第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200045

1 600 ℃氮气气氛 Ti–Al_2O_3 复合耐火材料的相演变行为

郭艺鸣，李 勇，孙 洋，吴晓芳，徐德亭，马晨红，和 弦

(北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083)

摘 要：以烧结刚玉和金属钛粉为主要原料、酚醛树脂为结合剂制备 Ti–Al_2O_3 复合耐火材料样品。将样品置于石墨坩埚中，在碳管炉氮气气氛下 1 600 ℃烧成。对烧后样品的物相演变进行分析，结果表明：钛与氮气反应形成氮化钛，即使金属钛含量达到 12%，也能完全氮化；形成的氮化钛多呈片状，也有一定量的晶须状碳氮化钛固溶体存在。氮气气氛中存在的微量一氧化碳气体扩散到样品内部，最终形成稳定的碳氮化钛固溶体。添加 3%金属钛的样品中，添加 3%石墨粉后样品强度降低约 50%。添加或不添加石墨的 Ti–Al_2O_3 样品中均形成碳氮化钛固溶体，且碳氮化钛固溶体生成量相近。刚玉样品中出现了 Al_5O_6N，在添加钛的样品中未检测到 Al_5O_6N。添加金属钛的 Ti–Al_2O_3 样品中刚玉能稳定存在。建立了 Ti–Al_2O_3 样品中相演变的演变机理模型。

关键词：钛；刚玉；碳氮化钛；相演变
中图分类号：TQ175 **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2020)09–1488–06
网络出版时间：2020–07–14

Phase Evolution of Ti–Al_2O_3 Composite Refractory at 1 600 ℃ Nitrogen Atmosphere

GUO Yiming, *LI Yong*, *SUN Yang*, *WU Xiaofang*, *XU Deting*, *MA Chenhong*, *HE Xian*
(School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Ti–Al_2O_3 composite samples were prepared using sintered alumina and metallic titanium as the raw materials and phenolic resin as the binder. The samples were placed in a graphite crucible and sintered in a carbon tube furnace at 1 600 ℃ in flowing nitrogen. The phase evolution of the sintered samples was analyzed. The results showed that titanium firstly reacted with nitrogen to form titanium nitride. When the content of titanium reached 12%, it can also be fully nitrided. The titanium nitride formed was mostly a flaky structure, and the rest was whisker-like. A small amount of carbon monoxide in nitrogen atmosphere can diffuse into the sample, and form a stable titanium carbonitride solid solution. For samples with 3% titanium, the strength of the sample with 3% graphite decreased by 50%. Similar titanium carbonitride solid solution was formed in Ti–Al_2O_3 samples with and without graphite. Al_5O_6N was found in the corundum sample, but not in Samples with titanium. Alumina can exist stably in the Ti–Al_2O_3 samples with metal titanium added. The phase evolution mechanism model of Ti–Al_2O_3 samples was established.

Keywords: titanium; α-alumina; titanium carbonitride; phase evolution

金属–氧化物复合耐火材料(尤其是 Al–Al_2O_3 复合耐火材料)是氧化物–碳复合耐火材料之后出现的新型耐火材料。其作为 RH 精炼炉浸渍管或下部槽用耐火材料，在中国的 RH 精炼炉用耐火材料“无铬化”进程中取得非常好的使用结果，并已经实现产业化制备。新型 Al–Al_2O_3 滑板与经典的 Al_2O_3–C 滑板使用效果相当。Al–Al_2O_3 滑板经过不同温度氮化处理后(通常是约 800 和 1 350 ℃两种处理温度)，Al–Al_2O_3 复合耐火材料会由于出现氮化铝或碳化铝而产生水化；铝的熔点(660 ℃)低也限制了该体系中成分的调控，影响了 Al–Al_2O_3 滑板的应用。攀钢冶炼钒钛磁铁矿时，高炉侵蚀较冶炼普通矿的高炉轻。这是由于钒钛渣在高温还原过程中生成 TiC、TiN、Ti($C_{1-x}N_x$)等高熔点产物，在炉缸、炉底沉积形成保

收稿日期：2020–01–22。 修订日期：2020–03–05。
基金项目：国家自然科学基金(51872023)资助。
第一作者：郭艺鸣(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：李 勇(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–01–22. **Revised date:** 2020–03–05.
First author: GUO Yiming (1995–), female, Master candidate.
E-mail: gui987910681@163.com
Correspondent author: LI Yong (1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: lirefractory@vip.sina.com

护层，从而延长高炉寿命。

探究新的 Ti–Al_2O_3 体系，期望该体系在经高温处理后会出现性能优良的碳氮化钛固溶体。若处理后产物为金属钛(熔点 1 668 ℃)与碳氮化钛固溶体共存，可使体系具有更好的高温塑性，演变为 Ti–Ti($C_{1-x}N_x$)–Al_2O_3 复合材料。这一新体系可丰富和完善金属–氧化物耐火材料体系。Ti–Al_2O_3 复合耐火材料或许是炼铁高炉本体、RH 精炼或滑板等应用领域的潜在新型耐火材料。

1　实验

1.1　样品制备

以板状刚玉[Al_2O_3>99%(质量分数)]、金属钛粉(Ti>99.4%)、石墨粉为原料，酚醛树脂为结合剂，按照表 1 进行物料配比。均匀混合后压制成尺寸为 200 mm×50 mm×50 mm 的长方体生坯并经 180 ℃低温处理。将低温处理后的样品放入石墨坩埚，置于碳管炉中，通入流动氮气(压力为 0.1 MPa，纯度为 99.99%)于 1 600 ℃煅烧 3 h，制得样品 A~样品 F。

1.2　样品表征

用 FEI Quanta 450 型扫描电子显微镜分析样品的形貌，工作电压 20 kV，成像分辨率≤4.0 nm。用 D/MAX–RB 型 X 射线粉末衍射仪分析样品物相组成，测试条件：管电压 45 kV，管电流 50 mA，扫描速率 10 (°)/min。用 INCA250 型能谱仪分析样品中各元素的含量，分辨率 129 eV。还对烧后样品的气孔率、体密度以及常温耐压强度进行了检测与表征。

表 1　原料配比

Table 1　Ratio of raw materials

Raw material	Particle size/mm	Mass fraction/%					
		A	B	C	D	E	F
Sintered alumina	5.000–3.000	10	10	10	10	10	10
Sintered alumina	3.000–1.000	40	40	40	40	40	40
Sintered alumina	1.000–0.000	15	15	15	15	15	15
Sintered alumina	0.044	35	32	29	29	26	23
Metal Ti	0.044	0	3	6	3	9	12
Graphite	0.074	0	0	0	3	0	0
Phenolic resin	Liquid	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5

2　结果与讨论

2.1　物理性能

各样品的气孔率、体密度以及常温耐压强度如表 2 所示。由表 2 可知，不添加金属钛的样品 A 显气孔率为 23.2%，添加 3%金属钛的样品 B 和样品 D 显气孔率分别为 16.3%和 17.4%。添加 6%~12%金属钛的样品 C、样品 E 及样品 F 气孔率升高，分别为 21.8%、21.4%、24.4%。气孔率升高、体密度下降，随金属钛的含量增加，样品体密度相近。样品 B 及样品 D 金属钛含量相同，样品 D 添加 3%石墨粉后强度降低约 50%。添加金属钛可提高样品强度，添加过多金属钛不利于样品致密化。

2.2　物相分析

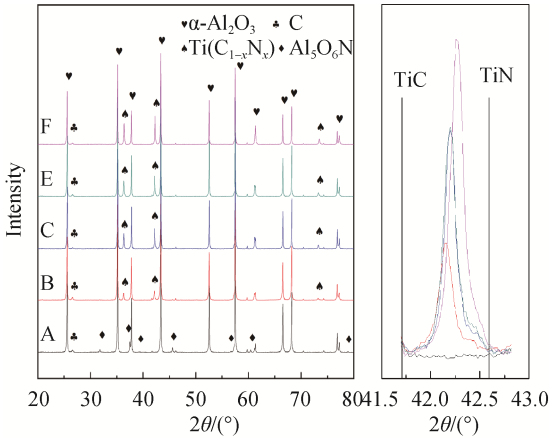
烧后样品的 XRD 谱及在 41.7°~42.8°放大图如图 1 所示。由图 1 可见：金属钛改变了烧后样品的物相组成，生成了碳氮化钛[1–4]，且含量随金属钛含量增加而上升。烧后样品中未检测到单质钛，表明添加 3%~12%金属钛，样品中的金属钛粉均可完全氮化。烧后刚玉样品(不添加金属钛)中出现 Al_5O_6N，添加金属钛的样品中均未检测到 Al_5O_6N。

表 2　样品物理性能

Table 2　Properties of samples

Samples	Apparent porosity/%	Bulk density/(g·cm^{-3})	Cold crushing strength/MPa
A	23.2	2.90	39
B	16.3	3.15	140
C	21.8	3.02	65
D	17.4	3.04	71
E	21.4	3.01	68
F	24.4	3.01	62

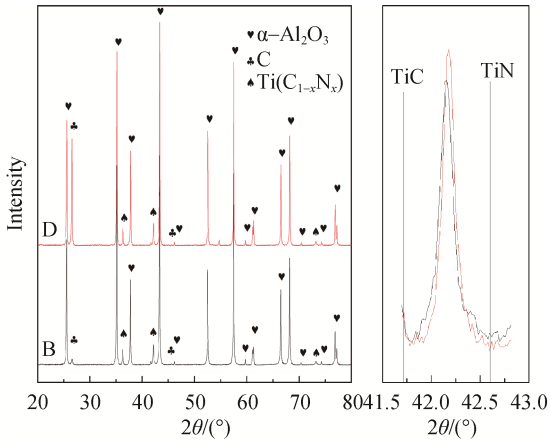
1 600 ℃氮气下烧后样品 B 及样品 D 的 XRD 谱及在 41.7°~42.8°放大图如图 2 所示。样品 B 与样品 D 均添加 3%的金属钛，不同的是样品 D 添加了 3%的石墨粉。3%的石墨添加量少，难以与金属钛充分接触而形成固–固反应。样品 D 其单质碳含量比不添加石墨的样品 B 高，且碳氮化钛固溶体量相近。碳氮化钛与刚玉最强峰强度比值对比图如图 3 所示，结果与 XRD 谱放大图一致。



(a) XRD pattern of Samples　　(b) Enlarged pattern

图 1　1 600 ℃氮气下烧后样品的 XRD 谱及在 41.7°~42.8°放大图

Fig. 1　XRD pattern of samples sintered at 1 600 ℃ in nitrogen atmosphere and enlarged pattern at 41.7°–42.8°



(a) XRD pattern of Samples (b) Enlarged pattern

图 2 1 600 ℃氮气下烧后样品 B 及样品 D 的 XRD 谱及在 41.7°~42.8°放大图

Fig. 2 XRD pattern of sample B and Sample D sintered at 1 600 ℃ in nitrogen atmosphere and enlarged pattern at 41.7°–42.8°

2.3 微观形貌与形成机理分析

2.3.1 $Ti(C_{1-x}N_x)$固溶体的形成与形貌 烧后样品的 SEM 照片如图 4 所示。未加入金属钛粉的样品 A 内部较松散，加入金属钛粉后，样品内生成增强相 $Ti(C_{1-x}N_x)$填充于颗粒之间，增强相起到连接刚玉颗粒与细粉的作用，使样品颗粒间结合程度更好，致密度更高。故金属钛粉的加入可促进样品烧结，提高致密度。

高温氮气实验条件下，氮气经由石墨坩埚和碳管炉时，会生成微量一氧化碳气体。同时，氮气接触到金属钛粉时，微量氧气与金属钛粉反应，使气相中的氧分压进一步降低，为钛的氮化创造条件。金属钛粉同时会与 CO 反应生成气态非氧化物，由于氮化钛密度 [ρ(TiN)=5.43 g/cm^3] 大于金属钛 [ρ(TiN)=4.50 g/cm^3]，形成的氮化钛难完全包覆金属钛表面，为氮气进入与内部金属钛粉反应提供了通道，内部的金属钛可以持续与氮气反应生成氮化钛[5]。生成氮化钛时产生的体积收缩率见式 1：

$$\left(\frac{1}{\rho_{\mathrm{Ti}}}-\frac{1}{\rho_{\mathrm{TiN}}}\right)\times 100\%=3.81\% \tag{1}$$

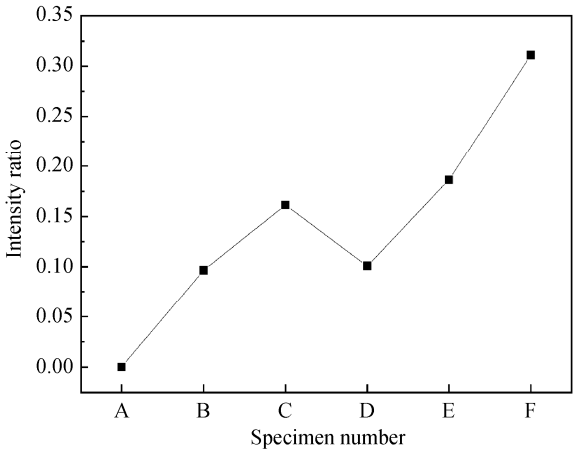
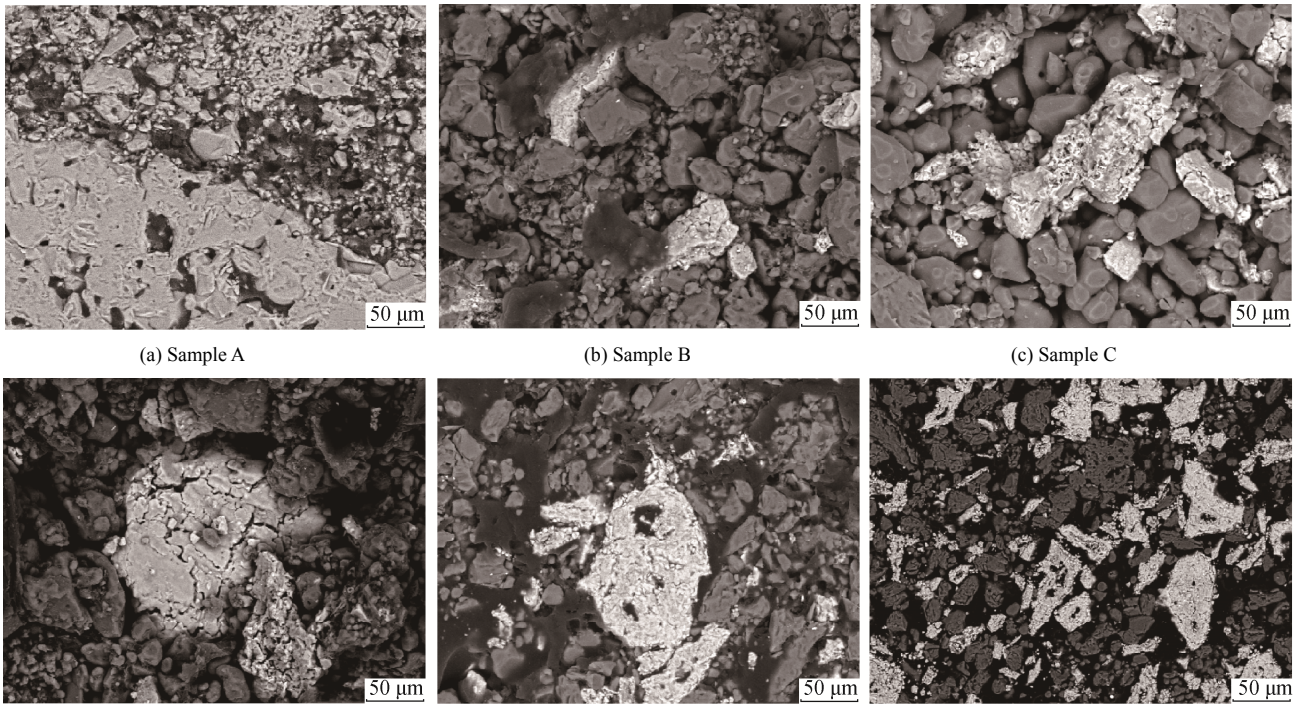


图 3 碳氮化钛与刚玉最强峰强度比值对比图

Fig. 3 Comparison of the intensity ratio of the major peak of titanium carbonitride and alumina



(a) Sample A (b) Sample B (c) Sample C

(d) Sample D (e) Sample E (f) Sample F

图 4 1 600 ℃氮气下烧后样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of samples sintered at 1 600 ℃ in nitrogen atmosphere

反应持续进行，可实现钛的完全氮化，最终形成片状产物，如图 5 所示。由于实验过程中，反应发生的速度不均匀，晶体发育不充分，导致形成的片状产物形貌不规则。

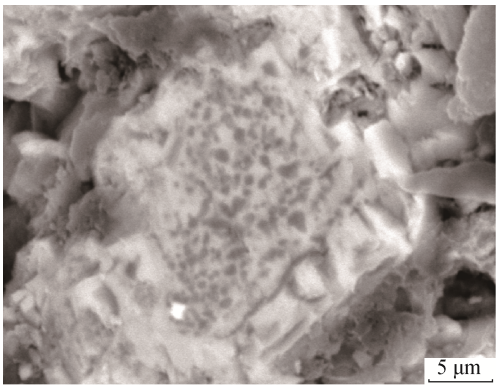


图 5　1 600 ℃氮气下烧后样品 B 的 SEM 照片

Fig. 5　SEM photograph of sample B sintered at 1 600 ℃ in nitrogen atmosphere

碳和氮气同时存在，通过金属钛粉形成碳氮化钛时，先形成氮化钛。TiN 比 TiC 更稳定。且钛粉与氮气反应生成氮化钛是气–固反应，比钛粉与碳的固–固反应更容易进行。因此钛粉先与氮气反应生成氮化钛。

氮化钛与 CO 或树脂中形成的残碳反应生成碳氮化钛。CO 以气相形态与氮化钛的反应。在逐步增加金属钛的过程中，如果只有树脂中形成的残碳一种碳源，由于其量很少，反应为碳不足而钛过剩的状态。物相分析表明全部钛均转化为碳氮化钛，即使加入 12%的金属钛也是如此，因此碳源不止树脂残碳一种。样品 D 添加 3%石墨粉作为新的碳源，但其粉体较粗，加入量不高，导致样品 D 中多数石墨未参与反应，而产物碳氮化钛的量与未添加石墨的样品 B 相比无明显差别，见图 2。促使氮化钛全部转化为碳氮化钛的其他碳源为一氧化碳气体，钛全部转变为碳氮化钛固溶体。而一氧化碳经过与氮化钛的反应生成碳氮化钛的途径与高炉体系中铁催化一氧化碳在其表面沉积[6]类似，TiN 催化一氧化碳在其上沉积，直接生成碳氮化钛。Li 等[7]通过第一性原理计算研究了 TiN 块体和表面的电子结构以及键和性能。Yang 等[8]由第一性原理计算 TiN 的电子结构，为 TiN 的超高硬度做出解释。在此基础上，Wang 等[9]研究了 CO 与 TiN 表面之间的反应机理。

氮化钛和碳化钛是以碳氮化钛 $Ti(C_{1-x}N_x)$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$)固溶体的形态存在，其中 x 的值可变[10]。Jung 等[11]通过第一性原理计算证明了在较宽的温度范围内(含 1 600 ℃)碳氮化钛比氮化钛、碳化钛能量更低，更稳定。Jha 等[12]研究了二氧化钛在不同温度、不同碳含量、不同氧分压下氮化还原生成碳氮化钛的反应，随着温度的升高及氧分压的降低，二氧化钛的稳定性降低，而五氧化三钛、碳氮化钛更为稳定。1 500 ℃碳不足时，五氧化三钛与碳氮化钛共存；而碳过量时，仅有碳氮化钛存在。因此低氧分压下碳氮化钛比五氧化三钛更稳定。1 400 ℃时，碳过量条件下，不论是纯氮气气氛，还是含有一氧化碳或氢气的气氛下，均可形成碳氮化钛。

2.3.2　晶须状碳氮化钛的形成　　样品中晶须特征明显，其中样品 E 形貌如图 6 所示。金属钛粉在低氧分压下的氧化会形成不同价态的钛氧化物，其中一些钛的氧化物是以气态氧化物 TiO_x 形态存在。Jacob 等[13]的研究表明，在 1 300 ℃，超高纯 Ar/O_2 气氛下，随着氧分压的降低，TiO_2 不能稳定存在；CO/CO_2 及 H_2/H_2O 较低氧分压气氛下，主产物是 Ti_3O_5。Baumard 等[14]也对 Ti_3O_5~TiO_2 范围内的变化与氧分压之间的关系得出相同结论。Balachandran 等[15]和 Nowotny 等[16]研究了 712~1 114 ℃，10^5~10^{-19} atm 之间不同的氧分压对 TiO_x 的影响，随着温度升高或氧分压降低，产物中 Ti 的价态降低。Jha 等[12]在研究碳还原氧化钛时，得出在 1 557 ℃和 0.021 atm 的 CO 气氛下，即可还原生成 TiO。

反应物为金属钛粉，比 TiO_2 活性高得多。钛的主要氧化产物是一种钛的低价气态氧化物 TiO_x，其与一氧化碳和氮气反应生成了晶须状碳氮化钛。

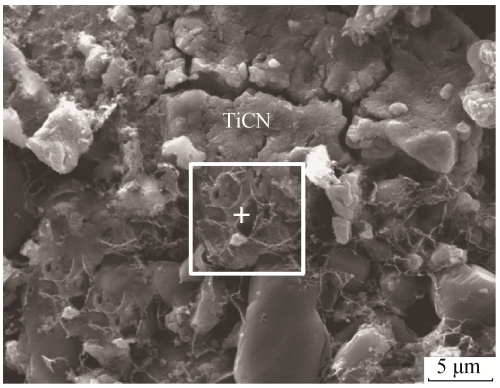


图 6　1 600 ℃氮气下烧后样品 E 的 SEM 照片

Fig. 6　SEM photograph of sample E at 1 600 ℃ in nitrogen

2.3.3　Al_5O_6N 的形成与形貌　　由图 1 可知，1 600 ℃流动氮气烧后刚玉样品 A 中出现 Al_5O_6N，而添加金属钛的样品 B~样品 F 中均未出现 Al_5O_6N。样品 A 的微观形貌照片如图 7 所示。Al_5O_6N 呈八

面体尖晶石形态，由于晶体发育不充分，八面体形态不明显。氧化铝与氮气和碳在高温下反应可生成 Al_5O_6N 和 CO[17]。当添加钛时，金属钛与氮气发生氮化反应，刚玉可稳定存在，未检测到 Al_5O_6N。

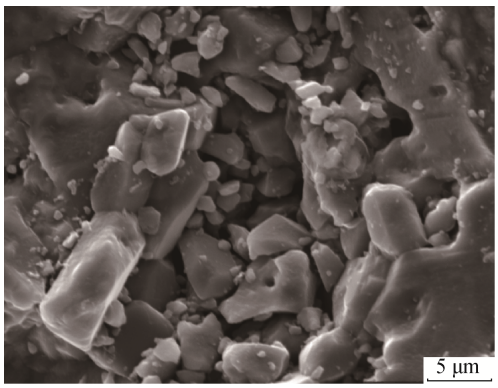


图 7 1 600 ℃氮气下烧后样品 A 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photograph of sample A sintered at 1 600 ℃ in nitrogen atmosphere

基于上述分析建立高温氮气气氛下 Ti 的氮化过程示意图，如图 8 所示。最终产物碳氮化钛作为材料中的增强相，可显著提高耐火材料的性能。

3 结论

1 600 ℃氮气气氛烧结 Ti–Al_2O_3 复合耐火材料，生成片状碳氮化钛增强相，且含量随金属钛含量增加而上升。相演变过程为：钛先与氮气反应，生成片状氮化钛，钛可完全氮化。一氧化碳在氮化钛上沉积，形成碳氮化钛固溶体。

添加或不添加石墨的 Ti–Al_2O_3 样品中均形成碳氮化钛固溶体且含量相近，添加石墨粉的样品强度降低约 50%。添加金属钛可提高样品强度，生成片状碳氮化钛过多导致强度降低。此外钛的主要氧化产物为气相 TiO_x，其与氮气及一氧化碳反应产生晶须状碳氮化钛。在不含钛的样品中生成 Al_5O_6N。添加钛时，刚玉可稳定存在。

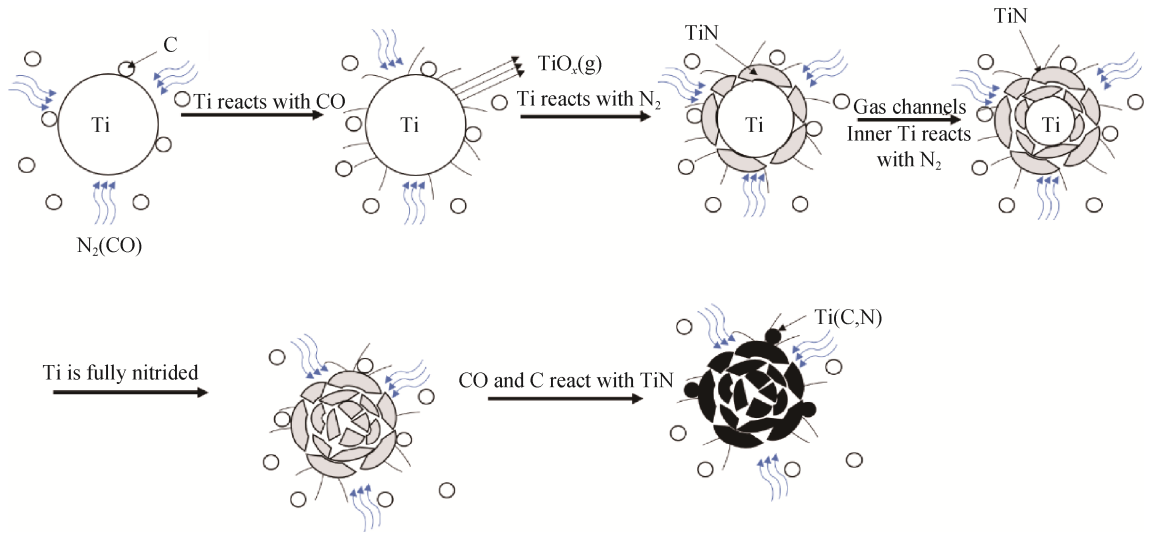


图 8 Ti 的氮化过程示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the nitriding process of Ti

参考文献:

[1] SUN Y, LI Y, ZHANG L, et al. Formation of dense non-oxide layer in Al–TiO_2–MgO–Al_2O_3 refractories at 1 873 K in flowing N_2[J]. Ceram Int, 2019, 45(15): 19297–19306.

[2] GASSNER M, SCHALK N, TKADLETZ M, et al. Thermal crack network on CVD TiCN/α–Al_2O_3 coated cemented carbide cutting tools[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2019, 81: 1–6.

[3] RAGOTHUMAN A, KANTHI N, Gomathi V, et al. Wear and thermal stability of TiCN–WC–Co–Cr_3C_2 cermets modified by TiN[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2019, 84: 105020.

[4] JACOB K T, MISHRA S, WASEDA Y. Refinement of thermodynamic properties of ReO_2[J]. Thermochim Acta, 2000, 348(1–2): 61–68.

[5] KARGIN Y F, LYSENKOV A S, KIM K A, et al. Synthesis the composites Si_3N_4–TiN by hot pressing[C] //4th Interdisciplinary Scientific Forum on New Materials and Promising Technologies, Moscow, Russia, 2019, 525: 012083.

[6] KADOK J, BOST N, COULON A, et al. Inhibiting the sp2 carbon deposition by adjunction of sulphurous species in refractory ceramics subjected to CO and H_2 reducing atmosphere[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(9): 2960–2972.

[7] LI J, ZHANG Y, XIANG S, et al. A density functional study on the electronic structures of TiX (X=C, N, O). Part I. The electronic structures and bonding properties of TiN bulk and (001) surface[J]. J Mol Struct Theochem, 2000, 530(1–2): 209–216.

[8] YANG Y., LU H, YU C, et al. First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN[J]. J Alloys Compd, 2009, 485(1–2): 542–547.

[9] WANG Y, FU Z, ZHANG X, et al. Understanding the correlation between the electronic structure and catalytic behavior of TiC(001) and TiN(001) surfaces: DFT study[J]. Appl Surf Sci, 2019, 494: 57–62.

[10] 李慧, 仇永全, 杨则器. 等离子炉碳(氮)化处理高钛高炉渣[J]. 北京科技大学学报, 1996, 3: 231–235.
LI Hui, CHOU Yongquan, YANG Zeqi. J Univ Sci Technol Beijing(in Chinese), 1996, 3: 231–235.

[11] JUNG I, KANG S, JHI S, et al. A study of the formation of Ti(CN) solid solutions[J]. Acta Mater, 1999, 47(11): 3241–3245.

[12] JHA A, YOON S J. Formation of titanium carbonitride phases via the reduction of TiO_2 with carbon in the presence of nitrogen[J]. J Mater Sci, 1999, 34(2): 307–322.

[13]. JACOB K T, HOQUE S M, WASEDA Y. Synergistic use of thermogravimetric and electrochemical techniques for thermodynamic study of TiO_x (1.67≤x≤2.0) at 1 573 K[J]. Mater Trans Jim, 2000, 41(6): 681–689.

[14] BAUMARD J F, PANIS D, ANTHONY A M. A study of TiO system between Ti_3O_5 and TiO_2 at high temperature by means of electrical resistivity[J]. J Solid State Chem, 1977, 20(1): 43–51.

[15] BALCHANDRAN U, EROR N G. Electrical conductivity in non-stoichiometric titanium dioxide at elevated temperatures[J]. J Mater Sci, 1988, 23(8): 2676–2682.

[16] NOWOTNY J, RADECKA M, REKAS M. Semiconducting properties of undoped TiO_2[J]. J Phys Chem Solids, 1997, 58(6): 927–937.

[17] QIN H, LI Y, JIANG P, et al. *In-situ* synthesis of AlON reinforcing phases in resin bonded Al_2O_3 composite materials[J]. J Alloys Compd, 2017, 711: 1–7.