



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106241756 B

(45)授权公告日 2018.10.23

(21)申请号 201610641498.9

B82Y 40/00(2011.01)

(22)申请日 2016.08.08

审查员 王倩

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106241756 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(73)专利权人 厦门理工学院

地址 361000 福建省厦门市集美区后溪镇
理工路600号

(72)发明人 张厚安 陈莹 廉冀琼 麻季冬
古思勇

(74)专利代理机构 厦门市精诚新创知识产权代
理有限公司 35218

代理人 方惠春

(51)Int.Cl.

C01B 21/082(2006.01)

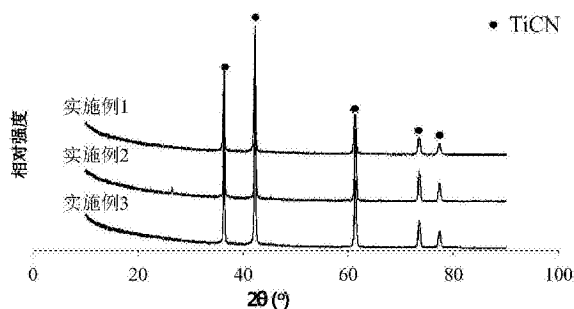
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种纳米碳氮化钛粉末的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种纳米碳氮化钛粉末的制备方法,包括水解制备前驱体和渗氮两个主要步骤。本发明以偏钛酸和活性炭粉末为原料,以水解溶胶为前驱体,颗粒更容易分散,制备的粉末更加细化;本发明所述的纳米碳氮化钛粉末的制备方法降低渗氮反应温度,节能环保;过程中无需使用氢气等易燃气体,工艺安全简单。



1. 一种纳米碳氮化钛粉末的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - (1) 取偏钛酸、活性炭粉末、去离子水混合,搅拌均匀;
 - (2) 之后恒温加热并搅拌至溶液呈糊状,再次加入去离子水,恒温加热并搅拌使之重新糊化,恒温加热的温度为40-80℃,重复此步骤三或四次后,得到胶状物A;
 - (3) 将所得的胶状物A干燥至恒重量后取出,得到前驱体B;
 - (4) 将所得的前驱体B于真空碳管炉煅烧,通入N₂以5-20℃/min的升温速度升温至1400℃-1800℃后,保温0.5-2h,冷却得到纳米碳氮化钛粉末。
2. 根据权利要求1所述的纳米碳氮化钛粉末的制备方法,其特征在于:所述的步骤(1)中偏钛酸、活性炭粉末、去离子水的投料质量比为1:(2-6):(18-25)。
3. 根据权利要求1所述的纳米碳氮化钛粉末的制备方法,其特征在于:所述的步骤(1)和步骤(2)中搅拌的方式为,使用磁力搅拌器,转速为1000-1500r/min。
4. 根据权利要求1所述的纳米碳氮化钛粉末的制备方法,其特征在于:所述的步骤(3)中干燥的温度为100-150℃。
5. 根据权利要求1所述的纳米碳氮化钛粉末的制备方法,其特征在于:所述的步骤(4)中N₂的流速为0.2-0.8L/min。
6. 根据权利要求1所述的纳米碳氮化钛粉末的制备方法,其特征在于:所述的纳米碳氮化钛粉末的粒径为100-300nm。

一种纳米碳氮化钛粉末的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粉末冶金技术,尤其是一种纳米碳氮化钛粉末的制备方法。

背景技术

[0002] 碳氮化钛(TiCN)具有高强度、高硬度、耐高温、耐酸碱、耐磨损、低逸出功以及良好的导电、导热性等一系列优点,因此常用来制备碳氮化钛基硬质合金。广泛应用于金属陶瓷、机械加工,冶金矿产,航天航空,微电子等领域。

[0003] 目前,制备碳氮化钛的主要方法有以下几种:

[0004] (1) TiC和TiN的高温扩散

[0005] $Ti + 1/2N_2 \rightarrow TiN$

[0006] $xTiC + (1-x)TiN \rightarrow TiC_xN_{1-x}$

[0007] TiCN合金化粉末的传统制备方法通常是由一定量的TiN和TiC粉末均匀混合于1700~1800°C热压固溶或于Ar气氛中在更高的温度下固溶而得。该法存在能耗高,难以获得高纯粉末以及N/C比不易准确控制等不足。

[0008] (2) 高温氮化法

[0009] $(1-x)Ti + xTiC + (1-x)1/2N_2 \rightarrow TiC_xN_{1-x}$

[0010] 该法是以TiC粉末与金属Ti粉为原料,球磨混合后在高温(1700~1800°C)和N₂气氛下进行氮化处理的一种方法,该法由于反应温度高,保温时间长,因此生产效率低,能耗大,生产成本低。

[0011] (3) 传统TiO₂碳热氮化法

[0012] $2TiO_2 + 2(3-x)C + xN_2 \rightarrow 2TiC_{1-x}N_x + 4CO$

[0013] 该法以TiO₂为原料,在有碳质还原剂石墨(或TiC)存在时,与N₂反应生成TiC_xN_{1-x},合成温度为1400~1800°C,反应时间为2h左右。该方法简单,成本低,但是产物艰难达到纳米级,且粒度分布极其不均匀。

[0014] (4) 氨基还原法

[0015] $TiCl_4 + H_2NCH_2CH_2NH_2 + CCl_4 \rightarrow \text{络合物} \rightarrow TiCN + C$

[0016] 化学热解法制备TiCN的化学反应式如上,该方法尽管耗能较少,但存在工序较繁琐、产物的杂质较多等缺点。

[0017] (5) 叠氨基还原法

[0018] $TiCl_4 + CCl_4 + 8NaN_3 \rightarrow TiCN + 8NaCl + 23/2 N_2$

[0019] 以TiCl₄、NaN₃为原料,其中CCl₄可以用CaCl₂替代。该方法得到TiCN具有纯度高、生成反应温度低等优点。然而,其生产要求苛刻,要求分析纯度等级原料,制备环境要求高,制备成本高。

[0020] (6) 溶胶凝胶法

[0021] 80年代开始,溶胶凝胶法制备TiCN粉末的方法备受关注,如中国发明专利CN 103395755B采用钛酸四丁酯和酚醛树脂分别为钛源和碳源,生成溶胶凝胶前驱体,在氮气

氛或氨分解气氛保护下加热至1300~2000°C,保温1~2小时进行碳热还原和氮化,可制得TiCN粉末。但是该反应过程复杂,难以控制粉末纯度、C/N比和粒末粒度。

[0022] 中国发明专利申请CN 104628385 A公开了一种含硼的纳米碳氮化钛固溶体粉末及其制备方法,其将配备的原料配制成混合溶液并干燥,得到前驱体混合粉末;将前驱体混合粉末煅烧;将煅烧后的粉末料碳热还原、固溶;最后还需将合成的粉末料纯化,制备周期很长,且产物中引入了其他元素。

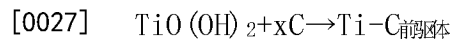
发明内容

[0023] 本发明所要解决的问题是克服现有技术存在的不足,提供一种纳米碳氮化钛粉末的制备方法。

[0024] 本发明的关键点是利用溶胶凝胶技术与高温渗氮反应相结合的方法,工艺简单,粉末成份和粒度可控,可以替代传统碳热氮化法及其他大分子溶胶凝胶法,获得纳米级粒度的稳定均匀TiCN粉末。

[0025] 本发明所述的纳米碳氮化钛粉末的制备方法中,偏钛酸与去离子水混合后发生水解,不需要使用催化剂;偏钛酸与去离子水的投料质量比为1:18-25,保证水解反应的完全。

[0026] 本发明所述的纳米碳氮化钛粉末的制备方法中,为了获得胶状物A,采用恒温加热并搅拌,将水分多次加入的原因是为了使活性碳粉末更充分地分散,并与偏钛酸反应,生成前驱体更加完全,有助于渗氮反应进行,其反应原理如下:



[0029] 本发明的优势在于产物成分和粒度可控,其控制要素也是本文发明的关键点。具体的,产物成份控制方面,主要取决于2点:①活性碳粉与偏钛酸在凝胶反应时是否混合充分,水添加时应控制少量多次;如果水一次性过多,将使得恒温加热过程延长,静置过久容易分层,会使得生成前驱体的反应不够完全②要控制渗氮反应,应注意氮气的流量,稳定在0.2-0.8L/min,过低的氮气流量,易造成渗氮反应不完全等不良影响。

[0030] 在粒度控制方面,主要涉及的因素有:①初始原料应足够细,较细的偏钛酸粉末和活性炭粉末可增大反应表面积,降低凝胶过程反应势,促进反应的发生;混料过程应少量多次添加去离子水,防止静置分层。②制备的纳米粉末,由于颗粒太小,在渗氮反应时可能发生团簇,故应妥善控制渗氮时间,在升温至1400°C-1800°C后,保温0.5-2h为宜。

[0031] 具体方案如下:

[0032] 一种纳米碳氮化钛粉末的制备方法,包括以下步骤:

[0033] (1)取偏钛酸、活性炭粉末、去离子水混合,搅拌均匀;

[0034] (2)之后恒温加热并搅拌至溶液呈糊状,再次加入去离子水,恒温加热并搅拌使之重新糊化,重复此步骤三或四次后,得到胶状物A;

[0035] (3)将所得的胶状物A干燥至恒重量后取出,得到前驱体B;

[0036] (4)将所得的前驱体B于真空碳管炉煅烧,通入N₂以5-20°C/min的升温速度升温至1200°C-1800°C后,保温0.5-2h,冷却得到纳米碳氮化钛粉末。

[0037] 进一步的,所述的步骤(1)中偏钛酸、活性炭粉末、去离子水的投料质量比为1:(2-6):(18-25)。

[0038] 进一步的,所述的步骤(1)和步骤(2)中搅拌的方式为,使用磁力搅拌器,转速为1000-1500r/min。

[0039] 进一步的,所述的步骤(2)中恒温加热的温度40-80℃。

[0040] 进一步的,所述的步骤(3)中干燥的温度为100-150℃。

[0041] 进一步的,所述的步骤(4)中N₂的流速为0.3-0.8L/min。

[0042] 进一步的,所述的纳米碳氮化钛粉末的粒径为100-300nm。

[0043] 有益效果:本发明以偏钛酸和活性炭粉末为原料,以水解溶胶为前驱体,颗粒更容易分散,制备的粉末更加细化;本发明所述的纳米碳氮化钛粉末的制备方法降低渗氮反应温度,节能环保;过程中无需使用氢气等易燃气体,工艺安全简单。

附图说明

[0044] 图1是本发明实施例1-3提供的X射线衍射图谱;

[0045] 图2a是本发明实施例1提供的STEM明场图像;

[0046] 图2b是本发明实施例1提供的STEM暗场图像。

具体实施方式

[0047] 下面结合实施例对本发明技术方案作进一步阐述。实施例中未注明具体技术或条件者,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0048] 实施例1

[0049] 取偏钛酸、活性炭粉末和去离子水混合,三者的质量比为1:4:20,其中去离子水分多次加入,边混合边使用磁力搅拌器搅拌,转速为1000r/min。之后恒温加热并搅拌至溶液呈糊状,加热温度为40℃,再次加入去离子水,恒温40℃加热并搅拌使之重新糊化,重复此步骤三或四次后,得到胶状物A;将所得的胶状物A干燥至恒重量后取出,干燥温度为100℃,得到前驱体B;将所得的前驱体B于真空碳管炉煅烧,通入N₂以0.5L/min的流速和10℃/min的升温速度升温至1550℃后,保温1h,冷却得到纳米碳氮化钛粉末。

[0050] 对所得到的纳米碳氮化钛粉末进行XRD测试,结果如图1,从图可见,粉末均为TiCN相。TiCN结构是面心立方结构,其基本结构与TiN相同,由于原子半径较大的C原子置换了N原子位置,TiCN晶格常数较大,衍射峰比TiN朝低角度偏移,其X射线衍射峰位置位于TiC与TiN标准峰位置之间。

[0051] 采用扫描透射电子显微镜(STEM)对纳米碳氮化钛粉末的形貌进行表征,从图2a和图2b可以看出,所制得的粉末粒度均一,约为100~300 nm。

[0052] 实施例2

[0053] 取偏钛酸、活性炭粉末和去离子水混合,三者的质量比为1:5:18,其中去离子水分多次加入,边混合边使用磁力搅拌器搅拌,转速为1500r/min。之后恒温加热并搅拌至溶液呈糊状,加热温度为80℃,再次加入去离子水,恒温80℃加热并搅拌使之重新糊化,重复此步骤三或四次后,得到胶状物A;将所得的胶状物A干燥至恒重量后取出,干燥温度为150℃,得到前驱体B;将所得的前驱体B于真空碳管炉煅烧,通入N₂以0.8L/min的流速和15℃/min的升温速度升温至1580℃后,保温0.5h,冷却得到纳米碳氮化钛粉末,所制得的粉末粒度均

一,其XRD测试图见图1,粉末粒径约为100~300 nm。

[0054] 实施例3

[0055] 取偏钛酸、活性炭粉末和去离子水混合,三者的质量比为1: 3.5:25,其中去离子水分多次加入,边混合边使用磁力搅拌器搅拌,转速为1200r/min。之后恒温加热并搅拌至溶液呈糊状,加热温度为60℃,再次加入去离子水,恒温60℃加热并搅拌使之重新糊化,重复此步骤三或四次后,得到胶状物A;将所得的胶状物A干燥至恒重量后取出,干燥温度为120℃,得到前驱体B;将所得的前驱体B于真空碳管炉煅烧,通入N₂以0.8L/min的流速和20℃/min的升温速度升温至1600℃后,保温2h,冷却得到纳米碳氮化钛粉末,所制得的粉末粒度均一,其XRD测试图见图1,粉末粒径约为100~300 nm。

[0056] 实施例4

[0057] 取偏钛酸、活性炭粉末和去离子水混合,三者的质量比为1: 3.5:25,其中去离子水分多次加入,边混合边使用磁力搅拌器搅拌,转速为1200r/min。之后恒温加热并搅拌至溶液呈糊状,加热温度为60℃,再次加入去离子水,恒温60℃加热并搅拌使之重新糊化,重复此步骤三或四次后,得到胶状物A;将所得的胶状物A干燥至恒重量后取出,干燥温度为120℃,得到前驱体B;将所得的前驱体B于真空碳管炉煅烧,通入N₂以0.8L/min的流速和20℃/min的升温速度升温至1400℃后,保温2h,冷却得到纳米碳氮化钛粉末,所制得的粉末粒度均一,粉末粒径约为100~300 nm。

[0058] 实施例5

[0059] 取偏钛酸、活性炭粉末和去离子水混合,三者的质量比为1: 3.5:25,其中去离子水分多次加入,边混合边使用磁力搅拌器搅拌,转速为1200r/min。之后恒温加热并搅拌至溶液呈糊状,加热温度为60℃,再次加入去离子水,恒温60℃加热并搅拌使之重新糊化,重复此步骤三或四次后,得到胶状物A;将所得的胶状物A干燥至恒重量后取出,干燥温度为120℃,得到前驱体B;将所得的前驱体B于真空碳管炉煅烧,通入N₂以0.8L/min的流速和20℃/min的升温速度升温至1800℃后,保温0.5h,冷却得到纳米碳氮化钛粉末,所制得的粉末粒度均一,粉末粒径约为100~300 nm。

[0060] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

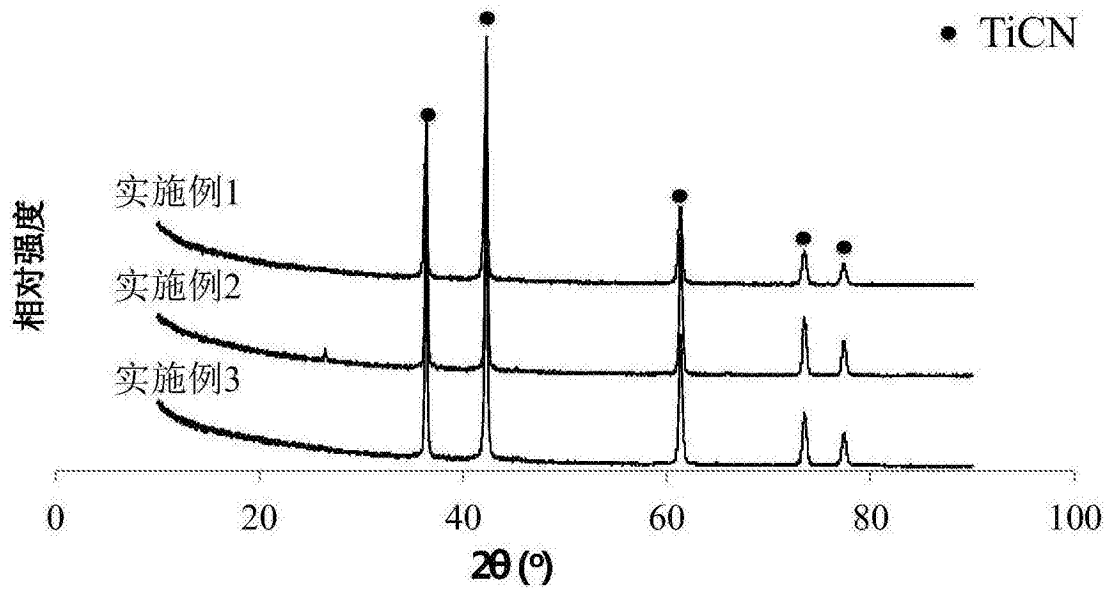


图1

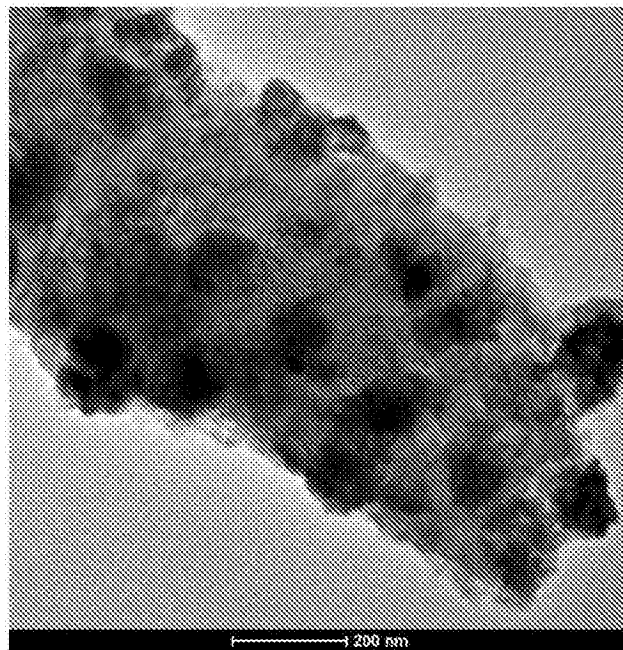


图2a

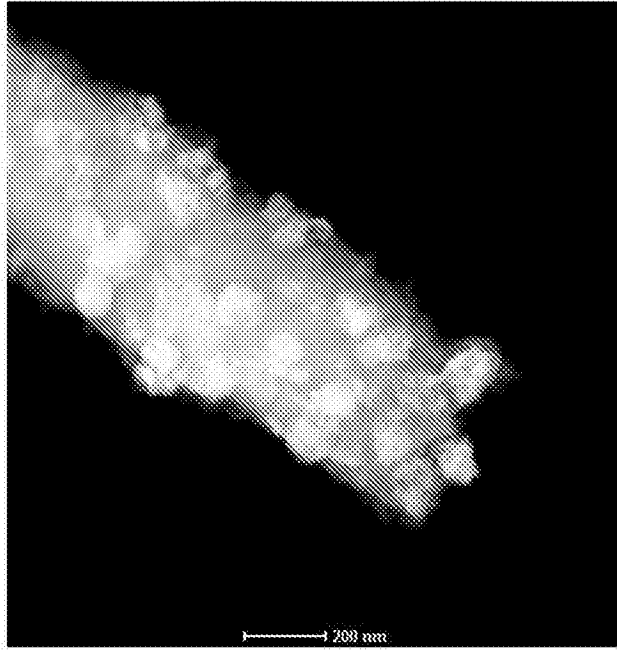


图2b