

Ti(C, N)基金属陶瓷的抗热冲击性能^①

刘 宁 徐根应 许育东 李 健^②
(合肥工业大学材料系, 合肥 230069)

崔 昆 胡镇华 熊惟皓
(华中理工大学材料系, 武汉 430074)

摘 要 对 Ti(C, N) 基金属陶瓷的热冲击性能进行了研究。结果表明, 热冲击图($\sigma_{th}-t$ 图) 存在一个突变点, 即当 $t > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, σ_{th} 急剧下降。扫描电镜观察表明, 试样表面存在裂纹, 在试样的亚表层下存在孔洞。从而探讨了微孔洞的形成机理。

关键词 Ti(C, N) 基金属陶瓷 热冲击性能 微孔洞形成机理

Ti(C, N) 基金属陶瓷是本世纪 70 年代出现的一种新型工具材料^[1], 具有耐磨、耐腐蚀、抗氧化、摩擦系数低等一系列优点, 还有利于低成本生产, 因而国外(特别是日本)对 Ti(C, N) 基金属陶瓷的研究极为重视^[2], 自 80 年代以来发展很快^[3], 有望在诸多方面获得应用。作为刀具、顶头、顶锤等零部件及产品使用时, 常常承受周期性的温度变化, 因此, 对于这类材料周期性的热冲击起着决定性的作用。有关金属材料的热疲劳和陶瓷材料的热冲击方面的研究已有不少报道^[4-9], 而有关 Ti(C, N) 基金属陶瓷热冲击方面的研究尚不多见, 本文开展这方面的工作, 以便为应用提供理论依据。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验材料的化学成分(质量分数, %)为: 21TiC-10TiN-15WC-13Mo-1C-40Ni。用日本岛津 SA-CF3 型粒度分析仪测得原料粉末的平均粒度为: TiC $0.93\text{ }\mu\text{m}$, TiN $1.22\text{ }\mu\text{m}$, WC $0.84\text{ }\mu\text{m}$, Mo $6.91\text{ }\mu\text{m}$, Ni $14.89\text{ }\mu\text{m}$, C $< 30\text{ }\mu\text{m}$ 。按上述配方将粉末放入尼龙罐中加入酒精湿磨 24 h, 采用 $d 10\text{ mm}$ 的 WC-Co 球, 球/料

比为 7:1; 选用 QM-1F 型行星式球磨机, 转速 160 r/min 。混合粉经干燥, 成型, 脱脂, $1425\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、1 h 真空烧结制成金属陶瓷材料。

1.2 试验方法

将烧结好的金属陶瓷材料表面用砂纸研磨后制成试样, 尺寸 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 。用 JSM-35C 扫描电镜和 H-800 透射电镜观察微观组织。透射电镜样品用线切割法从试样上切取, 机械减薄至 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下, 然后在 Gatan 600 型离子减薄仪上减薄, 直至穿孔。

本文采用了 Hasselman 提出的针对脆性材料的热冲击试验方法^[10]。具体做法是将试样加热到一定的温度, 每 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 一个间隔, 保温一定时间使其内外温度平衡后, 将试样放入水中冷却, 再测其残留抗弯强度 σ_{th} , 然后作残留抗弯强度(σ_{th})和冲击温度(t)之曲线($\sigma_{th}-t$ 图)。热冲击循环在自制的仿 BP-12 型热疲劳试验机上进行, 加热温度分别为 300 、 400 、 500 、 600 、 700 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加热时间为 15 min , 然后将试样迅速投入 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的水中冷却, 分别进行 5、10 和 20 次的热冲击循环。抗弯强度试验在岛津 AG-25TA 型电子感应材料拉伸试验机上进行, 加载速度为 0.5 mm/min , 跨距 20 mm , 文中每个试验点采用 12 个试样, 取算术平均值。用日立 X650 扫描电镜观察试样

① 收稿日期: 1996-10-26; 修回日期: 1996-12-25 刘 宁, 35 岁, 男, 教授, 博士

② 现在机械科学院工作

表面形态及断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

金属陶瓷的显微组织分别示于图1、2, 可见其由陶瓷相和金属相两相所组成, 属正常组织。

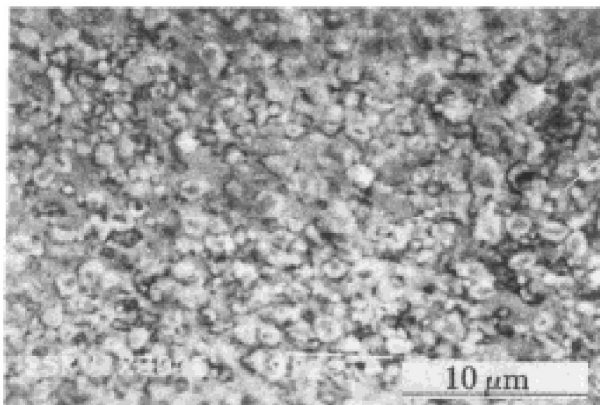


图1 金属陶瓷组织的 SEM 照片, $\times 3\,000$

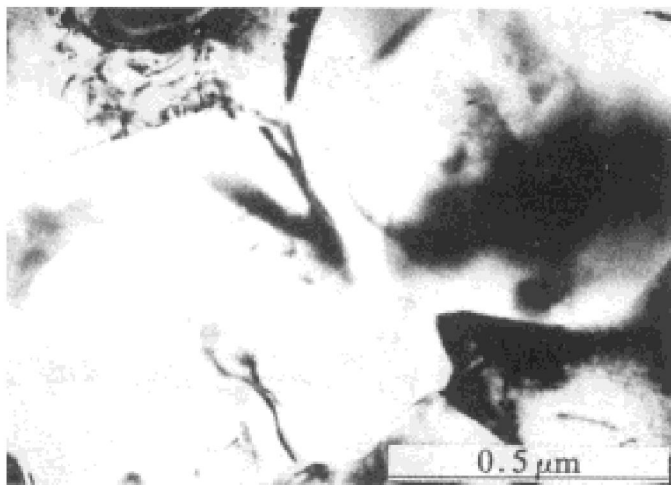


图2 金属陶瓷组织的 TEM 照片, $\times 60\,000$

2.2 热冲击性能

金属陶瓷热冲击性能的测试结果如图3所示。可见 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下热冲击的残留抗弯强度 σ_{th} 变化很小, 与未经热冲击循环的相当; 当 $t > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, σ_{th} 急剧下降; $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, σ_{th} 衰减变缓或呈水平台阶。此外, 还可见热冲击次数对 $\sigma_{\text{th}}-t$ 曲线形状影响不大, 经过5次以上热冲击的曲线特征几乎一样。这与用 Al_2O_3 、

Si_3N_4 陶瓷材料所得到的结果相近^[10, 11]。由图3可见, 所试验的金属陶瓷材料在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下有较好的抗热冲击性, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上抗热冲击性能急剧降低。

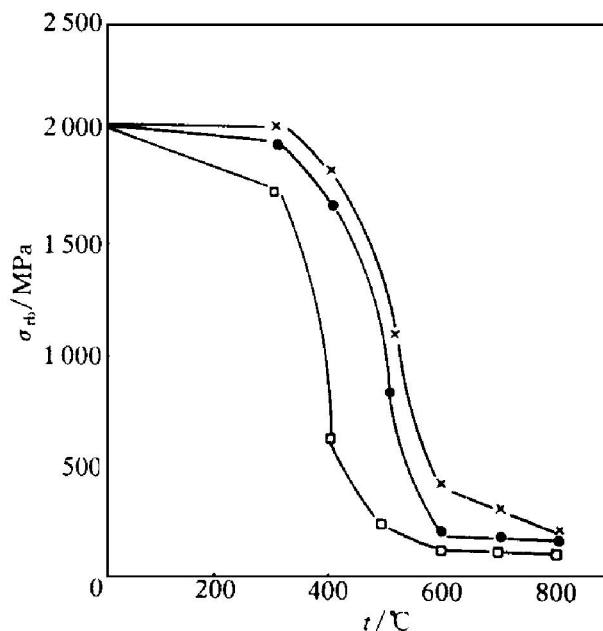


图3 金属陶瓷的 $\sigma_{\text{th}}-t$ 曲线

$\times$ —5 次热冲击; $\bullet$ —10 次热冲击;
 $\square$ —20 次热冲击

2.3 试样表面形态及亚表层观察

试样经热冲击循环后的表面形态如图4所示。可见试样在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上循环表面已存在裂纹。将试样用砂纸研磨后观察, 发现经 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上循环的试样亚表层均存在孔洞(图5)。由于金属陶瓷试样在热冲击循环前几乎完全致密 ($> 99.99\%$), 因此, 这些孔洞是在热冲击循环过程中形成的。当微孔洞形成后, 会不断地连接和长大, 并形成小裂纹, 小裂纹的互相连通就形成较大的裂纹。

利用表面形态观察的结果可以较好地解释图3的试验曲线。 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下热冲击循环, 由于试样表面没有裂纹, 亚表层存在较少的孔洞(图5(a)), 且微孔洞尺寸很小, 因而抗弯强度很高; 当 $t > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 由于试样表面存在裂纹, 亚表层的微孔洞不仅数量多, 且尺寸也更大; 表面裂纹及亚表层的孔洞的存在均可作为三点弯曲强度 σ_{th} 测量时的裂纹源, 故使破断载

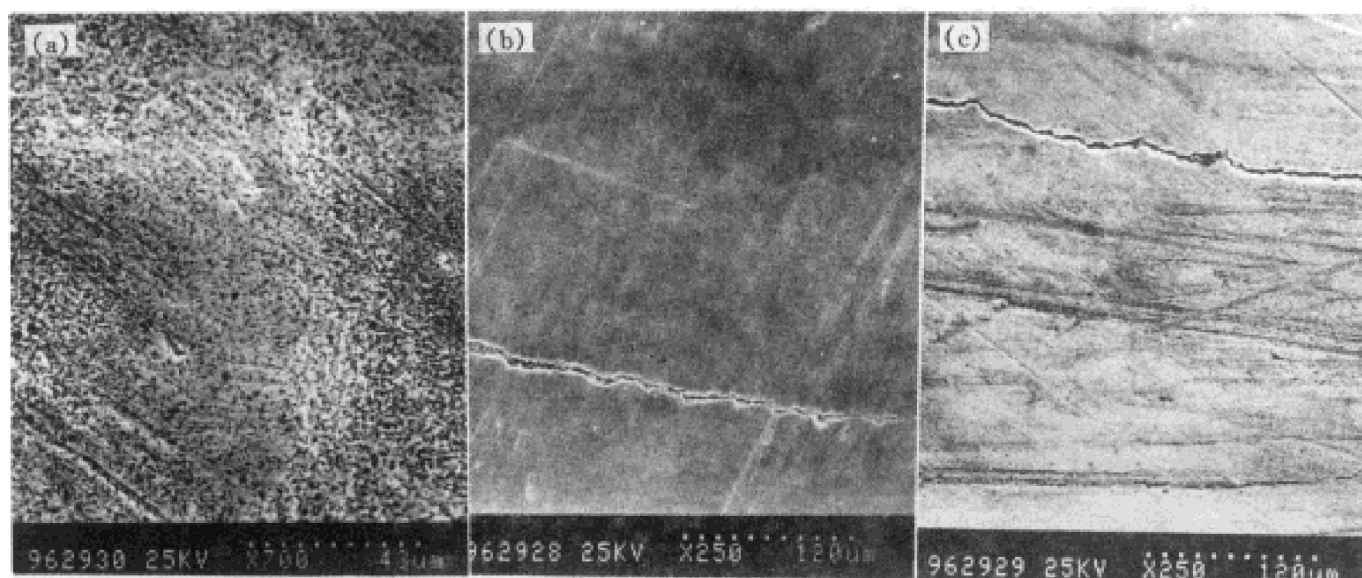


图4 经5次热冲击循环后试样表面形态的SEM照片

(a) $-300\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-500\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-700\text{ }^{\circ}\text{C}$

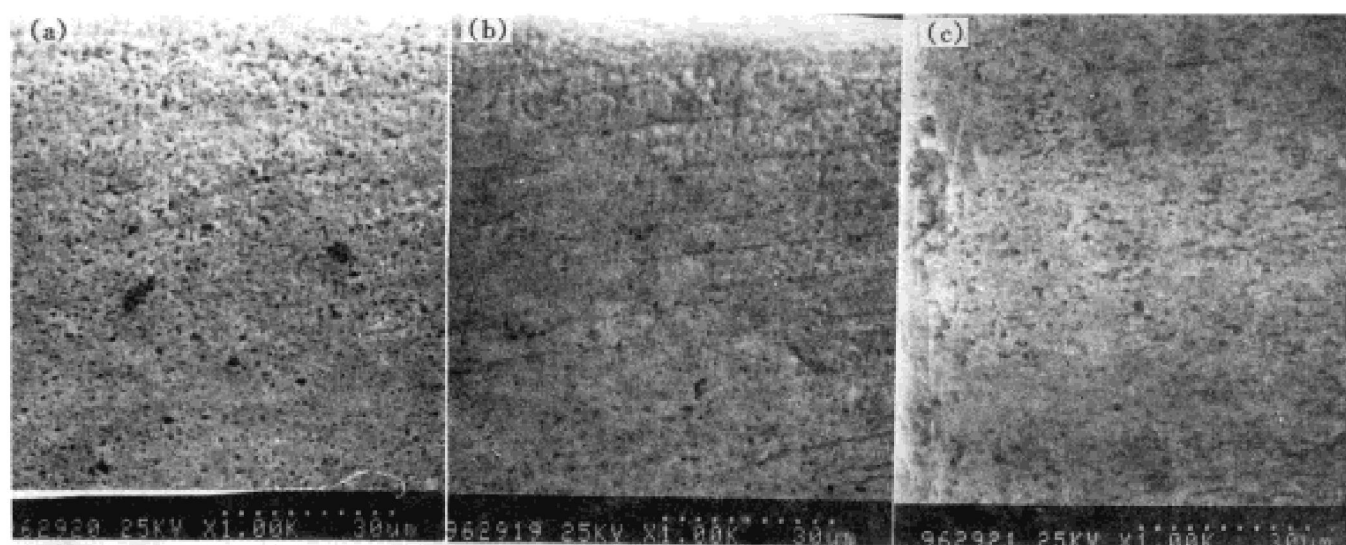


图5 经5次热冲击循环后试样亚表层微孔洞的SEM照片

(a) $-300\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-500\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-700\text{ }^{\circ}\text{C}$

荷显著降低,从而导致残留抗弯强度 σ_{b} 急剧下降。

2.4 断口形貌

对断口形貌的观察发现,断裂始于亚表层的孔洞或表面裂纹,而扩展区基本上由撕裂棱、陶瓷相沿晶及陶瓷相/金属相界面脱离的形貌组成。

2.5 微孔洞的形成机理

以 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 为主的陶瓷相的热膨胀系数

为 $9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 远小于金属 Ni 的 $13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [12], 故在热冲击循环过程中陶瓷相承受压应力,而金属相承受拉应力。在拉应力作用下, Ni 中位错源开动,领先位错在拉应力作用下被推向陶瓷相/金属相界面,这会使交界面分离而形成微孔。由于微孔形核使作用在后续位错上的排斥力大大减小,因而一个个位错被推向微孔,从而导致微孔的长大。当微孔长大到一定尺寸时,在热应力作用下微孔之间

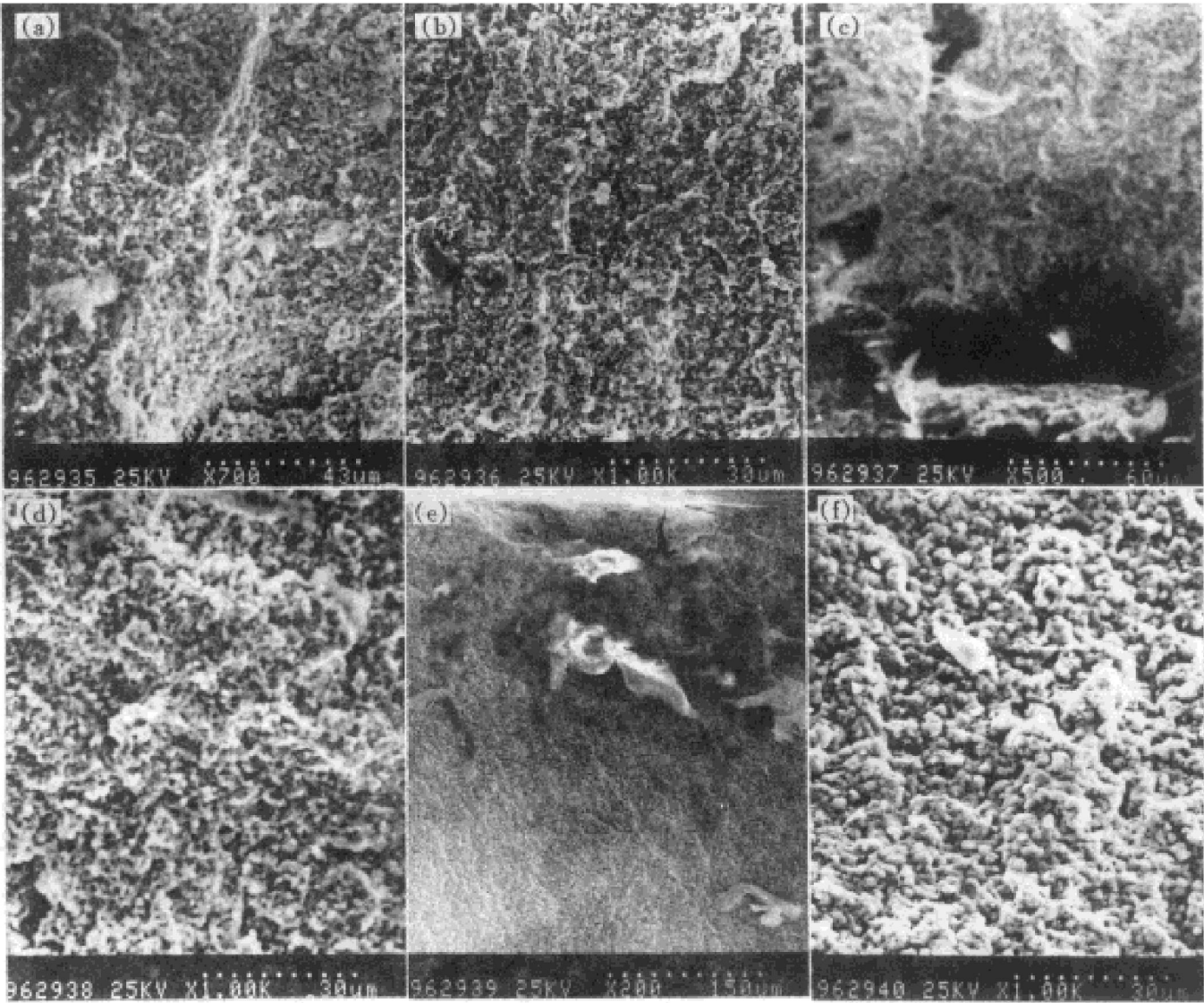


图 6 金属陶瓷断口的 SEM 照片

(a) -300 ℃, 裂纹源; (b) -300 ℃, 扩展区; (c) -500 ℃; 裂纹源;
(d) -500 ℃, 扩展区; (e) -700 ℃, 裂纹源; (f) -700 ℃, 扩展区

可以通过二次断裂而互相连接, 从而形成小裂纹; 当小裂纹在热冲击循环中互相连通就形成了试样表面的可见裂纹。

3 结论

- (1) 400 ℃以下, 金属陶瓷的抗热冲击性很高; 400 ℃以上, 抗热冲击性急剧降低, 表现为热冲击图($\sigma_{th}-t$ 图) 存在突变点。
- (2) 400 ℃以下热冲击循环, 试样表面未发现裂纹, 亚表层微孔洞数量不仅少, 而且尺寸小; 400 ℃以上热冲击循环后, 试样表面存

在裂纹, 亚表层存在微孔洞, 且微孔洞的数量、尺寸随热冲击温度的提高而增多、变大。

(3) 断裂始于亚表层孔洞或表面裂纹处, 断口由撕裂棱、陶瓷相沿晶及陶瓷相/ 金属相界面分离组成。

参考文献

- 1 铃木寿, 林宏尔, 松原秀彰. 日本金属学会会报, 1983, 22 (4): 312- 319.
- 2 Ettmayer P, Lengauer W. Powder Metall Inter, 1989, 21 (2): 37- 38.
- 3 松原秀彰, 富士原由雄. 日本金属学会会报, 1990, 29 (12): 1008- 1018.

- 4 Weroniski A, Hejwowski T. Thermal Fatigue of Metals. New York: Marcel Dekker Inc, 1991: 108.
- 5 西川直宏, 高铁, 小坂井守他. 材料, 1992, 41(464): 561 – 566.
- 6 前川一郎, 柴田博司, 和田努. 材料, 1990, 39(445): 1380– 1384.
- 7 Lanin A G. In: Schneider G A, Petzow G eds, Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ceramics. Netherlands: Klumer Academic Publishers, 1993: 317 – 330.
- 8 Lamon J. In: Schneider G A, Petzow G eds, Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ceramics. Netherlands: Klumer Academic Publishers, 1993: 459 – 472.
- 9 Wei G C. In: Schneider G A, Petzow G eds, Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ceramics. Netherlands: Klumer Academic Publishers, 1993: 483 – 494.
- 10 Hasselman D P H. J Amer Ceram Soc, 1969, 52(11): 600 – 604.
- 11 Hoffmann M J, Schneider G A and Petzow G. In: Schneider G A, Petzow G eds, Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ceramics. Netherlands: Klumer Academic Publishers, 1993: 49– 58.
- 12 石原外美. 日本机械学会论文集(A 编), 1991, 57(536): 824– 830.

THERMAL SHOCK PROPERTIES OF Ti(C, N) BASED CERMETS

Liu Ning, Xu Genying, Xu Yudong, Li Jian

Department of Materials Science and Engineering,

Hefei University of Technology, Hefei 230069

Cui Kun, Hu Zhenhua, Xiong Weihao

Department of Materials Science and Engineering,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074

ABSTRACT The thermal shock properties of Ti(C, N) based cermets have been studied. The results have shown that there is a sudden changing point on the thermal shock diagram($\sigma_{rb}-t$ diagram), i. e. when t is greater than 400 °C, the remaining bend strength, σ_{rb} , decreases rapidly. The SEM examination has denoted that there are cracks on the surface and voids below the surface of the specimens. The formation mechanism of microvoids has also been discussed.

Key words Ti(C, N) based cermets thermal shock properties formation mechanism microvoids

(编辑 彭超群)