



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94103604.9

[43]公开日 1994年10月5日

[51]Int.Cl⁵

C04B 35/58

[22]申请日 94.3.26

[74]专利代理机构 上海专利事务所

代理人 林蕴和

[30]优先权

[32]93.3.26 [33]US[31]037,751

C04B 35/64

[71]申请人 高级陶瓷有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 L·C·蒙哥马利

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 陶瓷复合材料及制法

[57]摘要

本发明涉及一种陶瓷复合材料的组成以及用之制造具有出色的耐熔融金属磨蚀/腐蚀性能的陶瓷复合材料的方法。此复合材料含有复合的莫来石、氮化铝和氮化硼。复合材料可以或经热压，或经该成型然后烧结，形成所需的制件。

权 利 要 求 书

1. 一种耐熔融金属磨蚀/腐蚀性能很好的陶瓷复合材料，其特征在于它含有 18.5—29.0% (重量) 的莫来石, 35—18% (重量) 的氮化铝，其余为氮化硼，氮化硼的百分含量至少为 40% (重量)。

2. 如权利要求 1 所述的陶瓷复合材料，其特征在于，氧化钙的加入量为 1—5% (重量)。

3. 如权利要求 2 所述的陶瓷复合材料，其特征在于，它含有 18.5—29% (重量) 的莫来石, 18.5—29% (重量) 的氮化铝, 3—2% (重量) 的氧化钙以及 60—40% (重量) 的氮化硼。

4. 一种将陶瓷复合材料冷成形并烧结为耐熔融金属磨蚀/腐蚀性能优良的可加工部件的方法，其特征在于包括以下步骤：

(a) 将含 18.5—29% (重量) 莫来石, 35—18% (重量) 氮化铝以及其余为至少 40% (重量) 的氮化硼的物料进行混合；

(b) 将所得混合物研磨至平均粒度小于约 5 微米；

(c) 将溶于有机溶剂的氯乙烯—乙醋酸乙烯酯树脂润滑剂涂覆在颗粒表面；

(d) 将粉末压成冷成形件；

(e) 将冷成形件进行烧结。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，混合物含有 1—5% (重量) 的氧化钙。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，混合物被研磨至平均粒度为 3—5 微米。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，将一部分的各种原料按选定比例首先与基本上全部量的氧化钙进行预混合，而所述的预混合物与大致等量的混合物每种其它组分混合，形成总体混合

物。

8. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述的有机溶剂是甲基乙基酮。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述的粉末被压成冷成形件，其密度为理论值的 55—65%。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述的冷成形件在均匀的温度条件下进行烧结，升温速度小于每小时约 400℃。

11. 一种生产热压氮化硼陶瓷复合材料的方法，其特征在于包括如下步骤：

(a) 将含 18.5—29%(重量)莫来石，35—18%(重量)氮化铝以及至少 40%(重量)氮化硼的物料进行混合；

(b) 在 1650—1900℃ 的温度和 1800—2500psi 压力下，在模具中对混合物同时加热和压制；

(c) 在逐渐降压条件下令复合材料冷却，以防复合材料产生裂纹乃至断裂。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，混合物含有 1—5%(重量)的氧化钙。

说 明 书

陶瓷复合材料及制法

本发明涉及一种陶瓷复合材料以及制造耐熔融金属磨蚀和腐蚀性能出色的该陶瓷复合材料的方法。

在连续铸造熔融金属的过程中，在炉子喷嘴和铸模之间使用隔断环(break ring)起热屏障的作用。这种隔断环必须既具有抗热震性，高温稳定性，而且对流过隔断环进入铸模的高温熔融金属必须是能耐其磨蚀和腐蚀的。熔融金属流入挤压铸模时先流经隔断环，此时隔断环抵抗熔融金属侵蚀的性能决定着在不中断操作以更换隔断的情况下一次铸造中所铸的金属重量。成本是另一重要的因素，为此要求隔断环易于机械加工。

氮化硼是一种用于制造隔断环的常规材料，因为它具有优良的抗热震性、高温稳定性以及可加工性。但是，它的耐磨性能差，所以与流动的熔融金属接触时有很高的磨损。曾将氮化硼和氧化铝(Al_2O_3)复合在一起形成一种陶瓷复合材料，因其坚硬、耐磨以及化学稳定性好，它也用于熔融金属的用途。此外，曾将氮化硼分别与氮化铝(AlN)、二硼化钛(TiB_2)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$)、或者与氮化铝和二硼化钛复合使用。也曾将其他材料(如氮化硅)和氮化硼制成复合材料，用作隔断环。但是，含氮化硅的该复合材料不易加工。 $\text{BN}-\text{AlN}$, $\text{BN}-3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, 和 $\text{BN}-\text{TiB}_2-\text{AlN}$ 这些氮化硼复合材料是容易机械加工的，可从 Ohio 州 Cleveland 的 the Praxair InC. 的高级陶瓷部购得。 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BN}$ 复合材料和莫来石-BN 复合材料的机械性能及物理性能在 Lewis 等题为“Microstructure and Thermomechanical Properties in Alumina and Mullite Boron

Nitride Particulate Ceramic—Ceramic Composites ", Ceram. Eng. Sci. Proc. 2: 719—727(Nos. 7—8, 1981)的一文中有所描述，该文还有这些复合材料抗热震性能的数据。此外，美国专利 No. 4,997,605 公开了一种以熔铸锆莫来石和氮化硼混合物为原料，通过热压制成的陶瓷复合材料，它具有优良的抗热震性以及相当好的耐熔融金属磨蚀和腐蚀的性能。

上述的那些易加工的氮化硼陶瓷复合材料目前都是通过热压制成的，而且在模拟连续铸造过程条件的测试条件下，具有大致相似的耐磨蚀和腐蚀的性能。任何一种上述已知的氮化硼复合材料的配方都可进行调整以增加其耐磨蚀和腐蚀性，但这仅仅是作为影响其他性能尤其是加工性的一种权衡。

本发明发现，含有氮化硼、莫来石和氮化铝的陶瓷复合材料的耐熔融金属磨蚀和腐蚀的性能与已知的氮化硼复合材料 BN—AlN 和 BN—3Al₂O₃—2SiO₂ 以及单独的氧化硼相比，出乎意料地好得多。

本发明还发现，由复合的氮化硼、莫来石和氮化铝构成的复合材料是容易加工的，既可用热压法，也可用冷成形然后烧结法制造。该复合材料 BN—AlN—3Al₂O₃—2SiO₂ 只要按照本发明的配方，其抗热震性很高，而且与所有目前已知的易加工氮化硼复合材料的耐磨蚀/腐蚀性能相比，其相同操作条件下的耐磨蚀/腐蚀性能更为优越。当本发明的氮化硼复合材料是热压制成时，在模拟的连续铸造操作条件下，其耐磨蚀/腐蚀性能即每小时的质量降低率小于 1%。如果 BN—AlN—3Al₂O₃—2SiO₂ 复合陶瓷材料是根据本发明的冷成形然后烧结法制造，则其耐磨蚀/腐蚀性能与热压制成的那些易加工的已知氮化硼复合材料同样好。

本发明的陶瓷复合材料含有：18.5—29.0% (重量) 莫来石，35—18% (重量) 氮化铝，余下的是最低含量至少约 40% (重量) 的氮化

硼，这三者是复合在一起的。

本发明包括一种冷成形然后烧结制备陶瓷复合材料的方法，其步骤如下：

(a) 将含 18.5—29.0% (重量) 莫来石, 35—18% (重量) 氮化铝以及至少 40% (重量) 氮化硼的物料进行混合；

(b) 研磨此混合物至平均粒度小于约 5 微米；

(c) 用一种树脂润滑剂(氯化烯-醋酸乙烯酯树脂在有机溶剂中的溶液涂覆此混合物的颗粒；

(d) 将粉末冷压成形；

(e) 在不加压条件下对冷压件进行烧结。

另一方面，本发明还包括一种制造热压氮化硼陶瓷复合材料的方法，其步骤如下：

(a) 将含 18.5—29% (重量) 莫来石, 35—18% (重量) 氮化铝以及至少 40% (重量) 氮化硼的物料进行混合；

(b) 在 1650—1900°C 的温度以及 1800—2500psi 压力下，在模具中对混合物同时加热和压制；

(c) 在逐渐减压条件下令复合材料冷却，以防复合材料发生裂纹。

本发明的陶瓷及是由氮化硼(BN)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$)和氮化铝(AlN)这些陶瓷材料的混合物制成的复合材料。在混合物中最好加入致密助剂如 CaO。莫来石是氧化铝在硅线石中的正交的均质固溶体，通常可购得的是平均粒度小于 10 微米的粉末。也可以购得粉末形式的 BN 和 AlN。复合材料的各种原料可以在下列百分含量(重量)范围内变动：

原料	最大范围	优选范围
CaO	1% 至 5%	3.0% 至 2.0%
AlN	18% 至 35%	18.5% 至 29%

$3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$	30% 至 18%	18.5% 至 29%
BN	余量	60% 至 40%

为了形成均匀的混合物，应将原料粉末的一部分先在混合器如 V 字形混合器中进行预混合，预混合中 CaO 宜全部投入。预混合物最好占总体混合物的 25%。混合物的其它 75% 最好含大致等量的 BN、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ 和 AlN 。预混合物的混合应至少 30 分钟，并最好用强化混合杆。在预混合物制备好之后，在 V 字形混合器中加料是采用一种系流的方式，最好是如本领域的熟练技术人员所公知地依次将材料分层加入 V 字形混合器。对 V 字形混合器分层加料的优选方式可如下进行：

1. 加入 BN 余量的约二分之一；
2. 加入预混合物的约六分之一；
3. 加入 AlN 余量的二分之一；
4. 加入预混合物的六分之一；
5. 加入 $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ 余量的二分之一；
6. 加入预混合物的六分之一；
7. 重复步骤 1 至步骤 6；
8. 在 V 字形混合器中的混合应至少操作 60 分钟，其中最好使用强化混合杆。

可以将粉末混合物直接加入石墨模具中进行热压使之致密化。但是，更好的办法是在加入石墨模具之前，将粉末共混合物先预压成压块，然后进行粒化。热压的致密化程度与采用的温度和压力有关。热压的温度可为约 1800°C，压力可约 2200psi，在此最高温度和最大压力保持地时间为 2 小时。典型的升温速度约 300°C/小时，而以均匀升压的速度令压力在约 1000°C 时增到最高压力。在保温后冷却至约 1000°C 过程中，压力维持在其最大值，而在进一步冷却时则

逐步降低。用于热压以及冷成形的原料粉末的纯度应至少 95%，其中，BN、莫来石和 CaO 的纯度最好大于 97%，而 BN 和 AlN 中氧的含量应很低。BN 颗粒的平均粒度应小于 1 微米，而混合物其他组份的粒度应小于 10 微米。热压制成的未加 CaO 和加入 CaO 的复合材料典型性能分别列于下表 I 和表 II。

表 I

热压 BN-AlN-3Al ₂ O ₃ -2SiO ₂ 的性能		
性能	样品测试的方向与热压方向的关系	
	平行	垂直
密度, %理论值	92.2	92.2
挠曲强度 psi: 25℃ 1500℃	10,400 4,400	15,600 6,500
声波模量, psi x 10^6 : 25℃	5.0	8.0
CTE, in./ in ^c /°C x 10^{-6}	5.2	5.6
热导率, W/M K	11.0	14.0

在液态金属中的磨蚀/
腐蚀⁽¹⁾数据，以测试
样品每小时直径减少
的百分率表示：

熔融金属	℃	测试样品每小时 直径减小的百分率
304 不锈钢	1535	0.70
低碳钢	1550	0.17
灰铸铁	1480	0
可锻铸铁	1480	0

(1) 测试样品尺寸为 1/2 英寸直径 × 2.0 英寸长，在 60rpm 旋转的条件下与熔融金属接触 4 小时

表 I

热压 BN—AlN— $3\text{Al}_2\text{O}_3$ — 2SiO_2 (无 CaO)
的性能: 57.06%BN—21.47%AlN—21.47% $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

	样品测试的方向与热压方向的关系	
	平行	垂直
密度, g/cc %理论值 孔隙度	1.70 66.93 33.07	1.69 66.54 33.46
挠曲强度 psi: 25°C 1500°C	1598 1874	1820 2130
声波模量, psi $\times 10^{-6}$	0.83	1.08
磨蚀/腐蚀数据, 以测 试样品每小时直径减 小的百分率表示 ⁽¹⁾		
	直径减少 %	熔融金属
	1.66	低碳钢(1500°C)
	0.27	304 不锈钢(1535°C)
	0.83	灰铸铁(1480°C)
(1) 1/2 英寸直径 \times 2 英寸长的样品, 在 60 rpm 旋转的条件下与 熔融金属接触 4 小时		

本发明复合材料的磨蚀/腐蚀速度与 BN、BN—AlN 复合材料和 BN—莫来石复合材料的磨蚀/腐蚀速度的比较，列于下面的表 III：

表 III

组分	热压的各类材料			
	HBR	ALN—60	MBN	本发明的 MBA—Z
BN	98.0	56.0	50.0	55.64
AlN	—	38.0	—	20.93
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	—	—	50.0	20.93
CaO	—	6.0	—	2.5
CaF ₂	2.0	—	—	—
磨蚀/腐蚀数据， 样品在熔融金属中 (60rpm, 4 小时)，以 测试样品(1/2 英寸直 径×2 英寸长)的直径 减小百分率表示，				
℃	熔融金属			
1535	304 不锈钢	-35.0	2.30	3.20
1550	低碳钢	-15.0	2.1	2.15
1480	灰铸铁	0.167	—	0.138
1480	可锻铸铁	0.50	—	0

本发明的 BN 复合材料能用冷成形然后用烧结的方法制成具有热稳定性很好的部件，其耐熔融金属的性能也甚为优越。优选的冷成形和烧结过程包括以下步骤：

- a. 将经 V 字形混合器混合的原料混合物研磨成预定的平均粒度 3—5 微米(Microtrac 仪器测量)，原料的混合最好如前面热压 4 所述的那样进行；
- b. 用氯乙烯和醋酸乙烯酯树脂材料作为润滑剂涂覆颗粒。
- c. 将粉末冷成形为所需形状的部件；
- d. 将冷压件在惰性气氛中约 1800—1975℃的温度(优选在约 1940℃)进行烧结，使其结构致密强化。

上述的研磨步骤最好在溶有氯乙烯和乙酸乙烯酯/聚乙酸乙烯酯的有机溶剂中进行湿磨。优选的溶剂是酮，如甲基乙基酮(MEK)。通过在溶剂中的湿磨，颗粒就会自动地按步骤“b”所示被树脂润滑剂所涂覆。润滑剂涂层也可以用喷涂一干燥法进行施涂。湿磨后的粉末经干燥，然后粉碎成一定大小，再过筛至颗粒为—65+325 目。冷成形步骤“C”可以用压力(如 35,000psi)在润滑良好的金属模具中进行，或用等静压法或粉浆浇铸法进行，这些方法都是本领域熟练技术人员所公知的。冷成形件的生坯密度为理论值的约 35—60%，并且密度在各处是均匀的。此外，如果将冷成形件在约 120—160℃(最佳约 150℃)进行预处理，则对制品可以方便地进行加工。

为了避免冷成形制品在烧结步骤时产生裂纹，制品的加热必须均匀。其方法是将生坯制品围于(但不能固定死)一石墨容器中，使它能在加热和冷却过程中自由膨胀和收缩。加热速度与制品的横截面积有关，但不得超过 400℃/小时(较佳约 200℃/小时)，当到达约 1900℃后，在此温度保温约 3 小时，温度波动不得超过 10%。组成为 55.64%BN—20.93%AlN—20.93%莫来石—2.5%CaO 的 BN

$- \text{AlN} - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ 冷成形制品在烧结过程中紧密结合成致密的产品，它是牢固的并且是可加工的，其密度超过理论值的 70%，而且其结构基本上不会被液态的 304 不锈钢或低碳钢所侵湿。例如，测试样品(1/2 英寸直径×2 英寸长)在液态金属中以 60rpm 旋转 4 小时后，其直径的减小结果如下：

	典型的直径减小(%)范围	温度 °C
304 不锈钢	16—18	1535
低碳钢	1.6—2.1	1550