

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.03.003

碳含量对超细Ti(C,N)基金属陶瓷的 结构及性能的影响

高凌燕¹, 周书助^{1,2}, 伍小波¹, 鄢玲利¹

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;
2. 株洲钻石切削刀具股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用电子扫描显微镜、能量弥散X射线探测器、X射线衍射仪, 研究了不同碳含量的Ti(C,N)基金属陶瓷的显微结构。同时测量了它们的维氏硬度以及横向断裂强度。实验结果表明: 随着碳含量的增加, 晶粒越细, 降低了黏结相中钨、钼的溶解度, 并使得重芯相(Ti, Mo, W)(C,N)的体积分数增加。如果添加的碳含量过少或者过多, 都将使相组成偏离正常的两相区, 生成第三相; 碳添加量过少, 则生成 η 相, 过多则生成游离碳; 而第三相的生成将显著降低金属陶瓷的机械性能。

关键词: 碳含量; 微观结构; 机械性能; 超细Ti(C,N)基金属陶瓷

中图分类号: TG148

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)03-0010-06

Effect of Carbon Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Superfine Ti(C,N)-Based Cermets

Gao Lingyan¹, Zhou Shuzhu^{1,2}, Wu Xiaobo¹, Yan Lingli¹

(1. School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Zhuzhou Cemented Carbide Cutting Tools Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: As some new tool materials which appeared in the seventies of last century, the Ti(C, N)-based cermets have been widely used in recent years because of their good properties. The microstructure of Ti(C, N)-based cermets with various carbon contents were studied by using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and X-ray diffractometry(XRD). Vickers hardness and transverse rupture strength (TRS) were also measured. An increased carbon content resulted in the finer grain size, with decreased solution strength of tungsten and molybdenum in the binder phase, and a higher volume fraction of heavy (Ti, Mo, W)(C,N) cores. If the addition of carbon content was too little or too much, the phase composition of material would deviate from the normal dual phase section and lead to the formation of the third phase: η -phase if the carbon content was too low or dissociative carbon if the carbon content is too high, and the formation of the third phase would remarkably deteriorate the mechanical properties of cermets.

Key words: carbon content; microstructure; mechanical properties; ultra-fine Ti(C,N)-based cermets

收稿日期: 2012-11-27

作者简介: 高凌燕(1989-), 女, 江西九江人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为金属陶瓷等硬质合金材料,

E-mail: 603650127@qq.com

0 引言

Ti(C,N)基金属陶瓷已被广泛地应用于切削刀具及成型加工中。与传统金属陶瓷相比, Ti(C,N)基金属陶瓷具有以下优良性能: 高温硬度、耐磨强度、化学稳定性较好, 导热系数高, 摩擦系数低; 在机器钢材上表现出不亚于甚至超过涂层硬质合金的性能^[1-3]。它具有取代普通 WC-CO 基金属陶瓷的潜能, 但陶瓷的强度却小于常用 WC-CO 基金属陶瓷。科研工作者们正致力于研发一种具有高强度而又不降低其它性能的金属陶瓷材料, 而提高金属陶瓷强度的基本方法就是控制其生产工艺及微观结构。

金属陶瓷刀具嵌件是通过烧结压实原始粉末至致密体而制成的, 这一烧结温度是液相形成时的温度。在烧结过程中, 金属变成一种液体, 伴随着其溶解和大量的物质运输, Ti(C,N)的再沉淀, 导致硬质相嵌入坚韧黏结相的复杂结构出现, 而黏结相通常是钴和镍或是二者的混合物。Ti(C,N)晶粒一般由被一层壳层所包围的 Ti(C,N)芯部结构组成, Mo, W, Ta 等其他重金属元素的富集一般在环形相中^[4], 通常被称为内缘。连续的 Ni 基黏结相是在烧结过程中形成的剩余液相。Ti(C,N)基金属陶瓷复杂的微观结构影响了其机械性能, 因此多年来被深入研究^[5-12]。

长期研究的结果表明, 碳含量会影响传统 WC-CO 基金属陶瓷中的钨在钴黏结相中的溶解度。这说明黏结相中的固溶体硬化能得到控制。本文拟研究碳含量对超细 Ti(C,N)基金属陶瓷的微观结构和性能的影响方式。

1 实验过程

1.1 材料与样品制备

实验中所研究的 Ti(C,N)基金属陶瓷粉末的各组分见表 1, 图 1 为原始粉末扫描电镜图。碳的质量分数从 0~3.5% 变化, 以获得从 η 相包覆到石墨包覆的一系列连续分布。原始粉末包括 Ti(C,N)、碳化钨、Mo、Ni 和炭黑, 各粉末的主要性质见表 2。文中样品采用超声分散与传统的粉末冶金技术制备。

表 1 实验材料的化学组成设计

金属陶瓷	Ni	Mo	WC	C	Ti(C,N)
A	20	10	15	0	Rest
B	20	10	15	0.5	Rest
C	20	10	15	1.0	Rest
D	20	10	15	1.5	Rest
E	20	10	15	2.0	Rest
F	20	10	15	2.5	Rest
G	20	10	15	3.0	Rest
H	20	10	15	3.5	Rest

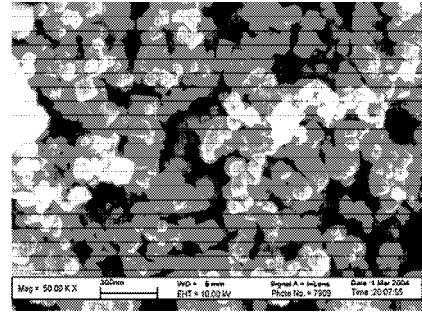


图 1 Ti(C, N)原始粉末扫描电镜图

Fig. 1 SEM image of the Ti(C, N) raw powders

表 2 原始粉末的主要性质

Table 2 The main characteristics of raw powders

粉末	比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	晶粒尺寸 / μm	化学组成 / %
Ti(C,N)	23	0.12	$w(\text{C}_{\text{free}}) < 0.5$, $w(\text{Cl}) < 0.25$, $w(\text{O}) < 1.0$
WC	—	1.14	$w(\text{C}_{\text{free}}) = 0.02$
Mo	—	2.33	$w(\text{C}) = 0.003$, $w(\text{Fe}) = 0.000$, $w(\text{O}) = 0.095$
Ni	—	2.95	$w(\text{C}) < 0.15$, $w(\text{S}) < 0.001$, $w(\text{O}) < 0.015$
C	—	3.25	$w(\text{N}) = 0.000$, $w(\text{O}) = 0.3$

注: Fsss=Fisher sub-sive size, 数据来自生产者。

首先, 按照组成设计称量各种原始粉末, 并进行超声处理, 将这些粉末均匀分散, 然后将其放入行星式球磨机中以 175 r/min 的速度球磨 24 h, 并以无水乙醇为球磨介质。将混合后的粉末料放在 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 然后过筛并混合。接下来以 180 MPa 的单向压力将粉末压制成矩形试样, 并将试样在 800 °C 脱蜡, 1 400 °C 真空烧结 1 h。

1.2 实验方法

用扫描电镜在背散射模式下观察打磨 (1 μm 金刚石打磨石膏完成) 后粉末的微观结构及能谱, 并以二次电子模式观察其断裂面。每个体系的物相通过 XRD 进行鉴别, 结晶相晶格常数通过尼尔森-莱利函数^[13] (镍过滤 CuK α 辐射, $85^\circ < 2\theta < 145^\circ$, 0.02° 转角阶跃) 计算得到。其横向断裂强度通过日本岛津公司生产的 DCS-5000 型通用测试机器 (20 mm 跨度, 0.5 mm/min 加载速度), 在常温下检测。该样品在试验测试规范中的几何尺寸为 5 mm \times 5 mm \times 30 mm。通过维氏硬度的硬度计压头, 以 10 kg 的负载来测量试样的硬度。

2 结果与讨论

2.1 微观结构与相组成

用背散射式电子模式观察样品的微观结构, 如

图2所示。图片中黑芯是Ti(C,N)原始粉末,白芯是(Ti,Mo,W)(C,N),由图2中可以看出,灰色环形相和黏结相形成明显的对比。

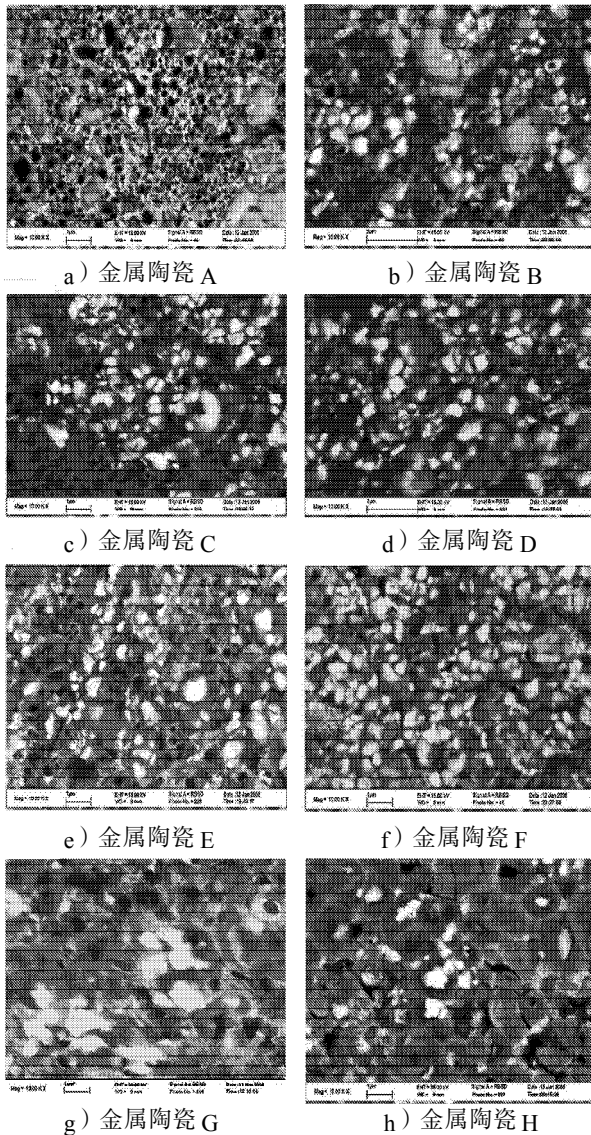


图2 微观结构扫描电镜图

Fig. 2 SEM micrographs of the microstructure

由图2所示,选用的8种金属陶瓷均反映了典型的由硬质相、环形相以及黏结相所组成的微观结构。但是仔细观察,则会发现它们之间的差异,并且可以发现晶粒的尺寸受碳含量的影响。其中,碳的质量分数为2.5%的金属陶瓷晶粒(图f)是这8种陶瓷中最好的。晶粒细化的现象可作如下解释:在同一温度下进行烧结,硬质相中的W,Mo,Ti极易溶解,而且黏结相中的碳含量很高,那么原来的Ti(C,N),WC以及Mo就很容易形成新的(Ti,W,Mo)(C,N)固溶体。含碳的质量分数为0和0.5%的金属陶瓷晶粒(A和B)的直径是这8种里面最大的。图2所示的显微结构表明,在金属陶瓷晶粒中有团聚现象发生。很明显,硬质相碳氮化物晶粒并没有完全被金属相润湿,

所以在烧结过程中,由于彼此接触而发生团聚现象。晶粒细化的现象通常被认为是由润湿性造成的。润湿性可以解释为一滴液体附在一固体基材上所形成的接触角。在平衡相中,接触角由下面的杨氏方程决定^[13]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

式中: θ 是润湿角; γ_{SV} 是固相的表面能; γ_{SL} 是液固相之间的界面能; γ_{LV} 是液相的表面能。

式(1)意味着接触角越小,润湿性越好。润湿的驱动力只受液体的表面张力和固液体之间的相互作用力2个因素的影响。

由于超细Ti(C,N)粉末具有很高的比表面能,一些气体总吸附在其表面,使得原料粉末中包含较多的氧杂质(物理跟化学吸附)。因超细Ti(C,N)具有较高的氧亲和力,所以O₂是吸附在原始粉末上减少其表面能 γ_{sv} 的主要气体。在真空中烧结该压块,会产生多种气体。在液相出现前,原始粉末中通过化学方法吸附和结合的氧将与碳化物形式或游离的碳发生反应,生成CO₂而释放到大气中。随着温度的升高,反应速率随之增加,直至达最大值1100℃^[14-16]。氧气的进一步释放,表面能 γ_{sv} 越高。润湿角可由公式(1)决定。

综上所述,可知碳的质量分数为0和0.5%的金属陶瓷不足以将氧气完全释放出来。当碳的质量分数为1%时,晶粒尺寸比较细小,几乎没有团聚现象出现。随着碳质量分数的增加,晶粒就越细小。当碳的质量分数超过2.5%时,晶粒就变粗,这是由碳氮比的增加造成的。据报道,Mo₂N的形成能在900℃是正的^[15],这就是说,当温度高于900℃时,在烧结过程中N能够阻止Mo在Ti(C,N)中的扩散,而环形相的扩展则被抑制。因此,低的含氮量或者相对高的碳含量会导致Ti(C,N)基金属陶瓷晶粒变得粗大。同时,碳含量增加可以降低黏结相的溶解温度。因此,在可行的烧结温度下,过剩的碳增加了液相的总量,并延长了液相的存留时间。根据溶解析出机制,硬质相晶粒的长大是由于液相中的细晶溶解和再沉淀。液相越多,存留时间越长,那么晶粒就越粗大。

不同碳含量的金属陶瓷中,Ti(C,N)及Ni的晶格常数是由XRD数据决定的,如图3所示。随着金属陶瓷中碳的质量分数的增加,Ni的晶格常数不断减小,而Ti(C,N)的晶格常数则不断增大。连续的Ti(C,N)固溶体的形成是由Ti(C,N)的逆扩散形成的,Mo₂C和WC在液相Ni中的不断溶解以及再沉淀,则形成了

环形相(Ti,W,Mo)(C,N)。这些碳氮化物的晶体结构都与Ti(C,N)的一致^[17-18]。

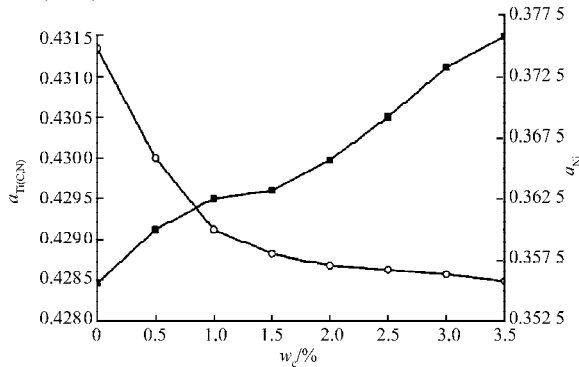


图3 碳的质量分数对硬质相Ti(C,N)和黏结相Ni的晶格常数的影响

Fig. 3 The carbon content effect on the lattice parameters of hard phase Ti(C,N) and binder phase Ni

可以断定, Ti(C,N)晶格常数的变化是由Mo和W在碳氮化物中的溶解度所决定的。Ti(C,N)晶格常数随碳含量的增加而增加, 这表明Mo和W在碳氮化物中的溶解量随碳含量的增加而增加; 而Ni的晶格常数随碳含量的增加而减小, 这表明Mo和W在Ni中的溶解度随着碳含量的增加而减小。这一现象与Mo和W原子嵌入Ti(C,N)点阵中会使得其晶格常数扩大的事实相符, 因为Ti⁴⁺的离子半径是0.68 Å, 而W⁴⁺和Mo⁴⁺的离子半径均为0.70 Å。

除了传统的芯壳结构(黑芯灰壳), 一种新的芯壳结构(白芯灰壳)出现了。由于这些图都是在背散射模式下扫描获取的, 白芯更明亮的颜色表明: 它们比环形结构中包含的重金属元素更多。图4所示的能谱图也证实了这一点。

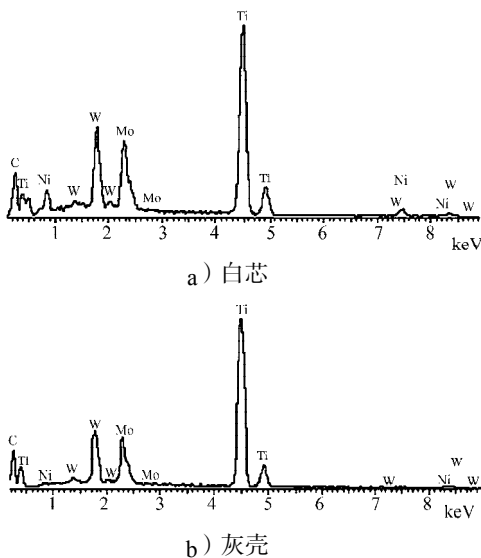


图4 重芯(白芯)的典型能谱图

Fig. 4 A typical EDX spectrum of heavy cores (white cores)

图4显示了所选用陶瓷粉末样品结构中平均的

金属元素为: 原子数百分比为35.55%的Ti, 6.36%的Mo, 3.50%的W(白芯)以及39.07%的Ti, 5.03%的Mo, 2.76%的W(环形相)。因此, 能够确定这种类型的白芯是以(Ti,W,Mo)(C,N)为重金属芯部。

因为选用的原材料是Ti(C,N), WC和Mo, 而不是(Ti,W,Mo)(C,N)前合金碳化物, 这些重芯相是在烧结阶段形成的。这种重芯结构的形成机理至今仍然未知, 但已能够作出合理推断。考虑到重芯结构中的金属组成与内环相似, 而内环被广泛认为是在固相烧结阶段形成的, 而且重芯部同时被在液相出现之后而形成的灰壳所包围。基于上述2个因素, 这些重芯结构应该是在固相烧结阶段开始形成的。与这4种不含有η相以及石墨的金属陶瓷(从C到F)作对比, 可推出重芯部的体积分数增加, 那么Ti(C,N)的体积分数则会减少。重芯组成会消耗钛、钨、钼, 以补偿溶解在黏结相中的钛和钨。

2.2 η相

实验所用8个样品的XRD图如图5所示。

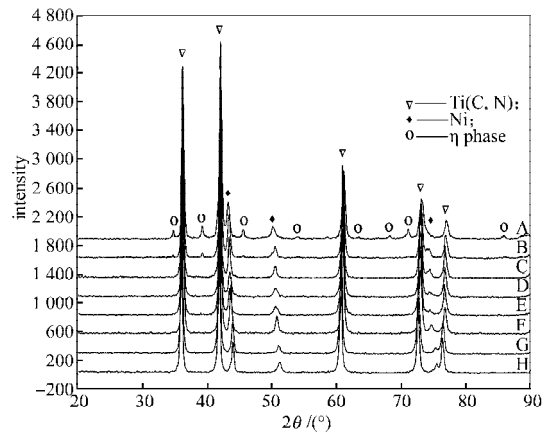
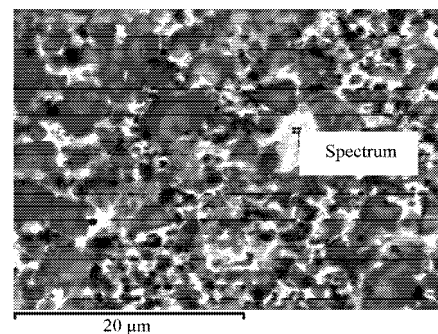


图5 8种金属陶瓷试样的XRD图

Fig. 5 XRD profiles of eight model cermets

由图5可见, 除了正常检测到的Ti(C,N)峰以及镍的特征峰以外, 金属间化合物Ni₂W₄C的特征峰也出现在金属陶瓷A和B中。而不寻常的高含量钨和钼则可通过SEM-EDX检测得到(如图6所示), 这进一步证明了η相的存在。



a) 扫描电镜图

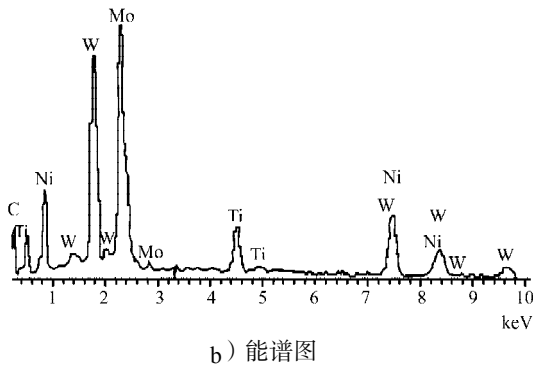


图6 金属间化合物 (η 相) SEM-EDX

Fig. 6 The SEM-EDX of intermetallics (η -phase)

图6所示SEM-EDX检测结果表明,该金属间化合物的化学式是 $(\text{Ni}_2\text{Mo}_{2.7}\text{W}_{1.1})\text{C}_x$ 。鉴于钨跟钼有相同的离子半径,可认为是钨取代了钼而导致金属间化合物的形成。而且其黏结相形态表明它是在烧结之后的冷却阶段所形成的。基于这一事实, $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$ 将消耗WC,那么从黏结相中再沉淀到 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 芯部上的WC则会更少。

2.3 机械性能

本研究中所得样品的横向断裂强度测试结果如图7所示。

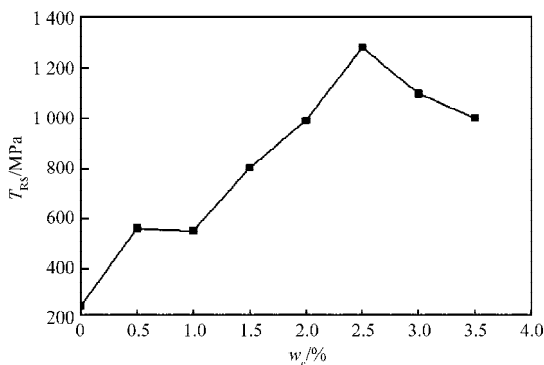


图7 碳的质量分数对金属陶瓷横向断裂强度的影响

Fig. 7 Effect of carbon content on the transverse rupture strength (TRS) of cermets

由图7可以看出,在一定范围内,金属陶瓷的横向断裂强度随碳的质量分数的增加而增大。碳的质量分数为2.5%的金属陶瓷具有最高的横向断裂强度值;当碳的质量分数超过2.5%时,金属陶瓷的横向断裂强度则会逐渐减小。

随着碳含量的增加,金属陶瓷横向断裂强度增大。笔者认为,造成这一现象的原因,可能是由于超细晶粒重芯部体积分数的增加,以及环形相的适当厚度;也可能是由于溶解在黏结相中的固相元素的减少,能提高黏结相的塑料品质以及横向断裂强度。正如笔者所料,金属陶瓷H因含有大量的石墨相而具有最低的横向断裂强度值。石墨相强度低,裂

纹很容易穿过它。如图8所示,从图8中可以看到,当有大量的石墨相存在时,金属陶瓷的裂纹主要是以穿晶断裂模式为主。金属陶瓷A跟B的相当低的 T_{RS} 值很可能是由于脆性 η 相的存在。石墨与 η 相的作用相似,都是充当裂纹诱因,在 T_{RS} 测试当中造成大量的裂纹扩展。

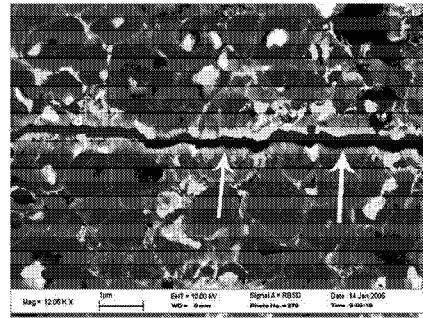


图8 高质量分数碳金属陶瓷(H)的晶粒裂纹断裂形式

Fig. 8 The rupture mode of crack through grains of high carbon content cermets (cermet H)

不同碳质量分数的试样在室温下的硬度测试结果如图9所示。

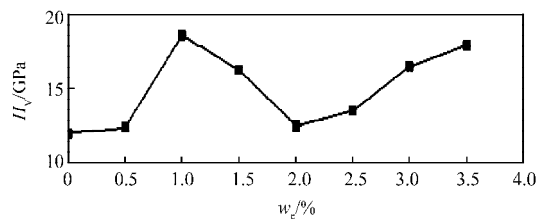


图9 碳的质量分数对金属陶瓷硬度的影响

Fig. 9 Effect of carbon content on the hardness of cermets

从图9中可以清楚地看出:在一定的范围内,金属陶瓷的硬度随碳的质量分数的增加而增大。碳的质量分数为1.0%的金属陶瓷的硬度最大,这是由于超细晶所致;当碳的质量分数超过1.0%时,材料的硬度又逐渐降低,这是由于黏结相中变弱的溶解度所致;碳的质量分数为2.0%的金属陶瓷的硬度最小;而当碳的质量分数超过2.0%时,金属陶瓷的硬度又随着碳的质量分数的增加而逐渐增大。这是由于在硬质相中增大的溶解度所致,如图3所示。很明显,当碳的质量分数超过2.0%时, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 的晶格常数随之增大。

超细晶粒尺寸、较高的未溶解 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 芯部体积分数、低碳材料中的固溶体硬化黏结相以及高碳材料中的固溶体硬化硬质相均能够解释这种硬度行为,硬度决定于这些因素的结合。

3 结论

本实验中,研究了由不同原材料制备的含有不同碳含量的金属陶瓷的微观结构及其机械性能,可

得到如下结论:

1) 如果碳添加得过少或过多, 那么材料的相组成将脱离正常的两相区, 导致第三相的形成: η 相和游离的碳, 而第三相会严重降低金属陶瓷的机械性能。

2) 根据SEM-EDX分析, 可知出现在低碳金属陶瓷(A和B)中的 η 相是 $(\text{Ni}_2\text{Mo}_{2.7}\text{W}_{1.1})\text{C}_x$ 。

3) 在Ti(C,N)原始粉末中烧结出一种新的芯-壳结构(白芯灰壳), 并且这种重芯部的金属组成可通过SEM-EDX检测得到。根据它们的形貌以及化学组成可知, 白芯是 $(\text{Ti,W,Mo})(\text{C,N})$, 是处于固相烧结阶段形成的。

4) 随着碳质量分数的增加, 减小了Ti(C,N)芯部的体积分数, 促进了重芯相 $(\text{Ti,W,Mo})(\text{C,N})$ 的形成。

5) 同硬质合金一样, 金属陶瓷中溶解在黏结相中的钨和钼受碳含量的影响。

参考文献:

- [1] Ahn S Y, Kim S W, Kang S. Microstructure of Ti(C,N)-WC-NbC-Ni Cermets[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84: 843-849.
- [2] Liu N, Han C L, Xu Y D, et al. Microstructures and Mechanical Properties of Nano TiN Modified TiC-Based Cermets for the Milling Tools[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 382: 122-131.
- [3] Bellosi A, Calzavarini R, Faga M G, et al. Characterization and Application of Titanium Carbonitride-Based Cutting Tools[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003 (143/144): 527-532.
- [4] Heuer A H, Sears J S, Zaluzec N J. Analytical Electron Microscopy of Phase Separated Ti/Mo Cemented Carbides [C]//Proceedings of International Conference on the Science of Hard Materials. London: Adam Hilger, 1986: 321-334.
- [5] Ettmayer P, Lengauer W. The Story of Cermets[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1989, 21(2): 37-48.
- [6] Ettmayer P, Kolaska H, Dreyer K. Effect of the Sintering Atmosphere on the Properties of Cermets[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1991, 23(4): 224-232.
- [7] Ettmayer P, Kolaska H, Lengauer W, et al. Ti(C,N) Cermets-Metallurgy and Properties[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1995, 13: 343-351.
- [8] Zackrisson J, Thuvander M, Lindahl P, et al. Atom Probe Analysis of Carbonitride Grains in (Ti, W, Ta, Mo) (C, N) (Co/Ni) Cermets with Different Carbon Content[J]. Applied Surface Science, 1996(94/95): 351-355.
- [9] Lindahl P, Gustafson P, Rolander U, et al. Microstructure of the Model Cermet with High Mo or W Content[J]. International Journal Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17: 411-421.
- [10] Chao S, Liu N, Yuan Y P, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Ultrafine Ti(CN)-Based Cermets Fabricated from Nano/Submicron Starting Powders[J]. Ceramic International, 2005, 31: 851-862.
- [11] Ahn S Y, Kang S. Formation of Core/Rim Structure in Ti(C,N) WC Ni Cermets via a Dissolution and Precipitation Process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(6): 1489-1494.
- [12] Lindal P, Rosen A E, Gustafson P, et al. Effect of Pre-Alloyed Raw Materials on the Microstructure of a (Ti,W) (C,N) Co Cermet[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000, 18(3): 273-279.
- [13] Voué M, Coninck J D E. Spreading and Wetting at the Microscopic Scale: Recent Developments and Perspectives [J]. Acta Materialia, 2000, 48: 4405-4417.
- [14] Zackrisson J, Andren H O. Effect of Carbon Content on the Properties of (Ti, W, Ta, Mo)(C, N) (Co, Ni) Cermets [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1999, 17: 265-273.
- [15] 郑勇. 细晶粒Ti(C,N)基金属陶瓷复合材料的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2002.
Zheng Yong. Research on a Composite of Fine Grained Ti(C, N)-Based Cermet[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2002.
- [16] Chen Limin, Lengauer W, Peter E, et al. Fundamentals of Liquid Phase Sintering for Modern Cermets and Functionally Graded Cemented Carbonitrides (FGCC)[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000, 18: 307-322.
- [17] Ehira M, Egami A. Mechanical Properties and Microstructures of Submicron Cermets[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1995, 13: 313-319.
- [18] 唐慧兰, 刘宁, 刘爱军, 等. TiC粉末粒度对Ti(C,N)基金属陶瓷组织及性能的影响[J]. 热处理, 2012, 27(2): 41-45.
Tang Huilan, Liu Ning, Liu Aijun, et al. Effect of TiC Powder Sizes on Microstructure and Mechanical Properties of Ti(C,N)-Based Cermets[J]. Heat Treatment, 2012, 27(2): 41-45.

(责任编辑: 廖友媛)