



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110066184 A

(43)申请公布日 2019.07.30

(21)申请号 201910520160.1

(22)申请日 2019.06.14

(71)申请人 武汉科技大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号

(72)发明人 廖宁 李亚伟 桑绍柏

(74)专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 岳泉清

(51) Int. Cl.

C04B 35/66(2006.01)

C04B 35/583(2006.01)

C04B 35/645(2006.01)

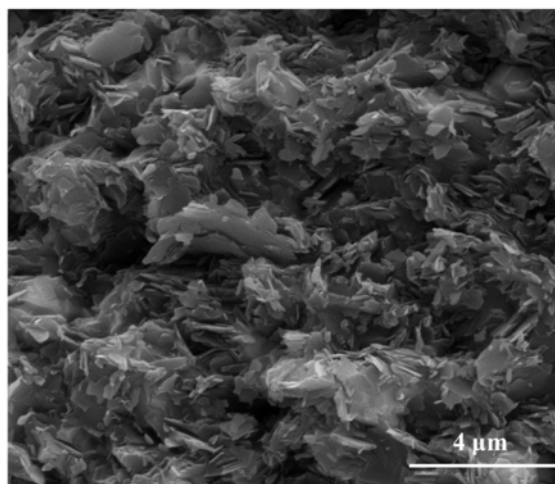
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料及其制备方法

(57)摘要

一种用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料及其振荡烧结制备方法,涉及一种耐火材料及其制备方法。目的是解决用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的力学性能、抗热震性和抗高温变形能力差,以及使用寿命短的问题。喷嘴耐火材料由60~70wt%的六方氮化硼、5~10wt%的碳化硅、10~15wt%的碳酸钙和余量的氧化锆制备而成。首先进行原料的球磨混合得到分散均匀的陶瓷浆料,然后对陶瓷浆料进行喷雾干燥造粒处理,最后进行振荡烧结,即完成。其中喷雾干燥和造粒同时完成。本发明实现了烧结致密化,制备的耐火材料的力学性能、抗热震性、抗高温变形能力和耐合金腐蚀能力显著提高。本发明适用于制备氮化硼基耐火材料。



1. 一种用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料,其特征在于:该喷嘴耐火材料由60~70wt%的六方氮化硼、5~10wt%的碳化硅、10~15wt%的碳酸钙和余量的氧化锆制备而成。

2. 如权利要求1所述的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法,其特征在于:该方法按照以下步骤进行:首先进行原料的球磨混合得到分散均匀的陶瓷浆料,然后对陶瓷浆料进行喷雾干燥造粒处理,最后进行振荡烧结,即完成。

3. 根据权利要求2所述的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法,其特征在于:所述原料由h-BN粉、SiC粉,ZrO<sub>2</sub>粉和CaCO<sub>3</sub>粉组成。

4. 根据权利要求2或3所述的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法,其特征在于:所述h-BN为粒径0.3~0.6 $\mu$ m的亚微米h-BN粉;SiC为粒径 $\leq$ 40nm的纳米SiC粉;ZrO<sub>2</sub>为粒径 $\leq$ 40nm的纳米ZrO<sub>2</sub>粉;CaCO<sub>3</sub>为粒径 $\leq$ 40nm的纳米CaCO<sub>3</sub>粉。

5. 根据权利要求4所述的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法,其特征在于:所述h-BN粉的纯度为98~99.9%,SiC粉的纯度为98~99.9%,ZrO<sub>2</sub>粉的纯度为98~99.9%,CaCO<sub>3</sub>粉的纯度为98~99.9%。

6. 根据权利要求2、3或5所述的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法,其特征在于:所述原料中h-BN粉的含量为60~70wt%,SiC粉的含量为5~10wt%,CaCO<sub>3</sub>粉的含量为10~15wt%,ZrO<sub>2</sub>粉为余量。

7. 根据权利要求6所述的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法,其特征在于:所述原料的球磨混合过程中采用的球磨介质为无机球磨介质。

8. 根据权利要求7所述的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法,其特征在于:所述无机球磨介质为去离子水。

9. 根据权利要求8所述的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法,其特征在于:所述原料的球磨混合过程中,氧化锆球与原料的质量比为(10~20):1,球磨时间为4~8h。

10. 根据权利要求9所述的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法,其特征在于:所述振荡烧结工艺为:烧结温度为1600~1800 $^{\circ}$ C,烧结压力为30~50MPa,振荡压力为 $\pm$ 1~ $\pm$ 5MPa,烧结气氛为高纯氮气气氛,烧结时间为0.5~1h。

## 一种用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐火材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 非晶薄带具有高磁导率,高电阻率,低矫顽力等优异的软磁性能,具有广阔的应用前景。非晶态合金软磁材料是新一代绿色软磁合金,其制造流程短,生产过程节能,是近年来发展最快的金属材料之一。目前非晶态合金薄带主要采用单辊快淬法生产,具体为:熔融状态的合金通过喷嘴的狭缝与快速移动的冷却基质接触后快速冷却、凝固,获得20~40 $\mu$ m厚的非晶合金薄带。非晶合金薄带的宽度取决于喷嘴的嘴缝长度;而非晶合金薄带的厚度主要取决于喷嘴的嘴缝宽度,一般嘴缝宽度在0.3~0.9mm范围可以获得满足要求的非晶合金薄带。熔融状态的合金从喷嘴的狭缝中喷出,被移动的冷却基质以 $10^5$ °C/s速率冷却凝固,从而生产出连续的非晶带材。

[0003] 喷嘴是实现合金快速凝固装置中的关键部件,苛刻的工作条件要求喷嘴具有优异的抗热震性、抗高速气流冲击、抗高温熔融金属的冲刷、抗熔融合金腐蚀性以及抗氧化性等。截至目前,对非晶薄带喷嘴用耐火材料的针对性研究还较少。公开号为CN102909330A、名称为“喷制非晶合金薄带的金属喷嘴”的专利公开了一种具有强度高和韧性好的金属喷嘴,但是高温下其与合金的相互作用不能忽略,没有得到推广。

[0004] 由于BN基陶瓷具有较好的抗热震性和可加工性,适合制备非晶薄带喷嘴。但单纯的氮化硼材质抗热应力和机械应力冲击能力都较弱,使用一段时间后,很快就会出现喷口变形、喷道被熔融液体冲击成流沟,造成喷出带材厚度不均匀。专利“氮化硼基陶瓷喷嘴及其制备方法”(公开号为CN103626498A)公开了一种含有BN, SiC, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CaZrO<sub>3</sub>的喷嘴材料,其致密度和抗热冲击能力提高,但是在高温合金浇铸中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和大量的SiC会向合金中溶解并逐渐析出氧化物夹杂,导致制备的非晶带材质量下降。为了提高BN喷嘴的使用寿命,“提高BN喷嘴寿命的方法”(公开号为CN104591797)、“提高氮化硼喷嘴寿命的方法”(公开号为CN104451533A)、“提高非晶制带用BN喷嘴寿命的方法”(公开号为CN104439131A)等专利技术,在BN喷嘴内部喷涂一层0.15~0.20mm的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN或Si<sub>(6-x)</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>x</sub>N<sub>(8-x)</sub>涂层。但是,上述专利并未考虑涂层的转化效率,而且涂层与BN基体的结合强度较弱还有可能导致涂层脱落,反而不利于提高寿命和非晶带材的浇铸。“一种喷嘴用耐火材料及其制备方法”(公开号为CN104446389A)公开了以氧化铝为主,二氧化硅和膨润土为辅料,配以BN纳米管为增强相的喷嘴材料。该技术虽然可以提高耐磨性,但是抗热震性和耐合金腐蚀能力不能媲美BN基喷嘴材料,而且制备成本较高。

[0005] 综合来看,虽然喷嘴材料的理想体系为BN基陶瓷,但是国内在非晶薄带制备用氮化硼基喷嘴材料体系的研发投入还较少。目前,BN基喷嘴耐火材料难以烧结致密化,导致材料的力学性能和抗热震性较差。力学性能上,弯曲强度低于200Mpa,抗热震性上,1000°C热震后残余强度保持率低于70%。传统的BN基材料中引入的较多的烧结剂弱化了耐合金腐

蚀的能力,一般的制备喷嘴的耐火材料中烧结助剂的添加量达到30~50vol.%。因此,开发性能优异的BN基非晶薄带喷嘴材料受到本领域技术人员的广泛关注。

### 发明内容

[0006] 本发明为了解决现有用于制备非晶薄带的BN基陶瓷材料力学性能、抗热震性和耐合金腐蚀的能力差的问题,提出一种用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料及其制备方法。

[0007] 本发明用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料由60~70wt%的六方氮化硼、5~10wt%的碳化硅、10~15wt%的碳酸钙和余量的氧化锆制备而成。

[0008] 上述的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法按照以下步骤进行:首先进行原料的球磨混合得到分散均匀的陶瓷浆料,然后对陶瓷浆料进行喷雾干燥造粒处理,最后进行振荡烧结,即完成。其中喷雾干燥和造粒同时完成。

[0009] 进一步的,所述原料由h-BN粉、SiC粉,ZrO<sub>2</sub>粉和CaCO<sub>3</sub>粉组成。

[0010] 进一步的,所述h-BN为粒径0.3~0.6 $\mu$ m的亚微米h-BN粉;SiC为粒径 $\leq$ 40nm的纳米SiC粉;ZrO<sub>2</sub>为粒径 $\leq$ 40nm的纳米ZrO<sub>2</sub>粉;CaCO<sub>3</sub>为粒径 $\leq$ 40nm的纳米CaCO<sub>3</sub>粉。

[0011] 进一步的,所述h-BN粉的纯度为98~99.9%,SiC粉的纯度为98~99.9%,ZrO<sub>2</sub>粉的纯度为98~99.9%,CaCO<sub>3</sub>粉的纯度为98~99.9%。

[0012] 进一步的,所述原料中h-BN粉的含量为60~70wt%,SiC粉的含量为5~10wt%,CaCO<sub>3</sub>粉的含量为10~15wt%,ZrO<sub>2</sub>粉为余量。

[0013] 进一步的,所述原料的球磨混合过程中采用的球磨介质为无机球磨介质。

[0014] 进一步的,所述无机球磨介质为去离子水。

[0015] 进一步的,所述原料的球磨混合过程中,氧化锆球与原料的质量比为(10~20):1,球磨时间为4~8h。

[0016] 进一步的,所述对陶瓷浆料进行喷雾干燥造粒处理后,得到的粉体的粒径为5~15 $\mu$ m。

[0017] 进一步的,所述振荡烧结工艺为:烧结温度为1600~1800 $^{\circ}$ C,烧结压力为30~50MPa,振荡压力为 $\pm$ 1~ $\pm$ 5MPa,烧结气氛为高纯氮气气氛,烧结时间为0.5~1h。

[0018] 本发明原理为:

[0019] 1、本发明力学性能的提高是通过提高烧结致密化实现,振荡烧结可以提供致密化动力以促进致密化行为,同时采用纳米的SiC、ZrO<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>并结合亚微米BN片层结构在振荡烧结后可以避免BN片生长为房式卡片结构,提高了BN片与各相界面的结合强度,促进烧结致密,因此本发明力学性能得到提高。

[0020] 2、本发明抗热震性的提高的原因之一是:通过一定程度发育的BN片以及层间镶嵌颗粒相互作用形成“桥联”、“拔出”以及“裂纹偏转”等能量耗散机制来实现的。所述的层间镶嵌颗粒是指SiC颗粒、ZrO<sub>2</sub>颗粒和CaZrO<sub>3</sub>颗粒。

[0021] 本发明抗热震性的提高的原因之二是:通过造粒保证颗粒均匀,并且为随机排序,然后通过控制烧结工艺控制生长后得到的BN片的粒径为不超过2微米,并且烧结后BN片为随机生长(即不出现特定的片层取向排列),从而避免BN片异常长大,保证结构均匀。由于制备的耐火材料具有准各向同性,从而减小由于结构差异导致的热导率和热膨胀系数等参数

波动,降低了热应力集中。

[0022] 本发明抗热震性的提高的原因之三是:本发明选用原料为纳米级别,能够实现更多的界面结合,有助于延长裂纹扩展路径,提高材料抵抗裂纹扩展的能力。并且力学性能的改善也能够实现更多的界面结合。

[0023] 3、为了满足耐合金腐蚀能力要求,本发明首先以在熔融合金中不润湿和溶解度小的BN作为基体材料;在材料中引入不超过25wt%的纳米ZrO<sub>2</sub>作为助烧剂,降低了助烧剂的使用量,并且助烧剂与合金接触界面形成致密ZrO<sub>2</sub>层,阻隔合金和喷嘴材料的进一步发生界面作用;再次,在材料中引入纳米ZrO<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>可以原位形成均匀分散的CaZrO<sub>3</sub>,进一步提高耐合金腐蚀能力。

[0024] 本发明具备以下有益效果:

[0025] 本发明制备方法使喷嘴耐火材料的力学性能、抗热震性和耐合金腐蚀能力提高,因此使用寿命得到了显著的提高,满足不同合金制带对喷嘴材料的高温服役性能要求。力学性能上,断裂强度可达300~400MPa,断裂韧性达4.5~5.7MPa·m<sup>1/2</sup>。抗热震性上,经1200℃热震后残余强度仍能保持在300MPa以上,不同测试温度下热震残余强度保持率在90%以上。耐合金腐蚀能力上,1600℃与合金作用1h后腐蚀层厚度小于100μm。

## 附图说明

[0026] 图1为实施例1中喷雾干燥造粒处理得到的粉体的显微照片;

[0027] 图2为实施例1中制备的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的断口形貌显微照片。

## 具体实施方式:

[0028] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加的清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不限定本发明。

[0029] 实施例1:本实施例用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的制备方法按照以下步骤进行:首先进行原料的球磨混合得到分散均匀的陶瓷浆料,然后对陶瓷浆料进行喷雾干燥造粒处理,最后进行振荡烧结,即完成。其中喷雾干燥和造粒同时完成。

[0030] 进一步的,所述原料由h-BN粉、SiC粉体,ZrO<sub>2</sub>粉体和CaCO<sub>3</sub>粉组成。

[0031] 进一步的,所述h-BN粉为粒径0.3~0.6μm的亚微米h-BN粉;SiC粉为粒径≤40nm的纳米SiC;ZrO<sub>2</sub>粉为粒径≤40nm;CaCO<sub>3</sub>粉为粒径≤40nm。如果选择较粗粒径的h-BN粉、SiC粉,ZrO<sub>2</sub>粉和CaCO<sub>3</sub>粉,会导致形成BN房式卡片结构,不利于致密化和性能改善。因此,选择的h-BN粉为粒径0.3~0.6μm的亚微米h-BN粉、选择的SiC粉为粒径≤40nm的纳米SiC,且ZrO<sub>2</sub>粉的粒径≤40nm,CaCO<sub>3</sub>粉的粒径≤40nm,经烧结处理后得到的耐火材料的最终颗粒粒径也会相应地变小,避免形成卡片结构,且耐火材料结构更均匀。

[0032] 进一步的,所述h-BN粉的纯度为99%,SiC的纯度为99%,ZrO<sub>2</sub>的纯度为99%,CaCO<sub>3</sub>粉的纯度为99%。

[0033] 进一步的,所述原料中h-BN粉的含量为60wt%,SiC的含量为5wt%,CaCO<sub>3</sub>粉的含量为15wt%,ZrO<sub>2</sub>为余量。h-BN粉的含量为60wt%,在此范围内能够保证耐火材料具有优异

的抗热冲击和耐腐蚀能力。SiC的含量为5wt%，能够提供一定的抗氧化性保障，过多的SiC会弱化耐合金腐蚀性。氧化锆和碳酸钙为助烧剂，烧结过程中还能够原位生成锆酸钙，提高抗合金腐蚀能力。综上，h-BN粉的含量、SiC的含量、ZrO<sub>2</sub>的含量和CaCO<sub>3</sub>粉的含量选择能够避免制备的耐火材料的综合性能弱化，继而不能满足使用要求。

[0034] 进一步的，所述原料的球磨混合过程中采用的球磨介质为去离子水。

[0035] 进一步的，所述原料的球磨混合过程中，氧化锆球与原料的质量比为20:1，球磨时间为4h。该球磨工艺能够满足混合均匀性要求，还能保证节能和省时。

[0036] 进一步的，所述对陶瓷浆料进行喷雾干燥造粒处理后，得到的粉体的粒径为5~15 μm。选择造粒的粒径为5~15 μm，能够保证制备的耐火材料的烧结致密化，粒径过小或过大会导致堆密度降低，难以实现烧结致密化。

[0037] 进一步的，所述振荡烧结工艺为：烧结温度为1800℃，烧结压力为30MPa，振荡压力为±5MPa，烧结气氛为高纯氮气气氛，烧结时间为1h。该振荡烧结工艺能够保证制备的耐火材料的烧结致密化，并保证材料的性能要求。

[0038] 本实施例具备以下有益效果：

[0039] 本实施例实现了烧结致密化，制备得到的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料具有优异的力学性能、抗热震性能和耐合金腐蚀能力，因此使用寿命得到了显著提高。断裂强度可达380MPa，断裂韧性为5.6MPa·m<sup>1/2</sup>，具有优异的力学性能。1600℃与合金作用1h后腐蚀层厚度小于100 μm，具有优异的耐合金腐蚀能力。经1200℃热震后残余强度可达到300MPa以上，不同测试温度下热震残余强度保持率在90%以上，抗热震性显著提高。满足不同合金制带对喷嘴材料的高温服役性能需求。

[0040] 图1为实施例1中喷雾干燥造粒处理得到的粉体的显微照片；图2为实施例1中制备的用于制备非晶薄带的氮化硼基喷嘴耐火材料的断口形貌显微照片。如图1所示，球体粒径为5~8 μm，经喷雾干燥处理后各组分分布均匀，BN与纳米氧化物随机排列。经扫描电镜和透射电镜观察可以发现本实施例制备的氮化硼基非晶薄带喷嘴具有准各向同性的基质结构。

[0041] 图2可知，纳米氧化物的引入会促进BN片层结构发育，但未出现房式卡片结构。还能观察到BN片层结构的“拔出”和“裂纹偏转”等增韧机制，增韧机制的存在有助于改善材料的抗热震性。本实施例得到的BN片的粒径为不超过2微米，并且烧结后BN片未特定的片层取向排列。

[0042] 实施例2：本实施例与实施例1不同的是：所述原料中h-BN粉的含量为64wt%，SiC的含量为6wt%，CaCO<sub>3</sub>粉的含量为13wt%，ZrO<sub>2</sub>为余量。所述振荡烧结的条件为：烧结温度为1750℃，烧结压力为30MPa，振荡压力为±5MPa，烧结气氛为高纯氮气保护，烧结时间为1h。

[0043] 本实施例所制得的氮化硼基非晶薄带喷嘴抗弯强度为360MPa，断裂韧性为5.2MPa·m<sup>1/2</sup>，抗热震和耐腐蚀性能优异，1200℃热震后残余强度保持率为90%以上，1600℃与合金接触1h后腐蚀层厚度<100 μm。

[0044] 实施例3：本实施例与实施例1不同的是：所述原料中h-BN粉的含量为66wt%，SiC的含量为8wt%，CaCO<sub>3</sub>粉的含量为12wt%，ZrO<sub>2</sub>为余量。所述振荡烧结的条件为：烧结温度为1750℃，烧结压力为30MPa，振荡压力为±4MPa，烧结气氛为高纯氮气保护，烧结时间为0.8h。

[0045] 本实施例所制得的氮化硼基非晶薄带喷嘴抗弯强度为350MPa，断裂韧性为

5.0MPa·m<sup>1/2</sup>,抗热震和耐腐蚀性能优异,1200℃热震后残余强度保持率为90%以上,1600℃与合金接触1h后腐蚀层厚度<100μm。

[0046] 实施例4:本实施例与实施例1不同的是:所述原料中h-BN粉的含量为68wt%,SiC的含量为9wt%,CaCO<sub>3</sub>粉的含量为11wt%,ZrO<sub>2</sub>为余量。所述振荡烧结的条件为:烧结温度为1700℃,烧结压力为30MPa,振荡压力为±3MPa,烧结气氛为高纯氮气保护,烧结时间为0.8h。

[0047] 本实施例所制得的氮化硼基非晶薄带喷嘴抗弯强度为330MPa,断裂韧性为5.0MPa·m<sup>1/2</sup>,抗热震和耐腐蚀性能优异,1200℃热震后残余强度保持率为90%以上,1600℃与合金接触1h后腐蚀层厚度<100μm。

[0048] 实施例5:本实施例与实施例1不同的是:所述原料中h-BN粉的含量为68wt%,SiC的含量为9wt%,CaCO<sub>3</sub>粉的含量为11wt%,ZrO<sub>2</sub>为余量。所述振荡烧结的条件为:烧结温度为1650℃,烧结压力为30MPa,振荡压力为±3MPa,烧结气氛为高纯氮气保护,烧结时间为0.5h。

[0049] 本实施例所制得的氮化硼基非晶薄带喷嘴抗弯强度为300MPa,断裂韧性为4.5MPa·m<sup>1/2</sup>,抗热震和耐腐蚀性能优异,1200℃热震后残余强度保持率为90%以上,1600℃与合金接触1h后腐蚀层厚度<100μm。

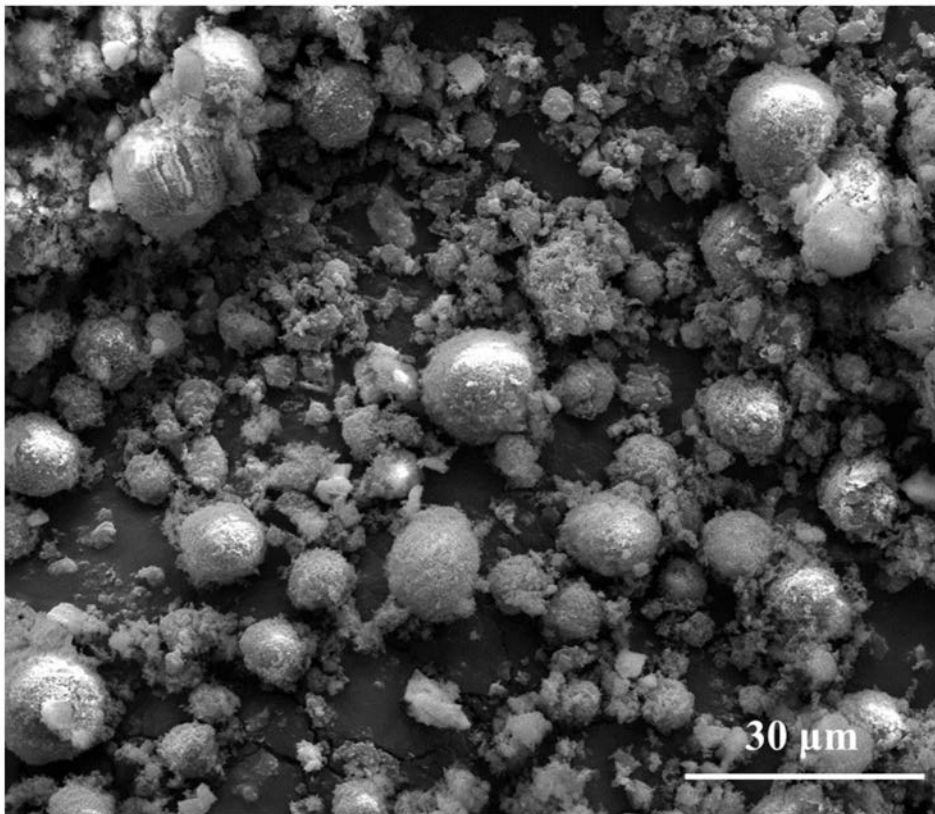


图1



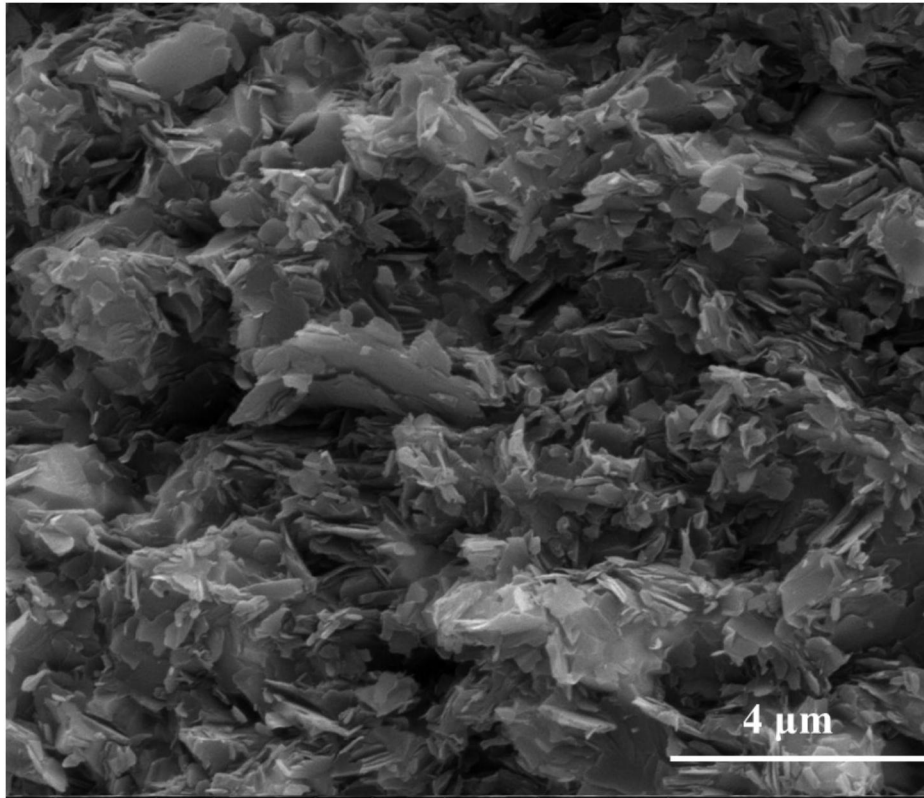


图2