文章编号：1004-0609(2012)08-2311-06

热压烧结制备 Al_2O_3/TiCN-Ni-Ti 陶瓷复合材料的组织与性能

李　乾，孙旭东，修稚萌

(东北大学 材料各向异性与组织结构教育部重点实验室，沈阳 110004)

摘　要：采用真空热压烧结方法制备 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 陶瓷基复合材料，采用 X 射线衍射与扫描电镜分析材料的物相组成和显微结构，研究烧结工艺对材料物相组成、显微结构和力学性能的影响。结果表明：Ni 和 Ti 的添加显著提高复合材料的强度和韧性；温度小于 1 600 ℃时，复合材料的力学性能随热压温度的升高而升高；温度高于 1 600 ℃时，温度升高及保温时间延长不仅会导致 Al_2O_3 晶粒的异常长大和 Ti(C,N)的分解，而且会使 Ni 发生聚集现象，复合材料的力学性能下降；当烧结温度为 1 600 ℃、保温时间为 30 min 时，制备的 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 陶瓷复合材料的力学性能最佳，其相对密度达到 99.4%，抗弯强度为 820 MPa，断裂韧性达到 9.3 MPa·$m^{1/2}$。

关键词：陶瓷复合材料；氧化铝；碳氮化钛；热压烧结；力学性能

中图分类号：TQ174.75　　**文献标志码**：A

Microstructures and properties of Al_2O_3/TiCN-Ni-Ti composites fabricated by hot pressing

LI Qian, SUN Xu-dong, XIU Zhi-meng

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Al_2O_3/Ti(C, N)-Ni-Ti composites were fabricated by vacuum hot pressing. The microstructures of the materials were characterized by XRD and SEM, and the effects of sintering temperature and holding time on the phase components, microstructure and mechanical properties were investigated. The results indicate that the addition of Ni and Ti can significantly increase the strength and toughness of the composites. The mechanical properties of the composites improve with increasing hot pressing temperature while the temperature is lower than 1 600 ℃. When the hot pressing temperature is above 1 600 ℃, the increase of temperature or excess extension of holding time will not only lead to the overgrowth of Al_2O_3 grains and the decomposition of Ti(C,N), but also promote the aggregation of the melted metallic Ni, which is detrimental to the mechanical properties. The Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti composite sample sintered at 1 600 ℃ for 30 min achieves a relative density of 99.4%, a bending strength of 820 MPa and a fracture toughness of 9.3 MPa·$m^{1/2}$.

Key words: cermet composites; alumina; titanium carbonitride; hot pressing; mechanical property

陶瓷刀具材料具有优异的高温性能及化学稳定性，耐磨性高，硬度高，成本低，是最具发展潜力的刀具材料之一[1−3]。细小的 TiC、TiN 刚性颗粒分散在 Al_2O_3 基体中形成 Al_2O_3/Ti(C,N)陶瓷复合材料，其性能相对于普通 Al_2O_3 陶瓷显著提高，常用于制造各种高性能的切削刀具[4−5]。长期以来，先天性韧性不足导致的低可靠性一直影响着陶瓷刀具的广泛应用[6−7]。Al_2O_3/Ti(C,N)陶瓷的主要制备方法有无压烧结、埋粉烧结、热压烧结、气压烧结及等离子烧结等，由于热压烧结所制备材料的性能较高，因此一直以热压烧结作为主要的制备方法。但热压环境下 Al_2O_3 晶粒的异常长大及 Ti(C,N)容易分解的问题一直影响着 Al_2O_3/Ti(C,N)陶瓷性能的提高。

近年来，国内外关于提高 Al_2O_3/Ti(C,N)陶瓷性能

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51072030)；长江学者与创新团队发展计划资助项目(IRT0713)
收稿日期：2011-08-08；**修订日期**：2011-12-20
通信作者：孙旭东，教授；电话：024-83687787；E-mail: xdsun@mail.neu.edu.cn

的研究越来越多，部分研究已取得较好的效果。李喜坤等[8]通过添加稀土氧化物 Y_2O_3，在热压过程中生成少量弥散分布的 YAG 相，能够细化基体颗粒尺寸，提高 Al_2O_3/Ti(C,N)陶瓷的强度和韧性。VANMEENSEL 等[9]在 Al_2O_3/Ti(C,N)基体中加入 t-ZrO_2，通过热压过程中 t-ZrO_2 产生的相变，使材料获得有利的微观残余应力，通过微裂纹增韧来提高 Al_2O_3-ZrO_2-Ti(C,N)材料的韧性。这些研究表明，通过添加新相来提高 Al_2O_3/Ti(C,N)陶瓷材料的性能，是一条有效的途径。对于添加相的选择，国内外相关报道主要选用的是氧化物添加相，在 Al_2O_3/Ti(C,N)中添加金属延性相的报道较少见到，而金属延性相的添加已经在其他类型陶瓷的研究中多有报道，如 Al_2O_3-Ni[10]和 Ti(C,N)-Mo-Ni[11]等。因此，在 Al_2O_3/Ti(C,N)陶瓷中添加金属延性相以提高其力学性能是一个值得关注的可行研究途径。

为此，本文作者在 Al_2O_3/Ti(C,N)基体中加入弥散分布的延性相 Ni-Ti 颗粒，真空热压烧结后制得强度和韧性大为提高的 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 陶瓷复合材料，解决 Al_2O_3/Ti(C,N)陶瓷强韧性不足的问题。由于 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 陶瓷复合材料的成分复杂，在高温下其晶粒尺寸生长的程度、Ni-Ti 扩散与流动的程度以及各相分解反应的程度等都对材料力学性能产生极大的影响[12]，所以其制备技术的系统研究具有重要的意义。

1 实验

本实验采用的氧化铝粉末纯度为 99.5%(质量分数)，平均粒径为 0.2 μm，α-Al_2O_3 含量在 90%(质量分数)以上；碳氮化钛($TiC_{0.7}N_{0.3}$)超细粉纯度大于 99%，平均粒径为 0.1 μm；Ni 粉 Ti 粉均为高纯度粉，平均粒径为 1 μm。先按照 70%(质量分数)Al_2O_3 和 30% Ti(C,N)的比例称取物料，然后使用氧化铝磨球、纯净去离子水和分散剂球磨 24 h，浆料干燥后研磨粉碎并过筛得到 Al_2O_3/Ti(C,N)粉体。Ni 与 Ti 按摩尔比 1:1 配比混合，以无水乙醇为介质球磨 24 h，常温真空干燥后得到 Ni-Ti 混合粉。然后再按 95%(体积分数)Al_2O_3/Ti(C,N)和 5%Ni-Ti 的比例，将配好的粉末使用纯氧化铝磨球和无水乙醇球磨 24 h，干燥后粉碎过筛得到 Al_2O_3/ Ti(C,N)-Ni-Ti 粉体。热压前称取适量粉体在石墨模具中进行预压制，压力为 15 MPa。然后分别 1 450、1 550、1 600 和 1 650 ℃下进行真空热压，保温时间分别为 30、45 和 60 min。

热压后的试样经金刚石锯片切割、粗磨、细磨、抛光加工成 5 mm×5 mm×30 mm 标准试样，用阿基米德排水法法测定试样密度。在 CMT5105 型电子万能试验机上进行三点抗弯强度测试，跨距为 24 mm，加载速度为 0.05 mm/min。断裂韧性使用 SENB(Single edge notched beam)法测试。使用 SSX−550(日本岛津)扫描电镜观察试样表面及断面的显微组织。使用西门子 D500 衍射仪进行 XRD 分析。

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 的显微组织

图 1 所示为 1 600 ℃热压烧结后 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 试样的背散射 SEM 像。由图 1 可知，试样形貌为细小的灰色组织弥散分布在黑色的基体上，一些灰色组织中存在白色颗粒。分别对图 1(b)中的 *A*、*B*、*C* 点进行了 EDS 分析，结果如表 1 所列。对比图 1(b)和表 2 可知，点 *A* 代表的黑色区域有高含量的 Al 和 O，表明其主要成分应当为 Al_2O_3；点 *B* 代表的灰色区域有高含量的 N、C 和 Ti，表明其主要成分为 Ti(C,N)。点 *C* 代表的银白色区域中含有大量的 Ni，说明该区域是 Ni 的富集区。

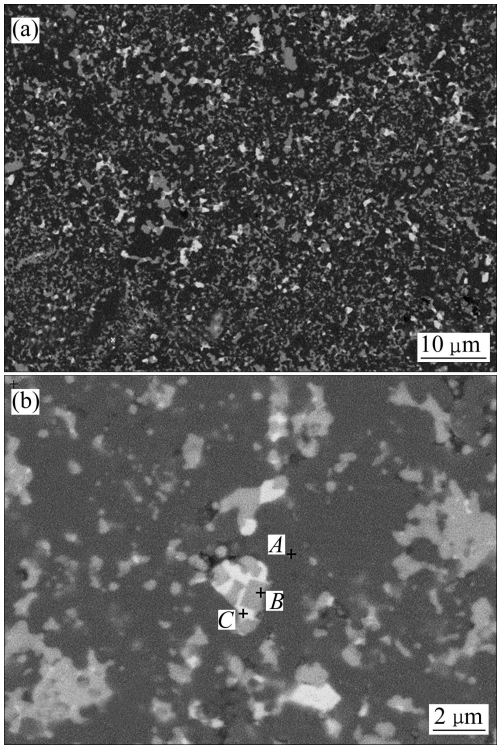

图 1 1 600 ℃热压后材料的电子背散射像

Fig. 1 BSE SEM images of composites hot-pressed at 1 600 ℃: (a) Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti; (b) Selected points of EDS

表 1　图 1(b)中点 *A*、*B*、*C* 的 EDS 分析结果

Table 1　EDS analysis results of points *A*, *B* and *C* in Fig. 1(b)

Point	Mole fraction/%					
	Al	O	C	N	Ti	Ni
A	47.55	33.82	5.32	4.40	7.04	1.38
B	2.79	0.87	27.83	22.01	42.84	4.52
C	13.76	11.25	1.54	1.13	8.45	61.57

2.2　热压温度对 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 显微组织的影响

热压烧结进入液相烧结阶段后，物质的流动和扩散显著加强。此时作为粘结相的 Ni-Ti 在温度高于 1 400 ℃时出现液相[13]，并且与 Ti(C,N)相润湿，因此，液相推动 Ti(C,N)小颗粒的流动，有利于促进复合材料的致密化。研究表明[14]，在一定温度下的液相烧结过程中，硬质相颗粒的长大是因为扩散到粘结相中的小颗粒溶解，然后重新沉淀析出于固态硬质相大颗粒的表面。固相颗粒表面自由能减少的趋势，是小颗粒溶解、大颗粒长大的主要驱动力。这种现象会从液相形成较充分后出现，温度越高则越显著，所以热压温度对 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 陶瓷复合材料的组织和性能影响很大。

图 2 所示分别为在 1 450、1 500、1 550 和 1 600 ℃热压 30 min 后试样断口的 SEM 像。对比图 2(a)~(d)可以看到，1 450 ℃热压后，试样断面结构比较疏松，存在一些气孔，材料的相对密度为 98.2%，表明此温度下试样致密度不够高，力学性能不佳。1 500 ℃热压后，晶粒开始发育长大，但断面结构仍显疏松，能观察到少量气孔存在。1 550 ℃热压后，试样晶粒之间的间 隙逐渐消失，断面结构比较致密，断面上有显著的晶粒拔出痕迹，此时的断裂以沿晶断裂为主。1 600 ℃热压后，试样中断面结构非常致密，材料的相对密度为 99.4%，表明此时烧结致密度高，断口出现许多锯齿状断裂形貌，材料的断裂形式为沿晶断裂和穿晶断裂并存。

在 Al_2O_3/Ti(C,N)陶瓷材料中，Ti(C,N)颗粒主要分布在 Al_2O_3 的晶界处，对基体晶界起到强化和钉扎作用。添加的 Ni 主要与 Ti(C,N)颗粒结合，起到强化晶界的作用。在陶瓷基复合材料的失效初期，一般由于微裂纹在陶瓷基体内部的扩展，当扩展的裂纹遇到晶界中的增强颗粒时会更难穿过。当晶界相的弹性模量大于基体时，晶界颗粒周围形成切向压应力，使得朝向晶界粒子扩展的主裂纹尖端远离晶界而向晶内前进，形成穿晶断裂。裂纹在晶界处发生弯曲或偏转，增加了裂纹扩展的路径，提高了裂纹扩展所需的

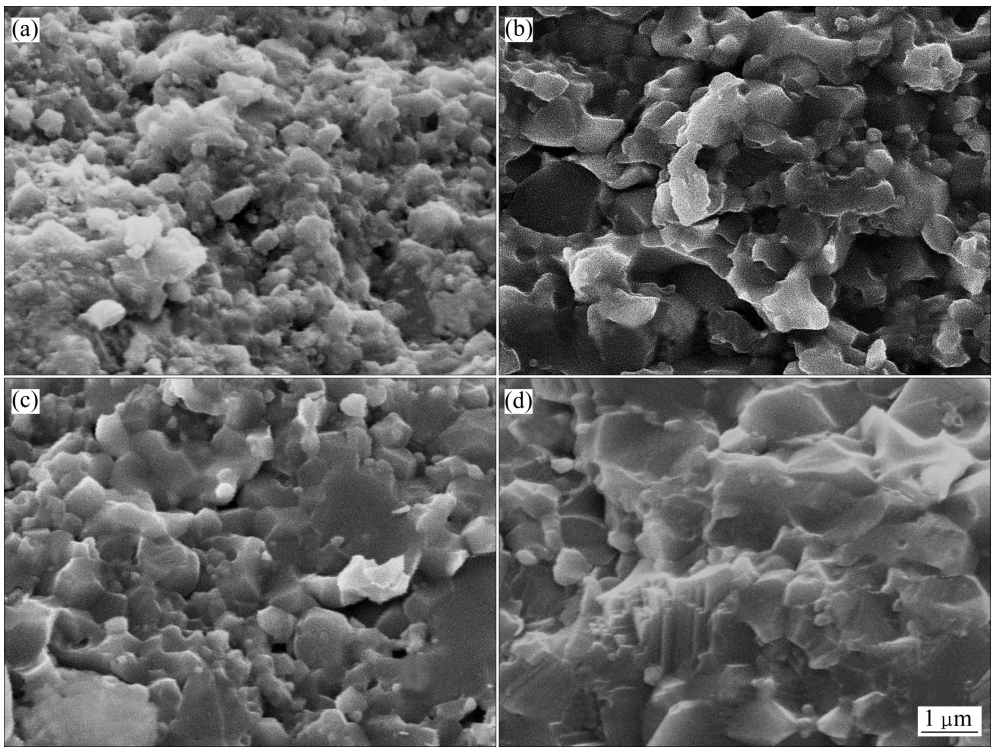

图 2　不同温度热压后材料的断口形貌

Fig. 2　Fracture morphologies of composites hot-pressed at various temperatures for 30 min: (a) 1 450 ℃; (b) 1 500 ℃; (c) 1 550 ℃; (d) 1 600 ℃

驱动力，因此，被 Ni 强化的 Ti(C,N)-Ni 晶界能起到增韧作用。

2.3 保温时间对 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 显微组织的影响

图 3 所示为在 1 600 ℃下保温 45 和 60 min 热压后试样断口的 SEM 像。结合图 2(d)与图 3(a)~(b)可以看出，随着保温时间的延长，晶粒尺寸不断增加。当保温时间延长到 60 min 时，晶粒明显异常长大，出现尺寸超过 4 μm 的大晶粒，原来分布在 Al_2O_3 晶粒间的细小 Ti(C,N)、Ni 颗粒被推挤到新形成的 Al_2O_3 大晶粒边缘，引起 Ni 和 Ti(CN)相的聚集。此时晶粒中虽仍可观察到穿晶断裂的痕迹，但尺寸过大的晶粒显然会降低材料的力学性能。

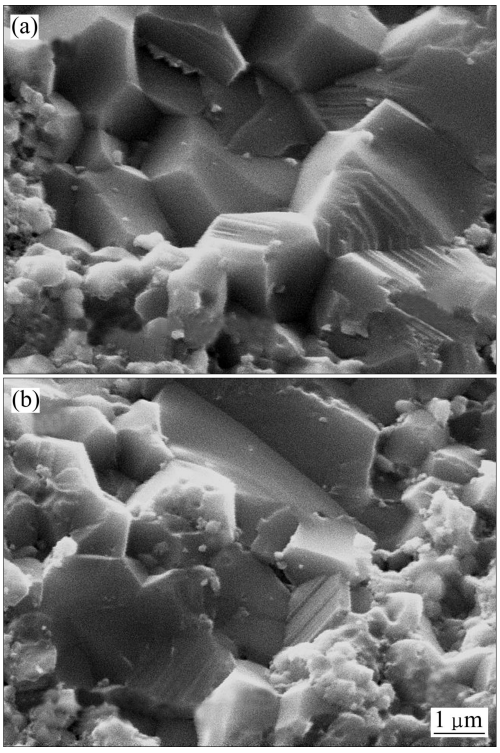

图 3 不同保温时间后材料的断口形貌

Fig. 3 Fracture morphologies of composites after being held at 1 600 ℃ for various times: (a) 45 min; (b) 60 min

2.4 烧结温度和保温时间对 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 性能的影响

图 4 所示为 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 试样 1 600 ℃烧结前后的 XRD 谱。由图 4 可以看到，烧结前，试样主要含有 4 种相成分，分别是 Al_2O_3、Ti(C,N)、Ni 和 Ti。试样经过烧结后，则只出现 Al_2O_3 相、Ti(C,N)相和 Ni 相的衍射峰，却没有发现明显的 Ti 相，这与表 2 中的 EDS 分析结果一致。这是由于 Ti 会与环境中的 C 反应生成 TiC(式(1)，主要反应)，还会与 Ti(C,N)在高温下脱氮分解反应生成的 N_2 反应生成 TiN(式(2))，次要反应)，因此 Ti 在烧结过程中消耗了。与热压前原始粉末的 XRD 衍射图(图 4(a))相比，热压后复合材料中 Ti(C,N)的主峰(k_1, k_2)的位置发生了左移，这是因为 Ti(C,N)的晶格常数随着 C 含量的增加而增大[15]，这说明 Ti(C,N)在热压过程中分解出 N_2，导致衍射峰向较小角度偏移。这个现象主要是由 Ti(C,N)的分解反应(式(3))导致的，保温时间最长的曲线(d)偏移幅度最大，表明过度延长保温时间会加剧 Ti(C,N)的分解。

$$Ti+C=TiC \quad (1)$$

$$2Ti+N_2=2TiN \quad (2)$$

$$2TiC_xN_{1-x}=2TiC_x+(1-x)N_2 \quad (3)$$

同时由图 4(b)~(d)可观察到随着保温时间的延长，Al_2O_3 衍射峰在保温时间为 60 min 时显著增强，说明 Al_2O_3 晶粒尺寸会因保温时间的过度延长而异常长大。

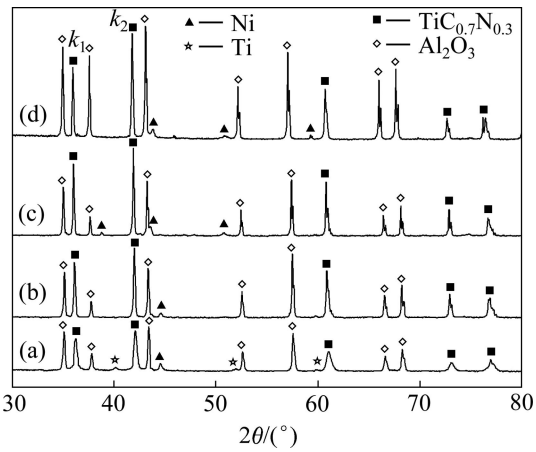

图 4 1 600 ℃保温不同时间热压前后 Al_2O_3/TiCN-NiTi 材料的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of Al_2O_3/TiCN-NiTi composite before and after hot-pressed at 1 600 ℃ for various holding times: (a) Green compact prior to sintering; (b) 30 min; (c) 45 min; (d) 60 min

由于保温时间为 30 min 时材料性能随热压温度变化的特点更具代表性，所以表 2 列出了保温 30 min 时经不同温度真空热压后试样的力学性能。由表 3 可以看到，随着热压温度的升高，材料的力学性能先升后降。结合显微组织(见图 2 和 3)可以知道，这是由于随着烧结温度的升高，材料晶粒逐渐发育饱满，气孔缩小且减少，相对密度逐渐提高，因此，力学性能提高。当温度达到 1 650 ℃时，Al_2O_3 晶粒的异常长大与 Ti(C,N)的分解现象加剧，因此，材料的强度和韧性都发生大幅度的下降。

表 2　保温 30 min 时经不同温度热压后 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 的力学性能

Table 2　Mechanical properties of Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti hot-pressed at various temperatures for holding time of 30 min

Temperature/℃	Bending strength/MPa	Fracture toughness/(MPa·m$^{1/2}$)
1 450	583	7.1
1 500	692	7.6
1 550	773	8.7
1 600	820	9.3
1 650	724	8.5

2.5　高温下 Ni 的聚集现象

图 5 所示为 1 600 ℃下热压保温 60 min 和 1 650 ℃下热压保温 30 min 时材料的表面 SEM 像。由图 5(a)可以看到，1 600 ℃下保温达到 60 min 时，白色的 Ni 相发生聚集，聚集区附近基本没有弥散的 Ni 相存在，表明高温下 Ni 的液相流动有趋向聚集的特性，保温时间越长这种现象越明显。由图 5(b)可以看到，当温度达到更高的 1 650 ℃时，Ni 的聚集还会导致 Ti(C,N)的聚集(灰色区域)，形成类似椭圆环的结构。此时，

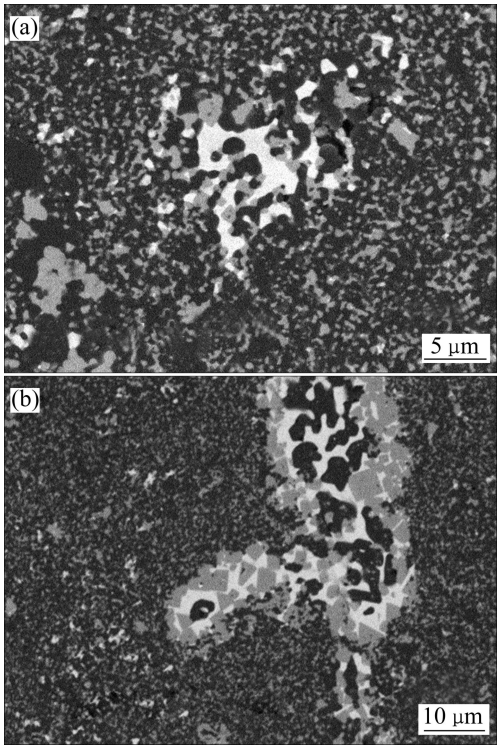

图 5　1 600 ℃和 1 650 ℃热压后材料中 Ni 聚集的 SEM 像

Fig. 5　SEM images of enrichment of Ni of composites hot-pressed at 1 600 and 1 650 ℃ for various times: (a) 1 600 ℃, 60 min; (b) 1 650 ℃, 30 min

Ni 仍保持分布在 Ti(C,N)之间的形貌，椭圆环内部的黑色区域为 Al_2O_3 相，此区域内基本没有弥散分布的 Ni 和 Ti(C,N)相，说明温度过高导致的 Al_2O_3 晶粒长大会推挤 Ni 和 Ti(C,N)相到大晶粒的边缘，这也应证了前文的阐述。高温及过度延长保温时间导致的 Ni 聚集，会使材料的结构及各相的分布发生复杂变化，这会使材料的力学性能下降。

Al_2O_3/Ti(C,N)需要较高的温度才能达到致密烧结，但 Ti(C,N)在高温下会发生分解反应并排出 N_2，不但会降低材料的密度还会产生气孔，由此降低材料的力学性能。添加 Ni-Ti 的作用，主要是利用 Ni 和 Ti 在高温下的液相流动来促进烧结，并起到延性粘结相的作用。对于连续延性相，界面结合相对较弱对增韧非常有益，Ni 与晶界中的 Ti(C,N)结合力较强，而与基体 Al_2O_3 的界面结合力较弱，裂纹扩展过程中相界面可发生部分分离，使桥接裂纹的延性相发生很大的塑性变形，消耗大量能量，能够提高材料的断裂韧性。此外，Ni 与晶界中的 Ti(C,N)结合能起到细化 Al_2O_3 晶粒的作用，提高材料性能。Ti 能与 N_2 反应，能够减少材料内部因微量残留 N_2 而产生的气孔，避免材料密度的下降。如果温度过高、保温时间过度延长，Al_2O_3 晶粒的异常长大、Ti(C,N)的分解反应以及 Ni 的过度聚集会导致材料性能下降。因此，烧结温度和保温时间的选择极其重要，尽量选择较高的烧结温度和较短的保温时间，才能获得性能更好的 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 陶瓷复合材料。

3　结论

1) Al_2O_3-Ti(C,N)陶瓷中加入弥散分布的(Ni, Ti)颗粒，通过真空热压烧结可以制得 Al_2O_3-Ti(C,N)-Ni-Ti 陶瓷复合材料。延性相(Ni, Ti)的添加有利于促进烧结，细化晶粒，提高材料的致密度，热压温度为 1 600 ℃、保温时间为 30 min 时材料性能最佳。

2) 热压温度对 Al_2O_3/Ti(C,N)-Ni-Ti 陶瓷复合材料的性能影响最大。温度在 1 600 ℃范围内时，随着热压温度的升高，材料的致密度越来越高，材料的断裂形式由沿晶断裂为主转变为沿晶断裂和穿晶断裂并存。高温下，随着保温时间的延长，材料的晶粒尺寸明显增大，力学性能下降。

3) 添加延性相(Ni, Ti)后，材料在高温下的分解现象受到抑制，材料相对密度达到 99.4%。所添加的少量 Ti 会在烧结过程中被消耗掉，Ni 不与基体反应，

弥散分布的 Ni 相会随着保温时间的增加而倾向聚集。

REFERENCES

[1] 石增敏, 郑 勇, 刘文俊, 袁 泉. Ti(C,N)基金属陶瓷刀具的切削性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 805−810.
SHI Zeng-min, ZHENG Yong, LIU Wen-jun, YUAN Quan. Cutting performance of Ti(C,N)-based cermet tools[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 805−810.

[2] DUAN R G, ZHANG G D, KUNTZ J D, KEAR B H. Processing and microstructure of high-pressure consolidated ceramic nanocomposites[J]. Sripta Materialia, 2004, 51(12): 1135−1139.

[3] BALDACIM S A, SANTOS C, SILVA O M M, SILVA C R M. Ceramics composites Si_3N_4-$SiC_{(w)}$ containing rare earth concentrate (CRE) as sintering aids[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 367(1/2): 312−316.

[4] ETTMAYER P, KOLASKA H, LENGAUER W, DREYER K. Ti(C,N) cermets-metallurgy and properties[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13(6): 343−351.

[5] TERAO R, TATAMI J, MEGURO T, KOMEYA K. Fracture behavior of AlN ceramics with rare earth oxides[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(7): 1051−1059.

[6] KANG S. Stability of Ni in Ti(C,N) solid solutions for cermet applications[J]. Powder Metall, 1997, 4(2): 139−142.

[7] ASLAN E. Experimental investigation of cutting tool performance in high speed cutting of hardened X210 Cr12 cold-work tool steel (62HRC)[J]. Mater Design, 2005, 26(1): 21−27.

[8] 李喜坤, 邱关明, 丘 泰, 赵海涛, 白 华, 孙旭东. 热压烧结制备 Al_2O_3/TiCN-0.2%Y_2O_3 复合材料[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(6): 291−295.
LI Xi-kun, QIU Guan-ming, QIU Tai, ZHAO Hai-tao, BAI Hua, SUN Xu-dong. Synthesis of Al_2O_3/TiCN-0.2%Y_2O_3 composite by hot pressing[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(6): 291−295.

[9] VANMEENSEL K, ANNE G, JIANG D, VLEUGELS J, VAN DER BIEST O. Processing of a graded ceramic cutting tool in the Al_2O_3-ZrO_2-Ti(C,N) system by electrophoretic deposition[J]. Functionally Graded Materials Viii, 2005, 492(8): 705−710.

[10] MANOJ KUMAR B V, BASU B. Mechanisms of material removal during high temperature fretting of TiCN-Ni based cermets[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008, 26(6): 504−513.

[11] GONG J H, PAN X T, MIAO H Z, ZHAO Z. Effect of metallic binder content on the microhardness of TiCN-based cermets[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 359(1/2): 391−395.

[12] XIU Z M, LAENG J, SUN X D, LI Q, HUR S K, LIU Y N. Phase formation of Al_2O_3/Ti(C,N)-NiTi composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 458(1/2): 398−404.

[13] SEKINO T, NAKAJIMA T, UEDA S, NIIHARA K. Reduction and sintering of a nickel-dispersed-alumina composite and its properties[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(5): 1139−1142.

[14] WU Y Q, ZHANG Y F, CHOY K L, GUO J K. Liquid-phase sintering of alumina with YSiAlON oxynitride glass[J]. Materials Letters, 2003, 57(22/23): 3521−3425.

[15] XIONG J, GUO Z X, CHEN F J. Phase evolution in ultra-fine $TiC_{0.7}N_{0.3}$-base cermet during sintering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25(5/6): 367−373.

(编辑 龙怀中)