

Study on the Enrichment of Titanium on the Sintering Skin during the Sintering WC-CO-Ti Cemented Carbide in Nitrogen

Ai-min Jiang, Xian-quan Jiang, Yi Chen, Qiao-wang Chen

School of Materials science and Engineering, Southwest university, China, Chongqing, 400715

Email: zuoxxxx@swu.edu.cn

Abstract: WC-TiC-Co cemented carbides was sintered in Vacuum and Nitrogen. The external and internal structure was observed and analyzed with the aid of X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Energy dispersive spectrometer (EDS). It was showed that during the sintering of cemented carbide in nitrogen, Titanium migrated towards the surface and got enriched on the sintering skin, forming Ti(C, N) phase, and finally improved the surface hardness. Thermodynamics analysis was used to explain the observed phenomenon.

Keywords: WC-TiC-Co; Niteogen; Enriched of Titanium; Ti(C,N); Thermodynamics analysis

WC-TiC-Co 合金在氮气氛中烧结 Ti 的表面富集现象研究*

姜爱民, 蒋显全, 陈异, 陈巧旺

(西南大学 材料科学与工程学院, 重庆 400715)

Email: zuoxxxx@swu.edu.cn

摘要:采用真空和氮气两种烧结方式烧结 WC-TiC-Co 硬质合金。借助扫描电镜、能谱仪、XRD 对合金的烧结体表面、内部进行了观察与分析。结果表明, 在氮气氛中烧结, 合金中的 Ti 向表层迁移并在合金烧结体表面产生明显的富集, 形成了 Ti(C,N)相, 提高了表面硬度。本文对这一现象进行了热力学分析

关键词: WC-TiC-Co; 氮气; Ti 富集; Ti(C,N); 热力学

1 前言

长期以来, 人们一直在追求这样的一种金属切削刀具: 表面具有高硬度、高耐磨性能和良好的高温热化学稳定性, 而希望在芯部具有良好的抗弯强度和韧性, 以适应复杂切削工作环境中并提高其使用寿命^[1]。刀具的高硬度和高耐磨性能与抗弯强度和韧性是一对矛盾, 解决矛盾的传统途径之一是在韧性较好的硬质合金基体表面进行PVD或CVD高硬涂层, 该方法的缺点是制备工艺复杂, 工序多, 基体同涂覆层的结合能力有限, 且费用昂贵^[2]。梯度功能材料的发展为人们解决上述问题提供了新的途径, 近来许多研究者从成分的设计, 采用恰当的工艺来实现从表面到芯部成分的梯度分布, 使表面具有较高的硬质相而芯部有较高的韧性粘结相, 从而实

现材料耐磨性与韧性的完美结合^[3,4]。

TiN 是一种硬质相具有熔点高、硬度大、化学稳定性好、与金属的润湿角小等特点。将含 Ti 的 WC-TiC-Co 硬质合金在氮气中烧结, 如能使 Ti 在表面富集, 从表面到芯部形成梯度的 TiN 或 Ti(CN)连续固溶体, 以提高刀具的表面耐磨性和使用寿命。为此本文将对含 Ti 硬质合金在氮气中烧结过程中 Ti 元素迁移至表面的现象进行研究。

2 实验过程与方法

以 WC-TiC-6Co%硬质合金为研究对象。配料成分见表 1, 将混合粉末配上酒精在高能球磨机中球磨 80h。通过球磨、干燥、过筛、掺入粘结剂和制粒后压制成 B 型条试样若干。

试样分为 A 和 B 两组, 在 DL-VF II-50 脱蜡烧结一体炉中烧结, A 组在 N₂ 下烧结, B 组在真空条件下烧结。烧结工艺相同, 曲线如图 1 所示。

*基金项目: 重庆市科技攻关计划项目 (项目编号: CSTC, 2009AB4137); 重庆市科委自然科学基金计划资助项目 (项目编号: CSTC, 2009BB4109)

Table 1 Chemical composition of raw power

表 1 粉末的成分表

原料组份	费氏粒度	氧含量%	碳含量%	游离碳%
WC	1.97	0.14	5.96	
Co	0.8	0.37	0.03	0.02
(W,Ti)C	3.2	0.068	10.06	0.32

对烧结后的 A、B 两组试样进行分析、测试并观察其内部组织。

3 实验结果

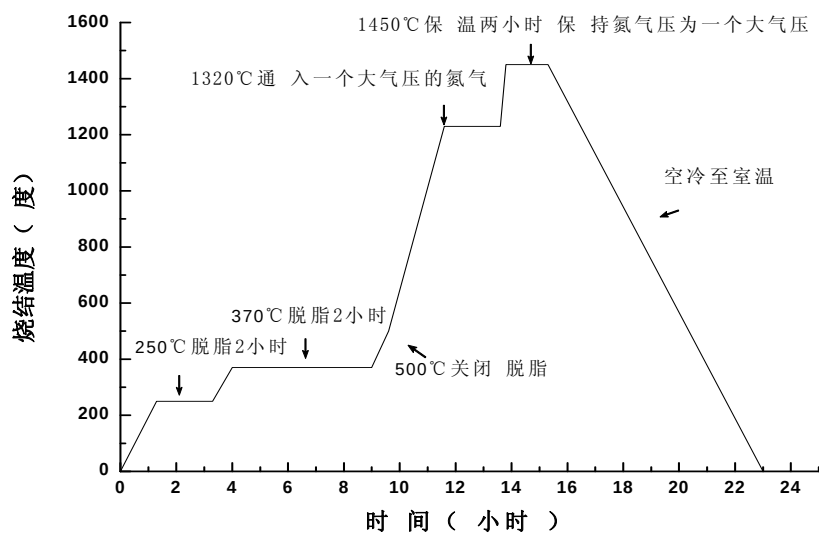
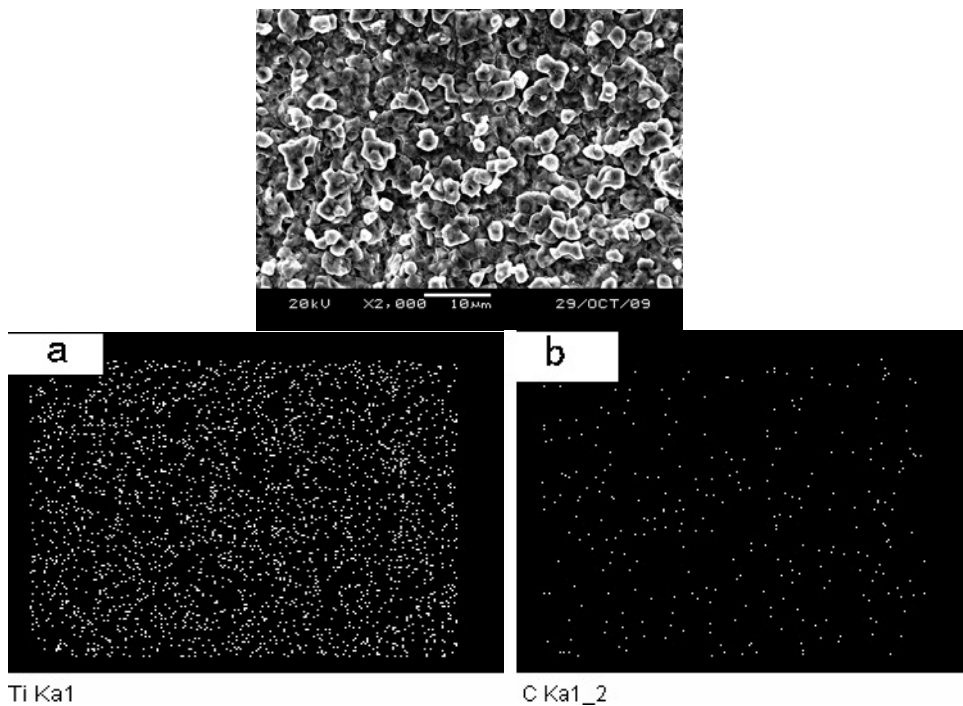


Fig 1. Flow chart of the sintering process

图 1. 烧结示意图



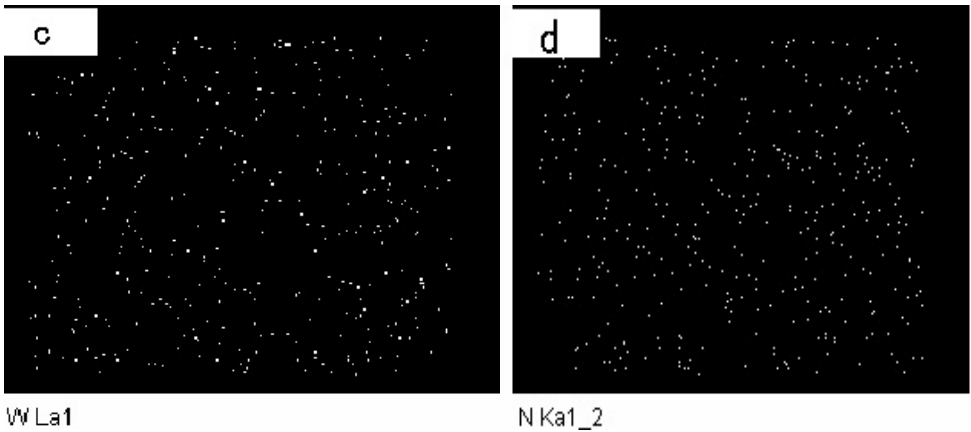


Fig 2 .SEM micrographs of the surface of the samples sintering in Nitrogen, (a) Distribution of Titanium. (b) Distribution of Carbon .(c)Distribution of Cobalt. (d) Distribution of tungsten .(e) Distribution of Nitrogen.
图 2. A 样品表面的 SEM 图, (a) Ti 元素分布. (b) C 元素分布. (c) W 元素分布. (d)N 元素分布

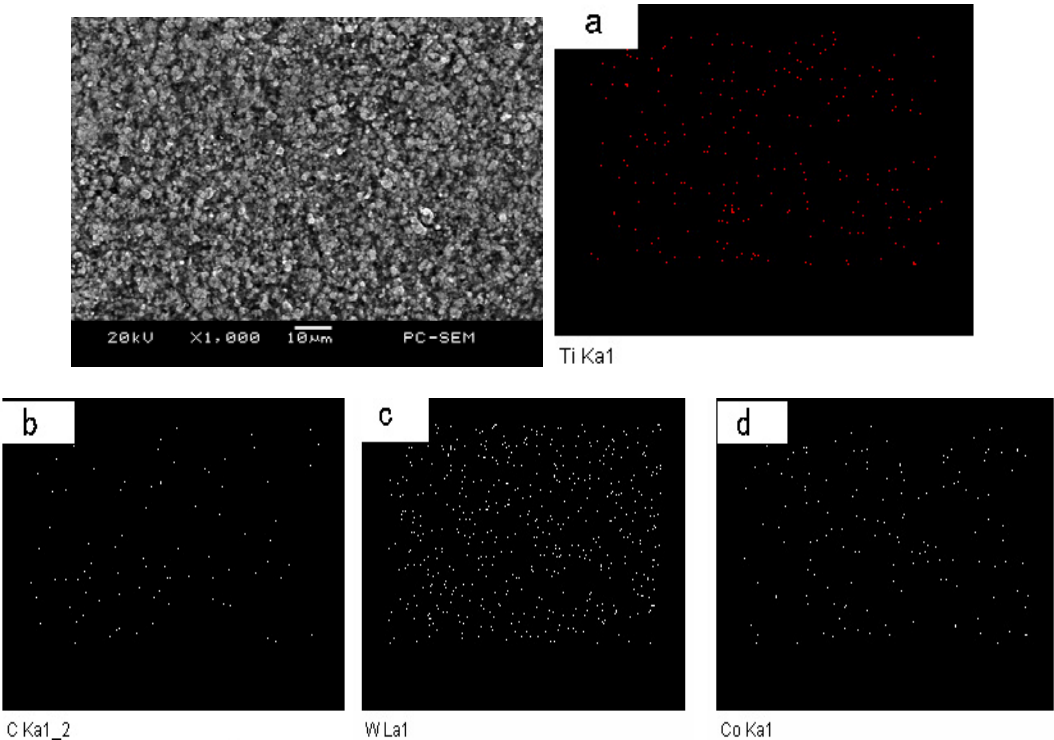


Fig 3 .SEM micrographs of the surface of the samples sintering in vacuum, (a) Distribution of Titanium. (b) Distribution of Carbon. (c) Distribution of tungsten. (d) Distribution of Cobalt.
图 3 B 样品表面 SEM 图, (a) Ti 元素分布. (b) C 元素分布. (c) W 元素分布. (d) Co 元素分布.

Table 2 .Chemical content of the surface of the samples sintering in Nitrogen
表 2.A 样品的表面元素含量

Element	weight%	Atomic%
C	15.73	49.90
Ti	32.91	26.17
W	51.36	10.64

Table 3 .Element content of the surface of samples sintering in Vacuum
表 3 .B 样品的表面元素含量

Element	Weight%	Atomic%
C	22.50	71.37
Ti	16.61	13.21
Co	6.38	4.13
W	54.50	11.29

图 2 和图 3 分别是 A、B 两组试样烧结后直接(未经抽样打磨等处理)进行 SEM 观察的结果。由图 2 可知, A 样品的表面 Ti 元素分布密集; 我们还发现 A 样品表面有 N 元素存在, 且 A 样品表面没有 Co 元素。在图 3 中, B 样品的表面 Ti 元素分布稀少, 明显低于 A 样品的表面。表 2 和表 3 分别是通过能谱仪对

A 和 B 样品表面元素分布的表征。由表 2 和表 3 知, A 样品表面的 Ti 含量为 32.91%, 而 B 样品的表面钛含量仅为 16.61%。

由图 4 知 A 样品表面有 Ti(C,N), 且 Ti(C,N)的衍射峰特别明显, 而 WC 的衍射峰较低, 说明 A 样品表面主要由 Ti(C,N)组成, 而图 5 中 B 样品表面没有

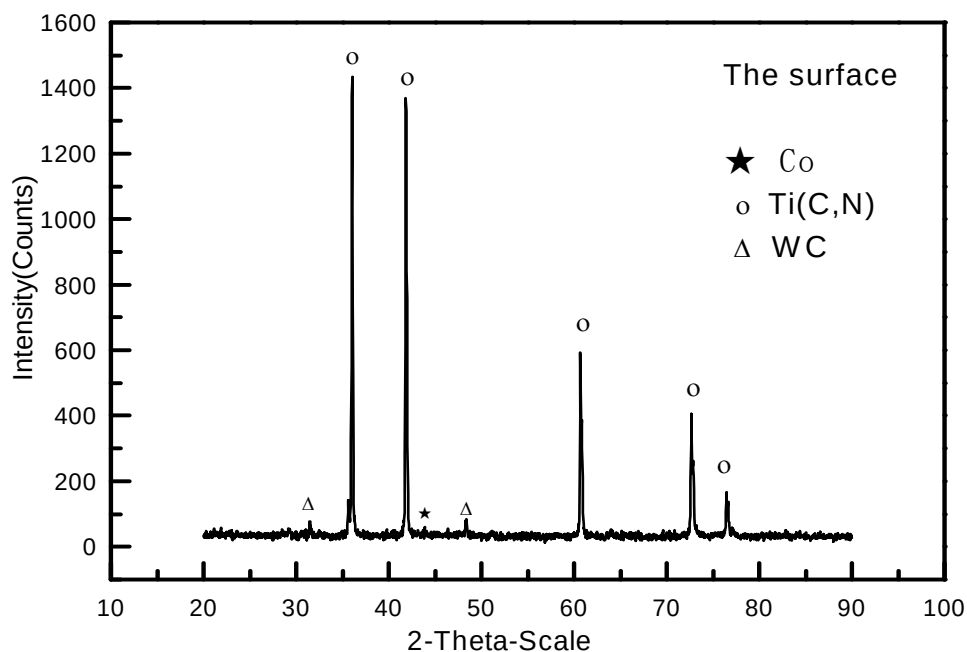


Fig 4 XRD curve of the surface of the sample sintering in Nitrogen

图 4 A 样品表面 XRD 图

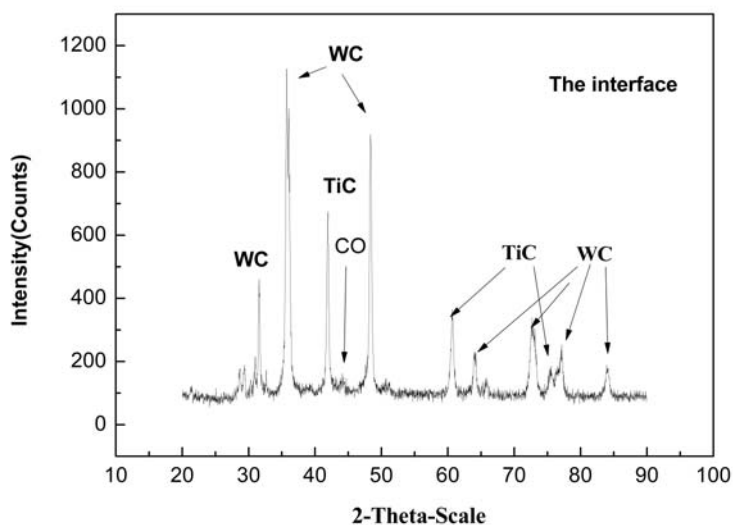


Fig 5 XRD curve of the surface of the sample sintering in Vacuum

图 5 B 样品表面 XRD 图

Ti(C,N), 为正常的 WC-TiC-Co 结构硬质合金。

图 6 和图 7 分别是 A 和 B 两样品从表面到芯部的线扫描图。图 6 中 A 样品元素的分布呈现一定的变化趋势：从表面至内部 $9\mu\text{m}$ 这一区域的 Ti 元素含量较高，

而该区域的 Co 元素含量较低，从 $9\mu\text{m}$ 到 $23\mu\text{m}$ 的区域 Ti 元素含量较低，此区域的 Co 元素含量有明显的增高，从 $23\mu\text{m}$ 一直到芯部的区域钛元素含量又略升高，而 Co 元素含量则下降。由图 7 中看出 B 样品中各种元

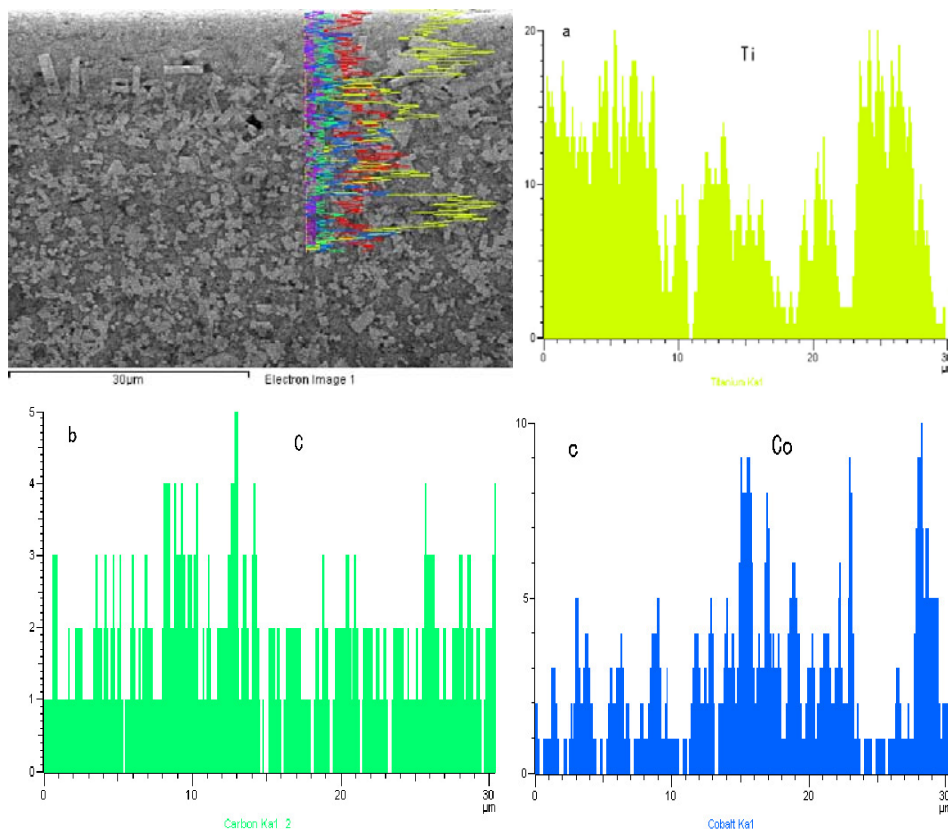
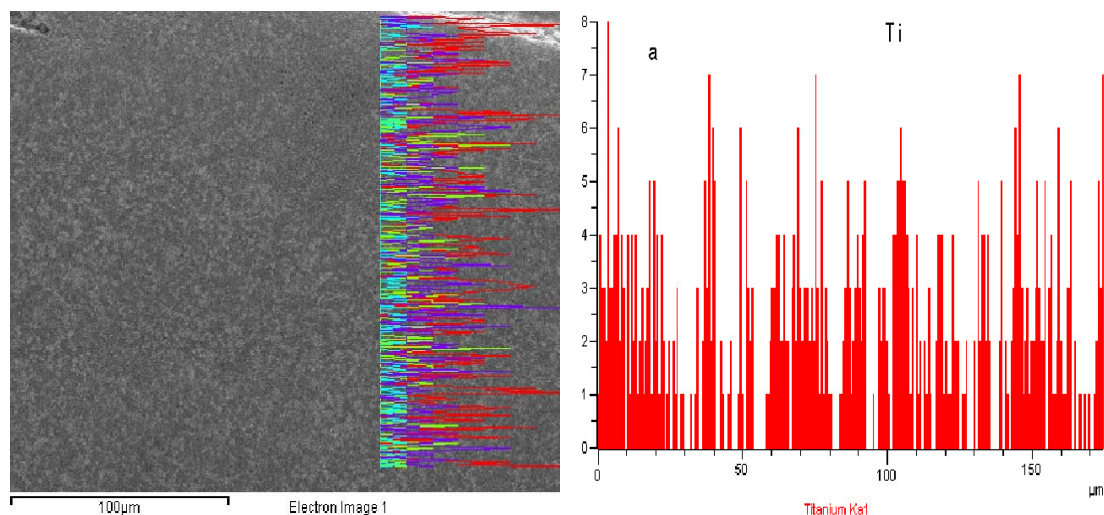


Fig 6 .SEM/EDS line scans performed from the surface of the sample to the core in Nitrogen, (a) Diversification of Titanium from the surface to the core. (b) Diversification of Carbon from the surface to the core. (c) Diversification of Cobalt from the surface to the core.
图 6 .A 样品的表面到芯部线扫描图, (a) Ti 元素从表层到芯部含量变化图. (b) C 元素从表层到芯部含量变化图. (c) Co 元素从表层到芯部含量变化图.



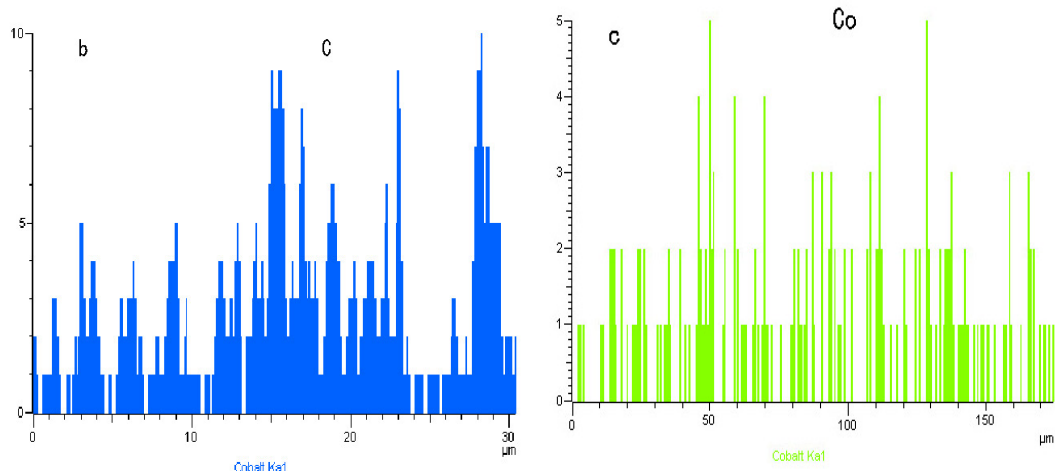


Fig 7. SEM/EDS line scans performed from the surface of the sample to the core in Vacuum (a) Diversification of Titanium from the surface to the core (b) Diversification of Carbon from the surface to the core (c) Diversification of Cobalt from the surface to the core

图 7.B 样品从表面到芯部线扫描图, (a) Ti 元素从表层到芯部含量变化图. (b) C 元素从表层到芯部含量变化图. (c) Co 元素从表层到芯部含量变化图.

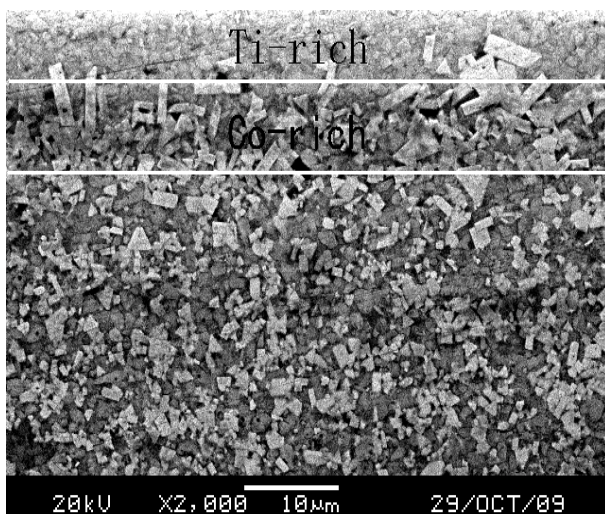


Fig 8 .SEM micrographs (SE mode) of the nitrided WC-TiC-Co cemented carbides general view of the microstructure. The white lines show the distinct regions: the near-surface zone(Ti-rich, according to EDS line scans)

图 8 .A 样品的梯度结构图

素的含量从表明到芯部无明显波动。

由前面图 6 的线扫描分析, 得出如图 8 所示结论: 即合金表面层是富含 Ti 元素的区域, 该区域的晶粒细小, 无钴池, 有少量孔洞的存在。在近表面层则是一个富含 Co 的区域, 在该区域, 晶粒明显长大, 有孔洞存在, 同时有较大的钴池存在。近表层下则是正常 WC-TiC-Co 的组织结构。

4 Ti 在表面富集现象的热力学分析

由上述实验结果可以看出, 在 N_2 下烧结硬质合金, 粉料中的 TiC 会同烧结气氛中的 N_2 发生一系列反应, 在合金的表面富集生成 Ti (C, N) 立方相, 形成表面富含 Ti 元素, 近表面层富含钴的梯度结构硬质合金。下面将从热力学角度对 Ti 元素向合金表面迁移进行分析。

根据金属碳化物的溶解度乘积公式 $a_{Me} * a_C = K^{[4]}$ (其中 a_{Me} 为金属元素在液相中的溶解度, a_C 为碳元素在液相中的溶解度) 可知, 当温度为

1300℃时, 硬质合金的硬质相会有一部分以原子态的Ti、W、C存在于Co液相中。

硬质合金在1300℃时为液相烧结阶段, 氮气在钴基合金的溶解度公式^[11]为:

$$\ln[N\%] = \ln \frac{p}{2} - \frac{8153.416}{T} - 1873 \times \frac{\{(-0.45) \times [Ti] - (0.007) \times [W]\}}{T}$$

式中[x]表示组元x在Co中的百分含量。在温度为1300℃时N₂在Co中有一定的溶解度。虽然N₂在Co相中的溶解度极低, 但N₂仍然能扩散到Co液相中去, 只是扩散仅限于在表层。

化合物的标准生成自由能变化作为一个重要的热力学参数, 它反映的是系统或某物质的组成原子由某种分布状态转变到另一种分布状态的过程中, 全部原子相互的位能和动能总和的变化中除去元素能以外的部分, 不涉及外界及外界能量的变化^[12]。在相变过程中, 金属同氮(碳)反应的初始阶段, 总是由金属同氮的各自一定数量的原子聚集而形成微小的新相, 微小的新相称为临界晶胚, 这一过程被称为形核过程。晶胚形成时, 由于从一相转变为另一相, 体系内的吉布斯自由能降低; 但另一方面, 由于晶胚构成新的界面, 又会引起表面吉布斯自由能的增加, 因此体系总的吉布斯自由能变化为:

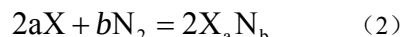
$$\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_v V + \sigma S + \varepsilon V$$

其中V是晶核的体积, S是晶核的表面积。由式可以计算出临界尺寸为r_c的新相核形成时自由能变化^[13]为:

$$\Delta G_{\text{total}}^* = 16\pi\sigma^3 / 3(\Delta G_v + \varepsilon)^2 \quad (1)$$

这表明, 化合物的吉布斯自由能ΔG_v是新相生成的驱动力, 表面自由能σ和应变能ε是新相生成时的阻力。由于阻力项的引入, 使得形核的驱动力部分被抵消, 在实际过程中可能会使形核变得较为困难。但是, 表面能与应变能的精确计算是很困难的。从热力学上来说, 该反应才可能进行。因此, 形核过程的唯一推动力—单位体积生成自由能变化是判断合金选择氮化(碳化)的重要热力学参数^[14]。定义ΔG^o_v为P(X₂)=10⁵Pa 条件

下的Ti单位体积生成自由能, 即单位体积标准生成自由能变化。绘制Ti化合物单位体积标准生成自由能变化图将为判断合金选择氮化(碳化)过程提供一项重要的唯一涉及过程驱动力的基础性数据^[12]。对于反应:



计算反应的标准吉布斯自由能ΔG可以采用ΔG = A + BT关系式。

吉布斯自由能变化ΔG^o为生成一摩尔氧化物(硫化物、碳化物、氮化物的标准生成自由能变化。热力学参量ΔG^o_v为单位体积氮化物的标准生成自由能变化, 二者关系为:

$$\text{对于(2)式: } \Delta G_v^o = \frac{\Delta G^o}{V} = \frac{\Delta G \times b}{2 \times V} = \frac{b \times \Delta G \times \rho}{2 \times M}$$

$$\text{对于(3)式: } \Delta G_v^o = \frac{\Delta G^o}{V} = \frac{\Delta G \times b}{V} = \frac{b \times \Delta G \times \rho}{M}$$

式中M为氮化物的摩尔质量, ρ为氮化物的密度。

在通入N₂后, 烧结体表面有Ti、W等游离的原子, 也有作为骨架的TiC颗粒。Ti原子可能发生的反应:



下面表3、表4是Ti单质同碳和氮气反应的A、B值及Ti的碳化物与氮化物的密度、摩尔质量和摩尔体积。

由此计算出不同温度下碳化钛、氮化钛的单位体积标准生成自由能变化, 然后绘制出TiC、TiN的ΔG^o_v-T关系曲线如图9所示,

Table 4 .The Value of A,B of the Reaction between Ti and Carbon or Nitrogen

表 4 .Ti 单质同碳和氮气反应的 A、B 值^[15]

反应式	A (J · mol ⁻¹)	B (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	适用温度℃
Ti + 1/2 N ₂ = TiN	-336300	93.26	25-1670
Ti + C = TiC	-184800	12.55	25-1670

Table 5 .Density, molecular weight and molar volume of the TiC and TiN
表 5 TiC, TiN 的密度、摩尔质量和摩尔体积[16]

钛合金	TiC	TiN
$\rho, \text{g/cm}^3$	4.93	5.43
M, g	59.9	61.9
V, cm^3	12.15	11.40

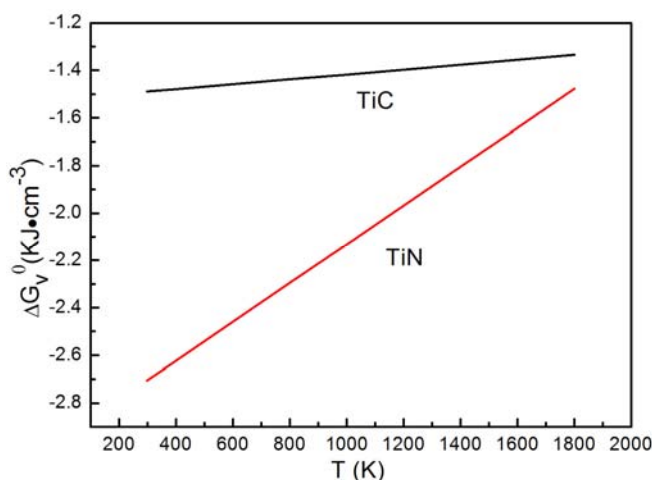


Fig 9 Diagram of TiC, TiN formation ΔG_v^0
图 9 TiC、TiN 的单位体积标准生成自由能变化图

根据TiC、TiN的 $\Delta G_v^0 - T$ 关系曲线可以得出,在烧结气氛为氮气的情况下,Ti向表面迁移同N结合较在内部同C结合具有更低的单位体积标准吉布斯自由能变。在烧结过程中,氮气扩散到烧结体表层中,同Ti元素发生反应,甚至于同骨架中的TiC发生反应置换C元素,生成TiN。TiN和表层的TiC混合生长,形成Ti(C,N)立方相。当表层中游离的Ti同N反应后,表层游离的Ti元素减少,导致芯部Ti含量较高的区域向表层扩散。由于WN的生成自由能较高,不会生成WN,但是由于Ti向表层扩散,使近表层的区域内碳元素含量浓度升高,碳元素浓度的升高导致该区域出现液相的温度降低,先于其他区域出现液相,使该区域的Co相增多。同时Co相会从表层和芯部扩散至该区域填补Ti迁移时留下的体积缺陷,从而在表面与芯部之间形成富钴层。钴相的增加,又使WC晶粒的溶解-析出过程进行的更加充分,从而使晶粒长大。最后就形成了如图8所示的梯度结构硬质合金。而关于烧结过程中Ti向表面扩散的动力学因素则需要做进一步的探讨。

5 结论

1) WC-TiC-Co硬质合金,在一定的氮气压力烧结过

程中,Ti会在合金表面富集,并形成表面层富钛,近表层富含钴的梯度结构。

2)合金中表面钛的富集主要是Ti同N元素发生反应,在合金表面生成了Ti(C、N)。这一现象可以从TiN、TiC的单位体积标准生成自由能变化做出解释。

References (参考文献)

- [1] Ping Fen, Yuehui He, Yifeng Xiao. Advances information of functionally graded hard materials by diffusion in situ [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2007, 25(4):297-304.
- [2] Michael. L, Pines. H, Bruck. A, Pressureless sintering of particle-reinforced metal-ceramic composites for functionally graded materials[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 1457-1465.
- [3] Oladapo. E, Zhigang. Z. F, Kinetics of cobalt gradient formation during the liquid phase sintering of functionally grader WC-Co[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Material*, 2007, 25: 286-292.
- [4] L Weiping, Dupont. J. N. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineered net shaping[J]. *Scripata Materialia*, 2003, 48: 1337-1342.
- [5] Suresh. S, Mortensen. A. Fundamentals of functionally graded materials [M]. ShouXin Li, Translation. Beijing: National Defense Industry, 2000:12-69.
- [6] W. Lengauer, K. Dreyer, Functionally graded hardmetals, J. Alloys Comp, 2002, 338: 194-212
- [7] C Barbatti. J, Garcia. F, Sket. A, Kostka, A, R Pyzalla, Influence of nitridation on surface microstructure and properties of graded cemented carbides with Co and Ni binders, *Surf. Coat. Technol*, 2008, 202: 5962-5975.
- [8] C. Barbatti. F, Ske. J, Garcia. A, Pyzalla, Influence of binder

- metal and surface treatment on the corrosion resistance of (W, Ti)C-based hardmetals, *Surf. Coat. Technol*, 2006, 201: 3314-3327.
- [9] N.GHashe, S. Norgren, H.-O. Andren, J. H, Neethling, P. R. Berndt, reduction of carbide grain growth in WC-VC-Co by sintering in a nitrogen atmosphere[J]. *international Journal of Refractory Metal & Hard Materials*, 2009, 27: 20-25.
- [10] C.Barbatti, J.Garcia, F.Sket, A.Kostka, A.R.Pyzalla, Influence of nitridation on surface microstructure and properties of graded cemented carbides with Co and Ni binders, *Surf. Coat. Technol*, 2008, 202:5962-5975.
- [11] HuaYun He. Thermodynamics study and application of solubilities of Ni in Fe-based、Ni-based d and Co-based alloy solutions [J]. *SiChuan metallurgy*, 1992, (2): 24-32.
- [12] Li Zhang, Shu Chen, Schubert W D, etal. Thermodynamic Analysis on the Phenomenon of the Enrichment of Ce on the Sintering Skin during the Sintering of Mischmetal doped Cemented Carbide[J]. *Cemented Carbide*, 2004, 21(2): 70-76.
- [13] Deke Shi.Fundamentals of Materials Science(2nd ed). *Machine Press*.1998
- [14] ZhengWei Li,YeDong He,HuiBin Qi,etal.Digerans on the standard free energy change per unit Volume for the formation of Oxide(Sulfide,Carbide,Nitride)[J]. *THE CHINESE JOURNAL OF NONFERROUS METALS* 1998, 8(1): 55-60.
- [15] JiaoYing Liang. Handbook of Thermodynamic Data for Inorganic Material,ShenYang,Northeastern University Press.1993.
- [16] JiuRong Li.. Cermets with Vacuum material, *BeiJing: Industry*, 1995.