



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109678523 B

(45) 授权公告日 2021.04.06

(21) 申请号 201910040601.8

(22) 申请日 2019.01.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109678523 A

(43) 申请公布日 2019.04.26

(73) 专利权人 广东工业大学
地址 510062 广东省广州市大学城外环西路100号

(72) 发明人 郭伟明 张岩 吴利翔 张威
林华泰

(74) 专利代理机构 广东广信君达律师事务所
44329
代理人 杨晓松

(51) Int. Cl.
C04B 35/58 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)

(56) 对比文件

- CN 109180188 A, 2019.01.11
- CN 103130508 A, 2013.06.05
- CN 108911751 A, 2018.11.30
- CN 107746281 A, 2018.03.02
- CN 103710607 A, 2014.04.09
- CN 103011827 A, 2013.04.03
- CN 108585887 A, 2018.09.28
- CN 108455623 A, 2018.08.28
- KR 385208 B1, 2003.08.14
- WO 2006074595 A1, 2006.07.20
- GILD J, Zhang Y.《High-Entropy Metal Diborides: A New Class of high-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics》.《Scientific Reports》.2016,全文.

审查员 李贵佳

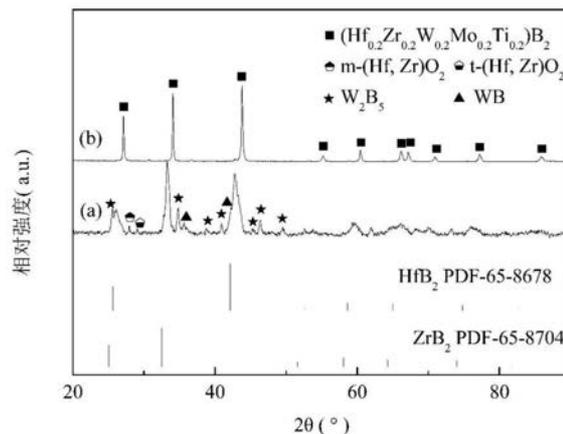
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种具有高温强度和硬度的高熵陶瓷及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于陶瓷材料技术领域,公开了一种具有高温强度和硬度的高熵陶瓷及其制备方法和应用。所述陶瓷是以 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 TiO_2 和无定型硼粉为原料,球磨混合后压制成坯体;放入石墨坩埚中进行真空热处理得 $(Hf_xZr_yW_zMo_nTi_m)B_2$ 固熔体粉体;采用放电等离子烧结将上述固熔体粉体升温至 $1000\sim 1400^\circ C$ 时充入保护气氛,然后升温至 $1800\sim 2200^\circ C$ 煅烧制得。所述陶瓷的分子式为 $(Hf_xZr_yW_zMo_nTi_m)B_2$,其中, $0\leq x\leq 1, 0\leq y\leq 1, 0\leq z\leq 1, 0\leq n\leq 1, 0\leq m\leq 1$;且满足 $x+y+z+n+m=1$;该陶瓷的硬度为 $28\sim 42GPa$,断裂韧性 $5\sim 10MPa\cdot m^{1/2}$,抗弯强度和高温强度均为 $800\sim 1500MPa$,热处理后重量变化率为 $0.3\sim 0.5\%$ 。



CN 109678523 B

1. 一种具有高温强度和硬度的高熵陶瓷,其特征在于,所述高熵陶瓷的分子式为 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$,其中, $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < n < 1, 0 < m < 1$;且满足 $x+y+z+n+m=1$;所述高熵陶瓷是将 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 TiO_2 和无定型硼粉为原料粉体,加入溶剂和球磨介质进行混合,干燥后得到混合粉体,将混合粉体模压制成的混合粉末坯体,在真空条件下进行热处理,先升温至 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 保温 I,再升温至 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 保温 II,经研磨过筛制得 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉末,再采用放电等离子烧结将超高温高熵陶瓷粉末升温至 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ 时充入保护气氛,然后升温至 $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ 煅烧制得;所述 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 和 TiO_2 的纯度均 $\geq 99.9\%$,所述 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 和 TiO_2 的粒径均为 $1\sim 2\mu\text{m}$;所述陶瓷在 $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ 热处理后重量变化率为 $0.3\sim 0.5\%$;硬度为 $28\sim 42\text{GPa}$,断裂韧性为 $5\sim 10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,室温抗弯强度为 $800\sim 1500\text{MPa}$, $1000\sim 1600^\circ\text{C}$ 的高温强度为 $800\sim 1500\text{MPa}$ 。

2. 根据权利要求1所述的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷,其特征在于,所述高熵陶瓷的分子式为 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$,其中, $0.1 \leq x \leq 0.9, 0.1 \leq y \leq 0.9, 0.1 \leq z \leq 0.9, 0.1 \leq n \leq 0.9, 0.1 \leq m \leq 0.9$,且满足 $x+y+z+n+m=1$ 。

3. 根据权利要求1所述的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷,其特征在于,所述陶瓷的相对密度 $>98\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷,其特征在于,所述的超高温高熵陶瓷粉末 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 的纯度 $99.0\sim 99.9\text{wt}\%$,所述的超高温高熵陶瓷粉末的粒径为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$,所述的超高温高熵陶瓷粉末的氧含量为 $0.1\sim 0.5\text{wt}\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷,其特征在于,所述溶剂为乙醇、丙醇、甲醇或丙酮。

6. 根据权利要求1所述的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷,其特征在于,所述保护气氛为 N_2 或 Ar 。

7. 根据权利要求1所述的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷,其特征在于,所述升温至 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 和升温至 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 时的速率均为 $5\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$,所述保温 I 和保温 II 的时间均为 $0.5\sim 2\text{h}$;所述煅烧的时间为 $1\sim 30\text{min}$,所述煅烧的压力为 $10\sim 100\text{MPa}$,所述升温至 $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ 时的升温的速率为 $100\sim 400^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷的制备方法,其特征在于,包括如下具体步骤:

S1. 以 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 TiO_2 和无定型硼粉为原料,加入溶剂和球磨介质,在辊式球磨机上混合 $10\sim 48\text{h}$,干燥后得混合粉体;

S2. 将混合粉体模压后的坯体放入石墨坩锅中,以 $5\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 保温 $0.5\sim 2\text{h}$,然后再以 $5\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 保温 $0.5\sim 2\text{h}$,获得 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉体;

S3. 将 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉体放入石墨模具中,采用放电等离子烧结以 $100\sim 400^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ 时充保护气氛,再以 $100\sim 400^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $1800\sim 2200^\circ\text{C}$,保温 $1\sim 30\text{min}$,加压 $10\sim 100\text{MPa}$ 煅烧,制得 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 高熵陶瓷。

9. 权利要求1~7任一项所述的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷在超高温极限领域中的应用。

一种具有高温强度和硬度的高熵陶瓷及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷材料技术领域,更具体地,涉及一种具有高温强度和硬度的高熵陶瓷及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 超高温陶瓷硼化物 ZrB_2 、 TiB_2 、 HfB_2 等具有良好的热稳定性以及化学稳定性,引起了研究者的极大关注,其成为超音速飞行(空气中温度 1400°C 以上)、大气层再入(在氧原子、氮原子环境中, 2000°C 以上)、火箭发动机(化学反应气氛中, 3000°C 以上)等极端环境下的候选材料。由于其熔点都在 3000°C 以上,在 1200°C 以上仍具有较好的强度、良好的抗热震性,所以其有希望应用于机翼前缘等需要在极端环境下使用的部件。所以现在研究者正致力于研究怎样进一步提高其性能,以适应在极端环境下的应用。制备成固溶体可以有效提高材料的性能,近年来高熵陶瓷材料引起了研究者的兴趣,高熵材料由于其熵值大,体系内部存在很多位错,材料的性能有很大的改善,具有高硬度、高韧性、抗腐蚀等优异的性质,是应用于航空航天、超高速再入飞行器、核反应堆等领域的非常有前景的材料。

[0003] 已报道文献中高熵陶瓷的制备大多采用商业购买的粉末通过高能球磨后烧结获得高熵陶瓷材料,高能球磨虽然可以降低粉末粒径,但是由于其能量很高,必将不可避免的会引入球磨介质,污染粉末,杂质多存在于陶瓷的晶界位置,这会使得材料的高温性能降低,限制其应用。W最为硬质合金的一种,若 WB_2 加入到高熵陶瓷中必将大幅度提高材料的性能,Gild研究报导的 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}W_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B$ 材料的致密度只有92.4%,硬度只有17.5 GPa。由于商业中基本没有 WB_2 粉末,其使用 W_2B_5 粉末作为替代,制备的 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}W_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 材料并未是单相高熵陶瓷,而存在 $(Ti_{1.6}W_{2.4})B_4$ 相, W_2B_5 粉末其与其他硼化物(ZrB_2 、 TiB_2 、 HfB_2 、 TaB_2 、 CrB_2 等)晶格结构不相同,很难固溶形成单相高熵陶瓷,降低其性能,影响其在高温的应用。文献中报道W的引入可以去除材料中的杂质,净化晶界,提高材料的高温性能。

发明内容

[0004] 为了解决上述现有技术存在的不足和缺点,本发明首要目的在于提供一种具有高温强度和硬度的高熵陶瓷。该陶瓷具有均一固溶体相的、组元稳定的、高温性能稳定、力学性能及抗氧化性能优异的高熵陶瓷。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述具有高温强度和硬度的高熵陶瓷的制备方法。

[0006] 本发明再一目的在于提供上述具有高温强度和硬度的高熵陶瓷的应用。

[0007] 本发明的目的通过下述技术方案来实现:

[0008] 一种具有高温强度和硬度的高熵陶瓷,其特征在于,所述高熵陶瓷的分子式为 $(Hf_xZr_yW_zMo_nTi_m)B_2$,其中, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq n \leq 1, 0 \leq m \leq 1$,且满足 $x+y+z+n+m=1$;所述高熵陶瓷是将 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 TiO_2 和无定型硼粉为原料粉体,加入溶剂和球磨介质进行混合,干燥后得到混合粉体,将混合粉体模压制成的混合粉末坯体,在真空条件

下进行热处理,先升温至800~1200℃保温I,再升温至1400~1600℃保温II,经研磨过筛制得 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉末,再采用放电等离子烧结将超高温高熵陶瓷粉末升温至1000~1400℃时充入保护气氛,然后升温至1800~2200℃煅烧制得。

[0009] 优选地,所述高熵陶瓷的分子式为 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$,其中, $0.1 \leq x \leq 0.9$, $0.1 \leq y \leq 0.9$, $0.1 \leq z \leq 0.9$, $0.1 \leq n \leq 0.9$, $0.1 \leq m \leq 0.9$,且满足 $x+y+z+n+m=1$ 。

[0010] 优选地,所述 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 和 TiO_2 的纯度均 $\geq 99.9\%$,所述 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 和 TiO_2 的粒径均为1~2 μm 。

[0011] 优选地,所述陶瓷的相对密度 $>98\%$,硬度为28~42GPa,断裂韧性5~10 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,室温抗弯强度800-1500MPa,1000~1600℃的高温强度800-1500MPa,所述陶瓷在1000~1500℃热处理后重量变化率为0.3~0.5%。

[0012] 优选地,所述的超高温高熵陶瓷粉末 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 的纯度99.0-99.9wt%,所述的超高温高熵陶瓷粉末的粒径为0.1~1 μm ,所述的超高温高熵陶瓷粉末的氧含量为0.1-0.5wt%。

[0013] 优选地,所述溶剂为乙醇、丙醇、甲醇或丙酮。

[0014] 优选地,所述保护气氛为 N_2 或Ar。

[0015] 优选地,所述升温至800~1200℃和升温至1400~1600℃时的速率均为5~20℃/min,所述保温I和保温II的时间均为0.5~2h;所述煅烧的时间为1~30min,所述煅烧的压力为10~100MPa,所述升温至1800~2200℃时的升温的速率为100~400℃/min。

[0016] 所述的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷的制备方法,包括如下具体步骤:

[0017] S1.以 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 TiO_2 和无定型硼粉为原料,加入溶剂和球磨介质,在辊式球磨机上混合10~48h,干燥后得混合粉体;

[0018] S2.将混合粉体模压后的坯体放入石墨坩埚中,以5~20℃/min的速率升温至800~1200℃保温0.5~2h,然后再以5~20℃/min的速率升温至1400~1600℃保温0.5~2h,获得 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉体;

[0019] S3.将 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉体放入石墨模具中,采用放电等离子烧结以100~400℃/min速率升温至1000~1400℃时充保护气氛,再以100~400℃/min速率升温至1800~2200℃,保温1~30min,加压10~100MPa煅烧,制得 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷。

[0020] 所述的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷在超高温极限领域中的应用。

[0021] 本发明的具有高温强度和硬度的高熵陶瓷是将以 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 TiO_2 和无定型硼粉为原料,制备出 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉末,通过原位引入高性能的W,解决W难以固溶的问题。经过放电等离子烧结后,由于其冷却速度快,很难出现固溶析出相,获得单相的 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷,由于超高温过渡金属硼化物 HfB_2 、 ZrB_2 、 WB_2 、 MoB_2 和 TiB_2 具有高硬度、高韧性、抗腐蚀等各种优异的性质,故其相互固溶而制备的超高温高熵陶瓷,其具有均一固溶体相的、组元稳定的、高温性能稳定、力学性能及抗氧化性能优异的性质。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0023] 1.本发明制备的高熵陶瓷,由于原始粉末纯度高,粒径小,在形成固熔体的过程中可以促进原子扩散,可在低温下实现烧结致密,改善烧结性能,提高材料性能。合成的高熵

陶瓷粉末晶粒较细,且组分均一。晶粒尺寸小,成分均匀的原料粉末,该陶瓷具有均一固溶体相的、组元稳定的、高温性能稳定、力学性能及抗氧化性能优异的高熵陶瓷。

[0024] 2. 本发明采用硼热还原法自合成的超高温高熵陶瓷粉末为原料,制备超高温高熵陶瓷,其可以有效解决商业购买硼化物难固溶的缺点,可以更加容易的制备出单相超高温高熵陶瓷,

[0025] 3. 本发明的方法可制备出单相的 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷,解决了W难以固溶的问题,加入高性能的W,使得 $(\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{W}_z\text{Mo}_n\text{Ti}_m)\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷的性能大幅度提升。

[0026] 4. 本发明的方法的原料混合方法采用辊式球磨机,相比于已报导的为了提高粉末活性,而将多种硼化物通过高能球磨获得的混合原料粉末的方法,实现了高效简洁节能,避免了高能球磨过程中产生的杂质与粉末的氧化。该方法与其物理混合均匀性相比,达到了原料组分的化学均匀性。这也有利于其烧结材料的均匀固熔体相的形成,也节约能源与成本。

附图说明

[0027] 图1本实施例4中制得的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉末与陶瓷的XRD图。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。若未特别指明,实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0029] 实施例1

[0030] 1. 以 HfO_2 (粉末的纯度99.9%,粒径2 μm)、 ZrO_2 (粉末的纯度99.9%,粒径2 μm)、 MoO_3 (粉末的纯度99.9%,粒径2 μm) 和 TiO_2 (粉末的纯度99%,粒径2 μm) 粉末按等原子比例配料与无定型硼粉(纯度96%,粒径2 μm) 为原料,为获得 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ 将上述氧化物于无定型硼粉进行混合。

[0031] 2. 以乙醇为溶剂,以 Si_3N_4 球为球磨介质,在辊式球磨机上混合24h,经混料、干燥后获得混合粉体。

[0032] 3. 将混合粉体模压后的末坯体放入石墨坩锅中,以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至1100 $^\circ\text{C}$ 保温2h后,再以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至1600 $^\circ\text{C}$ 保温1h,整个烧结过程为真空,压力为0.1Pa,获得的粉末再研磨过筛,获得 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉体。

[0033] 4. 将 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉体放入石墨模具中,以200 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率将温度升至2000 $^\circ\text{C}$,保温5min,加压30MPa,在1200 $^\circ\text{C}$ 时充Ar气,通过放电等离子(SPS)烧结,制得超高温高熵陶瓷。

[0034] 通过激光粒度分析测得本实施例 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉体的粒径为0.75 μm ,用碳氧分析仪测得固熔体粉末的氧含量为0.5wt%。制备得到的超高温高熵陶瓷形成了均一的单相固熔体。其相对密度为98%,硬度28GPa,断裂韧性5MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$,室温抗弯强度920MPa,陶瓷的高温性能稳定,1200 $^\circ\text{C}$ 高温抗弯强度800MPa,陶瓷的抗氧化性能

良好,1200℃热处理后重量增加了0.5%。

[0035] 实施例2

[0036] 1.以HfO₂(粉末的纯度99.9%,粒径2μm)、ZrO₂(粉末的纯度99.9%,粒径2μm)、WO₃(粉末的纯度99.9%,粒径2μm)、MoO₃(粉末的纯度99.9%,粒径2μm)和TiO₂(粉末的纯度99%,粒径2μm)粉末按等原子比例配料与无定型硼粉(纯度96%,粒径2μm)为原料,为获得(Hf_{0.1}Zr_{0.2}W_{0.3}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂将上述氧化物于无定型硼粉进行混合。

[0037] 2.以乙醇为溶剂,以Si₃N₄球为球磨介质,在辊式球磨机上混合24h,经混料、干燥后获得混合粉体。

[0038] 3.将混合粉体模压后的末坯体放入石墨坩锅中,以10℃/min的速率升温至1100℃保温1h后,再以10℃/min升温至1500℃保温1h,整个烧结过程为真空,压力为0.1Pa,获得的粉末再研磨过筛,获得(Hf_{0.1}Zr_{0.2}W_{0.3}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂超高温高熵陶瓷粉体。

[0039] 4.将(Hf_{0.1}Zr_{0.2}W_{0.3}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂超高温高熵陶瓷粉体放入石墨模具中,以300℃/min升温速率将温度升至2000℃,保温5min,加压80MPa,在1200℃时充Ar气,通过放电等离子(SPS)烧结,制得(Hf_{0.1}Zr_{0.2}W_{0.3}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂超高温高熵陶瓷。

[0040] 通过激光粒度分析测得本实施例(Hf_{0.1}Zr_{0.2}W_{0.3}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂超高温高熵陶瓷粉体的粒径为0.55μm,用碳氧分析仪测得固熔体粉末的氧含量为0.3wt%。制备得到的超高温高熵陶瓷形成了均一的单相固熔体。其相对密度为99%,硬度40GPa,断裂韧性8MPa·m^{1/2},室温抗弯强度1060MPa,陶瓷的高温性能稳定,1200℃高温抗弯强度980MPa,陶瓷的抗氧化性能良好,1200℃热处理后重量增加了0.5%。

[0041] 实施例3

[0042] 1.以HfO₂(粉末的纯度99.9%,粒径2μm)、ZrO₂(粉末的纯度99.9%,粒径2μm)、WO₃(粉末的纯度99.9%,粒径2μm)、MoO₃(粉末的纯度99.9%,粒径2μm)和TiO₂(粉末的纯度99%,粒径2μm)粉末按等原子比例配料与无定型硼粉(纯度96%,粒径2μm)为原料,为获得(Hf_{0.2}Zr_{0.3}W_{0.1}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂将上述氧化物于无定型硼粉进行混合。

[0043] 2.以乙醇为溶剂,以Si₃N₄球为球磨介质,在辊式球磨机上混合24h,经混料、干燥后获得混合粉体。

[0044] 3.将混合粉体模压后的末坯体放入石墨坩锅中,以10℃/min的速率升温至1000℃保温1h后,再以10℃/min升温至1550℃保温1h,整个烧结过程为真空,压力为0.1Pa,获得的粉末再研磨过筛,获得(Hf_{0.2}Zr_{0.3}W_{0.1}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂超高温高熵陶瓷粉体。

[0045] 4.将(Hf_{0.2}Zr_{0.3}W_{0.1}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂超高温高熵陶瓷粉体放入石墨模具中,以200℃/min升温速率将温度升至2000℃,保温5min,加压50MPa,在1200℃时充Ar气,通过放电等离子(SPS)烧结,制得(Hf_{0.2}Zr_{0.3}W_{0.1}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂超高温高熵陶瓷。

[0046] 通过激光粒度分析测得本实施例(Hf_{0.2}Zr_{0.3}W_{0.1}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂超高温高熵陶瓷粉体的粒径为0.35μm,用碳氧分析仪测得固熔体粉末的氧含量为0.3wt%。制备得到的超高温高熵陶瓷形成了均一的单相固熔体。其相对密度为99%,硬度30GPa,断裂韧性6MPa·m^{1/2},室温抗弯强度1160MPa,陶瓷的高温性能稳定,1300℃高温抗弯强度1080MPa,陶瓷的抗氧化性能良好,1300℃热处理后重量增加了0.5%。

[0047] 实施例4

[0048] 1.以HfO₂(粉末的纯度99.9%,粒径2μm)、ZrO₂(粉末的纯度99.9%,粒径2μm)、WO₃

(粉末的纯度99.9%,粒径2 μm)、 MoO_3 (粉末的纯度99.9%,粒径2 μm)和 TiO_2 (粉末的纯度99%,粒径2 μm)粉末按等原子比例配料与无定型硼粉(纯度96%,粒径2 μm)为原料,为获得 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 将上述氧化物于无定型硼粉进行混合。

[0049] 2.以乙醇为溶剂,以 Si_3N_4 球为球磨介质,在辊式球磨机上混合24h,经混料、干燥后获得混合粉体。

[0050] 3.将混合粉体模压后的末坯体放入石墨坩埚中,以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至1100 $^\circ\text{C}$ 保温2h后,再以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至1600 $^\circ\text{C}$ 保温2h,整个烧结过程为真空,压力为0.1Pa,获得的粉末再研磨过筛,获得 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉体。

[0051] 4.将 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉体放入石墨模具中,以150 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率将温度升至2000 $^\circ\text{C}$,保温10min,加压30MPa,在1200 $^\circ\text{C}$ 时充Ar气,通过放电等离子(SPS)烧结,制得 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷。

[0052] 图1为本实施例中制得的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉末与陶瓷的XRD图。其中,(a)为超高温高熵陶瓷粉末,(b)为超高温高熵陶瓷;从图中(a)可知,本实施例中制得的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉末未检测到有 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 和 TiO_2 相,无定型硼粉为非晶态,故XRD检测不出,只检测到少量 W_2B_5 、 WB 、 $(\text{Hf},\text{Zr})\text{O}_2$ 和 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 固溶体相,W很难与其他物质固溶,形成单相固溶体, $(\text{Hf},\text{Zr})\text{O}_2$ 很难去除,证明 HfO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 MoO_3 和 TiO_2 与硼已经发生硼热反应,转变为超高温高熵陶瓷粉末。且与 HfB_2 和 ZrB_2 标准PDF卡片65-8678和65-8704对比可知, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 的峰向高角度偏移,证明五种元素相互固溶,使得晶格常数减小,故衍射峰发生偏移。当 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉末经过SPS烧结后,如图1(b)中所示,其只检测到 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 的衍射峰,无其他杂质峰,且与图1(a)对比, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 的衍射峰进一步向高角度偏移,证明 W_2B_5 和 WB 相固溶到高熵陶瓷基体中,晶格常数减小,衍射峰向高角度移动。本实施例得到了均一单相的超高温高熵陶瓷固溶体。

[0053] 通过激光粒度分析测得本实施例 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 超高温高熵陶瓷粉体的粒径为0.25 μm ,用碳氧分析仪测得固熔体粉末的氧含量为0.2wt%。制备得到的超高温高熵陶瓷形成了均一的单相固熔体。其相对密度为99%,硬度42GPa,断裂韧性10 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,室温抗弯强度1500MPa,陶瓷的高温性能稳定,1200 $^\circ\text{C}$ 高温抗弯强度1480MPa,陶瓷的抗氧化性能良好,1200 $^\circ\text{C}$ 热处理后重量增加了0.3%。

[0054] 实施例5

[0055] 与实施例1不同在于:分别制备了 TiB_2 、 MoB_2 、 WB_2 、 ZrB_2 和 HfB_2 超高温陶瓷。

[0056] 实施例6

[0057] 与实施例1不同在于:制备了 $(\text{Hf}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{B}_2$ 超高温陶瓷。

[0058] 实施例7

[0059] 与实施例1不同在于:制备了 $(\text{Zr}_{0.1}\text{Mo}_{0.9})\text{B}_2$ 超高温陶瓷。

[0060] 实施例8

[0061] 与实施例1不同在于:制备了 $(\text{Hf}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{B}_2$ 超高温陶瓷。

[0062] 实施例9

[0063] 与实施例1不同在于:制备了 $(\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.8})\text{B}_2$ 超高温陶瓷。

[0064] 实施例10

[0065] 与实施例1不同在于:制备了 $(\text{Hf}_{0.3}\text{Mo}_{0.7})\text{B}_2$ 超高温陶瓷。

[0066] 实施例11

[0067] 与实施例1不同在于:制备了 $(\text{Hf}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 超高温陶瓷。

[0068] 实施例12

[0069] 与实施例1不同在于:制备了 $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.1})\text{B}_2$ 超高温陶瓷。

[0070] 实施例13

[0071] 与实施例1不同在于:制备了 $(\text{Hf}_{0.6}\text{Zr}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1})\text{B}_2$ 超高温陶瓷。

[0072] 实施例14

[0073] 与实施例1不同在于:制备了 $(\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.05}\text{W}_{0.05}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1})\text{B}_2$ 超高温陶瓷。

[0074] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合和简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

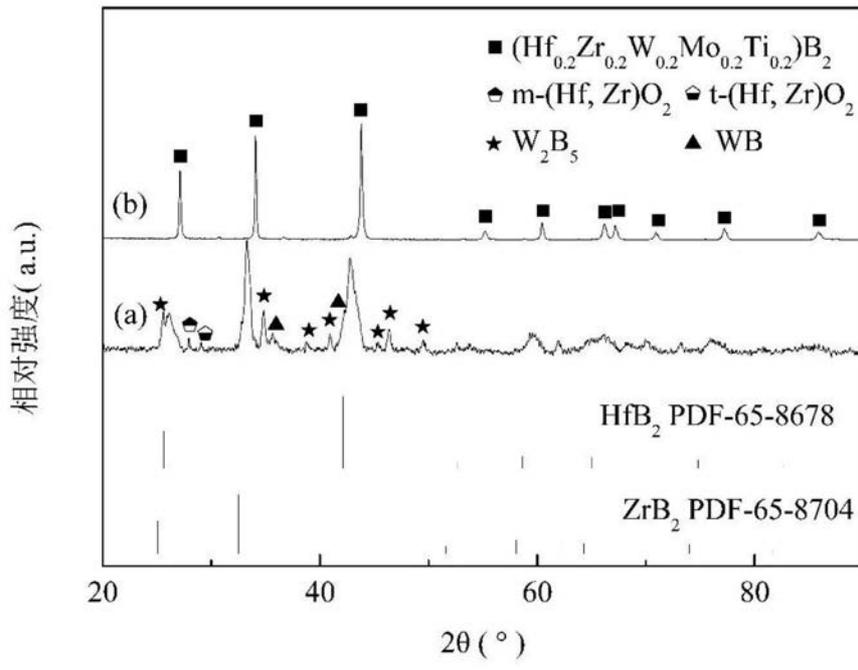


图1