

# Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C 系的燃烧反应机理

李俊寿 王明远 张翼飞 张颖 武小娟

(军械工程学院先进材料研究所, 石家庄 050003)

**文 摘** 针对 Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C 反应体系, 在进行热力学分析的基础上, 采用燃烧合成法制备了复相陶瓷粉体, 采用 XRD、SEM 对反应产物的物相和组织结构进行表征, 探讨了燃烧反应机理。研究表明, 所制备复相陶瓷由 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub>、TiC 三相组成, 其质量分数分别为 44.2%、27.9%、27.9%。TiB<sub>2</sub> 相以棱角分明的颗粒形态存在, TiC 相以不规则的球形颗粒存在, 两种颗粒弥散分布于具有典型层状结构 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 基体中。Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C 体系反应机理可以概括为 Ti 与 C 的燃烧反应、Ti-Si 熔体的形成、B 的还原与 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 的合成、TiB<sub>2</sub> 的生成与长大四个基本过程。

**关键词** Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, 复相陶瓷, 燃烧合成

中图分类号: TG146.4

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2016.03.010

## Mechanism of Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C Combustion Reaction

LI Junshou WANG Mingyuan ZHANG Yifei ZHANG Ying WU Xiaojuan

(Institute of Advanced Materials, Mechanical Engineering College, Shijiazhuang 050003)

**Abstract** The composite ceramic powders of Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C system were prepared by combustion synthesis method based on thermodynamic analysis. The phase and microstructure of the products were respectively characterized by XRD and SEM. The mechanism of combustion reaction was discussed. The results show that the composite powders are composed of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> and TiC, in which Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> is matrix phase, TiB<sub>2</sub> and TiC are reinforcing phases. The mass fractions of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> and TiC are 42.7% to 45.7%, 26.3% to 29.5% and 27.8% to 28.0%. TiB<sub>2</sub> angular particles and TiC irregular particles are dispersively distributed in layered structure Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. The combustion reaction of Ti and C, the formation of Ti-Si melt, the reduction of B and the synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, the nucleation and growth of TiB<sub>2</sub> occur in the process of Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C system combustion reaction.

**Key words** Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, Composite ceramic, Combustion synthesis

### 0 引言

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 是新型层状可加工陶瓷材料的典型代表, 属于六方晶系, 空间群为 P6<sub>3</sub>/mmc, 晶格参数为  $a=0.3068\text{ nm}$ ,  $c=1.766\text{ nm}$  (Jeitschko, 1967)<sup>[1]</sup>。Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 晶体结构也可以看成是, 三种元素的原子面沿  $c$  轴方向, 按 -Si-Ti-C-Ti-C-Ti-Si- 的顺序堆垛而成, 如图 1 所示。其中, Ti 与 C 以强共价键结合, C 原子位于 Ti 原子构成的八面体间隙之中, 这种强共价键决定了其高熔点、高模量等性能; Si 原子与 Ti 原子的结合键类似于层状结构的石墨, Si 原子与 C 原子不直接接触。这种弱键结合有助于解释 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 材料的层状

结构和润滑性。上述结构特点使 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 集金属和陶瓷的诸多优良性能于一身: 既能像金属材料一样易导电、导热, 具有良好的可加工性能<sup>[2]</sup>, 又能保持陶瓷材料高强度、耐腐蚀等特性, 同时还具有超低的摩擦因数、对热震不敏感等特性<sup>[3-4]</sup>。在高温结构材料、自润滑材料及电极材料等领域都有广泛的应用。早在 1967 年, Jeitschko 等人<sup>[5]</sup> 就用 TiH<sub>2</sub>、Si 和 C 在 2000℃ 反应合成了三元碳化物, 并确定了其晶体结构和理论密度。但是一直到 1997 年, Barsuom 等<sup>[6]</sup> 才用热压法制备出加工性能优良的单相 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, 吸引了大批学者对可加工陶瓷的关注。由于制备纯 Ti<sub>3</sub>

收稿日期: 2016-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(51172281)

作者简介: 李俊寿, 1956 年出生, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事纳米、无机非金属材料方面的研究工作。E-mail: lij258@163.com

SiC<sub>2</sub>对原料、设备、工艺过程要求比较高,势必增加产品的成本,因此探索一种低成本,具有优异性能的复合材料就成为了必然要求。TiB<sub>2</sub>和TiC同属导电陶瓷,均具有较高的硬度和抗高温能力,且与Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>物化性能相容性较好<sup>[7]</sup>,为材料的复合提供了可能。

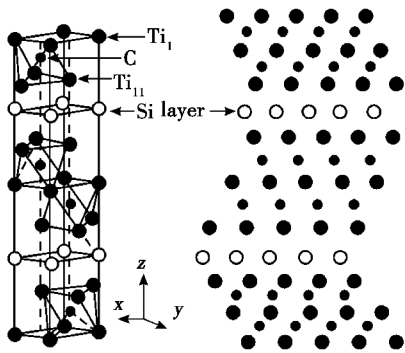


图1 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>晶体结构图

Fig.1 Schematic diagram of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> structure

## 1 实验

原料Ti、Si、C及B<sub>4</sub>C的纯度均≥99%,粒径均<37.5 μm。根据反应式(1)和(2)配料分别标记为1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>试样,各反应物的含量见表1。

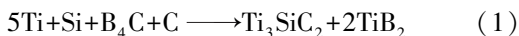


表1 反应物含量

Tab.1 Content of the reactants

试样	Ti/g	Si/g	C/g	B <sub>4</sub> C/g
1 <sup>#</sup>	71.5	8.4	3.6	16.5
2 <sup>#</sup>	72.8	7.1	6.1	14.0

采用燃烧合成法获得了Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiB<sub>2</sub>/TiC粉体。采用XRD、SEM、EDS等方法对Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiB<sub>2</sub>/TiC复相陶瓷粉体试样进行物相和形貌表征,探索其合成机理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C体系热力学分析

由于燃烧合成反应是在瞬间发生的,所以可假设反应是在绝热条件下发生的。根据质量和能量守恒及能量(Gibbs自由能)最低原理进行分析研究。利用热力学的第一近似计算方法<sup>[8]</sup>,对Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C反应体系的吉布斯自由能进行计算。第一近似计算方程(在此计算中,ΔC<sub>p</sub>=0)为:

$$\Delta G_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta \quad (3)$$

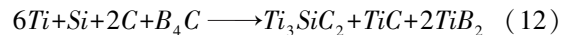
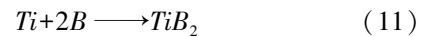
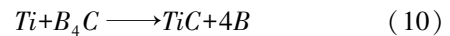
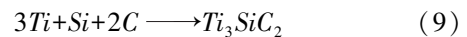
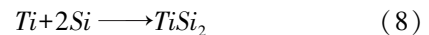
若在指定温度范围内,参与反应各物质发生相变,则有:

$$\Delta G_T^\theta = (\Delta H_{298}^\theta \pm \sum \Delta H_{\text{相}}) - T \left( \Delta S_{298}^\theta \pm \sum \frac{\Delta H_{\text{相}}}{T_{\text{相}}} \right) \quad (4)$$

式中,ΔH<sub>相</sub>和ΔH<sub>相</sub>/T<sub>相</sub>为物质发生相变时的相变焓和相变熵。若发生相变的物质在反应中是生成物则

用正号,是反应物则用负号。

在Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C反应体系中,至少存在着以下8种反应:



根据反应式(1)和(2)计算Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C体系各反应的吉布斯自由能函数,利用Origin作图可得到吉布斯自由能随温度的变化曲线,如图2所示。显然,当T≤687 K时,各反应生成物的稳定性:TiB<sub>2</sub>>TiC>TiSi<sub>2</sub>>TiSi>SiC;当687 K<T≤2 000 K时,各反应生成物的稳定性:TiB<sub>2</sub>>TiC>TiSi>TiSi<sub>2</sub>>SiC。但从实验所用的原料来分析,当体系温度超过各反应的点燃温度后,实际的反应顺序应该是(5)、(7)、(8)、(10)、(11)、(6)。这是因为B是由Ti还原B<sub>4</sub>C而来的,因此实际上最先进行的反应是(5)。反应(5)的进行,放出大量的热,为其他反应的进行提供了足够的热量。在反应(10)中,当B被还原出来以后,B和Ti再结合,生成TiB<sub>2</sub>。仅按自由能高低来判断,反应(7)和(8)均较反应(10)易发生,但是由于生成的TiSi和TiSi<sub>2</sub>熔点均较低(TiSi:2 000 K,TiSi<sub>2</sub>:1 800 K),而自蔓延过程的温度高达3 273 K以上,TiSi和TiSi<sub>2</sub>在高温下是以Ti-Si液态形式存在的,对最终的反应产物没有实质影响。因此TiSi和TiSi<sub>2</sub>在此体系中是作为中间产物存在的。反应(6)较为困难,因此Si可能更多的用于生成Ti-Si液熔体,以便进一步合成目标产物Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>。

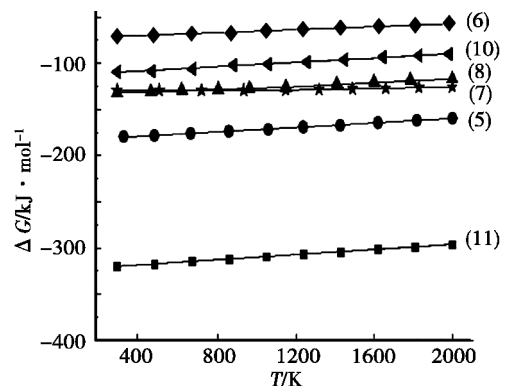


图2 Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C系的ΔG<sub>T</sub><sup>θ</sup>-T曲线

Fig.2 ΔG<sub>T</sub><sup>θ</sup>-T curves of Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C system

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的自由能曲线与其他产物不同,随着温度的增加显著下降,如图3所示<sup>[9]</sup>。

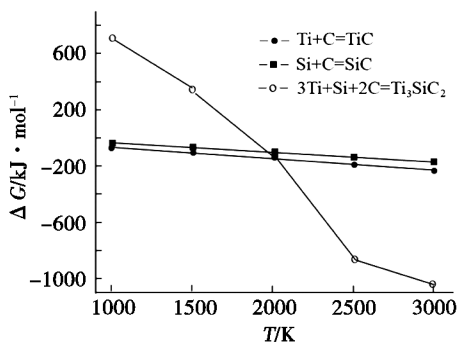


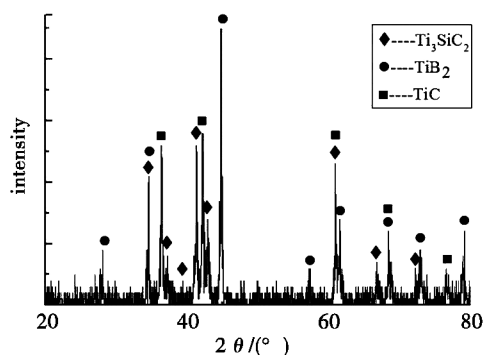
图3 Ti-Si-C系的 $\Delta G_T^0$ -T曲线

Fig.3  $\Delta G_T^0$ -T curves of Ti-Si-C system

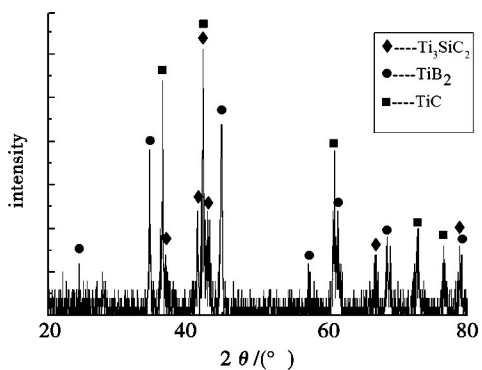
当 $T \leq 2000$  K时,自由能最高,最不稳定;当 $T > 2000$  K后,自由能下降更加显著,因而也更稳定,超过其他所有产物。

## 2.2 Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C体系反应产物的物相分析

图4为Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C反应产物的XRD图谱。



(a) 1<sup>#</sup>试样



(b) 2<sup>#</sup>试样

图4 TiB<sub>2</sub>-Si-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiC复合陶瓷粉体的XRD图谱

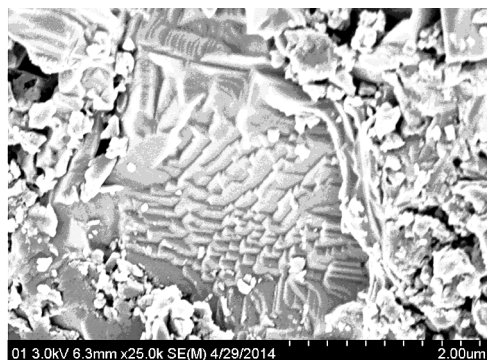
Fig.4 XRD patterns of TiB<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiC composite ceramic powder

由图中可以看出,1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>试样的产物都由TiB<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>和TiC三相组成。根据XRD-K值法计算可得出各物相在产物中的质量分数。1<sup>#</sup>试样中Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub>、TiC的含量分别为45.7wt%、26.3wt%、28wt%;2<sup>#</sup>试样中Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub>、TiC的含量分别是42.7wt%、29.5wt%、27.8wt%。可见,在1<sup>#</sup>试样的反应产物中,除了生成TiB<sub>2</sub>和Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>外,还有相当数量的TiC,说明在Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C体系的自蔓延反应过程

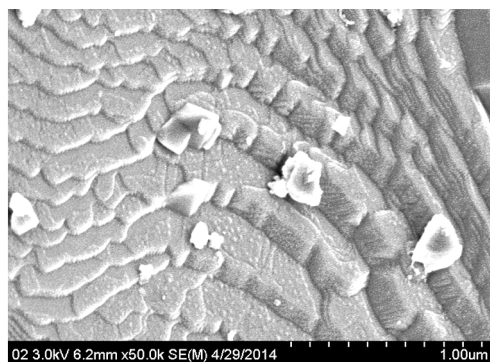
中,反应(1)是不可能独立发生的,这是由于C-Ti亲和力和力远高于Si-C的缘故。Ti是与C结合力最强的金属元素之一,只要有Ti原子和C原子存在,在高温下要想避免TiC的产生几乎是不可能的。Khoptiar等人<sup>[10]</sup>的研究也证明了这一点。另一方面,TiC含量较高与C的过量也有关系。

## 2.3 TiB<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiC复合陶瓷粉体形貌分析

图5是TiB<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiC复合陶瓷粉体(2<sup>#</sup>试样)的SEM形貌。可以看出粉粒呈不规则多面体形态,尺寸大多在1~2 μm,少数可以达到4~5 μm。增大放大倍数,可以看出,燃烧产物明显存在着3种不同形态的物相:层状物相,棱角分明的多边形颗粒或不规则的球形颗粒,如图5(a)所示。



(a)



(b)

图5 TiB<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiC复合陶瓷粉体的SEM形貌

Fig.5 SEM images of TiB<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiC composite ceramic powder

其中,层状的组织均匀有序的排列在一起,构成台阶状,台阶高度约有50~150 nm,台阶宽度约在100~300 nm,具有明显的Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>组织特征,如图5(b)所示。棱角分明的颗粒或六棱柱晶体具有明显的TiB<sub>2</sub>形态特征,不规则的球形颗粒应属TiC,它们大小不等,有的独立存在,有的镶嵌晶体上。图6是TiB<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiC系产物(2<sup>#</sup>试样)中片层状相的EDS分析数据。根据Ti、Si、C的原子分数及原子质量比,可以确定其为Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>。这与上面XRD分析和SEM分析是相符合的。

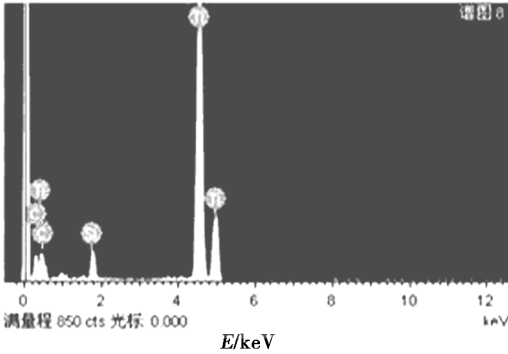
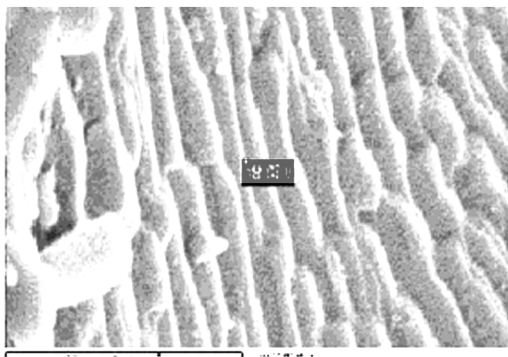


图6 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 相的 EDS 分析

Fig.6 EDS analysis chart of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> phase

图7为TiC相的微观形貌和EDS分析数据,从原子分数来看,尽管Ti:C=60.92:39.08,但是基本上可以判断图中的不规则颗粒应该属于TiC。

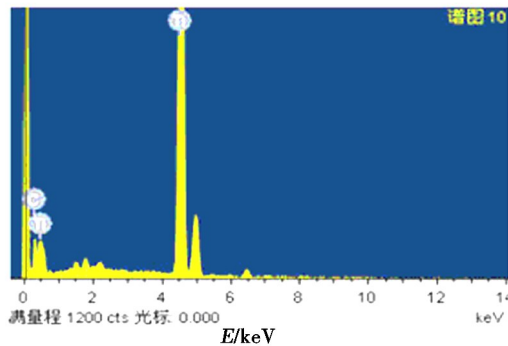
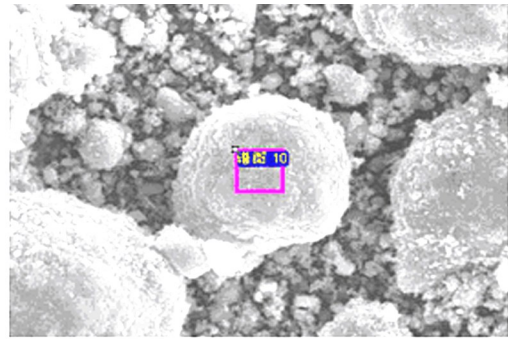


图7 TiC 相的 EDS 分析

Fig.7 EDS analysis chart of TiC phase

这主要是由于TiC所属的晶体结构类型决定的。TiC属于面心立方结构,面心立方结构是一种球形对

称结构,这种结构在三维空间中各个方向的晶体生长倾向是相同的,在周围热力学条件相同的情况下,如果四周空间允许,很容易生长成球形颗粒。根据课题组前期的研究可知,六棱柱形态的晶体为TiB<sub>2</sub><sup>[11]</sup>。

## 2.4 Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C 体系反应机理讨论

关于Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的形成机理,目前尚无统一结论。Ti-Si-C三元体系可分解为Ti-Si、Ti-C、Si-C三个二元体系。Si-C体系中SiC的形成会放出大量热,使得体系内温度迅速升高,一旦超过1414℃,会发生Liquid→Si+SiC反应。即,当体系在1300℃保温时,溶解了Ti和C的富Si熔体就会形成。随着温度降低,Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>优先析出并形核。也有人认为反应过程中首先形成TiC,由于Si扩散速度较快,进入TiC与之结合形成了Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>。

根据热力学分析,在反应过程中首先发生的是反应(5),随着反应的不进行,为体系提供了持续的高温环境。由图7可知,当温度超过1330℃后,富Ti区(13.5wt%Si)和富Si区(84wt%Si)都会发生熔化,形成Ti-Si共熔体,并包围在先前生成的TiC周围,二者相互结合生成Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>。与此同时,Ti+B<sub>4</sub>C→TiC+4B反应还原出来的B与Ti结合生成TiB<sub>2</sub>。过剩的TiC与随后生成的TiB<sub>2</sub>在Ti-Si共熔体中形核并长大。这就解释了TiB<sub>2</sub>、TiC镶嵌在层状Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>晶体中的微观形貌。

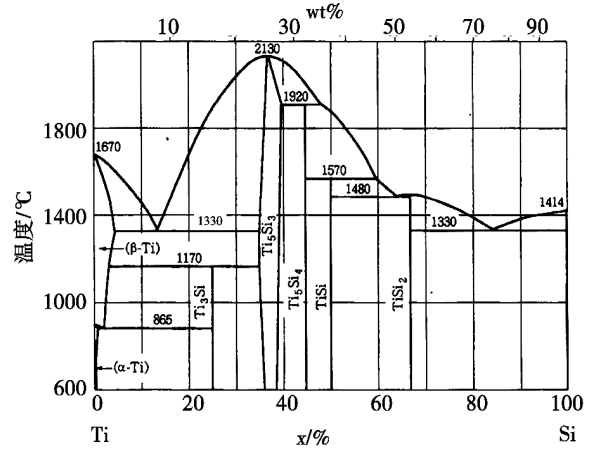


图8 Ti-Si 二元相图

Fig.8 Binary phase diagram of Ti-Si system

综上所述,Ti-Si-B<sub>4</sub>C-C体系反应机理可以概括为Ti与C的燃烧反应、Ti-Si熔体的形成、B的还原与Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的合成、TiB<sub>2</sub>的生成与长大4个基本过程。Ti与C的燃烧反应为体系提供了必要的能量,促成了Ti-Si熔体的形成和B的还原,TiC在Ti-Si熔体的包围下反应生成Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>,B<sub>4</sub>C还原出来的B与Ti结合生成TiB<sub>2</sub>,如图9所示。

## 参考文献

- [1] 谢志鹏.结构陶瓷[M].北京:清华大学出版社,2011.06.
- [2] RADOVIC M, BARSOUM W M, EL-RAGHY T, et al. Tensile properties of  $Ti_3SiC_2$  in the 25~1300°C temperature range [J]. Acta. Mater., 2000, 48:453-459.
- [3] 刘志锋, 邱世鹏, 刘家臣. 可加工陶瓷材料的研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2002(1):20-23.
- [4] ALISON. ERICH H. K. BENNETT SUMMERS J. W. et al. Ultra-low friction for a layered carbide derived ceramics  $Ti_3SiC_2$  investigated by LFM [J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 1999, 32(6):632-638.
- [5] JEISCHKO W, NOWOTNY H. Die kristallstruktur von  $Ti_3SiC_2$ -ein neuer komplexcarbidge-typ [J]. Monatsh. Fur. Chem., 1967, 98:329-337.
- [6] BARSOUM M W, EI-RAGHY T. Synthesis and characterization of remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$  [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1997, 79:1953-1956.
- [7] 李良, 周爱国.  $Ti_3SiC_2$  复合材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(5):1114-1117.
- [8] 叶大伦, 胡建华. 实用无机热力学数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002.
- [9] 王晓峰, 李建伟, 曹钦存. Ti-Si-C 三元体系自蔓延高温合成的反应热力学研究[J]. 粉末冶金技术, 2008, 26(4):286-290.
- [10] KHOPTIAR Y, GOTMAN I. Synthesis of dense  $Ti_3SiC_2$ -based ceramic by thermal explosion under pressure [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(1):47-53.

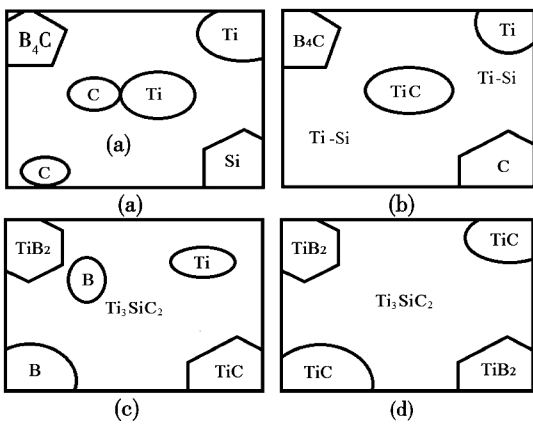


图9 Ti-Si- $B_4C$ -C系反应机理示意图

Fig.9 Reaction mechanism schematic diagram of Ti-Si- $B_4C$ -C system

## 3 结论

(1)以 Ti、Si、C、 $B_4C$  为原料,采用自蔓延高温合成法获得了由  $Ti_3SiC_2$ 、 $TiB_2$ 、TiC 三相组成的复合陶瓷粉体。两个体系中  $Ti_3SiC_2$ 、 $TiB_2$  和 TiC 的相对含量分别为 42.7wt%~45.7wt%、26.3wt%~29.5wt% 和 27.8wt%~28.0wt%。

(2)在  $Ti_3SiC_2$ 、 $TiB_2$ 、TiC 复合陶瓷粉体中,  $Ti_3SiC_2$  主要呈层状结构形态,成为复相陶瓷的基体。 $TiB_2$  以六棱柱或棱角分明的颗粒形态存在, TiC 主要以不规则的球形颗粒形态存在,二者弥散分布在  $Ti_3SiC_2$  基体上。

(3)Ti-Si- $B_4C$ -C 体系反应机理可以概括为 Ti 与 C 的燃烧反应、Ti-Si 熔体的形成、B 的还原与  $Ti_3SiC_2$  的合成、 $TiB_2$  的生成与长大四个基本过程。