

微波碳热还原法制备 TiN*

刘兵海 欧阳世翕

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

张 跃

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要 本文探讨了利用微波加热技术碳热还原 TiO₂ 合成 TiN 工艺的可行性及其机理, 并对碳热还原反应热力学进行了分析. 实验结果表明, 微波碳热还原法合成 TiN 具有其独特性和优越性. 与常规法相比, 它不仅能降低合成温度、缩短合成周期, 还能细化晶粒、提高粉料活性.

关键词 TiN, 微波加热, 碳热还原

TiN 的常规制备法主要有三种^[1]: (1)金属钛粉或 TiH₃ 氮化法, 合成温度为 1000—1400℃, 工艺简单, 合成的 TiN 的氮含量高, 但反应时间长, 为 30 h; (2)TiO₂ 碳化还原法, 合成温度为 1300—1800℃, 难以制备出高纯的 TiN 粉料, 反应时间为 15 h; (3)CVD 法, 合成温度为 1100—1500℃, 合成的 TiN 纯度高, 但生产效率低、成本高. 由此可以看出, 这几种制备方法都有生产效率低, 合成周期长的局限性. 因而有必要探索一种新的合成工艺. 本文采用微波加热技术, 碳热还原 TiO₂, 制备出高纯、平均粒度为 1—2 μm 的 TiN 粉料, 克服了常规碳热法合成温度高、合成周期长的缺点, 并对碳热还原反应热力学进行了讨论, 分析了微波碳热还原法合成 TiN 的机理.

1 实验方法

采用的原料为 TiO₂(含板钛矿、金红石两种晶型)和碳粉. TiO₂ 为化学纯类, 纯度为 98.0%, 碳粉的纯度为 99.9%. 将二者按以下反应式进行配料:



即 TiO₂ : C = 1 : 2(摩尔比), 以保证反应在充分的还原环境下进行. 为了提高反应物的活性, 将混合物在振动磨中粉磨 40 min, 测得其平均粒度为 1.8 μm. 采用的微波源为 2450 MHz, 5 kW, 加热腔为 TE₁₀₅ 单模式谐振腔, 合成时最大功率为 1.5 kW, 采用红外测温仪进行测温.

将混和料放入石墨坩埚中, 并将坩埚放入保温筒中. 通入氮气后开启微波源, 除保证一定的氮气流速外, 为加速氮气的扩散, 要在谐振腔内保持一定的氮气压力, 同时为了使氮气与反应物间充分接触, 要在保温筒的周边钻一些小孔.

* 收到初稿日期: 1995-08-28, 收到修改稿日期: 1996-05-01

本文通讯联系人: 欧阳世翕, 教授, 武汉(430070)武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室

采用 X 射线衍射定性分析,以衍射峰的强度作为合成效果的参比量,直接比较峰的强弱研究不同工艺条件下 TiN 合成效果,并利用扫描电镜观察合成 TiN 的晶粒形貌.

2 实验结果

以常规碳热还原反应为对象,利用差热分析研究了其相变过程及其所对应的相变温度.从差热分析图(图 1)可以看出,在 1100℃ 以下,没有明显的吸热峰或放热峰,而在 1200℃ 附近,

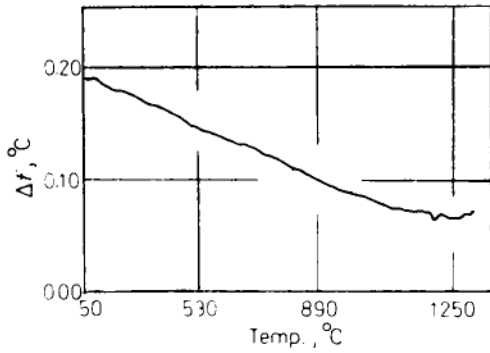


图 1 TiO₂-C-N₂ 体系差热分析图

Fig.1 Curve of differential thermal analysis of TiO₂-C-N₂ system

有两个明显的吸热峰,说明 TiN 此时开始形成.这与文献(2)报道的 TiN 相形成温度是一致的,依此初步确定微波合成工艺.

利用 XRD 定性分析,比较 TiN 衍射峰的强弱,见图 2.可以看出,利用微波碳热还原法,TiN 相在 1100℃ 就开始形成,1200℃ 大量形成,C 及 TiO₂ 相明显减少,依此合理调整合成工艺(升温速率、保温时间等),以确定出最佳的微波合成工艺.通过扫描电镜对合成的 TiN 晶粒进行观察,并与常规碳热法合成的 TiN 粉料进行对比,见图 3.可以看出,微波碳热法合成的 TiN 其粒度为 1—2 μm 左右,粒度分布较为均匀.

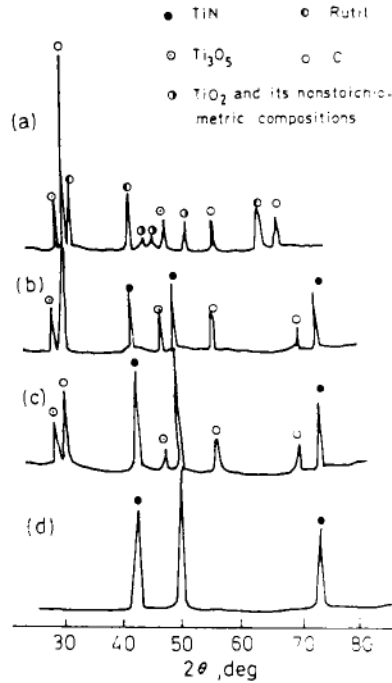


图 2 合成粉料的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of synthesized powders
(a) 1000°C, 30 min (b) 1100°C, 30 min
(c) 1200°C, 30 min (d) 1200°C, 60 min

3 讨论

3.1 碳热还原反应的热力学分析

文献(2, 3)等曾报道碳热还原 TiO₂ 合成 TiN 的过程较为复杂,有许多中间反应过程.为了探索最佳的微波碳热还原合成工艺,有必要弄清碳热还原反应中所发生的相变及对应的相变温度.我们先以常规碳热还原反应为研究对象,从热力学的角度对其进行分析.(1)式为碳

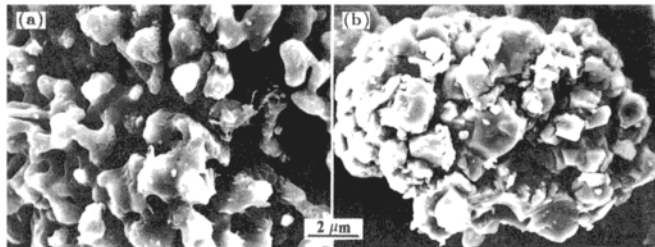
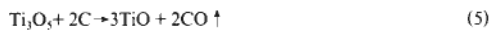


图 3 TiN 粉料扫描电镜图

Fig.3 SEM photographs of TiN powder

(a) synthesized by microwave carbothermal reduction method
 (b) synthesized by conventional carbothermal reduction method

热还原法合成 TiN 的总反应, 与其相关的中间反应^[2]有:



在 1400 K 时, 反应(4)和(8)的 ΔF 最小, 分别为 18 和 20 kJ/mol. 因此在高温下, 最有可能进行的反应是(4)和(8)^[2]. 差热分析图(图 1)表明, 在 1200°C 附近有两个紧邻着的吸热峰, 其中第一个峰对应于反应(4), 第二个峰对应于反应(8). 两峰紧邻说明反应(4)和反应(8)是连续反应过程. 从 XRD 图(图 2)也可以看出, 衍射图中没有出现 Ti_2O_3 特征峰, 只有 Ti_3O_5 的衍射峰. 这种现象表明: 虽然 Ti_2O_3 是最终的中间产物, 但由于其是极不稳定相, 一经出现即刻被还原氮化为 TiN, 使得 Ti_2O_3 难以以稳定相存在, 因此在衍射图中没有出现 Ti_2O_3 的衍射峰. 由此也可以证明反应(4)和反应(8)是连续反应过程, 且反应(4)的活化能大于反应(8), 整个反应过程受反应(4)的控制. 因此在确定工艺参数时要依此采取相应的控温措施, 以避免 TiO_2 及其中间产物碳化不完全而造成粉料的纯度不高.

依据以上热力学分析, 结合微波加热技术的特点, 我们制订出了较为合理的微波碳热还原

合成工艺. 图2为TiN粉料的X射线衍射图. 可以看出, 在1100℃以下, 没有生成TiN, 只是出现了TiO₂的晶型转变(从板钛矿转变为金红石)和TiO₂的非计量化合物; 氧化物与氮气间的反应仍未进行; 1100℃时, 氮化反应开始进行, TiN相开始形成, 但它的衍射峰较弱, 粉料氮含量、纯度均不高; 而在1200℃, 氧化物及碳的衍射峰明显减弱, TiN峰大大增强, 说明TiN大量生成.

3.2 微波碳热还原法合成TiN机理

上面的热力学分析和差热分析表明, 在1200℃左右, TiN相开始形成, 但从自由焓判据看, 反应(4)和(8)的自由焓值在1200℃时是接近零或大于零, 即反应是处于非自发状态和平衡态间, 反应速度极慢, 因此要想在此温度下合成出高纯、高氮含量的TiN粉料是难以办到的. 唯一的途径是提高反应物的活性、提高合成温度、延长合成时间, 常规碳热还原法合成TiN的温度为1300—1800℃, 合成时间为15 h. 而利用微波加热技术在1200℃碳热还原TiO₂, 仅用1 h就可合成出高纯的TiN粉料. 合成温度的降低及合成时间的缩短是由于微波热效应和非热效应作用的结果^[4]. 一方面, 由于微波加热均匀迅速, 缩短了升温周期; 另一方面, 非热效应使原子、分子、离子等微观粒子得到活化, 使晶格扩散和晶界扩散等加快, 扩散活化能大大降低, 反应物间的物质迁移加速, 反应活化能也因此降低, 从而使TiN合成温度降低了100—200℃, 合成周期缩短, 为常规法的 $\frac{1}{30}$ 至 $\frac{1}{15}$.

3.3 微波碳热还原法合成TiN晶粒形貌分析

为了探讨微波碳热还原法合成的TiN与常规法合成的TiN在亚晶结构上的差异, 利用扫描电镜进行了分析. 图3a, b分别为微波碳热还原法和常规法合成的TiN粉料的扫描电镜图.

可以看出, 常规法合成的TiN有堆集状的团聚颗粒, 且TiN的粒度大小不均; 而利用微波碳热法制备的TiN粉料中无明显的大团聚体, 晶粒细小均匀, 且晶粒发育不完整, 呈多孔的球状体, 这样的粉料具有很好的烧结活性, 对于提高制品的密度、强度等性能起着很好的促进作用. 细化晶粒是微波合成技术的一大优势. 其原因在于合成周期的缩短、合成温度的降低, 使TiN晶粒来不及长大, 从而达到细化晶粒的效果.

4 结 论

微波碳热还原法制备TiN是可行的, 能制备出高纯TiN粉料; 微波还原法制备TiN能降低合成温度, 使合成周期大大缩短; 与常规法相比较, 微波碳热还原法合成TiN能起到细化晶粒, 提高粉料活性的作用.

参 考 文 献

- 1 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990: 141
- 2 Wicks C E, Block F E. *U S Bur Mines Bull*, 1963: 605
- 3 White G V, Ryan M J, Mackenzie K J D, Johnston J H. *Ceramic Development*, 1988: 34—36: 657
- 4 程吉平. 武汉工业大学博士学位论文, 1989

SYNTHESIS OF TiN BY MICROWAVE CARBOTHERMAL REDUCTION OF TiO₂

LIU Binghai, OUYANG Shixi (State Key Laboratory for Synthesis and Processing of Advanced Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070), ZHANG Yue (University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)
(Manuscript received 1995-08-28, in revised form 1996-05-01)

ABSTRACT The possibility of manufacture of titanium nitride by microwave carbothermal reduction of titanium oxide was discussed. The mechanism and thermal dynamics of the reaction process was also studied. The results showed that the technology has unique advantages compared with the conventional carbothermal reduction method, for example it can not only lower the reaction temperature, shorten the synthesis cycle, but also can refine the powder particles, so the reactivity of the powder is improved.

KEY WORDS TiN, microwave heating, carbothermal reduction

Correspondent: OUYANG Shixi, professor, State Key Laboratory for Synthesis and Processing of Advanced Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070