

TiC-Ni-Mo 金属陶瓷的 SHS 法合成^①

张幸红 赫晓东 王华彬 韩杰才 杜善义

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要 利用自蔓延高温燃烧合成结合准热等静压技术(SHS/PHIP)成功地制备了高致密度的 TiC-24Ni-6Mo 金属陶瓷(TN30)。金属陶瓷主要由球形 TiC 颗粒和近乎网状的 Ni 粘结相组成。TiC 颗粒与粘结相界面结合良好,部分粘结相中残留有微量的游离碳。TN30 的抗弯强度和抗压强度分别达到 910 MPa 和 3.04 GPa。

关键词 自蔓延高温燃烧合成 金属陶瓷 TiC 颗粒 Ni 粘结相

中图法分类号 TF124.1

自 1967 年 Merzhanov 发明自蔓延高温燃烧合成技术^[1](简称 SHS)以来,由于 SHS 具有耗能少、效率高、产物纯和工艺相对简单等优点,因而受到了各国科研人员的高度关注,SHS 合成技术得到了迅猛的发展。利用 SHS 技术合成的碳化物^[2]、硼化物^[3]、硅化物^[4]、氮化物^[5]、金属间化合物^[6]等化合物超过 500 种,其中许多在工业上得到了应用。SHS 结合致密化技术是 SHS 技术发展的一个新方向。俄罗斯、日本和美国的研究者们利用 SHS 结合热压^[7]、轧制^[8]、挤压^[9]、冲击波^[10]法成功地合成了致密的金属陶瓷和陶瓷复合材料。

采用热爆-加压法制备的 TiC 基金属陶瓷已有了工业应用^[11],用它代替目前广泛应用在切削刀具工业中的 WC-Co 基金属陶瓷可以大大降低成本。本文通过自蔓延高温燃烧合成结合准热等静压法(SHS/PHIP)制备了 TiC-24Ni-6Mo 金属陶瓷(简称 TN30),并研究了其微观组织和力学性能。

1 实验材料与方法

原材料采用高纯度的 Ti 粉(> 99.5%)、碳黑(> 99.9%)、Ni 粉(> 99.9%)和 Mo 粉

(> 99.9%),其平均粒度分别为 50, 2, 70 及 50 μm 。Ti 和 C 按 1:1 的摩尔比进行配料,Ni 和 Mo 分别按 24% 和 6% 加入其中。在不锈钢磨罐中干混 24 h。混合后将粉末放入水循环干燥箱中,在低于 90 $^{\circ}\text{C}$ 的真空中干燥 24 h。取 250 g 放入 70 mm $\times$ 70 mm 的钢模中,在 4 MPa 压力下压制成预制块,高度约为 19.5 mm。图 1 是 SHS/PHIP 反应装置,将预制块 3 埋入砂子 2 当中,通过加热电阻丝 6 引燃点火剂 4,从而激发整个预制块的自蔓延燃烧,10 s 后迅速通过压头 1 对砂子(砂子作为传递压力介质,加压时在反应物上产生一个准等静压状态)施加压力,并保压 20 s。反应产物取出后迅速埋入砂中慢速冷却。从反应产物 TN30 上取样,利用 X 射线衍射鉴定相组成,在带有能谱仪(EDS)的扫描电镜(SEM)上进行组织观察和成分测定,加速电压为 20 kV,TEM 样品制备如下:从 TN30 上切割 0.4 mm 厚的薄片,机械研磨至 50 μm ,经离子减薄制备出 TEM 薄膜样品,在 Philips CM12 透射电镜下进行显微组织观察,加速电压为 200 kV,采用三点弯曲试验测定抗弯强度 σ_b ,试样尺寸为 5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 35 mm,跨距为 30 mm。采用压缩试验进行抗压强度 σ_d 的测定,试样尺寸为 4 mm $\times$ 4 mm

① 收稿日期:1997-12-22;修回日期:1998-03-12 张幸红,男,26岁,博士研究生

×7 mm, 采用 Archimedes 法测密度 ρ , 硬度的测量在维氏硬度仪上进行, 载荷为 100 N。

2 实验结果与讨论

2.1 相组成和微观组织

图 2 为 TN30 的 X 射线衍射结果, 可以看

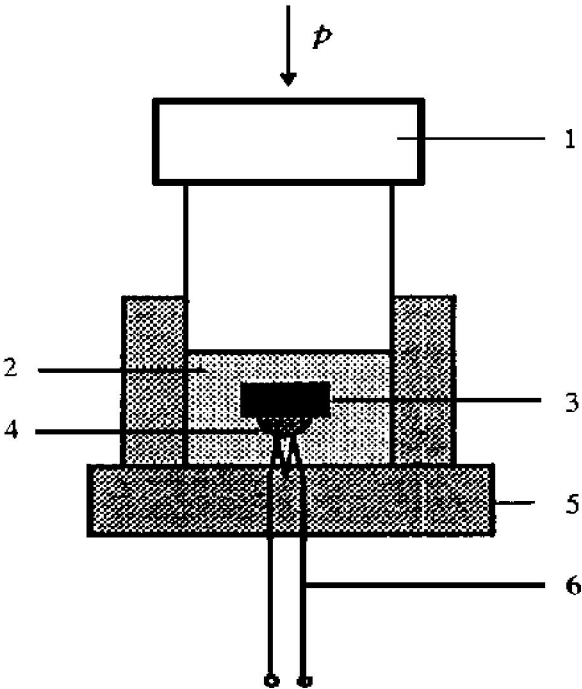


图 1 SHS/PHIP 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SHS/PHIP equipment

1—Mould punch; 2—Sand; 3—SHS reaction mixture;
4—Uncompact Ti+ C; 5—Substrate with Gas-escape channels punch; 6—Initiator

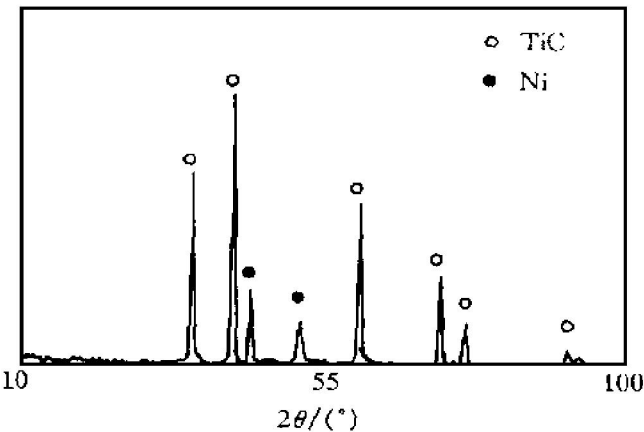


图 2 X 射线衍射分析结果

Fig. 2 X-ray diffraction analysis results

出, 最后的产物中主要包含 TiC 和 Ni。TiC 和 Ni 是热力学稳定相^[12]。有资料报导^[13], 在 TiC-Ni 系燃烧合成过程中, 有 NiTi 化合物形成。Wong 等人对 TiC-25Ni 系燃烧合成过程进行了实时 X 射线衍射分析, 结果表明 TiC 相形成之前有 NiTi 化合物形成, 随着时间延长, 化合物峰的强度逐渐降低, 但不能完全消失, 因此, 在最后的产物中还会发现有 Ni₃Ti 和 TiNi 化合物存在; 唐清^[14]在对 TiC-15Ni-5Mo 的研究中也发现了面心立方结构的 Ni₃Ti 和少量六方结构的 Ni₃Ti 化合物。然而, 在本文 X 射线衍射分析中, 未能观察到 NiTi 化合物的存在; 另外, 衍射图上也没有 Ti 峰、Mo 峰和 MoC 峰出现。

图 3 是 TN30 的 SEM 像, 图 4 为 TN30 的

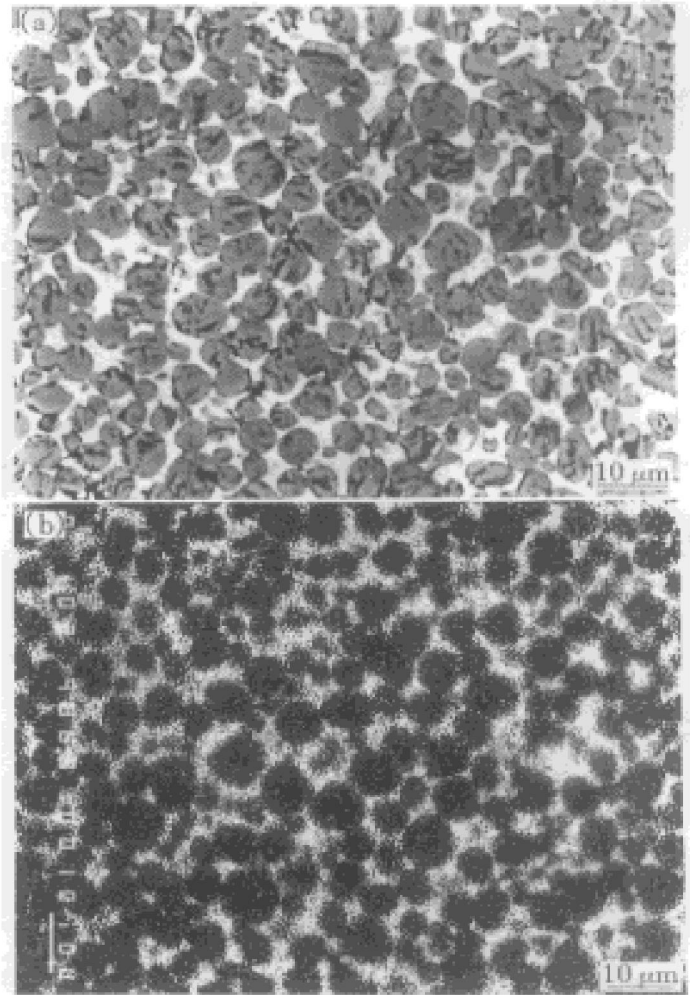


图 3 TN30 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of TN30

(a)—Back-scattered electron image;
(b)—Ni element distribution

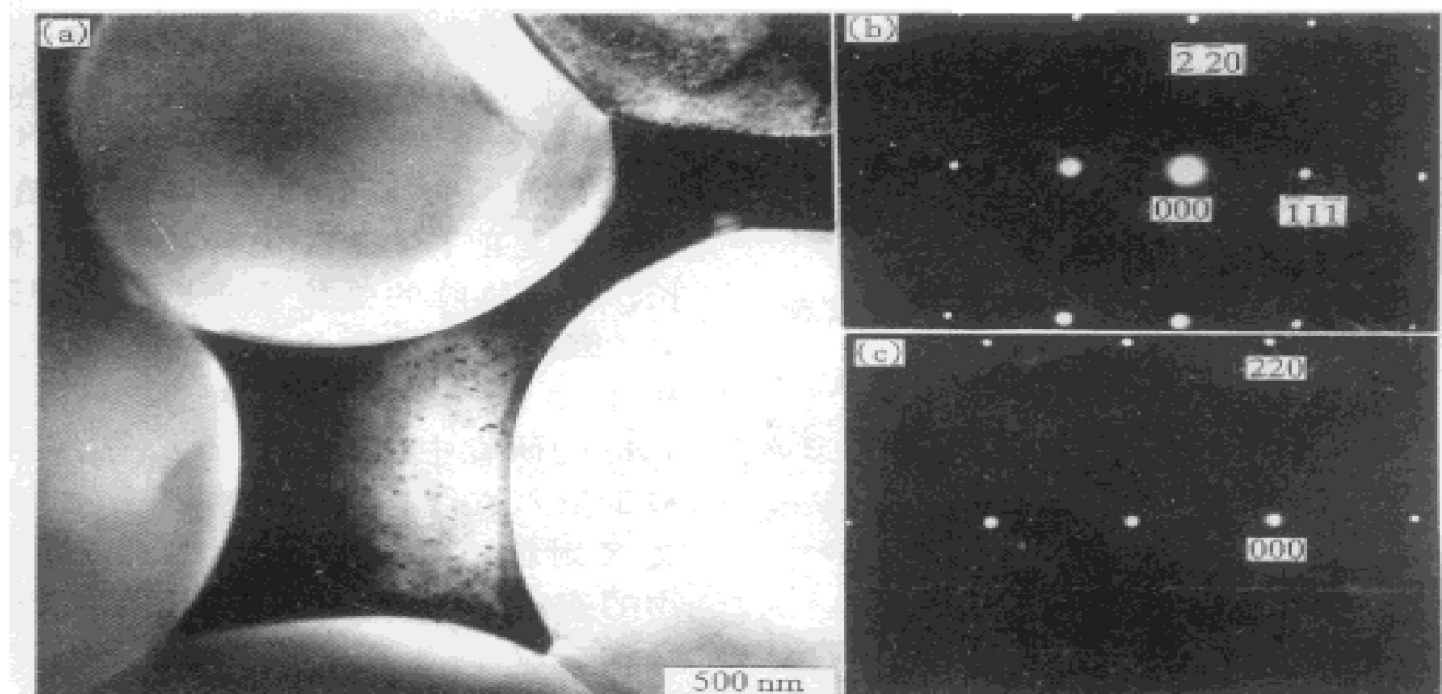


图4 TN30的TEM像和选区衍射花样

Fig. 4 TEM morphology of TN30 and selected area diffraction patterns

(a) —TEM morphology; (b), (c) —Selected area diffraction patterns of TiC and Ni, respectively

TEM像和选区衍射斑点,可以看出,TiC晶粒近乎圆形,颗粒平均尺寸约为 $4\mu\text{m}$,粘结相分布于TiC颗粒周围(如图3(a)和图4(a)所示)。由图3(b)Ni元素分布面扫描图可以看出,Ni相互连通,呈连续的网格结构。EDS能谱分析显示,TiC相中存在一定量的Mo,说明Mo原子可能取代了TiC晶粒中的部分Ti原子,形成了固溶有一定量Mo的TiC相。另外,粘结相中除Ni外,也存在一定量的Ti和Mo,结合X射线衍射分析结果和TEM显微组织,可以认为Ti及Mo在Ni中以固溶方式存在。Ni粘结相中固溶一定量Mo有利于提高粘结相的抗氧化性和高温强度,同时改善对TiC相的润湿性,Ni中加入10%Mo时,Ni对TiC的润湿角从 30° 降到零^[15]。图5显示出了TiC相与Ni相(白色)之间光滑的界面。由于TiC是按1:1的摩尔比进行配比的,而Ni粘结相中固溶了少量的Ti,这必然会造成碳原子富余,图6显示出了层片状(在高温高压下形成)的残留碳嵌在Ni粘结相当中。另外,原始混料不均匀造成部分区域富碳,从而使该区域不能完全反应也可能是残留碳出现的原因。含残留碳的区域

将有可能成为产物的裂纹源,对产品的性能造成极坏的影响,必须尽量采取措施去消除。

另外,图3(a)中发现在TiC颗粒与Ni粘结相之间,TiC颗粒之间还存在着微孔缺陷,产生微孔缺陷的原因如下:(1)材料在燃烧过

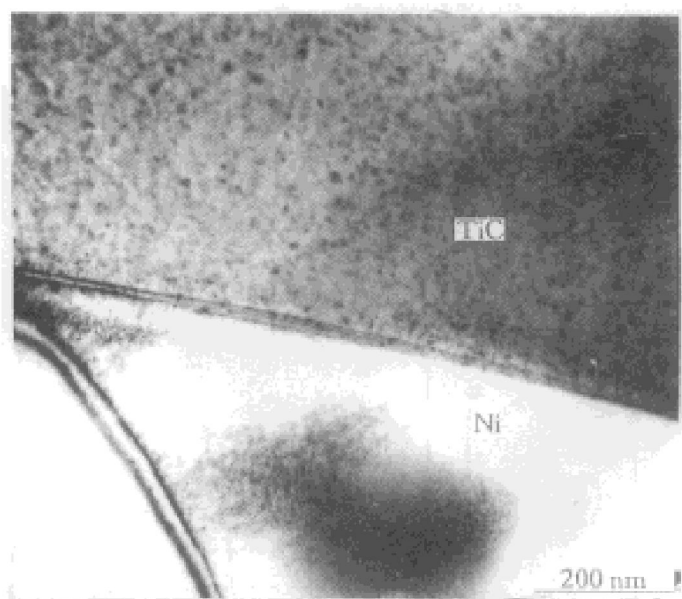


图5 TiC相与Ni粘结相的界面

Fig. 5 Interface of TiC phase and Ni binder phase

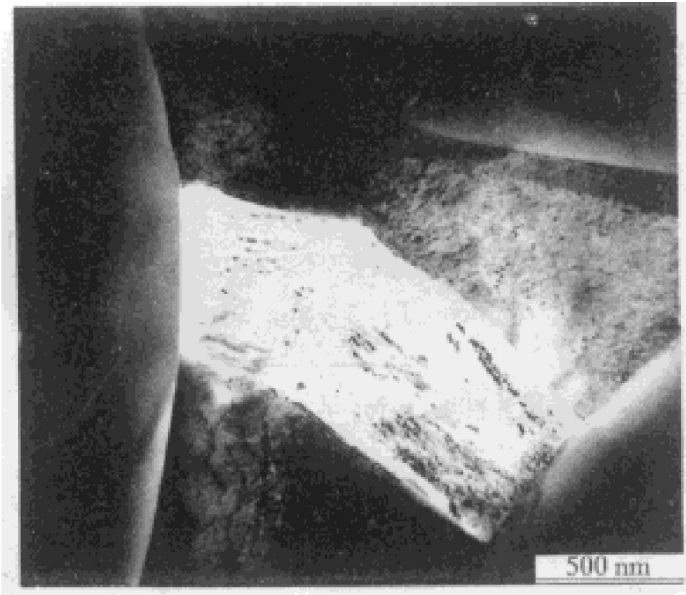


图 6 TN30 中残留的碳

Fig. 6 Residual C in TN30(TEM morphology)

程中产生一些挥发性气体,难以完全排出,从而在材料内部形成孔隙;(2)燃烧过程中存在Ni的蒸发,据报道^[16],在TiC-25Ni未加压SHS过程中,绝热温度计算预计有70%的Ni将被蒸发掉,如果致密化过程中仍然存在Ni的蒸发,在材料的内部就会形成一个背压,产生的抗力将会阻碍材料的致密化;(3)高温保压时间过短,造成Ni粘结相不能均匀渗透到TiC颗粒之间,使得有些TiC颗粒因周围缺乏粘结相而形成了孔隙;(4)Mo在Ni中分布不均匀,使部分区域TiC相与Ni相不完全润湿,从而在界面处形成微孔。

图7(a),(b)分别为粘结相内部的位错以及TiC相与Ni相的边界环形位错。由于TiC和Ni的热膨胀系数存在一定的差异(TiC在0~1000℃范围内约为 7.4×10^{-6} ,Ni约为 18×10^{-6}),在Ni再结晶和继续冷却过程中,Ni相的内部不可避免地产生了应力,这是粘结相中位错产生的重要原因。至于边界位错,我们都知道,TiC相和Ni相都具有面心立方结构,但是由于二者点阵常数有一定差异(TiC为0.432nm,Ni为0.351nm),为了使两相在界面处相互匹配而达到部分共格或半共格关系,主要应通过位错来调整 and 维持。

2.2 TN30 性能

对 SHS/ PHIP 后的 TN30 进行密度和力学性能的测试,结果如下:

$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	σ_b / MPa	σ_d / GPa	HV / GPa
5.46	910	3.04	9.74

可见,与TN30理论密度 $5.73\text{g}/\text{cm}^3$ 相比,该材料具有较高的致密性($\eta=95.3\%$)。从以上性能还可以看出,TN30具有优良的力学性能。当然,同美国Kenneametal公司用传统方法制备的成分相近的K162B^[15]金属陶瓷相比,其强度还有一定的差距(K162B的 $\sigma_b=$

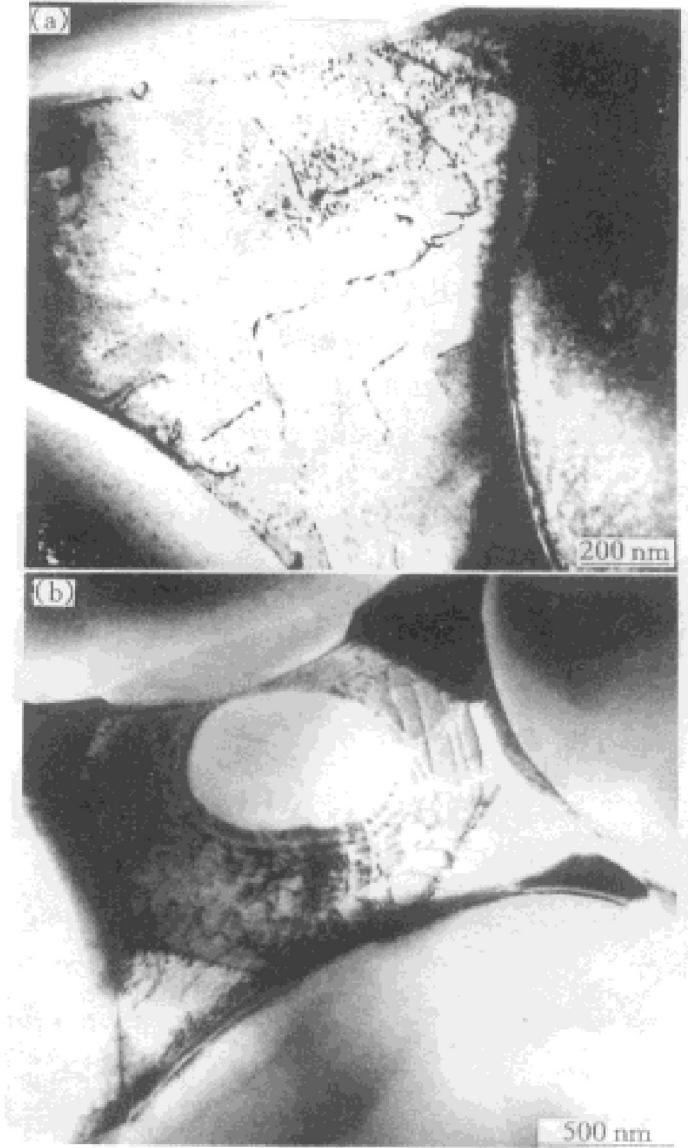


图 7 粘结相内部的位错(a)及TiC相与Ni相的边界位错(b)

Fig. 7 Dislocations inside Ni binder (a) and those at interface between TiC grain and Ni binder (b)

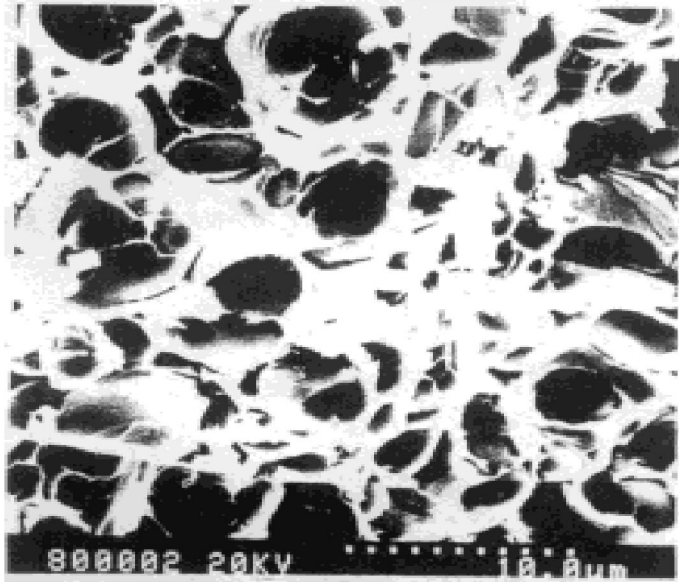


图8 TN30的断口形貌

Fig. 8 SEM morphology of surface rupture in TN30

1270 MPa)。图8示出了TN30的三点弯曲断口形貌。可以看出，TN30断裂是一个明显的韧性沿晶断裂，Ni粘结相呈蜂窝状分布于TiC颗粒周围，看不到明显的脱粘。在外载作用下，裂纹可能沿孔隙或残留碳处萌生，扩展直到出现宏观断裂。

REFERENCES

- 1 Merzhanov A G and Shikro V M. SU255221, 1967.
- 2 Holt J B and Munir Z A. J Mater Sci, 1986, 21: 251 – 259.
- 3 Ouabdesselam M and Munir Z A. J Mater Sci, 1987, 22: 1799– 1807.
- 4 Sabrahmanyam J *et al.* Mater Sci Eng, 1994, 183A: 205– 210.
- 5 Skibska M *et al.* Inter J SHS, 1993, 2(1): 38– 48.
- 6 Yi H C and Moore J J. J Mater Sci, 1992, 27: 5067 – 5072.
- 7 Ramanj R V *et al.* J Metals, 1993, 45(1): 54– 55.
- 8 Rice R W *et al.* Ceram Eng Sci Proc, 1986, 7: 751 – 760.
- 9 KRI Kiser Research. Inc Washington DC 20036, 1989: 1– 11.
- 10 Rabin B H *et al.* J Am Ceram Soc, 1990, 73(7): 2156– 2157.
- 11 Munir Z A *et al.* Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials, 1988: 1– 53.
- 12 Stover E R *et al.* Trans Metall Soc AIME, 1959, 215: 127– 136.
- 13 Wong J *et al.* Science, 1990, 249: 1406– 1409.
- 14 Tang Qin(唐清). PhD Dissertation. Bejin: University of Science and Technology Beijing, 1993: 89.
- 15 Wang Lingsen(王零森). Special Ceramics(特种陶瓷). Changsha: Central South University of Technology Press, 1994: 500– 503.
- 16 Lasalvia J C *et al.* J Mater Syn Proc, 1994, 2(4): 255– 274.

PREPARATION OF TiC-Ni-Mo CERMET BY SHS

Zhang Xinghong, He Xiaodong, Wang Huabin, Han Jiecai and Du Shanyi
*Institute for Composites Materials, Harbin Institute of Technology,
 Harbin 150001, P. R. China*

ABSTRACT Densified TiC-24Ni-6Mo cermet was prepared by self-propagating high temperature synthesis and pseudohot isostatic pressing (SHS/PHIP). The cermet mainly consists of spheroidal TiC particles and quasi-continuous Ni binder phase. Interfacial bonding between TiC and Ni is found to be of a good quality. Residual C exists in Ni binder phase. Transverse rupture strength and compressive strength are approximately 910 MPa and 3.04 GPa, respectively.

Key words SHS/PHIP cermet TiC particles Ni binder phase

(编辑 黄劲松)