

## TiB<sub>2</sub> 合成反应机理的优势区相图分析

马爱琼, 蒋明学

(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

**摘 要:** 以 TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、C 为原料, 采用碳热还原法合成 TiB<sub>2</sub> 粉末。通过热力学分析, 绘制 Ti-C-O、B-C-O 系统的优势区相图和 TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 系统的优势区相图叠加图, 从优势区相图的角度研究碳热还原法合成 TiB<sub>2</sub> 的反应机理。结果表明: 在 Ti-C-O 系统中, 随着反应温度的升高, TiO<sub>2</sub> 被碳还原的先后顺序为 TiO<sub>2</sub>→Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>→Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>→Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其中中间产物 Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 和 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 最容易出现, 也是较稳定的。在 B-C-O 系统中, 随着碳热还原反应的进行, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被 C 还原生成 B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 进一步被碳还原生成 B<sub>4</sub>C。碳热还原 TiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成 TiB<sub>2</sub> 的反应机理如下: 在 1 200~1 300 °C 温度下, TiO<sub>2</sub> 被 C 还原成中间产物 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>; 在 1 250~1 300 °C 温度范围, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被 C 还原生成中间气相产物 B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 当还原反应温度达到 1 300 °C 以上时, 中间产物 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 与 B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 一起被 C 还原生成 TiB<sub>2</sub>。

**关键词:** TiB<sub>2</sub>; 优势区相图; 碳热还原法; 反应机理

**中图分类号:** TQ174

**文献标志码:** A

## Predominance area phase diagram analysis about synthetic reaction mechanism of TiB<sub>2</sub>

MA Ai-qiong, JIANG Ming-xue

(School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Using TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and C as raw material, TiB<sub>2</sub> powder was synthesized by carbothermal reduction. The predominance area phase diagram (PAPD) of Ti-C-O system and B-C-O system were plotted by thermodynamic analysis. In addition, the superposition of predominance area phase diagram of TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C system was achieved. The reaction mechanism of synthesizing TiB<sub>2</sub> by carbothermal reduction was studied from the standpoint of predominance area phase diagram (PAPD). The results show that in Ti-C-O system, with reaction temperature rising, TiO<sub>2</sub> was reduced according to following subsequence: TiO<sub>2</sub>→Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>→Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>→Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In these intermediate products, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> appear easily. In B-C-O system, along with carbothermal reduction happening, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is reduced to revert B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> while B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is further reduced by carbon to revert B<sub>4</sub>C. The reaction mechanism of synthesizing TiB<sub>2</sub> by carbothermal reducing TiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be depicted by the following reactions: at reduction temperature area of 1 200–1 300 °C and 1 250–1 300 °C, TiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are reduced by carbon to revert intermediate products Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectively, when the reduction temperature reaches above 1 300 °C, the intermediate products Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are together reduced by carbon to form product TiB<sub>2</sub>.

**Key words:** TiB<sub>2</sub>; predominance area phase diagram; carbothermal reduction; reaction mechanism

硼化钛(TiB<sub>2</sub>)是一种新型的多功能材料,它具有高强度、高硬度、耐高温、耐酸碱腐蚀、耐磨损以及良好的导电性和导热性等优点,广泛用于制备金属陶瓷、

切削工具、模具、熔炼金属用坩埚,作为复合材料的增强相。尤其是硼化钛具有优良的导电性和不与金属铝液及冰晶石反应的特点,用于制备铝电解槽的阴极,

**基金项目:** 陕西省教育厅自然科学专项科研基金资助(09JK532); 陕西省重点学科建设专项资金资助项目

**收稿日期:** 2010-05-05; **修订日期:** 2010-10-28

**通信作者:** 马爱琼, 副教授, 博士; 电话: 029-82205798; E-mail: maaiqiong@xauat.edu.cn

具有极大的开发价值和应用前景<sup>[1-4]</sup>, 近年来受到极大的关注。但是, 到目前为止,  $\text{TiB}_2$  材料并没有获得大规模的工业应用, 其中一个关键的原因在于  $\text{TiB}_2$  原料价格昂贵, 生产成本过高。因此, 制备原料来源广、价格低廉、纯度高、粒度小、粒度分布窄的硼化钛粉末是目前研究的焦点<sup>[5-9]</sup>。与自蔓延高温合成法相比, 以钛白粉、氧化硼、炭粉为原料, 采用碳热还原法制备  $\text{TiB}_2$  具有这方面的原料成本低、来源广、合成简单等优点, 是目前工业上生产  $\text{TiB}_2$  的主要方法, 有望降低  $\text{TiB}_2$  材料的生产成本, 扩大  $\text{TiB}_2$  材料的应用范围。

在  $\text{TiB}_2$  粉末合成过程中, 为了得到合适的粉末, 对反应机理的充分理解是十分必要的。研究碳热还原  $\text{TiO}_2$  与  $\text{B}_2\text{O}_3$  合成  $\text{TiB}_2$  的反应机理, 不仅有助于理解  $\text{TiB}_2$  粉末合成反应的本质、合成反应中所出现的物相、合成反应的传质机理, 且对采用碳热还原法制备其它金属陶瓷粉末也有指导意义。

优势区相图(Predominance area phase diagram, PAPD)是一种包括化学反应体系的广义相图, 近几年来, 在无机材料中, 特别是在陶瓷中的应用逐渐增多, 主要是因为非氧化物如硼化物和碳化物等材料在合成过程中均有气体参加, 应用优势区相图易于确定体系中凝聚相与气体和温度的关系, 并进一步明确合成反应顺序与机理。本文作者通过对 Ti-C-O 和 B-C-O 系统进行热力学分析<sup>[10-12]</sup>, 绘制了相应系统的优势区相图, 并通过对 Ti-C-O 和 B-C-O 系统优势区相图的叠加, 得到了  $\text{TiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ -C 系统的优势区相图叠加图, 并在此基础上分析碳热还原  $\text{TiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  合成  $\text{TiB}_2$  的反应机理。

## 1 实验

将  $\text{TiO}_2$  粉末(纯度为 99.95%, 平均粒径为 1.75  $\mu\text{m}$ )、 $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末(纯度为 98.8%, 平均粒径为 2.62  $\mu\text{m}$ )、石墨粉(纯度为 99.49%, 平均粒径为 0.5  $\mu\text{m}$ )按 1:2:5.5(摩尔比)放入尼龙球磨罐中以蒸馏水混合, 以刚玉为研磨介质, 其中料、球和水的质量比为 1:5:1.5, 湿磨 24 h 后, 取出料浆, 在烘箱中进行 110  $^{\circ}\text{C}$ 、24 h 干燥, 过 88  $\mu\text{m}$  筛。

将 3% 无水乙醇和 0.2% 的糊精(质量分数)加入到粉料中, 搅拌碾压均匀, 用内径为  $d 38 \text{ mm}$  的模具, 在 20 MPa 的压力下压制成  $d 38 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$  的圆柱形试样。将压制好的生坯试样在烘箱中进行 110  $^{\circ}\text{C}$ 、24 h 干燥。

将制备好的试样置于 ZT-50-20Y 真空碳管炉内, 对炉内抽真空至 50 Pa 以下, 并充氩气洗炉 2~3 次, 最后, 在抽真空的条件下加热至设定合成温度, 反应温度分别设定为 900、1 000、1 100、1 200、1 300、1 400 和 1 450  $^{\circ}\text{C}$ 。升温速度平均为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 在合成温度下保温 3 h, 并定时记录炉内温度和压力变化情况, 在合成反应结束后, 以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降温速率迅速冷却至室温。

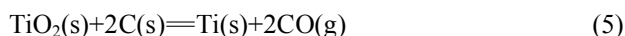
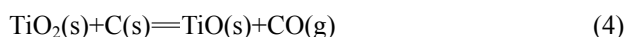
采用日本理学公司生产的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪对合成试样进行 XRD 分析, 采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 型扫描电子显微镜对试样进行 SEM 分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 对 $\text{TiB}_2$ 合成反应机理的优势区相图分析

#### 2.1.1 Ti-C-O 系优势区相图

在 Ti-C-O 系中, 所存在的化学反应如下所示, 利用文献[10-12]所提供的热力学数据, 可求得各反应相应的  $\Delta G \sim T$  关系:



经热力学计算, 反应方程式(1)~(5)的吉布斯自由能( $\Delta G$ )与温度( $T$ )的关系如图 1 所示。

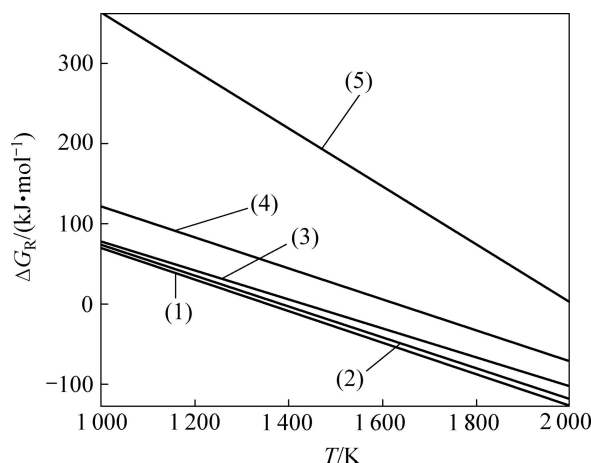


图 1 反应方程式(1)~(5)的吉布斯自由能与温度的关系

Fig.1 Relationship between Gibbs free energy of reactions (1)~(5) and temperature

在此基础上,进一步绘制了在温度为1 000~2 000 K范围内时,TiO<sub>2</sub>的各还原产物稳定存在区域图(优势区相图)如图2所示。由图2可知,仅当CO分压较低时,单质Ti与TiO才有可能会稳定存在,而碳热还原反应气氛为还原性气氛,在此条件下,单质钛难以稳定存在,通过这一分析,可以初步排除生成TiB<sub>2</sub>是通过TiO<sub>2</sub>还原为单质Ti的反应步骤。由图1和2可知,随着温度逐渐升高,TiO<sub>2</sub>的逐级还原的先后顺序为TiO<sub>2</sub>→Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>→Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>→Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→TiO→Ti。在1 000~2 000 K的温度范围内,在TiO<sub>2</sub>的碳热还原反应中,最容易得到的物相分别是Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>和Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>,这与WELHAM<sup>[13-14]</sup>的分析吻合。

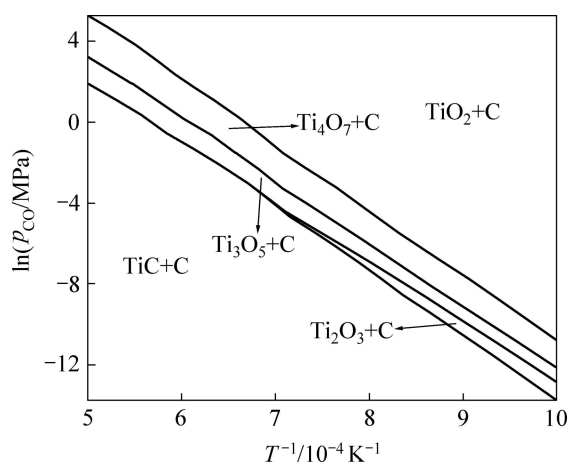
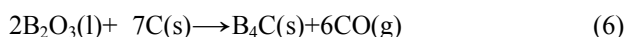


图2 Ti-C-O系统的优势区相图

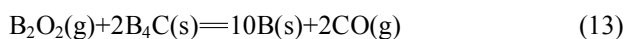
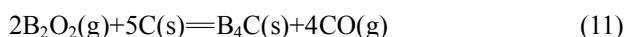
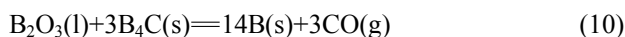
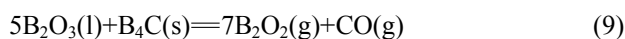
Fig.2 Predominance area phase diagram in Ti-C-O system

### 2.1.2 B-C-O系统的优势区相图

相比Ti-C-O系统的反应,在B-C-O系统中的反应要简单一些。SINHA等<sup>[15]</sup>在研究碳热还原B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>制备B<sub>4</sub>C的过程中发现,发生在B-C-O系统的主要反应为



除此之外,在B-C-O系统内,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被碳还原,还可能发生如下反应:



由以上反应式可见,在B-C-O系统中,包括有复杂的气相组成,如B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(g)、BO(g)和CO等,这些气相对凝聚态产物B<sub>4</sub>C和单质B的生成有何影响,尚没有详细的研究,为此,本文作者通过热力学计算,绘制B-C-O系统的优势区相图(见图3)。由图3可知,随着碳热还原反应的进行,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被C还原生成B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>进一步被碳还原生成B<sub>4</sub>C。随着还原反应的逐渐进行,对反应体系中CO的分压要求越来越高。仅当反应体系中CO分压极低时,生成单质B才可能实现。可以推断,在碳热还原B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时,B<sub>4</sub>C更容易生成,而单质B的生成来自于B<sub>4</sub>C和B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>进一步被C还原,在碳热还原反应中,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被C还原生成的B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>气相是B-C-O系统中的一种重要的气相反应物。

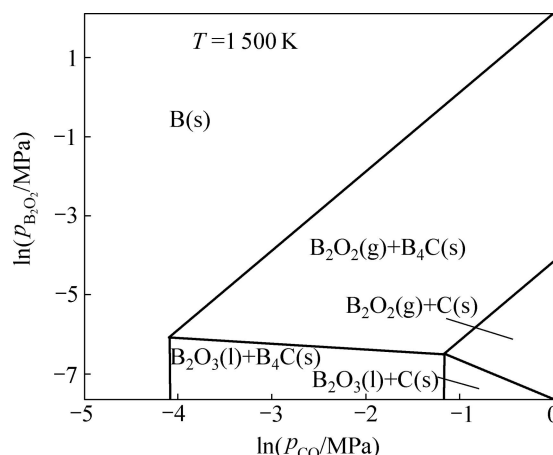


图3 B-C-O系统的优势区相图

Fig.3 Predominance area phase diagram in B-C-O system

### 2.1.3 TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系统的优势区相图

由于Ti-B-C-O系所涉及的物相组成比较复杂,直接绘制Ti-B-C-O系的优势区相图缺乏部分热力学数据。而采用碳热还原法合成TiB<sub>2</sub>时,是以TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和C为原料,为阐明碳热还原法合成TiB<sub>2</sub>的反应机理,本文作者在绘制Ti-C-O系和B-C-O系优势区相图的基础上,通过对Ti-C-O和B-C-O系统优势区相图的叠加,得到了TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系统的优势区相图(见图4)。

图中实线区域为B-C-O系统中各物相的稳定存在区域,虚线区域为Ti-C-O系统中各物相的稳定存在区域。由图4可见,Ti-C-O系统和B-C-O系统有部分重叠区域,随着CO分压的降低,这些区域分别是B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-C、B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-C、B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>-C和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>4</sub>C,其中B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>-C和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>4</sub>C重叠面积最大,根据前面讨论B-C-O系统的优势区相图。由图3还可见,重叠区域内的B<sub>4</sub>C也是由B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>还原而来,

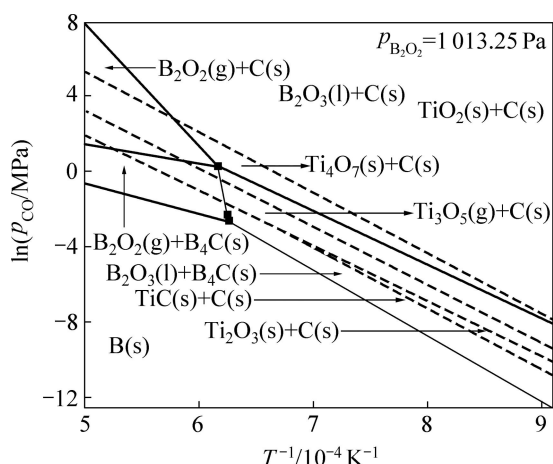
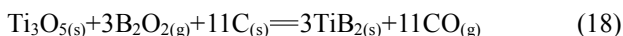
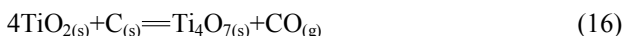
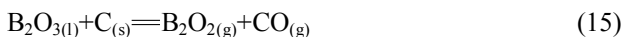


图 4  $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$  系统的优势区相图

Fig.4 Diagram of stability relations of phases in  $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$  system

根据这一结论并结合图 4 可以判断, 在  $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$  系统中, 碳热还原合成  $\text{TiB}_2$  的反应可能通过如下反应发生:



从图 4 可知, 单质 B 与  $\text{TiO}_2$  的还原产物之间没有明显的重叠区域, 且  $\text{B}_2\text{O}_3$  被还原为单质 B 仅在极低的 CO 分压下才可能发生, 因此, 从热力学分析的角度, 可以证明在  $\text{TiB}_2$  的合成过程中, 单质 B 参与反应的可能性不大, 而  $\text{B}_2\text{O}_2$  应是合成反应中 B 的前驱体。

## 2.2 合成试样的 XRD 分析

以  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和 C 粉为原料, 通过碳热还原法合成  $\text{TiB}_2$  在不同温度下的反应产物, 其 XRD 谱如图 5 所示。由图 5 可知, 随着反应温度的升高, 当反应温度达到 1 100 °C 时, 金红石开始被碳还原, 并在此温度下, 还原产物为  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  和  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ ; 1 200 °C 的反应产物为  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  和  $\text{Ti}_5\text{O}_9$ , 其中  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  的衍射峰逐渐减弱, 而  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的衍射峰逐渐增强, Magneli 相  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$  被  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  所代替, 这表明  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$  和  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  只在一定温度范围内稳定存在, 在其它温度下仍会转变为  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  和  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 。在此温度下, 没有检测到与  $\text{B}_2\text{O}_3$  相关的物相存在, 这与  $\text{B}_2\text{O}_3$  为非晶态物质有关; 1 300 °C 的还原

产物为  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、C 和  $\text{TiB}_2$ , 在此温度下,  $\text{TiB}_2$  的生成量很少, 而  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  已完全被  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  所代替。同时, 少量的  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  被进一步还原生成  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ; 1 400 °C 的反应产物仍然为  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiB}_2$ , 但是,  $\text{TiB}_2$  的生成量增加, 衍射峰逐渐增强, 而  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的衍射峰逐渐减弱, 这表明, 在此温度下,  $\text{TiB}_2$  的生成主要源自  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的还原及与  $\text{B}_2\text{O}_2$  气相的反应; 当温度升高至 1 450 °C 时, 反应产物已完全是单一的  $\text{TiB}_2$  相。这与图 4 对  $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$  系统的优势区相图分析结果一致。

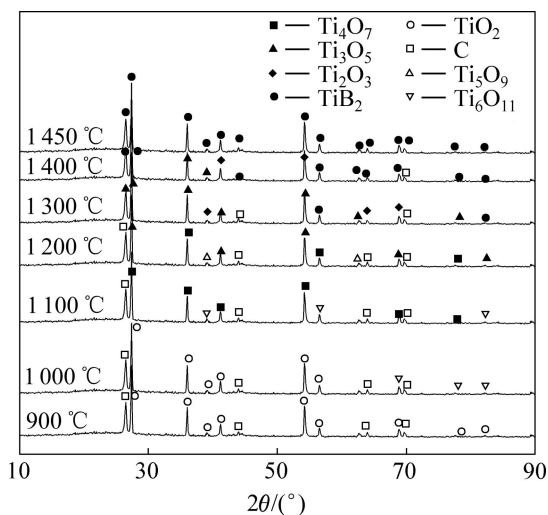
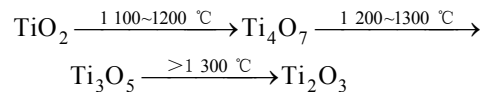


图 5 不同温度下合成产物的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of synthesized products at different temperatures

由 XRD 分析结果可见, 随着合成反应温度的升高,  $\text{TiO}_2$  的还原先后顺序依次为



这与图 2 对  $\text{Ti-C-O}$  系统的优势区相图分析结果是一致的。XRD 分析表明,  $\text{TiB}_2$  的生成反应温度开始于 1 300 °C 左右, 随着反应温度的升高,  $\text{TiB}_2$  的生成量逐渐增加。当反应温度达到 1 450 °C 时,  $\text{TiB}_2$  的生成反应已趋于完成。

由于所用原料  $\text{B}_2\text{O}_3$  为非晶态, XRD 分析难以检测到其存在与否, 为了阐明在 900~1 450 °C 温度范围内,  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量变化规律, 对以上反应试样在经过 110 °C、24 h 干燥后, 将样品密封保存。利用  $\text{B}_2\text{O}_3$  在甲醇溶液中溶解性好的特点, 采用甲醇溶解法将样品充分溶入甲醇溶液, 经过滤干燥后, 分别称量试样溶解前后的质量变化, 并由此计算样品中  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量变化规律, 如图 6 所示。

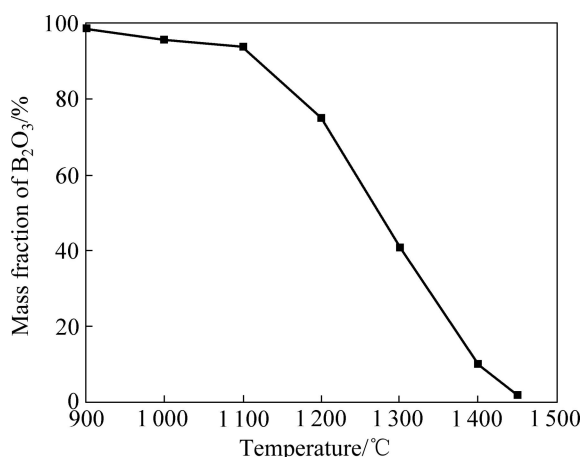


图 6 不同温度反应后试样中的  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量

Fig.6  $\text{B}_2\text{O}_3$  content in sample after reaction at different temperatures

由图 6 可见, 当反应温度为 900 °C 时, 试样中的  $\text{B}_2\text{O}_3$  基本没反应, 这表明, 在此反应温度下,  $\text{B}_2\text{O}_3$  的碳热还原反应没有开始, 且当反应温度为 900 °C 时,  $\text{B}_2\text{O}_3$  几乎没有挥发损失; 随着温度升高, 当反应温度在 1 000~1 100 °C 范围内时,  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量变化不明显, 这与随着温度升高, 少量  $\text{B}_2\text{O}_3$  升华挥发有关, 这表明, 在 1 100 °C 之前,  $\text{B}_2\text{O}_3$  的碳热还原反应没有开始。随着反应温度继续升高, 当反应温度为 1 200~1 300 °C 时, 与 1 100 °C 反应后产物中  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量相比,  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量下降较明显, 由图 3 对 B-C-O 系统的优势区相图分析可知, 这一现象的出现与以下原因有关: 一是由于  $\text{B}_2\text{O}_3$  的碳热还原反应开始, 反应生成  $\text{B}_2\text{O}_2$  气相, 导致试样中  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量下降; 二是由于还原生成的  $\text{B}_2\text{O}_2$  作为硼源, 参与到合成  $\text{TiB}_2$  的反应中。这一结果与图 4 对  $\text{TiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ -C 系统的优势区相图分析结果完全吻合。随着反应温度的继续升高,  $\text{B}_2\text{O}_2$  不断参与到合成  $\text{TiB}_2$  的反应中, 因此, 试样中游离  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量逐渐下降。由图 6 可见, 当反应温度为 1 450 °C 时, 试样中游离  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量已接近为零, 这表明, 在此温度下, 合成  $\text{TiB}_2$  的反应已基本进行完全, 这一分析结果与 XRD 分析结果一致。

### 2.3 $\text{TiB}_2$ 粉末的形貌

图 7 所示为合成产物的 SEM 像。由图 7(a)可见, 当反应温度为 1 100 °C 时, 合成  $\text{TiB}_2$  的反应并没有开始, 从图中仍可见到片状的石墨颗粒, 不规则形状的  $\text{B}_2\text{O}_3$  颗粒及少量尚未完全发育完整的三斜状  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  晶粒, 这表明, 在此条件下,  $\text{TiO}_2$  的还原反应刚刚开始, 此时的还原产物为三斜晶  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  晶粒; 当温度升高到

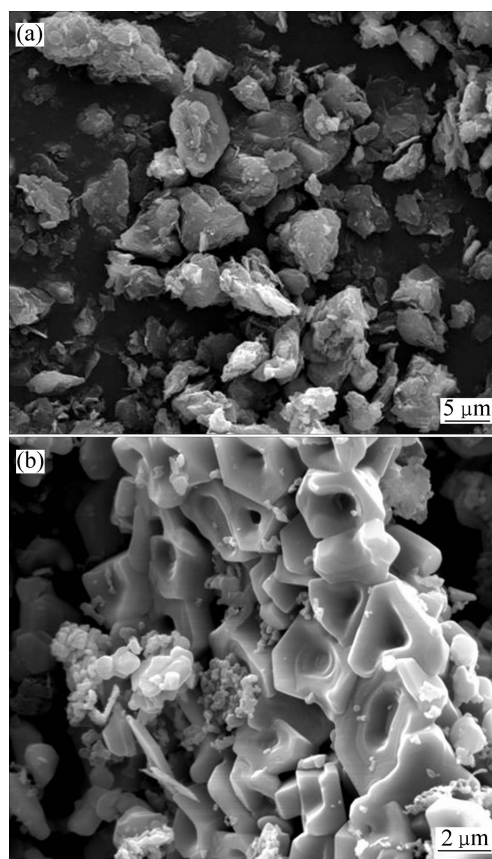


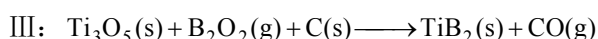
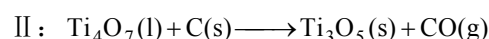
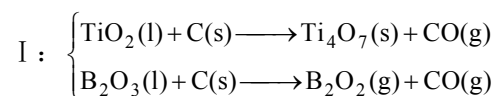
图 7 不同温度合成产物的 SEM 像

Fig.7 SEM images of product synthesized at different temperatures: (a) 1 100 °C; (b) 1 450 °C

1 450 °C 时, 如图 7(b)所示, 合成  $\text{TiB}_2$  的反应已经完成, 产物为基本发育完整的六方短柱状  $\text{TiB}_2$  晶粒, 在  $\text{TiB}_2$  晶粒中存在大大小小的孔洞, 这进一步证实, 在合成  $\text{TiB}_2$  的反应中, 存在气相传质机理, 在反应中有  $\text{B}_2\text{O}_2$  和 CO 等气体释放。

### 2.4 碳热还原法合成 $\text{TiB}_2$ 的反应机理

通过以上对碳热还原法合成  $\text{TiB}_2$  反应体系的优势区相图分析并结合 XRD 和 SEM 分析可知, 在碳热还原  $\text{TiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  合成  $\text{TiB}_2$  时, 反应机理由以下 3 个连续步骤组成:



在碳热还原  $\text{TiO}_2$  与  $\text{B}_2\text{O}_3$  合成  $\text{TiB}_2$  的反应过程中,  $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$  气相和  $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s})$  分别是形成  $\text{TiB}_2$  的前驱体, 在

反应过程中存在气相传质机理。

### 3 结论

1) 在 Ti-C-O 系统中, 随着反应温度的升高,  $\text{TiO}_2$  被碳还原的先后顺序为  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ , 其中中间产物  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  和  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  最容易出现, 也比较稳定。

2) 在 B-C-O 系统中, 随着碳热还原反应的进行,  $\text{B}_2\text{O}_3$  被 C 还原生成  $\text{B}_2\text{O}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_2$  进一步被碳还原才生成  $\text{B}_4\text{C}$ 。

3) 碳热还原  $\text{TiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  合成  $\text{TiB}_2$  的反应机理应为 C 将  $\text{TiO}_2$  还原为中间产物  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  被 C 还原生成中间气相产物  $\text{B}_2\text{O}_2$ , 随后中间产物  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  与  $\text{B}_2\text{O}_2$  一起逐渐被 C 还原生成  $\text{TiB}_2$ 。

### REFERENCES

- [1] 向新, 秦岩.  $\text{TiB}_2$  及其复合材料研究进展[J]. 陶瓷学报, 1999, 20(2): 112–117.  
XIANG Xin, QIN Yan. Development of research on  $\text{TiB}_2$  and its composites[J]. Journal of Ceramics, 1999, 20(2): 112–117.
- [2] LU L, LAI M O, WANG H Y. Synthesis of Titanium diboride  $\text{TiB}_2$  and Ti-Al-B metal matrix composites[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 241–248.
- [3] 刘业翔. 铝电解槽惰性阳极与可湿润型阴极的研究与开发进展[J]. 轻金属, 2001, 5: 26–29.  
LIU Ye-xiang. The study development of aluminum reduction cells with inert anode and wettable cathodes[J]. Light Metal, 2001, 5: 26–29.
- [4] 陈肇友.  $\text{ZrB}_2$  和  $\text{TiB}_2$  质耐火材料[J]. 耐火材料, 2000, 34(4): 224–229.  
CHEN Zhao-you.  $\text{ZrB}_2$  and  $\text{TiB}_2$  refractories[J]. Refractory, 2000, 34(4): 224–229.
- [5] 王化章, 汤啸, 杨建红. 氯化物熔体中电化学合成硼化钛[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(2): 34–38.  
WANG Hua-zhang, TANG Xiao, YANG Jian-hong. Electrochemical synthesis  $\text{TiB}_2$  in chloride molten salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(2): 34–38.
- [6] 张延安, 杨欢, 牛丽萍. 镁热还原自蔓延高温合成硼化钛微粉的动力学[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 567–570.  
ZHANG Ting-an, YANG Huan, LIU Li-ping. Kinetics of preparation of titanium boride by SHS[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 567–570.
- [7] KANG S H, KIM D J. Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 715–718.
- [8] BRUCE N B, JACK W, LACKEY. Process-structure-reflectance correlations for  $\text{TiB}_2$  films prepared by chemical vapor deposition[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(3): 503–512.
- [9] DARREN A H, MARC A M. Consolidation of combustion-synthesized titanium diboride-based materials[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(2): 375–381.
- [10] 叶瑞伦. 无机材料物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986: 132–134.  
YE Rui-lun. Physical chemistry of inorganic materials[M]. Beijing: Chinese Building Industry Press, 1986: 132–134.
- [11] 陆佩文. 无机材料科学基础[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1996: 144–145.  
LU Pei-wen. Inorganic materials science foundation[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1996: 144–145.
- [12] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 1049–1060.  
YE Da-lun, HU Jian-hua. Inorganic thermodynamic data manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 1049–1060.
- [13] WELHAM N J. Formation of nanometric  $\text{TiB}_2$  from  $\text{TiO}_2$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(5): 1290–1292.
- [14] WELHAM N J. Mechanical enhancement of the carbothermic formation of  $\text{TiB}_2$ [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2000, 31(1): 283–289.
- [15] SINHA A, MAHATA T, SHARMA B P. Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid-citric gel precursor[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 301: 165–169.

(编辑 李艳红)