

自蔓延高温合成多孔 TiB₂-TiC 复相陶瓷

刘亚南, 何志敏, 冯培忠, 孙 智

(中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 以 Ti 和 B₄C 粉末为原料, 采用自蔓延高温合成技术 (SHS) 制备了 Ti:B₄C 摩尔配比分别为 3:1、3.5:1、4:1 的 3 种 TiB₂-TiC 复相多孔陶瓷, 对其燃烧合成特征、相组成、微观形貌、孔隙率、抗氧化性能和孔隙形成机理进行了分析。结果表明: Ti-B₄C 体系最高燃烧温度达 2458 K, XRD 图谱显示只有 TiB₂ 和 TiC 2 种物相。多孔 TiB₂-TiC 陶瓷具有大孔、骨架小孔的两级孔结构特征, 开孔率为 30.67%~31.19%。TiB₂-TiC 陶瓷具有良好的高温抗氧化性能。多孔材料的造孔机理主要包括粉末压坯颗粒间的原始间隙, 燃烧合成反应过程中先熔化的 Ti 颗粒在毛细作用下发生流动形成的原位孔隙, 原位孔隙和颗粒间原始间隙结合形成的大孔隙以及燃烧合成过程中因熔化析出作用形成的小孔隙。

关键词: 自蔓延高温合成; TiB₂-TiC 复相陶瓷; 多孔材料; 微观组织

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-217-05

TiC-TiB₂ 复合陶瓷具有高硬度、高熔点、高导电率、耐冲击、耐高温和低密度等优点, 在航空、航天、军工等国防工业领域具有重大的应用价值^[1]。研究表明, TiC-TiB₂ 复合陶瓷比 TiC、TiB₂ 单相陶瓷具有更高的断裂韧度和耐磨性, 虽然 TiC-TiB₂ 复合陶瓷的室温硬度低于 TiC 或 TiB₂, 但在 873 K 时却因其良好的高温化学稳定性, 其高温硬度远远高于后两者^[2,3]。因此, 全世界范围内掀起了对 TiC-TiB₂ 复合陶瓷研究的热潮。近年来, 为制备出成本低、可重复性好、可靠性高的 TiC-TiB₂ 复合陶瓷, 材料研究者不断摸索新的制备方法, 并对其显微结构以及合成机理进行了深入分析, 拓宽了该类材料的工程应用领域^[4-6]。

基于 TiC-TiB₂ 复相陶瓷具有高熔点、高硬度以及高温稳定性好等特点, TiC-TiB₂ 复相材料常常被用作结构材料, 上述优点同样使得 TiC-TiB₂ 复相陶瓷可以成为一种非常有潜力的具有高温过滤、储存、吸附等应用的多孔材料。目前制备多孔 TiC-TiB₂ 复相陶瓷的方法有: 反应烧结法^[7-9]和自蔓延高温合成技术 (SHS)^[10,11], 其中, 自蔓延高温合成技术是利用化学反应放出的热量促进自身反应蔓延进行, 合成新材料的同时获得具有一定孔隙率和形状的多孔材料。SHS 合成过程简便、设备简单、能耗较低, 反应物一旦点燃不再需要外部能量, 具有瞬间高温原位合成的特征, 避免了颗粒表面污染的问题, 改善了颗粒间界面的结构特征, 可获

得高纯的产物^[12]。

本研究以 Ti 和 B₄C 粉末为原料, 采用自蔓延高温合成技术制备不同成分的多孔 TiB₂-TiC 复相陶瓷, 考察原料配比对燃烧温度、相组成、微观形貌、孔隙率、抗氧化性能等的影响规律, 通过建立相关模型解释多孔材料的孔隙形成机理。

1 实 验

以 Ti 粉(纯度 99.9%, 45 μm)、B₄C 粉(纯度 99.9%, 10 μm)为原料, 按 Ti : B₄C 摩尔配比分别为 3:1、3.5:1、4:1 混合粉末。以乙醇为介质, 采用 QM-1SP2-CL 行星式球磨机混合 4 h, 然后干燥。通过冷压成型工艺将混合粉末压制为 Φ16 mm×15 mm 的圆柱状坯体, 压制压力为 200 MPa。随后将压制好的试样坯体放入自制的带有玻璃观察窗口的自蔓延合成装置中, 在 0.1 MPa 氩气气氛下, 通过钨丝的发热引燃试样。使用 MRISCSF 红外测温仪测量燃烧过程中的温度。

选用 BRUKER D8 ADVANCE X 射线衍射仪分析反应产物的相组成, 采用 Cu 靶 (λ=0.154 06 nm), 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA。用 OLYMPUS 金相显微镜及 Quanta 250 环境扫描电子显微镜观察并分析产物微观形貌、孔隙及其分布特征。根据阿基米德原理, 采用真空浸渍法, 以 HFV-高真空泵油为浸渍介质, 测试试样的开孔率。采用增重法表征试样的高

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51574241); 国家自然科学基金中瑞国际合作与交流项目 (51611130064); 中国矿业大学第八批创新团队 (2015QN004)

作者简介: 刘亚南, 女, 1989 年生, 博士生, 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83591875, E-mail: liuyanana@cumt.edu.cn

温抗氧化性能，选择 923 K 进行氧化实验，氧化时间 96 h。

2 结果与讨论

2.1 燃烧温度

图 1 为实际测量的燃烧合成温度-时间变化曲线。由图 1 可以看出，燃烧反应在几秒内完成，随着燃烧波的蔓延，体系短时间内温度可达 2200 K 以上。Ti 与 B₄C 摩尔配比如分别为 Ti : B₄C = 3:1、3.5:1、4:1 时，试样对应测到的实际燃烧温度分别为：2396 、2458 、2203 K。温度的急剧上升代表燃烧合成反应的剧烈进行，到达最高点时则是燃烧合成反应所能达到的最高温度，而后缓慢下降是燃烧合成反应结束，体系向外界释放热量的自冷却过程。从图 1 还可以看出，Ti 含量对最高燃烧温度产生一定影响。随着 Ti 含量的增多，单位体积内 B₄C 颗粒周围的 Ti 颗粒增多，坯体一旦被点燃，Ti 首先熔化并填充在 B₄C 颗粒的空隙，反应过程中 B₄C 分解产生的 B、C 原子近程扩散便与 Ti 结合，反应放出的热量更大，反应更充分^[13]；而进一步提高 Ti 含量时，由于 C 原子的扩散系数较 B 原子的大，生成相对较多的 TiC，在一定程度上降低了由 B₄C 颗粒分解的 B、C 原子扩散迁移与 Ti 接触反应的机会^[14]，从而使体系的反应温度相对降低。

2.2 燃烧产物结构

图 2 是 TiB₂-TiC 复相陶瓷燃烧合成产物的 XRD 图谱。由图 2 可以看出，3 种试样的燃烧产物均由 TiB₂ 和 TiC 两相组成，未发现 Ti-B 的其他物相及反应物 Ti、B₄C 的衍射峰，表明反应较为充分。为了进一步研究成分分配比对相结构的影响规律，分别对 TiB₂ 和 TiC 的最强峰进行了局部放大，图 2b 为 TiC 相最强衍射峰（2θ=41.71°，(200)晶面）的局部放大图，随着 Ti 含量的增加，衍射峰表现出逐渐向右偏移（2θ 增大）

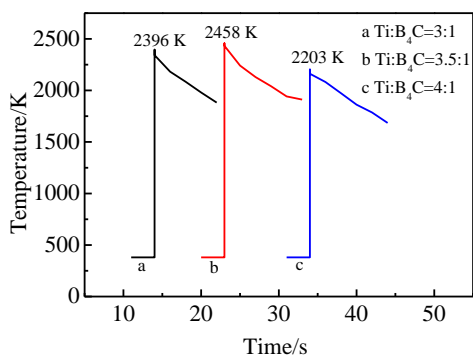


图 1 TiB₂-TiC 复相陶瓷的燃烧温度-时间曲线

Fig.1 Temperature vs time curves of the synthesized TiB₂-TiC combustion products

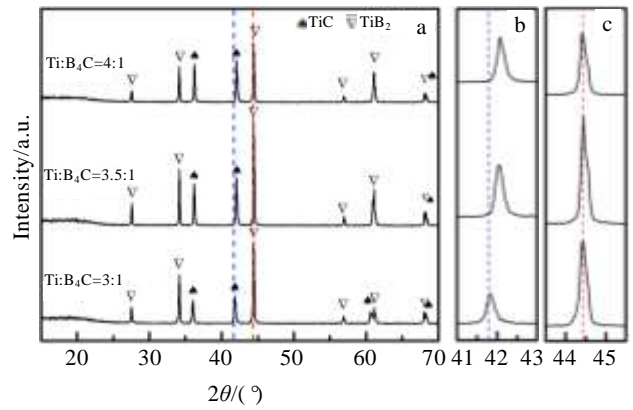


图 2 TiB₂-TiC 复相陶瓷燃烧合成产物的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns (a) of the synthesized TiB₂-TiC combustion products: (b) the strongest diffraction peak of TiC and (c) the strongest diffraction peak of TiB₂

的现象。根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ ，衍射角（2θ）的增大意味着晶面间距（d）减小，即晶格常数变小，这是因为随着 Ti 含量的增加，出现 Ti 富余、C 不足的现象，从而形成空位，导致晶格常数变小。图 2c 为 TiB₂ 最强衍射峰（2θ=44.44°，(101)晶面）的局部放大图，其峰位没有任何变化，从而表明富裕的 Ti 主要和 C 作用形成 TiC。此外，从图 2 还可以看出，随着 Ti 含量的增加，TiC 衍射峰的相对强度有所增强，表明产物中 TiC 的含量有所增加。

为了清楚的观察反应后产物的孔形貌，将试样沿轴线剖开并打磨抛光，在金相显微镜下对其拍照观察。图 3 为燃烧合成产物的金相显微照片。从图 3 可以看出，采用 SHS 制备的 TiB₂-TiC 多孔材料主要有 3 种结构：骨架、骨架之间的大孔隙和骨架内的小孔隙。大孔隙之间相互连通或者通过小孔隙连通而形成连通孔（图 3e），大孔主要分布在多孔体骨架之间，小孔主要分布在多孔体骨架内，孔的形状为圆形或多个类圆形孔聚集而成的近圆形。

图 4 是燃烧合成产物的断口微观形貌。从图 4 可以看出，增加体系中 Ti 的含量，对产物的孔形貌没有影响。大孔主要分布在多孔体骨架之间，小孔主要分布在多孔体骨架上，产物形成了大孔和骨架小孔两级孔洞，这与图 3 金相观察形貌一致。结合燃烧温度（图 1）及 XRD（图 2）结果可知，燃烧合成产物 TiB₂、TiC 的熔点都高于最高燃烧温度，但是因为 Ti 的熔点较低（1933 K），在燃烧合成过程中会发生熔化，因而燃烧合成反应模式是准固体火焰燃烧，一旦反应并析出产物就形成固相，不存在液相流动，所以多孔体骨架呈现出较为明显的颗粒状结合。随着 Ti 含量的增

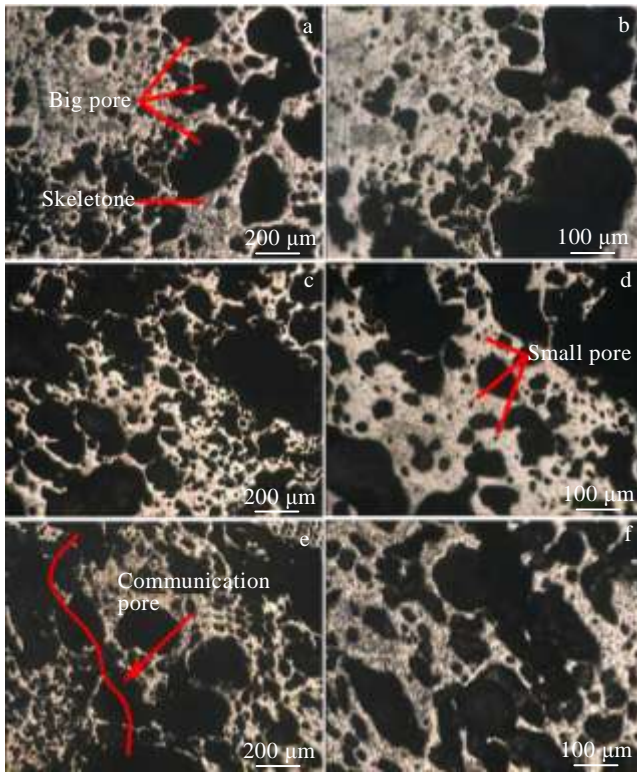


图 3 TiB₂-TiC 复相陶瓷燃烧合成产物的金相显微照片
 Fig.3 Metallographic micrographs of TiB₂-TiC combustion products: (a, b) Ti: B₄C=3:1, (c, d) Ti: B₄C =3.5:1, and (e, f) Ti: B₄C =4:1

加，反应过程中产生的液相 Ti 增多，B₄C 颗粒周围的液相 Ti 相对含量增加，填充部分空隙，使生成物颗粒之间结合紧密，当 Ti 与 B₄C 比例达到 4:1 时棒状结构 TiB₂（图 4f）明显，且棒状结构向不同方向生长，周围附着类似圆形的颗粒 TiC，呈现出棒状 TiB₂ 和颗粒状 TiC 相间分布的特征。

2.3 孔隙率及抗氧化性能

图 5 为通过真空浸渍法测量得到的 TiB₂-TiC 多孔材料的开孔率。由图 5 可见，随着 Ti 含量的增加，开孔率有轻微提高，分别为 30.67%、30.71%、31.19%，这与微观形貌中看到的孔形貌和分布状况相符合。

图 6 为燃烧合成产物在 923 K 空气气氛中的氧化动力学曲线。由图 6 可知，TiB₂-TiC 复合陶瓷具有较好的高温抗氧化能力，试样氧化增重与氧化时间的关系大致遵循抛物线规律。氧化初期（24 h），氧化速率较快，这属于氧化膜的形成期，试样表面形成 TiO₂ 氧化膜^[15]；生成完整的氧化膜后，由氧化膜形成阶段转为氧化膜生长阶段，氧化过程也由表面生成反应控制转变为扩散控制。因此，氧化速率明显降低，逐渐进入钝氧化阶段。

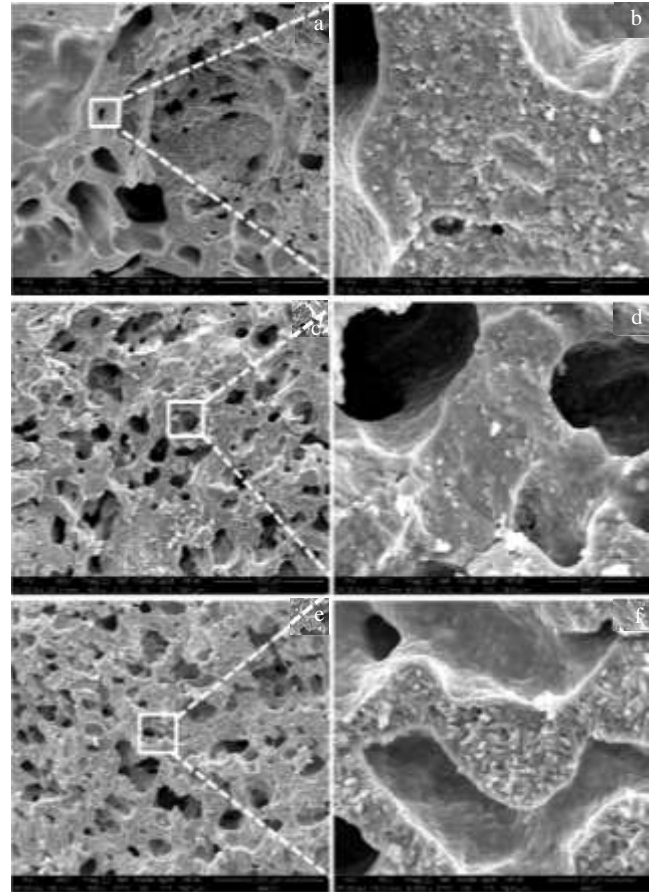


图 4 TiB₂-TiC 复相陶瓷燃烧合成产物的断口微观形貌
 Fig.4 Fracture morphologies of synthesized TiB₂-TiC products: (a, b) Ti: B₄C=3:1, (c, d) Ti: B₄C =3.5:1, and (e, f) Ti: B₄C=4:1

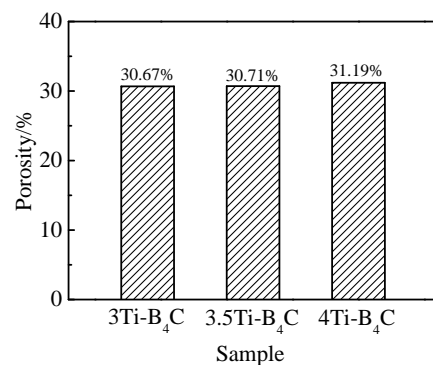


图 5 TiB₂-TiC 复相陶瓷燃烧合成产物的开孔率
 Fig.5 Open porosity of synthesized TiB₂-TiC combustion products

2.4 孔隙形成机理

由金相、断口等分析结果可知，采用自蔓延高温合成技术制备的多孔 TiB₂-TiC 复相陶瓷材料的孔隙主

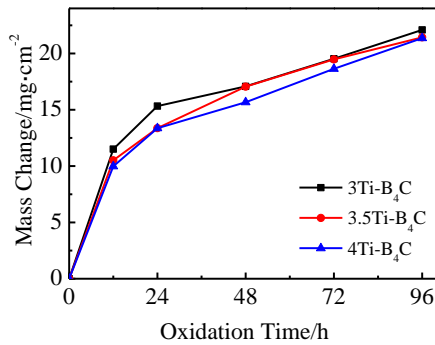


图 6 TiB₂-TiC 复相陶瓷燃烧合成产物的氧化动力学曲线
Fig.6 Oxidation kinetics curves of TiB₂-TiC combustion products

要由多孔体骨架间的大孔和骨架内小孔组成。孔隙来源主要包括：(1) 原始压坯颗粒之间存在孔隙。根据传统粉末压制理论，元素混合粉末在压制过程中因颗粒的非致密堆积而在压坯中形成大量的间隙孔^[12]。通过真空浸渍法测量，生坯的开孔隙率为 20.12%~21.54%；(2) 燃烧合成过程中 Ti 熔化，在原始 Ti 颗粒处留下原位孔隙。由于 Ti-B₄C 体系实测的最高燃烧反应温度 (2203~2458 K) 都高于 Ti 的熔点 (B₄C 的熔点为 2623 K)。因此，在反应过程中 Ti 发生熔化，熔融 Ti 在毛细作用下发生迁移，并铺展在 B₄C 颗粒表面，在原始 Ti 颗粒处留下原位孔隙。(3) 反应析出的产物颗粒间的小孔隙。由于 Ti 与 B₄C 反应析出细小产物 TiB₂、TiC，从而形成小孔隙。

根据上述分析，多孔 TiB₂-TiC 复相陶瓷材料的孔隙形成机理可以通过图 7 进行描述。图 7a 为原始压坯，压坯的颗粒与颗粒之间存在大量孔隙；图 7b 为

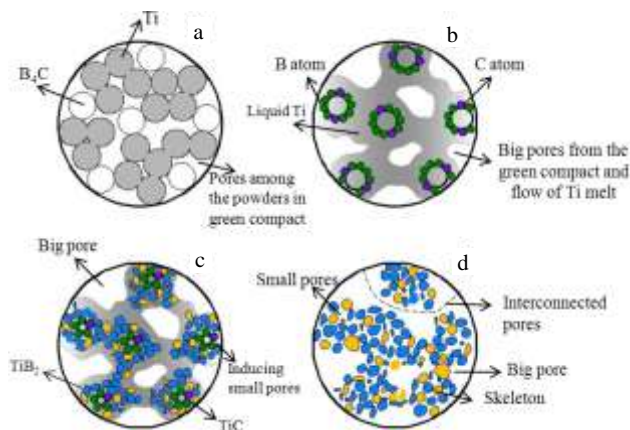


图 7 TiB₂-TiC 多孔材料孔隙形成示意图
Fig.7 Schematic diagrams of pore formation of porous TiB₂-TiC:
(a) compact, (b) combustion front, (c) reacting region,
and (d) products

反应前沿区域，Ti 熔化后在毛细作用下发生迁移，包覆在 B₄C 颗粒上，在原 Ti 颗粒处留下孔隙，该孔隙可以和原始坯体中的孔隙连结形成更大的孔隙；Ti 溶液的形成与流动增加了 Ti 与 B₄C 之间的接触面积，B₄C 分解产生的 B、C 原子扩散到 B₄C 颗粒外围的液相 Ti 中反应析出细小的产物 TiB₂、TiC，从而形成小孔隙，如图 7c 所示；图 7d 为最终产物中孔隙结构示意图，主要存在颗粒骨架、骨架之间的大孔隙和颗粒内部的小孔隙，同时大孔隙之间互相连接，形成连通孔。

3 结 论

1) 采用自蔓延高温合成技术制备了 TiB₂-TiC 多孔材料，其燃烧温度最高为 2458 K；燃烧合成产物只有 TiB₂ 和 TiC 2 种物相；制备的多孔 TiB₂-TiC 陶瓷主要由大孔、骨架小孔以及颗粒骨架构成；多孔材料的开孔率为 30.67%~31.19%，TiB₂-TiC 陶瓷在 923 K 空气气氛中表现出抛物线氧化规律，具有良好的高温抗氧化性能。

2) TiB₂-TiC 多孔材料的孔隙来源主要为：粉末压坯颗粒间的原始间隙，燃烧合成反应过程中先熔化的 Ti 颗粒在毛细作用下发生流动形成的原位孔隙，原位孔隙和颗粒间原始间隙结合形成的大孔隙以及燃烧合成过程中因熔化析出作用形成的小孔隙。

参考文献 References

[1] Liang Y H, Zhao Q, Zhang Z H et al. *Journal of Materials Research*[J], 2015, 35: 3381
 [2] Vallauri D, Atias I C A, Chrysanthou A. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2008, 28(8): 1697
 [3] Luo Zhihai(罗志海), Yang Runze(杨润泽), Pan Chuanzeng(潘传增). *Journal of Ceramic*(陶瓷学报)[J], 2011, 32(3): 353
 [4] Zou B L, Shen P, Cao X Q et al. *Materials Chemistry Physics* [J], 2012, 132(1): 51
 [5] Ivzhenko V V, Kaidash O N, Sarnavskaya G F et al. *Journal of Superhard Materials*[J], 2011, 33(1): 34
 [6] Liu J J, Liu Z D. *Materials Letters*[J], 2010, 64: 684
 [7] Singh M, Rai K N, Upadhyaya G S. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2001, 67: 226
 [8] Xie Jifeng(谢继峰), Cao Shunhua(曹顺华), Zhang Xiufang(张秀芳) et al. *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2009, 27(5): 365
 [9] Akhtar F, Hasan F. *Materials Letters*[J], 2008, 62: 1242
 [10] Cui H Z, Liu W, Cao L L et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35: 3381
 [11] Wei N, Cui H, Ma L et al. *Powder Metallurgy*[J], 2015,

- 58(4) : 273
- [12] Zhang Hua(张 华), Feng Peizhong(冯培忠), Wang Jianzhong (王建忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 32(7): 1702
- [13] Cao Lili(曹丽丽). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: China Academy of Machinery Science and Technology, 2012
- [14] Xie Jifeng(谢继峰). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2009
- [15] Zhu Chuncheng(朱春城), He Xiaodong(赫晓东), Zhang Xinghong(张幸红) *et al. Materials Science and Technology* (材料科学与工程)[J], 2004, 12(1): 57

Self-propagation High-temperature Synthesis of Porous TiB₂-TiC Multiphase Ceramics

Liu Ya'nan, He Zhimin, Feng Peizhong, Sun Zhi

(China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Porous TiB₂-TiC multiphase ceramics were prepared by self-propagation high-temperature synthesis (SHS) and the reactant mole ratios of Ti:B₄C were 3:1, 3.5:1 and 4:1. The combustion characteristics, phase composition, microstructure, porosity and oxidation resistance of the products were investigated. The results show that the highest combustion temperature is 2458 K and the combustion products are mainly composed of TiB₂ and TiC. The open porosity of the porous products are from 30.67% to 31.19% and TiB₂-TiC multiphase ceramics have good high temperature oxidation resistance at 923 K in air. The main pore formation mechanism includes the residual pores among the particles of the green powder compacts, and the in-situ pores owing to the molten titanium particles flowing during the combustion synthesis reaction. The large pores are formed by the interstitial hole combining with the in-situ pores, and the small pores are formed during the solution-precipitation process.

Key words: self-propagation high-temperature synthesis; TiB₂-TiC multiphase ceramics; porous material; microstructure

Corresponding author: Feng Peizhong, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83591871, E-mail: pzfeng@cumt.edu.cn