

TiH₂-TiB₂ 反应烧结研究

A Study on Reactive Sintering of TiH₂-TiB₂

程继红, 曾照强, 吴崇隽 (清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

CHENG Ji-hong, ZENG Zhao-qiang, WU Chong-jun

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 采用 TiH₂ 与 TiB₂ 反应烧结原位合成了 Ti 与 B 的过渡相 TiB。随着 TiB₂ 含量的适当增加, TiB₂ 逐步转化为 TiB, 同时试样的气孔率增大, 密度减小, 导电率下降; 当 TiH₂:TiB₂ 达到 2:1 时, TiB₂ 全部转化为 TiB, 密度回升, 导电率提高。过渡相 TiB 在 TiB₂ 中呈层状结构。

关键词: TiB₂; TiB; 过渡相; 反应烧结

中图分类号: TB303 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2000) 07-0034-03

Abstract: The reactive sintering between TiH₂ and TiB₂ was studied in this paper, with the *in situ* formation of the transient phase TiB. With the increase of TiB₂ content, TiB₂ is transformed to TiB gradually and the sample's porosity increases, density and conductivity decreases. But when TiH₂:TiB₂ increases to 2:1, all TiB₂ is transformed to TiB and both density and conductivity are improved. Laminated structure of the transient phase TiB is observed by SEM.

Key words: TiB₂; TiB; transient phase; reactive sintering

导电陶瓷 TiB₂ 具有高硬度、高熔点等优点, 可提高结构材料的强度、耐磨性、抗氧化性等机械性能。同时, TiB₂ 的导电率甚至比金属钛还要高, 又是一种优异的功能材料。TiB₂ 作为一种新型的功能性结构陶瓷材料, 已经在很多领域受到人们的重视^[1]。

Ti 和 B 形成的 TiB₂ 是一种稳定的平衡相, 此外还有 TiB, Ti₂B, Ti₂B₅, Ti₃B₄ 等过渡相^[2]。TiB₂ 的制备方法有很多种, 包括直接合成法、碳热还原法、金属还原法、熔盐电解法、气相沉积法等。这些方法中的反应很难完全进行, 过渡相的存在影响着 TiB₂ 陶瓷的性能。本实验采用 TiB₂ 与 TiH₂ 反应原位合成 TiB₂ 的过渡相, 主要研究其对 TiB₂ 密度与导电性能的影响, 并对其显微形貌进行观察。采用 TiB₂ 的目的是为了利用 TiB₂ 约在 600℃ 分解生成具有活性的新生态 Ti, 促进 Ti 与 TiB₂ 反应的进行^[3]。

1 实验

所用原料粉末为碳热法制备的 TiB₂, 以及市售 TiH₂ (粒径 < 35 μm)。按 TiB₂:TiH₂ 摩尔比分别为 1:0, 1:0.25, 1:0.5, 1:1, 1:2 配料。混合的粉末放入聚乙烯罐中球磨 24h, 球磨介质为酒精, 磨球采用 WC 球。磨完后在 60℃ 干燥, 50MPa 压力下干压预成形, 经过 200MPa 冷等静压后在石墨炉中氩气保护下无压烧结。烧结工艺为先以 10℃/min 的升温速度

加热至 1400℃ 保温 30min, 后仍以 10℃/min 的速度升温至 1800℃ 保温 30min, 随炉冷却。

所得样品用 Rigaku X 射线衍射仪进行相分析, JSM-6301F 场发射扫描电镜观察断口形貌, 排水法测密度, GOM-801 电阻仪测电阻。

2 结果与讨论

2.1 TiB₂ 与 TiH₂ 的高温反应

图 1 是不同摩尔配比的试样烧结后的 X 射线衍射图。由图可见, 随着在 TiB₂ 中 TiH₂ 加入量的增加,

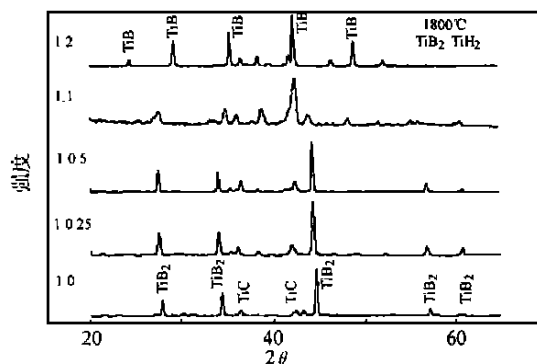


图 1 不同摩尔比的 TiB₂-TiH₂ 烧结后的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of TiB₂-TiH₂ in different molar ratio

有过渡相 TiB 生成, 且其含量也逐步增加, 当 TiB₂

TiH₂ 为 1 2 时, TiB₂ 全部转为TiB。未发现有 Ti 和 B 的其他过渡相生成。

2.2 过渡相对硼化钛陶瓷性能的影响

在 TiB₂ 中逐量增加 TiH₂ 加入量, 烧结后产物的性能如表 1 和图 2 所示。不加 TiH₂ 的 TiB₂ 在 1800 无压烧成时密度为 4.46, 接近理论密度 4.5。当 TiB₂ 与 TiB 共存时, 随着 TiB 量的增加密度变小, 电阻率增大。当 TiB₂ 完全变成 TiB 时, 密度回升, 电阻率变小。

表 1 TiB₂ 添加量对硼化钛陶瓷性能的影响
Table 1 Effect of TiB₂ in different molar ratio on the properties of titanium boride ceramics

TiB ₂ / (mol)	TiH ₂ / (mol)	烧成收缩 /%	烧成密度 /g·cm ⁻³	相对密度 /TD%	电阻率 /(×10 ⁻⁵ ·cm)
1	0	16.4	4.46	98.67	1.88
1	0.1	11.8	3.91	86.70	2.63
1	0.25	11.3	3.90	86.47	3.01
1	0.5	8.7	3.42	75.83	4.58
1	1	7.7	3.07	68.81	10.12
1	2	9.0	4.07	90.24	5.78

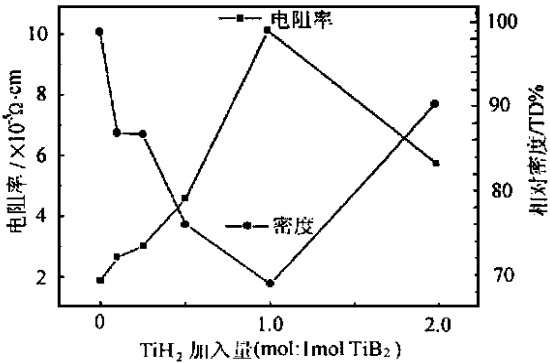


图 2 不同摩尔比的 TiB₂-TiH₂ 烧结后硼化钛陶瓷的性能变化
Fig.2 Effect of TiB₂ in different molar ratio on the properties of titanium boride ceramics

2.3 显微结构分析

从图 3a 中可以看出, 不加 TiH₂ 的 TiB₂ 可以在 1800 无压烧结致密, 晶粒发育比较完全, 大小均匀。图 3b 是 TiH₂ 加入量为 TiB₂ 0.5TiH₂ 时的 SEM 照片。随着 TiH₂ 的加入, 由于 Ti 的熔融并与 TiB₂ 起反应, 生长出新的晶体, 新生成的晶粒长成层状台阶, 经 XRD 和 EDAX 证实为 TiB 晶体。烧结后的坯体呈现

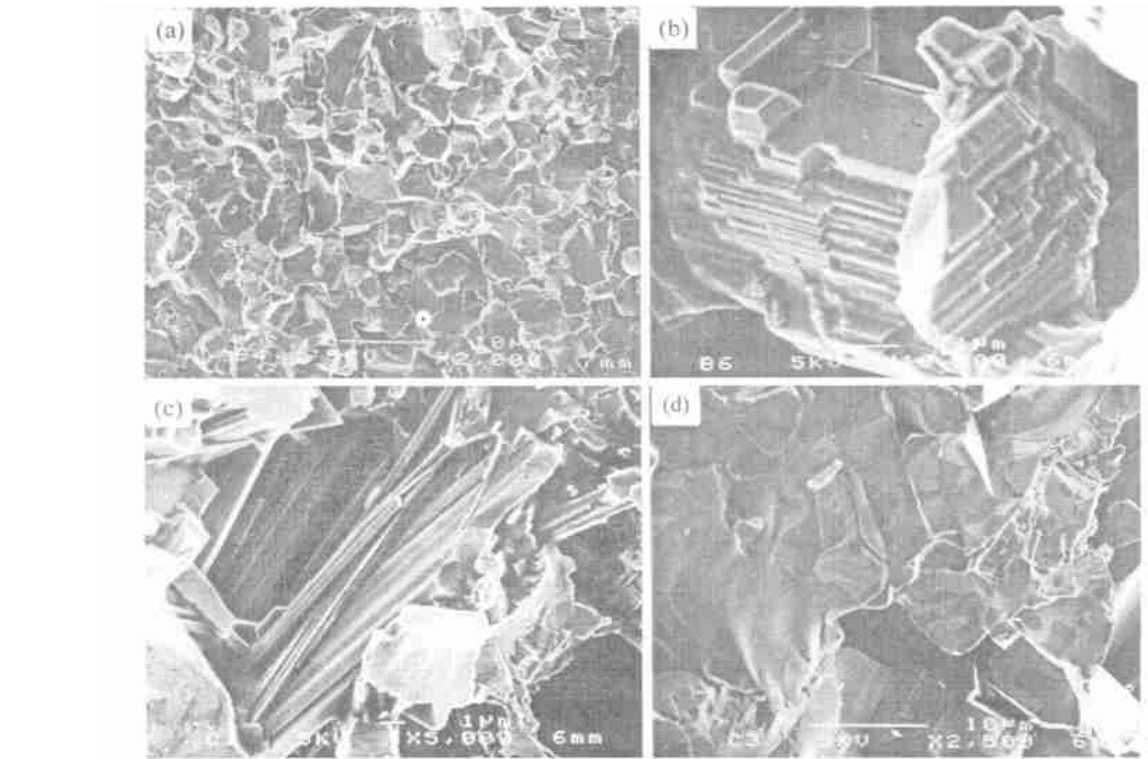


图 3 不同摩尔比的 TiB₂-TiH₂ 烧结产物的断口 SEM 图 (a) 1 0; (b) 1 0.5; (c) 1 1; (d) 1 2
Fig.3 SEM fractographs of the sintering product of TiB₂-TiH₂in different molar ratio

多孔状, 这是导致密度和导电率下降的原因。图 3c 是 TiH₂ 加入量为 TiB₂ TiH₂ 时的 SEM 照片。由图可以

看出,烧成坯体中TiB晶体进一步长大,长成长达几十微米的长条状,纤维状晶粒交错在一起,使得坯体孔隙增多,密度和电导率进一步下降。图3d是TiH₂加入量为TiB₂-2TiH₂时的SEM照片,由XRD分析结果已知,此时TiB₂已经全部转变为TiB。SEM照片显示TiB晶粒变粗,晶粒断口有反应扩散斑痕,烧成坯体的孔隙减少,密度回升。

由以上分析可知,反应生成的过渡相TiB对硼化钛陶瓷的密度、电导率都有不利的影响。因此,要制备性能良好的硼化钛陶瓷应以TiB₂为主,尽量减少过渡相TiB的含量。

3 结论

(1) 本实验采用TiH₂-TiB₂反应烧结体系原位合成了Ti和B的过渡相TiB。

(2) 随着TiH₂含量的适当增加,TiB₂逐步转化为TiB,同时试样的气孔率增大,密度减小,电阻率增大;当TiB₂全部转变为TiB时,密度回升,电阻率减小。

(3) SEM表明过渡相TiB在TiB₂中为层状结构。

参考文献

- [1] 刘业翔,邹忠. 导电陶瓷TiB₂开发与应用的最新进展[J]. 稀有金属, 1996, 20(6): 438
- [2] J.L. Murray, P.K. Liao. The B-Ti (Boron-Titanium) System [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986, 7(6): 550
- [3] 唐建新,左开芬等. 过渡液性相工艺制造Ti-B-C复合陶瓷材料[J]. 清华大学学报, 1998, 38(12): 73

收稿日期: 1999-11-11

作者简介: 程继红(1975-),男,江苏常州人,清华大学材料科学与工程系硕士研究生,专业为材料学。联系地址: 清华大学材料科学与工程系(100084)

本文编辑: 杨 雪

(上接第33页)

参考文献

- [1] T. N. Taylor. J. Mater. Res. 1989, 4: 189
- [2] L. Bergstrom. US Patent No. 5340532, 1994, 8, 23
- [3] T. J. Graule, et al. Industrial Ceramics, 1996, 16: 31
- [4] F. H. Baader, et al. Industrial Ceramics, 1996, 16: 36
- [5] A. C. Young, et al. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74: 612
- [6] O. O. Omatete, et al. J. Europ. Ceram. Soc., 1997, 17: 407
- [7] T. Carisey, et al. J. Europ. Ceram. Soc., 1995, 15: 1
- [8] H. T. Wang, X. Q. Liu and G. Y. Meng. Materials Research Bulletin, 1997, 32: 1705

- [9] W. Rolf, S. Gabriele. Key Engineering Materials, 132 ~ 136, 1997, 22 ~ 26 Part 1: 374
- [10] J. Sun, et al. Acta Metallurgica Sinica, 1996, A9: 489
- [11] A. Bleier, O. O. Omatete. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1993, 289: 109
- [12] 周南怀. SI化学数据[M]. 北京: 高等教育出版社, 1980, 123
- [13] A. Ezis. In: J. H. Burke (Eds), Ceramics for high performance applications, Brook Hill, Chestnut Hill, MA, 1974: 207
- [14] Q. Tang, et al. J. Mater. Sci. Lett. 1998, 17: 1239

基金项目: 国家自然科学基金项目(58972018)和863计划项目(863-715-06-0100)

收稿日期: 1999-11-20

作者简介: 周龙捷(1971-),男,湖南衡阳人,博士生。主要研究方向高技术陶瓷。联系地址: 清华大学材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室(100084)。

本文编辑: 杨 雪

陶瓷纤维生产新工艺

英国华威大学最近宣布,它已成功研制出一种瓷纤维生产新工艺,不仅可以提高陶瓷纤维的性能,而且还能有效避免在加工过程中产生对健康有害的过细纤维。

陶瓷纤维既有较高硬度,又具一定弹性,还有很好的绝热性能,因此近年来被广泛用于制造高温炉壁以及用作汽车或飞机的轻型组件。但一些研究也发现,陶瓷纤维制造过程中产生的一些过细纤维很可能对人体健康造成危害。欧洲一些国家已经把细度小于1 μm的陶瓷纤维列为致癌物。医学上也认为,如果陶瓷纤维的直径小于3 μm,则很容易被人体吸入肺部,形成潜在危害。

英国华威大学加工技术集团经过研究发现,采用一种溶胶-凝胶吹纺技术,能有效控制生产出的陶瓷纤维的细度,从而完全避免在制造过程中产生过细纤维。研究人员用这种技术进行试验后,成功地生产出了直径不小于3 μm、细度均匀的陶瓷纤维。

研究人员还发现,如果对溶胶-凝胶吹纺加工中纺丝溶胶的形成过程进行精确控制,那么生产出的陶瓷纤维将不仅具有磁性、压电性和导电性,而且其高温耐火性能也可达到普通陶瓷水平。军事应用局的专家沙代龙首先提出了这种新型材料的设想。在军事应用局的支持下,他与法国纪龙德智的ETECT纺织厂合作,共同对一台编织机进行了改造,使其能够将两层碳丝网编织在一起,从而解决了以固定角度用钢丝平行连接两层碳丝的难题。目前,这种新型复合材料已经经过技术鉴定,并可望广泛用于航空设备生产领域。

(摘自中国陶瓷信息网)