

TiN 含量对 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷微观结构 和力学性能的影响 *

王全兆¹⁾ 刘越¹⁾ 关德慧¹⁾ 于宝海¹⁾ 陈志亮²⁾ 毕敬¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 沈阳市工程质量监督站, 沈阳 110002

摘要 采用粉末冶金真空烧结方法制备了 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷. 研究了 TiN 含量对 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷微观结构与力学性能的影响. 结果表明, TiN 的加入既改变了金属陶瓷硬质相颗粒的尺寸, 使其变小, 也改变了硬质相颗粒的形貌, 使其由圆形变为多边形; 随 TiN 含量的增加, 金属陶瓷的抗弯强度均出现先增加后降低的规律, 但在较低的烧结温度下, 抗弯强度在 TiN 含量为 4% 时达到最大值, 而在较高的烧结温度下, 抗弯强度在 TiN 含量为 6% 时达到最大值; 硬度在 TiN 含量 $\leq 10\%$ 时变化不明显, TiN 含量 $> 10\%$ 时硬度急剧下降; 抗弯断口以穿晶解理为主要的断裂模式.

关键词 Ti(C, N)/NiCr, 金属陶瓷, 微观结构, 力学性能

中图法分类号 TB113, TB333

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)11-1121-06

EFFECT OF TiN CONTENT ON MICROSTRUCTURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ti(C,N)/NiCr CERMETS

WANG Quanzhao¹⁾, LIU Yue¹⁾, GUAN Dehui¹⁾, YU Baohai¹⁾, CHEN Zhiliang²⁾, BI Jing¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Project Quality Supervision Station of Shenyang, Shenyang 110002

Correspondent: LIU Yue, associate professor, Tel: (024)23971749, Fax: (024)23971750,

E-mail: yliu@imr.ac.cn

Supported by National High Technical Research and Development Programme of China

(No.2002AA331060) and Natural Science Foundation of Liaoning Province

(No.20032014)

Manuscript received 2005-06-30

ABSTRACT Ti(C,N)/NiCr cermets were vacuum sintered by powder metallurgy technology. The effects of TiN additions on microstructures and mechanical properties of Ti(C, N)/NiCr cermets were investigated. Results revealed that the hard phase particles were refined and the morphology of the particles changed from a circular to a polygonal shape by the additions of TiN because of the formation of Ti(C,N) solid solution; With increasing TiN additions, the bonding strength increased to the maximum values at 4%TiN content during low sintering temperature and at 6%TiN content during high sintering temperature, respectively, and then decreased. Hardness changed little when TiN addition was less than 10%, but decreased dramatically when TiN addition exceeded 10%. Fracture photograph showed that trans-granular fracture was the main failure mode because of the good interface bonding strength between binding phase and ceramic hard phase.

KEY WORDS Ti(C, N)/NiCr, cermet, microstructure, mechanical property

TiC 基金属陶瓷具有硬度高、密度低、耐高温及耐磨

损等优良的力学性能和物理性能, 是一种很有发展前途的结构材料^[1,2]. 特别是 TiC 基金属陶瓷在高温下仍具有与 WC-Co 硬质合金相媲美的红硬性、耐磨性、热稳定性, 目前在石油化工、金属加工及模具制造领域中都得到了较为广泛的应用^[3-5].

* 国家高技术研究发展规划项目 2002AA331060 和辽宁省自然科学基金项目 20032014 资助

收稿日期: 2005-06-30

作者简介: 王全兆, 男, 1980 年生, 博士生

TiC 基金属陶瓷的发展迄今为止已经经历了 TiC/Ni, TiC/NiMo, Ti(C, N)/NiMo 到 Ti(C, N)/

表 1 TiC 与 TiN 的一些基本数据^[3,6]
Table 1 Basic data for TiC and TiN^[3,6]

	Melting temp. °C	Micro-hardness GPa	Density g/cm ³	Electrical resistivity μΩ·cm	Thermal conductivity W/°C	Lattice parameter nm	Young's modulus GPa	Solubility in Ni at 1400 °C mass fraction, %
TiC	3140	32	4.92	68	10	0.4322	491	11
TiN	2930	20	5.22	25	23	0.4242	600	<0.5

NiCo 等几个阶段. 随金属陶瓷的发展, 硬质相由单一相 TiC 到复合相 Ti(C,N) 等; 粘结相由单一金属 Ni 到 NiMo, NiCo 合金等^[6]. 近年来, NiCr 作为一种新的粘结相也引起研究者的兴趣, NiCr 粘结相对硬质相有更令人满意的润湿性, 相当显著地提高了金属陶瓷的韧性、高温强度、抗氧化能力和耐腐蚀能力^[7-9]. 此外, 少量的 Al, Ti 添加到 NiCr 粘结相中还可以在烧结过程中沉淀析出 γ' 相以增强粘结相的强度, 提高金属陶瓷的力学性能^[7,10].

Ti(C, N) 基金属陶瓷是在 TiC 基金属陶瓷基础上发起来的一种具有更高的红硬性、力学性能、抗氧化能力和更高热导率的新型金属陶瓷, 是 TiC 基金属陶瓷发展的必然趋势^[6,11,12]. 然而以 NiCr 作为粘结相的 Ti(C, N) 基金属陶瓷尚少见报道. 本文在前期工作^[13]的基础上, 以 TiN 替代部分 TiC, 研究了在真空烧结条件下 TiN 含量对 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷微观结构和力学性能的影响.

1 实验方法

以 TiC 和 TiN (其性能对比见表 1) 为硬质相, 以 NiCr 为粘结相, 采用粉末冶金真空烧结方法制备 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷, 硬质相 (TiC+TiN) 含量 (质量分数) 为 44%, 粘结相 NiCr 以 80Ni-20Cr 的比例添加, 其中添加了少量的 Mo 以增强粘结相与硬质相之间的润湿性, 添加了微量的 Al, Ti 元素增强粘结相的力学性能, 其成分见表 2. 所用粉末 TiC, TiN, Ni, Cr, Mo, Al, Ti 平均粒度分别为 3.5, 0.7, 43, 43, 38, 38, 38 μm. 试样制备工艺为: 将 TiC, TiN, Ni, Cr, Mo, Al, Ti 粉按确定

表 2 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷的化学成分

Table 2 Chemical composition of Ti(C, N)/NiCr cermets

Sample series	Composition, mass fraction, %		
	TiC	TiN	80Ni-20Cr ¹⁾
1	44	0	56
2	40	4	56
3	38	6	56
4	36	8	56
5	34	10	56
6	32	12	56
7	30	14	56

1) containing minor amounts of Mo, Al and Ti

的质量比置于混料机中 (球料比为 5 : 1) 干混 6 h, 混好的料加入一定量的成型剂, 干燥后造粒, 然后在 150 MPa 压力下冷压成型, 再把压坯置于真空烧结炉中, 分别在不同的烧结温度下保温 40 min, 烧制成 5 mm×5 mm×45 mm 的条形试块.

试样横截面经机械抛光后在 SHIMADZU SSX-550 扫描电镜下观察其微观结构. X 射线衍射 (XRD) 分析在 Rigaku 12 kW 衍射仪上进行, 采用 CuK α 辐射, 电压 56 kV, 管电流 182 mA.

用 Archimedes 法测定试样的密度, 并计算转换成相对致密度. 在 WJ-10B 型万能实验机上采用三点弯曲法进行抗弯强度实验, 加载速率为 0.5 mm/min, 同一成分均测定 5 个试样取算术平均值. 用洛氏硬度计测量试样的硬度, 每个成分的试样测多点取其平均值. 用 SHIMADZU SSX-550 扫描电镜 (SEM) 观察抗弯试样断口的显微形貌.

2 实验结果与讨论

2.1 TiN 对金属陶瓷烧结过程及微观组织的影响

为了研究 TiN 含量在金属陶瓷烧结过程中的影响, 将不同 TiN 含量的金属陶瓷分别在 1250, 1300, 1350, 1400 °C 烧结温度下各保温 40 min 以后, 测量其收缩量与烧结温度的关系, 如图 1 所示. 可见, TiN 的含量对 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷的烧结过程影响非常明显. 随 TiN 含量的增加, 金属陶瓷的致密化温度升高, 致密化温

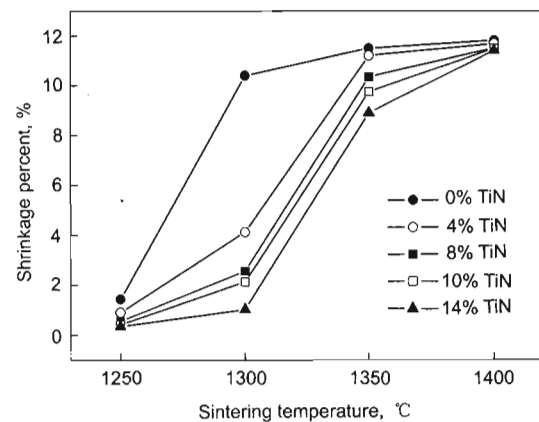


图 1 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷烧结温度与收缩量的关系

Fig.1 Shrinkage curves of Ti(C, N)/NiCr cermets sintered at different sintering temperatures for 40 min

度区间变宽,这主要是由于 TiN 与粘结相的润湿性差、TiN 在液态粘结相中的溶解度小,因此添加 Ti(C, N) 基金属陶瓷需较高的温度才能形成比较致密的烧结体。

由于 TiC 和 TiN 具有相同的 NaCl 型晶体结构, TiC 中的 C 原子可被 N 原子取代从而生成连续的 $Ti(C_{1-x}, N_x)$ 固溶体,其中 $0 \leq x \leq 1$ 。而 TiN 的晶格常数较 TiC 的要小,因此, $Ti(C_{1-x}, N_x)$ 的晶格常数随 x 的增大而减小^[6]。为分析本研究过程中 Ti(C, N) 的形成过程,选取 8%TiN 含量的金属陶瓷进行 X 射线衍射分析,其结果如图 2 所示。可见,在 1250 °C 烧结时, TiN 的含量已明显减少, TiC 的衍射峰稍向右偏移,晶格常数减小。说明在此温度下已有部分 TiN 与 TiC 形成了 Ti(C, N) 固溶体。随烧结温度的升高, TiN 峰逐渐消失, TiC 峰逐渐右移且宽化成为 Ti(C, N) 峰。与此同时,粘结相中 Cr 的衍射峰在 1250 °C 烧结时便已经消失, Ni 的衍射峰左移,晶格常数变大, Ni, Cr 形成了 NiCr 合金。

图 3 为 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷在 1400 °C 烧结温度下保温 40 min 后的典型微观结构照片。可见,随 TiN 含量的增加,金属陶瓷硬质相颗粒的尺寸和形貌均发生了比较明显的变化。对比图 3a, c 可以看出,添加 8%TiN 比未加 TiN 时硬质相颗粒明显变小,而且颗粒尺寸相对

均匀,这与 Ti(C, N) 固溶体的热稳定性高于 TiC 与 TiN 有关^[12],在烧结过程中 TiC 与 TiN 形成 Ti(C, N) 后不易溶解在粘结相中,因此不容易发生先溶解再析出后长大的现象。尽管 TiN 加入后细化了金属陶瓷硬质相颗粒的尺寸,但其细化程度并非与 TiN 的含量成线性关系。对比不同 TiN 含量时金属陶瓷硬质相颗粒尺寸,发现添

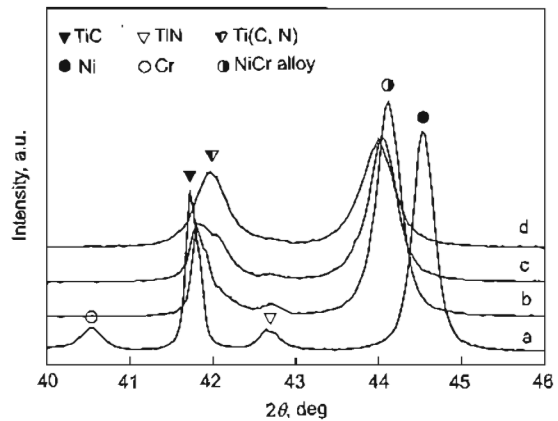


图 2 Ti(C, N)/NiCr(8%TiN) 金属陶瓷的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of TiC/NiCr(8%TiN) cermets before sintering (a), sintered at 1250 °C (b), 1300 °C (c) and 1400 °C (d)

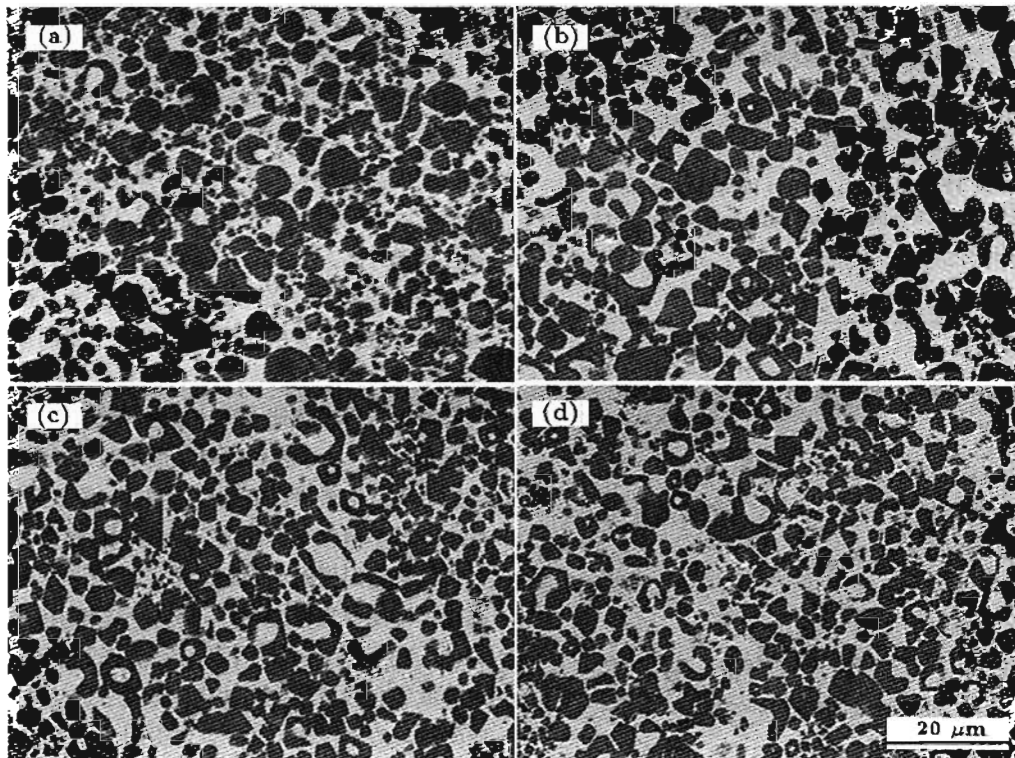


图 3 Ti(C,N)/NiCr 金属陶瓷的 SEM 像

Fig.3 SEM images of Ti(C, N)/NiCr cermets sintered at 1400 °C without (a) and with additions of 6%TiN (b), 8%TiN (c) and 14%TiN (d), the size and morphology of hard phase particles changed obviously with TiN addition

加 8%TiN 比未添加 TiN 时硬质相颗粒明显细化, 而添加 14%TiN 时硬质相颗粒尺寸却未进一步细化. 未加 TiN 时硬质相颗粒多呈圆形, 添加 TiN 后, 颗粒呈多边形. 文献 [13] 指出, 在 TiC/NiCr 金属陶瓷中加入 Mo 后由于在硬质相颗粒周围形成了一层 (Ti, Mo)C 固溶体, 钝化了硬质相颗粒的尖锐棱角, 使得硬质相颗粒由方形变成了圆形, 而本研究中由于 TiN 的加入, 阻碍了 TiC 与 Mo 形成 (Ti, Mo)C 的反应, 使得硬质相颗粒呈现出了图 3 所示形貌.

2.2 TiN 对金属陶瓷力学性能的影响

将不同 TiN 含量的金属陶瓷分别在 1380, 1400, 1420 和 1440 °C 保温 40 min 进行烧结, 测量不同烧结温度下 TiN 的加入量对金属陶瓷抗弯强度和硬度的影响, 分别如图 4 和图 5 所示.

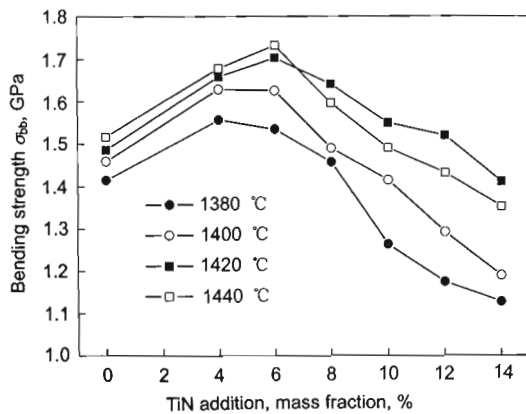


图 4 不同烧结温度下 TiN 含量对 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷抗弯强度的影响

Fig.4 Effect of TiN addition on the bending strength of Ti(C, N)/NiCr cermets at different sintering temperatures

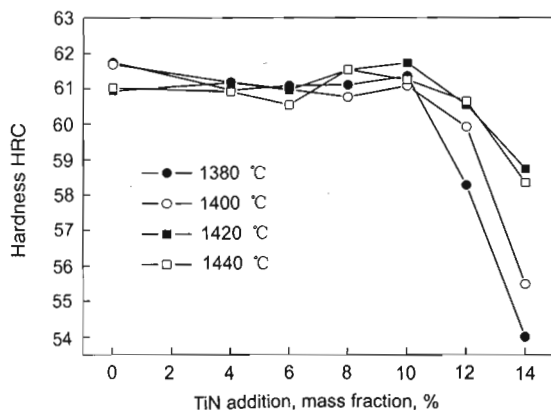


图 5 不同烧结温度下 TiN 含量对 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷硬度的影响

Fig.5 Effect of TiN addition on the hardness of Ti(C, N)/NiCr cermets at different sintering temperatures

由图 4 可见, 在不同的烧结温度下, 随 TiN 含量的增加, 金属陶瓷的抗弯强度均出现了先增加后降低的规律. 在 1380 和 1400 °C 烧结时, 金属陶瓷的抗弯强度最大值对应的 TiN 含量为 4%, 而在 1420 和 1440 °C 烧结时, 金属陶瓷的抗弯强度最大值对应的 TiN 含量为 6%.

图 6 为 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷的抗弯断口形貌. 断口特征显示为大量硬质相颗粒的穿晶解理、粘结相被撕裂而产生的撕裂棱以及硬质相颗粒之间的沿晶断裂. 大量硬质相颗粒的穿晶解理说明硬质相颗粒与粘结相之间具有良好的界面结合强度, 而 Ti(C, N) 颗粒中存在较多的滑移系 [14], 因此, 断裂时裂纹很容易沿着滑移面将 TiC 颗粒剥离, 尤其是 TiC 颗粒尺寸较大时, 出现了比较完整的解理晶面和河流状条纹. 撕裂棱是粘结相断裂时发生了明显的塑性变形, 即粘结相在断面上隆起, 并逐渐变细形成山脊状. 由于裂纹沿晶界扩展所需能量较少, 因此在硬质相颗粒相连的地方比较容易发生沿晶断裂.

加入 TiN 后金属陶瓷抗弯强度提高的原因主要有两个: 一是与显微结构的变化有关. TiN 的加入有效的细化了金属陶瓷中硬质相颗粒的尺寸, 而由 Hall-Petch 公式可知, 组织的细化可以明显提高材料的屈服强度. 二是与所制备金属陶瓷的物理性质有关. 由于金属陶瓷断裂时主要发生脆性断裂, 脆性断裂时的 Griffith-Orowan 方程如下

$$\sigma_c = \sqrt{\left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a}\right)}$$

其中 σ_c 为脆性断裂时裂纹伸展的临界应力; E 为弹性模量; γ_s 为随裂纹伸长而增加的塑性变形功; a 为裂纹长度的一半. 脆性断裂时裂纹伸展有临界应力随材料弹性模量的提高而增大, 而 TiN 的弹性模量大于 TiC 的弹性模量 [6], 因此用 TiN 替代部分 TiC 后使得金属陶瓷的弹性模量升高, 故按照 Griffith-Orowan 方程, 添加 TiN 后金属陶瓷的抗弯强度提高. 但是, 当 TiN 含量超过一定数量后金属陶瓷的抗弯强度呈现下降的规律 (见图 4). 尤其是在 1440 °C 烧结时, 当 TiN 含量超过 6% 时, 金属陶瓷的抗弯强度迅速下降, 其性能较 1420 °C 烧结时低. 分析其原因, 由于在较低烧结温度时 $Ti(C_{1-x}, N_x)$ 固溶体的形成自由能最小值位于富氮侧, 而较高温度时其形成自由能最小值位于富碳侧, 因此, 富氮 Ti(C, N) 固溶体在较低烧结温度时更稳定, 而富碳 Ti(C, N) 固溶体在较高烧结温度时更稳定 [15]. 因此, 提高烧结温度时, 富氮 Ti(C, N) 向富碳 Ti(C, N) 转变, 从而发生脱氮现象, 脱出的氮气会残留在烧结体中, 降低了烧结体的致密度, 从而降低其力学性能, 这一点可由图 7 证实, 也与文献 [11] 的报道相符.

不同烧结温度下 TiN 含量与金属陶瓷硬度的关系如图 5 所示, 当 TiN 含量 $\leq 10\%$ 时, 烧结温度及 TiN 含量对金属陶瓷的硬度影响不明显, 保持在 HRC=61—62

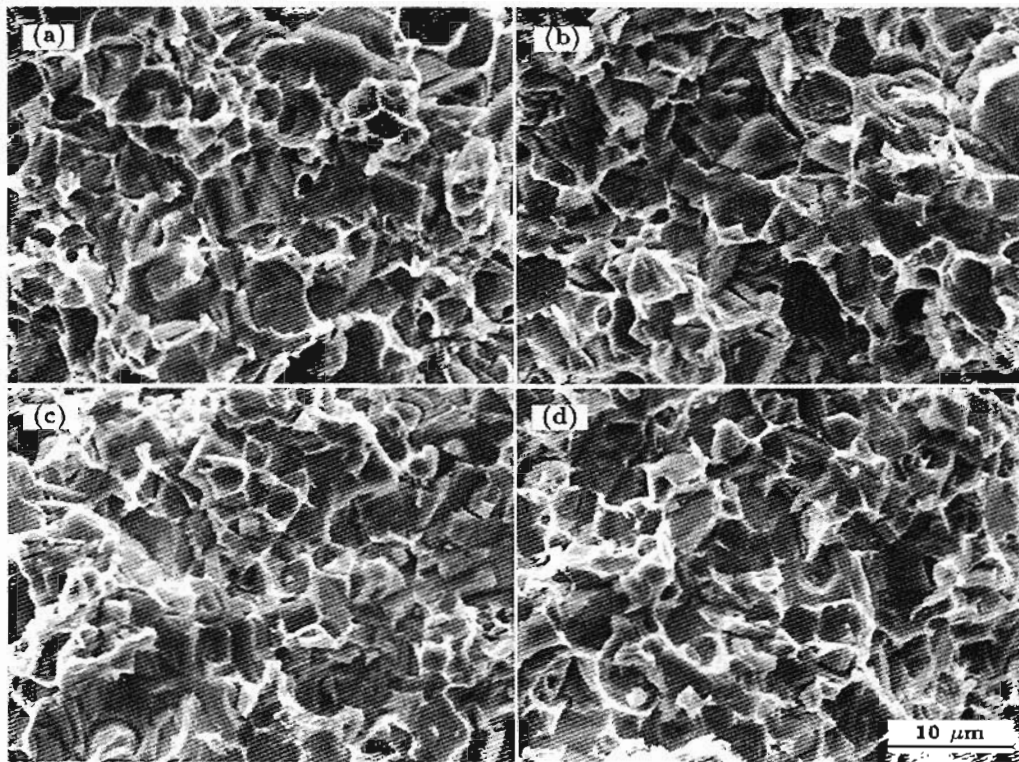


图 6 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷的断面形貌

Fig.6 SEM fractographs of Ti(C, N)/NiCr cermets sintered at 1420 °C without (a) and with additions of 6%TiN (b), 8%TiN (c) and 14%TiN (d), showing the main fracture model is the transgranular fracture of hard phase particles

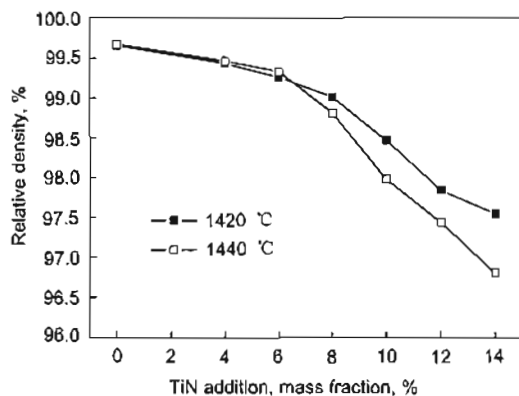


图 7 不同烧结温度下 TiN 含量对 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷相对致密度的影响

Fig.7 Effect of TiN addition on the relative density of Ti(C, N)/NiCr cermets at different sintering temperatures

之间, TiN 质量为 4% 时硬度稍降低, 10% 时硬度又略有提高, 当 TiN 含量 >10% 后, 其硬度迅速下降, 但随烧结温度的提高, 金属陶瓷硬度下降相对平缓. 分析其原因, 这是由于 TiN 较 TiC 的硬度低, 所以形成的 Ti(C, N) 固溶体的硬度随 N 含量的增加而线性降低^[6], 因此, 金

属陶瓷的硬度随 TiN 含量的增加而略有降低; 同时由于 TiN 的加入细化了硬质相颗粒, 且使得硬质相颗粒尺寸、分布都更均匀, 从而使得金属陶瓷的硬度又略有提高; 再加上 TiN 的加入对金属陶瓷烧结致密度的影响, 使得金属陶瓷的硬度随致密度的降低而下降. 综合这三方面的因素, 金属陶瓷的硬度和烧结温度与 TiN 含量的关系出现了如图 5 所示的规律.

3 结论

(1) TiN 的加入明显提高了 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷的迅速致密化温度区间. TiN 的加入既改变了 Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷硬质相颗粒的尺寸, 使其细化, 也改变了硬质相颗粒的形貌, 使其由圆形变为多边形.

(2) Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷的抗弯强度随 TiN 的增加呈现先增加后降低的规律, 在较低的烧结温度下, 抗弯强度最大值对应的 TiN 含量为 4%, 而在较高的烧结温度下, 抗弯强度最大值对应的 TiN 含量为 6%. 硬度在 TiN 含量 ≤10% 时变化不明显, TiN 含量 >10% 后硬度急剧下降.

(3) Ti(C, N)/NiCr 金属陶瓷粘结相与硬质相之间具有较高的界面结合强度, 抗弯断面以硬质颗粒的穿晶断裂为主要的断裂模式.

参考文献

- [1] Ettmayer P, Lengauer W. *Powder Metall Int*, 1989; 21(2): 37
- [2] Ettmayer P, Kolaska H. *Metall*, 1989; 43: 742
- [3] Ettmayer P, Kolaska H, Legnauer W, Dreyer K. *Int J Refract Met Hard Mater*, 1995; 13: 343
- [4] Qian Z L, Xiong W H. *Mater Rev*, 1996; (5): 8
(钱中良, 熊惟皓. 材料导报. 1996; (5): 8)
- [5] Guan D H, Yu B H, Bi J. *Powder Metall Technol*, 1998; 16(1): 36
(关德慧, 于宝海, 毕敬. 粉末冶金技术. 1998; 16(1): 36)
- [6] Zhang S. *Key Eng Mater*, 1998; 521: 138
- [7] Zhu L J, Tang M, Yu B H, Liu Y, Tian Y W. *J Mater Eng*, 2001; 10: 6
(朱丽娟, 唐猛, 于宝海, 刘越, 田彦文. 材料工程. 2001; 10: 6)
- [8] Liu Y, Yu B H, Guan D H, Wang Z B, Bi J. *J Mater Sci Lett*, 2001; 20: 619
- [9] Iyori. *US Pat No.4,983,212*, 1991
- [10] Zhang W, Jiang Y. *Rare Met Cem Carbide*, 1997; 55: 129
(张伟, 蒋勇. 稀有金属与硬质合金, 1997; 55: 129)
- [11] Liu N, Xu Y D, Li H, Li G H, Zhang L D. *J Euro Ceramic Soc*, 2002; 22: 2409
- [12] Jung J, Kang S. *Powder Metall*, 2002; 45: 83
- [13] Wang Q Z, Liu Y, Chen Z L, Bi J. *Chin J Mater Res*, 2005; 19: 354
(王全兆, 刘越, 陈志亮, 毕敬. 材料研究学报. 2005; 19: 354)
- [14] Li C H, Yu L X, Xiong W H. *Acta Mater Compos Sin*, 2003; 20: 1
(李晨辉, 余立新, 熊惟皓. 复合材料学报. 2003; 20: 1)
- [15] Jung I J, Kang S. *J Mater Sci*, 2000; 35: 87