

# Ti(CN)基金属陶瓷压坯在烧结过程中的成分变化

周书助<sup>1,2</sup>, 罗成<sup>1</sup>, 谭锦灏<sup>1</sup>, 朱磊<sup>2</sup>, 胡惊<sup>2</sup>

(1. 湖南工业大学 冶金学院, 湖南 株洲 412000; 2. 株洲钻石切削刀具股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 采用化学分析、X-射线衍射(XRD)等方法, 研究了Ti(CN)基金属陶瓷压坯分别在氢气和真空中脱胶, 然后在真空烧结过程中的化学成分和相成分变化。金属陶瓷压坯在氢气中脱胶的总碳含量比在真空中脱胶的总碳含量低0.4%~0.5%, 当烧结温度在1 100~1 300℃之间时, 碳含量和氧含量快速降低; 在1 300℃时形成氮分解峰, 在液相出现后, 氮分解基本上停止; 当烧结温度在1 500℃以上时, 氮又开始分解。TaC和Mo<sub>2</sub>C在900℃开始固溶反应, 在1 200℃消失, WC在1 300℃消失。

**关键词:** Ti(CN); 金属陶瓷; 烧结; 化学成分; 相成分

**中图分类号:** TG148

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2009)06-0052-04

## Composition Variation of Ti(CN) Base Cermets in Sintering

Zhou Shuzhu<sup>1,2</sup>, Luo Cheng<sup>1</sup>, Tan Jinhao<sup>1</sup>, Zhu Lei<sup>2</sup>, Hu Liang<sup>2</sup>

(1. Dept. of Metallurgy, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412000, China;

2. Zhuzhou Cemented Carbide Cutting Tools Co., Ltd, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** With chemical analysis and X-ray diffractory(XRD), the chemical compositions and phases evolution of Ti(CN) base cermets debinded in H<sub>2</sub> or in vacuum and then sintered in vacuum were studied. The total carbon of cermets debinded in H<sub>2</sub> was lower than that debinded in vacuum by 0.4%~0.5%. The contents of carbon and oxygen were decreased sharply at 1 100~1 300℃ and the decomposition peak of nitrogen appeared at 1 300℃. When the appearance of liquid phase, the decomposition of nitrogen was inhibited, and the decomposition of nitrogen began again when the sintering temperature above 1 500℃. TaC and Mo<sub>2</sub>C began solution reaction at 900℃ and disappeared at 1 200℃. WC disappeared at 1 300℃.

**Keywords:** Ti(CN); cermets; sintering; composition; phase

## 0 引言

高性能金属陶瓷刀具材料功能定位于硬质合金和陶瓷之间, 其高温强度比WC-Co硬质合金高温强度高, 而韧性又比Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷刀具好, 因而填补了WC基硬质合金与陶瓷在高速精加工和半精加工领域之间的空挡, 广泛应用于各种钢材的精加工和半精加工, 范围可以覆盖汽车、磨具、航空、航天、机械、电子等加工制造业的各个领域, 能提高机械加工效率和

加工工件表面质量, 从而提高加工工业制造水平。但是, Ti(CN)基金属陶瓷的原料组成比一般硬质合金的成分复杂, 一般由Ti(CN)、TiC、Mo<sub>2</sub>C(Mo)、WC、(Ta-Ti-W)C、(Ta-Ti)C、(Ta-Ti)N、Ni、Co等成分组成, 甚至还加入Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、VC等, 其中的固溶体成分变化大, 而这些成分在烧结过程中又发生复杂的冶金反应和变化, 有的还采用不同的烧结气氛, 从而研究的难度大。因此, 加强对Ti(CN)基金属陶瓷烧结过程中成分的变化研究对稳定和提高产品质量十分重要<sup>[1-5]</sup>。

收稿日期: 2009-11-06

基金项目: 国家支撑计划基金资助项目(2007BAF32B07), 国家重大专项基金资助项目(2009ZX04012-021), 湖南省教育厅科研基金资助项目(06D073)

作者简介: 周书助(1966-), 男, 湖南浏阳人, 湖南工业大学教授, 博士后, 主要从事金属陶瓷材料方面的科研开发工作,

E-mail: zhoushuzhu@126.com

## 1 试验方法

本研究主要原料的化学成分和粒度见表1所示, 试验按质量分数为

$$m_{\text{Ti(CN)}} : m_{\text{WC}} : m_{\text{TaC}} : m_{\text{Mo}_2\text{C}} : m_{\text{Co}} : m_{\text{Ni}} = 50\% : 10\% : 10\% : 10\% : 10\% : 10\%$$

配成混合料。采用球料比10:1, 球磨介质为乙醇, 加入量为混合料质量比4.5%PEG作成形剂, 球磨时间为72 h。混合料经球磨混合、干燥、过筛, 然后压制成

6.2 mm×8.0 mm×25.0 mm的试条分别在氢气和真空中脱胶(室温~350℃/2 h, 350~380℃/2 h, 380~450℃/1 h, 450℃/0.5 h)。将脱胶后的Ti(CN)基金属陶瓷试条压坯分别在600、800、900、1 000、1 100、1 200、1 250、1 300、1 350、1 400、1 450、1 520℃下真空烧结, 保温1 h。不同烧结温度烧结后的压坯用硬质合金研钵砸碎成粉末, 过175 μm筛; 分别测定它们的相成分和化学成分, 测定时的扫描速度为0.5°/s, 扫描范围从20°~75°。

表1 主要原料粉末的化学成分和粒度

Table 1 Chemical composition and grain size of the as-received main powders

原料成分	质量分数 / %										费歇尔粒度 / μm
	Ti	W	Mo	Ta	C	N	O	Ni	Co	Fe	
Ti(CN)	78.4				9.68	11.2	0.34				1.4
Mo <sub>2</sub> C			93.58		6.24		0.16			0.036	2.03
WC		93.82			6.13					0.01	1.75
TaC				93.34	6.22		0.14				0.96
Ni					0.055		0.28	99.5	0.32		2.53
Co					0.025		0.39	0.05	99.9		1.12

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 脱胶后金属陶瓷压坯的成分变化

聚乙二醇(PEG)作为在欧美国家普遍使用的硬质合金成形剂, 是一种水溶性的聚合物。PEG的热重分析曲线如图1<sup>[3]</sup>, 其热裂解残留非常低, 仅为0.03%。在加热到450℃, 全部分解成为气态物质, 残留很小。目前, PEG有真空脱胶和氢气脱胶2种工艺, PEG掺入混合料后情况就发生变化, 压坯脱胶后PEG残留与其存在的状态和脱胶工艺有关。

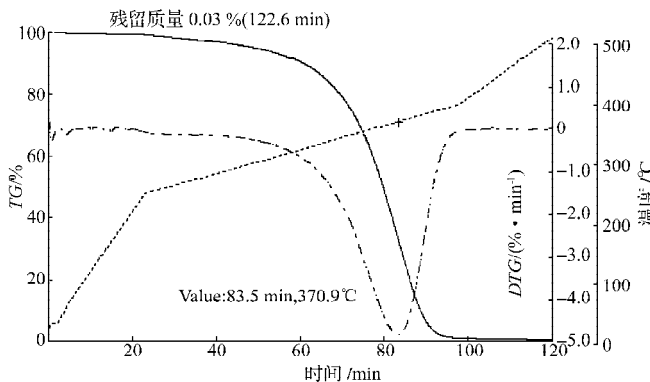


图1 PEG的热重分析

Fig. 1 The TG analysis of PEG

从表2显示压坯脱胶前后成分的变化可以看出, 脱胶气氛对金属陶瓷压坯的成分有较大影响。与设计成分比较, 经真空脱胶后金属陶瓷压坯中碳的质量分数增加了0.2%~0.3%, 然而, 经氢气脱胶后金属陶瓷压坯中碳的质量分数却减少了0.2%。因此, 金属陶瓷压坯在氢气中脱胶比真空中脱胶碳的质量分数要低0.4%~0.5%。

表2 金属陶瓷压坯在脱胶前后的成分变化

Table 2 Compositions of compacts before and after debinding process

状态	真空气氛			H <sub>2</sub> 气氛		
	C	O	N	C	O	N
脱胶前	7.47	2.76	5.48	7.47	2.76	5.48
脱胶后	7.77	1.37	5.42	7.26	1.58	5.48

在脱胶过程中, 压坯中的氮含量几乎没有变化, 大约有1.5%的化合氧的存在。由于H<sub>2</sub>中微量水份的存在, 经真空脱胶后金属陶瓷压坯中的氧含量比氢气脱胶要低。

### 2.2 Ti(CN)基金属陶瓷压坯在真空烧结过程中的脱气反应

Ti(CN)混合料试条中化学成分随烧结温度的变化见图2。

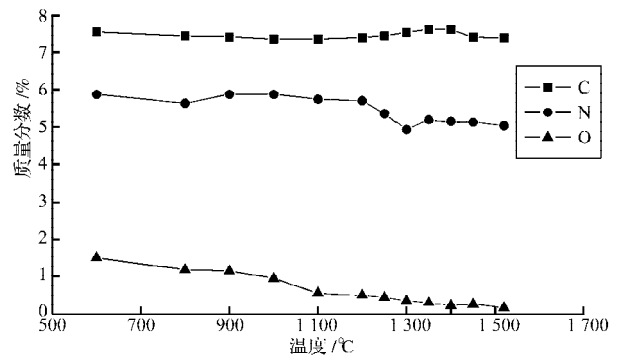


图2 压坯中的化学成分随烧结温度的变化

Fig. 2 The change of chemical composition of green compacts of cermets during sintering

在600℃时, 试条已完成脱胶过程; 在600℃烧结后, 与设计成分相比, 试条中碳的质量分数下降了约0.1%, 估计在600℃左右试条中粘结相(Co和Ni)中

的氧发生还原反应;在 800~1 300 ℃之间,碳的含量连续下降;在 800 ℃以后,首先是 WC 中的氧还原:  $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ , 然后是 1 200 ℃左右,  $\text{TaC}$ 、 $\text{Ti(CNO)}$  或者  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ ,  $(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{W})\text{C}$  固溶体中氧的还原;在 1 300 ℃以后,碳的含量基本没有什么变化<sup>[6-7]</sup>。在上述烧结温度范围内,会有以下碳热还原反应发生:



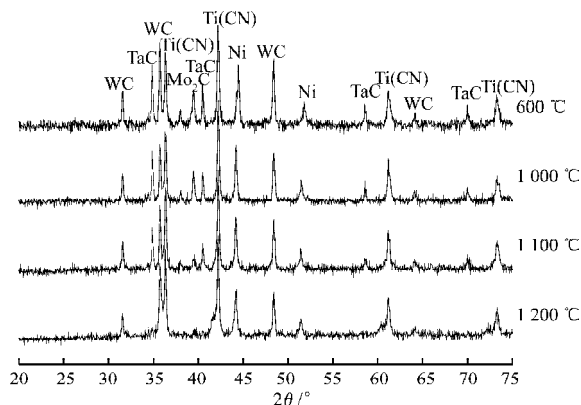
在 600 ℃时,试条中的大部分吸附氧可能已经脱出;在 900~1 100 ℃之间,由于还原反应和吸附氧的继续脱出,试条中的氧含量逐渐下降;在 1 100~1 300 ℃之间,试条中氧含量迅速下降,发生较为彻底还原反应;在 1 300 ℃以后,合金中的氧含量仍然逐步下降。混合料压坯在烧结过程中总碳含量的下降和氧含量的下降是对应的。

试条中的氮含量在 1 100 ℃以前基本没有什么变化;在 1 100 ℃以后,碳氮化钛和其它碳化物开始反应,形成固溶体释放  $\text{N}_2$ , 开始发生脱 N 反应,试条中的氮含量开始下降。应该说随着温度的升高,脱 N 反应加剧,形成  $\text{N}_2$  释放峰。由于在 1 300 ℃时,液相的出现,试条迅速致密,开孔隙变成闭孔隙,从而阻止了脱 N 反应的进行<sup>[6-7]</sup>。粘结相对 N 分解的影响在液相出现之前加速 N 的分解,液相出现后抑制 N 的分解;同时粘结相也加速了 CO 的生成和释放<sup>[8]</sup>。在 1 500 ℃以后,氮有可能再次发生分解<sup>[9]</sup>。

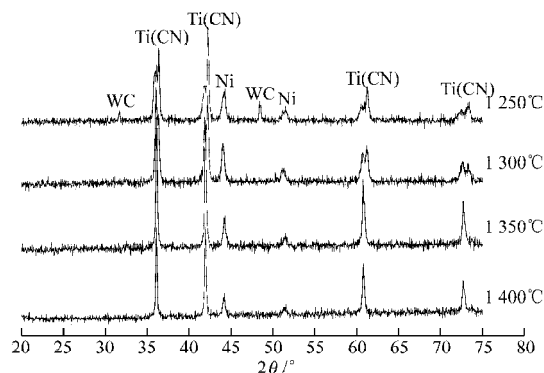
在 1 200~1 300 ℃之间,氮含量下降更快,脱 N 反应更加剧烈,氮的损失约为 1 %。

### 2.3 Ti(CN)基金属陶瓷压坯真空烧结过程中的固态反应和相成分变化

用 X 射线衍射研究  $\text{Ti(CN)}-\text{WC}-\text{TaC}-\text{Mo}_2\text{C}-\text{Ni}$  系压坯在烧结过程中的相成分的演变。图 3 为  $\text{Ti(CN)}$  基金属陶瓷的混合料压坯在不同的烧结温度下的 X 射线衍射图谱。



a) 600~1 200 ℃时



b) 1 250~1 400 ℃时

图 3 金属陶瓷压坯中的相成分随烧结温度的变化

Fig. 3 X-ray analysis of cermets after heating to different temperature

从图 3 可以看出,在加热到 600 ℃时,混合料中加入的每一个成分均能清楚地显示。

图 4 为  $\text{Ti(CN)}$  基金属陶瓷的混合料压坯在不同的烧结温度下各种成分 X 射线衍射峰相对强度的变化。

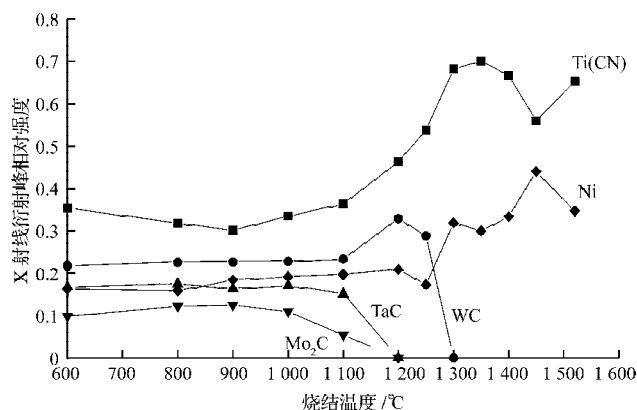


图 4 金属陶瓷压坯各成分的最强衍射峰相对强度随烧结温度的变化

Fig. 4 Relative intensities of XRD of the different compositions in cermets vs. sintering temperature

从图 3 和图 4 中可以看出,在 900 ℃以前各种成分几乎没有什么变化,在 900 ℃以后  $\text{Mo}_2\text{C}$  开始由于扩散而参入固溶反应,在 1 000 ℃时,  $\text{Mo}_2\text{C}$  已明显地减少,而  $\text{TaC}$  才开始由于扩散而参与固溶反应,在 1 100 ℃以后,  $\text{TaC}$  明显地减少,随着温度的升高,固溶反应加快,在 1 200 ℃时,  $\text{Mo}_2\text{C}$  和  $\text{TaC}$  固溶反应基本结束,两相接近消失。 $\text{WC}$  在 1 200 ℃以前,几乎没有什么变化,在 1 200 ℃以后,开始由于扩散而参与固溶反应,随着温度的升高而迅速减少,在 1 300 ℃以前消失。在 1 300 ℃以后,合金中只有  $\text{Ti(CN)}$  和  $\text{Ni}$  ( $\text{Ni}+\text{Co}$ ) 两相存在。从图 3 b) 可以看出,在 1 400 ℃以前,  $\text{Ti(CN)}$  衍射峰开叉,说明  $\text{Ti(CN)}$  固溶体成分分布不均匀,存在成分不同的 2 种  $\text{Ti(CN)}$ 。在 1 400 ℃以后,  $\text{Ti(CN)}$  衍射峰变得明锐,说明  $\text{Ti(CN)}$  已完全固溶。

图5为金属陶瓷中粘结相的晶格常数随烧结温度的变化。在低温阶段, 由于原子的扩散, 金属陶瓷合金中粘结相的晶格常数增加, 在900~1100℃时增长较快, 1200℃以后迅速增大, 这可能是由于金属陶瓷合金中高的N含量的原因。N含量高, 使溶解在粘结相中的Mo含量迅速增大, 由于Mo的晶格常数比Ni大, 使粘结相的晶格常数迅速增大<sup>[10]</sup>。同样, 由于高温脱N, 粘结相中Mo含量减少, 其晶格常数又减小。这些与图2压坯中的化学成分随烧结温度的变化相一致。

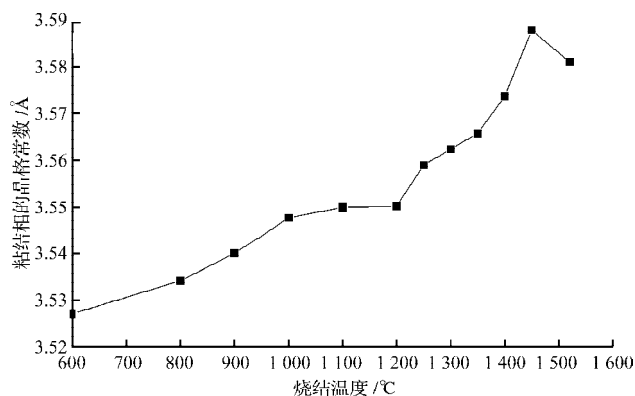


图5 金属陶瓷压坯中粘结相的晶格常数随烧结温度的变化

Fig. 5 Lattice parameter of binder phase in cermets vs. sintering temperature

### 3 结论

1) 从Ti(CN)基金属陶瓷压坯在不同温度和气氛中脱胶的成分变化, 认为氢气脱胶比真空脱胶压坯中总碳质量分数要低0.4%~0.5%, 压坯中大约有质量分数为1.5%的化合氧的存在。

2) 在Ti(CN)基金属陶瓷烧结过程中, 碳含量和氧含量在1100~1300℃之间快速降低, 压坯中氮含量在1100℃开始下降, 在1300℃时形成氮分解峰, 在液相出现后, 氮分解基本停止, 当烧结温度在1500℃以上时, 氮的分解加快。

3) TaC和Mo<sub>2</sub>C在900℃开始固溶反应, 在1200℃消失; WC在1100℃开始固溶反应, 在1300℃消失。在1300℃以后, 金属陶瓷合金中只有Ti(CN)和Ni(Ni+Co)。

### 参考文献:

- [1] Chen Limin, Lengauer W, Ettmayer P, et al. Fundamentals of Liquid Phase Sintering for Modern Cermets and Functionally Graded Cemented Carbonitrides (FGCC) [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000, 18(6): 307-322.
- [2] Lindahl P, Gustafson P, Rolander U, et al. Microstructure of Model Cermets with High Mo or W Content [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17(6): 411-421.
- [3] Zhou Shuzhu, Wang Shequan, Peng Weizheng, et al. Effect of Sintering Atmosphere on Structure and Properties of Ti(CN) Base Cermets [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1350-1357.
- [4] Won T K, June S P, Shinho K. Effect of Group IV Elements on the Cutting Characteristics of Ti(C, N) Cermet Tools and Reliability Analysis [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 166(1): 9-14.
- [5] Jinkwan J, Shinho K. Effect of Ultra-Fine Powders on the Microstructure of Ti(CN)-xWC-Ni Cermets [J]. Acta Materialia, 2004, 52(6): 1379-1386.
- [6] Ettmayer P, Kolaska H, Lengauer W, et al. Ti(C,N) Cermets Metallurgy and Properties [J]. Inter. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13(4): 343-351.
- [7] Wally P, Ettmayer P, Lengauer W. The Ti-Mo-C-N System: Stability of the (Ti, Mo)(C, N)1-X Phase [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 228(1): 96-101.
- [8] Delano A, Bacia M, Pauty E, et al. Cr-Rich Layer at the WC/Co Interface in Cr-Doped WC-Co Cermets: Segregation or Metastable Carbide [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 270(3): 219-227.
- [9] Park S, Kang Y J, Kwon H J, et al. Synthesis of (Ti, M1, M2)(CN)-Ni Nanocrystalline Powders [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2006, 24(1-2): 115-121.
- [10] Won Tae Kwona, June Seuk Park, Seong-Won Kim, et al. Effect of WC and Group IV Carbides on the Cutting Performance of Ti(C,N) Cermet Tools [J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2004, 44(2): 341-346.

(责任编辑: 张亦静)