

# 反应球磨钛与尿素制备氮化钛的反应机理研究

孙金峰, 李晓普, 梁宝岩, 赵玉成, 王明智

(亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 燕山大学 材料学院, 秦皇岛 066004)

**摘要:** 将 Ti 粉与尿素在室温下进行反应球磨制备了 TiN 粉末, 对球磨不同时间后的粉末进行 XRD 分析, 采用 TG-FTIR 技术分析了尿素的分解温度与产物, 利用 TEM 及 EELS 观察和分析了球磨 70h 粉末的微观形貌、结构及成分。结果发现, 球磨 70h 合成了纳米 TiN 粉末, 晶粒度为 6~7nm, Ti/N 原子比约为 1.0:0.6。经 800℃, 5h 真空退火处理后粉末的 XRD 谱图表明粉末组成为单相 TiN。在反应球磨过程中, Ti 与尿素的分解产物  $\text{NH}_3$  与  $\text{HNCO}$  发生反应形成 TiN, 随球磨时间延长, Ti 的缺陷能增大、活性增加, N 在 Ti 中的扩散激活能减小, 在球磨作用下 N 的扩散距离变短, TiN 的含量逐渐增加形成晶核并逐渐长大形成纳米晶。

**关键词:** 反应球磨; 氮化钛; 纳米晶; 结构表征

中图分类号: TB321

文献标识码: A

## Study on Reaction Mechanism of Reactive Ball Milling of Ti with Urea to Prepare TiN Powder

SUN Jin-Feng, LI Xiao-Pu, LIANG Bao-Yan, ZHAO Yu-Cheng, WANG Ming-Zhi

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** Titanium nitride (TiN) powders were synthesized by reactive ball milling titanium (Ti) and urea at room temperature. The structure of the as-synthesized powders were analyzed by XRD, the urea decomposed temperature and the decomposed products were characterized by TG-FTIR, the morphology and the microstructure were observed by TEM and the component of the powders were analyzed by EELS. The powders milled for 70h were annealed at 800℃ in vacuum for 5h. The results show that TiN powders with grain size of 6-7nm can be synthesized by reactive ball milling Ti and urea for 70h. The XRD patterns of the annealed powders prove that the powders are single phase of TiN. In the milling progress, titanium reacts with the decomposed products of urea, ammonia gas ( $\text{NH}_3$ ) and cyanic acid ( $\text{HNCO}$ ) to form TiN. With the milling time increasing, the activity and the defect energy of titanium increase, so the diffusion activation energy for nitrogen diffusing in titanium decreases. The diffusion distance also decreases because the new TiN layer between Ti and nitrogen can be brought by milling. With the content of TiN increasing, the nucleus of TiN are formed which grow to nano-crystalline.

**Key words:** reactive ball milling; titanium nitride; nanocrystalline; structure characterization

TiN 具有高强度、高硬度、耐高温、耐酸碱、耐腐蚀以及良好的导电、导热性等许多优良的物理化学性能, 广泛用于制备金属陶瓷、切削工具、模具、熔炼金属的坩埚、熔盐电解金属用电极衬里材料、电触点以及金属表面的镀覆材料<sup>[1]</sup>, 尤其 TiN 的超细粉末作为复合材料的增强相应用越来越广<sup>[2-4]</sup>。

TiN 粉末的合成方法很多, 传统方法包括金属钛

粉或  $\text{TiH}_2$  直接氮化法<sup>[5-6]</sup>、 $\text{TiO}_2$  碳热还原氮化法<sup>[7-8]</sup>、自蔓延高温合成法<sup>[9-10]</sup>。这些方法合成温度高, 通常在 1000℃ 以上, 因此合成出来的 TiN 粉末晶粒粗大, 而且直接氮化法和碳热还原氮化法的能耗高。利用微波碳热还原法<sup>[11-12]</sup> 和机械合金化法<sup>[13-16]</sup> 能够合成晶粒细小的 TiN。但是微波碳热还原法所用的工艺复杂, 设备价格昂贵<sup>[11-12]</sup>。

利用机械合金化法合成 TiN 粉末, N 源通常为六方氮化硼(hBN)、含 N 的有机溶剂、 $N_2$  和  $NH_3$ . 但以 hBN 或含 N 的有机溶剂为 N 源与 Ti 粉球磨制备 TiN 容易引入  $TiB_2$  或  $TiC$  等难去除的杂质<sup>[13-14]</sup>, 而在流动的  $N_2$  或  $NH_3$  气氛下球磨 Ti 粉制备 TiN 粉末通常需要特殊设计的球磨机<sup>[15-16]</sup>. 本工作利用反应球磨法在室温下对 Ti 粉和尿素进行球磨合成了纳米 TiN 粉末, 研究了球磨过程中 Ti 与尿素反应形成 TiN 的反应机理.

## 1 实验

将纯度 >99.5%, 粒度 <10  $\mu m$  的 Ti 粉与分析纯的尿素按摩尔比 3:1 混合后, 与不锈钢磨球在充满氢气的手套箱中密封于不锈钢球磨罐中, 球料比为 20:1. 反应球磨在 GN-2 型高能球磨机(沈阳新科仪器厂)上进行, 球磨机的转速为 600r/min, 球磨时间为 0、20、40、50、60、70h.

利用 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$ ) 对不同球磨时间后的粉体进行结构分析. 采用热重-红外(TG-FTIR)联用技术分析尿素的分解温度及产物. 球磨 70h 后的粉体的微观形貌及结构在 JEM-2010 型透射电镜(TEM)下观察, 对粉末的成分进行电子能量损失谱(EELS)分析. 将球磨 70h 后的粉末进行真空退火处理, 温度为 800 $^{\circ}C$ , 时间为 5h, 并对退火后的粉末进行 XRD 分析.

## 2 结果与讨论

图 1 为球磨不同时间后粉末的 XRD 谱图. 在球磨前 40h, 随着球磨时间的延长, Ti 的衍射峰逐渐宽化, 强度降低, 说明 Ti 在磨球的研磨与碰撞下发生强烈的变形, 晶粒细化. 球磨 50h 出现 TiN 的 (200) 衍射峰. 球磨至 60h, 能够观察到  $2\theta$  从  $20^{\circ}$  ~  $100^{\circ}$  内的所有 TiN 的衍射峰, 但 Ti 的 (100) 衍射峰仍然存在, 即有少量的 Ti 剩余. 球磨至 70h, Ti 的衍射峰消失, TiN 的衍射峰强度增大. 利用谢乐公式计算, 球磨 70h 后的 TiN 晶粒度为 6 ~ 7nm.

为了检验球磨 70h 后粉末中是否有未反应的 Ti, 将粉末进行真空退火处理, 退火温度为 800 $^{\circ}C$ , 时间为 5h. 图 2 为退火后粉末的 XRD 图谱, 从图中可以看出粉末为单相的 TiN 粉末, 退火后粉末晶粒度略有增大, 为 7 ~ 8nm.

图 3 为球磨 70h 后粉末的 TEM 照片. 其中图 (a) 为低倍像, 图 (b) 为图 (a) 中矩形“ A ”区域的放大像, 可以看出 TiN 粉末是由许多细小晶粒组成的粒径为 120nm 左右的团聚颗粒. 图 (c) 为图 (b) 中圆形

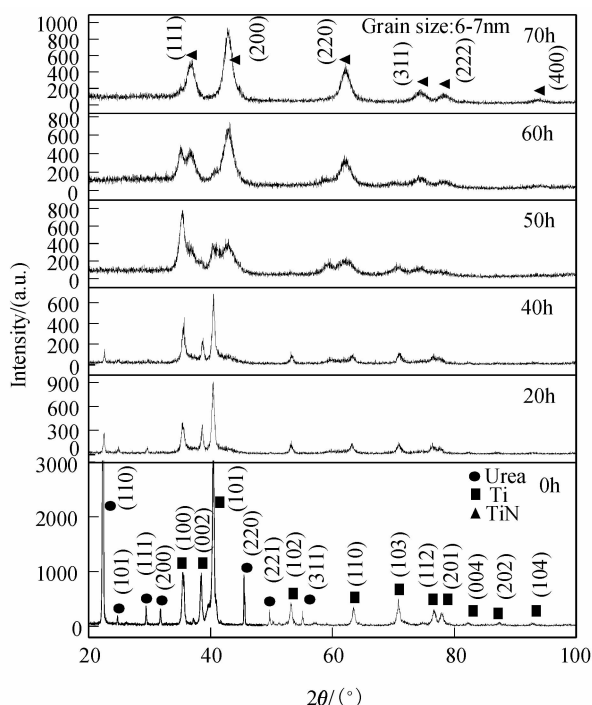


图 1 GN-2 型球磨机球磨不同时间后粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the powders milled by GN-2 mill for different times

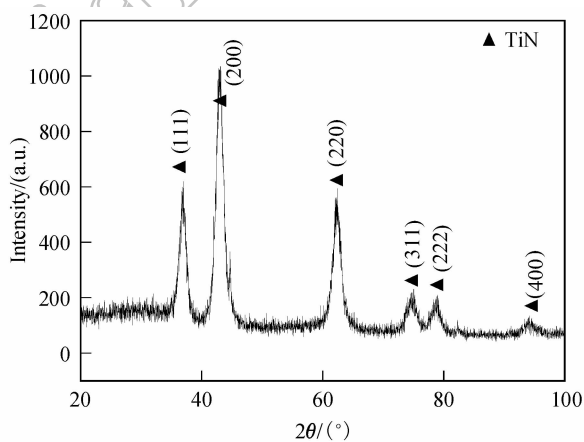


图 2 球磨 70h 真空退火后粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the powders milled for 70h and annealed in vacuum

“ B ”区域的选区电子衍射花样. 衍射结果与 XRD 谱图一致, 均为面心立方 TiN 的衍射环, 并未发现其它晶相或非晶的衍射环. 为了观察粉末中的晶粒形貌, 由图 3 (c) 的圆形“ C ”区域中 (111) 和 (200) 衍射环所形成的暗场像如图 (d) 所示. 暗场像中可以清楚的观察到 TiN 的晶粒形貌为类球形, 晶粒度约为 7nm, 与 XRD 图谱计算的结果一致.

对球磨 70h 后粉末进行电子能量损失谱(EELS)检测, 只检测到了 N 和 Ti 元素, 没有检测到 C 和 O 元素, EELS 谱图如图 4 所示. 各元素定量分析结果列于表 1, Ti 和 N 的原子比约为 1.0:0.6.

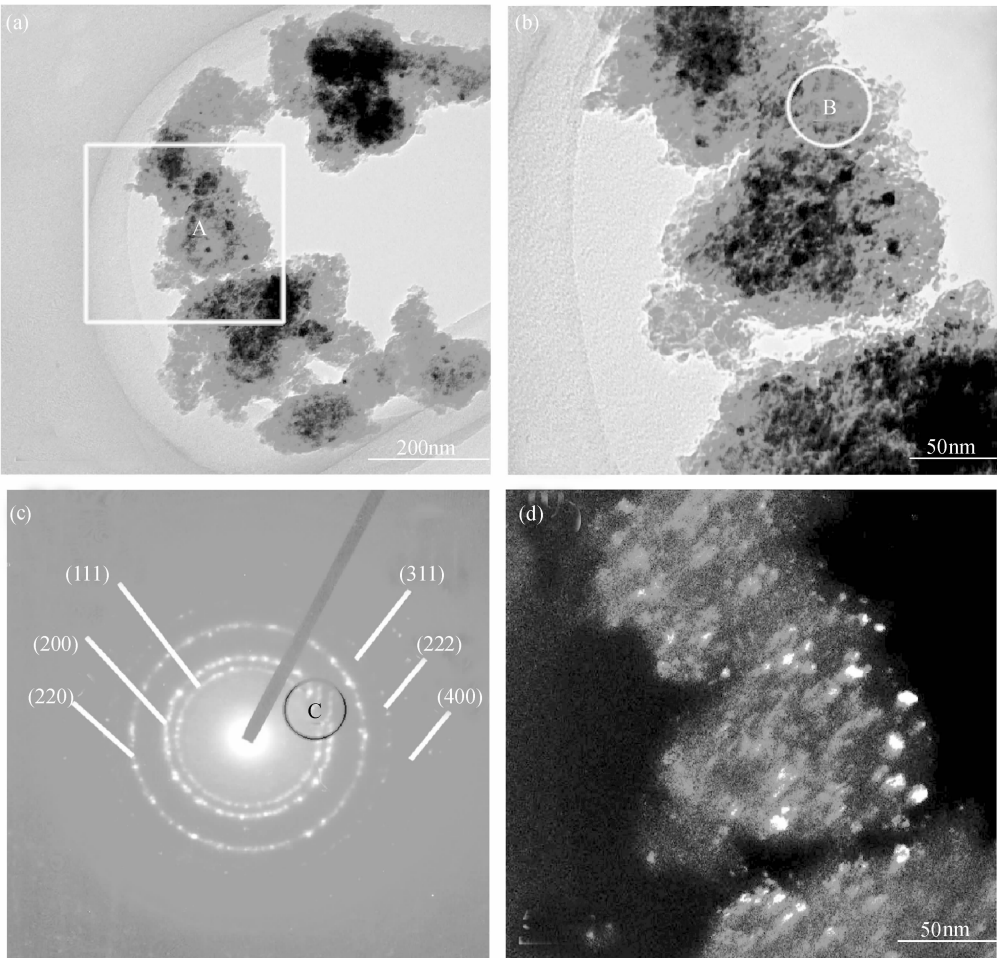


图 3 球磨 70h 后粉末的 TEM 照片  
Fig. 3 TEM photographs of the powders milled for 70h  
(a) Bright-field image under low magnification; (b) Enlarged micrograph of the “A” rectangle area in (a);  
(c) Select area electron diffraction pattern of the “B” circle area in (b); (d) Dark-field image of (b), the bright grains are responsible for the (111) and (200) diffraction rings selected by the “C” circle area in (c)

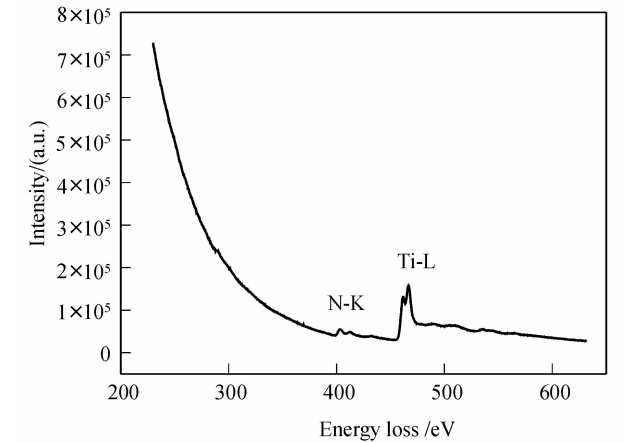


图 4 球磨 70h 后粉末的 EELS 谱图  
Fig. 4 Electronic energy loss spectrum of the powders milled for 70h

尽管尿素由 H、C、N、O 四种元素组成,但球磨后粉末的 XRD 谱图及选区电子衍射花样中都没有发现

表 1 球磨 70h 后粉末的 EELS 谱元素定量分析结果		
Table 1 The quantification results of the EELS for the powders milled for 70h		
Element	Atom ratio	Percent content/%
C	0.000 +/- 0.009	0.00 +/- 0.50
N	0.590 +/- 0.083	37.09 +/- 4.60
Ti	1.000 +/- 0.000	62.91 +/- 7.80
O	0.000 +/- 0.088	0.00 +/- 4.90

氢化物、碳化物及氧化物的衍射峰和衍射花样,而且 EELS 分析结果也没有发现 C 和 O 元素的存在. 因此,采用 TG-FTIR 联用技术对尿素的分解产物进行分析,从而推测尿素在球磨过程中的分解过程.

尿素的 DSC、TG 及 DTG 曲线如图 5 所示,升温速率为 10℃/min. DSC 曲线在 146.9、251.9 及 391.9℃ 处存在三个吸热峰. 结合 TG 曲线可知,146.9℃ 处为融化吸热峰,而 251.9 和 391.9℃ 处为两个分解反应的吸热峰. TG 曲线在 151.9℃ 处开始发生失重,即此

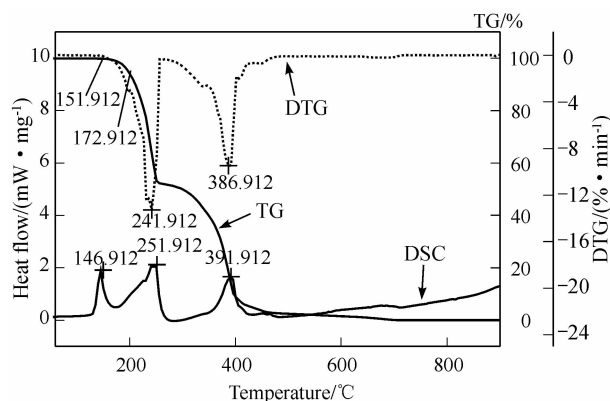


图5 尿素的DSC、TG及DTG曲线

Fig. 5 DSC, TG and DTG curves of the urea

时尿素开始分解,在172.9℃处失重加快.由DTG曲线可知,241.9和386.9℃为TG曲线的两个拐点,即在这两个温度点失重(分解)最快.

图6为不同温度下得到的尿素分解产物的红外吸收光谱图.结合图5可知,尿素在加热到152℃时发生分解放出异氰酸(HNCO),173℃时分解出氨气(NH<sub>3</sub>).242和387℃分别对应分解NH<sub>3</sub>和HNCO速率最大的温度点.从30℃加热至700℃整个加热过程的三维红外吸收光谱如图7所示,可以直观地观察到NH<sub>3</sub>的红外吸收峰主要分布在170~250℃范围内,而HNCO的红外吸收峰分布的温度范围则比较广,从150~650℃范围均能观察到.

利用热力学理论可以解释球磨产物中没有发现氢化物、碳化物及氧化物的原因. TiH<sub>2</sub>、TiC、TiN和TiO<sub>x</sub>的形成焓分别为-119.7、-184.5、-338和

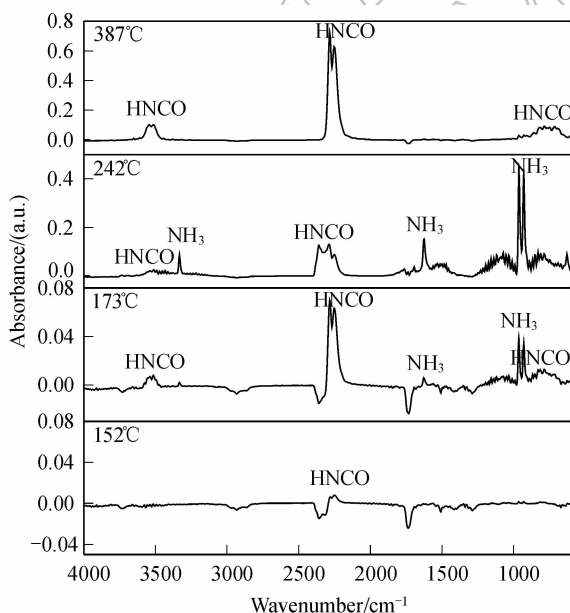
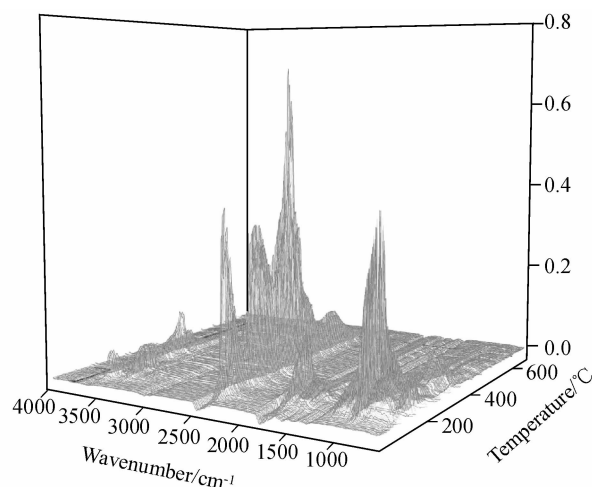


图6 不同温度下尿素分解产物的红外吸收光谱图

Fig. 6 Infrared absorption spectra for the decomposition products of urea at different temperatures

图7 尿素在30~700℃范围内分解产物的三维红外吸收光谱  
Fig. 7 The 3-dimension infrared absorption spectrum for the decomposed products of urea from 30℃ to 700℃

$\leq -519\text{kJ/mol}$ . 尽管TiO<sub>x</sub>具有最大负的形成焓,但产物中却没有发现Ti的氧化物,原因是尿素中C=O键的键能最大,很难使C=O键断开而使C或O与Ti反应. TiH<sub>2</sub>具有最小负的形成焓,而且Ti与H之间的键能也最弱,与TiN相比很不稳定,因此即使形成TiH<sub>2</sub>,在球磨作用下也会分解.所以在球磨产物中没有发现TiH<sub>2</sub>、TiC及TiO<sub>x</sub>.

结合TG-FTIR的分析结果,可以推测TiN在球磨过程中的形成过程.在球磨初期,尿素在球磨作用下软化、融化,然后分解成HNCO和NH<sub>3</sub>,Ti则在球磨的作用下不断地发生变形、破碎,粉体内产生大量的缺陷,因此粉体的表面能和缺陷能增大,反应活性增加.由于HNCO中的N=C键与NH<sub>3</sub>中N-H键键能很弱,在球磨作用下易发生断裂,随后带有不饱和键的N原子与反应活性很高的Ti结合形成TiN.随着球磨时间的延长,Ti的新鲜表面和内部缺陷不断增加,使得N在Ti中的扩散激活能大大减小,而且新生的TiN层又在球磨的作用下被带走,使得N的扩散距离变短,因此TiN的含量逐渐增加形成晶核,并逐渐长大形成纳米晶.而H、C、O等元素可能形成其它气体或无法用XRD检测出来的有机物.由于TEM观察的试样是在酒精中用碳膜捞取的粉末试样,所以H、C、O形成的有机物可能溶解在酒精中,因此EELS谱中检测不到C和O的存在.由此可知,产物中即使存在H、C、O的有机物也可利用酒精醇洗的方法去除杂质.

### 3 结论

在本实验条件下,反应球磨Ti粉与尿素70h可制备出纳米TiN粉末,Ti/N原子比为1.0:0.6.在机

械能作用下 Ti 的活性增加,并与尿素的分解产物  $\text{NH}_3$  及  $\text{HNCO}$  发生反应形成 TiN. 随着球磨时间的延长,Ti 的表面能、界面能及缺陷能不断增大,N 在 Ti 中的扩散激活能减小. 反应形成的 TiN 层在球磨作用下被带走,使得 N 的扩散距离变短,TiN 的含量逐渐增加,形成晶核并逐渐长大形成纳米晶.

#### 参考文献:

- [1] 孙康. 钒钛,1995(5):23-26.
- [2] Liu N, Xu Y D, Li H, et al. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, **161**(3): 478-484.
- [3] Wang Z A, Dai H Y, Zou Y. *Rare Metals*, 2008, **27**(1): 5-8.
- [4] Russias J, Cardinal S, Aguni Y, et al. *International Journal of Refractory Metals and hard Materials*, 2005, **23**(4/5/6): 358-362.
- [5] 罗锡山. 粉末冶金工业,1997,7(3):28-30.
- [6] Vaidhyanathan B, Rao K J. *Chemistry of Materials*, 1997, **9**(5): 1196-1200.
- [7] 张国军. 硅酸盐学报,1990,18(4):277-281.
- [8] Xiang J H. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(7): 933-935.
- [9] 王为民,徐慢,梅炳初. 武汉工业大学学报,1995,17(3):16-18.
- [10] Munir Z A, Deevi S, Eslamloo-Grami M. *High-temp. High-pressure*, 1988, **20**(1): 19-24.
- [11] 刘兵海. 金属学报,1996,32(9):920-950.
- [12] Chau Joseph Lik Hang, Kao Chih Chun. *Materials Letters*, 2007, **61**(7): 1583-1587.
- [13] Qiu L X, Yao B, Ding Z H, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **456**(1/2): 436-440.
- [14] Zhang F, Kaczmarek W A, Lu L, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, **307**(1/2): 249-253.
- [15] Wexler D, Cakla A, Mosbah Ahmed Y. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, **309**(1/2): 201-207.
- [16] Calka A. *Applied Physics Letters*, 1991, **59**(13): 1568-1569.