

(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基 金属陶瓷的烧结致密化过程

项忠楠^{1,2}, 李战江^{3,4}, 常发^{2,3}, 戴品强^{1,3,4}

(1. 福州大学, 福建 福州 350116)

(2. 厦门钨业股份有限公司, 福建 厦门 361009)

(3. 福建工程学院, 福建 福州 350118)

(4. 福建省新材料制备与成形技术重点实验室, 福建 福州 350118)

摘 要: 研究了(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷材料烧结致密化过程, 烧结过程中金属陶瓷的成分、组织结构和性能的变化, 初步探讨烧结工艺对成分、组织结构和性能的影响。研究表明: (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷致密化过程中, 合金因烧结而引起的质量损失在液相出现前的固相烧结阶段基本结束; 而 1340 °C 以后, 由于液相的出现, 合金的体积收缩和密度急剧上升。烧结过程中氮含量的变化趋势与合金磁性能的变化趋势一致, 金属陶瓷合金成分中氮含量的变化对合金固溶体的形成有显著的影响。在 1490 °C 烧结温度下, (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷的综合力学性能最佳, 而通过合适的 N₂ 分压烧结工艺, 可以实现对(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷强韧性的进一步提升。

关键词: 金属陶瓷; 烧结温度; 成分; 组织结构; 强韧性

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3562-07

Ti(C,N)基金属陶瓷因具有红硬性好、耐磨性高、热膨胀系数小、优良的化学稳定性、极低的摩擦系数以及主要原料资源丰富、成本低等优点而受到世界各国的普遍关注, 成为一类极具潜力的硬质材料^[1-8]。Ti(C,N)基金属陶瓷与 WC-Co 硬质合金相比, 高温硬度较高, 而相比于 Al₂O₃ 等陶瓷刀具材料其韧性更好, 正好与二者形成互补, 应用前景巨大。近年来随着数控机床、加工中心等先进加工设备及装备的升级, 对制造切削刀具的材料提出了更高的要求, Ti(C,N)基金属陶瓷虽可借助表面涂层处理或梯度功能材料等方式短时提升切削性能, 但作为基体的 Ti(C,N)基金属陶瓷继承陶瓷材料的易崩损性, 即材料韧性较差, 在面对较大加工量(中重切削)、被加工材质较硬(淬硬模具钢等)、难加工材料(不锈钢的加工硬化、复合材料的复杂组成)或断续加工时, 易发生刀刃处的突然崩损失效、刀刃与工件表面交接处的沟槽磨损失效等问题, 在使用范围及加工领域均受到了较大限制。

根据文献报道^[9-16], 普遍认为造成 Ti(C,N)基金属陶瓷韧性较低的主要原因为合金的主要组成 Ti(C,N)

与合金粘结相之间较差的润湿性, 即两者无法形成较强力的化学结合或其他结合方式, 应力易在界面处集中, 并沿着结合力较差的 Ti(C,N)/粘结相界面释放, 形成裂纹并迅速扩展, 从而失效。而改善金属陶瓷强韧性主要是通过如下方式: (1) 调整配方, 添加碳化物或 Ti(C,N)固溶体^[17-19]; (2) 添加纳米硬质相, 控制粉末粒度^[20-24]; (3) 调整工艺参数^[25-27]。但单纯提高 Ti(C,N)基金属陶瓷韧性, 往往会降低材料的硬度, 也就是耐磨性的降低, 使金属陶瓷材料失去本身的最大优势; 另一方面, 上述方法未从真正核心的微观组织入手, 添加物的选取、配方的调整和工艺参数的制定无明确方向性指导, 有一定随意性, 反复试验, 工作量大, 效果不佳, 产品整体性能提升难以得到有效保障。要解决材料应用上的问题, 必须结合材料的微观结构, 在保证足够硬度的前提下, 提高材料的韧性和抗崩损能力, 即提高材料的强度。因此, 研究 Ti(C,N)基金属陶瓷材料烧结致密化过程, 烧结过程中金属陶瓷的成分、组织结构和性能的变化, 探讨烧结工艺对成分、组织结构和性能的影响, 对改善 Ti(C,N)基金属

收稿日期: 2019-11-03

基金项目: 福建省科技重大专项 (2017HZ0001-1); 福建省高校产学研合作项目 (2019H6022)

作者简介: 项忠楠, 男, 1982 年生, 博士, 高级工程师, 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350116, 电话: 0591-22863456, E-mail: 1801124@163.com

陶瓷的强韧性具有重要的意义。

本工作以(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷材料为研究对象,研究其烧结致密化过程,烧结过程中金属陶瓷的成分、组织结构和性能的变化,初步探讨烧结工艺对成分、组织结构和性能的影响,为Ti(C,N)基金属陶瓷材料的性能优化提供参考。

1 实 验

本实验用于制备(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷材料的原料粉末的性能表征结果如表 1 所示。将原始 Ti(C_xN_{1-x})粉末用乙醇球磨 72 h,以打散粉末在储存期间形成的团聚体,然后在真空干燥箱中干燥。按照表 2 所示的成分,将 Ti(C_xN_{1-x})粉末、碳化物和粘结相粉末混合,混合料成形剂聚乙二醇(PEG)的添加量为 4%,混合料的配碳为 7.95%,以乙醇为球磨介质在不锈钢罐中球磨 24 h,磨球为 WC-6%Co 硬质合金,球料比为 4:1。球磨后的料浆在真空干燥箱中以 110 ℃ 的温度进行干燥,干燥后的混合料过孔径 175 μm (80 目)筛待用。将混合料压制成方形抗弯条,压制压力为 150 MPa。预烧和烧结在真空一体炉中进行。预烧工艺为以 3 ℃/min 的升温速率升温到 350 ℃并保温 180 min 后,以 5 ℃/min 的升温速率升温到 800 ℃并保温 60 min,然后随炉冷却。烧结工艺曲线如图 1 所示,图 1 中实线为原始工艺(烧结温度 1490 ℃),不同烧结温度保温、降温工艺曲线如图 1 虚线所示。

表 1 (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷材料的原料性能表征

Table 1 Characteristics of the raw powders for the (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni) based cermet

Powder	Particle size (Fsss/μm)	Purity/%	Impurity, ω/%			
			O	F.C. ^a	S	Ca
Ti(C _x N _{1-x})	1.3	99.6	<0.2	<0.1	<0.006	<0.003
WC	1.5	99.6	<0.1	<0.06	<0.006	<0.003
Mo ₂ C	1.6	99.8	<0.3	<0.2	<0.006	<0.003
TaNbC	1.5	99.9	<0.25	<0.15	<0.006	<0.003
ZrC	1.6	99.9	<0.2	<0.05	<0.006	<0.003
Co	1.0	99.6	<0.3	-	<0.006	<0.003
Ni	1.2	99.9	<0.2	-	<0.006	<0.003

^a F.C. = free carbon

表 2 (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷材料的成分和理论密度

Table 2 Chemical compositions and theoretical density of the investigated (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni) based cermets

Composition, ω/%	Binder/% (volume fraction)	Theoretical density/g·cm ⁻³
54Ti(C _x N _{1-x})-19WC-10Mo ₂ C-2Ta NbC-2ZrC-7Co-6Ni	10	6.82

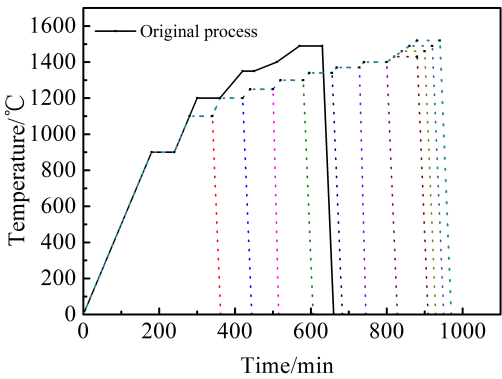


图 1 (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷材料的烧结工艺曲线

Fig.1 Sintering process curves of (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni) based cermet

按照图 1 工艺,将预烧坯分别烧结至 1100、1200、1250、1300、1340、1370、1400、1430、1460、1490、1520 ℃等温度点,烧结温度下的保温时间为 60 min,烧结温度下的真空度<20 Pa。

合金的磁饱和强度(M_s)和矫顽磁力(H_c)使用 SM-8100/LDJ-702 型磁饱和与矫顽磁力联合测定仪测定;采用 Tukon2100B 型硬度仪,测试合金的硬度(HV₃₀)和断裂韧性(K_{IC});分别使用 LECO-C230 型高频红外分析仪和 EGMA-620W 型氧氮分析仪测量样品的总碳、氮和氧含量;使用 Hitachi S-4800 型 SEM 观察金属陶瓷合金显微组织。

2 结果与讨论

2.1 (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷的烧结致密化过程

(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷压坯经 800 ℃预烧后制备的预烧坯,按照图 1 工艺进行升温烧结,烧结致密化过程中烧损和收缩系数的变化如图 2 所示。由图 2 可以看出,就金属陶瓷压坯烧结过程的收缩而言,1100 ℃以前的收缩可以忽略;从 1100 ℃开始到 1300 ℃,压坯的收缩率缓慢上升;而 1300 ℃到 1400 ℃阶段,出现较大幅度的体积收缩;1400 ℃以后,压坯的体积收缩趋于稳定,实际上,金属陶瓷压坯烧结过程中密度的变化与合金收缩变化的趋势一致。烧损方面,1100℃后合金烧损逐渐加大,1300 ℃到 1340 ℃阶段烧损变化最为明显,1340 ℃到 1370 ℃合金烧损基本达到最大值。可见,就金属陶瓷毛坯的烧结致密化而言,液相出现的 1340 ℃是显著的分界点,合金因烧结而引起的质量损失在液相出现前的

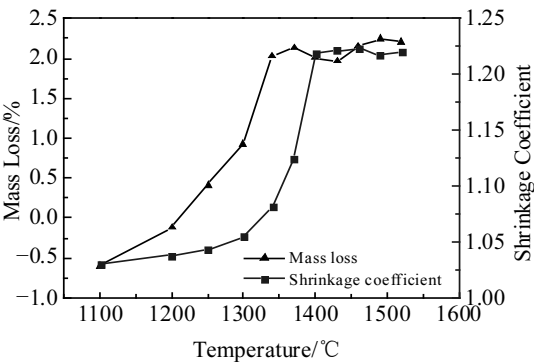


图2 金属陶瓷毛坯烧结致密化过程中烧损和收缩系数的变化
Fig.2 Changes of mass loss and shrinkage coefficient of cermet during sintering and densification

固相烧结阶段基本结束；而 1340 ℃ 以后，由于液相的出现，合金的体积收缩急剧上升。

2.2 (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷烧结过程中成分、组织结构与性能的变化

金属陶瓷材料碳、氮、氧的稳定控制，是衡量金属陶瓷材料材质质量控制水平的重要指标。(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷烧结致密化过程中的碳、氮、氧含量和性能变化如表 3 和图 3 所示。由表 3 和图 3 可见，碳含量在 1100 ℃ 后开始快速降低，在 1340 ℃ 达到极低值后略有上升，在 1370 ℃ 后碳含量达到较稳定值。而碳含量的降低与合金成分中吸附氧和化合氧的脱除直接相关。1100 ℃ 以前主要是 WC 中的氧被还原，1100 ℃ 以后为成分中其它碳(氮)化物及其固溶体中的氧被还原^[28]。氧含量的变化规律与碳含量的变化类似，在 1400 ℃ 左右达到极低值，并维持在低值水平。氮含量在 1200 ℃ 后快

速下降，至 1400 ℃ 左右时呈现最低值，而 1460 ℃ 到 1520 ℃ 阶段呈现一定程度的上升，这可能与真空烧结炉内氮气氛随烧结温度的提升对合金成分的影响加剧有关。

图 4 所示为金属陶瓷毛坯烧结致密化过程中合金磁饱和及矫顽磁力的变化。由图 4 可见，合金的磁饱和强度和矫顽磁力随着烧结温度的提高，呈逐渐降低的趋势，而磁性能的变化趋势与氮含量的变化趋势基本一致。合金磁性能可在一定程度上反映合金中的固溶状态，可作为合金固溶体状态及合金微观结构判定标准之一^[29]。金属陶瓷固溶体的含量与固相烧结阶段固溶体的形成量及形成状态紧密相关。固相烧结过程越充分，固溶体形成的量就越多，最终合金中固溶体的含量就越高，从而导致合金的矫顽磁力降低。因此，烧结过程中氮含量的变化趋势与磁性能的变化趋势一致，说明金属陶瓷合金成分中氮含量的变化对其固溶体的形成有显著的影响。

(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷烧结致密化过程中，合金 HV₃₀ 和 K_{IC} 随烧结温度的变化列于表 3 中。由表 3 可见，1400 ℃ 以后合金基本完成致密化烧结，随着烧结温度的提高，合金的 HV₃₀ 逐渐降低，而合金的 K_{IC} 呈逐渐上升的趋势。推测随烧结致密化过程完成，金属陶瓷的硬度、密度等物理力学性能基本确定，而随着金属陶瓷合金芯壳组织结构的逐渐形核完整，合金韧性逐渐上升。需要特别指出的是，当烧结温度达到 1520 ℃ 时，合金的 HV₃₀ 和 K_{IC} 开始降低，这可能与高温下合金成分中氮元素的离解^[28]和脆性组织的形成^[30]有关。因此，(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷在不同烧结温度下的力学性能存在最佳值，在 1490 ℃ 烧结温度下，合金的综合力学性能最佳。

表 3 金属陶瓷毛坯烧结致密化过程中碳、氮和氧含量及性能								
Table 3 Content of carbon, nitrogen and oxygen of cermet and its properties during sintering and densification								
Process	C, ω/%	N, ω/%	O, ω/%	M _s /kA·m ⁻¹	H _c /kA·m ⁻¹	Mass loss/%	HV ₃₀ /×10 MPa	K _{IC} /MPa·m ^{1/2}
Original process	7.31	5.68	0.09	9	0	2.231	1565	8.62
1100 ℃	7.91	6.09	1.06	91	12.24	-0.604	-	-
1200 ℃	7.69	6.19	1.05	86	13.36	-0.123	-	-
1250 ℃	7.54	6.06	0.86	83	13.84	0.412	-	-
1300 ℃	7.46	6.05	0.57	77	13.28	0.929	-	-
1340 ℃	7.23	5.8	0.16	36	4.8	2.024	-	-
1370 ℃	7.42	5.67	0.11	28	3.6	2.130	476	-
1400 ℃	7.42	5.56	0.03	19	1.76	2.007	1560	7.80
1430 ℃	7.43	5.55	0.03	12	1.6	1.965	1600	8.12
1460 ℃	7.26	5.64	0.03	9	2.08	2.150	1570	8.53
1490 ℃	7.41	5.69	0.04	11	2.24	2.242	1557	8.86
1520 ℃	7.28	5.61	0.04	16	0	2.201	1521	8.32

“-” Unmeasured

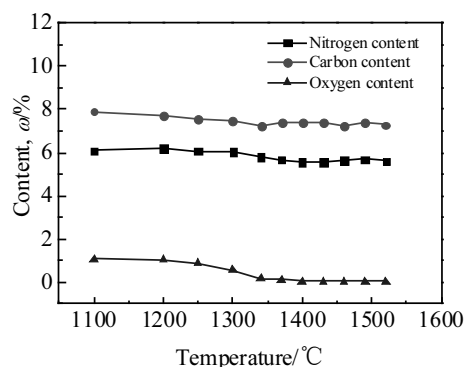


图 3 金属陶瓷毛坯烧结致密化过程中碳、氮和氧含量的变化
Fig.3 Changes of content of carbon, nitrogen and oxygen of cermet during sintering and densification

(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷烧结致密化过程中的组织结构演变如图 5 所示。由图 5 可见,经 800 °C 预烧后,合金样品的显微组织与未烧结压坯样品的差异不明显,粉末原始态形貌清晰可见;1100 °C 到 1300 °C 温度范围主要发生固相烧结反应,从组织形貌上,表现为以粘结相为主的细粉的消失和硬质相碳(氮)化物的固溶长大;1340 °C 液相出现后,

组织形貌中的孔隙开始减少,到 1400 °C 合金致密化过程基本完成;1400 °C 以后,随着烧结温度的提高,金属陶瓷组织结构的演变主要表现为金属陶瓷芯壳显微结构中壳层的完整发育和合金元素在粘结相中固溶,而 1520 °C 烧结温度下金属陶瓷合金组织的壳层厚度较 1430~1490 °C 烧结温度下的合金组织壳层厚度显著增加。文献[31,32]的研究表明,金属陶瓷硬质

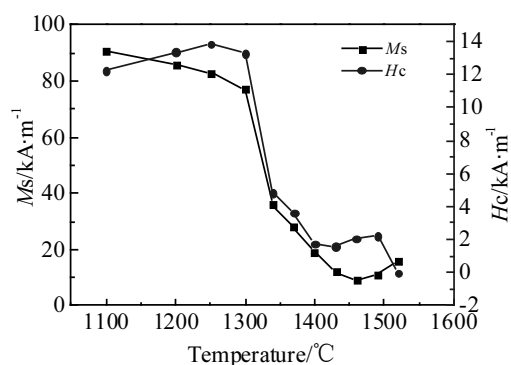


图 4 金属陶瓷毛坯烧结致密化过程中合金磁饱和强度和矫顽磁力变化
Fig.4 Changes of magnetic saturation and coercive force of cermet during sintering and densification

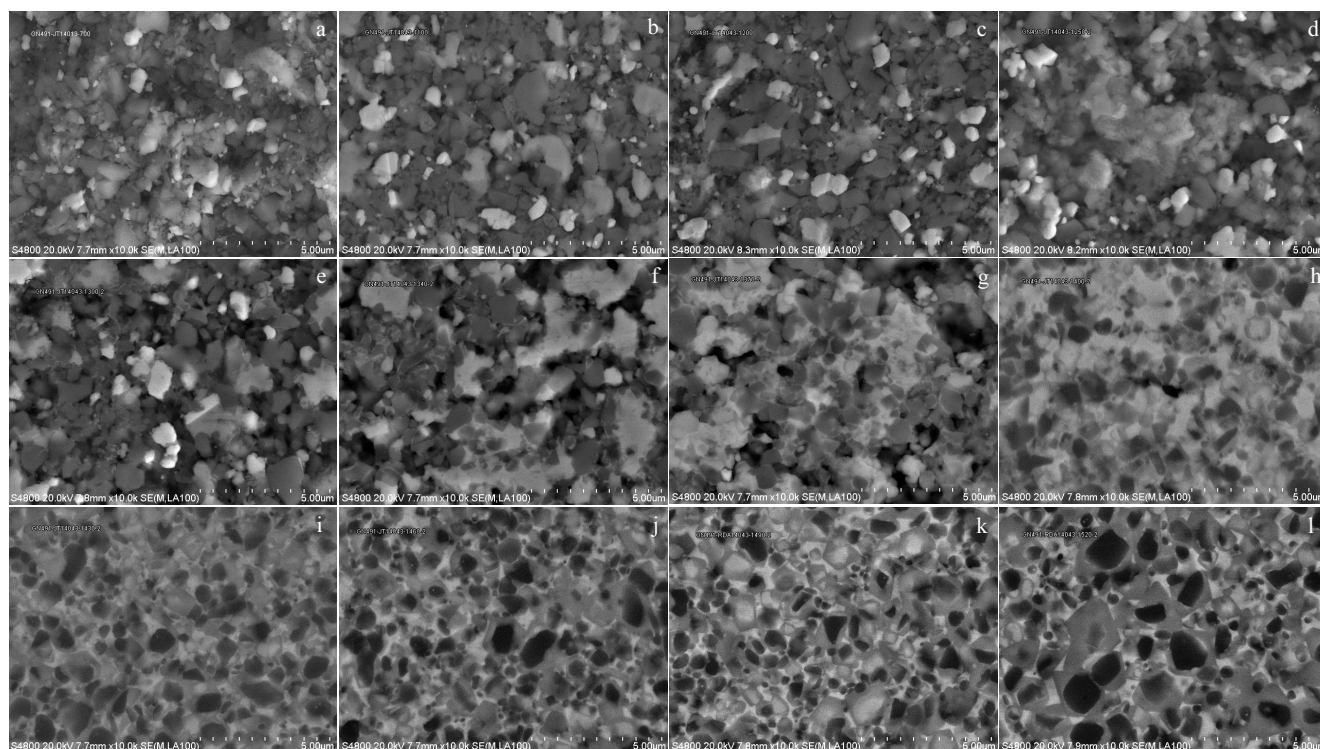


图 5 金属陶瓷烧结致密化过程中的组织结构演变

Fig.5 Microstructure evolution of cermet during sintering and densification: (a) 800 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C, (d) 1250 °C, (e) 1300 °C, (f) 1340 °C, (g) 1370 °C, (h) 1400 °C, (i) 1430 °C, (j) 1460 °C, (k) 1490 °C, and (l) 1520 °C

相表面形成的环形相，有利于提高硬质相和粘结相之间的结合强度。然而，由于硬质相、环形相和粘结相等多相的共同存在，金属陶瓷内部界面处会发生更加复杂的反应，并且各相之间在物理性能上的差异会导致界面应变的产生，这种界面应变在实际应用工况下容易在界面处萌生裂纹。而文献[30]的研究也指出，金属陶瓷的环形相具有一定的脆性，环形相的厚度超过一定的临界值，将导致金属陶瓷合金抗弯强度的显著降低。因此，在表 3 数据中，当烧结温度达到 1520 ℃ 时，合金的 HV_{30} 和 K_{IC} 开始降低，这与 1520 ℃ 烧结温度下合金组织中脆性环形相厚度的显著增加有关。

2.3 烧结工艺控制对(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷成分与微观组织结构的影响

根据前文的推论，金属陶瓷合金成分中氮含量的

变化对其固溶体的形成有显著的影响。因此，通过合适的 N_2 分压烧结工艺，调控合金成分中的氮含量，就能实现对合金组织结构的调控和合金性能的优化。新工艺采用图 1 所示的原始工艺曲线，在烧结温度(1490 ℃)下将真空烧结 60 min 调整为 800 Pa N_2 分压烧结 60 min。该工艺与原始工艺 2 种烧结工艺下金属陶瓷成分与性能的测试结果如表 4 所示。由表 4 可见，采用新的 N_2 分压烧结工艺，合金的碳含量未受影响，而合金的氮含量显著提升；在合金性能方面， HV_{30} 和 K_{IC} 两项力学性能指标得到明显的提升。

通过 SEM 观察 2 种工艺制备的金属陶瓷抛光后组织形貌，如图 6 所示。用 Image J 软件统计放大 10 000 倍视场下随机拍摄的 10 张 SEM 图片中黑色芯相的晶粒度分布情况，统计结果如图 7 和表 5 所示。从图 6、

表 4 不同烧结工艺制备的金属陶瓷的成分与性能

Table 4 Composition and properties of cermet prepared with different sintering processes

Process	C, ω/%	N, ω/%	O, ω/%	$M_s/kA \cdot m^{-1}$	$H_c/kA \cdot m^{-1}$	Mass loss/%	$HV_{30}/\times 10 \text{ MPa}$	$K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$
Original process	7.31	5.68	0.09	9	0	2.231	1565	8.62
N_2 -800 Pa	7.29	6.08	0.05	11	1.84	2.152	1580	8.93

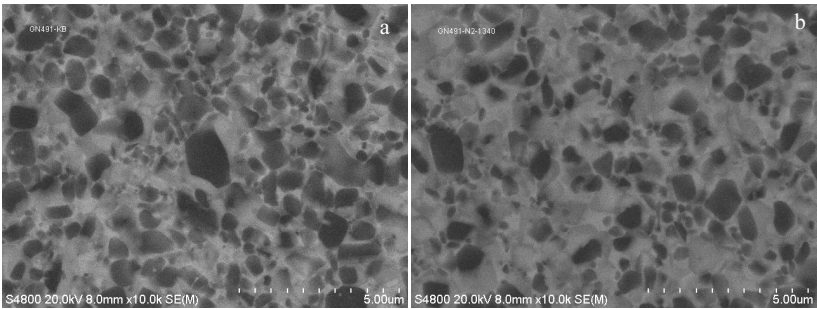


图 6 不同烧结工艺制备的金属陶瓷的组织形貌

Fig.6 Microstructures of cermet prepared under different sintering processes: (a) original process and (b) N_2 partial pressure sintering

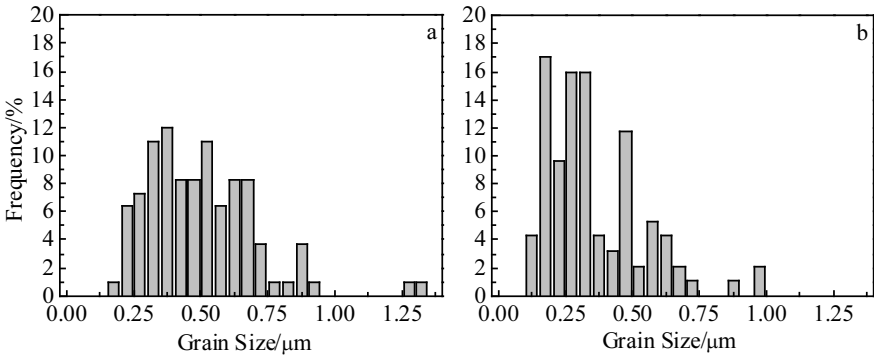


图 7 不同烧结工艺制备的金属陶瓷的黑色芯相晶粒度分布统计

Fig.7 Grain size distribution statistics of cermet prepared under different sintering processes: (a) original process and (b) N_2 partial pressure sintering

表 5 不同烧结工艺制备的金属陶瓷的黑色芯相晶粒度统计数据
Table 5 Statistical data of black core grain size of cermet prepared under different sintering processes

Process	Average grain size/ μm	Minimum grain size/ μm	Maximum grain size/ μm
Original process	0.499	0.2	1.3
N ₂ -800 Pa	0.359	0.137	0.977

图 7 和表 5 统计数据可见, N₂ 分压烧结工艺制备合金的组织中黑色芯相相对较少, 粒度也更细, 平均粒度为 0.359 μm ; 而原始真空烧结工艺制备合金的组织中黑色芯相相对较多, 平均粒度达到 0.499 μm 。可见, N₂ 分压烧结工艺导致金属陶瓷合金组织中黑色芯相组织的细化, 这对应了表 4 中 800 Pa N₂ 分压烧结合金的硬度(HV₃₀)较原始真空烧结工艺合金更高。文献[3,33]的研究结果表明, 金属陶瓷成分中氮含量的提高, 将导致碳(氮)化物在粘结相中的溶解性降低, 形成金属陶瓷合金组织的芯相细化, 壳层厚度降低, 最终导致合金强韧性的提高。因此, 通过合适的 N₂ 分压烧结工艺, 可以实现对(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷强韧性的进一步提升。

3 结 论

1) 在(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷致密化过程中, 液相出现的 1340 °C 是陶瓷致密化显著的分界点, 合金因烧结而引起的质量损失在液相出现前的固相烧结阶段基本结束; 而 1340 °C 以后, 由于液相的出现, 合金的体积收缩和密度急剧上升。

2) (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷烧结过程中氮含量的变化趋势与磁性能的变化趋势一致, 金属陶瓷合金成分中氮含量的变化对合金固溶体的形成有显著的影响。

3) 在 1490 °C 烧结温度下, (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷的综合力学性能最佳。而通过合适的 N₂ 分压烧结工艺, 可以实现对(Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni)基金属陶瓷强韧性的进一步提升。

参考文献 References

[1] Yoshimura H, Sugizawa T, Nishigaki K *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1983, 2(4): 170
[2] Zackrisson J, Andrén H O, Rolander U. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32(1): 85
[3] Peng Y, Miao H, Peng Z. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 39: 78
[4] Choongkwon Park, Sangwoo Nam, Shinhoo Kang. *Journal of*

Alloys and Compounds[J], 2016, 657: 671

[5] Choongkwon Park, Sangwoo Nam, Shinhoo Kan. *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 649: 400
[6] Lin N, He Y H, Kang X Y. *Materials*[J], 2017, 10(9): 1090
[7] Lengauer W, Scagnetto F. *Solid State Phenomena*[J], 2018, 274: 53
[8] Huang S G, Nie H B, Guo X Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 1
[9] Suzuki H, Matsubara H, Saitoh T. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*[J], 1984, 31(7): 236
[10] Suzuki H, Matsubara H. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*[J], 1986, 33(4): 199
[11] Matsubara H, Shin S, Sakuma T. *Solid State Phenomena*[J], 1992, 25-26: 551
[12] Jung J, Kang S. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(6): 1379
[13] Kwon W T, Park J S, Kim S W *et al.* *International Journal of Machine Tools and Manufacture*[J], 2004, 44(4): 341
[14] Park S, Kang S. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(2): 129
[15] Dong G B, Xiong J, Chen J Z *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 35: 159
[16] Yi C H, Fan H Y, Xiong J *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(1): 503
[17] Ettmayer P, Kolaska H, Lengauer W *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1995, 13(6): 343
[18] Qi F, Kang S. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 251(1-2): 276
[19] Ahn S, Kang S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2001, 19(4-6): 539
[20] Xu Zhimou(徐智谋), Yi Xinjian(易新建), Hu Maozhong(胡茂中) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2003, 24(3): 41
[21] Zhang Xiaobo(章晓波), Liu Ning(刘宁), Yu Chao(于超) *et al.* *Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 2008(3): 47
[22] Lv Xuepeng, Zheng Yong, Wu Peng. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(1): 145
[23] Ding Yanhong(丁燕鸿), Liu Jianwen(刘建文). *Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术)* [J], 2007(4): 256
[24] Zhang H A, Yi J Y, Gu S Y. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29(2): 158
[25] Zackrisson J, Andrén H O. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1999, 17(4): 265
[26] Yan Y L, Zheng Y, Yu H J *et al.* *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*[J], 2007, 46(9-10): 449
[27] Zhou H J, Huang C Z, Zou B *et al.* *International Journal of*

- Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 47: 71
- [28] Zhou Shuzhu(周书助), Peng Weizhen(彭卫珍), Wang Shequan(王社权). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2008, 25(3): 131
- [29] Wu Chonghu(吴冲浒), Sun Baoqi(孙宝琦). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 1999, 138: 45
- [30] Xiong Weihao(熊惟皓), Hu Zhenhua(胡镇华), Cui Kun(崔崑). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1996, 32(10): 1075
- [31] Ahn S Y, Kim S W, Kang S. *Journal of the America Ceramic Society*[J], 2001, 84(4): 843
- [32] Park S, Kang S. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(2): 129
- [33] Ahn S Y, Kang S. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2000, 83(6): 1489

Sintering Densification Process of (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni) Based Cermet

Xiang Zhongnan^{1,2}, Li Zhanjiang^{3,4}, Chang Fa^{2,3}, Dai Pinqiang^{1,3,4}

(1. Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

(2. Xiamen Tungsten Co., Ltd, Xiamen 361009, China)

(3. Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

(4. Fujian Provincial Key Laboratory of New Material Preparation and Forming Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: The sintering densification process of (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni) based cermet was studied. The effects of sintering process on composition, microstructure and properties were discussed. The results show that during the densification process of (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni) based cermets, the mass loss caused by sintering basically ends at the solid phase sintering stage. When the sintering temperature is above 1340 °C, the volume shrinkage and density of the alloy increase sharply due to the appearance of liquid phase. The change of nitrogen content in cermet during the sintering process is consistent with the change of magnetic properties of the alloy, and the nitrogen content has a significant effect on the formation of solid solution. When the sintering temperature is 1490 °C, the comprehensive mechanical properties of (Ti,W,Mo,Ta,Nb,Zr)(C,N)-(Co,Ni) based cermets are the best, and the strength and toughness of the cermets can be further improved by the appropriate control of N₂ partial pressure at sintering temperature.

Key words: cermet; sintering temperature; composition; microstructure; strength and toughness

Corresponding author: Dai Pinqiang, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, P. R. China, Tel: 0086-591-22863456, E-mail: pqdai@126.com