

**Кипарисов С.С., Левинский Ю.В.,
Петров А.П.**

Карбид титана

**Получение, свойства,
применение.**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 621
ББК 34.4
К42

Кипарисов С.С.
К42 Карбид титана: Получение, свойства, применение. / Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. – М.: Книга по Требованию, 2013. – 217 с.

ISBN 978-5-458-28164-5

Для инженерно-технических работников и специалистов, занимающихся проблемами материаловедения твердых сплавов, порошковой металлургии и иных отраслей тяжелой промышленности

ISBN 978-5-458-28164-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

чистота конечного продукта, высокая дисперсность порошка, доступность недифицитность исходного сырья, производительность и малая энергоемкость, низкая стоимость. В результате возникли новые способы получения карбида титана, отвечающие одному или нескольким из этих критериев. Среди этих способов можно указать на плазменный (высокая дисперсность частиц карбида титана), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (высокая производительность), карбидизацию и размол стружковых отходов титана (низкая стоимость).

Расширенное производство и применение карбида титана привело его из объектов, удобных и интересных для исследований в области физики твердого тела, в объект широкого промышленного использования. В последние годы в отечественных и зарубежных журналах ежемесячно появляются десятки статей, посвященные получению и применению карбида титана.

Прогресс в различных областях применения карбида титана определил структуру и содержание предлагаемой читателю книги. Традиционные методы получения и уже изученные свойства в ней только кратко упоминаются или перечисляются со ссылкой на ранее опубликованные работы [1–8]. Основное внимание уделено новым способам получения порошка карбида титана, нанесению покрытий из карбида титана, перспективным областям применения изделий, в том или ином виде содержащих карбид титана [9–279].

Глава I. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА ТИТАНА

Широкая область гомогенности, высокое сродство карбида титана к кислороду и азоту, сравнительно дорогостоящее сырье и значительные трудности производства высококачественного, в том числе и монокристаллического карбида титана, обусловили наличие большого числа методов его получения (рис. 1).

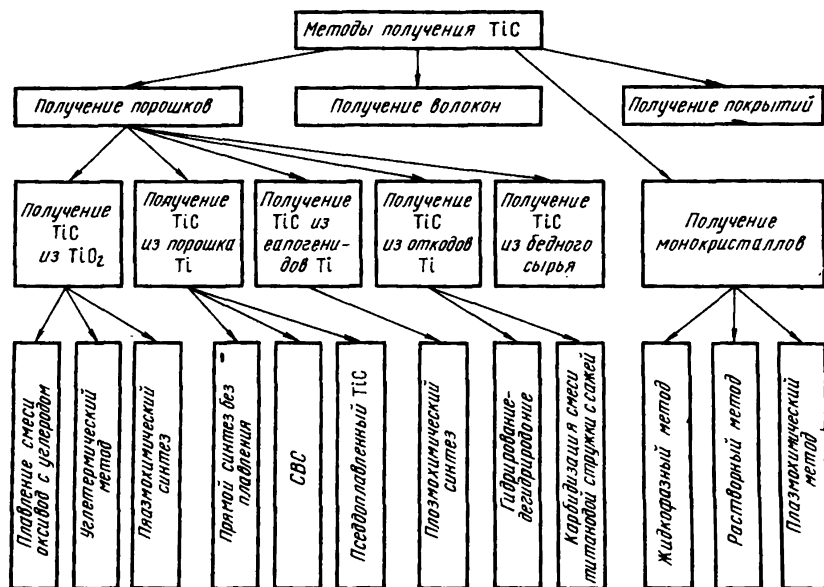


Рис. 1. Методы получения карбида титана

В качестве титаносодержащих реагентов могут использоваться титан, диоксид титана, галогены титана, бедные титановые руды, а также отходы титановых сплавов; источником углерода служат различные углеродсодержащие материалы.

1. Получение карбида титана из диоксида титана

Более 80 % карбида титана в производственных условиях получают из диоксида титана (в основном в связи со сравнительно низкой стоимостью и доступностью до последнего времени TiO_2).

В течении 30 последних лет углетермический метод сохраняет доминирующее положение в производстве карбида титана. Отработанная технология, стандартное и недорогое оборудование, сравнительно дешевое сырье — главные причины этого.

Процесс образования карбида титана из диоксида титана и твердых науглероживающих материалов, а также факторы, влияющие на состав продукта, подробно исследованы и представлены в многочисленных работах [1; 4; 6–11], поэтому кратко остановимся только на основных моментах.

В промышленном отечественном производстве обычно используется диоксид титана следующих составов, %*: 1) 99,8 TiO_2 ; 0,06 S; 0,5 P; 2) 98,8 TiO_2 ; 0,1 SiO_2 ; 0,05 Fe; 0,1 S; 0,1 P (ТУБ-10-1394–78). Смесь, состоящая из 68,5 % TiO_2 и 31,5 % сажи, подвергается продолжительному и тщательному перемешиванию в жидкой среде. Для снижения времени приготовления смеси в четыре раза рекомендуется проводить процесс в вакууме [10]. Смесь TiO_2 с сажой набивается в графитовый патрон либо прессуется под давлением $1,5 \cdot 10^7$ Па в брикеты, которые загружаются в графитовые лодочки или тигли. Карбидизация смеси проводится в атмосфере водорода в угольно-трубчатых печах сопротивления; в собственной защитной атмосфере в вертикальных или вакуумных садовых печах. В угольно-трубчатых печах графитовые лодочки непрерывно продвигаются в печи, температура которой 2000 °C. Измельченный и просеянный карбид титана содержит 20–20,5 % общего углерода, из которых 1,0–2,0 % находится в виде свободного углерода.

При вакуумной карбидизации реакция образования TiC начинается уже при 800 °C и быстро протекает при 1200–1400 °C. Окончательная выдержка продолжительностью 0,5 ч проводится при 1900–1950 °C. Карбид титана после измельчения и просева содержит 19,5–20,3 % общего и 0,1–0,8 % свободного углерода.

На одном из заводов внедрена в производство серия печей, позволявшая полностью механизировать и автоматизировать процесс получения карбида титана (рис. 2) [12]. Использование при карбидизации электровибратора дает возможность сочетать технологические процессы с непрерывным перемещением шихты в рабочей камере. Для улучшения подвижности и сыпучести шихты проводится ее агломерация в таблетки диаметром 12–13 мм и высотой 5 мм или шарики диаметром 15 мм.

* Здесь и далее под процентами понимают проценты по массе, кроме особо указанных случаев.

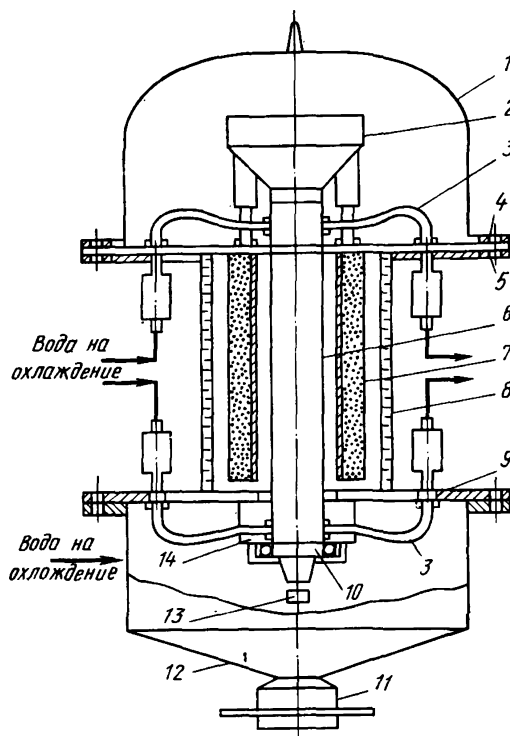


Рис. 2. Автоматизированная электровакуумная печь с виброперемещающимся слоем:

1 — объемный колпак; 2 — загрузочный бункер; 3 — токоподводящие медные электроды; 4, 5 — фланцы; 6 — графитовый нагреватель; 7 — теплоизоляция; 8 — кожух; 9 — основание печи; 10 — электровибратор; 11 — разгрузочное устройство; 12 — колпак; 13 — дозатор; 14 — стальная плита

Насыпная плотность исходного диоксида титана составляет $0,64 \text{ г/см}^3$, а пористость таблеток после агломерации 44,3 %. Продукты реакции имеют следующие характеристики: пористость таблеток 75,5 %; насыпная плотность таблеток $0,65 \text{ г/см}^3$; содержание связанного углерода в TiC 19,4–20 %; свободного углерода 0–0,3 %; титана 79,5–80,3 %.

На рис. 3 представл результаты расчетов, моделирующих образование карбида титана из диоксида титана и углерода в атмосфере аргона при 700–3700 °C и общем давлении 0,1 МПа. При расчете в числе возможных компонентов в газообразном состоянии учитывались O, O₂, O₃, C, CO, CO₂, C₂, C₂O, C₃, C₃O₂, Ti, Ti₂, TiO, TiO₂, Ar, а в конденсированном состоянии TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, TiC, Ti₂C [13].

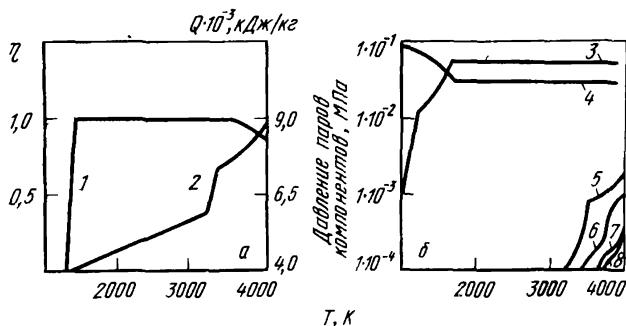


Рис. 3. Зависимости степени превращения η (1), энергозатрат Q_T (2), а также давления паров компонентов CO (3), Ar (4), Ti (5), C (6), C₂ (7), C₃ (8) от температуры при взаимодействии карбида титана с углеродом

Получить карбид титана со степенью превращения исходного титана в карбид титана, близкой к единице, можно уже при 1900 °С, а при температуре выше 3070 °С, т.е. выше температуры плавления TiC, наблюдается заметное давление паров титана. Энергозатраты на образование карбида титана при 1200–3070 °С возрастают линейно ($Q_T = 2500 + T$ кДж/кг).

Получение карбида титана из диоксида титана протекает в несколько стадий в соответствии с существованием ряда оксидов титана: $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$. Последняя стадия процесса осложняется образованием непрерывного ряда твердых растворов TiO–TiC. Если ограничиться только последней стадией



то следует принимать в расчет, что при постепенной замене атомов кислорода на атомы углерода энергия межатомной связи Ti–O в решетке Ti–O–C непрерывно увеличивается с уменьшением концентрации кислорода в твердом растворе. Поэтому равновесное давление p_{CO} должно уменьшаться при данной температуре при увеличении "х" в TiC_xO_y .

В табл. 1 представлены равновесные составы твердой фазы Ti–O–C, рассчитанные на основе экспериментальных данных [9].

Снижая давление CO, можно значительно уменьшить температуру полного удаления кислорода из TiC. Например, при давлении CO до $1,5 \cdot 10^3$ Па удастся практически полностью удалить кислород из твердой фазы уже при 1300 °С, в то время как при атмосферном давлении CO это достигается только при температуре выше 2000 °С.

Однако при высоких разрежениях ($p_{CO} \leq 1,5$ Па), хотя и обеспечивается полное удаление кислорода, содержание в TiC углерода значи-

Т а б л и ц а 1. Равновесные составы твердой фазы Ti—O—C, %

t, °C	Равновесные составы фазы Ti—O—C при P_{CO} , Па						
	$1,5 \cdot 10^2$		$1,5 \cdot 10^3$		$1,5 \cdot 10^4$		
	Ti	TiC	Ti	TiC	Ti	TiC	TiO
1300	34,7	65,3	12,9	27,1	5,7	83,6	10,7
1500	4,8	96,2	3,5	96,5	3,0	87,8	9,2
1600	2,0	98,0	0,9	90,1	2,4	80,2	8,4
1700	1,1	98,9	0,3	99,7	2,2	90,3	7,5

тельно меньше стехиометрического. С другой стороны, повышение давления CO до 15 кПа приводит к тому, что оксид углерода начинает играть роль окислителя для карбида титана. Поэтому для производства карбида титана высокого качества требуется взаимно учитывать температуру и давление CO. Так, карбид титана с примерным содержанием связанного углерода 19,7 % и кислорода 0,3 % можно получить при $P_{CO} = 7$ Па и $t = 2050$ °C, или $P_{CO} = 30$ кПа и $t = 2300$ °C, либо $p = 100$ кПа и $t = 2350$ °C. Хотя, строго говоря, для сохранения постоянным содержания углерода и кислорода в карбиде титана необходимо при изменении температуры варьировать соответствующим образом химические потенциалы и углерода, и кислорода.

Карбид титана с повышенным содержанием связанного углерода образуется при нагревании до температуры начала выдержки. По мере

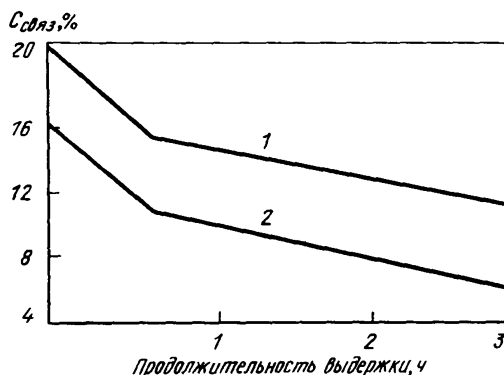


Рис. 4. Зависимость содержания связанного углерода в карбиде титана от продолжительности выдержки при температуре 1900 °C:

1 — TiO₂ + ламповая сажа; 2 — TiO₂ + газовая сажа

дальнейшей изотермической выдержки содержание связанного углерода падает, а содержание свободного углерода повышается (рис. 4).

Причиной этого явления, по мнению Г.А. Меерсона и Я.М. Липкеса, служит уменьшение активности сажи вследствие ее графитизации. Над частицами "свежей" сажи, как над более дисперсной формой угля, равновесная концентрация ацетилена в начале процесса выше, чем над углеродом стенок стакана и трубы печи. Поэтому твердая фаза способна поглотить большее количество углерода. По мере пребывания шихты в печи при высокой температуре происходит увеличение среднего размера частиц сажи, в результате чего уменьшается ее активность. Снижение активности сажи приводит к частичному разуглероживанию карбида титана. При постепенном прогреве шихты $\text{TiO}_2 + \text{C}$ от 1400 до 1900 °С совсем без выдержки при температуре карбидизации можно получить карбид титана с содержанием связанного углерода 18,0–18,5 %. Важнейшим условием для этого является высокая дисперсность исходного диоксида титана и гомогенное распределение частиц сажи между частицами TiO_2 . Однако и в этом случае содержание свободного углерода превышает 2 %.

В случае проведения карбидизации в атмосфере СО наблюдается то же явление, что и в атмосфере водорода: максимальное насыщение карбида титана углеродом при достижении температуры карбидизации и последующее разуглероживание по мере выдержки при этой температуре.

В производственных условиях содержание связанного углерода в карбиде титана может уменьшаться и вследствие малой теплопроводности смеси диоксида титана с сажей, что приводит к возникновению разницы в скорости прогрева наружных и внутренних частей брикета. Наружные слои уже успевают достигнуть максимального насыщения углеродом, в то время как карбидизация внутренних слоев еще не закончена. Когда насыщение внутренних слоев углеродом достигнет максимума, в наружных слоях начнется разуглероживание.

Для получения TiC с высоким содержанием связанного углерода при карбидизации диоксида титана рекомендуется использовать сажи марок ПМ-15 и ТГ-10, которые проявляют одинаковую активность на всех стадиях получения TiC из TiO_2 , т.е. $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{TiC}$. Другие углеродные материалы (сажи марок ПМ-50, ПМ-100, ацетиленовая, графит) активны только на ранних стадиях и содержание связанного углерода в этом случае в TiC ниже [11].

Г.А. Меерсоном и Я.М. Липкесом проведены термодинамические расчеты, с которыми хорошо согласуются экспериментальные данные. Основной вывод из этих расчетов: для получения карбида титана со стабильно высоким содержанием связанного углерода (19 %) процесс необходимо проводить в вакууме.

Однако производство карбида титана в вакууме из TiO_2 малопр-

изводительно вследствие сильного газовыделения в процессе восстановления диоксида титана.

Низкое парциальное давление пара СО можно создать, используя поток инертного газа, например аргона, при общем давлении 10^5 Па. Карбид титана с содержанием связанного углерода 20,02 % и свободного углерода 0,3 % образуется при следующих условиях: температура 1750°C ; продолжительность выдержки 10–15 мин; скорость тока аргона 1,6 м/мин; избыток углерода в шихте против стехиометрического соотношения 3 %. С увеличением скорости потока аргона уменьшается парциальное давление образующейся окиси углерода и карбид титана с высоким содержанием связанного углерода образуется при более низких температурах [10].

В твердосплавной промышленности используются порошки карбида титана с размером частиц 1–5 мкм. Для получения таких частиц спек TiC, полученный по углетермическому методу, подвергается длительному разлому (до 48 ч), но и после него порошки карбида титана имеют широкий фракционный состав и загрязнены материалами размольных агрегатов. Использование в качестве размольных агрегатов атриторов позволяет снизить продолжительность размола до 2 ч, однако в этом случае наблюдается рост содержания кислорода и железа в TiC [14].

Для производства дисперсных порошков, практически не требующих размола, и снижения температуры вакуумной карбидизации предлагается использовать в качестве исходных материалов высокодисперсный TiO_2 [15–18]. В этом случае реализуется диаграмма метастабильного состояния, что приводит к смещению линии межфазных равновесий в сторону низких температур.

Например, температура карбидизации снижается примерно на 400°C при замене обычного конденсаторного диоксида титана (средний размер частиц 2–3 мкм) на высокодисперсную TiO_2 со средним размером частиц 0,1–0,2 мкм [16].

Снижение температуры за счет увеличения дисперсности исходных компонентов оценивается по следующей формуле [17]:

$$\frac{1-x}{1-x_0} \Delta G_{\text{TiC}} + \frac{x-x_0}{1-x_0} \cdot \Delta G_{\text{нзб}} = (1-x) \Delta G_{\text{Ti}} \times \\ \times \left(1 - \frac{T}{T_{\text{Ti}}}\right) + x \Delta G_{\text{C}} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{C}}}\right) + RT[x \ln x + (1-x) \times \\ \times \ln (1-x)] + x(1-x) \Delta L, \quad (2)$$

где ΔG_{TiC} – свободная энергия образования TiC; ΔG_{Ti} , ΔG_{C} , $\Delta G_{\text{нзб}}$ – избыточная свободная энергия титана, углерода и карбида титана; ΔL – параметр взаимодействия в жидком растворе; x – атомная доля углерода в TiC; T_{Ti} и T_{C} – температуры плавления титана и углерода.

Т а б л и ц а 2. Размер частиц порошка карбида титана

Источник получения TiO_2	TiO_2		TiC		Температура вакуумного восстановле- ния, °C
	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$r, \text{мкм}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$r, \text{мкм}$	
H_2, TiO_2	85	0,2–0,3	8	0,1–0,2	1180–1230
H_2, TiO_2	30	0,5–0,7	3,3	0,3–0,5	1260–1300
TiO_2^*	0,5–1	2–3	1	1–1,5	1620–1640

* Конденсаторный.

Конечный размер частиц карбида титана, полученного из высокодисперсного диоксида титана, составляет $\sim 1/2$ размера частиц исходного TiO_2 (табл. 2).

Определяющее влияние на состав получаемого по этому методу карбида титана оказывает равномерность смещения исходных компонентов. Равномерное смещение компонентов и высокая дисперсность диоксида титана и углерода достигаются с помощью растворного метода, который заключается в осаждении из солянокислого раствора треххлористого титана раствором аммиака гидрооксида титана. Гидрооксид титана после смешивания с водным раствором углеводов упаривают в потоке инертного газа. Полученный карбид титана имеет следующий состав, %: $\text{Ti}_{\text{общ}}$ 79,6–79,8; $\text{C}_{\text{общ}}$ 19,6–19,7; $\text{C}_{\text{своб}}$ 0,1; O – 0,2; примеси 0,3–0,4 ($S_{\text{уд}}$ 1–3,5 $\text{м}^2/\text{г}$). Однако усложнение технологии подготовки шихты для карбидизации сказывается на стоимости порошка TiC .

Карбид титана состава $\text{TiC}_{0,99}\text{O}_{0,01}$ получен в процессе пропитки углеграфитового образца жидким диоксидом титана в две стадии. На первой стадии происходит образование двухфазной системы, состоящей из карбида титана нестехиометрического состава и непрореагировавшей двуокиси титана. Карбидная фаза образует каркас, поры которого заполнены избыточным диоксидом титана. На второй стадии происходит образование карбида титана с содержанием связанного углерода 20 %. Полное восстановление титана происходит при температуре, на 100–200 °C превышающей температуру плавления TiO_2 , и продолжительности выдержки при этой температуре 2–3 ч [18]. Повышению качества карбида титана способствует использование катализаторов.

Были предприняты попытки получить порошок карбида титана из диоксида плазмохимическим синтезом в дуговой плазме в среде аргона и водорода [13]. Изменяя условия синтеза, можно получить карбид титана с содержанием связанного углерода 10–20 %.

Несмотря на высокую степень превращения TiO_2 и TiC , значительное

содержание связанного углерода и низкое — свободного, такие порошки TiC не всегда могут использоваться из-за высокого содержания в них кислорода (2–5 %).

По углелермическому методу производится большая часть от общего выпуска карбида титана, но к настоящему времени разработан ряд методов, способных конкурировать с этим способом как по экономическим, так и по качественным показателям.

2. Получение карбида титана из порошка титана

Производство карбида титана из смеси порошка титана с сажей в зависимости от технологических условий может осуществляться несколькими способами: 1) прямым синтезом без плавления титана; 2) псевдоплавлением; 3) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Прямой синтез обычно осуществляется в лабораторных условиях с целью получения карбида титана с заданным содержанием связанного углерода при минимальном содержании свободного углерода и кислорода. Карбидизация проводится при остаточном давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па и для получения стехиометрического карбида титана требуется добавление в шихту титана сверхстехиометрического соотношения Ti и C в карбиде титана для компенсации его потерь вследствие испарения. Высококачественный карбид титана может быть получен уже при 1600°C (рис. 5).

Попытки получить качественный карбид титана из смеси титана с углеродом при высоких давлениях $(1-7) \cdot 10^9$ Па дали отрицательный результат. Установлено, что содержание свободного углерода увеличивается с ростом давления [18, 19].

Псевдоплавленный карбид титана получают при взаимодействии расплавленных частиц титана с сажей. Нагревание смеси порошка титана

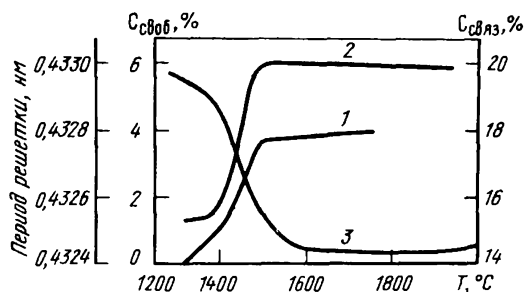


Рис. 5. Зависимость параметра кристаллической решетки (1), содержания свободного (3) и связанного (2) углерода в карбиде титана от температуры синтеза