doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2023.05.008

N 含量对 Ti(C, N) 基金属陶瓷微观 组织结构和性能的影响

罗双兰¹,刘 钢²,陈信锗²,颜练武¹,何世文¹,周 伟¹,彭英彪¹

(1. 湖南工业大学 先进包装材料研发技术国家地方联合工程研究中心,湖南 株洲 412007;2. 株洲欧科亿数控精密刀具股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘 要:针对Ti(C,N)基金属陶瓷在烧结过程中存在明显脱氮行为的问题,采用氮分压烧结方法是实现 微观组织结构可控和获得优异性能的关键之一。制备了3种不同氮含量的Ti(C,N)基金属陶瓷,研究了氮含量和烧结温度对合金芯部和表面梯度层微观组织结构和性能的影响。结果表明:随着氮含量增加,合金芯部Ti(C,N)黑芯数量越多,黑芯外环的厚度越薄,同时硬质相晶粒越细;随着烧结温度升高,样品氮分解压力逐渐增大,由开始的渗氮现象转变为脱氮现象。当烧结温度为1470℃时,合金表面发生了渗氮反应,形成一层无环黑芯聚集层,且其厚度随着合金氮含量的增加而减少;当烧结温度增加至1530℃时,合金表面发生了脱氮反应,形成了一层灰色固溶体层,且随着合金中氮含量的增加,脱氮反应加剧,固溶体层厚度也越厚。研究发现,在1470℃和0.8 kPa 氮分压下烧结的样品,为含氮量最高的合金,具有最薄的黑芯聚集层和最细的硬质相晶粒,表现出较佳的综合性能。

关键词:氮含量;Ti(C,N)基金属陶瓷;微观组织结构;表面梯度层;力学性能

中图分类号: TG148 文献标志码: A 文章编号: 1673-9833(2023)05-0060-08 引文格式: 罗双兰, 刘 钢, 陈信锗, 等. N 含量对 Ti(C, N) 基金属陶瓷微观组织结构和性能的影响 [J]. 湖南工业大学学报, 2023, 37(5): 60-67.

Effects of N Content on the Microstructure and Properties of Ti(C, N)-Based Cermets

LUO Shuanglan¹, LIU Gang², CHEN Xinzhe², YAN Lianwu¹, HE Shiwen¹, ZHOU Wei¹, PENG Yingbiao¹ (1. National & Local Joint Engineering Research Center for Advanced Packaging Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. OKE Precision Cutting Tools Co., LTD., Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In view of the obvious denitrification phenomenon of Ti(C, N)-based cermets in the process of sintering, nitrogen partial pressure sintering method has been adopted as one of the keys to achieving a controllable microstructure with an optimized performance. Three Ti (C, N)-based cermets are prepared with different nitrogen contents, followed by a study on the effects of nitrogen content and sintering temperature on the microstructure and

收稿日期: 2023-03-24

基金项目:湖南省教育厅科研基金资助项目(21B0542);湖南省自然科学基金资助项目(2023JJ50182, 2022JJ50086, 2020JJ6069)

作者简介:罗双兰(1997-),女,湖南攸县人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为硬质合金材料, E-mail: 2571516656@qq.com

通信作者: 彭英彪(1987-),男,湖南株洲人,湖南工业大学副教授,博士,硕士生导师,主要研究方向为硬质合金设计和开发, E-mail: pengyingbiao1987@163.com

properties of the alloy core and surface gradient layers. The results show that as the nitrogen content increases, the number of Ti (C, N) black cores in the alloy core increases as well, the thinner the thickness of the outer rim of the black core, the finer the hard phase grains will be. The nitrogen decomposition pressure of the sample gradually increases correspondently with an increase in the sintering temperature, transforming from an initial nitriding process to a subsequent denitrification phenomenon. At a sintering temperature of 1 470 $^{\circ}$ C, nitriding reaction occurs on the surface of the alloy, forming a rimless black core aggregation layer on the surface, its thickness decreasing with the increase of nitrogen content of the alloy. When the sintering temperature reaches 1 530 $^{\circ}$ C, denitrification reaction occurs on the surface of the alloy, forming a layer of gray solid solution. With the increase of alloy nitrogen content, the more intense the denitrification reaction, the thicker the solid solution layer will be. It is found that the alloy with the highest nitrogen content has the the thinnest black core aggregation layer and the finest hard phase grains in the samples sintered at 1 470 $^{\circ}$ C and 0.8 kPa nitrogen partial pressure, exhibiting a better comprehensive performance.

Keywords: N content; Ti(C, N)-based cermets; microstructure; surface gradient layer; mechanical property

研究背景

由于 Ti(C, N) 基金属陶瓷具有较高的红硬性、良好的化学稳定性和较低的摩擦因数,因而被广泛地用作切削刀具、玻璃热弯模具、轴承等耐磨零件^[1-3]。 然而,与 WC-Co 硬质合金相比,Ni/Co 对 Ti(C, N)的润湿性较差,从而导致 Ti(C, N) 基金属陶瓷的烧结性能不理想,产品的强韧性较差^[3-4]。通常在 Ti(C, N) 基金属陶瓷中加入 WC、Mo₂C、TaC 等碳化物,可以使其形成具有"芯-环"典型结构的硬质相,该 结构可有效提高合金的润湿性^[5-6]、高温红硬性能和 抗氧化性能^[2,4,7-8]。

金属陶瓷中的"芯-环"结构是在溶解和析 出过程中逐渐形成的^[9-10],其核芯部分为未溶解的 Ti(C, N), 边缘的环相为外延沉积的(Ti, M)(C, N)^[1-3]。 Ti(C, N) 芯相比环相具有更高的硬度,可使刀具产品 更为锋利^[2,11],环相结构能够增加合金的润湿性,从 而提升合金的烧结性能,以及硬质相与黏结相的界 面强度^[2]。精确控制"芯-环"相的组织结构是解决 金属陶瓷强韧性低的关键之一,因而一直受到研究 者们的广泛关注。已有研究结果表明, Ti(C, N) 基金 属陶瓷"芯-环"结构的形成机制主要是 Ostwald 溶 解再析出^[9,12]。目前,已有学者研究了粗 Ti(C, N) 粒 径的添加量^[13]、二次碳化物的添加量^[14-15]、黏结剂 含量 [16-17]、烧结工艺 [18-20] 等因素对金属陶瓷"芯-环"结构和性能的影响。此外, Liu N. 等^[21]发现合 金中的碳含量对金属陶瓷的"芯-环"结构和性能 影响也很大。然而,到目前为止,关于合金氮含量对 Ti(C, N) 基金属陶瓷的影响的研究报导很少, 尤其是 对于表面组织的影响研究更少。

鉴于此,本研究拟通过调节 Ti(C, N) 和 TiC 原料 粉末的添加质量分数,设计并且制备具有不同氮含 量的 Ti(C, N) 基金属陶瓷,系统研究氮含量、烧结氮 分压(0.8 kPa)以及烧结温度(1 470,1 530 ℃)对 Ti(C, N) 基金属陶瓷"芯 – 环"结构、表面梯度层组 织以及性能的影响。

2 实验部分

2.1 Ti(C, N) 基金属陶瓷制备

本研究中所采用的粉末原料的主要技术参数如表 1 所示。

表1 原料粉末的相关参数及来源

Table 1 Parameters and resources of raw powders

原料	纯度	FSSS 粒度	来源			
TiC _{0.5} N _{0.5}		1.4	林湖红日 新材料 利 甘 古 阳 八 日			
TiC		1.5	你们红日刷你帮帮我们不管			
Co		2.0	枚林羊职仍有阻八司			
Ni	≥ 99.5	2.0	怕你天成仍有限公司			
WC		1.9				
TaC		1.2	株洲红日新材料科技有限公司			
NbC		2.3				

通过调节 Ti(C, N) 和 TiC 原料粉末的含量,设计 了 3 种不同氮含量成分的合金,合金组分的含量如表 2 所示。

表 2 Ti(C, N) 基金属陶瓷的组分质量分数

Table 2 Composition of Ti(C, N)-based cermets %

cermets sample	Ti	W	Со	Ni	Та	Nb	С	Ν
А	48.1	15	10	5	6	3	7.2	5.7
В	48.1	15	10	5	6	3	6.8	6.1
С	48.1	15	10	5	6	3	6.3	6.6

将 Ti(C, N)、TiC、WC、Co、Ni、TaC、NbC 原 料粉末按表 2 中所示名义成分进行称量,并加入质量 分数为 3% 的石蜡。将称量好的混合粉末和硬质合金 磨球(球料比为 8:1)装入硬质合金球磨罐中,并以 酒精为球磨介质,以 250 r/min 的转速球磨 24 h。球 磨后的浆料经过真空干燥后,在 200 MPa 压力下压 制成 25.0 mm×8.0 mm×6.5 mm 的试样条,随后分 别在高温真空碳化/氮化炉(25 kW-1800,株洲帝源 粉末冶金炉有限公司)以1 470,1 530 ℃以及 0.8 kPa 烧结氮气分压下液相烧结 2 h。图 1 展示了具有控制 烧结气氛压力能力的烧结设备和烧结工艺曲线。





2.2 样品表征

本研究中,利用扫描电子显微镜(SEMNOVATM NanoSEM 230, Holland)来表征 Ti(C, N)基金属陶 瓷芯部和表面的微观组织结构。使用 Nanomeasurer 软件(版本 1.25)测量灰环厚度、黑芯粒度及数量分 布。基于 SEM 图像,使用 Image J(Image processing software, invented by National Institutes of Health)分 析黑芯 Ti(C, N)相的体积分数。使用矫顽磁力仪(60, SETARAM, France)和全自动钴磁测量仪(ACOMT-系列微机型)测量样品的矫顽磁力(H_c)和比饱和磁 化强度(C_{om})。在力学测试前,试样的所有表面均 采用 0.5 µm 金刚石研磨膏进行抛光处理。采用维氏 硬度计(HVS-30Z,中国联尔)进行维氏硬度测试,并对抛光表面进行了 30 kg 载荷和 15 s 加载时间的加 载试验,以评估 Ti(C, N)基金属陶瓷的断裂韧度(K_{Ic})。

3 结果与讨论

3.1 N含量对表层微观组织结构的影响

图 2 展示了合金在 1 470 ℃温度下和 0.8 kPa 氮 气氛下烧结后,不同氮含量样品的表层微观组织结 构的 SEM 照片和黑芯聚集层示意图。由图 2 可以得 知,合金的表面形成了一层黑芯聚集层,且随着 N 含量的增加,表层富集的黑芯 Ti(C, N)厚度逐渐减小。 Ti(C, N)基金属陶瓷的表面形成黑芯富集层的原因: 金属陶瓷在 1 470 ℃和 0.8 kPa 氮气氛下烧结时,由 于外界氮势高于合金内部的氮势,致使合金表面发生 渗氮反应,环相在渗氮作用下发生了分解,W、Ta、 Nb 等厌氮元素向合金内部扩散,从而在样品的表面 形成黑芯聚集层。随着合金中 N 含量的增加,合金 内外的氮势相差越小,渗氮作用越不明显,表面形成 的富黑芯层越薄。

图 3 展示了在 1 530 ℃温度下烧结后,不同氮含 量样品的表层微观组织结构的 SEM 图和脱氮固溶体 层示意图。由图 3 可知,金属陶瓷的表面形成了一层 无黑芯的灰色固溶体层,且随着 N 含量的增加,脱 氮固溶体层的厚度明显增加。Ti(C, N) 基金属陶瓷的 表面形成富脱氮层的原因:在 1 530 ℃和 0.8 kPa 氮 气氛下烧结时,由于外界氮势低于合金内部的氮势, 致使合金表面发生脱氮反应,Ti(C, N)分解成 TiC 和 N₂,生成的 TiC 与 WC、TaC 以及 NbC 发生固溶反应, 从而在表面形成一层灰色固溶体层。随着合金 N 含 量的增加,合金的内外氮势差越大,表层脱氮固溶体 形成的驱动力增强,脱氮现象越明显,从而表面形成 的脱氮固溶体层也就越厚。





a)样品 A 表层 SEM 图

b)样品A表层放大SEM图





图 4 为合金在 1 470 ℃和 1 530 ℃温度下烧结的 表面梯度层组织形成机制示意图。









从图 4 a 中可以更直观地看到,在氮气氛的作用下,外界氮势高于合金内部氮势,由于氮势差的影响, 其他厌氮原子会往芯部迁移,从而在表面形成更多的 无灰环黑芯 Ti(C, N)颗粒。如图 4b 所示,在合金氮 势内高外低的影响下,Ti(C, N)中的 N 会发生分解, 表层形成更多的脱氮固溶体层。

3.2 氮含量对芯部微观组织结构的影响

图 5 所示为不同 N 含量的 Ti(C, N) 基金属陶瓷 在1470 ℃温度和 0.8 kPa 氮气氛下烧结 2 h 后的显 微照片,其中图 a、d 和 g 是不同氮含量样品合金的 微观组织电镜图,图b、e、h和图c、f、i分别是黑 芯和环相的粒度分布图。由图 5a、d、g 可见,样品 都具有"黑芯-灰环"和"白芯-灰环"结构,其 中黑芯是未溶解的 Ti(C, N), 白芯是 (W, Ta, Nb)C, 灰环是 (Ti, W, Ta, Nb)(C, N) 固溶体。除了"芯-环" 晶粒之外,金属陶瓷中还存在一部分无环黑芯和与环 相衬度相似的灰色固溶体颗粒。从图 5 还可以发现, 随着合金中 N 含量的增加,黑芯数量越多,黑芯粒 径相差不大,黑芯外环越薄,晶粒越细;氮含量较低 的样品中,黑芯数量较少,灰环相和灰色固溶体颗粒 的数量较多。导致这一组织结构变化的原因主要有: 一方面,相比于 TiC, Ti(C, N) 在黏结相中的溶解度 更低,更易被保留下来,形成黑芯;另一方面,由于 样品氮含量较低, TiC 在黏结相中的溶解再析出过程 中,会促进环相的形成,从而使得灰环相变厚。





图 6 所示为 1 470 ℃温度下烧结的不同 N 含量金 属陶瓷的黑芯和灰环的体积分数所占比例,以及晶粒 的平均尺寸的统计结果图。 由图 6 更直观地观察到,随着 N 含量的增加, 金属陶瓷中的黑芯硬质相体积分数逐渐增大、而灰环 的体积分数和晶粒的尺寸逐渐减小。



图 6 1 470 ℃下烧结的 Ti(C, N) 基金属陶瓷的黑芯 – 灰环体积所占比例和晶粒平均尺寸统计图

Fig. 6 Statistical diagram of volume ratio and average grain size of black core-gray ring of Ti(C, N)-based cermet sintered at 1 470 °C

3.3 性能分析

图 7a 和 b 所示为含 N 量不同的样品在不同温度 下烧结的矫顽磁力(*H*_c)和钴磁(*C*_{om})的值。由图可知, 在温度为 1 470, 1 530 ℃下烧结出来的样品 A 显示出 最低的矫顽力和钴磁,分别为 7.4, 7.8 kA/m, 4.29%, 4.1%。随着合金中的 N 含量增加,金属陶瓷的钴磁 和矫顽力也逐渐增加。这是由于金属陶瓷中的磁性 来源于黏结剂相 Co 和 Ni,当合金氮含量增加时,在 黏结剂中溶解的原子就越少,合金的钴磁也就增加。 而矫顽磁力可以用来反映金属陶瓷晶粒尺寸之间的 关系,矫顽磁力随氮含量增加而增加,这同样说明了 氮含量越高,晶粒尺寸越小。

图 7c 和 d 分别是在 1 470, 1 530 ℃温度下烧结不 同氮含量样品的硬度(*H*_{V30})和断裂韧度(*K*_{1c})。由 图 7c 可以看出,在相同的烧结温度时,样品的硬度 随着氮含量的增加而增加。这是由于 Ti(C, N) 的硬度 最高,从图 6 可以得知,随着样品的氮含量逐渐增加, 其芯部的黑芯 Ti(C, N) 体积也逐渐增大,且颗粒平均 尺寸逐渐减小,细晶强化作用明显,所以样品的硬度 增加。

由图 7d 可以得到,样品的 K_{1c} 值随着氮含量的 增加而减小。造成这种变化的原因,可能是样品中近 "球形"硬质相数量越多其韧性越好,从图 5a~c 可 观察到,随着氮含量的增加,具有尖角的硬质相数 量增多,一般认为,尖角颗粒周围易发生应力集中, 导致尖角颗粒在较低应力水平下发生断裂的可能性 大大增加,降低了材料的韧性^[22],因而样品的 K_{1c} 值 随氮含量的增加逐渐减小。





4 结论

经过上述分析,可得出如下结论:

1)在1470 ℃、0.8 kPa 氮分压下,合金的氮势 较低,在炉内氮分压气氛下,合金表面会发生渗氮反 应,在合金表层形成一层富黑芯层;并且当合金中的 氦含量降低时,随着合金氮势的下降,合金内外的氮 势差增大,渗氮作用更加明显,表现为表层的富黑芯 层厚度增加。

2)在1530 ℃、0.8 kPa 氮分压下,合金氮势较高,在炉内氮分压气氛下,合金表面发生脱氮反应, 其表层形成了一层富脱氮固溶体层;且当合金中的氮 含量降低时,合金的氮势下降,合金内外氮势差减小, Ti(C, N)分解能力下降,脱氮现象不明显,表现为表 层的灰色脱氮固溶体层厚度越薄。

3)在1470 ℃温度和 0.8 kPa 氮分压下,随着合 金中氮含量的增加,Ti(C,N)黑芯的数量逐渐增加, 并且黑芯外环的厚度越薄,晶粒越细小。合金的矫顽 磁力、钴磁和硬度均随着氮含量的增加而增加,而断 裂韧度却与之相反。

4)N的添加质量分数为6.6%的合金,在1470 ℃温度和0.8kPa氮分压下,烧结后的样品表层具有 最厚的富黑芯层、微观组织芯部的黑芯 – 灰环结构 数量是最多的,晶粒尺寸最小,并且合金的力学性能 最佳。

参考文献:

- 郭新营.碳含量对金属陶瓷组织和力学性能的影响[J]. 有色冶金设计与研究, 2022, 43(3): 22-24, 37. GUO Xinying. Effect of Carbon Content on Microstructure and Mechanical Properties of Cermet[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2022, 43(3): 22-24, 37.
- [2] LENGAUER W, SCAGNETTO F. Ti(C, N)-Based Cermets: Critical Review of Achievements and Recent Developments[J]. Solid State Phenomena, 2018, 274: 53-100.
- [3] PENG Y, MIAO H Z, PENG Z J. Development of TiCN-Based Cermets: Mechanical Properties and Wear Mechanism[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 39: 78–89.
- [4] LIU C, LIN N, HE Y H. Influence of Mo₂C and TaC Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti(C, N)-Based Cermets[J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 3569–3574.
- [5] PARK S, KANG Y J, KWON H J, et al. Synthesis of (Ti, M₁, M₂)(CN)-Ni Nanocrystalline Powders[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006, 24(1/2): 115–121.
- [6] XIONG J, GUO Z X, SHEN B L, et al. The Effect of WC, Mo₂C, TaC Content on the Microstructure and Properties of Ultra-Fine TiC_{0.7}N_{0.3} Cermet[J]. Materials & Design, 2007, 28(5): 1689–1694.
- [7] KANG X Y, LIN N, HE Y H, et al. Influence of ZrC Addition on the Microstructure, Mechanical Properties and Oxidation Resistance of Ti(C, N)-Based Cermets[J]. Ceramics International, 2018, 44(10): 11151–11159.
- [8] WANG J, LIU Y, FENG Y, et al. Effect of NbC on the Microstructure and Sinterability of Ti(C_{0.7}, N_{0.3})-Based Cermets[J]. International Journal of Refractory Metals

and Hard Materials, 2009, 27(3): 549-551.

- [9] AHN S Y, KANG S. Formation of Core/Rim Structures 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.
- [10] ZHANG G T, ZHENG Y, ZHANG J J, et al. Growth of Ceramic Grains During Liquid-Phase Sintering in Ti(C, N)-Based Cermets Prepared by in Situ Carbothermal Reduction of TiO₂[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 85: 105060.
- [11] XIONG H W, WU Y X, GAN X P, et al. Strengthened Ti(C, N)-Based Cermets Using High-Energy Ball-Milled NiTiC Binders: Microstructure and Mechanical Properties[J]. Ceramics International, 2018, 44(16): 19113-19122.
- [12] ZACKRISSON J, ANDRÉN H O, ROLANDER U. Development of Cermet Microstructures During Sintering[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(1): 85–94.
- [13] XIONG H W, WEN Y, GAN X P, et al. Influence of Coarse TiCN Content on the Morphology and Mechanical Properties of Ultrafine TiCN-Based Cermets[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 682: 648–655.
- [14] WAN W C, XIONG J, LIANG M X. Effects of Secondary Carbides on the Microstructure, Mechanical Properties and Erosive Wear of Ti(C, N)-Based Cermets[J]. Ceramics International, 2017, 43(1): 944– 952.
- [15] XIONG H W, XIE D, CHEN J J, et al. Ti(C, N)-Based Cermets with Strengthened Interfaces: Roles of Secondary Cubic Carbides[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 1582–1592.
- [16] DONG D Q, YANG W, XIONG H W, et al. Ti(C, N)-Based Cermets with Fine Grains and Uniformly Dispersed Binders: Effect of the Ni-Co Based Binders[J]. Ceramics International, 2020, 46(5): 6300-6310.
- [17] FANG Y H, CHEN N, DU G P, et al. High-Temperature Oxidation Resistance, Mechanical and Wear Resistance Properties of Ti(C, N)-Based Cermets with Al_{0.3}CoCrFeNi High-Entropy Alloy as a Metal Binder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152486.
- [18] XU Q Z, AI X, ZHAO J, et al. Effect of Heating Rate on the Mechanical Properties and Microstructure of Ti(C, N)-Based Cermets[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 628: 281–287.
- [19] 冯可桃,吕 健,阚高辉,等.烧结过程氮气分压对 (Ti, Nb)(C, N)基金属陶瓷组织和性能的影响 [J].稀 有金属与硬质合金,2021,49(6):47-54.

67

(下转第77页)