

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C04B 35/48 (2006.01)

C04B 35/488 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

专利号 ZL 02151111. X

[45] 授权公告日 2009年4月22日

[11] 授权公告号 CN 100480213C

[22] 申请日 2002.12.6 [21] 申请号 02151111. X

[73] 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市定西路 1295 号

[72] 发明人 高 濂 李耀刚

[56] 参考文献

US 5030597A 1991.7.9

CN 1220248A 1999.6.23

CN 1369461A 2002.9.18

BE 1010825A 1999.2.2

CN 1143819A 2001.9.12

CN 1046879A 1990.11.14

审查员 张小凤

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
代理人 潘振甦

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称

纳米四方氧化锆-氮化钛复合粉体及原位选择氮化合成法

[57] 摘要

本发明提供了一种原位选择氮化合成纳米四方氧化锆-氮化钛($t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$)复合粉体的方法。其特征在于以沉淀法制备的纳米 $t\text{-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 的复合粉体为原料,然后在流动氨气气氛中将复合粉体置于管式反应炉中高温原位选择氮化使其中 TiO_2 氮化为 TiN 而制成纳米四方氧化锆-氮化钛($t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$)复合粉体。通过改变氨气流量、氮化温度、氮化时间等工艺条件,可以调节氮化速度和复合粉体的粒度。本方法具有工艺简单、生产成本低和可以大规模生产等特点,复合粉体的粒径为 20-50nm 之间,粉体中 Zr/Ti 比介于 0-1 之间。

1、一种原位选择氮化法合成的纳米四方氧化锆-氮化钛复合粉体，其特征在于：

- (1) 所述的纳米复合粉体中 $0 < \text{Zr}/\text{Ti} < 1$;
- (2) 所述的纳米复合粉体的粒径为 20-50nm。

2、一种原位选择氮化法合成的纳米四方氧化锆-氮化钛复合粉体的制备方法，其特征在于：

(a) 以共沉淀制备的纳米四方氧化锆/氧化钛复合粉体为原料，在流动氨气中，将纳米四方氧化锆/氧化钛复合粉体在管式反应中原位选择氮化的条件是：

- (1) 氮化反应温度控制在 800°C - 1300°C ;
- (2) 氨气流量为 0.5~5 升/分钟;
- (3) 氮化保温时间 3-6 h;
- (4) 氮化升温速率为 5 - 10°C /分钟。

(b) 所述的纳米四方氧化锆/氧化钛复合粉体的制备是以氯化锆、钛酸丁酯和硝酸钪或硝酸镁或硝酸钙中一种为起始原料，在常温常压下，先配制成无水乙醇溶液，含分散剂的氨水溶液作为沉淀剂，逐滴加入上述乙醇溶液，得到沉淀；洗涤、烘干后，制成无定形的白色氢氧化锆/氢氧化钪/氢氧化钛复合沉淀物，沉淀物经高温煅烧得到纳米氧化钪稳定的四方氧化锆/氧化钛复合粉体。

3、按权利要求 2 所述的纳米四方氧化锆-氮化钛复合粉体的制备方法，其特征在于：含锆、钪或镁或钙中一种和钛的乙醇溶液浓度为 0.1-0.5 M，分散剂为聚乙二醇，加入量为 2-5 wt%，在转速为 400-800 转/分搅拌下，逐滴加入到 pH 为 8-9 的碱性溶液中，同时滴加 3M-6M 的氨水溶液，保持溶液的 pH 值，控制产生沉淀的速度，生成无定形氢氧化锆/氢氧化钪/氢氧化钛复合沉淀。

4、按权利要求 3 所述的纳米四方氧化锆-氮化钛复合粉体制备方法，其特征在于所述的产生沉淀条件是：沉淀温度为 20 - 70°C ，时间为 1-24h，沉淀

物烘干条件为 100-120°C、12 h-24 h。

5、按权利要求 2 所述的纳米四方氧化锆-氮化钛复合粉体的制备方法，其特征在于所述的无定形氢氧化锆/氢氧化钇/氢氧化钛复合沉淀物的煅烧温度为 450-800°C，时间 1-2 h。

纳米四方氧化锆-氮化钛复合粉体及原位选择氮化合成法

技术领域

本发明涉及纳米四方氧化锆-氮化钛 ($t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$) 复合粉体及原位选择氮化合成法, 可用于制备高性能陶瓷材料。更确切地说, 本发明提供的制备方法是先采用共沉淀方法制备纳米四方氧化锆/氧化钛复合粉体, 然后用氨气作为氮化剂, 原位选择氮化合成纳米四方氧化锆-氮化钛 ($t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$) 复合粉体, 属于纳米材料领域。

背景技术

四方多晶氧化锆陶瓷材料具有良好的强度和韧性, 但是在高温下由于四方 \rightarrow 单斜的马氏体相变的热力学驱动力降低, 相变增韧效果锐减, 使其高温力学性能急剧下降, 限制了四方多晶氧化锆陶瓷材料在高温下的使用。颗粒弥散强化是一种高温增韧补强机制, 由于颗粒弥散强化补强材料制备工艺简单, 因此受到了广泛的重视。TiN 具有一系列优良特性, 耐磨、耐化学腐蚀、金属导电性、高熔点 (2950°C), 是一种先进的陶瓷材料, 广泛用于涂层材料、复合材料中的添加相等。制备 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 材料的传统方法是用 $t\text{-ZrO}_2$ 粉料与 TiN 机械混合, 成形后烧结。这种方法制备的陶瓷材料中, 由于机械混合很难使 TiN 在陶瓷基体中分散均匀, 不能充分发挥 TiN 颗粒的弥散补强作用, 而且常常由于 TiN 颗粒的聚集在基体中产生裂纹, 降低了材料的力学性能。合成 TiN 颗粒均匀分散在 $t\text{-ZrO}_2$ 中的 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体对制备高性能 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 陶瓷材料至关重要。HuaZhang Zhai 等在 Journal of Material Chemistry 2001 vol.11 PP1092-1095 报道了采用炭热还原选择氮化法制备 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体, 但该方法一方面氮化温度高, 氮化后晶粒尺寸为 300-500 nm, 属亚微米粉体; 另一方面需要二次除炭, 工艺比较复杂, 而且

有可能形成 TiC。将纳米级陶瓷颗粒作为弥散相引入陶瓷基体中制备纳米复合陶瓷，具有很好的增强增韧效果。要制备纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合陶瓷，首先要制备其纳米复合粉体。但是，到目前为止，未见制备纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的报道。

发明内容

本发明的目的在于提供一种纳米四方氧化锆-氮化钛 ($t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$) 复合粉体及原位选择氮化合成法。本发明采用共沉淀法制备的纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体为原料，采用氨解法，在一定的氮化条件下进行原位选择氮化反应，复合粉体中的 TiO_2 氮化成 TiN， ZrO_2 仍以四方相存在，从而制得一种 TiN 均匀分布于四方氧化锆中的 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体。该制备方法工艺简单，易于工业化生产，得到的纳米复合粉体具有组成均匀、粒径小、分散性好等特点。

本发明的目的是这样实施的：以含锆、钇（或镁、钙）、钛的化合物为起始原料，配制成乙醇溶液，在常温、常压下，逐滴加入到含分散剂的碱性溶液中，以氨水为沉淀剂，产生沉淀，经洗涤、烘干制成无定形白色氢氧化锆/氢氧化钇（或镁、钙）/氢氧化钛复合粉体，经煅烧而得到纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体；将纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体在管式反应炉中，在流动氨气条件下，高温氮化制备纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体。

由此可见，本发明提出的原位选择氮化法合成纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的具体实施可分为两大步：

第一步制备纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体；第二步原位选择氮化纳米 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体合成纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体。现分别详述如下：

一. 纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体的制备

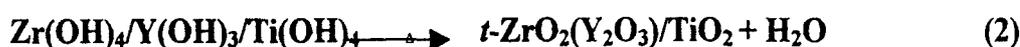
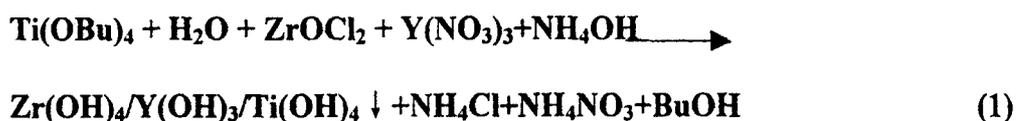
本发明所涉及的含锆、钇（或镁、钙）、钛的化合物分别是氯化锆、硝酸钇（或硝酸镁、硝酸钙）和钛酸丁酯。首先将氯化锆、硝酸钇（或硝酸镁、硝酸钙）和钛酸丁酯分别配制成 0.1-0.5M 无水乙醇溶液，然后配成混

合溶液。上述溶液逐滴加入到含 2-5 wt% 的 PEG 分散剂，在 400-800 转/分钟转速搅拌下，pH 为 8-9 的碱性溶液中，同时滴加 3M-6M 的氨水溶液，保持溶液的 pH 值，产生沉淀。将沉淀物过滤，用蒸馏水洗涤，除去杂质，再用无水乙醇洗涤二次，除去沉淀物中的水分，避免硬团聚的生成，可以得到分散性良好的白色无定型氢氧化锆/氢氧化钇/氢氧化钛复合粉体。将此复合粉体烘干、过筛，在 450-800°C 下煅烧 1-2 h，得到纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体。沉淀温度为 20~70°C，时间 1~24 h，沉淀产物烘干条件为 100-120°C、12-24 h，研磨过 200 目筛。四方氧化锆的稳定剂可以是 Y_2O_3 、CaO、MgO，优先推荐 Y_2O_3 ，添加量为 3-5 mol %。

二. 纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的原位选择氮化合成

将（一）所制备到的纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体，放入石英舟中，装入管式气氛炉，通入氨气，氨气流量为 0.5~5 升/分钟，升温至 800~1300°C，升温速率为 5~10°C/分钟，在此温度下，保温 3~6 小时，原位选择氮化，使 TiO_2 氮化成 TiN，然后在流动氨气下，自然冷却至室温，得到纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体。通过反应温度控制纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的组成、粒径和氮化速度，温度升高，氮化速度加快，粉体粒度增大，而且，温度过高会有 ZrN 形成；通过控制氮化保温时间控制纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的粒径，保温时间延长，有利于氮化反应的进行，但是粉体粒度增大；通过控制氨气流速可调节反应时间。所以这三个参数的选择均对反应后的组成、粒径、产量有至关重要的影响，合理选择这三个参数，使之有机匹配是很重要的。

以 Y_2O_3 做稳定剂为例，反应过程如下：



本发明提供的纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体合成方法的特点是：

1. 合成 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的温度低，合成的温度范围大， Zr/Ti 比介于 0-1；
2. 合成 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的组成均匀、粒径介于 20-50nm 之间且分散性好；
3. 合成工艺简单、所需生产设备简单，易于实现工业化生产。
4. 生产过程中使用氨气作为氮化剂，比用氮气加氢气作氮化剂更利于反应、更安全。

附图说明

图 1. 800°C 合成的 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的 X 射线衍射图。

图 2. 800°C 合成的 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的透射电镜照片。

图 3. 900°C 合成的 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的 X 射线衍射图。

图 4. 900°C 合成的 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的透射电镜照片。

图 5. 1300°C 合成的 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的 X 射线衍射图。

具体实施方式

实施例 1

取钛酸丁酯 34 g、氯化锆 62.49 g、硝酸钇 2.30 g，分别溶于 200 ml、200 ml、50 ml 无水乙醇中，搅拌均匀后，混合成含钛、锆（含 3 mol% 的钇）比为 1: 2 的乙醇溶液。将上述溶液，逐滴加入到含 2 g PEG 分散剂，在 600 转/分钟转速搅拌下， $\text{PH}>9$ 的 2000 ml 氨水溶液中，同时滴加 4M 的氨水溶液，保持溶液的 pH 值为 8~9，产生沉淀。将沉淀产物过滤，用蒸馏水洗涤，除去阴离子，再用无水乙醇洗涤二次，滤饼在 100°C 烘干 12h，研磨、过 200 目筛，然后 450°C 煅烧 2 h。将得到的纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体，放入石英舟中，装入管式气氛炉，通入氨气，氨气流量为 1 升/分钟，升温至 800°C，升温速率为 10°C/分钟，在此温度下，保温 5 小时，然后，在流动氨气下，

自然冷却至室温，得到纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体。本实施例合成的纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的 X 射线衍射图如图 1 所示，衍射峰对应于 $t\text{-ZrO}_2$ 和 TiN 的衍射峰，表明合成粉体为 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 的复合粉体。图 2 为其透射电镜照片，表明复合粉体的粒径在 20-30 nm 之间。

实施例 2

按实施例 1 所述方法制备纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体。将制备的纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体放入石英舟中，装入管式气氛炉，通入氨气，氨气流量为 1 升/分钟，升温至 900°C，升温速率为 10°C/分钟，在此温度下，保温 5 小时，然后，在流动氨气下，自然冷却至室温，得到纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体。本实施例合成的纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的 X 射线衍射图如图 3 所示，与实施例 1 相似。表明合成的粉体是纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体。图 4 为其透射电镜照片，表明复合粉体的粒径在 30-50 nm 之间。

实施例 3

按实施例 1 所述方法制备纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体。将制备的纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合粉体放入石英舟中，装入管式气氛炉，通入氨气，氨气流量为 1 升/分钟，升温至 1300°C。（升温速率为：室温-800 °C，10°C/分钟；800-1300°C，5°C/分钟。）在此温度下，保温 5 小时，然后，在流动氨气下，自然冷却至室温，得到 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体。本实施例合成的纳米 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉体的 X 射线衍射图如图 5 所示，与实施例 1 相似。未发现 ZrN 的衍射峰，表明合成的粉体仍然是 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 的复合粉体。粉料粒径 40-50nm。

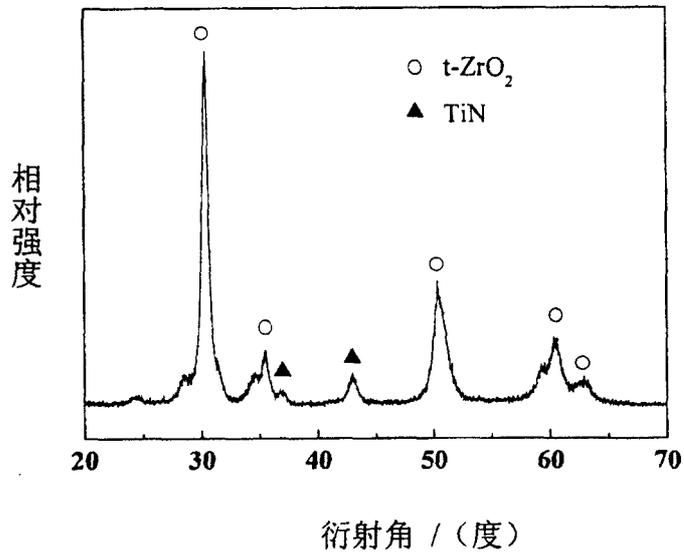


图 1

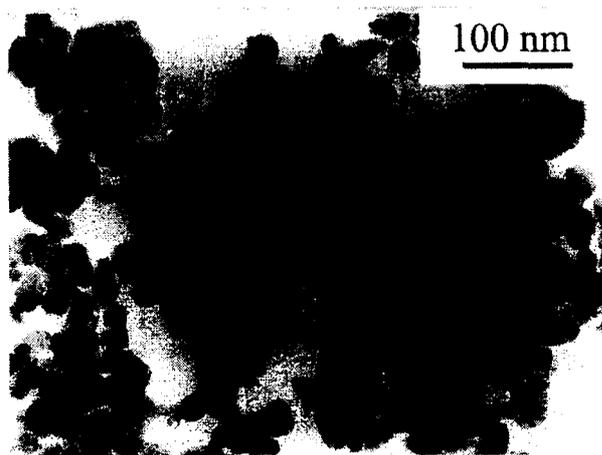


图 2

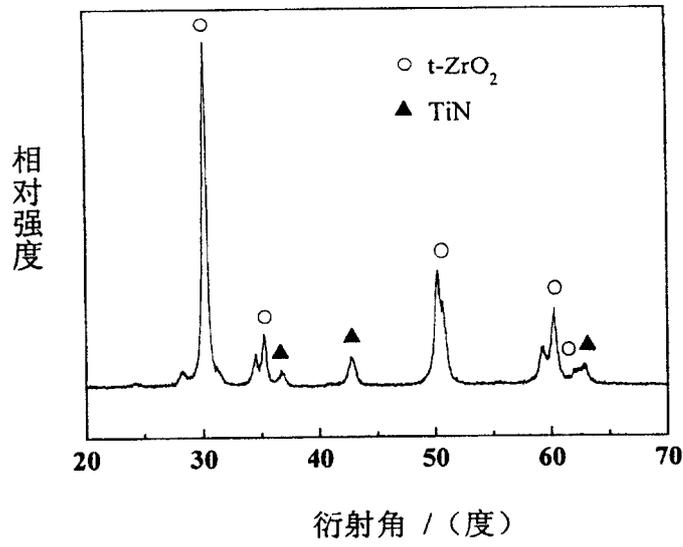


图 3

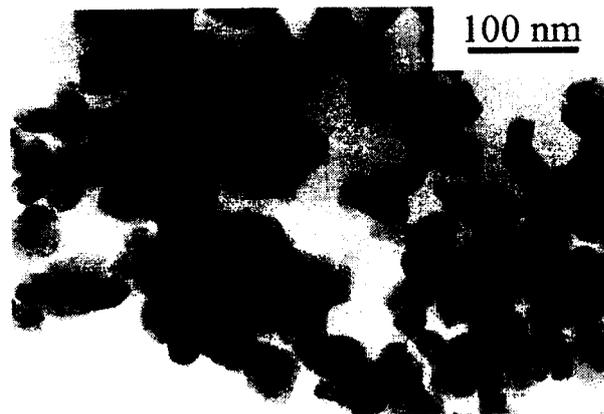


图 4

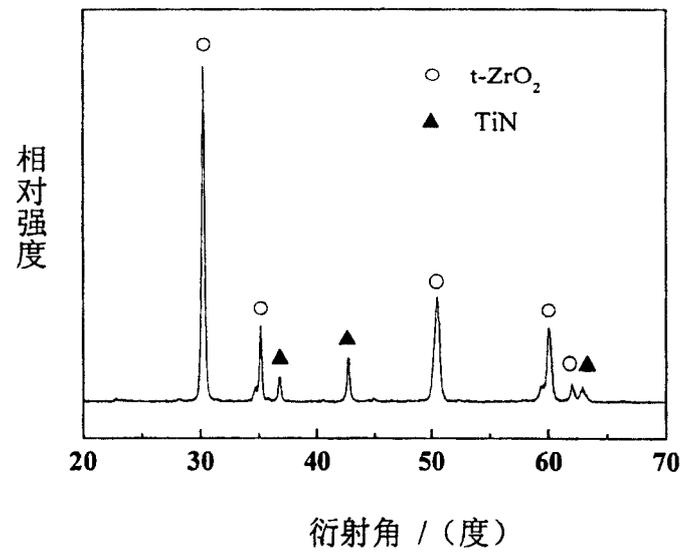


图 5