

文章编号: 1000-324X(2000)05-0884-05

Ti-B₄C 反应机理和扩散路径的研究

唐建新¹, 程继红², 曾照强², 苗赫濯²

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 清华大学, 北京 100084)

摘 要: 利用差热分析和 XRD 分析确定了 Ti 与 B₄C 发生化学反应的温度和 1600°C 保温 0.5h 后的物相组成, 通过 Ti-B₄C 扩散偶对反应机理进行了研究, 实验结果表明在反应过程中扩散路径是: Ti/TiC/TiB/TiB₂/B₄C, 在扩散偶中 Ti 与 B₄C 作为反应相始终存在, 生成物中 TiB₂, TiB 和 TiC 三同时存在, 而对于粉料烧结后只有 TiB₂ 和 TiC 两相。

关 键 词: TiB₂; TiC; 扩散偶

中图分类号: TQ 163 **文献标识码:** A

1 引言

碳化物和硼化物等结构陶瓷材料普遍具有高的硬度, 高的红硬性以及高的耐磨性而日益受到人们的重视. Remberg^[1] 等人的研究结果表明: 高纯的、晶粒细小的 TiB₂ 在高温条件下具有非常好的抵抗塑性变形的能力. TiC 材料则相反, 在 1000~1500°C 可以发生塑性变形, 但是通过加入一定量的 B, 由于 TiB₂ 的出现, TiC 会产生沉淀硬化^[2]. 这种 TiB₂ 好的抵抗塑性变形的能力、TiC 的沉淀硬化以及高温条件下表现出来的塑性表明 TiB₂-TiC 陶瓷基复合材料是一种非常具有发展前途的高温结构陶瓷材料。

要获得 TiB₂-TiC 复合材料, 如果以 TiB₂ 和 TiC 作为原材料, 在不添加助烧剂的条件下其工艺条件很难满足. Spivak^[3] 等人的研究表明, 要获得 >95% 的理论密度, 在 10MPa 的压力条件下, 烧结温度高达 2200°C. 采用过渡塑性相工艺 (Transient Plastic Phase Processing, TPPP), 以 Ti/TiH₂ 和 B₄C 为原料, 通过化学反应可以获得高致密度的 TiB₂+TiCx 陶瓷基复合材料^[4~7], 与传统陶瓷制备工艺得到相同相组成的材料相比, 新工艺不仅可以显著降低烧结温度, 而且所得材料的显微结构发生了很大的改变, 出现了长柱状的 TiB₂, 导致材料断裂韧性的提高. 其中, 在烧结过程中的化学反应可以表示如下:

“软”的过渡塑性相基体 (TPP) + 反应相 (RP) → 硬基体 + 增强相

尽管如此, 由于 TPPP 中粉料之间的化学反应很快进行完毕, 不能观察到反应的中间过程, 以至于不能很好的控制材料的最终显微结构, 因此有必要对 Ti 和 B₄C 的反应机理进行研究. 本文通过差热分析, 确定了反应开始的温度, 通过扩散偶实验研究了反应的过程。

2 实验方法

在实际烧结过程中过渡塑性相工艺是通过粉料之间的化学反应进行的, 如图 1 所示. 由

收稿日期: 1999-09-20, 收到修改稿日期: 1999-10-12

作者简介: 唐建新 (1968-), 男, 博士, 工程师.

于颗粒尺寸很小, 反应很快进行完毕, 很难直接观察反应的中间过程. 为了更好地观察反应的过程, 以金属 Ti 板替代 Ti 颗粒, 碳化硼烧结体替代碳化硼颗粒, 形成 Ti-B₄C 扩散偶来模拟粉料之间的化学反应, 如图 2 所示. 其中 Ti 板是利用 TiH₂ 粉料在 1100°C, 25MPa 热压烧结的, Ar 气氛保护, B₄C 烧结体是通过酚醛树脂作为助烧剂, Ar 气氛条件下 2200°C 无压烧结获得的. 按照图 2 所示装炉, 在 1600°C、8MPa 条件下保温不同时间后, 利用扫描电镜对断口形貌进行观察, 对反应层利用 XRD 由表及里逐步进行相分析, 确定界面反应和扩散路径. 另外通过差热实验确定 Ti-B₄C 反应开始的温度. 首先将 Ti 粉和 B₄C 粉按摩尔比 3:1 混合, 在酒精中湿磨 24h, 室温下干燥后进行差热实验.

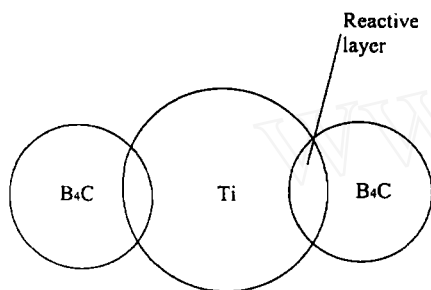


图 1 Ti-B₄C 烧结时化学反应示意图

Fig. 1 Schematic of chemical reaction during Ti-B₄C sintering

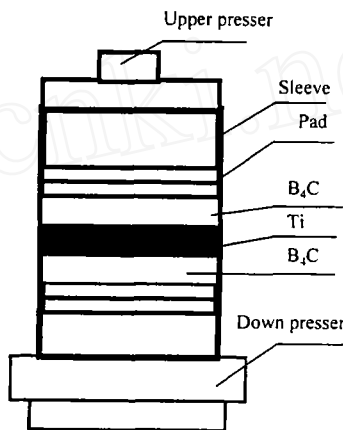


图 2 Ti 片和 B₄C 片装模示意图

Fig. 2 Schematic of Ti and B₄C couple

3 实验结果与讨论

3.1 Ti 与 B₄C 反应温度的确定

图 3 给出了摩尔比为 3:1 的 Ti-B₄C 混合物的差热曲线, 由于设备的限制, 实验的最高温度为 1550°C. 从图 3 可以看出, 当温度高于 800°C 时开始出现放热峰, 说明金属 Ti 开始

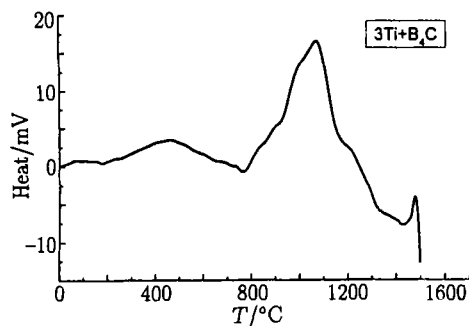


图 3 3Ti-B₄C 混合物的差热曲线

Fig. 3 DT curve of 3Ti-B₄C powder mixture

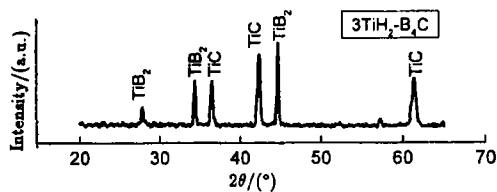
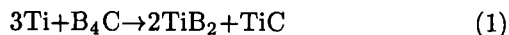


图 4 3TiH₂-B₄C 1600°C 烧结后的 XRD 图

Fig. 4 XRD pattern of 3TiH₂-B₄C sintered at 1600°C

和 B₄C 发生化学反应. 随着温度的升高, 放热峰逐渐增大, 在 1080°C 左右放热峰最高, 可以认为此时 Ti 和 B₄C 的反应最剧烈. 将相同的 Ti-B₄C 混合物在 1600°C 保温 0.5h 后, 进行

XRD 分析, 没有发现 Ti 和 B_4C 衍射峰, 而出现了 TiC 和 TiB_2 衍射峰, 如图 4 所示. 说明 Ti 与 B_4C 发生了如下反应:



B_4C
Surface 0
Surface 1
Surface 2
Surface 3
Surface 4
Ti

3.2 Ti 与 B_4C 反应机理和扩散路径

图 5 给出了 Ti- B_4C 扩散偶烧结后中间层的划分示意图. 表面 0 表示烧结后原 Ti 片的最外层 (烧结后 B_4C 极易与 Ti 层分离). 表面 1 则是磨去最外层 (大约 0.1mm) 后的表面. 表面 2、3、4 依次类推.

图 6 是 Ti- B_4C 扩散偶分别保温 1、10 和 30min 后得到的反应中间层的 XRD 结果. 由于不能很好地控制反应层的厚度, 因此所得到的 XRD 衍射峰比较杂乱, 但仍有规律可循. 从 Ti 层到 B_4C 层之间, TiC 首先出现, 接着出现了 TiB , 最后是 TiB_2 相. 从表面 2 到表面 1, TiC 的峰值逐渐减弱, TiB 的峰值逐渐增强, 说明在这个范围内 TiC 的含量首先增加, 然后随着 TiB 的出现而逐渐减少. 在与 B_4C 最紧邻的表面 0, 出现了 TiB_2 .

图 5 不同反应层的示意图

Fig. 5 Schematic of different reaction layers

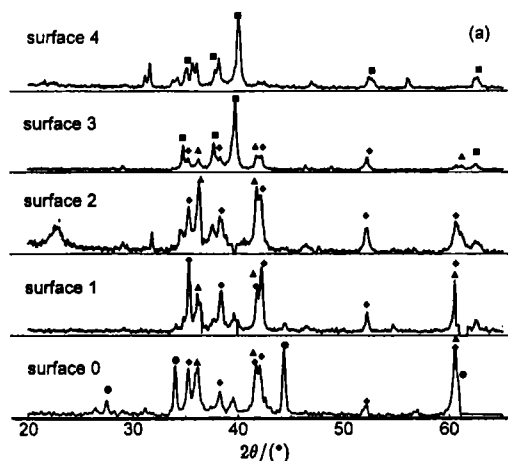
对比不同的保温时间得到的 XRD 结果, 可以看出随着保温时间的延长, 在 TiB_2 存在的区域内 TiC 和 TiB 的含量逐渐减少, 说明 C 逐渐向 Ti 中扩散, 同时 TiB 逐渐转变成 TiB_2 .

根据以上反应扩散偶的研究结果, 尽管各个反应物层相互重叠, 仍可以很清楚地得出 1600°C 保温的整个扩散路径如图 7 所示: $Ti/TiC_x/TiB/TiB_2/B_4C$.

由于首先生成了 TiC , 可以认为反应过程中 C 的扩散系数大于 B 的扩散系数 (这一点与 M. Barsoum 等人提出的 C 的扩散速率大于 B 的假设是一致的), 发生如下反应:



热力学计算结果表明: TiC 中碳的化学势大于 Ti 中的化学势, 因此随着时间的延长, C 有从 TiC 中扩散到 Ti 中的趋势, 而 $[B]$ 有从 TiC 中夺得 Ti 的趋势, B 原子在先生成的 TiC 相中溶解扩散, 一旦超过其溶解度将发生置换反应, 两者综合作用的结果是



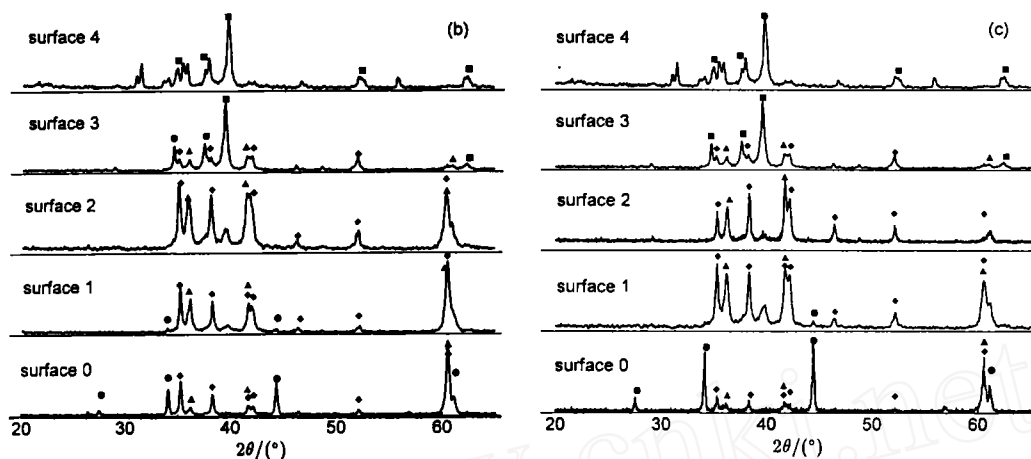


图 6 1600°C 保温不同时间各反应层的物相组

Fig. 6 XRD patterns of Ti-B₄C diffusion couple soaking at 1600°C for different time

● -TiB₂; ◆ -TiB; ▲ -TiC_x; ■ -Ti; (a) 1min; (b) 10min; (c) 30min



由于 C 的扩散系数相对较大, 因此在与 B₄C 紧邻的界面处滞留着 [B], XRD 图表明当 [B] 含量达到一定程度时将发生如下反应:



4 结论

1. Ti 和 B₄C 混合料开始反应的温度在 800°C 左右, 在 1080°C 出现放热的最高峰.

2. 反应过程中的扩散路径是: Ti/TiC/TiB/TiB₂/B₄C, 在扩散偶中 Ti 与 B₄C 作为反应相始终存在, 生成物中 TiB₂, TiB 和 TiC 三相同时存在, 而对于粉料烧结后只有 TiB₂ 和 TiC 两相.

3. 在 1600°C 条件下扩散偶反应的机理如下:

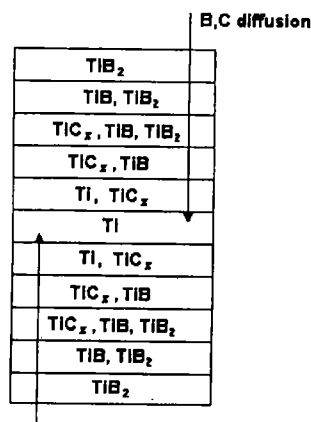
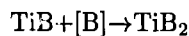
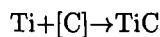
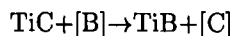
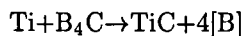


图 7 扩散路径示意图

Fig. 7 Schematic of diffusion path

参考文献:

- [1] Ramberg J, Wolfe C, Williams W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, 68: C-78-C-79.
- [2] Barsoum M W, et. al. *JOM*, 1995, 11: 52-55.

- [3] Spivak I I, Andrievskii R A, Klimenko V V, *et al.* *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, (Engl. Transl.), 1974, **137**: 617-620.
- [4] Barsoum M W, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (7): 1945-1952.
- [5] Barsoum M W, *et al.* *Ceram. Eng. & Sci. Pro.*, 1994, **15** (4): 121-128.
- [6] 唐建新, 左开芬, 胡晓清, 等. 清华大学学报, 1998, **38** (12): 73-75.
- [7] 唐建新. 清华大学博士学位论文, 1999. 72-83.

Diffusion Path and Reaction Mechanism between Ti and B₄C

TANG Jian-Xin¹, CHENG Ji-Hong², ZENG Zhao-Qiang², MIAO He-Zhuo²

(1. Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The beginning temperature of chemical reaction between Ti and B₄C and the production phase after soaking 0.5h at 1600°C were determined by DT and XRD, respectively. The mechanism of chemical reaction was studied by the diffusion couples of Ti-B₄C. It shows that the diffusion path is Ti/TiC/TiB/TiB₂/B₄C and the (TiB₂+TiC+TiB) triple phases coexist in the Ti-B₄C diffusion couples. However, there exist two phases of TiB₂ and TiC for the powders of Ti+B₄C sintered at 1600°C.

Key words TiB₂; TiC; diffusion couples