

TiO₂ 微波碳热合成纳米 TiC 及其转化过程研究

袁振侠¹, 陆有军^{1,2}, 陈炜晔¹, 吴澜尔^{1,2}

(北方民族大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 粉体材料与特种陶瓷省部共建重点实验室, 银川 750021)

摘 要: 以 TiO₂ 和纳米炭黑为原料, 机械干法混合后, 在 Ar 气氛下微波碳热合成纳米 TiC。合成产物通过 XRD 和 SEM 进行表征, 研究了 TiO₂ 粒径、反应温度、保温时间对微波碳热合成纳米 TiC 物相、显微形貌和 TiO₂ 自身转化率的影响。实验结果表明, 微波碳热还原合成纳米 TiC 经 1300℃ 保温 40 min 和 1400℃ 保温 30 min 可使 TiO₂ 充分反应, 且粒径为 40 nm 的 TiO₂ 的转化率可达到 98.2%, 合成的 TiC 粒度分布均匀, 平均粒径约小于 100 nm。此外, 根据固相扩散机制对不同反应温度下两种粒径 TiO₂ 转化率随时间的变化进行了 Avrami 方程拟合, 并绘制了两种粒径 TiO₂ 的转化曲线, 为 TiO₂ 与纳米炭黑微波合成纳米 TiC 提供理论参考。

关 键 词: 纳米 TiC; 微波合成; 物相分析; 扩散机制

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation of TiC Nano-particles and Transformation of TiO₂ via Microwave Carbothermic Reduction Route

YUAN Zhen-Xia¹, LU You-Jun^{1,2}, CHEN Wei-Ye¹, WU Lan-Er^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Beifang University of Nationalities, Yinchuan 750021, China 2. Key Laboratory of Powder Materials & Special Ceramics, Beifang University of Nationalities, Yinchuan 750021, China)

Abstract: TiC powders were prepared *via* microwave carbothermic reduction in Ar with TiO₂ and nano-carbon black as starting materials. Effects of TiO₂ particle sizes, temperature and holding time on phase compositions, particle morphologies and TiC yields in the reaction products were investigated by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Avrami equation was fitted to the change of TiO₂ conversion with time at different temperatures. Results show that TiO₂ powders with average diameters ranging from 40 to 400 nm were fully reduced at 1300-1400℃ for 30-40 min with TiC yield as high as 98.2%. TiC powder with uniform particle size less than 100 nm was obtained in case of reaction at 1400℃ for 30 min by using 40 nm TiO₂ as starting material. Transformation curves of TiO₂ were prepared for the synthesis of nano-TiC by microwave carbothermic reduction.

Key words: nano-TiC; microwave synthesis; phase analysis; diffusion mechanism

碳化钛是一种重要的无机非金属材料, 其晶体结构与 NaCl 相同, 具有熔点高((3140±90)℃)、硬度大、弹性模量大、耐腐蚀性好以及优异的导电、导热性能等优点^[1-2]。它主要作为原料用于制造 TiC 基陶瓷^[3]和

TiC 基金属陶瓷^[4], 作为增强剂或耐磨剂用于制造各种金属基陶瓷和金属基复合材料^[5-7]; 作为高温愈合剂用于制备氧化铝陶瓷基复合材料^[8-9]以及作为抗磨剂用于制备耐磨涂层^[10-12], 范围应用涉及机械加

收稿日期: 2016-11-25; 收到修改稿日期: 2016-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(51662002); 国家民委科研项目(14BFZ006); 2015 年宁夏回族自治区科技创新领军人才项目 National Natural Science Foundation of China (51662002); Project of State Ethnic Affairs Commission (14BFZ006); Innovative Talents of Ningxia

作者简介: 袁振侠(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2394053570@qq.com

通讯作者: 陆有军, 副教授. E-mail: youjunlu518@hotmail.com

工、表面工程、粉末冶金和电子工业等多个领域。

目前,碳化钛粉体的工业生产方法主要是用炭黑或石油焦在保护气氛下,在管式炉或电阻炉中 1600~2100℃ 的高温环境下经 10~24 h 还原二氧化钛来制备。该法的优势在于原料成本较低,工艺简单、生产效率高,但温度较高、时间较长、易出现大块团聚、颗粒形状不均匀等。经过不断优化,形成了改进的碳热还原法^[13-15]。此外,碳化钛微粉的合成方法还有自蔓延高温合成法(SHS)^[16]、直接碳化法^[17]、化学气相沉积法(CVD)^[18]、溶胶-凝胶法^[19]、镁热还原法^[20]、熔融金属浴合成法^[21]、机械力化学合成法^[22]、热等离子合成法^[23]和微波合成法^[24]等,这些合成方法都有各自的特点。

文献[24-27]报道的微波合成 TiC 研究中可分为两类:一类是直接使用金属钛粉与石墨在微波下合成碳化钛,该方法合成 TiC 时所用金属钛粉的价格昂贵;另一类是在微波加热下的碳热还原法,即本研究所采用的方法。本工作研究反应温度、保温时间及 TiO₂ 的粒径对微波碳热合成纳米 TiC 物相和显微形貌的影响,通过比较合成前后物料的质量变化来获得 TiO₂ 的转化率,并采用 Avrami 方程对反应过程进行拟合,分析 TiO₂ 的转化过程,最终绘制两种粒径 TiO₂ 的转化曲线,对 TiO₂ 与纳米炭黑微波合成纳米 TiC 提供理论参考。

1 实验方法

实验将纳米级炭黑(比表面积为 75~89 m²/g,上海昊化化工有限公司)和两种粒径的 TiO₂($d_{50}=40$ nm,纯度>99.9%,北京德科岛金科技有限公司; $d_{50}=400$ nm,纯度>99.0%,阿拉丁生化科技股份有限公司)按 TiO₂:C=3:1(mol)进行配比,在三维混料机(MX-18 型,郑州金海威科技实业有限公司)中干法混合 60 min,混料罐为塑料罐,混合介质为聚氨酯钢球。将混合料盛于坩埚中,置于微波高温实验炉(HAMILab-v4500 型,长沙隆泰微波热工有限公司)在 Ar 气氛保护下,反应温度为 1200~1400℃,保温时间为 10~90 min,升温速率控制在 20℃/min,合成纳米 TiC。保温结束后循环冷却水持续工作直至物料随炉降温至室温,确保 TiC 微粉在不被氧化的情况下取出并称重。

采用日本岛津公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对产物进行物相分析,采用德国 ZEISS-Sigma 500 场发射扫描电子显微镜表征产物的形貌及粒径,采用 OXFORD X-Max^N 能谱仪进行产物微区成分分析。

2 实验结果与分析

2.1 合成产物物相分析

图 1 为 40 nm TiO₂ 在 1200~1400℃ 范围反应 30 min,微波碳热还原得到的 TiC 的 XRD 图谱。由图 1 可知,1200℃ 反应产物中最强的衍射峰是 TiC 相,并有一定的中间产物 Ti₃O₅ 和 Ti₂O₃ 相存在。反应温度升高到 1300℃ 时,TiC 相的衍射峰逐渐增强,Ti₂O₃、Ti₃O₅ 相的衍射峰变弱乃至消失,大部分转化成 TiC 相。当反应温度为 1400℃ 时,产物仅有 TiC 相。

图 2(a, b)分别是 40 nm 和 400 nm 的 TiO₂ 在 1300℃ 保温 10~40 min 合成 TiC 产物的 XRD 图谱。由图 2(a)可知,粒径 40 nm 的 TiO₂ 在 1300℃ 保温 10 min 不能使 TiO₂ 中的氧被充分置换出来,产物中除了 TiC 相外,主要是大量的 Ti₂O₃ 和 Ti₃O₅ 相;当保温时间延长至 20~30 min 时,产物中 TiC 相的衍射峰持续增强,Ti₂O₃ 和 Ti₃O₅ 相的衍射峰逐渐减弱甚至消失;当保温时间延长至 40 min 时,产物中仅有 TiC 相。

在同样的条件下,粒径为 400 nm 的 TiO₂ 保温 10 min 的产物主要是 Ti₃O₅;延长保温时间至 20 min 时,Ti₃O₅ 相的衍射峰减弱,出现了 Ti₂O₃ 相,TiC 相的衍射峰也随之增强;保温时间延长到 40 min 时,中间产物消失,TiO₂ 完全转化为 TiC。结果表明,在反应初期,由于 400 nm 的 TiO₂ 与炭黑之间的接触面积比 40 nm 的 TiO₂ 小很多,固相扩散受到限制,使 400 nm 的 TiO₂ 反应速率较慢。而随着反应持续进行,两者未被碳还原的核心部分颗粒尺寸和保温 40 min 的转化程度近似相同。

图 3 为粒径为 40 nm 和 400 nm 的 TiO₂ 在 1300℃ 保温 40 min 合成产物的 XRD 图谱,其中 HWHM 为

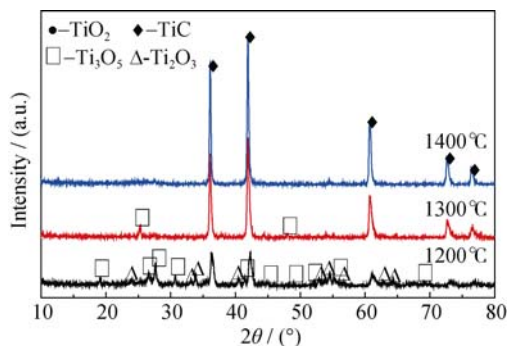


图 1 40 nm 的 TiO₂ 在不同温度反应 30 min 产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the products synthesized at different temperatures for 30 min by using 40 nm TiO₂ powders

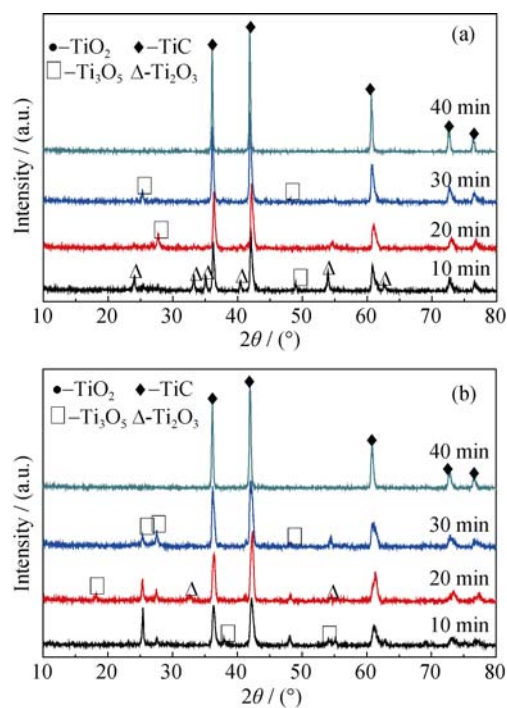


图2 40 nm(a)和400 nm(b)的 TiO_2 在 1300°C 合成产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of products synthesized at 1300°C using 40 nm (a) and 400 nm (b) TiO_2 powders as raw material

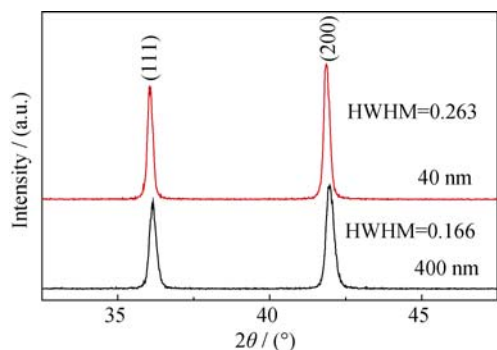


图3 不同粒径 TiO_2 1300°C -40min 合成产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of products synthesized at 1300°C for 40 min using TiO_2 powders with different particle sizes as raw material

(200)晶面衍射峰的半高宽数据。由图3可知, 40 nm 的 TiO_2 合成产物的衍射峰更强, 半高宽更大, 由 Scherrer 公式可知, 40 nm 的 TiO_2 合成的 TiC 晶粒细小、晶型完整。

2.2 SEM 分析

图4为微波碳热还原合成 TiC 颗粒的 EDS 能谱图, 由图可知, 样品含有 C、Ti、Al 元素, 不存在 O 元素, 其中 Al 元素来自于制样铝片。由此可以确定, 原料 TiO_2 已经完全转化为 TiC。图5(a~d)为不同条件下合成 TiC 的 SEM 照片, 由图5(a、b)可看出, 40

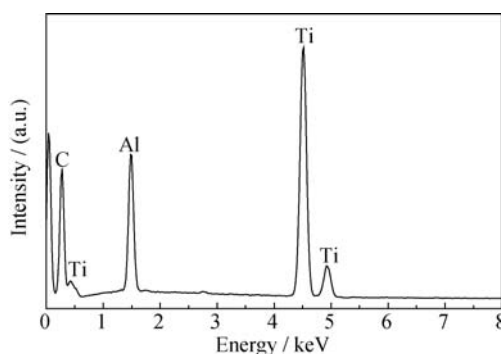


图4 合成 TiC 颗粒的 EDS 能谱图

Fig. 4 EDS spectrum of the synthesized TiC grain

和 400 nm 的 TiO_2 在 1400°C 保温 30 min 合成的 TiC 颗粒平均粒径约为 100 nm; 由图5(c、d)可以看出, 40 nm 的 TiO_2 在 1300°C 保温 40 min 合成的 TiC 颗粒的平均粒径约为 200 nm, 而由 400 nm 的 TiO_2 合成的 TiC 平均粒径约为 $1\ \mu\text{m}$ 。由此证明, 同等条件下, 40 nm 的 TiO_2 合成的 TiC 比 400 nm 的 TiO_2 的晶粒细小。另外, 由 1400°C 保温 30 min 与 1300°C 保温 40 min 合成的 TiC 颗粒的粒径大小可知, 在微波加热条件下, 保温时间对 TiC 晶粒长大影响显著。

2.3 TiO_2 转化的 Avrami 方程拟合及转化率曲线

TiO_2 的反应转变温度介于 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 之间, 低于原料及中间产物的熔点 (TiO_2 - 1830°C 、 Ti_2O_3 - 2130°C 、 Ti_3O_5 - 2180°C), 在热力学上满足 C 与 TiO_2 的还原反应^[27], 而微波化学反应较固相扩散传质快, 且由于 C 原子扩散需要通过两相界面使 TiO_2 不断脱氧之后碳化并长大^[28], 故反应是受扩散控制的 TiC 晶体生长过程。

Avrami 方程被应用于研究受扩散控制的固态相变、晶体生长和强度时效^[29-32]。由合成前后物料的质量变化计算得出, 在 1400°C 保温 30 min 时, 40 nm 的 TiO_2 的转化率可达到 98.2%, 同等条件下 400 nm 的 TiO_2 的转化率为 96.1%。为了更清晰地阐释 TiO_2 的转化过程, 对反应过程中 TiO_2 的转化率与时间的关系通过式(1)进行拟合。

$$F(t) = 1 - \exp(-Dt) \quad (1)$$

式中, D 为 C 原子的扩散系数, $F(t)$ 为 TiO_2 的转化率, t 为反应时间。图6(a、b)上半部分分别是粒径为 40 和 400 nm 的 TiO_2 在 1200°C 、 1300°C 和 1400°C 反应的函数拟合曲线。表1为两者在各反应温度下函数拟合曲线的扩散系数计算值, 由计算结果可以看出, 在相同的条件下 40 nm 的 TiO_2 比 400 nm 的 TiO_2 的扩散系数大, 原因是两者的比表面积差别较大; 对于任意一种颗粒而言, 温度对 TiO_2 转化率的促进作用都十分显著。

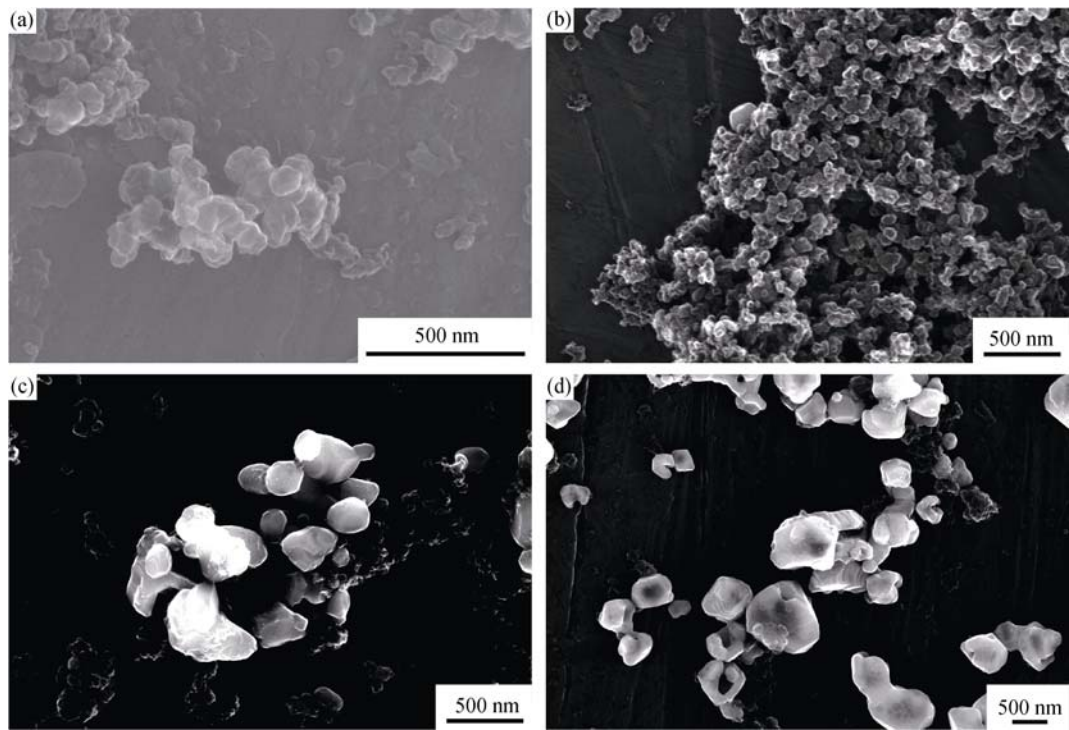


图 5 不同条件下合成 TiC 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of TiC powder prepared under different conditions

(a) 40 nm TiO₂, 1400°C-30 min; (b) 400 nm TiO₂, 1400°C-30 min; (c) 40 nm TiO₂, 1300°C-40 min; (d) 400 nm TiO₂, 1300°C-40 min

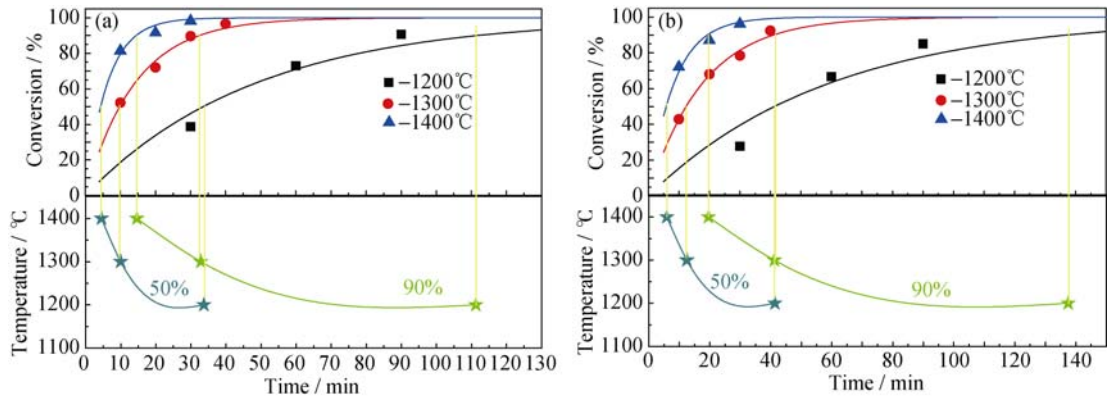


图 6 40 nm(a)和 400 nm(b) 的 TiO₂ 不同温度 Avrami 方程拟合图及其温度-时间-转化曲线

Fig. 6 Fitting curves of Avrami equation at different temperature and the Temperature-Time-Conversion graph using 40 nm (a) and 400 nm (b) TiO₂ powders as raw material

表 1 40 nm 和 400 nm TiO₂ 不同温度下反应的扩散系数
Table 1 Diffusion coefficient of the reaction system at different temperature using 40 nm TiO₂ and 400 nm TiO₂ powders as raw material

d_{50}/nm	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	D	Standard error
40	1200	0.02063	0.00255
	1300	0.07091	0.00353
	1400	0.15901	0.01508
400	1200	0.01677	0.00288
	1300	0.05615	0.00221
	1400	0.11888	0.00899

在 Avrami 方程拟合曲线中分别读取各温度下 TiO₂ 转化率达到 50%和 90%所需要的保温时间, 在 TiO₂ 转化率曲线图下方建立时间-温度坐标系, 分别连接 50%和 90%转化率时各温度和时间点, 就可以得到 TiO₂ 的 50%和 90%转化曲线。图 6(a, b)下半部分分别为粒径为 40 nm 与 400 nm 的 TiO₂ 微波合成纳米 TiC 的转化曲线。由图 6 可知, 两者 90%的转化曲线都较 50%的转化曲线更加平缓, 可见温度变化引起的扩散并非是非线性的控制反应。在反应初期, 由于反应满足热力学条件, 在高温下化学反应速度极快^[33-34],

且炭黑与 TiO₂ 直接接触不需要扩散传质, 所以可发生一定质量物质的反应; 随着反应的进行, TiO_{2-x} 会不断向 TiC_{1-y} 转变^[35], 反应层越来越厚, 造成传质距离变大, 反应物需以扩散方式通过生成物层^[28], 减弱了 TiO₂ 与 C 的接触, 使得 C 原子的扩散传质对反应速率的影响越来越大, 因此随着时间的延长, 高温高扩散速率的优势就越加明显, 而较低温度下由于 C 原子扩散能力差使得反应速率减缓, 这也是较低温度下 TiO₂ 转化率在后期难以提高的重要原因。对比粒径为 40 nm 和 400 nm 的 TiO₂ 可知, 两者 50% 转化曲线的各时间点差别较小, 而 90% 转化曲线的时间点则差别较大, 说明粒径较大的 TiO₂ 原料由于扩散距离较大且扩散界面面积较小, 使得 C 原子的扩散传质受限而导致其转化率较低。

3 结论

微波碳热合成 TiC 粉体在 1300℃ 保温 40 min 和 1400℃ 保温 30 min 均可实现使粒径为 40 nm 和 400 nm 的 TiO₂ 充分反应, 且最高转化率可达 98.2%。产物粒径受合成时间影响最为明显, 保温 30 min 内可合成平均粒径约为 100 nm 的 TiC 颗粒。

TiO₂ 转化率可通过 $F(t) = 1 - \exp(-Dt)$ 拟合, 其中原料的颗粒尺寸越小, 反应温度越高, 则扩散系数 D 越大。由此可根据实验条件计算确定纳米 TiC 的合理工艺参数。

参考文献:

- [1] MAO J, LI S, ZHANG Y, *et al.* The stability of TiC surfaces in the environment with various carbon chemical potential and surface defects. *Applied Surface Science*, 2016, **386**: 202–209.
- [2] Li Y L, TAKAMASA I. Incongruent vaporization of titanium carbide in thermal plasma. *Materials Science & Engineering A*, 2003, **345(1/2)**: 301–308.
- [3] XUE J X, LIU J X, ZHANG G J, *et al.* Improvement in mechanical/physical properties of TiC-based ceramics sintered at 1500℃ for inert matrix fuels. *Scripta Materialia*, 2016, **114(3)**: 5–8.
- [4] DING L, XIANG D P, PAN Y L, *et al.* In situ synthesis of TiC cermet by spark plasma reaction sintering. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, **661**: 136–140.
- [5] ACHARYA S, DEBATA M, ACHARYA T S, *et al.* Influence of nickel boride addition on sintering behaviour and mechanical properties of TiC–Ni based cermets. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, **685**: 905–912.
- [6] WANG Z, LIN T, HE X, *et al.* Fabrication and properties of the TiC reinforced high-strength steel matrix composite. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2016, **58**: 14–21.
- [7] MIAO S, XIE Z M, ZHANG T, *et al.* Mechanical properties and thermal stability of rolled W-0.5wt% TiC alloys. *Materials Science & Engineering A*, 2016, **671**: 87–95.
- [8] YOSHIOKA S, BOATEMAA L, ZWAAG S V D, *et al.* On the use of TiC as high-temperature healing particles in alumina based composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(16)**: 4155–4162.
- [9] LU JUN, ZHENG ZHI-XIANG, DING HOU-FU, *et al.* Surface crack-healing of Al₂O₃ ceramic-matrix composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **16(3)**: 535–540.
- [10] OLÁH N, FOGARASSY Z, SULYOK A, *et al.* Ceramic TiC/a: C protective nanocomposite coatings: Structure and composition versus mechanical properties and tribology. *Ceramics International*, 2016, **42(10)**: 12215–12220.
- [11] SAHOO C K, SONI L, MASANTA M. Evaluation of microstructure and mechanical properties of TiC/TiC-steel composite coating produced by gas tungsten arc (GTA) coating process. *Surface & Coatings Technology*, 2016, **307**: 17–27.
- [12] ZHAO X, ZHUO Y, LIU S, *et al.* Investigation on WC/TiC interface relationship in wear-resistant coating by first-principles. *Surface & Coatings Technology*, 2016, **305**: 200–207.
- [13] SHAHBAHRAMI B, HAKAMI M, BASTAMI H, *et al.* Synthesis of titanium carbide powder by carbothermic reduction method. *Material Research Innovations*, 2010, **14(1)**: 87–88.
- [14] REN R M, YANG Z G, SHAW L L. Synthesis of nanostructured TiC via carbothermic reduction enhanced by mechanical activation. *Scripta Materialia*, 1998, **38(5)**: 735–741.
- [15] KOC R, FOLMER J S. Synthesis of submicrometer titanium carbide powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80(4)**: 952–956.
- [16] BENOIT C, ELLEN H, NIKHIL K, *et al.* TiC nucleation/growth processes during SHS reactions. *Powder Technology*, 2005, **157(1)**: 92–99.
- [17] YU YIN-HU, WANG TAO, ZHANG HONG-MIN, *et al.* Low temperature combustion synthesis of TiC powder induced by PTFE. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(3)**: 272–276.
- [18] CETINKAYA S, EROGLU S. Chemical vapor deposition of carbon on particulate TiO₂, from CH₄, and subsequent carbothermal reduction for the synthesis of nanocrystalline TiC powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(5)**: 869–876.
- [19] PREISS H, BERGER L M, SCHULTZE D. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19(17)**: 195–206.
- [20] LEE D W, ALEXANDROVSKII S, KIM B K. Mg-thermal reduction of TiCl₄+C_xCl₄, solution for producing ultrafine titanium car-

- bide. *Materials Chemistry & Physics*, 2004, **88(1)**: 23–26.
- [21] CLICHE G, DALLAIRE S. Synthesis of TiC and (Ti, W)C in solvent metals. *Material Science & Engineering A*, 1991, **148(2)**: 319–328.
- [22] RAHAEI M B, RAD R Y, KAZEMZADEH A, *et al.* Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders. *Powder Technology*, 2012, **217(2)**: 369–376.
- [23] MOHAPATRA S, MISHRA D K, SINGH S K. Microscopic and spectroscopic analyses of TiC powder synthesized by thermal plasma technique. *Powder Technology*, 2013, **237(176)**: 41–45.
- [24] GUNNEWIEK R F K, SOUTO P M, KIMINAMI R H G A. Microwave-assisted synthesis of TiC by carbothermal reduction. *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites IV: Ceramic Transactions*, 2012, **234**: 93.
- [25] AHMAD I, DALTON R, CLARK D. Unique application of microwave energy to the processing of ceramic materials. *Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1991, **26(3)**: 128–138.
- [26] HASSINE N A, BINNER J G P, CROSS T E. Synthesis of refractory metal carbide powders via microwave carbothermal reduction. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1995, **13(6)**: 353–358.
- [27] LIU YANG, ZENG LING-KE, HU XIAO-LI. Thermodynamic studies on microwave synthesis of nano-TiC powders. *China Ceramic Industry*, 2003, **10(3)**: 20–23.
- [28] 刘韩星, 欧阳世翕. 无机材料微波固相合成方法与原理. 北京: 科学出版社, 2006: 104.
- [29] KARAMANOV A, AVRAMOV I, ARRIZZA L, *et al.* Variation of Avrami parameter during non-isothermal surface crystallization of glass powders with different sizes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, **358(12/13)**: 1486–1490.
- [30] CELIK F A, KAZANC S. Crystallization analysis and determination of Avrami exponents of CuAlNi alloy by molecular dynamics simulation. *Physica B Condensed Matter*, 2013, **409(1)**: 63–70.
- [31] KARMAKAR P, SUBUDHI A K, BISWAS K, *et al.* Crystallization kinetics analysis of BaF₂ and BaGdF₃ nanocrystals precipitated from oxyfluoride glass systems: a comparative study. *Thermochimica Acta*, 2015, **610**: 1–9.
- [32] ARSHAD M A, MAAROUFI A K. Relationship between Johnson-Mehl-Avrami and Šesták-Berggren models in the kinetics of crystallization in amorphous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, **413(6/7)**: 53–58.
- [33] ZHOU YI-MING, XIN XIN-QUAN. Synthetic chemistry for solid state reaction at low-heating temperatures. *Chinese Journal Of Inorganic Chemistry*, 1999, **15(3)**: 273–292.
- [34] YUAN ZHENG-XIA, LU YOU-JUN, WU LAN-ER. Synthesis SiC powder from silicon and carbon black via microwave heating route. *Advanced Ceramics*, 2016, **37(3)**: 190–197.
- [35] AFIR A, ACHOUR M, SAOULA N. X-ray diffraction study of Ti-O-C system at high temperature and in a continuous vacuum. *Journal of Alloys & Compounds*, 1999, **288(1/2)**: 124–140.