



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106747433 B

(45)授权公告日 2020.05.08

(21)申请号 201710114179.7

C04B 35/622(2006.01)

(22)申请日 2017.02.28

C04B 35/645(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106747433 A

(56)对比文件

CN 106045504 A,2016.10.26,

CN 104370542 A,2015.02.25,

CN 102747243 A,2012.10.24,

CN 101767989 A,2010.07.07,

US 2011315914 A1,2011.12.29,

(43)申请公布日 2017.05.31

(73)专利权人 安徽拓吉泰新型陶瓷科技有限公  
司

地址 230012 安徽省合肥市新站区文忠路  
999号

审查员 夏瑞临

(72)发明人 何东 张天宇 宋晓超 张天舒

(74)专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11411

代理人 周超

(51)Int.Cl.

C04B 35/48(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

氧化锆基纳米陶瓷工模具材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提出了一种氧化锆基纳米陶瓷工模具材料及其制备方法,以钇稳定的纳米氧化锆为基体,添加微米氧化铝作为增强相,以微米钼、微米羰基镍和氧化石墨烯作为烧结助剂,经热压烧结而成制备方法是先将纳米氧化锆、微米微米氧化铝粉末分别分散,再经过球磨、干燥制得粉料,采用热压法烧结。该陶瓷工模具具有更好的综合力学性能,具有很高的硬度、耐磨性以及导热性能,可用于制作挤压模、拉拔模以及切削刀具等陶瓷工模具以及其他耐磨耐腐蚀零部件。

1. 一种氧化锆基纳米陶瓷工模具材料,其特征在于,以钇稳定的纳米氧化锆为基体,添加微米氧化铝作为增强相,以微米钼、微米羰基镍和氧化石墨烯作为烧结助剂,经热压烧结而成,原料组分重量百分比为:氧化铝8~16%、氧化石墨烯1~3%、钼0.5~1.5%、羰基镍2~4%,其余为钇稳定的纳米氧化锆;其中,所述氧化石墨烯需要先加入N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液中超声分散处理。

2. 根据权利要求1所述的氧化锆基纳米陶瓷工模具材料,其特征在于,所述钇稳定的纳米氧化锆含4~6mol%钇。

3. 如权利要求1至2任意一项所述的氧化锆基纳米陶瓷工模具材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按比例称取钇稳定的纳米氧化锆,以聚乙二醇为分散剂,以钇稳定的纳米氧化锆质量为基数计,分散剂的添加量为 0.2~1.0wt%,以适量无水乙醇为分散介质,配成钇稳定的氧化锆悬浮液,搅拌并超声分散,调节悬浮液的 pH 值为3~4;

(2) 按比例称取氧化铝进行球磨,然后在电热真空干燥箱中110~120℃温度下连续干燥,完全干燥后在惰性气体气流中过筛,加无水乙醇配成氧化铝悬浮液,充分搅拌与超声分散;

(3) 按比例称取氧化石墨烯加入N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液中超声分散,得到纳米氧化石墨烯悬浮液;

(4) 将步骤1)的钇稳定的纳米氧化锆悬浮液、步骤2)氧化铝悬浮液以及步骤3)的氧化石墨烯悬浮液混合,加入钼与羰基镍混合,然后在温度为 600~900℃共分解为金属氧化物,得到氧化石墨烯-金属氧化物复合材料;

(5) 在氧化石墨烯-金属氧化物复合材料中加入有机粘剂溶剂,充分混合研磨,然后热压法烧结,在热压炉中将研磨混合物压模烧结成型。

## 氧化锆基纳米陶瓷工模具材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷工模具材料技术领域,具体涉及一种氧化锆基纳米陶瓷工模具材料及其制备方法。

### 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。目前已经研究的纳米复合陶瓷刀具材料主要包括 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})\text{n}/\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{TiN}$ 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。

[0003] 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TZP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。

[0004] 从已有的研究可以看出,陶瓷模具材料还是存在成本较高,韧性不够、脆性大、硬度参差不齐、散热性差、自润滑性不好等问题,需要解决。

### 发明内容

[0005] 为了克服现有技术不足之处,本发明提出一种氧化锆基纳米陶瓷工模具材料,该陶瓷工模具具有更好的综合力学性能,具有很高的硬度、耐磨性以及导热性能,可用于制作挤压模、拉拔模以及切削刀具等陶瓷工模具以及其他耐磨而腐零部件。

[0006] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0007] 一种氧化锆基纳米陶瓷工模具材料,以钇稳定的纳米氧化锆为基体,添加微米氧化铝作为增强相,以微米钼、微米羰基镍和氧化石墨烯作为烧结助剂,经热压烧结而成,原料组分重量百分比为:氧化铝8~16%、氧化石墨烯1~3%、钼0.5~1.5%、羰基镍2~4%,其余为钇稳定的纳米氧化锆;其中,所述氧化石墨烯需要先加入N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液中超声分散处理。

[0008] 作为优选本发明一些实施例中,所述钇稳定的纳米氧化锆含4~6mol%钇。

[0009] 作为优选本发明一些实施例中,所述钼的重量百分比为1~1.5%,所述羰基镍的

重量百分比为 2.5~3.5%，所述氧化石墨烯的重量百分比为3~5%。

[0010] 本发明的另一个目的是提供一种氧化锆基纳米陶瓷工模具材料的制备方法，包括以下步骤：

[0011] (1) 按比例称取钇稳定的纳米氧化锆，以聚乙二醇为分散剂，以钇稳定的纳米氧化锆质量为基数计，分散剂的添加量为 0.2~1.0wt%，以适量无水乙醇为分散介质，配成钇稳定的氧化锆悬浮液，搅拌并超声分散，调节悬浮液的 pH 值为3~4；

[0012] (2) 按比例称取氧化铝进行球磨，然后在电热真空干燥箱中110~120℃温度下连续干燥，完全干燥后在惰性气体气流中过筛，加无水乙醇配成氧化铝悬浮液，充分搅拌与超声分散；

[0013] (3) 按比例称取氧化石墨烯加入N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液中超声分散，得到纳米氧化石墨烯悬浮液；

[0014] (4) 将步骤1)的钇稳定的纳米氧化锆悬浮液、步骤2)氧化铝悬浮液以及步骤3)的氧化石墨烯悬浮液混合，加入钼与羰基镍混合，然后在温度为 600~900℃共分解为金属氧化物，得到氧化石墨烯-金属氧化物复合材料；

[0015] (5) 在氧化石墨烯-金属氧化物复合材料中加入有机粘剂溶剂，充分混合研磨，然后热压法烧结，在热压炉中将研磨混合物压模烧结成型。

[0016] 作为优选本发明一些实施例中，所述N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液的浓度为2~5mol/L。

[0017] 作为优选本发明一些实施例中，步骤(5)热压法烧结工艺参数为：保温温度1100~1200℃，热压压力 20~30MPa，保温时间 40~80min，升温速率 15~25℃ /min。

[0018] 作为优选本发明一些实施例中，所述有机粘剂溶剂为 PVB 和异丙醇按照重量比为1:1 的比例混合而成。

[0019] 本发明的有益效果：

[0020] 1、本发明采用氧化石墨烯替代传统的氧化镁、氧化硅作为烧结助剂，发现氧化石墨烯促进烧结，提高了陶瓷的硬度和耐磨性能。本发明人意外地发现氧化石墨烯预先采用N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液超声分散处理，迅速降低材料气孔率和提高材料密度，从而较大程度降低四方多晶氧化锆(TZP)材料的烧结温度。这里只需要将氧化石墨烯放入含有N,N-二甲基甲酰胺的溶液即可，对N,N-二甲基甲酰胺溶液的用量没有太多限制，能完全将氧化石墨烯浸没即可。

[0021] 2、本发明的陶瓷通过添加羰基镍粉，增加了陶瓷的导热性，意外发现羰基镍粉与氧化石墨烯等其他组分作用形成独有的强韧化机制与氧化锆相变增韧、裂纹偏转、裂纹分支、裂纹桥联等多种增韧补强机理协同作用，共同改善材料的力学性能。

## 具体实施方式

[0022] 实施例1

[0023] 一种氧化锆基纳米陶瓷工模具材料，原料组分重量百分比为：氧化铝12%、氧化石墨烯2%、钼1%、羰基镍3%，其余为钇稳定的纳米氧化锆。氧化石墨烯先用3mol/L 的N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液超声分散。

[0024] 制备方法，包括以下步骤：

[0025] (1)按比例称取钇稳定的纳米氧化锆,以聚乙二醇为分散剂,以钇稳定的纳米氧化锆质量为基数计,分散剂的添加量为 0.4wt%,以适量无水乙醇为分散介质,配成钇稳定的氧化锆悬浮液,搅拌并超声分散,调节悬浮液的 pH 值至3;

[0026] (2)按比例称取氧化铝进行球磨,然后在电热真空干燥箱中110℃温度下连续干燥,完全干燥后在惰性气体气流中过筛,加无水乙醇配成氧化铝悬浮液,充分搅拌与超声分散;

[0027] (3)按比例称取氧化石墨烯加入N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液中超声分散,得到纳米氧化石墨烯悬浮液;

[0028] (4)将步骤1)的钇稳定的纳米氧化锆悬浮液、步骤2)氧化铝悬浮液以及步骤3)的氧化石墨烯悬浮液混合,加入钼与羰基镍混合,然后在温度为700℃共分解为金属氧化物,得到氧化石墨烯-金属氧化物复合材料;

[0029] (5)在氧化石墨烯-金属氧化物复合材料中加入有机粘剂溶剂(有机粘剂溶剂为PVB 和异丙醇按照重量比为1:1 的比例混合而成),充分混合研磨,然后热压法烧结,在热压炉中将研磨混合物压模烧结成型。热压法烧结工艺参数为:保温温度1140℃,热压压力25MPa,保温时间60min,升温速率 18℃ /min,1000℃时施加 120min 保温。

[0030] 将制得的陶瓷材料试样进行切割加工,测得其力学性能参数为:抗弯强度1185MPa、断裂韧性 12.23MPa·m<sup>1/2</sup>、维氏硬度18.45GPa。

[0031] 实施例2

[0032] 一种氧化锆基纳米陶瓷工模具材料,原料组分重量百分比为:

[0033] 氧化铝8%、氧化石墨烯1%、钼1.5%、羰基镍4%,其余为钇稳定的纳米氧化锆;其中,所述氧化石墨烯先用2mol/L 的N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液超声分散处理。

[0034] 制备方法,包括以下步骤:

[0035] (1)按比例称取钇稳定的纳米氧化锆,以聚乙二醇为分散剂,以钇稳定的纳米氧化锆质量为基数计,分散剂的添加量为 0.2wt%,以适量无水乙醇为分散介质,配成钇稳定的氧化锆悬浮液,搅拌并超声分散,调节悬浮液的 pH 值至3;

[0036] (2)按比例称取氧化铝进行球磨,然后在电热真空干燥箱中112℃温度下连续干燥,完全干燥后在惰性气体气流中过筛,加无水乙醇配成氧化铝悬浮液,充分搅拌与超声分散;

[0037] (3)按比例称取氧化石墨烯加入N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液中超声分散,得到纳米氧化石墨烯悬浮液;

[0038] (4)将步骤1)的钇稳定的纳米氧化锆悬浮液、步骤2)氧化铝悬浮液以及步骤3)的氧化石墨烯悬浮液混合,加入钼与羰基镍混合,然后在温度为 600℃共分解为金属氧化物,得到氧化石墨烯-金属氧化物复合材料;

[0039] (5)在氧化石墨烯-金属氧化物复合材料中加入有机粘剂溶剂(有机粘剂溶剂为PVB 和异丙醇按照重量比为1:1 的比例混合而成),充分混合研磨,然后热压法烧结,在热压炉中将研磨混合物压模烧结成型。热压法烧结工艺参数为:保温温度1100℃,热压压力20MPa,保温时间80min,升温速率 15℃ /min,1000℃时施加 100保温。

[0040] 将制得的陶瓷材料试样进行切割加工,测得其力学性能参数为:抗弯强度1090MPa、断裂韧性 10.46MPa·m<sup>1/2</sup>、维氏硬度16.56GPa。

[0041] 实施例3

[0042] 一种氧化锆基纳米陶瓷工模具材料,原料组分重量百分比为:

[0043] 氧化铝14%、氧化石墨烯3%、钼1.4%、羰基镍2%,其余为钇稳定的纳米氧化锆;其中,所述氧化石墨烯先用4mol/L 的N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液超声分散处理。

[0044] (1)按比例称取钇稳定的纳米氧化锆,以聚乙二醇为分散剂,以钇稳定的纳米氧化锆质量为基数计,分散剂的添加量为0.9wt%,以适量无水乙醇为分散介质,配成钇稳定的氧化锆悬浮液,搅拌并超声分散,调节悬浮液的 pH 值至4;

[0045] (2)按比例称取氧化铝进行球磨,然后在电热真空干燥箱中120℃温度下连续干燥,完全干燥后在惰性气体气流中过筛,加无水乙醇配成氧化铝悬浮液,充分搅拌与超声分散;

[0046] (3)按比例称取氧化石墨烯加入N,N-二甲基甲酰胺的乙醇溶液中超声分散,得到纳米氧化石墨烯悬浮液;

[0047] (4)将步骤1)的钇稳定的纳米氧化锆悬浮液、步骤2)氧化铝悬浮液以及步骤3)的氧化石墨烯悬浮液混合,加入钼与羰基镍混合,然后在温度为 900℃共分解为金属氧化物,得到氧化石墨烯-金属氧化物复合材料;

[0048] (5)在氧化石墨烯-金属氧化物复合材料中加入有机粘剂溶剂(有机粘剂溶剂为PVB 和异丙醇按照重量比为1:1 的比例混合而成),充分混合研磨,然后热压法烧结,在热压炉中将研磨混合物压模烧结成型。热压法烧结工艺参数为:保温温度1200℃,热压压力30MPa,保温时间 40min,升温速率25℃ /min,1000℃时施加 150min 保温。

[0049] 将制得的陶瓷材料试样进行切割加工,测得其力学性能参数为:抗弯强度1134MPa、断裂韧性  $11.26\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、维氏硬度17.47GPa。

[0050] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。