



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103395755 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201310334616. 8

CN 103130506 A, 2013. 06. 05, 全文.

(22) 申请日 2013. 08. 04

向军辉等. 溶胶-凝胶工艺合成 Ti(C, N) 超细粉末. 《无机材料学报》. 1998, 第 13 卷 (第 5 期), 第 739-744 页.

(73) 专利权人 桂林理工大学

地址 541004 广西壮族自治区桂林市建干路 12 号

审查员 李召

(72) 发明人 吴一

(51) Int. Cl.

C01B 21/082(2006. 01)

C04B 35/515(2006. 01)

C04B 35/626(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 昭 62-220239 A, 1987. 09. 28, 全文.

CN 1559912 A, 2005. 01. 05, 全文.

CN 101863663 A, 2010. 10. 20, 全文.

CN 102976759 A, 2013. 03. 20, 全文.

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

以钛酸四丁酯和酚醛树脂分别为钛源和碳源制备 TiCN 粉体的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以钛酸四丁酯和酚醛树脂分别为钛源和碳源制备 TiCN 粉体的方法。按照质量比 1:5~9 称取钛酸四丁酯与酚醛树脂, 分别溶于无水乙醇中制得饱和溶液; 两种饱和溶液均匀混合后滴加与混合溶液等体积的去离子水, 制得混合凝胶, 然后在 100~150℃ 下干燥 24~48 小时, 制得前驱体; 前驱体在氮气氛或氨分解气氛保护下加热至 1300~2000℃, 保温 1~2 小时进行碳热还原和氮化, 制得 TiCN 粉体; 制得的 TiCN 粉体的组成由加入原料配比控制, 纯度和粒度由加料顺序和制备工艺共同决定。本方法低成本制备超细 TiCN, 具有原料混合均匀、工艺简单、合成温度低、合成时间短以及节能环保等特点。

1. 一种制备 TiCN 粉体的方法,其特征在于具体步骤为:

(1) 按照质量比 1:5~9 称取钛酸四丁酯与酚醛树脂,分别溶于无水乙醇中制得饱和溶液;

(2) 将步骤(1)制得的两种饱和溶液均匀混合在一起,然后再向混合溶液中滴加与混合溶液等体积的去离子水,制得混合凝胶,所得混合凝胶在 100~150℃ 下干燥 24~48 小时,制得前驱体;

(3) 将步骤(2)制得的前驱体在氮气氛或氨分解气氛保护下加热至 1300~2000℃,保温 1~2 小时进行碳热还原和氮化,即制得 TiCN 粉体;

所述化学试剂及原料的纯度均为分析纯及以上纯度。

2. 根据权利要求 1 所述的制备 TiCN 粉体的方法,其特征在于:所制得的 TiCN 粉体的组成由加入原料的配比控制,粉体的纯度和粒度由加料顺序和制备工艺共同决定。

## 以钛酸四丁酯和酚醛树脂分别为钛源和碳源制备 TiCN 粉体的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于 TiCN 粉体制备技术领域,特别涉及一种以钛酸四丁酯和酚醛树脂分别为钛源和碳源制备 TiCN 粉体的方法。

### 背景技术

[0002] TiCN 具有高熔点、高硬度、高耐磨性及特殊的功能性等特点,不仅被广泛用于磨具、切削工具及复合材料的增强体等,还作为能源材料得到广泛应用,以及在新型功能材料中有着广泛的应用前景。

[0003] 现代能源工业发展急需超细 TiCN 粉。传统用  $TiO_2$  与碳固相混合后高温还原合成 TiCN 粉体,成本低廉但制备的粉体较粗;目前超细 TiCN 粉主要以纯钛、钛有机物或气态钛化合物为原料,以气相沉积、等离子体加热等工艺制备,原料和工艺成本高,使超细 TiCN 粉价格昂贵。研究和应用低成本制备超细 TiCN 新技术很有意义。

[0004] 目前工业化大规模生产的 TiCN 粉大多为  $2\sim 5\ \mu m$ ,随着现代化工业的发展,尤其能源工业的发展,对超细粉 TiCN 的需求量越来越大,超细 TiCN 具有更高的应用价值,前景广阔。但目前市场供应的超细 TiCN 粉因为原料成本及制备工艺成本极高而价格昂贵。因此进行低成本制备超细粉 TiCN 的研究具有很大的现实意义。

[0005] 超细 TiCN 粉体的制备是材料科学家研究的热点,研究的方面既有原料方面的,也有工艺方面的。但不同的方法对于工业化生产都有其优缺点。

[0006] 直接碳化法是以单质碳、金属钛粉(或  $TiH_2$ ) 为原料,在高温下、氮气气氛中,反应物直接接触反应生成 TiCN,产物纯度高、碳计量比大,工艺过程简单。但钛粉的价格昂贵,超细钛粉的制备比较困难;反应过程难控制,合成出的 TiCN 需进一步粉磨破碎,导致产物的纯度降低,还要进一步提纯,使该法制备超细 TiCN 粉未得到大规模推广。

[0007] 碳热还原法是 TiCN 粉工业化生产的传统方法。该工艺以  $TiO_2$  为钛源,以石墨、炭黑、活性碳等为 C 源,在高温、氮气保护气氛下, $TiO_2$  被 C 还原生成 TiCN 粉。优势为:原料成本低;工艺简单,生产效率较高;TiCN 的粒度为微米级。但原料通过机械混合均匀性较差;TiCN 也易被氧化。就目前的生产技术来看,合成出的粉体在粒度和纯度上不能完全满足精细陶瓷的要求。

[0008] 还有其他一些方法来制备超细 TiCN,但总的来讲存在原料要求高如高纯金属钛粉、钛的有机化合物等;合成工艺复杂,如需等离子加热、微波加热、气相沉积等,设备条件要求高等问题,制备方法或工艺复杂或产量受限,导致成本高。开发高效率、低成本的 TiCN 超细粉制备技术,仍然是当今各国科学家和企业界研究的重点。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种以钛酸四丁酯和酚醛树脂分别为钛源和碳源制备 TiCN 粉体的方法。

[0010] 具体步骤为：

[0011] (1) 按照质量比 1:5~9 称取钛酸四丁酯与酚醛树脂，分别溶于无水乙醇中制得饱和溶液。

[0012] (2) 将步骤 (1) 制得的两种饱和溶液均匀混合在一起，然后再向混合溶液中滴加与混合溶液等体积的去离子水，制得混合凝胶，所得混合凝胶在 100~150℃ 下干燥 24~48 小时，制得前驱体。

[0013] (3) 将步骤 (2) 制得的前驱体在氮气或氨分解气氛保护下加热至 1300~2000℃，保温 1~2 小时进行碳热还原和氮化，即制得 TiCN 粉体。

[0014] 所述化学试剂及原料的纯度均为分析纯及以上纯度。

[0015] 本发明所制得的 TiCN 粉体的组成由加入原料的配比控制，粉体的纯度和粒度由加料顺序和制备工艺共同决定。

[0016] 本发明方法的优点：

[0017] (1) 以酚醛树脂为碳源，以钛酸四丁酯为钛源，经碳热还原，低成本制备高纯、超细 TiCN。

[0018] (2) 与传统制备 TiCN 的方法相比，具有原料混合均匀、工艺简单、合成温度低、合成时间短以及节能环保等特点。

### 具体实施方式

[0019] 实施例：

[0020] (1) 称取 1 克钛酸四丁酯和 7.5 克酚醛树脂，分别溶于无水乙醇中制得饱和溶液。

[0021] (2) 将步骤 (1) 制得的两种饱和溶液均匀混合在一起，然后再向混合溶液中滴加与混合溶液等体积的去离子水，制得混合凝胶，所得混合凝胶在 150℃ 下干燥 24 小时，制得前驱体。

[0022] (3) 将步骤 (2) 制得的前驱体在氮气保护下加热至 1350℃，保温 2 小时进行碳热还原和氮化，即制得 TiCN 粉体，所得 TiCN 粉体经粒度测试分析是粒径为 150~300 纳米的超细 TiCN 粉体。

[0023] 所述化学试剂及原料的纯度均为分析纯。