

# 纳米 Ti(CN)基金属陶瓷烧结过程中的相成分变化

周书助<sup>1</sup>, 王社权<sup>2</sup>, 王零森<sup>2</sup>, 丁泽良<sup>1</sup>

- (1. 湖南工业大学 冶金学院, 湖南 株洲, 412000;
2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:** 采用在不同温度下真空烧结和X射线衍射研究纳米Ti(CN)基金属陶瓷在烧结过程中的相成分演变。研究表明: 纳米Ti(CN)基金属陶瓷在900 °C后, Mo<sub>2</sub>C和TaC由于扩散而发生固溶反应; 在1 200 °C前, Mo<sub>2</sub>C和TaC固溶反应结束, 两相均消失; WC在1 100 °C后, 开始由于扩散而发生固溶反应, 在1 250 °C前消失; 在1 250 °C后, 合金中只有Ti(CN)和Ni(Ni+Co)两相存在; 与纳米Ti(CN)基金属陶瓷不同, 微米Ti(CN)基金属陶瓷中的WC在1 200 °C后, 由于扩散而发生固溶反应, 在1 300 °C消失; 纳米Ti(CN)基金属陶瓷在固相反应完成之前, 随着烧结温度的升高, 硬质相和粘结相的晶格常数增加。

**关键词:** 纳米 Ti(CN); 金属陶瓷; X 射线衍射; 相成分; 演变

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)03-0404-05

## Evolution of phase composition of nano-Ti(CN) base cermets during sintering

ZHOU Shu-zhu<sup>1</sup>, WANG She-quan<sup>2</sup>, WANG Ling-sen<sup>2</sup>, DING Ze-liang<sup>1</sup>

- (1. College of Metallurgy, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412000, China;
2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The evolution of phase composition of nano-Ti(CN) base cermets in sintering process was studied by using vacuum sintering at different temperatures and X-ray diffraction. The results show that solid state reaction occurs after 900 °C in Mo<sub>2</sub>C and TaC in nano-cermets, and then they disappear before 1 200 °C. The solid state reaction occurs after 1 100 °C in WC in nano-cermets, and then it disappears before 1 250 °C. There are Ti(CN) and Ni(Ni+Co) phases in nano-Ti(CN) base alloy. The solid state reaction occurs after 1 200 °C in WC in micro-Ti(CN) base cermets, and then it disappears at 1 300 °C. The lattice constants of hard phase and binder phase of the nano-Ti(CN) base cermets increase with the increase of sintering temperature until solid state reaction is finished.

**Key words:** nano-Ti(CN); cermets; X-ray diffraction; phase composition; evolution

Ti(CN)基金属陶瓷具有较强的化学稳定性和抗粘结能力, 在高速切削条件下显示出很好的红硬性和很强的抗月牙洼磨损能力, 是高速精加工和半精加工较理想的刀具材料<sup>[1-5]</sup>。纳米粉体以其奇特的表面效应和尺寸效应, 表现出与微米粉体完全不同的性能。纳米

Ti(CN)和 WC 的位错密度比传统尺寸原料粉末颗粒的位错密度低, 没有夹杂, 纳米 Ti(CN)基金属陶瓷表现更加均匀的结构。与传统颗粒金属陶瓷合金相比, 纳米结构金属陶瓷控制初化的机理不同; 纳米结构金属陶瓷由于细化的结构和强化的粘结相, 其硬度增加并

收稿日期: 2006-10-28

基金项目: 国家“863”计划项目(2002AA331090); 湖南省科技厅重点科研攻关项目(04GK2010); 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, 教授, 博士, 从事硬质合金和金属陶瓷研究

通讯作者: 周书助, 男, 教授; 电话: 0733-2889446; E-mail: zhoushuzhu@126.com

不会降低它的断裂韧性<sup>[6]</sup>。由于纳米 Ti(CN)基金属陶瓷比一般硬质合金的成分复杂, 在烧结过程中发生复杂的冶金反应和变化。因此, 研究纳米 Ti(CN)基金属陶瓷在烧结过程中的相成分变化, 对纳米 Ti(CN)基金属陶瓷合金的成分、烧结制度的设计和获得优异的纳米金属陶瓷合金性能具有重要的指导意义。

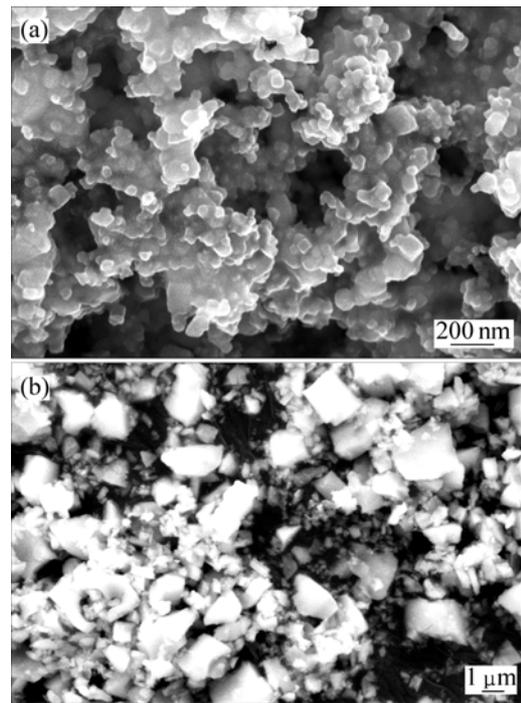
## 1 实验

为了研究纳米 Ti(CN)原料粉末的烧结性能, 以微米 Ti(CN)原料粉末的烧结性能为参考, 进行对比研究。分别以等离子体气相沉积法生产的纳米 Ti(CN)粉末和以碳(氮)热还原法生产的微米 Ti(CN)粉末为主要成分; 它们的颗粒形貌如图 1 所示。按 50%(质量分数)Ti(CN), 10% WC, 10% TaC, 10% Mo<sub>2</sub>C, 10% Co 和 10% Ni 分别配成两种混合料。经球磨混合、干燥、掺胶、过筛, 然后压制成 25 mm×5.6 mm×8.0 mm(长×宽×高)的试条。将 2 种试条压坯脱胶后, 分别在 600, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 250, 1 300, 1 350, 1 400, 1 450 和 1 520 °C 烧结, 并保温 1 h。将烧结后的金属陶瓷压坯或合金在合金研钵中研碎, 然后过 150 μm 筛。用 X 射线衍射仪测定粉末的相成分。

## 2 结果和分析

从图 1 可以看出, 纳米 Ti(CN)粉末颗粒的分散不好, 粉末颗粒的平均粒径约为 50 nm, 粒度均匀且基本为球形。微米 Ti(CN)粉末的平均粒径约为 1.5 μm,

粒度分布比较宽。从图 2 所示的纳米 Ti(CN)基金属陶瓷的混合料 X 射线衍射谱可以看出, 实验中加入的每一个成分均能清楚地显示。图 3 所示为纳米 Ti(CN)基金属陶瓷的混合料压坯在不同烧结温度下的 X 射线衍射谱, 图 4 所示为纳米 Ti(CN)基金属陶瓷的混合料压坯在不同烧结温度下各种成分的 X 射线衍射最强峰相对强度的变化。从图 3 和图 4 可以看出, 在 900 °C 前, 各种成分的相对含量几乎没有变化; 在 900 °C 后,



(a) 纳米 Ti(CN); (b) 微米 Ti(CN)

图 1 Ti(CN)粉末的形貌

Fig.1 SEM images of Ti(CN) powders

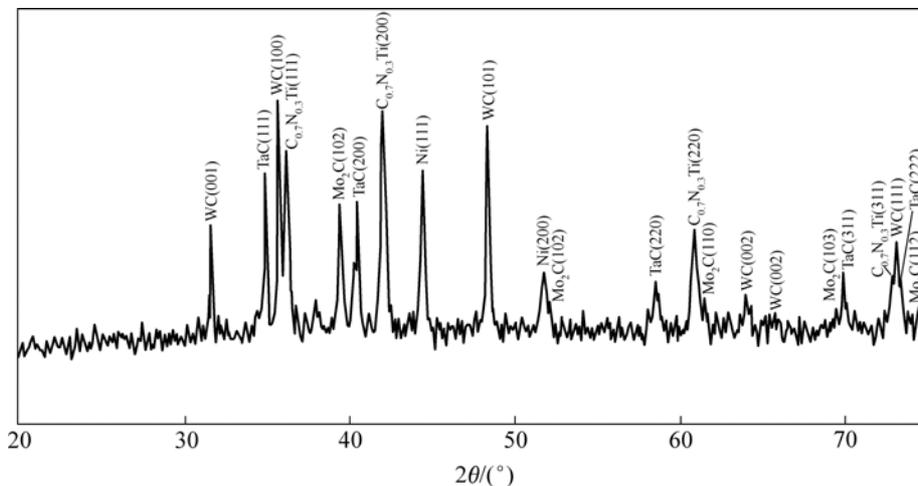


图2 纳米Ti(CN)基金属陶瓷粉末混合料的X射线衍射谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of mixed nano-Ti(CN) base cermets powder

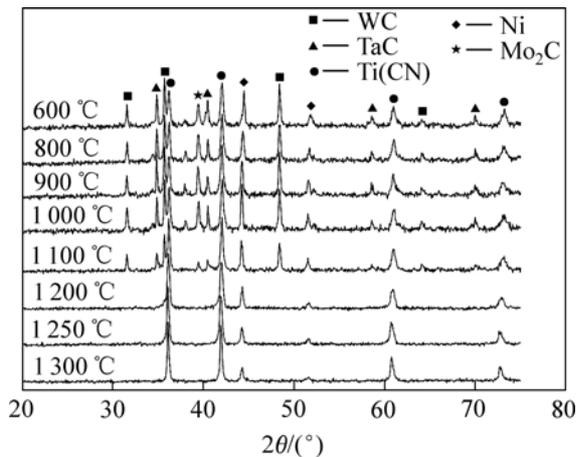


图3 纳米金属陶瓷经不同温度烧结后的X射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of nano-cermet after heating at different temperatures

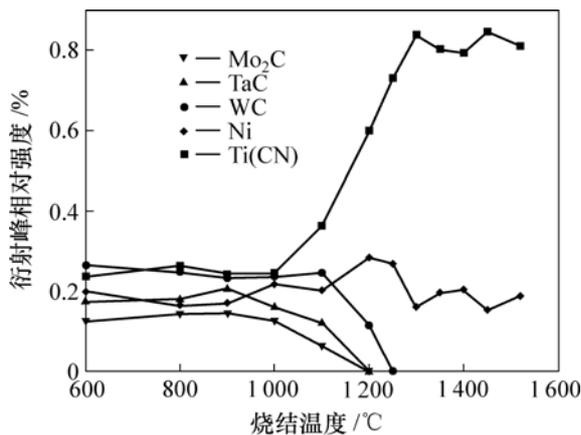


图4 纳米金属陶瓷压坯中各成分衍射峰相对强度随烧结温度的变化

Fig.4 Relationship between relative intensities of X-ray diffraction peaks and sintering temperature in nano-cermet

$\text{Mo}_2\text{C}$ 和 $\text{TaC}$ 由于扩散而发生固溶反应。在1000 °C时， $\text{Mo}_2\text{C}$ 和 $\text{TaC}$ 均明显减少，随着温度升高，固溶反应速度加快；在1200 °C前， $\text{Mo}_2\text{C}$ 和 $\text{TaC}$ 固溶反应结束，两相均消失。 $\text{WC}$ 在1100 °C前几乎没有变化；而在1100 °C后，由于扩散而发生固溶反应；随着温度升高 $\text{WC}$ 迅速减少，在1250 °C前消失。在1250 °C后，合金中只有 $\text{Ti}(\text{CN})$ 和 $\text{Ni}(\text{Ni}+\text{Co})$ 两相存在<sup>[7-9]</sup>。

图5所示为微米 $\text{Ti}(\text{CN})$ 基金属陶瓷的混合料压坯在不同烧结温度下的X射线衍射谱，图6所示为纳米 $\text{Ti}(\text{CN})$ 基金属陶瓷的混合料压坯在不同烧结温度下各种成分的X射线衍射最强峰相对强度的变化。从图5和图6可以看出，在900 °C前，各种成分的相对含量几乎

没有变化；在900 °C后， $\text{Mo}_2\text{C}$ 由于扩散而发生固溶反应；在1000 °C时， $\text{Mo}_2\text{C}$ 明显减少，而 $\text{TaC}$ 才开始扩散而发生固溶反应，在1100 °C后， $\text{TaC}$ 明显减少。随着温度的升高，固溶反应速度加快；在1200 °C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1200 °C前几乎没有变化；在1200 °C后，由于扩散而发生固溶反应；随着温度升高而迅速减少，在1300 °C前 $\text{WC}$ 消失。在1300 °C后，合金中只有 $\text{Ti}(\text{CN})$ 和 $\text{Ni}(\text{Ni}+\text{Co})$ 两相存在<sup>[7-10]</sup>。

图7所示为纳米金属陶瓷压坯中 $\text{Ti}(\text{CN})$ 相的晶格常数随烧结温度的变化，在800 °C后由于还原反应的进行， $\text{Ti}(\text{CN})$ 中 $\text{C}$ 与 $\text{N}$ 的摩尔比降低， $\text{Ti}(\text{CN})$ 的晶格常数增大。在900 °C后由于 $\text{Mo}$ 扩散，形成 $(\text{TiMo})(\text{CN})$ ，

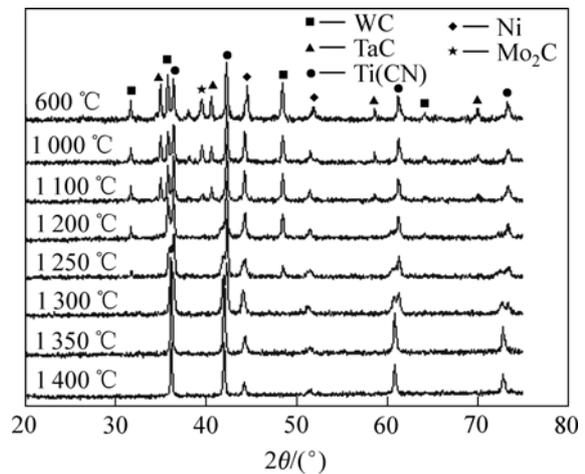


图5 微米金属陶瓷经不同温度烧结后的X射线衍射谱

Fig.5 X-ray diffraction patterns of micron-cermet after heating at different temperatures

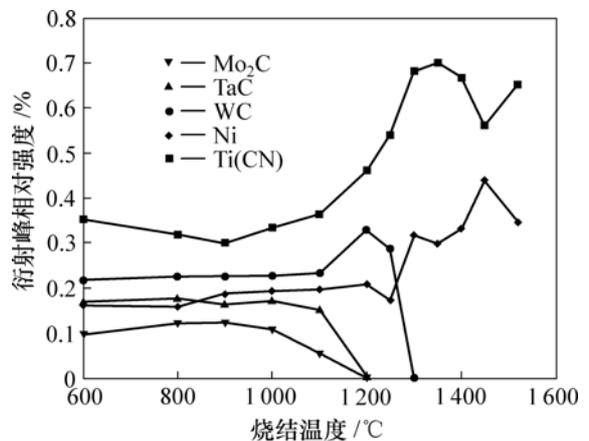


图6 微米金属陶瓷压坯中各成分衍射峰相对强度随烧结温度的变化

Fig.6 Relationship between relative intensities of X-ray diffraction peaks and sintering temperature in micron-cermet

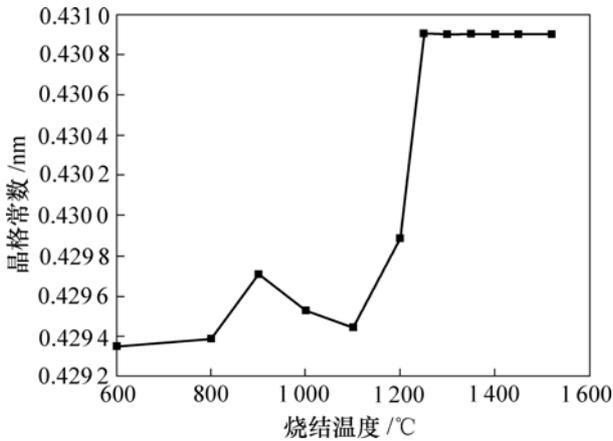
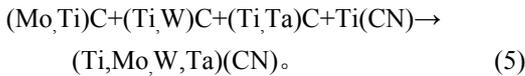
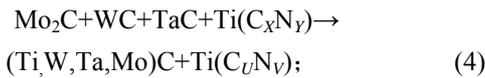
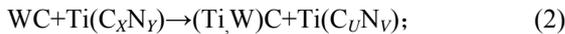


图7 纳米金属陶瓷压坯中Ti(CN) 相的晶格常数随烧结温度的变化

Fig.7 Relationship between lattice constants of Ti(CN) phase and sintering temperature in nano-cermetts

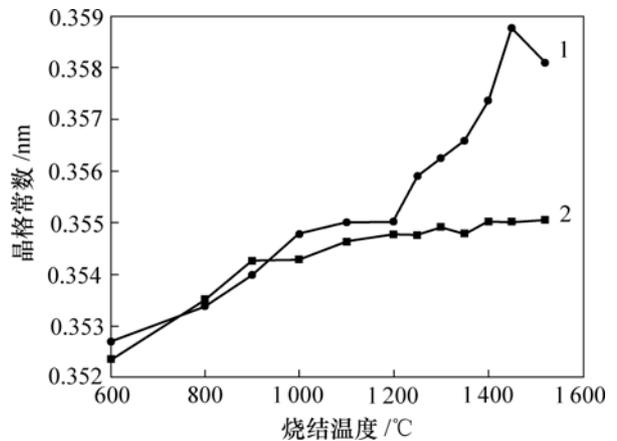
Ti(CN)的晶格常数减小。从1 100 °C开始, 随着温度的增加, Ti(CN)相的晶格常数迅速增大。到1 250 °C时, Ti(CN)相的晶格常数接近最大; 在1 250 °C后, Ti(CN)相的晶格常数又变化很小。结合图4中纳米金属陶瓷压坯中各成分衍射峰相对强度随烧结温度的变化, 可能有以下固溶反应发生<sup>[6, 11]</sup>:



Ti(C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)和Ti(C<sub>U</sub>N<sub>V</sub>)代表不同C与N的摩尔比的固溶体, 由于在固相条件下, C原子的扩散速度比N原子的大得多, 所以, 在1 100 °C前, 发生的固溶反应为式(1), (2)和(3), 固溶产物为(Mo, Ti)C, (Ti, W)C和(Ti, Ta)C。在1 100 °C后, 由于固溶反应(4)的进行, Ti(CN)相的晶格常数迅速增大。在1 250 °C时, 固溶反应(4)基本完全, 以后随着温度的变化, Ti(CN)相的晶格常数基本没有变化<sup>[12]</sup>。

图8所示为纳米和微米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, 由于纳米粉末的表面相应, 原子的扩散速度比微米粉末的扩散速度快, 所以, 纳米金属陶瓷合金中粘结相的晶格常数增

长稍快。在1 200 °C后, 纳米金属陶瓷合金中粘结相的晶格常数增长缓慢; 而微米金属陶瓷合金中粘结相的晶格常数在1 200 °C后迅速增大。这可能是微米金属陶瓷合金中N含量高所致。N含量高, 使溶解在粘结相中的Mo含量迅速增大, 而粘结相中Mo含量迅速增大, 由于Mo的晶格常数比Ni的大, 使粘结相的晶格常数迅速增大。同样, 由于高温脱N, 粘结相中N含量减少, 其晶格常数又减小。由于纳米金属陶瓷中N含量较低, 在较高烧结温度中, 粘结相的晶格常数随烧结温度的变化不大。这与图4所示的压坯中化学成分随烧结温度的变化规律相一致<sup>[9, 12-15]</sup>。



1—纳米金属陶瓷; 2—微米金属陶瓷

图8 金属陶瓷压坯中粘结相的晶格常数随烧结温度的变化

Fig.8 Relationship between lattice constants of binder phase and sintering temperature in cermetts

### 3 结论

a. 纳米Ti(CN)基金属陶瓷在900 °C后, Mo<sub>2</sub>C和TaC由于扩散而发生固溶反应。在1 200 °C前, Mo<sub>2</sub>C和TaC固溶反应结束, 两相均消失。WC在1 100 °C后, 由于扩散而发生固溶反应, 在1 250 °C前消失。在1 250 °C后, 合金中只有Ti(CN)和Ni(Ni+C<sub>0</sub>)两相存在。与纳米Ti(CN)基金属陶瓷不同, 微米Ti(CN)基金属陶瓷中WC在1 200 °C后由于扩散而发生固溶反应, 在1 300 °C前消失。

b. 纳米Ti(CN)基金属陶瓷在固相反应完成之前, 随着烧结温度的升高, 硬质相的晶格常数增加, 纳米Ti(CN)基金属陶瓷粘结相的晶格常数随着烧结温度的

增加而升高。

#### 参考文献:

- [1] ZHENG Yong, YOU Min, XIONG Wei-hao, et al. Valence-electron structure and properties of main phases in Ti(C, N)-based cermets[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82(3): 877-881.
- [2] Lay S, Hamar-Thibault S, Lackner A. Location of VC in VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> codoped WC-Co cermets by HREM and EELS[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2002, 20 (1): 61-69.
- [3] Mari D, Bolognini S, Feusier G, et al. TiMoCN based cermets. Part I: Morphology and phase composition[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2003, 21(1/2): 37-46.
- [4] Jia K, Fischer T E, Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites[J]. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(5): 875-891.
- [5] Cutard T, Viatte T, Feusier G, et al. Microstructure and high temperature mechanical properties of TiC<sub>0.7</sub>-N<sub>0.3</sub>-Mo-Ni cermets[J]. *Materials Science Engineering A*, 1996, A209(1/2): 218-227.
- [6] Kang S. Some issues in Ti(CN)-WC-Ta cermets[J]. *Materials Science Engineering A*, 1996, A209(1/2): 306-312.
- [7] Kwon W T, Park J S, Kim S W, 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(4): 341-346.
- [8] Ehira M, Egami A. Mechanical properties and microstructure of submicron cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1995, 13(5): 313-319.
- [9] 周书助, 王社权, 彭卫珍, 等. 烧结气氛对Ti(CN)基金属陶瓷组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(9): 1350-1357.
- [9] ZHOU Shu-zhu, WANG She-quan, PENG Wei-zheng, 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.
- [10] Jung J, Kang S. Effect of ultra-fine powders on the microstructure of Ti(CN)-xWC-Ni cermets[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(6): 1379-1386.
- [11] Yang J K, Lee H C. Microstructural evolution during the sintering of a Ti(C,N)-Mo<sub>2</sub>C-Ni alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1996, 209(1/2): 213-217.
- [12] Kongashin I Y. Activated nitriding of TiCN-based cermets[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 73(1/2): 125-131.
- [13] Chen L, 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.
- [14] Jeon E T, Joardar J, Kang S. Microstructure and tribo-mechanical properties of ultrafine Ti(CN) cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2002, 20(3): 207-211.
- [15] Kim Y K, Shim J H, Cho Y W, et al. Mechanochemical synthesis of nanocomposite powder for ultrafine (Ti, Mo)C-Ni cermet without core-rim structure[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2004, 22(4/5): 193-196.