

WC 对 TiC 基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响

孙青竹¹ 陈 敏¹ 张雪峰^{1,2} 王海波¹

(1.攀枝花学院钒钛学院 四川 攀枝花 617000; 2.四川钒钛产业技术研究院 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 结合 BSE 显微组织观察、EDS 能谱分析、XRD 物相分析和力学性能测试,研究了 WC 添加剂含量对 TiC 基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响规律。结果表明,添加 WC 后 TiC 基金属陶瓷的硬质相包括白芯—灰环结构和黑芯—灰环结构,均为面心立方晶体结构。WC 含量的增加有利于促进 TiC 基金属陶瓷显微组织中白芯—灰环结构的形成,进而提高材料的力学性能。但是随着 WC 含量的增加,溶解到粘结相中的碳化物含量增多,降温阶段析出的灰色环相厚度增加明显,脆性包覆环相不利于材料力学性能的提高。当 WC 含量为 6% 时 TiC 基金属陶瓷的力学性能最佳。

关键词: 金属陶瓷; TiC; WC 添加剂; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TF823 ,TG148 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020) 04-0060-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.04.011

开放科学(资源服务) 标识码(OSID) :



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of WC on Microstructure and Mechanical Properties of TiC-based Cermets

Sun Qingzhu¹ ,Chen Min¹ ,Zhang Xuefeng^{1,2} ,Wang Haibo¹

(1.College of Vanadium & Titanium Panzhuhua University Panzhuhua 617000 ,Sichuan ,China; 2.Sichuan Vanadium & Titanium Industrial Technologies Research Institute Panzhuhua 617000 ,Sichuan ,China)

Abstract: The effect of WC addition amount on the microstructure and mechanical properties of the TiC-based cermet was investigated using BSE ,EDS and XRD. The results show that the hard phase of the cermet with WC added is constituted of white core-grey rim phase and black core-grey rim phase ,both of which are face-centered cubic structure. Increase in the WC addition favors the formation of white core - gray rim phase in the cermet ,enhancing the mechanical properties of the cermet. However ,with increase of the WC addition ,the carbides dissolved in the binder phase increase ,and grey rim phases which are formed during the cooling process tend to be coarse in the cermet. The coated grey rim phases are brittle and are not conducive to the improvement of mechanical properties of the cermet. TiC-based cermet with the optimum mechanical properties can be obtained with 6% of WC addition.

Key words: cermet ,TiC ,WC addition ,microstructure ,mechanical properties

0 引言

TiC 基金属陶瓷具有硬度高、抗氧化性好、化学

性能稳定等优异特性^[1-3] ,与研究较多的 TiCN 基金属陶瓷相比 ,TiC 基金属陶瓷在真空烧结过程中避免了由于脱氮引起的孔隙率高等问题^[4] ,其制备工

收稿日期: 2020-06-29

基金项目: 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目(No.2019FTSZ15) 。

作者简介: 孙青竹(1985—) ,女,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生,副教授,通信作者,主要从事金属陶瓷的研究与开发,E-mail: 260266665@ qq.com。

艺更稳定且易于实现规模化生产,因此高性能 TiC 基金属陶瓷的制备逐渐成为硬质合金领域拟实现“以钛代钨”的钛系硬质合金研究热点^[5-9]。但是 TiC 和粘结相 Co、Ni 的润湿性较差^[10-11],TiC 作为基体制备的 TiC 基金属陶瓷脆性大,限制了其工业化应用。国内外学者们研究发现在 TiC 基体中加入 Mo、Mo₂C、W、WC、Cr₃C₂、VC、TaC、NbC 等过渡金属及其碳化物可形成芯—环包覆组织结构,包覆环相可改善硬质相基体 TiC 和粘结相的润湿性。由于添加剂 Mo、W 含量较少,真空烧结试验气氛中的碳势可满足添加的 Mo、W 转化为 Mo₂C、WC。由于 Mo₂C、WC 的形成能低,在粘结相 Co、Ni 中的溶解度高,添加 Mo/Mo₂C、W/WC 可促进硬质相碳化物在粘结相中的溶解,液相烧结阶段得以充分进行,TiC 基金属陶瓷的综合力学性能提高^[12-20]。

过渡族金属/碳化物的复合添加对 TiC 基金属陶瓷的显微组织演变和综合力学性能有重要的影响。前期系统研究了 VC、TiC 比例一定时改变 Mo 对 TiC 基金属陶瓷组织和性能的影响规律^[18]。因此,笔者进一步探索了 WC 添加量对 TiC 基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响规律,为新型钛基金属陶瓷的研发提供试验依据。

1 试验方法

1.1 TiC 基金属陶瓷的制备

试验以微米级粉体 TiC、VC、Co、Ni、WC、Mo 为原料,粉体纯度均大于 99%,粒度小于 3 μm。前期的基础研究发现,混合原料中 TiC 和 VC 的摩尔比为 7:1、Co 和 Ni 的质量比例为 1:4 时,TiC 基金属陶瓷的组织得到细化,力学性能较佳。在此基础上固定优化的 Mo 添加量,设计 WC 的添加量分别为 0%、4%、6%、8%、10%,原料具体添加量如表 1 所示。将原料粉末按照设计比例称量后在 YXQM-4L 行星式球磨机内进行湿法球磨,球磨介质为酒精,球料比为 8:1,球磨转速为 240 r/min,球磨时间为 72 h。经 80 ℃真空干燥后,掺入 SD-2X 橡胶—汽油溶液,再次真空干燥,在液压机上压制尺寸为 25 mm×8 mm×8 mm 的压坯,压制压力为 350 MPa。脱胶后将压坯在 1 340 ℃烧结温度下进行真空烧结 1 h 得到 TiC 基金属陶瓷。

1.2 性能检测

利用 TESCAN VEGA II LMU 型扫描电子显微镜在背散射模式下观察 TiC 基金属陶瓷的显微组织。

用 DX-2700 型 X 射线衍射仪对 TiC 基金属陶瓷烧结样品进行物相分析,设置参数如下:管电压 40 kV、电流 30 mA、Cu 靶(波长 1.540 56)、扫描步长 0.02°。在英斯特朗公司 5582J9687 型万能材料试验机上采用三点弯曲法测量抗弯强度,跨距为 14.5 mm,加载速率为 2 mm/min。每组物料配比测试 5 个样品后取平均值。采用 HV-120 型维氏硬度仪测量硬度,加载载荷为 10 kg,保压时间为 15 s。

表 1 TiC 基金属陶瓷原料配比
Table 1 Composition design of TiC-based cermets
(mass fraction) %

陶瓷试样	TiC	VC	Co	Ni	Mo	WC
A	69.83	9.98	3.04	12.16	5	0
B	66.33	9.48	3.04	12.16	5	4
C	64.58	9.23	3.04	12.16	5	6
D	62.83	8.98	3.04	12.16	5	8
E	61.08	8.73	3.04	12.16	5	10

2 试验结果与分析

2.1 显微组织及成分分析

不同 WC 添加量制备的 TiC 基金属陶瓷背散射(BSE)显微组织分别如图 1 所示。未添加 WC 的 TiC 基金属陶瓷显微组织由典型的黑芯相、灰环相和白色粘结相组成^[21]。添加 WC 后显微组织中不仅存在黑芯—灰环结构,还出现了白芯—灰环结构。随着 WC 含量的增加,白芯—灰环结构所占比例逐渐增多。研究表明白芯—灰环结构有利于提高 TiC 基金属陶瓷的综合力学性能^[22]。但是 WC 含量的增加引起灰环相厚度增大,当 WC 添加量增加到 10% 时,灰环相粗化明显。灰环相是脆性相,其组织粗化不利于 TiC 基金属陶瓷强度和韧性的提高^[23]。因此,WC 添加量影响着 TiC 基金属陶瓷的显微组织变化,白芯—灰环结构比例的增加和灰环相厚度的粗化协同影响 TiC 基金属陶瓷的综合力学性能。

当 WC 添加量为 10% 时 TiC 基金属陶瓷显微组织中不同相区的能谱分析结果如表 2 所示。黑芯相主要为 TiC,由于 TiC 作为基体相含量高且在粘结相中的溶解度有限,当粘结相含量一定时,TiC 在粘结相中不能完全溶解,残留的 TiC 在背散射衬度下显示为黑色芯相^[24]。灰色环相的主要成分是 (Ti, Mo, W, V)C,由于过渡族金属及碳化物添加量少且在粘结相中的溶解度高于 TiC,因此,在液相烧

结阶段 WC、Mo、VC 与部分 TiC 溶解到粘结相中达到饱和,降温过程中以未溶解的 TiC 为形核核心析出复式碳化物固溶体 (Ti, Mo, W, V)C, 其平均原子

序数高于 TiC, 在背散射衬度下显示为灰色包覆环相。黑芯—灰环包覆结构共同构成 TiC 基金属陶瓷的硬质相显微组织。

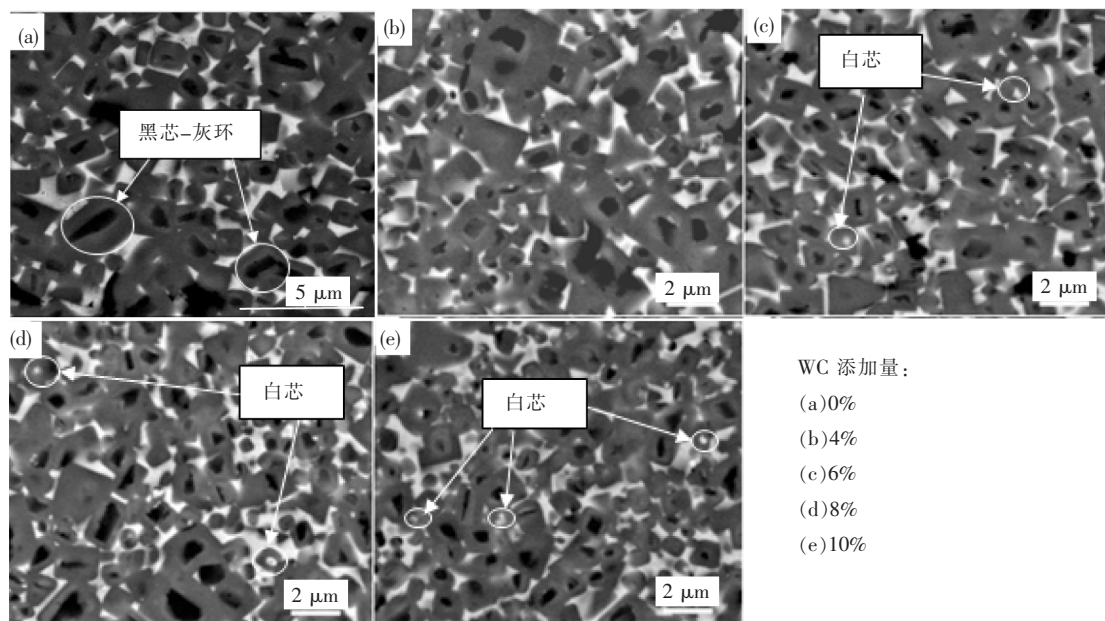


图1 添加 WC 的 TiC 基金属陶瓷背散射电子像

Fig.1 BSE images of TiC-based cermets with different contents of WC

从白色芯相的能谱成分结果可以看出,白色芯相为富重金属 W、Mo 的复式碳化物固溶体 (Ti, Mo, W, V)C, 其中的 W、Mo 含量高于灰环相,而 Ti 含量低于灰环相,因此在背散射衬度下显示为白色。当原料中 TiC 的颗粒尺寸较小时,WC 和 Mo 添加剂在固相烧结阶段固溶到小颗粒 TiC 的芯部,形成富含 W、Mo 贫 Ti 的复式碳化物固溶体。

表2 WC 添加量为 10 %时 TiC 基金属陶瓷不同微区的元素分布

Table 2 Elemental distribution in different zones of TiC-based cermets with 10% of WC addition

	<i>w</i> / %						
	Ti	V	C	Co	Ni	Mo	W
黑芯相	64.87	9.97	25.16	0	0	0	0
灰环相	58.14	6.06	19.82			3.67	12.31
粘结相	7.64	2.33		19.28	68.29	2.46	
白芯相	45.49	9.42	21.82			8.52	14.75

2.2 XRD 物相分析

图2为 WC 添加量为 10%时样品 E 的 XRD 图谱,可以看出经球磨后 TiC、VC、WC、Mo、Co、Ni 的物相组成没有变化,由于 Co、Ni 均为立方相结构,标准

衍射谱峰相近,因此形成相互叠加的衍射峰。

不同 WC 添加量制备的 TiC 基金属陶瓷物相组成如图3所示。对比烧结产物的衍射图谱可以看出,烧结后 VC、WC、Mo 单相的衍射峰消失,说明添加的过渡族金属及碳化物在液相烧结阶段全部溶解到粘结相中。烧结产物中只有面心立方的硬质碳化物相和体心立方的粘结相两种晶体结构。(Ti, Mo, W, V)C 环相和 TiC 芯相共同构成硬质相,晶体结构相同,晶胞参数差异较小,因此,碳化物硬质相衍射峰的谱峰没有发生分离。

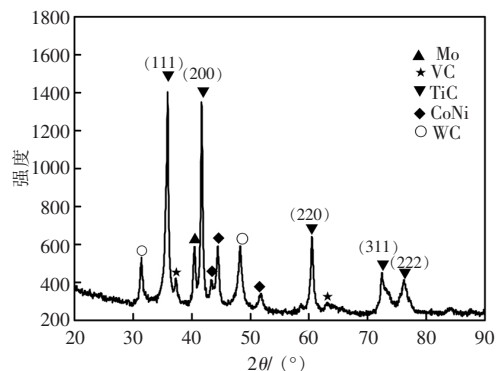


图2 混合粉料样品 E 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of mixture E

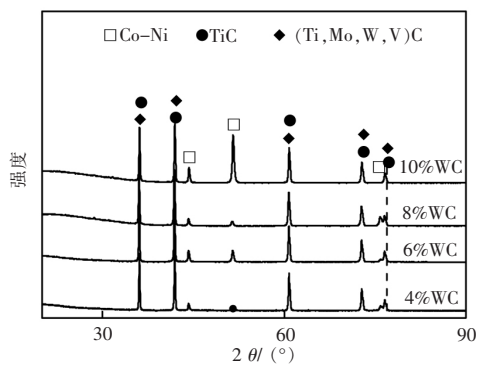


图3 TiC 基金属陶瓷的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of TiC-based cermet

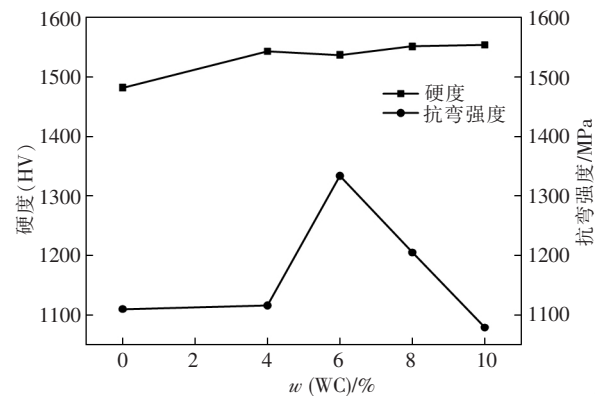


图4 不同 WC 添加量 TiC 基金属陶瓷的硬度和抗弯强度

Fig.4 Hardness and bending strength of TiC-based cermet with different contents of WC

2.3 力学性能分析

图4为WC添加量对TiC基金属陶瓷综合力学性能的影响。可以看出,与未添加WC相比,当WC添加量低于6%时,白芯—灰环相增加,硬度和抗弯强度值均有增加。当WC添加量为6%时,TiC基金属陶瓷的综合力学性能达到最佳,抗弯强度为1334 MPa,硬度(HV)为1537。但是继续增加WC含量时,包覆灰环相的粗化引起TiC基金属陶瓷的脆性增大,抗弯强度下降。由于包覆相和芯相均为硬质相,共同影响TiC基金属陶瓷的硬度,因此,包覆相的粗化对TiC基金属陶瓷的硬度影响较小。

基于文中WC添加量影响了TiC基金属陶瓷的显微组织中白芯—灰环相的分布,拟继续深入研究其微观界面组织结构及适宜的包覆相厚度对综合力学性能的影响,提高其硬度和强度。

3 结语

1) 随着WC添加量的增加,TiC基金属陶瓷的背散射显微组织中白芯—灰环结构所占比例增加,黑芯—灰环相结构的灰环相厚度增加,两者协同影响TiC基金属陶瓷的显微组织和力学性能。

2) 金属陶瓷中黑色芯相为液相烧结阶段未溶解的TiC,白色芯相和灰色环相均为(Ti,V,W,Mo)C固溶体,其中白色芯相中重金属元素所占比例较高。

3) 适宜的WC添加剂有利于提高TiC基金属陶瓷的综合力学性能,当WC添加量为6%时的TiC基金属陶瓷的综合性能最佳,硬度(HV)为1537,抗弯强度为1334 MPa。

参考文献

- [1] Pang Lijuan, Deng Gang, Zhang Xuefeng *et al.* Research progress on preparation of (Ti, M)C composite carbides [J]. Powder Metallurgy Industry, 2017, 27(3): 57-62.
(庞立娟, 邓刚, 张雪峰, 等. (Ti, M)C 复式碳化物制备方法的研究进展 [J]. 粉末冶金工业, 2017, 27(3): 57-62.)
- [2] Rajabi A, Ghazali M J, Syarif J *et al.* Development and application of tool wear: a review of the characterization of TiC-based cermet with different binders [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 255: 445-452.
- [3] Zheng Qiwen, Yang Tian'en, Xiong Ji. Research and development of (Ti, W)C-based cermet [J]. Cemented Carbide, 2017, 34(1): 61-74.
(郑启文, 杨天恩, 熊计. (Ti, W)C 固溶体基金属陶瓷的研究进展 [J]. 硬质合金, 2017, 34(1): 61-74.)
- [4] Xiao Shuiqing, Liu Jie, Xiao Baijun *et al.* Towards high-strength and high-toughness Ti(C, N)-based cermet: a technological review [J]. Materials Reports, 2018, 32(7): 1129-1138.
(肖水清, 刘杰, 肖白军, 等. 实现 Ti(C, N) 基金属陶瓷强韧化的技术路径 [J]. 材料导报, 2018, 32(7): 1129-1138.)
- [5] Xu Yudong, Liu Ning, Li Zhenhong *et al.* Study on wear performance of cermet cutter in cutting difficult-to-machine materials [J]. Tool Engineering, 2002, 36(10): 8-10.
(许育东, 刘宁, 李振红, 等. 金属陶瓷刀具切削难加工材料时的磨损性能研究 [J]. 工具技术, 2002, 36(10): 8-10.)
- [6] Rajabi A, Ghazali M J, Daud A R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical

- properties of TiC-based cermet—a review[J].Materials and Design 2015 67: 95–106.
- [7] Liu Bing ,Zhang Qian ,Chen Hui *et al.*Effect of sintering temperature on the properties and microstructure of TiC0.7N0.3–WC–TaC–Mo–(Ni,Co) cermet[J].Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy 2016 21(5) : 710–716.
(刘兵 张茜 陈慧 等.烧结温度对 Ti C0.7N0.3–WC–Ta C–Mo–(Ni ,Co) 金属陶瓷材料组织与性能的影响[J].粉末冶金材料科学与工程 2016 21(5) : 710–716.)
- [8] Wang Xiru.Investigation of preparation and mechanical properties of (Ti,V,M) C-based cermets[D].Chengdu : Xihua University 2018.
(王淅茹.(Ti,V,M) C 基金属陶瓷的制备及力学性能研究[D].成都: 西华大学 2018.)
- [9] Liu Shaocun ,Chen Cankun.Research on sintering process and properties of TiC-based cermet[J].Journal of Longyan University , 2020 38(2) : 75–79.
(刘少存 陈灿坤.TiC 基金属陶瓷的烧结工艺及性能研究[J].龙岩学院学报 2020 38(2) : 75–79.)
- [10] Parikh N M ,Humenik Jr M.Cermets II: Wettability and microstructure studies in liquid phase sintering[J].Journal of American Ceramic Society ,1957 40(9) : 315–320.
- [11] Xu Yudong ,Liu Ning ,Chen Minghai , *et al.*Relationship between the wettability of ceramic phases in cermets and their valence electron structures[J].Journal of Hefei University of Technology 2004(2) : 123–126.
(许育东 刘宁 陈名海 等.金属陶瓷中陶瓷相的润湿性与其价电子结构的关系[J].合肥工业大学学报 2004(2) : 123–126.)
- [12] Liu B ,Huang S ,Yan J *et al.*Influence of Mo addition on the microstructure and mechanical properties of TiC–NiTi cermets[J].Journal of Alloys and Compounds 2017 712: 579–587.
- [13] Chen Dong–II ,Kim Doh–Yeon.Microstructural evolution during the sintering TiC–Mo–Ni ceramets[J].Journal of American Ceramic Society ,1993 76(8) : 2049–2052.
- [14] Rafiaei S M ,Bahrami A ,Shokouhimehr M.Influence of Ni/Co binders and Mo₂C on the microstructure evolution and mechanical properties of (Ti0.93W0.07) C-based cermets[J].Ceramics International 2018 44: 17655–17659.
- [15] Xu Q ,Zhao J ,Ai X *et al.*Effect of Mo₂C/(Mo₂C+WC) weight ratio on the microstructure and mechanical properties of Ti(C , N) –based cermet tool materials[J].Journal of Alloys and Compounds 2015 649: 885–890.
- [16] Rong P C ,Liu Y ,Ye J W *et al.*Synthesis of (Ti,W,Mo,Ta,Cr)(CN) solid solution powders by carbonthermal reduction–nitridation in an open system[J].Journal of Alloys and Compounds 2017 718: 425.
- [17] Luo Haifeng.Effect of Cr and Cr₃C₂ addition on properties and microstructure of Ni₃Al-bonded TiC-based cermets[D].Wuhan: Huazhong University of Science and Technology 2017.
(骆海风.Cr 和 Cr₃C₂ 添加对 Ni₃Al 粘结 TiC 基金属陶瓷显微组织与力学性能的影响[D].武汉: 华中科技大学 2017.)
- [18] Chen Min ,Zhang Xuefeng .Effect of VC on microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets[J].Iron Steel Vanadium Titanium 2019 40(5) : 44–49.
(陈敏 张雪峰.VC 对 TiC 基金属陶瓷显微组织与力学性能的影响[J].钢铁钒钛 2019 40(5) : 44–49.)
- [19] Qiu W B ,Liu Y ,Ye J W *et al.*Effects of (Ti,Ta,Nb,W)(CN) on the microstructure mechanical properties and corrosion behaviors of WC–Co cemented carbides[J].Ceramics International 2017 43(3) : 2918–2926.
- [20] Tan Jinhao ,Zhou Shuzhu ,Zhu Lei *et al.*Effect of the content of NbC on the microstructure and mechanical properties of Ti(C , N) based cermets[J].Cemented Carbide 2010 27(2) : 78–82.
(谭锦颢 周书助 朱磊 等.NbC 含量对 Ti(C , N) 基金属陶瓷组织和力学性能的影响[J].硬质合金 2010 27(2) : 78–82.)
- [21] Yao Songsong ,Cheng Huichao ,Fan Jinglian *et al.* Effects of carbon additive amount on the microstructure and properties of TiC-based cermets[J].Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy 2018 23(6) : 569–574.
(姚松松 成会朝 范景莲 等.碳添加量对 TiC 基金属陶瓷组织与性能的影响[J].粉末冶金材料科学与工程 2018 23(6) : 569–574.)
- [22] Chen Min ,Zhang Xuefeng ,Xiao Xuan.Effect of Mo addition on microstructure and properties of (Ti,V,Mo) C-based cermets[J].Iron Steel Vanadium Titanium 2018 39(5) : 54–59.
(陈敏 张雪峰 肖玄.Mo 添加剂对 (Ti,V,Mo) C 基金属陶瓷组织与性能的影响[J].钢铁钒钛 2018 39(5) : 54–59.)
- [23] Wang Xiru ,Zhang Xuefeng ,Chen Min.Effect of amount ratio of titanium to vanadium on microstructure and properties of (Ti,V) C-based cermets[J].Cemented Carbide 2017 34(3) : 150–154.
(王淅茹 张雪峰 陈敏.钛钒的量之比对 (Ti,V) C 基金属陶瓷显微组织和力学性能的影响[J].硬质合金 2017 34(3) : 150–154.)
- [24] Zhang Guopeng.The research on the preparation ,microstructure and mechanical properties of (Ti,M) C-based cermets[D].Wuhan: Huazhong University of Science and Technology 2014.
(张国鹏.(Ti,M) C 基金属陶瓷的制备、组织与性能研究[D].武汉: 华中科技大学 2014.)