

# 微波烧结 Ti(C,N)–WC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti(C,N)–WC 叠层陶瓷的 微观结构和力学性能

张广森, 季文彬, 戴士杰, 武星辰

(省部共建电工装备可靠性与智能化国家重点实验室, 河北工业大学机械工程学院, 天津 300401)

**摘 要:** 采用微波烧结方法制备了不同层数和层厚比的 Ti(C,N)–WC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti(C,N)–WC 叠层陶瓷材料。利用有限元方法揭示了残余应力随层数和层厚比的变化规律, 研究了层数和层厚比对材料宏观力学性能和微观结构特征的影响。结果表明: 与均质材料相比, 叠层材料的断裂韧性提高到 11.42 MPa·m<sup>1/2</sup>, 为均质材料的 2.5 倍, 增韧效果显著, 其主要原因是宏观残余压应力和大量微观裂纹偏转的综合作用。叠层材料的断裂模式为一种表层穿晶断裂和基体层沿晶断裂相交替的混合断裂新模式, 不仅有利于断裂韧度的增加, 也有利于材料整体强度的提高。

**关键词:** 微波烧结; 碳氮化钛; 叠层复合材料; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3212-10

网络出版时间: 2022-11-14



## Microstructure and Mechanical Properties of Microwave Sintered Ti(C,N)–WC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti(C,N)–WC Laminated Ceramics

ZHANG Guangsen, JI Wenbin, DAI Shijie, WU Xingchen

(State Key Laboratory of Reliability and Intelligence of Electrical Equipment, Hebei University of Technology, School of Mechanical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

**Abstract:** Ti(C,N)–WC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti(C,N)–WC laminated ceramic materials with different layers and layer thickness ratios were prepared via microwave sintering. The variation of residual stress with layer number and layer thickness ratio was revealed by a finite element method, and the effects of layer number and layer thickness ratio on the macro-mechanical properties and micro-structural characteristics of the material were investigated. The results show that compared with the homogeneous material, the fracture toughness of the laminated material increases to 11.42 MPa·m<sup>1/2</sup>, which is 2.5 times greater than that of the homogeneous material, indicating a superior toughening effect. The main reason is a combined effect of macroscopic residual compressive stress and massive microscopic crack deflections. The fracture mode of the laminated material is an effective mixed fracture mode. In such a mode, the transgranular fracture of the surface layer and the intergranular fracture of the matrix layer alternate, which is conducive to the increase of fracture toughness and to the improvement of the overall strength of the material.

**Keywords:** microwave sintering; titanium carbonitride; laminated composites; microstructure; mechanical properties

Ti(C,N)金属陶瓷刀具材料凭借其高硬度、高耐磨性、高抗氧化性和高化学稳定性等优异的性能广泛应用于高速切削加工领域, 但是陶瓷材料本身韧性较差的问题限制了其进一步发展<sup>[1-3]</sup>。因此如

何提高 Ti(C,N)金属陶瓷刀具材料的韧性是近年来的研究热点之一<sup>[4]</sup>。很多学者对增韧方法做了大量研究, 如颗粒增韧、晶须增韧和相变增韧等<sup>[5-8]</sup>, 但这些增韧方法对于陶瓷材料断裂韧度的提高有

收稿日期: 2022-07-21。 修订日期: 2022-08-20。

基金项目: 国家自然科学基金(52005154); 河北省自然科学基金(E2020202035)。

第一作者: 张广森(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 季文彬(1985—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2022-07-21. Revised date: 2022-08-20.

First author: ZHANG Guangsen (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 1838150034@qq.com

Correspondent author: JI Wenbin (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: 2017082@hebut.edu.cn

限。叠层复合结构是仿照自然界中贝壳的结构将 2 种或 2 种以上的具有不同物理、化学性能的材料按照一定的层间距及层厚比交互层叠形成的多层结构<sup>[9-10]</sup>。它不同于梯度结构,各层之间具有明显的界面,也不同于涂层结构,层数和层厚比可以灵活调整,是近年来成功应用于陶瓷材料增韧的新技术<sup>[11-14]</sup>。叠层复合结构按照其叠层的材料可以划分为弱界面结合和强界面结合。弱界面结合采用强度和韧性较高的金属和石墨等材料作为叠层,可以大幅提高材料的韧性,但是材料的强度会有所降低;强界面结合采用和基体层同样高硬度的陶瓷等材料作为叠层,可以提高材料的强度和韧性,并且叠层复合材料的硬度和韧性与基体层材料的力学性能关系紧密<sup>[15-16]</sup>。

目前叠层复合陶瓷材料研究主要集中于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系、SiC 系和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 系陶瓷材料,且多为弱界面结合,烧结方法多为压力烧结方法。Liu 等<sup>[17]</sup>研究表明与均质 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN 陶瓷复合材料相比,热压烧结的叠层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub>-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN-MgO 陶瓷复合材料的断裂韧性有了显著的提高。Wei 等<sup>[18]</sup>采用热压烧结方法制备的叠层碳化硅/石墨陶瓷的韧性为 9.48 MPa·m<sup>1/2</sup>,是均质碳化硅陶瓷韧性(3.56 MPa·m<sup>1/2</sup>)的 3 倍。Li 等<sup>[19]</sup>研究表明与均质 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷相比,叠层 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Mo 陶瓷复合材料断裂韧性明显提高,但弯曲强度显著降低。对于使用无压烧结方法并且以 Ti(C,N)金属陶瓷材料进行叠层的研究较少。Gotor 等<sup>[20]</sup>采用热压烧结法制备了由硬脆金属陶瓷层和韧性硬质合金层组成的对称层压板,通过化学作用形成了很强的结合界面。Li 等<sup>[21]</sup>采用粉末压片和热压工艺制备了叠层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti(C,N)纳米复合陶瓷刀具材料。结果表明,当中间层 Ti(C,N)含量为 35%、外层 Ti(C,N)含量为 45%、层厚比为 0.3 时,复合材料的力学性能最佳。无压烧结方法相较于压力烧结方法具有设备和工艺简单,可以制备复杂形状刀具等优点。微波烧结属于无压烧结,但其优势在于微波直接作用于材料分子,降低分子活化能,促进物质扩散,并且烧结温度低、升温速度快、保温时间短,能耗低和无污染<sup>[22-23]</sup>。Ti(C,N)金属陶瓷材料相较于

其他陶瓷材料的强度和韧性较高,因此适合作为强界面结合叠层结构的基体层材料,且已有研究表明,微波烧结适合于 Ti(C,N)金属陶瓷材料的制备<sup>[24-28]</sup>。

本工作采用手工铺层和微波烧结的方法制备 Ti(C,N)-WC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti(C,N)-WC 叠层复合陶瓷材料,研究层数和层厚比对于叠层复合陶瓷材料微观结构和力学性能的影响,同时辅以残余应力有限元仿真,分析残余应力增韧机理。

## 1 材料设计和实验方法

### 1.1 叠层复合陶瓷材料的组分与结构设计

强界面结合叠层陶瓷材料设计思想是利用基体层和表层材料的热膨胀系数失配在表层中产生残余压应力,基体层中产生残余拉应力,提高刀具表面的力学性能。本工作采用的基体层材料体系为 Ti(C,N)-WC-Co-Ni-Mo(标记为样品 TW),表层材料体系为 Ti(C,N)-WC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co-Ni-Mo(标记为样品 TWA),叠层陶瓷复合材料的组分配比如表 1 所示。基体层材料体系是在微波烧结制备 Ti(C,N)金属陶瓷刀具材料的研究基础上选用的。表层材料是在基体层材料的基础上加入 20%(质量分数)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:一方面,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ti(C,N)硬度接近烧结匹配性好,并且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的耐磨性和高温抗氧化性更好,适合作为刀具表面材料进行切削,同时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸波能力强<sup>[29]</sup>,适合于微波烧结方法;另一方面,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的热膨胀系数为  $8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[30]</sup>,Ti(C,N)的热膨胀系数为  $8.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[31]</sup>,同时假设 TW 层和 TWA 层材料为均匀各向同性的线弹性材料,根据混合法则和 Mori-Tanaka 平均场理论<sup>[32]</sup>计算了 TW 层复合材料和 TWA 层复合材料的物理性质,计算结果即叠层 TWA/TW 陶瓷复合材料的物理性能参数如表 2 所示。TW 层复合材料的热膨胀系数为  $8.32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,TWA 层复合材料的热膨胀系数为  $8.03 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,2 层热膨胀系数接近,并且 TWA 层热膨胀系数较小,热膨胀系数的差异可以在 TWA 层中产生残余压应力,在 TW 层中产生残余拉应力,符合强界面结合残余应力增韧机理<sup>[33]</sup>。

表 1 叠层 TWA/TW 复合陶瓷材料的组分配比  
Table 1 Composition ratio of laminated TWA/TW composite ceramic materials

| Sample No. | Components                                          | w/%     |      |                                |     |     |     |
|------------|-----------------------------------------------------|---------|------|--------------------------------|-----|-----|-----|
|            |                                                     | Ti(C,N) | WC   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Co  | Ni  | Mo  |
| TW         | Ti(C,N)-WC-Co-Ni-Mo                                 | 67.0    | 15.0 | 0                              | 4.8 | 7.2 | 6.0 |
| TWA        | Ti(C,N)-WC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co-Ni-Mo | 55.0    | 10.0 | 20.0                           | 4.0 | 6.0 | 5.0 |

w—Mass fraction.

表 2 叠层 TWA/TW 复合陶瓷材料的物理性能参数

Table 2 Physical property parameters of laminated TWA/TW composite ceramic materials

| Sample No. | Density/(g·cm <sup>-3</sup> ) | $\alpha \times 10^6/\text{K}^{-1}$ | $E/\text{GPa}$ | $\nu$ |
|------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------|-------|
| TW         | 6.26                          | 8.32                               | 553            | 0.21  |
| TWA        | 5.52                          | 8.03                               | 434            | 0.23  |

$\alpha$  is thermal expansion;  $E$  is elastic modulus;  $\nu$  is Poisson's ratio.

叠层 TWA/TW 复合陶瓷材料的结构设计如表 3 所示。对称的层状结构可以防止层间应力的耦合<sup>[34]</sup>。由表 3 可知, 综合考虑微波烧结试样时块体的轴向收缩和径向收缩, 设计块体总厚度为 6 mm, 长度和宽度均为 13 mm。层厚比是表层厚度与基体层厚度的比值。在一定范围内, 提升层数和层厚比, 可以

提高叠层复合陶瓷材料的力学性能<sup>[35]</sup>。但随着层数和层厚比增加, 制备难度相应提高, 精度控制难度也相应提高, 会对实验结果的准确性造成影响。因此综合考虑性能提升, 制备难度和精度控制, 以及对实验结果的影响, 选取的层数为 3、5、7, 层厚比为 1、2、4、6。

表 3 叠层 TWA/TW 复合陶瓷材料结构设计

Table 3 Structural design of laminated TWA/TW composite ceramic materials

| Sample No. | Number of layers | Thickness ratio | Thickness of substrate layer/mm | Thickness of surface layer/mm |
|------------|------------------|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|
| TW         | 1                |                 | 6.00                            |                               |
| LC3-1      | 3                | 1               | 2.00                            | 2.00                          |
| LC5-1      | 5                | 1               | 1.20                            | 1.20                          |
| LC7-1      | 7                | 1               | 0.86                            | 0.86                          |
| LC7-2      | 7                | 2               | 1.20                            | 0.60                          |
| LC7-4      | 7                | 4               | 1.52                            | 0.38                          |
| LC7-6      | 7                | 6               | 1.62                            | 0.27                          |

LC is the abbreviation of laminated ceramics, and the numerical code is the number of layers – layer thickness ratio, for example, "LC7-2" means the number of layers is 7, and the layer thickness ratio is 2 for the laminated TWA/TW ceramic composite.

## 1.2 制备方法

制备表层和基体层混合粉末, 根据表 1 中的成分配比称量原料粉末, 放入装有氧化锆球的尼龙罐中, 并且加入适量无水乙醇。进行 2 段高能湿法球磨: 第一段 300 r/min 球磨 24 h, 结束后向罐中加入 2% 的质量浓度为 50 g/L 的 PVA 水溶液; 第二段继续 300 r/min 球磨 3 h。球磨结束后利用旋转真空蒸发仪对混合粉末进行真空干燥(90 °C, 1 h)。干燥结束将混合粉过 100 目筛(筛孔尺寸为 150 μm)后封装备用。

根据表层和基体层的理论密度和设计厚度计算其相应质量。使用精密电子天平(精度 0.001 g)准确称量一定质量配比的表层和基体层复合粉。采用手工铺层的方法按照表 3 中设计的层数和层厚比将混合粉末按照表层复合粉、基体层复合粉再表层复合粉的顺序依次倒入模具, 每倒入 1 层需要把上表面铺平后用上压杆进行预压, 确保每 1 层厚度均匀, 所有层铺完后进行 250 MPa、保压 2 min 的压制即可得到素坯, 最后将压制好的素坯放入微波烧结炉中进行 1 550 °C、20 min 的烧结。

## 1.3 样品表征

微波烧结得到的实验样品经过由粗至细的金刚石磨盘研磨之后在抛光机上配合金刚石抛光剂进行抛光处理, 用于力学性能测试。叠层复合陶瓷材料的致密度用相对密度来衡量。烧结后材料的实际密度用 Archimedes 排水法测定。根据各层的组分配比分别计算叠层复合陶瓷材料各层的理论密度, 再根据各层的设计厚度计算材料整体的理论密度。材料实际密度与理论密度的比值即为相对密度。采用 MC010 型 Vickers 硬度计测定叠层复合陶瓷材料的硬度, 加载载荷为 196 N、保压时间为 15 s。由于叠层复合陶瓷材料特殊的层状结构, 所以每层测量 6 个值, 取计算结果的算术平均值分别作为表层的硬度和基体层的硬度值。以实际陶瓷刀具尺寸为烧结目标, 充分利用微波烧结的优势, 实现一体化刀具制备, 所以在综合考虑材料微波烧结时的轴向收缩和径向收缩之后, 决定制备刀具素坯的尺寸为 13 mm×13 mm×6 mm, 因达不到单边切口梁法的试样测试尺寸要求, 所以采用压痕法表征叠层复合陶瓷材料的断裂韧性, 使用光学显微镜测量维氏硬度

计制备的压痕对角线长度和裂纹总长度。同样每层测量 6 个值, 取计算结果的算术平均值分别作为表层的断裂韧度和基体层的断裂韧度。使用 GAIA3 型扫描电子显微镜(电压 20 kV)观察材料的断裂面和抛光面的微观结构, 以及裂纹扩展路径。并使用扫描电子显微镜附带能谱仪测试材料在特定面上的元素组成和元素分布。

## 2 结果和讨论

### 2.1 力学性能

表 4 为叠层 TWA/TW 复合陶瓷材料的力学性能测试结果。由表 4 可知, 叠层复合陶瓷材料的相对密度达到较高水平, 无压或热压烧结得到同样致密的材料则需要更高的烧结温度和更长的保温时间, 因此微波烧结具有突出的高效率和高性能的优势。当层厚比为 1 时, 随着层数增加, 叠层复合陶瓷材料的相对密度由 98% 降低为 96%, 相对密度降低的原因是表层材料中加入了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是比 Ti(C,N) 更加难以微波烧结致密的材料。因此相较于未添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的样品 TW 均质材料, 叠层之后材料的相对密度降低。同样由于表层材料中加入的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ti(C,N) 硬度接近, 所以表层硬度变化较小, 均为 13.4 GPa 左右。基体层硬度在叠层之后由 13 GPa 降低至 8 GPa, 分析原因为: 与样品 TW 均质材料相比, 同样的烧结工艺下, 基体层由于存在残余拉应力, 残余拉应力会降低材料抵抗塑性变形的能力, 从而导致硬度降低。但随着层数增加, 基体层残余拉应力降低, 其带来的影响减弱, 因此基体层硬度逐渐提高。表层断裂韧度随层数增加有明显地提高, 样品 TW 均质

材料的表层断裂韧度仅为 4.56 MPa·m<sup>1/2</sup>, 进行叠层之后, 基础的 3 层 TWA/TW 复合陶瓷材料的表层断裂韧度为 6.38 MPa·m<sup>1/2</sup>, 相较于样品 TW 均质材料提高了 40% 左右; 7 层的时候表层断裂韧度达到 9.08 MPa·m<sup>1/2</sup>, 相较于样品 TW 均质材料提升了 99% 左右。表层断裂韧度提高归因于烧结完成后降温过程中层内形成的残余压应力的作用, 残余压应力的存在可以显著提高陶瓷材料抵抗塑性变形的能力, 抑制裂纹的扩展, 缩短裂纹长度。基体层断裂韧度有和表层相似的规律。通过层数的优化结果可以看出层数越多, 表层和基体层断裂韧度越高。

在 7 层的基础上, 继续研究层厚比对于叠层 TWA/TW 复合陶瓷材料力学性能的影响。当层厚比由 1 变为 2 时, 复合陶瓷材料的相对密度和表层硬度变化较小, 表层断裂韧度由 9.08 MPa·m<sup>1/2</sup> 继续提升到了 11.42 MPa·m<sup>1/2</sup>, 相较于样品 LC7-1 提升了 26% 左右, 提升效果较为明显, 归因于表层残余压应力随层厚比增加时的显著提高, 但当层厚比继续增加至 4 和 6 时, 表层硬度和断裂韧度却有所降低, 硬度降低至 12.5 GPa 左右, 断裂韧度降低至 10 MPa·m<sup>1/2</sup> 左右。分析原因为: 此时材料的力学性能已经达到较高水平, 无法在提高残余压应力的作用下继续提升, 基体层的断裂韧度随层厚比增加变化较小, 但硬度出现显著提升, 从 11 GPa 提升至 14 GPa, 同样是由于层厚比增加, 残余拉应力继续降低, 因此基体层硬度也逐渐恢复到了和样品 TW 均质材料硬度接近的程度。综合考虑相对密度, 硬度和断裂韧度, 样品 LC7-4 的综合力学性能最优。

表 4 叠层 TWA/TW 复合陶瓷材料力学性能  
Table 4 Mechanical properties of laminated TWA/TW composite ceramic materials

| Sample No. | Relative density/% | Surface hardness $H_V$ /GPa | Surface fracture toughness $K_{IC}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$ | Matrix layer hardness $H_V$ /GPa | Fracture toughness of matrix layer $K_{IC}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$ |
|------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| TW         | 98.25              | 13.48                       | 4.56                                                                | 13.48                            | 4.56                                                                        |
| LC3-1      | 96.49              | 13.46                       | 6.38                                                                | 8.47                             | 7.04                                                                        |
| LC5-1      | 96.90              | 13.33                       | 7.16                                                                | 9.77                             | 9.27                                                                        |
| LC7-1      | 96.87              | 13.40                       | 9.08                                                                | 11.62                            | 8.33                                                                        |
| LC7-2      | 96.82              | 13.38                       | 11.42                                                               | 11.15                            | 7.33                                                                        |
| LC7-4      | 97.54              | 12.71                       | 10.37                                                               | 13.10                            | 7.75                                                                        |
| LC7-6      | 97.19              | 12.62                       | 9.38                                                                | 14.16                            | 7.21                                                                        |

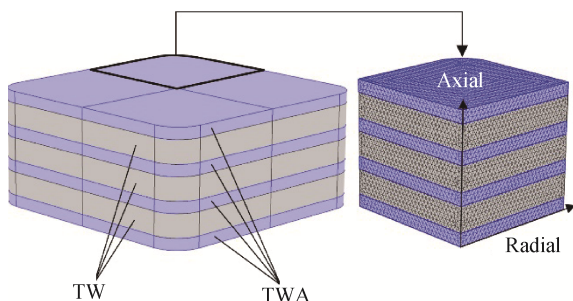
### 2.2 残余应力

叠层复合陶瓷材料残余应力的大小和分布不仅与热膨胀系数等物理性能有关, 而且与叠层结构的层数和层厚比有关。通过理论很难对复杂应力场进

行计算, 而有限元仿真的方法可以更为快捷准确地对残余应力场的分布进行模拟。因此采用三维有限元仿真软件模拟了叠层 TWA/TW 复合陶瓷材料在从烧结完成后的 1 550 °C 高温降低至室温 20 °C 过程

中产生的残余应力。

图1为叠层TWA/TW复合陶瓷材料有限元仿真示意图。由图1可见,左边为LC7-2的叠层TWA/TW复合陶瓷材料的建模,其几何尺寸和形状来自于实际微波烧结的样品。



Left is the schematic diagram of LC7-2 finite element modeling; Right is the schematic diagram of quarter finite element meshing.

图1 叠层TWA/TW复合陶瓷材料有限元仿真

Fig. 1 Finite element simulation of laminated TWA/TW composite ceramic materials

根据表2参数,设置每层的材料属性,包括密度、热膨胀系数、弹性模量和Poisson比。根据实际烧结冷却过程,设置整体温度载荷。由于块体的对称性,同时为了保证计算精度,所以只取如图1右边所示整体结构的四分之一进行网格划分。

图2为不同层数和层厚比结构的叠层复合陶瓷材料模拟径向应力分布云图。由图2可见,TW层和TWA层热膨胀系数差异使得样品TW层中形成了残余拉应力,样品TWA层中形成了残余压应力,整体呈现出拉压应力交替分布的现象,残余应力由边缘向芯部逐渐提高。在靠近芯部的大部分区域,应力分布较为均匀。在边缘位置应力趋近于0,应力梯度大。并且边缘应力较低的区域随层数和层厚比的增加而不断缩小。

图3为叠层复合陶瓷材料最大径向应力与层数和层厚比相互关系曲线。由图3可见,残余拉应力随层数和层厚比的增加而不断提高,残余压应力则相反,当层厚比为1时,随着层数的增加,样品TWA层的最大径向压应力逐渐提高,由3层的-120 MPa提升至7层的-132 MPa。由于残余压应力对裂纹扩展的抑制作用,表层断裂韧度随着残余压应力提高而逐渐提高,从样品TW均质材料的 $4.56 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 逐渐提高至7层的 $9.08 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,样品TW层最大径向拉应力则是逐渐降低,由3层的190 MPa降低至7层的166 MPa,拉应力的作用与压应力相反,因此拉应力降低,对于基体层硬度的提高有积极作用,基体层硬度从3层的8.47 GPa逐渐提高至7层

的11.62 GPa。但2种应力的变化幅度都较小,而且变化幅度随层数的增加进一步变小,所以对力学性能的影响不显著。最大径向应力随层厚比的变化规律与层数的变化规律相似,不同之处在于,最大径向应力随层厚比的变化更为显著。当层厚比由1变为2时,样品TWA层最大径向压应力由-132 MPa变为-191 MPa。此时变化幅度最大,对应的表层断裂韧度也有了较大的提升,从 $9.08 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 提升至 $11.42 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。当层厚比继续增加时,变化幅度在逐渐变小。而且当层厚比大于2时,最大径向压应力开始大于最大径向拉应力,表层断裂韧度不再继续提高,反而出现了一定幅度的降低,层厚比为6时降低至 $9.38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。样品TW层最大径向拉应力随着层厚比的增加逐渐降低,并且变化的幅度也是逐渐变小的。在层厚比较大时最大残余拉应力已经降到较低的水平,并且由于复合材料的相对密度较低,残余拉应力的作用更为显著,所以基体层的硬度随着残余拉应力的降低有了较大的提高,从11.62 GPa提高至14.16 GPa,恢复到了未叠层之前的硬度。基体层的断裂韧度没有明显的变化,稳定在 $7.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 左右。

### 2.3 叠层复合陶瓷的结构特征

图4为不同层数及层厚比的叠层复合陶瓷材料界面处的SEM照片。由图4a~图4f可见,有不同层之间界面的存在,界面上方为样品TWA层表面,界面下方为样品TW层表面,样品TW层的孔隙等缺陷相较于样品TWA层更少,表明同样的烧结工艺下样品TW层比样品TWA层更为致密,这是因为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷致密化所需要的微波烧结温度和保温时间一般要比 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 金属陶瓷致密化所需要的更高,在同样的微波烧结温度和保温时间下,加入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 增强相的表层材料更加难以致密,所以叠层TWA/TW复合陶瓷材料的相对密度比样品TW均质材料低。样品TW均质材料相对密度为98%,叠层之后相对密度降低至96%。随着层数和层厚比的增加,材料表面的孔隙等缺陷整体上呈现出减少的趋势,相对密度从96%提升至97%,材料整体的致密度逐渐提高,样品LC7-6整体致密情况最优。如图3所示,低层数和低层厚比的试样基体层和表层残余应力相差较大(300 MPa),因此观察到图5中试样界面处缺陷较大且较为集中,但随着层数和层厚比增加,残余应力差距变小(270 MPa),缺陷变少,并且变得更加分散,界面宽度逐渐变大,界面结合强度逐渐改善提高。

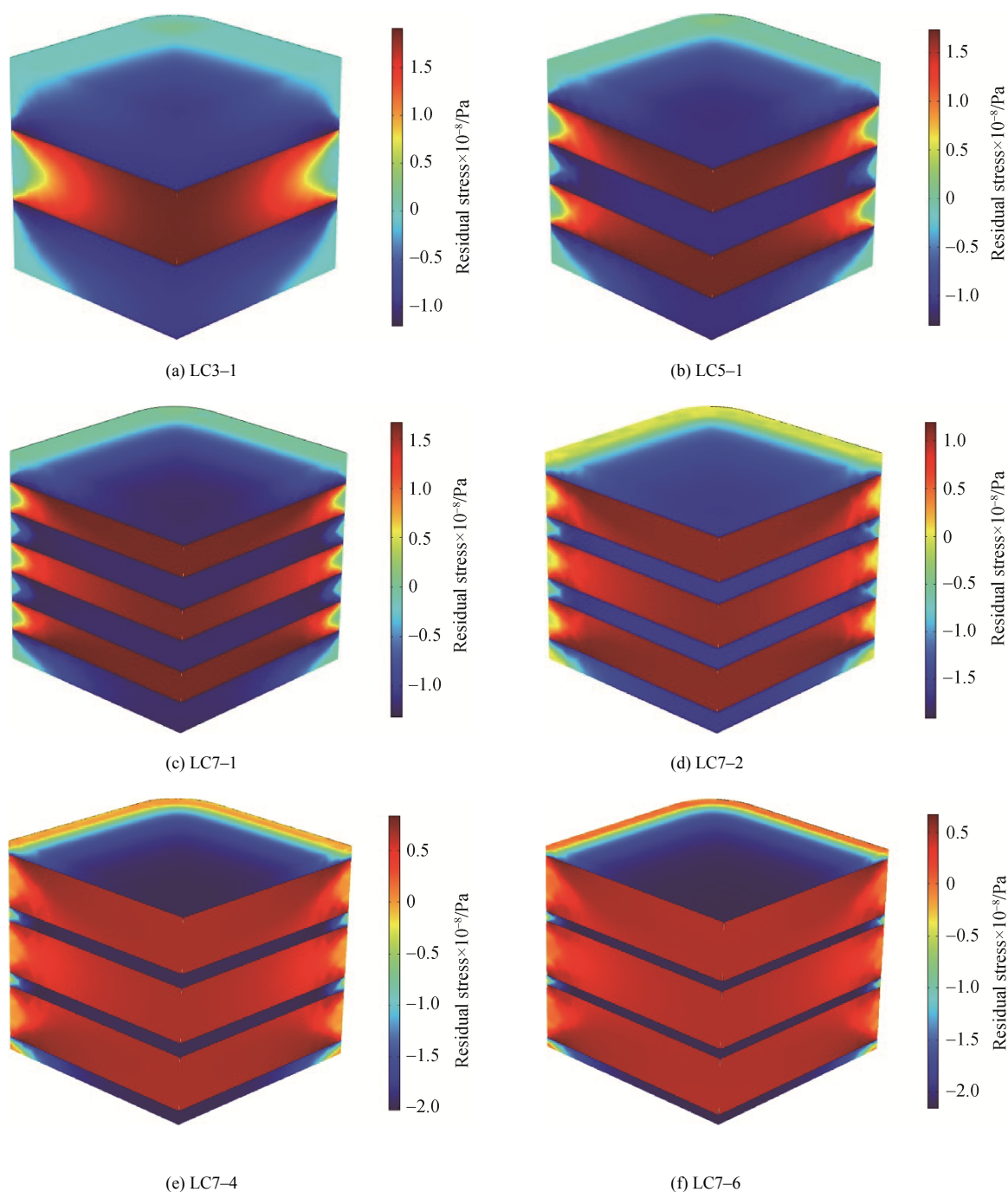


图 2 叠层 TWA/TW 复合陶瓷材料径向应力分布云图

Fig. 2 Radial stress distribution nephogram of laminated TWA/TW composite ceramic materials

图 5 为叠层复合陶瓷材料 LC7-1 界面处能谱。由图 5 可见, 由于 Ti 和 W 在样品 TW 层和样品 TWA 层中的浓度不同, 所以图 5 中显示颜色深度不同。Al 主要分布在样品 TWA 层中, 在基体层中也观察到了微量的 Al, 表明 Al 元素产生了少量的扩散, 但由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  较为稳定, 所以扩散作用较弱。通过观察 W 元素的能谱图可以发现 W 在界面处出现了块状聚集的现象, 在图 4c 中表现为界面处灰白色块状聚集, 分析聚集现象产生的原因为: 2 层

的金属黏结相和 WC 存在浓度梯度, 样品 TW 层和样品 TWA 层中金属黏结相和 WC 的体积含量差距是物质迁移的驱动力。同时 WC 与 Co 和 Ni 的润湿性良好, 烧结过程中形成熔融黏结剂。此外微波烧结的基本原理是微波直接作用于物质分子, 使极性分子取向运动剧烈碰撞摩擦产生热量, 完成烧结。微波促进分子运动的同时也使得物质扩散运动更加活跃, 所以微波烧结方法也进一步促进了熔融黏结剂的形成和迁移。通过图 4 可以观察到

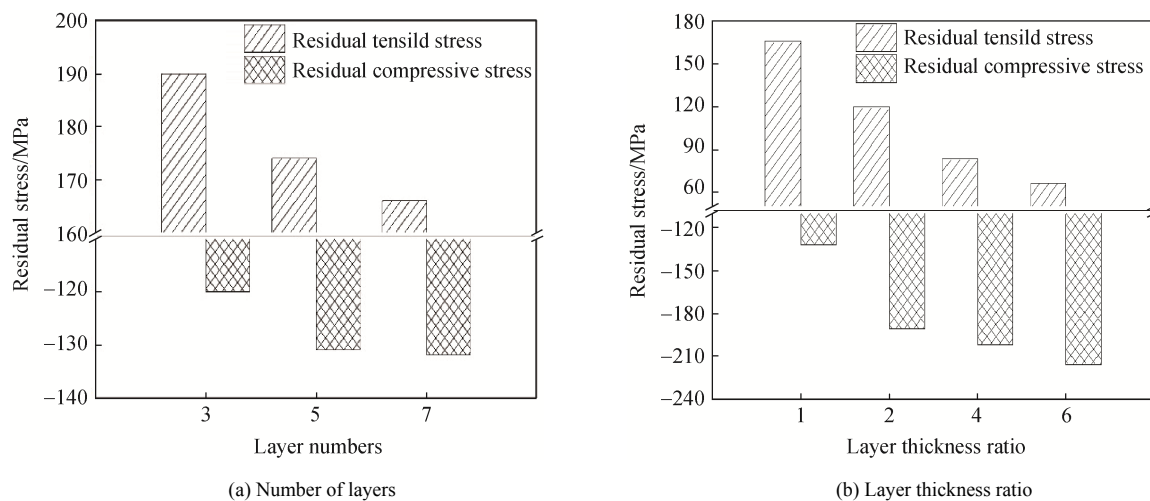


图3 叠层复合陶瓷材料最大径向应力与层数和层厚比相互关系曲线

Fig. 3 Maximum radial stress in laminated composite ceramic materials as a function of number of layers and layer thickness ratio

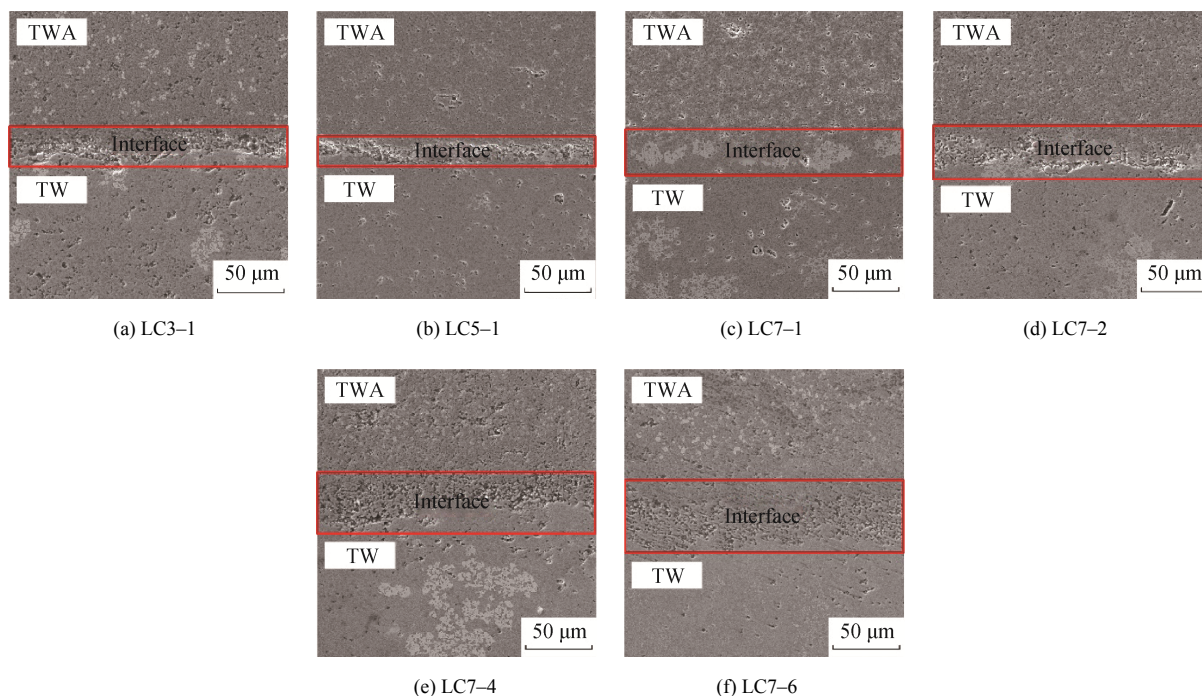


图4 不同层数及层厚比的叠层复合陶瓷材料界面处的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images at interface of stacked composite ceramic materials with different number of layers and layer thickness ratio

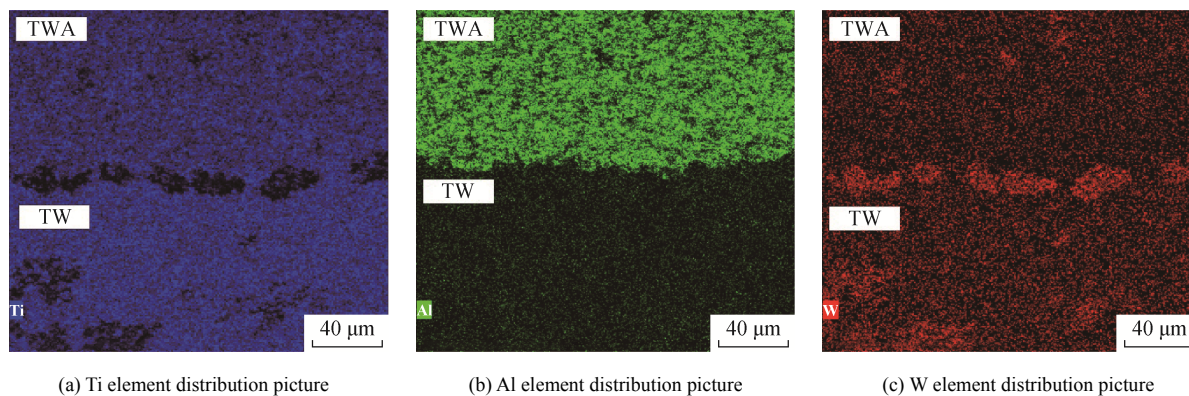


图5 叠层复合陶瓷材料 LC7-1 界面处能谱

Fig. 5 Energy spectra at the interface of LC7-1 laminated composite ceramic material

在叠层复合陶瓷材料 2 层的交界处存在一些缺陷, 因此熔融黏结剂在从样品 TW 层向样品 TWA 层迁移的过程中填补了此处的缺陷, 形成聚集现象。由于缺陷的减少, 以及熔融黏接剂的共同作用, 形成了一种强结合界面, 有利于提高叠层复合陶瓷材料整体的强度。

图 6 为叠层复合陶瓷材料 LC7-2 断面 SEM 照片。由图 6b 可见, 界面上方区域是样品 TWA 层, 界面下方区域的是样品 TW 层。样品 TW 层和样品 TWA 层之间界面过渡情况良好, 界面结合情况良好。层内晶粒细小, 大小均匀, 没有表现出晶粒生长的各向异性, 这归结于微波烧结在更低的烧结温度和更短

的保温时间的烧结条件下, 抑制了晶粒表面扩散及晶粒粗化。放大的样品 TWA 层的断面 SEM 图像如图 6a 所示, 通过观察可以发现样品 TWA 层的断裂方式是沿晶断裂和穿晶断裂的混合模式, 以沿晶断裂为主, 未发现明显的晶界, 断口表面粗糙, 并且存在一些气孔等缺陷。放大的样品 TW 层的断面 SEM 照片如图 6c 所示。样品 TW 层晶形规则, 晶界明显, 断口表面较为平整, 主要断裂方式为穿晶断裂, 断面也存在一些较小的气孔等缺陷。因此叠层复合陶瓷材料的断裂模式为样品 TW 层穿晶断裂和样品 TWA 层沿晶断裂的交替断裂模式, 不仅有利于提高材料的断裂韧度, 而且有利于提高材料整体的强度。

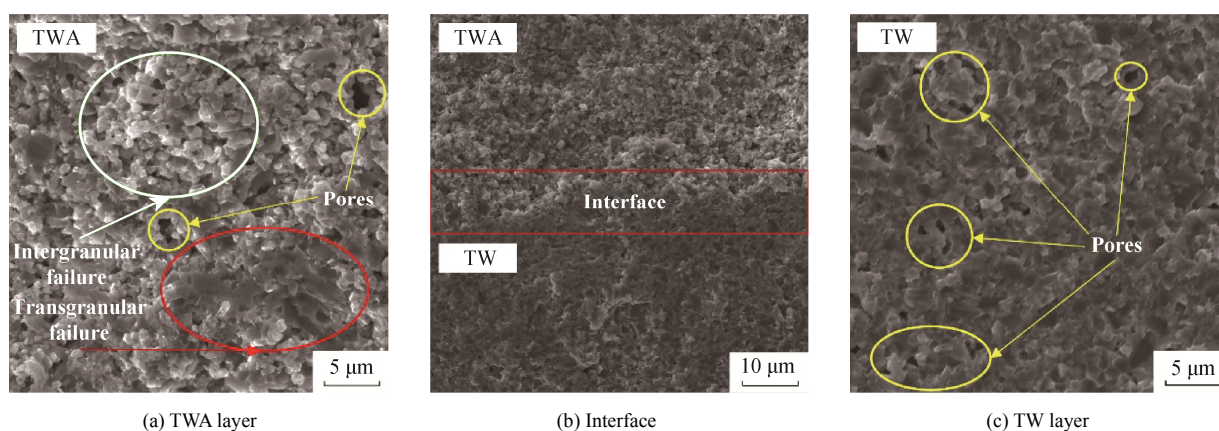


图 6 叠层复合陶瓷材料 LC7-2 断面 SEM 照片

Fig. 6 Cross-sectional SEM images of LC7-2 of laminated composite ceramic material

图 7 为叠层陶瓷复合材料 LC7-1 中抛光表面的典型裂纹。由图 7a 可见, 样品 TW 层裂纹在扩展过程出现了裂纹桥联、分叉和偏转的现象, 一方面在这些裂纹行为的综合作用下损耗了更多裂纹扩展的能量, 具有较强的抑制裂纹扩展作用; 另一方面样品 TW 层内存在的残余拉应力有较弱的促进裂纹扩展作用, 并且随着残余拉应力减小, 这种影响逐渐

减弱。综合两方面的作用, 样品 TW 层的断裂韧度随层数增加而逐渐提高。随层厚比增加时残余拉应力已经降低到较低水平, 其对裂纹扩展的作用可以忽略, 所以此时样品 TW 层断裂韧度没有明显变化。图 7b 为 2 层界面处裂纹图像, 裂纹在从样品 TW 层延展至样品 TWA 层的过程中出现了裂纹桥联和偏转的现象。由图 7c 可见, 样品 TWA 层裂纹在扩展

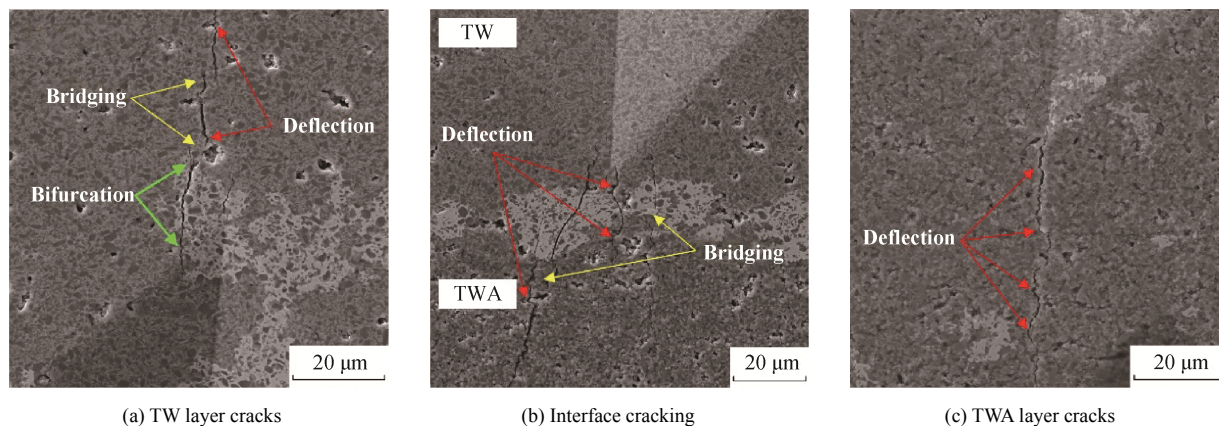


图 7 叠层复合陶瓷材料 LC7-1 抛光表面裂纹

Fig. 7 Polished surface cracks of LC7-1 laminated composite ceramic

过程则出现了大量裂纹偏转现象,更加曲折的裂纹扩展路径可以消耗更多扩展能量,同时结合样品 TWA 层的残余压应力,综合作用来抑制裂纹扩展,缩短裂纹长度,提高样品 TWA 层的断裂韧性。

### 3 结论

1) 采用微波烧结方法实现了叠层 Ti(C,N)复合陶瓷材料的快速致密化制备和显著增韧。随着层数和层厚比增加,材料表层硬度变化较小,断裂韧性先大幅升高后小幅降低;基体层硬度逐渐升高,断裂韧性先小幅升高后稳定。当叠层陶瓷材料的层数为 7、层厚比为 4 时,综合力学性能最优:其相对密度为 97.54%、表层硬度为 12.71 GPa、断裂韧性为  $10.37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  (均质材料的 2.3 倍)、基体层硬度为 13.10 GPa、断裂韧性为  $7.75 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  (均质材料的 1.7 倍)。

2) 有限元方法分析结果表明:残余应力由边缘向芯部逐渐提高。在靠近芯部的大部分区域,应力分布较为均匀。在边缘位置应力趋近于 0,应力梯度大。随着层数和层厚比的增加,表层残余压应力不断提高、基体层残余拉应力不断降低,随层厚比增加时,残余应力的变化更为显著。

3) 随着层数和层厚比的增加,材料缺陷逐渐减少、界面结合情况良好。样品 TW 层存在裂纹偏转、分叉和桥联,样品 TWA 层主要为裂纹偏转。通过能谱分析发现,微波烧结降低分子活化能,促进物质扩散的优势促成了界面处特殊的 WC 聚集现象,形成了一种强结合界面。

4) 叠层复合陶瓷材料的断裂方式为样品 TW 层穿晶断裂和样品 TWA 层沿晶断裂相结合的一种新的混合断裂形式,这不仅有利于提高材料的断裂韧性,而且有利于提高材料的整体强度。断面发现晶粒呈现细小均匀和无各向异性的特征,这是由于微波烧结更低的烧结温度和更短的保温时间抑制了晶粒表面扩散及粗化。

#### 参考文献:

[1] XIAO J H, XIONG W H, LIN S J, et al. Review on the preparation and application of Ti(C,N)-based cermet composite[J]. Mater Rev, 2010, 24(5): 21–27.

[2] PENG Y, MIAO H Z, PENG Z J. Development of Ti(C,N)-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism[J]. Int J Refract Met H, 2013, 39(7): 78–89.

[3] HEYDARI L, LIETOR P F, CORPAS, 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.

[4] 董定乾, 杨伟, 时凯华, 等. Ti(C,N)基金属陶瓷增韧方法的研究现状及展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(2): 57–62. DONG Dingqian, YANG Wei, SHI Kaihua, et al. Rare Metals Cem Car (in Chinese). 2020, 48(2): 57–62.

[5] FANG Y H, ZHAO X R, ZHANG M X, et al. Effect of ZrO<sub>2</sub> whiskers on the microstructure and mechanical properties of a Ti(C,N)-based cermet cutting tool material[J]. Int J Appl Ceram Tec, 2019, 16(4): 1347–1355.

[6] SHANKAR E, PRABU S B. Microstructure and mechanical properties of Ti(C,N) based cermets reinforced with different ceramic particles processed by spark plasma sintering[J]. Ceram Int, 2017, 43(14): 10817–10823.

[7] 刘爱军. 双结构 Ti(C,N)基金属陶瓷组织与性能的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018. LIU Aijun. Microstructure and properties of dual-structure Ti(C,N)-based cermets (in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, 2018.

[8] KANG X Y, NAN L, HE Y H, et al. Influence of ZrC addition on the microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of Ti(C,N)-based cermets[J]. Ceram Int, 2018, 44(10): 11151–11159.

[9] MINATTO F D, MILAK P, DE NONI A, et al. Multilayered ceramic composites—a review[J]. Adv Appl Ceram, 2014, 114(3): 127–138.

[10] BERMEJO, R. "Toward seashells under stress": Bioinspired concepts to design tough layered ceramic composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(13): 3823–3839.

[11] SUN J L, LIU C X, ZHANG R, et al. Self healing ability and strength recovery of different laminated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cutting tool composites[J]. Ceram Int, 2020, 46(12): 20463–20471.

[12] LIU Z, WEI C C, WANG P, et al. Enhanced mechanical properties of laminated ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics with porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interface[J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 17003–17009.

[13] 员冬玲, 邓建新, 段振兴. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(W,Ti)C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 对称型叠层陶瓷的结构设计和力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(8): 1148–1152. YUAN Dongling, DENG Jianxin, DUAN Zhenxing. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(8): 1148–1152.

[14] 成来飞, 孙孟勇, 范尚武, 等. 层状 SiC/BN 陶瓷的制备及抗冲击性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 239–245. CHENG Laifei, SUN Mengyong, FAN Shangwu, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(2): 239–245.

[15] BAZHIN P M, KONSTANTINOV A S, CHIZHIKOV A P, et al. Laminated cermet composite materials: the main production methods, structural features and properties (review)[J]. Ceram Int, 2021, 47(2): 1513–1525.

[16] 江涛. 层状陶瓷复合材料的制备技术及其研究发展现状和趋势[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(8): 2475–2491. JANG Tao. Bull Chin Ceramic Soc (in Chinese), 2019, 38(8): 2475–2491.

[17] LIU C X, SUN J L, LI G, et al. Fabrication, mechanical properties and fracture behaviors of the laminated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub>-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN-MgO ceramic composite[J]. Ceram Int, 2020, 46(1): 857–865.

[18] WEI C C, LIU Z, ZHANG Z Y, et al. High toughness and R-curve behaviour of laminated SiC/graphite ceramics[J]. Ceram Int, 2020, 46(14): 22973–22979.

[19] LI H Q, CHEN W, ZHAO Z Q, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Mo-laminated composites[J]. Materials, 2022, 15(8): 2772.

- [20] GOTOR F J, BERMEJO R, CORDOBA J M, et al. Processing and characterisation of cermet/hardmetal laminates with strong interfaces[J]. *Mater Des*, 2014, 58: 226–233.
- [21] LI Y Z, ZHAO J. Preparation and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  sandwich nanocomposite ceramic tool materials[J]. *Adv Mater Res*, 2010, 97: 1126–1129.
- [22] OGHBAEI M, MIRZAEI O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 494(1–2): 175–189.
- [23] 张帆, 王鑫, 张良, 等.  $\text{ZrO}_2$  陶瓷的微波烧结制备及其性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019(3): 353–357.  
ZHANG Fan, WANG Xin, ZHANG Liang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019(3): 353–357.
- [24] YIN Z B, YAN S W, XU W W, et al. Microwave sintering of  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ -based cermet cutting tool material[J]. *Ceram Int*, 2017, 44(1): 1034–1040.
- [25] HU H P, CHENG Y, YIN Z B, et al. Mechanical properties and microstructure of  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  based cermet cutting tool materials fabricated by microwave sintering[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(10): 15017–15023.
- [26] ZHANG H A, GU S Y, YI J Y. Fabrication and properties of  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  based cermets reinforced by nano-CBN particles[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(6): 4587–4591.
- [27] XIAO S Q, GONG M F. Microstructure evolution and sintering kinetics of  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ -based cermet[J]. *J Phys Conf Ser*, 2021, 1777(1): 012069.
- [28] 殷增斌, 叶佳冬, 朱智勇, 等. 成型压力对微波烧结的复杂  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  基金属陶瓷刀具力学性能和显微结构的影响[J](Eng). *硅酸盐学报*, 2020, 48(12): 1906–1913.  
YIN Zengbin, YE Jiadong, ZHU Zhiyong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(12): 1906–1913.
- [29] CHENG Y, SUN S S, HU H P. Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$  micro-composite ceramic tool materials by microwave sintering and their microstructure and properties[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(10): 16761–16766.
- [30] 周文, 周后明, 陈闻.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{TiC}$  对称型叠层陶瓷刀具的切削性能[J]. *机械工程材料*, 2015, 39(1): 68–76.  
ZHOU Wen, ZHOU Houming, CHEN Wen. *Mater Mech Eng (in Chinese)*, 2015, 39(1): 68–76.
- [31] 刘宁.  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 基金属陶瓷材料[M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2009.
- [32] SONG Y J, YI M D, ZHANG G Q, et al. Design and synthesis of a novel ceramic coating-like tool material[J]. *Ceram Int*, 2020, 47(3): 4206–4216.
- [33] 陈闻, 周后明, 邓建新. 仿生叠层陶瓷刀具的研究现状与发展[J]. *机械工程材料*, 2013, 37(9): 1–5.  
CHEN Wen, ZHOU Houming, DENG Jianxin. *Mater Mech Eng (in Chinese)*, 2013, 37(9): 1–5.
- [34] MICHELIN D, HOTZA D, JANSSEN R, et al. Processing and properties of tape-cast alumina/zirconia laminates composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(12): 3462–3465.
- [35] 赵岩.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  微叠层复合陶瓷刀具的研制及切削性能研究[D]. 山东: 山东大学, 2013.  
ZHAO Yan. Study on development of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  micro-laminated composite ceramic tools and cutting performance (in Chinese, dissertation). Shandong: Shandong University, 2013.