

Ni-xCr 粘结剂对 Ti(C,N)基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响

杨青青, 熊惟皓

(华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 采用粉末冶金工艺制备了粘结剂成分为 Ni-xCr(x=0, 10, 20, 30, 质量分数, %, 下同), 质量分数为 18% 和 38% 的 Ti(C,N)基金属陶瓷, 以研究 Ni-xCr 粘结剂成分及含量对 Ti(C,N)基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响。除 Ni-30Cr 粘结剂含量为 38% 的金属陶瓷外, 在其它金属陶瓷中仅观察到了 Ni 基粘结相和 Ti 基碳氮化物陶瓷晶粒, 而未观察到高 Mo 高 Cr 的白色组织。粘结剂中含 Cr 时, 陶瓷晶粒的黑芯中易出现非常细小的白色颗粒, 特别是粘结剂含量为 38% 时, 黑芯中通常出现大量的白色颗粒; 并且, 粘结剂中 Cr 含量高时, 陶瓷晶粒的灰色外环明显变厚。无论粘结剂含量高低, 金属陶瓷的硬度均随着粘结剂中 Cr 含量增加而增加, 且粘结剂含量为 38% 时增幅更明显。金属陶瓷的横向断裂强度和断裂韧性在粘结剂含量为 18% 时随着粘结剂中 Cr 含量增加而下降, 而在粘结剂含量为 38% 时随着粘结剂中 Cr 含量增加先增加后下降, 以 Ni-10Cr 作粘结剂时达到峰值。陶瓷晶粒细化致使沿晶断裂几率增加, 而穿晶断裂几率下降; 通过陶瓷晶粒细化、裂纹偏转、裂纹桥联和诱发微裂纹等机制的协同作用, 可显著提高 Ti(C,N)基金属陶瓷的横向断裂强度和断裂韧性。

关键词: Ti(C,N)基金属陶瓷; Ni-xCr 粘结剂; 显微组织; 力学性能

中国法分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3751-06

Ti(C,N)基金属陶瓷是在 TiC 基金属陶瓷基础上发展起来的硬质复合材料, 硬度和弹性模量高^[1], 抗塑性变形^[1-4]、抗蠕变^[1,3]、抗氧化^[1,5,6]、抗粘结磨损^[2]和抗扩散磨损^[2]等能力强, W 含量低或者不含 W, 是制作切削刀具、成形模具和耐磨零部件的理想材料^[5]。随着横向断裂强度和断裂韧性的提高, Ti(C,N)基金属陶瓷已广泛用于制作切削刀具^[1,2,5]。

Ti(C,N)基金属陶瓷最初采用资源较丰富的 Ni 作金属粘结剂, 但液态 Ni 对 Ti(C,N)陶瓷晶粒的润湿性不如 Co, 为此, 各国多采用 Ni-Co^[1,6-8]或者 Co^[1,9,10]作粘结剂, 以提高 Ti(C,N)基金属陶瓷的强韧性。但 Co 属稀缺战略资源, 且 Co 的耐蚀性和耐热性不如 Ni。已有研究表明, Ni-Cr 替代 Ni 作粘结剂可进一步提高 Ti(C,N)基金属陶瓷的硬度^[11-13]和抗氧化性^[1,14], 但对其横向断裂强度的影响比较复杂。例如, 作者研究发现, 粘结剂含量为 32% 的金属陶瓷的横向断裂强度随着粘结剂中 Cr 含量增加先缓慢下降, 然后快速下降^[12], 而粘结剂含量为 38% 的无钼金属陶瓷的横向断裂强度随着粘结剂中 Cr

含量增加先增加后下降^[13]。本实验采用粉末冶金工艺制备粘结剂成分为 Ni-xCr (x=0, 10, 20, 30), 质量分数为 18% 和 38% 的 Ti(C,N)基金属陶瓷, 研究 Ni-xCr 粘结剂成分及含量对 Ti(C,N)基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响, 以期 Ni-Cr 粘结 Ti(C,N)基金属陶瓷制备及应用提供一些参考依据。

1 实验

A 和 B 2 组实验 Ti(C,N)基金属陶瓷的名义成分为: A 组, TiC-9.0TiN-22.5(Mo+WC)-18.0(Ni-xCr)-0.6Cr₃C₂-0.8C; B 组, TiC-9.0TiN-19.5(Mo+WC)-38.0(Ni-xCr)-0.5Cr₃C₂-0.7C。取平均费氏粒度, 以商用 TiC(2.97 μm)、TiN (7.30 μm)、Mo (2.30 μm)、WC (0.82 μm)、Ni (2.25 μm)、Cr (~74 μm)、Cr₃C₂ (2.80 μm) 和 C (<30 μm) 粉末作原料, 配料后使用硬质合金球作磨球、乙醇作球磨介质, 在球料质量比 7:1、转速 200 r/min 下行星球磨 48 h, 再进行烘干、过筛, 然后采用单向模压成形, 压制压力为 300 MPa。最后, 对模压成形压坯进行真空烧结, 其中: A 组金属陶瓷压坯在 1440 °C 烧结 1 h,

收稿日期: 2020-10-30

基金项目: 湖北省技术创新专项重大项目 (2016AAA067); 华中科技大学实验技术项目 (2020012)

作者简介: 杨青青, 女, 1971 年生, 博士, 高级工程师, 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074, E-mail: yqqah@hust.edu.cn

B 组金属陶瓷压坯在 1410 °C 烧结 1 h。

使用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对试样进行物相分析; 使用 Sirion 200 型扫描电镜 (SEM) 在背散射电子 (BSE) 或二次电子 (SE) 模式下观察试样的显微组织; 采用附带 INCA 型能谱仪的 Sirion 200 型扫描电镜对试样进行微区成分分析。根据 GB/T 3849-2015 标准, 测试试样在 588 N 载荷下的室温洛氏硬度; 根据 GB/T 3851-2015 标准, 采用三点弯曲法 (跨距 14.5 mm) 测试试样的室温横向断裂强度; 采用压痕裂纹法测试试样的室温断裂韧性 K_{IC} : 首先根据 GB/T 7997-2014 标准测试试样在 294 N 载荷下的室温维氏硬度 HV_{30} , 然后根据下式计算出试样的断裂韧性 $K_{IC}^{[15]}$:

$$K_{IC} = 0.15 \sqrt{HV_{30} / \sum l} \quad (1)$$

式中: $\sum l$ 为压痕尖角处裂纹总长度 (mm)。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

A 和 B 2 组金属陶瓷的 XRD 图谱如图 1 所示。无论 Ni-xCr 粘结剂的成分及含量如何, 在金属陶瓷的 XRD 图谱中仅观察到了 Ti 基碳氮化物陶瓷相和 Ni 基粘结相。并且, 粘结剂成分对 A 组金属陶瓷的陶瓷相和粘结相、B 组金属陶瓷的陶瓷相的衍射峰位置影响比较小, 但对 B 组金属陶瓷的粘结相衍射峰位置影响比较大, 当粘结剂含 Cr 时, 粘结相衍射峰向低角度偏移, 其中 Cr 含量为 10% 时, 偏移量最大。由此可见, B 组金属陶瓷以 Ni-10Cr 作粘结剂时, 溶质 (Cr、Ti、Mo 和 W) 置换固溶引起的 Ni 基体晶格膨胀畸变程度最大, 从而导致粘结相衍射峰向低角度显著偏移 (原子半径: Ni, 0.125 nm; Cr, 0.125 nm; Ti, 0.147 nm; Mo, 0.136 nm; W, 0.137 nm^[16]), 具有最好的固溶强化效果。

A 和 B 2 组金属陶瓷的 SEM-BSE 形貌分别如图 2 和图 3 所示。从图中可看出, 无论 Ni-xCr 粘结剂的成分及含量如何, 金属陶瓷中的 Ti 基碳氮化物陶瓷晶粒基本上都具有芯-环结构, 且除一些小陶瓷晶粒具有白芯-灰环结构外, 大部分陶瓷晶粒具有典型的黑芯-白色内环-灰色外环结构。但当粘结剂中 Cr 含量升高时, 陶瓷晶粒发生粗化, 灰色外环明显变厚。这是由于粘结剂中 Cr 含量较高时, 升温过程中其固/液转变温度下降, 使液相烧结阶段陶瓷晶粒的溶解-析出过程加快, 从而导致陶瓷晶粒发生粗化^[17]。并且, 粘结剂含 Cr 时, 陶瓷晶粒的黑芯中易出现非常细小的白色颗粒, 特别是粘结剂含量为 38% 的 B 组金属陶瓷, 黑芯

中通常出现大量的白色颗粒。根据作者以前的研究^[17], 这些白色颗粒富 Mo 富 Ni, 由有序 Ni 基固溶体、Ti 基碳氮化物陶瓷以及目前仍无法鉴别的物相组成。然而, 对于 B 组金属陶瓷, 以 Ni-30Cr 作粘结剂时, 除陶瓷晶粒和 Ni 基粘结相外, 还有白色组织出现, 其 EDS 分析结果如图 4 所示。很明显, 这种白色组织具有高的 Mo 含量和 Cr 含量。根据作者以前关于 Ni-xCr 粘结剂含量为 32% 的 Ti(C,N)基金属陶瓷真空烧结过程中显微组织演变的研究^[12], 高 Mo 高 Cr 的白色组织是固相反应形成的而在液相烧结阶段未完全溶解的 (Mo,Cr)₂C 复合碳化物。

2.2 力学性能

A 和 B 2 组金属陶瓷的力学性能随 Ni-xCr 粘结剂成分的变化如图 5 所示。2 组金属陶瓷的硬度均随着粘结剂中 Cr 含量增加而增加, 其中: A 组金属陶瓷的洛氏硬度从 91.7±0.03 HRA 增至 92.4±0.02 HRA, B 组金属陶瓷的洛氏硬度从 85.1±0.17 HRA 增至 87.9±0.10 HRA。A 组金属陶瓷的横向断裂强度和断裂韧性随着粘结剂中 Cr 含量增加而下降, 其中: 横向断裂强度从 1814±35.7 MPa 降至 897±42.4 MPa; 断裂韧性从 10.9±0.26 MPa m^{1/2} 降至 8.5±0.32 MPa m^{1/2}。但 B 组金属陶瓷的横向断裂强度和断裂韧性随着粘结剂中 Cr 含量增加先增加后下降, 其中: Ni 作粘结剂时, 分别为 2603±56.8 MPa 和 14.9±0.33 MPa m^{1/2}; Ni-10Cr 作粘结剂时, 达到峰值, 分别为 2795±44.7 MPa 和 16.6±0.43 MPa m^{1/2}; Ni-30Cr 作粘结剂时, 则显著下降, 分别为 1437±67.2 MPa 和 9.8±0.31 MPa m^{1/2}。

随着 Ni-xCr 粘结剂中 Cr 含量增加, B 组金属陶瓷的硬度增幅比 A 组金属陶瓷的大, 其 Ni 基粘结相具有更好的固溶强化效果是一个重要因素 (图 1)。A 组金

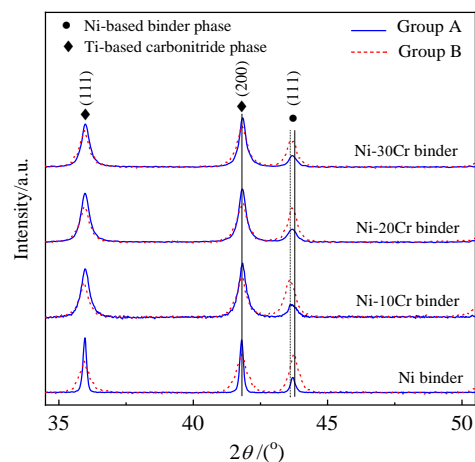


图 1 A 和 B 2 组金属陶瓷的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of cermet of groups A and B

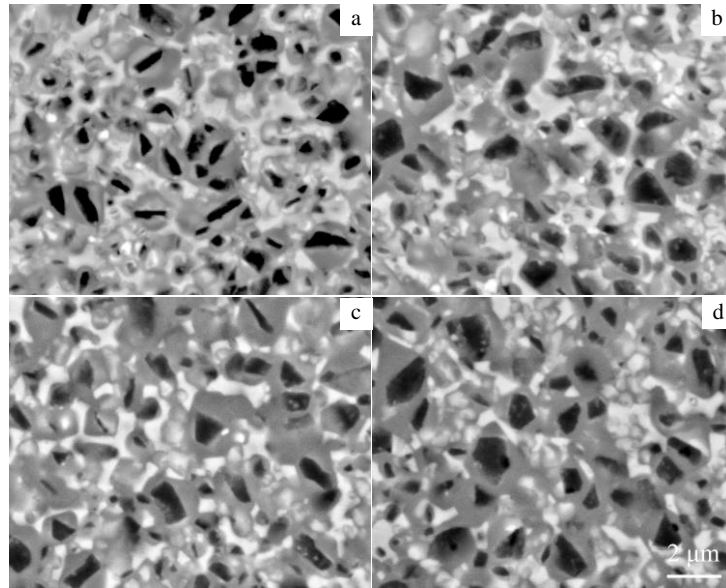


图 2 A 组金属陶瓷的 SEM-BSE 形貌

Fig.2 SEM-BSE morphologies of cermets of group A: (a) Ni binder, (b) Ni-10Cr binder, (c) Ni-20Cr binder, and (d) Ni-30Cr binder

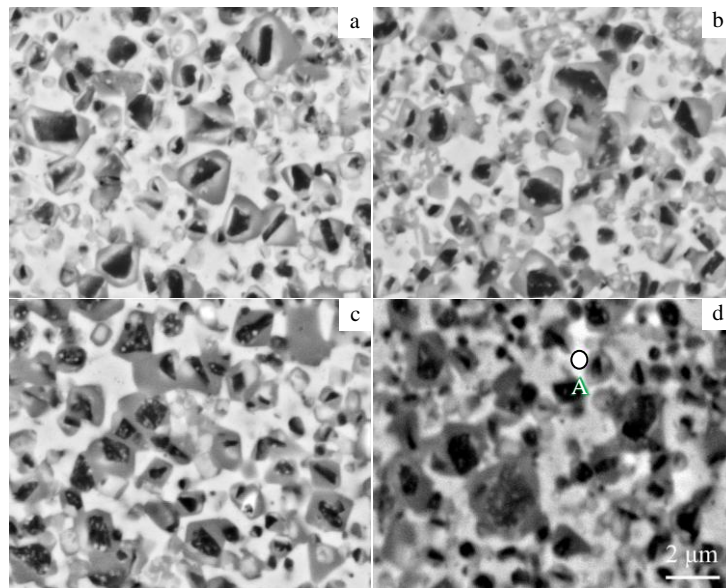


图 3 B 组金属陶瓷的 SEM-BSE 形貌

Fig.3 SEM-BSE morphologies of cermets of group B: (a) Ni binder, (b) Ni-10Cr binder, (c) Ni-20Cr binder, and (d) Ni-30Cr binder (A: white microstructure)

属陶瓷的横向断裂强度和断裂韧性随着粘结剂中 Cr 含量增加而下降,与陶瓷晶粒粗化、显微组织均匀性变差等因素有关(图 2)。B 组金属陶瓷以 Ni-10Cr 作粘结剂时具有最高的横向断裂强度和断裂韧性,是粘结相固溶强化、陶瓷晶粒细小、组织均匀性好等因素综合作用的结果(图 1 和图 3b);以 Ni-30Cr 作粘结剂时横向断裂强度和断裂韧性显著下降,与陶瓷晶粒明显粗化、高 Mo 高 Cr 的白色组织,即 $(Mo,Cr)_2C$ 复合碳化物出

现等因素有关(图 3d 和图 4)。

2.3 断裂行为

B 组 Ti(C,N)基金属陶瓷三点弯曲断口表面的 SEM-SE 宏观形貌如图 6 所示。从图中可看出,以 Ni-10Cr 作粘结剂时,断口表面高低起伏程度大,撕裂棱比较发达;以 Ni-20Cr 和 Ni-30Cr 作粘结剂时,断口表面比较平整,并有人字纹或放射状花样;以 Ni 作粘结剂时,断口表面高低起伏程度介于前两种情形之间,

无明显的人字纹花样。以 Ni-10Cr 作粘结剂的金属陶瓷三点弯曲断口表面的裂纹慢速扩展区 SEM-SE 微观形貌如图 7 所示。很明显,在外载荷的作用下,粗大的陶瓷晶粒易发生穿晶解理断裂^[7,18],而细小的陶瓷晶粒则从 Ni 基粘结相中拔出而形成凹坑,即发生沿晶断裂,从而导致裂纹发生偏转,同时诱发许多微裂纹。结合显微组织表征、横向断裂强度测试结果可知(图 2、3 和 5b),陶瓷晶粒细化致使沿晶断裂几率增加,这不仅使裂纹偏转增韧效果增强,同时使粘结相发生断裂前需要消耗的功增多,从而可提高 Ti(C,N)基金属陶瓷的横向断裂强度。此外,粘结相的含量增多、固溶强化效果变强,断裂前需消耗的塑性变形功更多,也有利于提高 Ti(C,N)基金属陶瓷的横向断裂强度(图 5b)。

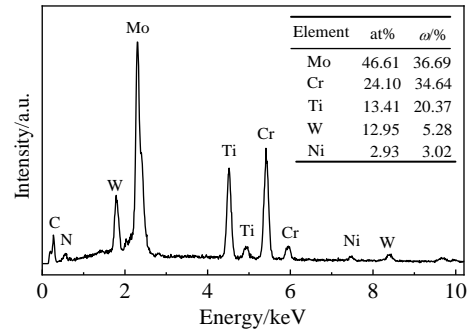


图 4 图 3d 中 A 点白色组织的 EDS 分析结果(未考虑 C 和 N 含量)

Fig.4 EDS analysis results of white microstructure of point A marked in Fig.3d (without considering C and N contents)

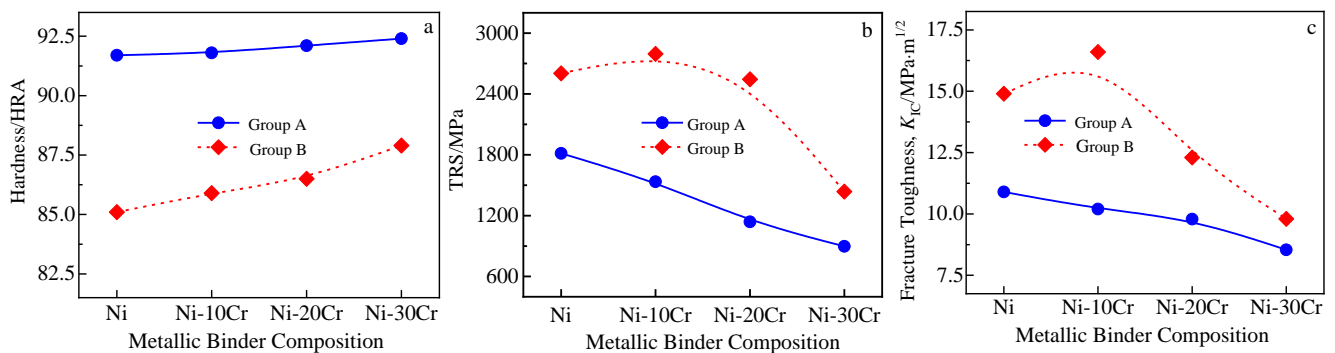


图 5 A 和 B 2 组金属陶瓷的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of cermet of groups A and B: (a) hardness, (b) transverse rupture strength (TRS), and (c) fracture toughness (K_{IC})

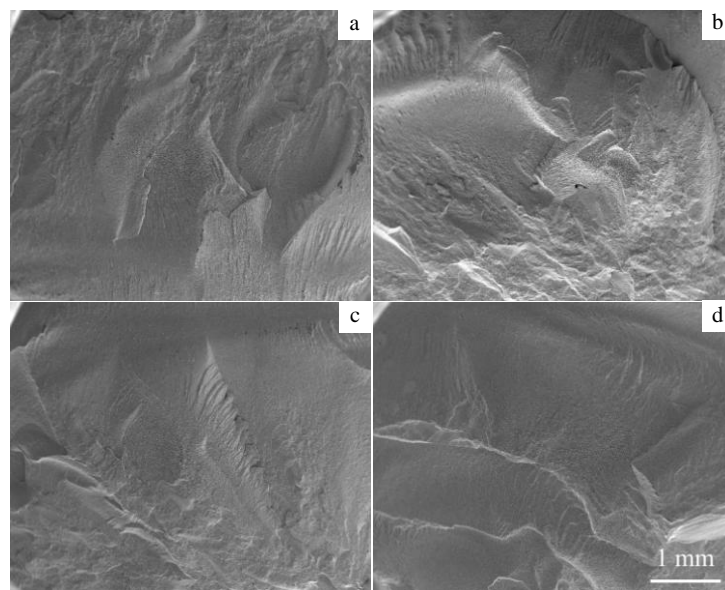


图 6 B 组金属陶瓷三点弯曲断口的 SEM-SE 宏观形貌

Fig. 6 SEM-SE macro-morphologies of three-point bending fracture of cermet of group B: (a) Ni binder, (b) Ni-10Cr binder, (c) Ni-20Cr binder, and (d) Ni-30Cr binder

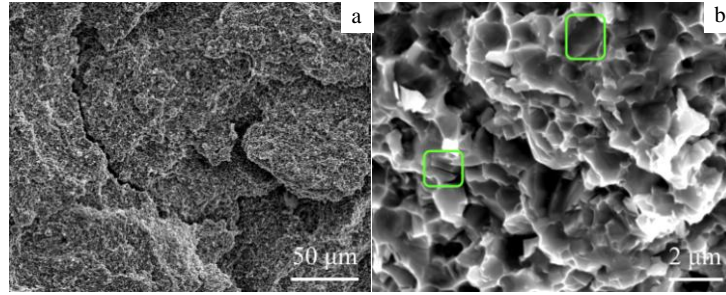


图 7 B 组金属陶瓷以 Ni-10Cr 作粘结剂时三点弯曲断口表面裂纹慢速扩展区 SEM-SE 微观形貌

Fig.7 SEM-SE micro-morphologies of crack slow propagation zone in three-point bending fracture surface of cermet with Ni-10Cr binder in group B (cleavage fracture for coarse ceramic grains in green boxes)

B 组金属陶瓷维氏压痕尖角处裂纹的 SEM-SE 形貌如图 8 所示。当以 Ni 和 Ni-10Cr 作粘结剂时, 金属陶瓷的维氏压痕尖角处主裂纹扩展过程中发生明显的偏转, 同时诱发微裂纹, 并存在裂纹桥联现象, 可实现裂纹偏转增韧^[10,18]、诱发微裂纹增韧^[10]和裂纹桥联增韧^[10,18], 使主裂纹扩展阻力大大增加, 从而使材料

具有高的断裂韧性 (图 5c)。当以 Ni-20Cr 和 Ni-30Cr 作粘结剂时, 主裂纹扩展过程中发生偏转和诱发微裂纹的能力明显变弱, 即主裂纹扩展阻力小, 从而使金属陶瓷的断裂韧性显著下降 (图 5c)。此外, 裂纹扩展行为既有穿晶方式, 又有沿晶方式^[7,10,18]; 当材料的韧性低时, 发生穿晶扩展倾向明显增加。

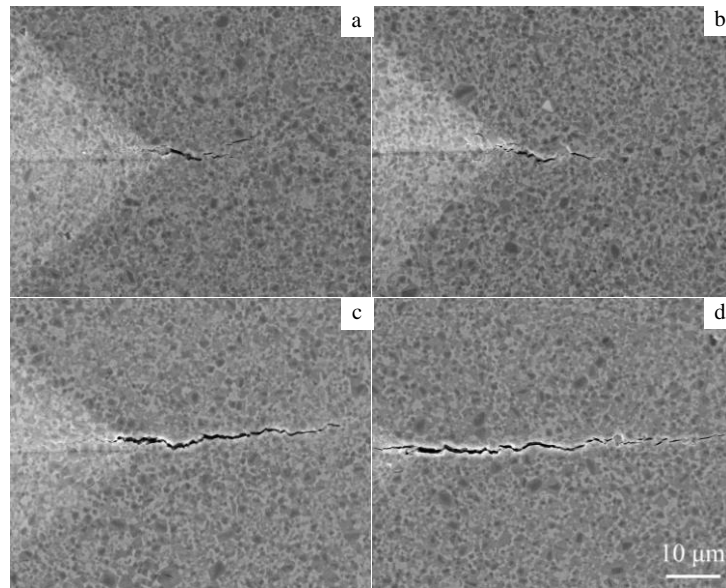


图 8 B 组金属陶瓷维氏压痕裂纹的 SEM-SE 微观形貌

Fig.8 SEM-SE micro-morphologies of Vickers indentation cracks in cermets of group B: (a) Ni binder, (b) Ni-10Cr binder, (c) Ni-20Cr binder, and (d) Ni-30Cr binder

3 结 论

1) 除含 38%的 Ni-30Cr 粘结剂的 Ti(C,N)基金属陶瓷外, 在其它金属陶瓷中仅观察到了 Ni 基粘结相和 Ti 基碳氮化物陶瓷晶粒, 而未观察到明显的高 Mo 高 Cr 白色组织; 当粘结剂含 Cr 时, 特别是在粘结剂含量为 38%时, 陶瓷晶粒的黑芯中通常出现非常细小的

白色颗粒。此外, 当粘结剂中 Cr 含量高时, 陶瓷晶粒明显粗化, 灰色外环变厚。

2) 无论 Ni-xCr 粘结剂含量高低, Ti(C,N)基金属陶瓷的硬度均随着粘结剂中 Cr 含量增加而增加, 且粘结剂含量为 38%时增幅更明显。当粘结剂含量为 18%时, Ti(C,N)基金属陶瓷的横向断裂强度和断裂韧性随着粘结剂中 Cr 含量增加而下降, 而当粘结剂含量为

38%时, 则随着粘结剂中 Cr 含量增加先增加后下降, 以 Ni-10Cr 作粘结剂时达到峰值。

3) Ti(C,N)基金属陶瓷的断裂行为既有沿晶断裂, 又有穿晶断裂, 陶瓷晶粒细化致使沿晶断裂几率增加; 通过陶瓷晶粒细化、裂纹偏转、裂纹桥联和诱发微裂纹等机制的协同作用, 可显著提高 Ti(C,N)基金属陶瓷的横向断裂强度和断裂韧性。

参考文献 References

- [1] Zhang Shanyong. *Materials Science and Engineering A*[J], 1993, 163(1): 141
- [2] Schmolz G, Momper F J. *Production Engineering*[J], 1988, 67(6): 36
- [3] Bolognini S, Feusier G, Mari D *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2003, 21(1): 19
- [4] Östberg Gustaf, Buss Katharina, Christenesen Mikael *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2006, 24(1-2): 135
- [5] Clark E B, Roebuck B. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1992, 11(1): 23
- [6] Kang Xiyue, Lin Nan, He Yuehui *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44: 11 151
- [7] Xu Qingzhong, Ai Xing, Zhao Jun *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 644: 663
- [8] Wang Jie, Liu Ying, Ye Jinwen. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(5): 1385
- [9] Zhan Bin, Liu Ning, Jin Zhibo *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(5): 1096
- [10] Liu Aijun, Liu Ning. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2019, 48(2): 375
- [11] Chen Shan, Xiong Weihao, Yao Zhenhua *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2014, 47: 139
- [12] Yang Qingqing, Xiong Weihao, Li Shiqi *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(14): 4828
- [13] Yang Qingqing, Xiong Weihao, Zhang Man *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 636: 270
- [14] Yang Qingqing, Xiong Weihao, Li Shiqi *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 506(1): 461
- [15] Shetty D K, Wright I G, Mincer P N *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1985, 20(5): 1873
- [16] Shackelford F J, Han Y H, Kim S *et al.* *CRC Materials Science and Engineering Handbook*[M]. Florida: CRC Press, 2016: 15
- [17] Yang Qingqing, Xiong Weihao, Zhang Guopeng *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(3): 1005
- [18] Li Chenhui(李晨辉), Xiong Weihao(熊惟皓), Yu Lixin(余立新). *PTCA-Part A: Physical Testing(理化检验-物理分册)*[J], 2001, 37(10): 415

Effect of Ni-xCr Binders on Microstructure and Mechanical Properties of Ti(C,N)-Based Cermets

Yang Qingqing, Xiong Weihao

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Ti(C,N)-based cermets containing 18wt% and 38wt% Ni-xCr ($x=0, 10, 20, 30$, wt%) were prepared by powder metallurgy, to study the effect of the composition and content of Ni-xCr binders on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets. Ni-based binder phase and Ti-based carbonitride ceramic grains are observed in the other cermets, except that high-Mo and high-Cr white microstructure is also observed in cermet containing 38wt% Ni-30Cr binder. There are often very fine white speckles in black core of ceramic grains for cermets with Cr-containing binder, especially at 38wt% binder, and grey outer rim of ceramic grains becomes thicker when Cr content is high in binders. Regardless of binder content, the hardness of cermets increases with increasing Cr content in binders, and the increment in hardness is more obvious at 38wt% binder. At 18wt% binder, transverse rupture strength and fracture toughness of cermets decrease with increasing Cr content in binders. However, at 38wt% binder, they increase firstly and then decrease with increasing Cr content in binders, and reach the peak at Ni-10Cr binder. Ceramic grains refinement lead to the increase in the probability of intergranular fracture and decrease in the probability of transgranular fracture. And the synergistic effect of ceramic grain refinement, crack deflection, crack bridging and induced microcracks can significantly improve transverse rupture strength and fracture toughness of Ti(C,N)-based cermets.

Key words: Ti(C,N)-based cermets; Ni-xCr binders; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Yang Qingqing, Ph. D., Senior Engineer, State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, E-mail: yqqah@hust.edu.cn