

文章编号:1674-2869(2011)04-0054-04

微波法制备纳米碳管-碳化钛复合粉体

杜 宇^{1,2}, 王升高^{1,2,3}, 许传波^{1,2}, 张文波^{1,2}

(1. 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

3. 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:以钛铁矿为原料,通过等离子体化学气相沉积,生长纳米碳管.再通过微波加热强制碳化得到碳化钛-纳米碳管(TiC-CNTS)复合粉体.研究纳米碳管的生长工艺和微波碳化处理工艺,得出合理的制备工艺条件:纳米碳管的制备条件为微波功率 600 W,腔体气压 5.5 kPa,甲烷流量 3.3 mL·min⁻¹,氢气流量 55 mL·min⁻¹,生长时间 40 min.碳化条件:微波功率 700 W,处理时间 10 min.

关键词:钛铁矿;纳米碳管;碳化钛;复合材料

中图分类号:TB332

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.014

0 引 言

钛铁矿(FeTiO₃)是一种天然存在的矿物,资源储量大,分布广泛,几乎遍布全世界.我国的钛铁矿资源十分丰富,遍布 20 个省区^[1-2].目前,在钛铁矿资源的利用方面,主要是采用硫酸法和氯化法生产钛白及海绵钛,但在生产过程中,有大量的副产品及废酸废液产生,能源的利用率较低,生产成本较高^[3].因此,如何高效的利用钛铁矿中钛、铁两种成份已成为急需解决的问题.本研究以钛铁矿为原料,通过纳米碳管的生长及微波强制碳化,制备出碳化钛/纳米碳管复合粉体.该处理工艺流程简单、能耗小、副产物少,合理的利用了钛铁矿资源,同时制备出了性能优异的复合材料.该复合粉体中,TiC 有高熔点、高硬度、化学稳定性好的性能,是切削刀具、耐磨部件的优选材料具有广阔的应用前景^[4].此外纳米碳管具有较高的长径比,较大的比表面积,优异的力学性能,独特的耐热、耐腐蚀、耐热冲击性能,自润滑性好等特性,可以做新型复合材料的增强材料^[5].本实验主要研究纳米碳管的生长以及碳化处理的工艺,以达到优化制备工艺的目的.

1 实 验

采用 1 kW 微波等离子体化学气相沉积装置,通入氢气和甲烷作气源,以球磨成小颗粒的钛铁精矿为原料生长纳米碳管.将生长纳米碳管后的复合粉体置于管式微波炉,通氩气做保护气体,强制碳化制备出纳米碳管/碳化钛复合粉体.将制备出的纳米碳管/碳化钛复合粉体进行镀前处理,处理后置入自制电镀液进行电镀,制备出镍基纳米碳管/碳化钛复合镀层.

2 结果表征

用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜分析粉体形貌,XD-5A 型 X 射线衍射仪分析处理粉体成份.

3 结果与讨论

3.1 纳米碳管的生长

生长温度、通入的气体流量均对纳米碳管的生长有影响.温度是影响纳米碳管生长的一个重要因素,当温度较高时,不仅有利于提高纳米碳管的产量,同时也提高了纳米碳管的石墨化程度,使其结构趋于完整.当温度较低时,纳米碳管的结构会有一些缺陷,影响其性能^[6-7].由于腔体气压、

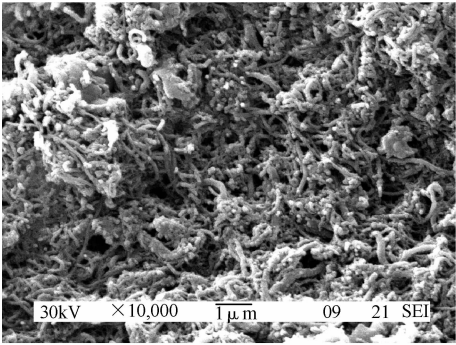
收稿日期:2010-11-10

基金项目:国家自然科学基金(51072140),湖北省高等学校优秀中青年团队项目,湖北省教育厅科学研究重大项目(Z200715001),武汉工程大学青年科学基金资助(Q200908)

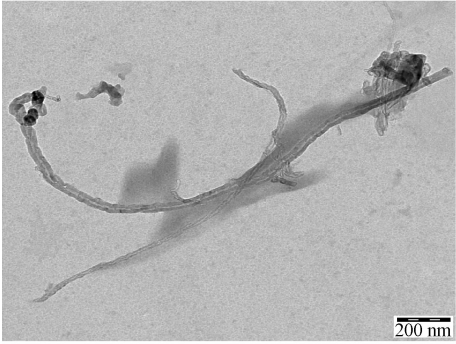
作者简介:杜 宇(1986-),男,湖北荆州人,硕士研究生.研究方向:功能复合材料.

指导老师:王升高,男,教授,博士,博士生导师.研究方向:等离子体技术与纳米材料、微纳加工技术与微流控芯片电极阵列集成、功能复合涂层等.

微波功率共同影响实验温度,因此腔体气压及微波功率,共同影响纳米碳管的生长. 纳米碳管的制备过程中,甲烷作为碳源,而氢气主要是对碳管的生长起刻蚀的作用. 因为生长出的纳米碳管除去作为碳化的碳源,必需剩余少量做碳化钛粉体的增强相,所以纳米碳管的生长量就必需控制,需要有一个合适的生长时间. 基于上述分析,本实验生长纳米碳管的最佳条件为微波功率 600 W,腔体气压 5.5 kPa,氢气流量 55 mL·min⁻¹,烷流量 3.3 mL·min⁻¹. 从图 1(a)、(b)中可以看出粉体中含有大量的纳米碳管, TiO₂ 和铁颗粒分布在纳米碳管的 两端和管壁中.



(a) SEM图



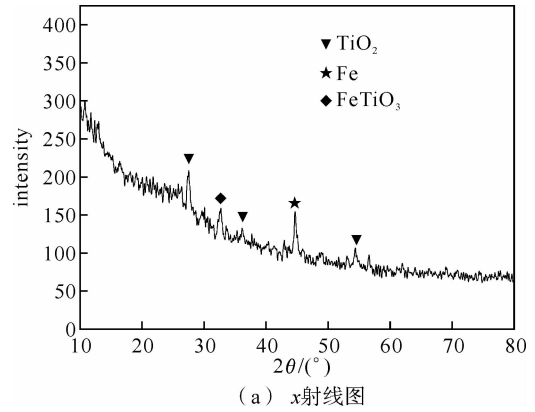
(b) TEM图

图 1 制备纳米碳管后的 SEM(a)、TEM(b)图
Fig. 1 SEM micrograph(a) and TEM image(b) of carbon nanotubes

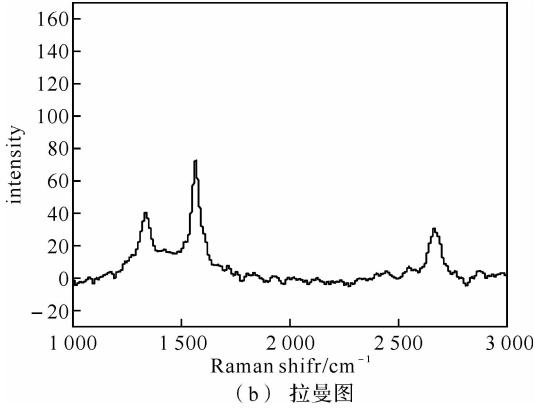
从图 2(a)中可以看出钛铁矿被初步的还原为二氧化钛但是并无碳化钛,这是因为在生长纳米碳管的过程中,温度达不到碳化所需的温度值,钛铁矿只能初步的还原为二氧化钛. 由于纳米碳管为非晶态物质,因此 X 射线衍射无法测得纳米碳管的峰,用拉曼来表征粉体中的纳米碳管成份. 图 2(b)为粉体的拉曼图,从图中可以看出粉中含有多壁纳米碳管.

3.2 微波碳化处理对产物的影响

钛铁矿的碳化是一个复杂的过程,它需要有充足的碳源和温度. 生长纳米碳管的过程中钛铁矿被初步还原为 TiO₂,这其实就是一个初步的碳化,为随后的碳化做铺垫. 同时生长出的纳米碳管



(a) x射线图



(b) 拉曼图

图 2 等离子体处理后的 X 射线(a)、拉曼(b)图

Fig. 2 XRD analysis and Raman spectra of the sample was treated by microwave plasma

为碳化提供了充足的碳源. TiC 的合成方法有许多种,如金属钛粉或 TiH₂ 直接碳化法^[8]、TiO₂ 碳热还原法^[9]、自蔓延高温合成法^[10-11]、气相反应合成法^[12]、熔融金属浴合成法^[13]、机械合金化法^[14]. 微波加热有即时性、整体性、能量利用的高效性的优点^[15],因而微波碳化的方法广受青睐. 碳化时,通入氩气做保护气体(防止碳源被氧化),微波功率 700 W,碳化时间 10 min. 图 3(b)为碳化处理后得到的样品的 XRD 衍射图谱,从图中可以看出碳化后钛均以 TiC 的形式存在,而无钛的氧化物. 图 3(a)为碳化之后的 SEM 图. 从图中可以看出碳化后纳米碳管变粗,变短,总量减少. 这是因为纳米碳管参与了反应,同时可以看出纳米碳管表面分布了许多碳化钛小颗粒,这说明纳米碳管可以分散粉体,得到分散好的复合粉体.

3.3 镍基纳米碳管/碳化钛复合镀层的机械性能分析

用 HHV-1000 型显微维氏硬度计测量复合镀层的硬度(在镀层表面不同位置,本实验测定镀层的显微厚度的加载力为 9.8 N,加载时间为 15 s)、XP-6 数控摩擦磨损试验机测试复合镀层的摩擦性能、XD-5A 型 X 射线衍射仪分析复合镀层的成份. 表 1 和图 4 分别为镍基纳米碳管/碳化钛复合

镀层的硬度及摩擦系数测试结果,图 5 为复合镀层 X 射线衍射图.

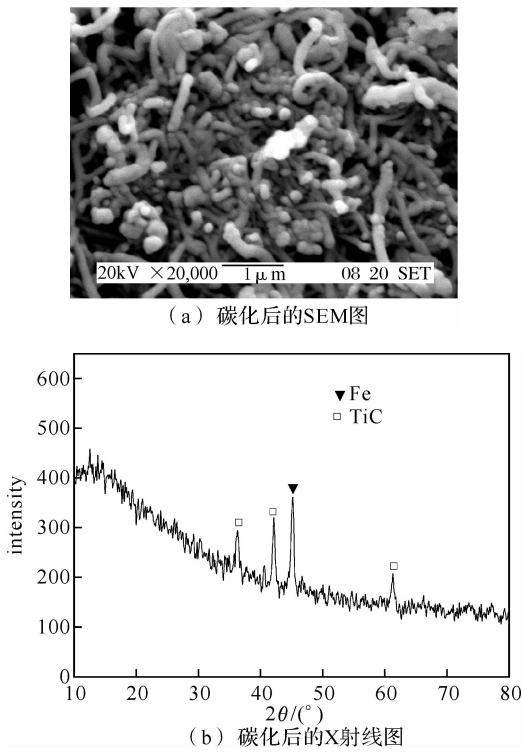


图 3 碳化后的 SEM(a), XRD(b)图

Fig. 3 SEM micrograph(a) and XRD analysis(b) of the sample was treated by microwave field

表 1 硬度测试结果

Table 1 The results of micro-hardness measuring				
材料	硬度/HV			平均值
纯钢片	191.3	190.5	188.4	189.7
电镀纯镍	230.4	239.3	245.6	238.4
复合镀层	250.7	260.4	263.8	258.3

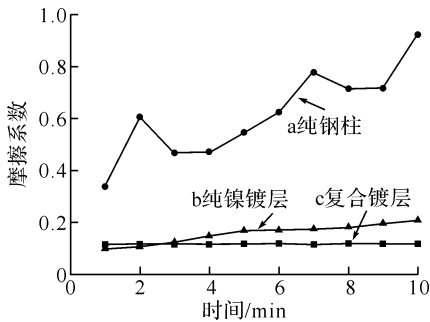


图 4 复合镀层的摩擦曲线图

Fig. 4 Friction coefficient of CNT/TiC composite coating and nickel coating(a) steel; (b) nickel coating; (c) CNT/TiC composite coating

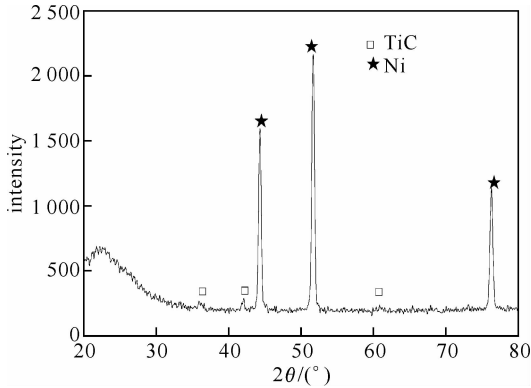


图 5 复合镀层的 X 射线图

Fig. 5 XRD analysis of CNT/TiC composite coating and nickel coating

通过实验对比可以看出复合镀层的硬度有明显的提高,摩擦系数比较稳定,摩擦系数比纯镀层低有良好的摩擦性能.由此可以看出以纳米碳管做增强相的这类复合粉体,性能有很大的改善.

4 结 语

通过等离子体化学气相沉积成功的生长出了纳米碳管,用微波碳化快速有效的制备出了分散均匀的纳米碳管/碳化钛复合粉体.该复合粉体增强了镍基镀层的硬度和摩擦性能.

参考文献:

[1] 李志坚. 亚太地区和世界砂矿生产及其资源状况[J]. 国外地质技术经济, 1990, 16(4): 1.

[2] 邓国珠. 钛铁矿的质量和和生产钛白的原料选择[J]. 钛钒, 1994(1): 44.

[3] 杨佳, 李奎, 汤爱涛, 等. 钛铁矿资源综合利用现状与发展[J]. 材料导报, 2003, 17(8): 44 - 46.

[4] 刘平安, 曾令可, 税安泽, 等. 超细碳化钛粉体的制备及应用研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(5): 82 - 86.

[5] 周振中, 李铁虎, 李彩霞, 等. 纳米碳管增强炭-炭复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(10): 72.

[6] 王升高, 汪建华, 马志斌, 等. 腔体压力对纳米碳管结构的影[J]. 武汉化工学院学报, 2004, 26(3): 46 - 48.

[7] 王升高, 汪建华, 张保华, 等. 微波等离子体化学气相沉积法低温制备直纳米碳管膜[J]. 无机化学学报, 2003, 19(3): 329 - 332.

[8] JONG-HEON L. Reaction synthesis mechanism in dynamically densified Ti + C powde compacts[J]. Scripta materialia, 1997, 37(12): 1979 - 1985.

[9] RASIT K. Sintering properties of submicron TiC powders from carbon coated titania precursor [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35 (12): 3131 - 3141.

[10] Kosg. Self-propagation of high-temperature synthesis(SHS)of ultrafine hige-purity TiC powder from TiO₂ + Mg + C[J]. J Mater Sci, 1995, 30(11): 2835 - 2837.

[11] 刘永和,殷声,赖和怡. 自蔓延高温合成碳化物陶瓷 [J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(2): 130 - 137.

[12] ALEXANDRESCU K. Synthesis of TiC and SiC/ TiC nanocrystalline powder by gas-phase laser-induced reaction [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(21): 5629 - 5635.

[13] Cliche G, Dallaire S. Synthesis of TiC and (Ti, W)C in solvent metals [J]. Materials Science and Engineering A, 1991, 148(2): 319 - 328.

[14] 李建林, 曹广益, 周勇, 等. 高能球磨制备 TiB₂/TiC 纳米复合粉体 [J]. 无机材料学报, 2001, 16 (4): 709 - 714.

[15] 牟群英, 李贤军. 微波加热技术的应用与研究进展 [J]. 物理学和高新术, 2004, 3(6): 438 - 442.

Preparation of CNTS/TiC powder by microwave

DU Yu^{1,2}, WANG Sheng-gao^{1,2,3}, XU Chuan-bo^{1,2}, ZHANG Wen-bo^{1,2}

(1. Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, Wuhan 430074, China;

2. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: Carbon nanotubes were first obtained by MPCVD by using ilmenite as raw material, and then they were compulsory carbonization by microwave heating to obtain carbon nanotubes-carbonization titanium composite(TiC-CNTS) powder. The growth and microwave carbonization process of carbon nanotubes were systematically studied to obtain perfect technique. The reasonable preparation conditions for carbon nanotubes was microwave power 600 W, chamber pressure 5.5 kPa, methane flux 3.3 cm³ · min⁻¹, hydrogen flux 55 cm³ · min⁻¹, and the deposition time was 20 minute. As for carbonization, the microwave power was 700 W and the carbonization time was 10 min.

Key words: ilmenite; carbon nanotubes(CNTS); titanium carbide(TiC); composite materials

本文编辑: 龚晓宁