DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.06.006

烧结温度和升温速率对 Ti(C, N)–304 不锈钢金属陶瓷组织与性能的影响

李书文[1],张兰亭[1],韩　旭[2],杨泽宇[1],李军志[3],郑巧玲[1],李烨飞[1]

(1. 西安交通大学 金属强度国家重点实验室,材料科学与工程学院,陕西 西安 710049;2. 西安交通大学 能源与动力工程学院,陕西 西安 710049;3. 中铁宝桥集团有限公司,陕西 宝鸡 721006)

摘　要:采用传统粉末冶金和无压烧结工艺制备了 Ti(C, N)-304 不锈钢金属陶瓷。借助 TM3000 型台式扫描电子显微镜分析了金属陶瓷组织,基于体视学原理分析了硬质相颗粒大小、硬质相邻接度和黏结相自由程,测定了致密度和硬度。研究了烧结温度和升温速率对 Ti(C, N)-304 不锈钢金属陶瓷的组织和性能的影响。结果表明,随着烧结温度的增加,金属陶瓷致密度逐渐增加,1 300 ℃和 1 350 ℃不能使金属陶瓷致密化;金属陶瓷硬质相颗粒平均直径逐渐增加,1 450 ℃时硬度达到峰值,为 HRA 86.3;硬质相邻接度逐渐下降,黏结相自由程逐渐增加,硬质相颗粒分散均匀;低升温速率得到的金属陶瓷性能更优。

关键词:Ti(C, N);烧结温度;升温速率;组织变化;力学性能

中图分类号:TF124　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)06-0427-06

Effects of Sintering Temperature and Heating Rate on Microstructure and Mechanical Properties of Ti(C, N)–304 Stainless Steel Metal Cermet

LI Shuwen[1], ZHANG Lanting[1], HAN Xu[2], YANG Zeyu[1], LI Junzhi[3], ZHENG Qiaoling[1], LI Yefei[1]

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Xi 'an Jiaotong University, Xi 'an 710049, China; 3. China Railway Baoji Bridge Group Co., Ltd., Baoji 721006, China)

Abstract: Ti(C, N)-304 stainless steel metal cermets were prepared by traditional powder metallurgy and pressureless sintering. The microstructure of metal cermet was analyzed by means of scanning electron microscope, the particle size of hard phase, the bonding degree of hard adjacent phase and the free path of bond phase were analyzed based on stereological principle, and the density and hardness were measured. The effects of sintering temperature and heating rate on the microstructure and properties of Ti (C, N)-304 stainless steel cermets were studied. The results show that the density of cermets increases with the increase of sintering temperature, and cermets cannot be densified at 1 300 ℃ and 1 350 ℃. The average diameter of hard phase particles increases gradually, and the hardness reaches the peak value of HRA 86.3 at 1 450 ℃. The adjacent bonding degree of hard phase decreases gradually, the free path of bonding phase increases gradually, and the hard phase particles are evenly dispersed. The properties of cermets obtained at lower heating rate are better.

Key words: Ti(C, N); sintering temperature; heating rate; microstructure change; mechanical properties

金属陶瓷是一种由高硬度的陶瓷相和金属或者合金经由粉末冶金工艺而制备出的一种复合材料[1],它不仅兼具陶瓷的高硬度,抗氧化性,也具备金属的塑韧性好、可导电的特点,被广泛应用在矿山开采、机加工刀具、石油化工和航空航天等领域[2-3]。WC-Co 是一种传统的硬质合金 (属于金属陶瓷),但由于 W,Co 属于稀贵金属, 且 Co 无论原料还是成品对人都有致癌作用[4],因此,急需开发一种替代传统钨钴合金的硬质合金。

刘守法等[5]采用常规粉末冶金法制备了不同含量 TiC 的致密 TiC-316L 不锈钢金属陶瓷, 研究了 TiC 含量对 TiC-316L 不锈钢金属陶瓷组织和力学性能的影响。Ti(C, N)具有低密度,热稳定性好,价格

收稿日期:2022-04-16

基金项目:国家重点研发计划(2021YFB3701204);广东省重点领域研发计划(2019B010942001);陕西省自然科学基础研究计划(2022JQ-532,2021JM-011);河南科技大学金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心开放课题重点项目(HKDNM202103)

作者简介:李书文(1998—),硕士生. 研究方向:Ti(C,N)金属陶瓷及金属陶瓷钢铁基复合材料制备与摩擦学性能研究. 电话:13571965277, Email: 2605916327@qq.com

通讯作者:李烨飞(1984—),博士,副教授. 研究方向:先进抗磨蚀材料;陶瓷/金属基复合材料;硬质合金;界面计算等. 电话:15399483580, Email: liyefei@xjtu.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

低廉等特点，已经被广泛应用于开发新型金属陶瓷[6]。何林等[7]研究了球磨时间对 Ti(C, N)-304 不锈钢金属陶瓷组织和力学性能的影响。304 不锈钢具有良好的塑韧性，价格低等优点，且与 Ti(C, N)有相同的晶体结构(FCC)，二者间的摩擦系数较低[8]，是一种理想的金属陶瓷黏结剂。金属陶瓷作为一种高熔点复合材料，常用粉末冶金工艺制备，其黏结相对于金属陶瓷的组织和性能至关重要，原因在于金属陶瓷烧结常为液相烧结，烧结温度关系到烧结过程中液相的形成，黏结相与硬质相间的原子扩散，硬质相的重熔再析出等过程[9]，不同的升温速率也会对金属陶瓷的烧结过程产生影响。关于 Ti(C, N)-304 不锈钢金属陶瓷的相关研究多为硬质相含量或者球磨参数，关键的烧结过程中的工艺参数仍然未被探索。

本文利用 Ti(C, N)粉末，304 不锈钢粉末和稀土 Y，采用粉末冶金工艺制备了金属陶瓷，探究了不同烧结温度和升温速率下，金属陶瓷组织和性能的变化规律，以此希望得到综合力学性能优良的金属陶瓷制备工艺。

1 实验材料与方法

1.1 试样制备

本研究采用 $TiC_{0.5}N_{0.5}$粉(粉末粒径为 1.0~1.5 μm，株洲昊坤硬质材料有限公司，纯度为 99%)，304 不锈钢粉（粉末粒径为 75 μm，长沙天久金属材料有限公司，纯度为 99%)，Y 粉(粉末粒径为 75 μm，长沙天久金属材料有限公司，纯度为 99.9%)。本文中 Ti(C, N)的标称体积分数为 40 vol.%，Y 粉占球磨粉质量的 0.3%，所有原料粉在乙醇介质下以 400 r/min 的转速在行星式球磨机中进行混合研磨。球磨罐和磨球都为 304 不锈钢材质，避免引入外来杂质，球磨时间为 6 h，球料质量比为 5:1，乙醇和原料比例为 1 L:1 kg。研磨混合后，将混合物在 70 ℃的旋转蒸发仪中干燥 2 h，随后使用 200 目筛网筛分球和粉末。在 400 MPa 的单轴压力下进行压坯操作，保载 120 s，压成 32 mm×55 mm 的方坯。随后，按照如图 1所示的烧结曲线烧结，其中，分别按照图 1(a)中的升温速率在 1 300、1 350、1 400、1 450 ℃保温 1 h，按照图 1(b)中的升温速率在 1 450 ℃保温 1 h，图 1(a)中的升温速率记为升温速率 1，图 1(b)中的升温速率记为升温速率 2，将烧结完成的试样进行电火花切割，13 μm 金刚石盘研磨和抛光操作。

1.2 试样表征

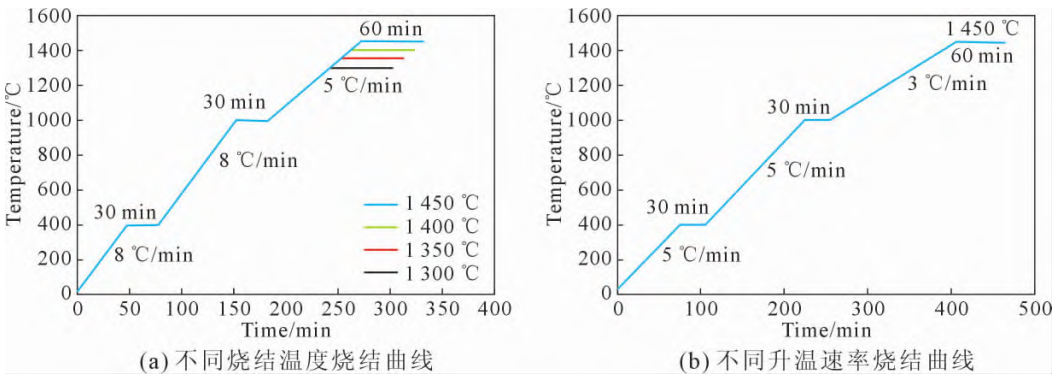
利用扫描电子显微镜(SEM，型号为 TM3000)和能谱分析仪(EDS)观察试样截面微观结构和元素分布，SEM 加速电压为 15 kV。按照 ASTMB311-08 标准，采用阿基米德排水法测量了金属陶瓷的致密度。使用洛氏硬度计(HR-150A)测量硬度。基于 SEM 照片，用图像分析软件测量 Ti(C, N)晶粒尺寸 d[10]，结合 SEM 图片和 d，使用截线法[11]计算出硬质相邻接度(c)和黏结相自由程(λ)[12]。硬质相邻接度(c)是指金属陶瓷中硬质相颗粒相互接近的程度，指硬质相/硬质相界面出现的几率，可以评估复合材料中硬质相的分散程度，根据式(1)计算硬质相邻接度：

$$c=\frac{2N_{c/c}}{2N_{c/c}+N_{c/b}} \tag{1}$$

式中，c 为硬质相邻接度；$N_{c/c}$为硬质相/硬质相界面数量；$N_{c/b}$为硬质相/粘结相界面数量黏结相自由程，由 Ti(C, N)晶粒尺寸 d 和硬质相邻接度 c 按照式(2)计算：

$$\lambda=\frac{V_b}{(1-c)\,V_c}d \tag{2}$$

式中，λ 为粘结相自由程；V_b为金属陶瓷中粘结相体积分数；V_c为金属陶瓷中硬质相体积分数；c 为硬质相邻接度；d 为 Ti(C, N)颗粒尺寸，μm。



(a) 不同烧结温度烧结曲线　　(b) 不同升温速率烧结曲线

图 1 不同升温速率和烧结温度

Fig.1 Different heating rate and sintering temperature

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　结果与讨论

2.1　金属陶瓷生坯形貌

“球磨 6 h–压坯 400 MPa–生坯表面 SEM 形貌”如图 2 所示，该扫描电子显微镜(SEM)使用的是 BSE 信号，则平均原子序数越高的区域越亮。图 3 为球磨 6 h–压坯 400 MPa–生坯表面能谱，黑色的为 Ti(C, N)陶瓷颗粒，白色的为粒径较大的 304 不锈钢颗粒，陶瓷颗粒粒径较为细小，呈现细颗粒状，且陶瓷颗粒无明显形变，304 不锈钢颗粒为不规则的尖角大颗粒，304 不锈钢颗粒均匀分散在陶瓷颗粒中。生坯表面整体较为光滑，无宏观裂缝和细小裂纹出现。

2.2　烧结温度对金属陶瓷组织和性能的影响

图 4 为球磨 6 h–压坯 400 MPa–烧结试样截面 SEM 形貌，烧结温度分别为 1 300、1 350、1 400、1 450 ℃，升温速率为图 2 中(a)的升温速率。随着烧结温度的升高，金属陶瓷组织发生了较为明显的变化，304 不锈钢逐渐形成连续的基体，陶瓷颗粒均匀分布在黏结相中，金属陶瓷的孔隙明显减少，1 400 ℃及以上，获得致密且均匀的金属陶瓷组织。

图 5 所示的是球磨 6 h–压坯 400 MPa–不同烧结温度试样截面能谱。图 5 显示 Ti，Fe，Cr 元素的分布都较为均匀，未出现明显的元素偏聚现象。

图 6 显示的是球磨 6 h–压坯 400 MPa–烧结试样致密度，硬质相尺寸和硬度，将在 1 300、1 350、1 400 、1 450 ℃烧结温度下的试样编号为 S1、S2、S3、S4。随着温度的升高，金属陶瓷的致密度明显增加，在 1 450 ℃时达到最大的致密度为 97%，1 300 ℃和 1 350 ℃下的致密度明显较低，分别为 66%和 75%；试样的硬质相尺寸逐渐增加，但是分散度也在逐渐增加，说明在 1 450 ℃下，颗粒的生长比 1 400 ℃更为严重。硬度值逐渐增加，在 1 450 ℃时达到最大，为 86.3 HRA，但是 S1 和 S2 的硬度明显偏低，其硬度更加接近生坯和半烧结的金属陶瓷。

基于图 4，利用图像分析软件，得到如图 7 所示的球磨 6 h–压坯 400 MPa–烧结试样硬质相邻接度和粘结相自由程。前者可评估硬质相颗粒的程度，其值越大，说明复合材料越不均匀，即某一相产生了一定偏聚；后者的含义指金属陶瓷中，相邻两个硬质相颗粒间的平均距离，也就是金属黏结相的平均厚度。随着烧结温度的升高，硬质相邻接度明显下降，黏结相自由程明显升高，黏结相随着温度的升高逐渐发生熔化–凝固，其中的陶瓷颗粒在液相烧结过程中逐渐分散均匀。

生坯经过球磨 6 h–压坯 400 MPa 后，在1 300，1 350，1 400，1 450 ℃烧结后，出现了较为明显的组织变化。该金属陶瓷粘结相为 304 不锈钢，熔点在 1 400~1 450 ℃，球磨后，颗粒处于高能状态，在低于熔点的状况下也能发生致密化过程，这也解释了随着烧结温度的提升，金属陶瓷坯体逐渐致密。在 1 300 ℃时，部分熔融的 304 不锈钢在表面重新凝固

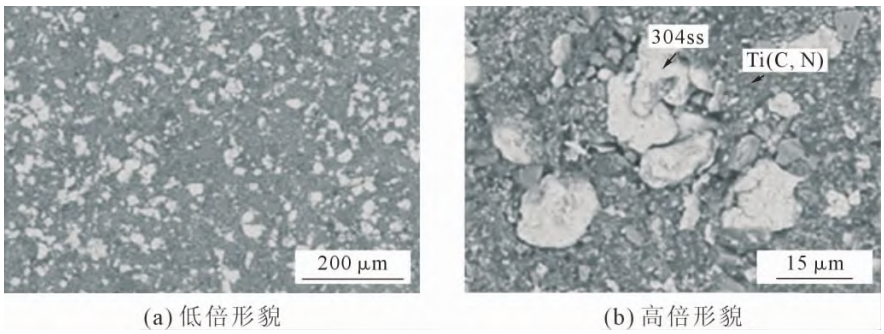


图 2　球磨 6 h–压坯 400 MPa–生坯表面 SEM 形貌

Fig.2　SEM images of green billet surface after ball milling for 6 h and pressing at 400 MPa

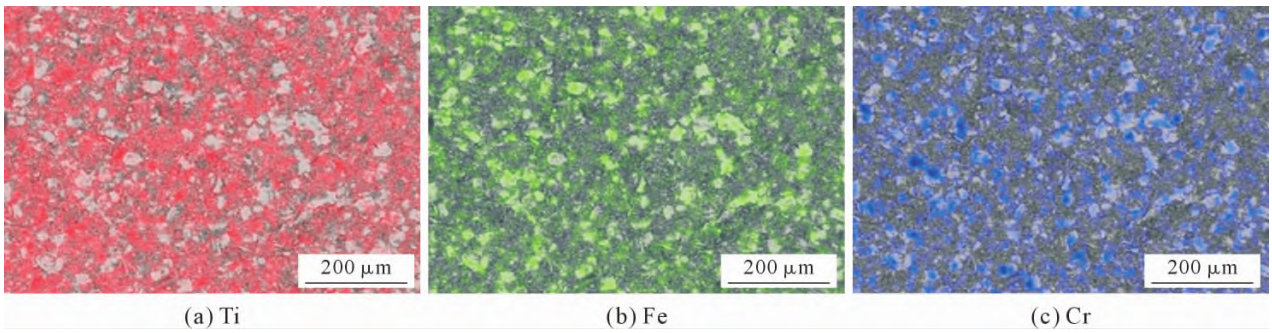


图 3　球磨 6 h 和 400 MPa 压坯的生坯试样表面能谱

Fig.3　Surface EDS images of green billet made by ball milling for 6 h and pressing at 400 MPa

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

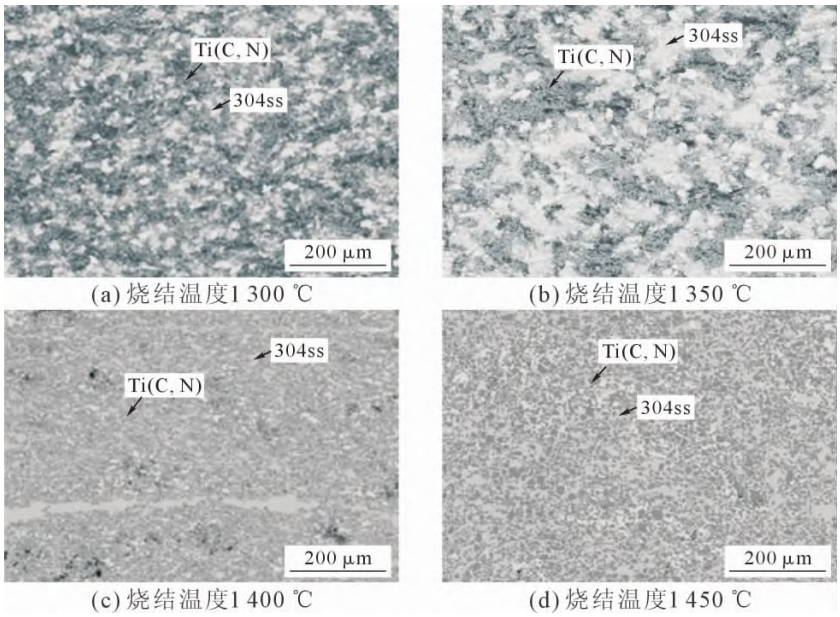


图 4 球磨 6 h 和 400 MPa 压坯在不同温度下烧结试样截面的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of the cross-section of the sample after ball milling for 6 h, pressing at 400 MPa and sintering at different temperature

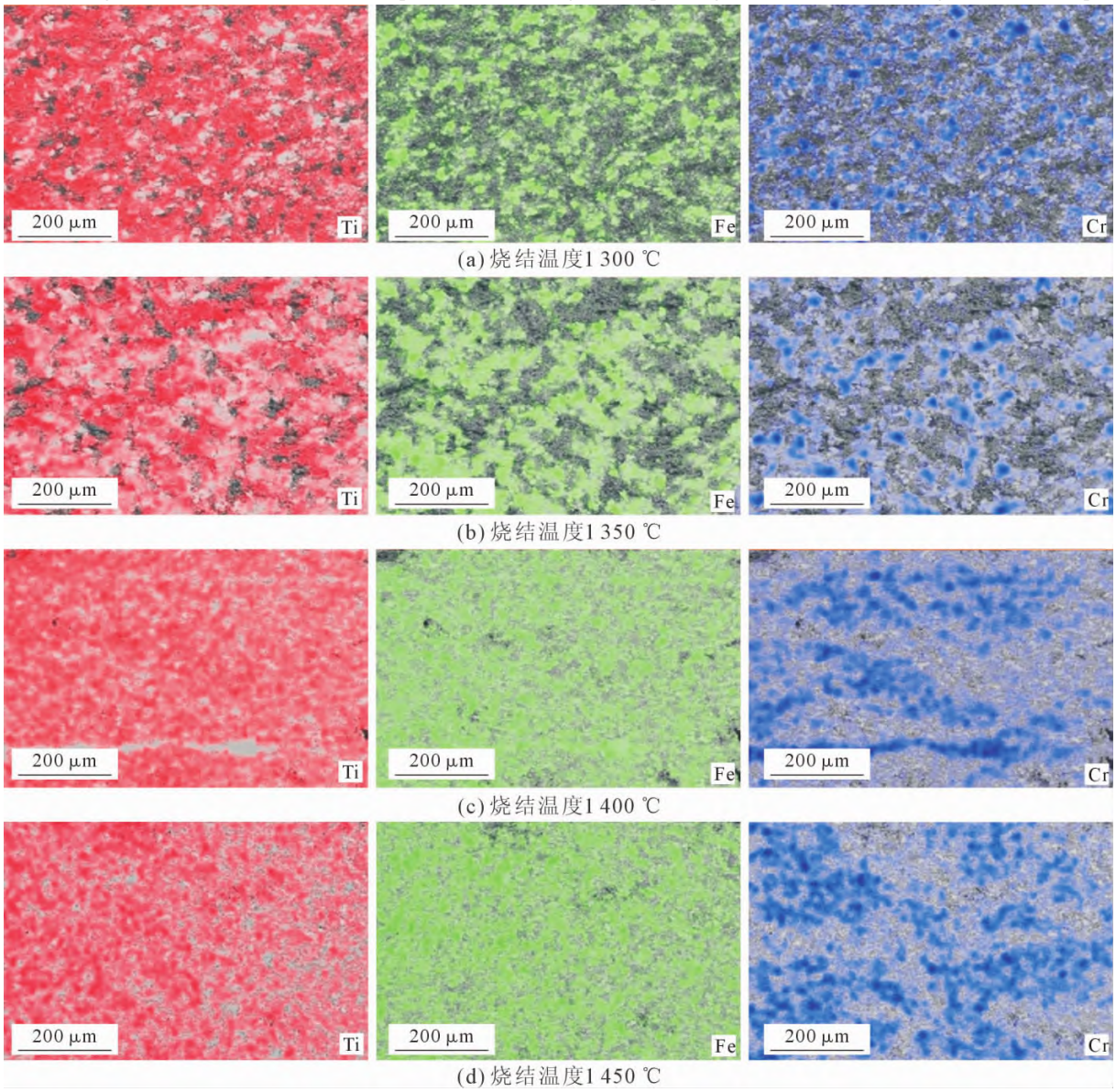
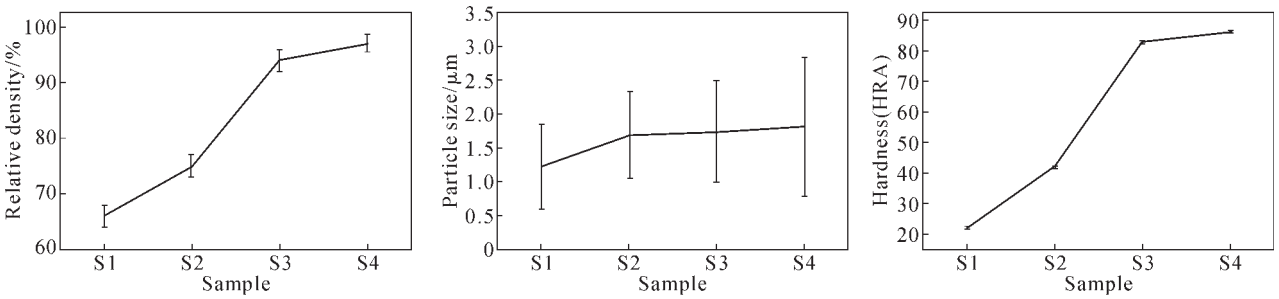


图 5 球磨 6 h 和 400 MPa 压坯在不同温度下烧结试样截面能谱

Fig.5 SEM images of the cross section of the sample after ball milling for 6 h, pressed at 400 MPa and sintering at different temperatures

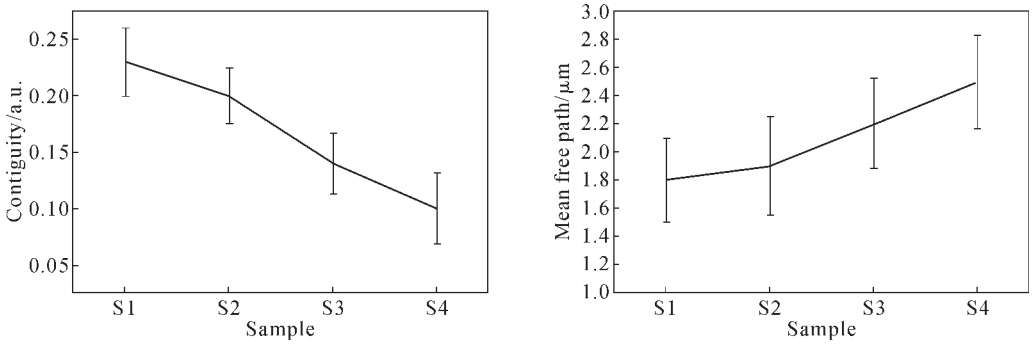
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 致密度　(b) 硬质相尺寸　(c) 硬度

图 6 球磨 6 h 和 400 MPa 压坯在不同温度(S1-1 300 ℃,S2-1 350 ℃,S3-1 400 ℃,S4-1 450 ℃)下烧结试样的致密度,硬质相尺寸和硬度

Fig.6 Density, hard phase size and hardness of samples after ball milling for 6h, pressed at 400 MPa and sintering at different temperatures: S1-1 300 ℃, S2-1 350 ℃, S3-1 400 ℃, S4-1 450 ℃



(a) 硬质相邻接度　(b) 粘结相自由程

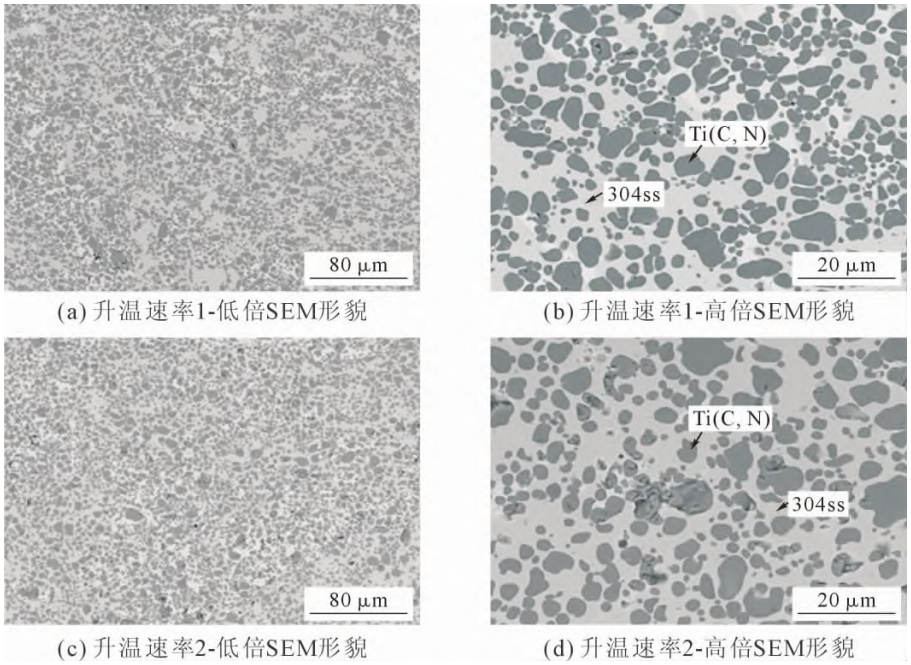
图 7 球磨 6 h 和 400 MPa 压坯在不同温度(S1-1 300 ℃,S2-1 350 ℃,S3-1 400 ℃,S4-1 450 ℃)下烧结试样的硬质相邻接度和粘结相自由程

Fig.7 Contiguity of hard phase and free path of bonding phase of the samples after ball milling for 6h, pressed at 400 MPa and sintering at different temperatures: S1-1 300 ℃, S2-1 350 ℃, S3-1 400 ℃, S4-1 450 ℃

成针状的 304 不锈钢。使用 EDS 面扫元素进行分析可知,3 种温度下,Ti,Fe,Cr 的分布都较为均匀,进一步说明了该球磨工艺下,金属陶瓷各组分均匀化程度较高,有效避免了高硬度低韧性的陶瓷颗粒的偏聚。

2.3　升温速率对金属陶瓷组织和性能的影响

图 8 为球磨 6 h–压坯 400 MPa–不同升温速率烧结试样 SEM 形貌。这两种升温速率下的金属陶瓷



(a) 升温速率1-低倍SEM形貌　(b) 升温速率1-高倍SEM形貌

(c) 升温速率2-低倍SEM形貌　(d) 升温速率2-高倍SEM形貌

图 8 球磨 6 h,400 MPa 压坯,升温速率 1 和升温速率 2,烧结温度 1 450 ℃试样的 SEM 形貌

Fig.8 SEM images of the sample after ball milling for 6 h, pressed at 400 MPa, under heating rate 1 (a and b) and heating rate 2 (c and d), and sintering temperature 1 450 ℃

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

组织都较为致密,致密度在97%,无明显孔洞产生。陶瓷相分布较为均匀,无明显团聚。高倍下可以观察到,硬质相颗粒都呈现圆角状,硬质相与粘结相界面无裂缝产生,二者结合良好。升温速率1的金属陶瓷硬度为86.38 HRA, 升温速率2的金属陶瓷硬度为87.54 HRA,后者略高于前者,原因在于慢的烧结速率下,烧结过程中原子扩散的时间更长,硬质相和粘结相结合更好,整体硬度较高。

3 结论

对不同烧结温度和升温速率下的金属陶瓷组织和性能进行了研究,得到如下结论:

(1)随着烧结温度的提高,Ti(C, N)-304不锈钢金属陶瓷的组织逐渐致密,1 450 ℃下的金属陶瓷孔隙最少。可以在1 300 ℃和1 350 ℃烧结下的试样中明显观察到烧结颈逐渐增加,1 400 ℃和1 450 ℃金属陶瓷已经致密化,更高的烧结温度下,金属陶瓷中的细小空洞更少。

(2)随着烧结温度的提高,Ti(C, N)-304不锈钢金属陶瓷的致密度、硬度都逐渐增加,在1 450 ℃时达到最大;硬质相邻接度逐渐下降,黏结相自由程逐渐增加,说明金属陶瓷硬质相的分散更加均匀,1 450 ℃可作为最优烧结温度。

(3)与快的烧结速度下的金属陶瓷组织相比,慢的烧结速率得到的试样组织中Ti(C, N)分散更为均匀,具有更高的硬度,慢的烧结速率创造了更长时间的烧结颈形成过程,原子扩散时间更久,慢的升温速率下金属陶瓷性能更优。

参考文献:

[1] ZOU B, ZHOU H J, XU K T, et al. Study of a hot-pressed sintering preparation of Ti (C_7N_3)-based composite cermets materials and their performance as cutting tools[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 611: 363-371.

[2] LOFAJ F, KAGANOVSKII Y S. Kinetics of WC-Co oxidation accompanied by swelling[J]. Journal of Materials Science,1995, 30 (7): 1811-1817.

[3] 邱小林. Ti(C, N)基金属陶瓷的研究进展[J]. 材料导报,2006 (S1): 420-423, 427.

[4] WANG J, LIU Y, YE J W, et al. The fabrication of multi-core structure cermets based on (Ti, W, Ta) CN and TiCN solid-solution powders Int[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 64: 294-300.

[5] LIU S F, LIU D C. Effect of hard phase content on the mechanical properties of TiC-316L stainless steel cermets[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 82: 273-278.

[6] 郑勇,范钟明,赵兴中,等. TiN对Ti(C, N)基金属陶瓷组织和性能的影响[J]. 硬质合金,1997, 14(3): 139-143.

[7] HE L, GAO Y, LI Y, et al. Effect of milling time on the microstructure and mechanical properties of Ti (C, N)-304 stainless steel cermet[J]. Materials Research Express, 2018, 5(2): 026507.

[8] KIVIÖ M, HOLAPPA L, LOUHENKILPI S, et al. Studies on interfacial phenomena in titanium carbide/liquid steel systems for development of functionally graded materia1[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47: 2114-2122.

[9] KANG M-K, KIM D-Y, HWANG N M. Ostwald ripening kinetics of angular grains dispersed in a liquid phase by two-dimensional nucleation and abnormal grain growth[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(5): 603-612.

[10] XIAO Y, XIONG J, GUO Z X, et al. Microstructures and properties of PVD TiAlN coating deposited on cermets with different Ti (C, N) grain size[J]. Journal of Central South University, 2020, 27 (3): 721-735.

[11] 菅豫梅,田雷,陈川兰. 硬质合金钴相分布及平均自由程的测定[J]. 湖南有色金属,2021, 37(6): 75-78.

[12] STEWART T L, PLUCKNETT K P. The sliding wear of TiC and Ti (C, N) cermets prepared with a stoichiometric Ni_3Al binder[J]. Wear, 2014, 318(1-2): 153-167.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net