

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号
CN 1023110C



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 89106050

[51]Int.Cl⁵
C04B 35 / 58

[45]授权公告日 1993 年 12 月 15 日

[24]颁证日 93.10.3

[21]申请号 89106050.2

[22]申请日 89.5.25

[30]优先权

[32] 88.5.26[33] US[31]198,969

[73]专利权人 唐化学原料公司

地 址 美国密歇根州

[72]发明人 比赞·卡蔡 威廉·G·穆尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 以碳化硼作基体制造碳化硼/二硼化钛复合陶瓷粉末的方法及复合物

[57]摘要

本发明公开了一种碳化硼/二硼化钛复合陶瓷粉末的制造方法,其中,首先将碳化硼和钛源充分混合,使它们对平均颗粒度小于 20 微米,使得不连续的反应物区域小于 50 微米;然后将混合物加热,这时碳化硼颗粒成为基体,二硼化钛颗粒附着在碳化硼颗粒上,从而得到碳化硼/二硼化钛复合陶瓷粉末,其颗粒直径小于 20 微米。在用这种粉末压制成的致密部件中,二硼化钛的平均晶粒度小于 20 微米,碳化硼的平均晶粒度小于 50 微米,且它们分布均匀。

权 利 要 求 书

1. 一种制造碳化硼/二硼化钛复合陶瓷粉末的方法, 包括:

(a) 将作为反应物的碳化硼, 其中该碳化硼是 B_4C 、 B_5C 、 $B_{13}C_2$ 、 $B_{15}C$ 或其混合物, 一种可还原的钛源, 即 TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 TiC 、 TiN 或其混合物和一种还原剂, 即一种碳源即元素碳、碳氢化物、碳水化合物或其混合物、一种氢源或其混合物, 充分混合, 使反应物的平均颗粒尺寸小于直径20微米, 并基本上没有单独存在的直径大于50微米的只有一种反应物的区域; 和

(b) 使步骤(a)的混合物, 在高于1000℃但低于2000℃或等于2000℃的温度下, 在惰性或适合反应的气氛, 即氢、氮、氩、氦、一氧化碳、氘、氖或其混合物中, 充分反应以形成碳化硼/二硼化钛组合陶瓷粉末, 其中至少有一部分碳化硼颗粒形成基体, 并至少有一部分二硼化钛颗粒附着在所述碳化硼颗粒基体上。

2. 权利要求1的方法, 其中该温度为1600至1750℃。

3. 权利要求1的方法, 其中惰性的或适合进行反应的气氛是氢、氮、氩、一氧化碳或其混合物。

4. 权利要求1的方法, 还进一步包括在混合之前, 将反应物进行喷磨或球磨, 使至少一种反应物消除附聚的步骤。

5. 权利要求1的方法, 所述充分混合包括一种水介质, 也可任选地包括一种分散剂。

6. 权利要求1的方法, 其中该复合陶瓷粉末包括0.1至99.9%(重量)的碳化硼和其余成分是二硼化钛。

7. 权利要求1的方法, 其中对于混合物量达到30克和温度为1600℃至1750℃时, 反应时间为10至15分钟。

8. 一种由权利要求 1 的方法制备的复合陶瓷粉末，主要包括直径平均小于 20 微米的碳化硼和二硼化钛颗粒，至少有一部分碳化硼颗粒形成基体，并至少有一部分二硼化钛颗粒附着在所述的碳化硼颗粒基体上。

以碳化硼作基体制造碳化硼/二硼化钛
复合陶瓷粉末的方法及组合物

复

本发明涉及陶瓷粉末的领域，具体地说，本发明涉及一种陶瓷粉末的制造方法和陶瓷粉末以及由此而产生的致密陶瓷构件。

近几年来，人们对复合陶瓷材料怀有极大的兴趣，这是因为复合材料的特征大大优于单个组分本身的特性。这些陶瓷复合物既包括纤维增强结构又包括多组分的结构，它们可以应用于各种科技领域之中。这些应用包括用作刀具、压头、喷嘴等等。作这些用途以及其它用途时，希望材料尽可能质轻而坚韧。然而，在许多情况下，在满足这些特性中的某一特性时要牺牲其它一些特性。

人们发现，碳化硼具有的硬度极高，而且比重比较小，但其韧性较差 ($K_{IC} = 3.6 \text{ MN/m}^{3/2}$)。另一方面，二硼化钛的硬度接近碳化硼，而且比碳化硼的韧性好，但它比较重。由于这两种材料的特性可以相互取长补短，所以，人们就把研究的注意力放在制造由这两种成分组成的复合物上。研究结果表明，由上述两种材料制成的陶瓷其韧性与二硼化钛的韧性差不多，其硬度超过碳化硼的硬度，同时保持比较小的比重。例如，美国专利 2 6 1 3 1 5 4 号公开了由钛粉和富硼的碳化硼粉末制造二硼化钛/碳化硼复合物的方法。然而这种方法似乎不适合于在压制的坯件中不加入过量碳或硼的情况下制造各种二硼化钛/碳化硼制品。苏联研究人员曾对这个问题进行了研究，如 E·V·Marek 的文章“碳化硼与周期表中的第 IV 副族过渡金属的反应”，Mater. Izdeliva, Poluchaemye Metodom

Poroshk. Metall., Dokl. Nauchn. Konf. Aspir. Molodykh Issled. Inst. Probl. Materialoved. Akad. Nauk ukr. SSR, 6th, 7th, Meeting Date 1972~1973, 156—9。该论文阐述了硼、碳和钛的混合物,这种混合物经热压变成含有 B_4C 相和 TiB_2 相的复合物。文章指出,这种组合物的显微硬度既高于 B_4C ,又高于 TiB_2 。

日本专利申请1985—235764号公开了一种碳化硼/二硼化钛的复合物,这种复合物是通过将碳化硼粉末和二硼化钛粉末分散在如甲苯那样的有机溶剂中,经球磨而制备的,球磨时用碳化钨—钴合金球磨介质。然后将球磨后的混合物干燥并冷压。作者报告了一种由含有40%~50%二硼化钛的组合物制成的经烧结的试件极限硬度。

美国专利4029000公开了一种碳化硼/二硼化钛复合物,它是由碳化硼和二硼化钛粉末经物理混合而制成的,用来制造熔融金属的喷射泵。碳化硼的颗粒直径为2—6微米,二硼化钛的颗粒直径为5~15微米。其烧结后所得到的硬度小于单独碳化硼烧结后的硬度。

人们还对包含钛、硼、碳的其它复合物进行了研究,例如,一些文献还记载了制备由碳化钛和二硼化钛组成的复合材料的各种方法。这些文献包括例如美国专利4138456和3804034,这两篇专利中分别叙述了 TiC/TiB_2 组合物以及 $TiC/TiB/B_4C$ 组合物的制备方法,它们都是将粉末经物理混合制成的。美国专利4266977号公开了将三种组分组成的“均匀(intimate)”混合物在等离子体反应器中制成一种复合物的方法。

决定陶瓷复合物的最终有益特性的一个重要因素是各组分的分散

程度。为了使微粒复合物达到最佳效果，各种组分在微观上应该均匀地分布。然而，至少在物理混合时很难达到这样均匀的分布，例如利用任意一种研磨方法，其部分原因是由于组分的颗粒结成团。在混合中开始的和结束的成分是不变的混合称为物理混合。这种混合与通过各种措施就地产生最终成分的产品形成对比。

在制造“理想”复合材料时的另一个考虑涉及颗粒大小。这是因为人们常常认为加工的陶瓷部件断裂的事故率高是由于小裂纹或空隙所引起的，而裂纹和空隙又是由于原来的粉末没有完全压实引起的。解决这个问题的办法是采用极细的复合物粉末，这种粉末的颗粒直径基本上是一样的。此种粉末可以填充得比较结实，从而减少了在陶瓷体中形成空隙的数量。E·A·Barringer和H·K·Bowen在美国陶瓷协会杂志1982年65期C—199〔J. Amer. Ceram. Soc., 65, C—199 (1982)〕上发表了文章“单扩散的 TiO_2 粉末的形成、压实和烧结”，该文章指出，制备高质量陶瓷部件的“理想”陶瓷粉末应该是高纯度的，其颗粒基本上是球状的，并且没有团块，而且这些粉末的颗粒既细又尺寸大小均匀。

当陶瓷粉末被烧结时，相邻的颗粒熔合成晶粒。通常，晶粒的大小取决于用来制作部件的粉末颗粒的大小，这样，颗粒较细的粉末烧结后产生的晶粒体就比较细小。在 TiB_2/B_4C 复合材料中，这一点尤其重要。其中，为了使成品的硬度和韧度达到最大值， TiB_2 和 B_4C 晶粒大小最好小于或等于20微米，因此，粉末颗粒大小应该最好小于20微米。在没有二硼化钛时，颗粒大小对碳化硼制品完整性的影响已由A. D. Osipov等人进行研究，并在《苏联粉末金属陶瓷》21(1), 55—8 (1982)上发表了题为“疏松度和晶粒大

小对热压成形碳化硼的机械特性的影响”的文章，作者披露了这样一个事实，即呈细小晶粒的制品的强度大小优于粗大晶粒组成的制品的强度。

为了获得所要求的颗粒尺寸，尤其为了使颗粒大小在20微米以下，必须研磨粉末。只要研磨还能使颗粒尺寸减小，就继续研磨，在研磨中会引入一些杂质如金属，当小于一定尺寸时，即使继续研磨，颗粒尺寸也不再减小。这里所说的一定尺寸的大小既取决于被研磨的物质，又取决于所选择的研磨工艺。参看例如W. Summer 在《陶瓷公报 (Ceramic Bulletin) 》62(2)。(1983)212—215上发表的文章“利用振动研磨装置使宽范围的颗粒尺寸的减小 (Broad Scope Particle Size reduction by means of vibratory grinding)”。相对于大多数工艺来说，采用研磨工艺可使碳化硼这种坚硬材料的直径最小达到1微米。接着可以要求对研磨物进行如酸浸和清洗那样的步骤，以便增加产物的纯度。

因此，所需要的是提供一种制造复合二硼化钛/碳化硼陶瓷粉末的方法，用这种方法制造的陶瓷粉末粒细、均匀并且纯度高，这种方法还能使各种组分充分地混合。这种方法应减小或消除在制造该复合粉末后还需要再进行研磨或净化的工序。

本发明提供了一种碳化硼/二硼化钛复合陶瓷粉末的制造方法，这种方法包括：

(a) 将作为反应物的碳化硼和钛源均匀拌合，使反应物的平均颗粒尺寸小于20微米，并基本上没有大于50微米的未均匀拌合的反应物区域；

(b) 步骤(a) 所得到的混合物发生反应，其反应条件足

以产生碳化硼/二硼化钛复合陶瓷粉末。

本发明还提供了一种由这种粉末制成的致密陶瓷部件，其微观结构的特征在于二硼化钛晶粒的平均尺寸小于20微米、碳化硼晶粒的平均尺寸小于50微米。

本发明进一步提供了一种陶瓷复合粉末，这种粉末基本上是由碳化硼和二硼化钛组成的。碳化硼和二硼化钛的平均颗粒直径小于20微米，至少一部分碳化硼颗粒成为基体，至少一部分二硼化钛颗粒附着(attached)到上述基体上。本发明还提供了一种由这种粉末制成的致密陶瓷部件。

最后，本发明还提供了一种基本上由碳化硼和二硼化钛组成的致密复合陶瓷部件，其中，碳化硼和二硼化钛晶粒是分散状态，其特征是在于，在二硼化钛含量从0.1%到99.9%的范围内，次要相的区域百分比的平均偏离系数小于10，这是用扫描电子显微分析的方法对20块大小为26×26微米的方格进行分析的结果，上述显微分析的放大倍数为778倍。进一步的特征在于，次要相的区域百分比的平均值范围小于9。

图1表示根据实施例1的说明所制造的碳化硼/二硼化钛复合陶瓷粉末的一个能量扩散X-射线光谱图，其放大倍数为2100倍，其中光亮的相为二硼化钛。

图2a表示根据实施例2制造的粉末在50000倍放大倍数下的一个扫描透射电子显微图，展示了位于较大的碳化硼颗粒表面上的较小的二硼化钛颗粒的细晶粒大小及其走向。图2b表示在同样放大倍数下同一个颗粒的扫描电子显微图。

图3表示根据实施例2制造的粉末在87000倍的放大倍数下

的透射电子显微图，展示了沿晶粒边界二硼化钛晶粒的大小和走向。

图4表示根据实施例2制造的致密部件的扫描电子显微图，该部件是用20%的二硼化钛和80%的碳化硼^{组合}陶瓷粉末制成的。这个放大倍数为778倍的显微图分成20个方格，每个方格的测量尺寸为 26×26 微米。

图5表示实施例2所述的致密部件经浸蚀后的光学显微图，展示了在碳化硼晶粒周围的二硼化钛的分布情况，其放大倍数为2000倍。

图6表示根据比较实施例2说明的一个致密部件的扫描电子显微图，它是将市场上销售的粉末混合在一起得到的一种由81%的碳化硼和19%的二硼化钛组成的物理混合物，用这种混合物制成上述致密部件。这个放大倍数为778倍的图分成20个方格，每个方格的测量尺寸为 26×26 微米。

图7表示根据比较实施例2制造的致密部件的扫描电子显微图，其中二硼化钛的浓度为30%，这个放大倍数为778倍的图分成20个方格，每个方格的测量尺寸为 26×26 微米。

本发明提供了一种碳化硼/二硼化钛复合陶瓷粉末的复合物，其中碳化硼颗粒和二硼化钛颗粒之间具有新型的结合关系。本发明进一步提供了一种具有独特微观结构的致密部件，这种部件可以由粉末复合物制成。最后本发明还提供了一种制造粉末的方法，用这种方法制造粉末又快又经济。

这种粉末组合物是新型的，在这种新型粉末复合物中，碳化硼颗粒和二硼化钛颗粒之间是物理附着关系。这种物理附着(Physical attachment)是由下列事实产生的，即二硼化钛颗粒在碳化硼颗

粒表面上就地形成，在碳化硼颗粒中具有作为硼源的硼，这样，碳化硼就成为一个用来物理附着二硼化钛的基体。这种结合方式意味着在比例相合适时，各个碳化硼颗粒被通常小一点点的二硼化钛颗粒明显地包围。这种结合方式既能防止二硼化钛颗粒成团块，又能利用致密部件中的二硼化钛颗粒使得部件承受断裂弯曲的能力最大，该部件是用所述的复合粉末制成的。

在本发明的范围内，如权利要求所限定的范围，对反应物可以有许许多种选择。术语“碳化硼”就种属来说包括任何一种碳化硼，也包括各种不符合化学计算式的碳化硼，如富硼的碳化硼，例如： B_4C 、 B_8C 、 $B_{13}C_2$ 、 $B_{25}C$ 和它们的混合物都属于本发明的范围，当然最好是 B_4C 。钛源最好是处于任何还原形式的钛，或者它可以是一种已经被还原的钛源。因而，可还原的形式或者已经还原的形式，如 TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 TiC 、 TiN 、 TiH_2 、 Ti 和已还原的卤化钛都是可以选用的，最好是用 TiO_2 。如果采用可还原的钛源，则需要一个作为第三反应物的还原剂，这种还原剂适合于将钛源还原。这种还原剂优先选用碳源，选用碳元素更好，例如：碳黑、乙炔碳黑、石墨或者其混合物；碳氢化合物；碳水化合物，如糖、淀粉，或者其混合物。当然，在这些当中用碳黑和乙炔碳黑更好一些。还原剂还可以是氢源，例如氢气或者碳氢化合物。如果选用已还原的钛源，那么最好使用富硼的碳化硼，以便使产物中的单体碳元素减至最少。

在本发明的一个实施例中，制造碳化硼/二硼化钛陶瓷复合粉末的方法基本上是一种两步法，该方法是，首先将各种反应物混合，然后加热。最初的混合步骤对保证各个反应物充分分散混合来说是重要

的，这些反应物尤其是钛源，如果需要还有还原剂，以便使得物理附着和结合的碳化硼/二硼化钛颗粒两者都能充分地分散。上述混合既可以用本技术领域公知的干式混合方法，也可以用湿式混合方法来完成。通常，湿式混合的方法较好，此法使用水或其他介质，以便悬浮初始原料。也可以应用例如球磨或搅拌设备的干式混合来进行混合。如果应用于干式混合，最好是应用聚合的或相容的陶瓷混合介质而不用金属介质以便减少将杂质引入混合物。目的是使各组分“充分地”混合，术语“充分”是用来表示一种混合程度，从而在使用光学显微技术或普通的元素分析技术，例如电子扩散分光技术、透射电子显微技术、以及碳/氧分析，可较好地显示出所有反应物的各个单独存在的区域的直径小于50微米，较好是小于25微米，最好是小于10微米。本文所用的“基本上”的意思是至少有85%的单独存在的区域落在该最大的优选直径范围内。

考虑到反应物的不连续聚集较小为好，混合材料也有一定的最佳最大平均颗粒尺寸。经混合后的最佳颗粒尺寸如下：碳化硼的平均颗粒尺寸小于20微米，小于10微米更好，小于1微米最好。为了减少引入的杂质，最好使用预先粉碎过的粉末。然而，也可以先用碳化硼粉末，这种粉末在混合前的颗粒较大，利用球磨工艺混合后，随着颗粒大小的减小与此同时不连续聚集区域也随之减小。同样，最好使混合后的钛源颗粒尺寸小于20微米，小于10微米更好，小于1微米最好。

还必须注意到，在混合步骤之前，对反应物进行消除团块是可能的、也是最佳的。这样有助于尽可能地增加混合度。可以用例如喷磨 (jet-milling) 或球磨的步骤来消除团块。

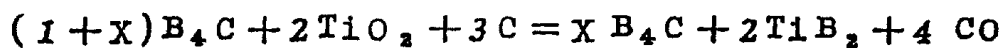
当各组分的粉末充分混合之后，下一步就是使它们在一定条件下反应，这个反应条件足以使碳化硼/二硼化钛复合陶瓷粉末具有所要求的结合度，在该条件下，钛源与碳化硼中的硼反应而在碳化硼基体上形成二硼化钛。这是通过加热来完成的。当采用可还原的钛源和还原剂如碳源时，使用碳和碳化硼使钛源进行热诱导碳热还原，并随后生成 TiB_2 ，这时加热过程最好在惰性气氛或适合还原的气氛中进行，优先从包括下列一组成分中选用：氩、氮、氟、氢、一氧化碳、氩、氦或者其混合物，最好使用氩。当使用适合还原的气体（如一氧化碳或其它气体）和可还原的钛源（如二氧化钛或低价氧化钛或者卤化钛）时，根据化学计算式来调节是合适的，这是因为钛源的一部分被气体还原。

加热温度超过 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 为好，在 $1200\text{ }^\circ\text{C}\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$ 之间更好，在 $1500\text{ }^\circ\text{C}\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$ 之间更好一些，在 $1600\text{ }^\circ\text{C}\sim 1750\text{ }^\circ\text{C}$ 之间最好。温度太低既会使反应速度慢，又会使得反应不完全。然而温度过高则会促使晶粒生长，这样制成的很细粉末可能就生成得少了。对于大约30克或更少的粉末来说，在最佳的温度范围，如 $1600\text{ }^\circ\text{C}\sim 1750\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内，一般所需的有效反应时间最好为10~15分钟。然而，如果温度较低，而且反应物的量较多时，则反应时间就需要长一些。粉末厚度的变化也需要对加热时间作适当调整。在间歇式反应中将有助于对反应情况进行检测这种检测是采用气体色谱法用一氧化碳检测器进行检测的。当完成碳热还原时，探测器就显示一氧化碳的浓度下降，并因此使生产率最高。

可以用本领域的技术人员熟知的加热设备来完成加热过程，例如可以用石墨坩埚作为反应物的移动载体，使反应物从标准感应炉中通

过，或者也可以在电阻加热炉中加热，此时，坩埚以一定的移动速度通过炉膛，这个移动速度由通道的长度和所需的反应时间确定，也可以使坩埚固定不动。

本发明方法的优点是：由于上述反应过程而使得**组合**粉末在生成的同时可以得到“纯化”。这里所说的“纯化”是指基本上消除了生成物中的过量反应物。纯化过程可以通过调节所需反应的化学计算式来实现。例如，在用 TiO_2 和碳元素作为反应剂进行反应时，“理想”反应结果是：



式中， X 是没有转化为 TiB_2 的 B_4C 摩尔浓度。然而，在某些情况下，会出现硼或碳相的量偏离化学式，例如，一部分碳化硼是硼过量的碳化硼或碳过量的碳化硼，这时，对本领域的普通技术人员来说，可以在混合前分析碳化硼，以便满足化学式比例关系，然后调节氧化钛和/或碳的浓度使生产率及纯度最高。当使用不同的钛源，需要时也选用还原剂，为了制得较纯的产品，可以采用与上述同样的调节方法。

根据本发明方法的一个实施例所制造的最最终碳化硼/二硼化钛粉末将很好地呈现出本发明的另一个实施例的结构，即二硼化钛颗粒物理附着在碳化硼颗粒的表面上，从而碳化硼起着基体的作用。这种粉末的组成可以在下列范围内任意改变，即碳化硼从 0.1% 到 99.9%；二硼化钛从 99.9% 到 0.1%。人们将会理解，这些组分比例将对决定粉末混合程度产生影响，同时还对由这种粉末制成的致密部件中的分布情况产生影响。

本发明的优点是，由于二硼化钛在碳化硼基体上形成，因而通过

仔细控制时间和温度就可以使各个二硼化钛晶粒尺寸不大于原有的最大的碳化硼颗粒尺寸。从而，控制了碳化硼本身的颗粒尺寸就能控制住二硼化钛的最大颗粒尺寸。

本发明的复合陶瓷粉末适合用来制造一种新型微观结构的致密部件。致密方法对于普通技术人员来说是公知的，这些方法可以包括热压、热等压压制、烧结等等。与粉末一样，致密部件可以是重量百分比为0.1%~99.9%的碳化硼和重量百分比为99.9%~0.1%的二硼化钛。当二硼化钛为主要成分时，由于有足够的二硼化钛使碳化硼基本上隔开，因而在致密化的过程中，碳化硼晶粒的生长受到限制。通常这种对碳化硼晶粒生成的限制可以使最终的致密部件提高断裂性弯曲的承受能力。

由于致密部件是由这种粉末制成的，因而这种致密部件中的二硼化钛和碳化硼晶粒分布是非常均匀的。在致密部件的微观结构中，最好所有二硼化钛晶粒的直径基本上都小于20微米，小于5微米更好，小于2微米最佳。同时碳化硼晶粒的直径最好小于50微米，小于20微米更好，小于10微米最佳。决定部件中晶粒大小的部分因素是组合粉末颗粒的大小，而决定组合粉末颗粒大小的部分因素是反应物粉末的颗粒大小。从而，对开始的硼源颗粒大小的控制有助于预先确定致密部件中晶粒的大小。

进一步，二硼化钛和碳化硼晶粒的分散程度最好具有如下特征：即二硼化钛浓度在0.1%到99.9%的整个范围内，次要相的区域百分比平均偏离系数小于或等于10，所用的测定方法是利用扫描电子显微分析法对20块 26×26 微米的方格放大778倍进行测定。上述偏离系数小于或等于5更好。偏离系数定义为标准误差除以

次要相区域百分比的平均值所得到数值。对已经放大778倍的方格再放大至少3000倍进行分析就可以提高分析结果的精度。分散程度最好进一步具有如下特征，即次要相区域百分比的极值差小于9。所用的测定方法是利用扫描电子显微分析法对20块 26×26 微米的方格放大778倍进行测定。上述百分比的极值差约小于5更好。百分比极值差定义为就上述20个方格的每一个方格中的任意一种成分区域百分比的高值和低值之差取平均值。

下面通过实施例来说明本发明，但本发明的范围不局限于这些实施例。除另有说明之外，所有成分和百分数都是以重量计的。

实施例1：

将5.89克二氧化钛，大约22.8克微米级颗粒的碳化硼（测定为94.64重量单位的 B_4C ，其中含有3.1%的自由碳、1.11%的氧、1.02%的氮和6.69%的过量硼）和1.19克碳经高度搅拌制成一种稀浆，然后加热成一种稠浆。将仍然湿着的物质传送到 $105^\circ C$ 的循环空气烘箱中并烘烤一整夜。所得到的饼状物被轻轻地压成29.28克粉末。用光显微镜检测的结果表明基本上全部碳化硼和钛源颗粒直径小于20微米，并且基本上全部单个不连续的反应物区域的直径小于50微米。

大约15克这种初始混合物被置于一个石墨坩埚内，然后送入感应炉中。炉膛中先抽真空，再放入氩气，然后将试样在30分钟内加热到 $1650^\circ C$ ，并保温10分钟。然后关炉，使试件在氩气中冷却，所得到的黑色产物重12.69克，即为15克初始混合物的84.06%。用X—射线衍射测定的结果表明，这种黑色产物是 B_4C/TiB_2 的复合物。复合物的能量扩散X—射线光谱图表明遍及在整个样品中

钛组分的分布是均匀的，如图1所示，进一步用透射电子显微镜分析的结果表明，在整个碳化硼颗粒表面上覆盖有形成一良好的晶粒，如图2 a和2 b所示。用光学显微镜测定这种复合物粉末的结果也表明，覆盖在生成物表面上的颗粒所反射的彩色光不同于碳化硼所反射的彩色光，表明这是二硼化钛。对粉末的测定表明大部二硼化钛晶粒的直径小于1微米，并且这些二硼化钛晶粒分散在碳化硼基体上，如图3所示。

在实施例1中，一部分样品是在2100℃、500磅/吋²（34.5兆帕）的条件下热压而成的。图4是表示分散情况的扫描电子显微图。这种分散情况具有下列特征，即次要相区域百分比偏离系数为6，这是用扫描电子显微法对20块26×26微米的方格放大778倍测定的结果。经计算，二硼化钛的成分占20%。对每个方格的分析是在放大3000倍的条件下进行的。图5是致密部件经化学浸蚀后的电子显微图，表示在碳化硼晶粒周围的二硼化钛晶粒分布情况。

比较实施例1：

与本发明的工艺方法所获得细小微观结构相比，用亚微米级的二硼化钛和碳化硼以同样比例，即大约19%的二硼化钛和大约81%的碳化硼进行物理混合，在同样条件下热压以前，将它们进行超声处理以消除团块。上述物理混合基本上使粗的颗粒直径达到10微米，如图6的扫描电子显微图所示，在该扫描电子显微图中，二硼化钛为光亮的相。

实施例2：

将5.74克二氧化钛、21.88克碳化硼和1.56克碳进

行充分搅拌湿式混合，并烘干。碳化硼最初的颗粒大小为4微米，并且经测定 B_4C 含量为99.36%，其中含有0.13%的氮、0.51%的氧和4.2%的过量硼。这样制成的初始混合组重28.85克。取大约15克这种初始混合组放在感应炉中在氩气氛中加热到1600℃，在流动的氩气中冷却后得到黑色粉末，重量为12.79克。用X—射线衍射法测定的结果表明，这是二硼化钛和碳化硼的复合物。用能量扩散光谱法对试样进行测定的X—射线图进一步表明遍及整个粉末中的钛分布是均匀的。用普通技术人员公知的方法将这种粉末制成致密部件，对这种致密部件的显微结构测试的结果表明，细小的 TiB_2 晶粒分布在 B_4C 基体上。

比较实施例2：

下列表1是偏离系数(C/V)的对照表，一个是用由本发明方法制造的粉末所制成的致密部件中的二硼化钛区域百分比的偏离系数，另一个是用具有相同二硼化钛百分比的、物理混合的复合粉末所制成的致密部件中的二硼化钛区域百分比的偏离系数。在物理混合的粉末中，初始的粉末是亚微米级的碳化硼和二硼化钛粉末。为了制备物理混合粉末，将碳化硼分散在甲醇中，并用声波扩散1分钟，然后加入二硼化钛并再次用声波扩散1分钟，再将所得到的产物烘干、压榨碎，并筛分到100目(149微米)。表中的数据包括实施例1的偏离系数和比较实施例1的偏离系数，以及二硼化钛百分比含量为其它值时部件的偏离系数。

表1 次要相的偏离系数 (C/V)

二硼化钛的百分比	10%	20%	30%	50%	70%	75%	90%
本发明方法的 C/V	—	6	25	4	—	7	—
物理混合的 C/V	52	66	31	25	141	—	127

其中“—”表示没得到数据

表2是有关部件的极值差的对照表，其中一个部件是由物理混合的粉末制成的，另一个部件是具有同样含量的本发明的粉末制成的。

表 2

	二硼化钛重量百分比		二硼化钛区域百分比		C/V
	混合的	区域百分比	平均值±σ	极值差	
物理混合的 C/V	19	17.0	10.2 ± 6.7	24.1 (0.5-24.6)	66
本发明方法的 C/V	20	19.6	11.9 ± 0.6	2.5 (10.6-13.1)	5

σ 表示标准偏差

从表中可看出，本发明方法所得到的偏离系数一般较低，这些结果是用扫描电子显微分析法对20个26×26微米方格放大778倍测量得到的。可以确信，这里有一个例外，即二硼化钛的区域百分比为30%，碳热还原方法所得到的偏离系数达到25，这样高的数值是由于在该方法的第一个步骤中，碳化硼没有充分混合所造成的。图7可以说明这一点，从图7可以看出，样品中的二硼化钛具有良好的分散性。但是，与例如图4所示的情况相比，碳化硼的区域显得异常之大，图4中二硼化钛的含量较少。用本发明的方法和粉末所制成的部

件的极值差基本上也比较小。

实施例3：

将实施例2中同样化学组成和化学式的原料进行干式混合，将得到的粉末取出约15克，放进感应炉中，在流动的氩气氛中加热到1600℃，加热持续5分钟。经冷却后得到12.82克黑色粉末，用X—射线衍射法测定的结果证明，这种粉末是 TiB_2 和 B_4C 的组合物。对致密部件的微观结构进行显微分析的结果表明，直径大约1微米的细小二硼化钛晶粒分布在碳化硼基体上。

实施例4：

将5.74克二氧化钛、22.18克碳化硼和1.45克碳进行干式混合得到29.13克初始粉末，最初的碳化硼的平均颗粒大小为2微米，并经测定为97.95%的 B_4C ，其中含有0.12%的氮、0.96%的氧、0.25%的单体碳和1.76%的过量硼。15.01克这种粉末和实施例2所述的那样被加热到1600℃，加热时间约为10分钟，随后使其冷却。这样便得到12.79克黑色粉末，这种黑色粉末的X—射线衍射图说明它是 TiB_2/B_4C 组合物。

实施例5：

将33.37磅二氧化钛、41.25磅碳化硼和5.4磅碳黑放入塑料衬的研磨机中进行混合，采用聚合物研磨介质以防止杂质。碳化硼的平均颗粒大小为2微米，并经测定碳的总含量为21.58%，其中包括0.6%单体碳、1.17%的氧和0.24%的氮。然后，试样被放入半英寸深（1.27厘米深）的石墨器皿中，并在隧道式窑中加热的石墨器皿里焙烧，焙烧是在流动的氩气氛中进行的，

焙烧温度为 1740°C ，焙烧时间为 50 分钟左右。将所得到的细粉末进行适当的喷磨粉碎工序，以便使所有松软的团块粉碎和散开。用 X 射线衍射法对粉末测定的结果表明，所形成的是 $\text{TiB}_2/\text{B}_4\text{C}$ 复合物，其化学分析的结果表明，这种复合物是由重量百分比为 50% 的二硼化钛和重量百分比为 50% 的碳化硼组成的。