DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.04.009

SiC 晶须添加量对 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷组织和性能的影响

陈　庚[1,2],方　琴[1],张光明[1],王正云[2],孙文文[2],何跃斌[1],蔺虹宾[1]

(1. 四川工程职业技术学院 四川省航空材料检测与模锻工艺技术工程实验室,四川 德阳 618000;2. 西华大学 材料科学与工程学院,四川 成都 610039)

摘　要:用粉末冶金法制备了 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷复合材料。使用 XRD、SEM、硬度计和万能试验机等研究了 SiC 晶须添加量对 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响。结果表明,$Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷具有明显、完整的"芯-环"结构,与未添加晶须的基体组织相比,添加了晶须的金属陶瓷组织中出现了"白芯-灰壳"结构,晶粒更加细化;随着晶须含量增加,金属陶瓷硬度下降,而抗弯强度和断裂韧性先升后降。当晶须添加量为 1.5%时,金属陶瓷在硬度略微下降的情况下强韧性获得了最大提升,抗弯强度、断裂韧性分别达到 1 620 MPa、12.2 MPa·$m^{1/2}$,较未添加晶须时分别提高了 13.3%和 16.1%。

关键词:晶须;$Ti(C_{0.7}, N_{0.3})$基金属陶瓷;强韧性

中图分类号:TB331　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)04-0368-04

Effect of SiC Whisker Addition on Microstructure and Properties of $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$-based Metalloceramics

CHEN Geng[1,2], FANG Qin[1], ZHANG Guangming[1], WANG Zhengyun[2], SUN Wenwen[2], HE Yuebin[1], LIN Hongbin[1]

(1. Sichuan Laboratory of Aerial Material Testing and Die Forging Technology, Sichuan Engineering Technical College, Deyang 618000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: The Ti $(C_{0.7},N_{0.3})$-based cermet composite was fabricated by powder metallurgy. The effect of SiC whisker addition on the microstructure and properties of Ti $(C_{0.7},N_{0.3})$-based metalceramics was studied by using XRD, SEM, hardness tester and universal testing machine. The results show that the $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$-based metalceramics has an obvious and complete "core-rim" structure, compared with the matrix structure without whiskers, a"white core-gray rim"structure added with whiskers appeared in the cermet structure, and the crystal grains are more refined. As the whisker content increased, the hardness of the cermet decreased, while the transverse rupture strength and fracture toughness showed a trend of rising first and then decreasing. When the addition amount of whiskers is 1.5%, the strength and toughness of the cermet has a largest improvement while the hardness has a slight drop. The transverse rupture strength and fracture toughness are respectively 1 620 MPa and 12.2 MPa·$m^{1/2}$, which were 13.3% and 16.1% higher than those without whisker, respectively.

Key words: whisker; $Ti(C_{0.7}, N_{0.3})$-based metalceramics; strength and toughness

近年来,Ti(C,N)基金属陶瓷复合材料开始逐渐取代传统的钨钴类硬质合金,成为刀具材料的重要制作原料[1]。Ti(C,N)基金属陶瓷复合材料具有高的红硬性、高温抗氧化性和高热导率等优势,同时在原料上节省了 W、Co、Ta 等稀有资源的使用,降低了资源的消耗,减少了成本[2]。但金属陶瓷具有脆性大、强韧性不足等显著缺点,如何提高其强韧性成了目前研究金属陶瓷的主要方向。研究发现[3-5],晶须具有优异的综合性能, 能有效提高基体材料的强韧性。目前,应用最为广泛的晶须有碳化硅晶须(简称 SiC_w)和氮化硅晶须(简称 Si_3N_{4w})等。SiC_w 具有"晶须之王"的赞誉,具有优异的力学、热学性能[6],主要应用在 Al_2O_3 陶瓷刀具材料的增韧中。查阅文献发现,通过添加 SiC_w 作为增韧剂提高 Ti(C,N)基金属陶瓷强韧性的研究并不多见。本文在 Ti(C,N)基金属陶瓷添加不同含量的 SiC_w,研究 SiC_w 添加量对 Ti(C,N) 基金属陶瓷的组织和性能的影响规律。

收稿日期:2018-06-25

基金项目:德阳市科技支撑项目(2017ZZ048)和四川工程职业技术学院科研项目(YJ2017KJ-04)资助

作者简介:陈　庚(1981-),四川内江人,硕士,副教授.研究方向:材料加工工程,电话:18980106415,Email:fqcg20070415@sina.com

1　试样制备和实验方法

1.1　试样制备

实验所用的 $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$(1.86 μm)固溶体粉末和 TaC 粉(1.40 μm)由长沙伟徽新材料有限公司出售，Ni 粉 (2~4 μm)、Mo 粉 (2~3 μm)、Co 粉 (2~4 μm)、WC 粉(0.8 μm)、C 粉(1~5 μm)均由成都锦淳金属材料有限公司出售。原始混合粉末材料配比 w(%)为：8 Ni、8 Co、8 Mo、1 C、5 TaC、15 WC 以及 55 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$。SiC_w 由北京德科岛金科技有限公司出售，添加量 w(%)分别为：0、0.5、1.5、2.5 和 3.5 (晶须添加量与 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$粉相互补充，其它成分含量保持不变)。根据配料设计方案，用 BSA224S-CW 电子天平将各原料粉末依次进行称量，放入 QM-QX4L 全方位行星球磨机的尼龙球磨罐中进行湿混(球料比为 5:1，磨球材质为 ZrO_2，直径 5、8 和 10 mm 的磨球按一定比例混合加入，每罐装入 40 g 混合粉末、20 mL 无水乙醇进行混合，球磨参数包括转速 250 r/min、换向时间 10 min、球磨时间 24 h，SiC_w 预先进行分散，在球磨结束前 1 h 加入继续球磨至结束)。取出球磨好的混合粉末放入 DHG-9035A 型干燥箱中进行干燥(干燥温度 90 ℃)，然后将粉末过 120 目筛，再加入 SD 成型剂 (1 kg 粉末添加 200 mL SD 成型剂)，手工造粒 30 min。放入 SGY 型数显式压制机中进行压制成型 (压制压力约 280 MPa，三次施压，保压时间 30 s，压坯尺寸约 24 mm×5.8 mm×7.4 mm)。最后在 ZT-40-20Y 型真空烧结炉中进行烧结获得试样(炉内极限真空度 6.6×10^{-3} Pa，烧结温度 1 430 ℃，保温时间 1 h)，烧结曲线如图 1 所示。

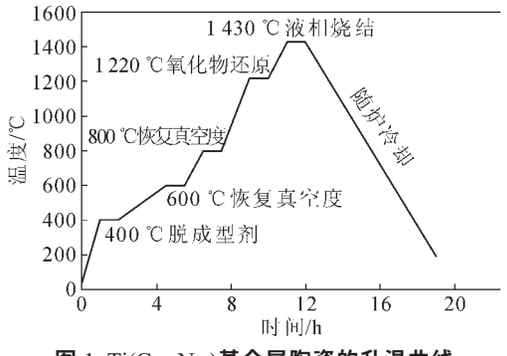


图 1　$Ti(C_{0.7}, N_{0.3})$基金属陶瓷的升温曲线

Fig.1　The heating curve of $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$-based metalceramics

1.2　实验方法

使用 GPM-1000P 型单盘自动磨抛一体机对烧结体进行粗磨、细磨以及抛光处理。使用 BRUKER D2 型 X 射线衍射仪分析物相组成，在日立 S-3400N 型扫描电镜下观察试样的显微组织与断口形貌，在 200HRS-150 型数显洛氏硬度计上检测硬度。在 MHVD-50AP 型多功能数显维氏硬度计上测得维氏硬度值，通过压痕法换算成断裂韧性 K_{IC} 值[7]。通过三点弯曲法在 CMT5105 型万能试验机上测量抗弯强度。

2　实验结果与讨论

2.1　物相分析

图 2 为不同 SiC_w 添加量的 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷的 XRD 图谱。与未添加 SiC_w 的金属陶瓷相同，添加不同 SiC_w 含量的金属陶瓷的 XRD 图谱中并没有 SiC 相的出现，只有基体相 Ti(C,N)和粘结相 Co/Ni 的衍射峰，说明晶须的添加量不足以被衍射仪检测出来[8]。此外，在衍射图谱中并没有发现 WC、Mo、TaC 等物相的衍射峰；这是因为随着温度升高，Co/Ni 相开始从固相向液相转变，并逐渐填满硬质相之间的空隙；当烧结温度高于 1 300 ℃时，WC、Mo、TaC 等物相完全溶解到 Ti(C,N)相和 Co/Ni 相中，这些物相也随之从衍射图谱上消失[9]。

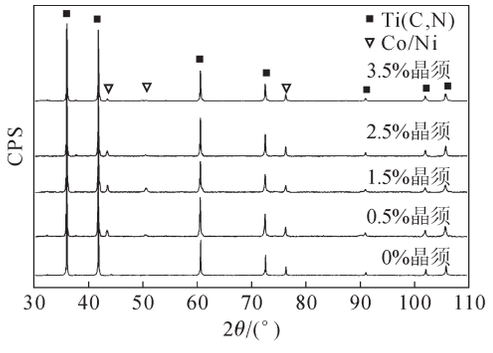
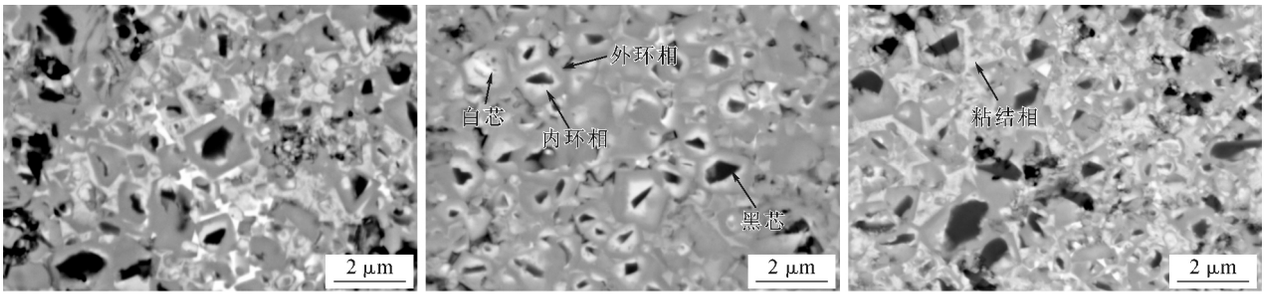


图 2　不同晶须添加量的 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷的 XRD 图谱

Fig.2　XRD patterns of $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$-based metalceramics with different whisker contents

2.2　显微组织

图 3 为扫描电镜 BSE 模式下添加不同 SiC_w 添加量的 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷的显微组织。$Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷具有较明显、完整的“黑芯-灰壳”结构；随着 SiC_w 含量增加，组织中开始出现一些“白芯-灰壳”结构的细小颗粒，其中“黑芯”是金属陶瓷中尚未溶解的 Ti(C,N)，“白芯”、“灰壳”为(Ti,W,Mo)(C,N)的固溶体[10]。图中还发现“灰壳”有两层，内层紧靠芯部，颜色呈灰白色，外层颜色更深；内层含有的 Mo、W 含量更高，内外层的形成符合溶解-析出机制[11]。与未添加晶须的金属陶瓷相比，添加了晶须的金属陶瓷由于“白芯-灰壳”细小颗粒的增加，使金属陶瓷的平均晶粒度进一步下降，晶粒分布更加均匀。但添加过多的晶须会导致其分散性变差，团聚现象严重，进而形成气孔。



(a)无晶须　(b)1.5%　(c)3.5%

图 3 不同晶须添加量的 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷的背散射电子图像

Fig.3 BSE images of $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$-based metalceramics with different whisker additions

2.3 力学性能

图 4 为不同的 SiC_w 添加量对 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷硬度的影响。由图 4 可知，未添加 SiC_w 时金属陶瓷的硬度最高(89.2 HRA)；随着晶须的添加量增加，金属陶瓷的硬度呈现出单调递减的趋势，在晶须加入量为 0~2.5%时降低速率相对平缓，加入量为 3.5%时下降迅速。这是由于一方面晶须作为外加“杂质”会使金属陶瓷的孔隙率呈现出增长的趋势；另一方面，当晶须加入量过多时会发生团聚导致硬度急剧下降。

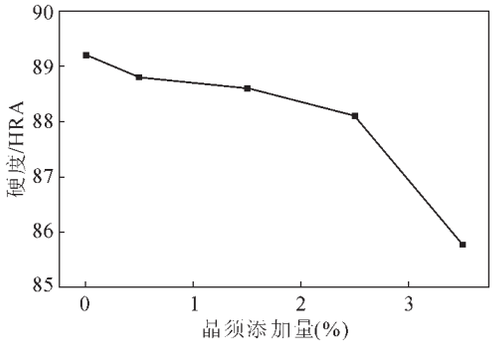


图 4 不同晶须添加量对 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷硬度的影响

Fig.4 The effect of different whisker addition on hardness of $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$-based metalceramics

图 5 为不同的 SiC_w 添加量对 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷抗弯强度和断裂韧性的影响。由图 5 可知，金属陶瓷的抗弯强度和断裂韧性均呈现出先升后降的趋势，且在 SiC_w 为 1.5%时达到了最大值

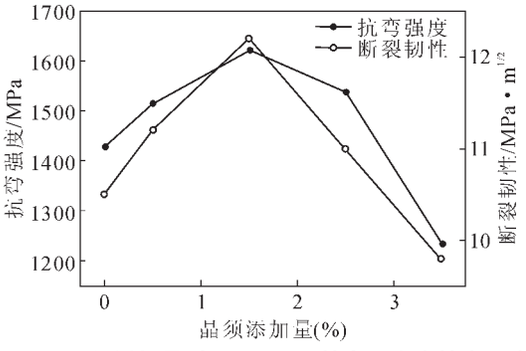


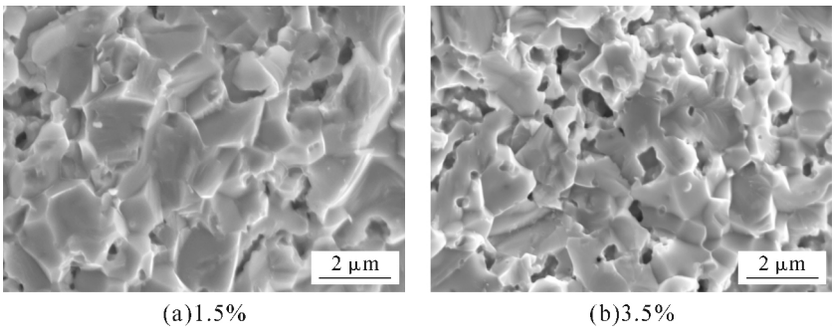
图 5 不同晶须添加量对 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷抗弯强度和断裂韧性的影响

Fig.5 The effect of different whisker addition on transverse rupture strength and fracture toughness of $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$-based metalceramics

(1 620 MPa 和 12.2 $MPa\cdot m^{1/2}$)，较未添加晶须时分别增长了 13.3%和 16.1%。造成这种结果的原因，是加入适量的晶须能在一定程度上抑制硬质相晶粒的长大[12]，使晶粒更加细化；但是过多的加入量会使金属陶瓷基体内的平均拉应力增大[13]，晶须的界面结合能力变弱，导致晶须传递载荷的能力变差，同时晶须的分散性变差使其发生团聚，再加上孔隙率增加，进一步导致金属陶瓷的抗弯强度和断裂韧性下降。

2.4 断口形貌

图 6 为扫描电镜 SE 模式下添加了不同 SiC_w 含量的 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷的断口形貌。可以看出，金属陶瓷同时存在着穿晶断裂和沿晶断裂，其中，图 6(a)的晶粒尺寸较图 6(b)均匀，由于晶须的团聚在图



(a)1.5%　(b)3.5%

图 6 不同晶须添加量的 $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷的断口形貌

Fig.6 The fracture appearances of $Ti(C_{0.7},N_{0.3})$-based metalceramics with different content of whisker

6(b)中出现较多的孔洞，这说明添加 1.5%晶须的金属陶瓷的力学性能更好。此外，从图 6(a)能看到晶须拔出留下的空穴，而晶须拔出需要消耗能量，这也进一步证实了图 6(a)中金属陶瓷的性能更加优异。

3　结论

（1）$Ti(C_{0.7},N_{0.3})$基金属陶瓷具有较明显、完整的“芯–环”结构；添加了 SiC_w 的金属陶瓷组织中的晶粒更加细化，分布更为均匀，出现了“白芯–灰壳”结构的细小颗粒。

（2）添加 1.5% SiC_w 的金属陶瓷具有最佳的强韧性，抗弯强度、断裂韧性分别达到 1 620 MPa 和 12.2 MPa·$m^{1/2}$，较未添加晶须时分别增长了 13.3%和 16.1%。

参考文献：

[1] Kitakawa R. Recent trends of coated tool[J]. Mach. Tool, 1989, 33(9):27-35.

[2] 孙万昌，佘晓林，张磊，等. Ti(C, N)基金属陶瓷材料的强韧化研究进展[J]. 热加工工艺，2014，43(18):17-20.

[3] 李喜宝，柯昌明，李楠. SiC 晶须增韧陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 材料导报，2007，21(5):394-397.

[4] 刘兵，张茜，姜山，等. Si_3N_4 晶须对 $TiC_{0.7}N_{0.3}$-WC-TaC-Mo-(Ni, Co)金属陶瓷组织和性能的影响研究[J]. 功能材料，2016，47(3):3125-3128.

[5] 张卫珂，常杰，张敏，等. SiC 晶须增韧 B_4C-Si 复合陶瓷材料[J]. 陶瓷学报，2014，35(1):62-65.

[6] 孙海军. SiC 晶须改性 WC 基复合材料制备及摩擦磨损性能研究[D]. 湘潭：湘潭大学，2014.

[7] Shetty D K, Wright I G, Mincer P N, et al. Indentation fracture of WC-Co cermets [J]. Journal of Materials Science, 1985, 20(5):1873-1882.

[8] Wu Peng, Zheng Yong, Zhao Yongle, et al. Effect of SiC whisker addition on the microstructures and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets[J]. Materials and Design, 2011, 32:951-956.

[9] Yoshimura H, Sugizawa T, Nishigaki K, et al. Reaction occurring during sintering and the characteristics of TiC-20TiN-15WC-10TaC-9Mo-5.5Ni-11Co cermet [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1983, 2(4):170-174.

[10] Zheng Yong, Liu Wen-jun, WANG Sheng-xiang, et al. Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of Ti (C, N)-based cermets [J]. Ceramics International, 2004, 30(8):2111-2115.

[11] 吕学鹏，郑勇，吴鹏. 碳纳米管添加量对 Ti(C, N)基金属陶瓷组织和力学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报，2011，21(1):145-151.

[12] Yang M, Stevens R. Microstructure and properties of SiC whisker reinforced ceramic composites [J]. Journal of Material Science, 1991, 26:726-736.

[13] Philips D C, Gerald J. Fiber optic bearing monitor[J]. International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 1982, 29(5):43-45.

（上接第 367 页）

板条状，部分板条长度增加（图 3g~ 图 3i）。当保温时间系数为 4.5 min/mm 时，虽然板条束较细化，但长度增加，甚至出现穿过两个晶粒的板条组织，晶粒粗化（图 3j）。实验材料组织随保温时间变化出现这种变化的原因为，当加热保温时间较短时，在晶界处形成奥氏体组织细小，空冷后获得较小的板条组织，随着保温时间的延长晶界周围的奥氏体组织长大，形成的奥氏体晶粒粗大。从金相组织可以看出实验材料加热保温时间系数在 2.5 min/mm 以下，板条长度较短，组织较细较均匀。

3　结论

（1）20SiMn2Mo 钢在 920 ℃加热，保温时间系数在 2 min/mm 以下，实验材料强度变化不大，超过 2.5 min/mm 加热强度呈下降趋势，冲击值随保温时间延长先上升后降低，在保温时间系数在 1.5 min/mm 和 4.0 min/mm 出现峰值，从节能及其氧化脱碳方面综合考虑，实验材料获得良好的强韧配合的最佳热处理加热保温时间系数为 1.5 min/mm。

（2）920℃加热，不同时间保温空冷，20SiMn2Mo 钢的组织主要均为板条状无碳化物贝氏体组织，保温时间系数超过 2.5 min/mm，随保温时间延长，板条状贝氏体组织长度增加，组织粗化。

参考文献：

[1] 中国机械工程学会热处理分会编. 热处理手册，第一卷工艺基础[M]. 北京：机械工业出版社，2008.

[2] 夏立芳. 金属热处理工艺学 [M]. 哈尔滨：哈尔滨工业出版社，2008.

[3] 宋金清，杨建民，王清. 热处理加热时间的探讨[J]. 青岛大学学报，1996，11(3):92-94.

[4] 苏静，杨雪玲. 热处理工艺中加热时间的研究[J]. 热处理技术与装备，2010，31(3):31-33.

[5] 包耳，田绍洁，王华琪. 热处理加热保温时间的 369 法则[J]. 热处理技术与装备，2008，29(2):53-55.