(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114289713 B
(45)授权公告日 2023.01.10

(21)申请号 202111525628.X
(22)申请日 2021.12.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114289713 A
(43)申请公布日 2022.04.08
(73)专利权人 北京科技大学
地址 100083 北京市海淀区学院路30号
专利权人 北京科技大学顺德研究生院
(72)发明人 杨芳 郭丽丽 郭志猛 陈存广 隋延力 杨松 李延丽 李泽北
(74)专利代理机构 北京市广友专利事务所有限责任公司 11237
专利代理师 张仲波
(51)Int.Cl.
B22F 3/10(2006.01)
C22C 1/05(2006.01)
C22C 29/16(2006.01)
B22F 3/22(2006.01)
B22F 3/04(2006.01)
C22C 1/10(2006.01)

(56)对比文件
CN 104973865 A,2015.10.14
CN 104973865 A,2015.10.14
CN 110791682 A,2020.02.14
CN 113458399 A,2021.10.01
CN 112479721 A,2021.03.12
CN 109734452 A,2019.05.10
CN 104973865 A,2015.10.14
CN 102212729 A,2011.10.12
CN 109732077 A,2019.05.10

审查员 肖芳辉

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种二步烧结制备表面金黄色且全致密TiN/Cu材料的方法

(57)摘要

一种二步烧结制备表面金黄色且全致密TiN/Cu材料的方法，属于粉末冶金领域。本发明将钛粉与铜粉按照一定的比例混合均匀，经成形、烧结得到表面金黄色且全致密TiN/Cu材料。本发明中，在氮气气氛烧结过程中氮气与钛粉发生反应，原位生成带有金黄色金属光泽的TiN材料。同时，低熔点Cu作为粘结相，在高温烧结过程中会充分转变为液相，增强了粘结相与硬质相之间的结合，从而实现TiN/Cu材料的全致密。最后，通过粉末冶金工艺制备TiN/Cu材料，不仅可以实现工艺产品形状的复杂化及自由化，还可以提高原料的利用率、实现近净成形及降低工艺成本。

CN 114289713 B

1.一种二步烧结制备表面金黄色且全致密TiN/Cu材料的方法，其特征在于，具体制备步骤如下：

(1) 将钛粉与铜粉按照一定的比例进行称量，随后装入混料罐中进行混料，混合2-4h后，获得均匀的混合粉末；

(2) 将步骤(1)中所述混合粉末按照最终所需形状进行成型得到坯体，坯体成型方式包括冷等静压、凝胶注模成形或注射成形；

(3) 初步烧结，将步骤(2)中所述坯体放入烧结炉中进行氮气烧结，获得表面金黄色的TiN/Cu烧结坯；

(4) 二次烧结，将步骤(3)中所述TiN/Cu烧结坯在真空烧结炉中进行高温真空烧结，最终获得表面金黄色且全致密TiN/Cu材料；

步骤(1)中所述的混合粉末中铜粉的含量为20-50wt.%，余量为钛粉；

步骤(3)中所述的初步烧结，烧结温度900~1100℃，保温时间为1~3h；

步骤(4)中所述的高温烧结，烧结温度为1150~1350℃，真空度为10^{-2}-10Pa，保温时间为2~5h。

2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(1)中所述的钛粉为市售的不规则纯钛粉，粉末粒径≤100μm，氧含量＜0.2wt.%。

3.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(1)中所述的铜粉为市售的各种纯铜粉，粉末粒径≤200μm，纯度＞99%。

4.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(2)中所述的坯体成型方式为冷等静压，具体成型步骤如下：

1)将步骤(1)中所述的混合粉末装入目标形状的冷等静压包套中并振实；

2)将冷等静压包套严格密封后进行冷等静压成形，在压制压力200-400MPa下保压30-120s；

3)将冷等静压包套脱去，得到目标形状的坯体。

5.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(2)中所述的坯体成型方式为凝胶注模成形，具体成型步骤如下：

1)在步骤(1)中所述的混合粉末中加入50~60vol.%的凝胶溶液，0.02-0.1wt.%的油酸，0.05-0.2wt.%的催化剂，充分混合均匀后，得到混合浆料；

2)将混合浆料倒入硅胶包套中，并在25~40℃下干燥4~10h，取出生坯；

3)将生坯放入脱脂烧结炉中进行脱脂，脱脂温度为250~650℃，保温3~8h，得到目标形状的坯体。

6.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(2)中所述的坯体成型方式为注射成形，具体成型步骤如下：

1)将步骤(1)中所述的均匀混合粉末与50~60vol.%的成形粘结剂混合，再放进密炼造粒机中进行密炼造粒，然后得到注射用喂料；

2)将注射用喂料在160~200℃下进行注射成形，脱模后得到注射坯体；

3)将注射坯体进行酸脱或溶脱处理，得到目标形状的生坯；

4)将生坯放入脱脂烧结炉中进行脱脂，脱脂温度为250~650℃，保温3~8h，得到目标形状的坯体。

7.根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的烧结坯孔隙度为30~50%。

一种二步烧结制备表面金黄色且全致密TiN/Cu材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金领域，提供了一种二步烧结制备表面金黄色且全致密TiN/Cu材料的方法。

背景技术

[0002] 近年来，TiN作为防腐耐磨保护层、切削刀具、光电子行业电极和耐高温组件的首选材料，具有高熔点、高强硬性、高耐腐蚀性等优良的综合性能，是一种性能优良、用途广泛的非氧化陶瓷材料。同时，TiN表面有金黄色金属光泽，被作为代金装饰材料，是理想的装饰膜。TiN材料的传统制备方法是用钛粉在氮气气氛下，于1700～1800℃下氮化1～4h，但是该方法存在反应温度高、生产效率低、能耗大及烧结过程中不能实现全致密等问题，从而造成材料强度降低。

[0003] TiN熔点高，～2950℃，这就使得TiN陶瓷粉末难以烧结致密化，烧结温度需超过2000℃，对烧结设备要求高；此外，TiN陶瓷粉末成形性差，通过常规压制成形方法无法直接实现TiN粉末的复杂成形，产品形状单一。这些问题都亟需解决，以扩大其应用领域。因此，如何实现复杂形状且全致密化TiN基陶瓷粉末的制备，具有十分重要的应用价值。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提出了一种制备表面金黄色且全致密TiN/Cu材料的方法，解决了TiN基材料难以复杂成形、低温(＜1500℃)难以致密化的问题。该方法选用钛粉与铜粉作为原材料，按照一定的比例混合均匀，经成形、烧结得到表面金黄色且全致密TiN/Cu材料。一方面，初步烧结，在烧结温度为900-1100℃的氮气烧结过程中，氮气与钛粉发生氮化反应，原位生成TiN，使材料完全氮化，表面带有金黄色金属光泽；另一方面，高温烧结，坯体在真空高温烧结过程中，低熔点Cu熔化后会完全转变为液相，其作为粘结相增强了硬质相颗粒之间的相互作用，实现了TiN/Cu材料的完全致密化，并提高材料的强度。此外，利用粉末冶金工艺特点，直接实现TiN基材料的复杂成形。本发明生产工艺简单可控，设备要求简单，目标形状设计实现自由化，可实现大批量生产，扩大了TiN基陶瓷材料的应用领域。

[0005] 为了获得上述的一种制备表面金黄色且全致密TiN/Cu材料的方法，其特征在于，具体制备步骤如下：

[0006] (1)将钛粉与铜粉按照一定的比例进行称量，随后装入混料罐中进行混料，混合2-4h后，获得均匀的混合粉末；

[0007] (2)将步骤(1)中所述混合粉末按照最终所需形状进行成型得到坯体，坯体成型方式包括冷等静压、凝胶注模成形或注射成形；

[0008] (3)将步骤(2)中所述坯体放入烧结炉中进行氮气烧结，获得表面金黄色的TiN/Cu烧结坯；

[0009] (4)将步骤(3)中所述TiN/Cu烧结坯在真空烧结炉中进行高温真空烧结，最终获得表面金黄色且全致密TiN/Cu材料。

[0010] 进一步地，步骤(1)中所述的钛粉为市售的不规则纯钛粉，粉末粒径≤100μm，氧含量＜0.2wt.％。

[0011] 进一步地，步骤(1)中所述的铜粉为市售的各种纯铜粉，粉末粒径≤200μm，纯度＞99％。

[0012] 进一步地，步骤(1)中所述的混合粉末中铜粉的含量为20-50wt.％，余量为钛粉。

[0013] 进一步地，步骤(2)中所述的坯体成型方式为冷等静压，具体成型步骤如下：

[0014] 1)将步骤(1)中所述的混合粉末装入目标形状的冷等静压包套中并振实；

[0015] 2)将冷等静压包套严格密封后进行冷等静压成形，在压制压力200-400MPa下保压30-120s；

[0016] 3)将冷等静压包套脱去，得到目标形状的坯体。

[0017] 进一步地，步骤(2)中所述的坯体成型方式为凝胶注模成形，具体成型步骤如下：

[0018] 1)在步骤(1)中所述的混合粉末中加入50～60vol.％的凝胶溶液，0.02-0.1wt.％的油酸，0.05-0.2wt.％的催化剂，充分混合均匀后，得到混合浆料；

[0019] 2)将混合浆料倒入硅胶包套中，并在25～40℃下干燥4～10h，取出生坯；

[0020] 3)将生坯放入脱脂烧结炉中进行脱脂，脱脂温度为250～650℃，保温3～8h，得到目标形状的坯体。

[0021] 进一步地，步骤(2)中所述的坯体成型方式为注射成形，具体成型步骤如下：

[0022] 1)将步骤(1)中所述的均匀混合粉末与50～60vol.％的成形粘结剂混合，再放进密炼造粒机中进行密炼造粒，然后得到注射用喂料；

[0023] 2)将注射用喂料在160～200℃下进行注射成形，脱模后得到注射坯体；

[0024] 3)将注射坯体进行酸脱或溶脱处理，得到目标形状的生坯；

[0025] 4)将生坯放入脱脂烧结炉中进行脱脂，脱脂温度为250～650℃，保温3～8h，得到目标形状的坯体。

[0026] 进一步地，步骤(3)中所述的初步烧结，烧结温度900～1100℃，保温时间为1～3h。

[0027] 进一步地，步骤(4)中所述的高温烧结，烧结温度为1150～1350℃，真空度为10^{-2}-10Pa，保温时间为2～5h。

[0028] 进一步地，步骤(3)中所述的烧结坯孔隙度为30～50％。

[0029] 本发明的技术关键点在于：(1)以钛粉和铜粉作为原料，采用二步烧结工艺，先实现钛粉的完全氮化，生成TiN，再在高温烧结过程中，Cu可以作为TiN金属陶瓷的粘结相，从而实现TiN的全致密并具有可观的强韧性。(2)将生坯采用烧结温度为900～1100℃的氮气气氛烧结，不仅可以与氮气发生氮化反应生成TiN材料，使其表面具有金黄色金属光泽，而且还可以利用钛的烧结活性，实现生坯的初步烧结，部分收缩；氮化烧结温度900～1100℃与烧结坯孔隙度30～50％经过大量实验验证及匹配获得，无法根据常规实验推算。(3)为了实现TiN/Cu材料的全致密，将烧结坯在真空炉中进行高温真空烧结，烧结温度1150～1350℃，使铜完全熔化转为液相，能够充分与硬质相颗粒相结合，提高材料强度并完全致密化。(4)利用粉末冶金工艺优势实现最终TiN陶瓷基产品的复杂成形，又利用铜的低熔点，低温(远低于陶瓷基体熔点)实现TiN基产品的致密化。

[0030] 本发明的优点：

[0031] 1、本发明粉末冶金工艺优势实现复杂形状，再进行氮化，获得复杂形状的TiN基材

料，又利用Cu的低熔点，解决高熔点TiN难以烧结致密化的难题，实现全致密。

[0032] 2、使用氮气气氛烧结工艺，可以直接通过高温反应生成表面带有金属光泽的TiN材料，提高了原材料的利用率，制备工艺简单。

[0033] 3、Cu作为粘结相可以提升硬质相和粘结相之间的湿润性，使TiN/Cu材料具有最佳的烧结性能和实现全致密。

[0034] 4、TiN/Cu材料表面为最经典的金黄色，色彩金黄华丽，坚固耐磨，可以作为性能优良的仿金装饰膜。

[0035] 5、粉末冶金成型方法多样，可以实现复杂形状零件的制备，设计更为自由灵活，还可以提高原料的利用率、实现近净成形及降低工艺成本。

具体实施方式

[0036] 实施例1：

[0037] 一种制备表面金黄色且全致密TiN/Cu材料的方法，具体制备步骤如下：

[0038] (1)将钛粉与30wt.％铜粉按照比例进行称量，随后装入混料罐中进行混料，混合2h后，获得均匀的混合粉末；

[0039] (2)将步骤(1)中所述混合粉末与60vol.％的凝胶溶液混合，凝胶溶液中HEMA含量为70wt.％，甲苯含量为15wt.％，BPO含量为15wt.％，再加入0.1wt.％的油酸，0.2wt.％的N-N二甲基苯胺，混合均匀后得到混合浆料。

[0040] (3)将步骤(2)中所述混合浆料倒入硅胶包套中，并在40℃下干燥5h，取出生坯；

[0041] (4)将步骤(3)中所述生坯放入脱脂烧结炉中进行脱脂，脱脂温度为250℃保温4h，600℃保温2h，得到目标形状的坯体。

[0042] (5)将步骤(4)中所述坯体放入烧结炉中进行氮气烧结，烧结温度1100℃，保温时间为2h，获得表面金黄色的TiN/Cu烧结坯；

[0043] (6)将步骤(5)中所述TiN/Cu烧结坯在真空烧结炉中进行高温真空烧结，烧结温度为1350℃，真空度为10^{-2}Pa，保温时间为5h，最终获得表面金黄色且全致密TiN/Cu材料。

[0044] 实施例2：

[0045] 一种制备表面金黄色且全致密TiN/Cu材料的方法，具体制备步骤如下：

[0046] (1)将钛粉与40wt.％铜粉按照比例进行称量，随后装入混料罐中进行混料，混合2h后，获得均匀的混合粉末；

[0047] (2)将步骤(1)中所述混合粉末与50vol.％的成形粘结剂混合，成形粘结剂中SA占3wt.％，EBS占0.5wt.％，EVA占2.9wt.％，PE占6wt.％，PP占8wt.％，BASF占0.6wt.％，余量为POM，再放进密炼造粒机中进行密炼造粒，然后得到注射用喂料；

[0048] (3)将步骤(2)中所述注射用喂料在170℃下进行注射成形，脱模后得到注射坯体；

[0049] (4)将步骤(3)中所述注射坯体放入草酸脱脂炉中进行酸脱，酸脱温度为130℃，酸脱5h，得到目标形状的生坯；

[0050] (5)将步骤(4)中所述生坯放入脱脂烧结炉中进行脱脂，脱脂温度为250℃保温2h，400℃保温1h，650℃保温3h，得到目标形状的坯体。

[0051] (6)将步骤(5)中所述坯体放入烧结炉中进行氮气烧结，烧结温度1000℃，保温时间为3h，获得表面金黄色的TiN/Cu烧结坯；

[0052] (7)将步骤(6)中所述TiN/Cu烧结坯在真空烧结炉中进行高温真空烧结，烧结温度为1250℃，真空度为10^{-2}Pa，保温时间为4h，最终获得表面金黄色且全致密TiN/Cu材料。

[0053] 实施例3：

[0054] 一种制备表面金黄色且全致密TiN/Cu材料的方法，具体制备步骤如下：

[0055] (1)将钛粉与铜粉按照一定的比例进行称量，其中钛粉占70wt.％，铜粉占30wt.％，随后装入混料罐中进行混料，混合3h后，获得均匀的混合粉末；

[0056] (2)将步骤(1)中所述的混合粉末装入目标形状的冷等静压包套中并振实，将冷等静压包套严格密封后进行冷等静压成形，在压制压力200MPa下保压70s，将包套脱去，得到目标形状的坯体。

[0057] (3)将步骤(2)中所述坯体放入烧结炉中进行氮气烧结，烧结温度1100℃，保温时间为3h，获得表面金黄色的TiN/Cu烧结坯；

[0058] (4)将步骤(3)中所述TiN/Cu烧结坯在真空烧结炉中进行高温真空烧结，烧结温度为1300℃，真空度为10^{-1}Pa，保温时间为5h，最终获得表面金黄色且全致密TiN/Cu材料。