

文章编号: 1000-3851(2003)01-0016-06

TiB₂-TiC 复合粉的自蔓延高温还原合成

王业亮, 傅正义, 王皓, 张金咏

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 热分析结果表明, 对于 B₂O₃-TiO₂-Mg-C 体系, 可利用 SHS 还原技术合成出 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉。其化学反应机理为: Mg 先还原 B₂O₃ 和 TiO₂, 新生的 Ti 与 B 和 C 反应生成 TiB₂ 和 TiC; TiO₂ 的还原经历了 TiO₂ → TiO → Ti 的逐步过程。采用一定的酸洗工艺得到了纯净的 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉。复合粉中包含六方片状 TiB₂ 和圆球状 TiC; 复合粉中 1 μm 以下颗粒质量百分数超过 45 %, 87 % 以上的颗粒大小在 3 μm 以下。在 TiB₂-TiC 中, TiC_y 以一种贫碳结构存在, 物料中 Ti 被 B 或 C 结合形成 TiB₂ 和 TiC_y, y 的值为 0.7483。

关键词: B₂O₃-TiO₂-Mg-C; TiB₂-TiC 复合粉; SHS 还原技术

中图分类号: TF12 文献标识码: A

SYNTHESIS OF TiB₂-TiC COMPOSITE POWDER BY SHS REDUCTION PROCESS

WANG Yeliang, FU Zhengyi, WANG Hao, ZHANG Jinyong

(State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The mechanism of chemical reaction and microstructure formation process of B₂O₃-TiO₂-Mg-C system were investigated in this paper. The results showed that TiB₂-TiC ceramic powder could be obtained by SHS from B₂O₃-TiO₂-Mg-C system. The results of analysis of different thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) showed the following thermal processes of B₂O₃-TiO₂-Mg-C system: B₂O₃ was reduced to B and TiO₂ was reduced to Ti. Metal Mg was melted at 650 °C. At 680 °C the reaction between B and Ti nearly finished and the formation of TiC from the reaction of Ti and C began. TiO₂ was reduced to element Ti step by step through the following way: TiO₂ → TiO → Ti.

TiB₂-TiC composite powder with particle size of 45 percent under 1 μm and 87 percent under 3 μm was obtained after MgO, the unwanted phase, was removed by leaching in hydrochloric acid. Results of SEM micrographs of TiB₂-TiC ceramic multiphase powder showed that the particle size is much smaller than that of single phase TiB₂ or TiC produced by the same methods. The mole ratio of Ti and C in TiC was 1 : 0.7483.

Key words: diboride trioxide-titanium dioxide-magnesium-carbon; TiB₂-TiC composite powder; SHS reduction process

TiB₂-TiC 复相陶瓷具有很好的高温性能, 高硬度, 好的化学惰性和耐磨性; 常用作耐磨件^[1], 耐腐蚀件^[2]等, 被认为是一类有希望的复合材料^[3], 作为高温结构陶瓷在航天和装甲方面具有很大的应用潜力。目前 TiB₂-TiC 陶瓷一般是采用 Ti 与 B₄C 反应烧结得到的^[4, 5]。通过自蔓延高温还原合成一步得到纯净的 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉的研究还未见报道。自

蔓延高温还原合成(SHS)可采用价格便宜又易于得到的天然矿物作原料, 用活泼金属作还原剂, 利用反应自身放出的热量使反应自发地进行下去, 经过后期处理得到指定的产物。由于合成原料为天然矿物, 合成过程在很短的一段时间内完成, 且不需要提供能量, 因而大大地简化了生产工艺、提高了生产效率、节约能量、降低了产品的成本。

工作中利用自蔓延高温还原合成法, 采用价格便宜又易于得到的天然矿物, 用活泼金属还原, 结合一定的酸洗过程得到了纯净的 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉。并对其粒度大小分布, 表面形貌, 相组成和元素组成进行了分析。

1 实验

实验采用的原料有: B₂O₃(纯度>99%, 粒度<30 μm), TiO₂(纯度>99%, 粒度<30 μm, 锐钛矿型), Mg(纯度>99%, 粒度<60 μm) 和活性炭(无定型, 纯度>99%, 粒度<3 μm)。

根据化学反应方程



按化学计量配料, SHS 合成 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉。考虑到 Mg 熔点低, 在 SHS 合成过程中易汽化, 造成体系中还原剂不足, 所以配料时 Mg 过量 5 wt%。由于 B₂O₃ 溶于酒精, 混合料采用机械干混法混匀, 球磨介质为玛瑙球, 球料比为 2:1。

混合料在 15 MPa 下压制成 Ø80 mm × 20 mm 的坯体, 然后在实验室自己研制的 SHS 研究装置中进行 SHS 合成, 点火源是平面钨丝发热圈。SHS 合成产物振动磨碎后过 180 目筛, 然后加入到盛一定浓度盐酸的玻璃容器中, 在机械搅拌下酸洗一定时间, 再过滤, 烘干, 过筛, 存储备用。

粉料的物相鉴定在 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(Rigaku, Japan)上进行。粉体粒度在 DI-XDC(Brookhaven, New York)型光透过式粒度分布测定仪上测定。颗粒形貌采用扫描电镜 SEM(SX-40, Akashi, Japan)观察。电子探针 EPMA(JCXA-733, Philips)和元素分析方法对复合粉的元素组成进行了定性及定量分析。

2 实验结果及讨论

2.1 B₂O₃-TiO₂-Mg-C 体系的燃烧反应热分析及 SHS 过程产物结构的变化

B₂O₃-TiO₂-Mg-C 体系的 TG-DTA 分析如图 1 所示。图 2 是原料在不同温度点真空热处理后样品的 XRD 图。图 3 是采用铜楔块燃烧波淬冷法(简称 CFQ 法)得到的不同温度下 SHS 过程产物微观结构的变化。由于原料中的 B₂O₃ 和活性炭, 以及 Mg 还原 B₂O₃ 生成的 B 是都是非晶相, 所以 XRD 图没有它们的衍射峰。从 TG-DTA 结果可看出, B₂O₃-TiO₂-Mg-C 体系在 150 °C 左右出现的吸热谷是由于

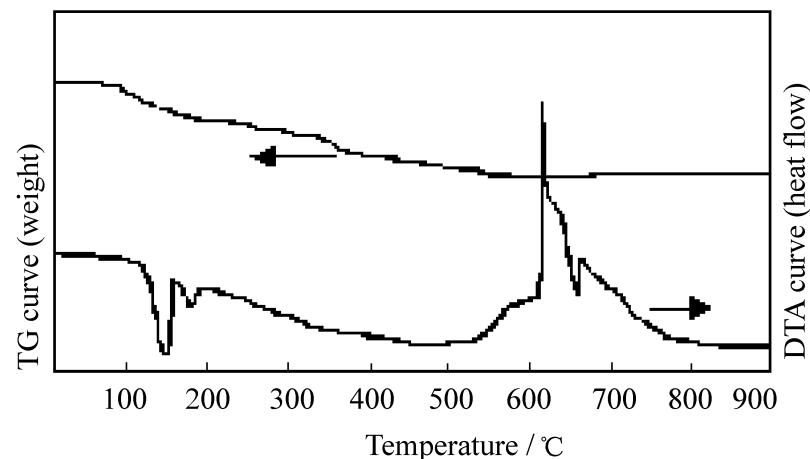


图 1 B₂O₃-TiO₂-Mg-C 体系的 TG-DTA 分析

Fig. 1 TG-DTA analysis of B₂O₃-TiO₂-Mg-C system

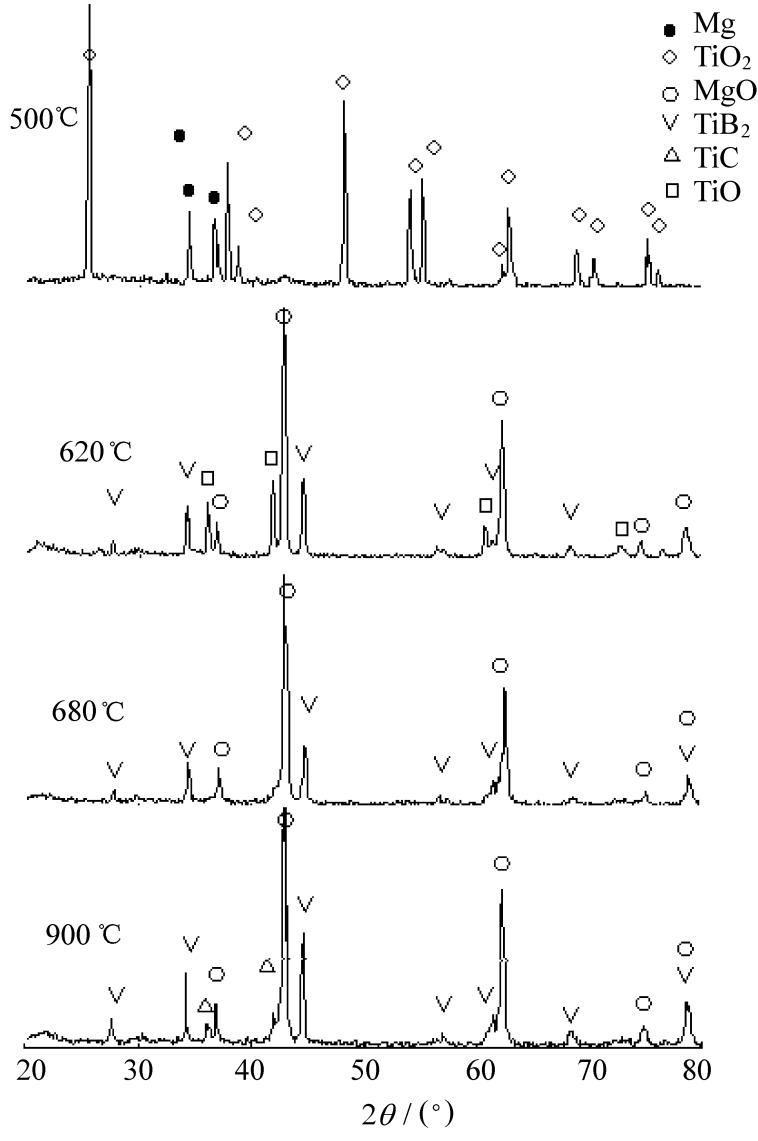


图 2 B₂O₃-TiO₂-Mg-C 体系在不同温度下热处理样品的 XRD 分析

Fig. 2 XRD patterns for the samples at different temperatures of B₂O₃-TiO₂-Mg-C system

B₂O₃ 脱水吸热引起的, 水的失去对应 TG 曲线所示的体系失重。300~570 °C 之间有一个宽的吸热包, 这是由于 B₂O₃ 熔融吸热引起(如图 3(a) 所示, B₂O₃ 已熔融, 把未熔融的 Mg, TiO₂ 和 C 包围起来)。610 °C 左右 DTA 曲线上出现尖锐的放热峰, 表明体系在此温度下发生剧烈放热反应。体系中 Mg 的质量百分比含量最大, 未反应的 Mg 在 650 °C 时熔化(图 3(b) 所示)吸热, 对应 DTA 曲线出现的吸热谷(Mg

左右 DTA 曲线上出现尖锐的放热峰, 表明体系在此温度下发生剧烈放热反应。体系中 Mg 的质量百分比含量最大, 未反应的 Mg 在 650 °C 时熔化(图 3(b) 所示)吸热, 对应 DTA 曲线出现的吸热谷(Mg

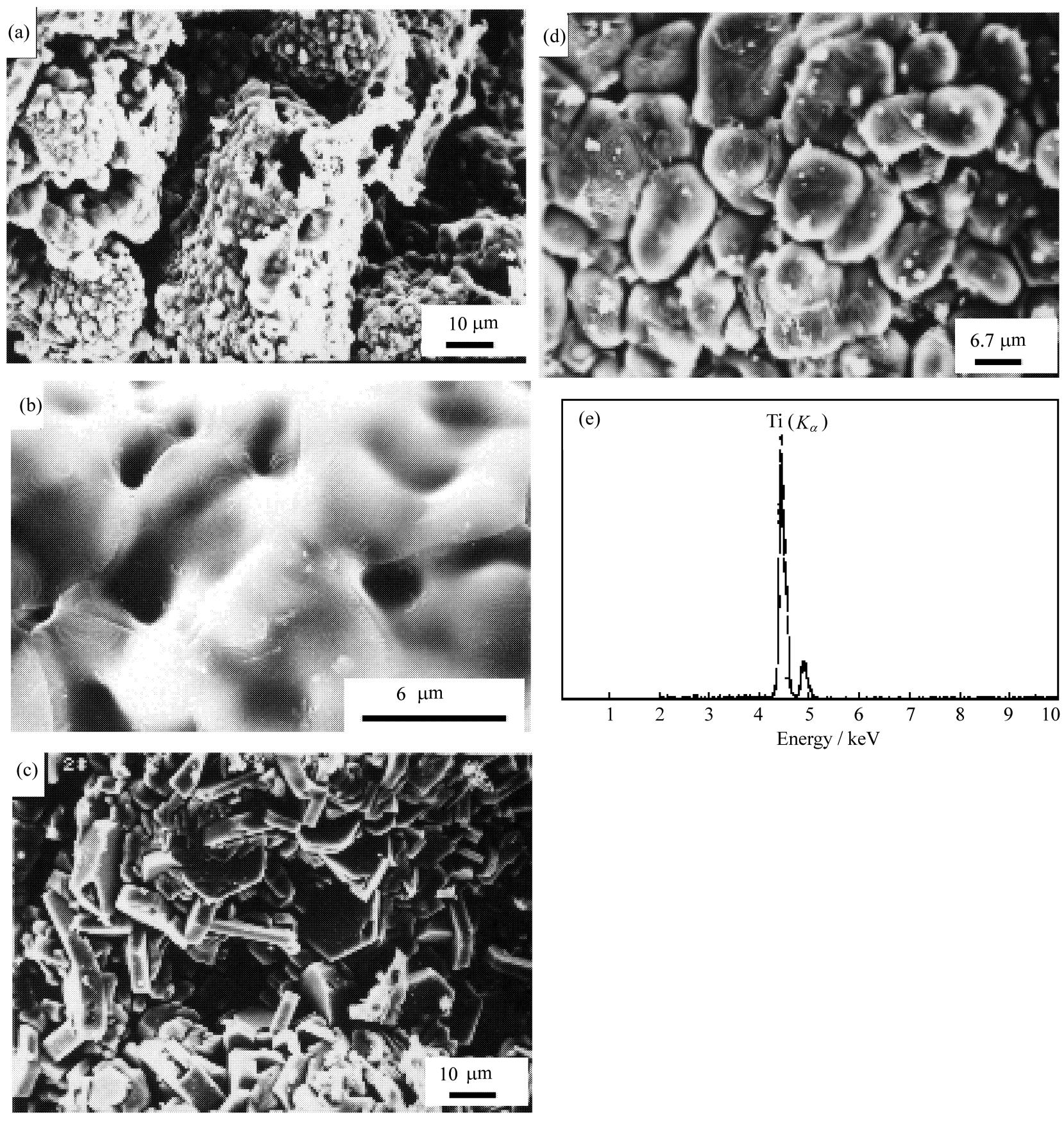
(a) Melted B_2O_3 (b) Melted Mg coverage of reactants (c) Hexahedral TiB_2 (d) Pellet TiC (e) EDAX for white zone in (c) and (d)

图 3 SHS 过程产物的特征形貌

Fig. 3 Micrographs of the products products and EDAX analysis in SHS process of B_2O_3 - TiO_2 -Mg-C system

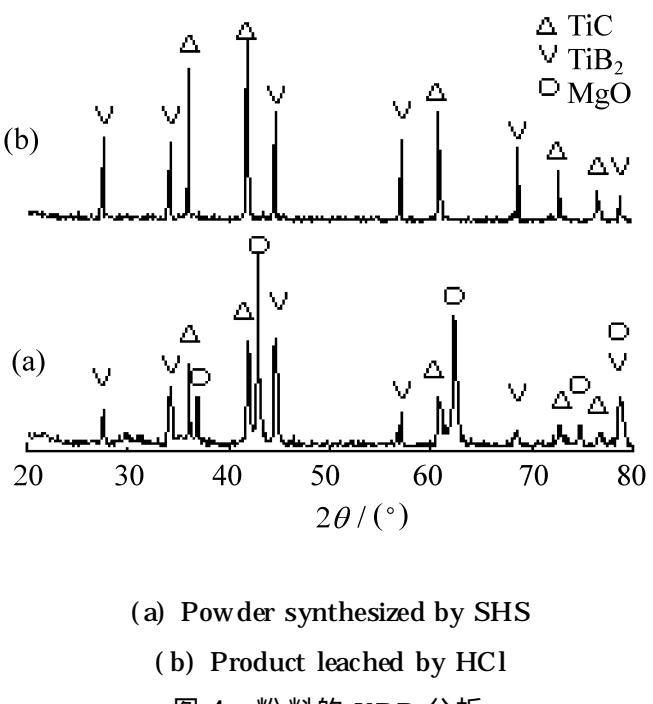
熔点为 650)。从图 2 来看, 500 时 B_2O_3 - TiO_2 -Mg-C 体系没有发生化学反应, 样品相组成仍为原料相。620 时体系 TiO_2 的峰消失了, 有 TiB_2 和 MgO 生成, 这说明体系化学反应已发生, 部分 Mg 开始还原 B_2O_3 和 TiO_2 , 生成的 B 和 Ti 结合生成 TiB_2 (如图 3(c) 和 3(e) 所示), 这些反应放出大量的热量, 对应 DTA 曲线上尖锐的放热峰。在 680 时, 已有 TiC 生成, 说明 Ti 与 C 开始反应生成 TiC (如图 3(d) 和 3(e) 所示, 能谱不能区分 B 和 C 等轻元素, 从形貌可区分 TiB_2 和 TiC), 对应 XRD 图上的

TiC 峰, 放出的热量对应 DTA 曲线宽的放热包。没有对反应后的保护气体进行成份分析, 不排除 C 参与 TiO_2 的还原过程生成 CO 和 CO_2 的可能性。从图 2 可知, TiO_2 的还原经历了 TiO_2 - TiO - Ti 的逐步还原过程。

从以上 B_2O_3 - TiO_2 -Mg-C 体系的燃烧反应热分析及 SHS 过程材料结构变化分析结果来看, 该体系采用 SHS 技术可以制备出 TiB_2 - TiC 陶瓷复合粉。

2.2 SHS 合成产物酸洗前后的相组成

图 4(a) 是 SHS 合成产物的 XRD 分析, 可看出,



(a) Powder synthesized by SHS

(b) Product leached by HCl

图 4 粉料的 XRD 分析

Fig. 4 XRD patterns of the powders

SHS 合成产物主晶相为 TiB₂, TiC 和 MgO。酸洗产物的 XRD 物相分析结果如图 4(b) 所示, 表明 SHS 合成产物经过酸洗后, 只含有所需的 TiB₂ 和 TiC 两相。这证明采用 SHS 还原技术加上适当的酸洗工艺, 可制备出所需的 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉。

2.3 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉的形貌及粒径分布

图 5 是 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉的 SEM 形貌图 5(a) 及粒径分布图 5(b)。从颗粒的 SEM 形貌来看, 复合粉晶粒发育良好, 分散性好, 没有相互粘结或团

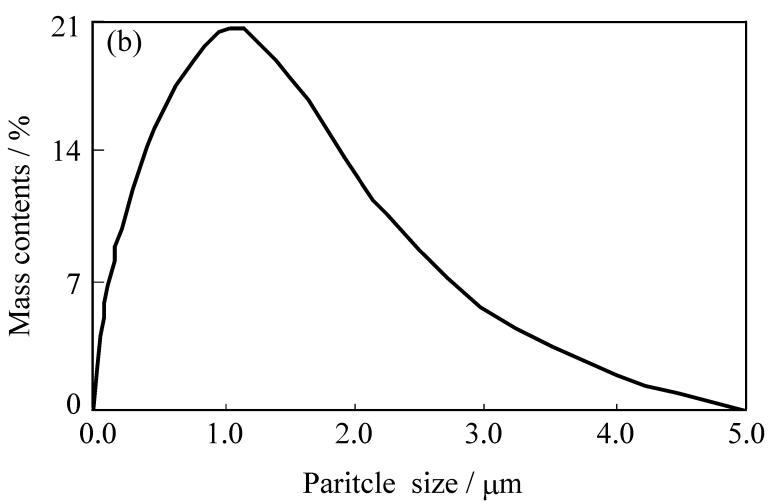
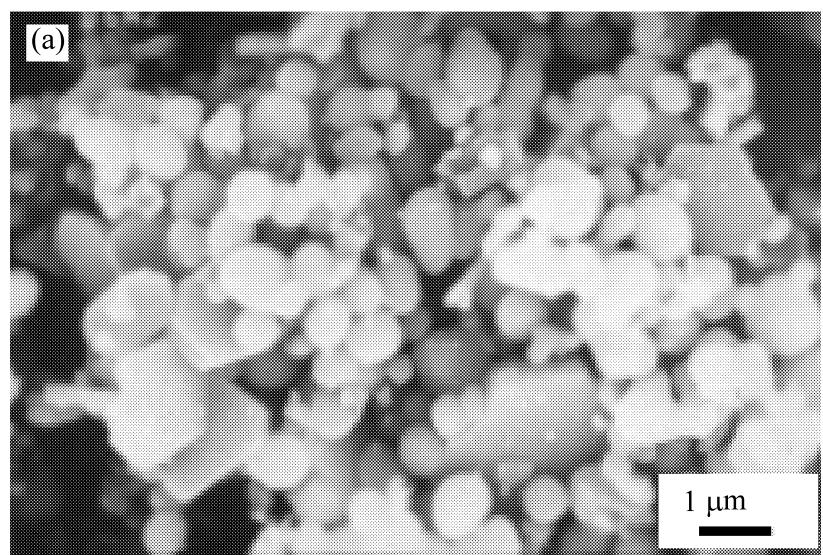


图 5 陶瓷复合粉的 SEM 形貌和粒径分布

Fig. 5 SEM micrograph and particle size distribution of the leached XRD patterns of the powders TiB₂-TiC powder

聚; 包含两种不同形状的颗粒, 一种为六方片状, 另一种为圆球状。根据图 4 中 XRD 分析复合粉中只有 TiB₂ 和 TiC 两相, 结合它们的晶体结构来判断, TiB₂ 为六方晶格, a 方向和 c 方向生长速度不一样, 可知六方片状颗粒是 TiB₂, TiC 为立方晶格, 对应圆球状颗粒。从粒径大小分布图可看出, 粉料中 100 nm 以下的颗粒质量百分数超过 12%, 1 μm 以下颗粒质量百分数超过 45%, 87% 以上的颗粒大小在 3 μm 以下。而用 SHS 方法合成的 TiB₂ 和 TiC 单相陶瓷粉平均粒径大于 5 μm ^[6, 7], 相对比, TiB₂-TiC 陶瓷复合粉的粒径小, 这是由于新生的 Ti 既可与还原出的 B 作用生成 TiB₂, 也可与活性炭作用生成 TiC, 生成的 TiB₂ 和 TiC 颗粒之间形成界面使得 TiB₂ 和 TiB₂ 颗粒之间以用 TiC 和 TiC 颗粒之间互相隔离, 彼此抑制晶粒长大, 也不发生团聚。

可见, 利用 SHS 还原工艺制备出 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉经济合算, 性能好, 是一种很有发展潜力的工艺方法。

2.4 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉的电子探针分析 (EPMA) 和元素成分分析

利用 EPMA 定性分析了 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉的元素组成及面分布情况, 由于元素硼(B)和碳(C)都为轻元素, EPMA 定量检测不准确。采用化学分析方法对复合粉的元素组成进行了定量分析。

图 6 是 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉的 EPMA 面扫描分析图 6(a) 和定点分析图 6(b) 及图 6(c)。从面扫描可看出, 复合粉中含有 TiB₂ 和 TiC 的组成元素 Ti, B, C; Ti 均匀分布在整个表面(图 6(a))。从 EPMA 点分析可发现, 六方片状的颗粒含有 Ti 和 B 元素, 结合 XRD 分析及 SEM 分析结果, 此六方片状颗粒应为 TiB₂(图 6(b)), 球状粒子为 Ti 和 C 元素组成, 为 TiC(图 6(c))。

采用化学分析方法对复合粉所含元素进行了定量分析, 分析结果见表 1。计算表明, 如果复合粉中物相组成为完全化学计量的 TiB₂ 和 TiC, 那么元素

表 1 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉的元素成分分析Table 1 Element composition of leached TiB₂-TiC powder

	Ti	B	C
Mass%	76. 920	13. 858	8. 672
Mol%	1. 606	1. 282	0. 722
	O	Mg	Total
Mass%	0. 17	0. 0043	99. 6243
Mol%	0. 0106	0. 00018	

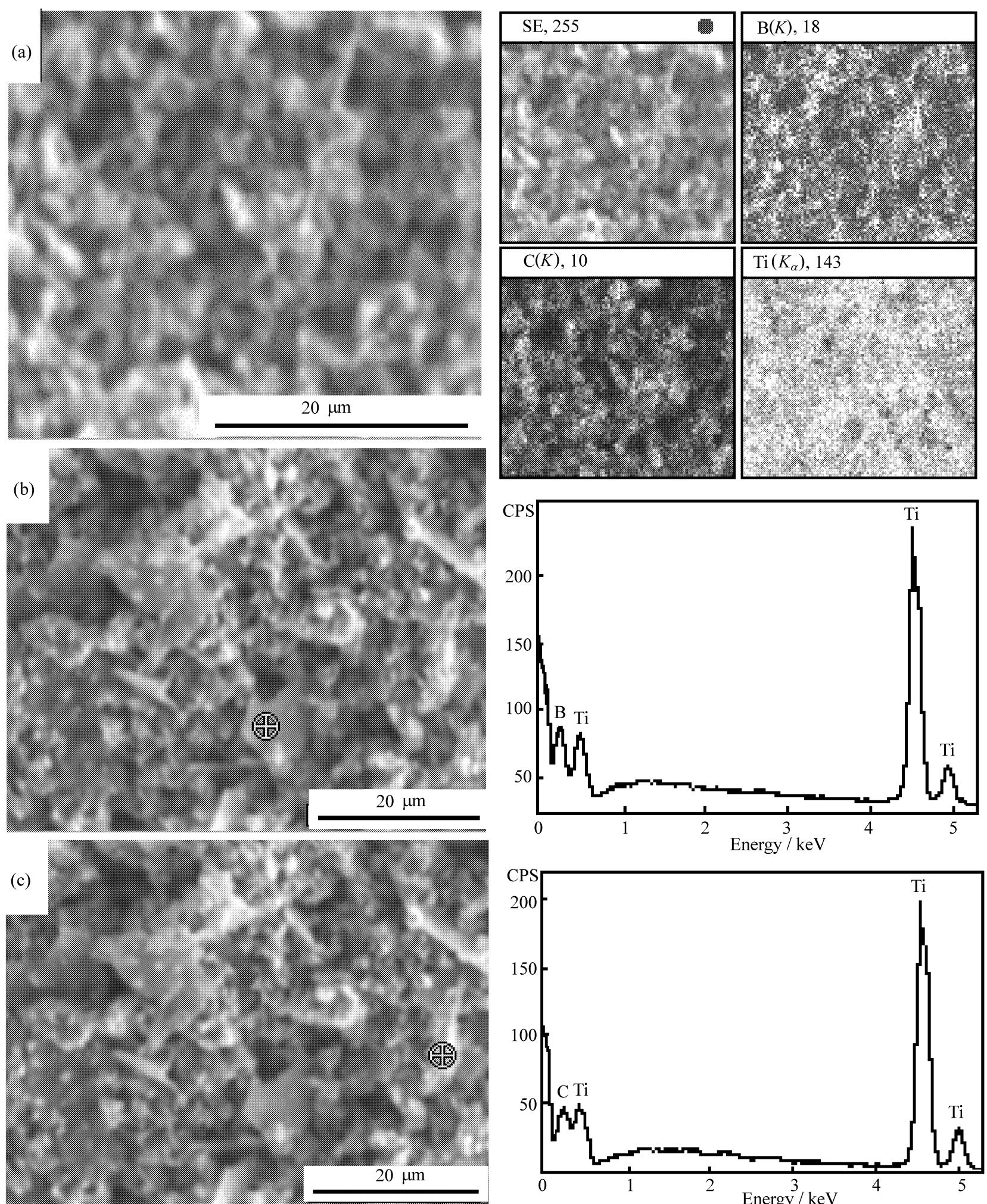
(a) The distribution of elements of boron, carbon and titanium (b) Hexahedral TiB_2 (c) Pellet TiC 图 6 $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ 陶瓷复合粉的 EPMA 面扫描分析和定点分析

Fig. 6 EPMA analysis for the leached powder

Ti 过量, 这与图 2 中 XRD 分析中不存在单质 Ti 相的结果矛盾; 又根据 Ti-B-C 三元相图(图 7), 在 $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ 中, TiC_y 存在贫碳结构, 在 C 和 Ti 的原子比从 0.5 到 1 的范围内时, TiC_y 都是稳定的。由图 2

和图 4 中 XRD 分析知 SHS 还原过程的中间产物及最终产物中都没有单质 Ti 相存在, 从而可推知, 复合粉中 Ti 完全被 B 或 C 结合形成 TiB_2 和非化学计量的 TiC_y , 通过计算, y 的值为 0.7483。

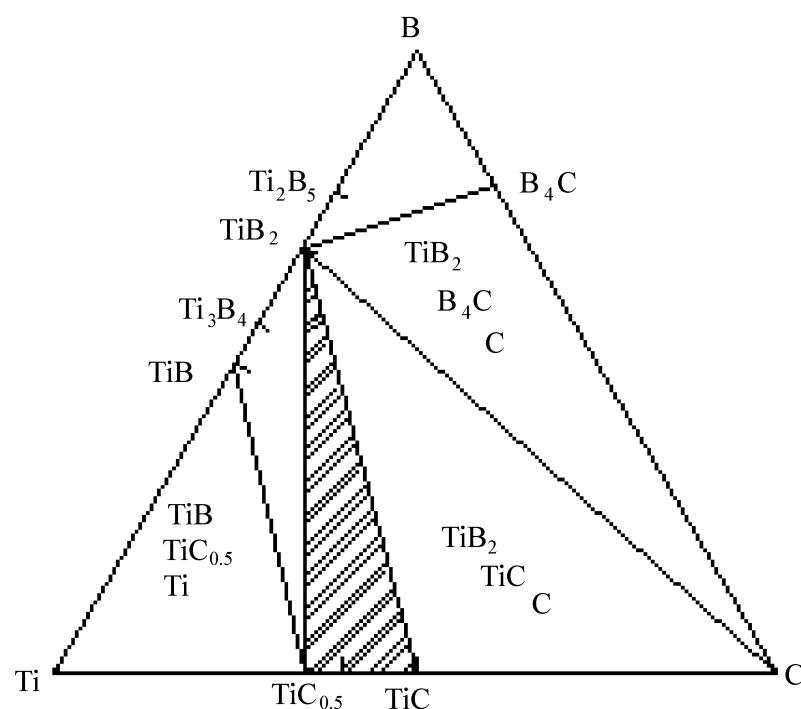


图 7 Ti-B-C 系统相图

Fig. 7 The ternary phase diagram of Ti-B-C system

3 结 论

(1) 利用 SHS 技术合成出了 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉, 结合一定的酸洗工艺得到了纯净的 TiB₂-TiC 陶瓷复合粉。B₂O₃-TiO₂-Mg-C 体系的化学反应机理为: Mg 先还原 B₂O₃ 和 TiO₂, 新生的 Ti 与 B 和 C 分别反应生成 TiB₂ 和 TiC; TiO₂ 的还原经历了 TiO₂ → TiO → Ti 的逐步过程。

(2) TiB₂-TiC 复合粉中包含六方片状 TiB₂ 和圆球状 TiC。复合粉中 1 μm 以下颗粒质量百分数超

过 45 %, 87 % 以上的粒径大小在 3 μm 以下, 复合粉的粒径比采用相同工艺得到的 TiB₂ 和 TiC 单相陶瓷粉的粒径小。

(3) 在 TiB₂-TiC 中, TiC_y 以一种贫碳结构存在, 物料中 Ti 被 B 或 C 结合形成 TiB₂ 和 TiC_y, y 的值为 0.7483。

参 考 文 献:

- [1] Davies T J, Ogwu A A. TiC plus TiB₂ composite shows wear promise [J]. Metal Powder Report, 1997, 52(6): 31- 34.
- [2] Andreev Y, Levashov E A, Sheveiko A. Electrochemical corrosion behavior of SHS-synthesized magnetron composite TiC-based targets and sputtered thin films [J]. Surface & Coatings Technology, 1997, 90(1): 42- 52.
- [3] Laszlo J K, Thomas K, Andrus N. Microstructural properties of combustion-synthesized and dynamically consolidated titanium diboride and titanium carbide [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(5): 1274- 1282.
- [4] Zhao H C, Yi B. Formation of TiB₂-TiC composites by reactive sintering [J]. Ceramics International, 1999, 25(4): 353- 358.
- [5] Sugiyama, Shigeaki K, Mitsuhiro A, et al. Synthesis of a TiB₂-TiC composite by reactive spark plasma sintering of B₄C and Ti [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1998, 45(11): 1065- 1070.
- [6] 王为民, 傅正义, 王皓. 自蔓延高温合成 TiC 特种陶瓷 [J]. 陶瓷, 1995, 21(1): 40- 42.
- [7] 王为民, 傅正义, 金明姬, 等. 自蔓延高温还原合成法制备 TiB₂ 陶瓷粉末 [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(1): 53- 57.