

原位选择性氮化法制备 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ 复合粉料

In-Situ Synthesis of $t\text{-ZrO}_2\text{-TiN}$ Powder by Selective Nitridation

翟华璋¹, 李建保¹, 张淑霞¹, 张波¹, 黎义^{1,2}

(1 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084;

2 北京材料工艺研究院, 北京 100076)

ZHAI Hua-zhang¹, LI Jian-bao¹, ZHANG Shu-xia¹, ZHANG Bo¹, LI Yi^{1,2}

(1 State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing,

Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2 Beijing Research Institute of Materials & Technology, Beijing 100076, China)

摘要: 研究以固溶反应为基础的粉料制备技术。应用热力学原理分析计算了 $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{-O}_2$ 固溶系统的选择性的氮化条件, 确定了反应温度对该系统氮化后相组成的影响。采用碳热还原法, 在高纯氮气氛围下原位反应生成氮化钛, 同时保持氧化锆组成和结构不变。利用 X 射线衍射和 X 射线荧光光谱对氮化后粉料的物相和氮化效果进行分析, 采用扫描电镜对复合粉料的形貌进行观察。

关键词: 选择性氮化; 氮化钛; 固溶体; 复合粉料; 四方氧化锆

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 01-0032-04

Abstract: A novel powder preparation technology based on solid solution reaction was studied. Principle of thermodynamics was utilized to calculate the selective nitridation conditions of $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{-O}_2$ solid solution system. The reaction temperature influence on the selective nitridation was determined. Titanium nitride was synthesized by carbonthermal reduction under high concentration nitrogen atmosphere while the composition and structure of zirconia was unchanged. The phase composition of the nitrided powder was characterized by X ray diffraction and the nitridation effect was analyzed by X ray fluorescence spectroscopy, and the morphology of powder was observed by scanning electron microscopy.

Key words: selective nitridation; titanium nitride; solid solution; composite powder; tetragonal zirconia

近年来, 先进陶瓷材料的制备技术正朝着更加精细和微观可控的方向发展。日本通产省提出的“协同优化陶瓷”(Synergy Ceramics)的研究计划, 就非常重视陶瓷材料分子、原子尺度的复合和以固溶为基础的材料制备及改性技术^[1]。四方多晶氧化锆(TZP)材料具有良好的力学性能, 它的强度和韧性值可以通过调节 Y_2O_3 的掺杂量和控制晶粒尺寸大小进行裁剪和设计^[2]。但是, 硬度不高限制了它的应用场合。为了进一步提高材料的硬度和耐磨性能, 氧化锆与非氧化物的复合材料的研究和应用已受到人们的重视^[3-5]。氮化钛材料具有较高的硬度、良好的热稳定性和低的电阻率, 而被用作超大规模(VLSI)器件中铝互连金属化的扩散阻挡膜及 III-V 族化合物半导体技术中^[6, 7]。在陶瓷材料中, 氮化钛常作为第二相粒子弥散到氧化铝、氮化硅中或者与其构成层状复合材料用于补强增韧、提高硬度和用于电火花加工^[8-10]。然而, 氧

化锆与氮化钛的复合材料目前还研究甚少。

氧化锆和氮化钛常规的复合方法是用 TZP 粉料与 TiN 粉料机械混合, 成型后烧结。此方法常常造成添加相的团聚或导致局部组分偏聚。原位合成技术可以有效地降低复合材料中显微结构的不均匀性。本研究提供了一种新颖的原位制备方法: 首先由共沉淀法制备四方氧化锆固溶氧化钛的超细粉末, 根据对体系的反应热力学分析, 选择一定的氮化条件采用碳热还原法进行原位选择性氮化, 使 Ti^{4+} 从固溶体中脱溶出来, 反应生成氮化钛, 同时保持氧化锆以四方相结构存在, 从而制得氮化钛均匀分散的四方氧化锆粉料。

1 实验

1.1 $t\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 超细粉的制备

以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (化学纯), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (分析纯), $Ti(SO_4)_2$ (化学纯) 为原料经化学共沉淀得到 $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$ 系统的水合氢氧化物胶体。沉淀物用去离子水进行多次水洗, 彻底去除反应物中的杂质离子, 特别是 Cl^- 离子。再用无水乙醇脱除水分, 消除氢氧化锆胶粒之间借助水分子形成的桥氧键, 避免煅烧过程中形成粉料的硬团聚。脱水后的沉淀物在 80 °C 干燥至恒重, 经 800 °C 煅烧 1h, 使 ZrO_2 充分结晶, Ti^{4+} , Y^{3+} 离子完全进入氧化锆晶格中, 同时对四方氧化锆起稳定作用, 从而获得 t- $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$ 固溶体的超细粉料。超细粉体中一次粒径的大小为 20 ~ 30nm。

在制备的超细粉中, 各组分间的比例如下: ZrO_2 和 Y_2O_3 的摩尔比恒定为 97 : 3, TiO_2 的摩尔分数约为 28%。

1.2 碳热还原法制备 t-ZrO₂-TiN 复合粉料

在 $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$ 超细粉中, 均匀混合适量的活性炭粉 (分析纯) 作为还原剂, 直接将粉料放在 FRET-20 型多功能烧结炉中, 在高纯氮气气氛 (99.999%) 下进行选择性氮化反应。氮化温度的选择依据对热力学计算的结果, 反应时间为 1.5h。

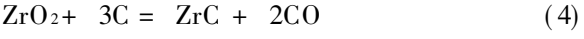
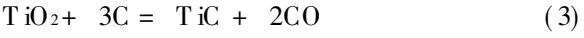
1.3 表征分析

利用 D/max-III B 型 X 射线衍射仪对粉料进行 X 射线衍射分析 (XRD); XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪对氮化后粉料进行元素分析; JSM-6301F 扫描电镜 (SEM) 观察粉末的形貌和粒度。

2 结果与讨论

2.1 选择性氮化的热力学分析

碳热还原氮化法是制备氮化物粉料的常用方法, 在氮气气氛中利用碳热还原法制备氮化钛粉料在文献中已有许多成功的例证^[11, 12]。但是能否实现选择性氮化的目的, 在于氧化锆与氧化钛的氮化温度之间是否有足够大的差距, 使反应分步发生。而且碳热还原法氮化反应体系相当复杂, 氧化锆、氧化钛还有发生碳化反应的可能, 体系可能发生的反应如下:



根据经典热力学的基本原理, 当反应的吉布斯自由能 (Gibbs free energy) 小于或等于零时, 反应可以发生。依据文献 [13] 中提供的热力学资料, 上述反应经过计算得到的吉布斯自由能与温度函数的精确关系式及反应起始温度列于表 1。

由表 1 可见, 反应 (1) 的发生温度为 1180 °C, 反应 (2) 和反应 (4) 的发生温度分别为 1628 °C 和 1658 °C, 不会对选择性氮化造成干扰。虽然反应 (3) 能在 1282 °C 发生, 但是由可逆反应 (5) 可知, 在 1619 °C 以下及高浓度氮气环境中, 氮化钛是优势产物。因此, 从理论上讲, 只要氮化温度在 1180 ~ 1619 °C 之间即可实现氧化钛的选择性氮化。尽管氮化温度选择在 1180 ~ 1282 °C 之间可以得到单纯的 TiN, 但是反应速度较慢, 延长氮化时间, 又会使晶粒生长过大。为了研究实际反应温度对反应系统氮化过程的影响并优化选择性氮化的条件, 分别在 1400, 1500, 1600, 1700 °C 进行了氮化实验。

表 1 反应 (1) — (5) 的热力学计算结果

Table 1 Results of reaction (1) — (5) thermodynamic calculation

$rG_T^0 / J \cdot mol^{-1}$	反应温度 / K
$rG_T^0 = -A_1 T \ln T - 1/2 A_2 \times 10^{-3} T^2 - 1/2 A_3 \times 10^5 T^{-1} - 1/6 A_4 \times 10^{-6} T^3 - 1/6 A_5 \times 10^8 T^{-2} + A_7 T + A_6$	
(1) $rG_T^0 = -59.285 T \ln T + 79.241 \times 10^{-3} T^2 + 0.385 \times 10^5 T^{-1} - 11.59 \times 10^{-6} T^3 - 183.00 T + 760351$ (298 ~ 1100K) $rG_T^0 = 38.035 T \ln T + 2.231 \times 10^{-3} T^2 - 59.907 \times 10^5 T^{-1} - 838.829 T + 815789$ (1100 ~ 2143K)	1453
(2) $rG_T^0 = -38.975 T \ln T + 72.316 \times 10^{-3} T^2 - 8.904 \times 10^5 T^{-1} - 11.59 \times 10^{-6} T^3 - 341.79 T + 1022402$ (298 ~ 1100K) $rG_T^0 = 58.345 T \ln T - 4.694 \times 10^{-3} T^2 - 69.196 \times 10^5 T^{-1} - 998.29 T + 1078077$ (1100 ~ 1478K) $rG_T^0 = 68.051 T \ln T - 12.225 \times 10^{-3} T^2 - 55.138 \times 10^5 T^{-1} - 1047.86 T + 1062188$ (1478 ~ 200K)	1901
(3) $rG_T^0 = -43.588 T \ln T + 59.5 \times 10^{-3} T^2 + 0.6465 \times 10^5 T^{-1} - 9.00 \times 10^{-6} T^3 - 92.4 T + 530954$ (298 ~ 1100K) $rG_T^0 = 29.402 T \ln T + 1.743 \times 10^{-3} T^2 - 44.573 \times 10^5 T^{-1} - 0.3145 \times 10^{-6} T^3 - 584.5 T + 572704$ (1100 ~ 2143K)	1555
(4) $rG_T^0 = -37.985 T \ln T + 56.383 \times 10^{-3} T^2 - 2.299 \times 10^5 T^{-1} - 8.692 \times 10^{-6} T^3 - 140.32 T + 674493$ (298 ~ 1100K) $rG_T^0 = 35.00 T \ln T - 1.3745 \times 10^{-3} T^2 - 47.518 \times 10^5 T^{-1} - 632.66 T + 716240$ (1100 ~ 1478K) $rG_T^0 = 39.858 T \ln T - 5.14 \times 10^{-3} T^2 - 40.489 \times 10^5 T^{-1} - 657.49 T + 708316$ (1478 ~ 2500K)	1931
(5) $rG_T^0 = 20.769 T \ln T + 1.255 \times 10^{-3} T^2 - 29.238 \times 10^5 T^{-1} - 0.629 \times 10^{-6} T^3 - 330.3 T + 329619$ (1100 ~ 2500K)	1892

2.2 温度对反应系统氮化结果的影响

温度对反应系统氮化结果的影响,主要通过X射线衍射对粉料的物相进行分析,结果如图1所示。氮

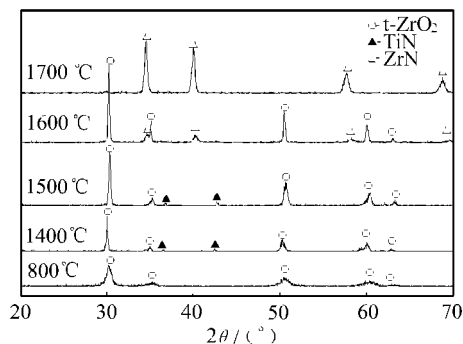


图1 氮化前后粉料的XRD谱图

(a) 氮化前 (800 °C); (b), (c), (d), (e) 分别为 1400, 1500, 1600, 1700 °C 氮化 1.5h

Fig. 1 XRD patterns of the powder before and after selective nitridation

(a) the powder before nitridation;
(b), the powder nitrided at 1400 °C

(c), 1500 °C (d), 1600 °C (e) for 1.5h respectively

化前共沉淀粉料的X射线衍射谱中没有金红石或其它结构的氧化钛特征峰出现,全部为四方氧化锆结构。从陶瓷相图中可以看出^[14],当氧化钛的摩尔分数小于约43%时,氧化锆和氧化钛可以形成固溶体。在反应温度为1400,1500 °C时,选择性氮化反应发生,制备出t-ZrO₂和TiN的复合粉料。在1500 °C,TiN生成量高于1400 °C,说明1500 °C更有利于Ti⁴⁺从t-ZrO₂晶格中脱溶出来,参与氮化反应。在反应温度为1600 °C,碳量充足的情况下,氧化锆开始氮化,生成氮化锆。由于氮化锆和氮化钛可以形成完全固溶体,Ti³⁺进入ZrN的晶格中,在X射线谱上仅出现t-ZrO₂和ZrN的特征峰。氮化锆生成温度低于热力学计算的结果,是因为我们的氮化反应体系不满足经典热力学计算要求的封闭体系,反应条件也不符合标准状态。

1700 °C时,出现的衍射峰完全为氮化锆的特征峰,由此可知,此时将形成(Zr, Ti)N的固溶体,得到的粉料为棕色。

2.3 氮化效果和氮化产率

由于氮化钛与碳化钛同属立方晶系,晶格常数的差别小,在X射线谱图上衍射特征峰也很接近。为了了解粉料氮化的效果,选取碳化钛、复合粉料、氮化钛的35 ~ 45 °X射线衍射谱(以0.5 °/min慢扫的结果)作为比较。由图2可见,复合粉料中的衍射峰与氮化钛特征峰较为一致,而与碳化钛特征峰有偏离。

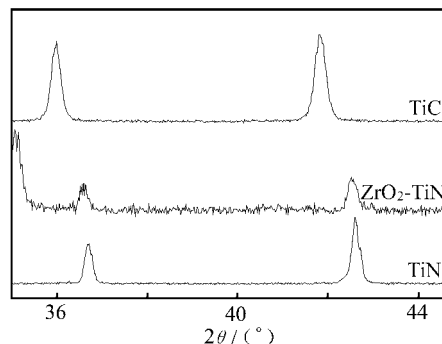


图2 氮化后粉料与碳化钛、氮化钛X射线特征峰的比较

Fig. 2 The comparison of XRD patterns of titanium nitride, the nitrided powder and titanium carbide

利用X射线荧光光谱对氮化后粉料进行定量分析得到各元素的重量百分比如下:Zr元素为60.18%,O元素为21.86%,Ti元素为12.83%,N元素为3.50%,Y元素为2.64%。计算后得到氮化的产率为93.33%。

2.4 粉料的形貌

氮化后粉料未经研磨,在扫描电镜下进行“原位”观察。由图3a可见,晶粒的平均尺寸范围在300 ~ 400nm。在部分长大的晶粒表面出现了同心圆状的生长条纹,这是与气相反应中物质传递以及氧化锆生长过程中的缺陷化学相关的。

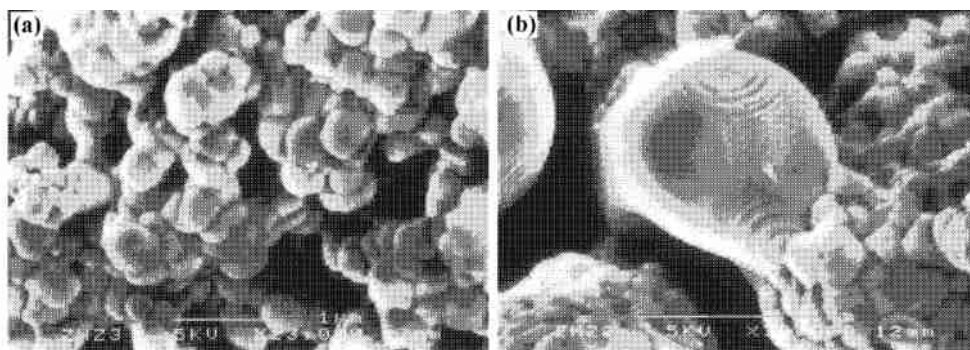


图3 氮化后粉料的扫描电镜照片 (a) 普通粒子; (b) 带有生长条纹的大晶粒

Fig. 3 SEM micrographs of the nitrided powder (a) common particles; (b) big particle with growth striation

3 结论

在制备的 ZrO₂-TiO₂ 固溶体中, 采用原位选择性氮化的新工艺制备 t-ZrO₂-TiN 的复合粉料。经过热力学计算表明了体系的选择性氮化反应可在 1180 ~ 1619 温度区间进行, 实验研究确立了优化的反应温度为 1500 , 反应时间为 1.5h。氮化反应将固溶在四方氧化锆中的 Ti⁴⁺ 脱溶出来, 反应生成氮化钛, 同时保持氧化锆组成和结构不变。因此, 粉料中氮化钛与四方氧化锆在显微结构的层次上均匀混合。氮化后晶粒的平均尺寸范围在 300 ~ 400nm。

我们相信在固溶体系中的采用选择性反应的制备方法可以提高多相体系的均匀性, 并将有效地应用在材料的显微结构设计上。

参考文献

[1] 李建保, 谢志鹏, 黄勇. 材料导报, 1995, 9 (1): 33—38.
[2] N Claussen. Science and Technology of Zirconia II [C] . edited by N Claussen and A H Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984, 325—351.
[3] 刘继富, 李建保, 王厚亮. 硅酸盐学报, 1999, 27 (3): 342—345.
[4] E barbier and F Thevenot. J Eur Ceram Soc, 1991, 8, 263—269.

(上接第 31 页)

3 结论

(1) 用共沉淀的方法制备了一系列 Zr_xTi_{1-x}O₄ (0.4 ≤ x ≤ 0.6) 纳米粉, 该粉末为 ZrTiO₄ 固溶体, 粉体无团聚, 粒子为球形, 粒径分布均匀, 平均粒径为 20 ~ 30nm。

(2) 对于相同成分的样品, 烧结温度增加, 相对密度和晶粒增大。在相同的烧结温度下, 不同成分的瓷体, 随着 TiO₂ 含量的增加, 相对密度降低, 晶粒增大。

(3) ZrTiO₄ 固溶体材料有很好的频率、温度稳定性。材料的相对密度和成分对介电性能有影响。相对密度越低, 相应介电常数和品质因数也越低; TiO₂ 含量增加, 材料的介电常数增加, 但品质因数降低。

参考文献

[1] G Wolfram and E Gobel. Mat Res Bull, 1981, 16: 1455—1463.
[2] ANNA E McHale, Robert S. J Am Ceram Soc, 1986, 69 (11): 827—832.

[5] Jef Vleugels and Omer Van der Biest. J Am Ceram Soc, 1999, 82 (10): 2717—2720.
[6] M Boumerzoug, Z Pang, M Boudreau et al. Appl Phys Lett, 1995, 66: 302.
[7] M Boumerzoug, P Mascher and J G Simmons. Appl Phys Lett, 1995, 66: 2664.
[8] Y Yaroshenko, N Orlovskaya, M Einarsrud et al. Key Eng Mater, 1997, 132—136: 2017.
[9] Z S Rak and J Czechowski, Key Eng Mater, 1997, 132—136: 2048.
[10] Yan Deng, Jianbao Li and Zhenduo Guan. Proceedings of the First China International Conference on High-Performance Ceramics (October, 1998, Beijing): 465—467.
[11] G Brauer. Handbook Preparation Inorg Chem, 1965, 2: 1233.
[12] B Vaidyanathan and K J Rao, Chem Mater, 1997, 9: 1196—1200.
[13] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学资料手册. 东北大学出版社, 1993.
[14] M L Ernest, R R Carl and F M Howard. Phase Diagrams for Ceramics. OH: Am Ceram Soc, 1964, 143.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (5943206); 清华大学 985 项目 (ZA02)
收稿日期: 2001-02-19
作者简介: 霍华峰 (1973-), 男, 博士研究生, 材料学专业, 联系地址: 清华大学材料科学与工程系 (100084)。

[3] R E Newnham. J Am Ceram Soc, 1967, 50 (4): 216.
[4] Osamu Yamaguchi, Hiroshi Mogi. J Am Ceram Soc, 1989, 72 (6): 1065—1066.
[5] Roy Christoffersen, Peter K Davies. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (3): 563.
[6] Woo Sup Kim, Tae Hong Kim, Eung Soo Kim, et al. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 5367—5371.
[7] D Houivet, J El Fallah and J M Haussonne. J Eur Ceram Soc, 1999, 19: 1095—1099.
[8] Duk-Jun Kim, Jin-woo Halm, Gee-Pyeong, et al. J Am Ceram Soc, 2000, 83 (4): 1010—1012.
[9] M S Chandrasekharaiiah. The Characterization of High Temperature Vapours. U SA: Wiley Interscience, 1976, 495.
[10] V C Pandolfelli and J A Rodrigues. J Mat Sci, 1991, 26: 5327—5334 .

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59972104); 清华大学实验室开放基金
收稿日期: 2000-10-31
作者简介: 张淑霞 (1971-), 女, 博士研究生, 研究方向为微波介电陶瓷的制备与性能. 联系地址: 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 (100084)。