

碳热还原法制备纳米碳化铬粉末及其特性表征

赵志伟, 彭泳丙, 袁海英, 郝春艳, 马建强, 刘亚培, 张静文

(河南工业大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 以纳米 Cr_2O_3 和纳米碳黑为原料, 采用碳热还原法制备纳米碳化铬(Cr_3C_2)粉末。采用XRD、SEM和TEM等测试手段对反应产物进行表征。结果表明: 当碳含量为28%(质量分数)、反应温度为1 100 °C及保温时间为1 h时, 反应产物为单一的 Cr_3C_2 , 平均晶粒尺寸为25.6 nm; 反应产物分散较好且颗粒呈球形或类球形, 无明显团聚现象, 颗粒尺寸在30 nm左右; 试样表面主要由Cr、C和O这3种元素组成, O 1s谱主要包括3个峰(Oa, Oh和Od), 分别对应于 O^- 、 OH^- 和 Cr_2O_3 ; C 1s谱主要包含4个峰(Cf, Cc, Cd和Ce), 分别对应污染碳、碳化铬(Cr_3C_2)及其他类型的碳化铬 $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)。

关键词: 碳化铬; 纳米粉末; 碳热还原; 相组成; 微观结构

中图分类号: TF123

文献标志码: A

Preparation and characterization of chromium carbide nanopowders produced by carbon thermal reduction

ZHAO Zhi-wei, PENG Yong-bing, YUAN Hai-ying, HAO Chun-yan,

MA Jian-qiang, LIU Ya-pei, ZHANG Jing-wen

(College of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The carbon thermal reduction method was used to synthesize chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders using nanometer Cr_2O_3 and nanometer carbon black as raw materials. The products were characterized by XRD, SEM and TEM. The results show that the powders with the single phase of Cr_3C_2 can be synthesized under the conditions of 28% C (mass fraction), 1 100°C, 1 h, and the average crystallite size is 25.6 nm. The powders show good dispersion and are mainly composed of spherical or near-spherical particles with a mean diameter of about 30 nm, and they have no obvious agglomerating phenomenon. The surface of the specimen mainly consists of Cr, C and O three species elements. The XPS spectrum of O 1s mainly consists of three peaks (Oa, Oh and Od), which are considered to be due to O^- , OH^- and Cr_2O_3 , separately. The spectrum of C 1s mainly contains four peaks (Cf, Cc, Cd and Ce), which are ascribed to the contaminated carbon, Cr_3C_2 and other chromium carbides ($\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, $0 \leq x \leq 0.5$), separately.

Key words: chromium carbide; nanopowder; carbon thermal reduction; phase composition; microstructure

过渡金属碳化物具有较高的熔点^[1]、硬度和高温强度^[2-3], 同时具有良好的导电和导热性能^[4]。这些优异的性能确保了它们在冶金、电子、催化剂和高温涂层材料等方面的广泛应用^[5-7], 尤其是碳化铬具有较高的强度、硬度和优异耐腐蚀等特性。因此, 碳化铬被广泛应用于生产轴承、密封材料、高温窑炉、喷嘴和金属加工模具等^[8]。

碳化铬粉末的制备通常采用微米级 Cr_2O_3 与固体碳混合碳化而成, 由于原料粉末粒度较粗, 因此, 碳化温度较高($\geq 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$)、碳化时间较长($\geq 4\text{ h}$), 合成的碳化铬粉末一般为微米级, 难以满足现代工业需求, 现代工业迫切需求超细纳米级碳化铬粉末。

目前, 已有各种各样合成碳化物粉末的方法, 包括直接元素反应法^[9]、机械合金化法^[10-11]、程序升温

反应法^[12]和气相还原碳化法^[13]。但是,这些方法在工业应用中受到了限制,主要由于团聚问题^[10-11]、粒径分布较宽^[9]、产量低^[10-11]、监控复杂^[12]和成本高^[13]。

目前,尚未见采用纳米 Cr_2O_3 和纳米碳黑为原料合成纳米碳化铬(Cr_3C_2)的相关报道。为此,本文作者从改善材料的反应动力学入手,以纳米 Cr_2O_3 和纳米碳黑为原料,采用碳热还原法制备纳米碳化铬粉末。并对用碳热还原法合成的纳米碳化铬(Cr_3C_2)粉末的物相组成和微观结构进行研究。

1 实验

1.1 材料制备

以纳米 Cr_2O_3 (平均粒度 $<60\text{ nm}$)和纳米碳黑(平均粒度 $<50\text{ nm}$)为原料,按一定配比(纳米碳黑的质量分数为28%)置于球磨罐中,加入无水乙醇及一定比例的硬质合金球,球磨时间为2~12 h。球磨结束后,将混合料在干燥箱中干燥0.5~6 h,干燥温度为90~150 $^{\circ}\text{C}$ 。将干燥物料置于高温反应炉中,在真空条件及一定温度下碳化得到纳米碳化铬粉末。为探索最佳合成工艺,以反应温度(900、1 000和1 100 $^{\circ}\text{C}$)、反应时间(0.5、1和1.5 h)和配碳量(26%、28%和30%,质量分数)为因素和水平,进行正交实验。

1.2 分析方法

采用 Philips 公司生产的 X'PERT 型 X 射线衍射仪对纳米碳化铬进行物相分析, Cu 靶, K_{α} 为辐射源, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 管电流40 mA, 管电压40 kV, 扫描速度0.017 ($^{\circ}$)/s, $2\theta=15^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 。

粉体的平均晶粒尺寸采用 Scherrer 公式进行计算^[14]:

$$D=k\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (1)$$

式中: D 为晶粒尺寸; λ 是入射线 K_{α} 的波长,取0.154 06 nm; θ 为布拉格衍射角; k 为常数,取0.9; β 为 XRD 衍射线的半高宽。

采用日本 JSM-6700F 型扫描电镜(SEM)和 JEM-1000CX 型透射电镜(TEM)对产物的微观形貌进行观察;采用 XSAM 800 (Kratos, England)型 X 射线光电子能谱仪测试样品的表面元素组成及其化学状态。X 射线源采用 Mg 靶, $K_{\alpha}(h\nu=1\,253.6\text{ eV})$, 靶功率144 kV;成分分析采用固定通过能模式,通过能为167.90 eV;价态分析中的通过能为29.35 eV,采用污染

$\text{C1s}(E_b=284.62\text{ eV})$ 作荷电校正标准。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图1所示为1 100 $^{\circ}\text{C}$ 、1 h 条件下反应产物的 XRD 谱。由图1可见,在该条件下,反应产物为单一的 Cr_3C_2 。这说明,该反应条件下,纳米 Cr_2O_3 与纳米碳黑反应较充分,且碳化还原为 Cr_3C_2 。相对其他制备方法^[9, 12],本反应具有较低的合成温度和较短的反应时间,这主要是由于原料粉末粒度对化学固-固和固-气反应的反应速率和反应产物粒度都有较大影响,在利用碳热还原法制备碳化铬粉末的过程中,原料铬源和碳源的颗粒越小,比表面积越大,它们之间的接触面积就越大,这样可以加速碳热反应的进行,因此,可以降低反应温度、缩短反应时间。

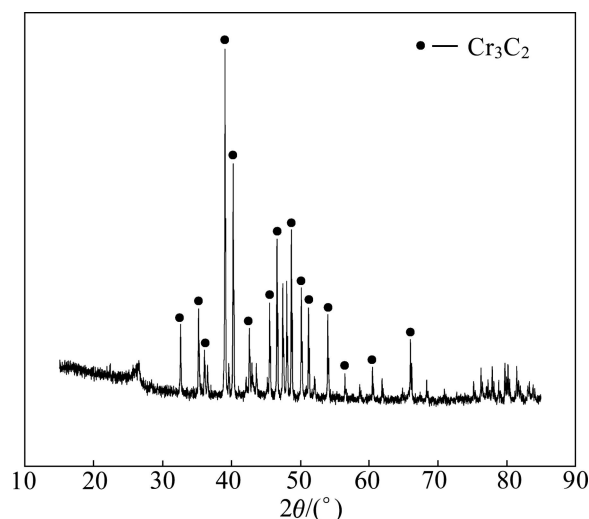


图1 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 、1 h 条件下反应产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of powders heat-treated at 1 100 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h

Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479)为密排六方结构,晶格常数为 $a=0.4959\text{ nm}$, $b=0.4959\text{ nm}$, $c=1.3594\text{ nm}$ 。随着反应温度的升高, Cr_2O_3 和碳黑发生氧化还原反应,生成 Cr_3C_2 。



与 V_8C_7 一样, Cr_3C_2 也属于非化学计量比碳化物^[15-16]。 Cr_3C_2 (JCPDS 35-0804)为正交晶系结构,具有规则的碳缺位,晶格常数为 $a=0.5527\text{ nm}$, $b=1.1488\text{ nm}$, $c=10.2829\text{ nm}$ 。当 Cr_2O_3 转变成 Cr_3C_2 时,

其晶体结构由密排六方转变为正交晶系。但是, 在转变过程中, Cr_2O_3 可能先转变为亚稳相 $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), 再进一步转变为 Cr_3C_2 , 相转变顺序为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_{2-x} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ [2]。

根据谢乐公式计算得到 1 100 °C、1 h 条件下反应产物的晶粒平均尺寸为 25.6 nm。

2.2 微观形貌分析

图 2 所示为 1 100 °C、1 h 条件下反应产物的 SEM 像。由图 2 可见, 在该条件下, 颗粒基本呈球形或类球形, 颗粒尺寸在 50 nm 左右, 无明显团聚现象。这主要是由于反应产物中大部分颗粒为单一的 Cr_3C_2 , Cr_2O_3 及 Cr_2O_3 向 Cr_3C_2 转化的中间产物的含量较低, 因此, 颗粒形貌的均匀性较高, 且颗粒尺寸较小。

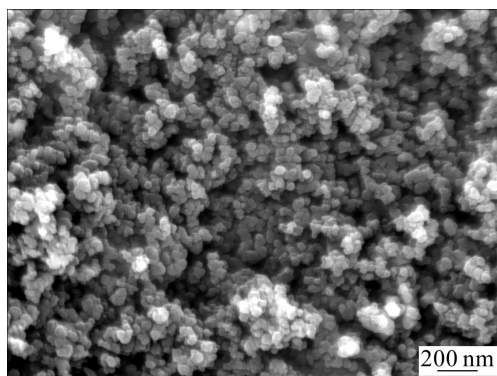


图 2 1 100 °C、1 h 条件下反应产物的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of powders heat-treated at 1 100 °C for 1 h

为了更加直观地确定反应产物的微观形貌及颗粒尺寸, 对 1 100 °C、1 h 条件下的反应产物进行 TEM 观察, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 粉末分散性良好, 且主要由尺寸为 30 nm 左右的球形颗粒组成。该结果与 XRD 的测试结果一致。且相对于直接元素反

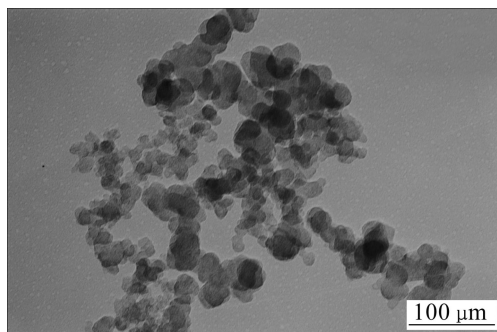


图 3 1 100 °C、1 h 条件下反应产物的 TEM 像

Fig. 3 TEM image of powders heat-treated at 1 100 °C for 1 h

应法 [9] 和机械合金化法 [10-11] 制备的纳米碳化铬粉末, 本方法合成的反应产物具有颗粒尺寸更加均匀、形貌更加规则及分散性更好等特点。

2.3 光电子能谱分析

为了确定元素组成和结合状态, 采用 XPS 测试手段对 1 100 °C、1 h 条件下的产物进行测试, 结果如图 4~7 所示。由图 4 可见, 试样的表面主要由 Cr、C 和 O 3 种元素组成。O 1s 的峰值介于 528.0 和 540.0 eV 之间, 范围较宽, 且 O 1s 峰不对称。这说明氧不仅包含晶格氧 (531.5 eV), 而且至少包含羟基氧 (OH^- , 532.2 eV), 也有可能包含吸附氧 (O^- , 533.0 eV) [17]。图 5 所示为 1 100 °C、1 h 条件下试样的 O 1s 能量区域 XPS 谱。由图 5 可见, O 1s 谱主要包括 3 个峰 (Oa, Oh 和 Od)。其中, Oa (533.6 eV) 和 Oh (532.3 eV) 分别对应于 O^- 和 OH^- , 这两种氧主要来源于空气, 可以通过在一定温度下干燥去除。Od (530.8 eV) 对应于 Cr_2O_3 , 说明没有足够的碳原子去除碳化铬表面的氧原子或者保温时间不充分。但是, 由于这种铬的氧化物含量很低, 所以, 在 XRD 谱没有明显体现 (见图 1)。

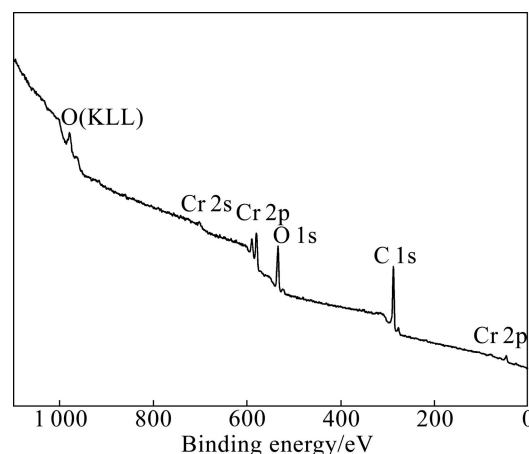


图 4 1 100 °C、1 h 条件下试样的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectrum of sample obtained at 1 100 °C for 1 h

图 6 所示为 1 100 °C、1 h 条件下试样的 Cr 2p 能量区域 XPS 谱。由图 6 可见, Cr 2p 谱主要由 Cr $2p_{3/2}$ 和 Cr $2p_{1/2}$ 两个峰组成。Cr $2p_{3/2}$ (576.8 eV) 既不对应于 Cr_2O_3 的 Cr $2p_{3/2}$ (577.5 eV), 又不对应于 Cr_3C_2 的 Cr $2p_{3/2}$ (575.3 eV), 其结合能 (576.8 eV) 介于 577.5 eV 和 575.3 eV 之间, 这可能是由于 Cr_2O_3 和 Cr_3C_2 的 Cr $2p_{3/2}$ 峰位较接近, 发生了叠加, 所以, XPS 谱中只存在一个 Cr $2p_{3/2}$ 峰。为此, 对 Cr $2p_{3/2}$ 和 Cr $2p_{1/2}$ 能谱峰进行对应于 Cr_2O_3 和 Cr_3C_2 的分峰拟合, 结果如图 7 所示。其中, 峰 A (575.6 eV) 和 B (577.6 eV) 分别对应

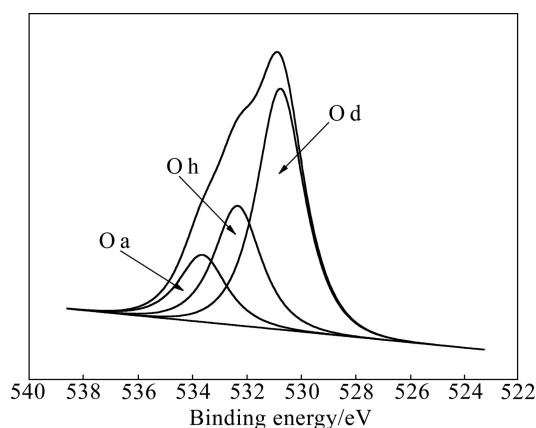


图5 1100 °C、1 h 条件下试样的 O 1s 能量区域 XPS 谱
Fig. 5 XPS spectrum of O 1s energy region for sample obtained at 1100 °C for 1 h

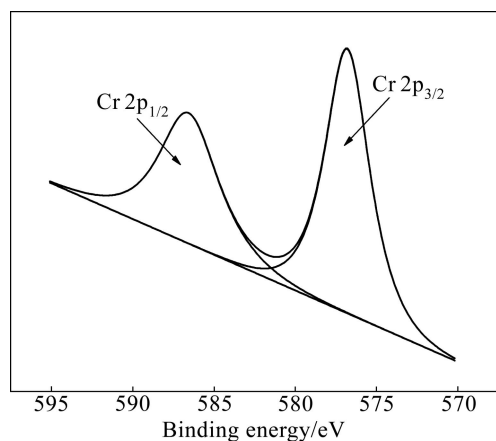


图6 1100 °C、1 h 条件下试样的 Cr 2p 能量区域 XPS 谱
Fig. 6 XPS spectrum of Cr 2p energy region for sample obtained at 1100 °C for 1 h

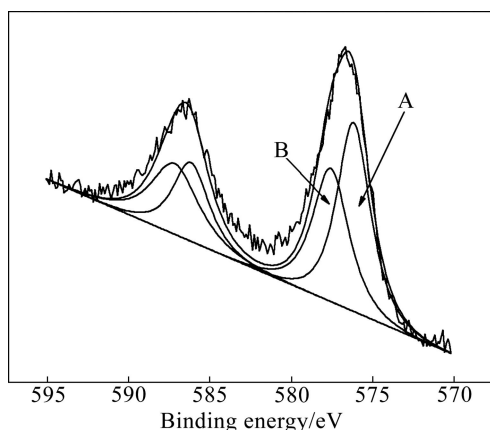


图7 1100 °C、1 h 条件下试样的 Cr 2p 能量区域 XPS 分峰拟合谱
Fig. 7 XPS fitting spectrum of Cr 2p energy region for sample obtained at 1100 °C for 1 h

于 Cr_3C_2 和 Cr_2O_3 的 $\text{Cr } 2p_{3/2}$ 。

图8所示为1100 °C、1 h 条件下试样的 C 1s 能量区域 XPS 谱。由图8可见, C 1s 谱主要由4个峰(Cf, Cc, Cd 和 Ce)组成。其中, Cf(284.8 eV)对应于 Cr_3C_2 表面的污染碳; Cc(286.1 eV)对应于 Cr_3C_2 , Cd(287.8 eV)和 Ce(289.5 eV)对应于其他类型的碳化铬 $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)。但这些其他类型的碳化铬并未在 XRD 中出现(见图1), 主要由于其含量较低, 且其衍射峰峰位与 Cr_3C_2 的较接近。

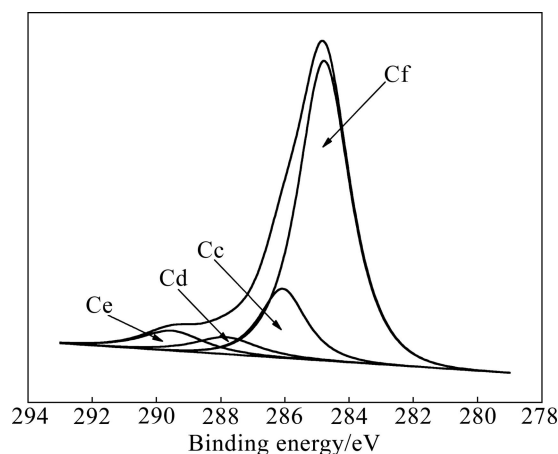


图8 1100 °C、1 h 条件下试样的 C 1s 能量区域 XPS 谱
Fig. 8 XPS spectrum of C 1s energy region for sample obtained at 1100 °C for 1 h

3 结论

1) 原料粒度对反应过程及反应产物的形貌具有重要影响, 采用纳米级原料, 可以在较低的反应温度和较短反应时间下合成碳化铬纳米材料。

2) 以纳米 Cr_2O_3 和纳米碳黑为原料, 可在1100 °C、1 h 条件下制备相组成单一的碳化铬(Cr_3C_2), 其平均晶粒尺寸为25.6 nm。反应产物的颗粒呈球形或类球形, 无明显团聚现象, 颗粒尺寸在30 nm 左右。

3) 试样表面主要由Cr、C 和O 这3种元素组成。O 主要来源于吸附氧、水和 Cr_2O_3 , 其中吸附氧和水可通过特定条件下的热处理去除, 少量 Cr_2O_3 可通过优化相关工艺进行调整。

REFERENCES

- [1] SUN L, YANG T E, JIA C C, XIONG J. VC, Cr_3C_2 doped ultrafine WC-Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(2): 147-152.

- [2] 颜练武, 吴恩熙. 超细 V_8C_7 和 Cr_3C_2 粉末的制备方法[J]. 硬质合金, 2004, 21(4): 244–248.
YAN Lian-wu, WU En-xi. The ways of preparing ultrafine V_8C_7 and Cr_3C_2 powder[J]. Cemented Carbide, 2004, 21(4): 244–248.
- [3] KIM B I, LEE S, GUENARD R, FERNANDEZ TORRES L C, PERRY S S. Chemical modification of the interfacial frictional properties of vanadium carbide through ethanol adsorption[J]. Surface Science, 2001, 481(1/3): 185–197.
- [4] 吴恩熙, 颜练武, 钱崇梁. 纳米 V_8C_7 粉末的制备[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(5): 771–775.
WU En-xi, YAN Lian-wu, QIAN Chong-liang. Preparation of nanometer V_8C_7 powder [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2005, 36(5): 771–775.
- [5] REICHL W, HAYEK K. The vanadium subsurface alloy on polycrystalline rhodium: Formation and catalytic properties [J]. Journal of Catalysis, 2004, 222(1): 53–64.
- [6] OU X Q, SONG M, SHEN T T, XIAO D H, HE Y H. Fabrication and mechanical properties of ultrafine grained WC-10Co-0.45 Cr_3C_2 -0.25VC alloys [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(2): 260–267.
- [7] 赵海锋, 朱丽慧, 黄清伟. 放电等离子技术快速烧结纳米 WC-10%Co-0.8%VC 硬质合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(1): 82–85.
ZHAO Hai-feng, ZHU Li-hui, HUANG Qing-wei. Nanocrystalline WC-10%Co-0.8%VC cemented carbides prepared by spark plasma sintering [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(1): 82–85.
- [8] FU C T, LI A K, LAI C P, DUANN J R. High performance ceramic composites containing tungsten carbide reinforced chromium carbide matrix: US Patent, 5580833 [P]. 1994–12–03.
- [9] SCHWARZKOPF P, KIEFFER P. Refractory hard metals [M]. New York: MacMillan, 1953: 60–67.
- [10] GOMARI S, SHARAFI S. Microstructural characterization of nanocrystalline chromium carbides synthesized by high energy ball milling [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 490(1/2): 26–30.
- [11] ZHANG B, LI Z Q. Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 392(1/2): 183–186.
- [12] KAPOOR R, OYAMA S T. Synthesis of vanadium carbide by temperature programmed reaction [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1995, 120(2): 320–326.
- [13] REZA E K, HOSSEIN M Z, VAHID N. Synthesis of chromium carbide by reduction of chromium oxide with methane [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28(3): 412–415.
- [14] MATYI R J, SCHWARTZ L H, BUTT J B. Particle size, particle size distribution and related measurements of supported metal catalysts [J]. Catalysis Reviews—Science and Engineering, 1987, 29(1): 41–99.
- [15] NOWOTNY H, KIEFFER R. Roentgenographic examination of carbide systems [J]. Metallforschung, 1947, 9(2): 257–265.
- [16] HENFREY A W, FENDER B E F. A neutron diffraction investigation of V_8C_7 [J]. Acta Crystallographica, 1970, B26: 1882–1883.
- [17] LIAO S J, HUANG D G, YU D H. Preparation and characterization of ZnO/TiO_2 , $SO_4^{2-}/ZnO/TiO_2$ photocatalyst and their photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 168(1/2): 7–13.

(编辑 陈卫萍)