

DOI: 10.11973/jxgccl230449

铬添加量对 Ti(C,N) 基金属陶瓷结构和磁学性能的影响

赵奔奔, 张 曼, 张金伟, 刘杰胜, 方 涛, 谭晓明

(武汉轻工大学土木工程与建筑学院, 武汉 430023)

摘 要: 以 TiC 粉、镍粉、TiN 粉、碳粉以及铬粉为原料, 采用粉末冶金法制备 TiC-10TiN- x Cr-30Ni-4C($x=0, 2, 4, 6, 8$, 物质的量分数/%) 金属陶瓷, 研究了铬添加量对金属陶瓷结构、磁学性能以及力学性能的影响。结果表明: 随着铬添加量的增加, 金属陶瓷的密度增大, Ti(C, N) 陶瓷相呈黑芯-灰环结构且黑芯和灰环的成分变得更均匀, Ti(C, N) 陶瓷相颗粒细化, 镍基黏结相的晶格常数先增加后略微减小。当铬物质的量分数不大于 2% 时, 金属陶瓷呈铁磁性, 随着铬添加量的继续增加, 金属陶瓷具有室温无磁性的特性。随着铬添加量的增加, 金属陶瓷的室温最大磁化率先降后升, 饱和磁化强度和剩余磁化强度均降低, 且当铬的物质的量分数大于 2% 时, 均保持为 0。随着铬添加量的增加, 金属陶瓷的抗弯强度降低, 硬度升高。铬添加物质的量分数为 4% 时, 金属陶瓷的综合性能最好, 具有室温无磁性、最低的室温最大磁化率($1.85 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)、较高的抗弯强度(1 094 MPa) 和硬度(88.1 HRA)。

关键词: Ti(C,N)基金属陶瓷; 铬添加量; 磁学性能; 力学性能

中图分类号: TF125.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2024)10-0099-06

0 引 言

随着科技的快速发展, 制造加工、国防军工、航空航天及新能源等重要领域对磁性元器件的需求日益增加, 加工磁性元器件所用的切削刀具、成型工具等除了需满足高耐磨性、高硬度等传统性能外, 还需要无磁性, 以保障磁性元器件的加工质量和运行稳定性。此外, 强磁性粉体成型时也需使用无磁模具, 否则在服役过程中成型的工件易出现黏着磨损^[1-3]。Ti(C, N)基金属陶瓷具有优异的力学性能和耐磨性能, 是金属切削加工中常用的刀具材料^[4]。与 WC-Co 硬质合金相比, Ti(C, N)基金属陶瓷的优势在于其热硬度较高、耐磨性和化学稳定性好、高温抗塑性变形能力强以及价格低廉、原材料丰富等^[5]。近年来, 越来越多的 Ti(C, N)基金属陶瓷取代传统 WC-Co 基硬质合金应用于普通碳钢、合金钢和铸铁的加工以及钢件的精铣等方面^[6]。通常, 以镍/钴为黏结相的 Ti(C, N)基金属陶瓷在室温时易呈铁磁性^[7], 对其进行无磁化研究对于应用领域的扩大具

有重要的研究意义和实际应用价值。

在 Ti(C, N)基金属陶瓷中, 采用铬替代部分镍作为黏结剂可以起到降低金属陶瓷致密化温度、提高力学性能和耐腐蚀性能等作用^[7-11]。此外, 铬作为一种反铁磁性元素, 能有效抑制镍合金的铁磁性^[12-13]。然而, 目前鲜有关于铬的添加对金属陶瓷磁学性能影响的研究报道。为此, 作者以 TiC 粉、镍粉、TiN 粉、碳粉以及铬粉为原料, 采用粉末冶金法制备金属陶瓷, 研究了铬添加量对金属陶瓷结构以及磁学和力学性能的影响, 以期对金属陶瓷无磁化的研究提供理论参考。

1 试样制备与试验方法

试验原料包括: TiC 粉、镍粉, 平均粒径分别为 2.88, 2.25 μm , 株洲硬质合金集团有限公司提供; TiN 粉, 平均粒径 1.18 μm , 西北有色金属研究院提供; 铬粉, 平均粒径 75 μm , 上海山浦化工有限公司提供; 碳粉, 平均粒径 30 μm , 上海胶体化工厂提供。采用粉末冶金法制备 Ti(C, N)基金属陶瓷。按照 TiC-10TiN- x Cr-30Ni-4C($x=0, 2, 4, 6, 8$, 物质的量分数/%) 的配比称取原料粉末, 加入无水乙醇作为球磨介质, 采用立式行星球磨机滚动湿磨, 得到混合均匀的料浆, 磨球为直径 10 mm 和 5 mm 的 WC-Co 硬质合金球, 球料质量比为 7:1, 在转速

收稿日期: 2023-09-20; 修订日期: 2024-07-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52001118); 湖北省自然科学基金资助项目(2021CFB583); 武汉市知识创新专项项目曙光计划项目(2023010201020458)

作者简介: 赵奔奔(1997—), 男, 河南开封人, 硕士研究生

通信作者(导师): 张曼讲师

200 r·min⁻¹下球磨48 h。将球磨后的原料放入80℃的烘箱中干燥,去除无水乙醇。将混合粉体过100目筛,然后在300 MPa压力下单向压制成形,保压时间为1 min。采用TL1700 I型真空烧结炉在1 420℃下烧结60 min获得烧结试样,炉内真空度维持在10⁻²~10⁻¹ Pa。

采用Quanta200型扫描电子显微镜(SEM)的背散射电子(BSE)模式观察金属陶瓷的微观结构。采用阿基米德排水法测金属陶瓷的密度。采用Nelson-Riley外推法^[14]获得金属陶瓷中镍基黏结相的晶格常数。采用XRD-7000型X射线衍射仪(XRD)分析金属陶瓷的物相组成,采用铜靶K_α射线,工作电压为40 kV,工作电流为60 mA,扫描速率为5(°)·min⁻¹,扫描范围为20°~90°。采用PPMS-9型综合物理性质测试系统对经磨削、电火花线切割等工序制备的金属陶瓷圆柱体试样(尺寸为φ3 mm×3 mm)进行磁学性能测试,试验温度为室温(300 K),测试磁滞回线时的外磁场强度范围为-796~796 kA·m⁻¹。采用HR-150A型洛氏硬度计测金属陶瓷的硬度,载荷为588 N,保载时间为5 s,每个试样测6个点取平均值。使用Zwick Z020型万能材料试验机应用三点弯曲法测金属陶瓷的抗弯强度,试样尺寸为20.0 mm×6.5 mm×5.25 mm,不同铬添加量的金属陶瓷测6个试样取平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 对结构的影响

由图1可知,随着铬添加量的增加,Ti(C,N)基金属陶瓷的密度由6.02 g·cm⁻³增加到6.19 g·cm⁻³。这主要是由于随着铬添加量的增加,Ti(C,N)基金属陶瓷的完全致密化温度降低^[8],因此金属陶瓷的致密化程度增大。

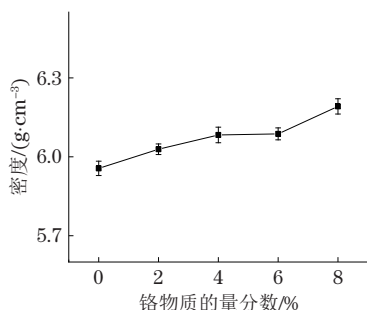


图1 金属陶瓷的密度随铬添加量的变化曲线
Fig. 1 Density vs Cr addition curve of cermet

由图2可知,不同铬添加量下金属陶瓷中均只存在Ti(C,N)陶瓷相和镍基黏结相,未检测到铬的衍

射峰,这可能是由于添加的铬在烧结过程中已完全固溶于黏结相和陶瓷相,也可能是由于铬的含量过低所致。

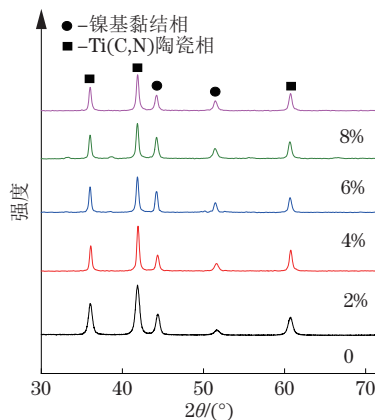


图2 不同铬添加量下金属陶瓷的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of cermet with different Cr additions

由图3可以看出,不同铬添加量金属陶瓷中镍基黏结相的晶格常数均比纯镍(3.524×10^{-7} mm)大。这主要是由于铬固溶于镍形成固溶体,而铬元素较大原子半径^[15]会导致镍元素晶格常数的增加^[16]。镍基黏结相的晶格常数随着铬添加量的增加呈先增大后略微减小的趋势,当铬添加量(物质的量分数,下同)为6%时最大,为 3.545×10^{-7} mm。铬固溶会导致镍基黏结相晶格常数增大,但过多铬的固溶^[17]减缓了TiC的溶解,导致黏结相中原子半径比镍、铬大的钛原子含量减少,因此晶格常数减小。

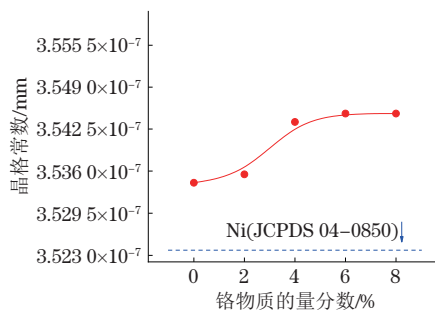


图3 金属陶瓷中镍基黏结相的晶格常数与铬添加量的关系曲线

Fig. 3 Lattice constant of Ni-based binder phase vs Cr addition curve of cermet

由图4可以看出,不同铬添加量金属陶瓷的陶瓷相呈黑芯-灰环结构。随着铬添加量的增加,黑芯和灰环的衬度越来越接近,这表明二者的成分变得更均匀^[18]。Ti(C,N)陶瓷相颗粒尺寸随着铬添加量的增加而变小,这是由于随着铬含量的增加,黏结相的固/液转变温度降低^[19],陶瓷相颗粒的选择性溶解-再析出过程变快^[20]。

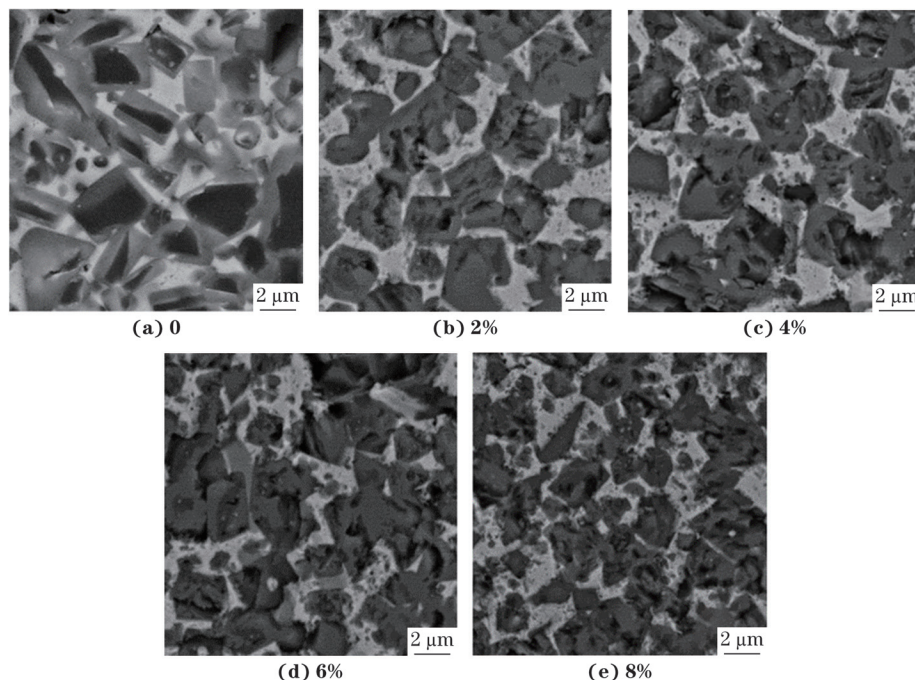


图4 不同铬添加量金属陶瓷的微观形貌

Fig. 4 Micromorphology of cermets with different Cr additions

2.2 对磁学性能的影响

由图5可见: 在 $796 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 外磁场作用下, 当铬添加量不高于6%时, 金属陶瓷的磁化强度随着铬添加量的增加而减弱, 这主要是由于黏结相中反铁磁性元素铬的增加抑制了镍基相的铁磁性所致; 当铬添加量达到8%时, 磁化强度反而增大, 这是由于固溶于镍晶格中的顺磁性元素钛的含量降低, 减弱了对磁性的抑制作用^[21-22]。铬添加量在2%以下的金属陶瓷具有明显的磁滞现象, 呈现出典型的铁磁性; 当铬添加量高于2%时, $796 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 外磁场不足以使金属陶瓷室温磁化饱和, 未观察到明显的磁滞现象, 呈现出室温无磁的特性^[23-24]。

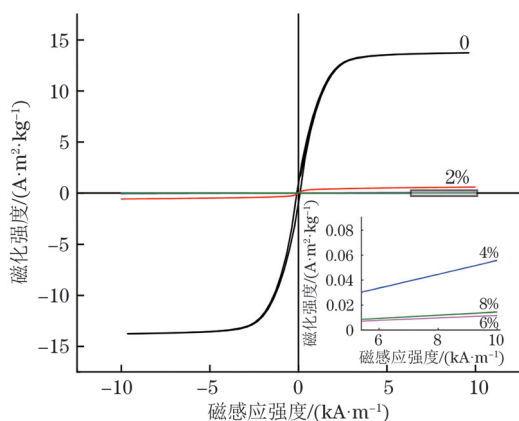


图5 不同铬添加量金属陶瓷的室温磁滞回线

Fig. 5 Room temperature hysteresis loops of cermets with different Cr additions

由图6可以看出, 随着铬添加量的增加, 金属陶瓷的室温最大磁化率先下降后上升, 当铬添加量为4%时最小, 约为 $1.85 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。不同铬添加量金属陶瓷的室温饱和磁化强度远低于纯镍 ($55.0 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)^[25], 这是由于镍基黏结相中钛和铬的固溶所致。当铬添加量分数小于2%时, 随着反铁磁性铬添加量增加, 其在金属陶瓷中的固溶量不断增加, 因此饱和磁化强度和剩余磁化强度均降低。当铬添加量大于2%时, 金属陶瓷的室温饱和磁化强度、剩余磁化强度均保持为0, 这主要是由于镍黏结相中固溶的反铁磁性元素铬和顺磁性元素钛较多, 超过了使其转变为顺磁性所需的临界值^[26-28]。

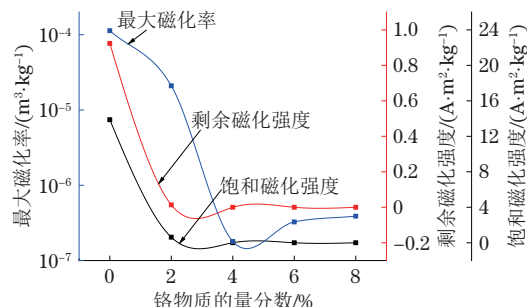


图6 金属陶瓷的室温最大磁化率、饱和磁化强度和剩余磁化强度与铬添加量的关系曲线

Fig. 6 Room temperature maximum magnetic susceptibility, saturation magnetization and remanent magnetization vs Cr addition curves of cermets

2.3 对力学性能的影响

由图7可以看出,随着铬添加量的增加,金属陶瓷的抗弯强度由1 328 MPa下降到1 052 MPa。这可能是由于铬添加量的增加导致Ti(C,N)陶瓷脆性相的环变厚^[29]。随着铬添加量的增加,硬度由85.7 HRA增加至88.3 HRA。硬度增加则是由于铬添加细化了陶瓷相颗粒,并且固溶入镍晶格后减小了晶格间隙,提高了晶格内部结合力和晶格稳定性^[19, 30]。铬添加量为4%的金属陶瓷的综合性能最好,具有室温无磁性、最小的室温最大磁化率、较高的硬度和抗弯强度,这主要与显微组织均匀、铬的固溶强化以及Ti(C,N)陶瓷相颗粒的细化有关。

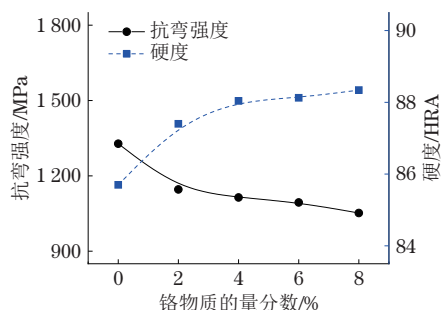


图7 金属陶瓷的抗弯强度及硬度与铬添加量的关系曲线

Fig. 7 Flexural strength and hardness vs Cr addition curves of cermets

3 结 论

(1) 随着铬添加量的增加,金属陶瓷的密度增大,Ti(C,N)陶瓷相呈黑芯-灰环结构且黑芯和灰环的成分变得更均匀,Ti(C,N)陶瓷相颗粒细化,镍基黏结相的晶格常数先增加后略微减小。

(2) 当铬添加量不大于2%时,金属陶瓷呈铁磁性,随着铬添加量的继续增加,金属陶瓷具有室温无磁性的特性。随着铬添加量的增加,金属陶瓷的室温最大磁化率先降后升,而饱和磁化强度和剩余磁化强度均先降低,当铬添加量大于2%时,均保持为0。

(3) 随着铬添加量的增加,金属陶瓷的抗弯强度由1 328 MPa下降到1 052 MPa,硬度由85.7 HRA增加至88.3 HRA。铬添加量为4%时金属陶瓷的综合性能最好,具有室温无磁性、最低的室温最大磁化率($1.85 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)、较高的抗弯强度(1 094 MPa)和硬度(88.1 HRA)。

参考文献:

[1] CHAUDHARY V, MANTRI S A, RAMANUJAN

R V, et al. Additive manufacturing of magnetic materials[J]. Progress in Materials Science, 2020, 114: 100688.

[2] FANG G, LIU C Y, YANG Y, et al. Broad microwave absorption bandwidth achieved by exchange coupling interaction between hard and soft magnetic materials[J]. Ceramics International, 2021, 47(2): 2879-2883.

[3] ROMERO-FIERRO D, BUSTAMANTE-TORRES M, BRAVO-PLASCENCIA F, et al. Recent trends in magnetic polymer nanocomposites for aerospace applications: A review[J]. Polymers, 2022, 14(19): 4084.

[4] RAJABI A, GHAZALI M J, SYARIF J, et al. Development and application of tool wear: A review of the characterization of TiC-based cermets with different binders[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 255: 445-452.

[5] CHEN C, HUANG B Y, LIU Z M, et al. Additive manufacturing of WC-Co cemented carbides: Process, microstructure, and mechanical properties[J]. Additive Manufacturing, 2023, 63: 103410.

[6] HEYDARI L, LIETOR P F, CORPAS-IGLESIAS F A, et al. Ti(C,N) and WC-based cermets: A review of synthesis, properties and applications in additive manufacturing[J]. Materials, 2021, 14(22): 6786.

[7] STÖHR J, SIEGMANN H C. Magnetism: From fundamentals to nanoscale dynamics[M]. Berlin: Springer, 2006.

[8] YANG Q Q, XIONG W H, LI S Q, et al. Effect of partial substitution of Cr for Ni on densification behavior, microstructure evolution and mechanical properties of Ti(C,N)-Ni-based cermets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(14): 4828-4834.

[9] ROEBUCK B, COLES W. Mechanical test discriminability for WC hardmetals[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1992, 11(3): 127-136.

[10] ZHAN B, LIU N, JIN Z B, et al. Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(5): 1096-1105.

[11] CHEN S, XIONG W H, YAO Z H, et al. Corrosion behavior of Ti(C,N)-Ni/Cr cermets in H₂SO₄ solution [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 47: 139-144.

[12] THOMPSON J R, GOYAL A, CHRISTEN D K, et al. Ni-Cr textured substrates with reduced ferromagnetism

- for coated conductor applications[J]. *Physica C: Superconductivity*, 2002, 370(3): 169-176.
- [13] BESNUS M J, GOTTEHRER Y, MUNSCHY G. Magnetic properties of Ni-Cr alloys[J]. *Physica Status Solidi(b)*, 1972, 49(2): 597-607.
- [14] 杨天恩,熊计,李体军,等. 球磨时间对Ti(C_{0.7},N_{0.3})晶粒及Ti(C_{0.7},N_{0.3})基金属陶瓷组织和性能的影响[J]. *工程科学与技术*, 2017, 49(1): 123-131.
- YANG T E, XIONG J, LI T J, et al. Effects of milling time on Ti(C_{0.7}, N_{0.3}) and microstructure and properties of Ti(C_{0.7}, N_{0.3})-based cermets[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2017, 49(1): 123-131.
- [15] LIDE D R. *CRC handbook of chemistry and physics*[M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2003.
- [16] DE LA OBRA A G, SAYAGUÉS M J, CHICARDI E, et al. Development of Ti(C, N)-based cermets with (Co, Fe, Ni)-based high entropy alloys as binder phase[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814: 152218.
- [17] YU B H, LI Y P, LEI Q, et al. Microstructures and mechanical properties of WC-Co-xCr-Mo cement carbides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771: 636-642.
- [18] LI P P, YE J W, LIU Y, et al. Study on the formation of core-rim structure in Ti(CN)-based cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 35: 27-31.
- [19] ARAMIAN A, SADEGHIAN Z, NARIMANI M, et al. A review on the microstructure and properties of TiC and Ti(C, N) based cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 115: 106320.
- [20] YANG Q Q, XIONG W H, ZHANG G P, et al. Grain growth in Ti(C, N)-based cermets during liquid-phase sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(3): 1005-1012.
- [21] SURESH BABU V, PAVLOVIC A S, SEEHRA M S. Rapid loss of magnetic order in Ni on alloying with Cr, Mo, Re, and Si[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(8): 5230-5232.
- [22] BLUNDELL S. *Magnetism in condensed matter*[M]. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [23] BLÜGEL S, PESCIA D, DEDERICH S P H. Ferromagnetism versus antiferromagnetism of the Cr(001) surface[J]. *Physical Review B*, 1989, 39(2): 1392-1394.
- [24] JIN M, LIN S Q, LI W, et al. Fabrication and thermoelectric properties of single-crystal argyrodite Ag₈SnSe₆[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(7): 2603-2610.
- [25] CRANGLE J, GOODMAN G M, SUCKSMITH W. The magnetization of pure iron and nickel[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences*, 1971, 321(1547): 477-491.
- [26] ZHANG M, LIU J S, XIONG W H, et al. Effects of nano-TiC substitution on the magnetic properties of Ti(C, N)-based cermets[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 37: 107303.
- [27] KAJZAR F, PARETTE G. Magnetic-moment distribution and environmental effects around titanium impurities in nickel and iron matrix[J]. *Physical Review B*, 1979, 20(5): 2002-2013.
- [28] 李盛涛. 无磁Ti(C, N)-Ni基金属陶瓷的组织性能调控与机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- LI S T. Study on control of microstructure and properties and mechanisms of non-magnetic Ti(C, N)-Ni-based cermets[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [29] 姚振华, 闫墩磊, 杨青青. SiC对Ti(C, N)基金属陶瓷微观组织和性能的影响[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2023, 51(6): 144-151.
- YAO Z H, YAN D L, YANG Q Q. Effect of SiC on microstructure and properties of Ti(C, N)-based cermets[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2023, 51(6): 144-151.
- [30] LIU N, HAN C L, XU Y D, et al. Microstructures and mechanical properties of nanoTiN modified TiC-based cermets for the milling tools[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 382(1/2): 122-131.

Effect of Cr Addition Amount on Microstructure and Magnetic Properties of Ti(C, N)-based Cermets

ZHAO Benben, ZHANG Man, ZHANG Jinwei, LIU Jiesheng, FANG Tao, TAN Xiaoming

(School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: With TiC, Ni, TiN, C and Cr powders as raw materials, TiC-10TiN- x Cr-30Ni-4C ($x=0, 2, 4, 6, 8$, molar fraction/%) cermets were prepared by powder metallurgy, and the effects of Cr addition amount on the structure, and magnetic and mechanical properties of the cermets were investigated. The results show that with the increase of Cr addition amount, the density of cermets increased, the Ti(C, N) ceramic phase showed black core-ash ring structure, the composition of black core and ash ring became more uniform, the particles of Ti(C, N) ceramic phase were refined, and the lattice constant of Ni-based binder phase firstly increased and then slightly decreased. When the molar fraction of Cr was not greater than 2%, the cermets were ferromagnetic, and as the addition amount of Cr continued to increase, the cermets had the non-magnetic characteristics at room temperature. With the increase of Cr addition amount, the maximum magnetic susceptibility at room temperature of cermets first decreased and then increased, and the saturation magnetization and remanent magnetization first decreased and then remained 0 under the molar fraction of Cr greater than 2%. With the increase of Cr addition amount, the flexural strength of the cermets decreased, and the hardness increased. When the molar fraction of Cr was 4%, the cermet had the best overall properties with non-magnetic properties at room temperature, the lowest room temperature maximum magnetic susceptibility of $1.85 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ and the high bending strength of 1 094 MPa and hardness of 88.1 HRA.

Key words: Ti(C, N)-based cermet; Cr addition amount; magnetic property; mechanical property

欢迎订阅《金属热处理》杂志(2025)

《金属热处理》杂志是中国热处理行业会刊, 1958年创刊。本刊由中国机械总院集团北京机电研究所有限公司、中国机械工程学会、中国热处理行业协会合办, 拥有高级顾问、资深编委125名, 其中两院院士22名, 180多名通讯员遍布全国各省市, 精英荟萃, 已发表论文17 000余篇, 800余家中外客户刊登广告。长期入选CA、MA、AJ、日速报等期刊检索系统, 多次荣获全国优秀科技期刊一、二等奖, 连续5次评为机械、冶金工业核心期刊, 2001年荣获中国期刊方阵双奖期刊, 2003年获第二届国家期刊奖, 2005年获第三届国家期刊奖提名奖期刊, 2013年、2015年和2017年连续3次荣获中国百强报刊, 2021年荣获中国机械工业科学技术奖。

本杂志坚持理论联系实际, 普及与提高并重, 促进行业技术进步, 努力提高机电产品质量和企业的经济效益服务, 同时注重国际交流, 信息量大, 精品意识强, 广告宣传效果好。

主要栏目: 综述、新材料研究与应用、表面工程、工艺研究与改进、设备研制与改造、典型零件热处理、节能与环保、测试与控制、计算机应用、失效分析、标准化、专业化生产、行业信息等。

本刊每期300页, 每月25日出版, 国内统一刊号CN 11-1860/TG, 国际刊号ISSN 0254-6051 CODEN:JRECD, 邮发代号2-827, 国外代号0687-MO(中国国际图书贸易集团有限公司)。国内发行价: 25元/册, 300元/年, 国外订价: 300美元/年。

欢迎订阅, 欢迎赐稿, 欢迎刊登广告!

地址: 北京市海淀区学清路18号北京机电研究所703室,

邮编: 100083

投稿网址: www.jsrcl.net,

电话: 010-62935465, 62923863, 82415083;

传真: 010-62935465

E-mail: jsrcl@vip.sina.com(编辑部, 不接受邮箱投稿); jsrclgg@vip.sina.com(广告部)

《机械工程材料》编辑部