(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118510724 A
(43)申请公布日 2024.08.16

(21)申请号 202380015793.1
(22)申请日 2023.01.10
(30)优先权数据
FR2200195 2022.01.11 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2023/050036 2023.01.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/135389 FR 2023.07.20
(71)申请人 欧洲技术研究圣戈班中心
地址 法国库伯瓦
(72)发明人 M·R·阿夫哈德 L·圣-米格尔 T·钱皮昂
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 黄念 张华
(51)Int.Cl.
C01B 35/04(2006.01)
C04B 35/58(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

用于通过干法合成二硼化物粉末的方法

(57)摘要

一种用于通过干法制备二硼化物粉末MB_2的方法,其中M是属于元素周期表第4族的化学元素,根据平衡反应$MO_2+B_2O_3+yR+xA_2O\rightarrow MB_2+A_{2x}R_YO_{5+x}$使所述元素M的氧化物$MO_2$还原,其中R是选自Al、Si、Ti、Zr、Hf、Y、Sc和镧系元素的还原性元素,以及A_2O是碱金属元素A的氧化物。通过所述方法获得的粉末。

CN 118510724 A

1.一种用于通过使所述M的氧化物还原来合成二硼化物粉末MB_2的方法,其中M是属于元素周期表第4族的化学元素,该方法包括以下步骤:

-制备原料的混合物,该原料包含以下物质,并且优选由以下物质组成:

a)其所述氧化物MO_2的质量含量为至少95%的粉末,和

b)包含氧化硼或氧化硼前体的粉末,其以B_2O_3表示的硼含量为至少30%;和

c)至少一种还原元素R的金属粉末,R选自Al、Si、Ti、Zr、Hf、Y、Sc、镧系元素;和

d)碱金属元素A的氧化物粉末,其具有至少70%的A_2O质量含量,

它们的各自比例产生以下根据所述MO_2、B_2O_3、R和A_2O表示的平衡反应:

$$MO_2+B_2O_3+yR+xA_2O\rightarrow MB_2+A_{2x}R_yO_{5+x} \quad (3)$$

-在稀有气体流下、在高于600℃且低于1500℃的温度下,在腔室中加热所述混合物,

所述原料的混合物具有以下特征:

-所述包含氧化物MO_2的粉末的中值粒径在1μm和100μm之间,和

-所述包含氧化硼或氧化硼前体的粉末的中值粒径在5μm和200μm之间;和

-x大于或等于1

-y大于0.5。

2.根据权利要求1所述的用于合成二硼化物粉末MB_2的方法,其中在碱金属元素A的氧化物粉末中的羟基质量含量,其以OH的质量的形式进行计算,为小于40%。

3.根据权利要求1或2所述的用于合成二硼化物粉末MB_2的方法,其中所述氧化硼或氧化硼前体选自具有化学式$NaBO_2$的偏硼酸钠、具有式$Na_2B_4O_7$的无水硼砂、或其它硼酸盐,如具有式$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$的天然硼砂、具有式$Na_2B_4O_7\cdot 5H_2O$的八面硼砂、具有式$Na_2B_4O_7\cdot 4H_2O$的四水硼砂、具有式$NaCaB_5O_9\cdot 8H_2O$的硼钠钙石、斜硼钠钙石$NaCaB_5O_9\cdot 5H_2O$、具有式H_3BO_3的天然硼酸、氮化硼。

4.根据紧接前一项权利要求所述的用于合成二硼化物粉末MB_2的方法,其中所述包含氧化硼的粉末是无水碱金属硼酸盐粉末,优选无水硼酸钠粉末。

5.根据前述权利要求之一所述的用于合成MB_2粉末的方法,其中所述包含氧化物MO_2的粉末的中值粒径大于7μm和/或小于50μm。

6.根据前述权利要求之一所述的用于合成MB_2粉末的方法,其中所述包含氧化硼的粉末的中值粒径大于30μm和/或小于100μm。

7.根据前述权利要求之一所述的用于合成MB_2粉末的方法,其中所述包含氧化硼的粉末的中值粒径与所述包含氧化物MO_2的粉末的中值粒径之比小于10和/或大于1。

8.根据前述权利要求之一所述的用于合成MB_2粉末的方法,其中在所述腔室中的加热温度大于700℃和/或小于1400℃。

9.根据前述权利要求之一所述的用于合成MB_2粉末的方法,其中所述稀有气体选自氩气或氦气。

10.根据紧接前一项权利要求所述的用于合成MB_2粉末的方法,其中A是元素Na。

11.根据紧接前一项权利要求所述的用于合成MB_2粉末的方法,其中R是元素Al和/或Si。

12.根据前述权利要求之一所述的用于合成MB_2粉末的方法,其中M是元素Ti,A是元素Na,以及R是元素Al和/或Si。

13.一种包含大于95重量%的根据权利要求1至12之一获得的化合物MB_2的粉末,M在Ti、

Zr、Hf中选择,其中值直径在0.5μm和50μm之间,并且其化学组成包含以下元素质量百分数:

-元素氧(O):小于1.3%;

-元素碳(C):小于0.5%;

-元素氮(N):小于0.5%;

-元素硫(S):小于400ppm;

-元素铁(Fe):小于0.45%;

-元素镍(Ni):小于0.4%;

-元素钴(Co):小于0.4%;

-碱金属的元素总和(Li+Na+K+Rb+Cs):小于1%;

-碱土金属的元素总和(Be+Mg+Ca+Sr+Ba):小于1%。

-金属形式的元素R的含量:小于2%,R优选不同于M,R为至少一种选自Al、Si、Ti、Zr、Hf、Y、Sc、镧系元素的元素,

其它元素的总和小于2%。

14.根据权利要求13所述的TiB_2粉末,其化学组成包含以下元素质量百分数:

-钛(Ti):大于68%和/或小于72%,

-硼(B):大于29%和/或小于33%,

-优选地磷(P)小于0.3%,

-金属铝:小于2%,

-金属硅:小于1%。

15.根据权利要求13或14之一所述的MB_2粉末,其中所述粉末的颗粒的当量直径之比$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$小于1.5,更优选小于1.2。

16.一种混合物,其包含在90质量%至99.9质量%之间的根据权利要求13至15之一的MB_2粉末和在0.1质量%至10质量%之间的一种或多种烧结粉末,所述烧结粉末选自二硼化铝、二硼化镁、五硼化钨、六硼化钙、六硼化硅、如果M=Ti或Hf时任选的二硼化锆的粉末,优选其纯度大于95质量%。

17.一种用于制备烧结陶瓷体的方法,其包括以下步骤:

a)制备起始原料,该起始原料包括:

-根据权利要求13至15所述的MB_2粉末,或根据权利要求16所述的粉末混合物,

-水性溶剂,特别是去离子水,

-优选地,成型添加剂,

b)将起始原料成型为预成型件的形式;

c)在凝固或干燥后从模具中取出;

d)任选地,干燥所述预成型件,优选地直到残余水分含量在0重量%至0.5重量%之间,

e)将预成型件装入炉中并在惰性气氛下、优选在氩气下或在真空下、优选在1600℃至2200℃之间的温度下烧制该预成型件。

18.一种通过根据前一项权利要求所述的方法获得的烧结陶瓷体。

19.根据前述权利要求所述的烧结陶瓷体作为以下物体的全部或部分的用途:膜、防护涂层或抗磨损涂层、覆盖物或耐火块、阳极涂层或阳极块或阴极涂层或阴极块、热交换器、金属熔化坩埚、特别地用于有色金属的金属熔化坩埚、切割工具。

用于通过干法合成二硼化物粉末的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制备或合成元素周期表第4族元素的二硼化物、特别是二硼化钛的新方法。

[0002] 元素周期表第4族元素的二硼化物,特别是二硼化钛、二硼化锆或二硼化铪具有许多优点,包括高耐熔性、高韧性和优异的化学惰性。

[0003] 二硼化钛特别地是一种具有低密度(约4.5g/cm^3)、高硬度、高热导率和低电阻率的陶瓷材料。这使得它成为用于多种应用的潜在令人关注的材料,如耐火材料应用,其中热导率和高电导率是有利的,特别是热交换器、电解反应器的阳极或阴极的涂层或甚至组合物,或甚至在某些温度应用中或在极具腐蚀性的化学介质中的膜,以及金属切割工具,特别是用于有色金属的切割工具,或切割工具或屏蔽或抗磨损涂层。

[0004] 所有这些应用都说明了对于这种材料的需求非常高,并且目前正在不断增加。

[0005] 二硼化物在自然状态下不存在。二硼化钛可以特别地通过以下方法获得:例如通过钛(或其氧化物或氢化物)与元素硼在1000℃下直接反应,或通过氧化钛和氧化硼的碳热还原反应。在后一种情况下,反应包括在高于1500℃的温度下,根据以下简化反应使粉末混合物进行反应:

[0006] $TiO_2(s)+B_2O_3(s)+5C\ (s)\rightarrow TiB_2(s)+5CO(g)$ (1)

[0007] 然而,这种方法具有约30%的理论材料效率。

[0008] 另一种较少知道的方法在于特别地用碳化硼代替氧化硼粉末,如由以下平衡反应所示:

[0009] $2TiO_2+B_4C+3C\rightarrow 2TiB_2+4CO$ (2)

[0010] 此类反应的优点是其较高的理论物质效率(55.4%)和因此较少的一氧化碳的释放,但其具有的缺点是需要高于1600℃的反应温度,并且产生不可忽略的量的气态形式的CO,这带来了卫生、安全和环境问题。

[0011] 此外,由于所需的最终二硼化钛粉末变得更细(通常具有在5μm和50μm之间的中值直径)或超细(小于5μm的中值直径),用于制造这种材料的方法全部都变得更加昂贵和耗能。

[0012] 另一种已知的解决方案包括使用金属热还原法,其使用金属形式的元素如Al、Si、Mg、Ca代替碳。与这些试剂的使用相关的放热反应通过自蔓延高温合成(SHS)产生二硼化物,但导致试剂转化不完全,这照惯例需要与硼酸H_3BO_3进行二次反应,以获得更好的二硼化物转化率。

[0013] 另一种解决方案还包括在熔融的或为溶液形式的盐混合物中进行合成。来自武汉科技大学以WO2020073767A1公布的专利申请由此提出了一种用于由包含钛(或锆或铪)源、硼源、还原剂(金属形式的Si或Al)和碱金属盐的混合物制备TiB_2或(Zr,Hf)B_2层的方法,该方法更便宜且更环保。碱金属盐可以选自钠、锂或钾的水合物、硅酸盐或碳酸盐,以在低温下形成液相。然而,添加硅酸盐会导致反应产物难以分离。添加碳酸盐会产生CO_2释放问题,这是由于碳酸盐在合成反应过程中的分解。

[0014] 本发明的目的因此是改进上述合成方法,以获得元素周期表第4族元素的二硼化

物粉末、特别是TiB_2粉末,该粉末是:

[0015] -细粉,即通常具有在0.5μm和50μm之间的中值直径的粉末;

[0016] -纯度更高,即其作为以下污染物的元素质量含量之和小于5%:氧(O)、硫(S)、碳(C)、氮(N)、铁(Fe)、磷(P)、硅(Si)和/或铝(Al),特别是以金属形式,钴(Co)、镍(Ni)、碱金属(Li+Na+K+Rb+Cs)、碱土金属(Be+Mg+Ca+Sr+Ba),并且优选地,即污染物的总元素质量含量小于3%,或小于或等于2%;

[0017] 同时具有:

[0018] -令人满意的材料效率,例如至少20%;

[0019] -易于从反应产物中提取所述二硼化物粉末的能力;

[0020] -非常低的、优选没有CO或CO_2的释放,和

[0021] -无需采用对于粉末合成来说过于复杂的工业工艺。

发明内容:

[0022] 特别地,根据第一方面,本发明涉及一种用于在低于1500℃、优选低于1400℃、优选低于1300℃,或甚至1200℃的温度下制备元素周期表第4族元素的二硼化物(特别是二硼化钛TiB_2)粉末的替代方法,为了这个目的,凭借适当选择起始粉末,而不使用溶剂或表面活性剂。

[0023] 更具体地,本发明涉及一种通过还原所述元素M的氧化物MO_2来制备二硼化物MB_2粉末的方法,其中M是属于元素周期表第4族的化学元素,所述方法包括以下步骤:

[0024] -制备原料混合物,该原料混合物包含以下物质、并且优选由以下物质组成:

[0025] a)其所述氧化物MO_2的质量含量为至少95%的粉末,和

[0026] b)包含氧化硼或氧化硼前体的粉末,其以B_2O_3表示的硼含量为至少30%;和

[0027] c)至少一种还原元素R的金属粉末,R选自Al、Si、Ti、Zr、Hf、Y、Sc、镧系元素;和

[0028] d)碱金属元素A的氧化物粉末,其具有为至少70%的A_2O的质量含量,它们各自的比例产生优选对应于根据所述MO_2、B_2O_3、R和A_2O表示的以下平衡反应:

[0029] $MO_2+B_2O_3+yR+xA_2O\rightarrow MB_2+A_{2x}R_yO_{5+x}$ (3)

[0030] -在高于600℃并低于1500℃的温度下,在稀有气体流下,在腔室(enclosure)中加热所述混合物,以获得化合物MB_2,

[0031] 所述原料混合物具有以下特征:

[0032] -所述包含氧化物MO_2的粉末的中值粒径在1μm和100μm之间,和

[0033] -包含氧化硼或氧化硼前体的粉末的中值粒径在5μm和200μm之间;和

[0034] -x大于或等于1

[0035] -y大于0.5。

[0036] 根据本发明的优选但非限制性的实施方案,如果合适,其可以彼此组合:

[0037] -其所述氧化物MO_2的质量含量为至少95%的粉末、包含氧化硼或氧化硼前体的粉末、至少一种还原元素R的金属粉末、以及碱金属元素A的氧化物粉末的质量总和占所述混合物的80重量%以上,或甚至90重量%以上,或甚至占所述混合物的95重量%以上。

[0038] -其所述氧化物MO_2的质量含量为至少95%的粉末包含许多种MO_2氧化物,特别是TiO_2、ZrO_2和/或HfO_2的混合物。

[0039] -其所述氧化物MO_2的质量含量为至少95％的粉末包含具有至少两种不同元素M的混合氧化物,M选自Ti、Zr和Hf,

[0040] -所述粉末由氧化物MO_2组成、优选由氧化钛组成。

[0041] -所述粉末包含氧化硼或氧化硼的前体,其以B_2O_3表示的硼质量含量为至少40％。

[0042] -所述金属粉末包含至少一种选自元素铝(Al)和/或硅(Si)的还原元素R。

[0043] -碱金属元素A的氧化物(优选氧化钠(Na_2O))粉末具有为至少80％的A_2O的质量含量。

[0044] -碱金属元素A的氧化物粉末中的羟基(OH)的含量,以OH的质量相对于A_2O的质量的形式计算,优选小于30％,更优选小于20％,或甚至小于10％,或甚至小于5％,或甚至基本为零。

[0045] -在所述腔室中的气流的流速为每立方米腔室0.5L/min至10L/min之间。

[0046] -所述包含氧化物MO_2的粉末的中值粒径在30μm和100μm之间,更优选在30μm和50μm之间。

[0047] -包含氧化硼的粉末的中值粒径在10μm和100μm之间。

[0048] -所述碱金属氧化物原料混合物的总含量,以A_2O形式计算,等于或大于对于所述反应(3)所必需的量,使得x大于1,优选x在1.5和5之间,更优选x在1.5和2之间。

[0049] -所述原料混合物的H_2的残留质量含量小于5％,如在大气压下、在400℃的温度下所测量的。

[0050] -y大于1。

[0051] 根据一个可能的实施方案,原料混合物包含属于元素周期表第4b族的第一化学元素M的氧化物MO_2粉末,和属于元素周期表第4b族的不同于第一元素的第二化学元素M的第二氧化物MO_2粉末,M选自Ti、Zr或HfO_2。

[0052] 根据可与前一个实施方案相组合的另一个实施方案,原料混合物包含至少一种氧化物MO_2粉末,其中M是至少两种、优选两种属于元素周期表第4b族的化学元素的混合物。

[0053] 如在下面将更详细地描述的,参数的这种组合有利地使得可以获得具有令人满意的材料效率的高纯度的二硼化物MB_2的细粉末,使用的方法释放很少或不释放CO或CO_2,并且允许易于提取所述二硼化物粉末的能力,而不使用工业上过于复杂的粉末合成方法。

[0054] 导致元素M的氧化物还原为元素M的二硼化物的各自比例为在前述要点a)至d)中提到的各种试剂的产生平衡反应(3)的基本化学计量的量。

[0055] 例如,在使用$Na_2B_4O_7$类型的氧化锂前体的情况下,在反应(3)中的1摩尔B_2O_3相当于添加半摩尔试剂$Na_2B_4O_7$。

[0056] 因此,在使用氧化硼B_2O_3的情况下,将平衡反应(3)写为:

[0057] $MO_2+B_2O_3+R+xA_2O\rightarrow MB_2+A_{2x}RO_{5+x}$

[0058] 在使用氧化硼前体$Na_2B_4O_7$的情况下,将平衡反应(3)写为:

[0059] $MO_2+B_2O_3+yR+xA_2O\rightarrow MB_2+A_{2x}R_yO_{5+x}$

[0060] 其中M＝Ti A＝Na R＝Al x＝5/3和y＝10/3

[0061] 特别地,与使用熔融盐或置于溶剂(特别是水)的溶液中的合成方法不同,通过干法并且特别地通过使用弱羟基化或非羟基化的碱金属元素A的氧化物粉末而不是使用溶液中的碱金属盐(例如,如由WO2020073767A1所描述的)的根据本发明的方法有利地允许最佳

反应,也就是说具有最大的物料平衡,同时允许在腔室中合成之后易于分离元素M的二硼化物粉末。

[0062] 根据本发明的其它优选实施方案,如果合适,这些实施方案可以彼此组合:

[0063] -氧化硼前体选自其中硼为非碳化物、非金属形式和除盐以外的形式、并且特别地除卤化物以外的形式的化合物,例如氮化硼。

[0064] -氧化硼选自B_2O_3、具有化学式$NaBO_2$的偏硼酸钠、具有式$Na_2B_4O_7$的无水硼砂、或其它硼酸盐,如具有式$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$的天然硼砂、具有式$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$的八面硼砂(tincalconite)、具有式$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$的四水硼砂、具有式$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$的硼钠钙石、具有式$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$的斜硼钠钙石(proberite)、具有式H_3BO_3的天然硼酸。优选地,所述氧化硼选自化学具有式$NaBO_2$的偏硼酸钠、具有式$Na_2B_4O_7$的无水硼砂、或其它硼酸盐,如具有式$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$的天然硼砂、具有式$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$的八面硼砂、具有式$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$的四水硼砂、具有式$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$的硼钠钙石、具有式$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$的斜硼钠钙石;

[0065] -包含氧化硼的粉末为无水碱金属硼酸盐粉末,优选为无水硼酸钠粉末。

[0066] -所述包含氧化物MO_2的粉末的颗粒的中值直径(D_{50})大于7μm,优选大于或等于10μm和/或小于50μm,或甚至小于30μm。

[0067] -所述包含氧化物MO_2的粉末的颗粒的直径D_{90}小于100μm,优选小于80μm,优选小于或等于50μm,更优选小于或等于40μm,

[0068] -所述包含氧化硼的粉末的颗粒的中值直径(D_{50})大于10μm,优选大于或等于30μm和/或小于100μm,或甚至小于50μm。

[0069] -所述还原性金属粉末R的颗粒的中值直径(D_{50})大于10μm,优选大于或等于30μm和/或优选小于100μm,优选小于50μm,或甚至小于30μm。

[0070] -碱金属元素A的氧化物粉末为颗粒形式的粉末,其粒径大于30μm和/或小于100μm。

[0071] -所述包含氧化硼的粉末的中值粒径与所述金属氧化物粉末M的中值粒径之比小于30,优选小于或等于10和/或大于5,优选大于2。该比使得可以优化转化为元素M的二硼化物的转化率。

[0072] -所述包含氧化硼的所述粉末的中值粒径与所述包含氧化物M_2的粉末的中值粒径之比小于10和/或大于1。

[0073] -A为元素Na。

[0074] -R为元素Al和/或Si

[0075] -M为元素Ti,A为元素Na,以及R为元素Al和/或Si。

[0076] -包含氧化物MO_2的粉末为氧化钛粉末,优选为金红石或锐钛矿粉末,甚至更优选为金红石。

[0077] -在包含氧化物MO_2(优选氧化钛)的粉末中,$SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+Na_2O+K_2O+CaO+MgO$的质量含量小于5%。特别地,在包含氧化物$MO_2$(优选氧化钛)的粉末中$SiO_2$的质量含量优选小于或等于2%。在包含氧化物$MO_2$(优选氧化钛)的粉末中$Al_2O_3$的质量含量优选小于或等于2%。优选地,在所述包含氧化物MO_2(优选氧化钛)的粉末中,$Fe_2O_3+Na_2O+K_2O+CaO+MgO$的质量含量优选小于或等于1%。优选地,在所述包含氧化物MO_2(优选氧化钛)的粉末中,碳元素(C)+氮(N)之和的质量含量优选小于或等于1%,优选小于或等于0.5%。

[0078] -除还原性金属粉末R,当它特别是硅粉时,可能含有该元素外,在原料混合物中以SiO_2形式表示的硅元素(Si)的质量含量在反应前优选小于2%,更优选小于1%。

[0079] -原料预先在室温和150℃之间的温度下进行干燥。

[0080] -合成温度,其为在所述腔室内的加热温度,大于700℃,优选大于800℃和/或小于1400℃,优选小于1300℃,更优选小于1200℃。

[0081] -腔室的压力几乎保持恒定,例如在0.5巴和1.5巴之间,并且甚至更优选地,腔室处于大气压下(1巴)。

[0082] -吹扫腔室的气体优选为稀有气体,例如氩气或氦气,优选氩气。优选地,吹扫腔室的气体(优选为稀有气体)被带入腔室中与原料混合物接触。流速优选为每立方米腔室0.5L/min至5L/min,优选在每立方米腔室0.5L/min至3L/min之间,优选在每立方米腔室0.5L/min至2L/min之间。过低的吹扫会导致不完全反应,并且更具体地会导致在二硼化物MB_2的最终粉末中存在的不期望的残留物。

[0083] -为每立方米腔室且每千瓦腔室加热功率0.005L/min至1L/min的惰性非氧化性吹扫气体流量比是特别优化的,优选在每立方米腔室且每千瓦腔室加热功率0.01L/min至0.5L/min之间。

[0084] 反应后,细分的元素周期表第4族元素的粗制二硼化物粉末可以容易地从加热步骤后的腔室中产生的粗混合物中被提取出。

[0085] 根据一个可能的实施方案,筛分操作,通常筛分至为100μm,优选为50μm的直径,或甚至轻度压碎或振动,使得可以消除团聚物并分离出元素M的二硼化物的粗制粉末。悬浮液通过向先前研磨的粗混合物中添加溶剂(优选去离子水)进行实施,质量比为1份粗混合物相对于至少20份(优选50份)溶剂。将所述悬浮液过滤至最佳尺寸,该最佳尺寸通常小于30μm,优选小于20μm,以允许包含反应(3)的其它产物的非常细小的残留物的液体通过。然后将由元素M的二硼化物粉末组成的过滤截留物进行煅烧或干燥(优选在空气中)、在高于80℃、优选高于100℃和/或优选低于300℃、优选低于200℃、优选低于150℃的温度下进行。

[0086] 根据一个可能的实施方案,将上述悬浮液过滤后得到的所述液体(其包含除元素M的二硼化物粉末之外的反应(3)的产物)在水和碱性溶液的存在下进行热处理,以形成元素R的水合物和碱金属氢氧化物。该实施方案使得可以升级具有式$A_{2x}R_yO_{5+x}$的反应产物(3)。优选地,这个可能的实施方案在元素R为Al且碱金属A为钠的情况下是特别有利的。

[0087] 本发明还涉及一种根据前述方法获得的元素周期表第4族元素M的二硼化物粉末,特别是二硼化钛TiB_2粉末。

[0088] 所述粉末包含大于95质量%的化合物MB_2,M选自Ti、Zr和Hf。该粉末的中值粒径在0.5μm和50μm之间,并且其进一步包含以下质量百分比:

[0089] -元素氧(O):小于1.3%,优选小于1.2%,优选小于1%,或甚至小于0.5%;

[0090] -元素碳(C):小于0.5%,优选小于0.1%;

[0091] -元素氮(N):小于0.5%,优选小于0.1%;

[0092] -元素硫(S):小于400ppm,优选小于300ppm或甚至小于150ppm,或甚至小于100ppm或小于50ppm;

[0093] -元素铁(Fe):小于0.45%,优选小于0.4%;

[0094] -元素镍(Ni):小于0.4%,优选0.2%,或甚至小于0.1%;

[0095] -元素钴(Co):小于0.4%,优选0.2%,或甚至小于0.1%;

[0096] -碱金属Li+Na+K+Rb+Cs的元素总和:小于1%,优选小于0.5%;

[0097] -碱土金属(Be+Mg+Ca+Sr+Ba)的元素总和:小于1%,优选小于0.5%,或甚至小于0.25%;

[0098] -金属形式的元素R的含量:小于2%,优选小于1%,更优选小于0.5%,R优选不同于M,R为至少一种选自Al、Si、Ti、Zr、Hf、Y、Sc、镧系元素的元素,

[0099] 其它元素的总和小于2%,优选小于1%。

[0100] 优选地,元素M的二硼化物粉末中元素氧(O)+氮(N)+碳(C)的总和小于1.5%,或甚至小于或等于1.2%。

[0101] 优选地,在元素M的二硼化物粉末中的金属形式的硅(Si)的质量含量小于0.1%。

[0102] 优选地,元素M的二硼化物粉末的金属形式的铝(Al)的质量含量小于2%,优选小于1%,优选小于0.5%。

[0103] 优选地,根据本发明的MB_2的最终粉末不包含任何结晶相,如M_2O_3、M_3B_4,如通过X射线衍射测量(可检测)的。优选地,所述粉末仅包含MB_2的结晶相,如通过X射线衍射测量(可检测)的。

[0104] 优选地,粗制粉末(即在加热步骤之后从腔室中提取粗混合物之后的粉末,特别是在分离出式$A_{2x}R_yO_{5+x}$的反应产物(3)之后的粉末)的颗粒当量直径的比$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$小于2、优选小于1.5、更优选小于1.2或甚至小于1。百分位数D_{10}、D_{50}和D_{90}分别是对应于以所述粉末的递增顺序分级的按体积计的粒径分布累积曲线上的10%、50%和90%百分比的直径。

[0105] 如果M=Ti,则元素Ti的质量含量优选大于68%和/或小于72%,并且元素硼的质量含量优选大于29%和/或小于33%。优选地,元素磷的质量含量小于0.3%、优选小于0.2%、或甚至小于0.1%。

[0106] 此类元素周期表第4族元素M的二硼化物粉末,特别是高纯度且细小、粒度规则的TiB_2粉末,使得可以通过烧结获得具有小于7体积%的总孔隙率的烧结陶瓷体,而无需使用添加过渡金属(如Ni、Fe或Co),过渡金属能够导致由这些金属形成不期望的二次金属硼化物。

[0107] 此类粉末使得可以获得部件形式的烧结陶瓷体,其至少一个尺寸、优选所有整体尺寸大于5cm,或甚至大于10cm,并且具有也小于7%的总孔隙率,非常窄的孔径分布,而在烧结时不会变形,并且也不会收缩开裂。

[0108] 优选地,M为Ti。

[0109] 所述元素周期表第4族元素M的二硼化物粉末这时为化合物TiB_2的粉末,其进一步包含以下质量百分比中的一种或多种:

[0110] -钛(Ti):大于68%和/或小于72%,

[0111] -硼(B):大于29%和/或小于33%,

[0112] -氧(O):小于1%,优选小于0.5%,或硫(S)小于400ppm、小于300ppm、小于100ppm、优选小于50ppm,

[0113] -优选磷(P):小于0.3%,优选小于0.2%,优选小于0.1%。

[0114] 所述元素周期表第4族元素M的二硼化物粉末这时为TiB_2粉末,其化学组成包含以下元素质量百分比:

[0115] -钛(Ti):大于68%和/或小于72%,

[0116] -硼(B):大于29%和/或小于33%,

[0117] -优选磷(P)小于0.3%,

[0118] -金属铝:小于2%,

[0119] -金属硅:小于1%。

[0120] MB_2粉末颗粒的当量直径的比$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$有利地小于1.5、更优选小于1.2或甚至小于或等于1.0。

[0121] 本发明还涉及一种混合物,该混合物包含在90重量%至99.9重量%之间的根据本发明的元素周期表第4族元素M的二硼化物和在0.1重量%至10重量%之间的一种或多种烧结粉末、或甚至由元素周期表第4族元素M的二硼化物粉末(优选为二硼化钛(TiB_2))组成,该烧结粉末选自二硼化铝、二硼化镁、二硼化锆、五硼化钨、六硼化钙(优选六硼化硅)、任选地二硼化锆(如果M=Ti或Hf)的粉末,其纯度大于95质量%,优选大于98质量%。大于95质量%的纯度是指所述相或最稳定的主要化合物的纯度:例如,在二硼化铝粉末的情况下,大于95质量%的AlB_2,或对于五硼化钨粉末,含有大于95质量%的W_2B_5。

[0122] 本发明同样涉及一种用于制备烧结陶瓷体的方法,该方法包括以下步骤:

[0123] a)制备起始原料,包括:

[0124] -元素周期表第4族元素M的二硼化物粉末,优选TiB_2和/或$(Zr,Hf)B_2$,优选TiB_2,如通过根据本发明的方法获得的,或为如上所述包含所述粉末和一种或多种所述烧结粉末的粉末混合物。

[0125] -水性溶剂,特别是去离子水,

[0126] -优选地,成型添加剂,

[0127] b)将原料成型为预成型件的形状,优选通过压制,

[0128] c)在凝固或干燥后从模具中取出;

[0129] d)任选地,干燥该预成型件,优选直到残余水分含量被包含在0重量%至0.5重量%之间,

[0130] e)将预成型件装入炉中并在惰性气氛下(优选在氩气下)或在真空下、优选在1600℃至2200℃之间的温度下烧制该预成型件。

[0131] 本发明还涉及由此获得的烧结陶瓷体以及通过前述方法获得的烧结陶瓷体作为以下物体的全部或部分的用途:膜(特别是用于过滤液体或气体)、防护涂层或抗磨损涂层、覆盖物或耐火块、阳极涂层或阳极块、或阴极涂层或阴极块,特别是电解反应器、热交换器、金属熔化坩埚、特别地用于有色金属的金属熔化坩埚、切割工具。

[0132] 定义

[0133] 结合本发明的前述描述,给出以下指示和定义:

[0134] -在本说明书中,除非另有明确规定,所有百分比都是基于干材料按重量计给出的。

[0135] -术语“氧化硼”应理解为是指任何包含硼和氧的氧化物,任选地具有至少一种其它元素,特别是选自Na、Ca的元素,该氧化物任选地是水合的。

[0136] -氧化硼前体在此被理解为是指包含元素硼(B)的粉末,其通过氧化,例如通过在氧化气体中加热,优选在空气中,加热至低于600℃的温度,或通过与原料混合物中存在的

氧化物接触,进行氧化以产生在反应(3)的化学方程式中存在的试剂B_2O_3。

[0137] -材料效率是将获得的元素M的粗制二硼化物粉末的质量除以在热处理前的试剂粉末的干混合物(水分少于5%)的质量来计算的。

[0138] -"粗制混合物"是理解为在原料混合物的加热和反应之后,并且在提取元素M的粗制二硼化物粉末的额外处理(例如通过筛选或轻微研磨)之前,在腔室出口直接获得的混合物。

[0139] -构成粉末的颗粒的中值直径(或中值"尺寸")在本发明的意义内通过表征粒径分布、特别地通过激光粒度仪而给出。粒度分布的表征照惯例根据ISO 13320-1标准用激光粒度分析仪进行实施。该激光粒度分析仪可以是例如来自HORIBA的Partica LA-950。为了本说明书的目的,并且除非另有提及,否则所述中值粒径分别是指这样的粒径:该群体的50质量%低于该粒径。被称为粉末的一组颗粒的"中值直径"或"中值尺寸",D_{50}百分位,即,将所述颗粒分成体积相等的第一和第二群体的尺寸,这些第一和第二群体仅包含具有分别大于或小于所述中值尺寸的尺寸的颗粒。还可以确定粒子或颗粒粉末的百分位数D_{10}和D_{90},它们是以递增顺序分级的按体积计的颗粒直径累积分布曲线上分别对应于10%和90%百分比的直径。

[0140] -单质化学物质的含量可以根据ISO 21068:2008标准来测定。

[0141] 特别地,以下物质的质量含量:

[0142] -O、N、C和S通过LECO®品牌的分析仪进行测量,

[0143] -Si、Al、Co、Ni、碱金属(Li+Na+K+Rb+Cs)、碱土金属(Be+Mg+Ca+Sr+Ba)、Fe、P可以通过ICP(感应耦合等离子体)进行测定,

[0144] -元素M(特别是Ti、Zr、Hf)的含量优选通过ICP测定。

[0145] -金属形式的铝或金属形式的硅或化合物MB_2可以通过X射线衍射进行测定。

[0146] -碱金属元素A的氧化物粉末的羟基(OH)含量可以通过pH计量法进行测定。

[0147] -实际粉末密度通过氦比重法来测量,例如使用Micromeritics AccuPyc1330设备来测量。

[0148] -陶瓷体的总孔隙率是例如根据ISO 18754测量的堆积密度与例如根据ISO 5018测量的绝对密度之比(以百分比表示)。

[0149] 除非另有说明,否则在本说明书中的所有百分数均为质量百分比。

[0150] 附图

[0151] 图1示出了根据本发明的实施例2的粗制粉末。

[0152] 图2示出了根据对比实施例1的粗制粉末。

[0153] 图3示出了对比实施例3的粗制粉末。

[0154] 发明详述

[0155] 通过阅读下面给出的详细描述,将更好地理解本发明及其优点。当然,本发明在下面描述的任何方面中并不限于此类实施方案。

[0156] 起始原料混合物包含:

[0157] -包含氧化物MO_2的粉末(例如二氧化钛粉末,优选金红石或锐钛矿),该MO_2的质量含量为至少95%,和

[0158] -包含氧化硼或氧化硼前体的粉末,其以B_2O_3表示的硼含量为至少30%;

[0159] -还原元素R的金属粉末,该还原元素R选自Al、Si、Ti、Zr、Hf、Y、Sc和镧系元素、它们的混合物或它们的合金,金属粉末的除Al、Si、Ti、Zr、Hf、Y、Sc和镧系元素之外的元素的质量含量小于1%,优选小于0.5%,例如元素铝(Al)和/或元素硅(Si)的粉末,和

[0160] -碱金属元素A的氧化物粉末,其A_2O的质量含量为至少70%,优选至少80%,优选至少90%,优选至少95%,优选至少98%,更优选具有至少99%的更高纯度的氧化钠(Na_2O)粉末。

[0161] 对于本领域技术人员来说,其在标准条件下进行。制备干混合物的这一步骤允许颗粒紧密接触。根据一个可能的实施方案,其在球形混合器或滚筒混合器或本领域技术人员已知的其它设备中进行。如果需要,可以进行预先共研磨以调整起始原料的粒度。

[0162] 如果有必要的话,可以将某些原料如硼酸盐或碱性元素氧化物粉末进行干燥或煅烧,以降低其H_2O或羟基含量。在起始材料的情况下,如具有式$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$的天然硼砂(也以$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$的形式表示)、具有式$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$的八面硼砂(也以$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3H_2O$的形式表示)、具有式$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$的四水硼砂(也以$Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$的形式表示)、具有式$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$的硼钠钙石(也以$NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O$的形式表示)、具有式$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$的斜硼钠钙石(也以$NaCaB_5O_7(OH)_4 \cdot 3H_2O$的形式表示),这种处理减少了吸附在OH粉末表面上或羟基上的以水H_2O形式存在的氢的存在。其使得可以提高转化为元素M的二硼化物的转化率,这也引起产生在合成后具有非常低的元素R的还原金属含量的粗制MB_2粉末。

[0163] 优选地,为了使转化为二硼化物MB_2的转化率最大化,在反应(3)中由原料提供的羟基(OH)的含量是最小化的。特别地,可以煅烧硼酸盐以使它们脱羟基。甚至更优选地,碱金属元素A的氧化物粉末具有的羟基含量(通过将其OH的质量除以碱金属A_2O的质量进行计算)小于40%,优选小于30%,更优选小于20%,或甚至小于10%,或甚至小于5%,或甚至基本为零。

[0164] 元素M的氧化物颗粒的中值尺寸或中值直径分别在1μm和100μm之间,优选在7μm和80μm之间。包含氧化硼的颗粒的中值尺寸或中值直径、还原元素R的金属颗粒的中值尺寸或中值直径和碱金属元素A的氧化物颗粒的中值尺寸或中值直径优选在30μm和100μm之间,优选在30μm和80μm之间。

[0165] 优选地,包含氧化硼的颗粒与元素M的氧化物的颗粒的中值尺寸之比在1和10之间。

[0166] 优选地,在根据本发明的混合物中按质量比例分别包含20-25%的元素M的氧化物、25-40%的包含氧化硼或氧化硼前体的粉末、20-30%的元素R的还原元素的金属粉末和15-25%的碱金属元素A的氧化物粉末。特别地,在元素M为Ti且A为Na的情况下,根据本发明的混合物按质量比例分别包含20-25%的氧化钛、25-35%的包含氧化硼或氧化硼前体(优选硼酸钠)的粉末、20-30%的还原元素R(优选Al和/或Si)的金属粉末,和15-25%的氧化钠粉末。

[0167] 在所述原材料混合物中,以A_2O形式计算的碱金属氧化物的总含量大于或等于所述反应(3)所需的化学计量量,优选小于10%,或甚至小于5%;

[0168] 所述混合物优选在空气中、优选在高于40℃的温度下、更优选在高于100℃的温度下进行干燥,以获得混合物,该混合物的残留水分含量,即,通过本领域技术人员熟知的水

分计测量的所述原料混合物中H_2O的残留质量含量小于5％,优选小于2％,或甚至更优选小于1％。

[0169] 将混合物放入惰性坩埚中,该惰性坩埚优选由元素M的二硼化物或甚至由氧化铝制成,优选由涂覆有元素M的二硼化物的氧化铝制成,例如在感应炉中。根据ASTM D7481-18标准测量的在热处理之前的混合物的松散密度优选大于MB_2密度的0.1倍,或大于0.2倍和/或优选小于0.5倍,小于0.3倍的MB_2密度。

[0170] 在非氧化气氛中,优选在稀有气体(特别是氩气)流下进行升温,将温度升高到至少一个温度,该温度优选高于选自Al、Si、Ti、Zr、Hf、Y、Sc和镧系元素、它们的混合物或它们的合金(其它元素Al、Si、Ti、Zr、Hf、Y、Sc和镧系元素的含量)的元素R金属的熔点,优选大于600℃,优选大于700℃,优选大于800℃,并且小于1500℃,优选小于1300℃,以防止使金属还原剂R的粉末氧化。

[0171] 优选地,非氧化气吹扫在每m^3腔室0.5-5L/min的正常流速、优选在0.5L/min/m^3和3L/min/m^3之间、优选在每m^3腔室0.5L/min和2L/min之间进行。

[0172] 优选地,温度上升小于20℃/分钟,优选小于10℃/分钟,优选小于5℃/分钟,或甚至小于3℃/分钟。该温度上升斜率,如同平台期的持续时间,可以作为混合体积和反应器的功率的函数进行调整。特别地,此类温度上升范围促进对由于根据本发明的粉末的合成反应而产生的放热效应进行更好地控制。

[0173] 优选地,在最高温度的平台期为至少一个小时,优选地至少两个小时。

[0174] 优选地,在600℃至1000℃之间进行中间平台期,和/或在600℃之后进行较低的斜率(通常至少两倍低),以防止混合物的去除并促进颗粒之间的反应。

[0175] 冷却可以是自由进行的或强制进行的,优选根据小于20℃/min的负斜率进行。

[0176] 所获得的粗制混合物具有通常在10μm至100μm之间的粒度。

[0177] 筛分操作,通常筛分至为100μm的直径,优选筛分至为80μm,优选筛分至直径为50μm的直径,或甚至轻度压碎或振动,使得可以消除团聚物并分离元素M的二硼化物的粗制粉末。

[0178] 根据一个可能的实施方案,筛分操作,或甚至轻度压碎或振动,使得可以消除团聚物并分离出元素M的二硼化物粉末。悬浮液通过向先前研磨的粗混合物中添加溶剂(优选去离子水)进行、质量比为1份粗混合物相对于至少20份(优选50份)溶剂。所述悬浮液以通常在30μm、优选20μm、或15μm或更小的最佳尺寸进行过滤,以允许包含反应(3)的其它产物的非常细小的残留物的液体通过。然后,将由元素M的二硼化物粉末组成的过滤截留物优选在空气中、在高于80℃,优选高于100℃和/或优选低于300℃,优选低于200℃,优选低于150℃的温度下进行煅烧或干燥。

[0179] 根据一个可能的实施方案,将由上述悬浮液过滤得到的所述液体(该液体包含除元素M的二硼化物粉末之外的反应(3)的产物)在水和碱性溶液的存在下进行热处理,以形成元素R的水合物和碱金属氢氧化物。该实施方案使得可以使具有式$A_{2x}R_yO_{5+x}$的反应产物(3)升级。优选地,这种可能的实施方案在其中元素R为Al且碱金属A为钠的情况下是特别有利的。

[0180] 将粗制粉末研磨后,可以获得细分元素M的最终二硼化物粉末,其中值粒径在0.5μm至50μm之间,具有高纯度、微米级尺寸,其尺寸分散非常小。

[0181] 元素M的二硼化物的最终粉末使得可以通过烧结而获得具有小于7体积％的总孔隙率的烧结陶瓷体,而无需添加过渡金属如Ni、Fe或Co,同时显示出非常低的电阻率。

[0182] 根据本发明的方法获得的最终粉末也使得可以获得呈部件形式的烧结陶瓷体,该部件的所有尺寸为至少一个大于5cm的尺寸,而在烧结时没有变形并且没有收缩开裂。

[0183] 根据本发明的粉末的材料具有在25℃下和在大气压下测量的小于0.2微欧姆·米的电阻率。

[0184] 电阻率可以根据范德堡法在直径为20-30mm、以及厚度为2.5mm的样品上的4个点处进行测量。所述样品通过压制由所述粉末与相对于M二硼化物粉末的质量的0.25质量％的压制添加剂(PVA)和4.75质量％的去离子水组成的混合物而获得,以在100巴的压力下进行冷压并形成具有直径为30mm、以及厚度为10mm的圆柱体。在脱模后,将每个圆柱体在110℃下干燥24小时,然后在氩气中在1850℃的温度下无压力烧制12小时。

[0185] 用于使用根据本发明粉末制备烧结陶瓷体的方法特别地包括以下步骤:

[0186] a)制备起始原料,该起始原料包括:

[0187] -元素M的二硼化物粉末,其中M是属于元素周期表第4族的化学元素,特别是根据本发明的TiB_2粉末或如上所述的粉末混合物,其包含所述粉末和一种或多种烧结粉末,特别地选自二硼化铝、二硼化镁、五硼化钨、六硼化钙、六硼化硅、任选的二硼化锆(如果M＝Ti或Hf)的粉末,所述MB_2粉末的纯度为大于95重量％,优选大于98重量％,所述MB_2粉末优选占所述进料总质量的至少90％。

[0188] -水性溶剂,特别地去离子水:

[0189] i.在通过铸造成形的情况下小于所述进料的总质量的20％,

[0190] ii.在通过挤出成形的情况下小于所述进料的总质量的15％,

[0191] iii.在压制成形的情况下小于所述进料总质量的10％,优选小于7％,

[0192] -优选地,成形添加剂,如粘合剂如PVA(聚乙烯醇)、增塑剂(如聚乙二醇)、润滑剂,

[0193] b)将所述进料成形为预成型件形式,优选通过压制、挤出或浇注进行,

[0194] c)在固化或干燥后从模具中移出;

[0195] d)任选地,干燥所述预成型件,优选直至残余水分含量在0重量％和0.5重量％之间,

[0196] e)将预成型件装入炉中并在惰性气氛下(优选在氩气下),或在真空下、优选在1600℃和2200℃之间的温度下、优选按照小于20℃/min、优选小于10℃/min的温度上升斜率烧制所述预成型件。该温度上升斜率,如同平台期的持续时间一样,可以作为混合体积和所述反应器功率的函数进行调节。

[0197] 一旦采取了所有预防措施以避免预成型件受到污染,就可以作为待制备的部件尺寸的函数来应用本领域技术人员已知的任何成形技术。因此,在石膏模具中的铸造可以通过在模具和预成型件之间使用石墨介质或油进行调整,从而避免由于混合导致模具的过度接触和磨损以及最终污染预成型件。这些由本领域技术人员使用的受控预防措施也可应用于该方法的其它步骤。因此,在烧结期间,所用的含有预成型件的模具或基体将优选地由石墨制成。

[0198] 从根据本发明的粉末获得的烧结陶瓷体有利地具有在25℃和在大气压下测量的小于0.2微欧姆·米的电阻率。

[0199] 热压制、热等静压制或SPS(火花等离子烧结)技术是特别适合的。

[0200] 以下实施例仅用于说明目的,并且不在所描述的任何方面中限制本发明的范围。

实施例:

[0201] 实施例1(对比):

[0202] 起始混合物由以下材料制成:具有为10μm的中值直径D50的氧化钛粉末(主要是由法国Traxys公司提供的金红石形式的TiO_2结晶形式)(纯度为95%)、中值直径D50等于15μm的氧化硼B_2O_3粉末和中值直径D_{50}为0.2μm的炭黑粉末,按照以下各自的质量比例:38.1%TiO_2、33.2%B_2O_3和28.7%C。

[0203] 将混合物样品放入具有内直径6cm、外直径8cm和高8cm的尺寸的石墨坩埚中。将敞口坩埚放置在感应炉中,以分别经受在炉中在1.25L/min/m^3氩气流中、在1600℃的温度下持续2小时的平台期的热处理。

[0204] 将获得的合成混合物研磨3分钟,以获得平中值粒径小于10μm的粉末。

[0205] 实施例2(根据本发明):

[0206] 起始混合物由以下材料制成:具有为10μm的中值直径D_{50}的氧化钛粉末(其主要为金红石晶体形式,如前实施例)、中值直径D_{50}等于50μm的四硼酸钠($Na_2B_4O_7$)粉末(其来自SigmaAldrich,具有大于99质量%的纯度)、以及具有为10μm的中值直径D_{50}的金属铝粉末(其来自AlfaAesar,具有大于99质量%的纯度)、中值直径D_{50}为50μm的氧化钠(Na_2Y)粉末(其来自Sigma Aldrich,具有大于99质量%的纯度),按照以下各自的质量百分比:23.3%、29.3%、26.2%和21.2%。将混合物样品放入与前实施例相同尺寸的石墨坩埚中。将敞口坩埚放置在管式炉中,以分别在管式炉中以2℃/分钟的升温速率经受800℃的热处理,随后是在炉中在1.25L/min/m^3管式炉腔室的氩气流中的2小时阶段。

[0207] 对应的平衡反应为:

[0208] $3TiO_2+1.5Na_2B_4O_7+10Al+3.5Na_2O\rightarrow TiB_2+10NaAlO_2$

[0209] 或者,根据反应(3)作为简单氧化物TiO_2、B_2O_3和Na_2O的函数进行表示:

[0210] $TiO_2+B_2O_3+10/3Al+5/3Na_2O\rightarrow TiB_2+10/3NaAlO_2$

[0211] 将获得的合成混合物研磨1分钟,以获得具有小于30μm的中值尺寸的粉末。将获得的粉末与去离子水按以下比例进行混合:1g粉末对应50ml水。将该混合物过滤通过VWR 185mm 12-15μm纸,以捕获二硼化钛颗粒。将截留物在110℃下干燥,以获得最终的干燥硼化钛粉末。

[0212] 实施例3(对比)

[0213] 这个实施例与实施例2的不同之处在于,起始混合物包含氢氧化钠颗粒(大于99%的NaOH含量)而不是氧化钠粉末。钛、四硼酸钠和铝金属粉末以及氢氧化钠颗粒各自按重量计的比例为以下:21.9%、27.6%、24.7%和25.8%。

[0214] [表1]

[0215]

	单位	实施例 1 (对比)	实施例 2 (发明)	实施例 3 (对比)
再循环原料				
氧化钛粉末	D_{50} μm D_{90} μm	10 30	10 30	10 30
B_2O_3 粉末	D_{50} μm D_{90} μm	10 30	NA	NA
碳粉末	D_{50} μm D_{90} μm	0.2 0.3	NA	NA
铝粉末	D_{50} μm D_{90} μm	NA	5 10	5 10
四硼酸钠粉末($Na_2B_4O_7$)	D_{50} μm D_{90} μm	NA	30 50	30 50
碱金属氧化物粉末 Na_2O	D_{50} μm D_{90} μm	NA	50 80	NA
氢氧化钠颗粒(NaOH)	D_{50} μm	NA	NA	约 100

[0216]

热处理				
最高温度	℃	1600	800	800
斜率	℃/min	5	2	2
平台期	h	2	2	2
气氛		氩气	氩气	氩气
压力	毫巴	大气压	大气压	大气压
吹扫流速	L/min/m^3 腔室	1.25	1.25	1.25
材料效率	%	30	20.3	<5

[0217] N.M未测量;N.A不适用=大气压力

[0218] 获得的最终粉末的性质被呈现在下面的表2中。将每种粉末与相对于粉末质量的0.25质量%的压制添加剂(PVA)和4.75质量%的去离子水混合,以便在100巴的压力下进行冷压并形成直径为30mm、以及厚度为10mm的圆柱体。在脱模后,将每个圆柱体在110℃下干燥24小时,然后在1850℃的温度下在氩气中无压力烧制12小时。每个实施例的电阻率根据范德堡法在室温下在获得的具有直径为20-30mm、以及厚度为2.5mm的烧结体样品上的4个点进行测量。

[0219] [表2]

[0220]

	实施例 1 (对比)	实施例 2 (发明)	实施例 3 (对比)
研磨 1 分钟后获得的粉末的物理性质			
D_{50} μm	5.2	2.6	6.2
D_{90} μm	8.9	4.9	8.6
$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ μm	1.3	0.9	1.4
最终粉末化学组成 质量%			
Ti(%)	61	>65	NM
B(%)	26	32.0	NM
O LECO(%)	0.7	<1	2.5
C LECO(%)	>5%	<0.1	<0.1
N LECO(%)	0.1	<0.1	<0.1
S LECO(ppm)	180	<50	<50

[0221]

Fe(ppm)	785	<500	<500
Li+Na+K+Rb+Cs(ppm)	500	<500	>2000
Be+Mg+Ca+Sr+Ba(ppm)	<500	<500	<500
P(ppm)	<500	<500	<500
Ni-(ppm)	<500	<500	<500
Co(ppm)	<500	<500	<500
金属 Si%	<0.5	<0.5	<0.5
金属 Al%	-	<0.5	>5%
实际密度	4.4	4.4	4.4
获得的陶瓷体的特征			
在 25℃的电阻率(微欧姆·米)	0.20	0.16	>0.5

[0222] NM＝未测量

[0223] 实施例2的这些结果通过与对比实施例1的差异显示,根据本发明的方法可以在不释放CO的情况下并且在较低的合成温度下获得非常纯的细粉末。实施例2与实施例1和3的比较显示,根据本发明的粗制粉末是显著地较少分散的,特别是基于纯碱溶液,通过实施例3的方法制备的粉末(见$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$)。

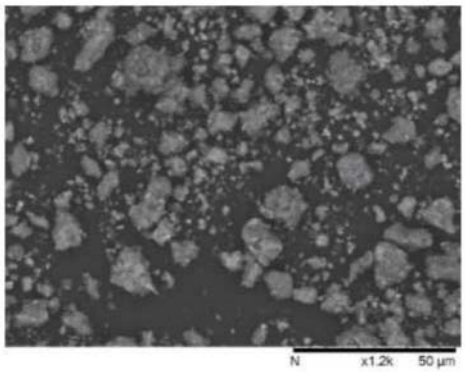


图1

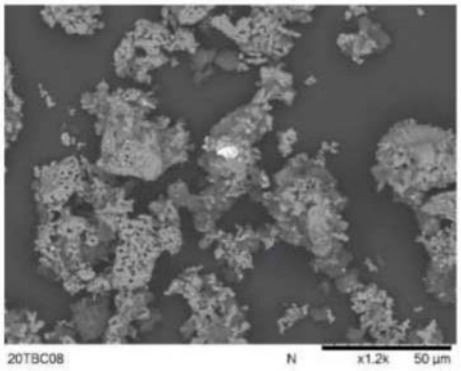


图2

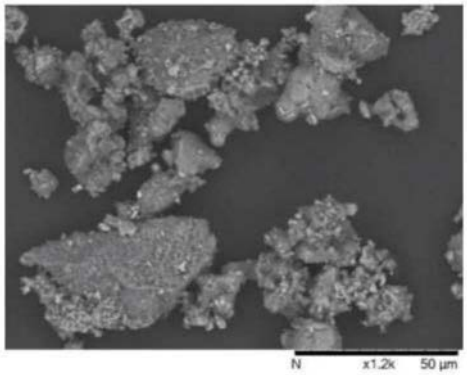


图3