

新型代金装饰材料氮化钛的研制

张克敏 蔡作乾

(清华大学化学与化学工程系)

氮化钛是一种新型的多功能材料,它的熔点高、硬度大、摩擦系数小,是热和电的良好导体和超导体。因此,氮化钛不仅是重要的耐热材料和耐磨材料(常用作硬质合金刀具的表面涂层),而且利用其良好的导电性能^[1],可制作薄膜电阻。尤其引人注目的是,氮化钛涂层及其烧结体具有令人满意的金黄色,可作为代金装饰材料^[2-4],在表壳及陶瓷制品表面进行代金装饰。目前,国际上代金装饰技术发展相当快,氮化钛在这方面的应用具有十分广阔的前景。这不仅因为氮化钛涂层价格低廉,而且还由于它在耐刻蚀、耐磨损等性能方面都胜过真金涂层。因此,对氮化钛的研究具有重要的经济意义。

一、氮化钛的结构和性质

1. 氮化钛的结构

氮化钛具有 NaCl 型结构,属面心立方点阵。氮化钛属于“间隙结构”,其中金属钛原子堆积,而非金属氮原子填充在其空隙中。和大多数间隙相类似,氮化钛具有很宽的均相区,一般其均相区从 $TiN_{0.24} \sim TiN_{1.16}$ 。计算结果表明, $TiN_{0.7}$ 相当于完整晶格,低于此,则氮缺位;高于此,则钛缺位;相当于 $TiN_{1.0}$ 时,钛缺位达 4%。氮化钛可生成一系列连续固溶体。氮化钛相图见图 1。

2. 氮化钛的物理、化学性质

氮化钛粉末一般呈黄褐色,超细氮化钛粉则呈黑色,而氮化钛晶体呈金黄色,具有金属光泽。氮化钛的导电性接近于金属钛的导电性。

氮化钛的熔点为 $2950^{\circ}C$,密度为 $5.43-5.44g/cm^3$,硬度为 8-9,热膨胀系数为 $6.81 \times$

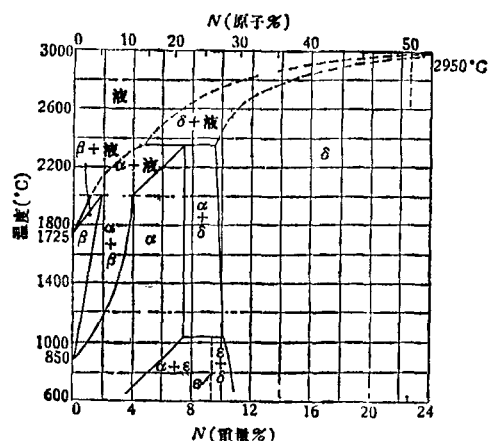


图1 氮化钛相图

$10^{-6}/^{\circ}C$ (室温),热导率为 $29.31W/(m \cdot K)$ (室温),电阻率为 $22 \times 10^{-6}\Omega \cdot cm$ (室温)。氮化钛的熔点比大多数过渡金属氮化物都高,而密度却比大多数过渡金属氮化物都低,因此它是一种很有特色的耐热材料^[1]。

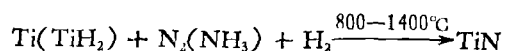
氮化钛具有很高的化学稳定性。一般情况下,它与水、水蒸气、盐酸、硫酸等均不作用,但在氢氟酸中有一定的溶解度。若氢氟酸与氧化剂共存,如 $HF + HNO_3$, $HF + KMnO_4$ 等,则可将氮化钛完全溶解。在强碱溶液中,氮化钛分解放出氨气。

二、氮化钛的制备

1. 氮化钛粉末的制备

(1) 固、气相反应合成氮化钛

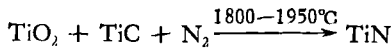
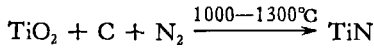
(a) 以金属钛或 TiH_2 为原料的反应^[1]



用钛作原料,在氮、氢气氛下,加热到

1400℃,六小时可达到理论产率。如果在氨气氮下,则只需加热到1300℃,六小时即可达到理论产率。若用TiH₂作原料,则可在1000℃以下氮化,生成氮化钛。

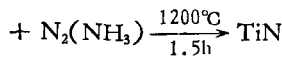
(b) 以TiO₂为原料的反应^[1]



用这种方法,可以得到高产量的氮化钛,但得不到高纯度的氮化钛。这是因为在高温下容易形成TiN-TiO固溶体和TiN-TiC固溶体。

(c) 以TiCl₃(固),TiCl₂(固)为原料的反应^[5,6]

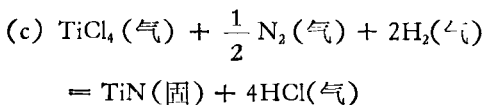
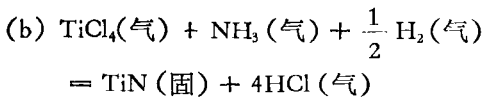
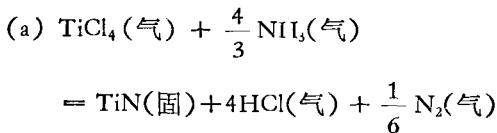
TiCl₃(TiCl₂) + Ti-Al合金粉末(铝粉)



此反应得到的氮化钛,其含氮量为22.4%。

(2) 气、气相反应合成氮化钛

以钛的卤化物为原料进行的氮化反应是属于这类气-气相反应^[7,8],基本反应有下列三种:



这类气相反应的特点是:反应速度快,反应温度低以及容易得到高纯度、细颗粒的产品。

此外,制备氮化钛的方法还有:金属有机物的热分解;金属钛或TiO₂等固体粉末在氮、氢等离子体下合成氮化钛等^[9]。

氮化钛粉末经烧结后,得到的氮化钛烧结体具有美丽的金属光泽,呈现出金黄色。普通烧结法是在氮化钛粉末中加入少量的金属(如镍等)粉压制成型后,在氮气、氢气、氨气或真空中烧结。而热压烧结法是在含氮气氛中进行,烧结温度为1700℃,压力为300 kg/cm²,烧结

时间为30min^[3]。

氮化钛烧结体中,钛与氮的原子比,微妙地影响着烧结体色调的变化。当氮原子减少时(即氮不足型),其色调可能从金黄色变成黄色再变成淡黄色。当钛与氮的原子比为1:1时,可得到金黄色的烧结体。此外,适当地加入金属成分也可以调整烧结体的色调。

2. 氮化钛涂层的制备

通常制备氮化钛涂层的方法有如下几种:阴极真空喷镀、活性阴极真空喷镀、离子镀、化学气相沉积等。这些方法的特点对比,列于表1。

表1 氮化钛涂层生产的几种方法^[10]

方 法	沉积速率	涂层的均匀性	所有各面均有涂层	基体温度(°C)
阴极真空喷镀	低	好	不均匀	20—600
活性阴极真空喷镀	低	不稳定	不均匀	20—600
离子镀	高	不稳定	是	~700
化学气相沉积	中间	好	是	700—1100

涂层的基体可以根据不同用途而选择,它们可以是表壳、陶瓷、硬质合金刀具、工具钢、玻璃、石英、石墨等。涂层沉积时的温度、反应气体的组成、流速等,不但影响沉积速率,而且也影响涂层颜色的变化。

三、化学气相沉积形成氮化钛的过程

1. 化学气相反应制备氮化钛的热力学讨论

研究TiCl₄-NH₃-N₂-H₂系气相反应制备氮化钛有三个基本反应,即TiCl₄-NH₃,TiCl₄-NH₃-H₂和TiCl₄-N₂-H₂。根据吉布斯-亥姆霍兹公式:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H^0}{T^2}$$

(式中ΔG⁰为温度T(K)时的自由焓变,T为绝对温度,ΔH⁰为温度T(K)时的焓变,p为压力),可分别计算上述三个基本反应在不同温度下的ΔG⁰值(见表2),并绘出ΔG⁰~T的关系曲线,如图2所示。

表2 三个基本反应在不同温度下的 ΔG^0 值

$\Delta G^0(\text{KJ})$ / 反应	T(K)	400	600	800	1000	1200	1400
TiCl ₄ -NH ₃		37.8	- 3.2	- 44.7	- 86.4	- 128.1	- 169.7
TiCl ₄ -NH ₃ -H ₂		35.8	2.1	- 31.88	- 65.87	- 99.81	- 133.62
TiCl ₄ -N ₂ -H ₂		29.8	18.4	7.8	- 2.3	- 12.1	- 21.8

表3 在不同温度下三个基本反应的 $\lg K_p$ 值

$\lg K_p$ / 反应	T(K)	400	600	800	1000	1200	1400
TiCl ₄ -NH ₃		- 4.9	0.28	2.9	4.5	5.6	6.3
TiCl ₄ -NH ₃ -H ₂		- 4.7	- 0.18	2.1	3.4	4.3	5.0
TiCl ₄ -N ₂ -H ₂		- 3.9	- 1.6	- 0.51	0.12	0.53	0.81

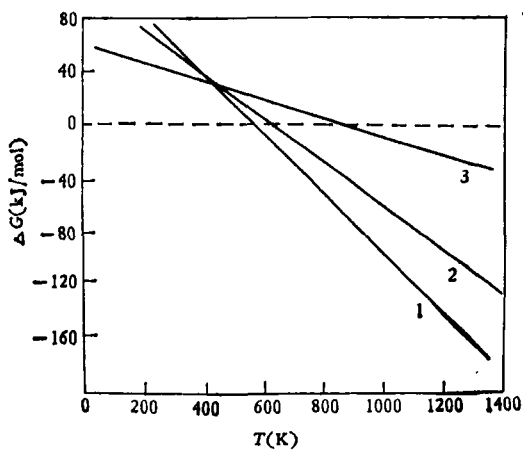


图2 $\Delta G^0 \sim T$ 关系曲线

1. $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \frac{4}{3} \text{NH}_3(\text{g})$
 $= \text{TiN}(\text{c}) + 4\text{HCl}(\text{g}) + \frac{1}{6} \text{N}_2(\text{g})$
2. $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$
 $= \text{TiN}(\text{c}) + 4\text{HCl}(\text{g})$
3. $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
 $= \text{TiN}(\text{c}) + 4\text{HCl}(\text{g})$

这三个基本反应的转向温度，也就是理论上生成氮化钛的最低温度。对于 TiCl₄-NH₃ 系为 595K¹⁾，对于 TiCl₄-NH₃-H₂ 系为 624K¹⁾，对于 TiCl₄-N₂-H₂ 系为 856K¹⁾。

根据如下公式，可以求得在不同温度下三

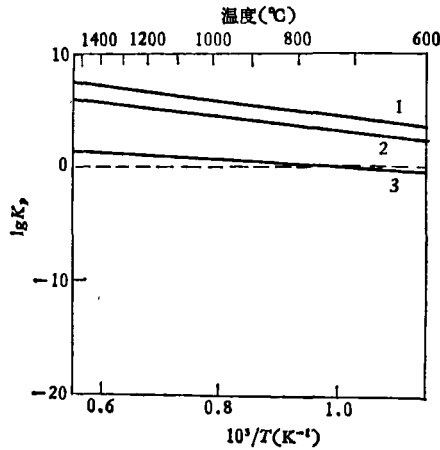


图3 $\lg K_p \sim T$ 关系曲线

1. $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \frac{4}{3} \text{NH}_3(\text{g}) = \text{TiN}(\text{c})$
 $+ 4\text{HCl}(\text{g}) + \frac{1}{6} \text{N}_2(\text{g})$
2. $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$
 $= \text{TiN}(\text{c}) + 4\text{HCl}(\text{g})$
3. $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
 $= \text{TiN}(\text{c}) + 4\text{HCl}(\text{g})$

个基本反应的 $\lg K_p$ 值。

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G^0}{2.303RT}$$

1) 为近似计算结果。

式中 K_p 为温度 $T(K)$ 时的平衡常数, ΔG° 为温度 $T(K)$ 时的自由焓变, T' 为绝对温度, R 为气体常数. $\lg K_p$ 值的计算结果见表 3, 由此绘出的 $\lg K_p \sim T$ 的关系曲线, 如图 3 所示.

2. 成核过程

由气相反应形成固相物质时, 根据反应系统和反应条件的不同, 有均匀成核和非均匀成核两种类型. 晶核直接从均匀的单一气相中大量产生, 即均匀成核, 可得到超细颗粒; 晶核沉积在基体表面, 即非均匀成核, 可得到在基体表面上的涂层、纤维或大块晶体.

由液滴成核率公式:

$$I = I_0 \sigma^{1/2} (p/T)^2 \exp \left\{ - \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3kT(kT \ln p/p_0)^2} \right\}^{1/2}$$

(式中 I 为液滴的成核速率, σ 为表面张力, V 为液体的摩尔体积, p_0 为温度 $T(K)$ 时液体的平衡蒸气压, p 为液体的蒸气压), 可以看出, 成核率是过饱和比值 p/p_0 的函数, 因此过饱和比值是决定均匀成核和非均匀成核过程的一个极重要的因素. 过饱和比值大和成核率高时, 容易出现均匀成核; 反之则容易出现非均匀成核.

过饱和比值 ($p/p_0 = SS$) 还与沉积反应的平衡常数成比例. 平衡常数大, 过饱和比值大, 结果产生许多晶核, 容易出现均匀成核, 生成微细粉末. 当平衡常数小时, 观察不到粉末的形成, 但在反应器壁或基体上出现相应的氯化钛沉积涂层.

过饱和比值还与反应气体的浓度有关, 当反应气体的流量大时, 容易形成均匀成核, 从而得到细颗粒粉末.

四、实 验

1. 原料

$TiCl_4$ (液), 选用一级试剂; NH_3 (气), H_2 (气), N_2 (气), Ar (气) 等气体分别通过 KOH 等除水, 以及通过活性铜除氧 (NH_3 除外).

2. 实验装置

制备氯化钛的实验装置示意图见图 4.

3. 实验

物理

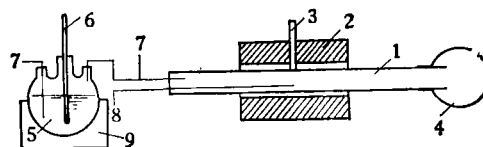


图 4 实验装置示意图

1. 氧化钼管; 2. 电阻炉; 3. 热电偶;
4. 收集器; 5. $TiCl_4$ 液体; 6. 温度计;
7. 载气进气管; 8. 进气管 9. 恒温槽

(1) 氯化钛微细粉末的制备

本实验从 $300^\circ C$ 开始, 每隔 $50^\circ C$ 升温一次, 每次保温半小时, 分别对上述三个基本反应进行研究, 所得结果用图 5 表示. 图中注明的“ T ”为各个基本反应理论计算的转向温度, 阴影部分由疏到密, 表示随温度升高, 生成的氯化钛越来越多.

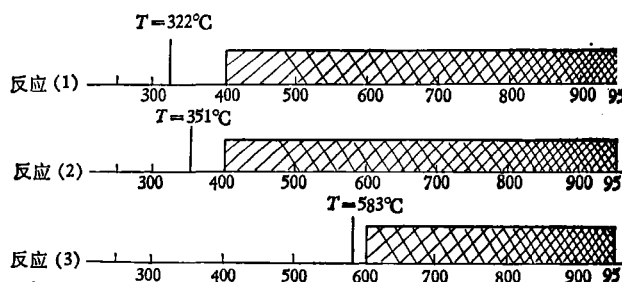


图 5 三个基本反应制备氯化钛的过程示意图

其中, 反应 (1) 在 $400^\circ C$ 时产物主要为氯化铵, 这是因为黄色的 $TiCl_4 \cdot nNH_3$ 非晶态加合物, 在空气中容易潮解生成白色的氯化铵; 在 $950^\circ C$ 时, 反应 (1) 和 (2) 的产物中除氯化钛外, 还含有氯化铵, 这是由反应生成的 HCl 气体与反应气体中的 NH_3 气化合形成的. 但在 $950^\circ C$ 时, 由反应 (3) 得到的产品氯化钛纯度较高, 不过仍含有少量氯化铵. 这种杂质可用酸洗和水洗提纯处理或真空提纯处理除去, 提纯后的产品经分析不再含有氯化铵, 而是纯的氯化钛. 产品经 X 射线衍射谱线分析, 所得氯化钛的晶格常数为 4.233 \AA .

用扫描电镜测得氯化钛粉末颗粒大小在 $0.01-1 \mu m$ 之间, 属于超细粉范围. 用化学分

1) 气相中晶体成核率, 可与过饱和蒸气中的液滴成核率进行相似的处理.

析法测定提纯后的氮化钛,其中氮和钛的含量分别为:氮含量 21.97%,钛含量 75.72%。所得氮化钛中 N/Ti 原子比约为 1:1。如果改变反应参数,可以调整产物中的氮、钛原子比。用光谱分析法测定阳离子杂质含量,其中镁、铁等含量均为 ppm 数量级。经实验测定,氮化钛的产率接近 100%。提纯后的氮化钛粉末在空气中抗氧化温度为 450—500℃。如果将氮化钛粉末置于氨气氛中,在 1100—1200℃ 高温灼烧 20h,其抗氧化温度可提高到 650℃ 左右。

(2) 氮化钛涂层

实验装置见图 4。基体放在氧化铝管中间,基体分别为日用瓷、硬质合金刀片、石英玻璃、石墨等。反应温度选择在 700—1000℃ 之间,控制反应气的流量,可在基体上获得氮化钛涂层。

反应温度和气体流量改变时,氮化钛涂层会出现不同的颜色。当氮缺位时,颜色变黄;氮过量时,颜色为黄中带红,呈古铜色。在采用氨作反应气时,容易得到色调偏红的涂层;在采用氢、氮作反应气时,得到的颜色效果较好,即可得到金黄色涂层。

五、讨 论

气相反应法合成微细氮化钛粉末的特点及存在的问题综述如下。

1. 特点

(1) 纯度:原料的好坏决定产品的纯度,所以原料中, $TiCl_4$ 选用一级试剂。所用气体均经过严格的除氧和除水气。采用密封系统,防止外界杂质的污染,以保证得到稳定的高纯度的产品。

(2) 形态:调节反应参数(如温度、流量

等)可得到各种形态和大小的粉粒。当饱和蒸气压高、析出温度低时,一般容易形成微细粉末。

(3) 粒径和粒径分布:调节反应参数,控制均一核生成,以获得凝聚态少、分散性好的粉末,并且根据反应条件的选择,可以得到狭窄的粒径分布。

(4) 难熔化合物粉末的合成:作为高温结构材料的碳化物、氮化物、硅化物和硼化物等,用其它合成方法一般较难得到高纯、超细的粉末。可是用气相合成法,只需改变控制气氛,各种产品均可制得,并且还能制得复合材料,如氮-碳-金属化合物等。

2. 问题

(1) 操作:由于产品的纯度高,因此对这些非氧化性粉末,必须在不活泼气氛的容器内密封保管。

(2) 装置材料:由于反应过程中有腐蚀性气体产生,所以装置系统需要采用石英、耐腐蚀钢材和聚四氟乙烯等耐腐蚀材料制造。

参 考 文 献

- [1] 渡辺 治,チタニウム・ジルコニウム, 21-3 (1973), 129—135.
 - [2] 英国专利, 2,000,812.
 - [3] 久保富太郎,米屋 胜利,金属, 43-9(1973), 48—51.
 - [4] H. Lielbmann, H. J. Schmidt, *Silikatechnik*, 33-12 (1982), 365.
 - [5] 日本专利,公開特許公報,昭 53—137099(78,137099).
 - [6] 竹之内雅典,森 忠芸,飯田武揚,三田村孝,日本化学会誌, 7(1979), 861—868.
 - [7] 加藤昭夫,岩田正岁,北條纯一,永野正光,窯業協会誌, 83-9(1975), 453—459.
 - [8] 北條纯一,加藤昭夫, *ibid*, 85-5(1981), 277—279.
 - [9] N. J. Archer, *Thin Solid Films*, 80-1/2/3 (1981), 221—225.
 - [10] W. Schintlmeister, O. Pacher, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975), 743—748.
-
- (上接第 770 页)
- (1978), 3898.
- [6] P. H. Richter and J. Ross, *J. Chem. Phys.* 69 (1978), 5521.
 - [7] M. J. Ondrechen et al., *J. Chem. Phys.*, 72(1980), 5118.
 - [8] M. H. Rubin, *Phys. Rev. A*, 22(1980), 1741.
 - [9] M. H. Rubin, *J. Appl. Phys.*, 53(1982), 1.
 - [10] Y. B. Band et al., *J. Appl. Phys.*, 53(1982), 8.