



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103172380 A

(43) 申请公布日 2013.06.26

(21) 申请号 201310042714.4

C04B 35/583(2006.01)

(22) 申请日 2013.02.04

C04B 35/584(2006.01)

(71) 申请人 常熟华融太阳能新型材料科技有限公司

C04B 35/622(2006.01)

地址 215500 江苏省苏州市常熟市东南经济开发区金都路8号

(72) 发明人 张福军

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207  
代理人 汪旭东

(51) Int. Cl.

C04B 35/56(2006.01)

C04B 35/563(2006.01)

C04B 35/565(2006.01)

C04B 35/58(2006.01)

C04B 35/581(2006.01)

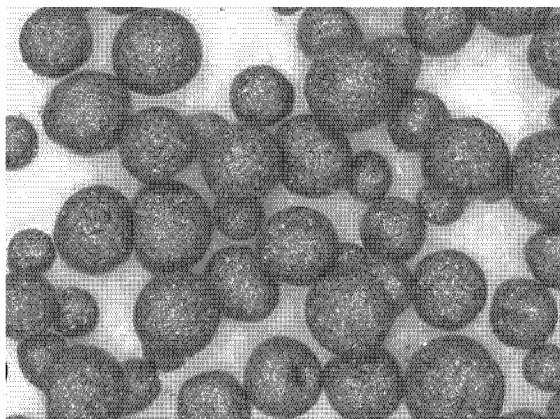
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

非氧化物陶瓷粉体的喷雾造粒方法

(57) 摘要

本发明公开一种非氧化物粉体的喷雾造粒方法,具体包括以下步骤:步骤一,配料:将非氧化物材料粉体、碳粉、分散剂、粘结剂和水按以下质量百分比配料:非氧化物粉体 35%–65%,碳粉 0–3%,分散剂 0–4%,粘结剂 0.05–4.5%,去离子水 30–60%;步骤二,采用球磨、高速搅拌或超声分散的方式将步骤一中的原料制成稳定的陶瓷浆料,得到的浆料的粘度不大于 5dpa.s;步骤三,喷雾干燥造粒,将步骤二中制备的浆料通过蠕动泵控制进料速度加入喷雾干燥造粒机中,通过控制浆料进口、出口温度以及压力,制得碳化硼造粒料,获得的可用于喷雾造粒浆料固含量可达到 65wt%。



1. 一种应用于非氧化物陶瓷制备中的喷雾造粒方法,具体包括以下步骤:

步骤一,配料:将非氧化物粉体、烧结助剂、分散剂、粘结剂和水按以下质量百分比配料:非氧化物粉体 35%-65%,烧结助剂 0-3%,分散剂 0-4%,粘结剂 0.05-4.5%,去离子水 30-60%;

步骤二,采用球磨、高速搅拌或超声分散的方式将步骤一中的原料制成稳定的陶瓷浆料,得到的浆料的粘度不大于 5dpa. s;

步骤三,喷雾干燥造粒,将步骤二中制备的浆料通过蠕动泵控制进料速度加入喷雾干燥造粒机中,通过控制浆料进口、出口温度以及压力,制得碳化硼造粒料。

2. 根据权利要求 1 所述的应用于非氧化物陶瓷制备中的喷雾造粒方法,其特征在于非氧化物陶瓷为碳化物陶瓷和氮化物陶瓷。

3. 根据权利要求 2 所述的应用于非氧化物陶瓷制备中的喷雾造粒方法,其特征在于碳化物陶瓷包括碳化硅、碳化硼、碳化钛、碳化钨、碳化铬陶瓷,氮化物陶瓷包括氮化硅、氮化铝、氮化硼陶瓷。

4. 根据权利要求 1 所述的应用于非氧化物陶瓷制备中的喷雾造粒方法,其特征在于步骤一中所用粘结剂为异丁烯类聚合物、酚醛树脂和聚乙烯醇缩丁醛。

5. 根据权利要求 4 所述的应用于非氧化物陶瓷制备中的喷雾造粒方法,其特征在于异丁烯类聚合物的分子量不低于 5500。

6. 根据权利要求 1 所述的应用于非氧化物陶瓷制备中的喷雾造粒方法,其特征在于步骤一中的烧结助剂为碳粉,镍粉,铁粉,碳化硅,铝粉,二氧化硅粉,氧化镁粉或者氧化钇粉。

7. 根据权利要求 1 所述的应用于非氧化物陶瓷制备中的喷雾造粒方法,其特征在于步骤一中非氧化物粉体粒径 D50 不大于 40  $\mu$  m。

## 非氧化物陶瓷粉体的喷雾造粒方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及到非氧化物陶瓷喷雾造粒的方法,特别涉及到碳化物陶瓷的喷雾造粒方法。

### 背景技术

[0002] 非氧化物陶瓷(如碳化物、氮化物)是先进结构陶瓷中的一大类重要陶瓷,其性能优越,尤其是在特种领域具有极其重要的作用,并且在未来高技术领域将扮演着愈加重要的角色。尤其是碳化物陶瓷,如碳化硼,碳化硅,碳化钨,碳化铬等,以其高硬度、耐磨及耐化学腐蚀,受到越来越广泛的关注,在磨具、各种耐腐蚀用容器及管道、以及机械工业轴承、切削刀具和机械密封部件得到应用。

[0003] 这类陶瓷以共价键为主,结合强度很高,不易制备,或其高性能产品的制备需要花费高昂的成本,不利于规模化生产。作为高性能陶瓷生产过程中的重要一环,成型受到极大地关注。优良的成型工艺,可获得高致密而且均匀的陶瓷素坯,有利于获得高性能、大尺寸的陶瓷制品。而喷雾造粒可为优异的成型工艺奠定良好的基础。

[0004] 专利号为 20110312447.9 的中国专利公开了碳化硼粉体的喷雾干燥造粒方法,包括如下步骤:将各原料按照以下重量百分比的比例配置:碳化硼微粉 30-69%,碳粉 0.5-15%,碳化硅粉 0-15%,分散剂 0-8%,粘结剂 0.1-10%,消泡剂 0-10%,水 30-69%,然后置入球磨机内;控制球磨混料时间、球磨机转速、球料,制得适于喷雾有干燥造粒的浆料;将浆料直接喷入喷雾干燥造粒机中,通过控制浆料进口、出口温度以及压力或离心转盘转速,使碳化硼浆料干燥成为碳化硼造粒料。本发明的喷雾干燥方法具有产量高、成本低、造粒料成型性能好等特点,所制碳化硼造粒料适宜制备高性能的常压烧结碳化硼陶瓷。

### 发明内容

[0005] 本发明提供了一种具有产量高,造粒成型性好的陶瓷喷雾干燥方法,工艺简单,有利于后续高密度素坯的获得及致密陶瓷的制备。本发明所采用的技术方案是:

步骤一,配料:将非氧化物材料粉体、碳粉、分散剂、粘结剂和水按以下质量百分比配料:非氧化物粉体 35%-65%,碳粉 0-3%,分散剂 0-4%,粘结剂 0.05-4.5%,去离子水 30-60%;

步骤二,采用球磨、高速搅拌或超声分散的方式将步骤一中的原料制成稳定的陶瓷浆料,得到的浆料的粘度不大于 5dpa.s;

步骤三,喷雾干燥造粒,将步骤二中制备的浆料通过蠕动泵控制进料速度加入喷雾干燥造粒机中,通过控制浆料进口、出口温度以及压力,制得碳化硼造粒料;

所述非氧化物陶瓷为碳化物陶瓷和氮化物陶瓷;

进一步地,所述碳化物陶瓷包括碳化硅、碳化硼、碳化钛、碳化钨、碳化铬陶瓷,氮化物陶瓷包括氮化硅、氮化铝、氮化硼陶瓷;

更进一步地,步骤一中所用粘结剂为异丁烯类聚合物、酚醛树脂和聚乙烯醇缩丁醛,异丁烯类聚合物的分子量不低于 5500;

步骤一中的烧结助剂为碳粉,镍粉,铁粉,碳化硅,铝粉,二氧化硅粉,氧化镁粉或者氧化钇粉;

所述步骤一中非氧化物粉体粒径 D50 不大于 40  $\mu\text{m}$ 。

[0006] 该方法中,将非氧化物陶瓷粉体与烧结助剂、粘结剂、分散剂等通过高速搅拌分散、超声或球磨混合,配制成流动性良好的均一浆料,然后通过物料泵直接通入离心喷雾造粒机或压力式喷雾塔内,通过控制进出口温度等工艺参数获得喷雾造粒料。[0007] 本发明中,所采用的陶瓷(碳化硼、碳化硅等)粉体粒径 D50 不大于 40  $\mu\text{m}$ ,纯度 $\geq 99.0\%$ 。采用加入少量碳粉,镍粉,铁粉,碳化硅,铝粉,二氧化硅粉,氧化镁粉或者氧化钇粉作为烧结助剂,其加入量为 0-3%。粘结剂主要是异丁烯类聚合物、酚醛树脂和聚乙烯醇缩丁醛。分散剂 0-4%,粘结剂 0.05-4.5%,去离子水 30-60%。采用异丁烯类聚合物作为粘结剂时,浆料粘度相对较低,与适当分散剂(磷酸铝,四甲基氢氧化铵)配合,获得的可用于喷雾造粒浆料固含量可达到 65wt%。

### 附图说明

[0008] 图 1 本发明中的造粒料的光学显微镜图像

图 2 本发明中的热压  $\text{B}_4\text{C}$  陶瓷显微结构

### 具体实施方式

[0009] 下列实施例中采用的市售原料,喷雾造粒为行业常规设备。下面将通过实施例进一步描述本发明,但不仅仅局限于实施例。

[0010] 实施例 1:

将碳化钛粉 850g (D50=1.0  $\mu\text{m}$ ),铁粉 20g,铝粉 28.57g,异丁烯类聚合物(分子量为 5500) 48.57g,去离子水 1457.14g,四甲基氢氧化铵 24.29g,放入球磨罐内,球磨 8 小时,得到 PH=9-10,粘度不大于 6dpa.s 的浆料。将浆料经蠕动泵送入到喷雾干燥造粒机的离心转盘,离心转盘转速为 9600rpm,进风口温度为 230°C,出风口温度为 140°C。冷却后收集造粒料,过 80 目筛网,得到含水率为 1.13% 的造粒料。

[0011] 将造粒料充入模具中,经 180MPa 等静压成型,得到  $\Phi 60\text{mm} \times 6\text{mm}$  的样品,密度为 2.95g/cm<sup>3</sup>。放入热压模具,放入碳管炉内,于 1380°C,氩气气氛下烧结半小时,得到的碳化钛烧结体密度为 4.86g/cm<sup>3</sup>。

[0012] 实施例 2:

将碳化钨粉 4900g (D50=3.37  $\mu\text{m}$ ),碳粉 75.38 g,磷酸铝 150.77 g,聚乙烯醇丁醛 50g,聚乙二醇 50g,聚丙烯酸 50.77g,去离子水 2261.54g,高速搅拌分散 2 小时。将浆料经蠕动泵送入到喷雾干燥造粒机的离心转盘,离心转盘转速为 6400rpm,进风口温度为 230°C,出风口温度为 130°C。冷却后收集造粒料,过 80 目筛网,得到含水率为 1.2% 的造粒料。

[0013] 将造粒料充入模具中,经 120MPa 压力成型,得到 30mm $\times$ 30mm $\times$ 6mm 的样品,密度为 9.07g/cm<sup>3</sup>。放入碳管炉内,于 1350°C,100MPa,热压烧结 1 小时。烧结制品密度为 15.52g/cm<sup>3</sup>。

[0014] 实施例 3:

将碳化硼粉 1000g (D50=0.8  $\mu\text{m}$ ),镍粉 33.33g,聚乙烯醇 20g,聚乙二醇 26g,聚丙烯酸

26.67g, 磷酸铝 66.67g, 去离子水 500g, 高速搅拌分散 5 小时, 粘度不大于 5dpa. s 的浆料。将浆料经蠕动泵送入到压力式喷雾干燥塔内, 喷雾压力为 2.0MPa, 进风口温度为 230°C, 出风口温度为 130°C。冷却后收集造粒料, 过 80 目筛网, 得到含水率为 0.97% 的球形造粒料。

[0015] 将造粒料充入模具中, 经 250MPa 等静压成型, 得到 60mm×60mm×6mm 的样品, 密度为 1.42g/cm<sup>3</sup>。放入热压模具, 放入碳管炉内, 于 1925°C, 25MPa, 热压烧结 1 小时。烧结制品密度为 2.49g/cm<sup>3</sup>, 硬度 3252HV0.3。

[0016] 实施例 4:

将碳化铬粉 940g (D50=15 μm), 异丁烯类聚合物 56.4 g, 磷酸铝 37.6g, 去离子水 846g, 放入球磨罐内球磨 5 小时。将浆料经蠕动泵送入到压力式喷雾干燥塔内, 喷雾压力为 1.0MPa, 进风口温度为 260°C, 出风口温度为 140°C。冷却后收集造粒料, 过 80 目筛网, 得到含水率为 1.12% 的球形造粒料。

[0017] 将造粒料充入模具中, 经 180MPa 等静压成型, 得到 Φ60mm×6mm 的样品, 密度为 3.79g/cm<sup>3</sup>。放入碳管炉内, 于 1450°C, 氩气气氛下烧结半小时, 烧结制品密度为 6.70g/cm<sup>3</sup>。

[0018] 实施例 5:

将氮化硼粉 960g (D50=1.5 μm), SiO<sub>2</sub> 粉末 (D50=1 μm) 52.36g, 异丁烯类聚合物 (分子量为 5500) 0.87g, 去离子水 749.67g, 高速搅拌分散 3 小时, 粘度不大于 5.5dpa. s 的浆料。将浆料经蠕动泵送入到压力式喷雾干燥塔内, 喷雾压力为 1.0MPa, 进风口温度为 260°C, 出风口温度为 140°C。冷却后收集造粒料, 过 80 目筛网, 得到含水率为 1.09% 的球形造粒料。

[0019] 将造粒料充入模具中, 经 250MPa 等静压成型, 得到 60mm×60mm×6mm 的样品, 密度为 1.41g/cm<sup>3</sup>。放入热压模具内, 于碳管炉中, N<sub>2</sub> 气氛下, 1750°C, 35MPa, 热压烧结 1 小时。烧结制品密度为 2.18 g/cm<sup>3</sup>。

[0020] 实施例 6:

将碳化硅粉 960g (D50=0.45 μm), 酚醛树脂 22.73g, B<sub>4</sub>C 微粉 10g, 聚乙烯醇 12.73g, 正丁醇 20g, 去离子水 1090.91g, 采用超声辅助实验室搅拌器分散, 搅拌转速 600rpm, 分散 5 小时, 获得均匀分散的 SiC 浆料。浆料经蠕动泵送入到压力式喷雾干燥塔内, 喷雾压力为 1.5MPa, 进风口温度为 260°C, 出风口温度为 130°C。冷却后收集造粒料, 过 60 目筛网, 得到含水率为 0.92% 的造粒料。

[0021] 将造粒料充入金属模具中, 经 30MPa 压力成型, 然后在 180MPa 压力下等静压成型, 得到素坯密度为 2.03g/cm<sup>3</sup>。真空炉内 2050°C 烧制 1.5 小时, 得到的 SiC 烧结体密度为 3.20g/cm<sup>3</sup>, 三点抗弯强度为 446MPa。

[0022] 实施例 7:

将氮化硅粉 980g (D50=0.6 μm), MgO 粉 53.26g, PVA30g, 正丁醇 23.26g, 磷酸铝, 63.91g, 去离子水 980g, 采用超声辅助实验室搅拌器分散, 搅拌转速 600rpm, 分散 2 小时, 获得均匀分散的氮化硅浆料。浆料经蠕动泵送入到压力式喷雾干燥塔内, 喷雾压力为 1.0MPa, 进风口温度为 260°C, 出风口温度为 150°C。冷却后收集造粒料, 过 60 目筛网, 得到含水率为 1.03% 的造粒料。

[0023] 将造粒料充入金属模具中, 经 30MPa 压力成型, 然后在 180MPa 压力下等静压成型, 得到素坯密度为 1.82g/cm<sup>3</sup>。0.1MPa N<sub>2</sub> 气压力下, 1750°C 烧制 1 小时, 得到的氮化硅烧结体密度为 3.06g/cm<sup>3</sup>, 三点抗弯强度为 470MPa。

**[0024] 实施例 8 :**

将氮化铝粉 990g (D50=1.0 μm), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 44g, 聚乙二醇 99g, 磷酸铝 77g, 去离子水 990g, 高速搅拌分散 2 小时, 粘度不大于 5.6dpa. s 的浆料。将浆料经蠕动泵送入到压力式喷雾干燥塔内, 喷雾压力为 1.0MPa, 进风口温度为 260°C, 出风口温度为 150°C。冷却后收集造粒料, 过 80 目筛网, 得到含水率为 1.10% 的球形造粒料。

**[0025]** 将造粒料充入模具中, 经 250MPa 等静压成型, 得到 60mm×60mm×6mm 的样品, 密度为 1.84g/cm<sup>3</sup>。放入碳管炉内, 于 1800°C, 氩气气氛下烧结 1 小时, 烧结制品密度为 3.12g/cm<sup>3</sup>。

**[0026] 实施例 9 :**

将氮化铝粉 990g (D50=1.0 μm), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 44g, 异丁烯类聚合物(分子量为 90000)99g, 磷酸铝 77g, 去离子水 990g, 高速搅拌分散 2 小时, 粘度不大于 5.6dpa. s 的浆料。将浆料经蠕动泵送入到压力式喷雾干燥塔内, 喷雾压力为 1.0MPa, 进风口温度为 260°C, 出风口温度为 150°C。冷却后收集造粒料, 过 80 目筛网, 得到含水率为 1.10% 的球形造粒料。

**[0027]** 将造粒料充入模具中, 经 250MPa 等静压成型, 得到 60mm×60mm×6mm 的样品。

**[0028] 实施例 10**

将碳化钨粉 4900g (D50=3.37 μm), 碳粉 75.38 g, 磷酸铝 150.77 g, 异丁烯类聚合物(分子量为 160000) 150.77g, 去离子水 2261.54g, 高速搅拌分散 2 小时。将浆料经蠕动泵送入到喷雾干燥造粒机的离心转盘, 离心转盘转速为 6400rpm, 进风口温度为 230°C, 出风口温度为 130°C。冷却后收集造粒料, 过 80 目筛网, 得到含水率为 1.2% 的造粒料。

**[0029]** 将造粒料充入模具中, 经 120MPa 压力成型, 得到 30mm×30mm×6mm 的样品。

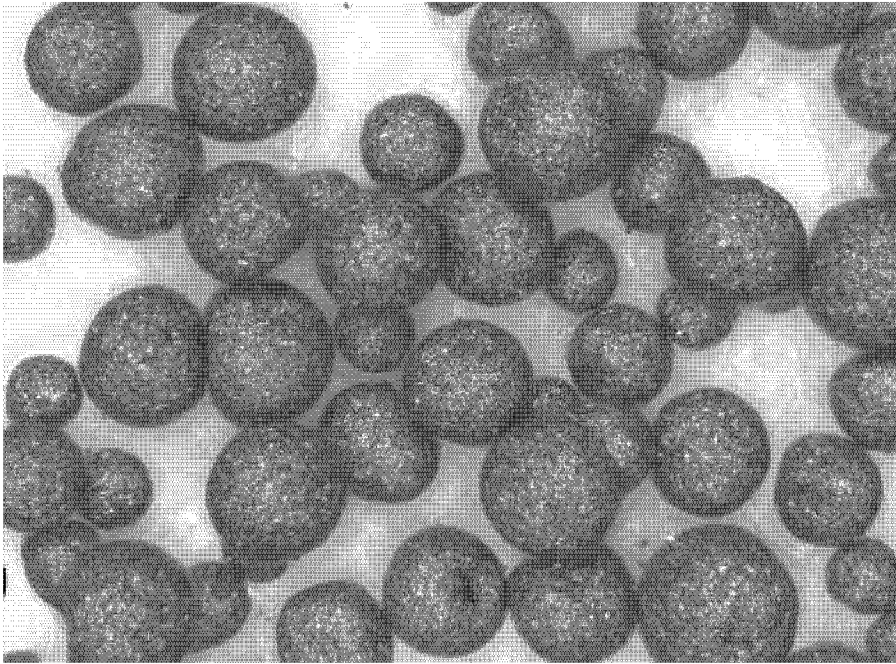


图 1

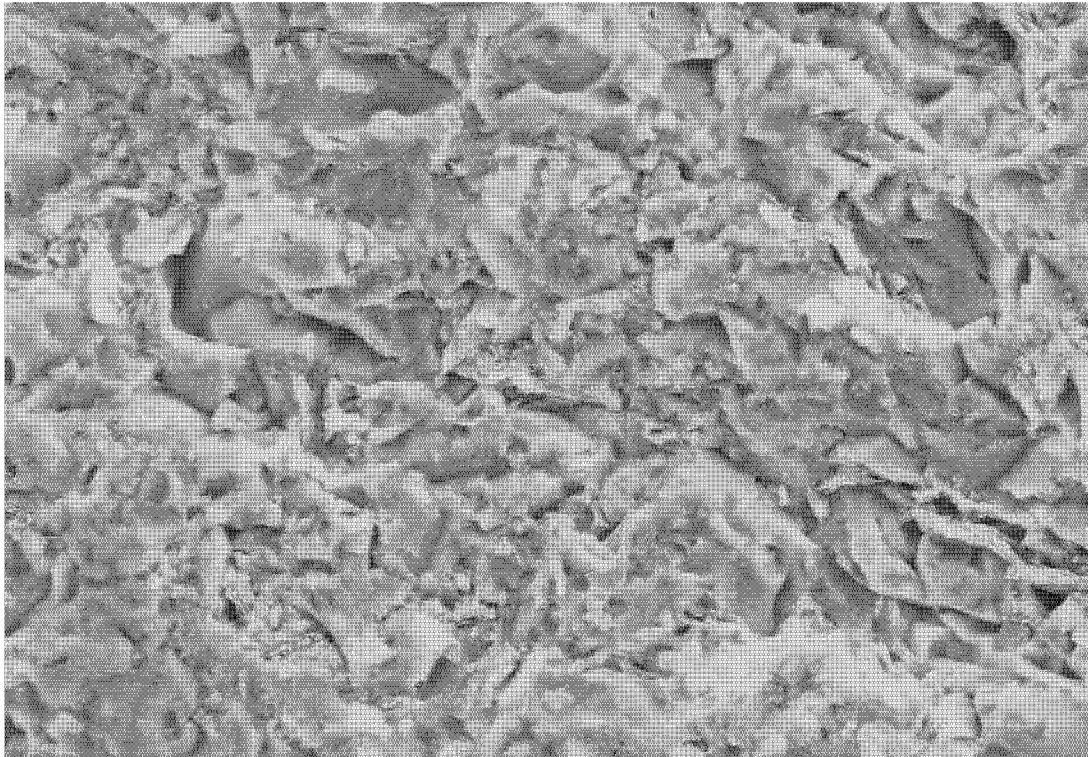


图 2