复合材料学报 第23卷 第5期 10月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 5 October 2006

文章编号：1000-3851(2006)05-0044-07

纳米增强金属陶瓷的组织及热冲击性能

许育东*，刘 宁，石 敏，晁 晟，张宝华，刘雪敏，刘 斌
（合肥工业大学 材料科学与工程学院，合肥 230009）

摘 要：为了进一步提高金属陶瓷的力学性能及其刀具的高速切削性能，研究了纳米增强金属陶瓷的显微组织特征和热冲击性能。扫描电镜和透射电镜分析表明：组织中陶瓷相呈现典型的芯-壳结构特征；芯为 TiC 或 Ti(C,N)，而壳则为(Ti,Mo,W)(C,N)固溶体。纳米增强金属陶瓷机制为细晶强化、弥散强化和固溶强化。热冲击实验表明：随着热循环的进行，材料中孔洞的数量、孔洞的尺寸以及微裂纹的尺寸随之增大；同时，热循环过程中出现的表面氧化、裂纹长大、偏转以及桥接现象也很显著。与常规 Ti(C,N)金属陶瓷相比，纳米增强金属陶瓷的抗热冲击性能明显提高。

关键词：纳米增强金属陶瓷；组织；热冲击性能；孔洞
中图分类号：TB332 **文献标识码**：A

Microstructural characteristics and thermal shock resistance of nano-powder reinforcing cermets

XU Yudong*, LIU Ning, SHI Min, CHAO Sheng, ZHANG Baohua, LIU Xuemin, LIU Bin
(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Microstructural characteristics and thermal shock resistance of nano-powder reinforcing Ti(C,N) based cermets were investigated in order to efficiently improve the mechanical properties of Ti(C,N) based cermets and the high-speed cutting behaviors of cermets cutters. SEM and TEM analyses show that the coarser ceramic particles exhibit a typical core-rim structure (core is usually referred to as TiC or Ti(C,N) and rim is virtually a (Ti,Mo,W)(C,N) solid solution). The nano-powder reinforcing mechanisms can be summarized as grain fining strengthening, dispersion strengthening and solid solution strengthening. The thermal shock tests on nano-powder reinforcing cermets and conventional cermets show that the quantity and size of the voids plus the size of micro-cracks in both cermets increase and other phenomena such as surface oxidation, cracks growth, cracks deflection and cracks bridging are found to become increasingly apparent with thermal shock cycles, and the nano-powder reinforcing cermets possess a better thermal shock resistance in comparison with conventional cermets.

Keywords: nano-powder reinforcing cermets; microstructure; thermal shock resistance; voids

Ti(C,N)基金属陶瓷材料由于硬度高、耐磨性能好、高温化学稳定性好，非常适合用作切削刀具材料[1]。与传统的WC-Co硬质合金相比，Ti(C,N)基金属陶瓷具有如下优点[2]：(1) 高的红硬性；(2) 高温抗氧化性能好；(3) 高的热导率。这些性能使得 Ti(C,N)基金属陶瓷更适于进行高速切削和对材料的精加工和半精加工。但是，与WC-Co硬质合金相比，Ti(C,N)基金属陶瓷较低的强韧性却极大地限制了它作为刀具材料的应用。因此，如何有效提高材料的强韧性已经成为 Ti(C,N)基金属陶瓷研究领域的热点。研究表明[3-11]，通过细化晶粒(采用超微和纳米粉末，并添加晶粒长大抑制剂)、纳米增强、成分优化以及新制造技术的运用(如自蔓延高温合成技术(SHS))可以获得细晶粒、高性能的 Ti(C,N)基金属陶瓷材料。目前，纳米增强(改性)金属陶瓷材料的研究集中在纳米 TiC 或 TiN 或 Ti(C,N)增强细晶粒金属陶瓷材料方面(2～5 μm)[8,10-12]，而有关纳米 TiN 增强超细晶粒

收稿日期：2005-10-17；收修改稿日期：2006-04-10
基金项目：国家自然科学基金(No. 50072003)；安徽省自然科学基金(No. 03044902)；合肥工业大学博士专项基金(No. 103-035029)
通讯作者：许育东，博士，副教授，研究方向：金属陶瓷复合材料 E-mail: drxuyudong@126.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

金属陶瓷（<1 μm）的研究报道极少。

此外，Ti(C,N)基金属陶瓷刀具在高切削速度、低走刀量的断续切削条件下，周期性的热冲击(Thermal shock)起着决定性的作用。据报道[12]，纳米增强金属陶瓷刀具在较高速度下切削时最高温度不低于1450 ℃。此外，据有关文献计算[13]，刀具冷却时最大热应力可达20 GPa，而最大拉应力达18 GPa，这些热应力远远超过了刀具所能承受的机械载荷而造成刀具的严重破坏。到目前为止，有一些关于WC-Co硬质合金以及常规Ti(C,N)基金属陶瓷热冲击性能的报道[14-16]，但是，有关纳米增强超细晶粒金属陶瓷的热冲击性能还未见报道。因此，研究纳米增强超细晶粒金属陶瓷的热冲击行为对提高这种新型刀具材料的抗热冲击性能及其应用于高速精加工刀具都将具有积极意义。

1 实验方法

1.1 材料制备

纳米增强金属陶瓷的成分为39TiC-10TiN(nm)-15Mo-15WC-20Ni-1C（TiC为超细粉），而与其对比的常规金属陶瓷的成分为39TiC-10TiN-15Mo-15WC-20Ni-1C（TiC与TiN均为微米粉）。表1列出了各种粉末的比表面积、粒度及成分。

表1 原料粉末的粒度与化学成分

Table 1 Particle size and chemical composition of the starting powders

Powder	Specific surface/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Particle size/μm	Chemical composition / wt %
TiC(Ultra-fine)	12	0.33	C_{free} < 0.5, Cl < 0.25, O < 1.0
TiC(Fine)	-	2～4	C_{free}: 0.179, O: 0.13
TiN(nm)	27	0.07	C < 1.0, O < 2.0
TiN(μm)	-	2.75	C: 0.089, O: 0.00014, S: 0.0012
WC	-	1.14	C_{free}: 0.02
Mo	-	2.33	C: 0.0036, Fe: 0.002, O: 0.095
Ni	-	2.95	C < 0.15, S < 0.001, O < 0.015
Co	-	2.46	C: 0.058, S: 0.0045, O: 0.008
C	-	3.25	N: 0.00015, O: 0.3

制备时先以无水乙醇作为分散介质，用表面活性剂(十二烷基苯磺酸)作为分散剂，将TiC超细粉和纳米TiN粉末用ZB220-T型超声清洗机分散30 min。然后与其它微米粉末混合后加入适量无水乙醇并置于QM-1F行星式球磨机上进行球磨24 h。待混合料干燥后，加入一定量的汽油橡胶溶液进行造粒，然后在200 MPa下模压成形，在800 ℃真空下脱胶60 min，最后在1440 ℃下真空烧结1 h得到试样。

1.2 组织观察

用激光粒度分析仪(MASTERSIZER 2000)测量两种不同TiC原始粉末的粒径分布。试样表面经1 μm金刚石抛光膏抛光后，在LEO-1530VP型场发射扫描电子显微镜上观察显微组织(背散射模式)。试样经减薄后在H-800型透射电镜上观察金属陶瓷中陶瓷相的芯-壳结构和纳米TiN颗粒的形态。

1.3 热冲击性能测试

在实验之前，用金相砂纸对试样表面进行磨制，用1 μm金刚石抛光膏抛光。用维氏硬度计在试样表面预制微裂纹。把两种样品置于820 ℃的箱式电阻炉中进行加热，到温后保温5 min，然后把试样取出放至室温下的水中进行冷却。待试样在水中冷却后，除去表面的氧化物及污迹，放至M6显微镜下观察试样表面形貌及裂纹的产生以及扩展情况。裂纹测定完成后，再把试样放至电炉中进行加热循环。

2 结果及讨论

2.1 纳米增强超细晶粒金属陶瓷的组织特征

由超微TiC制备的纳米TiN增强金属陶瓷的组织如图1(a)所示，由微米TiC粉末制备的常规金属陶瓷的组织如图1(b)所示(背散射模式)。由图1可知，无论是用超微TiC粉末还是用微米TiC粉末制备的试样，金属陶瓷中陶瓷相颗粒均呈现典型的芯-壳结构(Core-rim structure)特征，即Ti(C,N)芯部(黑色)被(Ti,Mo,W)(C,N)壳层(灰色)包裹(芯-壳成分分析可参见文献[8])；在陶瓷相的外壳(Outer rim)外层包裹着形状不规则的金属粘结相(白色)。而对于由微米TiC制备的金属陶瓷试样中陶瓷相颗粒的壳层可分为两层：呈亮白色的内壳层(Inner rim)和灰色的外壳层(Outer rim)。而由超微TiC粉末制备的试样的显微组织中则无这种内壳层结构。

表2列出了两组试样的显微组织特征参数。由表2可知，与用微米TiC粉末制备的试样相比，由超微TiC粉末制备的金属陶瓷试样中芯所占体积

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

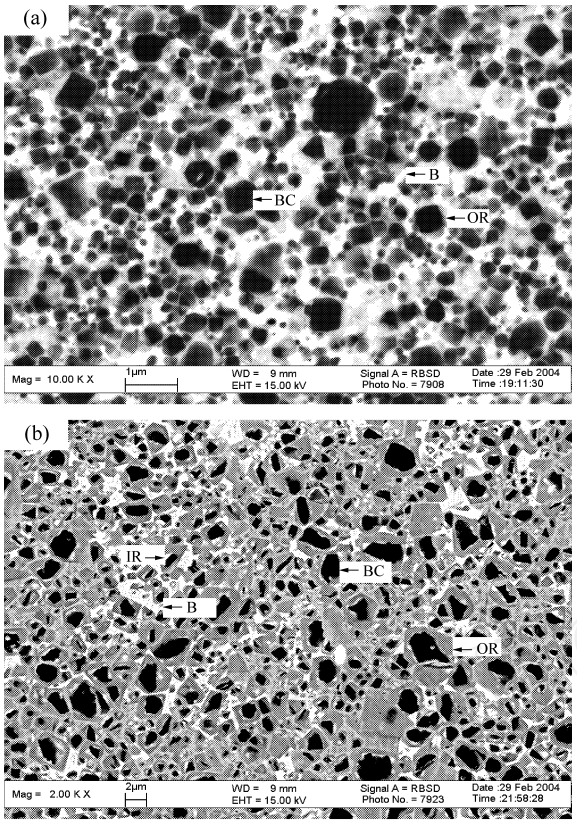

图 1　由超微 TiC(a)和微米 TiC 粉末(b)制备的金属陶瓷的组织

Fig. 1　SEM micrographs showing the microstructural characteristics of cermets prepared from ultra-micron sized TiC powder (a) and from micron sized TiC powder (b) (BC: black core; IR: inner rim; OR: outer rim; B: binder)

分数较大，其陶瓷相的平均晶粒尺寸(Mean grain size of core and rim)约为 0.35 μm；而用微米 TiC 粉末制备的金属陶瓷陶瓷相的平均晶粒尺寸为 2.47 μm。这说明，用超微 TiC 粉末制备的金属陶瓷属于超微级(Ultra-micro)硬质材料；而用微米 TiC 粉末制备的金属陶瓷则仍属于传统的微米级硬质材料。

由 XRD 分析表明(如图 2 所示)，两组试样的相组成主要为 Ti(C,N)固溶体与金属 Ni。在由超微 TiC 粉末制备的金属陶瓷试样中发现了一种新相(见图 2 中标志为◇的衍射峰)。通过与现有 JCPDS 卡片的比对，发现该新相与 Ni_2W_4C (JCPDS 20-796)十分接近(d 值非常接近)，且结构均属于立方结构。

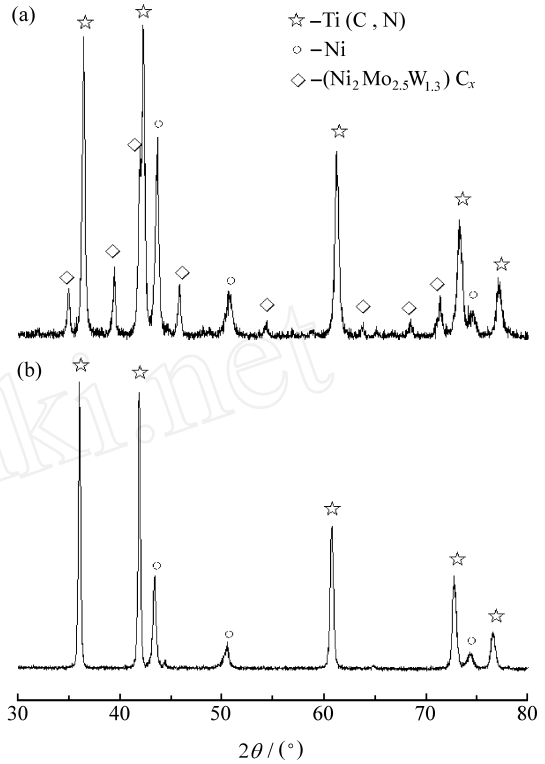

图 2　由超微 TiC(a)和微米 TiC 粉末(b)制备的金属陶瓷的 XRD 分析

Fig. 2　XRD characterizations of cermets prepared from ultra-micron sized TiC powder (a) and from micron sized TiC powder (b)

2.2　TiC 粉末粒度对陶瓷相壳层的影响

由图 1 可知，用微米 TiC 粉末烧结得到的金属陶瓷陶瓷相的壳层比用超微 TiC 粉末烧结的试样更为发达(即 Rim 相的平均尺寸以及所占体积分数较大，见表 2)。主要与原始 TiC 粉末粒度分布的不同有关。研究表明[17]，在烧结过程中，当液相出现以后，硬质相颗粒在液相中的溶解度由下式决定：

$$C_{r_2} = C_{r_1}\exp[3\sigma M/(RT\rho)](1/r_2 - 1/r_1)$$

其中：C_{r_1} 和 C_{r_2} 分别为大、小颗粒在液相中的溶解

表 2　两组金属陶瓷试样的显微组织特征参数

Table 2　Microstructural parameters of the tested two cermets

Specimen	Mean core size/μm	Mean grain size (core + rim)/μm	Volume fraction of core-rim structure/ %		
			Core	Rim	Binder
Ultra-fine grain	0.29	0.35	44	40	16
Fine grain	1.38	2.47	23	62	15

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

度；σ代表硬质颗粒的表面能；M为硬质相的摩尔质量；R为气体常数；T表示热力学温度；ρ为硬质颗粒的密度；r_1和r_2分别代表大、小颗粒的半径。因为$r_1 > r_2$，所以$C_{r_2} > C_{r_1}$。这就表明，小颗粒在液相中的溶解度要比大颗粒大。当烧结过程进行到液相烧结以后，在小颗粒在液相中的溶解度还没有达到饱和时，大颗粒就首先达到了其在液相中的饱和溶解度。因此，溶解的 TiC 就会与 WC、Mo 等一起以大颗粒的 TiC 为形核中心而析出长大，形成壳层。其最终结果就是大颗粒不断地依靠这种方式长大，而小颗粒不断地继续溶解变小[17]。正是这种溶解-析出机制的存在，使粒径分布较广的微米 TiC 粉末(见图 3(b))在烧结过程中存在着大量的小颗粒被完全溶解和大颗粒因壳层的不断增厚而长大，使其最终的显微组织不是很均匀，硬质相的壳层结构比较发达。而以超微 TiC 粉末(粒度分布见图 3(a))为原料的试样，因为其初始粒径分布较窄，溶解-析出机制进行得不如微米 TiC 粉末试样那么完全，因此组织比较均匀，壳层也不如用微米 TiC 粉末为原料的金属陶瓷试样发达。

2.3 纳米增强超细晶粒金属陶瓷机理

在纳米 TiN 增强超细晶粒金属陶瓷中纳米 TiN 的分布及其选区电子衍射如图 4 所示。由于在基体 TiC 颗粒的晶界上分布的纳米 TiN 颗粒对 TiC 颗粒的运动起到了钉扎作用，限制了基体 TiC 颗粒的长大，故可以获得超细晶粒的金属陶瓷材料，这与本文作者以前的研究是一致的[11]。目前，关于纳米颗粒的增强机理模型主要是基于增强颗粒与基体颗粒的尺寸匹配与残余应力增强增韧模型。实际上，使 Ti(C,N)基金属陶瓷性能提高的重要原因还有：(1) 细晶强化(Grain fining strengthening)。由于纳米颗粒在粘结相中的扩散与溶解以及沿晶界分布，降低了硬质相在粘结相中的溶解度而阻碍了晶粒长大。由位错塞积理论的 Hall-Petch 关系可知，晶粒细化时，金属陶瓷材料的抗弯强度升高。(2) 弥散强化(Dispersion strengthening)。对于纳米颗粒增强复合材料(Nanoparticles reinforcing composites)，当材料发生形变时，在晶界及相界处弥散分布的纳米 TiN 颗粒对位错起到很好的钉扎作用，从而使金属陶瓷性能得到提高。(3) 固溶强化(Solid solution strengthening)。由于纳米 TiN 颗粒易于在粘结相中溶解与扩散，使粘结相中 Ti 含量升高。由于 Ti 可以耐更高的温度，在粘结相中固溶度的增加，可以提高粘结相的熔点，这对提高 Ti(C,N)基金属陶瓷用作刀具时的红硬性有所帮助。此外，纳米 TiN 颗粒在粘结相中溶解与扩散降低了较大硬质相颗粒在粘结相中的扩散与溶解，从而提高了 Ti(C,N)基金属陶瓷中硬质相的高

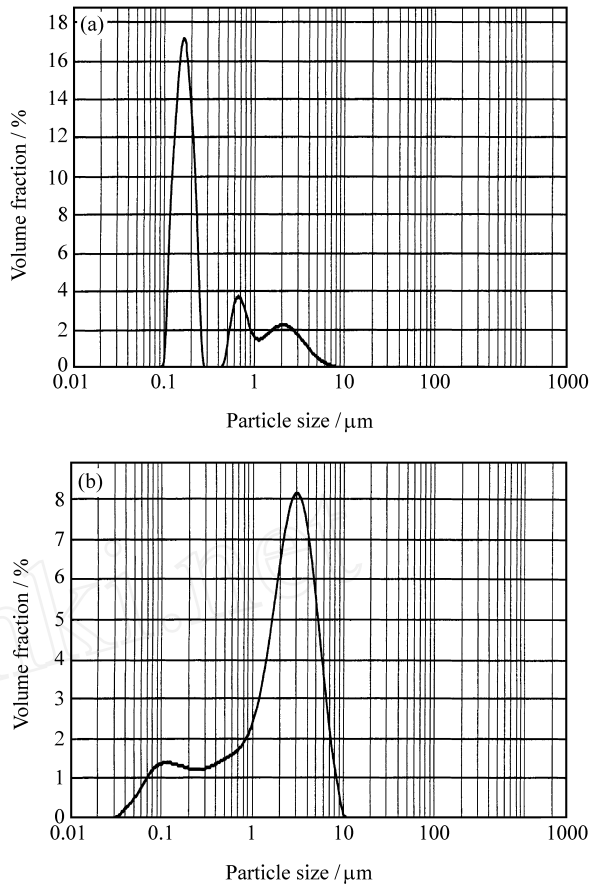

图 3 超微 TiC 粉末和微米 TiC 粉末的粒度分布

Fig. 3 Particle size distribution of ultra-micron sized TiC powders (a) and micron sized TiC powders (b)

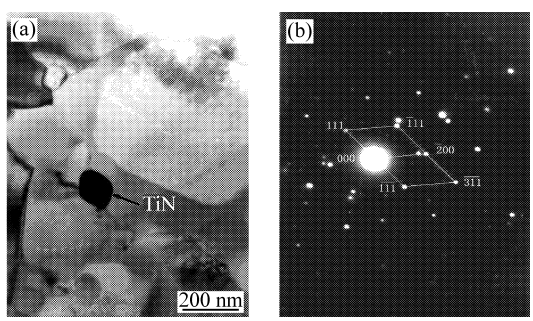

图 4 纳米增强金属陶瓷组织中纳米 TiN 的分布(a)和选区电子衍射(b)

Fig. 4 TEM bright field image showing a TiN particle located at the carbonitride boundaries (a) and its corresponding SAED pattern (b)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

温化学稳定性。

2.4　纳米增强超细晶粒金属陶瓷热冲击性能

2.4.1　试样表面孔洞变化情况

图 5 为由超微 TiC 粉末制备的金属陶瓷(试样 A，其中 TiN 为纳米粉)与由微米 TiC 粉末制备的金属陶瓷(试样 B，其中 TiN 为微米粉)在不同循环次数下表面的孔洞变化情况。当热冲击循环次数(Thermal shock cycles，n)为 5 次时(见图 5(a)与图 5(b))，两种试样表面的孔洞细小而且呈均匀弥散分布。而随着热冲击次数的增加，两种试样表面的孔洞数量和尺寸都明显增加。在循环至 20 次时，试样 B 表面已经出现了明显的裂纹，而此时试样 A 表面则没有。这说明，与未进行纳米增强的金属陶瓷(试样 B)相比，纳米增强金属陶瓷(试样 A)抗热冲击性能明显较好。研究表明：由于材料中压痕附近的应力集中以及热应力的反复作用使金属陶瓷中 TiC/Ni 相界以及 TiC/TiC 脱开而形成微孔洞，而微孔洞之间的相互连通则会导致孔洞的形成，孔洞之间的相互连通则会导致热冲击微裂纹的萌生。

2.4.2　试样表面热冲击裂纹形态

图 6 为两种金属陶瓷试样在不同循环次数下表面热冲击裂纹的萌生及扩展情况。可见，随着热冲击次数的增加，两种试样表面的裂纹的数量和尺寸都明显增加。随着热冲击循环的进行，裂纹长大和被氧化的现象愈加明显。比较可知，试样 A 的抗热冲击性能要优于试样 B。纳米增强金属陶瓷的抗热冲击性能优于常规金属陶瓷的原因与纳米 TiN 颗粒提高了 Ti(C,N)基金属陶瓷中硬质相的高温化学稳定性有关。

由图 6 还可以发现，热冲击裂纹在扩展过程中发生了弯曲、偏转以及分叉等现象，还观察到了裂纹发生桥接的现象。由于试样 A 的颗粒较细小，热冲击裂纹扩展时总是绕过难以发生穿晶或解理的小硬质相粒子。与试样 B 相比，试样 A 表面的热冲击裂纹大多产生了弯曲、偏转现象(见图 6(c)、图 6(e))。也就是说，在同样的热冲击条件下，试样 A

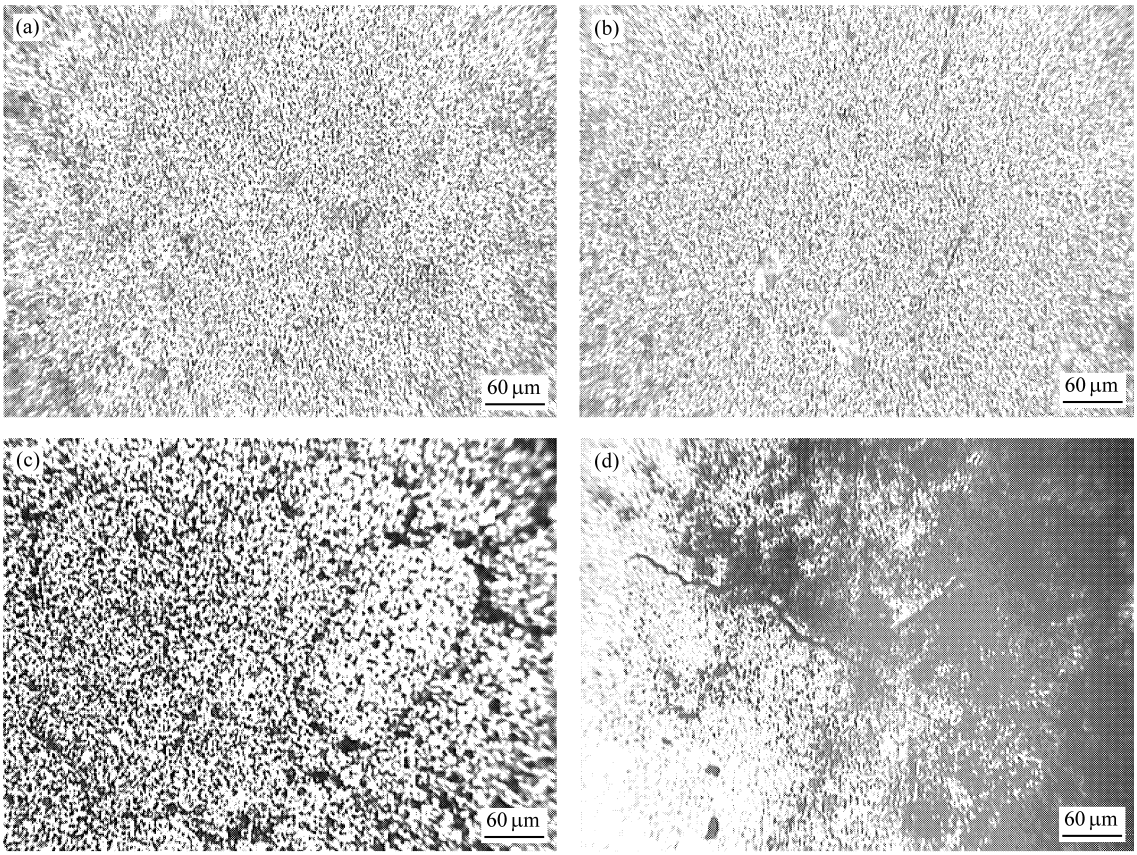

图 5　两种金属陶瓷试样在不同循环次数下表面的孔洞变化情况

Fig. 5　Surface voids in the cermets (a), (c) prepared from ultra-fine TiC and the cermets (b), (d) from micro TiC under different thermal cycles ((a), (b): $n=5$; (c), (d): $n=20$)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

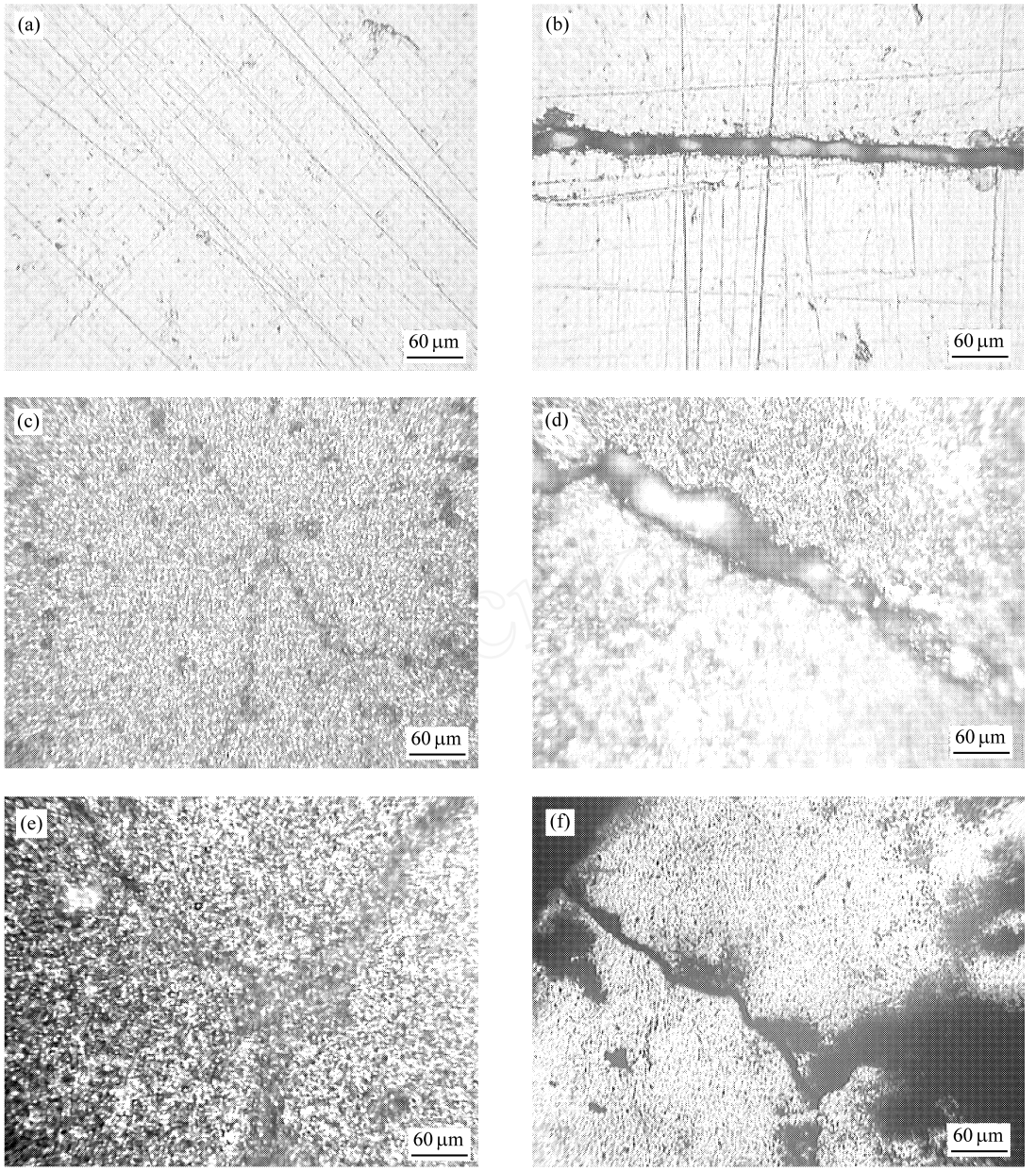

图 6　不同循环次数下试样表面的热冲击裂纹的形态

Fig. 6　Thermal shock cracks in the cermets (a), (c), (e) prepared from ultra-fine TiC and the cermets (b), (d), (f) from micro TiC under different thermal cycles ((a), (b): $n = 10$; (c), (d): $n = 15$; (e), (f): $n = 20$)

表面的热冲击裂纹扩展需要的能量较高。因此，试样 A 的抗热冲击性能优于试样 B。研究还发现，热冲击裂纹的扩展实际上是主裂纹不断与裂纹前方基体中的孔洞连通的结果。

3　结　论

(1) 用超微 TiC 粉末与用微米 TiC 粉末制备的金属陶瓷中陶瓷相均呈典型的芯-壳结构特征。用微米 TiC 粉末制备的金属陶瓷陶瓷相的壳层要比用超微 TiC 粉末制备的试样更为发达。

(2) 纳米增强机理主要为细晶强化、弥散强化和固溶强化。

(3) 纳米增强的 Ti(C,N)基金属陶瓷的抗热冲击性能要优于未进行纳米增强的 Ti(C,N)基金属陶瓷。

参考文献:

[1] Ettmayer P, Lengauer W. The story of cermets [J]. Powder Met Int, 1989, 21(2): 37 - 38.

[2] Chen L M, Lengauer W, Dreyer K. Advances in modern

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

nitrogen containing hardmetals and cermets [J]. Int J Refr Metals and Hard Mater, 2000, 18: 153 - 161.

[3] Joardar J, Kim S W, Kang S. Effect of nanocrystalline binder on the microstructure and mechanical properties of ultrafine Ti(C,N) cermets [J]. Mater Sci Eng A, 2003, A360: 385 - 389.

[4] Feng P, Xiong W H, Yu L X, et al. Phase evolution and microstructure characteristics of ultrafine Ti(C,N)-based cermet by spark plasma sintering [J]. Int J Refr Metals and Hard Mater, 2004, 22: 133 - 138.

[5] Xiao G Q, Fan Q C, Gu M Z. Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of TiC-Ni cermet [J]. Mater Sci Eng A, 2004, A382: 132 - 140.

[6] **郑 勇, 刘文俊, 游 敏, 等.** Cr_3C_2**和** VC **对** Ti(C,N)**基金属陶瓷中环形相的价电子结构和性能的影响** [J]. **硅酸盐学报**, 2004, 32(4): 422 - 428.
Zheng Yong, Liu Wenjun, You Min, et al. Effect of Cr_3C_2 and VC on valence electron structure and properties of rim phases in Ti(C,N)-based cermets [J]. J Chn Ceram Soc, 2004, 32(4): 422 - 428.

[7] Zheng Y, You M, Xiong W H, et al. Effect of Cr_3C_2 on valence electron structure and plasticity of rim phases in Ti(C,N) based cermets [J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(3): 460 - 464.

[8] Liu N, Xu Y D, Li Z H, et al. Influence of molybdenum addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets with nano-TiN modification [J]. Ceram Int, 2003, 29: 919 - 925.

[9] **许育东, 石 敏, 刘 宁, 等.** (Ti,Me)(C,N)/Ni **的润湿性及其价电子结构** [J]. **复合材料学报**, 2005, 22(4): 75 - 80.
Xu Yudong, Shi Min, Liu Ning, et al. Wettability of (Ti, Me)(C,N)/Ni system and valence electron structures of multiple ceramic phases [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(4): 75 - 80.

[10] Zheng Y, Xiong W H, Liu W J, et al. Effect of nano addition on the microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets [J]. Ceram Int, 2005, 31: 1165 - 1170.

[11] **许育东, 刘 宁, 曾庆梅, 等. 纳米改性金属陶瓷的组织和力学性能** [J]. **复合材料学报**, 2003, 20(1): 33 - 37.
Xu Yudong, Liu Ning, Zeng Qingmei, et al. Microstructure and mechanical properties of nano modified cermets [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(1): 33 - 37.

[12] Liu N, Xu Y D, Li Z H, et al. A study on the cutting and wear behaviors of TiC based cermets cutter with nano-TiN modification [J]. Trans Nonferrous Metals Soc Chn, 2003, 13(4): 869 - 875.

[13] **许育东. 颗粒型陶瓷-金属复合材料热冲击疲劳行为研究** [D]. **合肥: 合肥工业大学**, 1997: 4 - 5.
Xu Yudong. A study on the thermal shock behaviors of particle ceramics-metal composites [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 1997: 4 - 5.

[14] Liu N, Xu G Y, Xu Y D. Thermal shock fatigue behaviors of cemented carbide YG20 [J]. Trans Nonferrous Metals Soc Chn, 1998, 7(2): 149 - 151.

[15] **刘 宁, 徐根应, 许育东, 等.** Ti(C,N) **基金属陶瓷的抗热冲击性能** [J]. **中国有色金属学报**, 1997, 7(4): 136 - 140.
Liu Ning, Xu Genying, Xu Yudong, et al. Thermal shock properties of Ti(C,N) based cermets [J]. Chn J Nonferrous Metals, 1997, 7(4): 136 - 140.

[16] **徐根应, 刘 宁, 许育东, 等. 含** 20 % Ni **金属陶瓷的热冲击疲劳** [J]. **稀有金属材料与工程**, 1997, 26(3): 9 - 13.
Xu Genying, Liu Ning, Xu Yudong, et al. Thermal shock fatigue of 20 Ni cermets [J]. Rare Metal Mater and Engineering, 1997, 26(3): 9 - 13.

[17] **郑 勇, 熊惟皓. 微米级和亚微米级** Ti(C,N) **基金属陶瓷的组织和性能** [J]. **材料工程**, 2001(5): 37 - 40.
Zheng Yong, Xiong Weihao. Microstructure and properties of micron and submicron Ti(C,N)-based cermets [J]. Mater Engineering, 2001(5): 37 - 40.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net