



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114477964 B

(45) 授权公告日 2023.03.14

(21) 申请号 202210107619.7

C04B 35/622 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.28

C04B 41/87 (2006.01)

B01J 13/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114477964 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2022.05.13

CN 103299375 A, 2013.09.11

CN 107767966 A, 2018.03.06

(73) 专利权人 中国科学院近代物理研究所

CN 105819832 A, 2016.08.03

地址 730000 甘肃省兰州市南昌路509号

CN 111517809 A, 2020.08.11

专利权人 先进能源科学与技术广东省实验
室

CN 110105055 A, 2019.08.09

CN 109082691 A, 2018.12.25

(72) 发明人 杨磊 王苍龙 孟召仓 刘懿文

CN 103299375 A, 2013.09.11

刘季韬 赵皓 詹文龙

CN 104261822 A, 2015.01.07

CN 104725051 A, 2015.06.24

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限
公司 11245

JP H08290975 A, 1996.11.05

专利代理师 赵静

审查员 龚智慧

(51) Int. Cl.

C04B 35/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高耐磨氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球
及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球及其制备方法。该陶瓷球为核壳结构,核芯为BeO小球,壳层为ZrO₂层;BeO小球平均直径为0.6-0.8mm,ZrO₂层平均厚度为0.3-0.4mm。制备方法:纳米BeO陶瓷粉料和去离子水混合后得到BeO陶瓷料浆;将BeO陶瓷料浆喷雾干燥,得到BeO陶瓷颗粒;将BeO陶瓷颗粒种子加入造球机中,在种子上洒纳米BeO粉末,同时喷雾水;持续滚制成型,直至成型为直径0.7-1.0mm的小球;在BeO陶瓷球上洒纳米ZrO₂粉末,同时喷雾水,继续滚制小球,直到成型为直径为1.1-1.4mm的ZrO₂包覆BeO核壳结构陶瓷球坯体;干燥,高温真空烧结,即得。

1. 一种氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球,其核芯为BeO小球,壳层为ZrO₂层;所述BeO小球的平均直径为0.6-0.8 mm,所述ZrO₂层的平均厚度为0.3-0.4 mm;

所述氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球的制备方法,包括下述步骤:

(1) 称取原料高纯纳米BeO陶瓷粉料和去离子水,经过球磨混合后得到固含量为56%-63%的BeO陶瓷料浆;

(2) 将步骤(1)得到的BeO陶瓷料浆进行喷雾干燥,得到平均粒径为0.1-0.15mm的BeO陶瓷颗粒;

(3) 将(2)得到的BeO陶瓷颗粒作为种子加入造球机中,在造球机转动的过程中在种子上洒纳米BeO粉末,并同时以喷雾的方式加入去离子水;持续滚制成型,直至陶瓷颗粒成型为直径为0.7-1.0 mm的BeO陶瓷球;

(4) 在步骤(3)所述造球机中的BeO陶瓷球上洒纳米ZrO₂粉末,同时以喷雾的方式加入去离子水,继续滚制小球,直到小球成型为直径为1.1-1.4 mm的ZrO₂包覆BeO核壳结构陶瓷球坯体;

(5) 将步骤(4)所制得ZrO₂包覆BeO核壳结构陶瓷球坯体在室温下干燥至含水率为2%-3%;

(6) 将步骤(5)所制得的坯体置于高温真空炉中进行烧结;所述烧结温度为1600-1700 °C,保温时间2-4h;

所述步骤(1)中,所述纳米BeO陶瓷粉料的粒径d₅₀小于100 nm,粉末的纯度不小于99.9%;

所述步骤(1)中,所述纳米BeO陶瓷粉料和去离子水按照质量比1:(0.6-0.8)的比例混合;

所述步骤(6)中,高温真空烧结步骤为:以8-10 °C/min的加热速率升温至100-120 °C;以4-5 °C/min的加热速率升温至800-1000 °C;以1-2 °C/min的加热速率升温至1600-1700 °C,保温时间2-4 h,随后开始自然冷却。

2. 权利要求1所述氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球的制备方法,包括下述步骤:

(1) 称取原料高纯纳米BeO陶瓷粉料和去离子水,经过球磨混合后得到固含量为56%-63%的BeO陶瓷料浆;

(2) 将步骤(1)得到的BeO陶瓷料浆进行喷雾干燥,得到平均粒径为0.1-0.15mm的BeO陶瓷颗粒;

(3) 将(2)得到的BeO陶瓷颗粒作为种子加入造球机中,在造球机转动的过程中在种子上洒纳米BeO粉末,并同时以喷雾的方式加入去离子水;持续滚制成型,直至陶瓷颗粒成型为直径为0.7-1.0 mm的BeO陶瓷球;

(4) 在步骤(3)所述造球机中的BeO陶瓷球上洒纳米ZrO₂粉末,同时以喷雾的方式加入去离子水,继续滚制小球,直到小球成型为直径为1.1-1.4 mm的ZrO₂包覆BeO核壳结构陶瓷球坯体;

(5) 将步骤(4)所制得ZrO₂包覆BeO核壳结构陶瓷球坯体在室温下干燥至含水率为2%-3%;

(6) 将步骤(5)所制得的坯体置于高温真空炉中进行烧结;所述烧结温度为1600-1700 °C,保温时间2-4h;

所述步骤(1)中,所述纳米BeO陶瓷粉料的粒径 d_{50} 小于100 nm,粉末的纯度不小于99.9%;

所述步骤(1)中,所述纳米BeO陶瓷粉料和去离子水按照质量比1:(0.6-0.8)的比例混合;

所述步骤(6)中,高温真空烧结步骤为:以8-10 °C/min的加热速率升温至100-120 °C;以4-5 °C/min的加热速率升温至800-1000 °C;以1-2 °C/min的加热速率升温至1600-1700 °C,保温时间2-4 h,随后开始自然冷却。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,所述BeO陶瓷料浆经过滤器由蠕动泵输送至装置在干燥室顶部的离心喷雾器中进行喷雾干燥;所述干燥室的进口温度控制为200-300 °C,出口温度控制为100-150°C。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,所述纳米BeO粉末的粒径 d_{50} 小于100 nm,粉末的纯度不小于99.9%。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中,所述纳米ZrO₂粉末的粒径 d_{50} 约为50 nm,粉末的纯度不小于99.95%。

6. 根据权利要求2-5中任一项所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(6)后还包括下述步骤:将步骤(6)烧结成型的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球置于球磨机中,加入与小球重量比为1:1的去离子水进行抛光,直至表面有光泽,干燥后包装。

7. 权利要求1所述的氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球作为颗粒流靶候选材料的应用或在制备颗粒流靶候选材料中的应用。

一种高耐磨氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于核工业中的中子源材料和中子倍增材料技术领域,具体涉及一种高耐磨氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 氧化铍(BeO)陶瓷因其高熔点($2530\pm 10^{\circ}\text{C}$)、高热导率、高强度和高化学稳定性和高热稳定性等优点,在特种冶金、微电子、光电子等领域具有广泛的应用。此外,BeO具有高的中子散射截面,减速比高于金属铍和石墨以及高温辐照稳定性高于金属铍等优异的核性能,因此可作为中子源材料、中子倍增材料,尤其可作为先进核能系统颗粒流靶的候选材料之一。

[0003] 颗粒流靶在服役过程中存在形式复杂多变的摩擦、磨损,因而影响靶球的服役寿命和靶装置的稳定性,因此提高靶材耐磨性是颗粒流靶设计的关键问题之一。此外由于BeO粉尘对人体有害,需要保证工作环境的安全性。考虑到以上的因素,需要制备能够确保安全且耐磨的颗粒流靶候选材料。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种高耐磨氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球及其制备方法,以提高靶球的耐磨性和安全性。该方法工艺简单、操作方便且可实现大规模生产;通过该方法制得的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球球形度好、致密性高,工艺过程中不需要额外添加有机粘结剂,引入的杂质少,尤其适用于颗粒流靶候选材料。

[0005] 本发明所提供的高耐磨氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球,其核芯为BeO小球,壳层为ZrO₂层;所述BeO小球的平均直径为0.6-0.8mm,所述ZrO₂层的平均厚度为0.3-0.4mm。

[0006] 本发明所提供的高耐磨氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 称取原料高纯纳米BeO陶瓷粉料和去离子水,经过球磨混合后得到固含量为56%-63%的BeO陶瓷料浆;

[0008] (2) 将步骤(1)得到的BeO陶瓷料浆进行喷雾干燥,得到粒径为0.1-0.15mm的BeO陶瓷颗粒;

[0009] (3) 将(2)得到的BeO陶瓷颗粒种子缓慢加入造球机中,在造球机转动的过程中在种子上洒纳米BeO粉末,并同时以喷雾的方式加入去离子水;持续滚制成型,直至陶瓷颗粒成型为直径为0.7-1.0mm的BeO陶瓷球;

[0010] (4) 在步骤(3)所述造球机中的BeO陶瓷球上洒纳米ZrO₂粉末,同时以喷雾的方式加入去离子水,继续滚制小球,直到小球成型为直径为1.1-1.4mm的ZrO₂包覆BeO核壳结构陶瓷球坯体;

[0011] (5) 将步骤(4)所制得ZrO₂包覆BeO核壳结构陶瓷球坯体在室温下干燥至含水率为

2%-3%；

[0012] (6) 将步骤(5)所制得的坯体置于高温真空炉中进行烧结；所述烧结温度为1600-1700℃，保温时间2-4h。

[0013] 上述方法步骤(1)中，所述纳米BeO陶瓷粉料的粒径 d_{50} 小于100nm，粉末的纯度不小于99.9%。

[0014] 上述方法步骤(1)中，所述纳米BeO陶瓷粉料和去离子水按照质量比1:(0.6-0.8)的比例混合。

[0015] 上述方法步骤(2)中，所述BeO陶瓷料浆经过滤器由蠕动泵输送至装置在干燥室顶部的离心喷雾器中进行喷雾干燥；所述干燥机的进口温度控制为200-300℃，出口温度控制为100-150℃。

[0016] 上述方法步骤(3)中，所述纳米BeO粉末的粒径 d_{50} 小于100nm，粉末的纯度不小于99.9%。

[0017] 上述方法步骤(3)中，需要说明的是，其所得到的直径为0.7-1.0mm的BeO陶瓷球是陶瓷球坯体的尺寸，在后续的高温烧结过程中，坯体会发生收缩，直径减小。因此为获得直径为0.6-0.8mm的陶瓷球，陶瓷坯体的尺寸需要大于该数值范围。

[0018] 上述方法步骤(4)中，所述纳米ZrO₂粉末的粒径 d_{50} 约为50nm，粉末的纯度不小于99.95%。

[0019] 上述方法步骤(6)中，高温真空烧结步骤为：以8-10℃/min的加热速率升温至100-120℃；以4-5℃/min的加热速率升温至800-1000℃；以1-2℃/min的加热速率升温至1600-1700℃，保温时间2-4h，随后开始自然冷却。

[0020] 上述方法步骤(6)后还可包括下述步骤：将步骤(6)烧结成型的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球置于球磨机中，加入与小球重量比为1:1的去离子水进行抛光，直至表面有光泽，干燥后包装。

[0021] 氧化铍是一种剧毒物质，在制造过程中产生的氧化铍粉尘会对人体健康和环境造成严重的危害。因而在本发明中，专门设计了铍防护实验室，实验人员穿戴全封闭防护服进行实验，保证实验的安全性。

[0022] 本发明还保护上述氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球的应用。

[0023] 本发明所提供的应用是氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球作为颗粒流靶候选材料的应用，或在制备颗粒流靶候选材料中的应用。

[0024] 与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

[0025] 本发明制备方法采用离心喷雾造粒结合滚制成型球化工艺，可制备球形度高、包覆效果良好的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球。经高温真空烧结后可得到高致密度BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球。该制备方法可显著提高BeO陶瓷小球的耐磨性，以满足中子源颗粒流靶的中子倍增材料设计需求。

附图说明

[0026] 图1为本发明氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球的制备流程图；

[0027] 图2为实施例3制备的氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球的照片。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述,但本发明并不限于以下实施例。所述方法如无特别说明均为常规方法。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径获得。

[0029] 本发明利用离心喷雾结合滚制成型工艺进行造粒、球化和包覆得到BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球,再将该陶瓷球进行高温真空烧结,得到致密的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球。在提高BeO陶瓷球耐磨性能的同时确保工作环境的安全性。

[0030] 下述实施例中使用的纳米BeO陶瓷粉料以及纳米BeO粉末的粒径d₅₀小于100nm下述实施例中使用的纳米ZrO₂粉末的粒径d₅₀约为50nm。

[0031] 实施例1、

[0032] 一种高耐磨氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球,其结构为陶瓷球内部是BeO小球、外部包裹着ZrO₂的核壳结构,其中所述的BeO小球的平均直径为0.6mm,外部ZrO₂层的平均厚度为0.4mm。

[0033] 制备方法,包括以下步骤:

[0034] 将原料99.9%高纯纳米BeO陶瓷粉料和去离子水按照质量比=1:0.6的配方称量,物料经过球磨混合后得到固含量为62%的BeO陶瓷料浆;

[0035] 将混合均匀的陶瓷料浆经过滤器由蠕动泵输送至装置在干燥室顶部的离心喷雾器中进行喷雾干燥,干燥机的进口温度控制为250℃,出口温度控制为120℃,BeO陶瓷料浆经喷雾干燥后被制成平均粒径为0.14mm的BeO陶瓷颗粒;

[0036] 将陶瓷颗粒种子缓慢加入造球机中,在造球机转动的过程中在种子上洒纳米BeO粉末,并同时以喷雾的方式加入去离子水;持续滚制成型,直至陶瓷颗粒成型为平均直径为0.8mm的BeO陶瓷小球;

[0037] 在造球机中的BeO陶瓷小球上洒99.95%高纯纳米ZrO₂粉末,同时喷入去离子水,继续滚制陶瓷球,直到成型为平均直径为1.2mm的ZrO₂包覆BeO核壳结构陶瓷球坯体;

[0038] 将ZrO₂包覆BeO陶瓷球坯体在室温下干燥至含水率为2%;

[0039] 将干燥的陶瓷球坯体置于高温真空炉中进行烧结,以8℃/min的加热速率升温至100℃;以4℃/min的加热速率升温至800℃;以1℃/min的加热速率升温至1620℃,保温时间4h,随后开始自然冷却;

[0040] 将烧结成型的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球置于球磨机中,加入与小球重量比为1:1的去离子水进行抛光,直至表面有光泽,干燥后包装。

[0041] 根据阿基米德排水法所测得的陶瓷球密度和理论密度,计算获得本实施例所制备的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球的致密度约为96%。

[0042] 实施例1所制备的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球的球形度>0.91,磨耗为0.00512g/(kg·h)。

[0043] 实施例2

[0044] 一种高耐磨氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球,其结构为陶瓷球内部是BeO小球、外部包裹着ZrO₂的核壳结构,其中所述的BeO小球的平均直径为0.7mm,外部ZrO₂层的平均厚度为0.4mm。

[0045] 制备方法,包括以下步骤:

[0046] 将原料99.9%高纯纳米BeO陶瓷粉料和去离子水按照质量比=1:0.7的配方称量,

物料经过球磨混合后得到固含量为59%的BeO陶瓷料浆；

[0047] 将混合均匀的陶瓷料浆经过滤器由蠕动泵输送至装置在干燥室顶部的离心喷雾器中进行喷雾干燥，干燥机的进口温度控制为270℃，出口温度控制为130℃，BeO陶瓷料浆经喷雾干燥后被制成平均粒径为0.13mm的BeO陶瓷颗粒；

[0048] 将陶瓷颗粒种子缓慢加入造球机中，在造球机转动的过程中在种子上洒纳米BeO粉末，并同时以喷雾的方式加入去离子水；持续滚制成型，直至陶瓷颗粒成型为平均直径为0.9mm的BeO陶瓷小球；

[0049] 在造球机中的BeO陶瓷小球上洒99.95%高纯纳米ZrO₂粉末，同时喷入去离子水，继续滚制陶瓷球，直到成型为平均直径为1.3mm的ZrO₂包覆BeO核壳结构颗粒小球坯体；

[0050] 将ZrO₂包覆BeO陶瓷球坯体在室温下干燥至含水率为2.6%；

[0051] 将干燥的陶瓷球坯体置于高温真空炉中进行烧结，以9℃/min的加热速率升温至110℃；以4℃/min的加热速率升温至900℃；以2℃/min的加热速率升温至1660℃，保温时间3h，随后开始自然冷却；

[0052] 将烧结成型的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球置于球磨机中，加入与小球重量比为1:1的去离子水进行抛光，直至表面有光泽，干燥后包装。

[0053] 根据阿基米德排水法所测得的陶瓷球密度和理论密度，计算获得本实施例所制备的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球的致密度约为97%。

[0054] 实施例2所制备的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球的球形度>0.92，磨耗为0.00434g/(kg·h)。

[0055] 实施例3

[0056] 一种高耐磨氧化铍-氧化锆核壳结构陶瓷球，其结构为陶瓷球内部是BeO小球、外部包裹着ZrO₂的核壳结构，其中所述的BeO小球的平均直径为0.8mm，外部ZrO₂层的平均厚度为0.3mm。

[0057] 制备方法，包括以下步骤：

[0058] 将原料99.9%高纯纳米BeO陶瓷粉料和去离子水按照质量比=1:0.8的配方称量，物料经过球磨混合后得到固含量为56%的BeO陶瓷料浆；

[0059] 将混合均匀的陶瓷料浆经过滤器由蠕动泵输送至装置在干燥室顶部的离心喷雾器中进行喷雾干燥，干燥机的进口温度控制为290℃，出口温度控制为140℃，BeO陶瓷料浆经喷雾干燥后被制成平均粒径为0.11mm的BeO陶瓷颗粒；

[0060] 将陶瓷颗粒种子缓慢加入造球机中，在造球机转动的过程中在种子上洒纳米BeO粉末，并同时以喷雾的方式加入去离子水；持续滚制成型，直至陶瓷颗粒成型为平均直径为1.0mm的BeO陶瓷小球；

[0061] 在造球机中的BeO陶瓷小球上洒99.95%高纯纳米ZrO₂粉末，同时喷入去离子水，继续滚制陶瓷球，直到成型为平均直径为1.3mm的ZrO₂包覆BeO核壳结构陶瓷球坯体；

[0062] 将ZrO₂包覆BeO陶瓷球坯体在室温下干燥至含水率为2.8%；

[0063] 将干燥的陶瓷球坯体置于高温真空炉中进行烧结，以10℃/min的加热速率升温至120℃；以5℃/min的加热速率升温至1000℃；以2℃/min的加热速率升温至1680℃，保温时间2.5h，随后开始自然冷却；

[0064] 将烧结成型的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球置于球磨机中，加入与小球重量比为1:1

的去离子水进行抛光,直至表面有光泽,干燥后包装。

[0065] 根据阿基米德排水法所测得的陶瓷球密度和理论密度,计算获得本实施例所制备的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球的致密度约为97%。

[0066] 实施例3所制备的BeO/ZrO₂核壳结构陶瓷球的球形度>0.92,磨耗为0.00368g/(kg·h)。

[0067] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

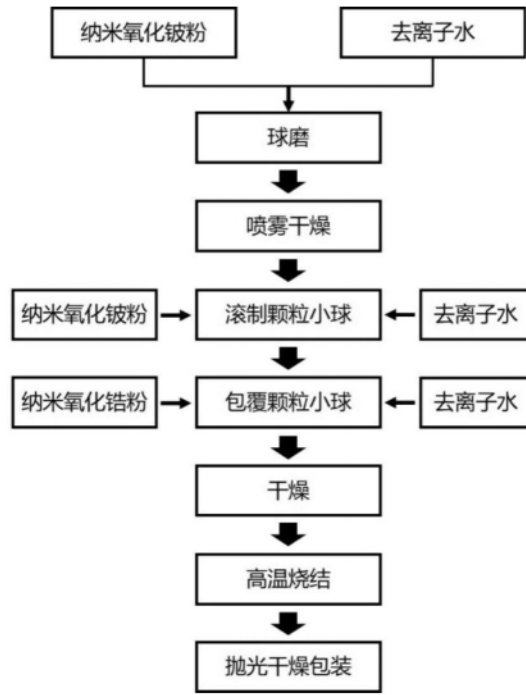


图1

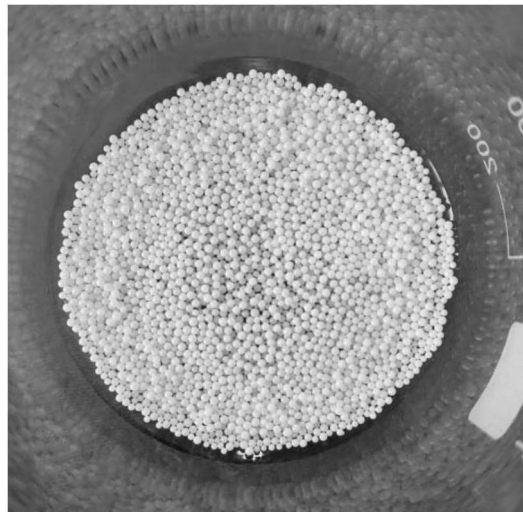


图2