



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104163630 B

(45) 授权公告日 2016.01.27

(21) 申请号 201410381862.3

审查员 李璐

(22) 申请日 2014.08.04

(73) 专利权人 余姚市巧迪电器厂

地址 315400 浙江省余姚市阳明街道康山村  
余家 47-1 号

(72) 发明人 韩巧 李孝君

(51) Int. Cl.

C04B 35/58(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101767989 A, 2010.07.07, 说明书第 2 页  
第 4、11-14 段, 第 3 页第 1-9 段.

CN 101164963 A, 2008.04.23, 说明书第 4 页  
实施例 2.

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化  
锆基多元纳米复合陶瓷模具

(57) 摘要

本发明公开了一种氧化铝和碳化钛及氮化硅  
复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具,按照  
重量份的原料为:硼化锆 60-80 份、氧化铝 10-20  
份、碳化钛 10-20 份、氮化硅 15-25 份、氧化钇 2-6  
份、硼化钪 4-8 份、铬 2-4 份、钴 1-3 份、锰 1-3 份;  
上述所有原料均采用纳米级粉末,其中硼化锆的  
径粒大小为 10-100 纳米,氧化铝、碳化钛和氮化  
硅的径粒大小为 1-10 纳米,其他的径粒大小为  
1-100 纳米;其制备方法是以硼化锆为基体,添加  
氧化铝和碳化钛及氮化硅作为增强相,以氧化钇  
和硼化钪为稳定剂,以铬、钴和锰作为烧结助剂,  
经热压烧结而成。该模具抗老化性和缺陷抵能力  
强,具有良好的综合力学性能和优良的减摩耐磨  
性能。

1. 一种氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具的制备方法,其特征在于,所述氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具,按照重量份的原料为:硼化锆 60-80 份、氧化铝 10-20 份、碳化钛 10-20 份、氮化硅 15-25 份、氧化钇 2-6 份、硼化钪 4-8 份、铬 2-4 份、钴 1-3 份、锰 1-3 份;上述所有原料均采用纳米级粉末,其中硼化锆的径粒大小为 10-100 纳米,氧化铝、碳化钛和氮化硅的径粒大小为 1-10 纳米,其他的径粒大小为 1-100 纳米;其制备方法是以前述硼化锆为基体,添加氧化铝和碳化钛及氮化硅作为增强相,以氧化钇和硼化钪为稳定剂,以铬、钴和锰作为烧结助剂,经热压烧结而成;具体制备步骤如下:

步骤一:按照重量份称取上述所有原料;

步骤二:将硼化锆、氧化铝、碳化钛和氮化硅及氮化硅加到无水乙醇与聚乙二醇的混合溶液中,然后充分搅拌,同时超声分散 20-30 分钟,得到第一悬浮液;

步骤三:将氧化钇、硼化钪、铬、钴和锰加到无水乙醇与聚乙二醇的混合溶液中,然后充分搅拌,同时超声分散 20-30 分钟,得到第二悬浮液;

步骤四:将第一悬浮液和第二悬浮液混合,然后充分搅拌,同时超声分散 10-20 分钟,得到总混合物悬浮液;

步骤五:将总混合物悬浮液倒入球磨罐中,以惰性气体为保护气氛,以无水乙醇为介质,直径为 1-2mm 的铁球为研磨球,在 2450MHz 的微波环境下,球磨 12-24 小时,过滤得到研磨液;所有原料的总重量与研磨球的重量比为 1 : 10-20;

步骤六:将研磨液在 110-120℃ 温度下真空干燥,完全干燥后在惰性气体气流中过筛,得到混合粉料,密封备用;

步骤七:采用热压法烧结,在热压炉中将步骤六所得的混合粉料压模烧结成型即得。

2. 根据权利要求 1 所述的氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具的制备方法,其特征在于,所述氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具,按照重量份的原料为:硼化锆 65-75 份、氧化铝 14-16 份、碳化钛 14-16 份、氮化硅 18-22 份、氧化钇 3-5 份、硼化钪 5-7 份、铬 2.5-3.5 份、钴 1.5-2.5 份、锰 1.5-2.5 份。

3. 根据权利要求 1 所述的氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具的制备方法,其特征在于,步骤二和步骤三中所述无水乙醇与聚乙二醇的体积比为 1 : 0.5-2。

4. 根据权利要求 1 所述的氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具的制备方法,其特征在于,步骤五和步骤六中所述惰性气体是氮气或稀有气体。

5. 根据权利要求 1 所述的氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具的制备方法,其特征在于,步骤七中热压法烧结工艺参数为:升温时间 20-30min,保温温度 1400-1600℃,热压压力 30-40MPa,保温时间 40-60min,然后降温至室温。

## 一种氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种陶瓷模具材料,具体是一种氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具。

### 背景技术

[0002] 陶瓷刀具具有高的硬度和耐磨性,在高速切削和干切削时表现出优异的切削性能,是一类极具发展前途的刀具材料。但是,目前应用的陶瓷刀具材料大多局限于微米复合陶瓷,材料的力学性能尤其是强度、韧性仍有待于进一步提高。根据 Hall-petch 关系:晶粒尺寸越小,陶瓷材料的强度越高。因此,纳米改性、纳米微米复合陶瓷刀具材料的研究与开发将是今后刀具材料发展的主要方向之一。

[0003] 目前已经研究的纳米复合陶瓷刀具材料主要包括  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiCn}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC/SiCn}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiCn}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{n/SiCn}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})\text{n/SiCn}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC/SiCn}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC/TiN}$ , 等,均具有比微米复合陶瓷刀具材料更好的力学性能和切削性能。但到目前为止,尚未发现以硼化锆陶瓷为基体的纳米复合陶瓷刀具材料的报道。

[0004] 另一方面,陶瓷材料的热稳定性和耐磨性极佳,是制造成形模具的理想材料,很具有发展前景,但其韧性很差,因此还没有在模具工业方面得到广泛应用。从国内外现状来看,陶瓷模具的研究尚处于研究开发阶段,应用于模具工业的陶瓷材料的种类很少、能应用的模具领域很窄,这方面的报道也极少。目前,陶瓷材料在各类模具中的应用研究大多局限于微米复合陶瓷材料,如  $\text{ZrO}_2$  增韧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基复合陶瓷 ZTA 拉丝模、TZP/TiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$  复合陶瓷拉丝模、(Ce-TZP)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  热挤压模具、3Y-TZP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷拉拔模、PSZ 陶瓷热挤压模、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_3\text{C}_2/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$  等。纳米复合陶瓷在模具材料应用方面的研究虽然较少,如复合 UP 陶瓷模具、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  等,但也取得了良好的效果。

[0005] 从已有的研究可以看出,纳米复合尤其是纳微米复合陶瓷的性能、价格优势没能在模具领域得到充分发挥。就目前的总体情况来看,陶瓷模具材料的种类、性能和应用范围均有待于进一步扩大和提高。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具,该模具抗老化性和缺陷抵能力强,具有良好的综合力学性能和优良的减摩耐磨性能。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0008] 一种氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具,按照重量份的原料为:硼化锆 60-80 份、氧化铝 10-20 份、碳化钛 10-20 份、氮化硅 15-25 份、氧化钇 2-6 份、硼化钆 4-8 份、铬 2-4 份、钴 1-3 份、锰 1-3 份;上述所有原料均采用纳米级粉末,其中硼化锆的径粒大小为 10-100 纳米,氧化铝、碳化钛和氮化硅的径粒大小为 1-10 纳米,其

他的径粒大小为 1-100 纳米 ;其制备方法是以前化错为基体,添加氧化铝和碳化钛及氮化硅作为增强相,以氧化钇和硼化钐为稳定剂,以铬、钴和锰作为烧结助剂,经热压烧结而成 ;具体制备步骤如下 :

[0009] 步骤一 :按照重量份称取上述所有原料 ;

[0010] 步骤二 :将硼化错、氧化铝、碳化钛和氮化硅加到无水乙醇与聚乙二醇的混合溶液中,然后充分搅拌,同时超声分散 20-30 分钟,得到第一悬浮液 ;

[0011] 步骤三 :将氧化钇、硼化钐、铬、钴和锰加到无水乙醇与聚乙二醇的混合溶液中,然后充分搅拌,同时超声分散 20-30 分钟,得到第二悬浮液 ;

[0012] 步骤四 :将第一悬浮液和第二悬浮混合,然后充分搅拌,同时超声分散 10-20 分钟,得到总混合物悬浮液 ;

[0013] 步骤五 :将总混合物悬浮液倒入球磨罐中,以惰性气体为保护气氛,以无水乙醇为介质,直径为 1-2mm 的铁球为研磨球,在 2450MHz 的微波环境下,球磨 12-24 小时,过滤得到研磨液 ;所有原料的总重量与研磨球的重量比为 1 : 10-20 ;

[0014] 步骤六 :将研磨液在 110-120℃ 温度下真空干燥,完全干燥后在惰性气体气流中过筛,得到混合粉料,密封备用 ;

[0015] 步骤七 :采用热压法烧结,在热压炉中将步骤六所得的混合粉料压模烧结成型即得。

[0016] 作为本发明进一步的方案 :所述氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化错基多元纳米复合陶瓷模具,按照重量份的原料为 :硼化错 65-75 份、氧化铝 14-16 份、碳化钛 14-16 份、氮化硅 18-22 份、氧化钇 3-5 份、硼化钐 5-7 份、铬 2.5-3.5 份、钴 1.5-2.5 份。

[0017] 作为本发明进一步的方案 :步骤二和步骤三中所述无水乙醇与聚乙二醇的体积比为 1 : 0.5-2。

[0018] 作为本发明进一步的方案 :步骤五和步骤六中所述惰性气体是氮气或稀有气体。

[0019] 作为本发明进一步的方案 :步骤七中热压法烧结工艺参数为 :升温时间 20-30min,保温温度 1400-1600℃,热压压力 30-40MPa,保温时间 40-60min,然后降温至室温。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果是 :本发明多元纳米复合陶瓷模具,通过在纳米硼化错基体中添加纳米氧化铝、纳米碳化钛和纳米氮化硅作为增强相实现不同粒径的纳米复合,纳米碳化钛和纳米氮化硅的加入,可以与纳米硼化错形成了典型的晶内 / 晶间混合型结构,由此导致沿晶 / 穿晶混合型断裂模式,这些强韧化机制与硼化错相变增韧等多种增韧补强机理协同作用,共同改善材料的力学性能和使用性能 ;而且研究表明 :氧化钇和硼化钐作为稳定剂的复合添加,不但使材料具有相当高的抗老化性和缺陷抵抗能力,而且晶粒相变临界尺寸比较大,对原料细度要求较低,从而使材料具有较好的综合性能。最后,利用金属质小磨球,在金属受到微波辐照后所发生的对微波的反射和折射耗散到整个反应体系中,起到了微波加热的作用,可加速反应进行。与已有陶瓷模具材料相比,该多元纳米复合陶瓷模具材料具有更好的综合力学性能和优良的减摩耐磨性能,可用于制作挤压模、拉拔模以及切削刀具等陶瓷工模具。

## 具体实施方式

[0021] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0022] 实施例 1

[0023] 一种氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具,按照重量份的原料为:硼化锆 60 份、氧化铝 10 份、碳化钛 10 份、氮化硅 15 份、氧化钇 2 份、硼化钐 4 份、铬 2 份、钴 1 份、锰 1 份;上述所有原料均采用纳米级粉末,其中硼化锆的径粒大小为 10-100 纳米,氧化铝、碳化钛和氮化硅的径粒大小为 1-10 纳米,其他的径粒大小为 1-100 纳米;其制备方法是以硼化锆为基体,添加氧化铝和碳化钛及氮化硅作为增强相,以氧化钇和硼化钐为稳定剂,以铬、钴和锰作为烧结助剂,经热压烧结而成;具体制备步骤如下:

[0024] 步骤一:按照重量份称取上述所有原料;

[0025] 步骤二:将硼化锆、氧化铝、碳化钛和氮化硅加到无水乙醇与聚乙二醇的混合溶液中,然后充分搅拌,同时超声分散 20 分钟,得到第一悬浮液;所述无水乙醇与聚乙二醇的体积比为 1 : 0.5 ;

[0026] 步骤三:将氧化钇、硼化钐、铬、钴和锰加到无水乙醇与聚乙二醇的混合溶液中,然后充分搅拌,同时超声分散 20 分钟,得到第二悬浮液;所述无水乙醇与聚乙二醇的体积比为 1 : 0.5 ;

[0027] 步骤四:将第一悬浮液和第二悬浮液混合,然后充分搅拌,同时超声分散 10 分钟,得到总混合物悬浮液;

[0028] 步骤五:将总混合物悬浮液倒入球磨罐中,以氮气为保护气氛,以无水乙醇为介质,直径为 1mm 的铁球为研磨球,在 2450MHz 的微波环境下,球磨 12 小时,过滤得到研磨液;所有原料的总重量与研磨球的重量比为 1 : 10 ;

[0029] 步骤六:将研磨液在 110℃ 温度下真空干燥,完全干燥后在氮气气流中过筛,得到混合粉料,密封备用;

[0030] 步骤七:采用热压法烧结,在热压炉中将步骤六所得的混合粉料压模烧结成型即得;热压法烧结的工艺参数:升温时间 20min,保温温度 1400℃,热压压力 30MPa,保温时间 40min,然后降温至室温。

[0031] 实施例 2

[0032] 一种氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具,按照重量份的原料为:硼化锆 70 份、氧化铝 15 份、碳化钛 15 份、氮化硅 20 份、氧化钇 4 份、硼化钐 6 份、铬 3 份、钴 2 份、锰 2 份;上述所有原料均采用纳米级粉末,其中硼化锆的径粒大小为 10-100 纳米,氧化铝、碳化钛和氮化硅的径粒大小为 1-10 纳米,其他的径粒大小为 1-100 纳米;其制备方法是以硼化锆为基体,添加氧化铝和碳化钛及氮化硅作为增强相,以氧化钇和硼化钐为稳定剂,以铬、钴和锰作为烧结助剂,经热压烧结而成;具体制备步骤如下:

[0033] 步骤一:按照重量份称取上述所有原料;

[0034] 步骤二:将硼化锆、氧化铝、碳化钛和氮化硅加到无水乙醇与聚乙二醇的混合溶液中,然后充分搅拌,同时超声分散 25 分钟,得到第一悬浮液;所述无水乙醇与聚乙二醇的体积比为 1 : 1 ;

[0035] 步骤三:将氧化钇、硼化钆、铬、钴和锰加到无水乙醇与聚乙二醇的混合溶液中,然后充分搅拌,同时超声分散 25 分钟,得到第二悬浮液;所述无水乙醇与聚乙二醇的体积比为 1 : 1 ;

[0036] 步骤四:将第一悬浮液和第二悬浮混合,然后充分搅拌,同时超声分散 15 分钟,得到总混合物悬浮液;

[0037] 步骤五:将总混合物悬浮液倒入球磨罐中,以氮气为保护气氛,以无水乙醇为介质,直径为 1.5mm 的铁球为研磨球,在 2450MHz 的微波环境下,球磨 18 小时,过滤得到研磨液;所有原料的总重量与研磨球的重量比为 1 : 15 ;

[0038] 步骤六:将研磨液在 115℃ 温度下真空干燥,完全干燥后在氮气气流中过筛,得到混合粉料,密封备用;

[0039] 步骤七:采用热压法烧结,在热压炉中将步骤六所得的混合粉料压模烧结成型即得;热压法烧结的工艺参数:升温时间 25min,保温温度 1500℃,热压压力 35MPa,保温时间 50min,然后降温至室温。

[0040] 实施例 3

[0041] 一种氧化铝和碳化钛及氮化硅复合增强硼化锆基多元纳米复合陶瓷模具,按照重量份的原料为:硼化锆 80 份、氧化铝 20 份、碳化钛 20 份、氮化硅 25 份、氧化钇 6 份、硼化钆 8 份、铬 4 份、钴 3 份、锰 3 份;上述所有原料均采用纳米级粉末,其中硼化锆的径粒大小为 10-100 纳米,氧化铝、碳化钛和氮化硅的径粒大小为 1-10 纳米,其他的径粒大小为 1-100 纳米;其制备方法是以硼化锆为基体,添加氧化铝和碳化钛及氮化硅作为增强相,以氧化钇和硼化钆为稳定剂,以铬、钴和锰作为烧结助剂,经热压烧结而成;具体制备步骤如下:

[0042] 步骤一:按照重量份称取上述所有原料;

[0043] 步骤二:将硼化锆、氧化铝、碳化钛和氮化硅加到无水乙醇与聚乙二醇的混合溶液中,然后充分搅拌,同时超声分散 30 分钟,得到第一悬浮液;所述无水乙醇与聚乙二醇的体积比为 1 : 2 ;

[0044] 步骤三:将氧化钇、硼化钆、铬、钴和锰加到无水乙醇与聚乙二醇的混合溶液中,然后充分搅拌,同时超声分散 30 分钟,得到第二悬浮液;所述无水乙醇与聚乙二醇的体积比为 1 : 2 ;

[0045] 步骤四:将第一悬浮液和第二悬浮混合,然后充分搅拌,同时超声分散 20 分钟,得到总混合物悬浮液;

[0046] 步骤五:将总混合物悬浮液倒入球磨罐中,以氩气为保护气氛,以无水乙醇为介质,直径为 2mm 的铁球为研磨球,在 2450MHz 的微波环境下,球磨 24 小时,过滤得到研磨液;所有原料的总重量与研磨球的重量比为 1 : 20 ;

[0047] 步骤六:将研磨液在 120℃ 温度下真空干燥,完全干燥后在氩气流中过筛,得到混合粉料,密封备用;

[0048] 步骤七:采用热压法烧结,在热压炉中将步骤六所得的混合粉料压模烧结成型即得;热压法烧结的工艺参数:升温时间 30min,保温温度 1600℃,热压压力 40MPa,保温时间 60min,然后降温至室温。

[0049] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论

从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。

[0050] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。