

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2012.06.015

超细 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 粉末的制备及其工艺研究

伍小波¹, 周书助^{1,2}, 高凌燕¹, 鄢玲利¹

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 株洲钻石切削刀具股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用溶胶-凝胶法(SOL-GEL)与碳热还原法制备了超细 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末, 并通过 X-ray 衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等检测手段, 对正交试验中得出的最佳制备工艺下的产品的组织结构与形貌进行了分析。研究表明: 当 pH 为 4, H₂O 和 Ti(OBu)₄ 的物质的量之比为 6:1, Sucrose 和 Ti(OBu)₄ 的物质的量之比为 4:1, 干燥温度为 60 °C 时, 所制得粉末的晶粒最小, 外形成块状, 颗粒尺寸约 150~2 000 nm, 且凝胶时间较短。

关键词: 金属陶瓷; 溶胶-凝胶法; 碳热还原; 纳米粉末

中图分类号: TG148

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2012)06-0060-04

Study on the Preparation and Technology of Ultrafine Ti(C,N)-Mo₂C-Ni Powders

Wu Xiaobo¹, Zhou Shuzhu^{1,2}, Gao Lingyan¹, Yan Lingli¹

(1. School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

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

Abstract: Ultra-fine Ti(C,N)-Mo₂C-Ni cermets powders were prepared by sol-gel method and carbon thermal reduction method. The orthogonal experiment was designed to study the preparation process. The structure and morphology of the powders prepared under the best technology were analyzed through the detection means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The research results showed that: when the pH was 4, H₂O and Ti(OBu)₄ molar ratio was 6:1, Sucrose and Ti(OBu)₄ was 4:1 and the drying temperature was 60 °C, minimum powder grain was obtained with the shape into a block and the particle size of 150~2 000 nm, and the gel time was short.

Keywords: cermets; SOL-GEL method; carbothermal reduction method; nanometer powder

0 引言

Ti(C, N)基金属陶瓷已被广泛应用于切削刀具及成型加工工艺之中, 与传统的金属陶瓷相比, 它具有硬度高、密度低、红硬性好、化学稳定性及抗氧化性好、摩擦系数小、热膨胀系数高于其他硬质合金以及成本低等优点^[1-2]。其主要成分为 TiC-TiN, 常以 Co-Ni 作为黏结剂, 以其它碳化物如 WC, VC, Cr₃C₂,

TaC, NbC 等为加强剂^[3-4]。Mo₂C 是制备金属陶瓷时常用的添加剂之一, 主要有如下作用^[5-6] :

1) 阻碍硬质相聚晶。这主要是因为 Mo₂C 能降低 Ti(C,N)硬质相与黏结金属之间的界面能。而由接触角公式 $\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cdot \cos\theta$ 可知, 固液界面能的降低, 会使得其接触角减小, 故能改善陶瓷的润湿性, 因而其黏结相更容易渗入硬质相骨架, 阻碍硬质相聚晶长大。

收稿日期: 2012-08-20

作者简介: 伍小波(1984-), 男, 湖南娄底人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为金属陶瓷与硬质合金,

E-mail: wuxiaobo176@126.com

2) 阻碍晶粒长大。添加剂 Mo₂C 易与陶瓷的主要成分形成 Ti(C,N)-Mo₂C 固溶体, 形成的固溶体包覆在原硬质相粒子上形成芯-壳结构, 能进一步降低其界面能, 阻碍晶粒长大。

3) 细化晶粒。Mo 不仅可固溶强化黏结金属, 而且能减少硬质相在黏结相中的溶解度, 抑制溶解-析出过程, 从而细化晶粒。

国内外众多学者为改善 Ti(C,N)基金属陶瓷的性能做了许多的研究性工作, 并且取得了一定的研究成果^[7-10]。但以溶胶-凝胶法从原子或分子层次混合其金属粘接相, 制备超细粉末的报道较少。溶胶-凝胶法是制备纳米粉末的一种较为普遍且有效的方法, 采用该法制备的粉末具有纯度高、晶粒小、结晶度高、晶粒分布均匀等优点, 而且对制备环境的要求较低, 可控性较强^[11]。因此, 本课题组人员拟采用正交法研究 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末的制备工艺, 并选用溶胶-凝胶法与碳热还原法制备混合均匀、并有金属粘接相的 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末, 以期制备性质优良的 Ti(C,N)基金属陶瓷刀具材料打下基础。

1 工艺实验

1.1 实验材料与仪器

主要原料: 钛酸四丁酯 Ti(OBu)₄, 化学纯; 乙醇 (C₂H₅OH)、醋酸 (CH₃COOH)、乙酰丙酮 (C₅H₈O₂)、蔗糖 (Sucrose)、钼酸铵 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O)、硝酸镍 (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O), 均为分析纯; 蒸馏水, 自制。

主要仪器: X射线衍射仪, D8 ADVANCED型, 德国 BRUKER 公司; 扫描电镜, LE01525 型, 德国里奥公司。

1.2 金属陶瓷粉末的制备

本实验中, 金属陶瓷粉末制备的技术路线如图 1 所示。

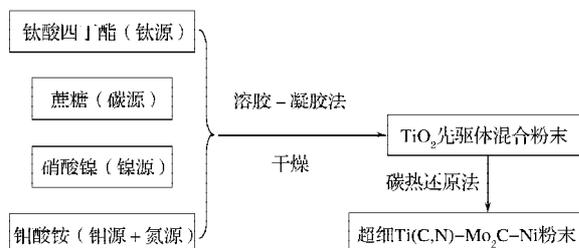


图1 金属陶瓷粉末制备的技术路线

Fig. 1 The technology process of cermet powder preparation

1.3 粉末组织结构及形貌的表征

对所制得的试样采用 X 射线衍射仪以及扫描电镜进行检测。X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)

检测时, 选用 Cu Ka, 管电压 35 kV, 管电流 35 mA, 2θ 范围为 20° ~ 75°。

对于 XRD 测试结果, 采用谢乐公式计算其晶粒尺寸

$$d = K\lambda / F_w(S) * B \cos \theta,$$

式中: d 为晶粒尺寸 (nm);

K 为常数;

λ 是 X 射线的波长 (nm);

$F_w(S)$ 是试样宽化函数 (rad);

θ 为衍射角 (rad)。

凝胶时间为溶液到形成凝胶的时间, 而判断是否已经形成凝胶的方法, 是将容器倾斜 60°, 若无溶液流动即为已形成凝胶。

1.4 正交试验设计

由于金属陶瓷粉末的制备试验涉及多个因素, 因此, 本文采用正交试验方法确定其最佳制备工艺。本试验的因素包括溶液的 pH 值、水和钛酸四丁酯的物质的量之比、蔗糖和钛酸四丁酯的物质的量之比以及干燥温度。所设定的因素及水平如表 1 所示, 正交实验的设计方案见表 2。

表1 四因素三水平正交试验的选取

Table 1 The factors and levels of the orthogonal experiment

水平	因素			
	A(pH)	B($n_{H_2O}/n_{Ti(OBu)_4}$)	C($n_{Sucrose}/n_{Ti(OBu)_4}$)	D(干燥温度/°C)
1	2	4:1	2:1	60
2	4	6:1	3:1	80
3	6	8:1	4:1	100

在干燥温度因素设计中, 干燥时间均为 24 h。

表2 L₉(3⁴) 正交试验方案设计

Table 2 The scheme of L₉(3⁴) orthogonal experiment

水平	因素			
	A(pH)	B($n_{H_2O}/n_{Ti(OBu)_4}$)	C($n_{Sucrose}/n_{Ti(OBu)_4}$)	D(干燥温度/°C)
1	1(2)	1(4:1)	1(2:1)	1(60)
2	1(2)	2(6:1)	2(3:1)	2(80)
3	1(2)	3(8:1)	3(4:1)	3(100)
4	2(4)	1(4:1)	2(3:1)	3(100)
5	2(4)	2(6:1)	3(4:1)	1(60)
6	2(4)	3(8:1)	1(2:1)	2(80)
7	3(6)	1(4:1)	3(4:1)	2(80)
8	3(6)	2(6:1)	1(2:1)	3(100)
9	3(6)	3(8:1)	2(3:1)	1(60)

2 工艺试验结果与分析

2.1 正交试验结果

分别以谢乐公式计算所得晶粒及凝胶时间为指标, 所得晶粒尺寸数据见表 3。对表 3 中的数据进行分析

算与处理, 得到表4所示正交试验计算结果。

表3 正交试验数据

Table 3 The data of orthogonal experiment

水平	因素				参数	
	A	B	C	D	晶粒尺寸/ nm	凝胶时间/ h
1	1(2)	1(4:1)	1(2:1)	1(60)	78	45
2	1(2)	2(6:1)	2(3:1)	2(80)	74	40
3	1(2)	3(8:1)	3(4:1)	3(100)	79	45
4	2(4)	1(4:1)	2(3:1)	3(100)	68	45
5	2(4)	2(6:1)	3(4:1)	1(60)	61	40
6	2(4)	3(8:1)	1(2:1)	2(80)	67	45
7	3(6)	1(4:1)	3(4:1)	2(80)	75	55
8	3(6)	2(6:1)	1(2:1)	3(100)	71	50
9	3(6)	3(8:1)	2(3:1)	1(60)	76	60

表4 正交实验计算结果

Table 4 The calculated results for orthogonal experiment

变量	晶粒尺寸 /nm				凝胶时间 /h			
	A	B	C	D	A	B	C	D
K_1	231	221	216	215	130	145	140	145
K_2	196	206	218	216	130	130	145	140
K_3	222	222	215	218	165	150	140	140
k_1	77.0	73.7	72.0	71.7	43.3	48.3	46.7	48.3
k_2	65.3	68.7	72.7	72.0	43.3	43.3	48.3	46.7
k_3	74.0	74.0	71.7	72.7	55.0	50.0	46.7	46.7
R	11.7	5.2	1.0	1.0	11.7	6.7	1.6	1.6

注: K_i 为每个因素下对应水平为 i 的实验结果的和; k_i 为 K_i 的平均值; R 为每个因素下 K 的最大、最小值之差, 即极差。

2.2 最佳工艺确定

从表4中的极差大小可以看出, 各因素对晶粒大小和凝胶时间两个指标的影响如下:

1) 晶粒大小

$$\text{pH} > n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4} > n_{\text{Sucrose}}/n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4} = \text{干燥温度}。$$

2) 凝胶时间

$$\text{pH} > n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4} > n_{\text{Sucrose}}/n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4} = \text{干燥温度}。$$

可见, 4个因素对指标的影响顺序均为

$$\text{pH} > n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4} > n_{\text{Sucrose}}/n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4} = \text{干燥温度}。$$

由表3可看出, 5号试样的晶粒最小, 凝胶时间最短, 试验条件为 $A_2B_2C_3D_1$, 即综合三水平四因素试验, 取 pH 为 4, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4}$ 为 6:1, $n_{\text{Sucrose}}/n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4}$ 为 4:1, 干燥温度为 60°C 为最佳制备工艺条件。此条件下制得的晶粒细小, 凝胶时间较短。

3 最佳工艺下 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末的制备

3.1 制备工艺流程

根据前述实验结论, 采用最佳制备工艺进行

Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末制备实验, 其工艺流程如图2所示, 各配料的物质的量之比如下:

$$\begin{aligned} n(\text{Ti}(\text{OBu})_4) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2) : \\ n((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \\ 1 : 18 : 6 : 0.17 : 0.6 : 0.5。 \end{aligned}$$

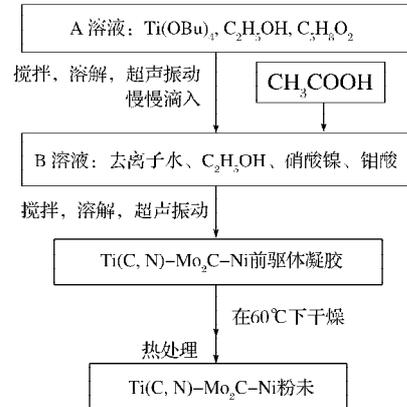


图2 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 粉末的制备工艺流程图

Fig. 2 The flowchart of Ti(C,N)-Mo₂C-Ni powders preparation

3.2 相结构分析

为了分析所制得(Ti,Mo)-(C,N)-Ni 金属陶瓷粉末的组织结构, 对其进行了 XRD 分析, 所得结果如图3所示。

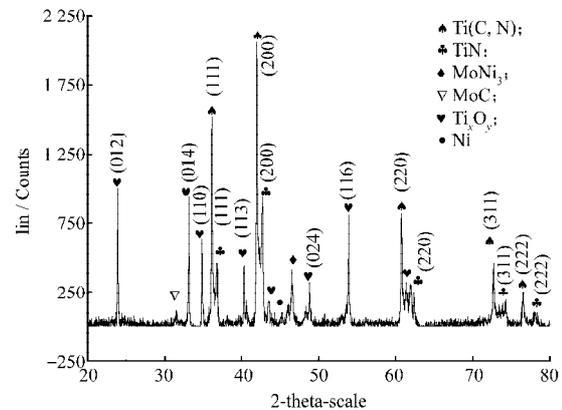
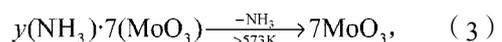
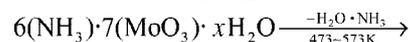
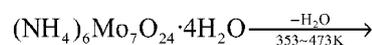
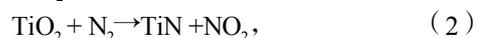
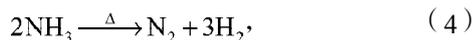


图3 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Ti(C,N)-Mo₂C-Ni cermets powders

由图3可看出, 先驱体经过热处理, 已制备出了目标金属陶瓷粉, 图中 Ti_xO_y 相主要为 Ti_3O_5 和 Ti_2O_3 ; 同时, 出现了 MoNi_3 相, 此相为 Mo 与 Ni 的混合互溶物; 在图谱中还出现了 TiN 相。因此, 可知制备过程中主要发生了如下反应^[12-13]:





3.3 形貌分析

为了解 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末的表面形貌, 对所得粉末进行了电镜扫描, 结果见图 4。

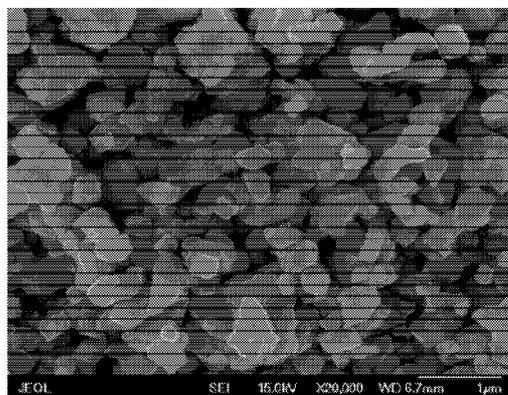


图 4 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末电镜图

Fig. 4 The SEM micrograph of Ti(C,N)-Mo₂C-Ni cermets powders

由图 4 可看出, 所制得 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末的颗粒成块状, 有部分团聚现象, 晶粒度已达纳米级别, 颗粒尺寸约 150~2 000 nm。

4 结论

1) 通过正交试验, 确定了以溶胶-凝胶法制备超细 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末的最佳工艺条件, 即 pH 为 4, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4}$ 为 6:1, $n_{\text{Sucrose}}/n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4}$ 为 4:1, 干燥温度为 60 °C。在该工艺条件下, 所制得粉末晶粒细小, 凝胶时间较短;

2) 在最佳制备工艺条件下, 通过溶胶-凝胶法及碳热还原法, 可制备超细 Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 金属陶瓷粉末, 粉末颗粒为块状, 尺寸约 150~2 000 nm。

参考文献:

- [1] Ettmayer P, Kolaska H, Lengauer W, et al. Ti(C,N) Cermets-Metallurgy and Properties[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13(6): 343-351.
 - [2] Meng Junhu, Lu Jinjun, Wang Jingbo, et al. Tribological Behavior of TiCN-Based Cermets at Elevated Temperatures [J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 418: 68-76.
 - [3] 潘晓天, 苗赫濯, 龚江宏, 等. 金属相含量对 TiCN 基金属陶瓷显微硬度的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(10): 1069-1071.
- Pan Xiaotian, Miao Hezhuo, Gong Jianghong, et al.

Influence of Metallic Binder Content on the Microhardness of TiCN-Based Cermets[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(10): 1069-1071.

- [4] Gómez B, Jiménez-Suarez A, Gordo E. Oxidation and Tribological Behaviour of an Fe-Based MMC Reinforced with TiCN Particles[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(2): 360-366.
- [5] Mondal B, Das P K, Singh S K. Advanced WC Co Cermet Composites with Reinforcement of TiCN Prepared by Extended Thermal Plasma Route[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 498: 59-64.
- [6] Jin Yongzhong, Liu Ying, Wang Yankun, et al. Synthesis of (Ti, W, Mo, V)(C, N) Nanocomposite Powder from Novel Precursors[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28(4): 541-543.
- [7] Wang Saiyu, Xiong Weihao, Yan Mingshuang, et al. Effects of Molybdenum on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti(C,N)-Based Cermets with Low Ni[J]. Rare Metals, 2006, 25(1): 90-95.
- [8] Xiong Ji, Guo Zhixing, Shen Baoluo, et al. The Effect of WC, Mo₂C, TaC Content on the Microstructure and Properties of Ultra-Fine TiC_{0.7}N_{0.3} Cermet[J]. Materials & Design, 2007, 28(5): 1689-1694.
- [9] Jin Yongzhong, Liu Ying, Wang Yankun, et al. Synthesis of Ultrafine (Ti, W, Mo, V)(C, N)-Ni Composite Powders by Low-Energy Milling and Subsequent Carbothermal Reduction-Nitridation Reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486: L34-L36.
- [10] Manoj Kumar B V, Bikramjit Basu. Mechanisms of Material Removal during High Temperature Fretting of TiCN-Ni Based Cermets[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008, 26(6): 504-513.
- [11] 伍小波, 高凌燕, 陈明. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 先驱体及其晶型演化研究[J]. 包装学报, 2012, 4(3): 6-11.
- [12] Wu Xiaobo, Gao Lingyan, Chen Ming. Nanoscale TiO₂ Precursors Preparation via Sol-Gel Method and Their Crystal Phase Evolution[J]. Packaging Journal, 2012, 4(3): 6-11.
- [12] 向道平. 基于纳米 TiO₂ 碳热还原氮化制备 Ti(C,N) 的相关应用基础研究[D]. 四川大学, 2007.
- [13] Xiang Daoping. Applied Fundamental Research on Preparation of Ti(C,N) Based on Carbothermal Reduction-Nitridation of Nano-TiO₂[D]. Chongqing: Sichuan University, 2007.
- [13] Ramaswamy Murugan, Hua Chang. Thermo-Raman Investigations on Thermal Decomposition of (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O[J]. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 20: 3125-3132.

(责任编辑: 廖友媛)