



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108975339 A

(43)申请公布日 2018.12.11

(21)申请号 201810996007.1

(22)申请日 2018.08.29

(71)申请人 龙岩学院

地址 364012 福建省龙岩市新罗区东肖北路1号

(72)发明人 刘少存 向建勇 柳忠元 廖娟秀

(74)专利代理机构 济南鼎信专利商标代理事务所(普通合伙) 37245

代理人 曹玉琳

(51)Int.Cl.

C01B 32/921(2017.01)

C01B 21/076(2006.01)

C01B 32/914(2017.01)

C22C 1/05(2006.01)

G22C 29/10(2006.01)

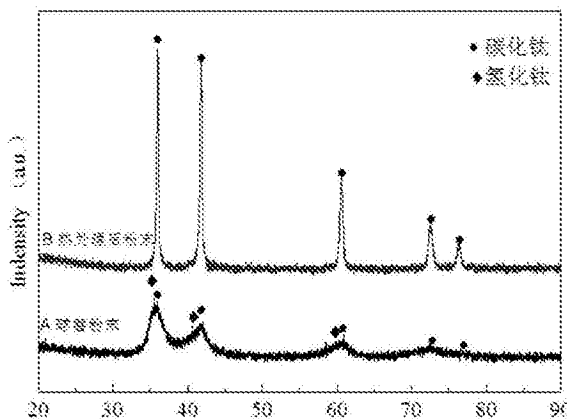
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种过渡金属碳化物粉末和过渡金属碳化物-氮化物复合粉末的制备工艺

(57)摘要

本发明公开一种过渡金属碳化物粉末和过渡金属碳化物-氮化物复合粉末的制备工艺。本发明采用球磨方法,将过渡金属和一定量含碳或同时含碳和氮的有机溶剂混合,经过一定时间的球磨后,获得平均晶粒尺度小于50nm的过渡金属碳化物或过渡金属碳化物-氮化物复合粉末,同时粉末中含有一定量的过渡金属氢化物纳米粉末。将制备的粉末在真空(<1Pa)或氩气环境条件下热处理得到过渡金属碳化物或碳化物-氮化物复合粉末,通过控制升温速度及热处理时间制备出晶粒大小分布在50~900nm的过渡金属碳化物粉末和过渡金属碳化物-氮化物复合粉末,碳和氮含量随着球磨时间和有机溶剂的量的改变而改变。本发明工艺简单,易于生产,可用于制备高性能金属陶瓷。



1. 一种过渡金属碳化物粉末或过渡金属碳化物-氮化物复合粉末的制备工艺,包括以下步骤:

(1) 将过渡金属粉末和磨球装入用于球磨机的球磨罐中,在惰性气体环境中向球磨罐中加入一定量的分析纯或更高纯度的含碳有机溶剂或同时含碳和氮的有机溶剂,密封球磨罐,将球磨罐装入球磨机中进行球磨,球磨时间为1小时~50小时,球磨后的粉末在真空条件下干燥,得到平均晶粒尺寸小于50nm的过渡金属碳化物或过渡金属碳化物-氮化物纳米粉末,同时纳米粉末中存在少于8%的过渡金属氢化物纳米粉末。

(2) 将步骤(1)制备的纳米粉末放入高温炉进行热处理,处理环境为真空($<1\text{Pa}$)或氩气、氮气氛围(气体纯度 $>99.99\%$),处理温度为 $400\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$,升温速度为 $2\sim 100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间为 $1\sim 120\text{min}$,热处理结束后粉末随炉冷却,制备得到晶粒分布为 $50\text{nm}\sim 900\text{nm}$ 的过渡金属碳化物粉末或过渡金属碳化物-氮化物复合粉末。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中用于制备过渡金属碳化物粉末和过渡金属碳化物-氮化物复合粉末的过渡金属粉末,包括Ti,Zr,Hf,W,Re,Ta,,Cr,V,Nb,Mo,Mn中的一种或者多种过渡金属合金粉末,粉末粒度为 $100\sim 500$ 目,粉末纯度高于 99.5% 。

3. 如权利要求1-2所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中用于制备过渡金属碳化物纳米粉末和过渡金属碳化物-氮化物纳米复合粉末的含碳有机溶剂和含氮有机溶剂为醇类,醛类,苯类,烷类,酮类,烯类,胺类,有机酸类,呋喃类之一或它们的混合物。

4. 如权利要求1-3所述的制备方法,其特征在于:在步骤(2)中,不同的设定温度和保温时间可以得到平均晶粒度分布范围为 $50\text{nm}\sim 900\text{nm}$ 的过渡金属碳化物粉末和过渡金属碳化物-氮化物复合粉末,纯度高于 99.5% ,氧含量低于 0.1% 。

5. 如权利要求1-4所述的制备方法,其特征在于:通过改变原料中有机溶剂和过渡金属的配比或者改变球磨时间,制备得到的过渡金属碳化物粉末中,碳与过渡金属的摩尔比范围为 $0.5\sim 1.0$,过渡金属碳化物-氮化物复合粉末中氮与过渡金属的摩尔比范围为 $0.01\sim 0.5$ 。

6. 如权利要求1-5所述的制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,球磨机的转速为 $150\text{r}/\text{min}\sim 500\text{r}/\text{min}$,球磨时间 $0.5\sim 50\text{h}$ 。

7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,装入的磨球和过渡金属的质量比为 $2:1\sim 30:1$ 。

8. 如权利要求1-6所述的制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,球磨后的粉末主要成分为过渡金属碳化物或过渡金属碳化物-氮化物纳米粉末,同时存在一定量的过渡金属氢化物,通过改变球磨工艺,过渡金属氢化物与过渡金属碳化物或过渡金属碳化物-氮化物的摩尔比范围为 $0\sim 1$ 。

一种过渡金属碳化物粉末和过渡金属碳化物-氮化物复合粉末的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金领域,具体涉及一种过渡金属碳化物粉末和过渡金属碳化物-氮化物复合粉末的制备工艺。

背景技术

[0002] 过渡族金属碳化物、氮化物具有高的硬度和强度,以金属作为粘结剂可用于制备金属陶瓷,广泛应用于金属切削、矿物开采、制造耐磨件。过渡族金属碳化物如TaC、ZrC、HfC、NbC、TiC等熔点都超过3000℃,属于超高温结构材料并具备高温抗氧化性能,能够适应超高音速长时飞行、大气层再入和火箭推进系统等极端环境,可用于飞行器鼻锥、机翼前缘、发动机及核反应堆等各种关键部件。

[0003] 过渡族金属碳化物、氮化物的合成制备方法主要包括还原法、直接碳/氮化法、气相沉积法、自蔓延燃烧合成法、机械合金化法。这些方法都有各自的局限性,传统的还原法和直接碳/氮化法通常需要在较高的温度下(1600~2200℃)进行,制备的粉末颗粒粗大,不均匀;自蔓延燃烧合成法的制备过程和晶粒的均匀性控制比较困难;气相沉积法适合产量要求低的情况;机械合金化法是利用球磨的方法,通过磨球与磨球之间以及磨球与球磨罐之间的碰撞,使得粉末颗粒产生塑性变形、加工硬化并被破碎,颗粒细化后表面活性增强,随着磨球撞击时间的增加,原子间发生扩散反应。发明专利申请CN102249231A中采用含碳有机溶剂和过渡金属为原料,球磨制备了纳米过渡金属碳化物,平均晶粒<20nm,但杂质含量比较高,且性能不够理想。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种过渡金属碳化物粉末和过渡金属碳化物-氮化物复合粉末的制备工艺。为了制备出高纯的过渡族金属碳化物粉末和过渡金属碳化物-氮化物复合粉末,提高生产效率,本发明采用了球磨后进行高温处理的方法。本发明工艺简单,并且所制备出的粉末成分和晶粒大小均匀,通过改变热处理温度和处理时间,可以制备晶粒分布范围为50~900nm的粉末,碳和氮含量可控,纯度>99.5%,氧含量低于0.1%,且最终制品(硬质合金)性能较好。

[0005] 本发明提供的技术方案如下:

[0006] (1)将过渡金属粉末和磨球装入用于球磨机的球磨罐中,在惰性气体环境中向球磨罐中加入一定量的分析纯或更高纯度的含碳有机溶剂或同时含碳和氮的有机溶剂,密封球磨罐,将球磨罐装入球磨机中进行球磨,球磨时间为1小时~50小时,球磨后的粉末在真空条件下干燥,得到平均晶粒尺寸小于50nm的过渡金属碳化物或过渡金属碳化物-氮化物纳米粉末,同时在混合粉末中含有少于8%的过渡金属氢化物;

[0007] (2)将步骤1制备的纳米粉末放入高温炉进行热处理,处理环境为真空(<1Pa)或氩气、氮气氛围(气体纯度>99.99%),处理温度为400~1300℃,保温时间为1~120min。热

处理过程中,氢化物分解得到纯金属,纯金属和碳化物或氮化物固溶反应得到非化学计量比的碳化物或氮化物。热处理结束后粉末随炉冷却,制备得到晶粒分布为50~900nm的过渡金属碳化物粉末和过渡金属碳化物-氮化物复合粉末。

[0008] 制备得到的过渡金属碳化物碳含量与过渡金属的摩尔比范围为0.5~1。碳化物-氮化物复合粉末中氮含量与过渡金属的摩尔比范围为0~0.8,碳含量与过渡金属的摩尔比范围为0~0.95。

[0009] 所述步骤1中,为防止氧含量上升,粉末配料和球磨在氩气或氮气保护的环境下进行。

[0010] 本发明的有益效果是:本发明提供的过渡金属碳化物或过渡金属碳化物-氮化物复合粉末,粉末晶粒大小可调,碳、氮含量可调,制备的超细粉末用于制备高性能碳化钛基金属陶瓷。

附图说明

[0011] 图1实施例1中球磨制备的碳化钛-氢化钛纳米复合粉末扫描电镜形貌图

[0012] 图2实施例1中热处理后得到的碳化钛粉末扫描电镜形貌图

[0013] 图3实施例1中热处理前后粉末XRD图谱对比,A:球磨制备的纳米碳化钛、氢化钛纳米复合粉末XRD图谱;B:经热处理后的碳化钛粉末XRD图谱

[0014] 图4实施例2中球磨得到碳化钛、碳氮氢化钛、氮化钛复合粉末扫描电镜形貌图

[0015] 图5实施例2中热处理前后粉末XRD图谱对比,A:球磨制备的碳化钛、碳氮氢化钛、氮化钛纳米复合粉末XRD图谱;B:经热处理后的碳化钛、氮化钛复合粉末XRD图谱

[0016] 图6实施例2中经热处理后碳化钛、氮化钛复合粉末扫描电镜图片

[0017] 图7实施例3中球磨制备的碳化钛、氢化钛、碳化锆和氢化锆复合粉末扫描电镜形貌图

[0018] 图8实施例3中热处理前后粉末XRD图谱对比

[0019] 图9实施例3中热处理后得到的粉末扫描电镜形貌图

具体实施方式

[0020] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。实施例所用球磨机为德科公司生产的DECO-PBM-V-2L行星式球磨机,球磨罐为德科公司的不锈钢球磨罐,磨球为硬质合金球,其中球磨罐体积为500ml,磨球的直径为10mm和5mm两种,大磨球和小磨球的数量比为1:2。

[0021] 下述实施例中所提到的晶粒大小指平均晶粒尺寸,通过用X射线衍射图谱计算获得。碳含量分析设备为无锡市英之诚高速分析仪器有限公司生产的HW2000B高频红外碳硫分析仪。氧含量、氮含量分析设备为上海品彦光电科技公司生产的ON-168氧氮分析仪。

[0022] 实施例1

[0023] (1) 氩气环境保护的手套箱中,原料选用200目金属钛粉,质量为50g,纯度99.9%,含碳有机溶剂为甲苯,体积为18ml,硬质合金磨球500g,原料与磨球装入不锈钢球磨罐,封装后装入球磨机,转速为350转/分钟,球磨时间为30个小时,球磨后的纳米粉末在真空中(真空度<1Pa)室温干燥2个小时,该纳米粉末为碳化钛和氢化钛的复合粉末,平均晶粒大

小23nm,如图1、图3所示。

[0024] (2) 将球磨得到的碳化钛、氢化钛复合粉末放入真空高温炉中(真空度 $<1\text{Pa}$),设置升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,设置温度 1000°C ,保温时间 1min ,制备的碳化钛粉末平均晶粒大小 319nm ,如图2所示。热处理后氢化钛分解,热处理过程中,氢化物分解得到纯金属钛,之后金属钛与碳化钛固溶反应得到非化学计量比的碳化钛,如图3所示,碳化钛粉末中碳与钛摩尔比为 $7:10$,氧含量 0.35% 。

[0025] 在制备过程中我们发现,通过延长球磨的时间,可以使最终产品中的含碳量增加,如下表:

[0026]

球磨原料及工艺	球磨时间	升温速度	热处理温度	钛、碳摩尔比
50g 金属钛, 粒度 200 目, 18ml 甲苯, 硬质合金磨球质量 500g, 球磨机转速 300 转/分钟。	15 小时	$50^\circ\text{C}/\text{min}$	1000°C	1: 0.53
	20 小时			1: 0.57
	25 小时			1: 0.62
	30 小时			1: 0.71
	35 小时			1: 0.79

[0027] 对30小时球磨处理的样品,在经过不同温度的热处理后,能够获得不同粒径的碳化钛粉末,如下表

[0028]

球磨纳米粉体	设定温度	保温时间	升温速度	平均晶粒大小(nm)
碳化钛+氢化钛	900°C	10min	$50^\circ\text{C}/\text{min}$	186
	950°C			233
	1000°C			319
	1100°C			426
	1200°C			518

[0029] 将制备的超细碳化钛粉与质量分数为 10% 的金属钼和 20% 的金属镍球磨混合,混合后的复合粉末放入石墨模具,样品施加压力 30MPa ,升温速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度 1300°C ,保温时间 5min ,烧结结束后样品随炉冷却,烧结制备的碳化钛基金属陶瓷,维氏硬度为 $1700\text{HV}30$,断裂韧性为 $12.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。以发明专利CN102249231A方法制备的纳米碳化钛纳米粉体为原料,与质量分数为 10% 的金属钼和 20% 的金属镍球磨混合,混合后的复合粉末放入石墨模具,样品施加压力 30MPa ,升温速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度 1300°C ,保温时间 5min ,烧结结束后样品随炉冷却,烧结制备的碳化钛基金属陶瓷,维氏硬度为 $1400\text{HV}30$,断裂韧性为 $8.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。对比发现,以本发明制备的碳化钛粉末为原料制备的碳化钛基金属陶瓷综

合力学性能更高。

[0030] 实施例2

[0031] (1) 氩气环境保护的手套箱中,原料选用200目金属钛粉,质量为50g,纯度99.9%,含碳、氮有机溶剂为乙二胺,体积为15ml,硬质合金磨球500g,原料与磨球装入不锈钢球磨罐,封装后装入球磨机,以转速为300转/分钟球磨30个小时,取出球磨后的粉末在真空中(真空度 $<1\text{Pa}$)室温干燥2小时,球磨得到碳化钛、碳氮氢化钛、氮化钛复合粉末,平均晶粒大小为43nm,如图4、图5所示。

[0032] (2) 将球磨得到的碳化钛、碳氮氢化钛、氮化钛复合粉末在放入真空高温炉中(真空度 $<1\text{Pa}$),设置升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,设置温度 950°C ,保温时间5min,制备的碳化钛、氮化钛复合粉末平均晶粒大小263nm(如图六所示),复合粉末中碳、氮与钛摩尔比为6:2:10,氧含量0.40%。将制备的超细碳化钛、氮化钛粉与质量分数为10%的金属钼和20%的金属镍球磨混合,混合后的复合粉末放入石墨模具,样品施加压力30MPa,升温速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度 1350°C ,保温时间5min,烧结结束后样品随炉冷却,经放电等离子烧结制备的碳氮化钛基金属陶瓷维氏硬度为1660HV30,断裂韧性为 $13.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

[0033] 实施例3

[0034] (1) 氩气环境保护的手套箱中,原料均选用200目金属钛粉和金属锆粉,钛与锆的原子比为8:2进行配料,总质量为50g,纯度均为99.9%,含碳有机溶剂为甲苯,体积为16ml,硬质合金磨球500g,原料与磨球装入不锈钢球磨罐,封装后装入球磨机,以转速为300转/分钟球磨20个小时,取出球磨后的粉末在真空中(真空度 $<1\text{Pa}$)室温干燥2个小时。球磨得到碳化钛、氮化钛、碳化锆和氢化锆复合粉末,平均晶粒大小为38nm,如图7、图8所示。

[0035] (2) 将球磨得到的碳化钛、碳化锆、氮化钛、氢化锆复合粉末在放入真空高温炉中(真空度 $<1\text{Pa}$),设置升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,设置温度 900°C ,保温时间5min。制备的复合粉末平均晶粒大小300nm(如图9所示),对比碳化钛和碳化锆的标准pdf卡片,XRD衍射峰发生了偏移,表明复合粉末为两种不同固溶度的碳化钛锆固溶体复合粉末,粉末中碳、钛与锆摩尔比为8:7:3,氧含量0.20%。将制备的复合粉与质量分数为10%的金属钼和20%的金属镍球磨混合,混合后的复合粉末放入石墨模具,样品施加压力30MPa,升温速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度 1400°C ,保温时间5min,烧结结束后样品随炉冷却,经放电等离子烧结制备的碳化钛基金属陶瓷硬度为1710HV30,断裂韧性为 $12.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

[0036] 上述说明示出并描述了本发明的若干优选实施例,本发明的说明书中列举了各种组分及工艺的可选范围,本领域人员所进行的改动和变化不脱离本发明的精神和范围,则都应在本发明所附权利要求的保护范围内。

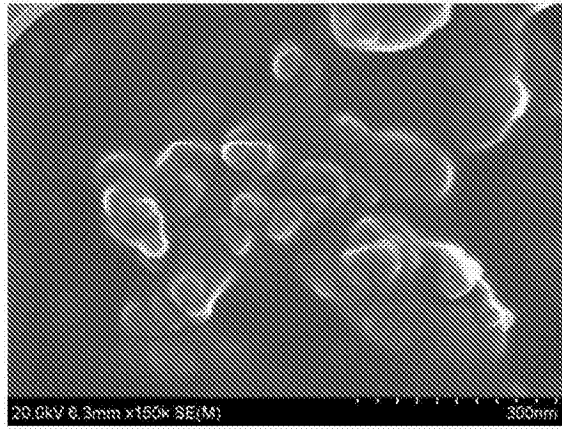


图1

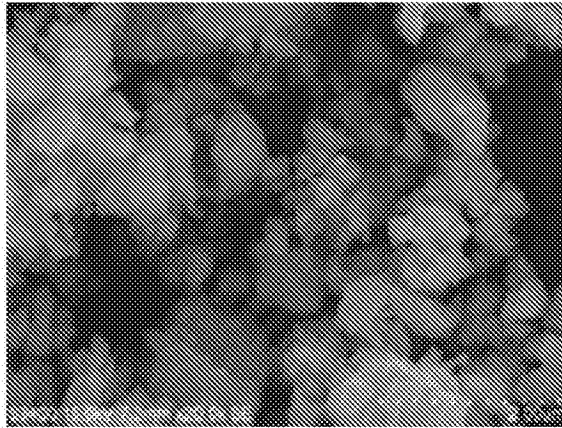


图2

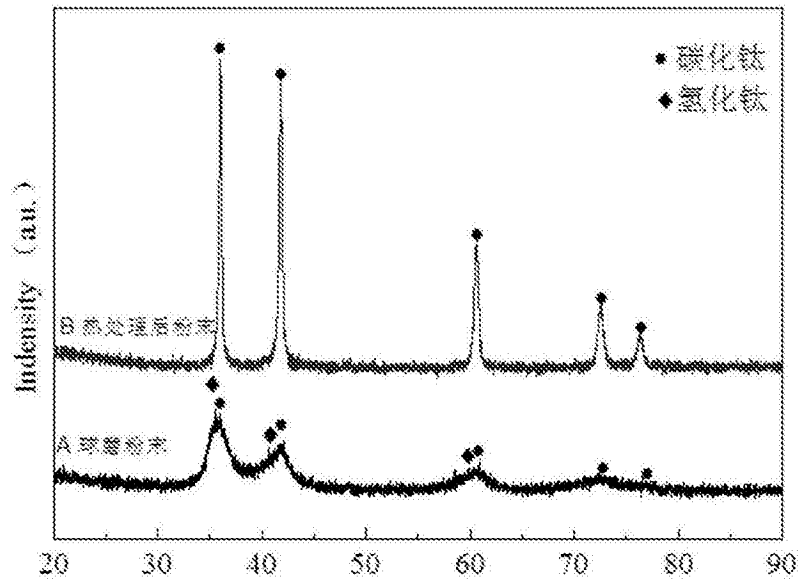


图3

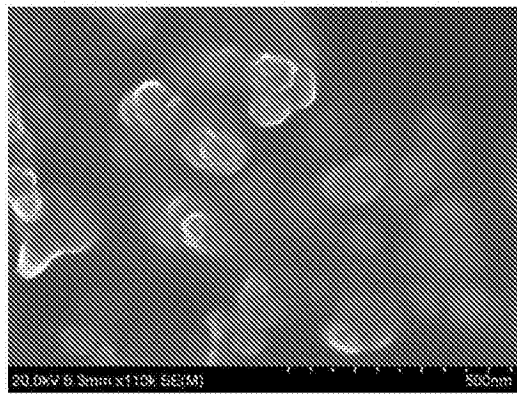


图4

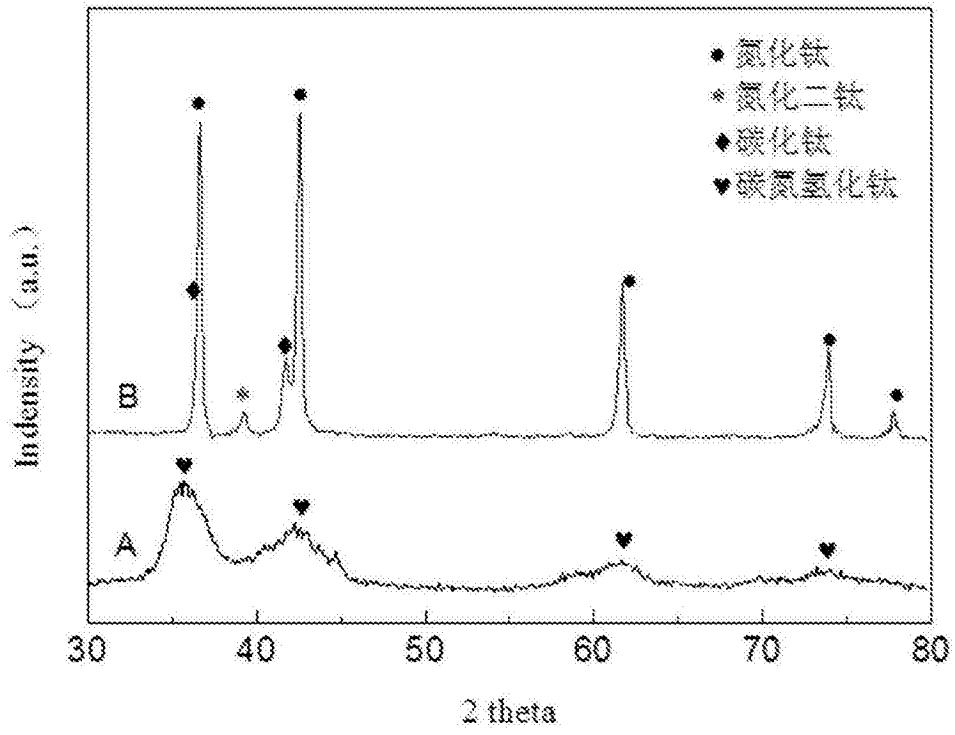


图5

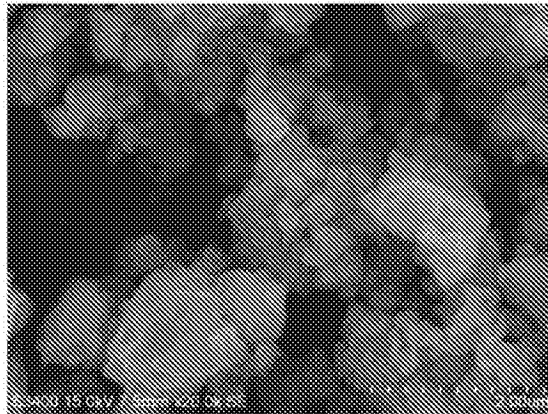


图6

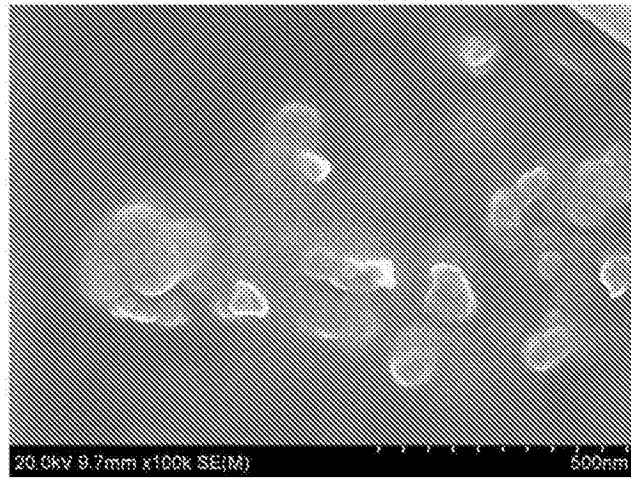


图7

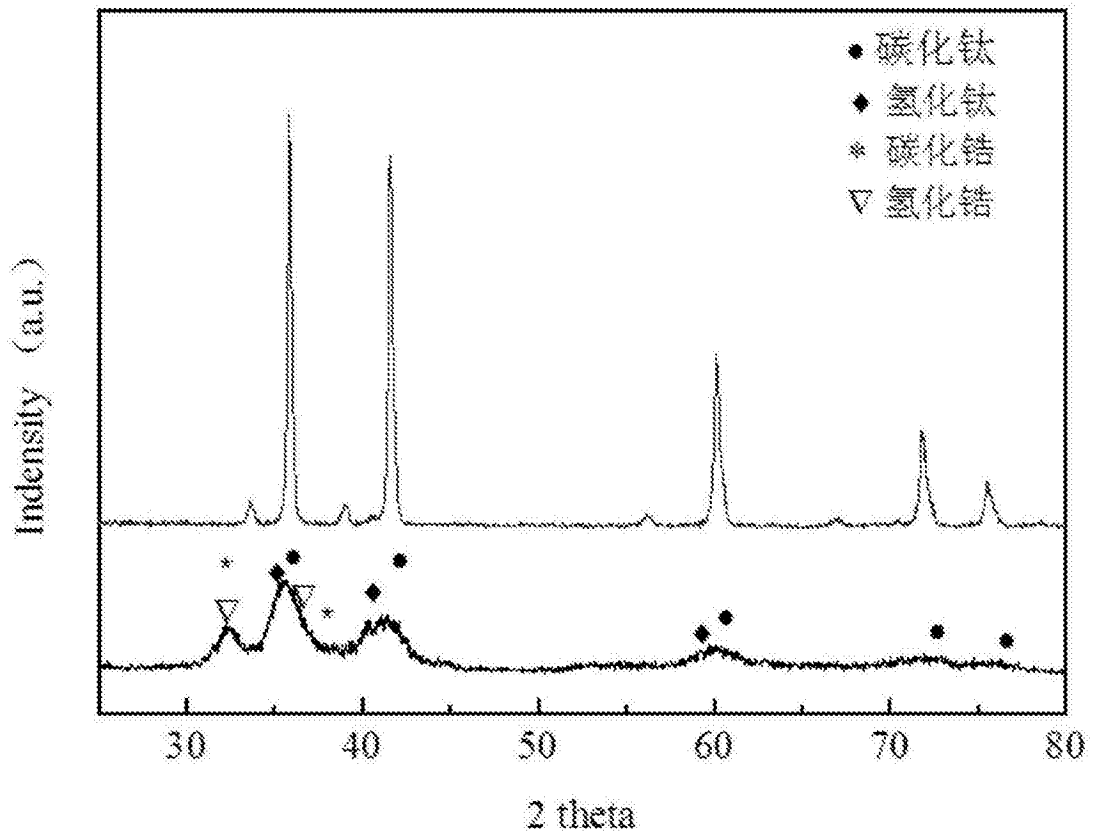


图8

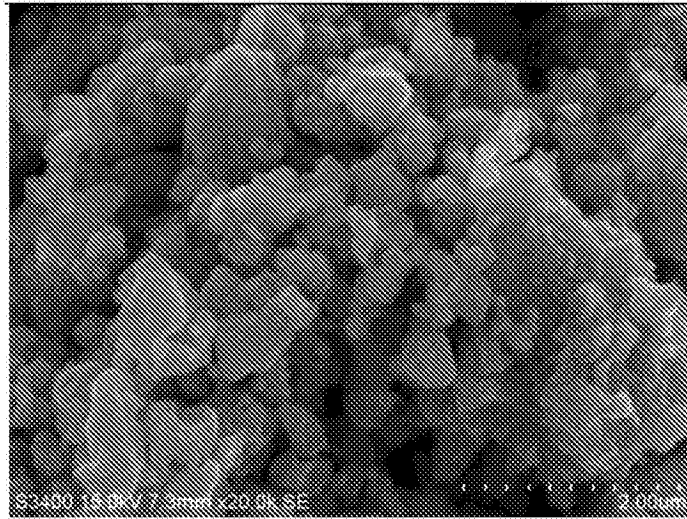


图9