

沉淀-氨解法制备超细高纯氮化铬粉体

李 国, 胡国荣, 彭忠东, 邓新荣, 曹雁冰, 万文治

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 以氨水直接沉淀法制备的纳米 Cr_2O_3 为前驱体, 采用氨解法制备了纯度 99% 以上的高纯超细 CrN 粉体。对不同氨解温度、氨解时间和不同前驱体合成的 CrN 粉体用 XRD、SEM 和氮 / 氧分析方法进行了表征。对 CrN 粉体合成的原理及其主要影响因素进行了分析, 并研究了不同前驱体、不同氮化温度和不同氮化时间对 CrN 粉体性能的影响。结果表明, 将氨水直接沉淀法制备的 Cr_2O_3 粉体在 800 °C 下利用氨气氮化 12 h 可得到纯度 99.15% 高纯超细氮化铬粉体, 粒径大小约为 0.2 μm 左右。

关键词: 氨解合成; 氮化铬; 超细粉体

中图分类号: TQ136.1¹ **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2007)04-0026-03

Synthesis of Ultrafine CrN Powder with High Purity by Ammonolysis Method

LI Guo, HU Guo-rong, PENG Zhong-dong,
DENG Xin-rong, CAO Yan-bing, WAN Wen-zhi
(College of Metallurgy Science and Engineering, Central South
University, Changsha 410083, China)

Abstract: The nano-sized chromium oxide powder was synthesized by precipitating with ammonia and then was nitrided by NH_3 . The ultrafine and high-pure chromium powder with purity more than 99% was obtained. X-ray diffraction, SEM and nitrogen/oxygen analyzer were adopted for the characterization of the powders obtained under different ammonolysis conditions. The influences of the ammonolysis temperature, the holding time and different phosphors on the powder properties were investigated and the principle of reaction were analysed. The results show that the ultrafine and high-pure CrN powder with purity more than 99.15% and size of 0.2 μm was synthesized at 800 °C for 12 h by ammonolysis of the ultrafine chromium oxide which was synthesized by ammonia precipitation method.

Key words: ammonolysis synthesis; chromium nitride; ultrafine powder

氮化铬具有良好的物理和机械性能, 是比目前应用较广的氮化钛更好的耐磨材料^[1]。氮化铬还是氮化

物里唯一具有反铁磁性的材料。由于氮化铬具有很多优异的性能, 如硬度高、耐酸碱腐蚀性好、化学稳定性高、耐磨性能好、高熔点等^[2], 使其在磁学、电子工业、耐高温结构陶瓷等^[3]多方面得到广泛应用。

传统超细氮化铬的制备方法一般是由氯化铬或氢化铬与氮气、氢气的混合气体反应, 或由铬金属与氮气在约 1 000 °C 反应制得。反应的最大缺点是需要很长时间。近年来, 随着超细粉体材料制备技术的发展和超细氮化铬应用研究的深入, 出现了很多制备超细氮化铬的方法^[4~13], 如高能球磨法、机械活化法、固相复分解法、苯热法、高温自蔓延法、氨解法等。这些方法制备的产品纯度均较低, 最高仅为 95% 左右。

本文中改进了现有的氨解法制备超细氮化铬的方法, 制备出了纯度为 99% 以上的高纯氮化铬粉体, 并对氨解温度、氨解时间和不同前驱体对粉体性能的影响进行了系统研究。

1 实 验

1.1 粉体的制备

将适量的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制成一定浓度的溶液, 加入聚乙二醇(PEG 1000)为分散剂, 强烈搅拌一定时间, 然后将其置于恒温水浴中加热至一定温度。

在强烈搅拌下, 将一定浓度的稀氨水溶液快速滴加到硝酸铬溶液中, 调节 pH 为 8 左右。将沉淀物过滤并用蒸馏水洗涤数次, 除去杂质, 再用无水乙醇洗涤两次, 除去沉淀物中的水分, 可以得到分散性良好的无定型前驱体。将此产物在 100 °C 下真空干燥 12 h。在 500 °C 下煅烧 2 h, 得到纳米氧化铬。将得到的纳米氧化铬均匀平铺于坩埚中, 并置于气氛炉中, 通入氨气, 氨气流量为 80~200 L/h, 以 5 °C/min 的升温速率升温至 600~900 °C, 保温 8~15 h, 然后在流动氨气下冷却至室温, 得到氮化铬粉体。

1.2 粉体的表征

样品的颗粒形貌及分析采用日本 JEOL 公司 JSM-5600 LV 扫描电镜; 采用日本理学 Rigaku

收稿日期: 2006-08-21。

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目, 编号: 02JJY2008。

第一作者简介: 李国 (1981-), 男, 硕士研究生。E-mail: legend9205@yahoo.com.cn。

D/max2550VB+ 18kW 转靶 X 射线衍射仪分析不同样品的物相, 测试温度为室温; 采用美国力可公司 TC-436 型氮 / 氧分析仪对氮化铬的氧含量进行分析; 利用 BET 吸附法测定样品的比表面积。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的影响

图 1 为市售 Cr_2O_3 粉体(a)和自制 Cr_2O_3 粉体(b)的扫描电镜图。可以看出, 市售 Cr_2O_3 粉体粒径很粗大且不均匀, 粒径约为 $1\mu\text{m}$ 左右, 比表面积为 $8.18\text{ m}^2/\text{g}$; 而自制的 Cr_2O_3 粒径约为 50 nm 左右, 比表面积为 $61.47\text{ m}^2/\text{g}$ 。

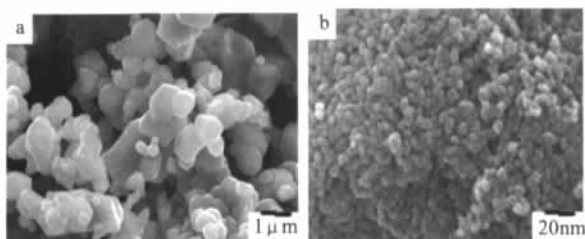


图 1 Cr_2O_3 粉体的 SEM 图像
Fig.1 SEM images of the Cr_2O_3 powder

图 2 为两种 Cr_2O_3 粉体在相同氮化条件下得到 CrN 粉体的扫描电镜图。可以看出, 粉体的形貌基本相同, 颗粒团聚严重; Cr_2O_3 粉体的大小对最终的氮化率有明显的影响, 颗粒越小, 比表面积越大, 最终得到的 CrN 粉体的氧含量越小, 纯度越高。

2.2 氨解温度的影响

图 3 为反应时间为 10 h 下不同氨解温度所得的粉体的 XRD 图。可以看出, 当反应温度小于 600°C 时, 将衍射峰各峰的位置与强度和 Cr_2O_3 标准 PDF 卡 (No.38-1479) 对照, 发现衍射数据与晶体 Cr_2O_3 的衍射数据非常吻合, 因此在此煅烧条件下均仍是 Cr_2O_3 , 氨解反应不能进行; 当温度达 700°C 时, 出现了 3 个新的衍射峰, 与标准 PDF 卡 No. 65-2899 中立方相 CrN 完全一致, 表明在该条件下有 Cr_2O_3 被氮化为

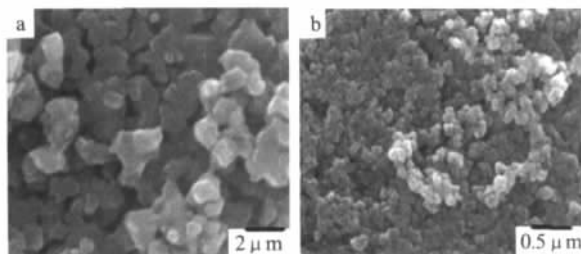


图 2 不同前驱体制备的 CrN 粉体的 SEM 图像
Fig.2 SEM images of the CrN powder synthesized by different precursor

CrN, 但仍有 Cr_2O_3 杂相存在; 在温度 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 时, Cr_2O_3 杂相的衍射峰已经完全消失, 表明在该条件下可以形成纯的 CrN 粉体。比较 4 个温度下 CrN 的衍射峰发现, 衍射峰相对强度随温度升高而变强, 说明温度越高, 形成的 CrN 结晶程度越高。但当产品纯度增加到一定程度时, 提高温度对产品的含氧量影响作用很小, 且高温会浪费能量且使小颗粒团聚成更大的颗粒, 所以本实验采用 800°C 的氨解温度。

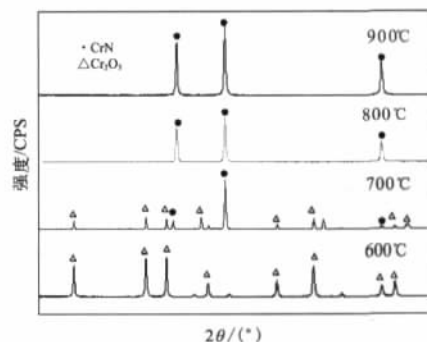


图 3 反应时间为 10 h 下氨解不同温度所得粉体的 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of powders synthesized at 10 hours ammonolysis for different temperature

2.3 氨解时间的影响

图 4 为 800°C 下氨解不同时间所得粉体的 XRD 图。可以看出, 在 800°C 下氨解 8 h 仍有 Cr_2O_3 杂相存在, 当反应时间超过 10 h 时, 获得纯 CrN; 并且随着反应时间的延长衍射峰变强, 说明反应时间越长, CrN 结晶程度越高。在相同的氨解条件下, 氨解时间越长, 产品的含氧量越低, 纯度越高, 但当纯度增加到一定程度时, 再增加氨解时间对于产品纯度的影响很小, 且会使颗粒变粗大。

2.4 CrN 粉体的氧含量分析

表 1 为 CrN 粉体氧含量分析表, 其中样品 1~4 为氨水直接沉淀法制得的 Cr_2O_3 在不同氨解条件下得到的 CrN 粉体的氧含量。可以看出: (1) 粉体中氧

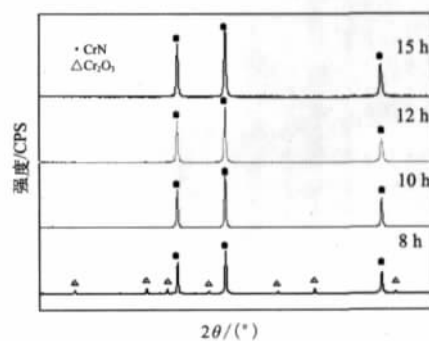


图 4 800°C 下氨解不同时间所得粉体的 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of powders synthesized at 800°C ammonolysis for different time

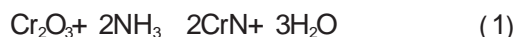
含量均比较低,说明氮化比较完全;(2)氨解温度越高,反应时间越长,氧含量越低,与温度比起来,时间对产品氧含量的影响因素更大些。样品 5 为市售的 Cr_2O_3 粉体在相同条件下得到的 CrN 粉体氧含量,样品 6 为某公司销售的 CrN 粉体,比较可以看出,氨解自制的 Cr_2O_3 粉体得到 CrN 粉体氧含量远远低于氨解市售 Cr_2O_3 粉体得到的 CrN 粉体的氧含量,比某公司销售的 CrN 粉体氧含量也要低。

表 1 合成 CrN 粉体氧含量分析
Fig.1 Oxygen contents of CrN powders

样品	反应条件	w(O)/%	w(CrN)/%
1	800 ,10 h	0.52	98.35
2	800 ,12 h	0.27	99.15
3	800 ,15 h	0.21	99.33
4	900 ,12 h	0.25	99.21
5	800 ,12 h	3.48	88.98
6	市售 CrN 粉体	0.48	98.48

2.5 合成 CrN 粉体的反应机理分析

氮气氮化超细氧化铬粉体制备氮化铬的反应式为:



通过以上分析得出,该反应在 600 以上即可进行,较之传统碳热还原法制备氮化铬粉体的反应,温度大大降低,分析因为 N_2 分子由三键将两个 N 原子连接在一起,因此 N_2 分子具有很高的稳定性, NH_3 的反应活性比氮气高,更适合于氮化氧化物制备氮化物。 Cr_2O_3 中正 3 价 Cr 与 NH_3 中负 3 价 N 结合生成 CrN,比 Cr 金属与 NH_3 或 N_2 更利于反应。

式(1)是一个典型的气固反应。从动力学角度来看,需要一定的反应温度和反应时间。温度较低,反应速度较慢,提高温度会加快反应速度,但同时又会使晶粒长大;反应时间较短,氮化不完全,延长反应时间也会导致晶粒长大。所以,氨解温度和氨解时间是影响氮化率和 CrN 粉体粒度的两个重要因素。另外,反应过程中,部分氨气会分解成氮气和氢气,这一方面有利于带走反应产生的水,另一方面不利于氨解反应;随着温度的升高,氨气分解率增大,应同时增大氨气通入量,及时带走气氛炉中的 N_2 、 H_2 及 H_2O ,更利于氨解反应的进行。

3 结 论

(1)以纳米氧化铬为原料,在 800 氨解 12 h,可以制得氧含量为 0.27 %、纯度 99.15 %以上的高纯氮化铬粉体,粒度大小为 0.2 μm ;

(2)氨解温度、氨解时间和原料粒度是影响最终氮化铬粉体纯度的主要因素,提高氨解温度、延长氨解时间和降低原料的粒度能提高产物的纯度,当产物的纯度达到一定程度时,提高反应温度和延长反应时间对产物的氮化率影响作用变小,降低原料的粒度,提高其比表面积将更有助于得到更高纯度的产品。

参考文献(References):

- [1] NAVINSEK B, PANJAN P, CVELBAR A. Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 74-75(1-3): 155-161.
- [2] WANG Da-Yung, WENG Ko-Wei. Microstructure analyses of CrN coatings synthesized by a hybrid PVD and metal-plasma ion implantation process [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 156(1-3): 195-200.
- [3] AGUASMD, NARTOWSKI A M, PARKIN I P, et al. Chromium nitrides (CrN, Cr_2N) from solid state metathesis reactions: effects of dilution and nitriding reagent [J]. Journal of Materials Chemistry, 1998, 8(8): 1875-1880.
- [4] OGINO Y, YAMASAKI T, ATZUMI N, et al. Nitriding of transition metal powders by ball milling in nitrogen gas [J]. Materials Transactions, JIM, 1993, 34(12): 1212-1216.
- [5] REN R M, YANG Z G, SHAW L L. Synthesis of nanostructured chromium nitrides through mechanical activation process [J]. Nanostructured Materials, 1999, 11(1): 25-35.
- [6] QIAN X F, ZHANG X M, WANG C, et al. Benzene-thermal preparation of nanocrystalline chromium nitride [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(3): 433-436.
- [7] HIROTA K, TAKANO Y, YOSHINAKA M, et al. Hot isostatic pressing of chromium nitrides ($\text{Cr}_{1/2}\text{N}$ and CrN) prepared by self-propagating high-temperature synthesis [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(9): 2120-2122.
- [8] MARTINELLI A, FERRETTI M. High pressure bulk nitridation of transition metals by combustion [J]. International Journal of Self-propagating High-temperature Synthesis, 2001, 10(4): 403-416.
- [9] TESSIER F, MARCHAND R. An original way to prepare nitride-type compounds from sulfide precursors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 262-263: 410-415.
- [10] HERLE P S, HEGDE M S, VASATHACHARYA N Y, et al. Synthesis of TiN, VN and CrN from ammonolysis of TiS_2 , VS_2 and Cr_2S_3 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 134: 120-127.
- [11] ZHANG Z, LIU R, QIAN Y. Synthesis of nanocrystalline chromium nitride from ammonolysis of chromium chloride [J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37(5): 1005-1010.
- [12] LI Y G, GAO L, LI J G, et al. Synthesis of nanocrystalline chromium nitride powders by direct nitridation of chromium oxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(5): 1294-1296.
- [13] QIU Y, GAO L. Synthesis of nanocrystalline CrN from $[\text{Cr}(\text{OC}(\text{N}_2)_2)_6\text{Cl}_3]$ coordination compound [J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38: 1551-1557.