

碳热还原法合成 TiC-SiC 复合粉末及其生长机理

胡继林^{1,2}, 肖汉宁¹, 李青¹, 郭文明¹, 高朋召¹

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南人文科技学院 化学与材料科学系, 娄底 417000)

摘要: 以硅溶胶、炭黑和 TiO₂ 为原料, 采用碳热还原法合成 TiC-SiC 复合粉末。研究反应温度和 TiO₂ 添加量对合成 TiC-SiC 复合粉末的物相组成和显微形貌的影响; 对反应过程进行热力学分析和计算, 探讨 TiC-SiC 复合粉末的生长机理。结果表明: TiC-SiC 复合粉末适宜的合成条件为在 1 600 °C 保温 1 h; 在反应过程中, TiC 先于 SiC 形成, TiC 的形成抑制了 SiC 颗粒的生长; 当复合粉末中 TiC 的含量(质量分数)为 10% 左右时, SiC 的合成过程由气-固(V-S)机理反应转变为气-固机理和气-气机理共同反应; 复合粉末主要由球状颗粒、短棒状颗粒以及少量晶须组成; 随着复合粉末中 TiC 含量的增加, SiC 晶须的生长受到抑制, 其形貌逐步由长纤维状向短棒状和颗粒状过渡。

关键词: TiC-SiC; 复合粉末; 碳热还原法; 生长机理

中图分类号: TQ163

Synthesis and growth mechanism of TiC-SiC composite powders by carbothermal reduction

HU Ji-lin^{1,2}, XIAO Han-ning¹, LI Qing¹, GUO Wen-ming¹, GAO Peng-zhao¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Department of Chemistry and Materials Science,

Hunan Institute of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China)

Abstract: The TiC-SiC composite powders were synthesized by carbothermal reduction using silica sol, carbon black and titanium oxide as raw materials. The effects of reaction temperature and titanium oxide content on the phase compositions and morphologies of TiC-SiC composite powders were investigated. The thermodynamic analysis and calculation were performed systematically during the reaction, and the growth mechanism of TiC-SiC composite powders was discussed. The results show that synthesizing TiC-SiC composite powders at 1 600 °C for 1 h is suitable. In the reaction process, TiC forms ahead SiC, and the formation of TiC inhibits the grain growth of SiC particles. When TiC content (mass fraction) is about 10%, the formation mechanism of SiC is transferred from vapor-solid mechanism to the combination of vapor-solid and vapor-vapor mechanism. The composite powders are mainly composed of spheric particles, short rod-like particles and a small amount of whiskers. With the increase of TiC content in the composite powders, the growth of SiC whiskers is inhibited and the morphology of SiC gradually transferred from long fiber to short rod-like and round-like particles.

Key words: TiC-SiC; composite powder; carbothermal reduction; growth mechanism

碳化硅(SiC)陶瓷因具有高硬度、优良的抗蠕变能力和高温抗氧化性能, 已成为引人注目的耐磨和高温结构材料, 在机械、化工、能源和军工等领域已获得

广泛应用, 是很有前途的工程材料^[1-3]。和其他许多结构陶瓷一样, SiC 陶瓷的断裂韧性低($< 4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 具有对缺陷和冲击的高度敏感性及较低的可靠性, 从

而限制了它的应用范围。

在 SiC 基体中添加第二相粒子是克服 SiC 陶瓷材料脆性的有效途径之一。添加第二相粒子可以改善单一陶瓷材料的强度和断裂韧性。过渡金属元素的硼化物和碳化物由于在高温下仍具有很高的硬度和化学稳定性,因此在许多复合材料体系中作为增强相得到广泛研究^[4-5]。TiC 具有较高的断裂韧性,高熔点($> 3\ 000$)、高硬度(维氏硬度为 28~35 GPa)、良好的导电性和化学稳定性,是一种重要的工程陶瓷材料,已广泛用作航空部件、切削刀具、防弹装甲、机械耐磨部件等^[6-8]。关于添加 TiC 粒子改善 SiC 陶瓷力学性能研究已有不少文献报道。JIANG 等^[9]研究了不同 TiC 添加量对 α -SiC 的力学性能和氧化行为的影响,在最佳制备条件下,材料的断裂韧性和弯曲强度分别达到 7.15 MPa·m^{1/2} 和 589 MPa。HYUN 等^[10]以 TiC 含量(质量分数)为 30%的 α -SiC 和 β -SiC 粉末为原料,研究了起始 α -SiC 的含量对热压 SiC-TiC 复相陶瓷的显微结构和力学性能的影响。为提高 SiC-TiC 复相陶瓷的力学性能,ROBAYIE 等^[11]以细磨后的 SiC 和 TiC 颗粒为原料,通过热压制备了 TiC-SiC 复相陶瓷。CHEN 等^[12]则以 TiC 和 SiC 为原料,在 1 650~2 000 范围内和 Ar 气保护条件下,通过两步法制备出 TiC-SiC 复合材料,并对其力学、热学和电学等性能进行了研究。

要制备性能优良的 TiC-SiC 复合材料,获得混合均匀且不团聚的 TiC 和 SiC 起始粉末原料非常重要。文献所述研究工作^[10-12],基本都是用 TiC 和 SiC 粉末直接混合然后通过热压烧结来制备 TiC-SiC 复合材料。但机械混合法难以制备组分均匀的粉末原料,对复合材料的微观结构及性能产生不利影响。合成高纯超细的 TiC-SiC 复合粉末是制备性能优异的 TiC-SiC 复合材料的基础,目前,关于采用碳热还原法合成 TiC-SiC 复合粉末的文献报道较少,对复合粉末的合成反应过程和生长机理研究尚未见文献报道。为进一步改善 TiC 与 SiC 的复合效果,本文作者采用溶胶-凝胶和碳热还原法合成 TiC-SiC 复合粉末,分析了反应温度、TiO₂添加量对 TiC-SiC 复合粉末的物相组成和显微形貌的影响,探讨了 TiC-SiC 复合粉末的生长机理。

1 实验

采用商品硅溶胶,用阳离子交换树脂除 Na⁺后,Na 的质量分数少于 0.06%,SiO₂ 为 26%~28%;TiO₂ 粉末由汕头市光华化学厂生产,化学纯,含量为

99.0%;炭黑为南坪炭黑厂生产,粒径约为 20 nm,灰分少于 0.1%。

实验流程如图 1 所示。将各原料按一定比例精确配料,然后以无水乙醇为分散介质,以 SiC 球石为研磨介质,在行星式球磨机上球磨混合 30 min,转速为 600 r/min。混合料经 80 干燥 24 h 后获得凝胶样品,然后将凝胶粉末放入石墨坩埚内,在多功能热压炉($\Phi 100-1$ 型)中于 1 300~1 700 下合成 TiC-SiC 复合粉末,升温速率为 20 /min,保护气氛为 Ar 气,保温 1 h 后停止加热,随炉冷却至室温。

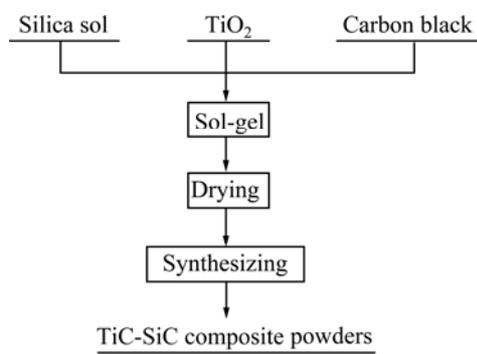


图 1 TiC-SiC 复合粉末合成的实验流程

Fig.1 Procedure of preparation of TiC-SiC composite powders

采用 X 射线衍射仪(XRD ,D/max2200PC) 对所合成的样品进行物相组成分析;用电子分析天平测定反应前后的物料的质量损失,以判断反应进行的程度;采用扫描电镜(SEM, FEI QUANTA200)和透射电镜(TEM, JEM-3010)观察复合粉末的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 复合粉末的物相分析

图 2 所示为不同温度下合成的 Ti/Si 摩尔比为 20:80 的 TiC-SiC 复合粉末的 XRD 谱。从图 2 中可以看出,合成温度对粉末样品的物相组成有很大影响。当合成温度为 1 300 时,粉末样品的 XRD 谱上存在 SiO₂、TiO₂、Ti₃O₅ 和 TiC 的衍射峰,表明 TiO₂ 和炭黑的混合物在 1 300 下开始发生碳热还原反应。当合成温度为 1 400 时,粉末样品的 XRD 谱主要为 SiO₂ 和 TiC 的衍射峰,而 TiO₂ 和 Ti₃O₅ 的衍射峰消失。随着反应温度的升高,TiC 的衍射峰增强。当反应温度为 1 500 时,所得粉末样品的 XRD 衍射峰变化不大,仍然以 SiO₂ 和 TiC 的衍射峰为主,这表明 SiO₂ 和炭黑的混合物在该温度下仍无明显的碳热还原生成

SiC 的反应。反应温度进一步升高至 1 600 时, 从 XRD 谱上可看到, 主晶相为 SiC 和 TiC, 其他晶相已消失, 这表明在此温度下碳热还原反应已基本完全。合成温度进一步升高至 1 700 时, 复合粉末特征峰的峰形更加尖锐, 这表明在此温度下生成的 SiC 和 TiC 的晶粒更大, 结晶度更好。

图 3 所示为 1 600 下不同 Ti/Si 摩尔比复合粉末样品的 XRD 谱。从图 3 中可以看出, 随着 Ti/Si 摩尔比的增加, 所制得粉末样品的 TiC 衍射峰强度明显增强, 表明有更多的 TiC 生成。同时, XRD 谱中仅有 SiC 和 TiC 的衍射峰, 无其他杂质的衍射峰存在, 说明合成反应已完全。

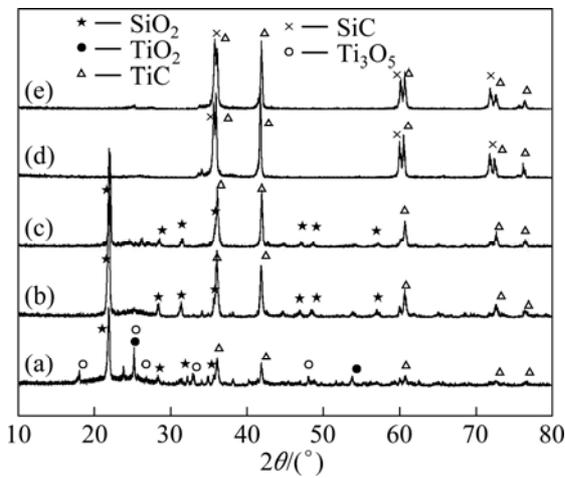


图 2 不同温度下 Ti/Si 摩尔比为 20:80 的样品的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of composite powders with Ti/Si molar ratio of 20:80 at different temperatures: (a) 1 300 ; (b) 1 400 ; (c) 1 500 ; (d) 1 600 ; (e) 1 700

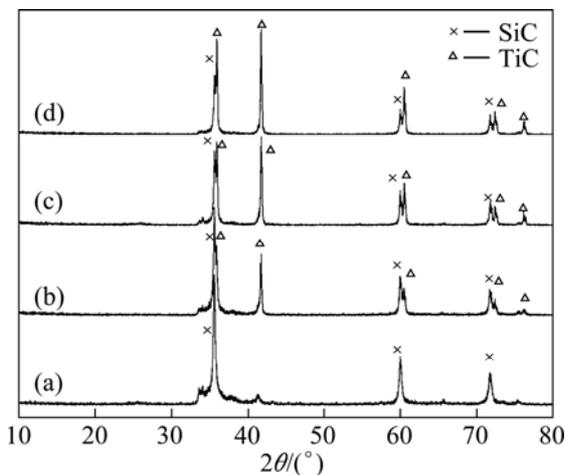


图 3 在 1 600 下不同 Ti/Si 摩尔比粉末样品的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of composite powders obtained at 1 600 with different Ti/Si molar ratios: (a) $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=0:100$; (b) $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=10:90$; (c) $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=20:80$; (d) $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=30:70$

2.2 合成反应转化程度分析

SiO₂ 和 TiO₂ 的碳热还原反应均会生成 CO 气体, 用 CO 气体逸出导致的样品质量损失可评价反应过程进行的程度。本研究以实测反应质量损失量与理论质量损失量的比值来判断反应进行的程度。TiC-SiC 复合粉末样品合成过程中相对质量损失量随温度的变化如表 1 所列。

表 1 复合粉末样品的相对质量损失量与合成温度的关系
Table 1 Relationship between relative ignition loss and reaction temperature for products

Reaction temperature/	Relative ignition loss /%
1 300	20.72
1 400	50.08
1 500	68.01
1 600	104.80
1 700	106.89

由表 1 可知, 随着反应温度的升高, 相对质量损失量也随之增加。当反应温度为 1 500 时, 相对质量损失量为 68.01%, 而反应温度升高至 1 600 时, 相对质量损失量达到 104.80%, 超过了理论质量损失量, 反应温度继续升高到 1 700 时, 相对质量损失量增加约 2%。以上结果表明, 在 1 600 下碳热还原反应已基本完成, 与 XRD 分析的结果一致。

在 1 600 下的实际质量损失量超过理论质量损失量的主要原因是: 在高温下 SiO₂ 的碳热还原反应分两步进行, 首先还原为气态 SiO, 然后再进一步还原转变为 SiC(见表 2); 合成过程中有部分 SiO 与 CO 气体一起从系统中逸出, 从而造成实测质量损失量超过理论质量损失量。

表 2 TiC-SiC 粉末合成过程中体系可能发生的反应^[13-16]

Table 2 Possible reactions of TiC-SiC powder during synthesis

Reaction No.	Reaction equation
1	$\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
2	$\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$
3	$\text{SiO}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) = \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
4	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$
5	$4\text{TiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Ti}_4\text{O}_7(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$
6	$3\text{Ti}_4\text{O}_7(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = 4\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$
7	$\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s}) + 8\text{C}(\text{s}) = 3\text{TiC}(\text{s}) + 5\text{CO}(\text{g})$

2.3 复合粉末的显微结构分析

在 1 600 ℃ 下保温 1 h 所得不同 Ti/Si 比粉末样品的 SEM 像如图 4 所示。从图 4(a)~(d)中可以看出, 纯 SiC 粉末样品主要为球状颗粒。加入 Ti 源后, 不同 Ti/Si 比的复合粉末的微观形貌发生改变。从图 4(b)中可以看出, 样品中除颗粒外, 还有一定数量的晶须(或纤维)出现。用 TEM 对晶须进行了进一步的观察, 其典型的结构特征如图 5 所示。由图 5 可见, 粉末中的晶须

比较细长, 直径在 30~100 nm 之间。从外形上看, 既有内部空心的竹节状晶须(见图 5(a)), 也有表面不平滑的较粗的长棒状晶须(见图 5(b)), 还有一些实心的具有孪晶结构的纤维状晶须(见图 5(c))。以上结构表明, 当复合粉末中含有一定量的 TiC 时, Ti 的存在改变了 SiC 粉末的生长方式。比较图 4(b)~(d)可知, 随着复合粉末中 TiC 含量的增加, SiC 晶须的生长受到抑制, 逐步由长纤维状向短棒状和颗粒状过渡。

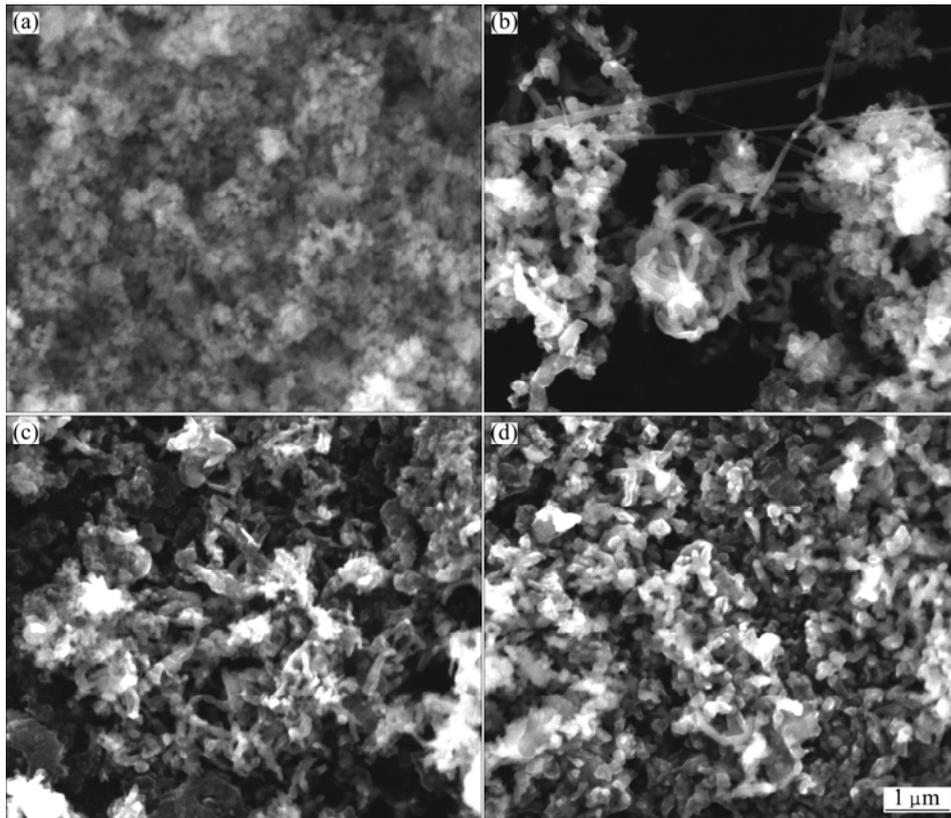


图 4 在 1 600 ℃ 下合成的不同 Ti/Si 摩尔比粉末样品的 SEM 像

Fig.4 SEM images of powder samples with different Ti/Si ratios synthesized at 1 600 ℃ for 1 h: (a) $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=0:100$; (b) $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=10:90$; (c) $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=20:80$; (d) $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=30:70$

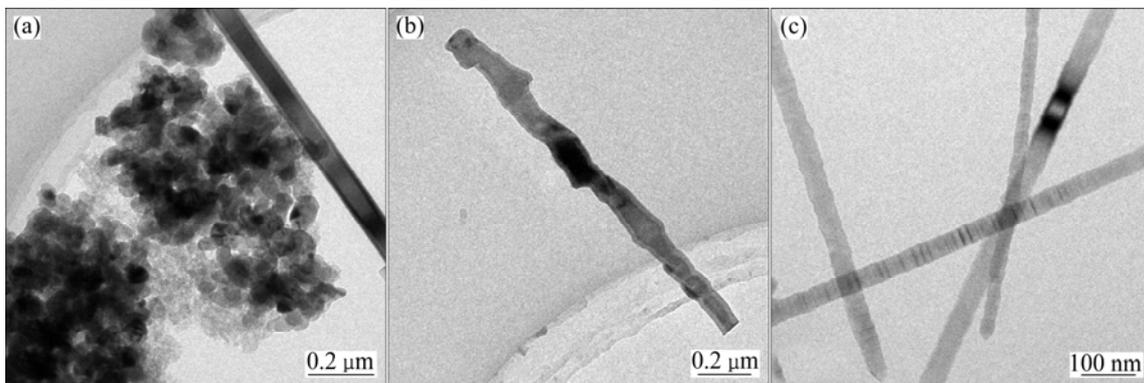


图 5 在 1 600 ℃ 下合成 Ti/Si 摩尔比为 10:90 的粉末样品的 TEM 像

Fig.5 TEM images of powder samples with $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=10:90$ synthesized at 1 600 ℃ for 1 h

2.4 合成机理

TiC-SiC 复合粉末在高温合成过程中可能发生的化学反应如表 2 所列。

由表 2 可知, SiC 的合成主要是按反应(1)~(3)进行,其中反应(1)是关键。由热力学分析表明,在 1 750

反应(1)的 ΔG_T 才开始变为负值,这高于合成 SiC 的实际温度,主要原因在于:一方面热力学理论分析是假定气相的压力均为 0.1 MPa,而在本实验条件下,实际上 SiO 和 CO 气体的分压是很低的;另一方面,先驱体凝胶粉末中的 SiO₂ 和炭黑粒子均非常小,两者的反应活性大大增加,这两方面的因素都促使反应(1)可以在较低的温度下发生。图 2 所示的 XRD 谱表明在 1 600 下 SiC 的合成反应已发生。

在本实验中,碳热还原反应之初主要靠 SiO₂ 与 C 颗粒之间的直接接触,是纯粹的固-固反应,生成的 SiO 气体与 C 颗粒通过反应(2)生成 SiC 颗粒,该反应是以 C 颗粒为核的气-固反应,因此,反应物 C 颗粒的形状和大小决定了产物 SiC 颗粒的形状和大小,所以反应式(2)是生成 SiC 颗粒的主要反应。随着反应的进行, SiO₂ 与 C 颗粒之间的接触逐渐减弱,同时生成的 SiC 阻碍了 C 的固相扩散以及 SiO 的气相扩散。这样, SiC 就可能通过 SiO 和 CO 按反应(3)生成,而该反应是两种气体 SiO 和 CO 之间的气-气反应,反应产物 SiC 独立成核生长,与 C 颗粒的大小无关,因此,反应(3)可能是 SiC 晶须生长的主要反应^[17-18]。

TiC 的合成主要是反应(5)~(7),可见 TiO₂ 在与 C 反应的过程中首先要生成 Ti₄O₇、Ti₃O₅ 等中间产物,最后才生成 TiC。经热力学计算,反应(5)、(6)和(7)的起始反应温度分别为 1 087、1 182 和 1 334 ,当温度高于 1 334 时, TiC 按反应(7)大量生成。由此可知,在 1 300 以上反应所得样品中应该没有 Ti₄O₇ 的存在,因为在 1 300 时, Ti₄O₇ 的生成以及向 Ti₃O₅ 转化的反应早已完成。此外,由于凝胶粉末中炭黑颗粒完全覆盖在 TiO₂ 颗粒的表面,大大增加了两者的接触面积,从而也使得反应物之间能够在较低的温度下发生,生成 TiC。这一分析结果与 XRD 的测试结果一致。

由热力学分析和 XRD 的测试结果可知, TiC 先于 SiC 形成,而且先形成的 TiC 会抑制 SiC 颗粒的生长,同时改变其生长方式。当体系中 TiC 含量较小时(10%左右),可以促使 SiC 以气-固机理形成球状和短棒状结构,同时以气-气机理生成晶须结构。而当体系中的 TiC 含量较大(20%)时, SiC 则主要以气-固机理反应生成球状和短棒状等结构。

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶和碳热还原法合成了 TiC-SiC 复合粉末。合成反应温度对复合粉末的形成起重要作用,在本实验条件下,合适的反应条件为在 1 600 下保温 1 h。

2) 当复合粉末中 TiC 含量为 10%左右时, TiC 的生成一方面可以抑制 SiC 颗粒的长大,同时改变了 SiC 颗粒的生长方式,使得 SiC 的合成从气-固机理转变为气-固机理和气-气机理共同作用,从而促使 SiC 从单一的球状晶体转变为形成球状、棒状以及晶须等多样化结构。

3) 体系中 TiC 的含量增加到 20%以上时, SiC 通过气-固机理反应生成球状和棒状结构。

REFERENCES

- [1] LI Ke-zhi, WEI Jian, LI He-jun, WANG Chuang, JIAO Geng-sheng. Silicon assistant carbothermal reduction for SiC powders[J]. J Univ Sci Technol Beijing, 2008, 15(4): 484-488.
- [2] XU X, MEI S, FERREIRA J M F, NISHIMURA T, HIROSAKI N. Silicon carbide ceramics through temperature-induced gelation and pressureless sintering[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 382(1/2): 335-340.
- [3] 丁玉生,董绍明,高乐,何平,张翔宇,江东亮. 烧结温度对 C_f/SiC 复合材料结构及性能的影响[J]. 无机材料学报, 2008, 23(6): 1151-1154.
DING Yu-sheng, DONG Shao-ming, GAO Le, HE Ping, ZHANG Xiang-yu, JIANG Dong-liang. Effect of sintering temperature on microstructure and properties of C_f/SiC composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(6): 1151-1154.
- [4] ZHANG Xing-hong, HU Ping, HAN Jie-cai, MENG Song-he. Ablation behavior of ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions[J]. Compos Sci Technol, 2008, 68(7/8): 1718-1726.
- [5] 颜建辉,张厚安,李益民. TiC-TiB₂增强 MoSi₂复合材料的力学性能及抗氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1424-1430.
YAN Jian-hui, ZHANG Hou-an, LI Yi-min. Mechanical properties and oxidation resistance behavior of TiC-TiB₂ reinforced MoSi₂ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1424-1430.
- [6] DURLU N. Titanium carbide based composites for high temperature applications[J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19(13/14): 2415-2419.

- [7] VALLAURI D, DEORSOLA F A. Synthesis of TiC-TiB₂-Ni cermets by thermal explosion under pressure[J]. Mater Res Bull, 2009, 44(7): 1528–1533.
- [8] SUN Lan, PAN Jin-sheng, LIN Chang-jian. Wear behavior of TiC-MoSi₂ composites[J]. Mater Lett, 2003, 57(7): 1239–1243.
- [9] JIANG D L, WANG J H, LI Y L, MA L T. Studies on the strengthening of silicon carbide-based multiphase ceramics I: The SiC-TiC system[J]. Mater Sci Eng A, 1989, 109: 401–406.
- [10] HYUN G A, YOUNG W K, JUNE G L. Effect of initial α -phase content of SiC on microstructure and mechanical properties of SiC-TiC composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(1): 93–98.
- [11] ROBAYIE J A, KOPP C, HAUSNER H. The influence of processing parameters on microstructure and mechanical properties of SiC-TiC_p ceramics[J]. Ceram Int, 1995, 21(4): 297–301.
- [12] CHEN J, LI W J, JIANG W. Characterization of sintered TiC-SiC composites[J]. Ceram Int, 2009, 35(8): 3125–3129.
- [13] SHARMA N K, WILLIAMS W S, ZANGVIL A. Formation and structure of silicon carbide whiskers from rice hulls[J]. J Am Ceram Soc, 1984, 67(11): 715–720.
- [14] BIERNACKI J J, WOTZAK G P. Stoichiometry of the C + SiO₂ reaction[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(1): 122–129.
- [15] HASSINE N A, BINNER J G P, CROSS T E. Synthesis of refractory metal carbide powders via microwave carbothermal reduction[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1995, 13(6): 353–358.
- [16] PREISS H, BERGER L M, SCHULTZE D. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors[J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19(2): 195–206.
- [17] RAMAN V, BHATIA G, BHARDWAJ S, SRIVASTVA A K, SOOD K N. Synthesis of silicon carbide nanofibers by sol-gel and polymer blend techniques[J]. J Mater Sci, 2005, 40(6): 1521–1527.
- [18] SILVA P C, FIGUEIREDO J L. Production of SiC and Si₃N₄ whiskers in C + SiO₂ solid mixtures[J]. Mater Chem Phys, 2001, 72(3): 326–331.

(编辑 何学锋)