



碳热还原法制备碳化钒钛的过程研究

张雪峰^a, 陈敏^b, 肖玄^b

(攀枝花学院 a. 资源与环境工程学院; b. 材料科学与工程学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要:以偏钒酸铵、石墨和钛粉为原料,采用碳热还原反应合成碳化钒钛粉体,借助热重-差热分析、X射线衍射、扫描电镜等分析方法对制备碳化钒钛的合成过程以及物相演变进行了研究。结果表明:反应温度和配碳量对碳化钒钛的形成有较大的影响,配碳量增加有利于加快碳热还原反应进程,当产物中碳含量偏多时,VC和TiC以混合物的形式存在,不形成TiVC₂固溶体;当反应温度高于1500℃以及碳的质量分数为24.66%时,VC和TiC能够形成TiVC₂固溶体。

关键词:碳热还原;碳化钒钛;固溶体

中图分类号:TF123

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2015)03-0025-04

Research on Carbothermic Reduction Process of Titanium Vanadium Carbide

ZHANG Xuefeng^a, CHEN Min^b, XIAO Xuan^b

(a. School of Resource and Environment Engineering; b. School of Materials Science and Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Titanium vanadium carbide powders were synthesized by carbothermic reduction process, using ammonium metavanadate, graphite and titanium as raw materials. The reaction process and phase evolution during preparing titanium vanadium carbide were investigated using TG-DSC, XRD and SEM. The results show that the reaction temperature and carbon contents have great influence on formation of TiVC₂. Increasing the carbon contents is benefit to accelerate the carbothermic reaction process. When the carbon content is higher, the products are VC and TiC. When the reaction temperature is higher than 1500℃ and the carbon content is lower than 24.66%, TiVC₂ solid solution can be obtained.

Keywords: carbothermic reduction; titanium vanadium carbide; solid solution

碳化钒(VC)和碳化钛(TiC)以其优异的物理化学性能多用于高温结构材料和耐磨材料中^[1-3]。碳化钛基硬质合金一直未能解决其韧性偏低的难题。碳化

钒常作为硬质合金和钛基金属陶瓷中重要的添加剂(添加质量分数小于1%)来抑制碳化物颗粒溶解再析出过程中的晶粒长大^[4-5]。碳化钒钛[(Ti,V)C]作为碳化钛和碳化钒的连续固溶体制备的碳化钒钛基硬质合金表现出了优异的综合性能,近年来受到国内外研究者的关注。王静等^[6]以VC、TiC、Co为原料,制备了性能更优于钴粘结碳化钨硬质合金的新型(Ti,V)C硬质合金,其HRA硬度值达91.4~95.2,抗弯强度达2130~2580MPa。Kwon等^[7]对(Ti,V)C-Ni硬质合金烧结过程的致密化进行研究。Sepúlveda等^[8]研究了TiC-VC-Co硬质合金烧结工艺对力学性能的影响。碳化钒钛粉体品质无疑是制备碳化钒钛硬质合金的关键。碳化钒钛主要以碳化钒和碳化钛的形式加入,碳化物通过固溶强化作用形成的固溶体来增强材料的抵抗裂纹形成能力从而提高材料的韧性。本文中通过对碳化钒钛固溶粉体合成工艺的研究,探索碳热还原法制备碳化钒钛固溶粉体的物相演变规律。

1 实验

1.1 原料与方法

采用偏钒酸铵、石墨和钛粉为原料,其中偏钒酸铵为实验室通过多钒酸铵合成,偏钒酸铵质量分数大于99.2%。偏钒酸铵和钛粉按物质的量比为1:1配以不同含量的石墨在滚筒混料机内混匀。称取混合均匀的原料压制成直径为2cm的柱状压坯置于石墨坩埚内,在真空烧结炉内进行还原碳化。最后将反应产物研磨破碎成粉体待检测。

1.2 测试表征

称取混合均匀的粉料约10mg在德国NETZSCH公司生产的STA449C型综合热分析仪上进行反应过程研究,升温速率为10℃/min,氩气流速为20mL/min。

采用DX-2700型X射线衍射仪进行物相分析,管电压为40kV,电流为30mA,Cu靶,波长为0.154056nm,使用单色器滤波,扫描范围为20~90°,步长为0.02°;采用TESCAN VEGA II LMU型扫描电子显微镜对碳化钒钛粉的形貌进行观察。

收稿日期:2014-09-11,修回日期:2014-10-09。

基金项目:四川省应用基础研究项目,编号:2014JY0132。

第一作者简介:张雪峰(1965—),男,硕士,教授,研究方向为材料制备。E-mail: 532256335@qq.com。

通信作者简介:陈敏(1985—),女,博士,讲师,研究方向为粉末冶金材料制备。E-mail: cmre@163.com。

2 结果与分析

2.1 热分析

当偏钒酸铵与钛的物质的量比为 1:1 时,偏钒酸铵、石墨和钛粉碳热还原总反应式为



按理论量配碳时混合料升温过程的热重-差热(TG-DSC)曲线如图 1 所示。结合图中 DSC 曲线和前期实验研究^[9-10]可知:当反应温度低于 922 ℃时,反应以偏钒酸铵脱氨脱水分解以及低价钒氧化物的转化为主,分别对应 100~400 ℃之间强烈的吸热峰以及 665~860 ℃之间的连续吸热峰,为反应的第一阶段。当反应温度低于 400 ℃时,偏钒酸铵脱氨脱水阶段反应较为剧烈,失质量分数高达 18%,五氧化二钒向低价钒氧化物转化阶段反应比较缓慢,失质量分数仅为 1.36%。随着温度的升高,钒氧化物继续向低价中间态转化,钛原子和钒氧中间化合物结合形成钒钛氧化物。在还原剂作用下,钒氧化物先转换为一系列非化学计量 VC_x 混合物,直至形成稳定的 VC。对应图中 1 100~1 400 ℃高温阶段的连续吸热峰,为反应的第二阶段。该阶段是钒氧化物脱氧的主要阶段,失质量分数达 12%。最后随着温度继续升高,TiC 形成后和 VC 固溶得到 TiVC_2 ,为反应的第三阶段。

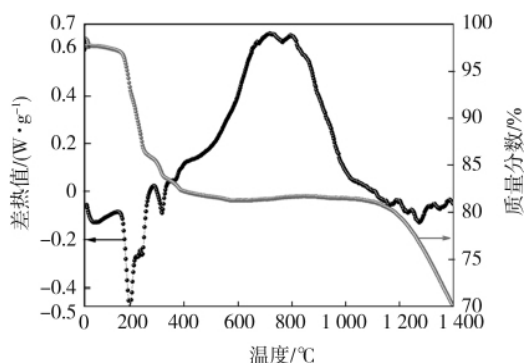


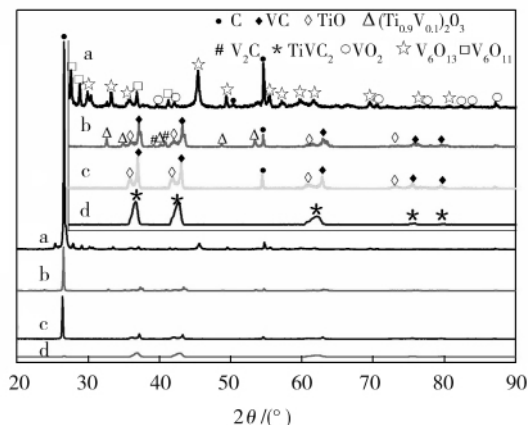
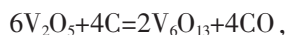
图 1 NH_4VO_3 -Ti-C 体系的综合热分析曲线

Fig. 1 Combined thermal analysis for NH_4VO_3 -Ti-C system

2.2 物相分析

2.2.1 反应温度对产物组成的影响

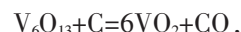
当偏钒酸铵与钛的物质的量比为 1:1,碳的质量分数为 24.66%,不同阶段反应温度下产物的物相组成如图 2 所示。当反应温度低于 900 ℃时,偏钒酸铵脱氨脱水后由 V_2O_5 向低价态中间钒氧化物转化,产物由石墨、 VO_2 、 V_6O_{11} 和 V_6O_{13} 组成,说明在该温度下由 V_2O_5 依次还原为一系列低价态的 V_xO_y ,彼此可以共同存在^[11]。该阶段主要反应如下:



a—反应温度为 900 ℃;b—反应温度为 1 200 ℃;
c—反应温度为 1 300 ℃;d—反应温度为 1 500 ℃。

图 2 NH_4VO_3 -Ti-C 体系在不同反应温度时产物的 X 射线衍射谱图

Fig. 2 XRD patterns of NH_4VO_3 -Ti-C products sintered at different temperatures

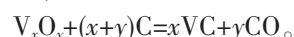
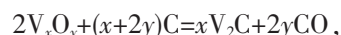


当反应温度升高到 1 200 ℃时,反应产物为 C、 $(\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1})_2\text{O}_3$ 、 TiO 、 V_8C_7 和少量 V_2C ,说明该阶段存在一系列复杂的还原反应,当中间钒氧化物形成后,钛原子优先置换出钒氧化物中大量钒原子,从而与氧原子结合。置换出来的钒原子与碳原子结合形成非化学计量化合物 VC_x 。当反应温度升高到 1 300 ℃时,反应产物为 C、VC 和 TiO 。产物中钒氧化物消失,说明钒氧化物脱氧还原直至形成稳定 VC 所需温度相对较低,而 TiC 的形成温度较高。当反应温度升高到 1 500 ℃时,反应产物为少量游离碳和 TiVC_2 连续固溶体,说明随着温度的升高,TiC 形成后和 VC 发生固溶,形成 TiVC_2 。

2.2.2 配碳量对反应产物组成的影响

配碳量对碳热还原反应进程有重要的影响。还原过程中反应物处于石墨环境中,在一定范围内低于理论配碳时可以通过环境中的碳原子得到补偿。

当反应温度为 1 300 ℃,偏钒酸铵与钛的物质的量比为 1:1 时,图 3 为碳的质量分数为 19.73%时所得产物的 X 射线衍射谱图。可以看出:产物中钒氧化物被还原为 V_2C 和 VC 的混合物,钛原子仍然以 TiO 形式存在,说明钒氧化物脱氧还原过程中先形成不饱和碳化物 V_2C ,然后形成饱和碳化物 VC。在该温度下保温时间从 2 h 延长到 4 h,不饱和 V_2C 并未完全转化为 VC,产物组成为 V_2C 和 VC 的混合物。该阶段主要反应如下:



当其他反应条件相同时,碳的质量分数大于理论

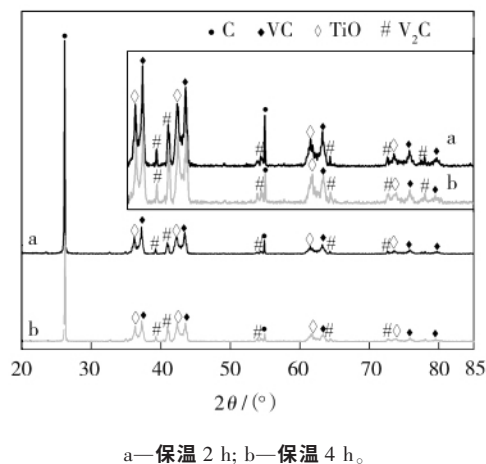


图3 碳的质量分数为19.73%时 NH_4VO_3 -Ti-C体系产物的X射线衍射谱图

Fig. 3 XRD patterns of NH_4VO_3 -Ti-C products with carbon mass fraction of 19.73%

配碳增加到29.58%时所得产物的X射线衍射谱图如图4所示。从图中可以看出,反应产物为C、TiO和VC的混合物,没有 V_2C 存在。由此可知,整个还原过程中,钒氧化物优先被还原,最终形成VC并稳定存在。在该温度下保温时间从2 h延长到4 h时产物组成相同。结合图3可以说明,配碳量多有利于加快钒氧化物的转变进程,而保温时间对反应进程影响较小。该阶段主要反应如下:

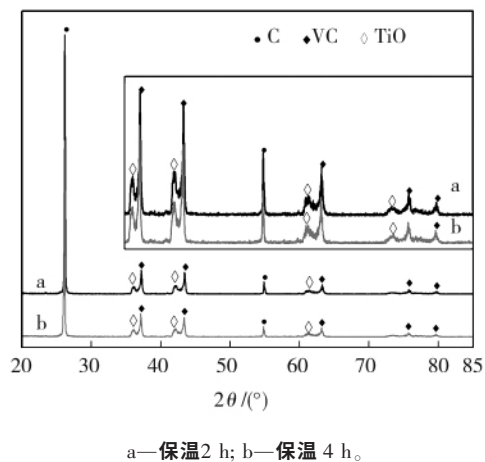
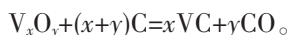
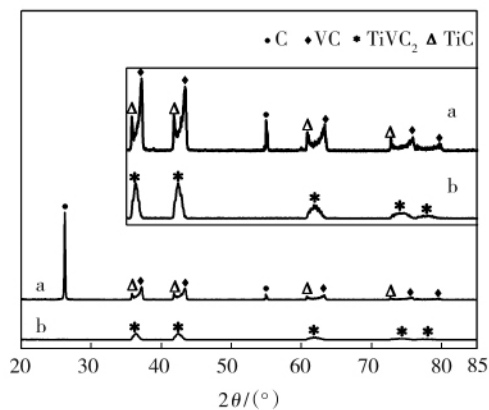


图4 碳的质量分数为29.58%时 NH_4VO_3 -Ti-C体系产物的X射线衍射谱图

Fig. 4 XRD patterns of NH_4VO_3 -Ti-C products with carbon mass fraction of 29.58%

当反应温度升高到1500℃,保温时间为2 h,不同配碳条件下所得产物物相组成如图5所示。当配碳量较多时,反应产物为石墨、VC和TiC的混合物。VC和TiC形成后以单相形式共存,没有形成固溶体。而当配碳量较少时可以得到单相碳化钒钛连续固溶体。

由此可知,反应物中的碳含量决定碳化钒钛的固溶度。C和Ti、V之间的电负性之差分别为1.16和1.04,说明C原子吸引Ti原子的能力大于吸引V原子的能力,即C与Ti形成的共价键的结合力大于与V形成的共价键的结合力。当存在大量石墨的条件下,TiC形成后V原子很难占据Ti原子的晶格位置,因此VC和TiC以单相形式共存。而当反应环境中碳不充足的情况下,利用C原子吸引Ti原子的能力大于吸引V原子能力这一特性,C原子还原出的Ti原子可取代VC晶体中的V原子形成连续固溶体。



a—碳的质量分数为29.58%;b—碳的质量分数为19.73%。

图5 不同配碳条件下所得产物的X射线衍射谱图

Fig. 5 XRD patterns of NH_4VO_3 -Ti-C products with different carbon mass fractions

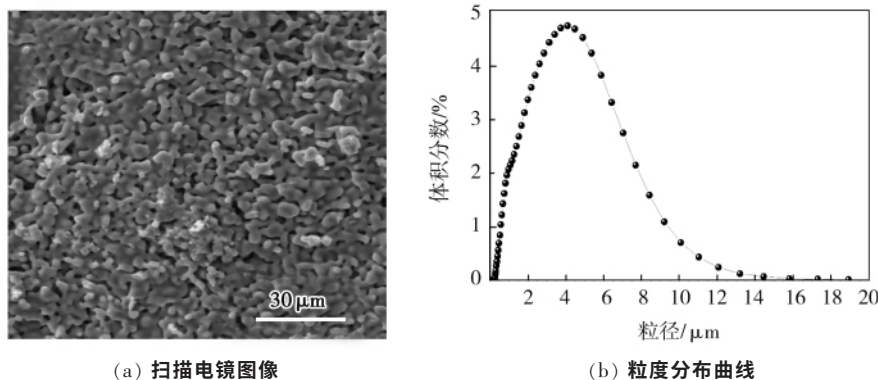
2.2.3 TiVC_2 粉体的微观形貌及粒度

当偏钒酸铵与钛的物质的量比为1:1,碳的质量分数小于24.66%时,制备的 TiVC_2 固溶体微观形貌和粒度分布如图6所示。可以看出,颗粒多呈不规则形状,大小基本一致,粒径小于5 μm。由于反应温度较高,因此颗粒之间存在烧结和桥接现象,部分小颗粒发生团聚。宏观粒度分布为典型的正态分布,平均粒径约为2.75 μm。细小颗粒的碳化钒钛有利于获得硬质相和粘结相均匀分布的复合组织,从而可以制备高性能硬质合金。

3 结论

通过对碳化钒钛固溶粉体合成工艺的研究,探索碳热还原法制备碳化钒钛固溶粉体的物相演变规律,得到以下结论:

1)按理论量配碳时,随着反应温度的升高,偏钒酸铵脱氨、脱水并被还原为低价态中间钒氧化物,钛原子置换钒氧化物中的钒原子与氧原子结合。置换出来的钒原子与碳原子结合形成非化学计量化合物 VC_x ,直至形成稳定的VC。当VC和TiC形成后进一步固溶形成 TiVC_2 。

图 6 TiVC₂ 粉体的扫描电镜图像和宏观粒度分布曲线Fig. 6 SEM images and particle size distribution of TiVC₂ powders

2)配碳量增加有利于加快碳热还原反应进程,但是当产物中碳含量偏大时,VC 和 TiC 将以混合物的形式共同存在,不形成 TiVC₂ 固溶体。当碳的质量分数为 19.73%~24.66%时,VC 和 TiC 形成后固溶得到 TiVC₂。

3)当偏钒酸铵与钛的物质的量比为 1:1,碳的质量分数为 19.73%~24.66%时,保温时间对碳热还原反应进程的影响较小。

参考文献(References):

- [1] FREDDY A, CESAR R, RANIER S. Friction and tribological behavior of (Ti,V)C-Co cements[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 143/144: 822-826.
- [2] 李海燕, 刘宁. VC 对 WC-6.5%Co 硬质合金组织和性能的影响[J]. 硬质合金, 2009, 26(4): 206-211.
- [3] ZOU Bin, JI Wenbin, HUANG Chuanzhen, et al. Effects of superfine refractory carbide additives on microstructure and mechanical properties of TiB₂-TiC+Al₂O₃ composite ceramic cutting tool materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 192-202.
- [4] 龙坚战, 李宁, 胥永刚, 等. 超细硬质合金 WC-10Co-0.8(VC-Cr₃C₂)的烧结特征[J]. 硬质合金, 2005, 22(1): 6-9.
- [5] WANG Jun, LIU Ying, ZHANG Ping, et al. Effect of VC and nano-TiC addition on the microstructure and properties of micrometer grade Ti(CN)-based cements[J]. Materials and Design, 2009, 30: 2222-2226.
- [6] 王静, 伏思静, 邱士安, 等. 一种碳化钒钛硬质合金及其制备的钻井钻头及制备方法: 中国, 201310199172.1[P]. 2013-08-28.
- [7] KWON H, JUNG S A, SUH C Y, et al. Mechanical properties of (Ti, V)C-Ni composite prepared using ultrafine solid-solution (Ti,V)C phase[J]. Ceramics International, 2014, 40: 12579-12583.
- [8] SEPÚLVEDA R, ARENAS F. TiC-VC-Co: a study on its sintering and microstructure[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2001, 19: 389-396.
- [9] LI Zerong, CAO Zhiqin, FANG Minxian. Study on thermodynamic principle of preparation of VC by carbon-heat reducing[J]. Advanced Materials Research, 2011, 328/329/330: 1253-1258.
- [10] CAO Zhiqin, FANG Minxian, LI Zerong. The research of carbonization and deoxidizing V₂O₅ at low temperature[J]. Advanced Materials Research, 2012, 396/397/398: 344-349.
- [11] 徐先峰, 王玺堂. 五氧化二钒制备氮化钒的过程研究[J]. 钢铁钒钛, 2003, 24(1): 46-49.

浙江丰利公司超微粉碎设备通过浙江名牌产品复评

日前,国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司的 FLFS 牌超微粉碎设备再次通过浙江名牌战略推进委员会“浙江名牌产品”复评,有效期至 2017 年 12 月。

浙江丰利公司立足粉体技术前沿,依托引进的德国先进粉体技术,结合中国国情,创造出多项独有知识产权和国内领先并达到国际先进水平的技术和产品,成功推出了具有高技术含量的系列超微粉碎设备,将粉碎细度提升到微米、亚微米级乃至纳米级,在粉体行业打出了响当当的“丰利”品牌;其中新一代超微粉碎设备——MTM 冲击磨、GJF 干燥超微粉碎机等十多项高新技术产品,被确认为国家重大产业技术开发专项、国家重点新产品和国家火炬项目,成为我国高端粉碎设备的代表。2014 年,又有天然石墨球化设备、白炭黑粉碎机、超细辊压磨、双转子冲击磨、多轮超微分级机、重质碳酸钙干法表面改性设备等 11 个品种列入浙江省级新产品。

浙江丰利“超微粉碎设备”自获评浙江名牌产品 10 多年来,凭着过硬的产品质量和高效的节能效果,热销全国各地,挺进国际市场,成为美国、德国等多家世界 500 强企业在中国采购粉体工程设备定点供应商。目前,浙江丰利跻身中国化工装备百强,成为我国粉体设备领域规模大、实力强、品种全、新品多的行业龙头企业,全国颗粒表征与分检及筛网标委会超微粉碎设备工作组秘书长单位,闻名海内外的成套超微粉体设备和绿色环保装备生产基地。

(吴红富)

浙江丰利热线:0575-83105888 83100888 83185888

网 址: <http://www.zjfengli.com>