



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115818646 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 21

(21) 申请号 202211606919.6

(22) 申请日 2022.12.14

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72) 发明人 魏永刚 徐浩元 王华 郑永兴

李博 周世伟 郭胜惠 王卓

(74) 专利代理机构 昆明人从众知识产权代理有

限公司 53204

专利代理师 沈艳尼

(51) Int. Cl.

C01B 32/921 (2017.01)

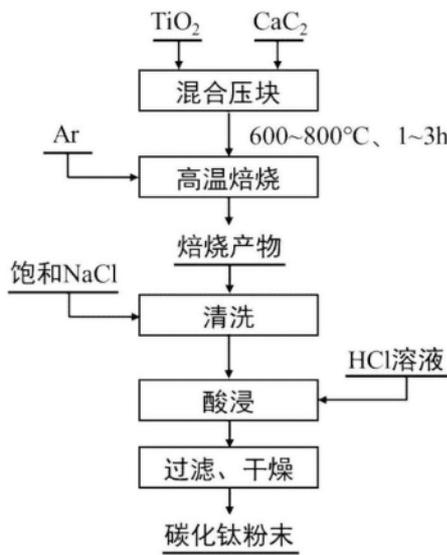
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种碳化钛粉的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种碳化钛粉的制备方法,属于冶金与硬质合金制备技术领域。本发明以二氧化钛粉和碳化钙为主要原料,按一定比例混合均匀后压片,并在氩气保护下进行煅烧,因碳化钙具有很高的还原性及反应活性,该制备方法可在较低的煅烧温度下发生还原反应,脱除二氧化钛中的氧并形成碳化钛和氧化钙,产物经破碎、洗涤除去氧化钙及其他杂质后得到高纯度的碳化钛粉末。本发明中提出的碳化钛制备方法因原料成分简单可有效控制碳化钛中的杂质含量,且实验所用设备简单、操作易于控制,因此具有较高的生产效率以及经济效益,适合批量化生产。



1. 一种碳化钛粉的制备方法,其特征在于具体包括以下步骤:

(1) 将二氧化钛与碳化钙以质量比1:1~1:2混合均匀,并在3~8MPa的压力下压制成块体;

(2) 将步骤(1)中制备的块体在氩气保护下于600~800℃下烧结1-3h;

(3) 将步骤(2)中得到的反应产物研磨破碎成粉末;在通风条件下,将碳化钙缓慢倒入饱和氯化钠溶液中进行洗涤,并缓慢搅拌0.5~2h;

(4) 将步骤(3)中的产物进行过滤分离,得到浸出液与固体产物,并将固体产物在pH范围为0.5~1的盐酸溶液中搅拌浸出4~8h,控制搅拌速度为300~500r/min;

(5) 将步骤(4)中的固体产物过滤并用去离子水和无水乙醇反复洗涤至滤液呈中性,将滤饼在40~80℃下干燥8-16h,即得到碳化钛粉末。

2. 根据权利要求1所述碳化钛粉的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中原料二氧化钛和碳化钙粉末的粒度为300-500目。

3. 根据权利要求1所述碳化钛粉的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中烧结的升温速率为5℃/min。

4. 根据权利要求1所述碳化钛粉的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中洗涤时液固比大于10:1。

5. 根据权利要求1所述碳化钛粉的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中搅拌浸出时液固比大于15:1。

一种碳化钛粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金与硬质合金制备技术领域,具体涉及一种碳化钛粉的制备方法。

背景技术

[0002] 碳化钛具有高熔点(3065~3275℃)、高硬度、高耐磨性、低电阻(60~250 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)热传导性能好和抗热震性能高等特点。当其被用于切削工具时,可显著改善切削刀具的切削性能、减轻其重量、增加其耐用性。此外,碳化钛还被广泛地用作抛光膏、磨具、抗疲劳材料及复合材料的增强体,也可作为表面涂层改善材料的耐磨性,以及作为塑料和橡胶的填充剂。

[0003] 目前,合成碳化钛的方法主要有:(1)用碳或含碳有机物碳热还原二氧化钛。专利CN109231209A公开了一种碳化钛的制备方法,该方法将四氯化钛与烷烃混合在密闭容器中,隔绝空气的条件下于1050-1190℃反应得到碳化钛粉末。本发明方法可有效降低碳化钛中的杂质含量。(2)溶胶-凝胶法制备无机物和含碳有机物的聚合前驱体,然后碳热还原制备碳化钛粉末;专利CN111675221A公开了一种碳化钛空心球的制备方法,该发明以 Ti_3AlC_2 粉体作为前驱体制备少层碳化钛纳米片分散液,然后将不同浓度的碳化钛在液氮中快速冷冻,再利用冷冻干燥法制备出碳化钛空心球。(3)钛与碳直接反应法(SHS或MA法)。

[0004] 以上方法在制备碳化钛时都存在生产成本高、产量低等问题,且制备只适合实验室研究范围、部分仅限于制备碳化钛保护膜。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种碳化钛粉的制备方法,以实现碳化钛粉的低温、高效制备。

[0006] 本发明通过下列技术方案实现:一种碳化钛粉的制备方法,以二氧化钛和碳化钙为原料,经氩气保护下煅烧得到碳化钛粉末,具体包括以下步骤:

[0007] (1)将二氧化钛与碳化钙以质量比1:1~1:2混合均匀,并在3~8MPa的压力下压制成块体;

[0008] (2)将步骤(1)中制备的块体在氩气保护下于600~800℃下烧结1-3h;

[0009] (3)将步骤(2)中得到的反应产物研磨破碎成粉末;因碳化钙易与水发生反应生成乙炔,需提前配置饱和氯化钠溶液用于除去原料中过量的碳化钙,并控制反应速率;在通风条件下,将碳化钙缓慢倒入饱和氯化钠溶液中进行洗涤,并缓慢搅拌0.5~2h;

[0010] (4)将步骤(3)中的产物进行过滤分离,得到浸出液与固体产物,并将固体产物在pH范围为0.5~1的盐酸溶液中搅拌浸出4~8h,控制搅拌速度为300~500r/min;

[0011] (5)将步骤(4)中的固体产物过滤并用去离子水和无水乙醇反复洗涤至滤液呈中性,将滤饼在40~80℃下干燥8-16h,即得到碳化钛粉末。

[0012] 所述步骤(1)中原料二氧化钛和碳化钙粉末的粒度为300-500目。

[0013] 所述步骤(2)中烧结的升温速率为5℃/min。

[0014] 所述步骤(3)中洗涤时液固比大于10:1。

[0015] 所述步骤(4)中搅拌浸出时液固比大于15:1。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0017] (1) 工艺简单,流程短。本发明以二氧化钛为原料,添加碳化钙经直接热处理制备得到碳化钛,相比于目前工业上使用的碳化钛制备方法,该方法具有工艺过程简单、制备流程短、反应过程易于控制,操作简单等优点。

[0018] (2) 产品质量高。本发明在制备碳化钛时所使用原料成分较为简单,反应过程中避免了杂质的带入,且还原过程易于控制,可得到氧、氮等杂质含量较低的高质量碳化钛粉末。

[0019] (3) 成本低。想对于目前使用的碳化钛制备方法,本发明通过碳化钙与二氧化钛直接反应制备碳化钛,因碳化钛具有很强的反应性,可显著降低反应温度,最终在实现产品质量的同时,还降低了能耗以及原料成本。

附图说明

[0020] 图1是本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明做进一步说明。

[0022] 实施例1

[0023] (1) 将粒度为300-500目的二氧化钛与碳化钙以质量比1:1混合均匀,并在3MPa的压力下压制成块体;

[0024] (2) 将步骤(1)中制备的块体放置于石墨坩埚中,并置于烧结炉中,在氩气保护下按升温速率为5°C/min于700°C下烧结3h;

[0025] (3) 将步骤(2)中得到的反应产物在玛瑙研钵中研磨破碎成粉末;因碳化钙易与水发生反应生成乙炔,需提前配置饱和氯化钠溶液用于除去原料中过量的碳化钙,并控制反应速率;在通风条件下,将碳化钙缓慢倒入饱和氯化钠溶液中进行洗涤,并缓慢搅拌1h,洗涤时液固比大于10:1;

[0026] (4) 将步骤(3)中的产物进行过滤分离,得到浸出液与固体产物,并将固体产物在pH范围为0.5的盐酸溶液中搅拌浸出4h,控制搅拌速度为300r/min,搅拌浸出时液固比大于16:1;

[0027] (5) 将步骤(4)中的固体产物过滤并用去离子水和无水乙醇反复洗涤至滤液呈中性,将滤饼置于真空干燥箱中,在40°C下干燥16h,即得到碳化钛粉末。

[0028] 实施例2

[0029] (1) 将粒度为300-500目的二氧化钛与碳化钙以质量比1:1.5混合均匀,并在5MPa的压力下压制成块体;

[0030] (2) 将步骤(1)中制备的块体放置于石墨坩埚中,并置于烧结炉中,在氩气保护下按升温速率为5°C/min于700°C下烧结2h;

[0031] (3) 将步骤(2)中得到的反应产物在玛瑙研钵中研磨破碎成粉末;因碳化钙易与水发生反应生成乙炔,需提前配置饱和氯化钠溶液用于除去原料中过量的碳化钙,并控制反

应速率;在通风条件下,将碳化钙缓慢倒入饱和氯化钠溶液中进行洗涤,并缓慢搅拌2h,洗涤时液固比大于10:1;

[0032] (4) 将步骤(3)中的产物进行过滤分离,得到浸出液与固体产物,并将固体产物在pH范围为1的盐酸溶液中搅拌浸出6h,控制搅拌速度为400r/min,搅拌浸出时液固比大于15:1;

[0033] (5) 将步骤(4)中的固体产物过滤并用去离子水和无水乙醇反复洗涤至滤液呈中性,将滤饼置于真空干燥箱中,在60℃下干燥12h,即得到碳化钛粉末。

[0034] 实施例3

[0035] (1) 将粒度为300-500目的二氧化钛与碳化钙以质量比1:2混合均匀,并在8MPa的压力下压制成块体;

[0036] (2) 将步骤(1)中制备的块体放置于石墨坩埚中,并置于烧结炉中,在氩气保护下按升温速率为5℃/min于600℃下烧结3h;

[0037] (3) 将步骤(2)中得到的反应产物在玛瑙研钵中研磨破碎成粉末;因碳化钙易与水发生反应生成乙炔,需提前配置饱和氯化钠溶液用于除去原料中过量的碳化钙,并控制反应速率;在通风条件下,将碳化钙缓慢倒入饱和氯化钠溶液中进行洗涤,并缓慢搅拌0.5h,洗涤时液固比大于10:1;

[0038] (4) 将步骤(3)中的产物进行过滤分离,得到浸出液与固体产物,并将固体产物在pH范围为1的盐酸溶液中搅拌浸出8h,控制搅拌速度为500r/min,搅拌浸出时液固比大于15:1;

[0039] (5) 将步骤(4)中的固体产物过滤并用去离子水和无水乙醇反复洗涤至滤液呈中性,将滤饼置于真空干燥箱中,在80℃下干燥8h,即得到碳化钛粉末。

[0040] 实施例4

[0041] (1) 将粒度为300-500目的二氧化钛与碳化钙以质量比1:1.5混合均匀,并在5MPa的压力下压制成块体;

[0042] (2) 将步骤(1)中制备的块体放置于石墨坩埚中,并置于烧结炉中,在氩气保护下按升温速率为5℃/min于800℃下烧结1h;

[0043] (3) 将步骤(2)中得到的反应产物在玛瑙研钵中研磨破碎成粉末;因碳化钙易与水发生反应生成乙炔,需提前配置饱和氯化钠溶液用于除去原料中过量的碳化钙,并控制反应速率;在通风条件下,将碳化钙缓慢倒入饱和氯化钠溶液中进行洗涤,并缓慢搅拌1h,洗涤时液固比大于10:1;

[0044] (4) 将步骤(3)中的产物进行过滤分离,得到浸出液与固体产物,并将固体产物在pH范围为1的盐酸溶液中搅拌浸出6h,控制搅拌速度为400r/min,搅拌浸出时液固比大于15:1;

[0045] (5) 将步骤(4)中的固体产物过滤并用去离子水和无水乙醇反复洗涤至滤液呈中性,将滤饼置于真空干燥箱中,在60℃下干燥12h,即得到碳化钛粉末。

[0046] 对比例1:使用专利申请CN103193231A中的方法。

[0047] 对比例2:使用专利申请CN111675221A中的方法。

[0048] 对比例3:使用专利申请CN109231209A中的方法。

[0049] 对比例4:使用专利申请CN105200458A中的方法。

[0050] 对比例5:使用专利申请CN165439146A中的方法。

[0051] 表1实施例2与部分专利公开的碳化钛材料的制备方法对比

制备方法	主要原料	反应温度	反应时间	产品纯度
实施例 1	TiO ₂ , CaC ₂	700℃	3h	98.8%
实施例 2	TiO ₂ , CaC ₂	700℃	2h	99.9%
实施例 3	TiO ₂ , CaC ₂	600℃	3h	99.2%
[0052] 实施例 4	TiO ₂ , CaC ₂	800℃	1h	99.6%
对比例 1	TiO ₂ , 炭黑	1500℃	8h	96%
对比例 2	Ti ₃ AlC ₂ , 氟化锂, 盐酸	溶液法	24h	-
对比例 3	TiCl ₄ , 氢气, 甲烷	1190℃	1h	97.1%
对比例 4	海绵钛, TiCl ₄ , 石墨	电解法 750℃	2h	99.9%
[0053] 对比例 5	TiO ₂ , Mg, 石墨	900℃	3h	-

[0054] 注：“-”是代表该文献未给出相应的数据。

[0055] 由上表可知,本申请是以TiO₂和CaC₂为原料直接合成碳化钛粉,相比于使用TiCl₄为原料的工艺,本方法能够有效简化制备流程,即省去了TiO₂的氯化过程,避免了有害气体氯气的使用,且产品具有较高的纯度;此外,相比于电解法制备碳化钛,本方法能够有效降低能量消耗,且缩短反应时间及简化反应流程;最后,相比于采用TiO₂、碳质、金属还原剂为原料制备碳化钛的工艺,本方法能够显著降低反应的温度,在降低能源消耗的情况下,还能得到纯度较高的碳化钛产品。

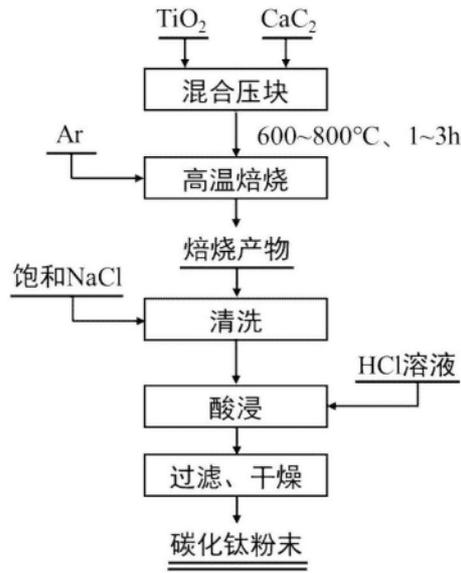


图1