



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102020467 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201010547607. 3

CN 101104561 A, 2008. 01. 16, 全文.

(22) 申请日 2010. 11. 17

审查员 吴宗璠

(73) 专利权人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新技术开发区
科学大道 100 号

(72) 发明人 王海龙 范冰冰 张锐 卢红霞
冯伦 陈德良

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通
合伙) 41104

代理人 时立新 黄伟

(51) Int. Cl.

C04B 35/565 (2006. 01)

C04B 35/58 (2006. 01)

C04B 35/626 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1124713 A, 1996. 06. 19, 全文.

CN 1045387 A, 1990. 09. 19, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法

(57) 摘要

本发明属于陶瓷材料技术领域, 特别涉及一种制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法。按照物质的量比为 $ZrSiO_4 : B_4C : C$ 为 $1 : 0.5 \sim 0.65 : 4.5 \sim 5.85$ 取各原料, 混合后球磨 $4 \sim 8$ 小时, 球磨后的粉料于惰性气体保护下在 $1500 \sim 1600^\circ C$ 反应 $0.5 \sim 1h$, 之后再次球磨即得所述的二硼化锆 / 碳化硅复合粉料。本发明成本低, 生产设备也很简单, 同时还可大批量地合成二硼化锆 / 碳化硅复合粉料, 方法简单易行, 适合工业应用和推广。

1. 一种制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法, 其特征在于, 按照物质的量比为 $ZrSiO_4 : B_4C : C$ 为 $1 : 0.5 \sim 0.65 : 4.5 \sim 5.85$ 取各原料, 混合后球磨 $4 \sim 8$ 小时, 球磨后的粉料于惰性气体保护下在 $1500 \sim 1600^\circ C$ 反应 $0.5 \sim 2h$, 之后再次球磨即得所述的二硼化锆 / 碳化硅复合粉料。

2. 如权利要求 1 所述的制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法, 其特征在于, 球磨时以氧化锆球为磨球。

3. 如权利要求 1 所述的制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法, 其特征在于, 每次球磨后将粉料过 $300 \sim 500$ 目筛。

4. 如权利要求 1 ~ 3 之一所述的制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法, 其特征在于, 反应于氩气保护下进行。

5. 如权利要求 4 所述的制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法, 其特征在于, 反应后球磨时间控制为 $12 \sim 24h$ 。

一种制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷材料技术领域,特别涉及一种制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法。

背景技术

[0002] 二硼化锆 (ZrB_2) 凭借其高的熔点 ($3245^{\circ}C$)、强度、硬度,良好的导热、导电性能,好的抗腐蚀性等优良的性能,成为超高温陶瓷的理想候选材料,在高温结构部件、化学防腐材料、电极材料等很多领域有着十分广阔的应用前景。但 ZrB_2 的应用发展也受到了难烧结、高温抗氧化性能差和韧性差等三大主要因素的限制。研究表明通过向 ZrB_2 中加入碳化硅 (SiC) 增强相,其各项性能都能得到很大的提高。二硼化锆 / 碳化硅复合材料所表现出的优异的高温抗氧化性和高温力学性能也引起了国内外广大材料研究学者的兴趣。但是,从目前国内外的研究来看,复合材料的制备都是采用纯度很高的 ZrB_2 粉料和 SiC 粉料,原料的价格较高,而且制备工艺复杂。也有采用 Zr/ZrO_2 、碳化硼、 Si 粉等原料通过高温反应合成的,但是原料价格也很昂贵。因此,制备价格低廉的二硼化锆 / 碳化硅复合材料可以解决制约二硼化锆 / 碳化硅复合材料大规模应用的瓶颈,使其在高温领域内得到广泛的应用。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法,以克服目前制备方法成本高,从而制约二硼化锆 / 碳化硅复合材料大规模应用的问题。

[0004] 本发明采用的技术方案如下:

[0005] 一种制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的方法,按照物质的量比为 $ZrSiO_4 : B_4C : C$ 为 $1 : 0.5 \sim 0.65 : 4.5 \sim 5.85$ 取各原料,混合后球磨 $4 \sim 8$ 小时,球磨后的粉料于惰性气体保护下在 $1500 \sim 1600^{\circ}C$ 反应 $0.5 \sim 2h$,之后再次球磨即得所述的二硼化锆 / 碳化硅复合粉料。

[0006] C 可以采用石墨粉、活性炭粉等。

[0007] 球磨时以氧化锆球为磨球,磨球的大小并无严格要求。

[0008] 反应于氩气保护下进行。

[0009] 每次球磨后将粉料过 $300 \sim 500$ 目筛。

[0010] 反应后球磨时间控制为 $12 \sim 24h$ 。

[0011] 本发明是利用碳热还原法制备二硼化锆 / 碳化硅复合粉料,主要成分是 ZrB_2 和 SiC ,此外还含有少量的 $Al_5(BO_3)_6$ 相。制备出的二硼化锆 / 碳化硅粉料的粒径分布在 $1 \sim 5 \mu m$ 范围内,大部分颗粒的形状是球状,少部分呈现短棒状。

[0012] 原料最好能满足以下要求:锆英石,粒度 -300 目, $ZrSiO_4$ 纯度 $> 93\%$ wt,主要杂质: $TiO_2 < 4wt\%$, $CaO, MgO < 1wt\%$, $Al_2O_3 < 1.5wt\%$;碳化硼粉 $3.5 \mu m$,纯度 $> 98\%$;活性炭粉为分析纯。

[0013] 锆英石 ($ZrSiO_4$) 的主要化学组分是 $ZrO_2 (67.2\%)$ 和 $SiO_2 (32.8\%)$,采用碳热还

原工艺可以将锆英石中的 ZrO_2 转变成 ZrB_2 , 将 SiO_2 转换成 SiC , 而且, 上述两个还原反应的温度区间相近, 因此, 可以通过调整配料, 一次制得二硼化锆 / 碳化硅复合粉料。

[0014] 本发明相对于现有技术, 有以下优点:

[0015] 本发明的原料锆英石成本低, 生产设备也很简单, 同时还可大批量地合成二硼化锆 / 碳化硅复合粉料, 方法简单易行, 适合工业应用和推广。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明获得的二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的 XRD 衍射图;

[0017] 图 2 为本发明获得的二硼化锆 / 碳化硅复合粉料的显微结构。

具体实施方式

[0018] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案, 但本发明的保护范围不限于此:

[0019] 实施例 1

[0020] 按照配方 (摩尔比, 下同) 为 $ZrSiO_4 : B_4C : C = 1 : 0.5 : 4.5$ 进行称量配料, 将混合料装入球磨罐中, 以氧化锆球为磨球, 球磨 4h, 过 400 目筛。然后在真空炉中氩气保护下进行反应合成, 温度 $1500^\circ C$ 保温 1 小时。取出合成的粉体放入球磨罐中, 仍以氧化锆球为磨球, 球磨 12h。之后过 400 目筛, 即可得到二硼化锆 / 碳化硅复合粉料。

[0021] 实施例 2

[0022] 选用配方为 $:ZrSiO_4 : B_4C : C = 1 : 0.5 : 5.4$, 称量配料, 将混合料装入球磨罐中, 以氧化锆球为磨球, 球磨 6 小时, 过 300 目筛。然后在真空炉中进行反应合成, 氩气保护, 合成温度 $1500^\circ C$, 保温 1 小时。取出合成的粉体放入球磨罐中, 以氧化锆球为磨球, 球磨 12 小时。过 300 目筛, 即可得到二硼化锆 / 碳化硅复合粉料。

[0023] 实施例 3

[0024] 按照配方为 $:ZrSiO_4 : B_4C : C = 1 : 0.5 : 5.85$ 进行称量配料, 将混合料装入球磨罐中, 以氧化锆球为磨球, 球磨 6 小时, 过 400 目筛。然后在真空炉中进行反应合成, 氩气保护, 合成温度 $1500^\circ C$, 保温 1 小时。取出合成的粉体放入球磨罐中, 以氧化锆球为磨球, 球磨 12 小时。过 400 目筛, 即可得到二硼化锆 / 碳化硅复合粉料。

[0025] 实施例 4

[0026] 按照配方为 $:ZrSiO_4 : B_4C : C = 1 : 0.6 : 4.5$ 进行称量配料, 将混合料装入球磨罐中, 以氧化锆球为磨球, 球磨 8 小时, 过 400 目筛。然后在真空炉中进行反应合成, 氩气保护, 合成温度 $1550^\circ C$, 保温 1 小时。取出合成的粉体放入球磨罐中, 以氧化锆球为磨球, 球磨 24 小时。过 400 目筛, 即可得到二硼化锆 / 碳化硅复合粉料。

[0027] 实施例 5

[0028] 按照配方为 $ZrSiO_4 : B_4C : C = 1 : 0.6 : 5.4$ 进行称量配料, 将混合料装入球磨罐中, 以氧化锆球为磨球, 球磨 8 小时, 过 500 目筛。然后在真空炉中进行反应合成, 氩气保护, 合成温度 $1550^\circ C$, 保温 1.5 小时。取出合成的粉体放入球磨罐中, 以氧化锆球为磨球, 球磨 24 小时。过 500 目筛, 即可得到二硼化锆 / 碳化硅复合粉料。

[0029] 实施例 6

[0030] 按照配方为 $ZrSiO_4 : B_4C : C = 1 : 0.6 : 5.85$ 进行称量配料, 将混合料装入

球磨罐中,以氧化锆球为磨球,球磨 8 小时,过 400 目筛。然后在真空炉中进行反应合成,氩气保护,合成温度 1550℃,保温 2 小时。取出合成的粉体放入球磨罐中,以氧化锆球为磨球,球磨 24 小时。过 600 目筛,即可得到二硼化锆 / 碳化硅复合粉料。

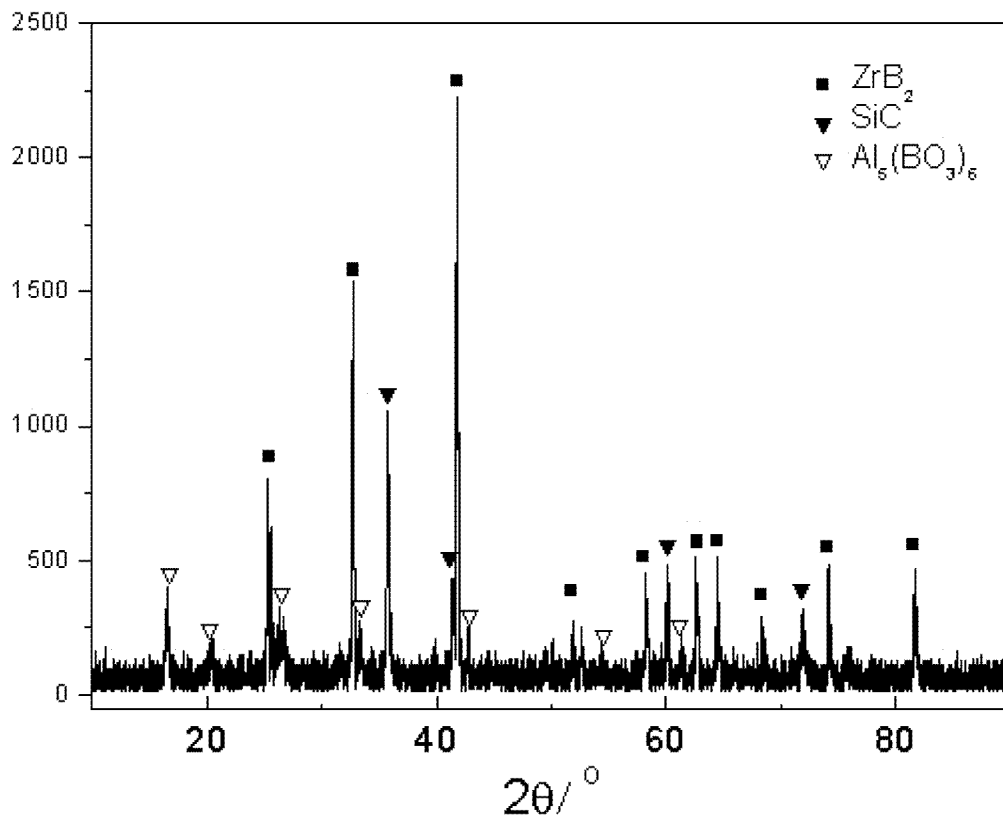


图 1

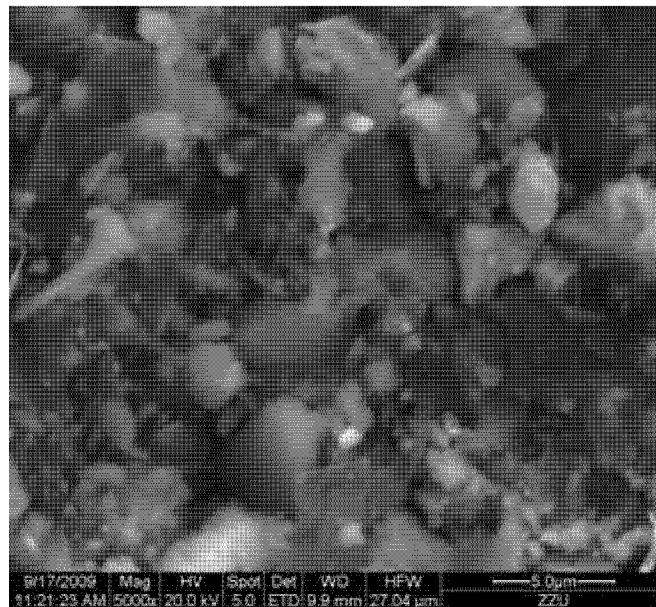


图 2