

文章编号: 1000-324X(2003)04-0765-07

纳米氮化钛粉体的制备及其影响因素

李景国^{1,2}, 高 濂¹, 张青红¹, 孙 静¹, 李 蔚¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘 要: 以纳米 TiO_2 为原料, 采用氨气氮化法制备了纳米 TiN 粉体. 研究了制备过程中的影响因素. 实验结果表明: 在 800°C 下, 氮化反应 5h, 纳米 TiO_2 全部转化成纳米 TiN , 制备的纳米 TiN 粉体的粒径为 20nm 左右, 采用化学分析法分析了纳米 TiN 的纯度, 采用 DTA-TG 技术研究了纳米 TiN 的热稳定性.

关 键 词: 纳米 TiN ; 纳米 TiO_2 ; 制备; 影响因素

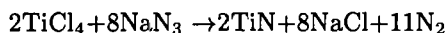
中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

氮化钛是一种新型材料, 具有硬度高(显微硬度为 21GPa)、熔点高(2950°C)、化学稳定性好的特点, 而且具有金黄色金属光泽, 因此是一种很好的难熔耐磨材料, 也是一种受人欢迎的代金装饰材料.

由于微米级氮化钛的烧结性能差, 影响和限制了这种材料的广泛应用. 最近, 随着对纳米材料的深入研究, 发现用纳米氮化钛代替微米级氮化钛可以降低烧结温度, 改进烧结性能, 提高烧结体的弯曲强度、断裂韧性等力学性能. 纳米氮化钛是指其晶粒尺寸在 100nm 以内的氮化钛产品, 用它作为增强相, 可有效提高金属、陶瓷基体的强度和韧性. 而且, 由于颗粒小、表面积大, 能分散在其它材料中形成导电网络, 大大提高复合材料的导电性能. 故此, 纳米氮化钛是一种具有广阔应用前景的材料.

目前, 制备纳米 TiN 粉体的研究报道主要有: Hu 等人^[1] 采用苯热法, 用 TiCl_4 、 NaN_3 为原料, 在较低温度下 ($350\sim 380^\circ\text{C}$) 制备了平均粒径只有 50nm 的 TiN 粉体.



研究结果表明: 该方法制备的纳米 TiN 粉体团聚少、粒径分布窄, 缺点是所用原料十分昂贵, 很难大规模生产. Andrievski 等人^[2~4] 采用等离子气相法和反应球磨法制备纳米 TiN 粉体, 制备的纳米 TiN 平均粒径为 10~100nm, 比表面积为 $20\sim 250\text{m}^2/\text{g}$, 可见该方法制备的纳米粉体的粒径分布较宽. Darren 等人^[5] 介绍了一种制备纳米 TiN 粉体的新方法. 他们以金属钛粉为原料, 在一个微波等离子体反应器中制备了比表面积为 $210\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 的 TiN 粉体, 从报道的实验结果看, 该方法制备的粉体的粒径小, 并且, 粉体的粒径分布窄. Prabhjot 等人^[6] 用钛酸异丙酯和氨气(或氨气的前驱体)为起始原料, 将原料在微波等离子

收稿日期: 2002-05-13, 收到修改稿日期: 2002-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(50272076); 上海市科学技术发展基金

作者简介: 李景国(1961-), 男, 博士, 副教授. 通讯联系人: 高 濂. E-mail: liangaoc@online.sh.cn(L.Gao)

体装置中分解成气体,通过气体之间的反应得到纳米颗粒,制备中以超高纯氩气为载气,根据制备条件可以得到立方型的 TiN 或四方型的 Ti_2N .但是,上述制备方法,均需要昂贵的大型设备. Yoshikyo^[7] 在专利中介绍了用球磨法制备纳米 TiN 的方法, TiN 的粒径为 70nm. 由于在球磨过程中易带入杂质,所以用该方法制备的粉体常常纯度较低.

本研究中,以纳米 TiO_2 为原料,采用氨气氮化法制备了纳米 TiN 粉体. 制备得到的纳米 TiN 粉体具有纯度高、粒径小、粒径分布窄和分散性好的特点. 另外,该制备方法易于实现工业化生产.

2 实验方法

2.1 纳米 TiN 粉体的制备

实验中所用的原料为:钛酸丁酯:分析纯,上海三爱思试剂有限公司;无水乙醇 (C_2H_5OH):化学纯,上海振兴化工一厂生产;氨气 (NH_3):工业级,上海吴泾化工厂.

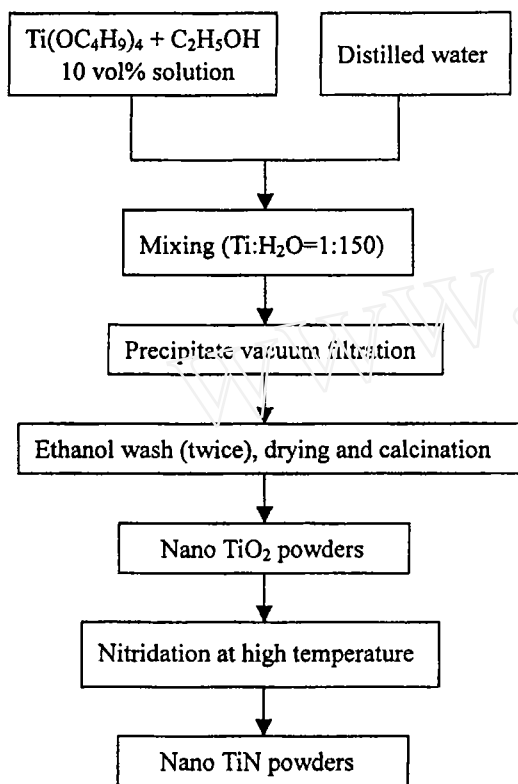


图 1 纳米 TiN 粉体制备流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of nano-sized TiN powders

采用化学分析法,测定纳米粉体的氮元素、氧元素含量. 在测定中,为避免系统误差,用分析纯的 TiN 作为标准样品.

用德国 NET 公司生产的 NETZSCH STA449C 综合热分析仪,考察了纳米 TiN 粉体的热稳定性. 升温速率为: $3^{\circ}C/min$.

制备过程如图 1 所示:首先将钛酸丁酯溶解在无水乙醇中,配成浓度为 10vol% 的溶液,将此溶液逐滴加入到剧烈搅拌的蒸馏水中,钛酸丁酯发生水解,生成 TiO_2 ,最终控制钛酸丁酯与蒸馏水的摩尔比为: $Ti:H_2O=1:150$. 将水解生成的沉淀物过滤后,用蒸馏水洗涤两次,再用无水乙醇洗涤两次,然后,在 $80\sim 120^{\circ}C$ 干燥 $8\sim 12h$,最后在煅烧炉中 $450\sim 500^{\circ}C$ 煅烧 $2\sim 4h$,得到锐钛矿型纳米 TiO_2 粉体. 将纳米 TiO_2 粉体放入石英舟,在管式气氛炉中,在不同温度下 ($800\sim 1100^{\circ}C$),用氨气作还原剂,氮化 $2\sim 5h$,在氨气保护下,冷却至室温,得到纳米 TiN 粉体.

2.2 粉体表征

用日本理学 Rigaku D/max rB 型 X 射线多晶衍射仪 (管压 40kV, 电流 60mA, $CuK\alpha$, $\lambda=0.15418nm$), 分析样品的物相组成.

用日本 JEOL 株式会社制造的 JEM-200CX 型透射电镜观察、分析粉体的形貌和颗粒粒径.

3 结果和讨论

3.1 氮化温度的影响

实验中, 我们考察了 700~1100°C 温度范围内, 纳米 TiO_2 粉体的氮化反应情况. 图 2 为纳米 TiO_2 粉体在 700、800、900°C 下, 与 NH_3 反应 5h 后, 得到的纳米 TiN 粉体的 XRD 图.

从 X 射线衍射图中可以看到, 纳米 TiO_2 粉体在 700°C 氮化 5h 后, 锐钛矿型 TiO_2 和立方相 TiN 的衍射峰共存, 说明已经有 TiN 生成, 但是氮化反应并不完全, 还有锐钛矿型 TiO_2 存在. 当氮化温度为 800°C 时, 氮化 5h 后, 从 XRD 图上, 只能检测到立方相 TiN 的衍射峰, 而锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰消失了. 说明此时, TiO_2 转化到 TiN 的氮化反应已经完成.

XRD 的分析结果表明: 在一定的反应时间内, 升高氮化反应的温度, 有利于氮化反应进行完全, 有利于得到纯度高的产品. 但是事物总是一分为二的, 升高反应温度, 虽然有利于反应的进行, 但是, 反应温度高却不利于得到粒径小的粉体, 且容易引起粉体颗粒之间的团聚.

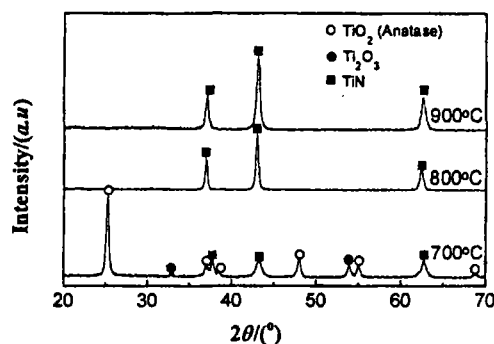


图 2 TiO_2 纳米粉在不同氮化温度下, 氮化 5h 时的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of nano TiO_2 powders nitrided at different temperatures in NH_3 for 5h

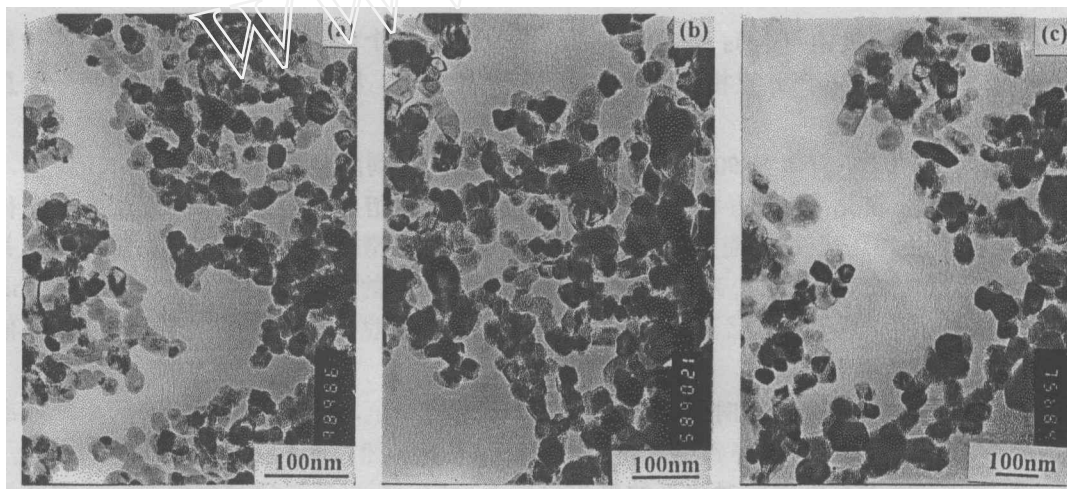


图 3 在 800、900、1100°C 氮化制备的纳米 TiN 粉体的 TEM 照片

Fig. 3 TEM micrographs of nano TiN powders nitrided at (a) 800°C, (b) 900°C and (c) 1100°C, respectively

图 3 为在不同氮化温度下, 制备的纳米 TiN 粉体的 TEM 照片. 从 TEM 图中可以看到: 在 800~1100°C 温度范围内制备的纳米 TiN 粉体的粒径全部 <100nm, 并且粉体团聚较少, 分散性良好, 颗粒均匀, 粒径分布窄. 在 800°C 制备的粉体的粒径只有 20nm 左右. 但随着氮化温度的升高, 粉体的粒径逐渐增大, 在 1100°C 时, 粉体的粒径为 80nm 左右.

图 4 表示了粉体颗粒粒径与氮化温度的关系. 从图中可以看到, 在氮化温度升高的初期, 粉体粒径的增加与氮化温度的升高几乎成线性关系, 大约每升高 100°C , 粉体的粒径增大 10nm , 当氮化温度从 1000°C 升高至 1100°C 时, 粉体粒径突然加速增大, 粒径大约增大 20 多纳米, 几乎是升温初期阶段的 2 倍, 这表明在氮化温度 $>1000^{\circ}\text{C}$ 时, 纳米颗粒之间的传质和团聚过程加速. 实验结果表明, 制备纳米 TiN 的最佳温度范围为 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$.

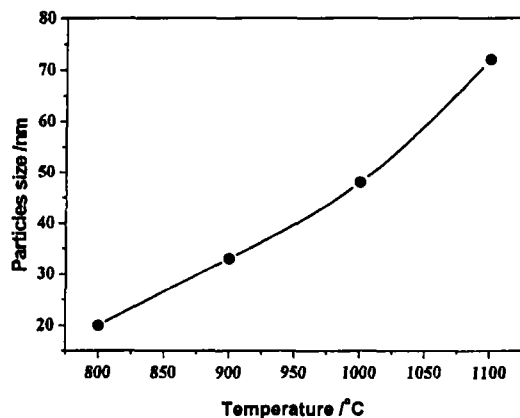


图 4 粒径与氮化温度的关系

Fig. 4 Particle size dependence of prepared nano TiN powders on the nitridation temperature
Holding time 5h

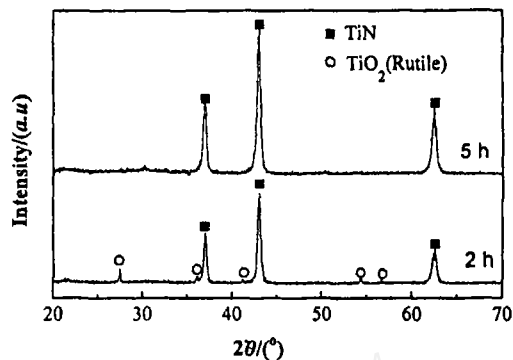


图 5 在 900°C , 不同氮化时间得到的纳米 TiN 粉体的 XRD 图

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the nano powders nitrided at 900°C in NH_3 for holding 2h and 5h, respectively

3.2 氮化时间的影响

由于纳米 TiO_2 粉体与 NH_3 生成纳米 TiN 的反应是一个气-固相之间的反应, 其传质速率比气-气、液-液和气-液相之间的传质速率要慢的多, 所以氮化反应的时间是一个重要的影响因素.

图 5 是纳米 TiO_2 粉体在 900°C , 氮化 2h 和 5h 后, 得到的纳米 TiN 粉体的 XRD 图. 从图中可以发现, 氮化 2h, 立方相 TiN 与金红石型 TiO_2 的衍射峰同时出现, 表明在此条件下, TiO_2 已部分转化成 TiN, 而且残留的 TiO_2 也从锐钛矿型转化到金红石型, 氮化反应并不完全. 当氮化时间延长到 5h, XRD 谱图上金红石型 TiO_2 的衍射峰消失, 仅有立方相 TiN 的衍射峰. 这说明: 氮化反应已进行完全. 在一定的氮化温度下, 延长氮化反应时间, 是使氮化反应进行完全的必要条件.

升高氮化温度和延长氮化时间都能使氮化反应进行完全. 前一条途径, 虽然生产效率较高, 但是, 氮化温度高容易导致纳米粉体颗粒粒径长大和团聚, 不易得到高质量的产品, 而后一条途径, 由于可以在相对较低的氮化温度下反应, 所以容易得到粒径小、分散性好的产品.

3.3 TiO_2 粉体粒径和形貌的影响

为了考察 TiO_2 粉体粒径对氮化后得到的 TiN 粉体粒径的影响, 我们利用粒径为 $150\sim 250\text{nm}$ 的 TiO_2 粉体为原料, 在 900°C , 氮化 5h 制备了具有较大粒径的 TiN 粉体. 图 6、7 分别为大粒径 TiO_2 粉体和制备的 TiN 粉体的 TEM 照片.

从图中我们可以看到, 用大粒径 TiO_2 粉体制备的 TiN 粉体的粒径比前面用细 TiO_2 粉体 (粒径约为 14nm) 制备的 TiN 粉体的粒径要大的多, 另外从图中也可以看到制备的粉体

存在较严重的团聚, 说明制备的粉体的分散性也差的多, 这可能是由于大粒径 TiO_2 粉体本身具有一定的团聚所造成的. 所以 TiO_2 粉体质量对氮化后得到的 TiN 粉体的质量有明显的影晌.

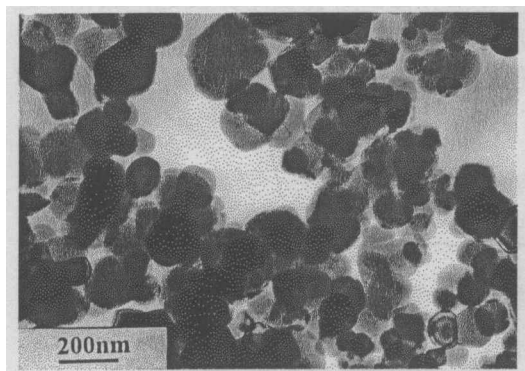


图 6 大粒径 TiO_2 粉体的 TEM 图

Fig. 6 TEM micrograph of TiO_2 powders with large partical sizes

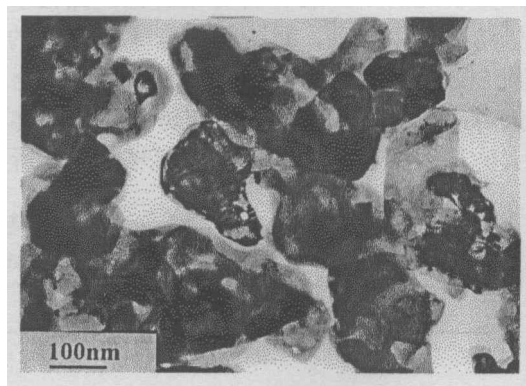


图 7 大粒径 TiO_2 粉体, 在 900°C , 氮化 5h 时得到的 TiN 粉体的 TEM 图

Fig. 7 TEM micrograph of TiN powders ni-trided at 900°C for 5h from TiO_2 powders with large partical sizes

我们还考察了 TiO_2 粉体的形貌对氮化后得到的 TiN 粉体的影响. 用棒状纳米 TiO_2 粉体为原料, 在 800°C , 氮化 5h 时制备了 TiN 粉体. 图 8、9 分别为棒状纳米 TiO_2 粉体和制备的 TiN 粉体的 TEM 照片.

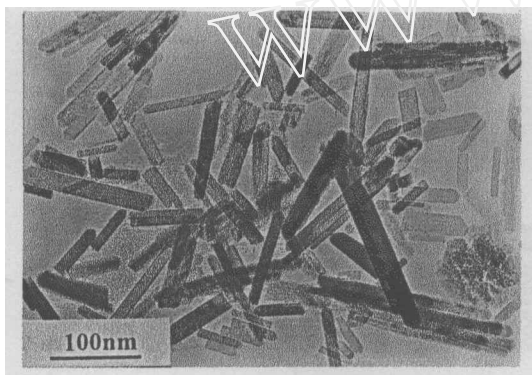


图 8 棒状 TiO_2 粉体的 TEM 图

Fig. 8 TEM micrograph of rod-like TiO_2 powders

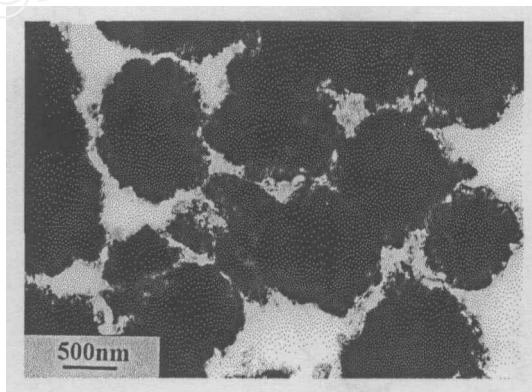


图 9 棒状 TiO_2 粉体, 在 800°C , 氮化 5h 时得到的 TiN 粉体的 TEM 图

Fig. 9 TEM micrograph of TiN powders ni-trided at 800°C for 5h from rod-like TiO_2 powders

从制备的 TiN 粉体的 TEM 照片中可以看到, 用棒状纳米 TiO_2 粉体为原料, 氮化后得到的 TiN 粉体是由小颗粒组成的大团聚体. 大团聚体的直径约为 $600\sim 1000\text{nm}$. 这可能是由于棒状纳米 TiO_2 粉体的直径较小, 从图 8 中可以看到其直径只有 20nm 左右, 具有很大的比表面积, 因而具有较大的表面自由能. 在氮化过程中, 在高温状态下相互之间易于形成团聚体.

3.4 粉体的成分分析

采用化学分析法定量分析了在 900°C, 氮化 5h 制备的纳米 TiN 粉体的氮、氧含量, 并由此计算了粉体的氮化率, 分析结果如表 1 所示. 分析中为了消除分析方法的系统误差, 用分析纯的 TiN 粉体为标准样品, 氮化率 = 制备粉体的含氮量 / 标准样品的含氮量. 从分析结果可以看到, 制备的纳米 TiN 粉体的含氮量与标准样品的含氮量十分接近, 氮化率达到 97.16%, 表明氮化反应进行的比较完全. 但是制备的粉体的氧含量却比标准样品的氧含量高, 我们认为这是由于制备的 TiN 粉体颗粒粒径比标准样品的粒径 (微米级) 小, 具有更大的比表面积, 更容易吸附空气中的氧所导致的.

表 1 粉体的化学组成
Table 1 Chemical composition of powders prepared

Sample	N/%	O/%	Nitridation yield/%
Prepared powders	19.18	2.67	97.16
Standard sample	19.74	0.78	100

3.5 TG 和 DSC 分析

利用 TG 和 DSC 研究了纳米 TiN 粉体在空气中的热稳定性能, 图 10、11 分别为其 TG 和 DSC 曲线. 在空气中加热 TiN 粉体, 在一定温度下 TiN 粉体与空气中的氧气将发生下述化学反应:

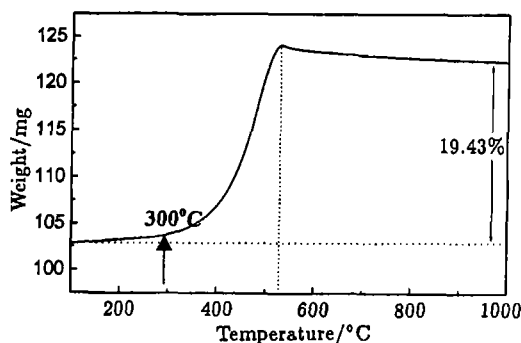
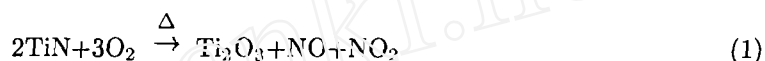


图 10 纳米 TiN 粉体的 TG 曲线
Fig. 10 TG curve of TiN nanopowders

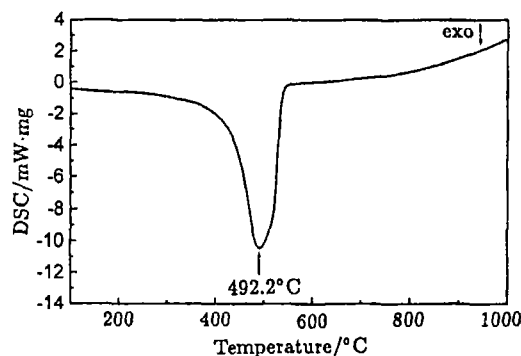


图 11 纳米 TiN 粉体的 DSC 曲线
Fig. 11 DSC curve of TiN nanopowders

从图 10 中可以看到, 纳米 TiN 粉体在空气中被加热到 1000°C 时, 产生增重 19.43%, 这说明纳米 TiN 粉体发生了明显的氧化反应, 图 11 中在 492.2°C 出现的放热峰也说明了这一点. 另外, 从图 10 中还可以看到纳米 TiN 粉体在 300°C 左右即发生氧化反应. TiN 粉体被氧化成 Ti_2O_3 时, 粉体理论上应增重 16.16%, 进一步氧化到 TiO_2 时, 粉体理论上应增重 29.09%, 但是在考察的条件下, 纳米 TiN 粉体增重在 16.16%~29.09% 之间, 我们认为这说

明纳米 TiN 粉体在 1000°C 时被氧化的产物既不是单纯的 Ti_2O_3 也不是单纯的 TiO_2 , 而是 Ti_2O_3 和 TiO_2 的混合物。

4 结论

1. 以纳米 TiO_2 为原料, 采用氨气直接氮化法制备了纳米 TiN 粉体, 制备的纳米 TiN 粉体的最小粒径约为 20nm。
2. 研究表明: 纳米 TiO_2 在 700°C 开始转化成 TiN, 在 800°C, 氮化 5h 纳米 TiO_2 全部转化成 TiN。
3. 氮化温度对纳米 TiN 粉体的粒径有明显影响。氮化温度越高, TiN 粉体的粒径越大。
4. TiO_2 粉体的粒径和形貌对氮化后产生的 TiN 粉体的粒径和形貌有明显影响。 TiO_2 粉体的粒径越大, TiN 粉体的粒径越大。
5. 纳米 TiN 粉体在空气中, 在 300°C 开始氧化, 至 1000°C 氧化增重 19.42%, 氧化产物为 Ti_2O_3 和 TiO_2 的混合物。

参考文献

- [1] Hu J, Lu Q Y, Tang K B, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **84** (3): 430-432.
- [2] Groza J R, Curtis J D, Krämer M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (5): 1281-1283.
- [3] Secondi J, Yavari R. *J. Phys.* IV, 3(C7, 3RD EUROPEAN CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES, 1993, VOL. 2), 1287-1292 (English) 1993.
- [4] El-eskandarany M S, Omeri M, Konno T J, *et al.* *Mater. Trans. A*, 1998, **29a**: 1973-1981.
- [5] Castro D T, Ying J Y. *Nanostruct. Mater.*, 1997, **9** (1-8): 67-70.
- [6] Prabhjot M, Singh A K, Kingon A I. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, 249(Synthesis and Processing of Ceramics: Scientific Issues), 153-158.
- [7] Yoshikyo O. *Nitride powders*. APPLICATION: JP 91-269037 19 Sep, 1991.

Preparation of Nano TiN Powders and Influence Factors

LI Jing-Guo^{1,2}, GAO Lian¹, ZHANG Qing-Hong¹, SUN Jing¹, LI Wei¹

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Institute of Materials, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Nano TiN powders were prepared by the ammonium nitridation method using nano TiO_2 powders as starting material. The effect of nitridation reaction conditions on the properties of nano TiN powders was studied. The purity of nano TiN powders was analyzed by the chemical method. The thermal stability of nano TiN powders was studied by the DTA-TG technique. The experimental results show that nitrided at 800°C for 5h, nano TiO_2 powders are completely converted into nano TiN powders. TEM micrographs show that the size of nano TiN particles is about 20nm.

Key words nano TiN; nano TiO_2 ; preparation; influence factors