

Ti(C, N) 基金属陶瓷的烧结工艺研究

Study on Sintering Process of Ti(C, N)-based Cermets

严永林¹, 郑 勇¹, 刘文俊², 承 新¹, 赵能伟¹

(1 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016; 2 三峡大学 机械与材料工程学院, 湖北 宜昌 443002)

YAN Yong lin¹, ZHENG Yong¹,

LIU Wen-jun², CHENG Xin¹, ZHAO Neng-wei¹

(1 College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2 College of Mechanical and Materials Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China)

摘要: 采用真空烧结工艺制备了 Ti(C, N)基金属陶瓷, 研究了烧结温度和保温时间对 Ti(C, N)基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响, 并用 SEM 观察其断口形貌。结果表明: 随着烧结温度的升高, 金属陶瓷的组织逐渐变得均匀, 硬质颗粒逐渐球化, 且其环形相逐渐变得完整; 温度过高, 保温时间过长, 晶粒都会明显长大, 环形相变厚, 导致材料性能下降。经 1440 ℃ 烧结, 保温 60min, 可获得较佳的性能, 其抗弯强度达 1914 MPa, 硬度 HRA 达 90.1。

关键词: Ti(C, N)基金属陶瓷; 烧结温度; 保温时间; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TF125.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)01-0049-05

Abstract: Ti(C, N)-based cermets were produced by vacuum sintering. The effect of sintering temperature and holding time on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets was studied, and the fracture morphology was investigated by scanning electron microscope. The results show that, with the increasing of the sintering temperature, the microstructure of cermets became uniformity, and the ceramic grains got rounded, and the rim phase structure was completeness gradually. When the sintering temperature was too high or the holding time was too long, the rim phase was modified thicken, and the growing phenomenon of grains was obvious, the properties was decreased. The cermets sintered at 1440 ℃ for 60min showed the best mechanical properties. Their transverse rupture strength reached 1914 MPa, and the hardness reached 90.1.

Key words: Ti(C, N)-based cermet; sintering temperature; holding time; microstructure; mechanical property

Ti(C, N)基金属陶瓷是在 TiG-N+Mo 金属陶瓷基础上发展起来的^[1], 介于 WC 基硬质合金和超硬材料之间的一类新型工具材料。由于 Ti(C, N)基金属陶瓷刀具具有较高的硬度、耐磨性、红硬性、优良的化学稳定性、与金属间极低的摩擦系数, 以及良好的韧性和强度^[2-4], 已在日本等国家得到了成功的应用, 并且已显示了其作为传统的 WC-Co 合金替代材料的巨大潜力, 但目前反映出来的问题仍然是强韧性不足, 不断提高其强韧性仍是当前研究的主要方向。

在以前的 Ti(C, N)基金属陶瓷的研究工作中, 主要通过优化材料的成分、制备工艺和改进烧结方法等来提高金属陶瓷的性能^[5-9], 但关于烧结工艺对 Ti(C, N)基金属陶瓷组织和性能的影响, 至今报道较

少。烧结是 Ti(C, N)基金属陶瓷制备中最关键的工艺过程, 但在实际材料制备过程中, 需要对主要烧结工艺参数进行探索, 才有可能制备出高性能的材料。鉴于此, 本工作研究了不同的烧结温度和保温时间对纳米复合 Ti(C, N)基金属陶瓷的组织 and 性能的影响, 为制定最佳烧结工艺提供一定的依据, 从而对进一步提高材料的性能提供理论指导。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验所用材料为市售的 TiC, TiN, 纳米 TiC, 纳米 TiN, Ni, Mo, WC, Cr₃C₂, 石墨粉末, 其原始粉末的粒

度及氧含量见表 1 所示。表 1 中粒度采用 SA-CP3 粉末粒度测定仪测定, 氧含量采用 TG-136 氮氧分析仪测试。配制成分为 36% TiC-11% TiN-28% Ni-16%

Mo-6 9% WC-1 5% G-0 6% Cr₃C₂ (质量分数) 的混合料(其中 TiC 和 TiN 的微米粉和纳米粉质量比为 9 1)。

表 1 原始粉末的平均粒度及氧含量
Table 1 Mean particle size and oxygen content of raw powders

| Powder | TiC | TiN | Nano-TiC | Nano-TiN | Ni | Mo | WC | Cr ₃ C ₂ | C |
|------------------------------|------|------|-----------------|-----------------|--------|------|------|--------------------------------|------|
| Particle size/ μm | 2.51 | 3.00 | 20.00 10^{-3} | 14.00 10^{-3} | 1.70 | 3.20 | 4.45 | 3.35 | 5.50 |
| Mass fraction of oxygen/ % | 0.40 | 1.10 | < 1.00 | < 1.00 | < 0.30 | 0.10 | 0.56 | 0.31 | - |

混料采用湿混: 每 1000g 混合料中加入 350mL 无水乙醇, 球料比为 7 1(质量比), 采用 QM-1SP 行星式球磨机球磨, 球磨机转速为 250r/min, 混料时间为 24h。料浆的干燥在温度为 75 的红外干燥箱中进行。试样在 CM-T-5105 型电子万能试验机上压制而成: 压制压力为 270MPa, 保压时间为 60s。将压坯分别在 1400 60min, 1420 60min, 1440 60min, 1440 90min 的条件下进行烧结, 液相烧结阶段真空度 P 控制在 $10^0 \sim 10^{-2}$ Pa 之间。烧结工艺如图 1 所示。

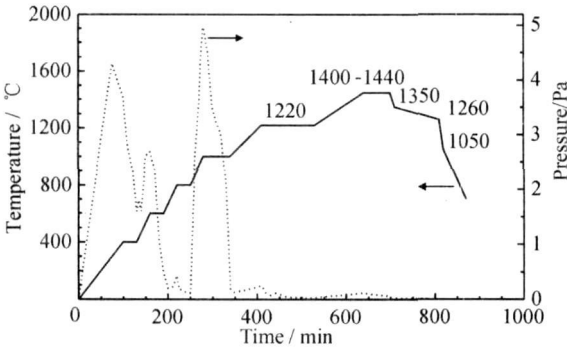


图 1 纳米复合金属陶瓷的真空烧结工艺及炉内真空度的变化曲线

Fig. 1 Vacuum sintering process of nanocomposite cermet and the vacuum variation in stove

1.2 性能测试

烧结好的试样在 CM-T-5105 型电子万能试验机上进行三点弯曲实验, 测定其抗弯强度, 试样尺寸为 5.0mm 6.5mm 32mm, 跨距为 14.8mm, 加载速率为 30N/s。

试样经磨制、抛光后, 用洛氏硬度计测量材料的硬度。每种烧结工艺试样取 5 个, 测定其横向断裂强度和硬度, 取算术平均值。

采用美国 FEI 公司的 QUANTA2000 型扫描电镜在背散射电子(BSE)模式下观察试样的显微组织; 在二次电子(BEI)模式下观察试样的断口形貌。

2 结果及讨论

2.1 烧结工艺参数对显微组织的影响

不同烧结工艺条件下 Ti(C, N) 基金属陶瓷的显微组织如图 2 所示。

由图 2a 可知, 对于主要硬质相由纳米级和微米级的粉末复合配制而成的试样, 试样在温度为 1400 下保温 60min 时, 其组织分布很不均匀, 细小的纳米颗粒有明显的团聚现象, 有些大的硬质颗粒表面出现了包覆相, 但包覆层不完整; 另外还形成了一些白芯-黑壳的结构。其形成机制可概括如下: 对于很细的 TiC, TiN 颗粒, 在液相出现前, 由于 WC, Mo₂C, TiC, TiN 等相之间发生扩散, 形成细小的、固溶的(W, Mo, Ti)(C, N), 随后当液相出现后, 在其表面析出一层重元素 Mo, W 含量较前者低的(W, Mo, Ti)(C, N) 固溶体, 因而成为芯部且为白色, 包覆层为浅黑色的结构。许多这种结构的形成说明, 液相烧结阶段的溶解析出过程已进行到了一定的程度, 但大颗粒表面包覆相不完整说明烧结进行得不充分。

由图 2b 可知, 在烧结温度升高到 1420 时, 颗粒团聚现象消失, 但还有少量的硬质颗粒, 表面包覆层不完整, 包覆层有的地方很薄, 这说明烧结温度偏低, 液相烧结过程进行的仍不充分。再比较图 2c 可知, 当烧结温度达到 1440 , 保温时间为 60min 时, 试样中大颗粒明显球化, 包覆层都很完整, 大颗粒也没有明显的长大, 同时仍存在大量的细小晶粒。这说明液相烧结已进行得较充分。

由图 2d 可知, 当烧结温度为 1440 , 保温时间延长为 90min 时, 试样中晶粒明显长大, 环形相过分增厚。由于保温时间是烧结体成型的主要阶段, 这一阶段可以使材料的各组分进行充分的物理化学变化, 随保温时间增加, 晶粒分布更加均匀, 芯-壳结构更加完整, 烧结体更加致密。如果保温时间过长, 将导致液相挥发加剧, 尤其 TiN 在高温下分解更加严重, 产生

N₂, 残留在烧结体内形成气孔, 严重影响材料的性能。而 N 的存在阻止 Mo 向 Ti(C, N) 的扩散及 Ti 向 Ni 的扩散, 抑制环形相的发展, 使 Ti(C, N) 晶粒得到细

化。因此, 环形相厚度增加, 环形相很脆, 从而对烧结体的性能影响很大。另外, 在更高的烧结温度 (1480) 也进行了烧结, 但试样都烧塌了。

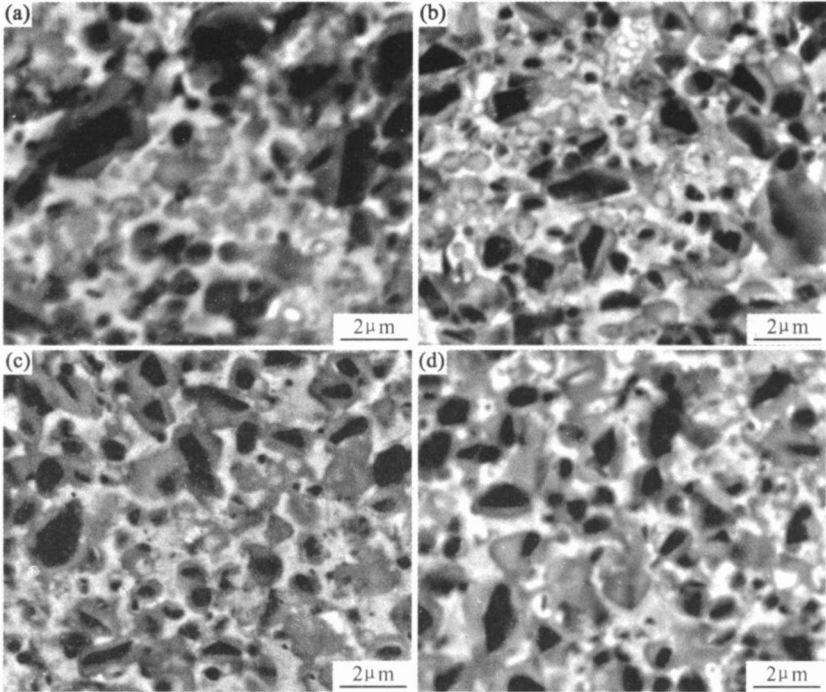


图 2 纳米复合 Ti(C, N)基金属陶瓷在不同烧结条件下的显微组织
(a) 1400 60min; (b) 1420 60min; (c) 1440 60min; (d) 1440 90min
Fig. 2 Microstructures of nano-composite Ti(C, N)-based cermets sintered under different conditions
(a) 1400 60min; (b) 1420 60min; (c) 1440 60min; (d) 1440 90min

对经过不同保温时间的烧结体的粘接相(接近表面区域)作能谱分析, 结果如图 3 和表 2 所示。由能谱分析可知, 保温时间不同对金属陶瓷的粘接相的成分有着明显的影响。金属粘接相 Ni 的变化很大, 这是由

于 Ni 的熔点低(1455), 随着保温时间的进一步延长, Ni 在高温挥发更加严重, 导致其在最终烧结体中含量降低。因此, 保温时间对最终烧结体的组织结构和化学成分具有显著的影响。

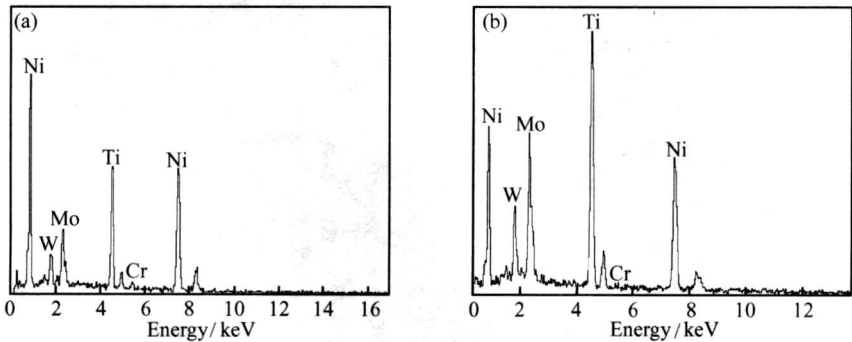


图 3 纳米复合 Ti(C, N) 基金属陶瓷粘接相的能谱分析 (a) 1440 60min; (b) 1440 90min
Fig. 3 Chemical composition of the binder phase of nano-composite Ti(C, N)-based cermet determined by EDS
(a) 1440 60min; (b) 1440 90min

2.2 烧结工艺参数对力学性能的影响

烧结, 其主要性能见表 3 所示。
由表 3 可知, 随着烧结温度的升高, 金属陶瓷的硬

Ti(C, N) 基金属陶瓷试样经过不同的烧结条件烧

表 2 纳米复合 Ti(C,N)基金属陶瓷粘结相中合金元素含量(质量分数/ %)

Table 2 Element content of the binder of nanocomposite Ti(C,N)-based cermet (mass fraction%)

| Element | | Ni | Ti | Mo | W | Cr |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 1440 | 60min | 55.24 | 18.91 | 13.01 | 11.43 | 1.40 |
| 1440 | 90min | 37.78 | 26.25 | 19.23 | 15.98 | 0.67 |

度和抗弯强度逐渐增加, 在 1440 烧结, 保温60min 时, 其抗弯强度可达 1914 2MPa, 硬度 HRA 达 90 1, 金属陶瓷具有较好的力学性能。这是因为随着烧结温度的升高, 包覆层结构逐渐完整, 阻碍了硬质相颗粒的聚集长大, 使硬质相颗粒细化和分布得较均匀, 且较完整的包覆层可增加硬质相与粘结相的界面结合强度, 使裂纹不易沿相界面扩展。在烧结温度为 1440 , 保

表 3 纳米复合 Ti(C,N) 基金属陶瓷在不同烧结条件下的性能

Table 3 Properties of the nanocomposite Ti(C,N)-based cermets sintered under different conditions

| Sintering temperature | holding time | 1400 | 60min | 1420 | 60min | 1440 | 60min | 1440 | 90min |
|----------------------------------|--------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Transverse rupture strength/ MPa | | 1433.3 | | 1677.9 | | 1914.2 | | 1534.1 | |
| Hardness (HRA) | | 88.7 | | 89.4 | | 90.1 | | 89.9 | |

温时间从 60min 延长到 90min 时, 金属陶瓷的抗弯强度却减小。根据位错塞积理论的 Hall-Petch 关系式及表 3 可知, Ti(C,N) 基金属材料的屈服应力与晶粒尺寸的关系满足于:

= 0 + Kd^{-1/2} (1)

式中: 为 0 2% 屈服应力; 0 为移动单个位错所需克服的点阵摩擦力; K 为常数; d 是平均晶粒尺寸。

从式(1)可见, 金属陶瓷的屈服强度与晶粒尺寸的平方根呈反比。因此随着保温时间的增加, 金属陶

瓷的晶粒长大, 所以材料的抗弯强度降低。另外, 过厚的环形相也是导致其抗弯强度下降的原因。从表 3 可知保温时间对硬度的影响不大。

对经过不同烧结工艺的试样进一步进行了断口分析, 图 4 为其断口形貌。从图 4 可以看出, Ti(C,N) 基金属陶瓷的断口形貌主要为: 硬质相颗粒和硬质相颗粒脱落凹坑+ 撕裂棱+ 撕裂棱上的韧窝+ 少量解理断裂的硬质相, 其中韧窝是粘结相包围硬质相颗粒, 在断裂过程中形成了以这些硬质相颗粒为中心的小凹坑;

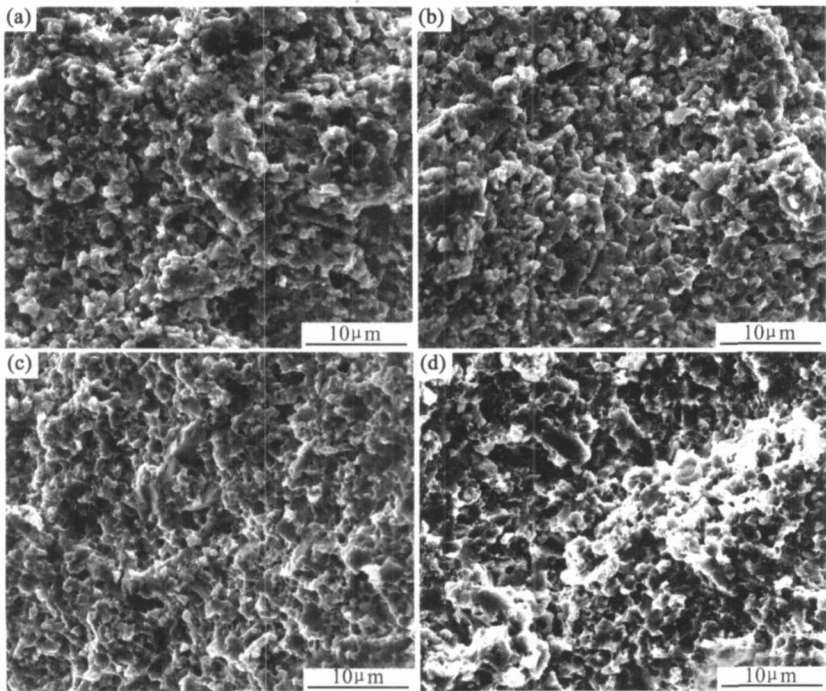


图 4 纳米复合 Ti(C,N)基金属陶瓷在不同烧结条件下的断口形貌

(a) 1400 60min; (b) 1420 60min; (c) 1440 60min; (d) 1440 90min

Fig. 4 Fracture appearances of nanocomposite Ti(C,N)-based cermets sintered under different conditions

(a) 1400 60min; (b) 1420 60min; (c) 1440 60min; (d) 1440 90min

撕裂棱为粘结相被撕裂而产生的;硬质相颗粒和硬质相颗粒脱落凹坑为硬质相晶粒沿晶脱节而产生(所谓脱节,就是因为硬质相与粘结相之间结合得不是很好,在结合处存在微孔,在弯曲断裂过程中,这些微孔沿硬质相的边界聚集长大,最终使硬质相与粘结相脱开)。对图 4a, b 的断口分析表明,试样中都有孔洞存在,图 4a 中孔洞尺寸比图 4b 大且多,说明烧结温度过低,未能使烧结体中的孔洞全部闭合,随着温度的升高,烧结体逐渐致密。由图 4c 可以看出,经 1440 60min 烧结的试样断口,有较发达的撕裂棱,韧窝也相对较多,沿晶断裂的成分相对较少,并且形貌整体层次感强,粘接相有明显的塑性变形,消耗了大量的能量,提高了陶瓷的强度。从图 4d 看出,断口也有撕裂棱和韧窝,但比图 4c 要少,晶粒棱角钝化,部分韧窝较大,说明保温时间过长,硬质相颗粒过分长大,金属陶瓷强度下降。

3 结论

(1)随着烧结温度的升高,金属陶瓷的组织逐渐变得均匀,硬质颗粒逐渐球化,且其表面的环形相逐渐变得完整;温度过高,保温时间过长,晶粒都会明显长大,环形相变厚。

(2)随着烧结温度的升高,金属陶瓷的抗弯强度和硬度均逐渐增加。保温时间延长,金属陶瓷的抗弯强度降低,硬度略有下降。对于纳米复合 Ti(C, N)基金属陶瓷采用 1440 60min 真空烧结,烧结体的性能最佳,其抗弯强度达 1914.2MPa,硬度 HRA 达 90.1。

参考文献

- [1] CLARK E B, ROEBUCK B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets [J]. *International Journal of Re-*
-
- [6] PATER R H. Interpenetrating polymer network approach to tough and microcracking resistant high temperature polymers II: LaRG-RP4I [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31(1): 20- 27.
 - [7] PATER R H. Interpenetrating polymer network approach to tough and microcracking resistant high temperature polymers III: LaRG-RP7I [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31(1): 28- 33.
 - [8] PATER R H. Tough high performance simultaneous semi-interpenetrating polymer network [P]. *NASA Patent*: LAR 14339-1, 1989-11-02.
 - [9] PATER R H. Improving processing and toughness of a high per-

fractory Metals and Hard Materials, 1992, 11(1): 23- 33.

- [2] VIATTE T, BOLOGNINI S, GUTARD T, et al. Investigation into the potential of a composite combining toughness and plastic deformation resistance [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1999, 17: 79- 89.
- [3] ETTMAYER P, KOLASKA H, LENGAUER W, et al. Ti(C, N) cermets-metallurgy and properties [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1995, 13: 343- 351.
- [4] BOLOGNINI S, FEUSIER G, MARI D, et al. High temperature mechanical behaviour of Ti(C, N)-Mo-Co cermets [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1998, 16: 257- 268.
- [5] 丰平, 郑勇, 刘文俊, 等. N 含量对超细 Ti(C, N)基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34: 479- 481.
- [6] RUSSIAS J, CARDINAL S, AGUNI Y, et al. Influence of titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiG-based cermets [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2005, 23: 358- 362.
- [7] BELLOSI A, MEDRI V, MONTEVERDE F. Processing and properties of Ti(C, N) WC based materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84 (11): 2669- 2676.
- [8] ZHENG Y, WANG S X, YOU M, et al. Fabrication of nanocomposite Ti(C, N)-based cermet by spark plasma sintering [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92: 64- 70.
- [9] NI X J, QI L H, WANG W, et al. Study of Ti(C, N)-based cermets fabricated by pressureless-HIP sintering [J]. *Key Engineering Materials*, 2005, 280- 283: 1417- 1420.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674057)

收稿日期: 2007-08-28; 修订日期: 2007-12-12

作者简介: 严永林(1980-), 男, 硕士研究生, 主要从事金属基复合材料及表面技术研究, 联系地址: 南京航空航天大学 238[#] 信箱(210016)。E-mail: xinyu1062@163.com

(上接第 48 页)

- [6] PATER R H. Interpenetrating polymer network approach to tough and microcracking resistant high temperature polymers II: LaRG-RP4I [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31(1): 20- 27.
- [7] PATER R H. Interpenetrating polymer network approach to tough and microcracking resistant high temperature polymers III: LaRG-RP7I [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31(1): 28- 33.
- [8] PATER R H. Tough high performance simultaneous semi-interpenetrating polymer network [P]. *NASA Patent*: LAR 14339-1, 1989-11-02.
- [9] PATER R H. Improving processing and toughness of a high per-

formance composite matrix through an interpenetrating polymer network [J]. *SAMPE J*, 1990, 26(5): 19- 26.

- [10] 丛培红, 李同生, 张绪寿, 等. 交联/线型聚酰亚胺高分子合金的性能和结构 [J]. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(6): 61- 63.

基金项目: 先进复合材料国防科技重点实验室基金资助项目(51460010 105BQ0101)

收稿日期: 2007-04-26; 修订日期: 2007-10-17

作者简介: 王文俊(1967-), 女, 副教授, 从事复合材料树脂基体的改性研究, 联系地址: 北京理工大学材料学院(100081)。E-mail: wangwenjun318@sina.com