须产率高的二硼化钛晶须材料及其制备方法。

[0005] 本发明的基本构思是将二硼化钛晶须 (TiB_2) 生长所需的前驱体材料二氧化钛 (TiO_2)、三氧化二硼 (B_2O_3) 及活性炭 (C)、晶须生长助溶剂氯化钠 (NaCl)、晶须生长催化剂镍 (Ni) 或氯化镍 ($NiCl_2$) 按照一定比例混合,通过碳热还原工艺,在适当的升温速率、生长温度、保温时间及氩气保护下,以气-液-固生长机理生长出二硼化钛晶须。

[0006] 生长二硼化钛晶须的前驱体组份配比 (重量比%) 为: TiO_2 24.0% -34.7%; B_2O_3 26.3% -30.4%; C 18.0% -26.0%; NaCl 6.3% -26.3%; Ni 2.6% -3.0% 或 $NiCl_2$ 4.3% -5.4%。

[0007] 制备方法的具体工艺过程为:(1) 将按比例配制的二硼化钛晶须前驱体组份装入缸式球磨机中,以氧化铝球干球磨 8 小时后用 100 目筛筛选粉料;(2) 将筛选后的粉料装入端部有盖、下方封闭、中间有多孔的石墨反应容器中,并将此反应容器放入高温烧结炉内进行晶须培养;(3) 在升温速率为 $100^\circ C/min$ 、氩气气氛保护、温度为 $1300^\circ C -1500^\circ C$ 下保温 30min-90min 并以 $10^\circ C/min$ 的冷却速率冷却至室温后合成二硼化钛晶须材料。

[0008] 通过此工艺合成的二硼化钛晶须纯度高 (含有少量颗粒),呈细圆柱状,直径为 $0.5\ \mu m -2\ \mu m$,长度为 $10\ \mu m -40\ \mu m$,长径比为 5-80。

[0009] 本发明构思新颖,通过将传统的碳热还原合成二硼化钛粉末的工艺与晶须生长的气-液-固生长机理相结合设计二硼化钛晶须生长工艺,通过加入晶须生长所需的助溶剂与催化剂培养出二硼化钛晶须材料。所培养的二硼化钛晶须成本低、晶须质量高、设备及工艺简单、易于实现产业化。

四、附图说明

[0010] 图 1 是实施例编号 2 条件下制备二硼化钛晶须的金相扫描电镜照片。

五、实施例：

[0011] 将按实施例附表中所列的组成成份配制成先驱体复合粉末，将此复合粉末装入缸式球磨机中以氧化铝球干球磨 8 小时并过 100 目筛后，装入端部有盖、下方封闭、中间有多孔的石墨反应容器中。圆孔均布于石墨反应容器外壁，直径约 10mm，距端部约 20mm。将此反应容器放入高温烧结炉中进行晶须培养，具体工艺为：升温速率为 100℃ /min、氩气气氛保护、温度为 1300℃ -1500℃ 下保温 30min-90min 并以 10℃ /min 的冷却速率冷却至室温后合成所需的二硼化钛晶须材料。

[0012] 实施例附表

[0013]

实施例 编号	先驱体粉末成分（重量比 %）					加热温度 （℃）	保温时间 （min）	保护气氛
	TiO ₂	B ₂ O ₃	C	NaCl	Ni			
1	34.7	30.4	26.0	6.3	2.6	1400	60	氩气
2	34.7	30.4	26.0	6.3	2.6	1500	60	氩气
实施例 编号	先驱体粉末成分（重量比 %）					加热温度 （℃）	保温时间 （min）	保护气氛
	TiO ₂	B ₂ O ₃	C	NaCl	NiCl ₂			
3	24.0	26.3	18.0	26.3	5.4	1400	60	氩气
4	24.0	26.3	18.0	26.3	5.4	1500	60	氩气



图 1