

刘 阳 曾令可 编著

TANHUATAI TAOCI JI YINGYONG
碳化钛陶瓷及应用



化学工业出版社

刘 阳 曾令可 编著

TQ174.75

LY



TANHUATAO CI JI YINGYONG
碳化钛陶瓷及应用

TQ174.75
LY



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

碳化钛陶瓷及应用/刘阳, 曾令可编著. —北京: 化学工业出版社, 2008. 6
ISBN 978-7-122-03109-9

I. 碳… II. ①刘…②曾… III. 碳化钛-陶瓷-基本知识 IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 084070 号

责任编辑: 丁尚林 王清颖

装帧设计: 张 辉

责任校对: 凌亚男

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

850mm×1168mm 1/32 印张 6¼ 字数 170 千字

2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

序

碳化钛化学性质稳定、熔点高、弹性模量和硬度高、热稳定性好、耐磨损性能和导电导热性能好，在机械、冶金、微电子、国防工业等领域中有着广泛的应用。刘阳教授和曾令可教授在碳化钛粉体的合成、碳化钛陶瓷的制备方面做了大量的研究工作，本书是他们在多年从事碳化钛陶瓷和粉体研究的基础上经过提炼的力作，是碳化钛陶瓷及超微粉体制备和应用方面的一本专著。

作者从碳化钛的结构、物理和化学性质、热力学性质等方面入手，系统介绍了碳化钛粉体的合成方法和碳化钛陶瓷的制备方法，介绍了碳化钛在制备复相材料、涂层材料、泡沫陶瓷材料、红外辐射陶瓷材料及金属陶瓷中的应用原理与方法。特别值得提到的是作者根据自己大量的研究实践，从碳化钛合成的热力学和动力学出发，详细分析了微波合成纳米碳化钛粉体的机理。对微波合成碳化钛粉体及碳化钛陶瓷的烧结阐述清晰、深入，填补了这方面的空白。

本书理论与实践相结合，内容丰富，素材翔实，深入浅出，层次分明，比较全面地介绍了碳化钛陶瓷、碳化钛超微粉体的制备和应用技术，对从事碳化钛材料制备和应用的科技工作者以及工程技术人员有重要的参考价值。其中微波制备碳化钛超微粉体部分还可供微波合成其他陶瓷粉体的科技工作者参考，也可作为相关产业技术人员的普及读物。相信广大读者可以从本书中得到有益的启发，也相信本书的出版对于我国碳化钛陶瓷的发展和相关技术应用将会起到积极的推动作用。



于广州华南理工大学

2008年4月12日

前 言

人类的日常生活离不开陶瓷,而现代文明新技术、新材料,诸如电子技术、计算机技术、航空航天技术等都离不开陶瓷材料,它广泛应用于工业、环境保护、国防工业等各个领域。碳化钛作为重要的陶瓷材料,其熔点高、硬度大、化学稳定性好,主要用来制造金属陶瓷、耐热合金和硬质合金。碳化钛作为原料,在机械、化工和微电子、国防工业等高新技术领域中有着广泛的应用。

关于碳化钛陶瓷,尤其是碳化钛粉体的制备方法的科技书很少。我们参考了国内外有关文献和著作,同时主要结合自己在完成科研项目工作实践的基础上撰写了这本书。

本书紧密结合国内外学术研究的前沿,描述了碳化钛粉体的制备及碳化钛复合材料制备的最新研究动态和成果。全书共分五章:第一章系统地介绍了碳化钛陶瓷的结构、性能及陶瓷材料的力学性能、热学性能;第二章介绍了碳化钛粉体的制备方法及其原理;第三章系统研究了微波合成纳米碳化钛粉体的工艺及其动力学、热力学过程;第四章介绍了碳化钛及其复合材料的烧结方法;第五章详细地介绍了碳化钛陶瓷在各个工业领域的应用。书中内容特别是关于微波合成纳米碳化钛粉体制备的部分,是作者多年来从事研究工作的成果。

本书由景德镇陶瓷学院材料学院刘阳、华南理工大学材料学院曾令可共同编著。特别要感谢华南理工大学材料学院副院长、博士生导师、广东省陶瓷协会副会长吴建青教授,在百忙中为本书写序。

虽然我们力求把最新的科研成果和信息奉献给读者,但本书所介绍的内容仍难以涵盖碳化钛陶瓷的所有应用领域、制备方法等,而且由于作者的学识有限,所阐述的内容难免有不当之处,敬请读者给予指正。

编著者

目 录

第一章 碳化钛的性能	1
1.1 绪论	1
1.2 碳化钛的基本特性	2
1.3 碳化钛的结构、物理及热力学性质	4
1.4 碳化钛结构、性能与化学键	6
1.5 陶瓷材料的力学性能	8
1.5.1 强度	8
1.5.2 断裂韧性	19
1.5.3 弹性模量	21
1.5.4 硬度	28
1.6 陶瓷材料的热学性能	30
1.6.1 比热容	30
1.6.2 导热性	32
1.6.3 热膨胀性	36
1.6.4 抗热震性	38
参考文献	41
第二章 碳化钛粉体的制备	43
2.1 碳热还原法	43
2.2 镁热还原法	47
2.3 高钛渣提取碳化法	49
2.4 直接碳化法	52
2.5 化学气相沉积	52
2.6 高温自蔓延合成法 (SHS)	53
2.7 反应球磨技术制备纳米碳化钛粉体	54
2.8 熔融金属浴中合成法	59

2.9 电火花熔蚀法	60
2.10 微波合成法	60
参考文献	60

第三章 微波合成纳米碳化钛粉体	63
3.1 微波加热的理论	63
3.1.1 微波加热的理论及其与物质的相互作用	63
3.1.2 微波加热的特点	67
3.1.3 微波烧结设备	68
3.1.4 微波能的应用	70
3.1.5 微波烧结的研究方向	79
3.2 实验过程与方法	80
3.2.1 原料与配方	80
3.2.2 制备工艺	81
3.2.3 试样的测试与表征	83
3.3 制备工艺对微波合成纳米碳化钛的影响	89
3.3.1 合成温度及保温时间的影响	89
3.3.2 原料的影响	97
3.3.3 微波合成碳化钛的纯度分析	108
3.3.4 微波合成的均匀性分析	110
3.3.5 气氛对微波合成的影响	110
3.3.6 常规合成碳化钛	112
3.3.7 小结	112
3.4 微波合成纳米碳化钛的热力学研究	114
3.4.1 热力学基本原理	114
3.4.2 热力学研究	120
3.4.3 小结	128
3.5 微波合成纳米碳化钛的动力学研究	129
3.5.1 基本原理	129
3.5.2 实验方法	132
3.5.3 结果分析	132

3.5.4	小结	143
3.6	微波合成纳米碳化钛反应机理分析	144
3.6.1	介质在电场中的行为	144
3.6.2	机理分析	146
3.6.3	小结	149
3.7	碳化钛粉体的热分析	150
3.7.1	试样准备	150
3.7.2	结果分析	150
3.7.3	小结	154
	参考文献	154

第四章 碳化钛陶瓷的烧结 161

4.1	热压烧结	162
4.1.1	热压烧结的优点	162
4.1.2	热压烧结参数的选择	162
4.1.3	热压烧结的发展	163
4.2	真空烧结	164
4.3	热等静压烧结	165
4.4	自蔓延高温烧结	167
4.5	微波烧结	168
4.6	放电等离子烧结	169
4.7	等离子体烧结	170
	参考文献	172

第五章 碳化钛陶瓷的应用 175

5.1	碳化钛刀具材料	175
5.2	碳化钛宇航材料	175
5.3	碳化钛用于堆焊焊条	176
5.4	碳化钛用于涂层材料	176
5.4.1	金刚石涂层	176
5.4.2	聚变堆中的抗氚涂层	177

5.4.3	电接触材料涂层	177
5.4.4	掘进机截齿涂层	178
5.5	碳化钛用于制备泡沫陶瓷	178
5.6	碳化钛在红外辐射陶瓷材料方面的应用	178
5.7	碳化钛基金属陶瓷	179
	参考文献	187

181		1.1.1
181		1.1.2
181		1.1.3
181		1.1.4

181		1.1.1
-----	-------	-------

181		1.1.2
-----	-------	-------

181		1.1.3
-----	-------	-------

181		1.1.4
-----	-------	-------

181		1.1.5
-----	-------	-------

181		1.1.6
-----	-------	-------

181		1.1.7
-----	-------	-------

181		1.1.8
-----	-------	-------

181		1.1.9
-----	-------	-------

181		1.1.10
-----	-------	--------

181		1.1.11
-----	-------	--------

181		1.1.12
-----	-------	--------

181		1.1.13
-----	-------	--------

181		1.1.14
-----	-------	--------

181		1.1.15
-----	-------	--------

181		1.1.16
-----	-------	--------

181		1.1.17
-----	-------	--------

181		1.1.18
-----	-------	--------

181		1.1.19
-----	-------	--------

第一章 碳化钛的性能

1.1 绪论

碳化钛是典型的过渡金属碳化物。它的键型是由离子键、共价键和金属键混合在同一晶体结构中，因此碳化钛具有许多独特的性能。晶体的结构决定了碳化钛具有高硬度、高熔点、耐磨损以及导电性等基本特征。碳化钛陶瓷是钛、锆、钨过渡金属碳化物中发展最广的材料。从碳化钛的粉体、块体到薄膜均进行了广泛的研究。在氧化铝硬质分散相组成的复相材料中，以氧化铝-碳化钛复相陶瓷的效果为好，碳化钛可以抑制烧结时氧化铝晶粒的长大，阻碍裂纹扩展；碳化钛与某些金属具有良好的润湿性，碳化钛陶瓷发展得较快，碳化钛是金属基复合材料中的重要增强剂，它的产品在机械、电子、化工、环境保护、聚变反应堆、国防工业等许多领域得到广泛的应用。

合成碳化钛粉体最廉价的方法是利用二氧化钛和炭黑在惰性或还原气氛中高温(1700~2100℃)合成。但用这种方法合成的碳化钛成块状,合成后仍需球磨加工才能制成粉体,而且加工后的粉体粒度只能达到微米级。除此之外,碳化钛粉体的合成还有许多方法,如镁热还原法、高钛渣提取碳化法、直接碳化法、高温自蔓延合成法、反应球磨技术制备法、熔融金属浴中合成法、电火花熔蚀法等。

碳化钛及其复合材料作为特种陶瓷材料的一部分, 正确地选择其烧结方法, 是获得具有理想结构及预定性能的关键。如在通常的大气压下(无特殊气氛、常压下)烧结, 无论怎样选择烧结条件, 也很难获得无气孔或高强度的制品。因此碳化钛陶瓷及其复合材料通常不采用常压烧结的方法, 而是采用热压烧结、热等静压烧结、

真空烧结、自蔓延高温烧结、微波烧结、放电等离子烧结、等离子体烧结等方法进行烧结。

作为 20 世纪 80 年代末才在世界范围兴起热潮的微波烧结陶瓷技术，省时节能且加热速度高达 $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，可使晶粒来不及长大而完成烧结，从而形成均匀微细的晶粒结构，成为最能实现纳米晶体结构陶瓷材料的烧结技术之一。

纳米材料作为材料研究的一个热点，从根本上改变了材料的结构，可望得到诸如高强度金属和合金、塑性陶瓷以及性能特异的纳米复合材料等新一代材料。纳米材料是指由极细颗粒组成、特征维度尺寸在纳米数量级（约 100nm ）的材料。由于极细的晶粒和大量处于晶界和晶粒内缺陷中心的原子，纳米材料在性能上与同组成的微米材料有着非常显著的差异，对材料的电学、热学、磁学、光学等性能产生重要的影响。因此，合成纳米碳化钛粉体有着重要的意义。

1.2 碳化钛的基本特性

碳化钛的基本特性如表 1-1 所示。

表 1-1 碳化钛的基本特性

基本特性	指 标	基本特性	指 标
晶体结构	立方密堆积 (Fcc. B1. NaCl)	霍尔常数/ $(\times 10^{-4}\text{cm}\cdot\text{A}\cdot\text{S})$	-15.0
晶格常数/nm	0.4328	磁化率/ $(\times 10^{-6}\text{emu/mol})$	+6.7
空间群	Fm3m	硬度(HV)/GPa	28~35
化学组成	TiC _{0.47~0.99}	弹性模量/GPa	410~510
摩尔质量/(g/mol)	59.91	剪切模量/GPa	186
颜色	银灰色	体积模量/GPa	240~390
密度/(g/cm ³)	4.91	摩擦系数	0.25
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	3067	抗氧化性	空气中 800°C 缓慢氧化
比热容 c_p /(J/mol·K)	33.8	化学稳定性	耐大多数的酸腐蚀,但 HNO_3 、HF 和卤素对它有腐蚀,在空气中加热到熔点无分解
热导率/(W/m·K)	21		
线膨胀系数/ $(\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1})$	7.4		
电阻率/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	50 ± 10		
超导转变温度/K	1.15		

这种 NaCl 型结构中存在三种化学键：金属键、离子键和共价键，金属键来自费米能态非零密度和原子球之间区域相对高的电子密度。离子键是由于电荷从 Ti 原子迁移到 C 原子产生静电力的结果。按计算，相对于中性原子的理想晶体，有近 0.36 个电子从 Ti 原子球迁移。共价键的分数，从 C 原子八面体配位场能级的衰退，用分子轨道的线性组成进行计算。一个 Ti 原子的 5 个 3d 轨道分裂成 t_{2g} 对称的三个轨道和 e_g 对称的两个轨道。因此，Ti 的 e_g 轨道的凸起角朝着邻近 C 的 $2p_x$ 轨道延伸并形成 p_{d_x} 键，而 Ti 的 t_{2g} 轨道和邻近的 C 的 p_y 轨道重叠而形成 p_{d_y} 键以及相邻的 Ti 原子的相应 t_{2g} 轨道形成 d_{d_z} 键。已证实后面的金属间键随增加的亚化学计量而增加。

TiC 与 TiN 和 TiO 是同一结构，O 与 N 可以作为杂质添加或以定量加入来取代碳形成二元或三元固溶体。这些固溶体被认为是 Ti (C、N 和 O) 的混合晶体。TiC 也可以与 IV、V 族的非碳化物形成固溶体。C 与 Ti 的相图见图 1-1。

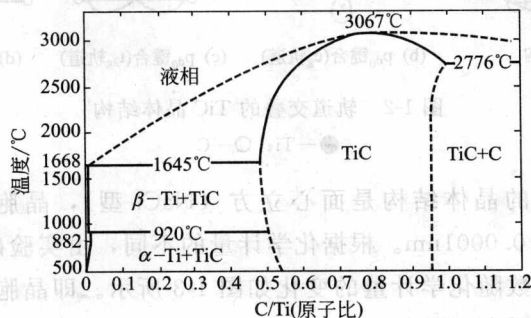


图 1-1 Ti-C 的相图

由图 1-1 可以看出，碳化物的相具有特别宽的范围，在 NaCl 型结构中心立方碳亚晶格中所形成 2%~3% 空位，在 TiC_{1-x} 的情况下最大均匀，其摩尔分数范围是 32%~48.8%，温度为 1870°C。接近 1900°C 时另一碳化物 Ti_2C (摩尔分数 33%) 明显形成。在富 C 角上， $TiC_{0.97}$ 与 C 在 2276°C 形成一低共熔相，近似于 63% 的 C。

以金属来改善 TiC 的烧结性能及材料的硬度、韧性、强度以及抗磨损行为，已经取得许多有益的进展。

1.3 碳化钛的结构、物理及热力学性质

碳化钛是过渡金属碳化物，由较小的 C 原子插入到 Ti 密堆积点阵的八面体位置而形成面心立方的 NaCl 型结构，见图 1-2，其空间群为 Fm3m。它的真实组成常常是非化学计量的，用通式 TiC_x 表示，此处 x 是指 C 与 Ti 之比，它的范围在 0.47~1.0 之间。实验结果表明当 $x=0.45$ 时，存在“Ti”和“TiC”两个相，Ti-C 相图如图 1-1 所示。由于组成的不同 (x)，碳化钛的熔点在 1918~3210K 范围内，最高熔点对应的组成为 $x\approx 1.0$ 。

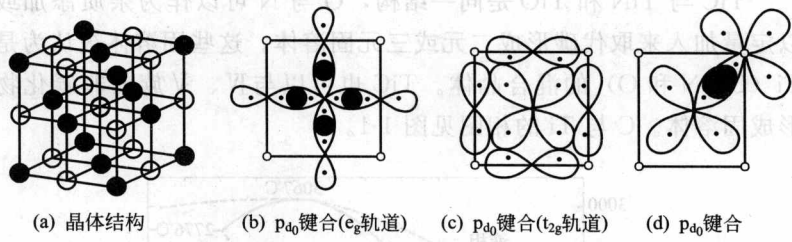


图 1-2 轨道交叠的 TiC 晶体结构

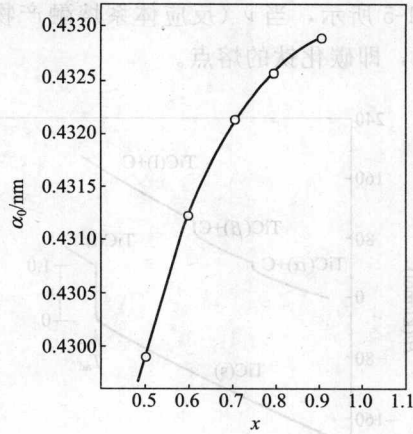
●—Ti; ○—C

碳化钛的晶体结构是面心立方 (NaCl 型)，晶胞参数 $a_0 = 0.4329nm\pm 0.0001nm$ 。根据化学计量的不同，由实验确定的碳化钛的晶胞参数随化学计量的变化如图 1-3 所示。即晶胞参数 a_0 随着比值 x 的增大而增大。

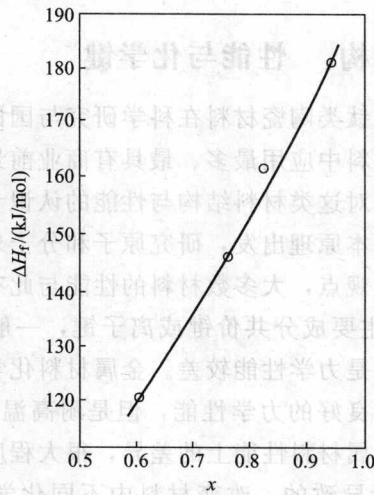
碳化钛的热力学性质如表 1-2 所示。

表 1-2 碳化钛的热力学性质

热力学性质	数 值	热力学性质	数 值
$c_p(\text{固体})/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$49.45 + 3.34 \times 10^{-3} T - 14.96 \times 10^5 T^3$	T_m/K	3210
$\Delta H_{f(298)}/kJ \cdot mol^{-1}$	-184.46	$\Delta H_m/kJ \cdot mol^{-1}$	83.6
		$c_p(\text{液体})/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	66.88

图 1-3 TiC_x 晶胞参数与化学计量的关系

最新的研究表明 ΔH_f^0 是组成的函数, 如图 1-4 所示, 用外推法当 $x=1.0$ 时, $\Delta H_f^0 = -194.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即比表 1-2 中的 $\Delta H_{f(298)}$ 大 5.4%。

图 1-4 TiC_x 的 ΔH_f 与化学计量的关系

根据表 1-2 中的热力学数据, 从理论上可以计算碳化钛的绝热

温度 T_{ad} ，如图 1-5 所示，当 ν （反应体系熔融产物的分数）= 0.33 时， $T_{ad} = 3210\text{K}$ ，即碳化钛的熔点。

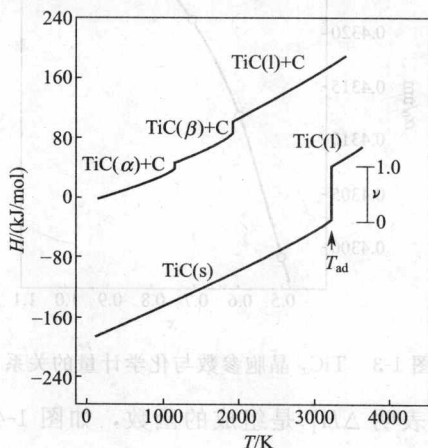


图 1-5 TiC 的热力学函数及绝热温度

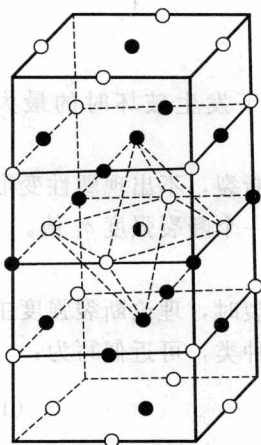
$T_0 = 298\text{K}$ 、 $T_{ad} = 3210\text{K}$ 、 $\nu = 0.33$

1.4 碳化钛结构、性能与化学键

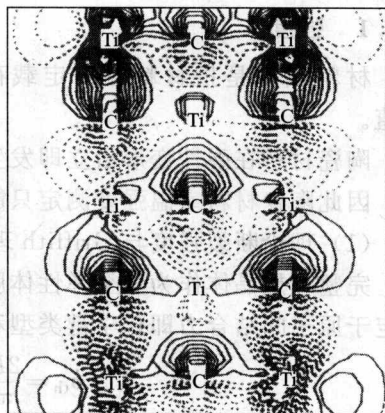
碳化钛与氮化钛类陶瓷材料在科学研究与国民经济中占有重要地位。目前超硬材料中应用最多、最具有商业前景的是碳化钛与氮化钛。然而，至今对这类材料结构与性能的认识十分有限。量子化学从量子力学的基本原理出发，研究原子和分子外层电子的运动规律及化学键。由此观点，大多数材料的性能与此有关。非金属材料（陶瓷）化学键的主要成分共价键或离子键，一般具有良好的耐高温、耐腐蚀性，但是力学性能较差。金属材料化学键的主要成分是金属键，一般具有良好的力学性能，但是耐高温、耐腐蚀性较差。因此，金属与非金属材料性能上的差异，很大程度上是由它们化学键成分上的差异所导致的。改变材料中不同化学键成分之间的比例，可能制备出兼备金属与非金属优良性能的新型材料。

碳化钛、氮化钛及氧化钛化学键与性能比较。

碳化钛、氮化钛与氧化钛晶体结构均属 NaCl 型面心立方结构，且晶格常数均为 0.424nm。碳化钛晶胞如图 1-6(a) 中模型，中间三层共 27 个原子所组成的立方体。由于采用的自洽场离散变分 Xa (SCF-Xa-DV) 方法是一种量子化学分子轨道计算方法，它通常采用有限的分子或原子簇为计算模型，对于碳化钛晶胞中原子之间的位置关系，可以分为四类：位于中心的一个原子；与中心原子最邻近的 6 个原子，分别位于立方体的 6 个面心；与中心原子次邻近的 12 个原子，分别位于立方体的 12 个棱心；与中心原子再次邻近的 8 个原子，分别位于立方体的 8 个角上。这样，碳化钛晶胞可以表示为 $[\text{TiC}_6 \text{Ti}_{12} \text{C}_8]$ 或 $[\text{CTi}_6 \text{C}_{12} \text{Ti}_8]$ 。也可以简写成 $[\text{Ti}_{13} \text{C}_{14}]$ 或 $[\text{C}_{13} \text{Ti}_{14}]$ 。



(a) 计算模型示意图



(b) 模型(a)分子轨道等值图形

图 1-6 碳化钛晶胞

无碳空位，所取截面是计算模型示意图中的
中垂面，实线和虚线互为波函数的正负值

原子电负性的次序是 $\text{C} < \text{N} < \text{O}$ ，所以离子键的强度应是 $\text{Ti}-\text{C} < \text{Ti}-\text{N} < \text{Ti}-\text{O}$ 。但是，三种材料的性能，如硬度和强度的次序是 $\text{TiC} > \text{TiN} > \text{TiO}_2$ ，与离子键的强度次序相反。显然，三种材料性能上的差异主要不是由它们之间离子键上的差异所导致的。事

实上, 它们应该属于共价键晶体。因而, 共价键的讨论更为重要。用 SCF-Xa-DV 方法计算 $[\text{Ti}_{13}\text{C}_{14}]$ 、 $[\text{Ti}_{13}\text{N}_{14}]$ 和 $[\text{Ti}_{13}\text{O}_{14}]$ 三个模型。由于中心原子与其最邻近、次邻近及再次邻近原子的相互作用都已得到考虑, 主要考虑与它相关的计算结果, $[\text{Ti}_{13}\text{C}_{14}]$ 、 $[\text{Ti}_{13}\text{N}_{14}]$ 和 $[\text{Ti}_{13}\text{O}_{14}]$ 三个模型中各中心 Ti 原子参入成键的总共价键级计算结果分别是 1.4620、1.1305 和 0.8312。同时, 三个模型中各中心 Ti 原子与最邻近原子的成键, 即 Ti—C、Ti—N 或 Ti—O 键的共价键级分别为 0.5734, 0.4558 和 0.3497。可见共价键强度的次序是 $\text{TiC} > \text{TiN} > \text{TiO}_2$, 与这三类材料硬度与强度依次递减的实验结论一致。

1.5 陶瓷材料的力学性能

1.5.1 强度

材料强度是指材料在一定载荷作用下发生破坏时的最大应力值。

陶瓷材料在弹性变形后立即发生脆性断裂, 不出现塑性变形阶段, 因此陶瓷材料室温强度测定只能获得一个断裂强度 σ_f 值。

(1) 理论断裂强度与 Griffith 理论

完整理想晶体作为完全弹性体脆性断裂时, 理论断裂强度主要决定于原子间结合力即化学键类型和原子种类, 可近似写为:

$$\sigma_{th} = \frac{2E r_0}{\pi a_0} \quad (1-1)$$

式中, E 为弹性模量; a_0 为原子间距, r_0 为原子间结合力为最大值时的原子间距增加量 (即 $a_0 + r_0$ 时, 结合力最大)。

实验结果表明, $r_0 \approx 0.14a_0$, 故式(1-1)变为:

$$\sigma_{th} \approx 0.1E \quad (1-2)$$

实际上陶瓷材料的强度要比理论强度小两个数量级, 如氧化铝的理论断裂强度 $\sigma_{th} = 46\text{GPa}$, 而几乎无缺陷的氧化铝晶须的强度约为 14GPa , 表面精密抛光的氧化铝单晶细棒的强度约为 7GPa , 块状多晶氧化铝材料的强度则只有 $0.1 \sim 1\text{GPa}$ 。