

机械激活辅助熔盐法制备碳氮化钛研究

杨瑞嵩, 李明田

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:文章以氯化铵为氮源, 采用机械激活辅助熔盐法制备碳氮化钛, 研究表明, 反应温度的升高和球磨激活时间的延长, 均有助于减少副产物含量。所得 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 颗粒尺寸在 $0.5\ \mu\text{m} - 2\ \mu\text{m}$ 之间。同传统固态合成法相比, 采用该方法合成 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 粉体的反应温度大幅降低, 反应时间也大幅缩短。

关键词:机械激活; 熔盐; 碳氮化钛

中图分类号: TG148

文献标识码: A

碳氮化钛(TiCN)是一种性能优良的非氧化物陶瓷材料, 由于它具有熔点高、硬度大、耐腐蚀、抗氧化以及良好的导电、导热性等一系列优点, 在机械、化工、汽车制造和航空航天等许多领域得到了广泛的应用^[1-2]。主要体现在用于制备切削工具、模具、熔炼金属用坩埚、熔盐电解金属用电极衬里材料, 以及电触点和金属表面的被覆材料^[3]。

碳氮化钛粉体的主要制备方法有: 高温扩散法^[4], 高温氮化法^[5-6], TiO_2 碳热还原法^[7-8], 自蔓延高温合成法^[9-10], 氮解法^[11], 物理气相沉积^[12]和机械合金化法^[13]。这些新技术、新工艺在提高生产效率、节能降耗等方面有了较大的改善, 但还存在一些问题: (1) 许多新技术工艺还停留在实验研究阶段, 条件苛刻(通常是真空或可控气氛下), 工艺稳定性差, 离工业化批量生产还有很长距离。(2) 目前 TiCN 粉体的制备仍然以传统方法为主, 合成温度高、工艺周期长。

本文报导了一种基于机械合金化的制备材料新方法, 称之为机械激活辅助熔盐法。采用该方法已经成功制备出了多种合金、碳化物以及复合材料颗粒^[14-16]。该方法首先对原料粉末进行机械激活, 严格控制时间, 降低球磨带来的粉体污染; 接着使被活化粉体在熔盐中反应得到产物。本实验采用机械激活辅助熔盐法制备碳氮化钛, 分析了不同激活时间、熔盐温度对产物的影响, 并对熔盐中的反应过程进行了探讨。

1 实验

1.1 原材料和分析方法

用于制备 TiCN 粉体的原料: Ti 粉的粒径为 $75\ \mu\text{m}$ 、纯度为 99.9%; 活性炭粉的粒径为 $75\ \mu\text{m}$ 、纯度为 99.9%; NH_4Cl 的纯度为 99.9%; NaCl 的纯度为 99.9%; KCl 的纯度为 99.9%。实验用球磨机为南京大学仪器厂 QM-3A 型高速摆振式球磨机, 加热炉为立式炉。采用 Rigaku D/max-rB X-ray 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154\ \text{nm}$) 分析确定产物组成, 并利用 Cambridge S-360 扫描电镜(SEM) 观察产物形貌。

1.2 机械激活

取一定质量预定摩尔比的(Ti + C + NH_4Cl) 粉, 在充入高纯氩气保护、不锈钢球作为球磨介质的不锈钢罐中球磨混料一定时间, 球料比为 10:1, 转速 1200 r/min。将混合好的(Ti + C + NH_4Cl) 粉按预定重量比加入(NaCl + KCl) 混合盐, 按上述球磨条件再球磨混料 0.5 小时。将(Ti + C + NH_4Cl) 粉与盐的混合物在 3 MPa 的径向压力下压制成直径 15 mm、厚 3 mm-5 mm 的预制块。

1.3 熔盐反应

将等摩尔比的 NaCl 和 KCl 混合盐放入 50 mL 高铝陶瓷坩埚中, 升温至预设温度, 得到熔盐反应介质。将压制好的预制块放入高温熔盐中, 保温一定时间后, 将坩埚从加热炉中取出, 自然冷却至室温, 熔盐在坩埚中

凝固成盐块。将含有产物的盐块经过水洗、过滤,去除盐,最后经干燥处理得到合成产物。

2 结果与讨论

图1是混合原料(摩尔比 Ti: C: NH_4Cl = 1:0.7:0.3)粉末随球磨活化时间变化的 XRD 图谱。原料中的 C 为活性炭,经球磨后,活性炭无定形程度增加,因此在 XRD 衍射图谱中未见 C 的衍射峰。随着球磨活化时间的延长,衍射峰逐渐降低并宽化,这是由于球磨粉体的晶粒尺寸逐渐降低,内部缺陷逐渐增加导致的。球磨不同时间的粉末在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 熔盐中保温 30 分钟合成的产物主要由 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 和 TiO_2 组成,如图 2 所示。并且随着球磨混料时间的延长, TiO_2 的含量逐渐降低,说明延长球磨活化时间有利于降低副产物 TiO_2 的含量,同时随着球磨活化时间的延长, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 的衍射峰逐渐宽化,根据 Scherrer 公式^[17]可知,生成的 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 粉体晶粒尺寸随着球磨活化时间的延长而减小。

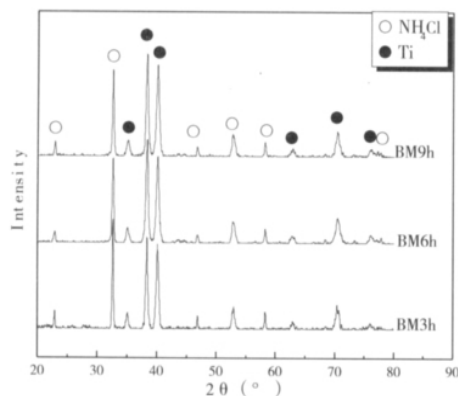


图1 原料粉末球磨活化不同时间的 XRD 图谱

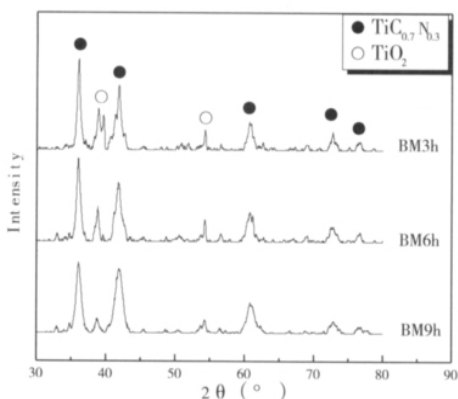


图2 球磨活化不同时间的原料经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 分钟后得到产物的 XRD 图谱

图3是原料粉末球磨活化不同时间后在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 熔盐中保温 30 分钟得到的产物的 XRD 图谱,产物包括 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 和 TiO_2 。由图 3 可知,随着球磨时间的延长,产物 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 的衍射峰逐渐降低并宽化。

图4是原料粉末球磨不同时间后在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 熔盐中

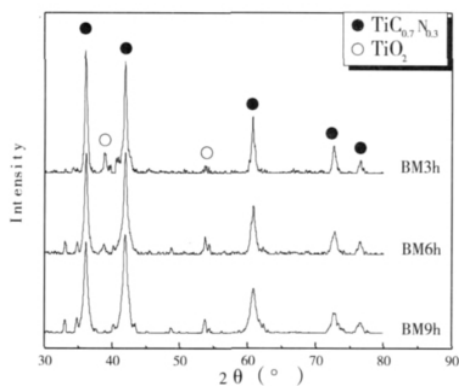


图3 不同时间球磨粉未经 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 分钟得到产物的 XRD 图谱

保温 30 分钟得到产物的 XRD 图谱。可见随着球磨时间的延长,产物 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 的衍射峰逐渐降低并宽化。对比图 3 和图 4 可知,在同一反应温度下,随着球磨活化时间的延长,主要反应产物 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 的衍射峰逐渐降低并宽化,说明 TiCN 晶粒的尺寸逐渐减小。

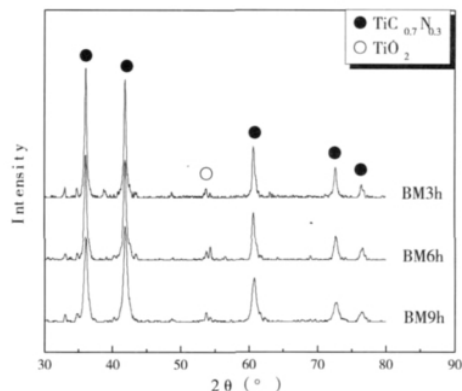


图4 不同时间球磨粉末在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 熔盐中保温 30 分钟得到产物的 XRD 图谱

图5是产物 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 颗粒的 SEM 形貌。从图 5 可以看出, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 颗粒尺寸分布范围大约在 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ - $2\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

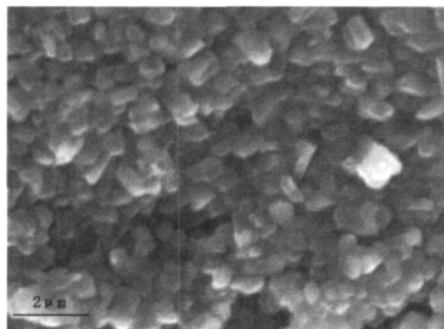


图5 产物 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 颗粒的 SEM 照片

合成 TiCN 粉体的氮源为氯化铵 (NH_4Cl),氯化铵受热易分解,反应方程式为:



当预制块放入熔盐后,熔盐对预制块的加热首先导致预制块中的氯化铵分解,分解后的 NH_3 在熔盐中同 Ti 和 C 进行反应生成 TiCN 。氯化铵分解产生的 HCl 气体将对熔盐产生搅动作用。这种搅动作用可能导致部分预制块脱离熔盐的包围而同空气接触,预制块中的 Ti 和氧气反应生成 TiO_2 。

由图 2、图 3 和图 4 可见,随着球磨时间的延长或反应温度的升高,产物中 TiO_2 所占比例均减少。随着球磨活化时间的延长, NH_4Cl 活性的提高, NH_4Cl 的分解速率增大,持续反应放出 HCl 的时间随之缩短,HCl 气体对熔盐的搅动时间也随之缩短,降低了预制块接触空气的几率,从而降低了预制块中 Ti 的氧化几率,因此,产物中 TiO_2 所占比例减少。由反应方程式可知, NH_4Cl 的分解反应为吸热反应,升高反应温度有利于吸热反应的进行,能使反应速率增加。随着温度的升高, NH_4Cl 分解速率增大,导致产物中 TiO_2 所占比例减少。

3 结束语

采用机械激活辅助熔盐法成功合成了亚微米级的 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 粉体,所得 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 颗粒尺寸在 $0.5 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$ 之间。同传统固态合成法相比,采用该方法合成 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 粉体的反应温度降低至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间缩短为 30 分钟。

参考文献:

- [1] Pastor H. Titanium-carbonitride-based Hard Alloys for Cutting Tools [J]. Materials Science and Engineering A, 1988, 105-106(5): 401-409.
- [2] Tsuda K, Aikegaya, Isobe K. Development of Functionally Graded Sintered Hard Materials [J]. Powder Metallurgy, 1996, 39(4): 300-304.
- [3] Zhang S Y. Titanium Carbonitride-base Cermets: Process and Properties [J]. Materials Science and Engineering A, 1993, 163(3): 141-148.
- [4] Kang S. Stability of N in Ti(CN) Solid Solutions for Cermets Applications [J]. Powder Metallurgy, 1997, 40(2): 139-142.
- [5] 陈森凤, 卢迪芬, 刘富德, 等. $\text{Ti}(\text{C}_{0.12}\text{N}_{0.88})$ 粉末的高温合成 [J]. 中国陶瓷, 2000, 36(5): 4-5.
- [6] 李喜坤, 修稚萌, 孙旭东. 淀粉还原氮化钛制备 TiCN 纳米粉 [J]. 东北大学学报, 2003, 24(3): 272-275.
- [7] 李喜坤, 修稚萌, 孙旭东, 等. 碳热还原法制备 TiCN 粉末 [J]. 粉末冶金工业, 2003, 14(1): 18-22.
- [8] 王辉平, 周书助. TiO_2 在 N_2 气氛中碳热还原直接合成 TiCN 固溶体的研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 1996, 127(12): 25-29.
- [9] Xiang J. Synthesis of $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ Ultrafine Powders by Carbothermal Reduction of TiO_2 Derived from Sol-gel Process [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(7): 933-938.
- [10] 康志君. $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 粉末 SHS 工艺研究 [J]. 硬质合金, 1996, 13(2): 82-84.
- [11] 黄向东, 葛昌纯, 夏元落. 氮解法制备 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粉末及其性能 [J]. 耐火材料, 1998, 32(2): 63-65.
- [12] 杨铁三, 黄经筒, 游本章, 等. 碳氮化钛系列镀层离子镀工艺 [P]. 中国专利: 91102459, 1991-11-06.
- [13] 武宏让. TiC-TiN 陶瓷体系的机械合金化 [J]. 粉末冶金技术, 1998, 16(1): 41-44.
- [14] Yang Ruisong, Xing Tingyong, Xu Renbo et al. Molten salt synthesis of tungsten carbide powder using a mechanically activated powder [J]. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(1): 138-140.
- [15] Yang Ruisong, Luo Fangwei, Xu Renbo. A Novel Method for Preparing Nano W_2C Powders in Molten Salt [J]. Materials Transactions, 2011, 52(1): 124-126.
- [16] Yang Ruisong, Cui Lishan, Zheng Yanjun et al. Molten salt synthesis of Mo_2C powder using a mechanically milled powder [J]. Materials Letters, 2007, 61(26): 4815-4817.
- [17] Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination [J]. Phys. Rev., 1939, 56(10): 978-982.

Research on the Synthesis of $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ by Mechanical Activation-assisted Molten Salts

YANG Rui-song, LI Ming-tian

(School of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: In this paper, NH_4Cl was used as nitrogen source to synthesize titanium carbonitride through mechanical activation-assisted molten salts method. The results showed that the content of the by-products decreased with the elevation of temperature and the extension of ball-mill activation time. The particle size of the end-products $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ was $0.5 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$. The reaction temperature to get $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ was much lower than traditional solid phase method. The required time of reaction was much shorter too.

Key words: mechanical activation; molten salts; titanium carbonitride