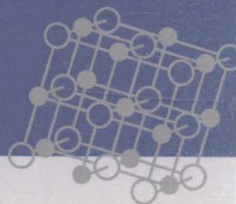
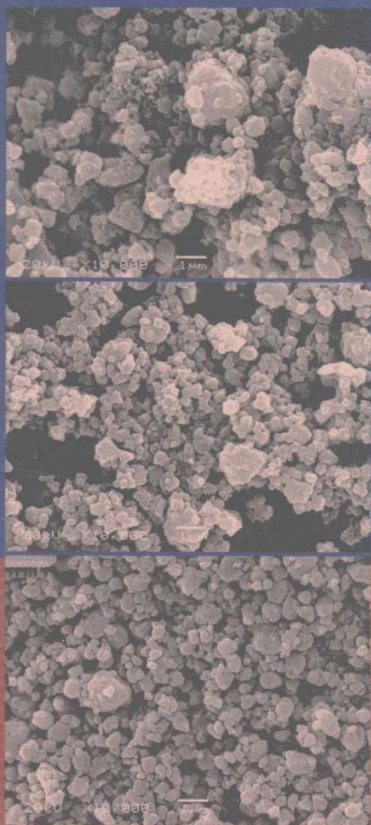
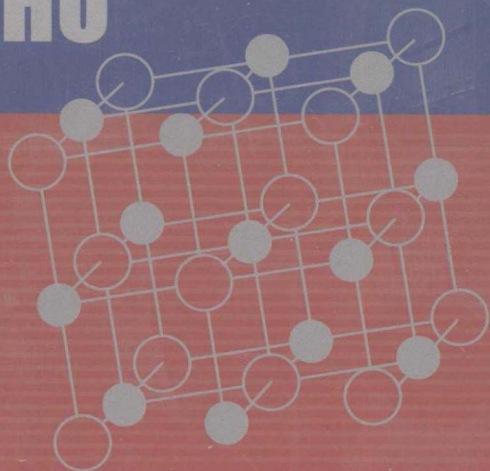


向道平 著



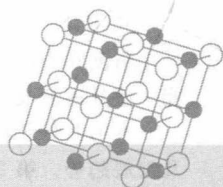
碳氮化钛及其 复合粉体制备技术

TANDANHUATAI
JIQI FUHE
FENTI ZHIBEI
JISHU



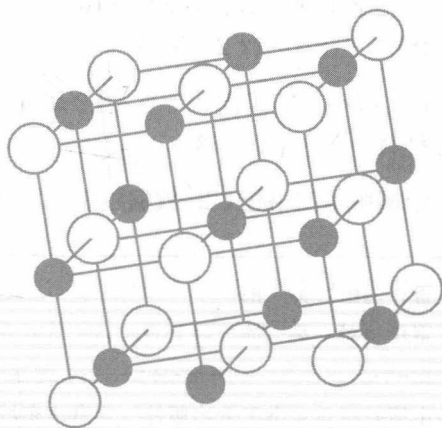
化学工业出版社

向道平 著



碳氮化钛及其 复合粉体制备技术

TANDANHUATAI
JIQI FUHE
FENTI ZHIBEI
JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

Ti(C,N) 是新型的硬质材料,采用 Ti(C,N) 基的硬质合金刀具,其耐磨性、被加工工件的尺寸精度和表面质量都优于用 WC 硬质合金刀具所加工的工件。也正是由于自身优良的综合性能,使其逐渐成为 WC 硬质合金的替代材料。

本书共分 6 章。第 1 章为绪论,介绍了新型刀具材料,尤其是 Ti(C,N) 基金属陶瓷的现状及发展趋势。第 2 章介绍了 TiO₂ 碳热(氮化)反应的热力学分析。第 3 章介绍了纳米 TiO₂ 碳热反应制备 Ti(C,N) 系列粉体技术。第 4 章介绍了机械激活-碳热反应制备 Ti(C,N) 系列粉体技术。第 5 章介绍了多重激活-反应热处理制备 Ti(C,N) 系列粉体技术。第 6 章介绍了机械反应球磨制备 Ti(C,N)-Al₂O₃ 系列复合粉体技术。

本书可作为高等学校材料、化工相关专业师生参考书,也可供从事金属陶瓷复合材料、碳(氮)化物陶瓷及其复合粉体材料制备科研、生产及应用研发人员参考和使用。

图书在版编目(CIP)数据

碳氮化钛及其复合粉体制备技术/向道平著. —北京:化学工业出版社, 2015. 10
ISBN 978-7-122-24900-5

I. ①碳… II. ①向… III. ①金属复合材料-陶瓷复合材料 IV. ①TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 187870 号

责任编辑:朱 彤
责任校对:吴 静

文字编辑:王 琪
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 10³/₄ 字数 209 千字 — 2016 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

Ti(C,N) [包括 Ti(C,N)、TiC 和 TiN] 是性能优良的非氧化物陶瓷材料, 具有高熔点、高硬度、耐磨损、耐腐蚀、抗氧化等优点, 同时也具有良好的导热性、导电性和化学稳定性。因此, Ti(C,N) 粉体为工模具材料 Ti(C,N) 基金属陶瓷的主要原料, 同时在机械、电子、化工、汽车制造、航空航天等领域也具有广阔应用前景。

Ti(C,N) 基金属陶瓷用于切削刀具时, 在综合性能、经济成本和资源储量方面具有优势。但是, Ti(C,N) 基金属陶瓷的韧性与 WC 基硬质合金存在差距, 在耐磨性等方面也有提高的必要。用微纳 Ti(C,N) 粉体制备或改性金属陶瓷, 可以大大提高 Ti(C,N) 基金属陶瓷的综合性能。因而, 微纳 Ti(C,N) 粉体的制备技术是 Ti(C,N) 基金属陶瓷研究领域的一个重点。

一直以来 TiO₂ 碳热(氮化)法是大规模工业制备 Ti(C,N) 的主要方法, 具有原料来源广、成本较低、设备简单、工序较短等优势。不过, 常规碳热(氮化)反应温度较高, 制备的 Ti(C,N) 产物粉体粒度较大。因此, 如何改善 TiO₂ 碳热(氮化)反应条件, 降低 TiO₂ 碳热(氮化)反应温度, 缩短 TiO₂ 碳热(氮化)反应时间, 直接制备微纳 Ti(C,N) 粉体值得期待。

在对 TiO₂ 碳热(氮化)法制备 Ti(C,N) 反应过程进行较全面热力学分析的基础上, 本书首先提出以纳米 TiO₂ 和纳米炭黑为原料, 通过碳热(氮化)法制备较细亚微 Ti(C,N) 粉体。接下来, 为进一步提高原料的反应活性, 预先对原料进行一定程度机械球磨激活, 然后通过活化原料的碳热(氮化)反应来制备纳米 Ti(C,N) 粉体。最后, 为在更低碳热(氮化)反应温度制备纳米 Ti(C,N) 粉体, 先向原料中加入一定量金属 Ti 粉, 然后机械球磨原料混合物, 并且辅之以后续低温热处理, 通过“多重激活”制备纳米 Ti(C,N) 粉体。此外, 本书还介绍了通过机械反应球磨, 并且结合后续热处理, 较低温制备超细 Ti(C,N)-Al₂O₃ 陶瓷复合粉体相关研究成果。

本书研究是在四川省重点科技攻关项目(05GG009-020-03)、中国博士后基金一等面上资助金(20070420137)、中国博士后基金首批特别资助金(200801254)、海南省自然科学基金(513138)、海南大学中西部计划学科重点领

域建设项目(ZXBJH-XK009)等课题支持下完成的,是著者近十年来在微纳Ti(C,N)粉体制备技术领域主要研究成果的系统总结。相关研究工作得到了四川大学涂铭旌院士、刘颖教授,华南理工大学李元元院士,海南大学李建保教授等专家的大力支持,研究生李慧在热力学计算中做了一些具体工作,在此特向他们表示衷心感谢。

由于著者理论与实践水平所限,书中难免存在不妥之处,敬请各位读者批评指正。

著者

2015年7月

目录

CONTENTS

第1章

绪论

1

1.1 刀具材料	1
1.1.1 刀具材料概述	1
1.1.2 刀具材料发展趋势	3
1.2 Ti(C,N) 基金属陶瓷	4
1.2.1 Ti(C,N) 的结构及性质	4
1.2.2 Ti(C,N) 基金属陶瓷的组成及分类	5
1.2.3 Ti(C,N) 基金属陶瓷的发展史	5
1.2.4 Ti(C,N) 基金属陶瓷的制备	6
1.2.5 Ti(C,N) 基金属陶瓷的性能	6
1.2.6 Ti(C,N) 基金属陶瓷中氮的引入方式	7
1.2.7 Ti(C,N) 基金属陶瓷的发展趋势	7
1.3 Ti(C,N) 粉体的制备	8
1.3.1 Ti(C,N) 粉体的制备	8
1.3.2 亚微、超细及纳米 Ti(C,N) 粉体的制备	9
1.3.3 Ti(C,N) 粉体制备发展趋势	14
1.4 纳米 TiC/TiN 粉体的制备	14
1.4.1 纳米 TiC/TiN 及其应用	14
1.4.2 纳米 TiC 粉体的制备	15
1.4.3 纳米 TiN 粉体的制备	15
1.4.4 纳米 TiC/TiN 粉体制备发展趋势	16
1.5 研究背景及内容	17
1.5.1 研究背景	17
1.5.2 研究内容	18
1.6 研究意义	19
1.6.1 制备微纳粉体, 解决原料问题	19
1.6.2 节约战略资源, 开发优势资源	19

第2章 TiO_2 碳热(氮化)反应的热力学分析

20

2.1 引言	20
2.2 TiO_2 碳热还原过程中的中间钛氧化物	20
2.3 TiO_2 在惰性 (或真空) 气氛下的碳热还原	22
2.4 TiO_2 在氮气气氛下的碳热还原	23
2.4.1 TiO_2 碳热氮化反应制备 TiN 的热力学分析	23
2.4.2 TiO_2 碳热氮化反应制备 Ti(C,N) 的热力学分析	24
2.5 Boudeward 气-固反应对 TiO_2 碳热 (氮化) 反应的影响	26
2.5.1 惰性 (或真空) 气氛反应系统	26
2.5.2 氮气气氛反应系统	28
2.6 小结	32

第3章 纳米 TiO_2 碳热反应制备 Ti(C,N) 粉体

34

3.1 引言	34
3.2 实验	34
3.2.1 原料设备	34
3.2.2 实验方法	35
3.2.3 样品表征	35
3.3 纳米 TiO_2 碳热氮化制备 Ti(C,N) 粉体	35
3.3.1 机械混合对原料的影响	35
3.3.2 纳米 TiO_2 碳热氮化热分析	35
3.3.3 碳热氮化温度对产物物相和组织的影响	36
3.3.4 TiO_2 碳热氮化制备 Ti(C,N) 相演变分析	38
3.3.5 TiO_2 碳热氮化制备 Ti(C,N) 的反应顺序与反应速率	39
3.3.6 纳米 TiO_2 碳热氮化制备 Ti(C,N) 的影响因素	41
3.3.7 TiO_2 碳热氮化制备 Ti(C,N) 的影响因素分析	43
3.3.8 纳米原料促进 TiO_2 碳热氮化反应的机制	45
3.3.9 小结	45
3.4 纳米 TiO_2 碳热还原制备 TiC 粉体	46
3.4.1 碳热还原温度对产物物相的影响	46
3.4.2 碳热还原过程反应动力学分析	47
3.4.3 碳热还原温度对产物组织的影响	48
3.4.4 小结	50
3.5 纳米 TiO_2 碳热氮化制备 TiN 粉体	50

3.5.1 碳热氮化温度对产物物相的影响	50
3.5.2 碳热氮化过程反应动力学分析	51
3.5.3 小结	52

第4章 机械激活-碳热反应制备 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 粉体

53

4.1 引言	53
4.2 实验	54
4.2.1 原料设备	54
4.2.2 实验方法	54
4.2.3 样品表征	54
4.3 机械激活-碳热氮化制备 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 粉体	54
4.3.1 原料机械激活及表征	54
4.3.2 机械球磨对 TiO_2 /炭黑原料的影响	59
4.3.3 机械活化料碳热氮化及表征	60
4.3.4 机械激活促进 TiO_2 碳热氮化反应的机制	71
4.3.5 机械活化 TiO_2 /炭黑碳热氮化反应的顺序	72
4.3.6 球磨工艺对 TiO_2 碳热氮化反应的影响	73
4.3.7 小结	74
4.4 机械激活-碳热还原制备 TiC 粉体	75
4.4.1 机械活化料碳热还原物相和组织演变	75
4.4.2 机械激活工艺对碳热还原产物的影响	78
4.4.3 活化料碳热还原产物提纯及表征	82
4.4.4 小结	83
4.5 机械激活-碳热氮化制备 TiN 粉体	83
4.5.1 机械活化料碳热氮化物相和组织演变	83
4.5.2 机械激活工艺对碳热氮化产物的影响	86
4.5.3 活化料碳热氮化产物提纯及表征	90
4.5.4 小结	90

第5章 多重激活-反应热处理制备 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 粉体

92

5.1 引言	92
5.2 实验	93
5.2.1 原料设备	93
5.2.2 实验方法	93
5.2.3 样品表征	93

5.3	多重激活-反应热处理制备 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 粉体	93
5.3.1	原料机械球磨及表征	93
5.3.2	机械球磨对原料粉体的影响	97
5.3.3	Ti/TiO_2 相对量对机械球磨激活的影响	98
5.3.4	机械球磨料热处理及表征	99
5.3.5	机械球磨促进反应热处理制备 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 的机制	105
5.3.6	机械球磨对反应热处理的影响	106
5.3.7	反应热处理工艺对最终产物的影响	107
5.3.8	小结	108
5.4	多重激活-反应热处理制备 TiC 粉体	109
5.4.1	原料机械球磨及表征	109
5.4.2	机械球磨料热处理及表征	111
5.4.3	小结	115
5.5	多重激活-反应热处理制备 TiN 粉体	117
5.5.1	原料机械球磨及表征	117
5.5.2	机械球磨料热处理及表征	118
5.5.3	小结	122

第6章

机械反应球磨制备 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合粉体

124

6.1	引言	124
6.2	实验	125
6.2.1	原料设备	125
6.2.2	实验方法	125
6.2.3	样品表征	125
6.3	机械反应球磨制备 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合粉体	125
6.3.1	原料机械反应球磨及表征	125
6.3.2	机械球磨料热处理及表征	129
6.3.3	机械球磨制备 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的反应机制	135
6.3.4	机械球磨对原料粉体的影响	136
6.3.5	机械球磨时间对热处理产物的影响	137
6.3.6	热处理对最终产物的影响	138
6.3.7	小结	139
6.4	机械反应球磨制备 $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ 复合粉体	140
6.4.1	原料机械反应球磨及表征	140
6.4.2	机械球磨料热处理及表征	142
6.4.3	小结	145

6.5 机械反应球磨制备 TiN-Al ₂ O ₃ 复合粉体	146
6.5.1 原料机械反应球磨及表征	146
6.5.2 机械球磨料热处理及表征	148
6.5.3 小结	152

第1章

绪 论

1.1 刀具材料

1.1.1 刀具材料概述

1.1.1.1 工具钢

工具钢包括碳素工具钢、合金工具钢和高速钢。

碳素工具钢是指碳含量为 $0.65\% \sim 1.35\%$ 的优质高碳钢，最常用的牌号是 T12A。这类钢只适宜做一些手动工具。

合金工具钢是指含铬、钨、硅、铝等合金元素的低合金钢种，最常用的牌号是 9SiCr、CWMn 等。合金工具钢可以允许有较高的切削速度、淬透性较好、热处理变形较小、耐磨性较好。

高速钢是一种加入了较多钨、钼、铬、钒等合金元素的高合金工具钢，常用的牌号有 W18Cr4V、W6Mo5Cr4V2 等，高速钢具有优良的综合性能，是使用得较多的一种刀具材料。

1.1.1.2 铸造钴基合金

铸造钴基合金（斯太立特合金）是一种含有 $1\% \sim 3\%$ 的碳和数量不等的钴、钨、铬、钒等成分的高钴基合金。这种合金适用于其切削速度对高速钢来说太高，但对硬质合金来说又太低的场合。

1.1.1.3 硬质合金类

(1) WC 硬质合金 WC 硬质合金刀具材料是以 WC、TiC 粉体为主要成分，以 Co、Ni 为黏结剂在真空炉或氢气还原炉中烧结而成的粉体冶金制品。WC 硬质合金的硬度可达 $89 \sim 91\text{HRA}$ ；抗弯强度为 $1 \sim 1.75\text{GPa}$ ，约为普通高速钢 W18Cr4V 抗弯强度的一半。由于 WC 硬质合金耐热性高、耐磨性好，目

前许多刀具，如车刀、端面铣刀、绞刀等都以硬质合金作为主要刀具材料。

最常用的 WC 硬质合金有两大类。

① 钨钴类（YG 类） 由 WC 及 Co 组成，主要用于加工铸铁和有色金属。常用牌号有 YG3、YG6、YG8 等。

② 钨钛钴类（YT 类） 由 WC、TiC 及 Co 组成，主要用于加工钢料。常用牌号有 YT30、YT15、YT5 等。

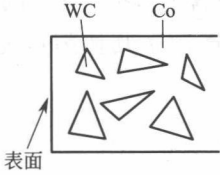
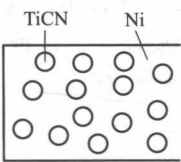
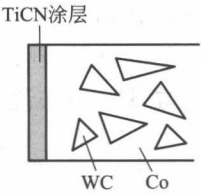
(2) Ti(C,N) 基金属陶瓷 Ti(C,N) 基金属陶瓷是本章介绍重点之一，接下来会专门叙述。

(3) 涂层硬质合金 涂层硬质合金就是通过化学气相沉积（chemical vapour deposition, CVD）或物理气相沉积（physical vapour deposition, PVD）方法，在硬质合金刀片表面涂覆一层硬度和耐磨性很高的材料，如 TiC、TiN、Ti(C,N)、Al₂O₃、HfC、NbC 等，这些涂层材料的晶粒很细，对刀具刀刃有补缺作用。用得最多的是 TiC，其次是 TiN 和 Al₂O₃。这些涂覆层一般只有 5~12μm，这样使硬质合金既具有强韧的基体，也具有高硬度和高耐磨性的表面。

(4) 硬质合金类刀具材料比较 表 1-1 所示为三种硬质合金类刀具材料 WC-Co 硬质合金、Ti(C,N)-Ni 金属陶瓷、Ti(C,N) 涂层硬质合金之间的相互比较。

从表中可以看出，WC-Co 硬质合金具有优良的韧性，但是耐磨性较差。与之相反，Ti(C,N) 基金属陶瓷有很好的耐磨性，但是韧性较差。与前两者相比，通过在 WC-Co 硬质合金表面用物理气相沉积或化学气相沉积的方法沉积硬质相 Ti(C,N) 得到的 Ti(C,N) 涂层硬质合金既具备优良的韧性，也有良好的耐磨性。不过，涂层硬质合金的成本较高，一般比普通硬质合金贵 10%~50%。此外，对于高温 CVD，由于涂层和硬质合金的热膨胀系数不同，所以在随后的冷却过程中在涂层表面容易形成裂纹，这些裂纹在刀具切削过程中容易传播，从而导致材料的失效。

表 1-1 硬质合金类刀具材料的比较

项 目		硬质合金	金属陶瓷	涂层硬质合金
组织示意图				
切削性能	耐磨性	差	好	好
	韧性	好	差	好
生产成本		低	低	高

1.1.1.4 陶瓷材料

(1) Al_2O_3 陶瓷 Al_2O_3 基陶瓷刀具材料主要用高纯度 Al_2O_3 加微量添加剂,经冷压或热压烧结而成。根据添加剂的种类, Al_2O_3 基陶瓷分为纯 Al_2O_3 陶瓷、 Al_2O_3 -金属系陶瓷、 Al_2O_3 -碳化物系陶瓷、 Al_2O_3 -碳化物-金属系陶瓷四类。 Al_2O_3 基陶瓷刀具材料对高速切削特别适用,其主要缺点是抗弯强度低。

(2) Si_3N_4 陶瓷 Si_3N_4 陶瓷是以高纯度粉体 Si_3N_4 为原料,添加 MgO 、 Al_2O_3 等为助烧剂,经热压成型烧结而成的一种刀具材料。 Si_3N_4 陶瓷具有硬度高、抗弯强度较高(0.6~0.8GPa)等特点。 Si_3N_4 陶瓷不仅能用于淬火钢、冷硬铸铁等高硬度材料的精加工和半精加工,而且还能用于钢结硬质合金、镍基合金、玻璃钢、热解石墨、纯钼、无氧铜等材料的精加工和部分粗加工。

1.1.1.5 超硬刀具材料

超硬刀具材料指的是金刚石和立方氮化硼(CBN)。金刚石刀具在耐磨材料及非金属材料的切削方面,应用较广。立方氮化硼的热稳定性高,与铁族元素的化学惰性大,故多用于切削淬火钢、冷硬铸铁、镍基高温合金。

超硬刀具材料的主要缺点是价格高,其次是刃磨困难,再次是强度较低,因此只能用于精加工,并且要求机床-夹具-刀具-工件系统的刚性比较高,无振动。

1.1.2 刀具材料发展趋势

在现代工业中,刀具材料占有重要的地位。在我国,由于近年制造业的高速发展,为切削刀具的发展提供了巨大的市场潜力。据报道,在2008年,我国刀具消费总量已超过德国、美国、日本等发达国家,达到40亿美元。统计显示,我国国产刀具的生产总量2012年达到了350亿元,出口刀具85亿元,同比增长21.4%。按此增速计算,2015年国内刀具市场有望增长到850亿元。

目前,刀具材料虽然种类繁多,但据统计资料,主要刀具材料仍然是高速钢和硬质合金,二者共占总产值的97%~98%;陶瓷刀具材料占0.3%左右,金刚石和立方氮化硼占0.2%~0.3%,碳素工具钢和合金工具钢占1%~2%。但从发展趋势来看,硬质合金类、陶瓷材料以及超硬刀具所占比例将逐年增加,而碳素工具钢及合金工具钢所占比例会逐年下降。

刀具材料性能的优劣是影响加工表面质量、切削效率、刀具寿命的基本因素。刀具新材料的出现,往往能够成倍地提高生产率,并且解决某些难加工材料的加工问题。同时,随着切削技术的不断发展,人们对刀具材料的性能也提出了越来越高的要求。因此,研制高性能刀具材料一直是刀具研究的热点。

据有关专家预计,在21世纪刀具材料的发展中,刀具的硬度、耐磨性与其强度、韧性间难以兼顾仍是主要矛盾。有可能在21世纪中研制出既具有高

速钢、硬质合金的强度和韧性，又具有超硬材料的硬度和耐磨性的刀具材料。在未来，刀具材料将接受工件方面（如新的难加工材料的出现）及制造系统方面（如高速切削等新型加工方式的采用）更新、更严峻的挑战。新品种的出现、各自所占比重的变化以及它们相互竞争和相互补充的局面，将成为未来刀具材料发展的特点。

1.2 Ti(C,N) 基金属陶瓷

1.2.1 Ti(C,N) 的结构及性质

Ti(C,N) 是 TiC 和 TiN 的无限固溶体，TiC 和 TiN 是形成 Ti(C,N) 的基础。TiC 和 TiN 都具有 NaCl 型晶体结构，TiN 的晶格常数比 TiC 的晶格常数稍小一些（图 1-1）。按照休莫-罗塞里法则（Hume-Rothery rule），面心立方晶格的结点位置由 C 原子（或 N 原子）占据，而在面心立方（ $1/2, 0, 0$ ）点的位置由 Ti 原子形成超晶格。Ti 点阵中的 C 原子可以被 N 原子以任何的比例替代，从而形成连续固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_{1-x}, \text{N}_x)$ ($0 < x < 1$)。

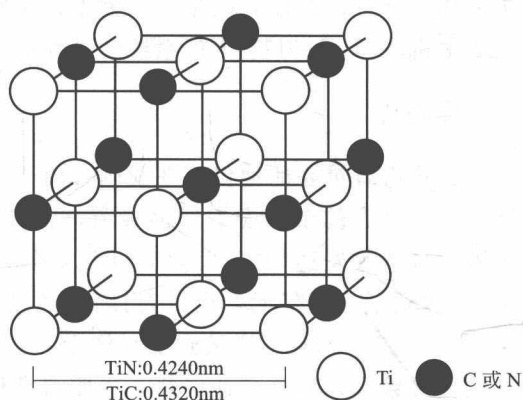


图 1-1 TiC 或 TiN 晶体的晶格结构示意图

Ti(C,N) 是一种性能优良的非氧化物陶瓷材料，同时兼具有 TiC 和 TiN 的优点，如高熔点、高硬度、耐磨损、耐腐蚀、抗氧化等。同时，Ti(C,N) 也具有良好的导热性、导电性和化学稳定性。因此，Ti(C,N) 为工模具材料 Ti(C,N) 基金属陶瓷的主要原料，同时在机械、电子、化工、汽车制造、航空航天等领域也具有广阔的应用前景。特别是 Ti(C,N) 基金属陶瓷作为新型的刀具材料，硬度高，耐磨性好，抗氧化能力强，耐热性较高，热传导性较好，化学稳定性好。Ti(C,N) 的高温强度比 WC-Co 硬质合金高，而韧性又比 Al_2O_3 陶瓷刀具材料好，其出现填补了 WC-Co 硬质合金与 Al_2O_3 陶瓷刀具材料之间的空白。采用 Ti(C,N) 基硬质

合金刀具,其耐磨性、被加工工件的尺寸精度和表面质量都优于用 WC 或 TiC 基硬质合金刀具所加工的工件。也正是由于具有优良的综合性能, Ti(C,N) 基金属陶瓷的出现使其逐渐成为 WC 硬质合金的替代材料。

1.2.2 Ti(C,N) 基金属陶瓷的组成及分类

英文中的金属陶瓷一词——cermet,来源于 ceramics 中的 cer 与 metal 中的 met 的组合。金属陶瓷是指按粉体冶金方法制取的金属与陶瓷的复合材料。通常所说的金属陶瓷和传统 WC-Co 硬质合金同属该范畴,尽管如此,还是将 TiC/Ti(C,N) 基金属陶瓷直接称为金属陶瓷,而将传统 WC-Co 硬质合金称为硬质合金。

Ti(C,N) 基金属陶瓷属于硬质合金类,一般以 TiC/TiN 或 Ti(C,N) 为主要成分, Ni 作为黏结金属。镍含量增加,可提高合金的强度,但会使合金的硬度降低。向 Ni 中添加 Mo (或 Mo_2C),可改善液态金属对 TiC 或 Ti(C,N) 的润湿性,使 TiC 或 Ti(C,N) 晶粒变细,可提高合金的强度及硬度。Ni 和 Mo 的总含量通常为 20%~30%。

金属陶瓷按其组成和性能的差异可以分为以下几种。

(1) 成分为 TiC-Ni-Mo 的 TiC 基金属陶瓷合金。

(2) 添加其他碳化物(如 WC、TaC 等)和金属(如 Co)的强韧 TiC 基金属陶瓷合金。

(3) 添加 TiN 的 TiC-TiN[或 Ti(C,N)] 基金属陶瓷。

(4) 以 TiN 为主要成分的 TiN 基合金。

(1)、(2) 可统称为 TiC 基金属陶瓷, (3) 统称为 Ti(C,N) 基金属陶瓷。

1.2.3 Ti(C,N) 基金属陶瓷的发展史

TiC-Ni 基金属陶瓷问世于 1929 年,主要用于切削加工,但由于脆性大,其应用受到限制。20 世纪 50 年代研制喷气发动机的叶片用高温材料时,发现 TiC-Ni 基金属陶瓷具有优良的高温力学性能和低密度的特点,但是在烧结时,由于 Ni 不能充分润湿 TiC,发生 TiC 聚集长大,材料的韧性很差。1956 年, Humenik 等发现在 TiC-Ni 基金属陶瓷中添加 Mo 之后,可在 TiC 颗粒周围形成环形相,改善 Ni 对 TiC 的润湿性,使 TiC 晶粒变细,合金强度大大提高。这一发现是制造 TiC 基金属陶瓷的重大技术突破。随后,1959 年美国出现了一个用于精加工的 TiC 基合金刀具牌号,并且获得专利。1971 年以后,又出现了含氮的金属陶瓷材料,由于氮的引入,控制了环形相的厚度,进一步细化了晶粒,因而各种性能都明显提高。

Ti(C,N) 基金属陶瓷是在 TiC 基金属陶瓷基础上发展起来的一种具有优良高温和耐磨性能、良好韧性和强度的新型金属陶瓷。在 20 世纪 70 年代初,由奥地利维也纳工业大学的 Kieffer 发现 TiN 在 TiC-Ni 系材料中的显著作用后,才出现了

TiC 基金属陶瓷中引入 TiN 的报道。此后的不久，美国的 Rudy 也报道了细晶粒 (Ti,Mo)(C,N)-Ni/Mo 金属陶瓷刀具在钢材切削中具有优异的耐磨性、高韧性和良好的抗塑性变形能力的试验结果，从而促进了金属陶瓷的发展。

Ti(C,N) 基金属陶瓷的发展历史如表 1-2 所示。

表 1-2 Ti(C,N) 基金属陶瓷的发展历史

年 份	硬 质 相	黏 结 相
1931	Ti(C,N)	Ni(Co,Fe)
1970	Ti(C,N)	Ni-Mo
1974	(Ti,Mo)(C,N)	Ni-Mo
1980~1983	(Ti,Mo,W)(C,N)	Ni-Mo-Al
1988	(Ti,Ta,Nb,V,Mo,W)(C,N)	(Ni,Co)-Ti ₂ AlN
1988	(Ti,Ta,Nb,V,W)(C,N)	Ni-Co
1991	(Ti,Ta,Nb,V,W,Mo,...)(C,N)	Ni-Cr

世界主要工业国家都非常重视 Ti(C,N) 基金属陶瓷的研究，尤其是日本，由于本身资源匮乏等因素，对 Ti(C,N) 基金属陶瓷研究特别多，应用也更广泛。到 20 世纪 90 年代初，Ti(C,N) 基金属陶瓷已占其所有刀具材料总量的 30%。美国和欧洲近年有关 Ti(C,N) 基金属陶瓷成分、工艺及制备技术方面的专利也不断涌现。我国主要硬质合金生产厂家也非常重视 Ti(C,N) 基金属陶瓷技术的发展，“八五”期间就已研制出一些牌号的 Ti(C,N) 基金属陶瓷刀具，但是性能不能稳定，至今很少实际运用。

1.2.4 Ti(C,N) 基金属陶瓷的制备

Ti(C,N) 基金属陶瓷是一种新型硬质合金类材料，其成分组成一般以 TiC/TiN 或 Ti(C,N) 为硬质相，以 Ni、Co 等为黏结相，以 Mo₂C、WC、TaC、NbC、Cr₃C₂、VC 等二次碳化物为添加剂。在制备 Ti(C,N) 基金属陶瓷的过程中，首先按照设计成分称量原料，然后进行混料球磨，研磨后的料浆卸出后再经过干燥制粒，接下来在一定压力下于粉体压机上压制成型为各种刀片，最后在真空烧结炉中烧结成致密的金属陶瓷成品，其烧结温度一般控制在 1200~1600℃。

图 1-2 所示为 Ti(C,N) 基金属陶瓷的制备流程。

混料(混合粉体+湿磨介质)→球磨→料浆→干燥→造粒(加成型剂)→压制→脱脂→烧结→成品

图 1-2 Ti(C,N) 基金属陶瓷的制备流程

1.2.5 Ti(C,N) 基金属陶瓷的性能

Ti(C,N) 基金属陶瓷具有良好的使用性能，如硬度高、耐磨性好、抗氧化能力强、较高的耐热性以及化学稳定性好等。Ti(C,N) 基金属陶瓷与 WC-Co 硬质合金相比，加工中显示出较高的红硬性、相近的强度、较低的腐蚀性、导热性和摩擦

系数，具有较高的寿命或在寿命相同的情况下可采用较高的切削速度，被加工件有较好的表面光洁度等。因此，Ti(C,N) 基金属陶瓷在许多加工场合下可成功地取代 WC 基硬质合金，填补了 WC-Co 硬质合金和陶瓷之间的空白。

表 1-3 TiC 基金属陶瓷和 Ti(C,N) 基金属陶瓷的高温性能

种 类	显微硬度(1000℃) /(kgf/mm ²)	断裂强度(900℃) /MPa	增重(1000℃) /[mg/(cm ² ·h)]	热导率(1000℃) /[W/(m·℃)]
TiC 基金属陶瓷 ^①	500	1050	11.8	24.7
Ti(C,N)基金属陶瓷 ^②	600	1360	1.6	42.3

① TiC-16.5Ni-9Mo。
② TiC-20TiN-15WC-10TaC-5.5Ni-11Co-9Mo。

表 1-3 所示比较了 TiC 基金属陶瓷和 Ti(C,N) 基金属陶瓷的高温性能。从表可知，与 TiC 基金属陶瓷相比，Ti(C,N) 基金属陶瓷有更好的红硬性、更高的横向断裂强度 (TRS)、更好的抗氧化性能和更高的热导率。Ti(C,N) 基金属陶瓷的硬质相具有更小的粒度，因而高温抗蠕变能力更好。就切削性能而言，形成 Ti(C,N) 的较高热焓增加了它形成氧化皮、分层、起鳞和月牙洼的阻力。因此，Ti(C,N) 基金属陶瓷已广泛用于碳钢和不锈钢的高速铣削、精加工和半抛光。即使对于超合金和其他不能用 TiC 基金属陶瓷刀具切削加工的材料，也能够取得优异的表面光洁度和很小的尺寸偏差。

1.2.6 Ti(C,N) 基金属陶瓷中氮的引入方式

向 Ti(C,N) 基金属陶瓷中添加 N 元素的方式有两种：一种是在 TiC 基合金中添加 TiN，经过高温热处理得到 Ti(C,N) 基金属陶瓷；另一种是首先合成 Ti(C,N) 粉体，然后进行 Ti(C,N) 基金属陶瓷材料的制备。相对于第一种方式，第二种方式更有优势：以 Ti(C,N) 加入，可以得到更均匀的组织，有利于实现材料致密化，更有利于提高材料的力学性能。而以 TiN 的形式加入，则合金晶粒度不均匀，与加入 Ti(C,N) 相比，加入 TiN 的合金微气孔较多，特别是增加 TiN 时更易产生气孔，而且在材料烧结致密化过程中会出现障碍，难以实现材料致密烧结，从而影响了材料性能的充分发挥。

1.2.7 Ti(C,N) 基金属陶瓷的发展趋势

Ti(C,N) 基金属陶瓷具有优良的力学性能，很适合用于工具材料，但其性能仍有许多不足之处，如 Ti(C,N) 基金属陶瓷刀具材料存在强度不足、抗塑性变形能力较差、抗崩刃性能较差及韧性不好等问题；而且，其耐磨性也有再提高的必要。目前，Ti(C,N) 基金属陶瓷正朝着高韧性和高耐磨性两个方向发展，高韧性 与涂层硬质合金相竞争，高耐磨性与陶瓷材料相竞争。

为提高 Ti(C,N) 基金属陶瓷的性能，许多学者进行了大量的研究。Joardar 等