(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113121237 B
(45)授权公告日 2023.06.02

(21)申请号 202110408476.9

(22)申请日 2021.04.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113121237 A

(43)申请公布日 2021.07.16

(73)专利权人 合肥工业大学
地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路193号

(72)发明人 钟志宏 袁邦国 袁东立 吴玉程 王国强

(74)专利代理机构 合肥金律专利代理事务所(普通合伙) 34184
专利代理师 杨霞

(51)Int.Cl.
C04B 35/563(2006.01)
C04B 35/81(2006.01)
C04B 35/622(2006.01)
C04B 35/645(2006.01)

(56)对比文件
CN 1045387 A,1990.09.19
JP H05345672 A,1993.12.27

审查员 曹雁峰

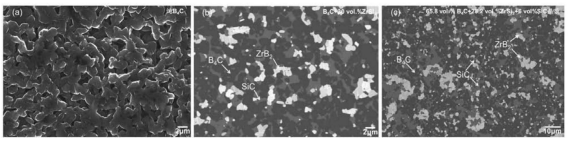
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种碳化硼基复合陶瓷及其制备工艺

(57)摘要

本发明提供了一种碳化硼基复合陶瓷及其制备工艺，所述碳化硼基复合陶瓷的原料包括碳化硼粉、硅化锆粉、碳化硅晶须，将所述原料球磨混合后经放电等离子烧结制备得到。本发明实现了碳化硼基复合陶瓷低温烧结，所得碳化硼基复合陶瓷致密度高、综合力学性能优异。



CN 113121237 B

1.一种碳化硼基复合陶瓷,其特征在于,所述碳化硼基复合陶瓷的原料按体积百分比包括碳化硼粉63-70%、硅化锆粉27-30%、碳化硅晶须3-10%,将所述原料球磨混合后经放电等离子烧结制备得到;所述放电等离子烧结参数包括,在30-50MPa、1550-1650℃下,保温10-15min;

所述碳化硼与硅化锆通过原位反应在碳化硼基体中生成晶粒尺寸小且均匀分布的碳化硅和硼化锆。

2.根据权利要求1所述的碳化硼基复合陶瓷,其特征在于,所述碳化硼粉的纯度≥97%,粒径为0.1μm-7μm。

3.根据权利要求1或2所述的碳化硼基复合陶瓷,其特征在于,所述硅化锆粉的纯度≥98%,粒径为0.1μm-30μm。

4.根据权利要求1或2所述的碳化硼基复合陶瓷,其特征在于,所述碳化硅晶须的纯度≥98%,直径为0.1μm-2μm,长度为10μm-50μm。

5.一种如权利要求1-4任一项所述的碳化硼基复合陶瓷的制备工艺,其特征在于,包括如下步骤:(1)将碳化硼粉和硅化锆粉进行球磨10-15h;(2)将碳化硅晶须加入并继续球磨20-40min,干燥,得混合粉末;(3)将混合粉末进行放电等离子烧结,在30-50MPa、1550-1650℃下,保温10-15min,即得碳化硼基复合陶瓷。

6.根据权利要求5所述的碳化硼基复合陶瓷的制备工艺,其特征在于,步骤(1)中,以无水乙醇作为球磨介质,球磨转速为200-400r/min;步骤(2)中,球磨前,先将碳化硅晶须在乙醇溶剂中超声分散0.5-1h,球磨转速为50-70r/min。

7.根据权利要求5或6所述的碳化硼基复合陶瓷的制备工艺,其特征在于,步骤(2)中,所述干燥方式选自真空干燥、常压干燥、喷雾干燥中的一种。

8.根据权利要求7所述的碳化硼基复合陶瓷的制备工艺,其特征在于,步骤(2)中,干燥方式为真空干燥,于40-60℃干燥10-16h。

9.根据权利要求5或6所述的碳化硼基复合陶瓷的制备工艺,其特征在于,步骤(3)中,混合粉末以50-100℃/min的升温速率,升温至烧结温度。

10.根据权利要求5或6所述的碳化硼基复合陶瓷的制备工艺,其特征在于,步骤(3)中,烧结保温完成后以30-50MPa/min的速率降压至0MPa。

一种碳化硼基复合陶瓷及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷基复合材料技术领域，尤其涉及一种碳化硼基复合陶瓷及其制备工艺。

背景技术

[0002] 碳化硼(B_4C)陶瓷因具有一系列优异的化学和物理性能，如良好的化学稳定性、高硬度、低密度、高熔点和良好的耐磨性，在防弹装甲、耐火材料、耐磨涂层等领域有广阔的应用前景。此外，由于硼元素具有良好的中子吸收能力，B_4C陶瓷可用于核反应堆中作为中子吸收剂和屏蔽材料使用。

[0003] 然而，由于B_4C陶瓷的烧结性极差，一般烧结需要温度到达2200℃且保温时间不低于30min，这导致了B_4C陶瓷晶粒组织易变得粗大，降低了陶瓷材料的综合力学性能。此外，B_4C陶瓷的机械加工性能差、脆性大、断裂韧性差等问题，也限制了B_4C陶瓷的应用。因而，降低B_4C陶瓷的烧结温度、提高其综合力学性能及改善其机械加工性能对其应用而言具有重要意义。

[0004] 研究表明，在B_4C中引入适量的碳化硅(SiC)或二硼化锆(ZrB_2)等第二相可以在一定程度上改善B_4C的烧结性能及提高B_4C陶瓷的力学性能。然而，将SiC、ZrB_2直接以普通的粉末混入，将块体烧结致密仍需要较高的温度，从而限制了B_4C陶瓷复合材料整体性能的提升。

发明内容

[0005] 基于上述技术问题，本发明提供了一种碳化硼基复合陶瓷及其制备工艺，实现了碳化硼基复合陶瓷低温烧结，所得碳化硼基复合陶瓷致密度高、综合力学性能优异。

[0006] 本发明具体方案如下：

[0007] 本发明提供了一种碳化硼基复合陶瓷，所述碳化硼基复合陶瓷的原料包括碳化硼粉、硅化锆粉、碳化硅晶须，将所述原料球磨混合后经放电等离子烧结制备得到。

[0008] 优选地，所述碳化硼基复合陶瓷原料的体积百分比如下：碳化硼粉63-70％、硅化锆粉27-30％、碳化硅晶须3-10％。

[0009] 优选地，所述碳化硼粉的纯度≥97％，粒径为0.1μm-7μm。

[0010] 优选地，所述硅化锆粉的纯度≥98％，粒径为0.1μm-30μm。

[0011] 优选地，所述碳化硅晶须的纯度≥98％，直径为0.1μm-2μm，长度为10μm-50μm。

[0012] 本发明还提供了所述碳化硼基复合陶瓷的制备工艺，包括如下步骤：(1)将碳化硼粉和硅化锆粉进行球磨10-15h；(2)将碳化硅晶须加入并继续球磨20-40min，干燥，得混合粉末；(3)将混合粉末进行放电等离子烧结，在30-50MPa、1550-1650℃下，保温10-15min，即得碳化硼基复合陶瓷。

[0013] 优选地，步骤(1)中，以无水乙醇作为球磨介质，球磨转速为200-400r/min；步骤(2)中，球磨前，先将碳化硅晶须在乙醇溶剂中超声分散0.5-1h，球磨转速为50-70r/min。

[0014] 优选地，步骤(2)中，所述干燥方式选自真空干燥、常压干燥、喷雾干燥中的一种；更优选地，采用真空干燥，于40-60℃干燥10-16h。

[0015] 优选地，步骤(3)中，混合粉末以50-100℃/min的升温速率升温至烧结温度。

[0016] 优选地，步骤(3)中，烧结保温完成后以30-50MPa/min的速率降压至0MPa。

[0017] 有益效果：

[0018] 本发明所述碳化硼基复合陶瓷是以碳化硼粉为基体，硅化锆粉为烧结助剂，添加碳化硅晶须，经放电等离子烧结制备得到，实现了碳化硼基复合陶瓷的低温、短时致密化烧结，解决了碳化硼基陶瓷烧结温度高、保温时间长等难烧结的技术问题，制备得到了高致密度、综合力学性能优异的碳化硼基复合陶瓷。

[0019] 其中，硅化锆粉作为烧结助剂，在保持B_4C陶瓷高强度和高硬度的前提下，能够通过原位反应在B_4C基体中生成了晶粒尺寸小且分布均匀的SiC和ZrB_2增强增韧相。与将SiC和ZrB_2以普通的粉末混入方式相比，通过原位反应形成晶粒细小且在B_4C基体中均匀分布的SiC、ZrB_2等增强相不仅可降低反应烧结温度，还能在促进烧结致密化的同时有效抑制了晶粒长大，解决了B_4C陶瓷烧结致密度不高及断裂韧性低的问题，得到综合性能更为优越的碳化硼基复合陶瓷。此外，生成的ZrB_2具有较高的电导率，使B_4C基复合陶瓷能够用电火花线切割进行加工，解决了B_4C陶瓷机械加工困难的问题。

[0020] 除了硅化锆粉，同时还加入少量的碳化硅晶须，进一步提高了碳化硼基复合陶瓷的断裂韧性。

附图说明

[0021] 图1为B_4C陶瓷和添加不同体积分数的$ZrSi_2$和SiC晶须制备的B_4C基复合陶瓷材料的微观组织照片；

[0022] 其中：(a)对应对比例1所制备的B_4C陶瓷；(b)对应对比例2所制备的B_4C基复合陶瓷材料(B_4C+30vol.%$ZrSi_2$)；(c)对应实施例2所制备的B_4C基复合陶瓷材料(65.8vol.%B_4C+28.2vol.%$ZrSi_2$+6vol.%SiC晶须)。

[0023] 图2为B_4C陶瓷和添加不同体积分数$ZrSi_2$和SiC晶须制备的B_4C基复合陶瓷的XRD图谱；

[0024] 其中：(a)对应对比例1所制备的B_4C陶瓷；(b)对应对比例2所制备的B_4C基复合陶瓷材料(B_4C+30vol.%$ZrSi_2$)；(c)对应实施例2所制备的B_4C基复合陶瓷材料(65.8vol.%B_4C+28.2vol.%$ZrSi_2$+6vol.%SiC晶须)。

具体实施方式

[0025] 下面，通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细说明，但是应该明确提出这些实施例用于举例说明，但是不解释为限制本发明的范围。

[0026] 实施例1

[0027] 一种碳化硼基复合陶瓷，其原料按照体积百分比包括：67.9vol.%碳化硼粉、29.1vol.%硅化锆粉、3vol.%碳化硅晶须。其中，所述碳化硼粉的纯度为97%，平均粒径为3.5μm；所述硅化锆粉的纯度为98%，平均粒径为20μm；所述碳化硅晶须的纯度98%，直径为0.1μm-2μm，长度为10μm-50μm。

[0028] 所述碳化硼基复合陶瓷的制备工艺为：

[0029] (1)混合粉末制备：按照上述体积百分比将碳化硼粉和硅化锆粉倒入球磨罐中，以无水乙醇为球磨介质，将球磨罐置于行星球磨机中，球料质量比3:1，球磨机的转速为360r/min，球磨混合时间12h；将碳化硅晶须在乙醇溶剂中超声分散1h；将碳化硅晶须加入碳化硼粉和硅化锆粉的混合液中，球磨混合时间为30min，球磨转速为60r/min，再将混合粉末置于50℃真空干燥箱中干燥12h，即得所需混合粉末；

[0030] (2)放电等离子烧结：将混合粉末装配至内径20mm的石墨模具中，然后将装好的石墨模具放入放电等离子烧结炉中；在室温下对烧结炉抽真空至20Pa以下，加载压力为50MPa，以80℃/min的速率升温至烧结温度1600℃，保温10min，保温阶段结束后随炉降温、以50MPa/min的速率降压至0MPa，即得碳化硼基复合陶瓷。

[0031] 实施例2

[0032] 一种碳化硼基复合陶瓷，其原料按照体积百分比包括：65.8vol.％碳化硼粉、28.2vol.％硅化锆粉、6vol.％碳化硅晶须。其中，所述碳化硼粉的纯度为97％，平均粒径为3.5μm；所述硅化锆粉的纯度为98％，平均粒径为20μm；所述碳化硅晶须的纯度98％，直径为0.1μm-2μm，长度为10μm-50μm。

[0033] 所述碳化硼基复合陶瓷的制备工艺为：

[0034] (1)混合粉末制备：按照上述体积百分比将碳化硼粉和硅化锆粉倒入球磨罐中，以无水乙醇为球磨介质，将球磨罐置于行星球磨机中，球料质量比3:1，球磨机的转速为360r/min，球磨混合时间12h；将碳化硅晶须在乙醇溶剂中超声分散1h；将碳化硅晶须加入碳化硼粉和硅化锆粉的混合液中，球磨混合时间为30min，球磨转速为60r/min，再将混合粉末置于50℃真空干燥箱中干燥12h，即得所需混合粉末；

[0035] (2)放电等离子烧结：将混合粉末装配至内径20mm的石墨模具中，然后将装好的石墨模具放入放电等离子烧结炉中；在室温下对烧结炉抽真空至20Pa以下，加载压力为50MPa，以80℃/min的速率升温至烧结温度1600℃，保温10min，保温阶段结束后随炉降温、以50MPa/min的速率降压至0MPa，即得碳化硼基复合陶瓷。

[0036] 实施例3

[0037] 一种碳化硼基复合陶瓷，其原料按照体积百分比包括：63vol.％碳化硼粉、27vol.％硅化锆粉、10vol.％碳化硅晶须。其中，所述碳化硼粉的纯度为97％，平均粒径为3.5μm；所述硅化锆粉的纯度为98％，平均粒径为20μm；所述碳化硅晶须的纯度98％，直径为0.1μm-2μm，长度为10μm-50μm。

[0038] 所述碳化硼基复合陶瓷的制备工艺为：

[0039] (1)混合粉末制备：按照上述体积百分比将碳化硼粉和硅化锆粉倒入球磨罐中，以无水乙醇为球磨介质，将球磨罐置于行星球磨机中，球料质量比3:1，球磨机的转速为360r/min，球磨混合时间12h；将碳化硅晶须在乙醇溶剂中超声分散1h；将碳化硅晶须加入碳化硼粉和硅化锆粉的混合液中，球磨混合时间为30min，球磨转速为60r/min，再将混合粉末置于50℃真空干燥箱中干燥12h，即得所需混合粉末；

[0040] (2)放电等离子烧结：将混合粉末装配至内径20mm的石墨模具中，然后将装好的石墨模具放入放电等离子烧结炉中；在室温下对烧结炉抽真空至20Pa以下，加载压力为50MPa，以80℃/min的速率升温至烧结温度1600℃，保温10min，保温阶段结束后随炉降温、

以50MPa/min的速率降压至0MPa,即得碳化硼基复合陶瓷。

[0041] 实施例4

[0042] 一种碳化硼基复合陶瓷,其原料按照体积百分比包括:65vol.%碳化硼粉、28vol.%硅化锆粉、7vol.%碳化硅晶须。其中,所述碳化硼粉的纯度为97%,平均粒径为3.5μm;所述硅化锆粉的纯度为98%,平均粒径为20μm;所述碳化硅晶须的纯度98%,直径为0.1μm-2μm,长度为10μm-50μm。

[0043] 所述碳化硼基复合陶瓷的制备工艺为:

[0044] (1)混合粉末制备:按照上述体积百分比将碳化硼粉和硅化锆粉倒入球磨罐中,以无水乙醇为球磨介质,将球磨罐置于行星球磨机中,球料质量比3:1,球磨机的转速为300r/min,球磨混合时间12h;将碳化硅晶须在乙醇溶剂中超声分散1h;将碳化硅晶须加入碳化硼粉和硅化锆粉的混合液中,球磨混合时间为30min,球磨转速为60r/min,再将混合粉末置于50℃真空干燥箱中干燥12h,即得所需混合粉末;

[0045] (2)放电等离子烧结:将混合粉末装配至内径20mm的石墨模具中,然后将装好的石墨模具放入放电等离子烧结炉中;在室温下对烧结炉抽真空至20Pa以下,加载压力为30MPa,以50℃/min的速率升温至烧结温度1500℃,保温10min,保温阶段结束后随炉降温、以30MPa/min的速率降压至0MPa,即得碳化硼基复合陶瓷。

[0046] 对比例1

[0047] 通过放电等离子烧结技术制备纯B_4C陶瓷材料的工艺如下:将100vol.%B_4C粉末(纯度为97%,平均粒径为3.5μm)装配至内径20mm的石墨模具中,然后将装好的石墨模具放入放电等离子烧结炉中;在室温下对烧结炉抽真空至20Pa以下,加载压力为50MPa,以80℃/min的速率升温至烧结温度1600℃,保温10min,保温阶段结束后随炉降温、以50MPa/min的速率降压至0MPa,即得碳化硼陶瓷。

[0048] 对比例2

[0049] 一种碳化硼基复合陶瓷,其原料按照体积百分比包括:70vol.%碳化硼粉、30vol.%硅化锆粉。其中,所述碳化硼粉的纯度为97%,平均粒径为3.5μm;所述硅化锆粉的纯度为98%,平均粒径为20μm。

[0050] 所述碳化硼基复合陶瓷的制备工艺为:

[0051] (1)混合粉末制备:按照上述体积百分比将碳化硼粉和硅化锆粉倒入球磨罐中,以无水乙醇为球磨介质,将球磨罐置于行星球磨机中,球料质量比3:1,球磨机的转速为360r/min,球磨混合时间12h,再将混合粉末置于50℃真空干燥箱中干燥12h,即得所需混合粉末;

[0052] (2)放电等离子烧结:将混合粉末装配至内径20mm的石墨模具中,然后将装好的石墨模具放入放电等离子烧结炉中;在室温下对烧结炉抽真空至20Pa以下,加载压力为50MPa,以80℃/min的速率升温至烧结温度1600℃,保温10min,保温阶段结束后随炉降温、以50MPa/min的速率降压至0MPa,即得碳化硼基复合陶瓷。

[0053] 对比例3

[0054] 一种碳化硼基复合陶瓷,其原料按照体积百分比包括:57.64vol.%碳化硼粉、15.02vol.%二硼化锆粉、27.34vol.%碳化硅粉。其中,所述碳化硼粉的纯度为97%,平均粒径为3.5μm;所述二硼化锆粉的纯度为98%,平均粒径为20μm;所述碳化硅粉的纯度为98%,平均粒径为20μm。

[0055] 所述碳化硼基复合陶瓷的制备工艺为：

[0056] (1)混合粉末制备：按照上述体积百分比将碳化硼粉、二硼化锆粉和碳化硅粉，倒入球磨罐中，以无水乙醇为球磨介质，将球磨罐置于行星球磨机中，球料质量比3:1，球磨机的转速为360r/min，球磨混合时间12h，再将混合粉末置于50℃真空干燥箱中干燥12h，即得所需混合粉末；

[0057] (2)放电等离子烧结：将混合粉末装配至内径20mm的石墨模具中，然后将装好的石墨模具放入放电等离子烧结炉中；在室温下对烧结炉抽真空至20Pa以下，加载压力为50MPa，以80℃/min的速率升温至烧结温度1600℃，保温10min，保温阶段结束后随炉降温、以50MPa/min的速率降压至0MPa，即得碳化硼基复合陶瓷。

[0058] 性能测试：

[0059] 本发明实施例和对比例各项性能按照如下方法检测：(1)相对密度采用Archimedes排水法测定；(2)维氏硬度采用HV5型维氏硬度计测定；(3)断裂韧性测试方法采用单边切口梁法，采用电子万能材料试验机；(4)弯曲强度测试方法采用三点弯曲法，采用电子万能材料试验机。具体的测试结果见下表1。

[0060] 表1、实施例1-4及对比例1-3所述陶瓷材料性能数据

[0061]

性能指标 / 序号	力学性能			
	相对密度（%）	维氏硬度（GPa）	断裂韧性（$MPa\cdot m^{1/2}$）	弯曲强度（MPa）
实施例 1	98.28	33.2	7.1	478.1
实施例 2	98.67	34.7	7.8	503.4
实施例 3	98.37	34.4	7.4	485.6
实施例 4	98.58	34.5	7.6	497.4
对比例 1	84.13	13.2	2.0	202.3
对比例 2	98.45	35.3	6.9	510.9
对比例 3	96.65	31.4	5.4	472.3

[0062] 以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

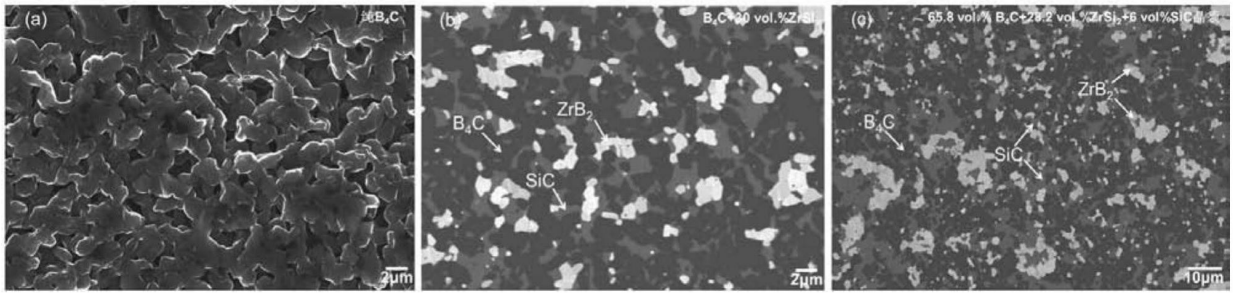

(a)
纯B4C
3μm
(b)
B4C+20 vol.%ZrSi2
B4C
ZrB2
SiC
2μm
(c)
65.8 vol.% B4C+28.2 vol.%ZrSi2+6 vol%SiC
ZrB2
B4C
SiC
10μm

图1

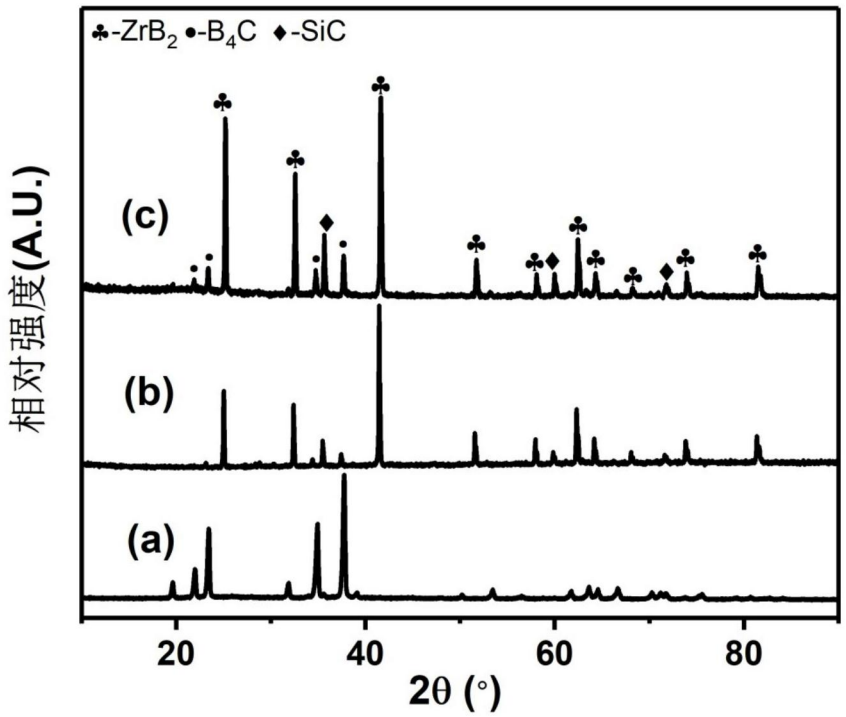

♣-ZrB2 ●-B4C ♦-SiC
(c)
(b)
(a)
相对强度(A.U.)
20
40
60
80
2θ (°)

图2