

12 833-836

# Ti-B<sub>4</sub>C 反应路径分析\*

唐建新 (北京航空材料研究院, 北京 100095) 苗赫濯/曾照强 (清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

TQ174.758

**摘要** 通过热力学计算, 结合 Ti-B-C 的等温截面图分别获得了 Ti, B 和 C 在 1600 ℃ 的化学势稳定图, 在满足热力学和质量守恒条件下利用化学势从高向低扩散的原理, 预测了在 1600 ℃ 等温等压时 Ti 和 B<sub>4</sub>C 之间发生化学反应时可能存在的反应路径. 利用扩散偶实验证实了该温度条件下的反应扩散路径为: Ti/TiC<sub>x</sub>/TiB/TiB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C.

**关键词** 扩散, 反应路径, Ti, B<sub>4</sub>C

**中图分类号** TB39, TQ174.758.2

结构陶瓷

钛-碳化硼

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)08-0833-04

## ANALYSIS OF REACTION PATH BETWEEN Ti AND B<sub>4</sub>C

TANG Jianxin

Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095

MIAO Hezhuo, ZENG Zhaoqiang

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Correspondent: TANG Jianxin, Tel: (010)62566622-5154, E-mail: jianxin.tang@biam.ac.cn

Manuscript received 1999-11-29, in revised form 2000-02-23

**ABSTRACT** The stability diagram of chemical potential for Ti-B-C system at 1600 ℃ was calculated using a thermodynamic method through Ti-B-C isothermal phase diagram. The possible reaction path between Ti and B<sub>4</sub>C at 1600 ℃ has been given by using the stability diagram and thermodynamic and mass-balance condition. The reaction diffusion path demonstrated by the diffusion couple is: Ti/TiC<sub>x</sub>/TiB/TiB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C.

**KEY WORDS** diffusion, reaction path, Ti, B<sub>4</sub>C

为获得高性能的高温结构陶瓷近年来发展了许多先进的制造工艺. 新型材料的成形与加工工艺相继出现, 对发展高新技术和改进传统产业结构提供了良好的物质基础. 一方面, 新的烧结方法不断推广和应用, 如热压烧结、气压烧结以及热等静压烧结, 基本解决了陶瓷材料的致密化问题; 另一方面, 制粉工艺不断改进, 出现的自蔓延高温合成技术 (SHS, self-propagating high-temperature synthesis), 将制粉工艺和烧结工艺同时进行成为陶瓷材料新的研究热点. Barsoum 等人<sup>[1,2]</sup>用 Ti 粉和 B<sub>4</sub>C 为原料通过过渡塑性相工艺 (TPPP, transient plastic phase processing) 制备出了 TiB<sub>2</sub>-TiC 陶瓷基复合材料. TiC 和 TiB<sub>2</sub> 具有高导电性、高耐磨性、高硬度以及高的红硬性, 其中 TiB<sub>2</sub> 的导电性甚至高于金属 Ti, 且具有好的抵抗塑性变形的能力. TiC 在高温条件下可以发生塑性变

形, 这表明 TiB<sub>2</sub>-TiC 陶瓷基复合材料是一种具有发展前途的高温结构陶瓷材料. 从相图上看, TiB<sub>2</sub> 和 TiC 的结合热力学上一直到 2500 ℃ 都是稳定的. 有研究表明, 在室温条件下 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料的硬度 (HV) 为 23 GPa, 此值低于纯 TiC 的 27.5 GPa 和 TiB<sub>2</sub> 的 28.5 GPa, 然而在 600 ℃ 时, 复合材料硬度为 8.3 GPa, 远超过 TiC 和 TiB<sub>2</sub> 的硬度. 比起块体材料, 切削钢和研磨时磨损明显减少<sup>[3]</sup>.

在此基础上, Tang 等人<sup>[4,5]</sup>用 TiH<sub>2</sub> 替代 Ti, 克服了 Ti 粉的表面氧化, 在简化工艺的同时获得了更高性能的 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料. 很显然, 在烧结过程中 Ti 与 B<sub>4</sub>C 发生了化学反应. 对二元系统来说, 可以利用相图来预测生成相, 如 Ti-B 体系. 1600 ℃ 时 Ti 与 B 相互接触将生成 TiB<sub>2</sub> 和 TiB, 而 Ti 与 TiB<sub>2</sub> 的接触将出现 TiB. 对于三元和多元的系统, 固态反应过程尚不清楚. Ti 与 B<sub>4</sub>C 的反应路径、反应速率和最终的显微形貌将取决于热力学和动力学过程. 由于三元体系的复杂性, 在设计复合材料时更具灵活性, 可以通过控制显微结构来获

\* 收到初稿日期: 1999-11-29, 收到修改稿日期: 2000-02-23

作者简介: 唐建新, 男, 1968 年生, 工程师, 博士

得所需性能的材料. 可能的方法包括反应烧结(影响因素有: 原料的类型、几何因素和配比)和热处理环境(影响因素如氧、碳分压等). 为了合理地控制这些因素, 首先必须对三元体系的固态反应进行深入的研究.

本文利用相图结合热力学计算分别获得了 Ti、B 和 C 在 1600 °C 的化学势, 对 Ti 与 B<sub>4</sub>C 可能存在的反应路径进行理论分析, 最后利用扩散偶实验确定了反应路径.

## 1 理论分析

### 1.1 化学势的计算

对于封闭系统, 恒温、恒压的条件下平衡条件为

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0 \quad (1)$$

式中,  $\mu_i$  为  $i$  组元的化学势,  $n_i$  为  $i$  组元的摩尔数.

很显然, 元素能够从一相扩散到另一相的动力是由于该元素在不同的相中化学势是不同的, 元素将从化学势高的相迁移到化学势低的相. 因此可以通过化学势的计算来预测化学反应进行的过程. 在三元系含有  $p$  个相的体系中, 恒温、恒压的化学平衡条件是

$$\begin{cases} \mu_{Ti}^{(1)} = \mu_{Ti}^{(2)} = \dots = \mu_{Ti}^{(p)} \\ \mu_B^{(1)} = \mu_B^{(2)} = \dots = \mu_B^{(p)} \\ \mu_C^{(1)} = \mu_C^{(2)} = \dots = \mu_C^{(p)} \end{cases} \quad (2)$$

式中  $\mu_i^{(p)}$  为  $p$  相中  $i$  组元的化学势. 如果所有的相均为化学计量比, 各相的自由能可以用组元的化学势直接写出, 而不需象固溶体那样来考虑组元之间的相互作用. 因此有

$$\begin{cases} G^{(1)} = x_{Ti}^{(1)} \mu_{Ti}^{(1)} + x_B^{(1)} \mu_B^{(1)} + x_C^{(1)} \mu_C^{(1)} \\ G^{(2)} = x_{Ti}^{(2)} \mu_{Ti}^{(2)} + x_B^{(2)} \mu_B^{(2)} + x_C^{(2)} \mu_C^{(2)} \\ \dots \\ G^{(p)} = x_{Ti}^{(p)} \mu_{Ti}^{(p)} + x_B^{(p)} \mu_B^{(p)} + x_C^{(p)} \mu_C^{(p)} \end{cases} \quad (3)$$

式中  $G^{(i)}$  为  $i$  相在某温度条件下的标准生成自由能;  $x_j^{(i)}$  为  $i$  相中  $j$  组元的摩尔分数, 且满足

$$x_{Ti}^{(i)} + x_B^{(i)} + x_C^{(i)} = 1 \quad (4)$$

对于三相区, 由相律可知在恒温恒压条件下自由度为 0, 因此组元的化学势为定值; 而对于双相区, 自由度为 1, 因此某一组元的化学势可以看作是另外两组元的函数, 其数值在两个三相区之间变动.

图 1 给出了 Ti-B-C 系统在 1600 °C 的等温截面图. 图中双相区已经标出. 在此温度条件 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> 相是否存在目前还有争议, 本文作者曾试图在 1600 °C 通过 TiB+TiB<sub>2</sub> 来制备, 但 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> 未能成功, 因此在 1600 °C 的等温截面图中没有考虑 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> 相.

对于 Ti-B-C 体系假设: (1) 1600 °C 时单质元素的自由能为 0, 即  $\mu_{Ti}^0 = \mu_C^0 = \mu_B^0 = 0$ ; (2) 由于是固态反应,

所有的相以固态形式存在, 而且满足化学计量比, 化学键的作用大于原子之间的相互作用, 因此忽略元素原子之间的相互作用; (3) 对碳化钛, 不考虑其非化学计量比的特点, 仅以 TiC 来计算.

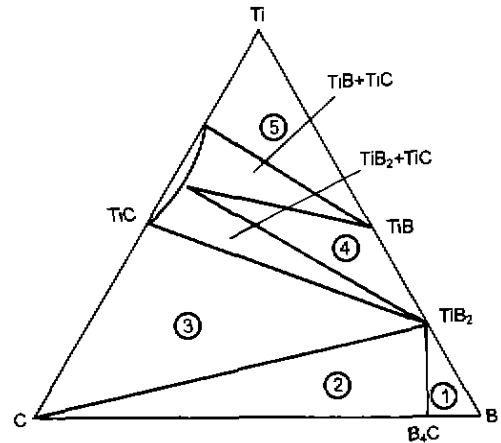


图 1 Ti-B-C 系统在 1600 °C 的等温截面示意图 [6]

Fig.1 Isothermal phase diagram for Ti-B-C at 1600 °C [6]

(triple phases section being:

- ①: TiB<sub>2</sub>+B<sub>4</sub>C+B, ②: C+TiB<sub>2</sub>+B<sub>4</sub>C,  
③: TiC+TiB<sub>2</sub>+C, ④: TiC+TiB<sub>2</sub>+TiB,  
⑤: Ti+TiC+TiB)

Ti-B-C 体系会发生的化学反应及反应自由能如表 1 所示, 表中 1600 °C 时的  $\Delta G$  值分别可以看作是 TiB, TiB<sub>2</sub>, TiC 和 B<sub>4</sub>C 在此温度条件下的自由能.  $T$  为绝对温度.

表 1 Ti-B-C 体系中发生的化学反应及反应自由能 [5]

Table 1 Chemical reaction and free energy for the Ti-B-C system

| Formula                    | Free energy <sup>[7]</sup> | $\Delta G$ at 1600 °C |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
|                            | J·mol <sup>-1</sup>        | J·mol <sup>-1</sup>   |
| (1) Ti+B→TiB               | -163200+5.9T±40000         | -192149.3             |
| (2) Ti+2B→TiB <sub>2</sub> | -284500+20.5T±20000        | -246103.5             |
| (3) Ti+C→TiC               | -184800+12.55T±6000        | -161293.8             |
| (4) C+4B→B <sub>4</sub> C  | -41500+5.56T±10000         | -31086.1              |

图 2—4 分别给出了 Ti, B 和 C 在 1600 °C 时的化学势图, 图中①—⑤与图 1 相对应, 代表不同的三相区.

### 1.2 反应路径的预测

除了化学势的变化, 对实际化学过程还必须考虑以下两个条件: (1) 热力学条件, 对于 Ti-B<sub>4</sub>C, 反应扩散偶生成的相在相图中必须是相邻的; (2) 反应过程的质量守恒. 表 2 给出了在满足以上条件下通过化学势变化预测的 Ti-B<sub>4</sub>C 的反应路径. 实际的反应扩散路径将取决于动力学过程, 影响因素包括: 原料的类型、几何因素、配比和热处理环境因素如氧、碳分压等.

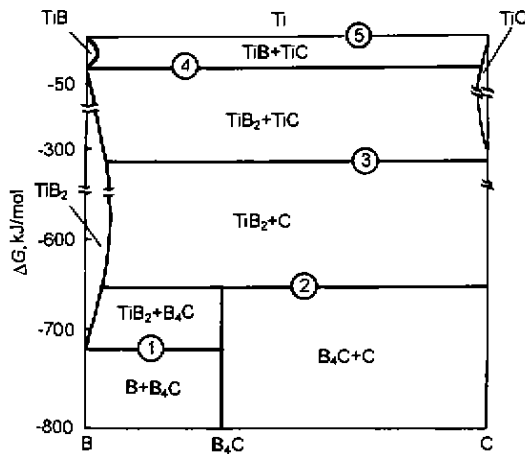


图 2 Ti 在 1600 °C 的化学势稳定图

Fig.2 Chemical potential stable graph of Ti at 1600 °C (the meaning of numbers ① — ⑤ is the same those in Fig.1, the same below)

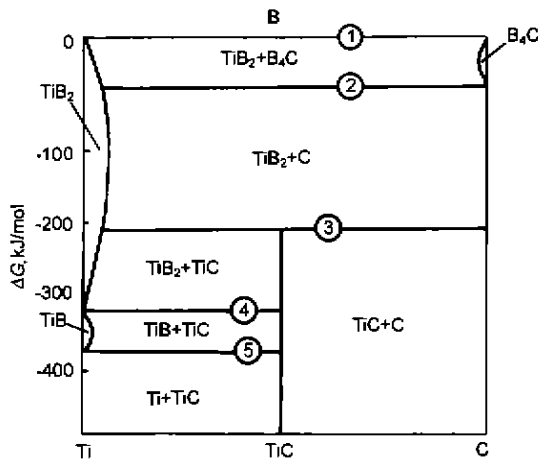


图 3 B 在 1600 °C 的化学势稳定图

Fig.3 Chemical potential stable graph of B at 1600 °C

2 实验方法

Ti 板和 B<sub>4</sub>C 板按照图 5 所示装炉形成扩散偶, 在 1600 °C, 8 MPa 条件下保温 30 min 后, 对反应层利用 XRD 由表及里逐步进行相分析, 确定扩散路径.

3 实验结果与讨论

图 6 给出了 Ti-B<sub>4</sub>C 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<sub>4</sub>C 极易与 Ti 层分离). 表面 1 则是磨去最外层 (大约 0.1 mm) 后的表面. 表面 2, 3 和 4 依次类推.

图 7 是 Ti-B<sub>4</sub>C 扩散偶分别保温 30 min 后得到的反应中间层的 XRD 结果. 由于不能很好的控制反应层的厚度, 因此所得到的 XRD 衍射峰比较杂乱, 但仍有规律

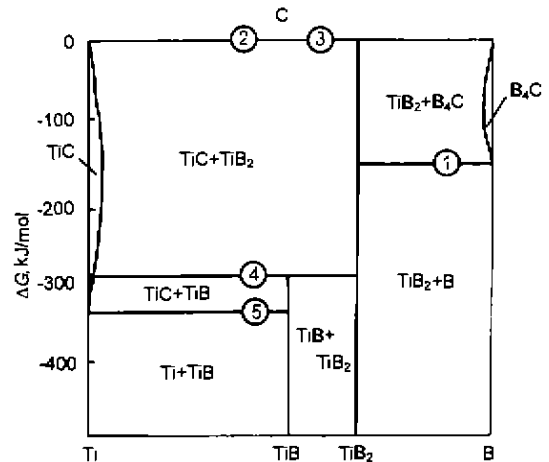


图 4 C 在 1600 °C 的化学势稳定图

Fig.4 Chemical potential stable graph of C at 1600 °C

表 2 1600 °C Ti-B<sub>4</sub>C 体系可能存在的扩散路径及分析  
Table 2 The possible diffusion path for the Ti-B<sub>4</sub>C system at 1600 °C

| Diffusion path                                  | Upper diffusion    |     |    | Yes or No |
|---|--------------------|-----|----|-----------|
|   | of following       |     |    |           |
|   | chemical potential |     |    |           |
|   | Ti                 | B   | C  |           |
| Ti/TiB/TiC/TiB <sub>2</sub> /B <sub>4</sub> C   | No                 | No  | No | Yes       |
| Ti/TiB/TiB <sub>2</sub> /C/B <sub>4</sub> C     | No                 | No  | No | Yes       |
| Ti/TiC/TiB <sub>2</sub> /B <sub>4</sub> C       | No                 | No  | No | Yes       |
| Ti/TiC/C/TiB <sub>2</sub> /B <sub>4</sub> C     | No                 | No  | No | Yes       |
| Ti/TiC/TiB/TiB <sub>2</sub> /B <sub>4</sub> C   | No                 | No  | No | Yes       |
| Ti/C/TiC/TiB <sub>2</sub> /B <sub>4</sub> C     | Yes                | No  | No | No        |
| Ti/TiB <sub>2</sub> /TiB/TiC/C/B <sub>4</sub> C | Yes                | Yes | No | No        |

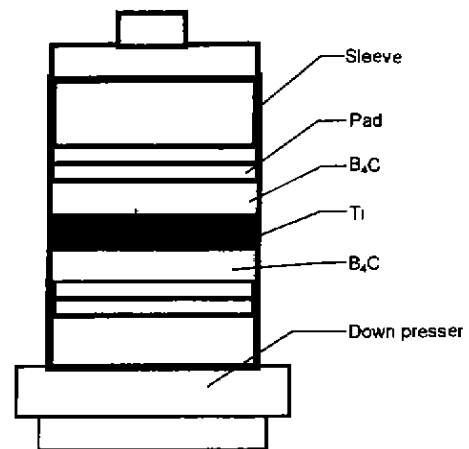


图 5 Ti 片和 B<sub>4</sub>C 片装模示意图

Fig.5 Schematic of a couple made by Ti and B<sub>4</sub>C plates

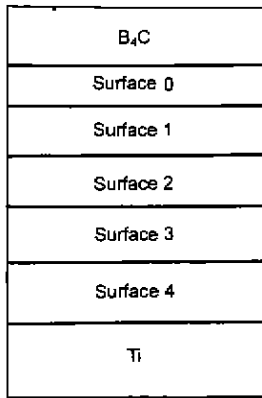


图6 不同反应层的示意图

Fig.6 Schematic of different reaction layers

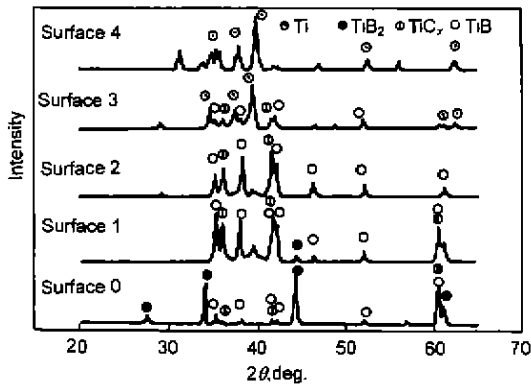


图7 1600 °C, 保温 30 min 各反应层的 X 射线衍射图

Fig.7 XRD patterns of reaction layers 0—4 (see in Fig.6) in Ti-B<sub>4</sub>C diffusion couple soaking at 1600 °C for 30 min

可循, 从 Ti 层到 B<sub>4</sub>C 层之间, TiC 首先出现, 接着出现了 TiB, 最后是 TiB<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>C 最紧邻的表面 0, 出现了 TiB<sub>2</sub>。

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: Ti/TiC<sub>x</sub>/TiB/TiB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C, 它同时满足化学势从高向低扩散的条件, 符合前面的理论分析。延长保温时间, 各反应层之间没有太大的变化, 只是 TiB<sub>2</sub> 层逐渐增厚, 且长成长柱状<sup>[5]</sup>。

#### 4 结论

(1) 通过热力学计算获得了 Ti, B 和 C 在 1600 °C 等温等压条件下的化学势稳定图。

(2) 利用热力学条件和质量守恒条件, 预测了 Ti-B<sub>4</sub>C 的反应路径, 并通过扩散偶实验确定了反应路径为: Ti/TiC<sub>x</sub>/TiB/TiB<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C。

#### 参考文献

- [1] Ramberg J, Wolfe C, Williams W. *J Am Ceram Soc*, 1985; C68: 78
- [2] Barsoum M W, Hong B. *J Am Ceram Soc*, 1993; 76(6): 1445
- [3] Brodtkin D, Barsoum M W, Zavaliagos A, Kalidinli S. *Ceram Eng Sci Pro*, 1994; 15(4): 121
- [4] Tang J X, Zuo K F, Hu X Q. *J Tsinghua Univ (Sci Tech)*, 1998; 38(12): 73  
(唐建新, 左开芬, 胡晓清. 清华大学学报, 1998, 38(12): 73)
- [5] Tang J X. *Ph D Thesis*, Tsinghua University, 1999: 72  
(唐建新. 清华大学博士学位论文, 1999: 72)
- [6] Brodtkin D, Barsoum M W. *J Am Ceram Soc*, 1996; 79(3): 785
- [7] Liang Y J, Che Y C. *Handbook of Inorganic Thermodynamic Data*. Shenyang: Dongbei University Press, 1993: 328  
(梁英敦, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 328)