

# Analysis of the Influencing Factors in the Microwave and Continuum Preparation of Nano TiC Powders\*

Qixing Zhou<sup>1</sup>, Lingke Zeng<sup>1#</sup>, Ping'an Liu<sup>1</sup>, Yang Liu<sup>1</sup>, Yanchun Liu<sup>2</sup>, Hui Wang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>South China University of Technology, Guangzhou

<sup>2</sup>Guangzhou Red Sun Company Limited, Guangzhou

Email: #Lingke@scut.edu.cn

Received: Mar. 15th, 2012; revised: Jun. 10th, 2012; accepted: Jul. 14th, 2012

**Abstract:** In this article the nanometer TiC powder was synthesized by the method of continuous microwave, and its composition and particle size distribution were determined by using TEM, Acoustic particle size analysis (APS) and XRD. The effect of raw materials particle size, synthesis temperature and holding time on the nanometer TiC synthesis was discussed. The experimental results show that the best synthetic conditions are as follows: raw materials (TiO<sub>2</sub>) size is 30 nm, synthesis temperature is between 1300°C and 1400°C, synthetic time for 60 min, the best heat preservation time (1300°C) is 30 min.

**Keywords:** Microwave Synthesis; Nanometer TiC; Synthesis Rate; Particle Size

## 微波连续合成纳米 TiC 粉体影响因素分析\*

周其星<sup>1</sup>, 曾令可<sup>1#</sup>, 刘平安<sup>1</sup>, 刘阳<sup>1</sup>, 刘艳春<sup>2</sup>, 王慧<sup>1</sup>

<sup>1</sup>华南理工大学

<sup>2</sup>广州红日燃具有限公司

Email: #Lingke@scut.edu.cn

收稿日期: 2012年3月15日; 修回日期: 2012年6月10日; 录用日期: 2012年7月14日

**摘要:** 本文利用微波连续合成纳米 TiC 粉体, 并运用透射电镜(TEM)、激光粒度分析及 X 射线衍射分析(XRD)等分析手段测定了纳米 TiC 粉体的成分和粒度分布及大小。探讨了原料粒度、合成温度、合成时间、保温时间等关键影响因素与产品合成率、粒度大小分布的相互关系。实验结果表明, 合成 TiC 最佳条件如下: 原料(TiO<sub>2</sub>) 粒度为 30 nm, 合成温度为 1300°C~1400°C, 合成时间为 60 min, 保温时间(1300°C)为 30 min。

**关键词:** 微波合成; 纳米 TiC; 合成率; 粒度

### 1. 引言

在碳化物基金属化合物中, 除 WC-Co 外, 以 TiC-Ni 为基的金属陶瓷也研究得比较成熟, 其应用也很广泛<sup>[1]</sup>, 由于 TiC 的熔点(3250°C)比 WC(2630°C)高, 耐磨性好, 密度只有 WC 的 1/3, 抗氧化性远优于 WC, 可用来替代目前在切削工具工业中广泛使用的 WC-

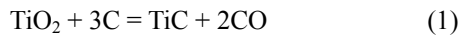
Co 基金属陶瓷, 很大程度降低成本, 因而引起人们的极大研究兴趣<sup>[2]</sup>。将纳米级的 TiC 粉体添加入 WC-Co 作为增强相, 大大的提高金属陶瓷力学性能和化学稳定性<sup>[3]</sup>。

有关 TiC 粉体的制备方法较多, 有直接碳化法<sup>[4]</sup>, TiO<sub>2</sub> 碳热还原法<sup>[5]</sup>, 自蔓延高温合成法<sup>[6]</sup>, 气相反应合成法<sup>[7]</sup>, 熔融金属浴中合成法<sup>[8]</sup>, 电火花熔融法<sup>[9]</sup>, 机械合金化法<sup>[10]</sup>。而传统工业生产中, 常用的方法是直接碳化法或碳热还原法。直接碳化法或碳热还原

\*资助项目: 港粤关键技术项目资助, 项目编号: 200849831001。

#通讯作者。

法,其碳化温度都在 1600℃以上,存在能耗大,生产周期长<sup>[1]</sup>的缺点。本文基于碳热还原法原理,利用微波加热方式合成纳米 TiC 粉体,反应式为:



本实验基于碳热还原法,利用连续式微波加热合成炉进行纳米 TiC 的合成,反应过程在保护气氛 Ar 中进行,制备出纳米级 TiC,并探讨了工艺过程中关键因素对产品合成率、粒度的影响,探讨适合工业小规模生产的最佳工艺数据。

## 2. 实验

### 2.1. 原料

所用原料技术指标和设计的配方如表 1、表 2 所示。

### 2.2. 工艺流程

配料→球磨混料(料:锆球子:无水乙醇 = 1:4:5)→烘干(80℃)→微波加热合成→测试。

合成条件:使用自行设计,工厂配合制作的连续

Table 1. Technical indexes of materials  
表 1. 原料技术指标

原料	粒度(nm)	比表面积(m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	30	-
TiO <sub>2</sub>	40	-
TiO <sub>2</sub>	50	-
TiO <sub>2</sub>	60	-
普通炭黑	-	58.664
乙炔炭黑	-	138.921

Table 2. Prescription of synthesizing TiC  
表 2. 配方

编号	配方
1	TiO <sub>2</sub> (30 nm) 炭黑
2	TiO <sub>2</sub> (40 nm) 炭黑
3	TiO <sub>2</sub> (50 nm) 炭黑
4	TiO <sub>2</sub> (60 nm) 炭黑
5	TiO <sub>2</sub> (30 nm) 乙炔炭黑
6	TiO <sub>2</sub> (40 nm) 乙炔炭黑
7	TiO <sub>2</sub> (50 nm) 乙炔炭黑
8	TiO <sub>2</sub> (60 nm) 乙炔炭黑

式微波加热炉合成。合成保温温度为 1100℃, 1200℃, 1300℃, 1400℃五个温度段,保温时间各为 10 min, 20 min, 30 min,合成时间为 60 min。反应过程在保护气氛 Ar 中进行,且通气前物料和微波腔体经过抽真空,排净空气中的 O<sub>2</sub>,因 O<sub>2</sub>的存在会使产品在高于 300℃氧化成 TiO<sub>2</sub>。所得固体粉料于 60℃真空干燥 2 h,最终得到灰黑色粉末产物,进行测试。

### 2.3. 测试表征

用日本理学 D/max-III A 型全自动 X 衍射仪对合成试样进行物相分析,表征合成纳米粉体的纯度。用日本理学 D/max-1200 型全自动 X 衍射仪对合成试样进行晶粒大小分析。用高分辨透射电子显微镜 C\ M300(飞利浦公司)对合成试样进行形貌分析。用美国 Matec Applied Science 公司生产的 APS-100 型声波粒度仪对合成试样进行超声波粒度分析仪(APS)。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 纳米 TiC 样品纯度和粒度分析方法

实验过程中,碳化钛样品的合成率用 XRD 进行测试,为了检验实验室微波炉合成碳化钛的纯度,特设计了一组比较实验测试的数据。实验条件:用上海超威纳米科技有限公司生产的纳米碳化钛(1 μm),在其中分别外加 3%、6%日本金红石型二氧化钛(30 nm),进行 XRD 分析,然后比较二氧化钛的加入量对 XRD 曲线的影响。图 1(a)、1(b)、1(c)为三种样品的 XRD 图谱。

由图 1(a)、1(b)、1(c)对比中可知,外加 3% TiO<sub>2</sub> 的碳化钛曲线中出现一个小的 TiO<sub>2</sub> 衍射峰,外加 6% TiO<sub>2</sub> 的碳化钛曲线中出现两个小的 TiO<sub>2</sub> 衍射峰。因此,用 XRD 衍射法测试物相有较高的精度,本研究中的测试结果误差应在 3%以下。

实验合成碳化钛粉体的粒度用超声波粒度分析仪(APS)分析,图 2 为配方 3(1300℃,保温 30 min)所得样品 APS 分析图谱,红色递增曲线表示小于对应粒径的累积分布,蓝色先增后减曲线表示各颗粒粒径对应的体积分布。从图谱 2 中可知,碳化钛粉体粒度在 100 nm~200 nm 之间分布,平均粒径为 150 nm,粒度分布在 100 nm~200 nm 之间的比例占总粉体体积的 99.5%以上,与 XRD、TEM 分析测得的粒度结果大致吻合。

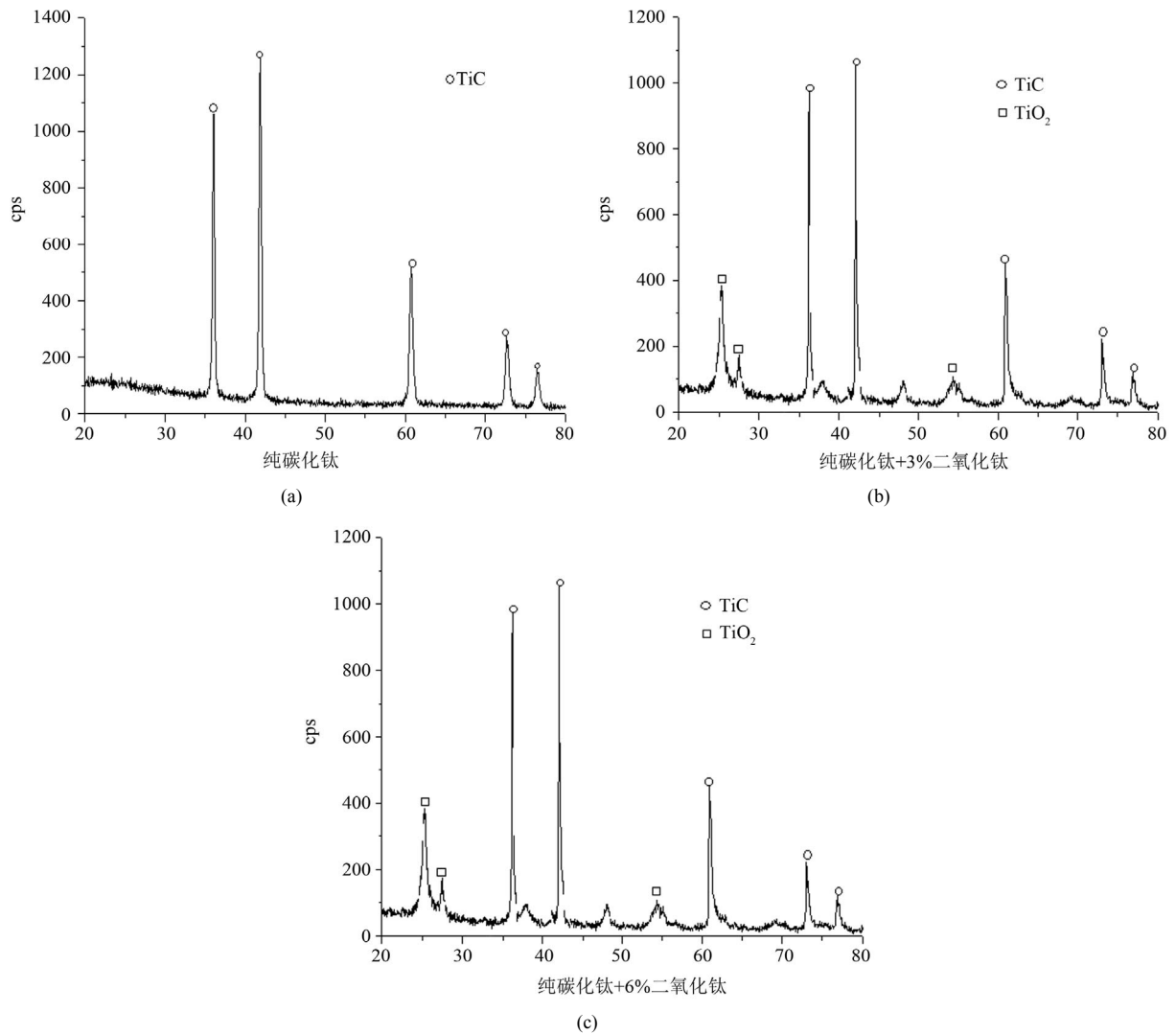


Figure 1. XRD of TiC synthesized by different content of TiO<sub>2</sub>  
 图 1. TiO<sub>2</sub> 不同添加量的 XRD 对比图

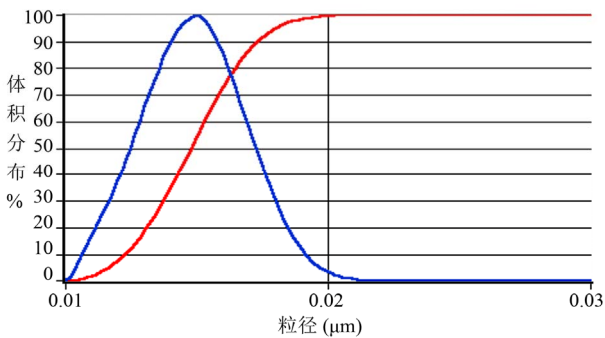


Figure 2. Partive size and volume distribution curve  
 图 2. 颗粒体积分布曲线图

### 3.2. 实验结果

实验结束后, 将每个试样称量, 计算各个配方的

合成率。各保温温度下合成的 TiC 合成率如表 3 所示。

利用透视电镜(TEM)所得结果计算 TiC 的粒度如表 4 所示。

从表 3 可以看出利用微波方式加热合成 TiC, 在 1100℃ 已经有 TiC 生成, 但合成率还较低, 到了 1300℃ 时, 已全部合成出了 TiC。从表 3 还可看出合成温度越高, 产品的合成率也相对越高。而原料的粒度大小对产品的合成率影响很小。1400℃ 产品的粒度几乎都大于 100 nm。表 4 为不同原料合成的产品在不同温度下的晶粒大小。由表 4 可以看出, 不同的原料粒度合成的产品粒度不同。总体来说, 原料的粒度越大, 合成的产品粒度也会相应的变大, 如配方 1~配方 4 中, 在 1200℃ 列~1400℃ 列, 粒度大小呈明显递增的趋

Table 3. Synthesis of nanometer TiC  
表 3. 为不同合成温度下纳米 TiC 的合成率(%)

温度 编号	1100℃	1200℃	1300℃	1400℃
1	50.32	86.64	99.3	100
2	62.23	85.71	99.68	100
3	72.95	89.69	100	100
4	46.21	80.41	100	100
5	36.12	89.69	100	100
6	25.54	80.41	100	100
7	83.45	84.9	99.74	100
8	55.55	87.05	100	100

Table 4. Particle size of nanometer TiC (nm)  
表 4. 各合成温度下纳米 TiC 的粒度(nm)

温度 编号	1100℃	1200℃	1300℃	1400℃
1	147.56	59.54	123.3	179.05
2	50.41	67.56	67.89	189.65
3	69.02	129.87	136.56	220.26
4	91.43	159.22	245.56	135.89
5	120.06	78.82	96.46	255.02
6	84.78	179.46	167.91	340.31
7	40.56	146.44	145.64	123.76
8	78.37	268.46	423.43	456.76

势。但配方 5~配方 8 中，在 1100℃列和 1400℃列，粒度大小并不呈原料大小递增，产品的粒度大小不一。造成这种现象的原因可能是，原料中不同碳黑的结构所致，炭黑的粒度不同，尤其是导电性能不同，致使物料微波加热过程中吸收微波不均匀，导致温度不均匀，因此会形成产品形貌和粒度不同。

### 3.3. 合成温度和保温时间的影响分析

图 3 为配方 1~配方 4 在不同温度下产品的合成率与温度的关系曲线。

图 4 为配方 1~配方 4 在不同温度下产品的粒度与温度的关系曲线。

图 5 为配方 1 在 1300℃保温 10 min, 20 min, 30 min 的 XRD 图。

从图 3 可以看出合成温度越高，产品的合成率也越高。在 900℃左右开始有 TiC 生成，但这个温度段合成率显然还很低。合成率在 1150℃左右有一个下降的趋势，可能原因是，微波加热过程中出现热点，温

度在这阶段急剧上升，使炭黑在这过程中挥发烟灭，从而使还原反应不完全，因而使其合成率降低。从此图得出最佳合成温度为 1300℃，在这个温度下，反应已经完全，有利于产品的合成。

从图 4 可以看出合成 TiC 的粒度随着合成温度的升高而升高。但并不成平直的正比例关系。因为合成 TiC 的粒度的影响因素比较复杂，除了合成温度外，还包括炭黑的粒度，表面积和原料 TiO<sub>2</sub> 的粒度、保温时间等因素的影响。影响产品的粒度主要是原料的粒度和合成温度两个主要因素。一般来说，原料的粒度大，产品的粒度相应增大。合成温度高，产品的粒度也相应增大。

图 5 中是配方 1 在 1300℃保温时间各为 10 min, 20 min, 30 min 下合成 TiC 的 XRD 图。产品峰形尖锐，无杂峰，表明在微波合成的 TiC 晶粒成型完整且均匀。在 1300℃保温 30 min 条件下，图 5(c)已经没有出现 TiO<sub>2</sub> 峰，产品为完全 TiC。

根据雪莱方程： $D = k\lambda/(\beta\cos\theta)$ ，式中  $\theta$  为布拉格角，D 为垂直入射线方向晶粒的尺寸， $\beta$  是衍射峰值

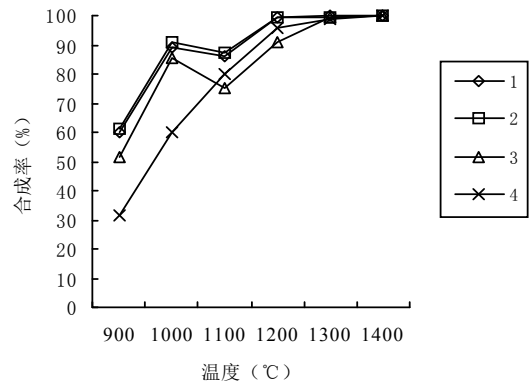


Figure 3. Synthesis of rate and temperature curve  
图 3. 合成率与温度的关系

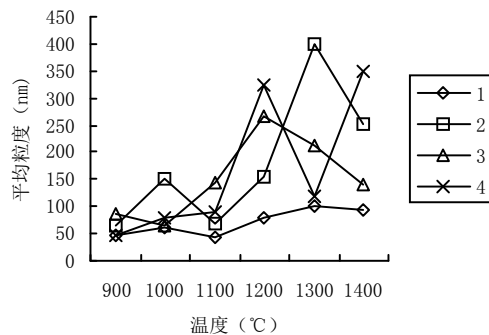


Figure 4. TiC particle size and temperature curve  
图 4. TiC 粒度和温度的关系

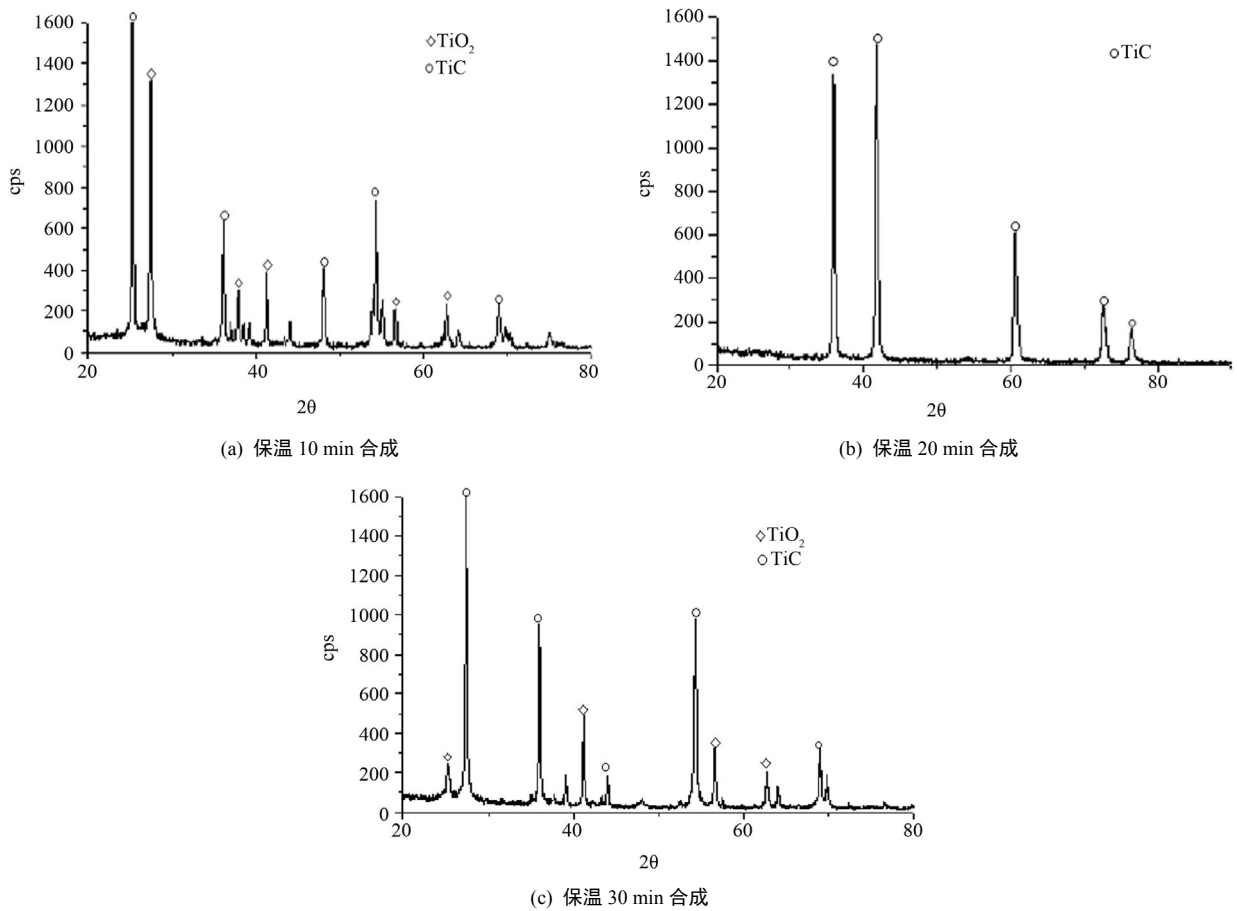


Figure 5. XRD of TiC Synthesized by different microwave time  
图 5. 不同保温时间合成 TiC 的 XRD 图像

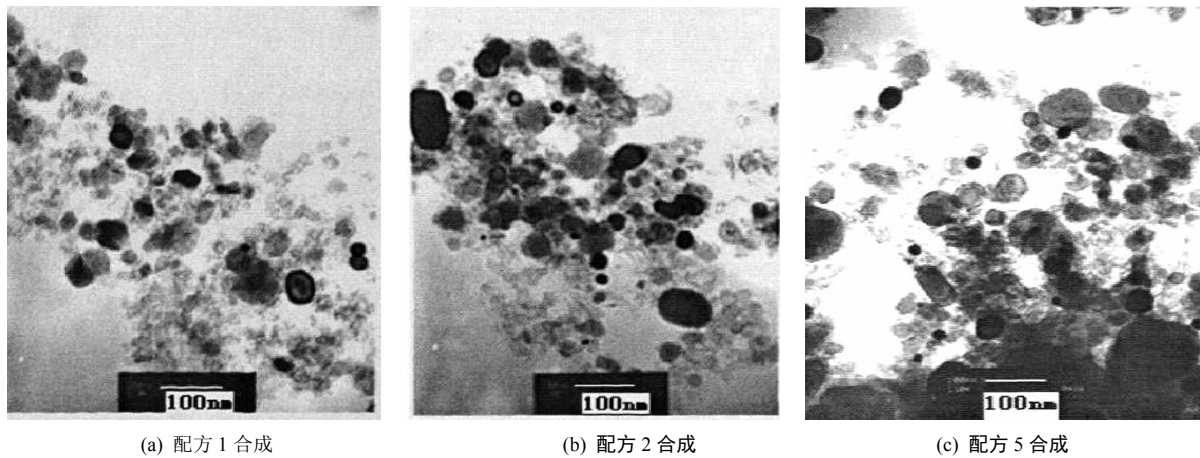


Figure 6. TEM images of different Prescription  
图 6. 不同配方合成 TiC 的 TEM 图像

的半高宽的宽化程度,  $k$  为一个常数,  $\lambda$  为单色 X 射线入射线波长。从雪莱方程知道, 晶粒大小与  $\beta$  衍射峰值的半高宽的宽化程度成反比。所以由图 5 中(a)、(b)、(c)中 TiC 衍射峰的半高宽可以看出, 晶粒随着保

温时间的增大而变大。

### 3.4 原料粒度的影响分析

图 6 为在 1300°C 保温 30 min 的工艺条件下配方

1, 配方 2, 配方 5 合成粉体的 TEM 图。

配方 1 为 30 nm TiO<sub>2</sub> + 炭黑, 配方 2 为 40 nm TiO<sub>2</sub> + 炭黑, 配方 5 为 30 nm TiO<sub>2</sub> + 乙炔炭黑。从以上三个配方的 TEM 图像可以看出, 三种配方均制得 TiC, 其粒度大约在 60 nm 左右, 与 XRD 测试的平均粒径 55.46 nm 较为吻合。且其合成的 TiC 分散性都比较好, 只有图 6(c)有比较严重的团聚。原料的粒度对产品的合成率影响并不很大, 但对产品的粒度影响很大。原料粒度越大, 产品越容易形成团聚。而产品的团聚不仅和原料粒度有关, 还和炭黑的性能有关。图 6(c)有比较严重的团聚, 可能原因是, 所用原料为乙炔炭黑, 乙炔炭黑有比炭黑更强的导电性, 在微波加热过程中, 微波容易透过而不吸收。使反应过程温度不均匀, 导致产品形成团聚。所以, 所用原料中配方 1 为最佳配方, 产品的合成率和粒度大小都较好, 且不易形成团聚。

#### 4. 结论

1) 利用微波加热合成 TiC, 能在较低温度(1300 °C)下合成, 最佳工艺条件如下: 原料(TiO<sub>2</sub>)粒度为 30 nm, 合成温度为 1300 °C, 合成时间为 60 min, 保温时间(1300 °C)为 30 min。

2) 用微波合成 TiC, 所用原料的粒度越小合成的 TiC 的粒度也越小。但特别是不同结构的炭黑对合成的 TiC 的粒度有很大的影响。同条件下炭黑比乙炔炭黑有更高的合成率, 且产品不易形成团聚。因为乙炔炭黑导电性强, 微波加热不均匀所致。

3) 合成温度越高, 产品的合成率也越高。在 900

°C 左右开始有 TiC 生成, 但这个温度段合成率显然还很低。合成温度高, 产品的粒度也相应增大。1400 °C 合成率很高, 但粒度增长幅度很大, 超过 1400 °C 并不适用于微波合成纳米 TiC。

4) 保温时间越长, 产品合成率越高, 产品的粒度越大, 且易形成团聚。合成为 1300 °C 时, 保温时间为 30 min 较适合产品的生产。

#### 参考文献 (References)

- [1] 刘阳, 曾令可, 胡晓力等. 碳化钛的合成及其应用研究进展[J]. 中国陶瓷, 2002, 38(5): 7-10.
- [2] 陈怡元, 邹正光, 龙飞. 碳化钛基金属陶瓷的合成及其应用研究现状[J]. 钛工业进展, 2007, 24(3): 5-9.
- [3] 王为民, 傅正义, 袁润章. TiC 纳米晶粉的制备及其特性[J]. 陶瓷学报, 1998, 19(2): 73-75.
- [4] 李奎, 潘复生, 汤爱涛. TiC、TiN、Ti(C、N)粉末制备技术的现状及发展[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2002, 25(6): 135-138.
- [5] K. Rasit. Kinetics and phase evolution during carbothermal synthesis of titanium carbide ultrafine titania/carbon mixture. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(4): 1049-1055.
- [6] J. F. Li, Z. Q. Zhang. Self-propagating high-temperature synthesis of (W,Ti)C powder. *Journal of Central South University of Technology*, 1999, 6(2): 124-126.
- [7] R. Alexandrescu. Synthesis of TiC and SiC/TiC nanocrystalline powders by gas-phase laser-induced reaction. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(2): 5629-5635.
- [8] G. Cliche. Synthesis of TiC and (Ti,W)C in solvent metals. *Materials Science and Engineering A*, 1991, 148(2): 319-328.
- [9] M. S. Hsu. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide by spark erosion. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, 32(6): 805-808.
- [10] C. Chul-Jin. Preparation of ultrafine TiC-Ni cermet powders by mechanical alloying. *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, 104(1): 127-132.
- [11] 李劲风, 张昭, 张鉴清等. W 含量及预热温度对 Ti-W-C 体系燃烧合成产物的影响研究[J]. 稀有金属材料科学与工程, 2002, 31(1): 64-68.