



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106966732 B

(45) 授权公告日 2021.03.23

(21) 申请号 201710137433.5

C04B 35/65 (2006.01)

(22) 申请日 2017.03.09

C04B 35/622 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106966732 A

(56) 对比文件

CN 105948754 A, 2016.09.21

(43) 申请公布日 2017.07.21

胡丽华等. 碳化硅木质陶瓷的显微结构及力学性能.《硅酸盐学报》.2013, 第41卷(第6期), 第725-731页.

(73) 专利权人 平顶山学院

地址 467000 河南省平顶山市新城区未来路南段平顶山学院

陈宝璠. 水溶性MA-AA-AMPS聚羧酸高效陶瓷减水剂的制备及其性能.《江南大学学报》.2014, 第13卷(第3期), 第360-367页.

(72) 发明人 韩永军 黄立军 李勇 李青彬

罗晓强 贺国旭

王阳阳等. 高固含量低粘度碳化硅陶瓷浆料的制备与性能研究.《新材料现代机械》.2015, (第4期), 第91-93页.

(74) 专利代理机构 西安铭泽知识产权代理事务所(普通合伙) 61223

代理人 潘宏伟

审查员 龚希珂

(51) Int. Cl.

C04B 35/565 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种细粉碳化硅陶瓷及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种细粉碳化硅陶瓷的制备方法,属于碳化硅陶瓷制备技术领域。具体的,以晶硅片切割刀料尾料细粉为细粉原料反应烧结碳化硅陶瓷,极大降低了制备成本,原料粉体通过化学法除杂,在混料机内将原料碳化硅细粉、炭黑、分散剂、减水剂和分散介质混合均匀,注浆成型后烘干,最后高温渗硅,制备出性能优异的细粉碳化硅陶瓷。本发明提供的制备方法,工艺简单,以成本极低的晶硅片切割刀料尾料细粉为细粉原料反应烧结SiC陶瓷,极大降低了制备成本,所制得的细粉碳化硅陶瓷机械性能好,致密度高,具有比普通SiC陶瓷具有更高的强度和硬度等优异的性能,具有十分广阔的市场空间和良好的经济及社会效益。

炭黑、细粉碳化硅、分散剂、减水剂和分散介质混合,得到混合浆料

混合浆料注浆成型,得到坯料,在75~85℃烘干4~6小时

坯料包埋,在1650~1720℃烧结,得到碳化硅陶瓷

1. 一种细粉碳化硅陶瓷的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:将炭黑、细粉碳化硅、分散剂、减水剂和分散介质混合,得到混合浆料,所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮-K30和聚乙烯吡咯烷酮-K90的混合物,所述混合物中聚乙烯吡咯烷酮-K30和聚乙烯吡咯烷酮-K90按照质量比1:6~12的比例混合,所述减水剂为聚羧酸减水剂CE-64,所述分散介质为去离子水,其中,所述细粉碳化硅为粒径为3.2~3.9微米的晶硅片切割刀料尾料细粉,所述炭黑和所述细粉碳化硅的质量比为1:6~8,所述分散剂和所述细粉碳化硅的质量比为1:120~150,所述减水剂和所述细粉碳化硅的质量比为1:800~1800,所述分散介质和所述细粉碳化硅的质量比为1:20~25;

S2:将所述混合浆料注浆成型,得到坯料,将成型后的坯料在75~85℃烘干4~6小时;

S3:将烘干后的坯料用由氮化硼、炭黑和硅粉组成的混合粉末进行包埋,包埋后的坯料依次在真空状态下150~200℃干燥2个小时,氮气气氛下560~600℃排胶3个小时,真空状态下升温至1650~1720℃烧结,保温2小时后随炉温冷却至室温,得到所述细粉碳化硅陶瓷,其中,混合粉末中炭黑、硅粉、氮化硼的质量比为1:50:1000~1250。

2. 根据权利要求1所述的细粉碳化硅陶瓷的制备方法,其特征在于,S1中,将炭黑、细粉碳化硅、分散剂、减水剂和分散介质混合,得到混合浆料的具体步骤为:

将炭黑、细粉碳化硅、分散剂和减水剂加入分散介质中,搅拌4~5小时,室温下测试粘度小于等于800mPa.s。

3. 一种细粉碳化硅陶瓷,其特征在于,由根据权利要求1~2任一所述的制备方法制得。

4. 根据权利要求3所述的细粉碳化硅陶瓷,其特征在于,所述细粉碳化硅陶瓷的密度为3.03~3.05g/cm³,弯曲强度为550~580MPa。

一种细粉碳化硅陶瓷及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于碳化硅陶瓷制备技术领域,特别涉及晶硅片切割刃料尾料反应烧结制备细粉碳化硅陶瓷及其制备方法。

背景技术

[0002] 碳化硅的制备工艺主要有无压烧结和反应烧结。无压烧结是在常压下采用惰性气氛保护,通过烧结助剂进行烧结的工艺。通常有B、Al、Fe、Cr、Ca、Y等元素或者其氧化物作为烧结助剂促进碳化硅烧结的致密化。根据烧结助剂在烧结过程的相态分为固相烧结和液相烧结两种。1974年S Prochazka以高纯度 β -SiC细粉为原料,采用B和C作为烧结助剂在2020℃无压固相烧结制备碳化硅陶瓷,致密度达到了98%,弯曲强度达到500MPa,烧结传质方式为扩散机制。通过力学性能研究测试发现该工艺下获得的制品断裂方式为穿晶断裂,由于在高温下晶粒尺寸粗大,均匀性差,断裂韧性较低。另外对原料纯度要求较高,而且烧结温度大于2000℃,能耗过高。液相烧结机理为在烧结温度下烧结助剂形成共熔液相,烧结传质方式变为粘性流动传质,降低了烧结温度,减少了能耗,断裂方式为沿晶断裂。刘宝英等采用4.5%~7.5%氧化铝、2.5~5.5%氧化钇作为烧结助剂,烧结温度为1780℃,制备出的材料密度为3.13g/cm³,室温下弯曲强度达到了405MPa。由于液相挥发会造成陶瓷的致密度下降,因此强度略有下降,同时液相存在也影响材料的高温使用性能。

[0003] 反应烧结碳化硅陶瓷直接采用一定颗粒级配的碳化硅,与碳混合后成型生坯,然后在高温下进行渗硅,部分硅与碳反应生产碳化硅与原来坯体中的碳化硅结合,达到烧结目的。渗硅的方法有两种:一种是温度达到硅的熔融温度,产生硅的液相,通过毛细管的作用,硅直接进入坯体与碳反应生产碳化硅至烧结;另一种是温度大于硅的熔融温度,产生硅的蒸气,通过硅蒸气深入坯体达到烧结目的。前一种方法烧结后残留的游离硅一般较多,通常达到10~15%,有时会达到15%以上;用气相法渗硅,由于坯体的预留气孔可以尽量少,烧结后的游离硅含量可降低到10%。和无压烧结相比,反应烧结能在较低温度(1450~1700℃)下完成,烧结后的产品收缩仅在3%以内,可以实现近净尺寸烧结,碳与碳化硅的骨架可以预先车削成任何形状,这有利于产品尺寸和形状控制。采用的原料碳化硅、C结合剂等均无需特殊处理,生产成本较低。但是,反应烧结工艺决定了烧结坯体中残留游离硅,这部分对以后产品的应用产生影响,一方面使得烧结体的强度和耐磨性下降,另一方面游离硅的存在降低了碳化硅的耐酸碱性能。

[0004] 由于反应烧结生产工艺相对简单,生产成本较低,所以国内大部分碳化硅密封件、碳化硅轴承、碳化硅喷嘴等生产厂家所选择。但是普通的反应烧结工艺采用颗粒级配的碳化硅作为原料,杂质含量高,粒径分布宽(10~50微米)导致反应烧结材料的性能不高。近年来部分研究采用纳米级超细碳化硅微粉为原料制备出烧结密度为3.057g/cm³,弯曲强度达到800MPa以上的碳化硅陶瓷,显微硬度为28.1GPa。极大的提高了材料的机械性能,但纳米级的碳化硅微粉原料售价在万元/吨以上,生产成本过高,不利于规模化推广。

[0005] 细粉SiC陶瓷具有比普通SiC陶瓷具有更高的强度和硬度等优异的性能。由于普通

的反应烧结SiC陶瓷原料采用级配,粒径分布较宽,导致性能不理想,因此探索以成本极低的晶硅片切割刃料尾料细粉为原料制备反应烧结SiC陶瓷,具有十分广阔的市场空间和良好的经济及社会效益。

发明内容

[0006] 为了解决现有技术中存在的问题,本申请以晶硅片切割刃料尾料细粉为细粉原料反应烧结细粉碳化硅陶瓷,极大降低了制备成本,原料粉体通过化学法除杂,在混料机内将原料碳化硅细粉、炭黑以及各种烧结助剂混合均匀,注浆成型后烘干,最后高温渗硅,制备性能优异的细粉碳化硅陶瓷。

[0007] 具体的,本发明提供的细粉碳化硅陶瓷的制备方法,具体包括如下步骤:

[0008] S1:将炭黑、细粉碳化硅、分散剂、减水剂和分散介质混合,得到混合浆料,其中,所述细粉碳化硅为粒径为3.2~3.9微米的晶硅片切割刃料尾料细粉,所述炭黑和所述细粉碳化硅的质量比为1:6~8,所述分散剂和所述细粉碳化硅的质量比为1:120~150,所述减水剂和所述细粉碳化硅的质量比为1:800~1800,所述分散介质和所述细粉碳化硅的质量比为1:20~25;

[0009] S2:将所述混合浆料注浆成型,得到坯料,将成型后的坯料在75~85℃烘干4~6小时;

[0010] S3:将烘干后的坯料用由氮化硼、炭黑和硅粉组成的混合粉末进行包埋,之后依次于真空状态下100~300℃干燥2个小时,氮气气氛下在350~850℃排胶3个小时,真空状态下升温至1650~1720℃烧结,得到所述细粉碳化硅陶瓷,其中,混合粉末中炭黑、硅粉、氮化硼的质量比为1:50:1000~1250。

[0011] 优选地,所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮-K30和聚乙烯吡咯烷酮-K90的混合物,所述混合物中聚乙烯吡咯烷酮-K30和聚乙烯吡咯烷酮-K90按照质量比1:6~12的比例混合。

[0012] 优选地,所述减水剂为聚羧酸减水剂CE-64。

[0013] 优选地,所述分散介质为去离子水。

[0014] 优选地,S1中,将炭黑、细粉碳化硅、分散剂、减水剂和分散介质混合,得到混合浆料的具体步骤为:将炭黑、细粉碳化硅、分散剂和减水剂加入分散介质中,搅拌4~5小时,室温下测试粘度小于等于800mPa.s。

[0015] 优选地,S3中的烧结步骤是:S3中的烧结步骤是:包埋后的坯料依次在真空状态下150~200℃干燥2个小时,氮气气氛下560~600℃排胶3个小时,真空状态下升温至1650~1720℃烧结,保温2小时后随炉温冷却至室温。

[0016] 本发明还提供了一种细粉碳化硅陶瓷,由上述任一所述的制备方法制得。

[0017] 优选地,所述碳化硅陶瓷的密度为3.03~3.05g/cm³,弯曲强度为550~580MPa。

[0018] 本发明提供的细粉碳化硅陶瓷的制备方法,工艺简单,以成本极低的晶硅片切割刃料尾料细粉为细粉原料反应烧结SiC陶瓷,极大降低了制备成本,选择聚乙烯吡咯烷酮-K30和聚乙烯吡咯烷酮-K90的混合物作为分散剂,聚羧酸减水剂CE-64作为减水剂,对粒径在3.2~3.9微米之间的晶硅片切割刃料尾料起到很好的分散作用;选用氮化硼、炭黑和硅粉组成的混合粉末对坯料进行包埋,以控制最终产品中的游离硅含量,增强了产品的机械性能,提高了产品的最高使用温度;所制得的细粉碳化硅陶瓷机械性能好,致密度高,具有

比普通SiC陶瓷具有更高的强度和硬度等优异的性能,具有十分广阔的市场空间和良好的经济及社会效益。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例提供的细粉碳化硅陶瓷的制备方法的流程图;

[0020] 图2为本发明实施例2提供的细粉碳化硅陶瓷的断口扫描图片。

具体实施方式

[0021] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案能予以实施,下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0022] 一种细粉碳化硅陶瓷的制备方法,如图1所示,包括如下步骤:

[0023] S1:将炭黑、细粉碳化硅、分散剂、减水剂和分散介质混合,得到混合浆料,其中,细粉碳化硅为粒径为3.2~3.9微米的晶硅片切割刀料尾料细粉,炭黑和细粉碳化硅的质量比为1:6~8,分散剂和细粉碳化硅的质量比为1:120~150,减水剂和细粉碳化硅的质量比为1:800~1800,分散介质和细粉碳化硅的质量比为1:20~25;

[0024] S2:将混合浆料注浆成型,得到坯料,将成型后的坯料在75~85℃烘干4~6小时;

[0025] S3:将烘干后的坯料用由氮化硼、炭黑和硅粉组成的混合粉末进行包埋,之后依次于真空状态下以5℃/min的速度升温至100~300℃干燥2个小时,氮气气氛下以5℃/min的速度升温至350~850℃排胶3个小时,真空状态下以5℃/min的速度升温至1650~1720℃烧结,保温2小时后随炉温冷却至室温,得到所述细粉碳化硅陶瓷,其中,混合粉末中炭黑、硅粉、氮化硼的质量比为1:50:1000~1250。

[0026] 上述选用晶硅片切割刀料尾料细粉作为细粉原料反应烧结SiC陶瓷,极大降低了制备成本,其原料粉体通过化学法除杂,在混料机内将原料碳化硅细粉、炭黑以及各种烧结助剂混合均匀,注浆成型后烘干,最后高温渗硅,得到一种高致密、细颗粒反应烧结碳化硅陶瓷。

[0027] 由于作为原料粉体的晶硅片切割刀料尾料粒径在3.2~3.9微米之间,分散很困难,选择分散剂和减水剂制备均匀的浆料是制备碳化硅陶瓷的技术难点,因此,上述分散剂选用聚乙烯吡咯烷酮,优选地,选择一定比例的聚乙烯吡咯烷酮-K30和聚乙烯吡咯烷酮-K90的混合物,通过聚合度的组合调整,满足体系中粘度和强度的需要;减水剂选用聚羧酸减水剂CE-64,以降低粘度和增加稳定性,对晶硅片切割刀料尾料起到很好的分散作用,得到了均匀的混合浆料;由于目标产品中的游离硅含量对产品的机械性能及最高使用温度影响很大,本申请在制备过程中通过氮化硼、炭黑和硅粉组成的混合粉末对坯料进行包埋,以控制最终产品中的游离硅含量,增强了产品的机械性能。

[0028] 以下就本发明提供的制备方法制备细粉碳化硅陶瓷进行具体的举例说明。

[0029] 实施例1

[0030] 一种细粉碳化硅陶瓷的制备方法,包括如下步骤:

[0031] 将140g炭黑、860g粒径为3.2微米的细粉碳化硅,6g聚乙烯吡咯烷酮-K90、0.5g聚乙烯吡咯烷酮-K30、0.5g的聚羧酸减水剂CE-64,加入到40g去离子水中,机械搅拌5小时混合均匀,旋转粘度计室温下测试粘度不高于800mPa.s,得到混合浆料;

[0032] 将混合浆料采用注浆成型,得到坯料,将成型后的坯料在烘箱内以80℃烘干5小时;将烘干后的样品以硅含量为70g的氮化硼炭黑混合粉进行包埋,其中,混合粉末由炭黑1.4g、硅粉70g、氮化硼1400g组成。置于烧结炉内,依次于真空状态下以5℃/min的速度升温至150℃干燥2个小时,氮气气氛下以5℃/min的速度升温至600℃排胶3个小时,真空状态下以5℃/min的速度升温至1700℃烧结,保温2小时后随炉温冷却至室温,保温2小时后随炉温冷却至室温,样品取出后打磨得到最终制品。最终样品的密度为3.05g/cm³,弯曲强度为580MPa。

[0033] 实施例2

[0034] 一种细粉碳化硅陶瓷的制备方法,包括如下步骤:

[0035] 将140g炭黑、860g粒径为3.6微米的细粉碳化硅,6g聚乙烯吡咯烷酮-K90,1g聚乙烯吡咯烷酮-K30,0.5g的聚羧酸减水剂CE-64,加入到36g去离子水中,机械搅拌5小时混合均匀,旋转粘度计室温下测试粘度不高于700mPa.s,得到混合浆料;

[0036] 将混合浆料采用注浆成型,得到坯料,将成型后的坯料在烘箱内以80℃烘干5小时;将烘干后的样品以硅含量为80g的氮化硼炭黑混合粉进行包埋,其中,混合粉末由炭黑1.6g、硅粉80g、氮化硼1920g组成。置于烧结炉内,依次于真空状态下以5℃/min的速度升温至150℃干燥2个小时,氮气气氛下以5℃/min的速度升温至600℃排胶3个小时,真空状态下以5℃/min的速度升温至1700℃烧结,保温2小时后随炉温冷却至室温,样品取出后打磨得到最终制品。最终样品的密度为3.03g/cm³,弯曲强度为550MPa。

[0037] 实施例3

[0038] 一种细粉碳化硅陶瓷的制备方法,包括如下步骤:

[0039] 将140g炭黑、860g粒径为3.9微米的细粉碳化硅,6g聚乙烯吡咯烷酮-K90,1g聚乙烯吡咯烷酮-K30,0.5g的聚羧酸减水剂CE-64,加入到36g去离子水中,机械搅拌5小时混合均匀,旋转粘度计室温下测试粘度不高于700mPa.s,得到混合浆料;

[0040] 将混合浆料采用注浆成型,得到坯料,将成型后的坯料在烘箱内以85℃烘干5小时;将烘干后的样品以硅含量为80g的氮化硼炭黑混合粉进行包埋,其中,混合粉末由炭黑1.6g、硅粉80g、氮化硼1760g组成。置于烧结炉内,依次于真空状态下以5℃/min的速度升温至200℃干燥2个小时,氮气气氛下以5℃/min的速度升温至580℃排胶3个小时,真空状态下以5℃/min的速度升温至1650℃烧结,保温2小时后随炉温冷却至室温,样品取出后打磨得到最终制品。最终样品的密度为3.06g/cm³,弯曲强度为570MPa。

[0041] 对实施例2所制备的细粉碳化硅陶瓷进行SEM测试及弯曲强度测试,将烧结后的样品取出制样,尺寸为3×3×36mm的长条,在万能试验机做三点弯曲强度测试,然后在扫描电镜下观察断口形貌。实施例2所得样品断口形貌如图2所示。从图中可以看出碳化硅颗粒大小为3.6微米左右,没有发现较大的气孔分布,结构均匀,三点弯曲强度测试显示弯曲强度达到了550MPa,这与其高致密度及气孔含量少有着密切关系。

[0042] 以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例,其保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或变换,均在本发明的保护范围之内,本发明的保护范围以权利要求书为准。

碳黑、细粉碳化硅、分散剂、减水剂和分散介质混合，得到混合浆料



混合浆料注浆成型，得到坯料，在75~85°C烘干4~6小时



坯料包埋，在1650~1720°C烧结，得到碳化硅陶瓷

图1

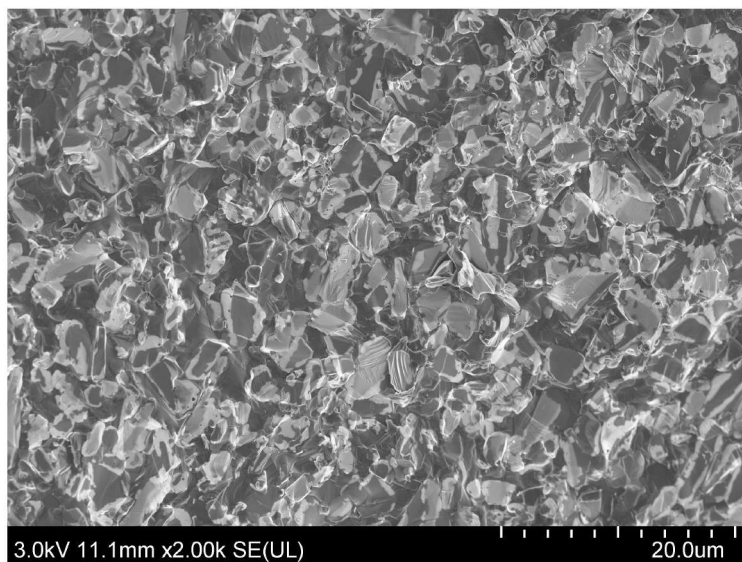


图2