

氯化物熔体中电化学合成硼化钛^①

王化章 汤 啸 杨建红 石建荣

(中南工业大学冶金系, 长沙 410083)

摘 要 硼化钛是近年来很受重视的特种陶瓷材料, 其特点是耐高温、抗腐蚀、导电性好, 因而被认为是一种在结构材料和功能材料领域中都很有发展前途的材料。该论文通过对 $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6-\text{KBF}_4$ 体系中 Ti(IV) 、 B(III) 的阴极电极过程及电化学合成 TiB_2 的研究, 探讨了该体系中 Ti(IV) 、 B(III) 的阴极放电机理, 确定了熔盐电解法制备 TiB_2 的优化操作条件。

关键词 熔盐电解 电化学合成 TiB_2

二硼化钛 TiB_2 由于具有高熔点、高硬度、耐腐蚀、抗氧化、导电性好等优良性能, 在结构材料和功能材料领域中受到重视; 特别是它能被铝液所润湿并对铝液和氟化物熔盐有强的抗腐蚀性能, 被认为是铝电解中最有可能用作阴极的材料。制备 TiB_2 及 TiB_2 基材料因而成为人们感兴趣的研究内容之一。

制备 TiB_2 的方法有好几种, 如直接合成法^[1]、碳热还原法^[2]、金属热还原法^[3]及碳化硼还原法^[4]等。但这些生产方法均存在生产成本高、工艺复杂或者产品纯度不高等缺点, 在很大程度上限制了其推广应用。而熔盐电解合成 TiB_2 根据需要可制成粉末状 TiB_2 , 也可在某种基体上生成一层致密的镀层, 为下一步制备 TiB_2 基复合材料或 TiB_2 -金属梯度功能材料奠定基础。因此, 熔盐电解法制备 TiB_2 很受重视。熔盐电解法所用的电解质可以是纯氟化物、氟化物-氯化物或氟化物-氧化物体系。采用各种电解质制备 TiB_2 的机理和在各种基体上制备 TiB_2 涂层都已有了初步的研究^[5-8]。

考虑到氯化物易溶于水, 电解产物与电解质易于分离, 本研究采用 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 系作支持电解质, 以 K_2TiF_6 和 KBF_4 为电活性物质。作为制备 TiB_2 -金属梯度功能材料的第一步, 着

重研究了在上述熔体中电化学合成 TiB_2 的电极过程和金属钼基体上制备致密 TiB_2 涂层的优化操作条件。

1 实验方法及设备

实验包括极化曲线测试和电化学合成 TiB_2 两部分。两者均在电阻炉中进行, 炉体由一端封闭、另一端带有气密水冷装置的耐热不锈钢管组成。极化曲线测试采用光谱纯石墨作辅助电极, 铂丝作参比电极, 钼丝 ($d1.0\text{mm}$) 作工作电极。实验装置如图1所示。试验时先将支持电解质在 -1.2V (相对于铂电极) 的电压下预电解 10h , 然后加入分析纯的 K_2TiF_6 和 KBF_4 , 并用游标卡尺准确测量钼丝的插入深度以保证其工作面积为 0.3cm^2 。整个实验在 800°C 、氩气气氛下进行。

电化学合成 TiB_2 实验改用二电极系统。以石墨坩埚作电解槽并兼作阳极, 阴极则采用 $d4\text{mm}$ 左右的钼棒, 用恒电流方式电解 1h 。

电解质体系由 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (摩尔比 $1:1$, 共晶点 659°C) 和一定量的 K_2TiF_6 和 KBF_4 组成。极化曲线测试用分析纯试剂, TiB_2 合成试验用化学纯试剂。所有试剂均预先置于烘箱

① 国家自然科学基金资助项目 (No. 59381004)

收稿日期: 1995-09-21; 修回日期: 1996-01-11

王化章, 男, 59岁, 教授

中, 在 100 °C 下烘干 10 h。

实验仪器包括 Model 175 信号发生器, Model 173 和 Model 371 两种恒电位/恒电流仪, 以及 TYPE 3033 X-Y 函数记录仪。

TiB₂ 镀层试样经抛光、丙酮清洗表面后, 用 X-650 扫描电子显微镜 (SEM) 分析其形貌及相对含量, 粉末试样则用 D-500 X 射线衍射仪 (XRD) 分析其相组成及含量。

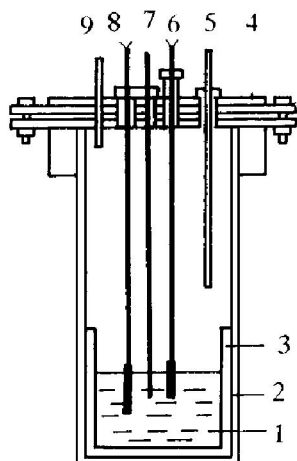


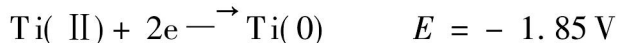
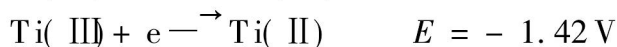
图1 实验装置图

- 1—熔盐; 2—不锈钢炉管; 3—石墨坩埚;
4—气密水冷盖; 5—进气口; 6—工作电极;
7—参比电极; 8—辅助电极; 9—出气口

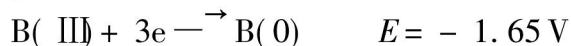
2 结果及讨论

2.1 极化曲线测试

图2为各种电解质体系下的线性伏安曲线。由曲线1可见, 在 NaCl-KCl-K₂TiF₆ 系中, Ti(IV) 的还原有三个波。可以认为这个过程分为三步:



由曲线2可见, 在 NaCl-KCl-KBF₄ 系中, B(III) 的还原是一步完成的三电子放电过程:



在 NaCl-KCl-K₂TiF₆-KBF₄ 体系中, 线性扫描的曲线3和曲线1很相似, 只是电流大一些, 但仍然有三个波。可以认为在我们的实验

条件下(电解质组成、电解温度、电流密度等), TiB₂ 的生成是由一系列电化学反应和化学反应所组成。也就是说, Ti(IV) 和 B(III) 在电极表面分别电化学还原为 Ti(0) 和 B(0), 然后再发生化学反应(Ti + 2B = TiB₂) 生成 TiB₂。所以, 尽管 TiB₂ 的生成自由能很负, 并没有产生明显的去极化作用。TiB₂ 生成反应所放出的能量是以热的形式释放于周围的电解质, 而不是以电能的形式使析出电位更正些。当然, 这只是根据实验事实所作的一些推测, 但和文献[8]所指出的如采用纯氯化物则 Ti(IV) 的还原分为三步的结论是一致的。只有当氯化物电解质中加入 NaF 后, 由于有足够的氟离子存在(F/Ti 分子比 ≥ 2), 增加了 Ti(III) 的稳定性, 才使 Ti(III) 一步还原为 Ti(0), 接着生成 TiB₂; 甚至是 TiCl_{6-x}F_x³⁻·BF₄⁻ (氟氯钛硼络离子) 在电极上放电, 一步合成 TiB₂, 才产生明显的去极化作用。这是本实验结果和文献资料的某些不同之处。X 射线分析表明, 残留电解质为 KNaTiF₆ 而非复杂的氟氯钛硼络离子, 也证明了我们分析的正确性。

从图3循环伏安曲线的波形和阴阳峰电位之间的距离也可看出, TiB₂ 的生成反应在本实验条件下是不可逆的。

2.2 电化学合成 TiB₂

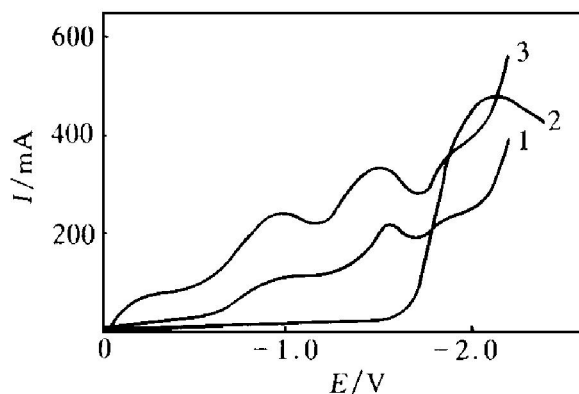


图2 不同电解质体系的线性伏安图

(800 °C, 扫描速度为 500 mV·s⁻¹)

- 1—NaCl-KCl-K₂TiF₆, C(K₂TiF₆) = 0.5% (摩尔分数);
2—NaCl-KCl-KBF₄, C(KBF₄) = 1.0% (摩尔分数);
3—NaCl-KCl-K₂TiF₆-KBF₄, C(K₂TiF₆) = 0.5% (摩尔分数),
C(KBF₄) = 2.0% (摩尔分数)

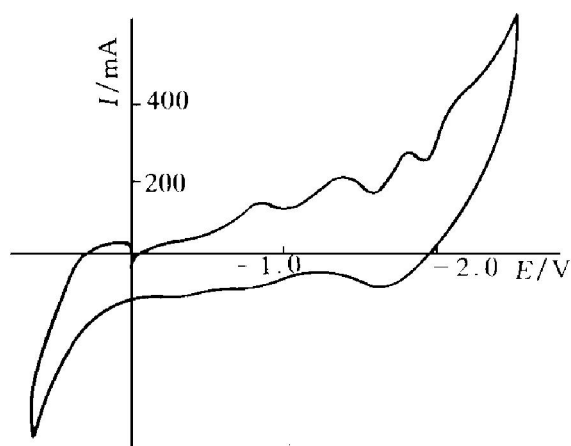


图3 NaCl-KCl-K₂TiF₆-KBF₄体系的循环伏安图
(800℃, 扫描速度为 200 mV·s⁻¹)

2.2.1 K₂TiF₆ 浓度的影响

在 800℃、B/Ti 比(熔体中硼与钛的摩尔比)为 4.5、阴极电流密度为 0.4 A·cm⁻²的条件下,对 K₂TiF₆ 摩尔分数 0.5%~6.0% 的范围进行了研究。试验结果表明:

(1) 当 K₂TiF₆ 摩尔分数小于 1.0% 时,钼基体上未出现 TiB₂ 镀层。

(2) 当 K₂TiF₆ 摩尔分数为 1.5%~4.0% 时,钼基体上有良好的 TiB₂ 镀层。图 4 为当 K₂TiF₆ 摩尔分数为 2.5% 时钼基体上镀层的电子扫描显微照片。图中, TiB₂ 镀层至少有 75 μm 厚,略不均匀。

(3) 当 K₂TiF₆ 摩尔分数大于 4.0% 时,钼基体和电解质中均形成了粉末状物质,经 X 射线衍射分析,证明其主要为 TiB₂,如图 5 所示。图 5 中还有 KNaTiF₆,为未洗净的电解质。

可见,要在钼基体上获得致密的 TiB₂ 镀层, K₂TiF₆ 摩尔分数以在 2.0%~4.0% 为宜。要制得粉末状的 TiB₂,可以适当增大 K₂TiF₆ 浓度。

2.2.2 B/Ti 比的影响

在 800℃, K₂TiF₆ 摩尔分数为 2.5%、阴极电流密度为 0.4 A·cm⁻²的条件下,分别对 B/Ti 比为 3.0、3.5、4.0、4.5 和 5.0 做了研究。分析结果表明:

(1) 当 B/Ti < 4.0 时,钼基体上几乎没

有 TiB₂ 镀层或粉末产生。

(2) 当 B/Ti > 4.0 时,钼基体上有 TiB₂ 镀层或粉末出现。且 B/Ti 比越高,镀层微粒越细。图 6 为 B/Ti 比为 5.0 时镀层的扫描电子显微照片。

可见,在电化学合成 TiB₂ 的过程中, B/Ti 比宜控制在 4~5。

2.2.3 阴极电流密度的影响

在 800℃、B/Ti 比为 5.0、K₂TiF₆ 摩尔分数为 2.5% 的条件下,研究了阴极电流密度对合成 TiB₂ 的影响。

试验选择阴极电流密度(CCD)范围为 0.1

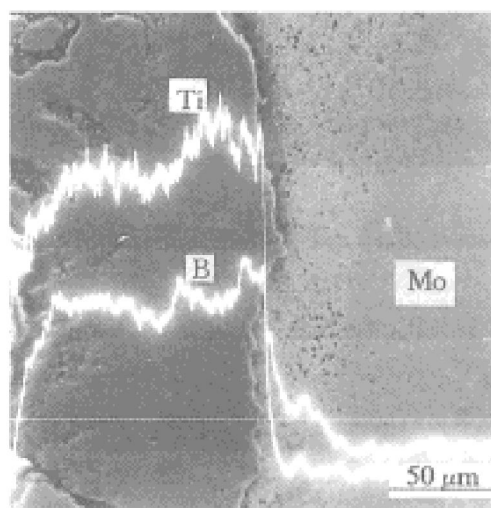


图4 K₂TiF₆ 摩尔分数为 2.5% 时
镀层的电子显微照片

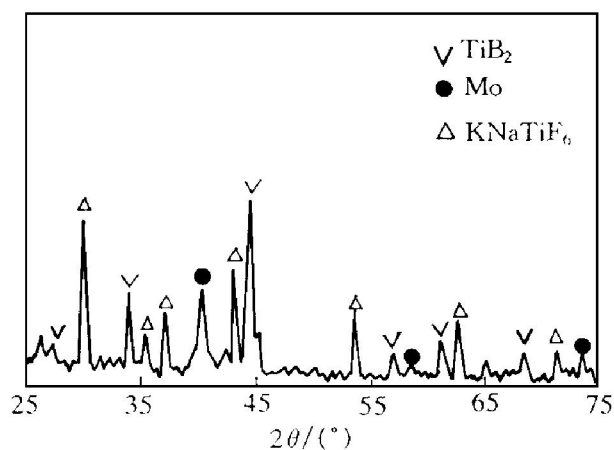


图5 K₂TiF₆ 摩尔分数为 2.5% 时
粉末的 X 射线衍射图

(其中, KNaTiF₆ 为未被洗净的电解质)

$\sim 0.9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。研究结果表明:

(1) 当 $\text{CCD} < 0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 基本上没有 TiB_2 镀层或粉末的形成。

(2) 当 CCD 为 $0.2 \sim 0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 有 TiB_2 镀层在钼基体上形成。图 7 为 $\text{CCD} = 0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时制得的 TiB_2 镀层的微观形貌照片。

(3) 当 $\text{CCD} > 0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 在钼基体上易产生疏松的 TiB_2 镀层或粉末, 电解质内也存在少量 TiB_2 粉末。在 $\text{CCD} = 0.9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下合成 TiB_2 时, 从阴极基体刮下的粉末

的 X 射线衍射图见图 8。其相组成有 TiB_2 、 Mo 及 K_2MoO_4 等。 K_2MoO_4 相可能是钼棒在电解过程中被炉体内残留的氧气所氧化而形成的。

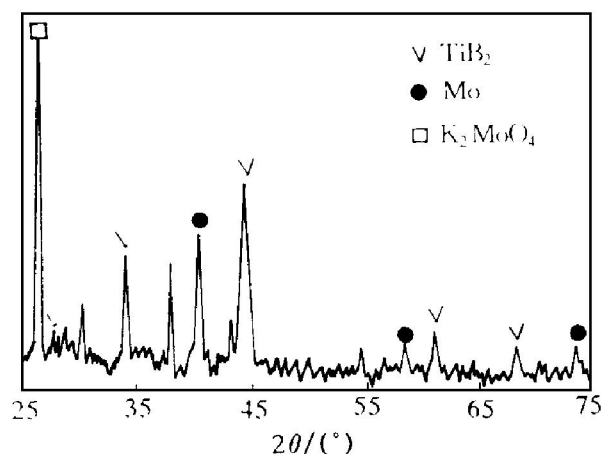


图 8 阴极电流密度为 $0.9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时粉末的 X 射线衍射图

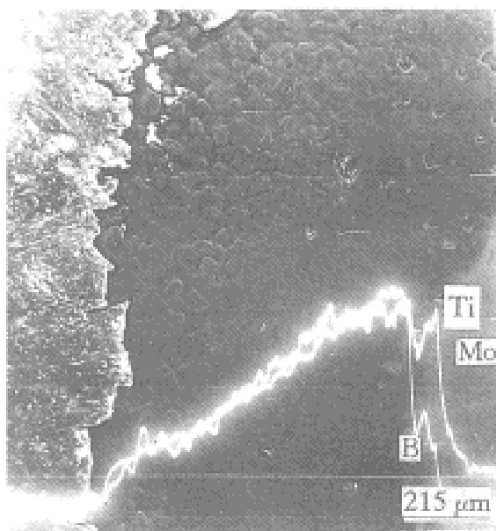


图 6 $\text{B}/\text{Ti} = 5.0$ 时镀层的电子显微照片

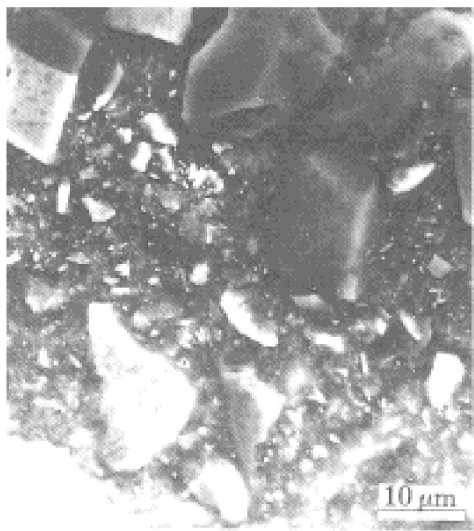


图 7 阴极电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时镀层的电子显微照片

2.2.4 电解温度对电化学合成的影响

在温度范围 $700 \sim 860 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 内对各种不同条件做了一系列试验。

从试验分析结果看, 当温度较低时 ($700 \sim 750 \text{ }^{\circ}\text{C}$), 得到的 TiB_2 量较少; 当温度高于 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 由于 NaCl 及 KCl 的挥发及存在 KBF_4 的分解反应 $\text{KBF}_4 = \text{KF} + \text{BF}_3 \uparrow$, 造成 KBF_4 大量损耗, 得到的 TiB_2 镀层或粉末也较少。可见, 温度以控制在 $750 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 为宜。

3 结论

在 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6-\text{KBF}_4$ 熔盐体系中, $\text{Ti}(\text{IV})$ 、 $\text{B}(\text{III})$ 的阴极析出过程及 TiB_2 的合成机理为:

(1) $\text{Ti}(\text{IV})$ 在阴极经过三步放电 $\text{Ti}(\text{IV}) \rightarrow \text{Ti}(\text{III}) \rightarrow \text{Ti}(\text{II}) \rightarrow \text{Ti}(\text{0})$ 还原为金属钛。

(2) $\text{B}(\text{III})$ 在阴极经一步三电子放电 $\text{B}(\text{III}) \rightarrow \text{B}(\text{0})$ 还原为单质硼。

(3) TiB_2 的合成是后置反应, 且不可逆。该反应不仅在电极表面发生, 也可能在电解质中发生。

在 $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6\text{-KBF}_4$ 熔盐体系中, 电解合成 TiB_2 的条件为: K_2TiF_6 摩尔分数为 1.5%~4.0%; B/Ti 比以 4~5 为宜; CCD 在 0.2~0.6 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时可得到 TiB_2 镀层, 在 0.6~0.9 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时可制得 TiB_2 粉末; 电解温度以 750~800 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。温度升高, 电解质的挥发损失明显增多。

参考文献

1 Kiessling R. *Acta Chem Scand*, 1949, 90: 3.

- 2 基费尔著, 王少刚译. 硬质合金. 北京: 中国工业出版社, 1963.
- 3 Mackenna P M. *Ind Eng Chem*, 1936, 28: 767.
- 4 James A N *et al.* *J Electrochem Society*, 1951, 12: 465.
- 5 Makyta M, Matiasovsky K, Taranenko V I. *Electrochimia Acta*, 1989, 34: 861.
- 6 Wendt H, Reuhl K, Schwarz V. *Electrochimia Acta*, 1992, 37: 237.
- 7 Wendt H, Reuhl K, Schwarz V. *J Applied Electrochem*, 1992, 22: 161.
- 8 Taranenko V I, Zarutskn I V *et al.* *Electrochimica Acta*, 1992, 37: 263.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF TiB_2 IN CHLORIDE MOLTEN SALTS

Wang Huazhang, Tang Xiao, Yang Jianhong, Shi Jianrong
Department of Metallurgy,
Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT Titanium diboride is considered to be an attractive material in constructional and functional ceramics fields for its characteristics such as good refractoriness, high conductivity and resistance to corrosion. The mechanism of the cathode process of Ti(IV), B(III) in molten $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6\text{-KBF}_4$ system was investigated by means of linear and cyclic voltammetry. The optimum operational parameters for electrochemical synthesis of TiB_2 compact coatings or powders have been obtained in the same molten salts system.

Key words molten salts electrolysis electrochemical synthesis TiB_2

(编辑 李 军)