

添加剂 Nb 和烧结温度对 ZrN 粉末材料性能的影响

吴峥强

广东轻工职业技术学院机电技术学院, 广州 510300

✉通信作者, E-mail: chenqinn529393@126.com

摘要 在 ZrN 粉末中添加 Nb 粉, 经热压烧结得到 Nb-ZrN 粉末材料, 研究添加剂 Nb 与烧结温度对 Nb-ZrN 材料烧结和力学性能的影响。结果表明: 提高烧结温度有利于加快材料的致密化, Nb-ZrN1480 粉末出现了 1 个致密化速率峰, 其它粉末材料还生成了另外 2 个小的致密化速率峰, 烧结 Nb-ZrN1680 粉末的相对密度达到 98.6%。各粉末材料的 X 射线衍射谱图中都存在 ZrO₂ 衍射峰, 添加剂 Nb 在烧结阶段全部溶入 ZrN 内。添加 Nb 后, ZrN 晶格常数减小, 随烧结温度上升, ZrN 晶格常数基本保持稳定。纯 ZrN 材料表现为沿晶断裂, 添加 Nb 后, 粉末材料发生穿晶断裂, 气孔数明显降低。

关键词 粉末材料; 添加剂; 烧结温度; 相对密度; 力学性能

分类号 TB333

Effects of additive Nb and sintering temperature on the properties of ZrN powder materials

WU Zheng-qiang

School of Mechatronics, Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China

✉Corresponding author, E-mail: chenqinn529393@126.com

ABSTRACT The Nb-ZrN powder materials were prepared by hot pressing sintering, adding Nb powders as the additive in ZrN matrix. Effects of additive Nb and sintering temperature on the sintering and mechanical properties of ZrN powder materials were researched. The results show that, the increase of sintering temperature benefits the material densification, a densification rate peak is present in Nb-ZrN1480 powder materials, and two other small rate peak appear in other Nb-ZrN powder materials. The relative density of Nb-ZrN1680 powders after sintering can achieve as high as 98.6%. The diffraction peak of ZrO₂ is found in X-ray diffraction spectra of all Nb-ZrN powders, the additive Nb dissolves into the ZrN matrix in sintering stage. After adding Nb as the additive, the ZrN lattice constant reduces and then remains stable with the increase of sintering temperature. Pure ZrN shows the intergranular fracture, the Nb-ZrN powder materials exhibit the transgranular fracture, and the number of pore is decreased obviously.

KEY WORDS powder materials; additives; sintering temperature; relative density; mechanical properties

收稿日期: 2018-10-19

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2019.04.003; <http://journals.ustb.edu.cn>

氮化物半导体、双金属氮化物、氧氮化物与过渡金属氮化物等受到了众多学者的广泛关注^[1-3]。ZrN 是一种面心立方结构晶体，ZrN 粉末材料的特殊结构及性能使其在航空航天、电子元件、机械制造等多种领域获得了大量应用^[3-8]。但是，氮化物材料在制备过程中需要较高的烧结温度，且易出现材料相对密度达不到要求的问题，需要在烧结过程中通入惰性气体进行保护，由此导致对氮化物的研究无法到达碳化物与氧化物的水平^[9-11]。有学者在文献中指出，可将 Cr、Ni 等低熔点金属添加到 ZrN 中，改善材料润湿性能，增加氮空位数量，提高材料烧结性能并使烧结温度下降，但是该法依然存在由于闭气孔积累引起氮逸出的问题，从而使氮化物在高温烧结过程中出现气孔率明显提高的现象^[12-13]。徐晓明等^[14]在 ZrN 内加入适量 Ti 与 Zr，并对混合粉末进行烧结，发现经 1700 °C 烧结后材料的相对密度可达 98%。随着氮空位数量的上升，固态传质也变得更加容易，有助于材料致密化程度的提高^[15]。本文在 ZrN 基体粉末中加入 Nb 添加剂，并对其进行热压烧结处理得到 Nb-ZrN 粉末材料，探讨了添加剂与烧结温度对 ZrN 粉末材料烧结和力学性能的影响。

1 实验材料与方法

ZrN 粉末为基体原料，纯 Nb 粉末为添加剂，由蒂姆（北京）新材料科技有限公司提供，ZrN 粉末颗粒尺寸为 2~10 μm，并含有少量 ZrO₂，纯 Nb 粉末颗粒尺寸介于 5~20 μm 之间。根据表 1 中的材料组成进行称料，并加入乙醇，利用硬质合金对其进行湿磨混合处理 24 h，将所得混合物放入 MVR 型旋转抽真空蒸发器（浙江环诺蒸发器有限公司）进行超声加热干燥，再过 100 目筛，接着把干燥后的粉末装填到表面涂覆了氮化硼的石墨模具内，并将其转移至 ZR-10-10 型真空/可控热压烧结炉（沈阳北真真空科技有限公司）内进行热压烧结，加热速率 20 °C/min，压力 25 MPa，最终制得 Nb-ZrN 粉末材料。如表 1 所示，对烧结过程中的各时间点烧结温度进行记录，其中，Nb-ZrN 表示 Nb 和 ZrN 混合粉末材料，序号中的数字表示烧结温度。对打磨后粉末材料的棱角进行 45°倒角处理，之后将粉末材料表面抛光，并在无水乙醇中超声清洗 10 min，随后进行干燥处理。

利用排水浸渍法在 TG328 型光电分析天平上测量制备得到的粉末材料相对密度。采用 XRD6100

型 X 射线衍射仪（岛津企业管理有限公司）表征原料粉末与粉末材料的物相结构，并分析材料成分。利用扫描电镜观察粉末材料的微观形貌。按照 GB/T16534-1996 标准，使用 HBV30 型布维氏硬度计测试材料硬度，载荷为 9.5 N、保压时间为 20 s。通过 LK-100C 型万能力学性能测试仪（力控仪器精密制造万能测试机）测量粉末材料的弹性模量、断裂韧性和屈服强度。

表 1 Nb-ZrN 粉末材料组成及对应烧结温度

Table 1 Composition of Nb-ZrN powder materials and the corresponding sintering temperature

材料编号	材料组成 (质量分数) / %		烧结温度 / °C
	Nb	ZrN	
ZrN1580	0	100	1580
Nb-ZrN1480	8	92	1480
Nb-ZrN1580	8	92	1580
Nb-ZrN1680	8	92	1680

2 结果与分析

2.1 Nb-ZrN 粉末材料致密化

图 1 显示了对粉末材料进行热压烧结时在不同时间点对应的致密化速率，图 2 给出了对应的粉末材料扫描电子显微形貌。根据图 1 和图 2 可知，提高粉末材料的烧结温度可加快材料的致密化进程。Nb-ZrN1480 粉末材料只出现了 1 个致密化速率峰值，该峰是由烧结前期材料中气孔发生变化引起的，是粉末颗粒间相互接触、靠拢、键合与重排的结果；在 Nb-ZrN1580、Nb-ZrN1680 和 ZrN1580 粉末材料的致密化速率曲线中还出现了另外二个小峰，这可能是由烧结中后期粉末材料中气孔结构发生改变引起的，也可能与粉末材料中气孔发生闭合存在较大关系。Nb-ZrN1480 粉末材料在保温保压处理前便出现致密化峰，因此不会出现闭气孔逃逸的现象；Nb-ZrN1580 粉末材料的最大致密化速率出现在保温保压处理之前，之后还形成了二个拐点，这可能是由于在烧结阶段材料内的气孔发生缩小与闭合引起的；Nb-ZrN1680 粉末材料与 Nb-ZrN1580 粉末材料的气孔消除过程相似，都比较缓慢。

2.2 Nb-ZrN 粉末材料物相分析

利用 X 射线衍射分析烧结 Nb-ZrN 材料的物相成分，结果如图 3 所示。由图可知，各 Nb-ZrN 粉末材料的 X 射线衍射谱图中都存在 ZrO₂ 衍射峰，这是由于 ZrN 原材料本身在烧结期间发生

氧化引起的; 同时未在衍射谱图上观察到 Nb 衍射峰, 可以推断 Nb 在烧结阶段全部溶解进入了 ZrN 内。

通过 X 射线衍射谱计算得到四种 Nb-ZrN 粉末材料的晶格常数依次为: 0.4526, 0.4523, 0.4521 和 0.4527。相对于纯 ZrN, 加入 Nb 之后, ZrN 晶格常数变小; 当烧结温度上升后, ZrN 相晶格常数也发生了减小的现象。这主要是因为 Nb 原子半径比 Zr 原子半径更小, 在固溶过程中, Nb 原子进入 ZrN 的晶格内, 使 ZrN 晶格常数也随之降低。考虑到实际加入 Nb 的含量很小, 最终 Nb-ZrN1480、Nb-ZrN1580、Nb-ZrN1680 粉末材料中的 ZrN 晶格常数并未发生显著改变。

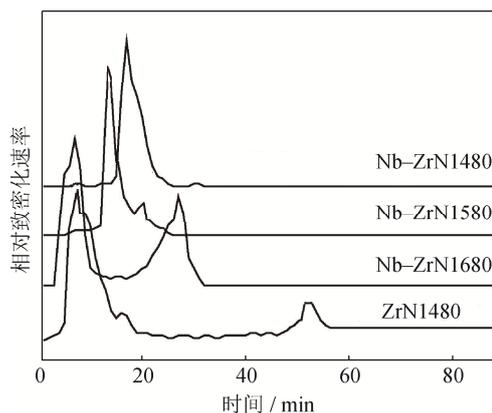


图 1 Nb-ZrN 粉末材料致密化速率与烧结温度的关系
Fig.1 Relationship between densification rate and sintering temperature of Nb-ZrN powder materials

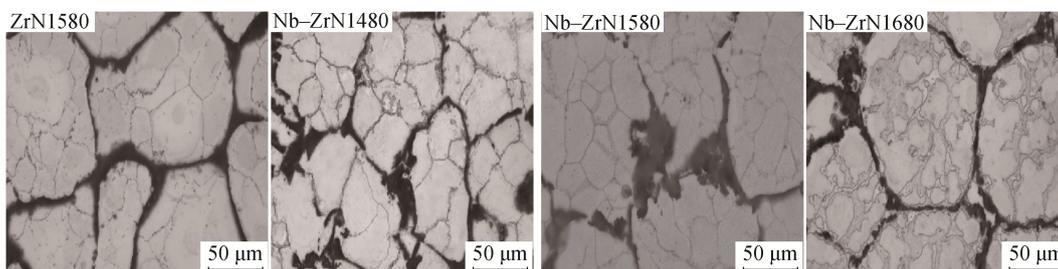


图 2 Nb-ZrN 粉末材料扫描电子显微形貌
Fig.2 Scanning electron microscopy images of Nb-ZrN powder materials

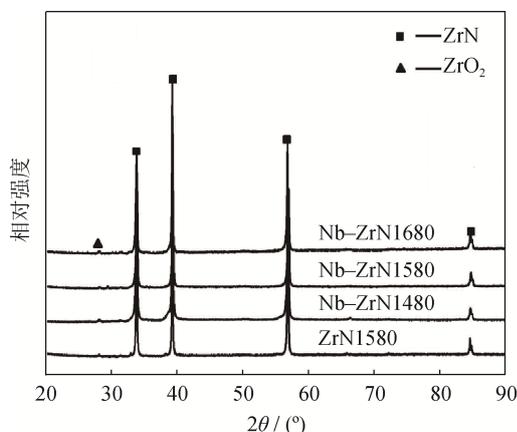


图 3 Nb-ZrN 粉末材料物相分析
Fig.3 Phase analysis of Nb-ZrN powder materials

2.3 Nb-ZrN 粉末材料性能分析

对 Nb-ZrN 粉末材料进行物理性能测试, 结果如表 2 所示, 其中 Nb-ZrN1680 粉末材料的烧结相对密度高达 98.6%。结合图 1 分析, 粉末材料相对密度的提高与材料闭气孔排除过程存在密切关联, Nb-ZrN1480 粉末材料在烧结期间不会发生闭气孔排除的过程, 因此其相对密度最小; Nb-ZrN1580 粉末材料的气孔排除速率最快, 因此能够达到最大的相对密度, Nb-ZrN1680 粉末材料和 ZrN1580 粉末材料只能以较慢的速率排除气孔, 因此这两者比 Nb-ZrN1580 粉末材料的相对密度更小。在粉末材料的烧结过程中, Nb 溶入氮化合物中, 也能在一定程度上降低粉末材料中形成的封闭孔数量, 有助于材料相对密度的提高。

表 2 Nb-ZrN 粉末材料的物理和力学性能

Table 2 Physical and mechanical properties of Nb-ZrN powder materials

材料编号	相对密度 / %	弹性模量 / GPa	维氏硬度 / GPa	断裂韧性 / (MPa·m ^{1/2})	屈服强度 / MPa
ZrN1580	97.8	232	10.4	4.2	108
Nb-ZrN1480	97.1	266	12.3	5.8	286
Nb-ZrN1580	98.6	252	11.2	6.6	412
Nb-ZrN1680	98.0	248	11.8	6.2	336

把 Nb 加入 ZrN 粉末材料后, 随着烧结温度的上升, 材料中氮空位浓度增大, 材料弹性模量逐渐变小, 但依然比纯 ZrN 具有更高的弹性模量; Nb 添加对材料硬度没有显著改变, 比纯 ZrN 略有升高; Nb-ZrN1580 粉末材料的断裂韧性和屈服强度达到最大, 继续提高烧结温度, 材料相对密度提高, 但力学强度减小。

图 4 显示了不同温度烧结得到的 Nb-ZrN 粉末材料断口形貌。由图可知, 纯 ZrN 材料主要表现为

沿晶断裂, 并且在晶粒内还形成了部分气孔。当把 Nb 加入到材料中后, 粉末材料表现为穿晶断裂形式, 气孔数也明显降低, 同时随着烧结温度的提高, 材料中的晶粒出现了明显的长大。Nb-ZrN 材料比纯 ZrN 具有更高的断裂韧性, 并在 1580 °C 下烧结达到最高断裂韧性, 此时 Nb-ZrN1580 力学强度与相对密度都达到最大值, 表现为穿晶断裂形式。当烧结温度提高到 1680 °C 时, 粉末材料的相对密度虽然有所提高, 但此时晶粒长大明显, 引起材料断裂韧性的下降。

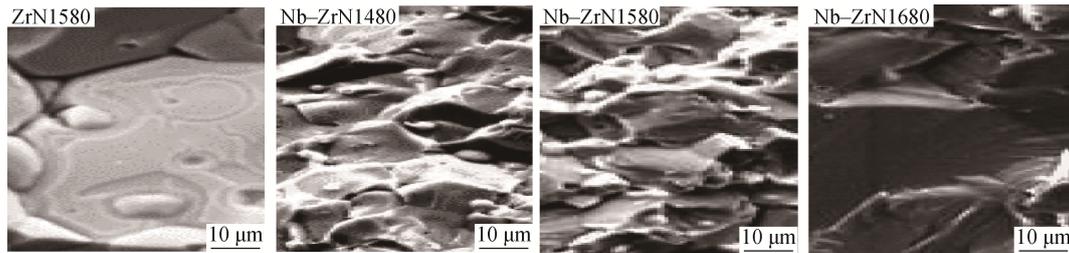


图 4 Nb-ZrN 粉末材料断口形貌

Fig.4 Fracture morphology of Nb-ZrN powder materials

3 结论

(1) 提高烧结温度有利于加快材料致密化, Nb-ZrN1480 粉末出现了 1 个致密化速率峰, 其它粉末材料还生成了另外 2 个小的致密化速率峰。

(2) 各粉末材料的 X 射线衍射谱图中都存在 ZrO₂ 衍射峰, 添加剂 Nb 在烧结阶段全部溶于 ZrN 内。添加 Nb 后, ZrN 晶格常数减小, 随烧结温度上升, ZrN 晶格常数基本保持稳定。

(3) 烧结 Nb-ZrN1680 粉末的相对密度达到 98.6%, 纯 ZrN 材料表现为沿晶断裂, 添加 Nb 后, 粉末材料发生穿晶断裂, 气孔数明显降低。

参考文献

- [1] Su G K, Tan D W, Guo W M, et al. Preparation of Si₃N₄-ZrSi₂-ZrN-BN ceramic by reactive hot pressing and its processing properties. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(6): 823
(苏国康, 谭大旺, 郭伟明, 等. 反应热压烧结 Si₃N₄-ZrSi₂-ZrN-BN 陶瓷及其加工性能. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 823)
- [2] Lü L, Yu Z M. Preparation and properties of TiN/ZrN anti-erosion multilayer coatings. *Mater Res Appl*, 2016, 10(1): 28
(吕亮, 余志明. TiN/ZrN 抗冲蚀多层膜制备及其性能研究. 材料研究与应用, 2016, 10(1): 28)
- [3] Lei R S, Chen G R, Wang M P. Effect of Nb solute concentration on crystallite size refinement and strength

enhancement in mechanically alloyed Cu-Nb alloys. *Rare Met Mater Eng*, 2018, 47(9): 2607

- [4] Zhang Z, Yao X X, Ge P. Phase-field simulation of microstructures of Ti-Nb alloys in laser powder deposition additive manufacturing. *Ordn Mater Sci Eng*, 2018, 41(5): 1
(张昭, 姚欣欣, 葛芃. Ti-Nb 合金激光粉末沉积增材制造显微组织的相场模拟. 兵器材料科学与工程, 2018, 41(5): 1)
- [5] Yang Y, Jia J B, Liu W C, et al. Vacuum hot-pressing sintering processes for a powder metallurgy Ti-22Al-25Nb alloy. *China Mech Eng*, 2018, 29(10): 1227
(杨越, 贾建波, 刘文超, 等. 粉末冶金 Ti-22Al-25Nb 合金的真空热压烧结工艺. 中国机械工程, 2018, 29(10): 1227)
- [6] Liu H, Ma H W, Li X C, et al. Effect of ZrN-Sialon composite powder on properties of Al₂O₃-C refractory. *J Synth Cryst*, 2018, 47(2): 280
(刘贺, 马鸿文, 李小超, 等. ZrN-Sialon 复相粉体对 Al₂O₃-C 耐火材料性能的影响. 人工晶体学报, 2018, 47(2): 280)
- [7] Mao S B, Zhang L, Zhang S H. Influence of substrate bias voltage on microstructures and mechanical properties of ZrN coatings. *Chin J Vac Sci Technol*, 2017, 37(9): 916
(毛绍宝, 张林, 张世宏. 基体偏压对 ZrN 涂层微观结构及力学性能的影响. 真空科学与技术学报, 2017, 37(9): 916)
- [8] Guo Y, Liu Z M, Su P F, et al. Microstructure and mechanical properties of nitride dispersion strengthened ferrite-based alloy. *Powder Metall Technol*, 2016, 34(5): 361
(郭昉, 刘祖铭, 苏鹏飞, 等. 氮化物弥散强化铁基合金的显微组织和力学性能研究. 粉末冶金技术, 2016, 34(5): 361)

(下转第 263 页)

浓度扩散驱动力是脉冲电流烧结过程的主导驱动力, 提高热扩散能力和浓度扩散通量可显著提高烧结过程驱动力。

(3) 非等径颗粒的烧结驱动力远远大于等径颗粒, 可以将不同的粉末进行混合烧结, 从而提高烧结效率。

参 考 文 献

- [1] Antou G, Guyot P, Pradeilles N, et al. Identification of densification mechanisms of pressure-assisted sintering: application to hot pressing and spark plasma sintering of alumina. *J Mater Sci*, 2015, 50(5): 2327
- [2] Hulbert D M, Anders A, Andersson J, et al. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering. *Scr Mater*, 2009, 60(10): 835
- [3] Roetzel W, Putra N, Das S K. Experiment and analysis for non-Fourier conduction in materials with non-homogeneous inner structure. *Int J Therm Sci*, 2003, 42: 541
- [4] Nowacki W. Dynamical problem of thermodiffusion in solids I. *Bull Acad Polon Sci Sér Sci Tech*, 1974, 22: 55
- [5] Nowacki W. Dynamical problem of thermodiffusion in solids II. *Bull Acad Polon Sci Sér Sci Tech*, 1974, 22: 205
- [6] Nowacki W. Dynamical problem of thermodiffusion in solids III. *Bull Acad Polon Sci Sér Sci Tech*, 1974, 22: 257
- [7] Jiang R Q. *Transient Impact Effects in Heat Conduction, Mass Diffusion, and Momentum Transfer*. Beijing: Science Press, 1997
(姜任秋. 热传导、质扩散与动量传递中的瞬态冲击效应. 北京: 科学出版社, 1997)
- [8] Sherief H H, Hamza F A, Saleh H A. The theory of generalized thermoelastic diffusion. *Int J Eng Sci*, 2004, 42: 591
- [9] Zhang L, Zhang X M, Chu Z X, et al. Effect of heat wave at the initial stage in spark plasma sintering. *SpringerPlus*, 2016, 5: 838
- [10] Olevsky E A, Froyen L. Impact of thermal diffusion on densification during SPS. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(Suppl 1): S122
- [11] Huai X L, Jiang R Q, Liu D Y, et al. Experimental and theoretical investigation on the non-fick effects during the rapid transit mass diffusion. *J Eng Thermophys*, 2000, 21(5): 595
(淮秀兰, 姜任秋, 刘登瀛, 等. 快速瞬态传质过程中非费克效应的实验与理论研究. 工程热物理学报, 2000, 21(5): 595)
- [12] Zhang L, Zhang X M, Zheng A J, et al. Influence of thermal diffusion flux on driving force in the initial stage of pulse electric current sintering. *Powder Metall Technol*, 2017, 35(2): 98
(张龙, 张晓敏, 郑安节, 等. 热扩散对脉冲电流烧结初期驱动力的影响. 粉末冶金技术, 2017, 35(2): 98)
- [13] Wang C, Cheng L F, Zhao Z. FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: Modelling and experimental validation. *Comput Mater Sci*, 2010, 49: 351
- [14] Kumar R, Ahuja S, Garg S K. Numerical analysis of the propagation characteristics of Stoneley waves at an interface between microstretch thermoelastic diffusion solid half spaces. *Lat Am J Solids Struct*, 2014, 11(13): 2408
- [15] Zhao S X, Song X Y, Wei C B, et al. Spark plasma sintering WC-Co mixed powders of various grain size matching. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2010, 15(1): 32
(赵世贤, 宋晓艳, 魏崇斌, 等. 放电等离子烧结不同粒径匹配的WC-Co混合粉末. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(1): 32)
-
- (上接第 258 页)
- [9] Yin Y, Ma B Y. The latest development of inorganic powder materials preparation by molten salt synthesis. *Rare Met Cem Carb*, 2016, 44(4): 66
(尹月, 马北越. 熔盐合成法制备无机粉末材料新进展. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(4): 66)
- [10] Lu F G, Qiu L X, Ding Z H, et al. High-pressure synthesis and properties characterization of ZrN-ZrB₂ nanocomposites. *Chin J High Press Phys*, 2011, 25(2): 104
(陆凤国, 邱利霞, 丁战辉, 等. ZrN-ZrB₂ 纳米复合材料的高压制备及性能表征. 高压物理学报, 2011, 25(2): 104)
- [11] Huang R X, Qi Z B, Sun P, et al. Effect of deposition temperature on structure and mechanical properties of ZrN nano-coatings. *J Xiamen Univ Nat Sci*, 2010, 49(5): 654
(黄若轩, 祁正兵, 孙鹏, 等. 沉积温度对纳米 ZrN 涂层结构及性能的影响. 厦门大学学报(自然科学版), 2010, 49(5): 654)
- [12] Xu Y S, Zheng L F, Lu M S, et al. Study on process and performance of TiN coating deposited onto cemented carbides cutting. *Hot Working Technol*, 2010, 39(6): 97
(徐玉松, 郑莉芬, 陆敏松, 等. TaC_p 增强 YG11C 合金表面改性工艺及性能研究. 热加工工艺, 2010, 39(6): 97)
- [13] Li F Q, Hong R J, Yu Z M, et al. Microstructure and corrosion resistance of Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer film deposited by cathodic ion plating in vacuum. *Mater Prot*, 2009, 42(10): 17
(李福球, 洪瑞江, 余志明, 等. 真空阴极离子镀膜法制备 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜. 材料保护, 2009, 42(10): 17)
- [14] Xu X M, Wang J, Zhao Y, et al. Effect of interface and preferred orientation on the hardness of TiN/ZrN multilayers. *Acta Phys Sin*, 2006, 55(10): 5380
(徐晓明, 王娟, 赵阳, 等. 界面和择优取向对 TiN/ZrN 纳米多层膜硬度变化的影响. 物理学报, 2006, 55(10): 5380)
- [15] He Z Y, Shan W R, Zhang Y Q, et al. Effects of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of calcium pyrophosphate/Ti-35Nb-7Zr composite. *Acta Mater Compos Sin*, 2017, 34(5): 1009
(何正员, 单文瑞, 张玉勤, 等. 烧结温度对焦磷酸钙/Ti-35Nb-7Zr 复合材料微观组织及力学性能的影响. 复合材料学报, 2017, 34(5): 1009)