复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 22 卷 第 4 期 8 月 2005 年
Vol. 22 No. 4 August 2005

文章编号: 1000-3851 (2005) 04-0075-06

(Ti, Me) (C, N) / Ni 的润湿性及其价电子结构

许育东*, 石 敏, 刘 宁, 陈名海, 晁 晟
(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 运用座滴法研究了(Ti, Me) (C, N) / Ni 体系的润湿性;运用经验电子理论 (EET 理论) 计算了多元陶瓷相的价电子结构(VES), 建立了陶瓷相化学成分与价电子结构的关系, 并建立了价电子结构与接触角的回归关系式。结果表明, 提高温度、延长保温时间均使体系接触角减小; 碳化物的添加使体系接触角进一步减小, 碳化物改善润湿性能力的大小依次为: Mo_2C > TaC > WC > VC > NbC。不同碳化物的添加均能导致最强键上共价电子数 n_A 增加, 其中添加 VC 的影响最为明显, 依次为 VC > Mo_2C > NbC > WC > TaC。

关键词: (Ti, Me) (C, N) / Ni 体系; 润湿性; 接触角; 价电子结构
中图分类号: TB333 **文献标识码**: A

WETTABILITY OF (Ti, Me) (C, N) / Ni SYSTEM AND VALENCE ELECTRON STRUCTURES OF MULTIPLE CERAMIC PHASES

XU Yudong*, SHI Min, LIU Ning, CHEN Minghai, CHAO Sheng
(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The wettability of a (Ti, Me) (C, N) / Ni system was studied by using the sessile drop method. The valence electron structure (VES) of ceramic multiphase in cermets was calculated by using EET theory and relationships among chemical compositions, valence electron structure and contact angle were established by means of regression. Wetting tests reveal that the contact angle (θ) reduces continuously with the increase of temperature and holding time and decreases definitely with the increase of carbides content, while the impact order of the carbides on θ is Mo_2C > TaC > WC > VC > NbC. It can be deduced from EET calculations that the covalent electrons on the strongest bond in ceramic phases (n_A) increase with the content of carbides, and the impact order is VC > Mo_2C > NbC > WC > TaC.

Keywords: (Ti, Me) (C, N) / Ni system; wettability; contact angle; valence electron structure

Ti(C, N)基金属陶瓷因具有高温强度高、硬度高、耐磨性好及耐蚀性好等优点在工业模具上获得了广泛的应用[1~3]。Ti(C, N)基金属陶瓷的主要研究方向之一就是成分设计的合金化, 即添加 WC、NbC、VC、TaC 等以改善性能, 扩大在工业模具上的应用范围。研究表明, 金属液相对陶瓷相润湿性不好, 会使具有良好力学性能的陶瓷相的优点发挥不出来, 从而无法获得高性能的金属陶瓷材料。目前, 只有关于二元陶瓷相(Ti, W)C、(Ti, Mo)C 以及 Al_2O_3、TiO_2、SiO 等氧化物的润湿性研究的报道[4,5], 有关 Ni 对陶瓷相 TiC、WC、NbC、VC、TaC、Mo_2C 等组成的复合陶瓷相的润湿性方面的研究尚未见系统报道。

EET 理论自发表以来, 在钢中的应用获得了成功, 它在价电子结构的层次上建立了合金成分、结构和性能之间的关系, 理论上揭示了合金成分设计的可行性[6]。目前运用 EET 理论对金属陶瓷中的陶瓷相进行了研究并获得了初步结果[7]。此外, 尽管已有关于 TiC、TiN、WC、Mo_2C、(Ti, W)C 等陶瓷相的价电子结构与金属陶瓷力学性能之间的关系[8,9], 但是有关多元陶瓷相的价电子结构及其与润湿性间的关系尚未见报道。

研究金属 Ni 对多元复合陶瓷相的润湿性变化情况, 建立成分、价电子结构、润湿性之间的关

收稿日期: 2004-07-25; **收修改稿日期**: 2005-03-09
基金项目: 国家自然科学基金 (50072003); 安徽省自然科学基金 (03044902); 合肥工业大学科研发展基金 (030301F)
通讯作者: 许育东, 博士, 副教授, 研究方向为金属陶瓷材料 E-mail: drxuyudong@126.com

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

系，对于发展硬质材料的合金化设计理论及研究高性能的 Ti(C，N)基金属陶瓷材料，都具有重要意义。目前，国内外在这方面尚未系统地开展研究工作。本文作者研究了(Ti，Me)(C，N)/Ni 体系的润湿性；运用经验电子理论计算了多元陶瓷相的价电子结构(VES)，建立了陶瓷相化学成分、价电子结构及接触角之间的定量关系式。

1　实验方法

1.1　润湿性测试

将原料粉末(见表 1，购自株州硬质合金厂)混合后，经造粒、成形、热压烧结，制备陶瓷基板(20 mm ×20 mm ×4 mm)；热压温度为 1800 ℃，压力为 30 MPa，采用 Ar 气氛烧结 1 h。将热压坯切割成陶瓷片，经打磨、抛光、清洗后备用。润湿性测试用 Ni 圆柱体的尺寸为 Φ3 mm ×3 mm。在 RZR4020 型真空烧结炉中测试 Ni 对不同成分的陶瓷基板的润湿性。首先测试温度和保温时间对(Ti，Me)(C，N)/Ni 体系接触角的影响。实验参数为：1500 ℃，5 min，升温速度为 20 ℃/min，真空度 < 0.1 Pa。用工具显微镜测量接触角。润湿性测试后沿金属液滴垂直方向用金刚石切割机将陶瓷基板切开，对表面进行研磨、抛光后，在 JSM-3000 型扫描电镜上对界面形貌进行观察。

表 1　原始粉末的化学成分(质量分数)

Table 1　Chemical composition of raw powders (Mass fraction)　%

Powder	C	S	N	O	Fe	Rest
TiC	19.01		0.30	0.44		Ti
TiN	0.09	0.0012	19.80	0.00014		Ti
Ni	0.16	0.105		0.25	0.03	Ni
Mo	0.0095	0.003				Mo
C	Rest		0.00015	0.30		C
WC	5.59				0.01	W
NbC	11.43	0.0020		0.00012		Nb
TaC	6.20	0.0018		0.00016		Ta
VC	10.20	0.0020		0.00013	0.02	V

1.2　价电子结构计算

价电子结构计算步骤详见文献[10]。运用 EET 理论计算多元陶瓷相的价电子结构主要考虑以下几方面：(1)键距差法(Bond length difference，BLD)；(2)平均原子模型；(3)确定多元陶瓷相中各组分的原子分数；(4)选取不同原子的杂化态；(5)多重解的处理。

2　结果及讨论

2.1　温度及保温时间对润湿性的影响

表 2 为温度对 Ni/陶瓷(10TiN-15WC-5NbC-5VC-5TaC-10Mo_2C-50TiC)(成分均为质量分数，下同)体系润湿性的影响(保温 5 min)。金属 Ni 熔化后接触角随温度的升高而减小，这是因为液态金属的表面能在一定温度内，随温度的升高而线性下降，从而使金属/陶瓷的接触角随着温度的升高而减小。

表 2　温度对 Ni/10TiN-15WC-5NbC-5VC-5TaC-10Mo_2C-50TiC 接触角的影响

Table 2　Variation of contact angle of Ni/10TiN-15WC-5NbC-5VC-5TaC-10Mo_2C-50TiC with temperature

Temperature / ℃	Vacuum / Pa	Contact angle / (°)
1450	0.1	Un-dissolved
1470	0.1	16.5
1500	0.1	7.5
1550	0.1	5.0

图 1 为保温时间对 Ni/陶瓷(10TiN-15WC-5NbC-5VC-5TaC-15Mo_2C-45TiC)体系润湿性的影响(保温温度为 1500 ℃)。由图 1 可见，金属/陶瓷体系接触角随着保温时间的延长而减小，即延长保温时间可以改善金属/陶瓷体系的润湿性。

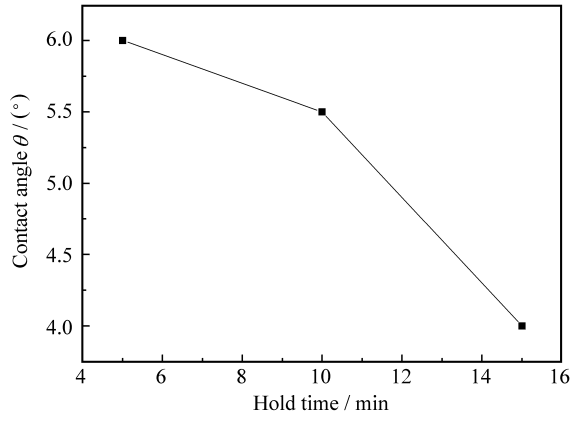


图 1　保温时间对接触角的影响

Fig. 1　Influence of hold time on contact angle

2.2　添加物对金属/陶瓷体系接触角的影响

图 2 为不同碳化物种类及数量的添加对 Ni/Ti(C，N)体系润湿性的影响(为一元添加，即 10TiN-xMeC-(90-x)TiC(余量)，碳化物分别为 NbC、VC、WC、TaC 和 Mo_2C；保温温度 1500 ℃)。可以看出，由于金属 Ni 与其它碳化物的界面能均低于金属 Ni 与 TiC 和 TiN 的界面能[11]，因此添加 WC、Mo_2C 等碳化物均能有效地减小金属 Ni 对陶瓷相的接触角。而且，碳化物含量越高，其接触角

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

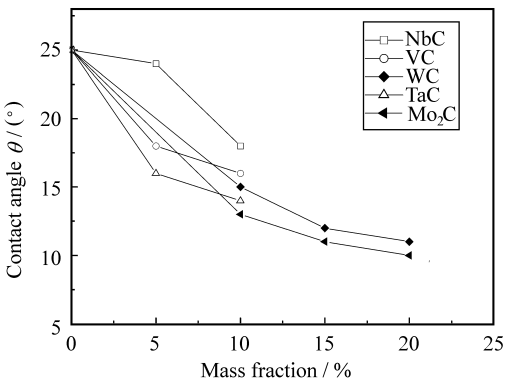
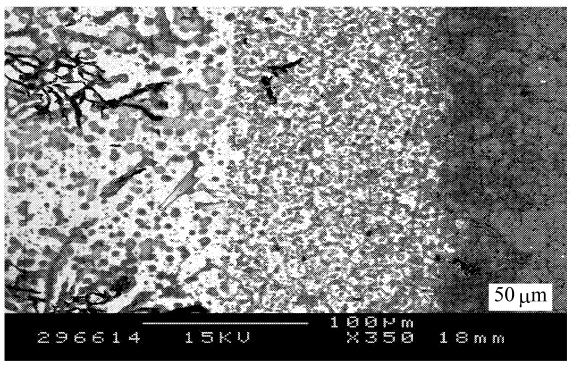


图 2　不同碳化物添加对接触角的影响

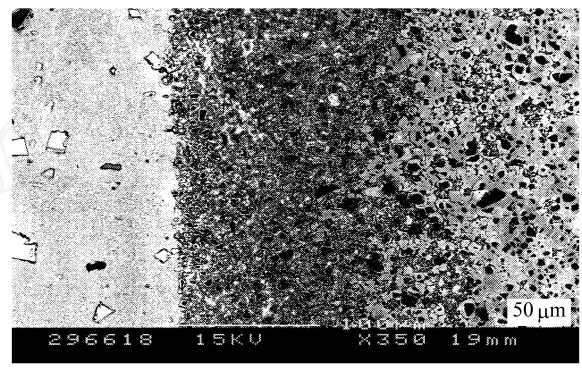
Fig. 2　Variation of contact angle with carbides content in Ni/Ti(C，N) system

越小，但碳化物含量达到一定值时，接触角变化速率变小，趋于稳定；且从图 2 可看到，在碳化物含量为 10 时(TiN 含量为 10，TiC 含量为 80)，改善润湿性能力的大小依次为：Mo_2C > TaC > WC > VC > NbC。可见，Mo_2C 对润湿性的改善作用最为明显，这在许多实验中也得以验证[1,11]。而 NbC 对润湿性的改善作用不明显，TaC、WC、VC 具有较好的润湿性，但它们的润湿机理有待进一步研究。

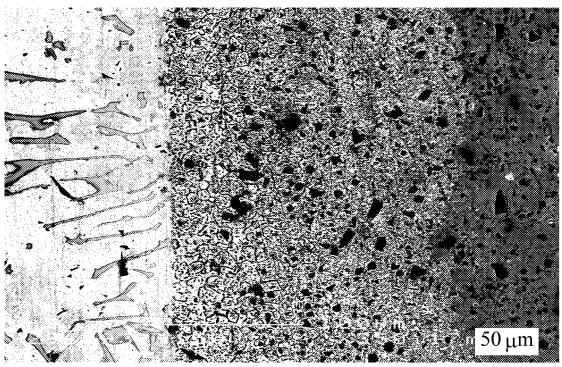
图 3 所示为单独添加碳化物金属/陶瓷界面宏观形貌。所有照片左侧为金属基体，而右侧为陶瓷基体。由图 3 可见，具有良好润湿性能的体系界面



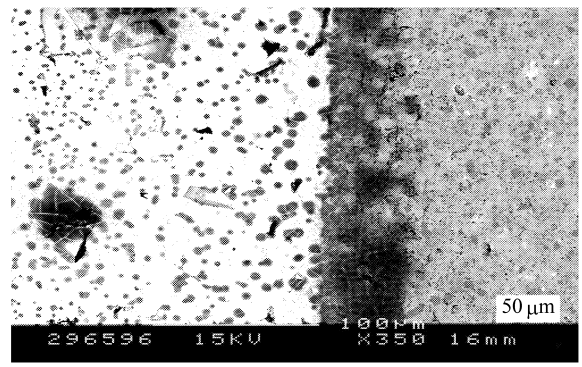
(a) 10TiN-90TiC



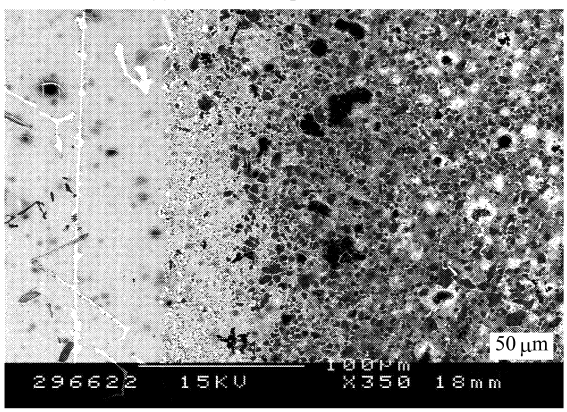
(b) 10TiN-20WC-70TiC



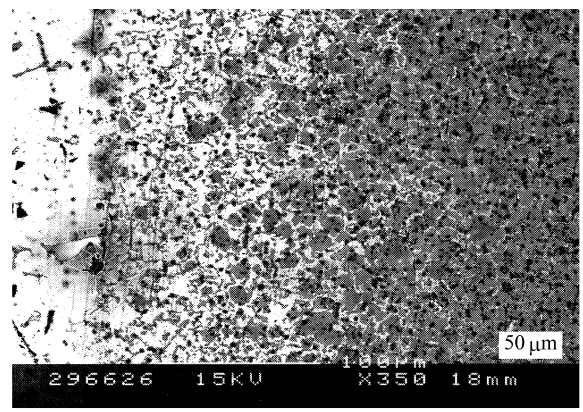
(c) 10TiN-20Mo_2C-70TiC



(d) 10TiN-10NbC-80TiC



(e) 10TiN-10VC-80TiC



(f) 10TiN-10TaC-80TiC

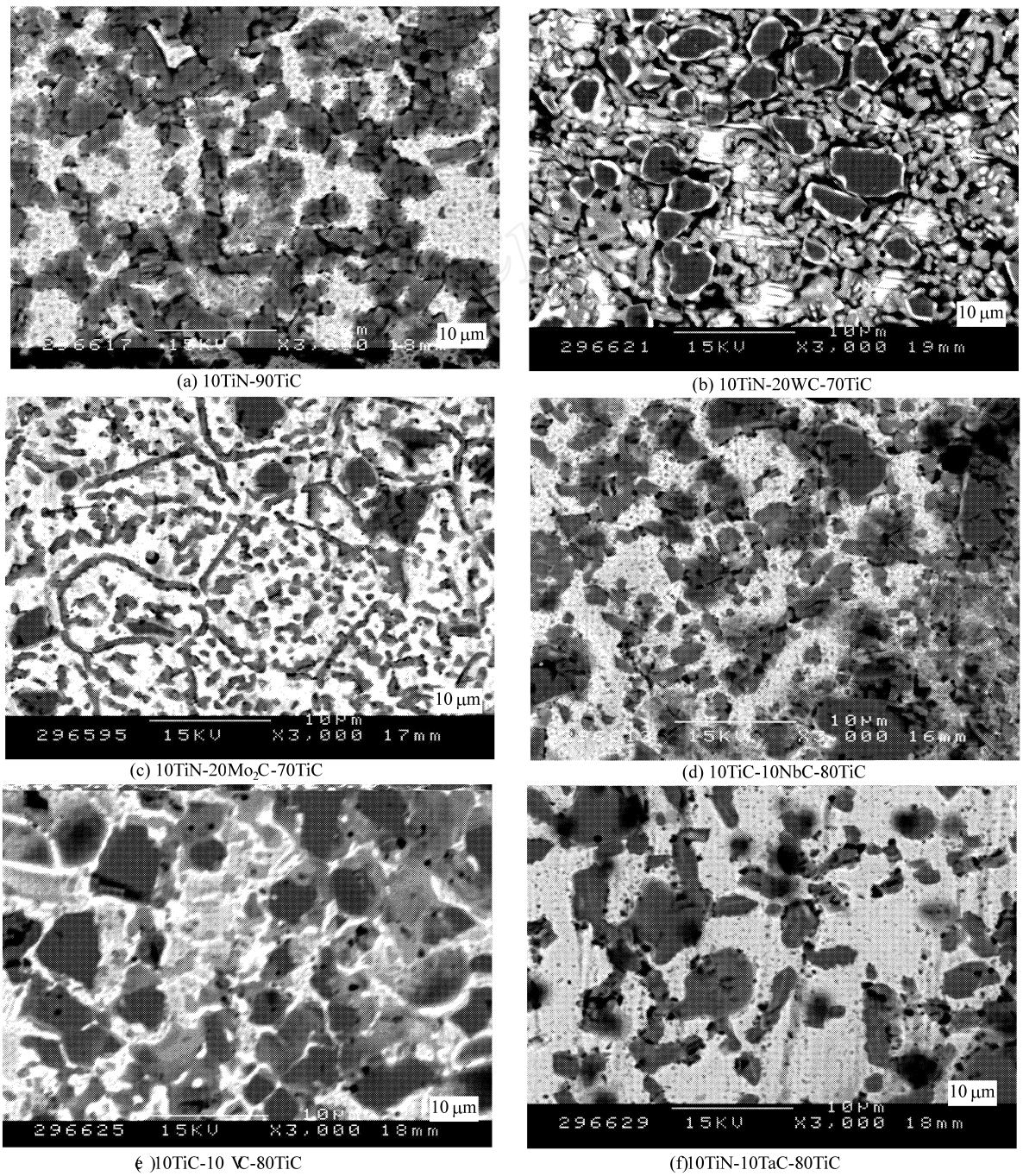
图 3　单独添加碳化物金属/陶瓷界面宏观 SEM 形貌(背散射模式，BSE)

Fig. 3　SEM/BSE photographs showing interface between Ni and (Ti，Me)(C，N) ceramics

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

过渡层厚度明显较厚，因为陶瓷相的大量溶解和金属相向陶瓷相中不断渗入促进了界面层过渡层的生长。润湿性较差的Ni/10TiN-10NbC-80TiC体系(图3(d))的过渡层只有薄薄的一层，可以认为NbC的添加并没有明显地促进金属元素原子在金属相中溶解，致使接触角仍然较大。在图3(a)中清晰可见呈不规则形状的陶瓷颗粒存在于过渡层中，并且颗粒之间已经被许多金属Ni填充，很明显该体系界面层陶瓷相的溶解是十分有限的。过渡层厚度依次为Mo_2C > TaC > WC > VC > NbC，与接触角的顺序吻合得较好。润湿性最好的10TiN-20Mo_2C-70TiC(图3(c))体系界面过渡均匀，元素扩散距离长，10TiN-10TaC-80TiC(图3(f))体系也同样具有此类特征。Ni/10TiN-20WC-70TiC(图3(b))的过渡层比陶瓷相区域还暗，这说明陶瓷相在金属相中的溶解性差异较大，润湿过程中促进润湿的机制不同。

此外，润湿过程中原子的溶解与扩散在金属陶瓷的烧结过程中同样存在，因此润湿过程所产生的界面过渡层具有类似金属陶瓷的组织结构。图4所示为单独添加碳化物金属/陶瓷过渡层SEM/BSE



(a) 10TiN-90TiC　(b) 10TiN-20WC-70TiC

(c) 10TiN-20Mo_2C-70TiC　(d) 10TiC-10NbC-80TiC

(e) 10TiC-10VC-80TiC　(f) 10TiN-10TaC-80TiC

图4　单独添加碳化物金属/陶瓷过渡层SEM/BSE照片

Fig. 4　SEM/BSE photographs showing transition layer between Ni and (Ti, Me)(C, N) ceramics

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

照片。由于过渡层中金属含量较高，与常见金属陶瓷组织有一定区别，但是在组织中发现芯/壳结构(Core/rim structure)的存在，特别是添加了 WC 和 Mo_2C 的体系中，由此说明高温润湿过程有类似的溶解析出机制存在。但是，过渡层中的芯/壳结构不是很明显。

2.3 润湿性机理

根据陶瓷/金属的界面结合情况，润湿性可分为非反应性润湿和反应性润湿。对于反应性润湿界面反应可以通过以下两种方式进行：金属和陶瓷发生界面反应产生新物质，致使由新物质形成的过渡层与金属或合金接触，改变界面能；另外一种形式是，金属和陶瓷在高温下发生元素扩散溶解，冷却过程中在界面析出成分不一样的过渡层。本实验属于第 2 种类型，金属 Ni 与 Ti(C,N)基固溶体在高温润湿过程中发生了复杂的元素扩散和金属/陶瓷互溶，即，Ni/(Ti，Me)(C，N)体系的润湿机理为：存在元素扩散与金属/陶瓷互溶的反应性润湿。

2.4 多元陶瓷相的价电子结构

根据图 5 所示价电子计算流程图编制计算机程序。图 6 所示为不同碳化物添加对多元陶瓷相最强键共价电子数 n_A 的影响。从图 6 可发现 n_A 均随各种碳化物添加量的增加而增加，且呈线性关系。其中 VC 的添加对 n_A 影响最大，TaC 的影响最弱。不同碳化物的添加对陶瓷相最强键上共价电子数 n_A 的影响大小依次为 VC > Mo_2C > NbC > WC > TaC。

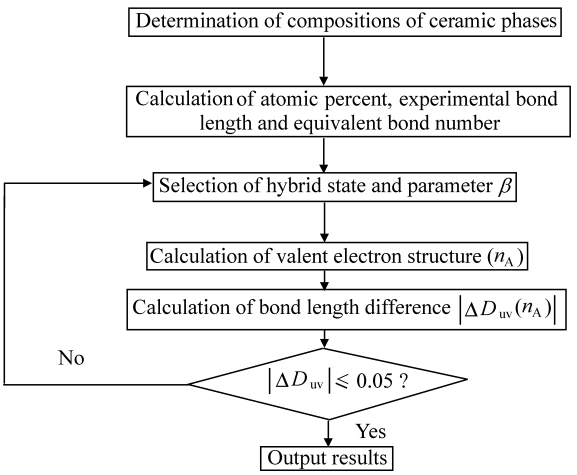


图 5 陶瓷相价电子结构计算流程图

Fig. 5 Flowchart of calculation of valent electron structure of ceramic phases

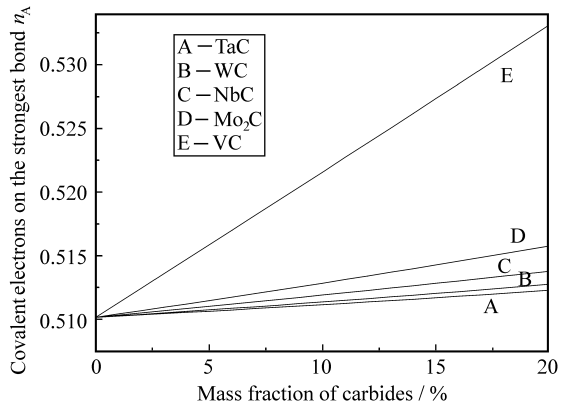


图 6 添加不同碳化物对 n_A 的影响

Fig. 6 Effect of different carbides on the covalent electrons (n_A)

2.5 陶瓷相的价电子结构与润湿性的关系

首先考虑将含 VC 试样去除重新进行回归分析，研究价电子结构与润湿性的变化趋势。因为 VC 在实际材料制备及应用中添加量有限，其抑制晶粒长大的作用能为 TaC、NbC 所代替，去除 VC 在实际应用中具有可行性。图 7 为去除 VC 后陶瓷相价电子与接触角的关系曲线，图 7(a)中折线是最强键键能(EET理论计算值)与θ的关系曲线，

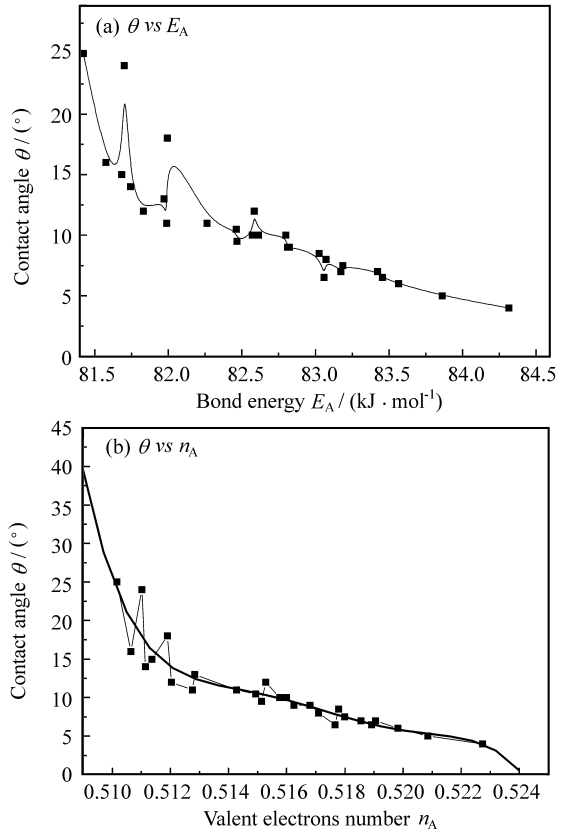


图 7 价电子结构与接触角的关系曲线

Fig. 7 Relationships among VES (n_A), bond energy and contact angle (θ)

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

图 7(b)中折线是 n_A 与 θ 的关系曲线。由图 7 所见，接触角(θ)随最强键键能(E_A)和 n_A 的增大呈整体减小趋势，故拟采用多项式回归，图 7(b)中光滑曲线(粗黑线)是五次多项式回归曲线，回归参数如表 3 所示。价电子结构(n_A)与陶瓷相化学成分(x)之间的关系回归关系式如表 4 所示。

表 3　五次多项式回归结果 (θ vs n_A)

Table 3　Quintic polynomial regression results (θ vs n_A)

$$\theta = A + B_1 \times n_A + B_2 \times n_A^2 + B_3 \times n_A^3 + B_4 \times n_A^4 + B_5 \times n_A^5$$

A	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
3.27382	-3.16297	1.22233	-2.36182	2.28176	-8.81751
$\times 10^{10}$	$\times 10^{11}$	$\times 10^{12}$	$\times 10^{12}$	$\times 10^{12}$	$\times 10^{11}$

表 4　价电子结构(n_A)与化学成分(x)关系的四元线性回归结果

Table 4　Quaternary linear regression result (n_A vs x)

$$n_A = B_0 + B_1 \times x_1 + B_2 \times x_2 + B_3 \times x_3 + B_4 \times x_4$$

B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
	x_1-WC	x_2-NbC	x_3-TaC	x_4-Mo_2C
0.509496	0.018302	0.024782	0.018033	0.031100

通过陶瓷相最强键上共价电子数 n_A 建立了润湿性与陶瓷相成分的关系，从材料设计角度考虑，可以由此预测材料体系的接触角，为制备高性能 Ti(C, N)基金属陶瓷材料提供指导。

3　结　论

(1) 润湿性测试表明，碳化物的添加使体系接触角下降，改善润湿性能力的大小依次为：Mo_2C > TaC > WC > VC > NbC。

(2) 多元陶瓷相的价电子结构(VES)计算结果表明，不同碳化物的添加均能导致最强键上共价电子数 n_A 增加，其中添加 VC 的影响最为明显，依次为 VC > Mo_2C > NbC > WC > TaC。

(3) 建立了陶瓷相化学成分(x)、价电子结构(VES)和润湿性(θ)之间的定量关系式，它对制备高性能金属陶瓷具有重要意义。

参考文献：

[1] Ettmayer P. Hard metals and cermets [J]. *Anu Rev Mater Sci*, 1989, 19: 145 - 164.

[2] 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 Y D, Liu N, Zeng Q M, *et al*. Microstructure and mechanical properties of nano modified cermets [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(1): 33 - 37.

[3] Clark E B, Roebuck B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets [J]. *Int J Refr Metals & Hard Mater*, 1992, 11: 23 - 33.

[4] Zhou X B, Hosson J T D. Reactive wetting of liquid metals on ceramics substrates [J]. *Acta Mater*, 1996, 44(2): 421 - 426.

[5] Diemer M, Neubrand A, Trumble K P. Influence of oxygen partial pressure and oxygen content on the wettability in the copper-oxygen-alumina system [J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(10): 2825 - 2832.

[6] 刘志林，李志林，刘伟东. 界面电子结构与界面性能 [M]，北京：科学出版社，2002. 103 - 150.
Liu Z L, Li Z L, Liu W D. Interface Electron Structure and Interfacial Properties [M]. Beijing: Science Press, 2002. 103 - 150.

[7] 王焕荣，叶以富，闵光辉，等. TiC 价电子结构及其性质分析 [J]. 科学通报，2001，46(3)：215 - 218.
Wang H R, Ye Y F, Min G H, *et al*. Valence electron structure and properties analysis of TiC [J]. *Science Bulletin*, 2001, 46(3): 215 - 218.

[8] 刘　宁，吕庆荣，姜　勇，等. Ti(C, N)基金属陶瓷抗弯强度的价电子判据 [J]. 硅酸盐学报，1999，27(3)：298 - 304.
Liu N, Lü Q R, Jiang Y, *et al*. Valence electron criterion for bending strength of Ti(C, N) based cermets [J]. *J Ceram Soc Chn*, 1999, 27(3): 298 - 304.

[9] 刘　宁，胡镇华，崔　昆. 陶瓷相(Ti, W)C 的价电子结构与力学性能的关系 [J]. 硅酸盐学报，1997，25(4)：420 - 426.
Liu N, Hu Z H, Cui K. Relationship between valence electron structure and mechanical properties of ceramic phases-(Ti, W)C [J]. *J Ceram Soc Chn*, 1997, 25(4): 420 - 426.

[10] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论 [M]. 长春：吉林科学技术出版社，1993. 240 - 245.
Zhang R L. Solids and Molecular Empirical Electron Theory [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993. 240 - 245.

[11] 陈名海. Ti(C, N)基金属陶瓷中润湿性与陶瓷相价电子结构的关系 [D]. 合肥：合肥工业大学，2003. 24 - 27.
Chen M H. Relationship between wettability and valence electron structure of ceramic phases in Ti(C, N) based cermets [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2003. 24 - 27.

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