

当代材料和冶金科学技术丛书

主编 赫冀成

自蔓延冶金法 制备 TiB_2 和 LaB_6 陶瓷微粉

张延安 赫冀成 等著



NEUPRESS

东北大学出版社

当代材料与冶金科学技术丛书

自蔓延冶金法制备 TiB_2 和 LaB_6 陶瓷微粉

张延安 赫冀成

张 亮 朱 桐 陈重新 著

东北大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

自蔓延冶金法制备 TiB_2 和 LaB_6 陶瓷微粉/张延安, 赫冀成等著.—沈阳: 东北大学出版社, 1999.5

(当代材料与冶金科学技术丛书/赫冀成主编)

ISBN7-81054-398-9

I. 自… II. ①张… ②赫… III. ①二硼化钛-金属陶瓷粉末-制粉
②六硼化镧-金属陶瓷粉末-制粉 IV. TF123.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 12225 号

内 容 提 要

本书在分析和综述大量文献的基础上, 提出了自蔓延冶金制备陶瓷粉末的方法。所谓自蔓延冶金就是将自蔓延高温还原合成技术与现代冶金过程 (冶金分离技术) 相结合, 以制备陶瓷或金属微粉为目的的特殊冶金技术。应用该方法首次系统地研究了硼化钛微粉的制备过程。获得的 TiB_2 微粉在粒径、比表面积和纯度等性能方面均优于文献报道值。采用类似于 TiB_2 的制备工艺, 成功地合成了 LaB_6 粉末。

该方法还可以用来制备其它硼化物、碳化物以及部分高熔点金属微粉, 是一种有着潜在应用价值的微粉制备方法。

本书对从事冶金、材料科学研究和生产的科技工作者, 高等院校的高年级学生, 研究生具有参考价值。

©东北大学出版社出版

(沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号 邮政编码 110006)

沈阳工业学院印刷厂印刷

东北大学出版社发行

开本: 850×1168 1/32 字数: 135 千字 印张: 5.25

印数: 1~1000 册

1999 年 5 月第 1 版

1999 年 5 月第 1 次印刷

责任编辑: 孟 颖

责任校对: 米 戎

封面设计: 唐敏智

版式设计: 秦 力

定价: 20.00 元

序

张延安博士等所作《自蔓延冶金法制备 TiB_2 和 LaB_6 陶瓷微粉》是现代材料与冶金科学中的一本新颖著作。此书是在东北大学校长、著名材料与冶金学家赫冀成教授指导的相应博士论文基础上撰写而成的。诚因钛和镧的硼化物具有高熔点、高导电性和非常稳定的结构，在现代工业上有重要的用途，故需要研究与开发一条新的制备途径。其中，自蔓延冶金法与通常的碳热还原法相比，具有明显的优点：当原料点燃之后，由化学反应放出的热量足以使邻近的物料温度骤然升高，而引起新的化学反应，并以燃烧波的形式，迅速蔓延至原料整体，生成反应产物，达到了人们所求的优质、低成本的目标。诚如本书作者所指出的，此项新技术也适用于合成其它多种陶瓷材料及金属间化合物等高温难熔物。因此，此书的出版将会促进和推动我国材料与冶金事业的新发展，谨此祝愿。

邱竹贤

中国工程院院士

1999年4月21日

前 言

随着高科技的迅速发展,陶瓷材料以其优异独特的性能在材料领域中引起人们广泛的重视。导电陶瓷 TiB_2 兼有结构陶瓷和功能陶瓷的双重用途而逐渐成为陶瓷材料这个大家庭中的一位备受青睐的新成员,在现代工业中日益显示出很好的发展和应用前景。六硼化镧陶瓷因具有独特的磁、电和超导性能,在国防尖端工业、电子工业等领域具有特殊的意义。

然而,由于制备方面的原因,使硼化钛和六硼化镧的广泛应用受到限制。因此,寻求工艺简单、成本低廉和产品质量高的新的制备方法,不仅在理论上具有探讨价值,而且具有重要的实际意义和经济价值。

本书在分析和综述大量文献以及多年研究工作的基础上,提出了自蔓延冶金制备陶瓷粉末的方法。所谓自蔓延冶金就是将自蔓延高温还原合成技术与现代冶金过程(冶金分离技术)相结合,以制备陶瓷或金属微粉为目的的特殊冶金技术。即以 Mg 为还原剂、 B_2O_3 和 TiO_2 (或 La_2O_3) 为原料,使其以自蔓延方式发生反应,这样 TiB_2 (或 LaB_6) 颗粒在海绵状的氧化镁基体中原位生成并且弥散在基体氧化物中。然后,浸出溶去氧化物基体,从而获得无碳污染的高质量的 TiB_2 (或 LaB_6) 超细粉。同时,该方法还可以用来制备其它硼化物、碳化物以及部分高熔点金属微粉,是一种有着潜在应用

价值的微粉制备方法。与传统制备法比较该工艺有以下几个优点:

(1) 原料成本低, 氧化物 (TiO_2 , B_2O_3) 比相应的单质元素价格低廉。

(2) 节能, 充分利用体系的化学能。

(3) 设备简单, 工艺流程短。

(4) 能直接获得亚微米级粉末。

(5) 无碳污染, 以及破碎带来的二次污染。

(6) 纯度高, 因为获取高纯度的氧化物比元素单质容易得多, 合成过程温度高, 使一部分杂质挥发了, 又经过酸洗。这样, 从原料和过程两个方面均有利于获取高纯度的硼化钛。

本书主要分三个部分, 第一部分(绪论)详细地论述了白蔓延高温合成技术的起源、历史和发展前景, 提出了白蔓延冶金的概念和技术思路。

第二部分(包括第 2, 3, 4 和 5 章)系统地研究了硼化钛微粉白蔓延冶金法的制备过程。第 2 章从 B_2O_3 - TiO_2 -Mg 体系的燃烧热力学入手, 分析并计算了体系绝热温度 T_{ad} , 稀释剂和预热温度对体系绝热温度 T_{ad} 、产物的凝聚状态以及可能出现的物相的影响。第 3 章考察了燃烧模式和热爆模式两种白蔓延过程; 分别研究了预热温度、压坯致密性(或孔隙度)和稀释剂对 SHS 燃烧波传播速度、燃烧温度的影响, 测量了热爆模式的起爆温度, 建立了宏观分层的动态模型。第 4 章根据对白蔓延燃烧产物的微观分析结果, 提出了 TiB_2 颗粒的两种生长机制, 一是在颗粒间隙生长, 另一种是在氧化镁颗粒内部生长。第 5 章考察了不同的酸、酸度、酸量和浸出温度对 TiB_2 浸出过程的影响。研究了浸出物 TiB_2 微粉的物相、成分、形貌和粒度分布, 以及 TiB_2 微粉在空气中的氧化行为。 TiB_2 微粉的平均粒径 $0.41\mu\text{m}$, 比表面积 $5.685\text{m}^2/\text{g}$, 晶格常数 $a=0.3033\text{nm}$, $c=0.3230\text{nm}$ 。在粒径、比表面积和纯度等性能方面均优于文献报道值。

第三部分（即第 6 章）则应用同样的方法研究了 LaB_6 粉末自蔓延冶金法的合成过程。包括 LaB_6 的热爆炸模式，热爆产物两步法浸出工艺， LaB_6 的氧化过程及 LaB_6 的抗氧化机制， LaB_6 粉末性能的表征。获得的 LaB_6 为紫色微粉，纯度大于 99%，平均粒径 $1.92\mu\text{m}$ ，比表面积 $2.353\text{m}^2/\text{g}$ ，晶格常数 $a = 0.4158\text{nm}$ 。

在本书出版之际，感谢我的博士导师、东北大学校长赫冀成先生，正是在他的精心指导、教诲和鼓励下才得以完成此书；感谢东北大学教授魏绪钧先生仔细阅读了全书和给予的指正；感谢赵乃仁教授、张显鹏教授、吴建国副教授给予我的支持与帮助。另外，刘铁成、张继荣、王强、杨欢、王延玲、胡英静和黄源同学参加了部分实验研究工作，再此一并感谢。

感谢挪威皇家科学院院士、中国工程院院士邱竹贤先生在百忙之中抽时间审阅了全书，并欣然作序。

同时感谢李炎女士在本书文字处理方面所付出的极大心血。

参加本书撰写工作的还有长城铝业公司中州铝厂的张亮工程师和朱桐工程师，锦州铁合金厂的陈重新高级工程师。

最后，我要将这本书献给我的研究生导师——著名的冶金与化学专家梁宁元先生，我将永远怀念他。

张延安

1999 年 3 月 18 日

于东北大学

目 录

序

前言

1 绪论.....	1
1. 1 概述.....	1
1. 2 TiB_2 的性能, 应用和制备方法.....	3
1. 3 LaB_6 的物理化学性质、应用及其制备方法.....	10
1. 4 问题的提出与自蔓延冶金法.....	12
1. 5 自蔓延高温合成.....	13
1. 6 本书研究工作.....	27
参考文献.....	30
2 TiB_2 微粉制备的热力学分析.....	39
2. 1 引言.....	39
2. 2 燃烧热化学.....	40
2. 3 B_2O_3 - TiO_2 -Mg 体系及相关反应的热力学分析.....	46
2. 4 结论.....	49
参考文献.....	50
3 TiB_2 微粉制备的实验方法及实验研究.....	51
3. 1 实验原料与实验装置.....	51

3. 2	实验方法	54
3. 3	燃烧合成实验结果	56
3. 4	结论	63
	参考文献	63
4	TiB ₂ 燃烧产物的结构分析及形成机制的研究	64
4. 1	引言	64
4. 2	燃烧产物的 X-衍射分析与讨论	64
4. 3	燃烧产物的扫描电镜分析与讨论	66
4. 4	燃烧合成过程的动力学分析	78
4. 5	燃烧产物结构形成机理分析	85
4. 6	反应体系宏观分层现象分析与动态模型建立	88
4. 7	关于燃烧方程的几点讨论	91
4. 8	结论	97
	参考文献	98
5	TiB ₂ 燃烧产物的浸出及其表征的研究	100
5. 1	引言	100
5. 2	实验方法	101
5. 3	浸出的实验研究	103
5. 4	浸出产物的相分析和化学组成分析	109
5. 5	产物的表征	115
5. 6	TiB ₂ 微粉在空气中的氧化行为分析	120
5. 7	结论	122
	参考文献	123
6	LaB ₆ 微粉的制备	124
6. 1	引言	124
6. 2	热力学分析	125
6. 3	实验方法	127
6. 4	SHS 热爆实验结果及讨论	129

6. 5	热爆产物的浸出	136
6. 6	浸出产物的相分析	139
6. 7	LaB ₆ 微粉的表征	144
6. 8	结论	147
	参考文献	149
7	结论	150
7. 1	提出自蔓延冶金概念	150
7. 2	自蔓延冶金法制备 TiB ₂ 微粉	150
7. 3	自蔓延冶金法制备 LaB ₆ 微粉	153

1 绪 论

1.1 概述

新材料是高技术发展的基础和先导，它对于各国高技术革新的发展具有特殊的重要地位。它不仅渗透到所有传统的工业部门，支撑着它们的发展和变革，而且，新材料技术的突破，往往会造就一批新的产业、产品和服务市场，既扩大了用户对材料的选择余地，为摆脱技术上的障碍和限制提供了机遇，又促进了生产方式的比较彻底的变革和不断优化产业结构，因此，世界主要国家都把新材料列为研究和发展的重点领域^[1, 2]。

自 70 年代末以来，随着西方工业国家高科技的迅速发展，陶瓷材料以其优异独特的性能在材料领域中引起人们广泛的重视。导电陶瓷 TiB_2 兼有结构陶瓷和功能陶瓷的双重用途而逐渐成为陶瓷材料这个大家庭中的一位备受青睐的新成员，在现代工业中日益显示出很好的发展和应用前景。六硼化钨陶瓷因具有独特的磁、电和超导性能，在国防尖端工业、电子工业等领域具有特殊的意义。

然而，在新材料的发展过程中，能否实用化的关键往往取决于它的合成与加工过程。许多事例说明，新材料的突破往往依赖于加工的突破。人造金刚石是一个明显的例子。金刚石具有不少

极优越的性能，冠有许多“世界之最”。它的硬度、导热率、杨氏模量和传音速度都是自然物质中最高的；它还有良好的绝缘性、透光性和耐蚀性，摩擦系数低，以及掺杂后作为半导体等等。这些特性往往要在高纯度下才能充分表现出来。天然金刚石较纯净，但十分稀贵，长期以来仅能用做装饰品。50 年代通过高温高压技术人工合成了金刚石，并应用于工业，对机械加工工业起到了重要作用。但由于工艺和杂质含量的限制，只能作为一种超硬材料。进入 80 年代，发展了低压低温气相沉积制备高纯度金刚石薄膜的技术，使金刚石的应用取得了突破，展现了灿烂的前景，成为当前新材料发展的一个“热门”^[1, 2]。

美国国家科学院经过几年的调查研究，在 1989 年 10 月发表了一份材料科学与工程研究报告^[3]，题为“90 年代的材料科学与工程——如何在材料时代中拥有竞争力”。该报告提出，目前的薄弱环节是合成和加工，亟待予以重视和加强。

国家自然科学基金学科发展战略调研报告^[4]在《冶金与矿冶》一书中指出：冶金的最终目的是为了生产材料，目前，国际上在开展通用大材料工程（冶金大流程）的新技术、新流程研究开发的同时，普遍加强了小品种特殊材料制备工程的研究。“特殊冶金”，又称为“冶金增值工程”或“精细冶金”的发展，成为当今冶金科学发展最为活跃的一个重要方向。如 1994 年在美国召开的“第二届冶金跨世纪工程学术研讨会”上，把“冶金增值工程”放在第一位。

由此可见，新材料合成与加工技术的研究和开发在新材料中的战略地位。因此，研究和开发导电陶瓷 TiB_2 和 LaB_6 微粉新的制备方法和工艺具有十分重要的实际意义。

目前，各种材料冶金制备技术日新月异，为现代材料科学的研究和应用提供了基本技术手段和制备过程的科学基础，同时也

为促进材料科学的实验室研究成果工程化奠定了基础。例如，原位热压技术、XD 复合技术、CVD 技术、DIMOX 技术、熔体浸渍技术、电磁冶金、反应结合技术和 SHS 技术等，已成为当今材料与冶金工程界研究的热点^[4]。

其中，自蔓延高温合成 (SHS) 工艺是由前苏联发展的现代材料合成技术，它利用化合物的生成热自发的合成，制得所需的产品。这种工艺具有生产过程简化、设备简单、节能、生产效率高、可以获得高温、产品纯度高等优点。现已成功地合成了诸如陶瓷材料、陶瓷基复合材料及金属间化合物等高温难熔材料，引起人们的极大关注^[5-12]。

自蔓延冶金法是在 SHS 技术基础上，结合冶金工艺，以制备陶瓷粉末与冶金材料为目的而提出的精细冶金技术。

1.2 TiB_2 的性能，应用和制备方法

1.2.1 TiB_2 的性能^[13, 14]

TiB_2 陶瓷材料具有高硬度、高熔点、耐热冲击、好的导电性能及好的耐腐蚀性能，是极具有开发前景的陶瓷材料。作为耐磨、耐腐蚀和切削元件，或作为增强相材料等越来越得到广泛的应用。本节将从几个方面对 TiB_2 陶瓷的性质、用途、生产工艺技术以及国内外研究发展现状作较为全面的概括。 TiB_2 是一种六方晶系的准金属化合物，晶格常数 $a=0.3028\text{nm}$ ，含 31.12%B 的 TiB_2 粉末呈灰色。 TiB_2 的一些主要物理性质如表 1-1 所示。 TiB_2 是一种稳定的平衡相，它还有 TiB ， Ti_3B_4 及其它一些过渡相，

文献[15]对其相图有详细的介绍。

绝大多数情况下, TiB_2 以多晶状态出现, 但有时也以 TiB_2 单晶^[16]、非晶^[17]及 TiB_2 纤维出现^[18]。

表 1-1 TiB_2 的基本物理性质

物理性质	数据
晶体结构	六方晶系
密度	4.5g/cm^3
熔点	$2\,980^\circ\text{C}$
电导率	$10\sim 5\,\Omega\cdot\text{cm}$
硬度	30GPa
杨氏模量	574GPa
泊松比	0.11
断裂韧性	$6.7\text{MPa}\cdot\text{M}^{1/2}$
断裂能	40J/m^2
弯曲强度	750MPa

1.2.2 TiB_2 陶瓷及相关材料的应用

目前 TiB_2 在材料科学上的应用范围相当广泛, 而且还有不断扩大的势头, 很难将它作一个确切的分类, 但大体上可分为三方面的应用: 结构材料中的应用, 材料保护中的应用和功能材料中的应用。

1.2.2.1 结构材料中的应用

利用 TiB_2 强度高、熔点高等一系列优点可提高结构材料的机械性能(如强度、耐磨性、抗氧化性能等)。在具体应用中也大

体上可分为两方面:

(1) 颗粒增强复合材料 这种材料中 TiB_2 以颗粒状态出现, 与其它材料共同形成一种复合型的结构材料, 达到以少量硬质相的加入来大幅度提高材料性能的目的。其中开展工作较多的是铝基 TiB_2 颗粒增强复合材料, 它不是单指某一种材料, 而是一系列材料, 不同的基体铝合金就会有不同性质的复合材料。这种复合材料的制备方法有: 1) 熔铸法——将 TiB_2 颗粒直接加入到熔融的铝(或铝合金)中, 再用诸如锻压、挤压、碾压等方法而成型。2) 粉末冶金法——用快速混合技术或球磨机把颗粒小于 $5\mu\text{m}$ 的金属(或合金)粉末与粒度很小的 TiB_2 粉末均匀混合, 然后采用常规的粉末冶金技术合成。其实质是将化学活性相关较大的两种金属组分体系, 通过内部氧化而使陶瓷渗透的复合技术^[19]。

(2) 复合陶瓷 这种材料实质上也是上述颗粒强化复合材料, 只是这种状态下的 TiB_2 的量相对来说较多, 其合成的材料应用范围也更广。其合成方法主要用冶金法和内部氧化法。这方面的应用例子有: TiB_2 和石墨复合电极用于电解^[20-23]; TiB_2 复合陶瓷制成的模具用于制造光学玻璃透镜^[24]; TiB_2 与 NiB 或 CoB 热压烧结的复合陶瓷可用于火箭零件、涡轮机叶片及切削工具^[25] 等。在机械工程材料上 TiB_2 用途很广。另外, 文献[26]介绍了 TiB_2 纤维增强复合材料及其应用。

1.2.2.2 材料保护中的应用

这主要是指以适当的表面处理技术将 TiB_2 以膜或涂层的方式覆盖于材料的表面而达到保护材料的目的。

在这方面开展的工作也较多, 比如: 涡轮机的叶片通过沉积 TiB_2 , 寿命可延长 10 倍^[27]; 石墨模具上沉积 TiB_2 , 在 600°C 下抗空气腐蚀率提高 50 倍^[28]; 铁铸件表面沉积一薄层 TiB_2 , 其抗

热金属腐蚀能力成倍提高^[29]；用于电镀中的铁棒电极通过沉积 TiB_2 ，至少可使用 1000h 以上^[30]；汽车挡板沉积 TiB_2 后，其强度和抗蚀性大大提高^[31]；切削工具通过沉积 TiB_2 ，寿命和强度大幅度提高（8 倍以上）^[32]；煤炭工业中泥浆抽运的阀门系统通过沉积 TiB_2 ，其抗腐蚀性比普通热法制得的零件高很多^[33]；高级轿车车身通过沉积 TiB_2 ，抗腐蚀性有很大提高^[34]；不锈钢材料通过沉积 TiB_2 ，其抗腐蚀性显著提高^[35-38]；有的甚至在不锈钢上形成梯度 TiB_2 结构，用以提高抗腐蚀性能^[39]等。

有关这些方面的研究日益广泛，主要是利用 TiB_2 保护层强度高、耐磨性及抗腐蚀性好的优点来使材料成倍增值。

工业上大量使用着热固性粉末而且产量逐年上升。在这些粉末中，由于 TiB_2 制造成本高，虽然它具备优异的机械、导热、导电性能，也只能用在一些特殊要求的场合。其中以铝电解中石墨电极上涂覆 TiB_2 ^[40, 41]而受到人们的重视，这主要是因为 TiB_2 具有优良的导电性、抗腐蚀性及与铝良好的润湿性。

从 80 年代开始，美国 Kaiser 公司采用 TiB_2 涂层技术在不同规模的铝电解槽上进行了半工业化试验，实验结果表明，与普通槽相比，试验槽的极距从 5cm 降到 1.9cm，生产率提高 20%~30%，电耗降低 15%~25%。Cooke 等^[42]采用 TiB_2 涂层技术在美国 Martin Marietta 铝业公司的 12 台电解槽上进行试验，18 个月的现场试验证明，涂层能显著降低电耗，试验槽平均电耗比普通槽降低 440kWh/t 铝，并且试验槽的槽底无沉渣。我国通过“七五”重点科研攻关，现已取得比较大的进展，其中铝电解槽涂层技术已从 1989 年起在工业铝电解槽上试用，并列入“八五”节能推广项目。

1.2.2.3 功能材料中的应用

目前 TiB_2 在功能材料上应用时，主要用粉末冶金、内部氧

化法及表面处理技术(绝大部分用 CVD 法和 PVD 法)来合成复合功能陶瓷。

(1) 电接触材料中的应用 利用 TiB_2 的导电及耐磨性可得到性能优良的电接触或电摩擦功能材料。比如将覆盖铜与 TiB_2 的复合颗粒用于电接触材料的生产^[43]；铜与 TiB_2 纤维组成的复合材料用来制造集成电路片，寿命提高 $10\sim 10^3$ 倍^[44]；Ag-W 复合材料优越^[45]等。这方面的工作做的很多，表明 TiB_2 有希望成为电接触或电摩擦中的优选陶瓷材料。

(2) 导电材料中的应用 TiB_2 优良的导电及机械性能为其在导电材料中的应用开辟了一条新途径。例如，用铜或铜合金作芯，外包镍基 TiB_2 陶瓷涂层形成的复合导电材料性能优越^[46]； TiB_2 覆盖层可用于电导玻璃^[47]； TiB_2 增强铜合金用于电焊^[48]；含 TiB_2 涂层的导电棒用于工业生产^[49]； TiB_2 导电橡胶比传统的银导电橡胶更加经济耐用^[50]等。

(3) 电阻材料中的应用 TiB_2 是性能优良的金属导电陶瓷材料，因而用它作电阻材料也是大有潜力的。比如，文献[51]报道了 TiB_2 在透明导电材料中被用作电阻阻挡层；文献[52]介绍了通过掺入不同含量的 TiB_2 来调整材料电阻率的功能导电陶瓷；文献[53]介绍了用 TiB_2 制备高稳定性、高精度电阻器；文献[54]介绍了半导体上沉积 TiB_2 与 TiSi 膜用作高值绝缘材料等。另外， TiB_2 沉积层还可以用在集成电路中作隔离层^[55]或在液晶显示器件中作隔离层^[56]。

(4) 支持材料的应用 利用 TiB_2 的抗腐蚀及耐磨性可以制备出各种机械性能优良的支持材料，以便使用在一些特殊场合作保护层。比如，文献[57]介绍了 TiB_2 在复合陶瓷记录头中作支持层；文献[58]介绍了 TiB_2 在光记录材料中作支持层；文献[59]介绍了在光导纤维中用 TiB_2 作内层可降低光纤成本；文献[60]介绍了