

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2020.03.008

不同过程控制剂对 TiC 基金属陶瓷的影响

刘少存¹,熊永禄²

(1 龙岩学院 化学与材料学院 材料科学与工程系,福建 龙岩 364012;
2.福建强纶新材料股份有限公司,福建 龙岩 364012)

摘要:采用粉末冶金法制备了 TiC-10%Mo-20%Ni 金属陶瓷,研究了不同过程控制剂对组织性能的影响,采用 Rietveld 全谱拟合法对 X 射线衍射图谱进行分析,金属 Mo 和 Ni 与 TiC 发生固溶反应,形成了典型的芯-环结构,选用正己烷为过程控制剂时,在 1 450℃ 烧结金属陶瓷的硬度最高达到 1 432 HV30,断裂韧性为 10.47 MPa·m^{1/2}。

关键词:金属陶瓷;过程控制剂;性能;微观结构

中图分类号: TF124

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2020)03-0246-04

Effects of different process control agents on TiC-based cermets

LIU Shaocun¹, XIONG Yonglu²

(1.Department of Materials Science and Engineering, College of Chemistry and Materials, Longyan University, Longyan 364012, China; 2. Fujian QL Metal Fiber Co., LTD, Longyan 364012, China)

Abstract: TiC-10% Mo-20%Ni cermet was prepared by powder metallurgy. The effect of different process control agents on its microstructure and properties were studied. Its X-ray diffraction patterns were analyzed by Rietveld full spectrum fitting. The solid solution reaction of Mo and Ni to TiC resulted in the formation of a typical core-ring structure. With n-hexane as the process control agent, the cermet sintered at 1 450℃ exhibits maximum hardness of 1 432HV30 and fracture toughness of 10.47 MPa·m^{1/2}.

Keywords: cermets; process control agents; property; microstructure

TiC 基金属陶瓷是以 TiC 为硬质相,通过添加金属 Ni、Mo 和其它增强相形成芯-环结构的复合材料^[1],具有密度低、硬度高和耐磨性好等优良力学性能,相比于 WC 基硬质合金,因地壳中钛资源丰富,具有生产成本低的优势。我国金属陶瓷刀具的应用和占比落后于西方发达国家,主要依靠进口^[2]。

相比 WC 硬质合金,TiC 基金属陶瓷材料的强韧性仍然较低,制备具有较好综合性能的金属陶瓷,混合粉料的制备是超细硬质合金制备过程中的关键点^[3]。中南大学周科朝团队发现,利用高能球磨法制备超细粉体,超细粉体处理过程

中容易吸附空气中的氧,而氧含量增加会降低金属陶瓷硬质相和金属粘结相的润湿性,通过真空碳化还原降低粉体中的氧,制备了高性能的 TiC 基金属陶瓷^[4]。粉体制备过程中,球磨时通常加入过程控制剂 PCA,PCA 附着在粉体颗粒表面,可以减少球磨过程中的冷焊现象,有利于粉体的细化。常用的 PCA 有:水(H₂O)、硬脂酸(CH₃(CH₂)₁₆COOH)^[5]、乙酸乙酯(CH₃COOC₂H₅)、乙醇(C₂H₅OH)、庚烷(C₇H₁₆)^[6]、乙烷(C₆H₁₄)、甲醇(CH₃OH)、乙二醇((CH₂OH)₂)等^[7]。张立等^[3]选用两种以上的有机溶液组成的混合介质作为 PCA,能够保证室温下成型剂的溶解度为

收稿日期:2020-01-05

基金项目:龙岩经开区奇迈科技创新基金

第一作者简介:刘少存(1984—),男,山东肥城人,讲师,博士,研究方向:金属陶瓷材料。

100%,混合料对空气湿度的变化不敏感,可以较好地阻止湿磨过程中颗粒的团聚,获得较好的研磨与分散效果。目前,对于制备 TiC 基金属陶瓷,PCA 大多选用无水乙醇,其它有机溶剂作为 PCA 的研究较少。

适量的金属 Ni 和 Mo 的添加,可以细化 TiC 基金属陶瓷晶粒^[8-9],以 TiC-10%Mo-20%Ni 金属陶瓷材料为研究对象,传统制备方法中通常在复合粉体中加入适量碳粉减少氧含量^[10],本文为减少空气中氧和水对粉体的影响,粉体的装配均在高纯氩气保护环境中进行,粉体经球磨细化后,采用传统粉末冶金方法进行烧结,研究不同 PCA 对 TiC-10%Mo-20%Ni 金属陶瓷组织和力学性能的影响。

1 实验内容

原料为 TiC 粉($w_{\text{TiC}} > 99.5\%$)、金属 Ni 粉($w_{\text{Ni}} > 99.8\%$)和金属 Mo 粉($w_{\text{Mo}} > 99\%$),颗粒大小均为 300 目,按照 TiC、Mo 和 Ni 质量分数分别为 70%、10%和 20%称量配料,每个球磨罐装配 30 g,放入 500 ml 不锈钢球磨罐中,装入 YG8 硬质合金磨球,球料质量比为 10:1,4 个球磨罐分别加入 12 ml 的无水乙醇、含水乙醇(98%)、甲醇、正己烷,添加质量分数为 2%的 PEG 作为成型剂,球磨气氛为氩气。将 4 个球磨罐置于 D2 型行星式球磨机上进行球磨,球磨时间为 30 h,球磨机转速为 200 r/min,球磨结束后,料浆经室温真空干燥,使用 DY-20 型电动压片机将复合粉体在 300 MPa 的压力下压制成型,压坯尺寸为 24 mm×8 mm×8 mm,填装料在氩气保护中进行,然后在真空碳管炉中烧结,设定烧结温度为 1 450℃^[11],保温时间均为 10 min。

烧结试样经过打磨抛光后,采用排水法测量密度,采用 X'Pert3 Powde X 射线衍射仪进行物相分析,利用 Rietveld 全谱拟合方法分析晶粒大小,分析软件为 MAUD^[12]。采用 S3400 扫描电镜进行显微组织观察,采用 HV50 型维氏硬度计进行硬度及断裂韧性测试,加载力为 294 N,载荷持续时间 15 s,断裂韧性采用压痕法^[13],公式为:

$$K_{\text{IC}} = 0.15 \sqrt{\frac{\text{HV30}}{\sum L}} \quad (1)$$

式中,HV30 表示载荷为 294 N 的维氏硬度,ΣL 表

示压痕裂纹总长度(mm)。以上力学性能测试每组试样取 5 个,测试结果取平均值。

2 实验结果与分析

图 1 为球磨后 TiC-10%Mo-20%Ni 复合粉的 XRD 图谱,其中绿色谱线为未经球磨复合粉的 XRD 图谱,利用 Rietveld 全谱拟合进行分析,下方黑色曲线为偏差曲线,加权剩余因子 $R_w < 5\%$ 、拟合因子 $\text{Sig} \leq 1.1$,精修结果比较准确。根据精修结果,获得的不同 PCA 球磨复合粉体的晶粒大小见表 1。球磨复合粉体中存在 TiC(PDF #65-7994)、Ni(PDF#04-0850)和 Mo(PDF#42-1120)的衍射峰。与未球磨复合粉的衍射峰对比,球磨后复合粉体的衍射峰明显宽化,说明复合粉体在球磨过程中受到磨球碰撞、剪切等作用使得晶粒细化。4 种 PCA 球磨细化效果均比较明显,晶粒大小均<50 nm,其中正己烷的细化效果最好。

表 1 不同 PCA 制备的 TiC-10%Mo-20%Ni 复合粉体晶粒大小

Tab.1 Crystallite size of TiC-10%Mo-20%Ni composite powder prepared with different PCAs

PCA	nm		
	d_{TiC}	d_{Ni}	d_{Mo}
无水乙醇	40.0	36.8	41.6
含水乙醇	40.8	40.0	30.3
水	43.2	34.0	42.8
正己烷	33.3	22.4	30.7

添加不同 PCA 球磨制备的复合粉体,经 1 450℃烧结制备的 TiC-10%Mo-20%Ni 金属陶瓷的密度如图 2,以正己烷作为 PCA 烧结的金属陶瓷密度最高 5.82 g/cm³,高于 5.74 g/cm³的理论密度,这是因为球磨时间长,球磨介质 WC 磨损引起。以水作为 PCA 烧结的金属陶瓷密度最低,水在球磨过程中会分解释放氧和氢气^[14],导致复合粉体氧含量增加,不利于粉体间的致密化^[15],导致密度最低。

不同 PCA 制备的 TiC-10%Mo-20%Ni 纳米复合粉体经 1 450℃烧结,其 XRD 图谱如图 3 所示,烧结样品中只存在 TiC 和 Ni 的衍射峰,没有发现 Mo 的衍射峰,Ni 的衍射峰向低角度发生偏移,表明金属 Mo 和 Ni 发生了固溶反应,TiC 衍射

峰向高角度偏移,Mo 同时与 TiC 固溶形成 (Ti, Mo)C 固溶体^[16-17]。以正己烷为 PCA 的粉体烧结样品固溶反应最完全,其球磨制备的粉体晶粒

最小,在相同的温度下,晶粒更小的纳米粉体更易长大,有利于反应进行,而水作为 PCA 的固溶反应程度最小。

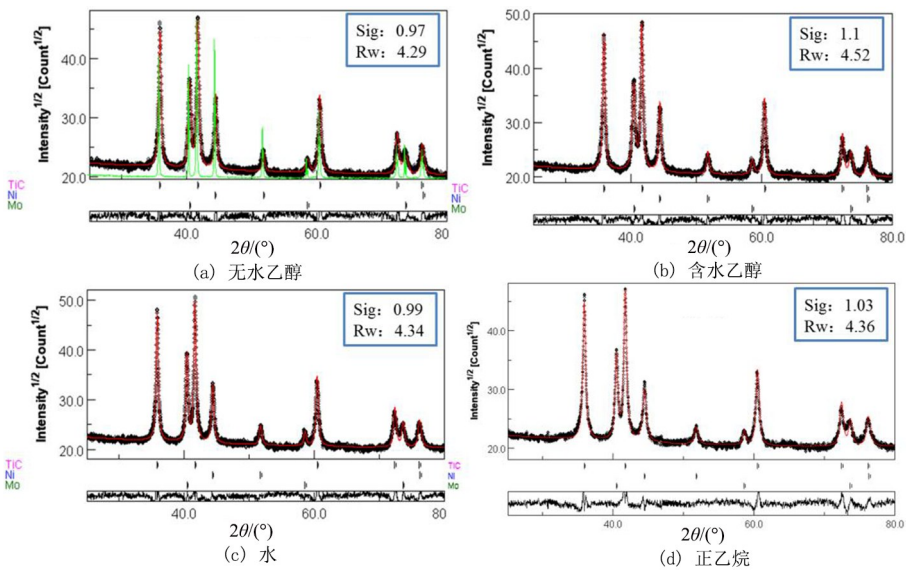


图 1 不同 PCA 制备的 TiC-10%Mo-20%Ni 复合粉体的 XRD 全谱拟合图谱

Fig.1 XRD full spectrum fitting patterns of TiC-10%Mo-20%Ni composite powder with different PCAs

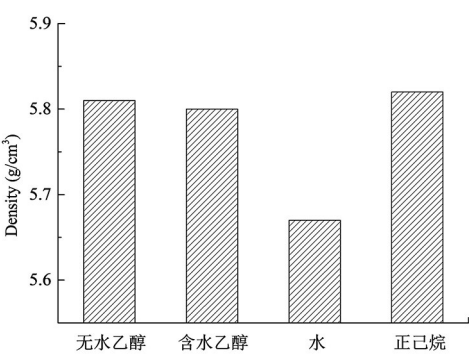


图 2 不同 PCA 制备的 TiC-10%Mo-20%Ni 金属陶瓷密度

Fig.2 Density of TiC-10%Mo-20%Ni cermet prepared with different PCAs

图 4 为不同 PCA 制备的 TiC-10%Mo-20% Ni 金属陶瓷的显微组织结构,烧结样品为典型的芯-环结构,黑色的陶瓷 TiC 颗粒外部形成灰白色的环形相,最外部为白色的粘结相。无水乙醇和含水乙醇作为 PCA 制备的金属陶瓷晶粒比较细小,环己烷作为 PCA,晶粒生长较为迅速,黑色芯结构占比较少,固溶程度较高,结合 XRD 分析,金属粘结相较少,形成的环形相厚度较厚,会降低材

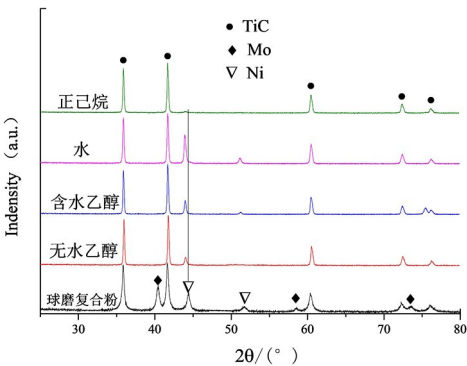


图 3 不同 PCA 制备的 TiC-10%Mo-20%Ni 金属陶瓷的 XRD 图谱

Fig.3 XRD of TiC-10%Mo-20%Ni cermet prepared with different PCAs

料的韧性^[18]。水作为 PCA,烧结材料中含有孔隙,因为氧含量较高,导致粉体之间的固溶扩散受到影响,在同样的烧结温度下,致密化过程进行得不够充分,晶粒较小。

图 5 为不同 PCA 制备的 TiC-10%Mo-20% Ni 金属陶瓷的硬度和断裂韧性,以无水乙醇和环己烷作为 PCA 制备的金属陶瓷综合性较好,水作为 PCA 制备的金属陶瓷力学性能最低,加入少量

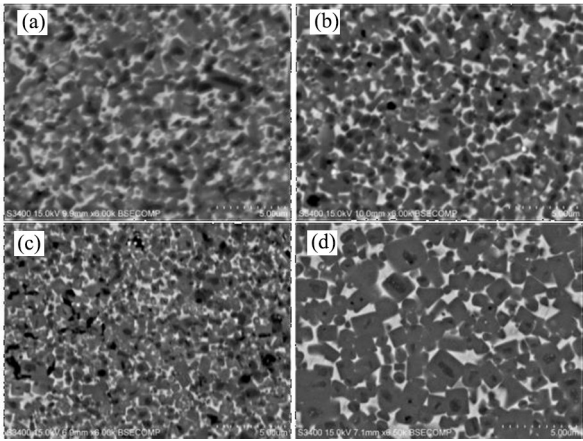


图 4 不同 PCA 制备的 TiC-10%Mo-20%Ni 金属陶瓷的背散射电子图像

(a) 无水乙醇, (b) 含水乙醇, (c) 水, (d) 正己烷

Fig.4 SEM of TiC-10%Mo-20%Ni cermet prepared with different PCAs

(a)Ethanol, (b)Hydrous alcohol, (c)Water, (d)n-Hexane

的水,明显降低金属陶瓷的力学性能,因此,在粉体制备过程中,特别是中国南方地区,尽量避免与潮湿空气的接触可以提高金属陶瓷制品的产品质量。

参考文献:

[1] ZACKRISSON J, ANDRÉN H. Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Ta, Mo) (C, N)-(Co, Ni) cermets[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17(4): 265-273.

[2] 肖水清, 刘杰, 肖白军, 等. 实现 Ti(C,N)基金属陶瓷强韧化的技术路径[J]. 材料导报, 2018, 32(7): 1129-1138.

[3] 张立, SCHUBERT W, 黄伯云. 超细硬质合金混合料的制备与制粒技术[J]. 硬质合金, 2003, 20(3): 129-132.

[4] XIONG H, LI Z, GAN X, et al. High-energy ball-milling combined with annealing of TiC powders and its influence on the microstructure and mechanical properties of the TiC-based cermets[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 694: 33-40.

[5] HUANG B, XIONG W, YANG Q, et al. Preparation, microstructure and mechanical properties of multicomponent Ni₃Al-bonded cermets[J]. Ceramics International, 2014, 40(9): 14073-14081.

[6] LI Z, LIU X, GUO K, et al. Microstructure and properties of Ti(C,N)-TiB₂-FeCoCrNiAl high-entropy alloys composite cermets[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 767: 138427.

[7] SHIBA D, YAMASUE E, ISHIHARA K, et al. Effect of process control agents (PCAs) on mechanochemical processes and contamination science[J]. Materials Science Forum, 2014, 783: 2665-2670.

[8] 刘宁, 刘灿楼, 赵兴中, 等. Mo、Ni 含量与 Ti(C,N)基金属陶瓷组织和性能之间的关系[J]. 硬质合金, 1994, 11(2): 74-78.

[9] 秦凯旋, 蒋阳, 陈进, 等. Mo 含量对 TiC 基金属陶瓷组织和力学性能的影响[J]. 金属功能材料, 2011, 18(4): 32-36.

[10] ZHENG Y, LIU W, WANG S, 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] 刘文俊, 郑勇, 游敏. 烧结温度对细晶粒 Ti(C,N)基陶瓷组织和性能的影响[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2003, 25(2): 114-117.

[12] LUTTEROTTI L, MATTHIES S, WENK H. Maud: a friendly Java program for material analysis using diffraction[J]. IU-Cr: Newsletter of the CPD, 1999, 21: 14-15.

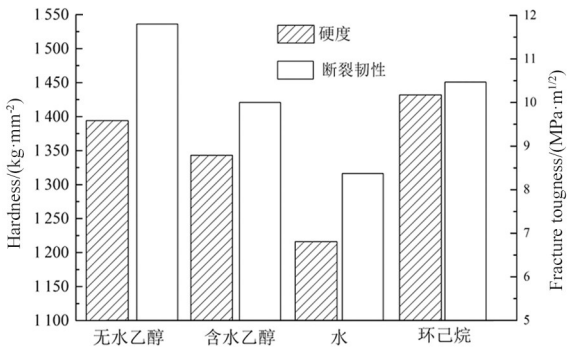


图 5 不同 PCA 制备的 TiC-10%Mo-20%Ni 金属陶瓷力学性能

Fig.5 Mechanical properties of TiC-10%Mo-20%Ni cermet with different PCAs

3 结论

- 1) 相对无水乙醇,水和含水乙醇作为 PCA 明显降低材料的硬度和断裂韧性。
- 2) 环己烷作为新的 PCA,烧结制备的金属陶瓷硬度为 1 432HV30,断裂韧性为 10.47 MPa · m^{1/2}。