

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 TiO_2 和碳黑为主要原料, $NaCl$ 为卤化剂, $NiCl_2$ 作为晶须生长的添加剂, 在 N_2 气氛下采用碳热还原法, 在不同温度下合成 $Ti(C,N)$ 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 $1200\text{ }^\circ C$ 合成时, 主要发生 TiO_2 与碳黑、氮气之间的直接还原反应, 形成 TiN ; 在温度为 $1250\text{--}1400\text{ }^\circ C$ 时, $NaCl$ 分解产生的 Cl 原子起卤化作用, 从 $NiCl_2$ 中分解出的 Ni 起催化作用, 合成出 $Ti(C,N)$ 晶须, 晶须长度在 $10\text{--}30\text{ }\mu m$ 之间, 直径大约 $1\text{ }\mu m$; 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 $Ti(C, N)$ 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: $Ti(C, N)$ whiskers were fabricated through carbothermal reduction of TiO_2 in nitrogen at different temperatures. The raw materials were TiO_2 , carbon black, $NaCl$ and $NiCl_2$, among which $NaCl$ was added to form the chlorides of Ti and $NiCl_2$ 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 $Ti(C, N)$ whiskers was discussed. The results show that TiO_2 directly reacts with carbon black and nitrogen to form TiN phase at $1200\text{ }^\circ C$. When the temperature is in the range of $1250\text{--}1400\text{ }^\circ C$, $NaCl$ is decomposed and functions as a halogenation reagent of TiO_2 and $NiCl_2$ acts as catalysts for the $Ti(C, N)$ whisker formation. The whiskers obtained are $10\text{--}30\text{ }\mu m$ in length and about $1\text{ }\mu m$ 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: $Ti(C, N)$; carbothermal reduction process; whiskers; VLS mechanism

$Ti(C,N)$ 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^[1-3]。因此, 将 $Ti(C,N)$ 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^[4]在 β -sialon 基陶瓷材料中添加 15% (体积分数) 的

$TiC_{0.3}N_{0.7}$ 晶须, 材料的硬度和断裂韧性得到明显提高; 美国专利^[5]报道了采用 $Ti(C,N)$ 晶须增强 Al_2O_3 陶瓷, 其抗弯强度达到 900 MPa , 断裂韧性值为 $6.5\text{ MPa}\cdot m^{1/2}$, 维氏硬度为 19.7 GPa , 显示 $Ti(C,N)$ 晶须具有优异的强韧化效果。

由于 $Ti(C,N)$ 特殊的物理化学性质, 使得 $Ti(C,N)$

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 TiO_2 和碳黑作为主要原料, 制备工艺简单, 便于大规模生产^[10]。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 TiO_2 和碳黑为主要原料, NaCl 为卤化剂, NiCl_2 作生长晶须的添加剂, 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 TiO_2 粉末(分析纯)、碳黑、 NaCl (分析纯)和 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 μm)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 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 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 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:



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

这将导致反应过程中缺少氯原子与 TiO_2 发生卤化反应, 不能形成 TiCl_3 参与晶须的合成。而 TiO_2 与碳黑、 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 $T > 1456 \text{ K}$ (即1 183 $^\circ\text{C}$)时, $\Delta G_{\text{R}(2)}^\Theta < 0$, 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 TiO_2 与CO间会发生还原反应生成 Ti_3O_5 。

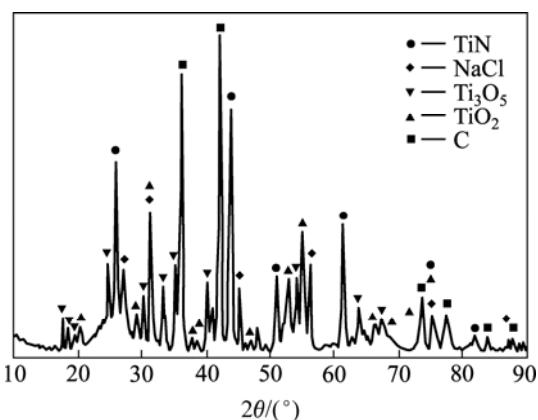
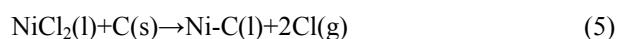


图1 1 200 $^\circ\text{C}$ 保温180 min后粉末的XRD谱

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 TiO_2 、碳黑发生如式(4)的反应^[12~13]:



形成含有Ti原子的 $TiCl_3$ 气体，成为按“气-液-固”机制合成 $Ti(C, N)$ 晶须所需的钛源。而在此温度下催化剂 $NiCl_2$ 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 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 $TiCl_3$ 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 $Ti(C, N)$ 相。然而在此温度下 TiO_2 与碳黑、 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 ℃，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， $Ti(C, N)$ 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 ℃， TiN 相的衍射峰完全消失，而 $Ti(C, N)$ 相的衍射峰成为主要的衍射峰。因此，在较高温度下，催化还原反应是主要反应，而对 TiO_2 与碳黑、 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 ℃合成的样品中仍残留 Ti 的氧化物和碳黑；而在1 300 ℃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 ℃，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 $FeNi_3$ 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 $FeNi_3$ 相。

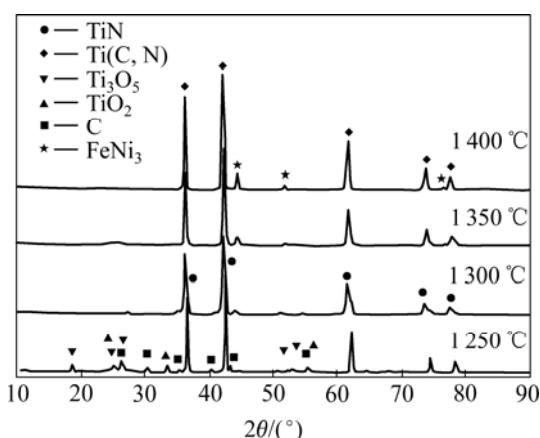


图 2 1 250~1 400 ℃保温180 min时粉末的X射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of powders synthesized at 1 250~1 400 ℃ 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 ℃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 ℃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 ℃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 μm，直径在1 μm左右。图3(d)所示为1 400 ℃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 μm左右，而直径仍在1 μm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 ℃时合成的样品中已经没有残留的碳黑存在。

2.3 $Ti(C, N)$ 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 $Ti(C, N)$ 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。

$Ti(C, N)$ 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 $TiCl_3$ 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

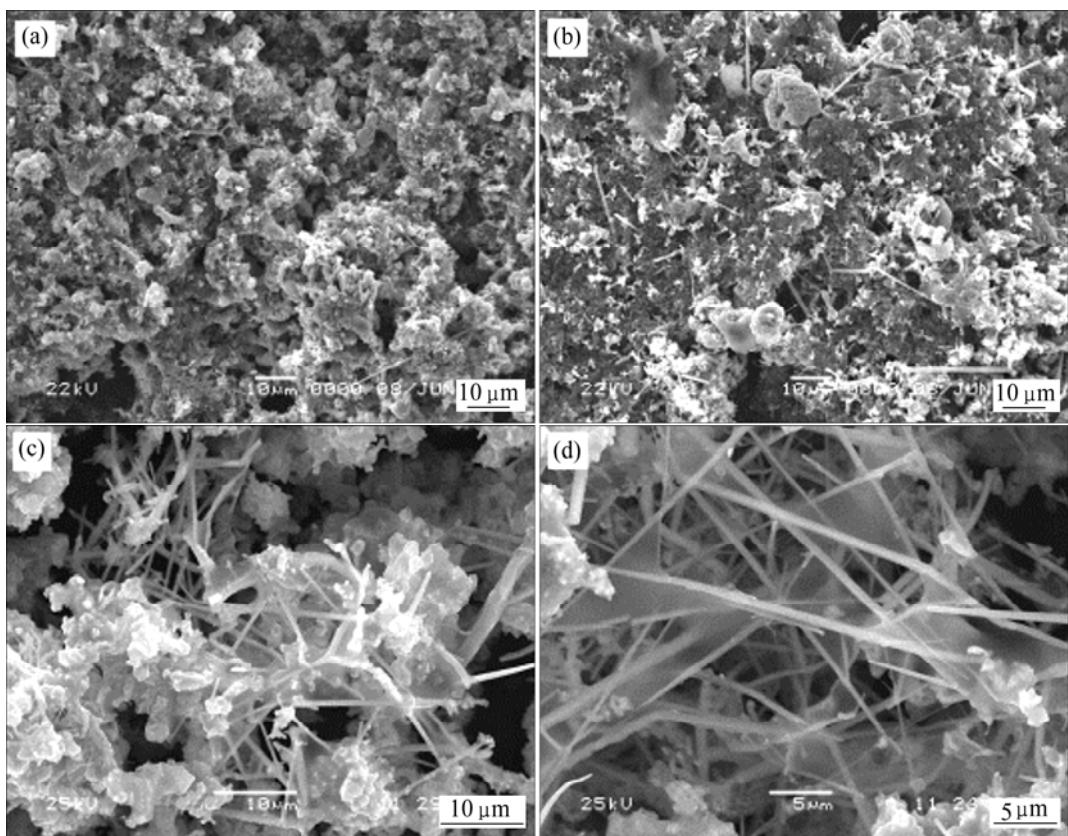


图3 不同温度下合成的粉末样品形貌

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

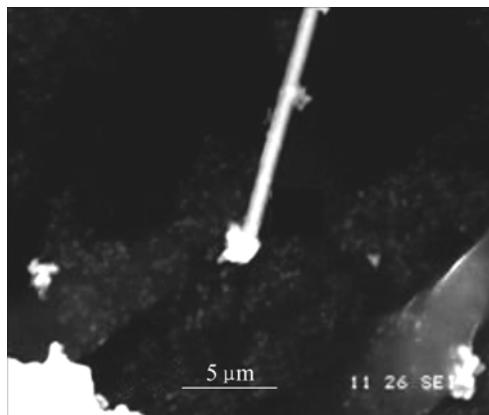


图4 1 300 °C合成的Ti(C,N)晶须形貌

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^[15~16]。

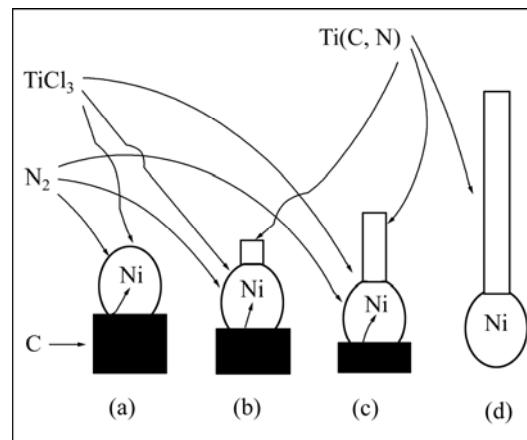


图5 Ti(C,N)晶须的生长模型

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TiO₂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, NiCl₂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 μm之间，直径大约1 μm；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 cermets[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 β -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 TiN_xC_{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 (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)