

TiB₂-TiN 复合陶瓷刀具材料的显微结构和力学性能研究

Microstructure and Mechanical Properties of Ceramic Tool

Materials TiB₂-TiN

谷美林, 黄传真, 刘炳强, 邹 斌, 刘增文

(山东大学 机械工程学院先进射流研究中心, 济南 250061)

GU Mei-lin, HUANG Chuan-zhen, LIU Bing-qiang, ZOU Bin, LIU Zeng-wen

(Center for Advanced Jet Engineering Technologies (CAJET),

School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

摘要: 热压烧结制备了不同 TiN 含量的复合陶瓷刀具材料 TiB₂-TiN-(Ni, Mo), 对其性能测试表明, 随着 TiN 含量的增加, 材料的抗弯强度和断裂韧度逐渐提高, 但是材料的硬度在 TiN 的含量达到 40% (体积分数) 时却大幅度降低。利用 X 衍射(XRD)、扫描电镜(SEM) 和能谱(EDAX) 分析了复合材料的物相和显微组织, 结果表明, 烧结过程中生成了 MoNi 相; 随 TiN 含量增加, 材料从以沿晶断裂为主转变为同时有沿晶断裂和穿晶断裂的断裂模式; 裂纹扩展过程中有金属颗粒桥连现象。分析认为, 材料的主要增韧机制是延性相颗粒桥连和裂纹偏转。

关键词: TiB₂; TiN; 陶瓷刀具; 显微结构; 力学性能

中图分类号: TG711 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2006)11-0018-04

Abstract: The ceramic composites TiB₂-TiN-(Ni, Mo) with different contents of TiN were fabricated by hot press technology and the mechanical properties were measured. It can be found that the flexural strength and fracture toughness of the composites increase consistently with an increase in the TiN contents. But Vickers hardness of the composites deteriorates when the content of TiN reaches 40% (volume fraction). Microstructures of the composites were investigated by XRD, SEM and EDAX analysis. It shows that a new crystalline phase of MoNi appears after sintering. And the fracture pattern is changed from intergranular to transgranular mode when raising the TiN contents. Metal grain crack bridging and crack deflection improve the fracture toughness of the composites.

Key words: TiB₂; TiN; ceramic tool; microstructure; mechanical property

TiB₂ 陶瓷具有高熔点、高硬度、化学稳定性好、耐腐蚀性好, 而且具有高导热和导电性等一系列优点, 是一种很有前景的耐磨零件材料、刀具材料、磨料、合金添加剂以及电解铝阴极材料。TiB₂ 陶瓷的烧结性能和力学性能都很差, 在很大程度上限制了其应用。由于 TiB₂ 的自扩散系数很低, 导致烧结过程中致密化速度很低。所以普遍的观点认为^[1] 要得到致密的 TiB₂ 陶瓷, 必须经过长时间高温烧结, 但是由于 TiB₂ 是各向异性材料, 高温烧结会导致晶粒不规则生长和异常长大, 使材料的力学性能大幅度降低。一些学者分别研究了 Ni^[2,3], Fe-Ni^[4], Fe-Co-Ni^[5] 作烧结助剂的 TiB₂ 陶瓷材料, 发现烧结助剂的加入可以降低材料的烧结温度, 促进材料的致密化, 提高材料的力学性能, 但是材料的力学性能尤其是抗弯强度和断裂韧度仍然不能满足刀具材料的要求。

材料的复合是提高其力学性能的有效途径。有学者分别研究了 TiB₂-TiC^[6] 和 TiB₂-AlN^[7] 复合材料。文献[6] 发现加入 TiC 可以降低 TiB₂ 的烧结温度, 促进致密化, 从而提高其抗弯强度和断裂韧度; 文献[7] 认为适量加入 AlN 可以消除 TiB₂ 粉体表面的氧化物, 有利于材料的致密化, 使复合材料的抗弯强度和断裂韧度大幅度提高。

本工作用 Ni-Mo 作烧结助剂在较低的温度下制备了致密的 TiB₂-TiN-(Ni, Mo) 复合陶瓷刀具材料, 并研究了复合材料微观结构和力学性能。

1 实验方法

TiB₂-TiN-(Ni, Mo) 复合陶瓷原料粉末成分及配比如表 1 所示, 按表 1 的配比称量粉末, 添加适量的无

水乙醇, 用 WC 硬质合金球磨, 球磨机的转速为 800r/min, 混料和球磨 48h, 尔后真空干燥 20h, 过筛装料, 适当预冷压粉体, 然后装炉进行热压烧结。热压烧结工艺: 温度达到 910 ℃ 时预烧 10min, 加热至烧结温度 1530 ℃ 后, 逐步缓慢加压到 25MPa, 保温保压 60min, 然后随炉冷却, 热压烧结保护气体为氩气。

表 1 TiB₂-TiN-(Ni, Mo) 复合陶瓷的材料成分(体积分数/%)
Table 1 Composition of ceramic composites
TiB₂-TiN-(Ni, Mo) (volume fraction/%)

Sample	TiB ₂	TiN	Ni	Mo
No. 0	90	0	6.5	3.5
No. 1	80	10	6.5	3.5
No. 2	70	20	6.5	3.5
No. 3	60	30	6.5	3.5
No. 4	50	40	6.5	3.5

试样经过研磨抛光, 尺寸为 3mm×4mm×40mm, 采用三点弯曲法测抗弯强度, 跨距为 30mm, 加载速率为 0.5mm/min, 采用 15 个试样。Vickers 硬度测量时的加载载荷为 196N, 压痕测量数为 30 个, 断裂韧度的测量采用压痕法, 在 40 倍显微镜下测量压痕的大小和裂纹的长度, 采用以下公式计算断裂韧度值^[10]:

$$K_{IC} = 0.203HV a^{1/2} (c/a)^{-3/2}$$

其中: 2a, 2c 分别是压痕对角线长度和裂纹总长度 (mm); HV 是 Vickers 硬度 (GPa)。材料性能测试结果的平均值如表 2 所示。

表 2 TiB₂-TiN-(Ni, Mo) 的力学性能
Table 2 Mechanical properties of ceramic composites TiB₂-TiN-(Ni, Mo)

Sample	σ_f / MPa	K_{IC} / (MPa·m ^{1/2})	HV / GPa
No. 0	300	3.5	—
No. 1	510.8	5.85	18.94
No. 2	716.5	6.55	18.53
No. 3	862.7	7.25	18.13
No. 4	893.9	8.00	16.76

用 Hitachi S-750 扫描电镜观察断口形貌, 用 Hitachi S-2500 观察压痕裂纹扩展情况, 用 EDAX 分析微区成分, 用 Cu K 射线 XRD 分析物相。

2 显微结构分析

由表 2 可以看出, No. 3 材料的综合力学性能最好。图 1 是 No. 3 试样的 XRD 分析, 结果显示, 烧成后的材料主要物相有: TiB₂, TiN, MoNi, 没有发现

MB, M₂B, M₂₃B₆ (M 代表金属) 等脆性相。R. Gonzalez^[5] 研究发现 TiB₂ 在高温烧结过程中, 容易和原料中的杂质相反应, 生成 Ti(O, N, C), 这样就会游离出 B, 而 B 很容易和粘结金属反应生成脆性金属硼化物, 但是在初始粉末中加入适量的 Ti 粉可以避免 TiB₂ 与杂质相的反应, 从而避免脆性金属硼化物的生成。本实验没有发现脆性金属硼化物生成, 作者认为可能是原料中的少量杂质 Ti 先与 C, N 杂质反应, 从而抑制了 TiB₂ 与杂质相的反应, 也就避免了游离出 B 与粘结金属反应生成脆性金属硼化物, 这与 R. Gonzalez 的研究结果是一致的。还有研究发现^[8] TiB₂ 在高温可以直接和单相金属 Mo 和 Ni 反应, 生成脆性金属硼化物和 TiB, 但是在本实验中没有发现 TiB, 可以断定烧结过程中没有发生 TiB₂ 与金属相的直接反应, 这可能是由于 Mo 和 Ni 的亲合作用更强, 在 1310 ℃ 即可生成新相 MoNi 从而抑制了 TiB₂ 和金属相的反应。

材料烧结过程中没有出现脆性金属硼化物, 对复合材料的抗弯强度和断裂韧度都是有利的, 尤其是处于基体晶界处的延性相 MoNi 可以起到增韧的作用。

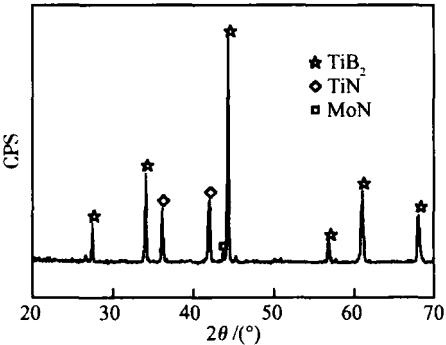


图 1 No. 3 试样的 XRD 图
Fig. 1 XRD spectrum of No. 3 sample

图 2 是四种材料的断口形貌, 从图中可以看出, 四种复合材料的气孔都很少, 致密度很高。复合材料的颗粒比较细小、均匀, 没有发现长棒状晶粒, 使得材料有较高的抗弯强度。从图 2a 可以看出, No. 1 的断口凹凸不平, 有晶粒拔出后留下的韧窝, 但是几乎没有穿晶解理的痕迹, 可以断定材料是以沿晶断裂为主。而由图 2b, c, d 可以看出 No. 2, No. 3 和 No. 4 中都有明显的穿晶断裂痕迹, 而且随 TiN 含量的增加穿晶解理比例逐渐增加, 由此可以推断, 随 TiN 含量的增加, 晶界的结合强度增强。这是随 TiN 含量增加, 材料抗弯强度增大的原因。

对比图 2a 和 d 可以发现, 图 2d 中的 TiN 颗粒形成了互相连通的网状结构, 图 2a 中的 TiN 颗粒是弥散在 TiB₂ 基体中。而且由于单相 TiN 的维氏硬度

(20GPa) 远低于 TiB_2 (32GPa), 导致当 TiN 的含量增加到 40% (体积分数, 下同) 时, 复合材料的维氏硬度

大幅度降低。
选取断裂韧性最高的 No. 4 试样作压痕裂纹的

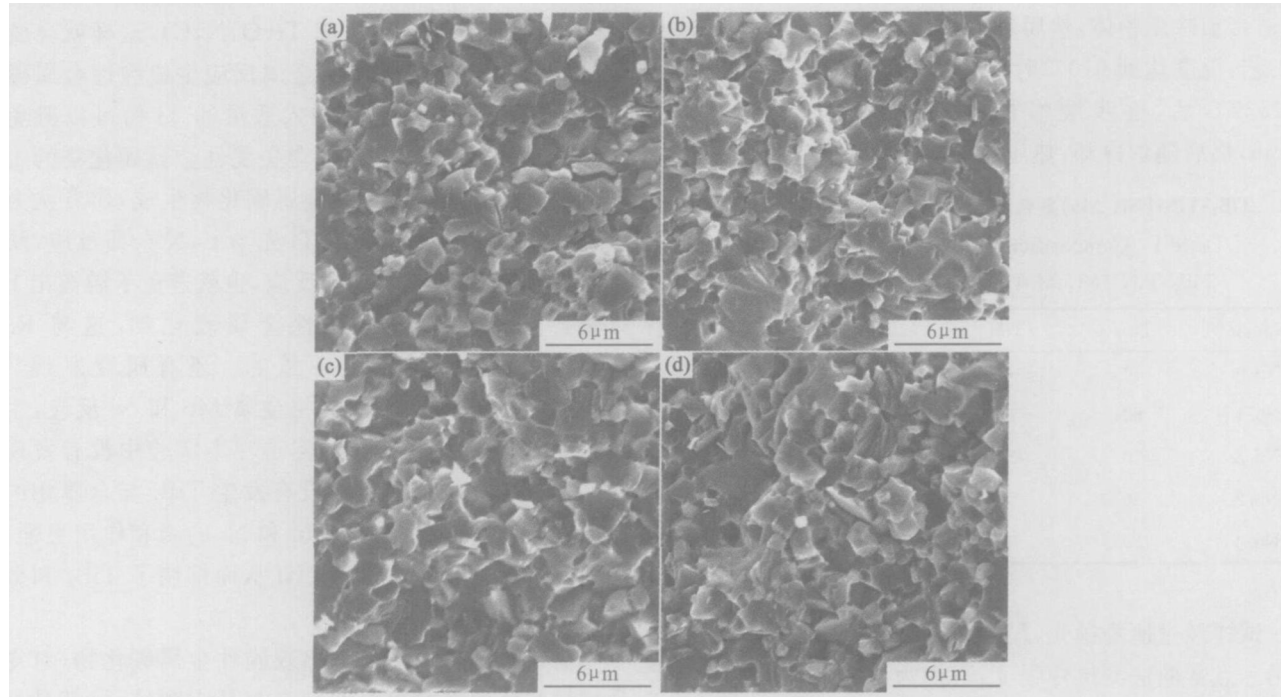


图 2 $\text{TiB}_2\text{-TiN-(Ni, Mo)}$ 复合陶瓷刀具材料的断口形貌 (a) No. 1 试样; (b) No. 2 试样; (c) No. 3 试样; (d) No. 4 试样

Fig. 2 Fracture morphology of the ceramic composites $\text{TiB}_2\text{-TiN-(Ni, Mo)}$
(a) sample No. 1; (b) sample No. 2; (c) sample No. 3; (d) sample No. 4

SEM 和 EDAX 分析, 结果如图 3 所示, 可以看出, 裂纹在扩展过程中发生了偏转和颗粒桥连, 图 3b 是桥连颗粒的能谱分析图, 其中的 Au 是扫描时喷在试样表面的, W 主要来源于原料杂质和球磨过程, Ti, Cr, Fe, Co 是 TiB_2 原料里的杂质。经过计算, 发现 Mo 和 Ni 的摩尔比接近 1:1, 这与 XRD 分析的结果是一致的。说明在材料中起桥连作用的是延性颗粒 MoNi 。在裂纹穿过延性颗粒的时候, 颗粒会发生塑性变形^[9], 消耗大量的断裂能, 这是复合材料的增韧机制之一。另外, 由于 TiN ($9.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 和 TiB_2 ($8.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 热膨胀系数差导致材料冷却过程中会在

TiB_2 晶界产生径向残余压应力, 而单相 TiB_2 材料, 由于热膨胀系数的各相异性, 在冷却过程中会在晶界产生径向残余张应力^[10], 由此可以得出, TiN 的加入可以消弱 TiB_2 晶界的径向残余张应力, 因此 $\text{TiB}_2\text{-TiN}$ 复合材料发生裂纹偏转时比单相 TiB_2 材料消耗的断裂能更多, 导致 $\text{TiB}_2\text{-TiN}$ 复合材料裂纹偏转增韧^[11] 效果更明显, 同时晶粒解理也可以吸收一部分断裂能。随 TiN 含量增加, 由热胀失配引起的应力场对基体晶界张应力的消弱作用逐渐增强, 导致复合材料在发生裂纹偏转时消耗的断裂能也逐渐增加, 这是随 TiN 含量增加复合材料断裂韧性提高的主要原因。

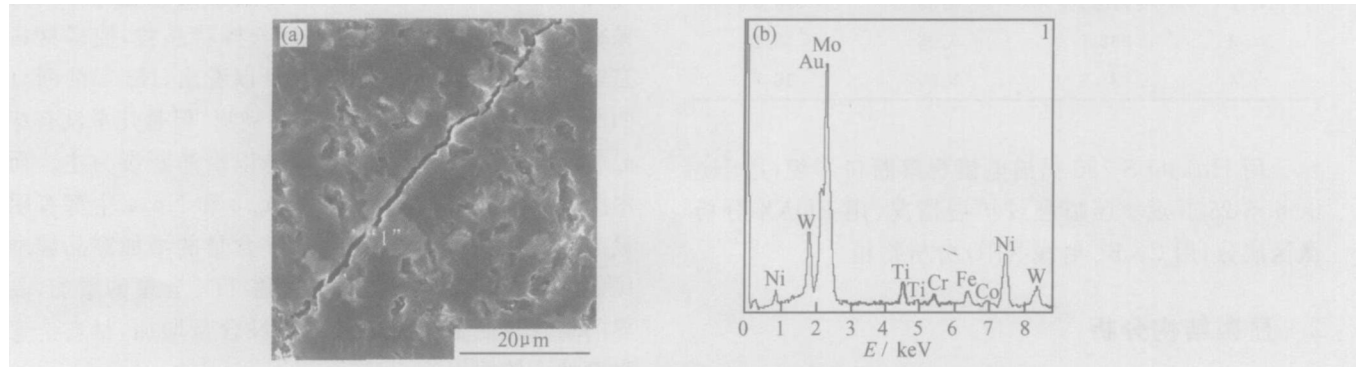


图 3 No. 4 试样的裂纹扩展和桥连颗粒能谱分析 (a) 裂纹扩展; (b) 点 1 能谱分析

Fig. 3 Crack propagation of No. 4 sample and EDAX spectrum of crack bridging grain
(a) crack propagation; (b) EDAX spectrum of 1 marked in (a)

3 结论

(1) 用(Ni, Mo)作助烧剂, 在 1530 ℃ 制备了致密的复合陶瓷刀具材料 TiB₂-TiN-(Ni, Mo), 烧结过程中生成的 MoNi 相能够避免脆性金属硼化物的生成。

(2) 随第二相 TiN 颗粒含量的增加, 材料的晶界不断得到强化, 使材料从以沿晶断裂为主转变为有大量的穿晶解理和沿晶断裂共同作用的断裂方式, 复合材料的增韧机制主要是金属颗粒桥连和裂纹偏转。

(3) 第二相颗粒 TiN 的加入大幅度改善了复合陶瓷材料的力学性能, 当 TiN 的含量达到 30% 时材料的综合力学性能最好, 抗弯强度比单相 TiB₂ 材料提高了约 187%, 断裂韧度也达到了 7.25 MPa·m^{1/2}。

参考文献

- [1] WANG W M, FU Z Y, WANG H, et al. Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 1045–1049.
- [2] ZHANG G J, JIN Z Z, YUE X M. Effects of Ni addition on mechanical properties of TiB₂-SiC composites prepared by reactive hot-pressing (RHP) [J]. Journal of Material Science, 1997, 32: 2093–2097.
- [3] EINARSRUD M A, HAGEN E, PETERSEN G, et al. Pressureless sintering of titanium diboride with nickel, nickel boride and iron additives[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(12): 3013–3020.
- [4] 苗明清, 傅正义, 张金咏, 等. TiB₂ 基金属陶瓷的显微结构与力学性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(1): 64–67.
- [5] GONZALEZ R, BARANDIKA M G, ONA D, et al. New binder phases for the consolidation of TiB₂ hardmetals [J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 216: 185–192.
- [6] BHAUMIK S K, DIVAKAR C, SINGH A K, et al. Synthesis and sintering of TiB₂ and TiB₂-TiC composite under high pressure [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 279: 275–281.
- [7] LI L H, KIM H K, KANG E S. Sintering and mechanical properties of titanium diboride with aluminum nitride as a sintering aid [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 973–977.
- [8] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [9] 理查德 J 布鲁克. 陶瓷工艺(17A 卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [10] BAUMGARTNER H R, STEIGER R A. Sintering and properties of titanium diboride made from powder synthesized in a plasma-arc heater [J]. J Am Ceram Soc, 1984, 67(3): 207–212.
- [11] 穆柏春. 陶瓷材料的强韧化[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [12] LUNDE O, OLSEN B, NISANCIOGLU. Pre treatment of AA6060 aluminum alloy for adhesive bonding[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002, 22: 143–150.
- [13] ASTRID B, FABRICE L, JOHN W. Anodising as pre treatment for structural bonding[J]. International Journal of Adhe-

- sion & Adhesives 2003, 23: 401–412.
- [14] OSBORNE J H, BLOHOWIAK K Y, TAYLOR S R, et al. Testing and evaluation of nonchromated coating systems for aerospace applications[J]. Progress in Organic Coatings 2001, 41: 217–225.
- [15] ASTM D 1002-01, Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal) [S]. Pennsylvania, USA: Annual Book of ASTM Standards, 2001.
- [16] 曾华梁, 杨家昌. 电解和化学转化膜[M]. 北京: 轻工业出版社, 1987.
- [17] 陈箴, 蔡其巩, 王仁智, 等. 工程断裂力学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1978.
- [18] WANG Q Y, PIDAPARTI R M. Static characteristics and fatigue behavior of composite repaired aluminum plates[J]. Composite Structures, 2002, 56: 151–155.

基金项目: 教育部优秀青年教师资助计划(No. 2003-79); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20030422012)

收稿日期: 2005-11-28; 修订日期: 2006-04-20

作者简介: 谷美林(1977–), 女, 博士生, 主要从事切削加工和高性能陶瓷刀具材料方面的研究, 联系地址: 山东大学南区, 机械工程学院博 2004, 济南市经十路 73 号(250061)。

(上接第 17 页)

- [5] BAKER A A. Fiber composite repair of cracked metallic aircraft components: practical and basic aspects[J]. Composites, 1987, 18(4): 293–307.
- [6] BAKER A A. Reinforcement of the F-111 wing pivot fitting with a boron/epoxy doubler system materials engineering aspects[J]. Composites, 1993, 24(6): 511–521.
- [7] 陈绍杰. 用复合材料技术修理金属飞机结构[J]. 航空制造工程, 1996, (9): 33–34.
- [8] 陈绍杰. 飞机复合材料结构修理—世纪之交复合材料的现状与发展[M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1998. 42–47.
- [9] 徐建新. 复合材料补片胶接修理技术的研究进展[J]. 航空学报, 1999, (4): 381–383.
- [10] 赵云峰. 表面处理对硅橡胶胶粘剂胶接性能的影响[J]. 化学与粘合, 2001, (2): 49–51.
- [11] 陈明安, 张新明, 蒋志军, 等. 铝及铝合金表面处理后的表面特征和粘接特性[J]. 化学与粘合, 2001, (6): 262–267.
- [12] LUNDE O, OLSEN B, NISANCIOGLU. Pre treatment of AA6060 aluminum alloy for adhesive bonding[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002, 22: 143–150.
- [13] ASTRID B, FABRICE L, JOHN W. Anodising as pre treatment for structural bonding[J]. International Journal of Adhe-

sion & Adhesives 2003, 23: 401–412.

- [14] OSBORNE J H, BLOHOWIAK K Y, TAYLOR S R, et al. Testing and evaluation of nonchromated coating systems for aerospace applications[J]. Progress in Organic Coatings 2001, 41: 217–225.
- [15] ASTM D 1002-01, Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal) [S]. Pennsylvania, USA: Annual Book of ASTM Standards, 2001.
- [16] 曾华梁, 杨家昌. 电解和化学转化膜[M]. 北京: 轻工业出版社, 1987.
- [17] 陈箴, 蔡其巩, 王仁智, 等. 工程断裂力学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1978.
- [18] WANG Q Y, PIDAPARTI R M. Static characteristics and fatigue behavior of composite repaired aluminum plates[J]. Composite Structures, 2002, 56: 151–155.

收稿日期: 2005-09-08; 修订日期: 2006-04-05

作者简介: 杨孚标(1967–), 男, 副教授, 在职博士研究生, 从事聚合物基复合材料成型与修复方面的研究, 联系地址: 湖南长沙国防科学技术大学航天与材料工程学院 502 教研室(410073)。