



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113563080 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 25

(21) 申请号 202110889044.4

C04B 35/622 (2006.01)

(22) 申请日 2021.08.04

C04B 35/645 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 栾奇

申请公布号 CN 113563080 A

(43) 申请公布日 2021.10.29

(73) 专利权人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路  
193号

(72) 发明人 杨新宇 王可 张久兴 彭天帅

韩翠柳 罗时峰

(74) 专利代理机构 北京山允知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 11741

专利代理师 胡冰

(51) Int. Cl.

C04B 35/56 (2006.01)

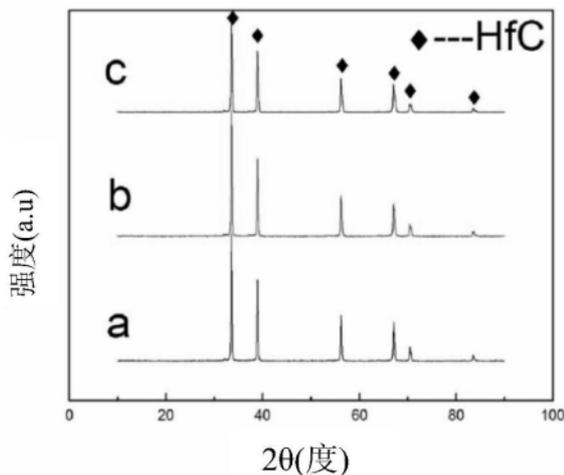
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备高致密度的HfC制品的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备高致密度HfC制品的方法,包括步骤:1) 将HfC粉末装入石墨模具;对装好HfC粉末的石墨模具进行预压,调整上下压头高度,使HfC粉末位于石墨模具的中心;2) 将石墨模具装入SPS炉腔中,将炉腔真空抽到10Pa以下,通入直流脉冲电流,对HfC粉末进行烧结成形;3) 烧结结束,随炉冷却,保压降温,待烧结腔温度降至100℃以下,将样品从烧结腔里取出高致密度的HfC制品,所述高致密度的HfC制品的致密度为90%以上。本发明采用放电等离子烧结技术制备了高致密度的HfC制品,所述方法具有烧结温度低、实现快速致密化、能保持严格的化学计量比且无杂质、致密度高的优点。



1. 一种制备具有高致密度的HfC制品的方法,其包括如下步骤:

步骤1) 将HfC粉末装入石墨模具;并对装好HfC粉末的石墨模具进行预压,调整上下压头高度,使HfC粉末位于石墨模具的中心,其中,所述HfC粉末的粒度为20~200微米,纯度为99.99%;

步骤2) 将石墨模具装入SPS炉腔中,将炉腔真空抽到10Pa以下,通入直流脉冲电流,对HfC粉末进行烧结成形,烧结工艺条件为:

轴向压力:采用梯度加压的方式:初始压强为20MPa,待烧结体结束膨胀进入收缩阶段,压力由20MPa加至30MPa;待HfC粉末颗粒受热软化,发生塑性形变的能力提高,使位移变化量增大,对HfC粉坯第二次增压;将压强加至最终压强40MPa至60MPa,然后恒压,直至最终烧结温度1800℃至2100℃,然后保温;

升温速率:采用梯度升温的方法,以100~160℃/min的升温速率使烧结温度升至1450℃,之后将升温速率降至50~100℃/min使烧结体缓慢升温,到达最终温度后保温10~30min;

步骤3) 烧结结束,随炉冷却,保压降温,待烧结腔温度降至100℃以下,将样品从烧结腔里取出高致密度的HfC制品,

所述高致密度的HfC制品的致密度为90%以上。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述高致密度HfC制品的致密度为94%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在步骤1)中,在3~10MPa下进行预压。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在步骤1)中,在4~8MPa下进行预压。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在步骤2)中,采用梯度升温的方法,以120~150℃/min的升温速率使烧结温度升至1450℃,之后将升温速率降至60~90℃/min使烧结体缓慢升温,到达最终温度后保温10~20min。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在步骤2)中,采用梯度升温的方法,以145℃/min的升温速率使烧结温度升至1450℃,之后将升温速率降至70℃/min使烧结体缓慢升温,到达最终温度后保温10~20min。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在步骤2)中,轴向压力的最终压强为50MPa,以及最终烧结温度1900℃。

8. 一种具有高致密度的HfC制品,其是通过根据权利要求1至7中的任一项所述的方法制备得到的。

9. 根据权利要求8所述的HfC制品,其中,所述HfC制品的致密度为94%以上。

## 一种制备高致密度的HfC制品的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备HfC制品的方法,特别涉及一种制备高致密度的HfC制品的方法以及通过该方法得到的HfC制品。

### 背景技术

[0002] HfC具有优异的物理和化学性能,如高熔点( $\sim 3900^{\circ}\text{C}$ )、高杨氏模量( $\sim 450\text{GPa}$ )、良好的耐磨性、耐腐蚀和烧蚀性、低电阻率以及优异的热机械和热化学稳定性。这些独特的性能使得该材料在高超声速飞行器的发动机、切削工具、热保护、耐磨部件、场发射器和等离子弧电极等领域有很好的应用前景。

[0003] 然而,由于HfC的强共价键和低自扩散系数,使得一般技术很难实现致密化,目前主要致密化过程中使用添加剂或多余的C进行致密化,这些都不可避免的引入杂质,特别是作为电子器件,杂质的存在会严重削弱其性能,因此有必要探索新技术,在无添加剂或保持严格化学计量比条件下,实现材料的净化制备并实现快速致密化。

### 发明内容

[0004] 技术问题

[0005] 针对HfC的致密化技术现状,本发明的目的在于提供一种制备具有高致密度的HfC的方法,根据本发明所述的方法制备得到的HfC制品的致密度为90%以上,优选95%以上。

[0006] 技术方案

[0007] 根据本发明的一个方面,提供了一种制备具有高致密度的HfC制品的方法,其包括如下步骤:

[0008] 步骤1) 将HfC粉末装入石墨模具;并对装好HfC粉末的石墨模具进行预压,调整上下压头高度,使HfC粉末位于石墨模具的中心;

[0009] 步骤2) 将石墨模具装入SPS炉腔中,将炉腔真空抽到10Pa以下,通入直流脉冲电流,对HfC粉末进行烧结成形,烧结工艺条件为:

[0010] 轴向压力:采用梯度加压的方式:初始压强为20MPa,待烧结体结束膨胀进入收缩阶段,压力由20MPa加至30MPa;待HfC粉末颗粒受热软化,发生塑性形变的能力提高,使位移变化量增大,对HfC粉坯第二次增压;将压强加至最终压强40MPa至60MPa,然后恒压,直至最终烧结温度1800 $^{\circ}\text{C}$ 至2100 $^{\circ}\text{C}$ ,然后保温;

[0011] 升温速率:采用梯度升温的方法,以100 $\sim$ 160 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使烧结温度升至1450 $^{\circ}\text{C}$ ,之后将升温速率降至50 $\sim$ 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,使烧结体缓慢升温,到达最终温度后保温10 $\sim$ 30min;

[0012] 步骤3) 烧结结束,随炉冷却,保压降温,待烧结腔温度降至100 $^{\circ}\text{C}$ 以下,将样品从烧结腔里取出高致密度的HfC制品,

[0013] 所述高致密度的HfC制品的致密度为90%以上。

[0014] 优选地,所述高致密度的HfC制品的致密度为94%以上。

- [0015] 优选地,步骤1)中,所述的HfC粉末的粒度为20~200微米,纯度为99.99%。
- [0016] 优选地,在步骤1)中,在3~10MPa,优选4~8MPa,更优选5MPa下进行预压。该预压的作用是使石墨模具内HfC粉末预压成形,初步致密,减少粉末之间的空隙,增强导电性,快速升温。
- [0017] 优选地,在步骤2)中,采用梯度升温的方法,以145℃/min的升温速率使烧结温度升至1450℃,之后将升温速率降至70℃/min使烧结体缓慢升温。
- [0018] 优选地,在步骤2)中,到达最终温度后保温10~20min。
- [0019] 优选地,在步骤2)中,轴向压力的最终压强为50MPa,以及最终烧结温度1900℃。
- [0020] 根据本发明的第二方面,提供了一种具有高致密度的HfC制品,其是通过根据本发明的方法制备得到的。
- [0021] 优选地,所述HfC制品的致密度为94%以上。
- [0022] 有益效果
- [0023] 1、本发明制备出了高致密度的HfC试样,为解决碳化物难以致密化的问题提供了基础。
- [0024] 2、本发明采用放电等离子烧结技术实现了高致密度HfC的成形,相比较于热等静压技术和其它致密化技术,该技术烧结温度低、可以实现快速致密化、能保持严格的化学计量比且无杂质、致密度高。

#### 附图说明

- [0025] 图1为根据本发明的实施例1、实施例2和实施例7制备的HfC的XRD图,其中,a表示实施例7得到的HfC产品的XRD图,b表示实施例2得到的HfC产品的XRD图,以及c表示实施例1得到的HfC产品的XRD图;
- [0026] 图2为本发明实施例4制备的HfC制品的照片。

#### 具体实施方式

- [0027] 下面将对本发明做进一步的详细说明:本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施给出了详细的实施方式,但本发明的保护范围不限于下述实施例。
- [0028] 放电等离子烧结设备型号为LABOX-35,日本SINTER LAND ING公司生产。
- [0029] HfC粉末来自长沙琅峰金属材料有限公司,粒度为100微米,纯度为99.99%。
- [0030] 对比例1
- [0031] 本实施例的目标是烧结直径不小于15mm,高度不小于5mm的样品,根据所需HfC试样的尺寸,称取HfC粉末;根据所需HfC试样的尺寸,设置对应尺寸的石墨模具。
- [0032] 步骤1)将称取的HfC粉末装入石墨模具;采用手动液压机对装好HfC粉末的石墨模具进行5MPa的预压,调整上下压头高度,使HfC粉末位于石墨模具的中心。
- [0033] 步骤2)将石墨模具装入SPS烧结系统的炉腔中,将炉腔真空抽到10Pa以下,通入直流脉冲电流,对HfC粉末进行烧结成形,烧结工艺条件为:
- [0034] 轴向压力:采用梯度加压的方式:初始压强为20MPa,待烧结体结束膨胀进入收缩阶段,此时温度达到900℃,压力由20MPa加至30MPa;待HfC粉末颗粒受热软化,发生塑性形变的能力提高,使位移变化量增大,此时温度达到1600℃,对HfC粉坯第二次增压,将压强加

至最终压强30MPa,然后恒压,并在1600℃下保温。

[0035] 升温速率:采用梯度升温的方法,以145℃/min的升温速率使烧结温度升至1450℃,之后将升温速率降至70℃/min使烧结体缓慢升温,到达最终温度后保温15min。

[0036] 步骤3) 烧结结束,随炉冷却,保压降温,待烧结腔温度降至100℃以下,将样品从烧结腔里取出HfC制品。

[0037] 所得到的HfC制品的致密度为84%。致密度是采用设备型号为DX-100的密度计,利用阿基米德排水法原理测得。

[0038] 对比例2

[0039] 本实施例的目标是烧结直径不小于15mm,高度不小于5mm的样品,根据所需HfC试样的尺寸,称取HfC粉末;根据所需HfC试样的尺寸,设置对应尺寸的石墨模具。

[0040] 步骤1) 将称取的HfC粉末装入石墨模具;采用手动液压机对装好HfC粉末的石墨模具进行5MPa的预压,调整上下压头高度,使HfC粉末位于石墨模具的中心。

[0041] 步骤2) 将石墨模具装入SPS烧结系统的炉腔中,将炉腔真空抽到10Pa以下,通入直流脉冲电流,对HfC粉末进行烧结成形,烧结工艺条件为:

[0042] 轴向压力:采用梯度加压的方式:初始压强为20MPa,待烧结体结束膨胀进入收缩阶段,此时温度达到900℃,压力由20MPa加至30MPa;待HfC粉末颗粒受热软化,发生塑性形变的能力提高,使位移变化量增大,此时温度达到1600℃,对HfC粉坯第二次增压。将压强加至最终压强40MPa,然后恒压,直至最终烧结温度1700℃,然后保温;

[0043] 升温速率:采用梯度升温的方法,以145℃/min的升温速率使烧结温度升至1450℃,之后将升温速率降至70℃/min使烧结体缓慢升温,到达最终温度后保温15min。

[0044] 步骤3) 烧结结束,随炉冷却,保压降温,待烧结腔温度降至100℃以下,将样品从烧结腔里取出HfC制品。

[0045] 所得到的HfC制品的致密度为88%。致密度是采用设备型号为DX-100的密度计,利用阿基米德排水法原理测得。

[0046] 实施例1

[0047] 本实施例的目标是烧结直径不小于15mm,高度不小于5mm的样品,根据所需HfC试样的尺寸,称取HfC粉末;根据所需HfC试样的尺寸,设置对应尺寸的石墨模具。

[0048] 步骤1) 将称取的HfC粉末装入石墨模具;采用手动液压机对装好HfC粉末的石墨模具进行5MPa的预压,调整上下压头高度,使HfC粉末位于石墨模具的中心。

[0049] 步骤2) 将石墨模具装入SPS烧结系统的炉腔中,将炉腔真空抽到10Pa以下,通入直流脉冲电流,对HfC粉末进行烧结成形,烧结工艺条件为:

[0050] 轴向压力:采用梯度加压的方式:初始压强为20MPa,待烧结体结束膨胀进入收缩阶段,此时温度达到900℃,压力由20MPa加至30MPa;待HfC粉末颗粒受热软化,发生塑性形变的能力提高,使位移变化量增大,此时温度达到1600℃,对HfC粉坯第二次增压。将压强加至最终压强40MPa,然后恒压,直至最终烧结温度1800℃,然后保温;

[0051] 升温速率:采用梯度升温的方法,以145℃/min的升温速率使烧结温度升至1450℃,之后将升温速率降至70℃/min使烧结体缓慢升温,到达最终温度后保温15min。

[0052] 步骤3) 烧结结束,随炉冷却,保压降温,待烧结腔温度降至100℃以下,将样品从烧结腔里取出HfC制品。

[0053] 所得到的HfC制品的致密度为94.5%。致密度是采用设备型号为DX-100的密度计,利用阿基米德排水法原理测得。

[0054] 实施例2

[0055] 除了使步骤2中的最终烧结温度为1900℃之外,实施与实施例1相同的步骤。最终所得到的HfC产品的致密度为94.8%。

[0056] 实施例3

[0057] 除了使步骤2中的最终压强为50MPa之外,实施与实施例1相同的步骤。最终所得到的HfC产品的致密度为95.0%。

[0058] 实施例4

[0059] 除了使步骤2中的最终烧结温度为1900℃,以及最终压强为50MPa之外,实施与实施例1相同的步骤。最终所得到的HfC产品的致密度为96.7%。

[0060] 实施例5

[0061] 除了使步骤2中的最终压强为60MPa之外,实施与实施例1相同的步骤。最终所得到的HfC产品的致密度为95.2%。

[0062] 实施例6

[0063] 除了使步骤2中的最终烧结温度为1900℃,最终压强为60MPa之外,实施与实施例1相同的步骤。最终所得到的HfC产品的致密度为95.5%。

[0064] 实施例7

[0065] 除了使步骤2中的最终烧结温度为2100℃,最终压强为60MPa之外,实施与实施例1相同的步骤。最终所得到的HfC产品的致密度为95.7%。

[0066] 对比例1和对比例2,以及实施例1至7中的烧结参数和致密度示于下表1中。

[0067] 表1

	最终烧结温度(℃)	最终压强(MPa)	致密度	
[0068]	对比例 1	1600	30	84%
	对比例 2	1700	40	88%
	实施例 1	1800	40	94.5%
	实施例 2	1900	40	94.8%
[0069]	实施例 3	1800	50	95.0%
	实施例 4	1900	50	96.7%
	实施例 5	1800	60	95.2%
	实施例 6	1900	60	95.5%
	实施例 7	2100	60	95.7%

[0070] 从以上实施例和对比例可知,温度从1600℃提升至2100℃时,所有压力组分下的样品致密度均有大幅度提升。轴向压力从40MPa升至50MPa后烧结体的致密度涨幅相对较大;从50MPa升至60MPa后致密度涨幅十分小。其中轴向压力为50MPa,烧结温度为1900℃的参数组合,致密度最大,高达96.7%。

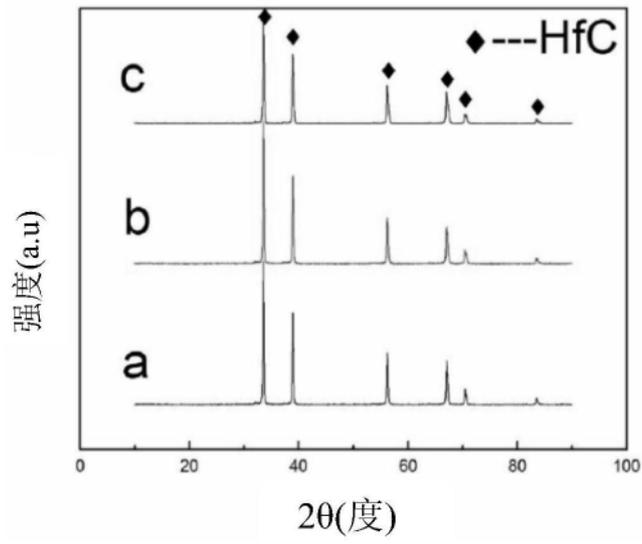


图1

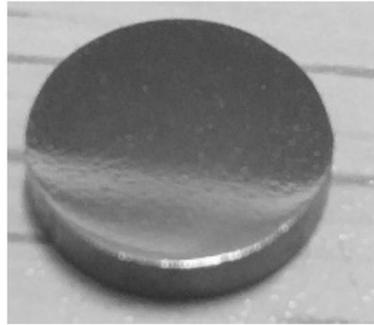


图2