

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710018596.8

[51] Int. Cl.

C22C 1/05 (2006.01)

C22C 29/14 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100485065C

[22] 申请日 2007.9.5

[21] 申请号 200710018596.8

[73] 专利权人 西北有色金属研究院

地址 710016 陕西省西安市 51 号信箱

[72] 发明人 刘国庆 闫果 王庆阳 李成山
卢亚锋

[56] 参考文献

WO2006/114682A3 2006.11.2

CN87101720A 1988.8.31

CN1059138A 1992.3.4

US6432855B1 2002.8.13

审查员 赵义强

[74] 专利代理机构 西安创知专利事务所

代理人 谭文琰

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

一种合成 MgAlB₁₄超硬材料的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种合成 MgAlB₁₄超硬材料的方法。该方法的制备过程为：首先将干燥的镁粉、铝粉和硼粉末按 6 : 1 : 14 的化学计量比混合研磨、压制成型，并在 800 – 900 °C，氩氢混合气的保护下，恒温 3 – 6 小时，获得 Mg₆AlB₁₄块材，然后将 Mg₆AlB₁₄块材在真空条件下，700 – 1000 °C 烧结 10 – 50 小时，最终获得 MgAlB₁₄块材或粉末。本发明的方法简单易行，制备周期短，可节省电能 80 – 90%，同时可避免 Mg、Al 和 B 原料由于高温长时间热处理生成的杂相。

1、一种合成 $MgAlB_{14}$ 超硬材料的方法，其特征在于其制备过程为：

(1) 将干燥的镁粉、铝粉和硼粉按照 $Mg : Al : B = 6 : 1 : 14$ 的比例充分混合，压制成片或块，将压制好的片或块置于真空退火炉中，于室温下抽真空，待真空度达到 $10^{-3} Pa$ ，充入氩气与氢气的混合气以 $30-50^{\circ}C / 分钟$ 的升温速率，于 $800-900^{\circ}C$ 恒温 $3-6$ 小时，最后以 $20-40^{\circ}C / 分钟$ 的冷却速度将其冷却，制备出 Mg_6AlB_{14} 片或块，其中氩气体积百分比为 95% ，氢气体积百分比为 5% ；

(2) 将步骤(1)中制备的 Mg_6AlB_{14} 块材或片材用 Nb 或 Ta 片包裹，置于真空退火炉中，待真空度达到 $10^2-10^{-3} Pa$ 后，以 $30-50^{\circ}C / 分钟$ 的升温速率加热，于 $700-1000^{\circ}C$ 保温 $10-50$ 小时，最后以 $20-40^{\circ}C / 分钟$ 的冷却速度将其冷却，制备出 $MgAlB_{14}$ 材料。

一种合成 MgAlB₁₄ 超硬材料的方法

技术领域

本发明属于金属陶瓷材料制备技术领域，具体涉及一种合成 MgAlB₁₄ 超硬材料的方法。

背景技术

MgAlB₁₄ 是 2000 年美国 Ames 国家实验室首先发现的一种硼化物超硬材料，其晶体结构为含有 B₁₂二十面体的正交结构。MgAlB₁₄ 的维氏硬度达到 32-46GPa，是一种硬度仅次于金刚石的超硬材料，可广泛应用于热电器件、光电探测器、中子掩蔽体等领域。

目前合成 MgAlB₁₄ 材料主要采用直接混合烧结法，美国 Ames 国家实验室在文献中 (B.A. Cook et al. Scr. Mater. 42 (2000) 597) 公开的工艺过程为：将镁粉(99.99%)、铝粉(99.99%)和硼粉(99.99%)按照 MgAlB₁₄ 的化学计量比混合研磨，压制成型后，将压坯密封于 Ta 管中，然后在 1300 °C-1500 °C 条件下反应 1500 小时以上，最后获得 MgAlB₁₄ 超硬材料。该烧结工艺过程虽然简单，但是长时间的热处理不但消耗了大量电能，而且容易引入环境中的氧，导致大量 MgAl₂O₄ 杂相产生，使最终生成物中 MgAlB₁₄ 相含量仅为 60-70%。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术的不足，提供一种可降低合成温度、缩短合成时间，制备的 MgAlB₁₄ 材料中杂相含量很低，同时可节约电能的合成 MgAlB₁₄ 超硬材料的方法。

为了实现上述目的，本发明采用的技术方案是：一种合成 MgAlB₁₄ 超硬材料的方法，其特征在于其制备过程为：

(1) 将干燥的镁粉、铝粉和硼粉按照 Mg : Al : B=6 : 1 : 14 的比例充分混合，压制片或块，将压制的片或块置于真空退火炉中，于室温

下抽真空，待真空度达到 10^{-3} Pa，充入氩气与氢气的混合气以 30-50℃/分钟的升温速率，于 800-900℃恒温 3-6 小时，最后以 20-40℃/分钟的冷却速度将其冷却，制备出 Mg₆AlB₁₄ 片或块，其中氩气体积百分比为 95%，氢气体积百分比为 5%；

(2) 将步骤(1)中制备的 Mg₆AlB₁₄ 块材或片材用 Nb 或 Ta 片包裹，置于真空退火炉中，待真空度达到 10^2 - 10^3 Pa 后，以 30-50℃/分钟的升温速率加热，于 700-1000℃保温 10-50 小时，最后以 20-40℃/分钟的冷却速度将其冷却，制备出 MgAlB₁₄ 材料。

为了证明 MgAlB₁₄ 新合成方法的可行性，本发明人对 Mg-Al-B 体系的成相物理化学过程进行了深入研究，发现 Mg-Al-B 体系中存在着 Mg₆AlB₁₄ 和 MgAlB₁₄ 两个热力学稳定相，而且 Mg₆AlB₁₄ 在 10^2 - 10^3 Pa 的压力条件下，由于 Mg 的挥发，可以分解生成 MgAlB₁₄。因此，可以采用下述方法获得 MgAlB₁₄ 材料：将镁粉、铝粉和硼粉末按照 Mg : Al : B=6 : 1 : 14 的比例充分混合，压制成片或块，在等于大气压条件下烧结，制备出 Mg₆AlB₁₄。然后在 10^2 - 10^3 Pa 的压力条件及一定温度下，使 Mg₆AlB₁₄ 分解，最终获得 MgAlB₁₄ 材料。

本发明与现有技术相比具有以下优点：本发明制备 MgAlB₁₄ 材料可降低合成温度、缩短合成时间，因此制备的 MgAlB₁₄ 材料中杂相含量很低，同时可节约 80-90% 的电能。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明做进一步说明。

实施例 1

将干燥的镁(99%)、铝(99%)和硼(99%)粉末按照 Mg : Al : B=6 : 1 : 14 的比例充分混合，压制成片。将压制成的片置于真空退火炉中，于室温下抽真空，待真空度达到 5×10^{-3} Pa 后，充入氩气与氢气的混合气(氩气体积百分比为 95%，氢气体积百分比为 5%)，以 30℃/分钟的升温速率，于 800℃恒温 3 小时，最后以 20℃/分钟的冷却速度将其冷却，制备出 Mg₆AlB₁₄ 片。将制备的 Mg₆AlB₁₄ 片用 Nb 片包裹，置于真空退火炉中。待真空度达到 5×10^{-3} Pa 后，以 35℃/分钟的升温速率加热，于 900℃保温 15 小时，最后 20℃/分钟的冷却速度将其冷却，制备出纯度达到 92% 的

MgAlB₁₄ 材料。

实施例 2

将干燥的镁(99%)、铝(99%)和硼(99%)粉末按照 Mg : Al : B=6 : 1 : 14 的比例充分混合，压制成块。将压制成的块置于真空退火炉中，于室温下抽真空，待真空度达到 5×10^{-3} Pa 后，充入氩气与氢气的混合气(氩气体积百分比为 95%，氢气体积百分比为 5%)，以 35℃/分钟的升温速率，于 800℃恒温 3 小时，最后以 25℃/分钟的冷却速度将其冷却，制备出 Mg₆AlB₁₄ 片或块。将制备的 Mg₆AlB₁₄ 片或块用 Ta 片包裹，置于真空退火炉中。待真空度达到 2×10^{-3} Pa 后，以 40℃/分钟的升温速率加热，于 1000℃保温 20 小时，最后以 30℃/分钟的冷却速度将其冷却，制备出纯度达到 96% 的 MgAlB₁₄ 材料。

实施例 3

将干燥的镁(99%)、铝(99%)和硼(99%)粉末按照 Mg : Al : B=6 : 1 : 14 的比例充分混合，压制成块。将压制成的块置于真空退火炉中，于室温下抽真空，待真空度达到 5×10^{-3} Pa 后，充入氩气与氢气的混合气(氩气体积百分比为 95%，氢气体积百分比为 5%)，以 40℃/分钟的升温速率，于 900℃恒温 3 小时，最后以 30℃/分钟的冷却速度将其冷却，制备出 Mg₆AlB₁₄ 片或块。将制备的 Mg₆AlB₁₄ 片或块用 Ta 片包裹，置于真空退火炉中。待真空度达到 5×10^{-3} Pa 后，以 50℃/分钟的升温速率加热，于 700℃保温 40 小时，最后以 40℃/分钟的冷却速度将其冷却，制备出纯度达到 90% 的 MgAlB₁₄ 材料。