

Cr₃C₂ 及 (W, Ti) C 对 Al₂O₃/Cr₃C₂/(W, Ti) C 复合陶瓷材料 Vickers 硬度的影响

Effect of Cr₃C₂ and (W, Ti) C on the Vickers Hardness of Al₂O₃/Cr₃C₂/(W, Ti) C Ceramic Composites

孙德明^{1,2}, 鹿晓阳^{1,2}, 李成美¹, 薛仲舜³, 陈怀明¹, 岳雪涛¹, 孙 胜²

(1 山东建筑工程学院, 济南 250014;

2 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061;

3 莱钢集团信莱房地产公司, 济南 250021)

SUN De-ming^{1,2}, LU Xiao-yang^{1,2}, LI Cheng-mei¹,

XUE Zhong-shun³, CHEN Hua-ming¹, YUE Xue-tao¹, SUN Sheng²

(1 Shandong Institute of Architecture and Engineering, Jinan 250014, China;

2 School of Materials Science & Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

3 Xinlai Real Estate Corp., Laigang Group, Jinan 250021, China)

摘要: 热压烧结制备了 Al₂O₃/Cr₃C₂/(W, Ti) C 复合陶瓷材料(以下简称 ACW 复合材料), 对其 Vickers 硬度及组织形貌进行了研究, 分析了 Cr₃C₂ 及 (W, Ti) C 对 Vickers 硬度的影响。结果表明, (W, Ti) C 和 Cr₃C₂ 的添加利于阻止晶界迁移, 抑制晶粒长大, Cr、W、Ti 离子在 Al₂O₃ 基体晶粒中的固溶起强化作用。每一相的添加量在 10% ~ 20% (体积分数, 下同) 为宜, 添加总量在 30% 左右 ACW 复合材料硬度最佳。

关键词: Vickers 硬度; Al₂O₃ 陶瓷; Cr₃C₂; (W, Ti) C; 热压烧结

中图分类号: T Q174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)11-0016-03

Abstract: Ceramic composite materials Al₂O₃/(W, Ti) C/Cr₃C₂ with different contents of Cr₃C₂ and (W, Ti) C particles were fabricated with hot-pressing technique, at 1700 °C under 28MPa pressure for 30min in N₂ atmosphere. The effects of Cr₃C₂, (W, Ti) C on the Vickers hardness and the microstructure of ACW composites were investigated. The results indicate that Cr₃C₂ and (W, Ti) C can retard the migration of grain boundary, and can suppress the grain growth, but each suitable content of Cr₃C₂ and (W, Ti) C is 10% ~ 20% (volume fraction), and the total suitable content is about 30%. The solid solution of elements Cr, W, Ti into Al₂O₃ grain strengthens the matrix.

Key words: Vickers hardness; Al₂O₃ ceramic; Cr₃C₂; (W, Ti) C; hot-pressing sintering

21 世纪先进结构陶瓷材料发展的三大趋势^[1]: 由单相高纯向多相复合陶瓷发展; 由微米级向纳米级陶瓷发展; 陶瓷材料的剪裁与计算机辅助设计。目前这三个方面的研究正在进行, 并且已经在某些领域内取得了较大进展^[2,3]。其中, 对于多相复合陶瓷材料的研究几乎遍及各种氧化物、氮化物、碳化物和硼化物陶瓷, 但相应的材料种类、性能及其应用研究尚待深入。缘于 Cr₃C₂ 和 (W, Ti) C 两种颗粒共同添加于 Al₂O₃ 基体的研究国内外未见有报道, 而且 (W, Ti) C 颗粒的添加有利于提高 Al₂O₃ 陶瓷的综合力学性能^[4,5], Cr₃C₂ 颗粒的添加更有利于提高 Al₂O₃ 陶瓷的断裂韧性^[6], 作者设计制备了 Al₂O₃/Cr₃C₂/(W, Ti) C 复合陶瓷材料(以下简称

ACW 复合材料), 本工作就其 Vickers 硬度受 Cr₃C₂ 和 (W, Ti) C 两种颗粒的影响进行研究分析。

1 实验方法

为探讨 Cr₃C₂ 和 (W, Ti) C 两种颗粒对 ACW 陶瓷材料 Vickers 硬度的影响设计了六种材料, 它们的成分配比如表 1 所示。-Al₂O₃、Cr₃C₂ 和 (W, Ti) C 三种粉末的纯度均大于 99%, -Al₂O₃ 的平均直径小于 1 μm, Cr₃C₂ 和 (W, Ti) C 的粒径均约为 1 μm。以无水乙醇为介质湿式球磨 48h, 真空干燥 24h, 在 N₂ 气流中过筛, 预冷压粉体后装炉进行热压烧结, 然后随炉冷却至室温。工艺参数分别为: 温度 1700 °C, 压力

28MPa, 保温保压时间 30min, 保护气氛为 N₂。

表 1 ACW 陶瓷材料成分(体积分数/ %)及硬度
Table 1 Composition(volume fraction/ %) and hardness
of ACW ceramics

Sample No.	Al ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂	(W, Ti) C	H _v / GPa
1	60	30	10	14.26
2	70	20	10	16.68
3	80	10	10	15.01
4	70	10	20	16.84
5	60	10	30	13.62
6	60	20	20	14.16

试样经过研磨抛光, 采用 HV-50 型 Vickers 硬度计测定材料的硬度, 加载载荷 F 为 98N, 保荷时间为 15s。在 125 倍光学显微镜下测量压痕的对角线长度 $2a$, 压痕点测量 12 个。采用以下公式^[4] 计算 Vickers 硬度 H_v , 其平均值示于表 1。

$$H_v = 0.102 \frac{2F \sin \frac{136}{2}}{(2a)^2} = 0.1891 \frac{F}{(2a)^2}$$

利用 Nikon-EPIPHOT300 型光学显微镜观察试样显微组织形貌, 利用 XRD 进行表面成分分析, 利用 Hitachi H-800 型透射电镜(TEM) 观察试样的微观结构, 并利用 EDAX-PV9900 型能谱仪进行选区电子显微分析。

2 实验结果与分析

从表 1 可以看到, ACW 材料 Vickers 硬度 H_v 较

纯 Al₂O₃ 陶瓷(20GPa 左右) 有所降低, 并且随成分含量有如下变化:

(1)(W, Ti) C 含量为 10% (体积分数, 下同) 时, 硬度 H_v 随 Cr₃C₂ 含量的增加先升高后又降低, 说明该条件下 Cr₃C₂ 含量对硬度 H_v 的影响有一最佳值, 20% 左右。

(2)Cr₃C₂ 含量为 10% 时, 硬度 H_v 随(W, Ti) C 含量的增加先升高后又降低, 说明该条件下(W, Ti) C 含量对硬度 H_v 的影响有一最佳值, 也是 20% 左右。

(3) 随 Cr₃C₂ 和(W, Ti) C 两者总含量的增加(其中每一相都不为零), 硬度 H_v 也是先升高后又降低, 说明 Cr₃C₂ 和(W, Ti) C 总含量对硬度 H_v 的影响有一最佳值, 30% 左右。并且在总含量不变时, 其中一相的含量多少对硬度 H_v 的影响不很明显。

一般认为, 比基体硬的添加相含量越高, 复合陶瓷材料硬度便越高, 但从上述变化情况来看并非完全如此。这可以从 Cr₃C₂ 和(W, Ti) C 颗粒共同添加引起材料微观组织结构的变化来进行分析。图 1 为六种材料的显微组织图像, 其中碳化物相为白色, 氧化铝相为黑色。2[#], 3[#], 4[#] 材料组织细化均匀, 晶粒粒径约在 2 ~ 4 μm, 碳化物添加相基本上没有网状结构长成。而其它三种材料碳化物含量达 40%, 晶粒长大且有团聚现象, 均匀性差, 晶粒分界不明显, 碳化物添加相形成明显的网状结构, 并且晶粒长大有方向性, 呈带状。细化均匀的组织对材料起强化作用, 对硬度影响很大, 因此总体来说 2[#], 3[#], 4[#] 材料的硬度好于其它三种材料。

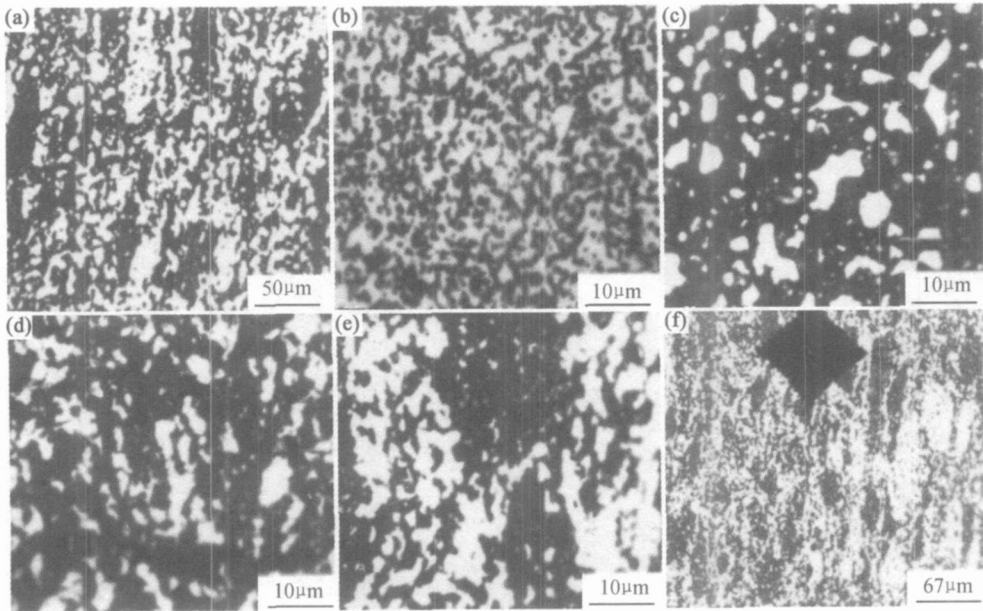


图 1 ACW 复合材料显微组织 (a) 1[#]; (b) 2[#]; (c) 3[#]; (d) 4[#]; (e) 5[#]; (f) 6[#]

Fig. 1 Microstructure of ACW composites (a) sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4; (e) sample 5; (f) sample 6

进一步的分析表明, 2[#], 3[#], 4[#] 材料之间也有区别, 3[#] 组织较 2[#] 和 4[#] 粗大、不均匀, 因此其硬度差一

些, 4[#] 组织最好, 相应其硬度也最高。1[#], 5[#], 6[#] 材料之间也不一样, 5[#] 材料最不均匀, 明显团聚, 形成大颗粒的碳化物, 这使得材料致密度差, 降低了基体硬度。尽管第二相的添加能够抑制晶粒长大, 钉扎晶界迁移^[7], 但对于 Cr_3C_2 和 $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 颗粒共同添加, 存在一个合适的添加比例和添加量, 并不是越多越好。均匀细化的硬质相均匀地弥散在基体中, 才能使复合材料硬度提高。

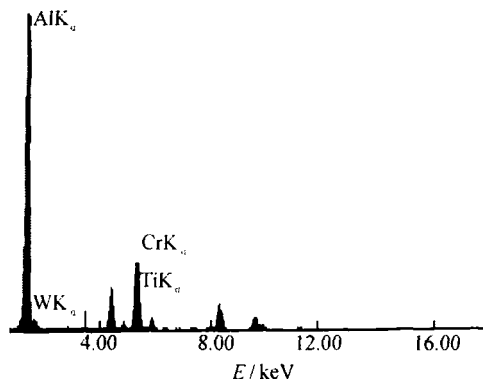


图2 基体 Al_2O_3 晶粒 EDAX 分析图谱

Fig. 2 EDAX spectrum of Al_2O_3 grain

此外, 作 EDAX 衍射标定和 XRD 分析时发现, 有少量 Cr_7C_3 和 MgAl_2O_4 新化合物在晶界生成, 这对复合材料的强化是不利的^[3], 使材料变脆, 应当尽量减少或避免。另从基体相 EDAX 分析看(见图 2), Al_2O_3 晶粒中扩散-固溶了不同程度的 Cr, W, Ti 离子, 对基体起强化作用。ACW 陶瓷材料 TEM 像(见图 3)中可以看到: 在不少 Al_2O_3 晶粒内清清楚楚地有许多纳米级(小于 50nm)的黑色小颗粒, 这属于典型的内晶型纳米颗粒^[8], 它们对于提高基体的硬度等性能具有积极的作用。

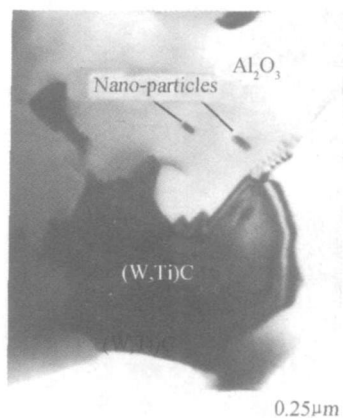


图3 ACW 陶瓷 TEM 像

Fig. 3 TEM photograph of ACW ceramic

3 结论

Al_2O_3 基体晶粒中 Cr, W, Ti 离子的固溶及纳米颗

粒的形成对材料起强化作用, 利于提高硬度, 但晶界处新生化合物使材料变脆, 大颗粒碳化物的形成不利于材料致密, 降低了硬度。 $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 和 Cr_3C_2 的添加有利于阻止晶粒长大, 每一相的添加量在 10%~20% 为宜, 两者添加总量在 30% 左右 ACW 复合材料硬度最佳。

参考文献

- [1] 郭景坤. 关于先进结构陶瓷的研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(2): 193-202.
- [2] 郭景坤. 中国结构陶瓷研究的进展及其应用前景[J]. 硅酸盐通报, 1995, 24(4): 18-25.
- [3] BECHER P F. Microstructural design of toughened ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(2): 255-261.
- [4] 许崇海. 复相陶瓷刀具材料设计、仿真及其应用研究[D]. 济南: 山东工业大学, 1998.
- [5] 许崇海, 黄传真, 李兆前, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 多相复合陶瓷材料的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(6): 538-544.
- [6] FU Chen-tsu, LI A+kang. The toughening behaviours of Cr_3C_2 particulate-reinforced Al_2O_3 composites[J]. J Mater Sci, 1996, 31: 4697-4704.
- [7] FU Chen-tsu, WU Jenn-ming, LI A+kang. Microstructure and mechanical properties of Cr_3C_2 particulate reinforced Al_2O_3 matrix composites[J]. J Mater Sci, 1994, 29: 2671-2677.
- [8] 王昕, 孙康宁, 尹衍升, 等. 纳米复合陶瓷材料研究进展[J]. 复合材料学报, 1999, 16(1): 105-108.

基金项目: 国家自然科学基金(50405047)和山东省自然科学基金(Y2001F02)资助项目

收稿日期: 2004-12-16; 修订日期: 2005-04-26

作者简介: 孙德明(1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事陶瓷模具材料研究与开发, 联系地址: 山东建筑工程学院(250014)。

(上接第 15 页)

- [10] 周丽敏. Al_2O_3 超细粉体在有机介质中的稳定性控制[J]. 陶瓷学报, 2003, 3(1): 47-50.
- [11] 张清岑, 黄苏萍. 非离子型超分散剂对 SiO_2 分散稳定性的影响[J]. 矿产综合利用, 2001, (4): 15-19.
- [12] 吉晓莉, 郭兵健. 改性 SiC 粉制备高固相含量 $\text{SiC}/$ 炭黑料浆的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2004, 26(1): 11-14.
- [13] 宋贤良, 陈玲. 不同颗粒尺寸 - Al_2O_3 粉体制备稳定浆料的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 7(31): 702-706.
- [14] 王浚, 高濂. 高固含量 Y-ZrP 悬浮液的流变学特性[J]. 无机材料学报, 1999, 14(4): 651-656.
- [15] 吴音, 周和平. AlN 基片流延浆料粘度的研究[J]. 电子元件与材料, 1993, (12): 21-24.

基金项目: 江苏省高技术研究计划项目(BG2002025)

收稿日期: 2004-11-18; 修订日期: 2005-05-09

作者简介: 姚义俊(1979-), 男, 博士研究生, 联系地址: 南京工业大学材料科学与工程学院(210009)。