

[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 200410009723.4

[51] Int. Cl.

C04B 35/01 (2006.01)

C04B 35/583 (2006.01)

C04B 35/5835 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1275898C

[22] 申请日 2004.10.29

[21] 申请号 200410009723.4

[71] 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

[72] 发明人 王习东 张作泰 张 梅 李文超

审查员 赵双全

[74] 专利代理机构 北京科大华谊专利代理事务所
代理人 吕中强

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

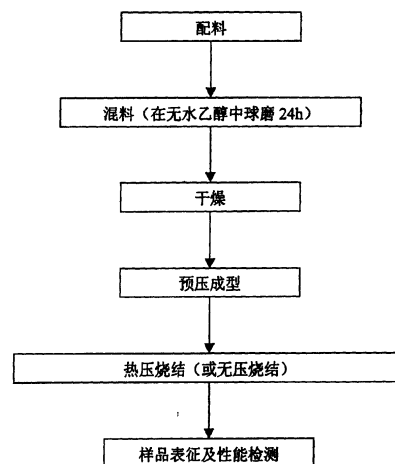
[54] 发明名称

一种氮氧化铝镁/氮化硼复相耐火材料及其制备工艺

[57] 摘要

本发明属于结构陶瓷和耐火材料技术领域，涉及一种氮氧化铝镁/氮化硼复相耐火材料。合成 MgAlON 和 BN 配比的复相材料，以 MgAlON 为基时，BN 的加入量为 10~40%；以 BN 为基时，MgAlON 的加入量为 5~25%。制备工艺要求为：烧结温度在 1500℃~2000℃ 之间，烧结压力在 0.1MPa~50MPa 之间，烧结或合成的气氛为氮气气氛保护，氧气分压与氮气分压之比为 10^{-5} ~ 10^{-15} 之间，保温时间在 0.5h~10h 之间。MgAlON/BN 复合将充分发挥两组分的各自特点，通过优势互补，使新型复合材料具有优良的力学性能（包括高温、常温抗弯强度、断裂韧性等），化学性能（包括抗氧化、抗渣侵蚀与抗钢水侵蚀性能等）以及高的热震稳定性；有望成为新型高性能结构陶瓷或新型可加

工耐火材料。



1、一种氮氧化铝镁 / 氮化硼复相耐火材料，其特征在于 MgAlON 和 BN 的比例以 MgAlON 为基，BN 的加入量为 10~40%；当以 BN 为基时，MgAlON 的加入量为 5~25%；合成 MgAlON 和 BN 配比的复相材料。

2、如权利要求 1 所述的氮氧化铝镁 / 氮化硼复相耐火材料，其特征在以 MgAlON 为基，BN 的加入量为 15~35%。

3、一种制备如权利要求 1 所述的氮氧化铝镁 / 氮化硼复相耐火材料的工艺，其特征在于：合成温度在 1500℃~2000℃之间；合成压力在 0.1MPa~50MPa 之间；合成的气氛为氮气气氛保护，氧气分压与氮气分压之比为 $10^{-5} \sim 10^{-15}$ 之间；保温时间在 0.5hr~10hr 之间；合成的原料与其质量百分比范围为：Al₂O₃：11-80%，AlN：1-10%，MgO：0.7-5%，BN：6-87%。

4、如权利要求 3 所述的氮氧化铝镁 / 氮化硼复相耐火材料的制备工艺，其特征在于 MgAlON 和 BN 配比采用二步合成法，首先利用原料 Al₂O₃、AlN 和 MgO 合成 MgAlON，原料质量百分比范围为，Al₂O₃：11-80%，AlN：1-10%，MgO：0.7-5%；然后加入 6-87%BN，合成所述复相耐火材料。

5、如权利要求 1 所述的氮氧化铝镁 / 氮化硼复相耐火材料的制备工艺，其特征在于合成的原料采用：铝矾土、铝粉、镁砂和 BN，原料比例范围为：铝矾土 12--80%、铝粉 1.2--10%、镁砂 0.7--5%，BN：6-87%；合成工艺为：合成温度在 1500℃~2000℃之间；合成压力在 0.1MPa~50MPa 之间；合成的气氛为氮气气氛保护，氧气分压与氮气分压之比为 $10^{-5} \sim 10^{-15}$ 之间；保温时间在 0.5hr~10hr 之间。

一种氮氧化铝镁 / 氮化硼复相耐火材料及其制备工艺

技术领域:

本发明属于结构陶瓷和耐火材料技术领域,涉及一种氮氧化铝镁 / 氮化硼复相耐火材料。

技术背景:

氮氧化铝镁(以下称 $MgAlON$)是近十几年发展起来的一种性能稳定的陶瓷材料。它具有良好的力学性能和耐高温、抗氧化、抗侵蚀等性能,因此, $MgAlON$ 可望作为高性能的高温陶瓷和耐火材料。但是, $MgAlON$ 的合成条件不易控制,而且其抗热震等性能不高,在一定程度上限制了它的广泛应用。六方氮化硼(以下称 BN)是性能优越的陶瓷材料,具有优良的抗热震性能、抗侵蚀性能、高温化学稳定性和可机械加工性等,但由于 BN 材料的强度、抗冲刷能力以及抗氧化性能较低,且具有合成困难,成本高等缺点,因而也一定程度上限制了它的广泛应用。可以看出, BN 优良的抗热震稳定性正是 $MgAlON$ 缺少的,而 $MgAlON$ 的力学性能、抗氧化性能又是 BN 不具有的。因此, $MgAlON$ 与 BN 具有明显优势互补的特点。

经文献检索,目前尚没有发现有关 $MgAlON/BN$ 复相材料研究的报道。我们研究发现, $MgAlON$ 与 BN 不仅满足复相材料的物理匹配和化学相容的基本要求,而且由于 BN 的存在,可以保证 $MgAlON$ 的合成条件。因此, $MgAlON/BN$ 复相材料有望成为一种新的、高性能、多用途的新型可加工的耐火材料。

发明内容:

本发明的目的在于解决 $MgAlON$ 的合成条件不易控制、抗热震等性能不高的问题。

一种氮氧化铝镁 / 氮化硼复相耐火材料,其特征在于 $MgAlON$ 和 BN 的比例以 $MgAlON$ 为基, BN 的加入量为 10~40%; 当以 BN 为基时, $MgAlON$ 的加入量为 5~25%。

一步合成 $MgAlON$ 和 BN 配比的复相材料,使用原料质量百分比范围为, Al_2O_3 : 11-80%, AlN : 1-10%, MgO : 0.7-5%, BN : 6-87%。

二步合成 $MgAlON$ 和 BN 配比的复相材料,首先利用原料 Al_2O_3 、 AlN 、 MgO 合成 $MgAlON$,原料质量百分比范围为, Al_2O_3 : 11-80%, AlN : 1-20%, MgO : 0.7-20%; 然后加入 6-87% BN ,通过高温合成而成。

为了进一步降低生产成本,生产中可用铝矾土、铝粉、镁砂合成 $MgAlON$ 和 BN 配比的复相材料,原料比例范围为铝矾土 12--80%、铝粉 1.2--10%、镁砂 0.7--5%, BN : 6-87%。

氮氧化铝镁 / 氮化硼复相耐火材料中 BN 的最佳加入量为 15-35%。

生产氮氧化铝镁 / 氮化硼复相耐火材料工艺要求为:合成温度在 $1500^{\circ}C$ ~ $2000^{\circ}C$ 之间,合成压力在 0.1MPa~50MPa 之间,合成的气氛为氮气气氛保护,氧气分压与氮气分压之比为 10^{-5} ~ 10^{-15} 之间,保温时间在 0.5hr~10hr 之间。

氮氧化铝镁 / 氮化硼复相材料具有优良的力学性能(包括高温、常温抗弯强度、断裂韧性等)、化学性能(包括抗氧化、抗渣侵蚀与抗钢水侵蚀性能等)以及高的热震稳定性。当氮化硼含量达到 30%以上时,具有明显的机械加工性能。

附图说明

图1为本发明材料的合成工艺流程图。

图2是MgAlON/BN复相材料的断口形貌图

图3为热压合成MgAlON/BN复相材料的X射线衍射图谱
(BN: 6.63mass% 约10 vol%)

图4为热压合成MgAlON/BN复相材料的X射线衍射图谱
(BN: 10.14 mass%, 约15vol%)

图5为热压合成MgAlON/BN复相材料的X射线衍射图谱
(BN: 21.50mass%, 约30vol%)

图6是MgAlON/BN的三点抗弯强度随BN含量的变化图

具体实施方式

按照图1确定的工艺路线,本发明进行了系列MgAlON/BN复合材料的合成试验,以分析纯的 Al_2O_3 、AlN、MgO以及BN为原料,进行了热压与常压合成试验,合成试验的原料配比如表1,以天然原料为原料,进行了常压合成试验,原料成分如表2所示。表1~2中, Al_2O_3 、AlN、MgO或铝矾土、铝粉、镁砂为合成MgAlON的原料,根据MgAlON的理论密度与BN的理论密度计算,可以知道表1、表2BN的体积含量变化范围为约10%~90%。

表1 热压与常压合成MgAlON/BN复相材料的原料配比

No	Al_2O_3 (mass%)	AlN(mass%)	MgO(mass%)	BN(mass%)
1	79.74	9.16	4.47	6.63
2	76.75	8.81	4.30	10.14
3	67.04	7.70	3.76	21.50
4	34.27	3.94	1.92	59.87
5	24.00	2.76	1.34	71.90
6	12.65	1.45	0.71	85.19

表2 利用天然原料合成MgAlON/BN复相材料的原料配比

No	矾铝土(mass%)	铝粉(mass%)	镁砂(mass%)	BN(mass%)
1	79.74	9.16	4.47	6.63
2	76.75	8.81	4.30	10.14
3	67.04	7.70	3.76	21.50
4	34.27	3.94	1.92	59.87
5	24.00	2.76	1.34	71.90
6	12.65	1.45	0.71	85.19

图2中等轴状颗粒的是MgAlON,棒状或片状结构的是BN,当BN含量较低时,MgAlON/BN的结构为等轴状颗粒与棒状或片状的交织结构,从而使复合材料的强度提高。但是随着BN含量进一步增加时,BN趋向于片状结构,且堆积在晶界上,由于BN自身强度较低,从而影响了复合材料的力学性能,使力学性能降低。

对合成的试样进行了X射线衍射分析,部分结果如图3~5所示,从图中可以看出,试样的相组成为MgAlON和BN,没有发现杂质相。

在进行X射线衍射分析后,对所合成的试样进行了强度与结构分析等,部

分结果如图 2 和图 6 所示。

从图 6 可以看出,随着 BN 含量的增加,试样的强度开始增加,随后下降,主要原因是由于复合材料的结构与 BN 的性能决定的。

当然。随着 BN 含量的增加,材料的断裂韧性和机械加工性能将不断提高。试验发现,当 BN 含量分别为 0、10%和 30%时,其断裂韧性分别为 3.96、4.88 与 $5.35\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。当 BN 含量达到 15%时, MgAlON/BN 开始出现可机械加工性能,当 BN 含量达到 30%时,呈现明显的可机械加工性能。

MgAlON/BN 复合不仅可以保证 MgAlON 的合成条件,而且 MgAlON/BN 复相材料将充分发挥两组分的各自特点,通过优势互补,使新型复合材料具有优良的力学性能(包括高温、常温抗弯强度、断裂韧性等),化学性能(包括抗氧化、抗渣侵蚀与抗钢水侵蚀性能等)以及高的热震稳定性。有望成为新型高性能结构陶瓷或新型可加工耐火材料。当采用天然原料进行合成时,还可得到低成本、高性能、多用途的新型可加工耐火材料。

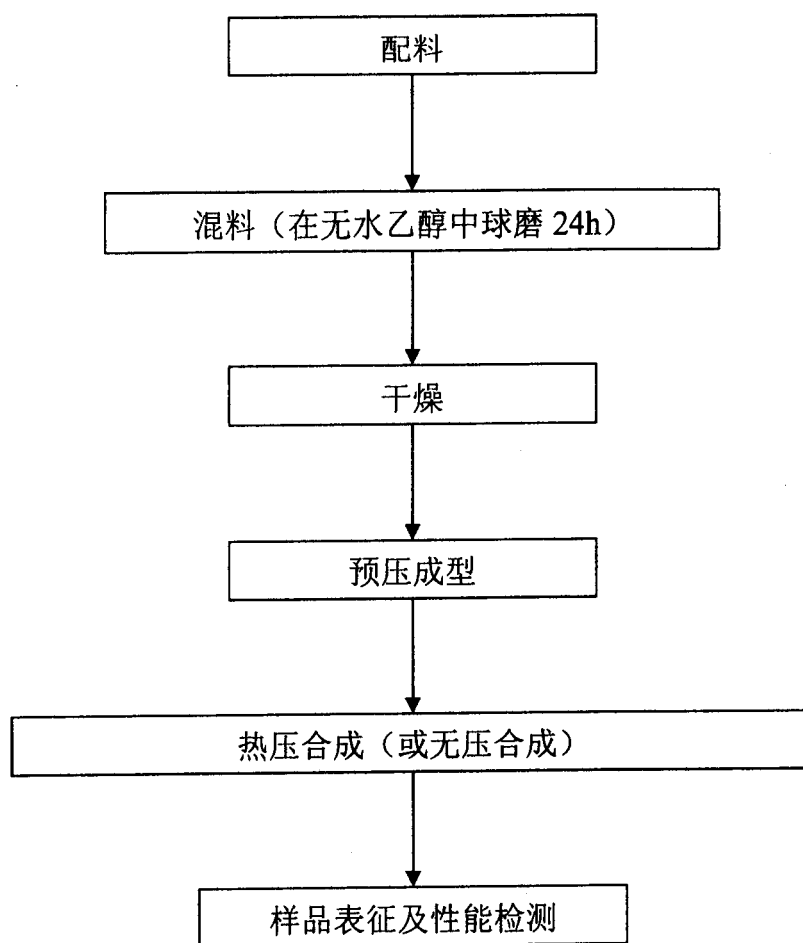


图 1

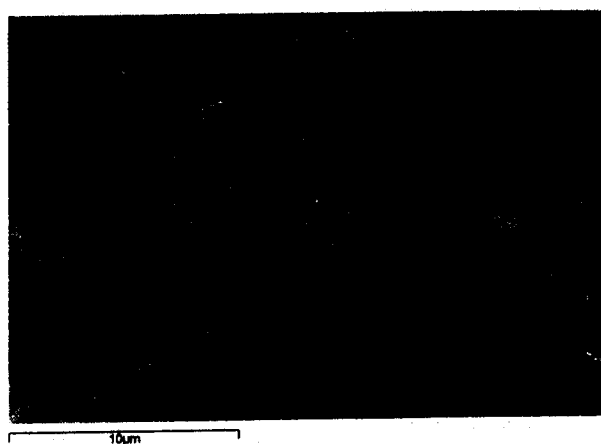


图 2

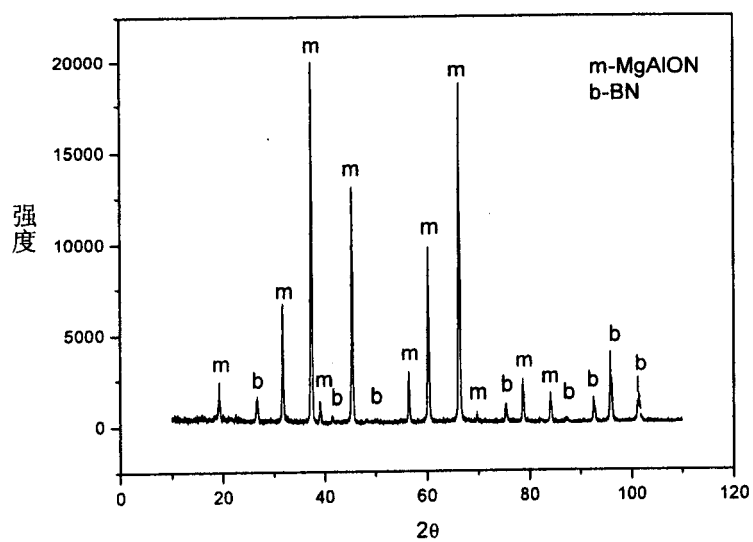


图 3

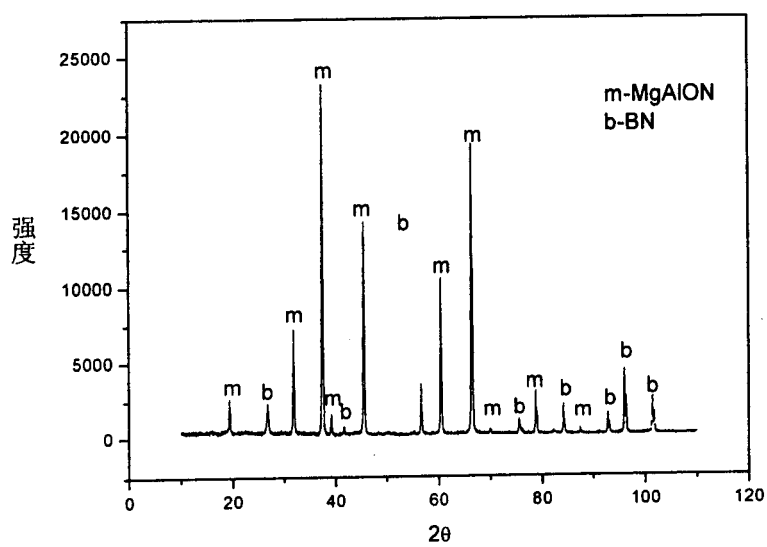


图 4

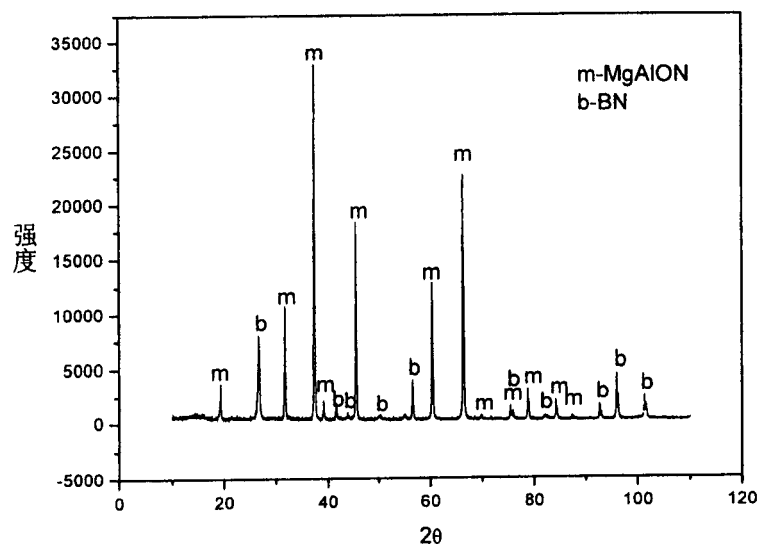


图 5

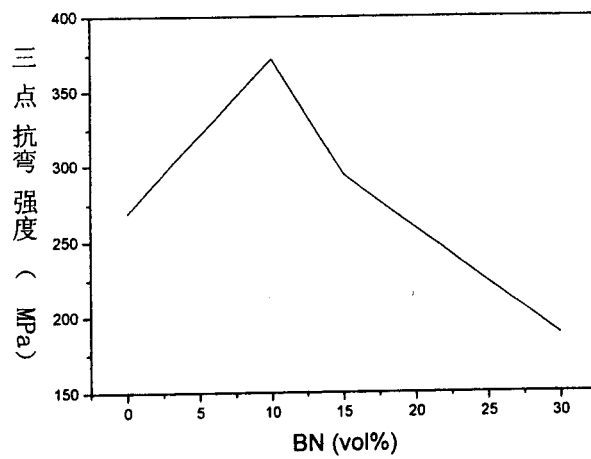


图 6