

文章编号: 1000-324X(2006)06-1325-08

纳米 $K_2Ti_6O_{13}w$ 合成中的形态演化和生长机理

徐艳姬^{1,3}, 徐明霞¹, 申玉田², 崔春翔³

(1. 天津大学材料学院, 天津 300072; 2. 清华大学材料系, 北京 100084; 3. 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

摘 要: 以纳米 TiO_2 为原料, 通过煅烧反应制备了纳米 $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须, 对晶须合成中温度和时间诱导的相变、形态演化和生长机理等进行了原位研究. 结果表明: 纳米 TiO_2 作原料可显著降低晶须合成温度, 适宜的煅烧温度为 $900\sim 1100^\circ C$. 形态演化观察和高温 XRD 分析表明: $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须的相变及生长对温度极为敏感, 形态演化是基于初期爆发式的相变和随后串并联式的长大. $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须的生长遵守本研究提出的串并联机制, 晶须轴向的生长台阶是串并联生长的直接结果.

关 键 词: $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须; 形态演化; 生长机理

中图分类号: TB383, TQ343 **文献标识码:** A

1 引言

六钛酸钾晶须 ($K_2Ti_6O_{13}$ whisker, 简称 $K_2Ti_6O_{13}w$) 具有优异的力学性能, 其特殊的隧道结构又赋予其许多独特的物理化学特性, 且成本比其他晶须低得多, 因而在航空航天、汽车、机电、建材和军事等众多领域具有广阔的应用前景^[1~5]. $K_2Ti_6O_{13}w$ 的制备一般是将钾源化合物和钛源化合物按一定的摩尔比混合, 然后在高温下煅烧而制得. 由于具有工艺简单、利于实现规模化连续生产的优点, 烧结法及改进的烧结法是 $K_2Ti_6O_{13}w$ 的主要制备方法^[1], 目前一半以上的工业化钛酸钾晶须都是用该方法生产的.

$K_2Ti_6O_{13}w$ 的烧结法合成首先是 $K_2Ti_6O_{13}$ 的合成, 其次是热力学和动力学上确保 $K_2Ti_6O_{13}$ 的长大沿特定的晶体学方向择优生长, 从而演化成高长径比的晶须形态. 不适宜的热力学和动力学条件将导致 $K_2Ti_6O_{13}$ 以颗粒形态生长, 从而导致晶须合成失败. 煅烧温度、时间和钾钛比是决定晶须合成的关键因素, 人们在这方面已经做了大量的工作^[1~7]. 另一方面, $K_2Ti_6O_{13}w$ 的形态演化必然要基于特定的生长机理, 不同的研究者结合各自的实验条件对钛酸钾晶须的生长机理进行了研究^[2,8,9]. 但是从本质上讲, 晶须的生长是一个动态过程, 生长机理的阐释最终要基于晶须生长过程的原位动态研究, 然而目前有关 $K_2Ti_6O_{13}w$ 生长过程原位动态研究方面的工作仍然很欠缺. $K_2Ti_6O_{13}w$ 合成的原位动态研究就是利用较为先进的动态手段去捕捉晶须生长的动态信息, 主要包括形态演化和动态相变两方面的内容.

收稿日期: 2005-12-14, 收到修改稿日期: 2006-05-08

基金项目: 国家自然科学基金 (50072014); 河北省博士基金 (408065)

作者简介: 徐艳姬 (1972-), 女, 博士研究生. E-mail: xuyanji@eyou.com

此外, 研究表明^[1~5]: $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的煅烧合成一般需要在 1100°C 以上的高温进行长时间煅烧, 为了降低高温能耗和减少碱性条件下的高温设备腐蚀, 降低 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的煅烧合成温度一直是工艺研究不懈追求的目标之一. 纳米 TiO_2 具有较大的比表面积和表面能, 因此, 若使用纳米 TiO_2 作原料, 就有望降低煅烧合成温度, 并制备纳米尺度的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$. 本研究以纳米锐钛矿型 TiO_2 和 K_2CO_3 试剂为原料, 系统地研究了 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 合成过程中的形态演化、动态相变和生长机理, 分析所制备的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的微结构和生长晶体学, 试图为 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 合成工艺的优化提供一定的借鉴.

2 实验

2.1 形态演化及微结构观察

$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须用纳米 TiO_2 系采用醇盐水解法制备, 粒度约为 20nm , 为锐钛矿型结构 (A-TiO_2). 将 K_2CO_3 和纳米 A-TiO_2 按 1: 5.5 摩尔比 (K/T 比) 混合均匀后, 置于 SRJX-8-13 型程序控制箱式高温炉中利用烧结法合成 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$, 分别在 900 、 1000 、 1100 和 1200°C 各保温 15min 、 0.5h 、 1h 、 2h 和 3h , 全部样品均到温装炉, 保温后空冷以冻结不同合成条件下 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 生长的动态信息 (注: 由于样本很小, 经测定由试验温度降至 300°C 仅需 20s). 全部样本在 Philips XL30 型扫描电子显微镜 (SEM) 上对比观察, 分析 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的形态演化过程. 晶须微结构观察使用 Philips TECNAI-20 型透射电子显微镜 (TEM).

2.2 高温 XRD 分析

高温 X 射线衍射 (HTXRD) 分析使用 Philips X'Pert 30 型转靶 X 射线粉末衍射仪, 铜靶, 管压为 45kV , 管电流为 45mA , 衍射扫描步长为 $0.02^\circ/\text{s}$. 将 K_2CO_3 和纳米 A-TiO_2 按 1:5.5 摩尔比混合均匀, 随后置于 X 射线衍射仪的高温室中进行原位恒温延时 XRD 分析, 具体方案如下: 以 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热, 随后同一个样本在固定温度下连续进行 9 个循环的检测分析, 每个循环约耗时 20min , 其中保温约 3min , 检测所用时间约 17min 左右. 分别在 800 、 900 、 1000 、 1100 和 1200°C 五个固定温度下进行检测.

3 结果和讨论

3.1 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 合成中的形态演化和相变

图 1 是 900 和 1000°C 下煅烧不同时间晶须形态演化的 SEM 图像. 由 900°C 形态演化的 SEM 图像 (图 1(a)~(c)) 可知: 煅烧初期 (15min), 在 K_2CO_3 分解和熔化的驱动下, K_2CO_3 与纳米 A-TiO_2 的混合原料首先快速团聚成大量大小不一的松散颗粒, 每个颗粒均由许多放射状的纳米晶须组成, 晶须直径约 $50\sim 90\text{nm}$, 长度约 $300\sim 500\text{nm}$. 对应的 HTXRD 分析 (图 2) 表明: 该温度下的煅烧产物为 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 大约 40min 后, 纳米 A-TiO_2 即可完全转变为 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. 考虑到原始纳米 A-TiO_2 颗粒的尺寸仅约 20nm , 因此纳米 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 是由 TiO_2 颗粒爆发式地快速串联生长而形成. 随着煅烧时间的延长, 纳米 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的直径和长度均有一定的增加, 煅烧 180min 后 (图 1(c)), 晶须直径大约在 100nm 左右, 长度约 700nm , 同时, 晶须的结晶越来越好, 轮廓越来越清晰, 但是没有发现新的物相形成 (图 2). 1000°C 的 SEM 系列图像 (图 1(d)~(f)) 表明: 初期经过 15min 的煅烧即爆发式地生成了直径约 $80\sim 100\text{nm}$, 长约 $1\sim 1.3\mu\text{m}$ 的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$. 对应的 HTXRD 分析表明 (图 2): 该温度下 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的合成仅需

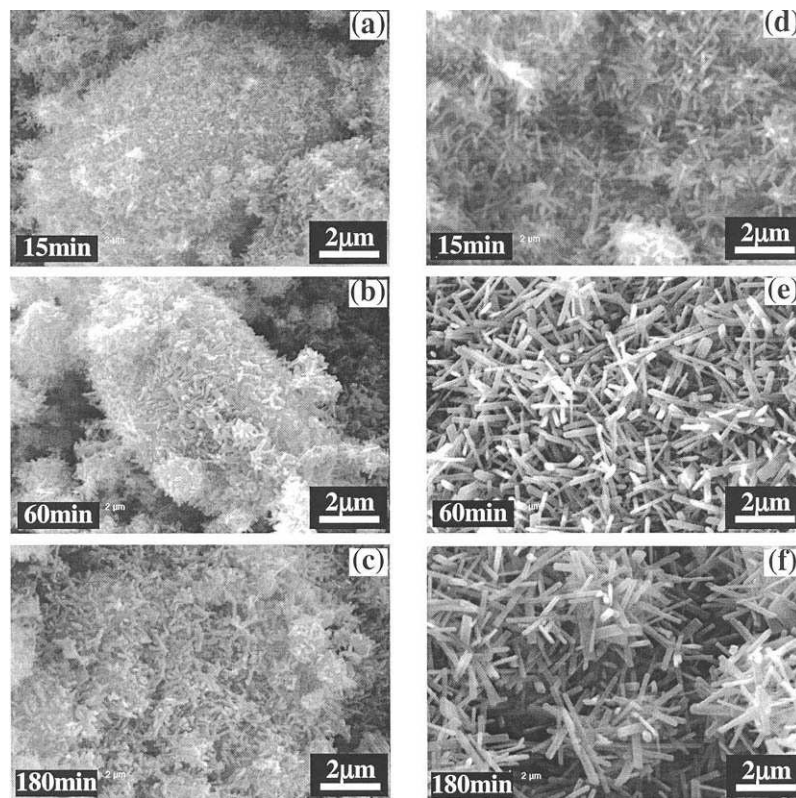


图 1 900°C(a)~(c) 和 1000°C(d)~(f) 煅烧不同时间合成 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的 SEM 照片

Fig. 1 Morphologic evolution of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ synthesized by calcining at 900°C (a)–(c) and 1000°C (d)–(f) for different time

要 20min 即可完成. 随着煅烧时间的进一步延长, 晶须不断地通过串并联生长模式进一步快速长长并变粗; 60min 后, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的直径变得不均匀, 在 80~170nm 的范围内分布, 而长度在 2mm 以上. 随着煅烧时间的进一步延长, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 衍射峰保持不变, 说明没有新的物相形成 (图 2), 晶须只是在长度和直径方向上有一定程度地长大 (图 1(f)), 但是总体讲生长速度明显变慢. 形态演化观察与对应的 HTXRD 衍射对照分析可知: 采用纳米 A- TiO_2 作原料, 可制备纳米 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$, 与常规 TiO_2 原料 (尺寸通常 > 100nm) 相比, 还可大大降低煅烧温度 (降幅达 200°C), 显著缩短煅烧时间; 一定温度下晶须的生长是“爆发式的”, 继初期爆发式地串并联生长之后, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的生长在动力学上迅速变慢, 进一步延长煅烧时间, 晶须长大不明显, 因此, 采用纳米 TiO_2 作原料合成 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 时, 不宜采用过长的煅烧时间.

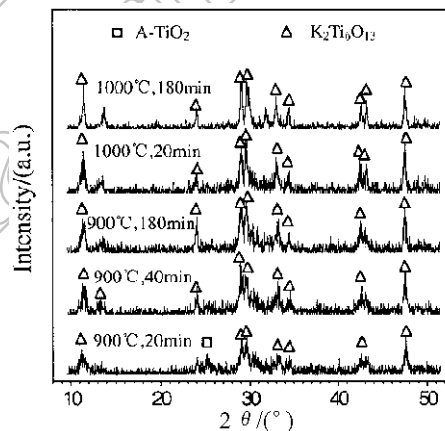


图 2 900 和 1000°C 下煅烧不同时间所得产物的 HTXRD 图谱

Fig. 2 HTXRD patterns of the products obtained by calcining at 900 and 1000°C for different time

图 3 是 1100 和 1200°C 下煅烧不同时间 $K_2Ti_6O_{13}w$ 形态演化的 SEM 图像. 由图 3(a)~(c) 可知, 经过 1100°C×15min 的煅烧, 形成了直径 130nm 左右, 长度在 2μm 以上的 $K_2Ti_6O_{13}w$. 随着煅烧时间的延长, 晶须在长度和直径方向不断长大, 但是总体上在 120min 之前长大不是很剧烈, 但是 180min 后, 晶须在直径方向上急剧变粗, 甚至达 1μm 以上, 同时伴随着一定程度的烧结结块. 由图 3(d)~(f) 可知, 1200°C 煅烧 15min 后迅速形成相对较粗的 $K_2Ti_6O_{13}w$; 随着煅烧时间的延长, 60min 时晶须即已经出现了烧结结块的现象, 180min 后结块更加严重, 并逐渐烧结成一个整体. 由此可见, 当用纳米 A-TiO₂ 作原料时, 不宜采用 1200°C 及以上的高温进行 $K_2Ti_6O_{13}w$ 的合成, 适宜的煅烧温度为 900~1100°C.

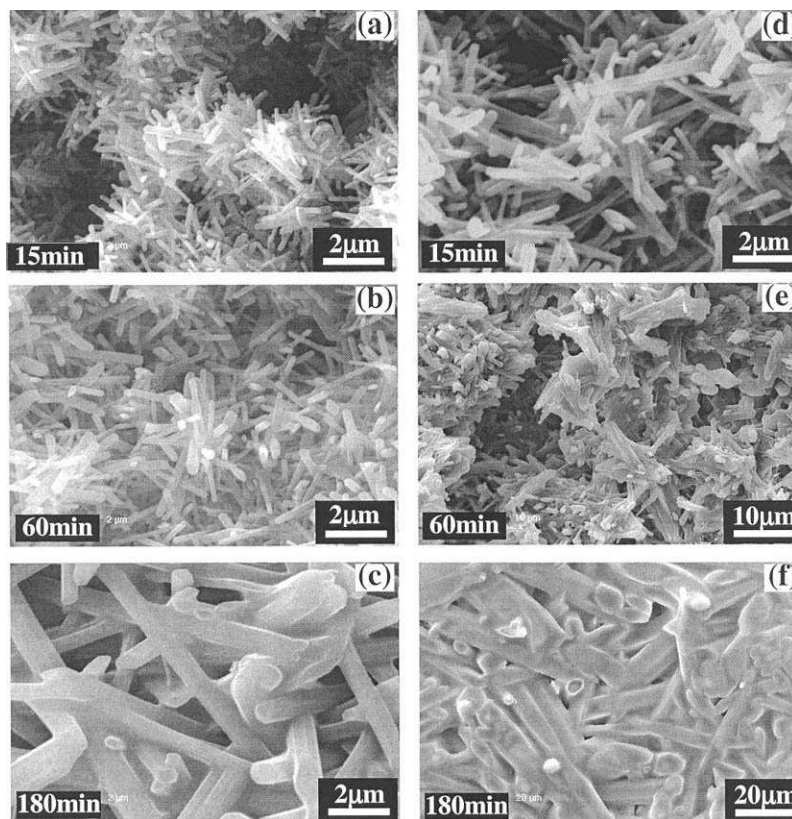


图 3 1000°C (a)~(c) 和 1200°C (d)~(f) 煅烧不同时间合成 $K_2Ti_6O_{13}w$ 的 SEM 照片

Fig. 3 Morphologic evolution of $K_2Ti_6O_{13}w$ synthesized by calcining at 1100°C (a)~(c) and 1200°C (d)~(f) for different time

3.2 $K_2Ti_6O_{13}w$ 的微结构

图 4 是 1100°C×60min 煅烧合成的纳米 $K_2Ti_6O_{13}w$ 微结构的 TEM 图像. 图 4(a) 低倍 TEM 像表明 AB 晶须的直径大约在 100nm 左右; 对应的高分辨 HRTEM 像和选区电子衍射 (图 4(b)、(c)) 证明是 $K_2Ti_6O_{13}w$, 且晶须的轴向生长方向平行于 (001) 晶面. 图 4(d)、(e) 分别是图 4(a) 中 A、B 两个矩形区域的放大像, 由图可知: 晶须在 A 和 B 两处各存在一个台阶, 并且两个台阶分布在晶须的同一侧, 台阶宽度大约为 15~20nm, 这一尺寸与纳米 A-TiO₂ 原料的尺度相当, 因此两个台阶的对称分布可以认为是大量纳米 A-TiO₂ 颗粒依附于较粗 (约 100nm) 晶须进行串联生长, 并形成一根直径与 A-TiO₂ 粒度相当的较短晶须的结

果. 由于在台阶附近具有极为有利的生长条件, 故此时晶须的生长主要集中在两个楔形台阶上 (图 4(f)), 并依附于已有晶须进行快速生长; 同时较细的依附晶须与较粗的长晶须进行并联生长. 从图 4(d)、(e) 来看, 两根晶须并联生长后, 已经融合在一起而形成了一个单晶体.

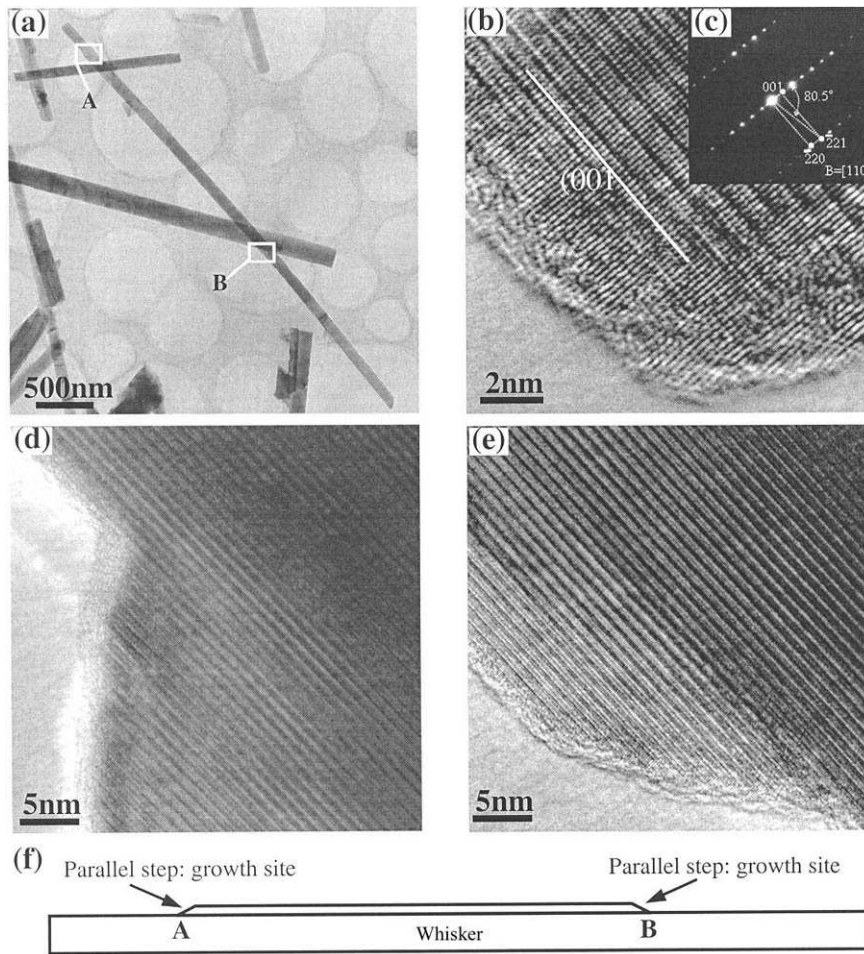


图 4 纳米 $K_2Ti_6O_{13}w$ 的微结构

Fig. 4 Microstructures of nanometer $K_2Ti_6O_{13}$ whisker

(a) Whisker morphology; (b) [110] HRTEM image of the whisker tip; (c) Corresponding electron diffraction pattern; (d) Growth steps corresponding to 'A' and 'B' in (a) respectively; (f) Schematic diagram showing concatenation growth at the parallel steps

图 5(a) 显示两个直径相当的晶须亦可直接通过并联方式长粗, 端部的 HRTEM 像表明晶须结晶完整, 没有任何缺陷, 但表面存在约 2nm 的非晶层. 图 4(a) 和图 5(a) 中的两根晶须的长径比均在 20 以上, 说明在 $1000^{\circ}C \times 60min$ 的煅烧条件下可以合成高质量的纳米 $K_2Ti_6O_{13}w$. 图 5(b)、(c) 中对应的选区电子衍射分析和 HRTEM 观察均表明: 该 $K_2Ti_6O_{13}w$ 轴向生长方向平行于 (201) 晶面.

对不同的 $K_2Ti_6O_{13}w$ 作进一步的电子衍射分析, 将其所反应的晶须轴向生长方向归纳于表 1. 由表可知: $K_2Ti_6O_{13}w$ 轴向平行于 (001)、(200)、(602)、(201) 和 (203) 晶面. 根

据晶带轴定理, 上述 5 个晶面同属于一个晶带轴 $[010]$, 这种统计上的必然性充分证明了: 不同的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须个体具有相同的轴向生长方向 $[010]$, 这与 Li 等^[10] 的研究结果相一致.

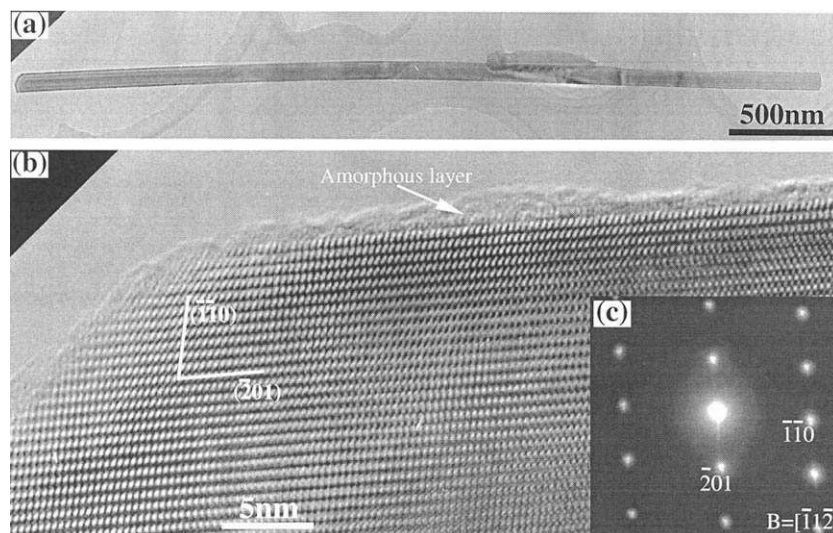


图 5 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的并联生长

Fig. 5 Parallel growth of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$

(a) Morphology of parallel growth; (b) HRTEM image of the whisker tip;
(c) Corresponding electron diffraction pattern

表 1 不同电子衍射谱所反应的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的轴向生长方向

Table 1 Growth difection of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whisker axis reflected
in different diffraction patterns

Corresplnding zone axis	$[110]$	$[001]$	$[1\bar{1}0]$	$[\bar{1}03]$	$[15\bar{3}]$	$[\bar{1}1\bar{2}]$	$[372]$
Planes parallel to Whisker axis	(001)	(200)	(001)	(602)	(602)	$(\bar{2}01)$	$(\bar{2}03)$
Growth direction of whisker axis	Parallel to $[010]$ zone axis						

3.3 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的生长机理

$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的合成是一个按照特定生长机制进行形态演化的过程. Choy 等^[2] 的研究认为: $(1114 \pm 15)^\circ\text{C}$ 下, 过量 K_2CO_3 首先与 TiO_2 反应合成稳定的固相 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 随后在缓冷过程中 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 与富 K_2O 的熔体逐步反应形成 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 晶须. Lee 等^[8] 认为钛酸钾的晶须形貌是在缓慢冷却过程中由于富 K_2O 相的收缩而形成的. Bao 等^[9] 提出了“熔体诱导生长模型”, 认为煅烧过程中生成的晶须通过液相熔体相互粘结和聚集形成了烧结物. 前人 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的煅烧合成大多采用了 1:3 或更高的 K/T 比, 因此钛酸钾晶须生长机理的讨论和模型提出是基于在反应合成过程中存在较多液相和较为显著的钾组分烧损挥发; 并且由于 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的制备一般都是经后续的水合处理通过 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 晶须间接的煅烧合成, 因而生长机理的研究也大多是基于 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{w}$ 的合成过程而提出的.

本研究采用了较小的 K/T 比 (1:5.5, 这接近于 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的 K/T 比的理论值 1:6), 此时 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 反应合成过程中液相的含量将很有限, 且其存在也很短暂; 尤其是以纳米 A- TiO_2 作原料时, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的合成速度显著加快, 合成过程中也不存在 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 等低钛酸钾产物 (图 2). 因此, 小 K/T 比下纳米 A- TiO_2 作原料时 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的生长条件具有明显的特殊性, 常规的晶须生长理论, 如 VLS 理论、VS 理论和 LS 理论等, 以及现有的钛酸钾晶须生长理论都不再适用.

K、Ti、O 原子在 TiO_2 中具有极为迅速的扩散能力^[11], 从 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的生长本质来讲, 由于 TiO_2 原料的熔点 (1800°C 以上) 远远高于所采用的合成温度, 因此 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的生长必然与微观上的 K、Ti、O 原子集体性的扩散迁移密切相关, 但是这方面一直没有引起重视. 本研究基于晶须的形态演化和微结构观察提出了 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的串并联生长机理 (图 6): 首先大量的纳米 TiO_2 颗粒与熔融态的非晶 K_2CO_3 和 / 或 K_2O 借助快速的 K、Ti、O 原子扩散转变为 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 同时以串联方式形成细而短的纳米 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$; 随后晶须既可通过并联台阶部位的串联附着生长而实现粗化 (图 4(f)), 又可通过两根以上晶须的直接并联合并而粗化 (图 5(a)), 同时两根以上的晶须亦可通过串联方式长长, 而晶须沿轴向存在生长台阶则是串并联生长的直接结果. $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的形态演化主要是基于初期爆发式的相变和随后串联方式的长长及并联方式的长粗.

如图 6 所示, 由于 TiO_2 颗粒原料的空间分布是随机的, 因此串并联生长的结果是初生晶须将出现不同程度的弯曲, 但是生长过程中晶须通过 K、Ti、O 原子的快速扩散而实现平直化的趋势在热力学上也将自发的同时进行, 从而最终得到平直而光滑的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$; 但是当原子扩散在一定的时间内不足以消除串联弯曲及生长台阶时, 最终将形成少量弯曲或带有台阶的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$.

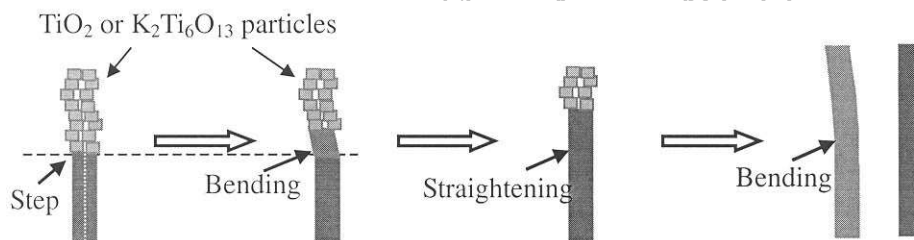


图 6 纳米 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 晶须的串并联同步生长模型

Fig. 6 Model showing simultaneous concatenation and parallel growth of nano- $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$

4 结论

1. 以纳米 TiO_2 为原料, 通过煅烧反应合成了纳米 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$, 且晶须合成温度显著降低, 适宜的合成温度为 $900\sim 1100^\circ\text{C}$.
2. 形态演化观察和动态高温 XRD 分析表明: $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的相变及生长对温度极为敏感, 一定温度下晶须的生长是“爆发式的”. $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 的生长遵守本研究提出的串并联生长机理, 晶须轴向的生长台阶则是串并联生长的直接结果. 晶须的形态演化主要是基于初期爆发式的相变和随后串并联方式的长长.
3. 选区电子衍射分析和 HRTEM 观察表明: $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{w}$ 轴向生长方向平行于 $[010]$ 方

向, 表面存在约 2nm 的非晶层.

参考文献

- [1] Bao N Z, Shen L M, Feng X, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87** (3): 326–330.
- [2] Choy J H, Han Y S. *Materials Letters*, 1998, **34**: 111–118.
- [3] 刘玉明 (LIU Yu-Ming). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9** (1): 83–88.
- [4] 韩培德, 梁建, 于愿, 等. 稀有金属材料与工程, 2005, **34** (1): 56–59.
- [5] Sun X M, Chen X, Li Y D. *Inorganic Chemistry*, 2002, **47**: 4996–4998.
- [6] 付敏, 江志东, 马紫峰 (FU Min, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 808–814.
- [7] 刘峰, 向兰, 金涌 (LIU Feng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (4): 784–788.
- [8] Lee C T, Um M H, Kumazawa H. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83** (5): 1098–1102.
- [9] Bao N Z, Feng X, Lu X H, *et al.* *Journal of Materials Science*, 2002, **37**: 3035–3043.
- [10] Li G L, Liu M, Wang G H. *Journal of materials research[J]*, 2001, **16** (12): 3614–3620.
- [11] 申玉田. $K_2Ti_nO_{2n+1}/Ti$ 合金的制备、微结构及其生物医学特性研究. 天津: 河北工业大学博士毕业论文, 2003. 66–68.

Morphologic Evolution and Growth Mechanism Involved in the Synthesis of Nanometer $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers

XU Yan-Ji^{1,3}, XU Ming-Xia¹, SHEN Yu-Tian², CUI Chun-Xiang³

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The present work was aimed at *in situ* studies of temperature and time induced phase transition, morphologic evolution, growth mechanism, and microstructure of $K_2Ti_6O_{13}$ nano-whiskers synthesized by calcination reaction using nanometer TiO_2 as the starting material. The experimental results indicate that the use of nanometer TiO_2 greatly reduces calcination temperature with a suitable calcination temperature range of 900~1100°C. Observation of morphologic evolution and dynamic HTXRD analysis show that the phase transition and growth of $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers are quite sensitive to calcination temperature, and the morphologic evolution of $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers is mainly based on the fulminous phase transition at the initial stage and subsequent concatenation-parallel growth in length and diameter. The growth of $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers follows the concatenation-parallel growth mechanism developed in this study, which directly results in the formation of growth steps along the axis of the whiskers.

Key words $K_2Ti_6O_{13}$ whisker; morphologic evolution; growth mechanism