

# PTFE 促发 TiC 陶瓷粉体低温固相合成研究

鱼银虎, 汪涛, 张洪敏, 张度宝, 潘剑锋

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

**摘要:** 在 Ti-C 体系中引入 PTFE(聚四氟乙烯树脂)作为反应促进剂, 实现了 TiC 粉体的低温固相合成。分别利用热分析仪、X-射线衍射仪和场发射扫描电子显微镜, 测定了体系的反应温度, 表征了生成物的物相和微观形貌, 并对其反应过程和反应机理进行了分析。结果表明: 当添加 3wt% PTFE 时, 能够在 530℃ 通过燃烧合成制备平均粒径小于 100 nm 的 TiC 陶瓷粉体, 接近于利用 Scherrer 公式取 XRD 最强衍射峰计算出的平均晶粒尺寸 81 nm, 可以推测所合成的 TiC 颗粒为单晶颗粒。燃烧合成过程分为两个步骤: 首先, 在低温下 PTFE 和 Ti 发生反应并释放大量的热; 然后, 诱发 Ti 和 C 的固相反应生成 TiC。

**关键词:** TiC; 燃烧合成; PTFE; 反应机理

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Low Temperature Combustion Synthesis of TiC Powder Induced by PTFE

YU Yin-Hu, WANG Tao, ZHANG Hong-Min, ZHANG Du-Bao, PAN Jian-Feng

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** TiC powders were prepared at low temperature from the Ti-C system with polytetrafluoroethylene (PTFE) as a chemical activator. The reaction temperature, phase composition and morphology were determined *via* differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM) to explore the reaction mechanism, respectively. The FESEM result shows that TiC powders with average particle size less than 100 nm are synthesized *via* low-temperature combustion synthesis at 530 °C by adding 3wt% PTFE into Ti-C system. Based on the most intensive diffraction peak (200) of the XRD pattern, the crystallite size of prepared TiC powders is calculated to be about 81 nm by the Scherrer formula, which is close to the average particle size observed from the FESEM image. It indicates that TiC particles consist of a single crystal as the result of fast, low-temperature, solid-state synthesis process. According to DSC results, the combustion synthesis mainly includes two reaction processes. Firstly, the initial reaction between titanium and PTFE particles releases a great amount of heat, and subsequently, the heat induced combustion reaction between titanium and carbon particles.

**Key words:** TiC; combustion synthesis; PTFE; reaction mechanism

TiC 是具有金属光泽的铁灰色晶体, 属于 NaCl 型面心立方结构, 晶格常数为 0.4329 nm, 空间群为 Fm3m, 在晶格位置上碳原子与钛原子是等价的,

TiC 原子间以很强的共价键结合, 具有类似金属的若干特性, 如高的熔点、沸点和硬度, 硬度仅次于金刚石, 有良好的导热和导电性, 在温度极低时甚至

收稿日期: 2014-06-13; 收到修改稿日期: 2014-10-20

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(NP2012303)

Fundamental Research Funds for the Central Universities(NP2012303)

作者简介: 鱼银虎(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: yinhuyu@nuaa.edu.cn

通讯作者: 汪涛, 教授. E-mail: taowang@nuaa.edu.cn

表现出超导性。因此, TiC 被广泛用于制造金属陶瓷、耐热合金、硬质合金、抗磨材料、高温辐射材料以及其它高温真空器件, 用其制备的复相材料在机械加工、冶金矿产、航天和聚变堆等领域有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。

目前, 制备 TiC 陶瓷粉体的方法主要有: 碳热还原  $\text{TiO}_2$  法、直接碳化法、高能球磨法、化学气相沉积法、微波合成法和溶胶-凝胶法等<sup>[2-9]</sup>。然而, 能够用于工业大规模生产 TiC 陶瓷粉末的方法主要是碳热还原  $\text{TiO}_2$  和直接碳化法, 但是这些方法的合成温度很高(通常大于  $1000^\circ\text{C}$ ), 能耗大, 且合成时间长, 成本高。近年来, PTFE 作为化学反应促进剂, 在 Si-C、Mo-Si-C、 $\text{SiO}_2$ -Al-C、Ni-Zr 和 Ni-Al 等低热量体系燃烧合成中的应用得到了广泛研究<sup>[10-15]</sup>。此外, Ti 和 PTFE 在低温下就可以发生反应, 且有剧烈的能量释放过程<sup>[16-17]</sup>, 并产生  $\text{TiF}_3$  气体<sup>[18-19]</sup>。根据文献<sup>[16-17]</sup>, Ti 和 PTFE 的起始反应温度在  $500^\circ\text{C}$  左右, 并且在  $550^\circ\text{C}$  反应最为激烈。

本工作尝试在 Ti-C 体系中添加少量的 PTFE, 利用 Ti 和 PTFE 反应释放的能量引发 Ti-C 的固相反应, 从而在低温下燃烧合成 TiC 粉末。实验过程为热爆模式(TE), 其合成过程在低温下快速完成, 因而大大地简化了生产工艺, 提高了生产效率, 降低了成本。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

钛粉(粒度  $40\ \mu\text{m}$ , 纯度  $\geq 99.5\%$ , 北京怡天惠金属材料有限公司), 石墨粉(粒度  $30\ \mu\text{m}$ , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), PTFE 悬浮细粉(粒度  $2\ \mu\text{m}$ , 纯度  $\geq 99.9\%$ , 上海三爱富新材料股份有限公司)。

### 1.2 样品制备

图 1 是 Ti-C 的二元平衡相图<sup>[20]</sup>, 由图可知 C 与 Ti 原子比范围为 1.06~1.35 时, 可以形成稳定的 TiC 相。本实验中选择 C 与 Ti 的原子比为 1.1, 并在此基础上加入不同含量的 PTFE 作为 Ti 与 C 燃烧合成 TiC 的促进剂。一方面, PTFE 的含量必须充足, 以引发 Ti 和 C 的固相反应; 另一方面, PTFE 的含量过多, 则副产品  $\text{TiF}_3$  的量就会增多, 从而降低了 TiC 的产量及纯度。因此, 本实验中 PTFE 的用量控制在 0~5wt% 之间。

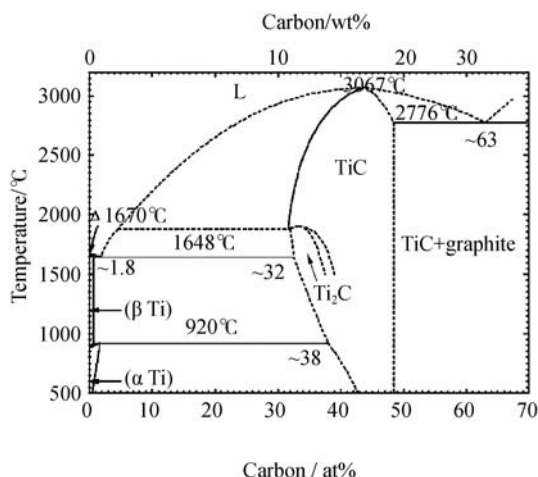


图 1 TiC 的二元平衡相图

Fig. 1 Binary equilibrium phase diagram of TiC

将配制好的原料通过行星式球磨机混合, 转速为  $100\ \text{r/min}$ , 球磨介质为钢球, 球料比为 10:1; 经机械混合后的原料粉末置于温度为  $100^\circ\text{C}$ 、真空度为  $0.098\ \text{MPa}$  的烘箱中干燥 1h; 将干燥好的原料粉末在  $250\ \text{MPa}$  的压力下压制为  $\phi 10\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$  的小圆柱体预制坯, 然后将预制坯置于真空管式炉中, 管内抽真空并充满氩气, 反复操作三次, 确保管内无氧存在, 然后以  $50\ \text{mL/min}$  的速度通入氩气流。将管式炉加热到  $530^\circ\text{C}$ , 进行燃烧合成试验。

### 1.3 表征手段

采用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪对燃烧合成产物进行物相分析, 衍射参数为: Cu  $K\alpha$  辐射 ( $\lambda=0.15406\ \text{nm}$ ), 管电压  $40\ \text{kV}$ , 电流  $150\ \text{mA}$ , 扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ\sim 90^\circ$ , 扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ 。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)(LEO model 1550)对燃烧合成产物的微观形貌进行观察和分析。采用 NETZSCH STA409PC 热分析仪进行差示扫描量热分析(DSC)以研究其反应机理, 实验条件: 氩气流  $50\ \text{mL/min}$ , 升温速率  $10^\circ\text{C/min}$ , 测试范围  $30\sim 1400^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PTFE 添加量对产物物相的影响

为了探讨 PTFE 添加量对产物物相的影响, 分别对不同 PTFE 添加量下合成产物进行了 XRD 表征。由图 2(a)可知, 当 Ti-C 反应体系中未添加 PTFE 时, XRD 图谱中只存在 Ti 和 C 的衍射峰, 未观察到 TiC 衍射峰, 即 Ti 和 C 没有发生固相反应。当添加 1wt% PTFE 时, XRD 图谱中(图 2(b))仍然只有 Ti 和

C 的衍射峰, 未发现 TiC 相衍射峰, 说明 Ti 和 C 之间仍未发生固相反应。图 2(c)给出的是 2wt% PTFE-Ti-C 体系燃烧产物的 XRD 图谱, 结果显示, 主要物相为 Ti 和 C, 并有少量的 TiC, 它是由 PTFE 分解产生的高活性 C 与 Ti 发生反应生成, 因为 Ti 易与小粒径的 C 进行反应<sup>[21]</sup>。图 2(d)给出的是 3wt%PTFE-Ti-C 体系燃烧产物的 XRD 图谱, Ti 的衍射峰消失了, 只有物相 TiC 和 C, 微量的中间产物  $\text{TiF}_3$  则由于绝热反应温度高而挥发<sup>[18-19]</sup>。图 2(e)给出了 4wt%PTFE-Ti-C 体系燃烧产物的 XRD 图谱, 产物中除了 TiC 和未反应的 C, 在  $2\theta$  为  $22^\circ$  处有新的物相  $\text{TiF}_3$  衍射峰,  $\text{TiF}_3$  是由 PTFE 与 Ti 反应生成, 由于生成的  $\text{TiF}_3$  较多未能完全挥发。

由上述分析可知, 3wt%PTFE-Ti-C 体系能够充分地燃烧合成 TiC, 但仍存在杂质 C, 故需要对产物做后续热处理。将燃烧产物在  $500^\circ\text{C}$  置于空气中处理 1 h, 除去其中的杂质 C, 最终产物的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 可见, 产物经处理后, 只存 TiC

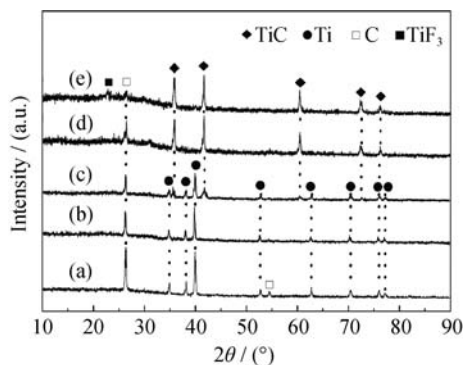


图 2 不同 PTFE 含量下 Ti-C 体系在  $530^\circ\text{C}$  反应产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the products from Ti-C system with different PTFE contents prepared at  $530^\circ\text{C}$   
(a) 0; (b) 1wt%; (c) 2wt%; (d) 3wt%; (e) 4wt%

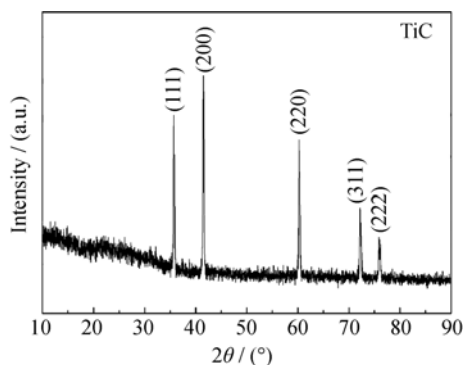


图 3 添加 3wt% PTFE 的 Ti-C 体系在  $530^\circ\text{C}$  反应并经  $500^\circ\text{C}$  空气处理 1 h 后产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of the products from Ti-C system with 3wt% PTFE prepared at  $530^\circ\text{C}$  and removed the free carbon

的衍射峰。根据 MDI Jade 5.0 软件所获得的相关数据, 利用 Scherrer 公式, 选取晶面(200)所对应的最强衍射峰对晶粒尺寸进行了计算, 约为 81 nm。

图 4 是 TiC 陶瓷粉末的 FESEM 形貌, 粉体颗粒发育良好, 分散性好, 颗粒之间没有相互粘结或团聚, 大部分颗粒尺寸小于 100 nm, 接近于 XRD 最强衍射峰计算出的平均晶粒尺寸 81 nm, 故可推测所合成的 TiC 颗粒是单晶颗粒, 这是由于其合成温度低, 反应时间短, 减小了晶粒长大和颗粒团聚的倾向。

## 2.2 DSC 分析

为了进一步研究 PTFE-Ti-C 体系的反应机理, 对添加不同含量 PTFE 的 Ti-C 体系进行 DSC 分析。

图 5(a)是未加 PTFE Ti-C 体系的 DSC 实验曲线, 从图中可以看出, 在  $825\sim 1330^\circ\text{C}$  之间有一个放热峰, 对应于 Ti 和 C 的固相反应生成碳化钛的温度。当添加 1wt%PTFE 时, 在  $552^\circ\text{C}$  左右出现了一个微弱的放热峰(图 5(b)), 这是 Ti 和 PTFE 反应所致; 在  $825\sim 1330^\circ\text{C}$  之间的 Ti 和 C 的放热峰仍然存在, 说明 Ti 与 C 在  $552^\circ\text{C}$  并未发生反应。图 5(c)为添加



图 4 添加 3wt% PTFE 的 Ti-C 体系在  $530^\circ\text{C}$  反应产物的 FESEM 形貌

Fig. 4 FESEM micrograph of the products from Ti-C system with 3wt% PTFE and without prepared at  $530^\circ\text{C}$  carbon

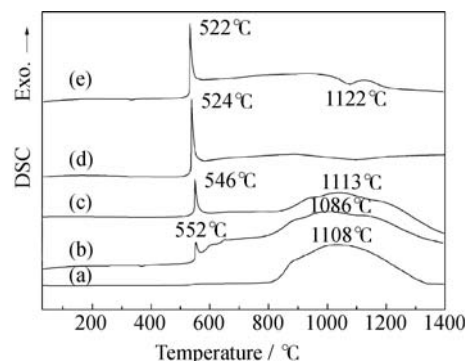


图 5 不同 PTFE 含量的 Ti-C 体系的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of Ti-C systems with different PTFE contents  
(a) 0; (b) 1wt%; (c) 2wt%; (d) 3wt%; (e) 4wt% PTFE

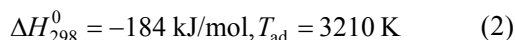
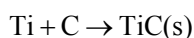
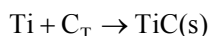
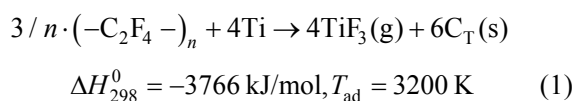
2%PTFE 时的 DSC 曲线,从图中可以看出, Ti 和 PTFE 反应放热峰变得尖锐,且反应峰值温度降低至 546℃,但曲线上仍然可以观察到 Ti 和 C 在 825~1330℃之间微弱的固相反应放热峰,说明 Ti 和 C 已经部分反应生成 TiC 相,这与图 2(c)中含有少量 TiC 相一致。当添加 3wt% PTFE 时, DSC 曲线(图 5(d))发生明显变化,只在 510~550℃之间出现了一个尖锐的放热峰,而在 825~1330℃之间 Ti 和 C 反应的放热峰完全消失,说明在 510~550℃温度范围内, Ti 和 C 已经反应完全,该结果与图 2(d)分析结果一致。因此,可以认为 510~550℃之间的放热峰主要包含两个过程:首先是 Ti 和 PTFE 反应,释放出大量的热;然后,所释放出的巨大能量引发了 Ti 和 C 的固相反应生成 TiC,且 Ti 先与 PTFE 分解生成的高活性微粒 C 进行反应,再与初始原料中 C 反应。

分析图 5(e)发现, 4wt%PTFE-Ti-C 体系除了在 522℃有个尖锐的放热峰,在 1122℃还存在一个较缓的吸热峰,此峰可以判断为副产物  $\text{TiF}_3$  的挥发吸热峰<sup>[18]</sup>。

由上可见, PTFE 含量在 1wt%~2wt%时, PTFE 和 Ti 反应释放的能量不足以引发 Ti 和 C 的固相反应;当 PTFE 含量达到 3wt%时,可以引发初始原料中 Ti 与 C 反应生成 TiC。该结果与不同含量 PTFE 的 Ti-C 体系在 530℃反应产物的 XRD 分析结果相一致。

### 2.3 热力学分析

根据燃烧合成产物 XRD 分析并结合相应的热力学数据<sup>[22-24]</sup>可知, PTFE-Ti-C 体系可能存在的反应和热力学分析如下:



其中,  $\text{C}_\text{T}$  为 PTFE 分解产生的高活性 C。Ti 和 PTFE 的反应(1)从 500℃左右开始,其焓变  $\Delta H_{298}^0 = -3766 \text{ kJ/mol}$ 。研究表明<sup>[25]</sup>化学反应  $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$  的激活能为 364 kJ/mol。因此,添加少量的 PTFE,利用其和 Ti 反应释放的能量引发 Ti 和 C 的固相反应生成 TiC。同时反应式(2)的绝热反应温度为 3210 K,大于 1800 K<sup>[24]</sup>,理论上,该反应一旦引发,燃烧合成反应便可自发进行直至反应完全。

结合 XRD 与 DSC 分析结果,当 PTFE 添加量为 2wt%时,其分解产生的高活性  $\text{C}_\text{T}$  与 Ti 的反应可

被 PTFE 与 Ti 反应释放的能量激活,但不足以激发初始原料中 C 和 Ti 的反应;当 PTFE 添加量为 3wt%时,其与 Ti 反应所释放的能量足以引发初始原料中 C 和 Ti 的反应。

## 3 结论

采用 PTFE 作为 Ti 和 C 燃烧合成 TiC 的促进剂, PTFE 用量为 3wt%时可以在低温下获得纯度较高的 TiC 粉体,平均粒径在 100 nm 以下,接近于利用 Scherrer 公式计算出的晶粒尺寸 81 nm。

燃烧合成过程包含两个步骤:首先 PTFE 和 Ti 反应释放出大量的热,然后,释放出的能量诱发了 C 和 Ti 的固相反应,且 PTFE 分解产生的高活性 C 和 Ti 的固相反应易于初始原料中 C 和 Ti 的反应。

### 参考文献:

- [1] XING Y, DENG J, ZHAO J, *et al.* Cutting performance and wear mechanism of nanoscale and microscale textured  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$  ceramic tools in dry cutting of hardened steel. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2014, **43**: 46–58.
- [2] PIERSON H O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. New Jersey: Noyes, 1996.
- [3] WEIMER A W. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. London: Chapman & Hall, 1997.
- [4] SEN W, SUN H, YANG B, *et al.* Preparation of titanium carbide powders by carbothermal reduction of titania/charcoal at vacuum condition. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.*, 2010, **28**(5): 628–632.
- [5] MISHRA S K, DAS S, GOEL R P, *et al.* Self-propagating high temperature synthesis (SHS) of titanium carbide. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16**(12): 965–967.
- [6] CETINKAYA S, EROGLU S. Chemical vapor deposition of carbon on particulate  $\text{TiO}_2$  from  $\text{CH}_4$  and subsequent carbothermal reduction for the synthesis of nanocrystalline TiC powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**(5): 869–876.
- [7] ZHANG H J, LI F L, JIA Q L, *et al.* Preparation of titanium carbide powders by Sol-Gel and microwave carbothermal reduction methods at low temperature. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2008, **46**(2): 217–222.
- [8] YIN F S, ZHOU L, XU Z F, *et al.* Synthesis of nanocrystalline titanium carbonitride during milling of titanium and carbon in nitrogen atmosphere. *J. Alloys Compd.*, 2009, **470**(1/2): 369–374.
- [9] PAN J S, CAO R X, YUAN Y W. A new approach to the mass production of titanium carbide, nitride and carbonitride whiskers by spouted bed chemical vapor deposition. *Mater. Lett.*, 2006,

- 60(5):** 626–629.
- [10] NERSISYAN H H, NIKOGOSOV V N, KHARATYAN S L, *et al.* The chemical mechanism of transformations and combustion in the Si-C-teflon system. *Fiz. Goreniya Vzryva*, 1991, **27(6)**: 77–81.
- [11] ABOVYAN L S, NERSISYAN H H, KHARATYAN S L, *et al.* Synthesis of alumina-silicon carbide composites by chemically activated self-propagating reactions. *Ceram. Int.*, 2001, **27(2)**: 163–169.
- [12] HAMBARTSUMYAN A A, KHACHATRYAN H L, KHARATYAN S L. Mechanically and chemically activated SHS in the Mo-Si-C system: synthesis of  $\text{MoSi}_2$ -SiC composites. *Inter. J. SHS*, 2007, **16(2)**: 87–91.
- [13] ZURNACHYAN A R, KHARATYAN S L, KHACHATRYAN H L, *et al.* Self-propagating high temperature synthesis of SiC-Cu and SiC-Al cermets: role of chemical activation. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2011, **29(2)**: 250–255.
- [14] MANUKYAN K, VARDAN D, YEVAET G, *et al.* Phase formation mechanism of the Ni-Zr-polytetrafluoroethylene reactive mixture. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, **110(2)**: 619–623.
- [15] BAGHDASARYAN A M, HOBOSYAN M A, KHACHATRYAN H L, *et al.* The role of chemical activation on the combustion and phase formation laws in the Ni-Al-promoter system. *Chem. Eng. J.*, 2012, **188(0)**: 210–215.
- [16] LEE I, REED R R, BRADY V L, *et al.* Energy release in the reaction of metal powders with fluorine containing polymers. *Therm. Anal. Calorim.*, 1997, **49(3)**: 1699–1705.
- [17] KUWAHARA T, MATSUO S, SHINOZAKI N. Combustion and sensitivity characteristics of Mg/TF pyrolants. *Propell. Explos. Pyrotech.*, 1997, **22(4)**: 198–202.
- [18] BINNEWIES M, MILKE E. Thermochemical data of elements and compounds, 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2002: 505.
- [19] LICHERI R, ORRU R, CAO G. Chemically-activated combustion synthesis of TiC-Ti composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, **367(1/2)**: 185–197.
- [20] 戴永年. 二元合金相图. 北京: 科学出版社, 2009.
- [21] LEE W C, CHUNG S L. Ignition phenomena and reaction mechanisms of the self-propagating high-temperature synthesis reaction in the Ti+C system. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30(6)**: 1487–1494.
- [22] BARIN I. Thermochemical Data of Pure Substances, third ed. Weinheim: VCH, 1995.
- [23] KOCH E C. Metal-fluorocarbon Based Energetic Materials. Weinheim: John Wiley & Sons, 2012.
- [24] 殷声. 燃烧合成. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [25] DUNMEAD S D, READEY D W, SEMLER C E, *et al.* Kinetics of combustion synthesis in the Ti-C and Ti-C-Ni systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72(12)**: 2318–2324.