复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 1 期 2 月 2009 年
Vol. 26 No. 1 February 2009

文章编号：1000-3851(2009)01-0091-05

碳纳米管增韧超细 Ti(C, N)基金属陶瓷

章晓波，刘 宁*，李 勇
（合肥工业大学 材料科学与工程学院，合肥 230009）

摘 要： Ti(C, N)基金属陶瓷的低韧性限制了其广泛应用于切削刀具领域。为探究碳纳米管对超细 Ti(C, N)基金属陶瓷断裂韧性的影响，采用化学镀工艺在碳纳米管表面镀 Ni，采用粉末冶金法真空烧结制备了不同碳纳米管含量的超细 Ti(C, N)基金属陶瓷。研究了不同含量镀镍和未镀镍的碳纳米管对 Ti(C, N)金属陶瓷组织和断裂韧性的影响。扫描电镜照片表明，添加 CNTs 后，组织中出现无芯晶粒及微孔洞。压痕法测试断裂韧性的结果表明，碳纳米管的加入使超细 Ti(C, N)金属陶瓷的断裂韧性提高 29.4%～62.7%，碳纳米管增韧机制为裂纹偏转和桥接增韧、无芯晶粒增韧及微孔洞增韧。此外，随着碳纳米管含量的增加，超细 CNTs/Ti(C, N)金属陶瓷复合材料的相对密度和硬度均有轻微下降。添加镀镍和未镀镍碳纳米管对超细 Ti(C, N)金属陶瓷都具有很好的增韧作用。

关键词： 碳纳米管；化学镀镍；金属陶瓷；断裂韧性；增韧机制
中图分类号： TB331；TF125.3+1 **文献标志码：** A

Ultra-fine Ti(C, N) based cermets toughened by carbon nano-tubes

ZHANG Xiaobo, LIU Ning*, LI Yong
(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Because of the low fracture toughness, Ti(C, N) based cermets are limited for wider utilization in the field of cutting tools, carbon nano-tubes (CNTs) were deposited with Ni by electroless plating and the ultra-fine Ti(C, N)based cermets with various CNTs mass fractions were made by vacuum sintering in order to study the effect of CNTs on the fracture toughness of ultra-fine Ti(C, N)based cermets. The effect of different CNTs contents both Ni deposited and undeposited on the microstructure and fracture toughness of the cermets was studied. The micrographs observed by SEM show that coreless grains and micro pores exist in the cermets with CNTs. The results of fracture toughness conducted by indentation show that the addition of CNTs toughens ultra-fine Ti(C, N) based cermets by 29.4%～62.7%. Crack deflection, crack bridging, coreless grains and micro pores are responsible for the toughening mechanisms. In addition, the relative density and hardness of ultra-fine cermets decrease slightly with the increasing of CNTs mass fraction. CNTs both Ni deposited and undeposited can play an active role in improving the fracture toughness of Ti(C, N) cermets.

Keywords: carbon nano-tubes; electroless plating Ni; cermets; fracture toughness; toughening mechanism

Ti(C, N)基金属陶瓷由于硬度高、耐磨性好、高温化学稳定性好等优异性能，而广泛应用于金属切削加工。随着高速加工的需求，Ti(C, N)基金属陶瓷刀具在钢和铸铁的半精加工和精加工方面逐步取代了 WC-Co 硬质合金刀具[1]。然而，由于相对较低的断裂韧性，使 Ti(C, N)基金属陶瓷刀具在切削加工时，常以崩刃的方式损坏，从而限制了其作为刀具材料在切削加工领域的广泛应用。近年来，随着纳米科技的发展，Ti(C, N)基金属陶瓷的研究主要集中在纳米陶瓷相及金属相原始粉末对其组织和性能的影响上，通过添加纳米 TiN 改性的 Ti(C, N)基金属陶瓷的组织得到细化，其抗弯强度和硬度显著提高[2-5]，纳米金属相的添加也阻碍了陶瓷相的生长，使组织得到细化，硬度和抗弯强度有所改善[6]。

日本的 Iijima[7] 在 1991 年首先发现了碳纳米

收稿日期： 2007-12-27；**收修改稿日期：** 2008-03-12
基金项目： 日本玻璃板基金(301-00287)；安徽省自然科学基金(03044902)
通讯作者： 刘 宁，教授，博士生导师，主要从事金属陶瓷复合材料研究 E-mail: ningliu@mail.hf.ah.cn

管(Carbon nano-tubes，CNTs)。CNTs 无缝管状结构和管身良好的石墨晶化程度赋予其优异的力学性能，如极高的强度和良好的柔韧性，因此被广泛认为是一种理想的复合材料增强体[8]。CNTs 在增强金属基复合材料[9-11]、聚合物基复合材料[12-13]和陶瓷基复合材料[14-15]中都取得了优异的效果。而 CNTs 添加在 Ti(C，N)基金属陶瓷中的研究不多，仅王赛玉[16]研究了 CNTs 对高 Ni 含量的 Ti(C，N)基金属陶瓷组织与性能的影响。有关 CNTs 对 Ti(C，N)基金属陶瓷的作用还处于探索阶段，缺乏深入的研究。为探究 CNTs 对超细 Ti(C，N)基金属陶瓷断裂韧性的作用，研究了镀镍 CNTs 和未镀镍 CNTs 的加入对其断裂韧性的影响，并对增韧机制进行了探讨。

1　实　验

1.1　CNTs 化学镀 Ni 工艺

实验所用试剂均为分析纯，所用 CNTs 为多壁 CNTs，直径为 10～30 nm，长度为 5～15 μm，纯度大于 95%，比表面积 40～300 m^2/g，无定形碳小于 3 wt%，其在透射电镜(JEM-100SX)下形貌如图 1。由于 CNTs 直径较小，曲率大，易团聚，且 CNTs 石墨化程度高，化学活性低，很难被金属或化合物沉积，因此，在化学镀 Ni 前对 CNTs 进行了纯化、敏化和活化预处理。(1) 纯化，在浓硝酸和浓硫酸(体积比 1∶1，浓度分别为 18 mol/L 和 16 mol/L)的混合溶液中，于 140℃煮沸 0.5 h，静置 24 h 后用真空抽滤装置进行抽滤，用蒸馏水反复洗至 pH 值为 7，然后在 80℃烘干，以改善 CNTs 的分散性及表面状况；(2)敏化，在 10 g/L 的 $SnCl_2$ 的 HCl 敏化液中进行敏化处理 30 min，敏化同时利用超声振荡器充分分散，真空抽滤后用蒸馏水洗至 pH 值为 7，这时 CNTs 表面吸附一层活泼的金属 Sn 离子；(3) 活化，在 0.5 g/L 的 $PdCl_2$ 活化液中进行活化处理 30 min，同时超声分散，真空抽滤后用蒸馏水洗至 pH 值为 7，在 80℃烘干，最终得到表面改性的 CNTs。活化后的 CNTs 表面形成 Pd 的胶核，从而形成活化中心，在 CNTs 表面引入具有催化活性的金属晶核，有利于 Ni 的生长。

将预处理后的 CNTs 加入到配置好的镀液中，镀液的组分为硫酸镍(86.7 g/L)、柠檬酸钠(45 g/L)、次亚磷酸钠(63.6 g/L)、氯化铵(80 g/L)和氯化铅(1.39 g/L)，反应条件分别为 pH 值为 8.7～8.8，温度为 35℃。在镀液中加入十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂，其加入量为 CNTs 的 1 wt%。先对在镀液中的 CNTs 室温超声分散 10 min，然后用加热磁力搅拌器搅拌镀镍 1 h，抽滤、烘干后得到表面镀 Ni 的 CNTs。

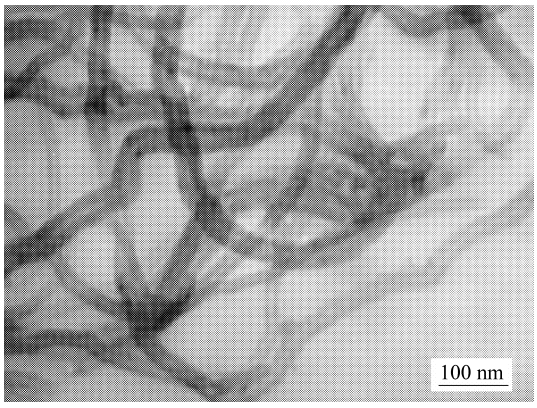


图 1　碳纳米管透射电镜照片

Fig. 1　TEM micrograph of CNTs

1.2　添加 CNTs 的超细 Ti(C，N)基金属陶瓷的制备

实验所用粉末及配比(质量分数)如表 1 所示，其中 Ti(C，N)粉末粒度为 0.12 μm，B、C 试样为镀 Ni 的 CNTs，D、E 试样为未镀 Ni 的 CNTs。为防止球磨时间过长对 CNTs 的破坏，先将其它粉末按表 1 中质量配比进行秤量，然后以球料比为 5∶1 放入尼龙罐中，在无水乙醇介质中以 175 r/min 球磨 23 h，然后再加入 CNTs 后球磨 1 h，使之混合均匀。在干燥后的球磨粉末中加入汽油橡胶成形剂进行造粒，在陶瓷压片机上压制成形，压力约为 200 MPa，然后在真空烧结炉中脱胶、烧结，最终在烧结温度为 1430℃下真空烧结保温 1 h 得到试样，试样尺寸为 30 mm×5 mm×5 mm。

表 1　CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷试样的成分(wt%)

Table 1　Composition of CNTs/Ti(C，N) cermets(wt%)

Cermets	Ti(C，N)	WC	Mo	Ni	C	CNTs
A	50.0	15.0	14.0	20.0	1.0	0
B	49.0	15.0	14.0	20.0	1.0	1.0(deposited Ni)
C	47.5	15.0	14.0	20.0	1.0	2.5(deposited Ni)
D	49.0	15.0	14.0	20.0	1.0	1.0
E	47.5	15.0	14.0	20.0	1.0	2.5

1.3　测试方法

利用阿基米德原理测量试样的相对密度；用洛氏硬度计测量材料的硬度；用压痕法测试材料的断

裂韧性。用 JEM－2010 型扫描电镜在背散射模式下观察试样的组织。用 LEO－1530VP 型场发射扫描电镜在二次电子模式下观察试样的断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 表面化学镀 Ni

图 2 为表面化学镀 Ni 的 CNTs 在透射电镜下观察到的形貌。可见，Ni 以串珠状颗粒附在 CNTs 表面。这与文献[10]报道的目前几乎所有涉及到的金属，包括 Ni、Cu、Au、Al、Fe 等均趋向于形成串珠状金属颗粒附在 CNTs 颗粒表面相吻合，说明 CNTs 表面镀 Ni 效果比较理想。

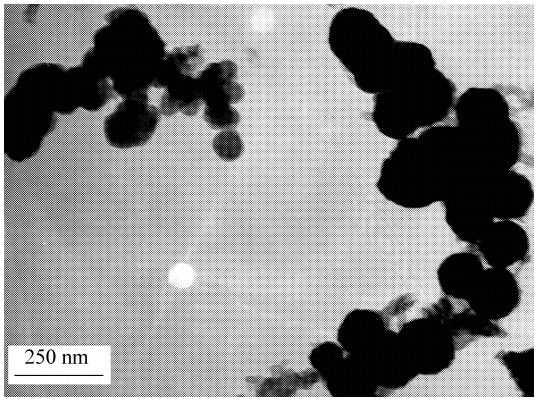


图 2 镀镍碳纳米管的透射电镜照片

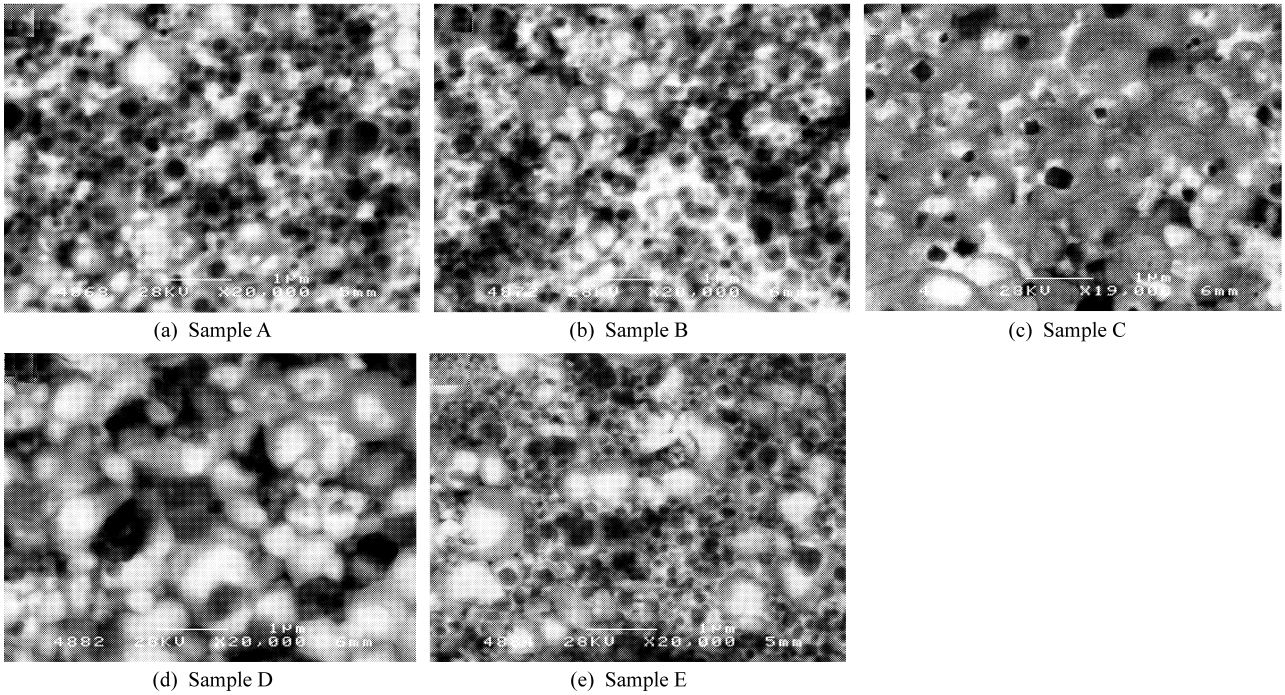
Fig. 2 TEM micrograph of CNTs deposited Ni

2.2 CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷的组织

图 3 为 CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷试样的 SEM 组织照片。可以看出，添加 CNTs 后，金属陶瓷的组织发生了明显的变化：当添加 1.0％镀 Ni 的 CNTs 后，陶瓷相颗粒稍微细化，金属粘结相相对均匀填充在陶瓷相晶粒之间，如图 3(b)；而当加入 2.5％镀 Ni 的 CNTs 后陶瓷相晶粒显著粗大，并出现了无芯晶粒，如图 3(c)；当添加 1.0％未镀 Ni 的 CNTs 时，组织基本由白芯/灰壳及无芯晶粒组成，晶粒相对不添加 CNTs 的 A 试样也明显粗大，并出现一些微孔洞，如图 3(d)；而加入 2.5％未镀 Ni 的 CNTs 后，除少量粗大的白芯晶粒外，绝大部分晶粒细小，如图 3(e)。

2.3 CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷的相对密度和硬度

表 2 为 5 组试样性能的测试结果。可以看出，随着 CNTs 的加入，试样的相对密度均有不同程度的降低，这是由于 CNTs 长径比大，在材料中很难分散均匀，容易发生团聚现象，导致微孔洞的产生，从而降低了材料的相对密度。并且相同 CNTs 含量时，添加镀 Ni 的比不镀 Ni 的 CNTs 试样的相对密度要高。由于化学镀 Ni 后，CNTs 表面附着一层串珠状金属 Ni，其在烧结过程中易于与金属相 Ni 结合，而未经化学镀 Ni 的 CNTs 直接加入后，其与基体的结合性并不十分理想，导致材料的致密度降低。



(a) Sample A (b) Sample B (c) Sample C

(d) Sample D (e) Sample E

图 3 CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷的 SEM 组织照片

Fig. 3 SEM micrographs of CNTs/Ti(C，N) cermets

CNTs 的加入使金属陶瓷的硬度略微降低，硬度变化在1%范围内。并且，镀镍 CNTs/Ti(C，N)试样的硬度比未镀镍 CNTs/Ti(C，N)试样的硬度稍高一些。硬度的轻微下降主要受材料相对密度的影响。

表 2　CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷的性能

Table 2　Properties of CNTs/Ti(C，N) cermets

Cermets	Relative density/%	Hardness HRA	K_{IC}/(MPa·m$^{1/2}$)
A	99.7	91.8	10.2
B	99.5	91.5	13.2
C	99.0	91.5	15.9
D	97.6	91.0	16.6
E	98.7	91.2	14.2

2.4　超细 Ti(C，N)基金属陶瓷的断裂韧性

表 2 中列出了添加 CNTs 的超细 Ti(C，N)基金属陶瓷的断裂韧性。可以看出，添加 CNTs 后，金属陶瓷的断裂韧性均显著提高，幅度在 29.4%～62.7%之间。其中当 CNTs 的含量为 1.0%时，未镀 Ni 的 D 试样的断裂韧性优于镀 Ni 的 B 试样，而当 CNTs 添加量为 2.5%时，镀 Ni 的 C 试样的断裂韧性优于未镀 Ni 的 E 试样。CNTs 对 Ti(C，N)基金属陶瓷的增韧机制可以从以下方面综合考虑。

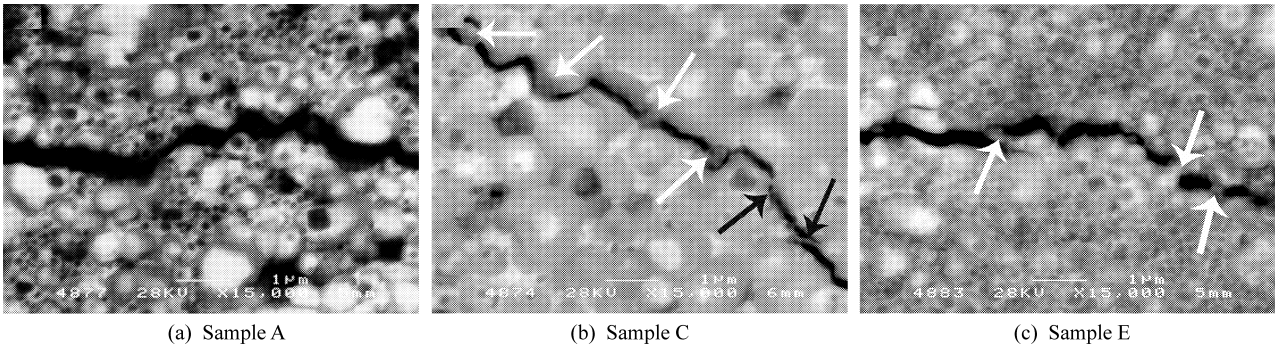
2.4.1　裂纹偏转和桥接增韧

图 4 为试样 A、C 和 E 的裂纹扩展路径显微照片。可以看出，在未加 CNTs 的试样中，裂纹扩展路径相对比较平直。而在添加 CNTs 的 C 和 E 试样中，裂纹尖端遇到大颗粒时，大多沿着陶瓷相/金属相界面沿晶扩展，裂纹扩展路径整体呈锯齿状，裂纹的这种扩展方式使扩展路径更为曲折，总的断裂表面能增加，最终消耗更多的断裂功，起到裂纹偏转增韧的作用。从图 4(b)、4(c)中还可以观察到裂纹在扩展途中遇到一些陶瓷相颗粒时出现桥接现象，如白色箭头所示。此外，在添加 2.5%镀镍 CNTs 的 C 试样中出现的桥接明显多于添加 2.5%未镀镍 CNTs 的 E 试样。并且图 4(b)裂纹中间还出现了细长“桥”，如黑色箭头所示，这种细长的“桥”为 CNTs。裂纹的这种桥接现象可起到增韧效果[17]。

2.4.2　无芯晶粒增韧

从试样的组织中(图 3)可以看出，未添加 CNTs 的 A 试样组织为 Ti(C，N)基金属陶瓷经典的芯/壳组织，并且同时存在黑芯/灰壳和白芯/灰壳结构。其中黑芯为未溶解的 Ti(C，N)颗粒，灰壳是在液相烧结阶段通过沉淀－再析出机制形成的(Ti，Mo，W)(C，N)固溶体；而白芯是含有更多原子序数高的 Mo、W 元素的(Ti，Mo，W)(C，N)固溶体，它是在固相烧结阶段，Mo、WC、Ti(C，N)相互扩散，较细的 Ti(C，N)晶粒完全溶解，形成白色的富 Mo、W 元素的(Ti，Mo，W)(C，N)固溶体，当液相出现后，在白色芯部表面以溶解－再析出机制形成灰壳[2-4]。

当添加镀镍或未镀镍的 CNTs 后，试样的组织中除芯/壳结构外，还出现了无芯晶粒(Coreless grain)。Park 等人[17]指出(Ti，W)(C，N)－Ni 金属陶瓷中的无芯晶粒结构能改善材料的断裂韧性。因为一般金属陶瓷的硬质相都是呈芯/壳结构，在黑芯/灰壳界面之间由于结合力不强容易产生裂纹，导致材料断裂，与芯/壳结构相比，无芯晶粒由于不存在芯/壳界面，可提高材料的断裂韧性。因此，添加 CNTs 后出现的无芯晶粒有利于断裂韧性的提高。



(a) Sample A　　(b) Sample C　　(c) Sample E

图 4　CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷裂纹扩展路径

Fig. 4　Crack propagation path of CNTs/Ti(C，N) cermets

2.4.3 微孔洞增韧

由表 2 可知，由于 CNTs 的加入，试样的致密度均有不同程度的下降，从图 3 的组织图中也可以观察到微孔洞的存在。一定数量的微孔洞对复合材料的断裂韧性有积极作用[18-19]。因为当主裂纹扩展至微孔洞处时，孔洞对裂纹尖端有钝化作用，裂纹穿过孔洞继续扩展时，需要萌生新的裂纹，这就需要消耗更多的能量，从而提高了材料的断裂韧性。因此，一定数量微孔洞可提高 CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷的断裂韧性。

3 结 论

(1) 以化学镀的方法在 CNTs 上镀上呈串珠状颗粒的金属 Ni 颗粒，并制备出添加不同含量 CNTs 的 CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷复合材料。

(2) CNTs 加入后，CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷的相对密度和硬度略有降低，并且，镀镍 CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷的相对密度和硬度均优于未镀镍 CNTs/ Ti(C，N)金属陶瓷。

(3) 对添加 CNTs 的 CNTs/Ti(C，N)金属陶瓷的断裂韧性测试表明，镀 Ni 和未镀 Ni 的 CNTs 的加入均能大幅度提高材料的断裂韧性。其中当 CNTs 的含量为 1.0%时，未镀 Ni 试样的断裂韧性优于镀 Ni 试样，而当 CNTs 添加量为 2.5%时，镀 Ni 试样的断裂韧性优于未镀 Ni 试样。这主要是裂纹偏转和桥接增韧、无芯晶粒增韧以及微孔洞增韧综合作用的效果。

参考文献：

[1] Clark E B，Roebuck B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets [J]. Refractory Metals & Hard Materials，1992，11(1)：23-33.

[2] Liu N，Yin W H，Zhu L W. Effect of TiC/TiN powder size on microstructure and properties of Ti(C，N)-based cermets [J]. Materials Science and Engineering A，2007，445/446：707-716.

[3] Chao S，Liu N，Yuan Y P，et al. Microstructure and mechanical properties of ultrafine Ti(CN)-based cermets fabricated from nano/submicron starting powders [J]. Ceramics International，2005，31(6)：851-862.

[4] Zheng Y，Xiong W H，Liu W J，et al. Effect of nano addition on the microstructures and mechanical properties of Ti(C，N)-based cermets [J]. Ceramics International，2005，31(1)：165-170.

[5] 许育东，刘 宁，石 敏，等. 纳米增强金属陶瓷的组织及热冲击性能[J]. 复合材料学报，2006，23(5)：44-50.
Xu Yudong，Liu Ning，Shi Min，et al. Microstructural characteristic and thermal shock resistance of nano-powder reinforcing cermets [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(5)：44-50.

[6] Joardar J，Kim S W，Kang S. Effect of nanocrystalline binder on the microstructure and mechanical properties of ultrafine Ti(CN) cermets [J]. Materials Science and Engineering A，2003，360(1/2)：385-389.

[7] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature，1991，354(7)：56-58.

[8] 祖胜臻，迟伟东，沈曾民，等. 碳纳米管/炭复合材料的制备及其性能的研究[J]. 炭素技术，2006，25(2)：11-15.
Zu Shengzhen，Chi Weidong，Shen Zengmin，et al. Preparation and investigation on properties of CNTs/C composites [J]. Carbon Techniques，2006，25(2)：11-15.

[9] 赵东林，卢振明，沈曾民. 镀 Ni-P 和 Ni-N 合金碳纳米管的磁性能及其复合材料的微波吸收性能[J]. 复合材料学报，2004，21(3)：54-58.
Zhao Donglin，Lu Zhenming，Shen Zengmin. Magnetic property of Ni-P and Ni-N alloy coated carbon nanotubes and microwave absorbing property of their composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(3)：54-58.

[10] 吴惠菁，丁桂甫，王裕超，等. 锌基碳纳米管复合材料的界面特性及增强机理[J]. 复合材料学报，2007，24(4)：88-94.
Wu Huijing，Ding Guifu，Wang Yuchao，et al. Interfacial characteristic and reinforcement mechanism of the carbon nanotube/zinc composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(4)：88-94.

[11] Jiang D T，Thomson K，Kuntz J D，et al. Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite [J]. Scripta Materialia，2007，56(11)：959-962.

[12] Qian D，Dickey E C，Andrews R，et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites [J]. Applied Physics Letters，2000，76(20)：2868-2870.

[13] Siegel R W，Chang S K，Ash B J. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites [J]. Scripta Materialia，2001，44(8/9)：2061-2064.

[14] Vasiliev A L，Poyato R，Padture N P. Single-wall carbon nanotubes at ceramic grain boundaries [J]. Scripta Materialia，2007，56(6)：461-463.

[15] Xia Z，Riester L，Curtin W A，et al. Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites [J]. Acta Materialia，2004，24：931-944.

[16] 王赛玉，熊惟皓. 碳纳米管及稀土元素钇(Y)对高 Ni 含量 Ti(C，N)基金属陶瓷组织与性能的影响[J]. 金属热处理，2007，32(7)：12-15.
Wang Saiyu，Xiong Weihao. Effect of carbon nanotubes and Y (yttrium) on microstructure and properties of Ti(C，N)-based cermets with high Ni content [J]. Heat Treatment of Metals，2007，32(7)：12-15.

[17] Park S，Kang S. Toughened ultra-fine (Ti，W)(C，N)-Ni cermets [J]. Scripta Materialia，2005，52(2)：129-133.

[18] Fu C T，Li A K，Wu J M. Effects of oxidation of Cr_3C_2 particulate-reinforced alumina composites on microstructure and mechanical properties [J]. Journal of Materials Science，1993，28：6285-6294.

[19] Reimanis I E. A review of issues in the fracture of interfacial ceramics and ceramic composites [J]. Materials Science and Engineering A，1997，237(2)：159-167.