

# 碳热还原合成 Ti(C,N)晶须的相转变行为及生长机理

曹顺华, 蔡志勇, 谢 湛, 邹仕民, 李春香

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘 要:** 以  $\text{TiO}_2$  和碳黑为主要原料,  $\text{NaCl}$  为卤化剂,  $\text{NiCl}_2$  作为晶须生长的添加剂, 在  $\text{N}_2$  气氛下采用碳热还原法, 在不同温度下合成  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  晶须。采用 X 射线衍射研究合成样品的相组成及合成过程中原料的相转变行为, 采用扫描电镜观察合成样品的形貌, 探讨晶须的生长机理并建立生长模型。结果表明: 在  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$  合成时, 主要发生  $\text{TiO}_2$  与碳黑、氮气之间的直接还原反应, 形成  $\text{TiN}$ ; 在温度为  $1\,250\sim 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{NaCl}$  分解产生的  $\text{Cl}$  原子起卤化作用, 从  $\text{NiCl}_2$  中分解出的  $\text{Ni}$  起催化作用, 合成出  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  晶须, 晶须长度在  $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$  之间, 直径大约  $1\text{ }\mu\text{m}$ ; 合成的晶须表面光滑, 顶端残留有催化剂颗粒, 具有典型的气-液-固晶须生长机制特征。

**关键词:** 碳氮化钛; 碳热还原; 晶须; 气-液-固机制

中图分类号: TF 123.3

文献标识码: A

## Phase transformation behavior and growth mechanism of $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ whiskers synthesized through carbothermal reduction process

CAO Shun-hua, CAI Zhi-yong, XIE Zhan, ZOU Shi-min, LI Chun-xiang

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:**  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  whiskers were fabricated through carbothermal reduction of  $\text{TiO}_2$  in nitrogen at different temperatures. The raw materials were  $\text{TiO}_2$ , carbon black,  $\text{NaCl}$  and  $\text{NiCl}_2$ , among which  $\text{NaCl}$  was added to form the chlorides of  $\text{Ti}$  and  $\text{NiCl}_2$  was used as catalyst for whisker growth. The phases of the synthesized samples and the corresponding phase-transformation behavior were analyzed by XRD, the micrographs of synthesized samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM). Furthermore, the growth mechanism of  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  whiskers was discussed. The results show that  $\text{TiO}_2$  directly reacts with carbon black and nitrogen to form  $\text{TiN}$  phase at  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ . When the temperature is in the range of  $1\,250\sim 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaCl}$  is decomposed and functions as a halogenation reagent of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{NiCl}_2$  acts as catalysts for the  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  whisker formation. The whiskers obtained are  $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$  in length and about  $1\text{ }\mu\text{m}$  in diameter. The phenomenon that whiskers with smooth surfaces are terminated by a droplet of catalyst indicates that the whiskers are grown by the “vapor-liquid-solid” mechanism.

**Key words:**  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ ; carbothermal reduction process; whiskers; VLS mechanism

$\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 晶须是一种具有一定长径比的缺陷极少的纤维状单晶材料, 具有高的强度、高的硬度、好的热稳定性、低的热膨胀系数, 同时也是热和电的良导体<sup>[1-3]</sup>。因此, 将 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 晶须用作陶瓷基复合材料的强韧化相, 引起了材料科学工作者的兴趣, 如Zhao等人<sup>[4]</sup>在 $\beta$ -sialon基陶瓷材料中添加15%(体积分数的

$\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ 晶须, 材料的硬度和断裂韧性得到明显提高; 美国专利<sup>[5]</sup>报道了采用 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 晶须增强 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷, 其抗弯强度达到900 MPa, 断裂韧性值为 $6.5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 维氏硬度为19.7 GPa, 显示 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 晶须具有优异的强韧化效果。

由于 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 特殊的物理化学性质, 使得 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$

晶须的制备较一般的晶须材料困难。根据文献[6-9]报道,可以采用化学气相沉积法(CVD)和碳热还原法制备Ti(C,N)晶须。化学气相沉积法一般采用 $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合气体在高温下经催化剂作用合成出Ti(C,N)晶须;与化学气相沉积法相比,碳热还原法采用比较便宜的 $\text{TiO}_2$ 和碳黑作为主要原料,制备工艺简单,便于大规模生产<sup>[10]</sup>。然而,目前有关碳热还原法制备Ti(C,N)晶须的文献资料极少。因此,深入研究碳热还原法制备Ti(C,N)晶须具有重要的意义。

本文作者采用碳热还原法,以 $\text{TiO}_2$ 和碳黑为主要原料,NaCl为卤化剂, $\text{NiCl}_2$ 作生长晶须的添加剂, $\text{N}_2$ 为气氛,在不同还原温度下制备出Ti(C,N)晶须。研究了合成样品的相组成,分析了合成过程中原料的相转变行为,观察了合成样品的形貌,探讨了晶须生长的机制。

## 1 实验

使用的原料有 $\text{TiO}_2$ 粉末(分析纯)、碳黑、NaCl(分析纯)和 $\text{NiCl}_2$ (分析纯)。首先,按照质量比 $w(\text{TiO}_2):w(\text{碳黑}):w(\text{NaCl}):w(\text{NiCl}_2)=20:7.5:7:1$ 称量粉末原料,将配制好的粉末在混料器中湿混12 h,混料介质为无水乙醇,球料比为1:1;混合料经干燥后,破碎并过100目(孔径147  $\mu\text{m}$ )筛制成混合粉末。然后,称量10 g混合粉末放入容积为100 mL的石墨罐中,用石墨盖密封后将其放入真空炉中;将真空烧结炉抽真空至1 Pa后,充入 $\text{N}_2$ 至 $10^5$  Pa。为了保持在加热过程中炉内气体恒压,外接通气管,通气管末端置入机油中。最后,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度,将真空炉加热到设定的合成温度制备Ti(C,N)晶须,合成温度分别选择1 200、1 250、1 300、1 350、1 400  $^\circ\text{C}$ ,保温时间为180 min。

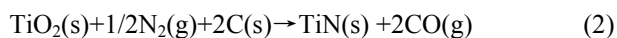
采用RIGAKUD/MAX-3A型X射线衍射分析仪分析不同合成温度还原样品的相组成;并采用JSM-6360LV型扫描电镜观察合成样品和晶须的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料的相转变行为

图1所示为粉末原料经1 200  $^\circ\text{C}$ 保温180 min后的X射线衍射谱。可见,粉末的相组成为TiN、Ti的氧化物、NaCl和碳黑。由于添加量少,没有发现催化剂 $\text{NiCl}_2$ 的衍射峰。尽管NaCl的熔点为802  $^\circ\text{C}$ ,然而从图1中可以发现,NaCl仍具有较强的衍射峰,这与文献[11]报

道的情况一致。在1 200  $^\circ\text{C}$ 的 $\text{N}_2$ 气氛中,NaCl具有很好的稳定性,不会发生如式(1)的分解反应:



$$\Delta G_{\text{R(2)}}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 386.08 \times 10^3 - 265.22T \quad (3)$$

这将导致反应过程中缺少氯原子与 $\text{TiO}_2$ 发生卤化反应,不能形成 $\text{TiCl}_3$ 参与晶须的合成。而 $\text{TiO}_2$ 与碳黑、 $\text{N}_2$ 间会发生如方程(2)所示的化学反应形成TiN。利用自由能变化函数式(3)可算得方程(2)的最低反应温度。在1 000~2 000 K温度范围内,在标准状态压力下(101 325 Pa),当 $T > 1 456$  K(即1 183  $^\circ\text{C}$ )时, $\Delta G_{\text{R(2)}}^\ominus < 0$ ,因此,在1 200  $^\circ\text{C}$ 合成温度下,反应(2)能够进行。图1所示的X射线衍射谱中最强的衍射峰是TiN相也证实了这一点。此外,在此合成条件下 $\text{TiO}_2$ 与CO间会发生还原反应生成 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 。

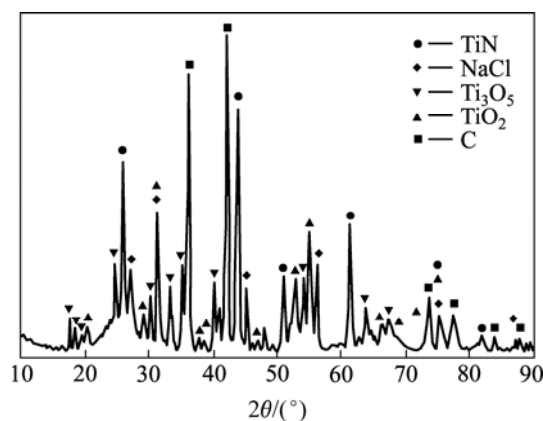
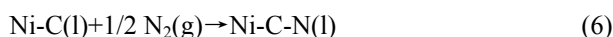
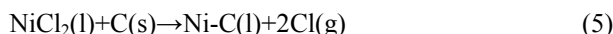


图1 1 200  $^\circ\text{C}$ 保温180 min后粉末的XRD谱

Fig.1 XRD pattern of powders synthesized at 1 200  $^\circ\text{C}$  for 180 min

图2所示为合成温度为1 250~1 400  $^\circ\text{C}$ 时粉末样品的X射线衍射谱。在1 250  $^\circ\text{C}$ 合成时,样品的相组成为:TiN、Ti(C,N)、Ti的氧化物及碳黑,而NaCl相的衍射峰已经消失,说明在此温度下NaCl发生反应(1)的分解反应,产生Cl原子,并与 $\text{TiO}_2$ 、碳黑发生如式(4)的反应<sup>[12-13]</sup>:



形成含有Ti原子的 $\text{TiCl}_3$ 气体,成为按“气-液-固”机制合成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 晶须所需的钛源。而在此温度下催化剂 $\text{NiCl}_2$ 会与碳黑发生如式(5)所示的反应,形成Ni-C共晶液相,并为多相反应系统提供Cl原子;形成的Ni-C共晶液相又与 $\text{N}_2$ 发生如式(6)所示的化学反应,形成Ni-C-N共晶液相;然后,Ni-C-N共晶液相与 $\text{TiCl}_3$ 发生如式(7)的反应,形成Ni-C-N-Ti液相,并释放Cl原子;当催化剂Ni中的C、N、Ti原子达到一定的过饱和度后便按式(8)析出 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 相。然而在此温度下 $\text{TiO}_2$ 与碳黑、 $\text{N}_2$ 间的直接还原反应依旧是主要反应,在X射线衍射谱中TiN相的衍射峰仍旧是最强的,就反应了这一点。

随着合成温度升高至1 300  $^{\circ}\text{C}$ ,样品中依然存在TiN相的衍射峰,但TiN的衍射峰强度明显减弱, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的衍射峰逐渐增强,说明在此温度下反应(2)已经成为次要的反应,而催化合成反应成为主要的反应;随着温度进一步升高到1 350和1 400  $^{\circ}\text{C}$ ,TiN相的衍射峰完全消失,而 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 相的衍射峰成为主要的衍射峰。因此,在较高温下,催化还原反应是主要反应,而对 $\text{TiO}_2$ 与碳黑、 $\text{N}_2$ 间的直接反应有明显的抑制作用。此外,从X射线衍射谱可以发现,在1 250  $^{\circ}\text{C}$ 合成的样品中仍残留Ti的氧化物和碳黑;而在1 300  $^{\circ}\text{C}$ 合成的样品中,Ti氧化物相的衍射峰已经消失,并开始出现催化剂的衍射峰;随着温度升高到1 350和1 400  $^{\circ}\text{C}$ ,催化剂相的衍射峰强度越来越高,这表明随着合成温度的升高,反应(4)进行得更充分。从X射线衍射谱可发现催化剂的组成是 $\text{FeNi}_3$ 相,而不是根据反应式(8)形成的Ni相,这是因为混料过程中采用不锈钢球研磨引入了铁杂质,在合成条件下形成了 $\text{FeNi}_3$ 相。

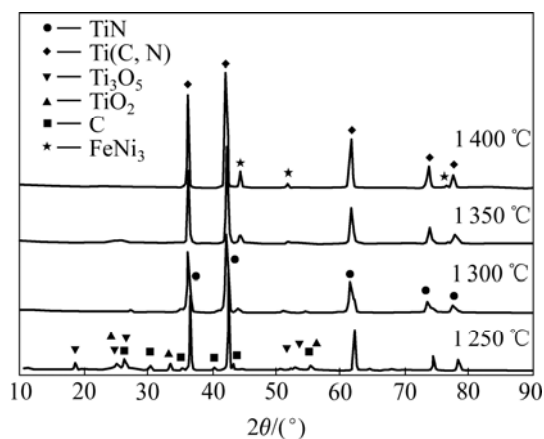


图2 1 250~1 400  $^{\circ}\text{C}$ 保温180 min时粉末的X射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of powders synthesized at 1 250–1 400  $^{\circ}\text{C}$  for 180 min

## 2.2 合成粉末的形貌

图3所示是经不同温度合成的粉末样品形貌图。图3(a)所示为经1 200  $^{\circ}\text{C}$ 合成的粉末样品形貌图。根据X射线衍射分析结果可知,合成粉末由颗粒状的TiN、Ti的氧化物、NaCl和残留的大量疏松状碳黑组成,没有出现晶须,说明在此温度下合成晶须的催化还原反应没有发生。图3(b)所示为经1 250  $^{\circ}\text{C}$ 合成的粉末样品形貌图。可以发现,在此温度下合成的样品中已经有少量的晶须存在,说明在此温度下晶须的催化合成反应已经进行;然而,样品仍由残留的碳黑与晶须及颗粒组成,这与X射线衍射分析的结果相一致。图3(c)所示为经1 300  $^{\circ}\text{C}$ 合成的粉末形貌图。与图3(b)比较可以发现,合成的样品粉末中几乎没有残留的碳黑,晶须的数量也明显的增多,但是样品中有较多团聚的颗粒与晶须混杂在一起,晶须的长度为10~15  $\mu\text{m}$ ,直径在1  $\mu\text{m}$ 左右。图3(d)所示为1 400  $^{\circ}\text{C}$ 合成的粉末形貌图。可以发现,晶须的数量较多,而且晶须交织在一起,团聚颗粒的数量明显减少。与图3(b)、(c)相比,图3(d)中晶须的长度明显增长,达到30  $\mu\text{m}$ 左右,而直径仍在1  $\mu\text{m}$ 左右。此外,从图中还发现,晶须的生长需要一定的生长空间,这也是为什么在原料选择时采用粉末样,而不采用压坯的原因,并且粉末样的比表面积较大,能够吸附更多的反应气体,也便于晶须的生长。通过比较图3(a)、(b)、(c)、(d)中合成粉末样品的组成及晶须的数量,可以发现合成温度对合成粉末的相组成、晶须的数量及长度有着重要的影响,反应温度越高,晶须的数量越多,长度越长,并且粉末样品中残留的碳黑含量也越少,在1 400  $^{\circ}\text{C}$ 时合成的样品中已经没有残留的碳黑存在。

## 2.3 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 晶须的生长机理

在合成晶须过程中,晶须的生长一般有气-液-固(即VLS机制)和气-固(即VS机制)两种机制。根据文献[14–15],这两种生长机制最大的不同点在于:是否在合成晶须的顶端残留有催化剂液滴。图4所示为实验合成的 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 晶须形貌,可以发现,晶须表面光滑,在晶须的顶端存在催化剂颗粒,由此判断实验中合成晶须的生长机理为气-液-固机制。这也与文献[14–15]报道的TiC晶须生长的气-液-固机制相一致。

$\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 晶须的生长模型如图5所示。生长的具体过程为:首先,由反应(5)和(6)生成含有C、N原子的Ni-C-N共晶小液滴;反应(4)产生的 $\text{TiCl}_3$ 气体与Ni-C-N共晶小液滴接触,通过气-液界面扩散到催化剂小液滴中,使催化剂小液滴成为含有形成Ti、C、N原子的熔体,如图5(a)所示。当熔体达到一定的过饱和度

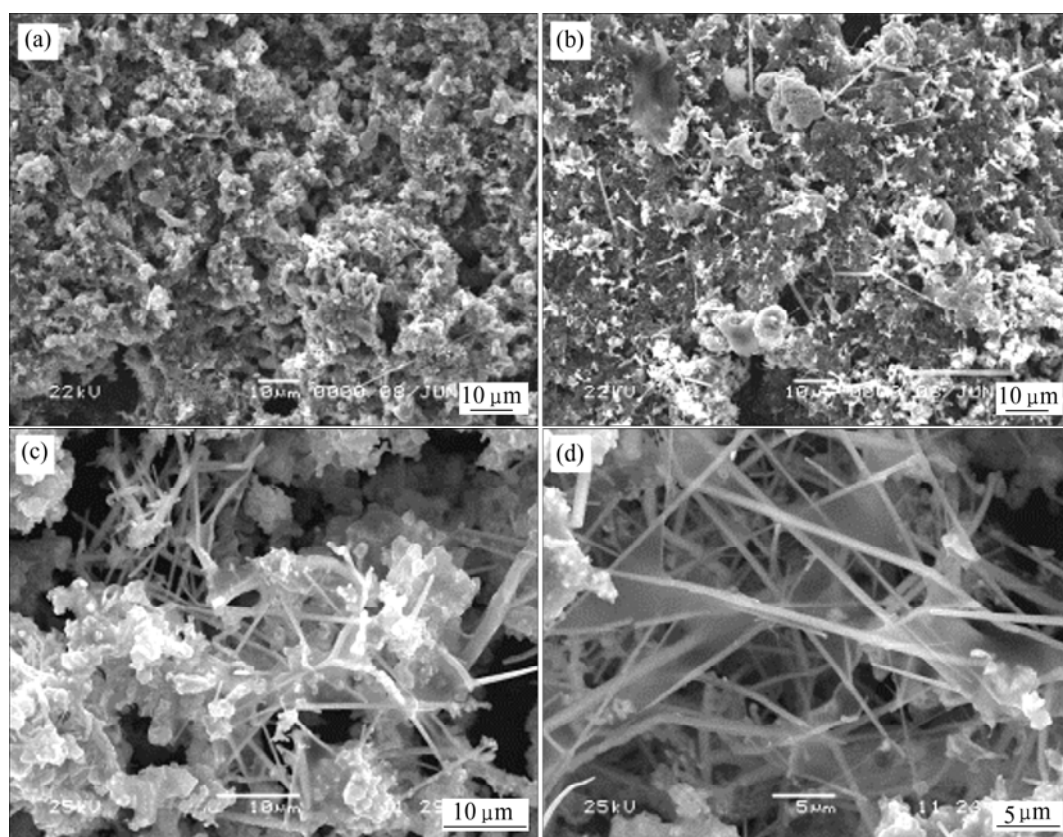


图 3 不同温度下合成的粉末样品形貌

**Fig.3** SEM micrographs of powders synthesized at different temperatures: (a) 1 200 °C; (b) 1 250 °C; (c) 1 300 °C; (d) 1 400 °C

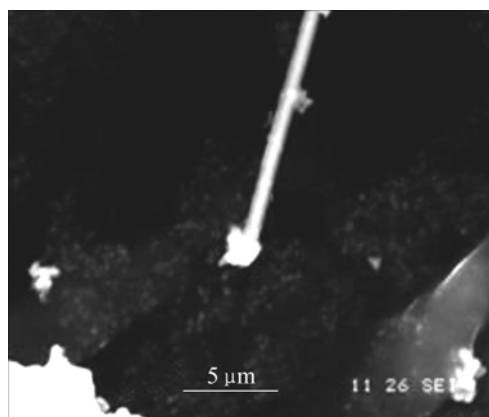


图 4 1 300 °C 合成的 Ti(C,N) 晶须形貌

**Fig.4** SEM micrograph of Ti(C, N) whisker synthesized at 1 300 °C

时析出 Ti(C,N) 晶核, 如图 5(b) 所示; 随着反应物不断溶解到催化剂液滴中, 如图 5(c) 所示, 晶须不断长大, 碳黑不断被消耗; 最后, 如图 5(d) 所示, 当与催化剂接触的碳黑颗粒完全被消耗掉时, Ti(C,N) 晶须就停止生长, 并在晶须的一端残留有催化剂液滴。催化剂液滴与 Ti(C,N) 界面间的表面平衡张力决定了晶须的直径<sup>[15-16]</sup>。

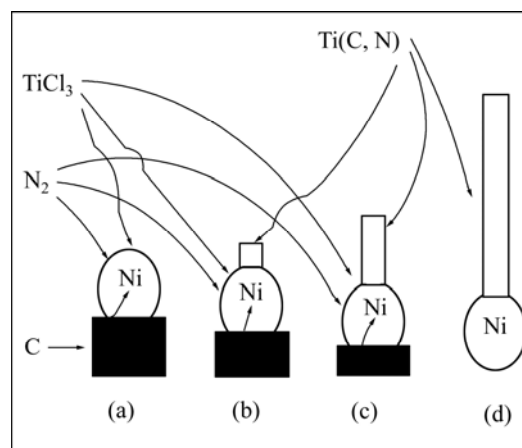


图 5 Ti(C,N) 晶须的生长模型

**Fig.5** Growth model of Ti(C, N) whiskers

### 3 结论

1) 合成温度对样品的相组成及晶须的合成有重要影响。在 1 200 °C 合成时, 样品中主要发生 TiO<sub>2</sub> 与碳黑、氮气间的直接还原反应形成 TiN; 在合成温度为 1 250~1 400 °C 时, NaCl 发挥卤化作用, NiCl<sub>2</sub> 起催

化作用,合成出Ti(C,N)晶须。随着合成温度提高,晶须数量增多,氧化物、碳黑残留量明显降低。

2) 合成的晶须长度在15~30  $\mu\text{m}$ 之间,直径大约1  $\mu\text{m}$ ;晶须表面光滑,顶端残留有催化剂颗粒,具有典型的气-液-固生长机制特征。

## REFERENCES

- [1] Levi G, Kaplan W D, Bamberger M. Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)[J]. *Materials Letters*, 1998, 35(5/6): 344-350.
- [2] Zhang H A, Yan J H, Zhang X, Tang S W. Properties of titanium carbonitride matrix cermet[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2006, 24(3): 236-239.
- [3] Wokulska K. Thermal expansion of whiskers of Ti(C, N) solid solutions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 264: 223-227.
- [4] Zhao Z, Johnsson M, Shen Z J. Microstructure and mechanical properties of titanium carbonitride whisker reinforced  $\beta$ -sialon matrix composites[J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37(6): 1175-1187.
- [5] Hayashi K, Sakaue K. Ceramic material reinforced by the incorporation of TiC, TiCN and TiN whiskers and processes for production thereof: US, 5360772[P]. 1994-01.
- [6] Pan J S, Cao R X, Yuan Y W. A new approach to the mass production of titanium carbide, nitride and carbonitride whiskers by spouted bed chemical vapor deposition[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(5): 626-629.
- [7] D'Angelo, Charles, Baldoni II, Joseph G, Buljan, Sergej-Tomislav. Method of coating metal carbide nitride, and carbonitride whiskers with metal carbides, nitrides, carbonitrides, or oxides: US, 4810530[P]. 1989-04-07.
- [8] Coyle, Tom R, Ekelund, Jan Magnus. Manufacture of transition metal carbide nitride or carbonitride whiskers: US, 5795384[P]. 1998-08-18.
- [9] Ahlen N, Johnsson M, Nygren M. Synthesis of  $\text{TiN}_x\text{C}_{1-x}$  whiskers[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, 18: 1071-1074.
- [10] Nygren M, Johnsson M, Ahlen N, Ekelund M. Manufacture of titanium carbide, nitride and carbonitride whiskers: US, 6110275[P]. 2000-08-09.
- [11] Raman V, Dhakate S R, Sahara P D. Synthesis of titanium carbide whiskers ( $\text{TiC}_w$ ) through sol-gel process from rayon fibers[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19(21): 1897-1898.
- [12] Johnsson M, Carlsson M, Nygren M. Synthesis of transition metal carbide, carbonitride and boride whiskers[J]. *Key Engineering Materials*, 2003, 247: 145-148.
- [13] Liang C H, Meng G W, Chen W, Wang Y W, Zhang L D. Growth and characterization of TiC nanorods activated by nickel nanoparticles[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 220(3): 296-300.
- [14] Bhat D G, Narasimhan K. Examination of the growth models for TiC whiskers made by CVD[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 1992, 7(4): 613-624.
- [15] Yuan Y, Pan J. The morphology and growth mechanism of TiC whisker prepared by chemical vapour deposition[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(24): 5773-5780.
- [16] Leu I C, Lu Y M, Hon M H. Factors determining the diameter of silicon carbide whiskers prepared by chemical vapor deposition[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1998, 56(3): 256-261.

(编辑 袁赛前)