

TiH₂对 TiB₂自蔓延高温合成过程的影响^{*}

孙晓冬^{**} 傅正义 袁润章

(武汉工业大学, 430070)

摘要 采用纯 Ti 粉或氢化钛粉、Al 粉及 B 粉混合后进行整体加热, 使其发生自蔓延高温反应, 合成 TiB₂ 粉末。研究了氢化钛粉及合成温度对 TiB₂ 合成反应过程的影响, 探讨了 TiB₂ 粒子的形成机理。

主题词 TiH₂ TiB₂ 自蔓延高温合成

TiB₂ 具有高熔点、高硬度、高电导率及热导率, 它不仅在耐火材料方面, 而且在电子材料上都有较大的应用前景。自蔓延高温合成方法(SHS)为 TiB₂ 粉末的制备开辟了一条崭新的途径^[1,2]。但是, 由于 TiB₂ 的合成热相当高, 使得在快速合成 TiB₂ 的同时伴随着 TiB₂ 的熔化, 难以得到 TiB₂ 粉末。为了使 Ti 与 B 的反应得到合理地控制, 人们采用了以 TiN 为 Ti 源以及在氩气及氢气氛下合成 TiB₂ 粉末的办法, 使得合成反应变得较为温和^[3,4]。

本文利用 TiH₂ 粉末与非晶硼粉进行合成反应, 制得 TiB₂ 粉末, 着重研究了 TiH₂ 在 Ti-B 及 Ti-Al-B 体系中对 TiB₂ 自蔓延高温合成过程的影响, 探讨了 TiB₂ 粒子的形成机理。

1 实验方法

将钛粉或氢化 Ti 粉(~80 μm, 99.4%)、Al 粉(~100 μm, 99.0%) 和非晶硼粉(<10 μm, 96.0%), 分别配制 Ti-2B(原子比), TiH₂-2B, Ti-2B-3Al 及 TiH₂-2B-3Al 等四个

体系, 混合均匀后, 放入不锈钢模具中压成 Φ40×5mm 的圆片状坯料, 约达理论密度的 50%。然后将压坯放入热压烧结炉中, 在氩气氛中以 40℃/min 的升温速度加热样品, 在 600℃ 时保温 1h, 然后继续升温, 直至反应发生。用 XRD 及 SEM 研究合成产物的相组成及显微结构, 用图象分析仪测量 TiB₂ 的粒径分布。

2 结果与分析

将 Ti-2B-3Al 及 TiH₂-2B-3Al 体系, 升温至 600℃, 产物均为 Ti、Al、TiAl₃ 组成, 其产物都不含 TiH₂, 说明在此温度下 TiH₂ 已经分解。Ti-2B 及 TiH₂-2B 体系 600℃ 合成后其 XRD 图谱中只有 Ti 峰存在, 如图 1 所示。

700℃ 合成后, Ti-2B 及 TiH₂-2B 体系产物 XRD 图谱与 600℃ 时的类同, 只是出现了较宽的微弱 TiB₂ 峰, 如图 2a 所示, 说明有极少量的低结晶 TiB₂ 产生。Ti-2B-3Al 及 TiH₂-2B-3Al 体系合成产物中都含有 Al、TiB₂ 及大量的 TiAl₃ 相, 如图 2b 所示。

800℃ 合成后进行 X 射线衍射分析, 结

^{*} 国家“八六三”高技术研究计划基金资助项目

^{**} 孙晓冬, 工程师, 主要从事材料合成与制备的研究工作

收稿日期: 1997.7.14

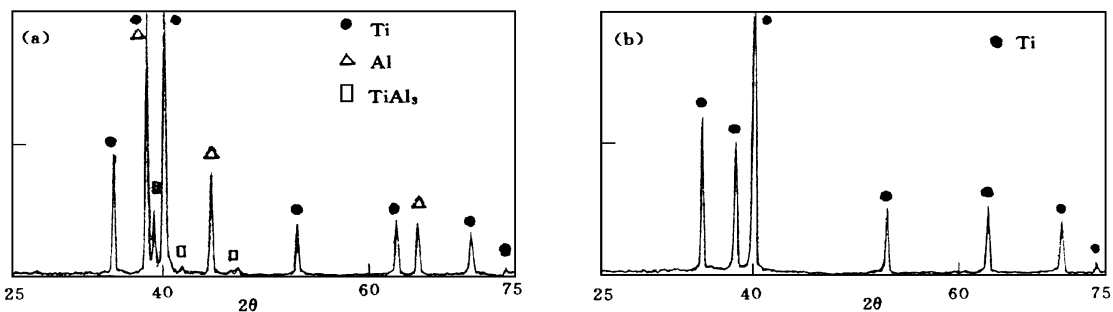


图1 600℃合成后产物的XRD图谱

a. $\text{TiH}_2\text{-2B-3Al}$ 体系 b. $\text{TiH}_2\text{-2B}$ 体系

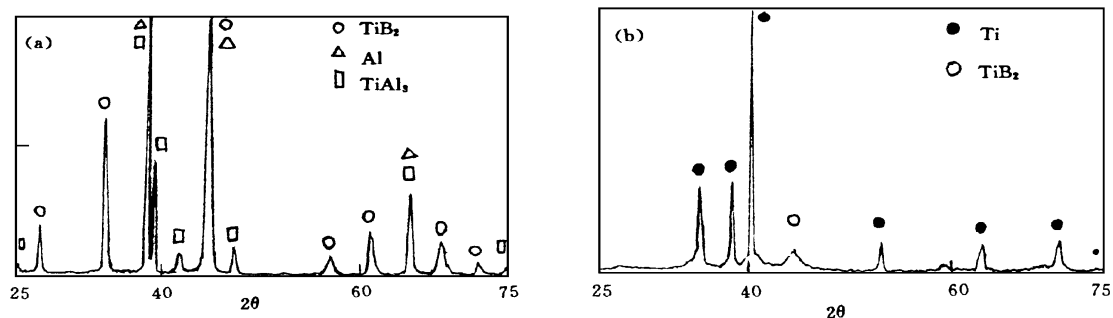


图2 700℃合成后产物的XRD图谱

a. $\text{TiH}_2\text{-2B-3Al}$ 体系 b. $\text{TiH}_2\text{-2B}$ 体系

果表明,在 $\text{TiH}_2\text{-2B-3Al}$ 体系中,合成产物由 TiAl_3 , TiB_2 及 Al 三相组成,其 XRD 图谱与图 2a 相近;而在 Ti-2B-3Al 体系中却没有 TiAl_3 相出现,合成产物由 TiB_2 及 Al 两相组成,其 XRD 图谱与图 3a 相近; Ti-2B 体系在 800°C 下全部合成了 TiB_2 ,且体系在反应过程中发生了较严重的爆炸;而 $\text{TiH}_2\text{-2B}$ 体系,与 700°C 的情况基本相似,只有较弱的 TiB_2 峰, TiB_2 的合成反应还没有开始。说明不含氢体系 TiB_2 合成反应已经完成,而 H 的存在抑制了 TiB_2 的合成反应,使得 TiB_2 的合成温度提高,并且使得反应剧烈程度减弱。

900°C 下,含有或不含氢化钛粉的 Ti-2B-3Al 体系合成产物均由 TiB_2 和 Al 两相组成,而 Ti-2B 及 $\text{TiH}_2\text{-2B}$ 体系的合成产物均为 TiB_2 ,如图 3 所示。这一结果说明,在 900°C 下, H 的存在已不能阻碍 Ti 与 B 的反应,而

一旦反应发生,则可以迅速进行下去。松平恒照和伊腾秀章研究了 TiN 与 B 的反应,两者 1000°C 以上才开始反应,至 1400°C 所有 TiN 与 B 反应结束^[1]。说明 H 对 Ti 与 B 的反应的阻碍作用没有 N 那样强烈,且 TiN 与 B 反应生成的 TiB_2 粒径为 $15\sim 20\mu\text{m}$,而 TiH_2 与 B 反应生成的 TiB_2 粒度为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 。可见 TiB_2 的形成温度越高,形成速度越迟缓,则其晶粒越大。

文献[3]对用 Ti 粉和 B 粉合成 TiB_2 的反应控制的研究结果表明,在氩气氛下 600°C 预处理 60min 将形成初始的 TiB_2 ,由此可以使 TiB_2 的合成反应得到一定的控制。在氢气及氩气氛下 600°C 预处理 60min 以及随后在氩气氛下 1000°C 热处理 360min 可以使得 TiB_2 的合成反应得到进一步的控制。这是由于 Ti 粉和 B 粉的混合物在氢气和氩气氛下

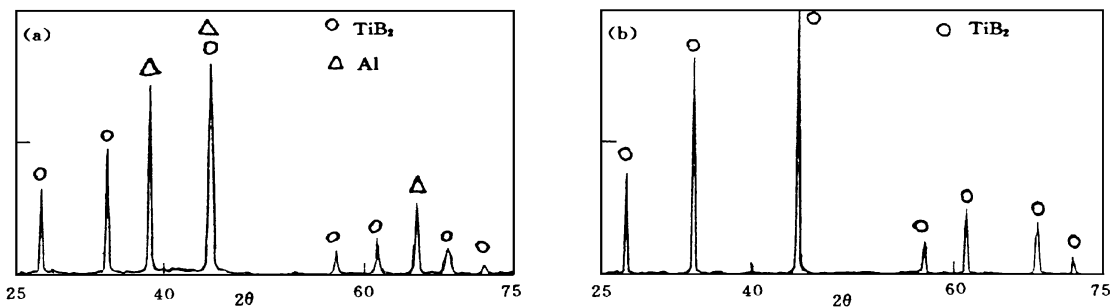


图3 900℃合成后产物的XRD图谱

a. TiH₂-2B-3Al 体系b. TiH₂-2B 体系

预处理时, Ti 完全转化成 TiH₂, TiH₂ 在氩气中 700~800℃ 进行热处理后被脱氢, 将导致钛金属的晶格常数略大于起始钛金属粉末的晶格常数而成为变形的钛金属。硼、氢将扩散到变形的钛金属晶格中, 使得 TiB₂ 的合成反应变得缓和。

为了观察 TiAl₃ 在升温过程中的行为以及含有 TiH₂ 体系的反应情况, 将 700℃ 合成产物在 900℃ 充氩退火两小时后, 进行 XRD 分析, 如图 4 所示, 结果表明在 700℃ 时, TiH₂-2B 体系原来基本没有反应, 只产生极少量 TiB₂, 退火后形成了更多的 TiB₂, 还有一些中间相, 未发现 Ti 相, 说明这些中间相是 Ti 与其它反应物的中间产物。TiH₂-2B-3Al 与 Ti-2B-3Al 体系一样, 700℃ 反应产物为 Al + TiB₂ + TiAl₃, 退火后 TiAl₃ 相全部消失, TiB₂ 相形成量增多。值得注意的是出现了少量

AlB₁₀ 高温相, 可能在高温下, TiAl₃ 相中的 Ti 与 B 反应, Al 则与 B 形成 AlB₁₀, 即 $TiAl_3 + B \rightarrow AlB_{10} + TiB_2$ 。而在 900℃ 直接合成的样品中却不含 AlB₁₀ 相。Ti-Al-B 体系在自蔓延高温合成过程中, 由于 Al 的存在, 会出现许多中间相, 如 TiAl₃ 相、AlB₂、AlB₁₀ 或 AlB₁₂ 等, 由于生成 TiB₂ 放热反应产生的热量使系统温度很高 (2500K), 使得这些中间相分解, 而在最终产物中不存在。正是由于这些中间相在燃烧反应中形成又分解, 从而对在 Al 基体中形成细小的弥散分布的 TiB₂ 颗粒起重要作用。Yoshinari kaieda 等对 AlB₂ 在高温下分解行为的实验研究表明, AlB₂ 在 1200K 时会分解成 AlB₁₂ 和 Al, 而 AlB₁₂ 在 2300K 时会分解成 Al 和 B。这一结果对上述分析提供了有力的佐证。在实验中, 由于进行 900℃ 退火的样品为粉末状, 未经压实, 因此合成 TiB₂

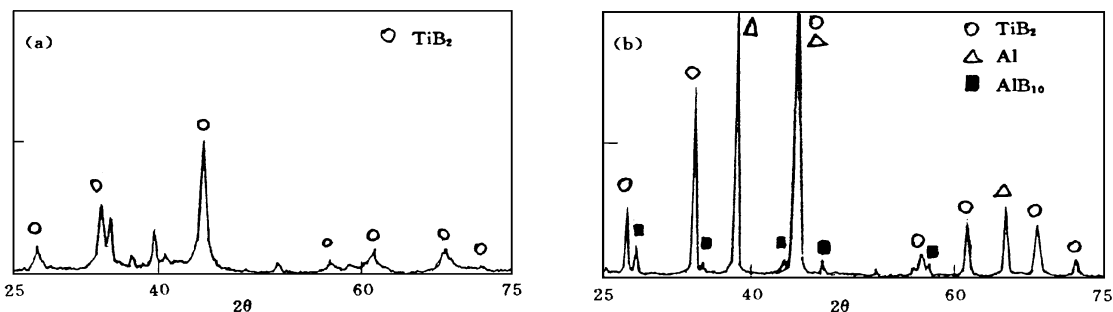


图4 900℃退火后的XRD图谱

a. TiH₂-2B 体系b. TiH₂-2B-3Al 体系

的反应速度不够快,反应的最高温度也下降,不足以使 AlB_{10} 分解,从而保留下来。

分析认为,在氩气氛下 600°C 预处理 60min , TiH_2 已经分解, TiAl_3 相通过固相反应开始形成。由于此时 Ti 、 Al 均为固态,反应速度取决于固体中原子扩散速度、压坯密度等因素,在较短时间内只可能形成少量的 TiAl_3 相。随温度的升高,原子扩散速度加快, 665°C 为 Al 的熔点,此时 Al 开始熔化。 700°C 时, Al 已处于溶液状态,固相的钛被铝原子包围,使反应面积增大,使得钛与铝更易发生反应,导致大量 TiAl_3 相生成。体系在升温过程中,还将形成少量低结晶的 TiB_2 ,而对 Ti 与 B 的合成反应起到抑制作用。 TiH_2

的分解导致钛金属的变形,氢扩散到变形的钛金属晶格中,使 TiB_2 的合成反应温度有所提高,反应过程变得较为缓和。在反应过程中一些中间相(如 TiAl_3 , AlB_2 , AlB_{10} , AlB_{12} 等)的形成和分解也将使得反应变得缓和。 900°C 以上时,体系的温度及钛与铝反应释放的热量使压坯内部局部温度急剧上升,足以引发 Ti-B 体系放热并使 TiAl_3 等中间相分解。

将 900°C 合成产物的断面进行 SEM 观察,如图5所示。结果表明在 Ti-2B-3Al 体系中, TiB_2 颗粒大小均匀,平均粒度为 $1\mu\text{m}$,而在 $\text{TiH}_2\text{-2B-3Al}$ 体系中,合成的 TiB_2 颗粒很不均匀,粒子大小为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 。

对于 Ti-2B 体系,合成的 TiB_2 颗粒均匀,



图5 900°C 合成产物断面的 SEM 形貌

a. Ti+2B b. TiH_2+2B c. Ti+2B+3Al d. $\text{TiH}_2+2\text{B+3Al}$

粒度约为 $5\mu\text{m}$;而在 $\text{TiH}_2\text{-2B}$ 体系中, TiB_2 颗粒的粒度约为 $2\mu\text{m}$,颗粒间较小的空洞,使颗粒不能紧密相连。由于反应是在氩气氛下进行的,氢化钛粉在 700°C 以下分解放出的氢气不能全部逸出,而充满于压坯的间隙中。氢的存在阻碍了钛与硼的反应,使得在合成 TiB_2 的过程中更易形成 TiAl_3 ,使反应不均匀。

3 结论

(1) 用氢化钛粉替代钛粉,使 TiB_2 的合成温度提高 200°C ,并使合成反应程度缓和。

(2) 合成初期氢化钛粉的脱氢反应、氢扩散到变形的钛金属晶格中以及形成的低结晶

TiB_2 粒子等都将缓和 TiB_2 的合成反应;

(3) 合成过程中形成的中间相(如 TiAl_3 , AlB_2 , AlB_{10} , AlB_{12} 等),它们的形成和分解也对 TiB_2 的合成反应起到一定的抑制作用。

4 参考文献

- 1 A B C Westwood·Met Tran A, 1988, 19A(4): 749~758
- 2 Yutaka Taneoka, Osamu Odawara·J Am Ceram Soc, 1989, 72(6): 1047~1049
- 3 Hideaki Itoh, Tsuneaki Matsudaira, Shigeharu Naka et al·J Mater Sci, 1989, 24(2): 420~424
- 4 Tsuneaki Matsudaira, Hideaki Itoh, Shigeharu Naka et al·J Mater Sci, 1988, 23(1): 288~292

Abstracts(Selected)

HIP Ferrites for Magnetic Heads Wang Chonglin (Institute of Metal Research, Academia Sinica, 110015)

The densification process and equilibrium relations of ferrites are discussed. It is pointed out that the relative density of ferrites after sintering should be reached the value of 95%~96% theoretic density in order for HIP without encapsulating layer. It could be fully densified at the temperature 150 ~ 160°C below sintering temperature under the pressure of 100 MPa. Oxidation, cracking and the deterioration of permeability can be found due to residual oxygen in argon and can be prevented by controlling partial pressure of oxygen. The permeability can also be recovered by annealing in balanced atmosphere.

Key words: ferrite, HIP

The Study on the Flow abilities and Pyrolytic Behavior of PW-EVA-SA MIM Binders

Li Yimi, Qu Xuanhui, Qiu Guanghan, Yan Hansong, Mao Jinyin, Huang Baiyun (Central-South University of Technology, Changsha 410083)

The viscosity of PW-EVA-SA MIM binder with different ratio were measured and the flowabilities were compared. TGA and DTA test was conducted for binder, every component of binders and feedstocks, and the pyrolytic behavior was studied.

Key words: binder, metal injection molding, viscosity, thermal decomposition

Effect of TiH₂ powder on self-propagating high-temperature synthesis of TiB₂ Sun Xiaodong, Fu Zhengyi, Yuan Runzhang

(Wuhan University of Technology, 430070)

TiB₂ powders were synthesized by the thermal explosion mode of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) from Ti (or TiH₂), Al and B powders. The effects of TiH₂ powders and synthesis temperature on the process of TiB₂ combustion reaction were studied. The mechanism of TiB₂ formation were discussed.

Key words: TiH₂, TiB₂, SHS

Cold pressing and its effect on microstructure of (Bi-2223)/Ag superconducting tapes Ma Yanwei (Dept. of Metal Forming, University of Science and Technology, Beijing, 100083) Wang Zutang (Tsinghua University, 100084)

Cold pressing of Ag-clad Bi-2223 superconducting tapes was systematically studied. The results showed that cold pressing was effective to fabricate tapes with good texture and high J_c values. The optimum technical parameters are sintering times at 838°C for 60h and pressing twice with pressure 2.0 GPa and 2.5 GPa for the first and second compaction respectively. Reduction rate of cold pressing was 1.5×10^{-4} mm/s.

Key words: Bi-based superconducting tapes, cold pressing

Study of Micrograph of AlN Synthesized by SHS Method in High Pressure Nitrogen gas

Jiang Guojian, Zhuang Hanrui, Li Wenlan, Wu Fengying, Zhang Baolin (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 200050)

Aluminum nitride (AlN) has been pre-