

DOI: 10.13957/j.cnki.tcxh.2016.05.010

碳热还原法制备碳化钒钛固溶粉体

任 杰¹, 陈 敏², 方民宪², 王浙茹¹

(1. 西华大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610039; 2. 攀枝花学院 材料工程学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 以偏钒酸铵、石墨和二氧化钛为原料通过碳热还原法制备了单相碳化钒钛固溶粉体。结合 DSC、XRD、SEM 分析方法研究了碳化钒钛粉体制备过程中低温一次还原与高温二次还原的物相组成, 优化了配碳系数。结果表明, 和偏钒酸铵直接碳热还原及二氧化钛直接碳热还原相比, 偏钒酸铵和二氧化钛混合粉料碳热还原反应物之间的接触面积增加, 有利于还原反应的进行。当配碳系数为 0.8 时经高温二次还原形成结晶较好的单相碳化钒钛固溶体。

关键词: 碳热还原; 配碳系数; 碳化钒钛

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2016)05-0504-05

Preparation of Vanadium Titanium Carbide Solid Solution Powders by Carbon Thermal Reduction

REN Jie¹, CHEN Min², FANG Minxian², WANG Xiru¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, Sichuan, China; 2. Materials Engineering College, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Single phase TiVC₂ was prepared by carbothermal reduction of metavanadate, graphite and titanium dioxide mixed raw materials. Phase composition and optimized carbon coefficient were investigated by combination of XRD and SEM analysis. Results showed that single phase TiVC₂ with good crystallinity was obtained after second reduction when the carbon coefficient was 0.80.

Key words: carbothermic reduction; carbon coefficient; TiVC₂

0 引 言

碳化钛基金属陶瓷以其高熔点、高硬度, 高弹性模量等优异的物理化学性能而被应用于耐磨材料、涂层等领域^[1-8]。但由于碳化钛基金属陶瓷韧性偏低, 限制了其在工模具领域的广泛应用。碳化钒常作为硬质合金的晶粒长大抑制剂, 其添加量一般低于 1%^[9-13]。碳化钒钛作为碳化钛和碳化钒的连续固溶体制备的碳化钒钛基金属陶瓷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。作为碳化钒钛基金属陶瓷的硬质相基体, 碳化钒钛固溶粉体的制备是碳化钒钛基金属陶瓷应用的关键技术。碳化钒钛固溶体通过固溶强化作用可以提高基体抵抗裂纹形成能力, 从而提高材料的韧性。目前国内外的报导中碳化钒钛基金属陶瓷硬质相是以 TiC 和 VC 为原料在烧结过程中固溶形成的。本文以

偏钒酸铵、二氧化钛、石墨为原料, 通过碳热还原法制备碳化钒钛固溶粉体, 降低了制备成本, 为氧化物制备碳化钒钛固溶体提供实验依据。

1 实 验

1.1 实验原料

实验中采用微米级偏钒酸铵、石墨和钛白粉(A.R, TiO₂, 纯度>99%)为原料, 化学成分如表 1 所示, 偏钒酸铵为实验室通过多钒酸铵湿法提取合成^[14], 纯度>99%。为了研究碳化钒钛形成过程中钒氧化物和钛氧化物的还原进程, 分别设置了偏钒酸铵碳热还原和二氧化钛碳热还原两组对比实验。混合料在滚筒混料机内进行球磨混匀, 球料比为 10 : 1, 球磨时间为 24 h。球磨后过 80 目标准筛, 称取球磨后的混合粉料压制成 Φ5 cm 的柱状压坯置

收稿日期: 2016-03-11。 修订日期: 2016-05-17。
基金项目: 四川省应用基础研究项目(2014JY0132)。
通信联系人: 陈敏(1985-), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2016-03-11 Revised date: 2016-05-07.
Correspondent author: CHEN Min(1985-), female, Ph.D., Lecturer.
E-mail: cmrre@163.com

于埋碳的刚玉坩埚内, 在马弗炉内进行低温一次还原, 反应温度为922 ℃, 保温时间为1 h。还原产物破碎筛分后压制Φ5 cm的柱状压坯置于石墨坩埚内, 在真空烧结炉内进行二次还原碳化。最后将反应产物破碎筛分后制备得到碳化钒钛固溶粉体。

表1 原料化学成分(wt.%)

Tab.1 Chemical composition of raw materials (wt.%)

Composition	Purity	Chloride	Sulfate	Iron
Metavanadate	≥99.24	0.0042	0.0096	0.0043
Titanium dioxide	≥99.38	0.0067	0.0089	0.0047
Graphite	≥99.85	/	/	/

1.2 试验方法

综合热分析试验称取混合均匀的粉料约10 mg 在NETZSCHSTA449C仪上进行反应过程研究, 升温速率为10 ℃/min, 氩气流速为20 ml/min。

采用DX-2700型X射线衍射仪进行物相分析。实验参数为: 管电压40 kV、电流30 mA、Cu靶、波长1.54056 Å, 使用单色器滤波, 扫描范围为20°-90°, 步长0.02。

用TESCAN VEGA II LMU型扫描电镜对碳化钒钛粉的形貌特征进行观察。

2 结果与讨论

2.1 热分析

理论配碳下不同原料碳热还原过程的差热扫描量热曲线如图1。从图1(a)、图1(b)和图1(c)相比较可以看出, 一次还原过程中偏钒酸铵直接碳热还原进程和偏钒酸铵与二氧化钛混合碳热还原的热效应类似, 主要体现在温度低于500 ℃阶段, DSC曲线中的吸热峰对应偏钒酸铵的结晶水脱除和脱氨反应。二次高温真空还原过程较复杂, 伴随着钒氧化物和钛氧化物分别逐级还原为低价中间钒钛氧化物的脱氧过程以及最终转化为碳化钒、碳化钛, 并形成碳化钒钛的固溶过程。在热分析研究温度范围内, 可以观察到中间钒钛氧化物的转变过程, 如图900 ℃到1400 ℃三个阶段箭头所示。和偏钒酸铵直接碳热还原及二氧化钛直接碳热还原相比, 二次还原过程中偏钒酸铵与二氧化钛混合碳热还原高温阶段的热效应曲线类似, 但是并不是偏钒酸铵直接碳热还原过程和二氧化钛直接碳热还原过程的

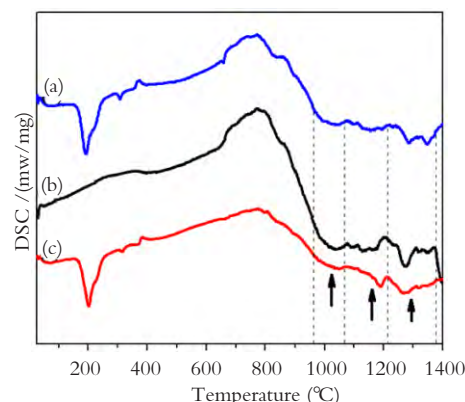


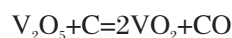
图1 (a)偏钒酸铵碳热还原反应的DSC曲线; (b)二氧化钛碳热还原反应的DSC曲线; (c)偏钒酸铵与二氧化钛混合碳热还原反应的DSC曲线

Fig.1 (a) DSC curves for carbothermic reduction of ammonium metavanadate (b) DSC curves for carbothermic reduction of titanium dioxide (c) DSC curves for carbothermic reduction of metavanadate and titanium dioxide mixture

叠加。前期实验研究表明, 偏钒酸铵分解为 V_2O_5 后经逐级还原形成低价钒氧化物 V_xO_{2x-1} , 最后形成VC的转化路径为: $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VC_x \rightarrow VC^{[15]}$ 。二氧化钛真空还原为TiC的转化路径为: $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiC$ 。当反应温度高于1200 ℃时, DSC曲线中偏钒酸铵与二氧化钛混合碳热还原的吸热峰温度提前可知, 偏钒酸铵和二氧化钛混合碳热还原有利于还原反应的进行。

2.2 一次还原产物物相分析

低温一次还原产物的物相分析结果如图2所示。由于低温一次还原率较低, 反应产物中石墨相的衍射峰强度远高于低价钒钛氧化物相的衍射峰强度, 因此低价钒钛氧化物的衍射峰放大标注如图右上角所示。如图2(a)所示, 偏钒酸铵直接配碳低温一次还原过程中经脱氨脱水后转化为低价钒氧化物, 反应产物由石墨、 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 V_6O_{11} 组成。说明一次还原过程中偏钒酸铵转换为一系列低价态的中间钒氧化物并共同存在。该阶段主要反应如下:



如图2(b)所示, 二氧化钛碳热还原的对比实验反应产物主相为锐钛型 TiO_2 和石墨, 还有少量的金红石型 TiO_2 共存。如图2(c)所示, 和偏钒酸铵及二氧化钛直接碳热还原相比, 相同条件下偏钒酸铵和

二氧化钛混合粉料一次碳热还原产物中除了石墨、 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 V_6O_{11} 、锐钛型 TiO_2 衍射峰,还存在新相金红石型 TiO_2 、 $TiVO_4$ 、 $V_2Ti_3O_9$ 。锐钛型 TiO_2 主要转化为金红石型 TiO_2 ,最强衍射峰(101)晶面的衍射强度从3694 counts降低到109 counts,降低了97%。金红石型 TiO_2 形成后分别与 VO_2 、 V_2O_3 固溶形成 $TiVO_4$ 、 $V_2Ti_3O_9$ 。图2(b)和图2(c)中的钒氧化物衍射峰相比, VO_2 和 V_2O_3 衍射峰强度下降。金红石型 TiO_2 更有利于向低阶钒氧化物的转化从而加快还原进程。因此,偏钒酸铵和二氧化钛混合粉料配碳直接还原制备碳化钒钛固溶粉体不仅可以简化制备工艺,而且可以提高还原效率。

2.3 一次还原产物的微观形貌

埋碳气氛下偏钒酸铵及二氧化钛直接碳热还原产物的微观形貌如图3所示。由于偏钒酸铵通过湿

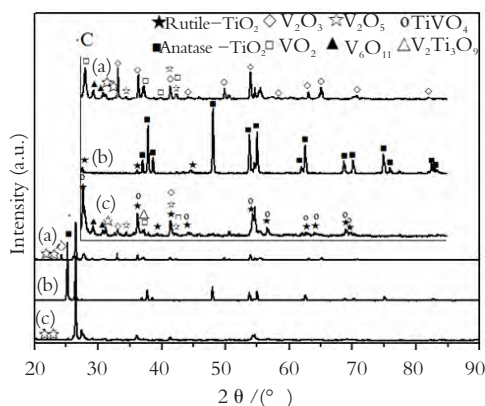


图2 (a)偏钒酸铵碳热还原反应产物的XRD图;(b)二氧化钛碳热还原反应产物的XRD图;(c)偏钒酸铵与二氧化钛混合碳热还原反应产物的XRD图

Fig.2 (a) XRD pattern of metavanadate carbon thermal reduction products (b) XRD pattern of titanium dioxide carbon thermal reaction products (c) XRD pattern of metavanadate and titanium dioxide mixture carbon thermal reaction products

法冶金提取合成,其粒度分布均匀细小,如图3(a)所示。滚筒球磨效率偏低,因此石墨粉体粒度较偏钒酸铵颗粒偏大,偏钒酸铵颗粒被包裹在石墨相还原剂中,增大了反应物的接触面积,还原反应容易充分进行,因此一次低温还原过程中偏钒酸铵经脱氨脱水后继续转化为低阶钒氧化物。如图3(b)所示,二氧化钛直接还原产物粒度较粗,滚筒球磨过程中对原料粉体的破碎细化能力有限,二氧化钛颗粒部分呈聚集态和石墨相接触。和偏钒酸铵直接还原的微观形貌相比,反应物之间的接触面积大大降低。碳热还原过程为未反应核模型^[16-17]。碳原子需要通过表层扩散达到未接触界面实现深度还原,因此未反应核心还原进行困难,低温一次碳热还原过程中碳的扩散能力较低,反应产物中没有形成低阶钒氧化物,锐钛型 TiO_2 转化为少量的金红石型 TiO_2 。如图3(c)所示,偏钒酸铵和二氧化钛混合粉料低温一次还原产物。由于细小的偏钒酸铵颗粒可携带石墨均匀分布于整个基体中,因此增加了混合反应物之间的接触面积,促进了锐钛型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 的转化,有利于加快碳热还原反应进程。但是由于一次还原过程温度较低,反应活化能低于二氧化钛转化为低价钒氧化物的反应能垒,产物中以金红石型 TiO_2 为主,没有低价钒氧化物的形成。

2.4 配碳系数对二次还原产物的影响

配碳量对最终产物的组成有着重要的影响。配碳系数偏低会导致反应产物还原不彻底,配碳系数偏高反应产物中存在游离碳,从而影响后续材料制备的综合力学性能。由于一次还原实验处于埋碳气氛环境中,因此偏钒酸铵和二氧化钛混合粉料直接制备碳化钒钛固溶粉体的配碳系数小于理论配碳系数1。在前期实验研究基础上^[18],选择二次还原反

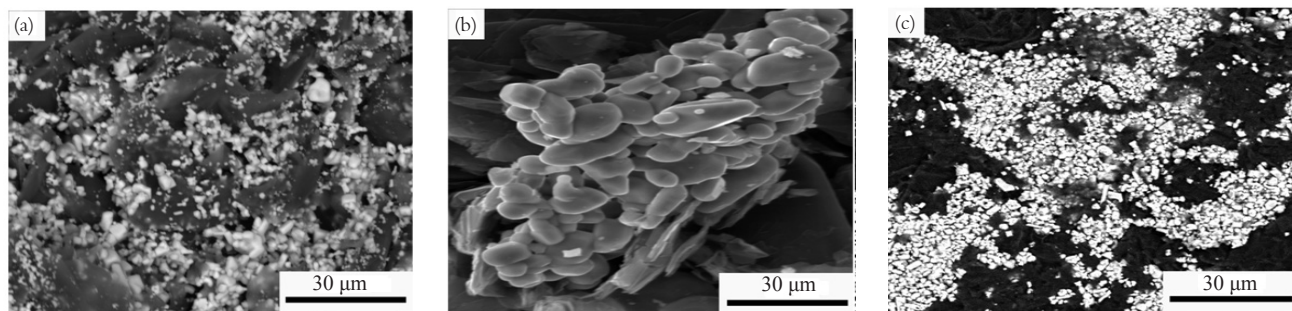


图3 (a)偏钒酸铵碳热还原反应粉体微观组织形貌图;(b)二氧化钛碳热还原反应粉体微观组织形貌图;(c)偏钒酸铵与二氧化钛碳热还原反应粉体微观组织形貌图

Fig.3 (a) Micro-morphology of metavanadate carbon thermal reduction powder (b) Micro-morphology of titanium dioxide carbon thermal reaction powder (c) Micro-morphology of metavanadate and titanium dioxide mixture carbon thermal reaction powder

应温度为1700℃、配碳系数分别为0.775、0.80、0.825和0.85。

偏钒酸铵和二氧化钛混合粉料二次真空还原产物如图4所示。当配碳系数低于0.775时,如图4(a)所示,反应产物为单相为 TiVC_2 。当配碳系数从0.775增加到0.80时,如图4(b)所示,反应产物 TiVC_2 衍射峰峰形更加尖锐,说明配碳系数为0.80时所固溶形成的 TiVC_2 结晶较好。当配碳系数继续增加到0.825时,如图4(c)所示,反应产物主要为 TiVC_2 ,但形成了衍射强度很低的碳峰,证明还有少量的游离碳存在。当配碳系数增加到0.85时,如图4(d)所示,反应产物主相为 TiVC_2 和石墨,说明配碳过量。因此,实验中偏钒酸铵和二氧化钛混合粉料直接制备碳化钒钛固溶粉体的配碳系数以0.8为宜。所制备的碳化钒钛固溶粉体微观形貌如图5所示,粉体分布均匀,颗粒呈不规则形状,其中小颗粒之间发生团聚,粉体平均粒径小于5 μm 。

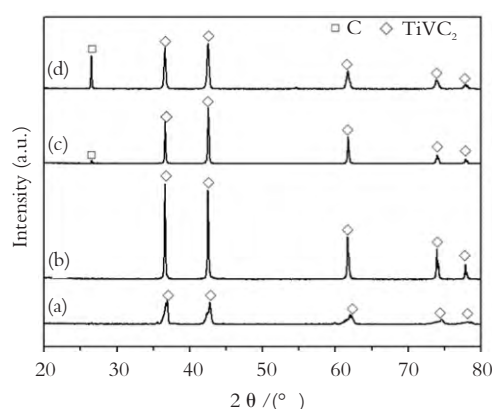


图4 不同配碳系数 TiVC_2 XRD图谱; (a)配碳系数0.775; (b)配碳系数0.80; (c)配碳系数0.825; (d)配碳系数0.85

Fig.4 XRD patterns of TiVC_2 with different carbon coefficient
(a) carbon coefficient of 0.775 (b) carbon coefficient of 0.80
(c) carbon coefficient of 0.825 (d) carbon coefficient of 0.85

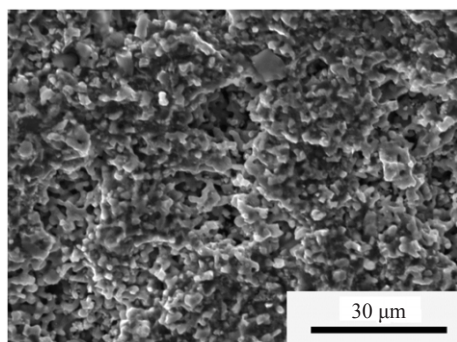


图5 碳化钒钛固溶粉体微观形貌粉体微观组织形貌图
Fig.5 Micromorphology of vanadium titanium carbide solid solution powders

3 结论

(1)一次碳热还原过程中二氧化钛直接配碳还原产物中,偏钒酸铵直接配碳还原形成低价钒氧化物 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 V_6O_{11} 。偏钒酸铵和二氧化钛混合粉料配碳还原产物中主相为低价钒氧化物、金红石型 TiO_2 以及新相 TiVO_4 、 $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ 。

(2)和二氧化钛直接碳热还原相比,偏钒酸铵和二氧化钛混合粉料配碳还原反应物之间的接触面积增加,有利于还原反应的进行。

(3)当配碳系数高于0.8时,偏钒酸铵和二氧化钛混合粉料二次还原产物中存在游离石墨。当配碳系数为0.8时二次还原产物形成的碳化钒钛固溶粉体衍射峰结晶较好,粉体呈不规则颗粒状均匀分布。

参考文献:

- [1]周健儿,李家科,江伟辉.金属基陶瓷涂层的制备、应用及发展[J].陶瓷学报,2004,03: 179-185.
ZHOU J E, LI J K, JIANG W H. Journal of Ceramics, 2004, 03: 179-185.
- [2]李少峰,刘维良,彭牛生,等.金属陶瓷刀具材料研究进展[J].陶瓷学报,2010,01: 140-144.
LI S F, LIU W L, PENG N S, et al. Journal of Ceramics, 2010, 01: 140-144.
- [3]孟祥龙,肖光春,王兴海,等.热压工艺对 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 基纳米复合金属陶瓷模具材料力学性能与微观结构的影响[J].人工晶体学报,2015,44(6): 1668-1673.
MENG X L, XIAO G C, WANG X H, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(6): 1668-1673.
- [4]汤波. TiC基金属陶瓷的性能与发展[J].湖南冶金,2004,32(5): 7-10.
TANG B. Hunan Metallurgy, 2004, 32(5): 7-10.
- [5]FREDDY A, CESAR R, RAIER S. Friction and tribological behavior of $(\text{Ti},\text{V})\text{C}$ -Co cermets [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 143-144: 822-826.
- [6]森维,徐宝强,杨斌,等.真空碳热还原法制备碳化钛粉末[J].中国有色金属学报(英文版),2011,21(1): 185-190.
SEN W, XU B Q, YANG B, et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(1): 185-190.
- [7]李奎,潘复生,汤爱涛,等. TiC、TiN、 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 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, 151.
LI K, PAN F S, TANG A T, et al. Journal of Chongqing University (Social Science Edition), 2002, 25(6): 135-138, 151.

- [8]森维, 徐宝强, 杨斌, 等. 碳化钛粉末制备方法的研究进展[J]. 轻金属, 2010, (12): 44–48.
SEN W, XU B Q, YANG B, et al. Light Metals, 2010 (12): 44–48.
- [9]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.
LI H Y, LIU N. Cemented Carbide, 2009, 26(4): 206–211.
- [10]雷贻文. 晶粒长大抑制剂对超细硬质合金性能的影响[D]. 中南大学, 2003.
- [11]孙景, 魏庆丰, 刘俊朋, 等. 添加VC的TiB₂–Fe–Mo硬质合金[J]. 天津大学学报, 2004, 37(4): 349–352.
SUN J, WEI Q F, LIU J P, et al, Transactions of Tianjin University, 2004, 37(4): 349–352.
- [12]WANG J, LIU Y, ZHANG P, et al. Effect of VC and nano–TiC addition on the microstructure and properties of micrometer grade Ti(CN)–based cermets [J]. Materials & Design, 2009, 30: 2222–222.
- [13]陈文琳, 刘宁, 晁盛, 等. 添加碳化钛对超细Ti(C,N)–Ni金属陶瓷显微结构和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1210–1216.
CHEN W L, LIU N, CHAO S, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(9): 1210–1216.
- [14]曹知勤, 方民宪, 李国伟, 等. 制取高纯V₂O₅试验研究[J]. 科学咨询, 2010, (31): 69–70.
CAO Z Q, FANG M X, LI G W, et al. Scientific Consult, 2010 (31): 69–70.
- [15]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.
XU X F, WANG X T. Iron Steel Vanadium Titanium, 2003, 24(1): 46–49.
- [16]肖兴国, 谢蕴国著. 冶金反应工程学基础[M]. 冶金工业出版社, 1997.5.1.
- [17]吴铿, 张家志, 赵勇, 等. 冶金反应工程学中反应过程动力学的研究方法探究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, (4): 1–6.
WU K, ZHANG J Z, ZHAO Y, et al, Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014 (4): 1–6.
- [18]张雪峰, 陈敏, 肖玄, 等. 碳热还原法制备碳化钒钛的过程研究[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(3): 25–28.
ZHANG X F, CHEN M, XIAO X, et al, China Powder Technology, 2015, 21(3): 25–28.