

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

铁基金属陶瓷的制备工艺与耐磨性试验研究

Preparation and wear resistance of experimental study of iron- based
cermet

学 号： 201030451316

姓 名： 涂 乾

院（系）： 科技艺术学院

专 业： 无机非金属材料

指导教师： 夏光华

完成日期： 2014年5月

景德镇陶瓷学院毕业设计（论文）任务书

院（系） 科院 工程系

2014 年 2 月 28 日

专业	无机非金属材料	班级	10 无非（3）
学生姓名	涂乾	指导教师	夏光华
题目	铁基金属陶瓷的制备工艺与耐磨性试验研究		
<p>主要研究内容和设计技术参数：</p> <p>通过查阅相关文献，制定出试验方案，采用单因素实验法、正交试验法等方法设计出试验配方，考察球磨工艺、烧成工艺等因素对材料密度、硬度和耐磨性等性能的影响，并与铸造法制备的耐磨钢球进行对比，运用已有的理论知识分析实验过程中的实验现象和实验结果。</p>			
<p>基本要求（含成果要求）：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 设计试验方案； 2. 掌握计算方法； 3. 熟悉试验操作； 4. 学会分析试验现象和结果； 5. 归纳整理数据，找出规律； 6. 制备符合要求的样品。 			
<p>工作进度计划：</p> <p>第 1—2 周 查阅资料</p> <p>第 3 周 进行实验准备</p> <p>第 4—12 周 进行实验</p> <p>第 13—14 周 进行测试、数据整理与分析</p> <p>第 15—16 周 总结归纳，撰写论文</p>			

摘要

金属陶瓷材料具有高强度、高硬度、抗腐蚀、耐高温以及其优异的化学稳定性和耐磨性等优点，被人们广泛应用在许多领域，尤其是作为耐磨损类材料。

本论文采用粉末冶金液相烧结方法制备了铁基金属陶瓷，并就制备工艺、配料组成、不同添加剂对金属陶瓷性能的影响进行了研究。实验主要采用单因素实验法和正交试验法等方法设计出试验配方，利用粉末压片、真空干燥和真空烧结的方法制样。通过测试样品的体积密度和吸水率来判断烧结体的致密性，并用球磨的方法来测试其耐磨性。通过对样品的热处理来进一步提高金属陶瓷材料的强度和硬度，采用扫描电子显微镜（SEM）检测手段观察样品的显微结构。

实验结果表明：真空环境下，采用粉末冶金液相烧结方法制备 75Fe-2TiC-1C-12Mn-1Ni-1Mo-8Al₂O₃ 金属陶瓷，并添加了 1.5wt% 硅灰石、1wt% 煅烧高岭和 2.5wt% 硬脂酸锌，最终烧结温度为 1480℃，保温时间 1.5h 时，试样的体积密度达到理论密度的 92.5%，综合性能最佳。

关键词：金属陶瓷 粉末冶金 真空烧结 耐磨性

Abstract

Cermet material having high strength, high hardness, corrosion resistance , high temperature stability as well as its excellent chemical and abrasion resistance , etc., are widely used in many fields , particularly as wear resistant type material .

This paper was prepared by powder metallurgy liquid phase sintering of iron based cermet , and on preparation , ingredient composition, different additives on the properties of metal-ceramic were studied .The main single factor experiment Orthogonal experiment design methods such as test formulation , followed by the main use of powder compression, vacuum sintering process for the preparation of samples . The bulk density and water absorption by the test sample to determine the properties of the sintered body and a method using a ball mill to test the wear resistance. By heat-treating the sample to further increase the strength of the metal and the hardness of the ceramic material , using a scanning electron microscope detecting means to observe the microstructure of the sample.

The experimental results showed that: a vacuum environment , the use of liquid-phase sintering powder metallurgy method of preparation of 75Fe-2TiC-1C-12Mn-1Ni-1Mo-8Al₂O₃ cermet and wollastonite added 1.5% , 1% and 2.5% calcined kaolin hard zinc stearate , final sintering temperature was 1480 °C, holding time 1.5h, the bulk density of the sample reached 92.5% of the theoretical density , the best overall performance .

Keywords : Cermet Powder Metallurgy Vacuum Sintering Wear

目录

摘要	II
Abstract.....	III
1 前 言	1
2 文献综述	2
2.1 金属陶瓷的发展概况	2
2.1.1 TiC 金属陶瓷的发展概况	2
2.1.2 国内外 Fe-Al ₂ O ₃ 陶瓷基复合材料的研究现状	3
2.1.3 金属陶瓷润湿性的研究	3
2.2 组成成分对 TiC 基金属陶瓷组织和性能方面的影响	4
2.2.1 碳含量对金属陶瓷组织和性能的影响.....	4
2.2.2 钼含量对金属陶瓷组织和性能的影响.....	5
2.2.3 镍含量对金属陶瓷组织和性能的影响.....	6
2.2.4 铬含量对金属陶瓷组织和性能的影响.....	6
2.2.5 稀土元素对金属陶瓷组织和性能的影响.....	6
2.3 金属陶瓷增韧机制的研究	7
2.4 TiC 金属陶瓷的制备方法	8
2.4.1 粉末冶金方法	8
2.4.2 熔体浸渍法	9
2.4.3 反应铸造法	9
2.5 粉末冶金简介	9
2.5.1 粉末冶金的现状	9
2.5.2 粉末冶金的特点	10
2.5.3 粉末冶金的生产过程	10
2.5.4 粉末冶金的应用与分类	10
2.5.5 粉末冶金的技术改进	11
2.6 金属陶瓷的发展趋势	12
3 实验内容	14
3.1 实验过程	14
3.1.1 实验原料	14
3.1.2 仪器设备	14
3.1.3 工艺流程	16
3.1.4 试样的制备	17
3.1.5 烧结工艺	18
3.2 试样的测试	18
3.2.1 试样吸水率、体积密度的测定	18

3.2.2 试样耐磨性能测定	19
4 实验结果分析与讨论	19
4.1 压力和试样质量对试样的影响	20
4.2 烧结温度和配料组成对试样的影响	21
4.2.1 1480℃下的吸水率和体积密度测量结果与图形分析.....	21
4.2.2 1500℃下的吸水率和体积密度测量结果与图形分析.....	23
4.2.3 1520℃下的吸水率和体积密度测量结果与图形分析.....	25
4.3 保温时间对试样烧成外观的影响	26
4.4 添加剂对试样的影响	28
4.5 耐磨性实验研究	28
5 结论	31
6 经济分析	32
6.1 单位样品的原材料成本核算	32
6.2 能耗、水电设备折旧（设年产量为 2 万吨，固定资产投资 3 千万）	32
6.3 税收与利润	32
7 致谢	34
8 参考文献	35

1 前 言

金属陶瓷是一种复合材料，是由陶瓷和金属组成的一种材料，或是由粉末冶金方法制成的陶瓷与金属组成的复合材料。金属陶瓷兼有金属和陶瓷的各自优点，如既有金属的韧性和抗弯性，又有陶瓷的耐高温、高强度和抗氧化性能等。复合材料中金属和陶瓷相在三维空间上都存在界面的一类材料。

Al_2O_3 陶瓷因具有硬度高、耐高温、抗氧化、耐磨损等优良特性，成为当今世界上使用最为广泛的陶瓷材料之一，其复合材料，又具有相对高的强度和韧性，无论在航空航天等国防尖端技术领域，还是在机械、冶金、化工等工业领域，都有着广泛的应用。

但是陶瓷材料的脆性本质在很大程度上限制了它的发展和应用，为了更好的发挥陶瓷的优异性能，改善陶瓷脆性，提高其强度、韧性成了陶瓷研究的核心问题。陶瓷增韧已得到广泛的研究，目前业界已经建立了相变增韧、弥散强化、纤维增韧等等多种强化、增韧方法和技术。

近年来在提高 Al_2O_3 陶瓷韧性的研究中，利用金属间化合物作为第二相来增韧氧化铝已成为研究热点之一，并取得了重要的研究成果。其中，铁-铝系金属间化合物因为具有优异的耐高温、抗氧化、耐磨损等优良的特性，而且与 Al_2O_3 陶瓷有良好的物理、化学相容性和润湿性，因此可以作为很好的陶瓷材料的增韧相。

磨损是零件材料失效的三种主要原因之一。根据不完全统计，能源的 1/3 到 1/2 消耗于摩擦与磨损。对于材料来说，约 80% 的零件失效是由磨损引起的。随着社会的不断发展，在一些使用条件差（如使用温度高、润滑性差等）的情况下，对材料的耐磨性能要求越来越高^[1]。所以我们想要研究出一些耐磨性好、成本低、适合大量生产的产品。

本试验中将以 Fe 为基体，以 Al_2O_3 、TiC、Mn 等为辅助材料，并添加一些合金元素，从而改善金属基氧化铝陶瓷的耐磨性。我们将通过检测试验品的吸水率，体积密度，硬度和耐磨试验来研究铁基金属陶瓷的耐磨性，并尽可能的降低它的生产成本，使之能够投入到工业生产中去，因此而带来良好的经济效益和社会效益。本实验意义在于寻找一种更为优越的耐磨性能的材料，来代替现有的材料，从而节约能源，延长产品的使用寿命，提高人类的科学技术水平。

2 文献综述

2.1 金属陶瓷的发展概况

2.1.1 TiC 金属陶瓷的发展概况

TiC-Ni 基金属陶瓷问世于 1929 年，最初作为 WC-Co 系合金的代用材料，主要用于切削加工，由于脆性很大，其应用受到限制^[2]。50 年代为了研制喷气发动机的叶片用高温材料，发现 TiC-Ni 系金属陶瓷具有优良的高温力学性能和比重低的特点。但是，在烧结时由于镍不能完全润湿 TiC，发生 TiC 颗粒聚集长大，导致材料的韧性很差，结果未达到作耐热材料使用的目的。

1956 年，Humenik 等人^[3,4]发现在 TiC-Ni 基金属陶瓷中添加钼之后，可改善镍对 TiC 的润湿性，并抑制了 TiC 晶粒的长大，使合金强度大大提高。这一发现是制造 TiC 基金属陶瓷的重大技术突破。随后，美国于 1959 年制成一个精加工用的 TiC 基合金牌号，并获得了专利。进入 60 年代，日本东芝、三菱和住友等公司也从事 TiC 基切削金属陶瓷的研制工作。1965 年以后，更多的硬质合金厂积极从事 TiC 基金属陶瓷的研制工作^[5]。进入 70 年代后，金属陶瓷的发展日新月异，品种牌号迅速增加，TiC 基金属陶瓷从原来的基本组成 TiC-Ni-Mo 系发展成 TiC-Ni-Mo-WC 系等多种系列。成熟的产品有奥地利 Metallwerk Plansee 公司生产的 WZ 系列，英国 Hard Metal Tools 公司生产的 HR 系列，美国 Kennametal 公司生产的 K 系列和美国 Firth Sterling 公司生产的 FS 系列 TiC 基金属陶瓷等^[6,7]。在 TiC 基金属陶瓷中采用的金属或合金有：Ni、Ni-Mo、Ni-Mo-Al、Ni-Cr、Ni-Co-Cr 等各类合金钢。TiC-Co、TiC-Ni、TiC-Cr 等金属陶瓷可做成切削刀具、高温轴承、量具、模具等。由各类合金钢粘结的金属陶瓷，也被称为钢结硬质合金，问世于 1955 年。由于其介于工具钢和硬质合金之间的优异性能以及可加工和良好的热处理特性，作为一种新型工程材料，使它在制造业中越来越受到材料工作者的关注。钢结合金自出现以来的一个重要应用领域是用做模具材料。与传统工模具材料相比，可使工模具寿命大幅度提高，而且能胜任一般冶炼钢材无法胜任的大负荷模具，经济效益十分显著^[8]。

Ti(C,N)基金属陶瓷作为一种新型的工具材料，具有密度低、室温硬度和高温硬度优于 WC 基硬质合金、化学稳定性和抗氧化抗腐蚀性好、耐磨性和导热性良好等优点，可代替 WC 基硬质合金和 TiC 基金属陶瓷广泛用于普通碳钢、合金钢和铸铁的加工和钢件精铣。其应用范围填补了 WC 基硬质合金和陶瓷刀具之间高速精加工和半精加工领域的空白，既适用于高速精加工，又适用于钢材等的半精加工和间断切削加工，且切削速度高，表面质量好，刀具寿命长。Ti(C,N)基金属陶瓷也可用于制成微型可转位刀片，用于精镗孔、精孔加工和以车代磨等精加工领域。同时，由于 Ti(C,N)基金属陶瓷具有的低密度、良好的摩擦性能、稳定的高温强度和优异的耐

酸碱腐蚀性能，它还可用于发动机的高温部件、石油和化纤工业中的密封环和阀门以及各种量具。

经过三十多年的发展，Ti(C,N)基金属陶瓷的研究和应用取得了很大进展，但与传统 WC 基硬质合金相比仍有不足，突出表现在强度和韧性上。为此，今后的研究工作一方面要围绕着 Ti(C,N)基金属陶瓷强韧性的提高，包括选择加入新的添加剂和进行后续热处理工艺进一步细化晶粒，从而提高材料强度，并采用诸如复合合金化和相变增韧等方法提高材料韧性，使其可与涂层硬质合金相竞争；另一方面进一步改善 Ti(C,N)基金属陶瓷的耐磨性，使其达到陶瓷材料的水平。同时采用多种手段，如预烧结固溶处理(pre-sintering solid solution，简称 PSSS)、加入新的添加成分等方法解决 Ti(C,N)基金属陶瓷烧结时的脱氮等问题，在保证 Ti(C,N)基金属陶瓷良好的烧结性能和机械加工性能的前提下，不用或少用钴等稀缺资源，进一步降低成本，拓宽其应用领域^{[9]~[12]}。

2.1.2 国内外 Fe-Al₂O₃ 陶瓷基复合材料的研究现状

Al₂O₃ 陶瓷的发展，源自于第二次世界大战之后，欧、美、日等国家因战略物质铬、钴等的缺乏及供应不稳定，纷纷致力于替代材料的研究。随着科学的日新月异，陶瓷材料向多功能元件发展，从结构陶瓷，到具有特殊透光性的光学陶瓷（Optical Ceramics）、电子陶瓷、生物陶瓷（Bio-Ceramics）等。粉末的成分和性能对于 Al₂O₃ 陶瓷的烧结有很大的影响。目前对 Al₂O₃ 陶瓷的研究主要集中于如何通过制粉、引入新相、烧结等工序获得高密度（高于 95% 理论密度）和高硬度，且具有较好显微结构的 Al₂O₃ 陶瓷材料。人们为此做了很多工作，如采用添加第二相可以有效地提高强度（第二相纤维强化、晶须强化、颗粒强化等）^[13]。对于 Al₂O₃，ZrO₂ 和 MgO 作为颗粒增强相能有效地提高其断裂韧性和断裂强度；通过在 Al₂O₃ 中加入 SiC 纤维，也能有效地提高其断裂强度和断裂韧性，但 ZrO₂ 颗粒增强的 Al₂O₃ 陶瓷复合材料，在相对低的温度下，强度有下降的趋势；而在无压烧结的条件下，是很难得到 SiC 纤维增强 Al₂O₃ 的致密材料的。基于以上方法的缺点，人们在陶瓷基体中引入金属粒子，通过使用金属粒子包覆陶瓷基体来达到增强增韧的目的。早在 20 世纪 40 年代中期，由于航空航天技术的快速发展，若干氧化物金属陶瓷作为急需合金的替代品发展起来。它主要是考虑将金属或金属合金的延展性、导电、导热性以及陶瓷的高强度、耐高温、耐磨损等特性有效地结合起来。此外，纳米材料是当今的先进材料之一，把纳米材料引入陶瓷可以解决陶瓷材料的很多问题，陶瓷包覆纳米级金属以后，细小的纳米级金属颗粒均匀地分散于陶瓷基体中，可以提高烧结活性，可望大大改善陶瓷材料的韧性、强度和硬度，从而广泛应用于耐高温、耐磨损领域和承受较高应力的场合，如用于导弹喷管衬套、固体燃料电池中相互连接的材料、换热器和涡轮机部件等^[14]。

2.1.3 金属陶瓷润湿性的研究

利用烧结、铸造、热喷涂等方法可将金属基和陶瓷增强物按适当的配比制成硬度高、

热硬性好、耐磨、耐蚀又具有一定强度和韧性的金属陶瓷摩擦材料。其中,金属相起粘结作用,摩擦过程中还可与空气中氧结合生成氧化膜减摩,陶瓷相起耐磨作用。在金属陶瓷摩擦材料中,金属和陶瓷相间的结合强度不足是导致材料磨损失效的重要原因。分析金属陶瓷摩擦材料的磨损过程可见,相间结合强度直接影响着摩擦材料的使用性能。在摩擦过程中,如果硬质的陶瓷颗粒和金属基体的结合力不足,颗粒会从表面脱落,加剧磨粒磨损^[15-16]。由于润湿性与结合强度之间的密切关系以及结合强度在摩擦材料使用上的重要性,不管是用铸造法、烧结法制造金属陶瓷整体摩擦材料,还是喷涂法制造金属陶瓷摩擦功能涂层,都要求改善金属相和陶瓷相的润湿性。为改善金属与陶瓷相间的润湿性可考虑采取以下方法^[17-18]:(1)改善陶瓷粒子的表面状态和结构以增大 RSV,即对陶瓷粒子进行表面处理,包括机械、物理和化学清洗、电化学抛光和涂覆等。最有效的方法是表面涂覆处理,以新形成的金属-陶瓷界面取代原来结合不好的界面。如在 Al 基复合材料中,用 Ag 浸润于陶瓷表面形成胶状熔体而构成 Ag 涂层,而 Ag 与 Al 有很好的润湿性,从而形成了 Al 与陶瓷间良好的润湿与结合。(2)改变金属基体的化学成分。最有效的方法是向基体中添加合金元素,如在 Cu/Al₂O₃ 体系中加入 Ti 提高相间润湿性。在 TiC-Ni 系高温自润滑金属陶瓷中加入元素 Mo,能够改善粘结相 Ni 对 TiC 的润湿性,并可以抑制 TiC 颗粒长大。(3)改变温度。通常升高温度能减小金属液体的表面能,从而改善润湿性。在用铸造法制造金属基耐磨表面复合材料时,使液态金属过热,可提高陶瓷耐磨粒子与金属基体的润湿性。(4)提高液相压力。如常用的加压浸渍陶瓷工艺。此外,用压力铸造法能改善增强陶瓷粒子与液态金属之间的润湿状况,提高两相间的界面结合强度,从而改善复合层的综合性能。(5)改善环境气氛。固体和液体吸附不同气体能改变 RSV 和 RLV,从而改善润湿性。如 Ni-Al₂O₃ 在氧化气氛中可以降低润湿角。(6)用流体动力学方法。利用金属液体搅拌后的流体动力学效应,使与金属润湿性不好的陶瓷颗粒均匀分布在基体中。Hosking 等人在 2024、2014、201 等 Al 合金中,用搅拌铸造法加入 30%Al₂O₃,说明这种方法可以大幅度提高合金的润湿能力。

2.2 组成成分对 TiC 基金属陶瓷组织和性能方面的影响

2.2.1 碳含量对金属陶瓷组织和性能的影响

碳含量对 TiC 基金属陶瓷的性能有显著影响。碳的加入,一方面要使材料中 TiC 有合适的碳含量,以获得较高韧性;另一方面要确保 Mo₂C 和脱氧所需碳量,使烧结后的组织处于粘结相和硬质相两相区之间。在 TiC-Ni-Mo 金属陶瓷中,碳含量过多或过少都会使材料的相组成离开两相区 (D(TiC) +C(Ni)),生成第三相离开 G(TiNi₃),从而使力学性能显著降低^[19]。

文献认为,碳化物相具有 90%~96%饱和碳时,金属陶瓷具有最佳硬度和抗弯强度。闵新民^[20]采用 SCF-Xa-SW 方法计算了 TiC 的共价程度,其结果如表 2 所示。

由表 2 可见, TiC 具有较高的共价键程度且对于化学计量变化非常敏感。

表 2-1 TiC 的化学键特性

Table 2-1 Chemical bond properties of TiC

化学计量变化 Ti	C 共价键级共价 键程度/%	化学计量变化 Ti
TiC	0.4517	82
TiC _{0.92}	0.3046	55
TiC _{0.86}	0.1617	29

夏斌华等^[21]研究了自蔓延高温合成(SHS)TiC 相中碳原子饱和度(即相 C/Ti 的原子个数比), 见图 2.1。TiC 相的成分区间, 以 C/Ti 原子个数比记, 其值介于 0.530~0.967 之间, 0.967 是 SHS TiC 饱和度(C/Ti 原子个数比)的极限值。提高 SHS TiC 相中碳原子的饱和度, 可使其具备高效耐磨性能。

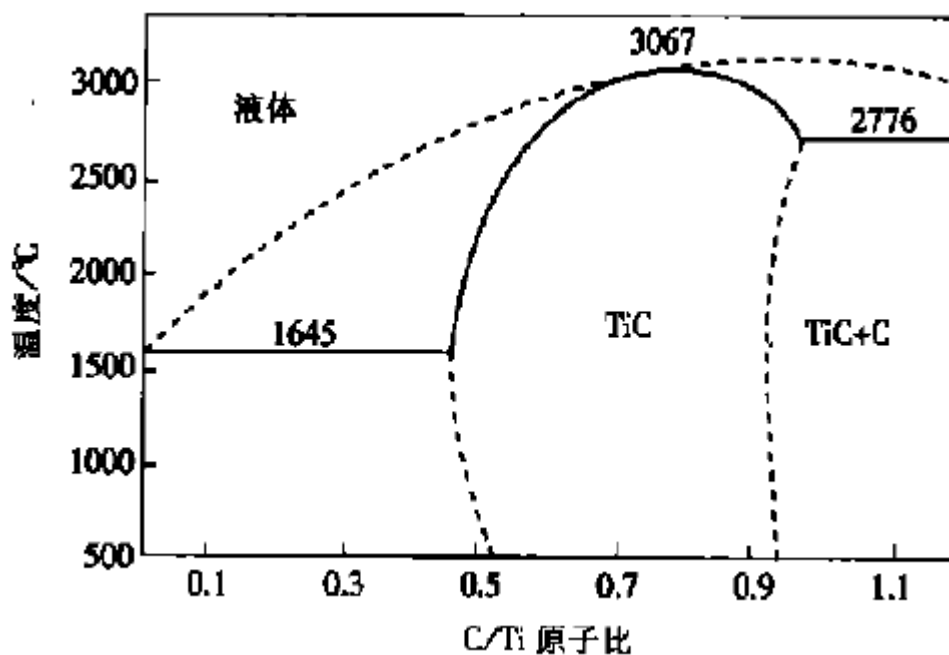


图 2.1 Ti—C 相图

Figure 2.1 Ti - C phase diagram

随碳含量的增加, 合金的组织细化, 合金的硬度和强度增加, 但当合金中出现大量游离石墨时, 其硬度和强度则大大降低。

2.2.2 钼含量对金属陶瓷组织和性能的影响

在 TiC 基金属陶瓷中加入钼, 第一, 可以改善液态金属镍对 TiC 的润湿性; 第二, 在烧结时, 钼向 TiC 颗粒扩散, 并取代 TiC 晶粒中的钛, 形成包覆相, 减少了

纯 TiC 颗粒的接触,抑制了碳化物相晶粒的合并长大;第三,溶入镍中起固溶强化作用。

钼的加入量在大多数情况下以 Mo/Ni 为 1:1 较合适。对于不同镍含量的金属陶瓷,随镍含量的增加,Mo/Ni 有降低的趋势。TiC-Mo-Ni 金属陶瓷随钼含量的增加,碳化物晶粒细化,硬度上升。钼量过多,则 Rim 相厚度增加,碳化物晶粒变粗,硬度下降。TiC-Mo-15%Ni 合金的抗弯强度在钼质量分数达到 15%时出现最大值,而硬度随钼质量分数的增加而下降。当钼含量为 19%时,采用多种烧结工艺都无法使其致密,其原因有:一是钼量的增加,便出现液相温度区间变大,当液相出现前的保温时间不够时,就会有气孔被液相封闭,难以排除;二是 Mo/Ni 比值过大,而钼总是优先分配到硬质相,而导致粘结相体积下降^[22]。

2.2.3 镍含量对金属陶瓷组织和性能的影响

在 TiC-Mo₂C-Ni 基金属陶瓷中,当镍含量为 20%~25%时,合金抗弯强度达到最大值,而硬度则呈直线下降^[23]。在 TiC-Ni-Mo 合金中,当钼含量一定时,合金的抗弯强度随镍含量的增加而升高,硬度则下降。

2.2.4 铬含量对金属陶瓷组织和性能的影响

铬是钢结硬质合金中一种极为重要的合金元素,几乎所有类型的钢结硬质合金都含有一定量的铬。纯铬与 α -Fe 的晶格类型一样属于体心立方点阵。Cr 缩小铁的 γ 相区,并与铁形成连续固溶体,同时也可形成金属间化合物- θ 相(FeCr)。在有碳存在的情况下铬可形成多种碳化物。钢基体中铬的含量决定着钢结硬质合金的性能。铬含量低时(<5wt%),铬主要起提高钢基体淬透性作用。铬含量达到 10-13wt%的合金工具钢钢结硬质合金具有耐热、耐回火、抗氧化等性能。当铬含量超过 18wt%,钢结硬质合金防锈、耐腐蚀性能突出。铬与一定量的镍形成奥氏体不锈钢基体,而与银、钛等元素形成铁素体不锈钢基体。在热处理效应方面,铬可显著地提高钢结硬质合金的淬透性,同时高铬工具钢钢结硬质合金由于在回火过程中弥散析出复式碳化物(Cr,Fe)₃Ce,因此,具有回火二次硬化效应^[24]。此外,随着铬含量的提高,奥氏体等温转变曲线右移,珠光体与贝氏体转变曲线逐渐分开,因而可进行空气或真空淬火。钢结硬质合金中铬含量的提高,会使烧结活性降低,从而对烧结工艺产生不利的影响,尤其是采用纯铬粉的高铬不锈钢钢结硬质合金,由于烧结活性低,在烧结体中产生较高的孔隙率,或形成铬铁矿型(FeO·Cr₂O₃)的金属气体物夹杂,从而导致合金性能的降低。

2.2.5 稀土元素对金属陶瓷组织和性能的影响

稀土化学性质活泼,易与硫、氧等元素反应生成化合物,还能与合金中的磷、梯、锡、铋、砷、铅等低熔点杂质交互作用,形成较稳定的高熔点化合物,并且可抑制这些杂质元素在晶界处偏聚,起到净化晶界,提高材料强度的作用,尤其是对于提高材料高温强度作用明显,因而稀土被称为工业维生素,广泛应用于冶金材料、机械、电子学、光学、磁学等领域。在硬质合金生产当中,稀土也已经得到应用,人们研制开发了一系

列新的稀土硬质合金,并在切削刀具、拉丝模具及凿岩模具等领域得到应用。

经过将近六十多年的科学研究和生产经验的积累,目前已经可以确定稀土加入到钢铁中可以多方面改善钢铁的质量。在钢及球墨铸铁中,稀土具有细化晶粒、固溶强化、形成新强化项、球化石墨以及降低有害杂质影响等作用,因此可以显著提高强度、韧性、耐磨性、抗腐蚀性等综合机械性能。张弘等^[25]认为铁基粉末冶金材料中加入稀土可以对材料的性能产生明显的影响,好的方面主要包括细化晶粒、促进烧结、固溶强化、变质夹杂物及降低磨损;不利的方面主要有影响孔隙均匀化和致密化、影响碳化物、形成有害氧化物。所以在铁基粉末冶金材料中加入稀土时要综合考虑各方面因素,尽量避免其有害影响,发挥其有利作用,关键是确定最佳的加入量。

在钢结硬质合金的制备过程中,粉末表面性质对烧结过程及合金性能影响巨大,粉末表面氧化时,将阻碍烧结过程中原子的迁移,降低不同组元间的润湿性能,并在烧结后的合金中留下组织缺陷。球磨过程中,由于磨球与磨球或磨球与球磨筒之间会发生连续的撞击,处于它们之间的粉末吸收了撞击时的能量,局部粉末产生升温,从而激发稀土元素与铁粉中的活性氧产生反应。稀土元素本身具有极其活泼的化学性质,即使在室温下,也能与氧发生反应,使体系中的活性氧(可被氢还原的氧)与稀土元素反应生成稳定的稀土氧化物。在球磨体系温度升高的情况下,稀土的活性进一步增加,与氧的反应速度加快,这就使得球磨后铁粉表面的氧化膜迅速减少,为烧结过程中元素原子之间的相互扩散提供了条件,从而促进烧结过程,加速合金致密化进程,最终起到提高合金密度的作用。

2.3 金属陶瓷增韧机制的研究

裂纹桥联增韧金属粒子的弹性拉长使裂纹桥联是金属陶瓷中的有效增韧机制。当裂纹扩展到陶瓷/金属界面时,由于延性金属颗粒和脆性基体的变形能力不同,引起局部钝化,某些裂纹段被拉长的金属颗粒桥联。延性金属颗粒变形有助于金属陶瓷韧性的提高,温度也可高于 2000℃。另外,由于没有剪切应力及模具的摩擦力,制品的形状不易改变。从产业化观点来说,烧结-热等静压可以制造非常复杂形状的产品,精度也易于控制。就其弱点而言,成本较高,受模具的限制,也不便于进行大规模的产业化生产。热压法 热压法是 Al_2O_3 基陶瓷最常用的烧结方法。它又称为压力热压烧结,是利用热能与机械能将陶瓷致密化的过程,其特点是烧结温度可依外力和压力大小而变化,而比常压烧结低 200~400℃。对于某些陶瓷材料而言,热压是实际上唯一可行的方法。在较低的温度下可以使陶瓷生坯致密化,并且可以获得较细的晶粒。相对于常压烧结,热压可以不必选择烧结活性较高的细粉,同时可适当降低烧结助剂含量,能够烧结一些较易挥发或高温分解的陶瓷材料。因此,热压烧结适合于制造非常特别的电子、光子、核子或工程上具有高附加值的陶瓷元件。热压法缺点在于:生产效率相对较低、模具磨耗严重、尺寸和形状受到限制。对于 Al_2O_3 陶瓷,热压过程中一般需要加入添加剂。添加剂的作用在于抑制或促进晶粒

生长,增进烧结或收缩速度,降低烧结温度,改变孔隙度,改变物理和化学性能与除去杂质。如添加微量(大于 0.2% (质量分数))的 TiO_2 或 ZrO_2 能有效的促进烧结;添加少量的 MgO 可抑制晶粒的成长,有利于获得接近理论密度的烧结体。 Al_2O_3 陶瓷典型的添加剂有:烧结助剂 CaO 、 Na_2O 、 SiO_2 、 Y_2O_3 ; 抑制剂 MgO 、 Y_2O_3 、 SiC 、 NiO 、 ZrO_2 裂纹桥联增韧金属粒子的弹性拉长使裂纹桥联是金属陶瓷中的有效增韧机制。当裂纹扩展到陶瓷/金属界面时,由于延性金属颗粒和脆性基体的变形能力不同,引起局部钝化,某些裂纹段被拉长的金属颗粒桥联^[26]。延性金属颗粒变形有助于金属陶瓷韧性的提高,另外,由于没有剪切应力及模具的摩擦力,制品的形状不易改变。从产业化观点来说,烧结-热等静压可以制造非常复杂形状的产品,精度也易于控制。就其弱点而言,成本较高,受模具的限制,也不便于进行大规模的产业化生产。热压法 热压法是 Al_2O_3 基陶瓷最常用的烧结方法。它又称为压力热压烧结,是利用热能与机械能将陶瓷致密化的过程,其特点是烧结温度可依外力和压力大小而变化,而比常压烧结低 200~400℃。对于某些陶瓷材料而言,热压是实际上唯一可行的方法。在较低的温度下可以使陶瓷生坯致密化,并且可以获得较细的晶粒。相对于常压烧结,热压可以不必选择烧结活性较高的细粉,同时可适当降低烧结助剂含量,能够烧结一些较易挥发或高温分解的陶瓷材料。因此,热压烧结适合于制造非常特别的电子、光子、核子或工程上具有高附加值的陶瓷元件。热压法缺点在于:生产效率相对较低、模具磨耗严重、尺寸和形状受到限制。对于 Al_2O_3 陶瓷,热压过程中一般需要加入添加剂。添加剂的作用在于抑制或促进晶粒生长,增进烧结或收缩速度,降低烧结温度,改变孔隙度,改变物理和化学性能与除去杂质。

通过纳米技术-金属增韧-强化烧结等综合技术 制备金属陶瓷复合材料,可以保留陶瓷自身的耐高温、耐磨性好等优良性能^[27、28],而且还能大幅度提高其综合力学性能。这种陶瓷复合材料不仅在国防军工、航空航天、切削刀具、耐磨件、发动机部件领域继续发挥重要作用,同时在电子、信息、医疗、光学、生物等领域的作用也越来越大,用量也大幅度上升。因此,发展高性能的纳米金属陶瓷市场前景广阔。我国是矿产十分丰富的国家,铜、镍等常用金属的储量在世界上均处于前列,但通常对矿产的深加工不够,经济效益也不高,很难生产出高性能的陶瓷材料。面对当今激烈的科技竞争,在纳米技术突飞猛进的今天,理应抓住机遇,大力发展纳米金属包覆陶瓷材料,以提高我国陶瓷产品在国际上的竞争力!

2.4 TiC 金属陶瓷的制备方法

2.4.1 粉末冶金方法

粉末冶金法是以 TiC 粉和 Fe 粉以及其它合金元素为原料,经过成形和烧结,制备各种类型 TiC 钢基金属陶瓷制品的工艺。该法具有一系列技术特点:(1)可有效

控制 TiC 钢结合合金的孔隙度；(2)可充分利用 TiC 与钢基体不同成分的组合效果实现各种性能设计要求；(3)为 TiC 硬质相含量和尺寸范围的调整提供了条件；(4)确保了 TiC 在钢基体中的均匀性，避免了成分的严重偏析；(5)较好地控制了 bini 粒细化，而较高的位错密度则为 TiC 钢基金属陶瓷获得优越的机械性能提供了可能。

2.4.2 熔体浸渍法

熔体浸渍法一般包括高压(机械压力)浸渗(即挤压铸造)、气压浸渗、无压浸渗三类。在 TiC 钢基金属陶瓷生产中常见的是无压浸渗方法，其工艺过程是将 TiC 粉末压制成形并预烧成多孔骨架，浸渍于钢液中，钢液借助毛细孔力自发渗入多孔预制体间隙中，使 TiC 骨架合金化，成为致密的 TiC 钢基金属陶瓷制品。但在生产和研究过程中发现，钢液对 TiC 骨架的浸润性较差，而加压渗入只能制备形状简单的制品，且对设备要求较高，只能在特殊需求的场合使用，因此，熔体浸渍法已逐渐被淘汰。

2.4.3 反应铸造法

传统熔铸法是将 TiC 颗粒直接加入钢液通过搅拌使增强颗粒均匀分散在钢液中，然后浇铸成锭坯或铸件。由于外加 TiC 颗粒与钢基体相容性差以及存在严重的界面反应等原因，导致其增强效果不够理想。反应铸造法是通过向钢液中添加 Ti 粉、C 粉或其它合金粉末，使 TiC 在高温钢液中原位生成。原位生成的合金界面结合较好，TiC 颗粒细小，表面无尖角(球状或近球状)，且在钢基体中分布均匀。Skolianos 等通过实验证明调整成分组成和冷却速率可以熔融制备不同基体组织的 TiC 硬质合金；于 1600 °C 熔融制备 TiC 增强铁基合金，通过调质处理可得到最佳的强韧性配合，从而在保持高硬度的前提下改善合金的冲击韧性。

2.5 粉末冶金简介

2.5.1 粉末冶金的现状

我国粉末冶金行业已经经过了近 10 年的高速发展，但与国外的同行业仍存在以下几方面的差距：(1)企业多，规模小，经济效益与国外企业相差很大。(2)产品交叉，企业相互压价，竞争异常激烈。(3)多数企业缺乏技术支持，研发能力落后，产品档次低，难以与国外竞争。(4)再投入缺乏与困扰。(5)工艺装备、配套设施落后。(6)产品出口少，贸易渠道不畅。

随着我国加入 WTO 以后，以上种种不足和弱点将改善，这是因为加入 WTO 后，市场逐渐国际化，粉末冶金市场将得到进一步扩大的机会；而同时随着国外资金和技术的进入，粉末冶金及相关的技术水平也必将得到提高和发展。

2.5.2 粉末冶金的特点

粉末冶金具有独特的化学组成和机械、物理性能，而这些性能是用传统的熔铸方法无法获得的。运用粉末冶金技术可以直接制成多孔、半致密或全致密材料和制品，如含油轴承、齿轮、凸轮、导杆、刀具等，是一种少无切削工艺。

（1）粉末冶金技术可以最大限度地减少合金成分偏聚，消除粗大、不均匀的铸造组织。在制备高性能稀土永磁材料、稀土储氢材料、稀土发光材料、稀土催化剂、高温超导材料、新型金属材料（如 Al-Li 合金、耐热 Al 合金、超合金、粉末耐蚀不锈钢、粉末高速钢、金属间化合物高温结构材料等）具有重要的作用。

（2）可以制备非晶、微晶、准晶、纳米晶和超饱和固溶体等一系列高性能非平衡材料，这些材料具有优异的电学、磁学、光学和力学性能。

（3）可以容易地实现多种类型的复合，充分发挥各组元材料各自的特性，是一种低成本生产高性能金属基和陶瓷复合材料的工艺技术。

（4）可以生产普通熔炼法无法生产的具有特殊结构和性能的材料和制品，如新型多孔生物材料，多孔分离膜材料、高性能结构陶瓷磨具和功能陶瓷材料等。

（5）可以实现近净成形和自动化批量生产，从而，可以有效地降低生产的资源和能源消耗。

（6）可以充分利用矿石、尾矿、炼钢污泥、轧钢铁鳞、回收废旧金属作原料，是一种可有效进行材料再生和综合利用的新技术。

我们常见的机加工刀具，五金磨具，很多就是粉末冶金技术制造的。

2.5.3 粉末冶金的生产过程

（1）生产粉末。粉末的生产过程包括粉末的制取、粉料的混合等步骤。为改善粉末的成型性和可塑性通常加入机油、橡胶或石蜡等增塑剂。

（2）压制成型。粉末在 15-600MPa 压力下，压成所需形状。

（3）烧结。在保护气氛的高温炉或真空炉中进行。烧结不同于金属熔化，烧结时至少有一种元素仍处于固态。烧结过程中粉末颗粒间通过扩散、再结晶、熔焊、化合、溶解等一系列的物理化学过程，成为具有一定孔隙度的冶金产品。

（4）后处理。一般情况下，烧结好的制件可直接使用。但对于某些尺寸要求精度高并且有高的硬度、耐磨性的制件还要进行烧结后处理。后处理包括精压、滚压、挤压、淬火、表面淬火、浸油、及熔渗等。

2.5.4 粉末冶金的应用与分类

（1）应用：粉末冶金是一种能够制备复杂形状的近净型产品的生产技术，能制造出传统熔铸和加工方法所不能制成的具有独特性能的材料和制品，主要应用如表 2-2。从这些例子可以看出，从普通机械制造到精密仪器，从日常生活到医疗卫

生, 从五金用具到大型机械, 从电子工业到电机制造, 从采矿到化工, 从民用工业到军事工业, 从一般技术到尖端技术, 粉末冶金材料和制品都得到了广泛的应用。然而, 用它制备的零件性能与其密度有很大的关系。对铁基粉末冶金零件而言, 密度达到 7.2g/cm^3 后, 其硬度、抗拉强度、疲劳强度、韧性等都会随密度的增加而呈几何级数增大, 而传统一次压制/一次烧结生产的铁基粉末冶金制品, 其密度一般在 7.1g/cm^3 (相对密度约 90%) 以下, 力学性能远低于同类材料的全致密件, 因此寻找提高材料密度的捷径, 可以有效的提高材料的力学性能。

表 2-2 金属粉末和粉末冶金材料、制品的应用

Table 2-2 Application status of metal powder and PM products

工业部门	金属粉末和粉末冶金材料、制品的应用举例
采矿	硬质合金, 金刚石—金属组合材料
机械加工	硬质合金, 陶瓷刀具, 粉末高速钢
汽车制造	机械零件, 摩擦材料, 多孔含油轴承, 过滤器
拖拉机制造	机械零件, 多孔含油轴承
机床制造	机械零件, 多孔含油轴承

(2) 分类: 粉末冶金多孔材料、粉末冶金减摩材料、粉末冶金摩擦材料、粉末冶金结构零件、粉末冶金工模具材料、和粉末冶金电磁材料和粉末冶金高温材料等。

2.5.5 粉末冶金的技术改进

传统粉末冶金制备钢结硬质合金技术为液相烧结法, 该方法是目前工业化规模生产中最常用的一种方法, 具有工艺可控性好, 生产效率高等优点, 但同时也存在硬质相分布不均匀、孔隙率高、力学性能不高等缺点, 这使得其在航空、航天、船舶、兵器等高科技领域的应用受到极大制约。

科研工作者研究发现, 在传统粉末冶金制备技术基础上进行一定的改进, 并采取后续锻造和热等静压等处理, 可使得钢结硬质合金的孔隙率减小、组织优化、综合性能明显提高。在实际生产中, 常采用普通混料机进行混料, 通过模压方式进行粉末成形, 这样做具有速度快, 形状易控制, 效率高等特点, 而科研实验中常采用高能球磨结合冷等静压的方式进行混料与成形, 以提高材料性能。用高能球磨机混料, 通过高速旋转, 使得筒内的磨球和粉末颗粒之间, 粉末与粉末之间产生强烈碰撞, 粉末彼此之间被反复冷燥和破碎, 在粉末粒度细化的同时, 成份均匀性也得到改善。采用高能球磨进行处理制备的 Fe 合金, 较普通球磨混料制备的性能更好。用冷等静压取代机械成形, 可以得到密度较高且均匀的压坯, 并可省去加蜡、脱蜡工序。用预烧取代致

密化烧结,可使压坯密度达到理论密度的 93~97%,并形成一层表面膜。采用“冷等静压+预烧+热等静压+锻造”工艺比用传统粉末冶金工艺制备的 DT 钢结硬质合金的综合性能大幅度提高,密度达到 6.7g/cm^3 ;其抗弯强度可达到 2777MPa,比传统粉末冶金法提高 25~30%。

钢结硬质合金的烧结属于瞬时液相烧结,NbC 钢结硬质合金在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上烧结才出现液相,而 TiC 系钢结硬质合金须在 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右烧结。由于烧结后的钢结硬质合金中存在偏析、非金属夹杂、疏松、孔隙和 TiC 颗粒不均匀聚集形成的“桥接”等组织缺陷,这些缺陷的存在严重影响合金的性能,由于基体为钢,具有一定的塑性变形的能力,故理论上来说,可通过锻造改善合金的组织与性能,但钢结硬质合金塑性差、变形抗力大、易开裂,要想顺利进行锻造,获得理想的锻造组织,就必须严格控制始锻和终锻温度,锻造前的坯料受热要均匀,锻造过程中须采取先轻后重再轻打的锻造工艺,经过锻造后,GT35 合金的密度可由烧结态的 6.43g/cm^3 提高到 6.53g/cm^3 甚至更高。钢结硬质合金一般采用一次淬火,加热保温后直接在油中急冷。对于尺寸较大或形状较复杂的工件,可采用分级淬火以防止产品开裂。

2.6 金属陶瓷的发展趋势

金属陶瓷的制备与应用涉及很多领域知识,如陶瓷工艺学、金属学、物理化学以及相关科学技术。21 世纪是高科技世纪,高科技的发展促进了金属陶瓷的发展。目前,金属陶瓷的发展主要集中在以下几个方面:

(1) 新材料的研究与开发。工业技术的快速发展,对金属陶瓷提出了更高的要求,根据不同的使用环境,各国科学技术工作者正在积极从事金属陶瓷新材料的研制开发活动。主要包括三方面:硬质相正在向多样化方向发展,致力于开发新型硬质相和复合硬质相等;作为粘结相的金属或合金的种类不断增多,以资源丰富的金属代替资源短缺的金属(如用 Fe 和 Ni 代替 Co);相成分范围逐渐拓宽,硬质相和粘结相的含量不断地突破以前研究的范围;

(2) 超细晶粒和纳米级金属陶瓷。近年来,从长期的生产经验和最新的研究发现,在金属陶瓷的成分中,当粘结相不变时,决定其力学性能的关键因素主要是材料中的硬质相的晶粒度。由于超细晶粒和纳米级金属陶瓷比常规金属陶瓷具有更高的强韧性、硬度、耐磨性等综合性能,因此受到了世界各工业大国(美国、瑞士、日本、德国、英国、俄罗斯等)的广泛关注,不少科学工作者正以极大的热情研制和开发这种新型金属陶瓷。

(3) 梯度金属陶瓷的应用开发。由于一些金属陶瓷制品在使用时,不同工作部位往往有着不同的性能要求,若采用现有的耐热金属、陶瓷或金属陶瓷等单一材料都难以满足这种工作条件,而采用陶瓷金属层状结构又会引起界面处的热应力集中,这就需要开发热应力缓释型金属陶瓷,即梯度金属陶瓷,它是一种由于组织连

续变化引起性能缓变的功能复合材料。这种材料可用作航天飞机构热防护材料、核反应堆的内壁材料、汽车发动机的燃机材料和梯度刀片材料等。

(4) 金属陶瓷回收再利用问题。近年来，受环境保护和资源利用意识的影响，金属陶瓷回收再利用问题的研究在不断地扩大和深入，但也存在一些问题。例如，因为有些国家利用回收再少料制造的金属陶瓷产品质量低劣，所以采用现代化技术和大规模生产模式实现资源的充分利用和经济效益的统一，已经成为金属陶瓷领域中不可忽略的问题。

(5) 基础研究的发展。限制金属陶瓷更深发展的主要问题在于相关的基础研究相对滞后，许多涉及材料本质的问题没有解决。近年来有关的研究已得到重视，相关理论也有了长足的发展。主要的研究热点有 1) 材料制备工艺过程机制；2) 通过控制工艺获得具有特定结构的材料；3) 材料结构形成机制；4) 制备工艺与性能的相互关系；5) 金属与陶瓷的润湿性问题；6) 界面结构研究等一系列问题。

3 实验内容

3.1 实验过程

3.1.1 实验原料

实验所需原料如表 3-1 所示

表 3-1 实验原料

Table 3-1 experimental materials

名称	纯度	产地
TiC	分析纯（ $\geq 99\%$ ）	湖南长沙
铁粉	分析纯（ $\geq 99\%$ ）	北京
钼粉	分析纯（ $\geq 99\%$ ）	成都
镍粉	分析纯（ $\geq 99\%$ ）	成都
锰粉	分析纯（ $\geq 99\%$ ）	成都
石墨粉	分析纯（ $\geq 99\%$ ）	成都
氧化铝	分析纯（99.9%）	郑州
铬粉	分析纯（ $\geq 99\%$ ）	成都

3.1.2 仪器设备

实验设备包括精确的电子天平、行星式球磨机设备、真空干燥箱、粉末压片机、真空 XD-1600MT 真空管式高温炉、和微观组织分析设备几大类。

- 1) 电子天平 为了使称料精确得使用电子天平小数点保留到 0.0001g.
- 2) 真空干燥箱型号 SDZF-60 首先按下 POWER 开关，打开真空阀开关，目的是将刚球磨料中的酒精给抽干（注：在使用前必须检查真空泵的水箱是否加满水，不然会烧坏仪器设备）真空干燥箱设置在在 70℃ 和 0.08MPa。
- 3) 行星式球磨机：控制 P3(机子运转的时间)、P4（运转后休息时间/间隔时间）、P8（总有效时间）。注：设置 P4 是为了防止球磨时间长了，球磨罐内温度过高，发生爆炸。
- 4) 粉末压片机：和模具的使用原理相似，但得注意一点的事要是多大的力的通过合理的换算， $x/\pi R1$ 平方= $y/\pi R2$ 平方。

X:代表粉末压片机上取得数值。如下图

R1: 指被压试样半径。

R2: 使用模具的半径。

Y: 知道大概需要多大的压力。

表 3-2 粉末压片机上数值

Table 3-2 Value powder tableting machine

MPa	5	10	15	20	25	30	34
Tf	8.8	17.6	26.4	35.2	44	52.8	60

5) 真空管式高温炉: 采取 60mm 的刚玉管烧结

准备工作: 用干抹布将刚玉管中的灰尘及粉末清理干净, 必要时用酒精清洗一遍, 将需要烧的试样放进刚玉管中, 用堵头把管两端给堵上, 装上盖子。

抽真空工作: 打开电炉空气开关, 开机泵电源, 打开机械泵真空阀门, 并打开真空什, 开启扩散泵电源, 开电炉电源锁开关, 调节烧成制度 (真空阀门需缓慢打开)。待扩散泵预热 30 分钟后, 关闭机械泵真空阀门, 打开扩散泵阀门, 真空度可以立刻提升到 10^{-2}PA , 此时, 再打开电炉工作开关 (绿色), 再打开温表按键 (RUN), 当烧到最高温度是让其自然冷却至室温, 待仪表温度下降到 200°C 左右是先是关闭机械泵阀门, 再关闭机械泵开关, 最后关闭空气开关。

XD-1600MT 真空管式高温炉

一. 概述 XD-1600MT 真空管式高温炉, 以硅钼棒为加热元件, 炉管最高温度可达 1600°C , 主要由可控硅 双电偶和 708p 温度调节仪组成的控制系统, 对炉膛进行温度调节。

二. 主要技术参数

项目	单位	指标值
额定功率	KW	8
额定电压	V	220r 50Hz
最高温度	$^{\circ}\text{C}$	1600
额定温度	$^{\circ}\text{C}$	1500
升温速率	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10
推荐升温速率	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	5
加热段长度	mm	300
控温 精度	$^{\circ}\text{C}$	1
真空度	Mpa	-0.1
加热元件		MOSI2
加热元件接法		串联
炉管尺寸	mm	100×300

三. 主要特点：采用先进的 AI 人工智能调节算法，无超调，具备自整定功能，可实现任意斜率的升降温控制，具有跳转运行，暂停及停止等可编程/ 可操作命令。

6) 微观组织分析：扫描电子显微镜(SEM), 型号:J s M — 638oLA

3.1.3 工艺流程

本课题所采用的工艺路线如图 3.3 所示。

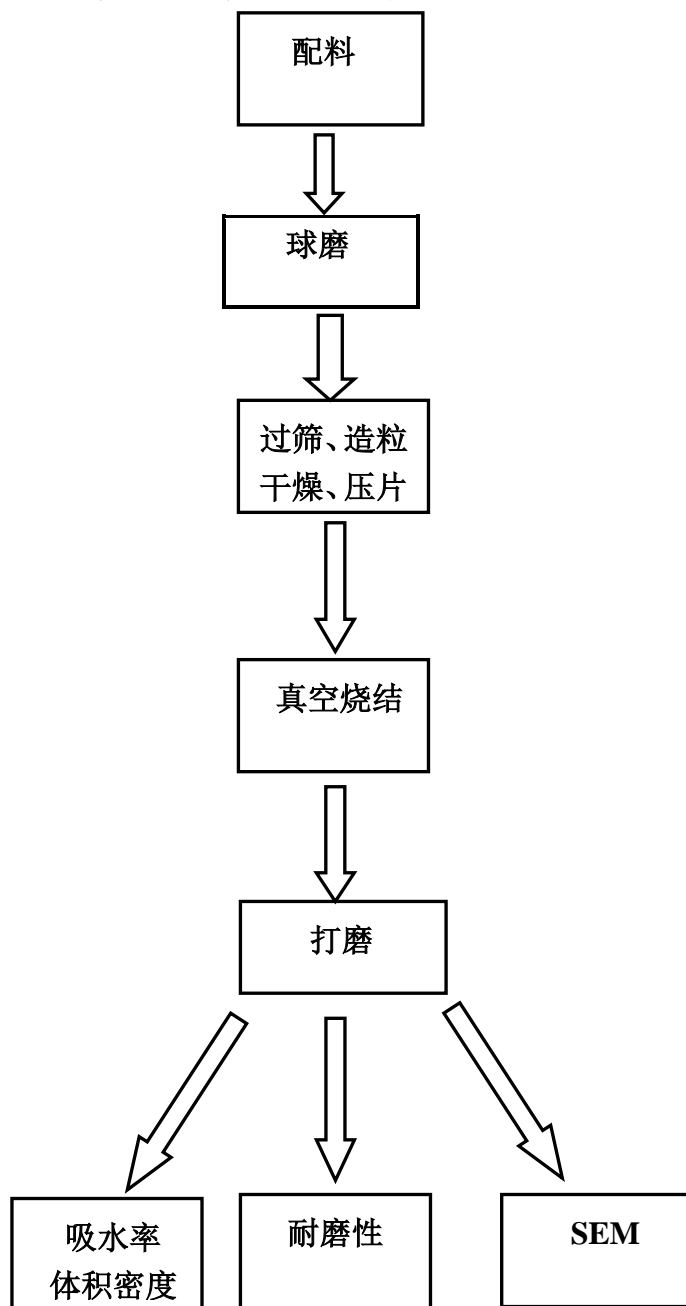


图 3.3 试验工艺流程

Fig.3.3 Experimental flowchart

3.1.4 试样的制备

本实验采用粉末冶金方法制备的 Fe 基金属陶瓷,其性能不仅取决于合金的化学成分,同时也取决于其组织状态。

实验中选用 TiC 粉、Mn 粉、Mo 粉、Ni 粉、C 粉、 Al_2O_3 和还原 Fe 粉作为原料,添加石蜡做粘结剂和油酸以及硬脂酸锌润滑剂,使用 QM-SB 行星式球磨机制备粉体。球磨罐为高铝瓷制,球磨子为耐磨不锈钢球,将粉体进行干式球磨混合细化。球磨机转速为 400r/min,球磨 1-2h。取出物料后,在 70℃干燥箱内干燥,过筛造粒。(造粒的目的是物料更好的分散,分散度越高,其表面能就越高,促进迁移扩散作用力就越大,利于烧结,同时,在充分粉碎过程中,颗粒内部和表面的缺陷增加,有效地提高了质点的可迁移性)。分别在不同压力下干压成型,试样成型后在真空度 0.01-0.1 Pa 下进行真空烧结,烧结温度范围 1420℃-1520℃,保温 60-90min。

1) 称重:按照所设计的 Fe-TiC-C-Mn-Ni-Mo- Al_2O_3 的比例用电子天平分别称取所需要的重量。

2) 干磨:将合成后的粉料放入干净、干燥的球磨罐中,加入适量的球磨子(球料比为 3.5:1),将球磨罐放到行星式球磨机上对粉料进行 2h 的球磨,加入石蜡进行搅拌一分钟。球磨机转速:400r/min。

3) 第一次干压成型:对粉末进行 15MPa—25MPa 干压成型。

4) 破碎:针对第一次成型的试样进行破碎,目地就是使粉末更致密化混合均匀。

5) 过筛:将球磨好的粉料过 200 目的筛子,然后将其装入瓶中待用。

6) 第二次干压成型:在对粉末分别进行 3MPa、5MPa、7MPa、9MPa、15MPa、25MPa 干压成型。

7) 烧成:合成工艺定为常温下开始升温,升温速度一般为 2-3℃/min,升温至最高温再保温一定时间.烧成温度曲线如图 3-4 所示:

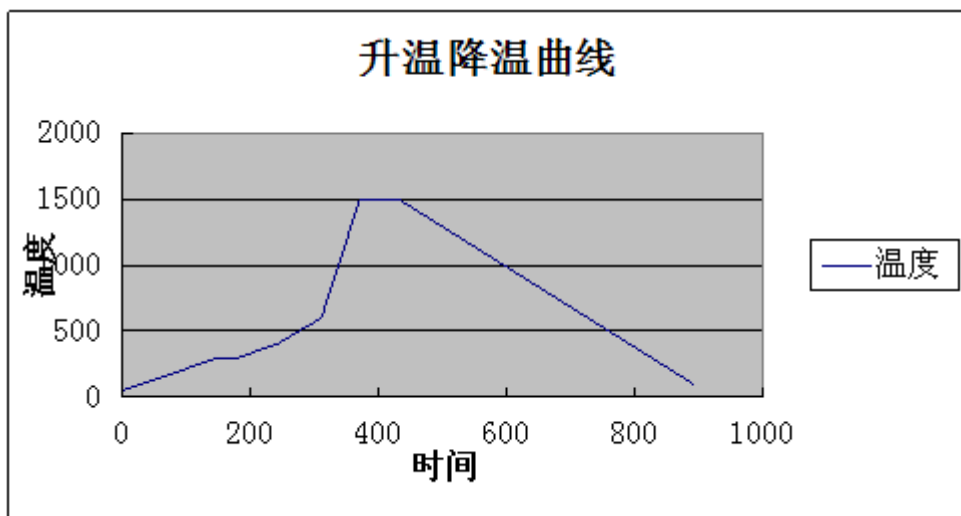


图 3.4 烧结温度曲线图

Figure 3.4 sintering temperature curve

3.1.5 烧结工艺

本实验采用真空烧结,在炉压为 8^{-2}Pa 的 XD — 1600MT 型真空电阻炉中实现材料的原位合成与烧结,用 WGJ 精密光学测温计测温,通过控制不同的烧结温度来研究温度对材料的影响。烧结中,先抽真空至 20Pa 时开始升温,升温过程一直抽真空,将物料在反应过程中放出的气体及时抽出,保持炉内真空度,促进金属基复合陶瓷的致密。由于真空测量仪的显示器的量程,炉内压强的最大值只表示一个趋势"从 900°C 开始记录,合成过程中存在吸热还原反应,反应中放出一定量的 CO 气体,可以通过真空炉内真空度的变化来参考的观察反应的历程"在 1000°C — 1250°C 之间,真空度显著变化,炉内气体压强增大,即进行了一系列的还原反应,放出 CO 气体,当炉内气压不再呈增大趋势,还原反应结束"而材料的烧结温度是在 1400°C — 1600°C 实现的,此时炉内保持较高的真空度,有利于材料的致密化烧结"

真空烧结有许多优点:

- (1)在真空状态下,粘结金属对硬质相的润湿性得到改善,特别是对含 Tic 和 $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ 的合金尤为显著,真空有利于收缩和改善合金的组织"本实验中,在真空介质下, TiC 和 Fe 具有较小的润湿角 41° ,有利于改善两者之间的润湿;
- (2)真空是最理想的惰性气氛,当不宜用其他还原性或惰性气体时(如活性金属的烧结),或者对容易出现脱碳!渗碳的材料均可采用真空烧结;
- (3)在真空状态下,减少气氛中有害成分 ($\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{N}_2$)对产品的站污,因而产品中残留孔隙较氢气烧结的少;
- (4)真空有助于 Si 、 Al 、 Mg 、 Ca 等杂质或其氧化物的排出,从而使粘结相和硬质相以及硬质相界面间的杂质偏聚量减少,起到纯化材料的作用;
- (5)真空有利于排除吸附气体(孔隙中残留气体以及反应气体产物),对促进烧结后期的收缩作用明显"真空下的液相烧结,存在粘结金属的挥发,粘结金属在液态的挥发速度与金属的蒸气压和真空度有关,粘结金属的挥发损失,主要是在烧结后期,即保温阶段,因此要适宜控制保温时间"

3.2 试样的测试

3.2.1 试样吸水率、体积密度的测定

材料的吸水率、体积密度测定基于阿基米德原理,利用排水法测量计算公式为:

$$W_a = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \times 100\%$$

式中 M_1 ——干燥试样的质量(g);

M_2 ——饱和试样的表观质量(g)

M_3 ——饱和试样在空气中的质量(g);

密度的测定采用排水法，此法的计算式如下:

$$D_b = \frac{M_1 \times D_1}{M_3 - M_2}$$

式中 D_b —试样的密度(g/cm³);

D_1 —实验温度下试条浸渍液体蒸馏水的密度 g\cm³ 通常取 1 g/cm

M_1 —干燥试样的质量(g);

M_2 ——饱和试样的表观质量(g)

M_3 ——饱和试样在空气中的质量(g)

理论密度: (各元素占总量的百分比×各自密度) 相加起来。

相对密度:

体积公式: $\pi r^2 h$ 单位 cm^3

密度 : $P=m/v$ 单位 g/cm^3

3.2.2 试样耐磨性能测定

取样品淬火后放入球磨机中, 间隔数小时后取出一次称取样品的质量, 如此进行下去再与原始初质量相比较, 得出时间的磨损量。如果试样的密度达到理论密度的 95%以上, 用内圆切割机切成规则试条, 用于测定抗弯强度和断裂韧性用三点弯曲法测定抗弯强度, 用单边切口梁法 (SENB) 测定断裂韧性。

4 实验结果分析与讨论

本实验主要采用粉末冶金液相烧结的方法，混料在行星式球磨机球，压片成型，在真空炉烧结，测得吸水率和体积密度。分别进行了不同的工艺实验研究①成型压力对材料的影响②烧结温度对材料的影响③保温时间对材料的影响④球磨时间对材料的影响⑤配料组成对材料的影响⑥添加剂对材料的影响⑦配料质量对材料的影响

4.1 压力和试样质量对试样的影响

按下列配方配料 200g，烧结温度 1440℃保温时间设为 60min

表 4-1 TM1A 和 TM5A 配方

Table 4-1 TM1A and TM5A recipes

编号	Ti C	C	M n	Ni	Mo	Fe	Al ₂ O ₃	WAX	OA	Et
TM1A	10	2	24	2	2	150	10	8	0.2	80
TM5A	4	2	24	2	2	150	16	8	0.2	80

压制试样：TM1A 试样质量分别为 35g、30g、25g，模具直径：30mm，所需要的压力为:15Mpa 各一个

TM5A 试样重量为 6g，模具直径：13mm，所需要的分别压力为:3Mpa、5Mpa、7 Mpa、15Mpa 各一个

表 4-2 TM1A 和 TM5A 的结果对比

Table 4-2 TM1A and compare results TM5A

编号	m1 (g)	m2 (g)	m 3 (g)	ωa (%)	D _b (g/cm ³)
TM1A (35g)	29.874	25.1367	30.706	2.99	5.35
TM1A (30)	25.126	21.326	25.885	3.02	5.51
TM1A (25g)	20.695	17.073	20.881	0.8	5.43
TM5A ₁₅ Mpa	26.2551	22.2129	26.8879	2.41	5.61
TM5A ₇ Mpa	5.14	4.35	5.16	0.42	6.33
TM5A ₅ Mpa	5.11	4.34	5.16	0.88	6.26
TM5A ₃ Mpa	5.04	4.22	5.06	0.35	6.0

从表 4-2 吸水率、体积密度可以看出在 3、5、7Mpa 压力下的体积密度比 15Mpa 要大而吸水率又比它的小。可以得出在相同原料使用不同的压力对它施压是有一定的影响的。

在 3、5、7Mpa 压力下的试样选用的是小直径模具，有可能粉体受力越均匀。其体积密度更高，吸水率更低。

从上表中还可以看出配料质量的不同对金属陶瓷的烧结性能影响不大，从而说明该实验的稳定性。

4.2 烧结温度和配料组成对试样的影响

本实验主要采用正交实验法配置配方，在行星式球磨机 400r/min 混料 4h，最高温保温 60min，测得吸水率和体积密度。

表 4-3 成分表

Table 4-3 composition table

C	Ni	Mo	Mn	TiC	Fe	A(硬脂酸锌)
0.9	1.5	1.5	10	30	余量	2.5
1.1	2	2	11	30	余量	2.5

利用正交试验得出八组不同配方，分别为 TM30~TM37，如表 3-4 所示：

表 4-4 试样配方

Table 4-4 sample formula

配料	C	Mn	Ni	Mo	TiC	Fe	A
TM30	0.9	10	1.5	1.5	30	56.1	2.5
TM31	0.9	10	2.0	2.0	30	55.1	2.5
TM32	0.9	11	1.5	2.0	30	54.6	2.5
TM33	0.9	11	2.0	1.5	30	54.6	2.5
TM34	1.1	10	1.5	2.0	30	55.4	2.5
TM35	1.1	10	2.0	1.5	30	55.4	2.5
TM36	1.1	11	1.5	1.5	30	54.9	2.5
TM37	1.1	11	2.0	2.0	30	53.9	2.5

4.2.1 1480℃下的吸水率和体积密度测量结果与图形分析

测量结果如表 4-5 所示：

表 4-5 吸水率和体积密度实验测量结果

Table 4-5 water absorption rate and the volume density measurements

	m1	m2	m3	Wa	Db
TM30	5.060	4.245	5.226	3.281	5.16
	5.078	4.223	5.190	2.206	5.25
TM31	4.916	4.106	5.095	3.641	4.97
	4.923	4.103	5.087	3.331	5.00
TM32	5.062	4.126	5.070	0.158	5.36

	5.115	4.303	5.243	2.502	5.44
TM33	5.030	4.224	5.159	2.565	5.38
	5.064	4.221	5.163	1.995	5.38
TM34	5.145	4.247	5.149	0.078	5.70
	5.071	4.243	5.166	1.873	5.49
TM35	5.080	4.225	5.083	0.059	5.92
	4.984	4.190	5.150	3.331	5.19
TM36	5.029	4.176	5.033	0.080	5.87
	4.763	3.949	4.862	2.079	5.22
TM37	5.099	4.255	5.115	0.314	5.93
	4.778	4.016	4.998	4.604	4.87

为了进一步分析实验数据和结果，对 A(C), B(Mn), C(Ni), D(Mo)作正交分析得到表 4-6, 由表 4-6 做出正交图，如图 4.1 所示。

表 4-6 正交表

Table 4-6 orthogonal table

	A (C)	B(Mn)	C(Ni)	D(Mo)	密度
1	1	1	1	1	5.25
2	1	1	2	2	5.0
3	1	2	1	2	5.44
4	1	2	2	1	5.38
5	2	1	1	2	5.70
6	2	1	2	1	5.92
7	2	2	1	1	5.87
8	2	2	2	2	5.93
K1	21.07	21.87	22.26	22.42	
K2	23.42	22.62	22.23	22.07	
K2-K1	2.35	0.75	-0.03	-0.35	

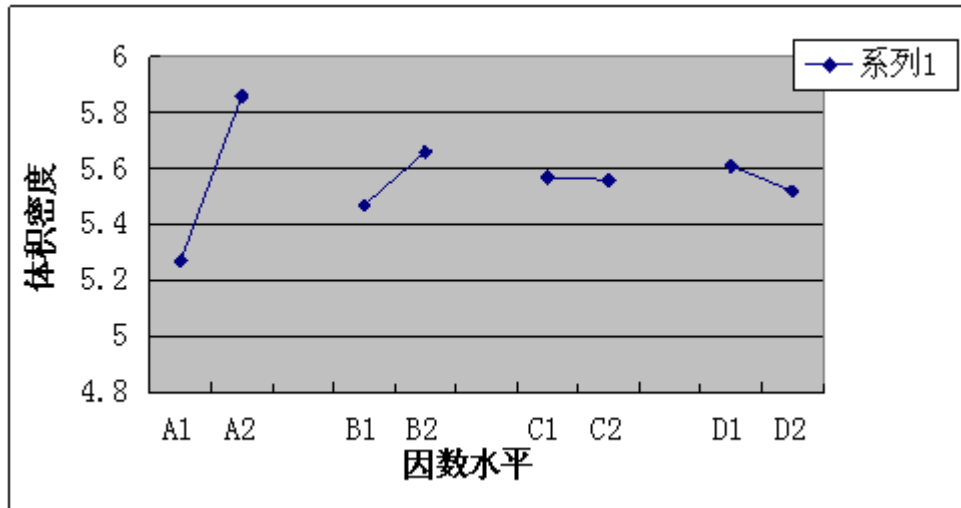


图 4.1 正交图

Figure 4.1 orthogonal graph

由图 4.1 分析可得，极差 (k_2-k_1)大小排出因素主次顺序：主→次：ABDC，得到最优组合：A2B2C1D1。

4.2.2 1500℃下的吸水率和体积密度测量结果与图形分析

测量结果如表 4-7 所示：

表 4-7 吸水率和体积密度实验测量结果

Table 4-5 water absorption rate and the volume density measurements

	m1	m2	m3	Wa	Db
TM30	5.182	4.251	5.255	1.409	5.16
	5.198	4.208	5.206	0.154	5.21
TM31	5.246	4.256	5.292	0.877	5.06
	4.991	4.170	4.998	0.140	6.03
TM32	5.025	4.189	5.031	0.119	5.97
TM33	5.060	4.198	5.066	0.119	5.83
TM34	5.009	4.167	5.015	0.120	5.91
	4.958	4.171	4.962	0.081	6.27
TM35	4.976	4.164	4.983	0.141	6.08
	4.838	4.042	4.853	0.310	5.97
TM36	4.997	4.167	5.013	0.320	5.91
	4.824	4.032	4.832	0.166	6.03
TM37	4.936	4.138	4.942	0.122	6.14
	4.785	4.003	4.791	0.125	6.07

为了进一步分析实验数据和结果，对 A(C), B(Mn), C(Ni), D(Mo)作正交分析，得到表 4-8, 由表 4-8 做出正交图，如图 4-2 所示。

表 4-8 正交表

Table 4-8 orthogonal table

	A (C)	B(Mn)	C(Ni)	D(Mo)	密度
1	1	1	1	1	5.21
2	1	1	2	2	5.06
3	1	2	1	2	6.03
4	1	2	2	1	5.83
5	2	1	1	2	6.27
6	2	1	2	1	6.08
7	2	2	1	1	6.03
8	2	2	2	2	6.14
K1	22.13	22.62	23.54	23.15	
K2	24.52	24.03	23.11	23.50	
K2-K1	2.39	1.41	-0.43	0.35	

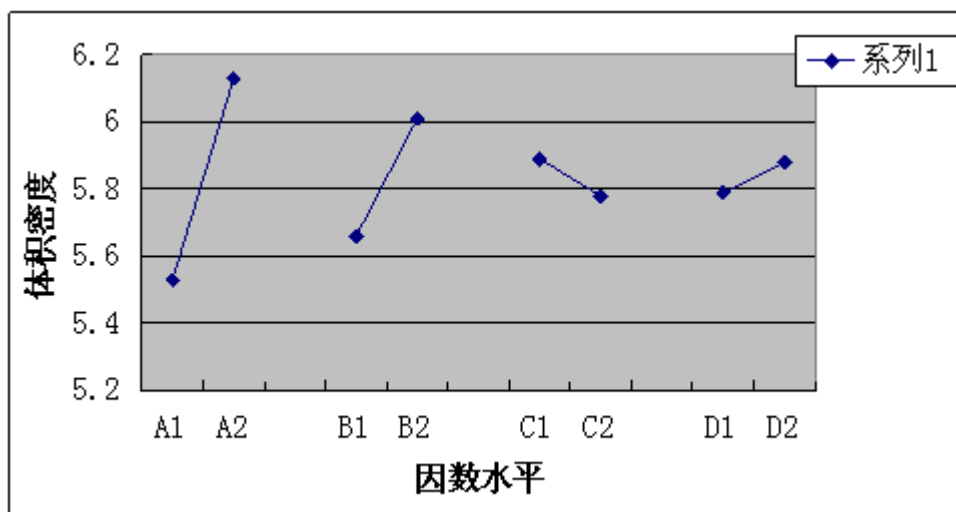


图 4.2 正交图

Figure 4.2 orthogonal graph

由图 4.2 分析可得，极差(k2-k1)大小排出因素主次顺序：主→次：ABCD，得到最优组合：A2B2C1D2。

4.2.3 1520℃下的吸水率和体积密度测量结果与图形分析

测量结果如表 4-9 所示：

表 4-9 吸水率及体积密度实验测量结果

Table 4-9 water absorption rate and the volume density measurements

	m1	m2	m3	Wa	Db
TM30	4.682	3.923	4.686	0.085	6.14
	4.598	3.812	4.602	0.087	5.82
TM31	4.978	4.178	4.981	0.060	6.20
	4.833	4.057	4.843	0.207	6.15
TM32	4.947	4.143	4.961	0.283	6.05
	4.461	3.739	4.472	0.247	6.09
TM33	4.962	4.150	4.973	0.222	6.03
	4.489	3.772	4.495	0.134	6.21
TM34	4.605	3.859	4.606	0.022	6.16
	4.975	4.166	4.983	0.161	6.09
TM35	5.043	4.224	5.052	0.178	6.09
	4.869	4.076	4.881	0.246	6.05
TM36	4.854	4.065	4.860	0.124	6.11
	4.816	4.029	4.822	0.125	6.07
TM37	4.981	4.173	4.991	0.201	6.09
	4.794	4.003	4.803	0.188	5.99

为了进一步分析实验数据和结果，对 A (C),B(Mn),C(Ni),D(Mo)作正交分析，得到表 4-10,由表 4-10 做出正交图，如图 4.3 所示

表 4-10 正交表

Table 4-10 orthogonal table

	A (C)	B(Mn)	C(Ni)	D(Mo)	密度
1	1	1	1	1	6.14
2	1	1	2	2	6.20
3	1	2	1	2	6.09
4	1	2	2	1	6.21
5	2	1	1	2	6.16
6	2	1	2	1	6.09
7	2	2	1	1	6.11

8	2	2	2	2	6.09
K1	24.64	24.59	24.50	24.55	
K2	24.45	24.50	24.59	24.54	
K2-K1	-0.19	-0.09	0.09	-0.01	

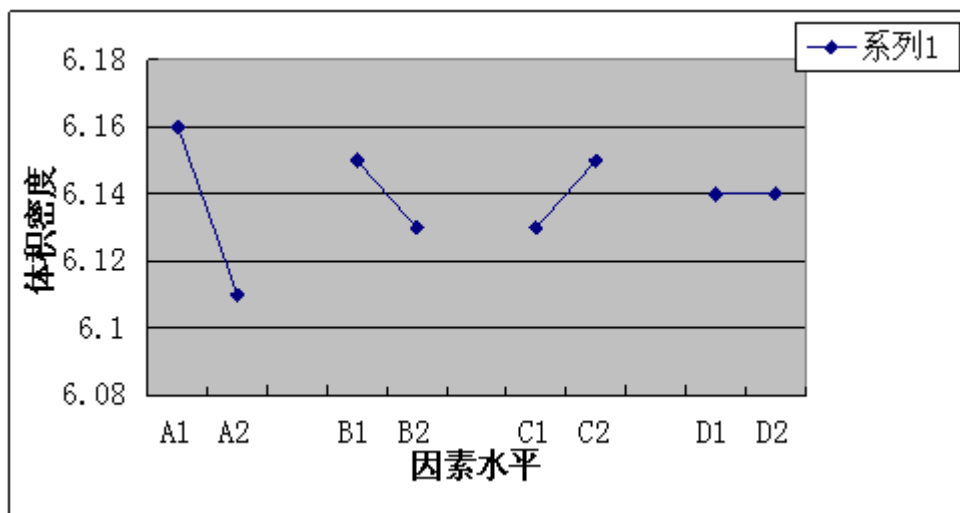


图 4.3 正交图

Figure 4.3 orthogonal graph

由图 4.3 分析可得，极差 (k_2-k_1)大小排出因素主次顺序：主→次：ABCD 得到最优组合：A1B1C2D1。

综合上表可得可得，随着温度的升高，粉末材料混合均匀性变好，对材料的密度影响越大，即烧结后的材料实验密度越大，硬度越强，耐磨性能越好。这是由于材料内部添加有各种合金元素，较高的烧结温度可以帮助合金元素如 Mn, Mo, Ni 在粉末冶金钢中充分扩散以得到更加均匀的微观组织。另有研究结果显示，烧结温度是致密化和烧结颈长大的一个主要因素。固提高烧结温度后，能够进一步的促进致密化和烧结颈长大，提高了烧结强度。同时，由于镍的熔点为 1453℃，Mn 的熔点为 1244℃，在 1250℃下烧结，Mn 会出现液相与 Ni 生成固溶体，产生局部的液相烧结，促使致密化过程的进行。但由于温度不高其生成固溶体数量有限，不能有效降低合金中由 Mn 引起的膨胀，限制试样得到较高的烧结密度。所以要想增大 Mn-Ni 固溶体的数量,提高试样密度，就必须采用高温烧结与延长保温时间。但是，如果烧结温度过高，就会出现晶粒长大和孔隙粗化，使得烧结零件的性能降低。固 1500℃的烧结温度就致密化来说是合适的。

4.3 保温时间对试样烧成外观的影响

表 4-11

Table 4-11

编号	Ti C	C	M n	Ni	Mo	Fe	Al ₂ O ₃	WAX	OA	Et
TM1A	10	2	24	2	2	150	10	8	0.2	80

把 TM1A 试样放在 1480℃保温 60min 烧结, 和放在 1480℃情况下保温 90min 烧结, 其结果出乎人意料, 前者如下图表面出现许多金属颗粒般熔块, 底部与垫片发生发应。对其吸水率和体积密度无法检测, 后者效果较好(见图)。

60min 烧结的样品图



保温 60min 侧面图



保温 60min 俯视图

90min 烧结的样品图



保温 90min 侧面图



保温 90min 俯视图

图 4.4 样品图

Figure 4.4 Sample Figure

可以看出不管是从侧面图还是俯视图来看在保温 90min 烧出的试样比较完整，保温在 60min 烧成的样品表面出现许多细小颗粒，而且磨起来疏松。不同的保温下对样品烧结有着截然不同的结果。

从图分析来看保温越长对烧成的样品越完善。

4.4 添加剂对试样的影响

以 TM12AS 为基准拟定配方进行实验

表 4-12

Table 4-12

编号	TiC	C	Mn	Ni	Mo	Fe	Al ₂ O ₃	A	Wax	硅灰石	烧高岭
TM12AS	2	1	12	1	1	65	18	2.5	0.5	1.5	1

A 把配方中的硅灰石换成硼钙石

B 加入 0.5wt% Y₂O₃

C 加入 0.5wt% LaO₂

D 加入 0.5wt% CeO₂

测试结果如下：

表 4-13

Table 4-13

编号	m1	m2	m3	Wa	Db
A	5.171	4.24	5.223	1.006	5.26
B	5.358	4.387	5.364	0.112	5.48
C	5.392	4.461	5.533	2.615	5.03
D	5.468	4.451	5.5	0.585	5.21

从上表中我们发现加入 Y 的氧化物比其他两种稀土元素的吸水率要低很多，体积密度要稍微大一点，而硼钙石的效果也没有硅灰石的好

4.5 耐磨性实验研究

从所有真空烧结的试样中，取出 25 个吸水率和体积密度较好的圆饼状试样来与厂家所提供的正八边形的产品作对比，其中凤形、红宇和瑞泰样品材料均为厂家提供，且均为采用铸造成形法所制。

第一次实验取凤形 25 个与近日烧的 TM 试样 25 个进行耐磨对比试验（样品和球磨子按 1：4，行星磨转速为 400r/min）如图 4.4、图 4.5 所示：

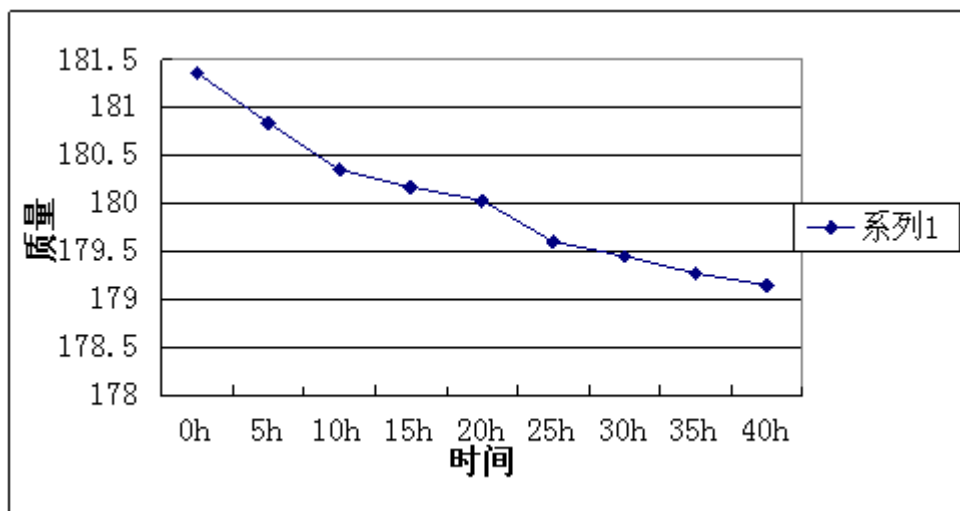


图 4.4 凤形试样每 5 小时的总质量

Figure 4.4 Fengxing the total mass of the sample every five hours

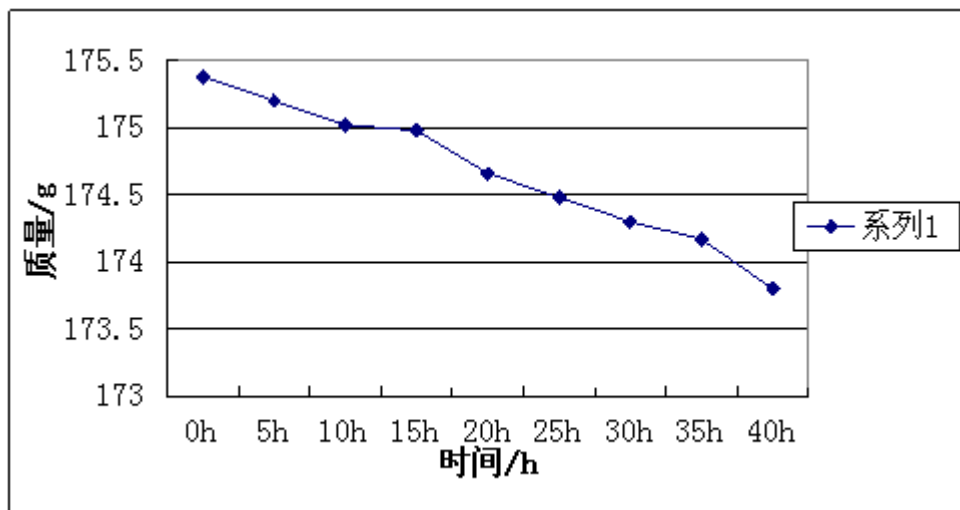


图 4.5 红宇试样每 5 小时的总质量

Figure 4.5 the total mass of the Hongyu sample every five hours

从球磨的 44h 时间内，经计算凤形平均每小时磨损量为 0.03818g，红宇平均每小时磨损量为 0.03022g。

第二次实验取瑞泰 25 个与近日烧的 TM 试样 25 个进行耐磨对比试验（样品和球磨子按 1：4，行星磨转速为 400r/min）如图 4.6、图 4.7 所示：

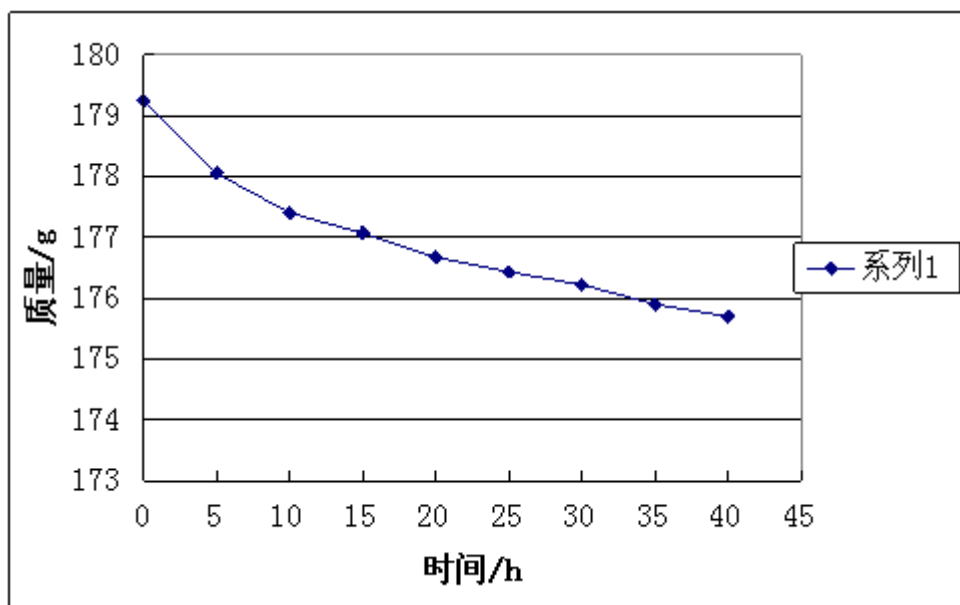


图 4.6 瑞泰试样每 5 小时总质量

Figure 4.6 ruitai total quality sample every five hours

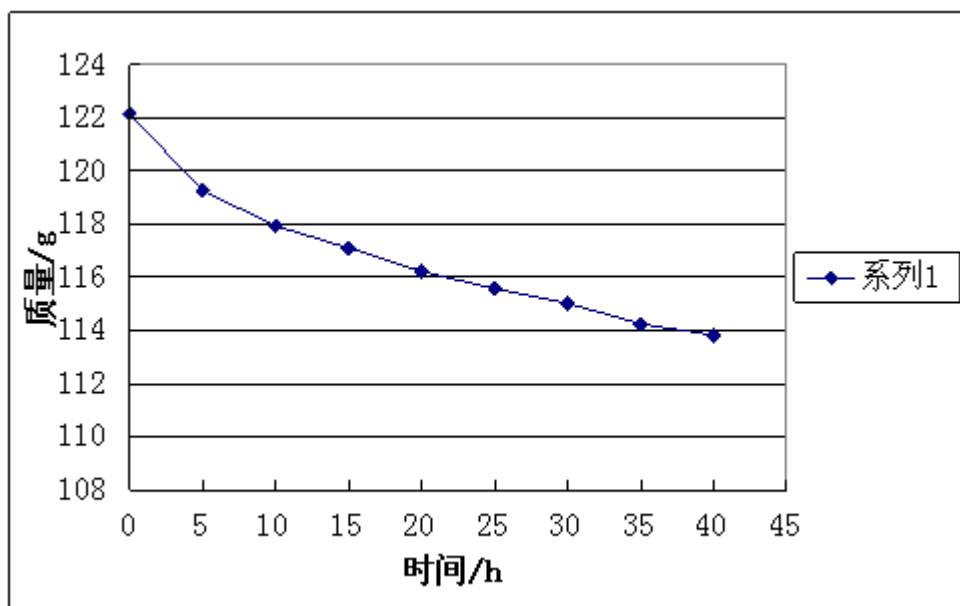


图 4.7 TM 试样每 5 小时磨损量

Figure 4.7 TM specimen wear every 5 hours

从球磨的 40 h 时间内，经计算瑞泰平均每小时磨损量为 0.05368g，TM 试样平均每小时磨损量为 0.12658g。

由以上图可以看出在开始的 15 小时内各种试样的磨损量都不稳定，在后面的 30 小时内试样的磨损量相对稳定，最后对比下四组试样的质量差，得出 TM 试样的耐磨性弱于凤形，红宇和瑞泰试样。

5 结论

本论文采用粉末冶金液相烧结方法制备了铁基金属陶瓷，并采用单因素实验法和正交试验法等方法设计出试验配方，其次主要利用粉末压片、真空烧结的方法制备出试样，然后再进行耐磨实验，测试试样的耐磨性能。实验过程中通过反复调整制备工艺、配料组成以及不同的添加剂来研究铁基金属陶瓷的性能。

本实验的结论主要有以下几点：

（1）通过实验得出当球磨时间为 2h 时，粉料的颗粒细度级配更好。从成型压力来看，压力的大小对金属陶瓷的烧结性能影响不大，关键在于控制加压速度，加压速度均匀有利排除颗粒与颗粒之间空气有利于加压成型。烧结温度最佳为 1480℃，适当提高到 1500℃也能够提高试样的体积密度，但当超过 1500℃后会出现晶粒长大和孔隙粗化，试样的密度反而下降，保温时间则控制在 90 分钟更佳。

（2）在铁基金属陶瓷中加入一定量的硅灰石和煅烧高岭，有利于试样的烧结，可明显提高金属陶瓷的密度。通过添加稀土元素也提高铁基金属陶瓷的性能，在 Y、La、Ce 三种稀土氧化物中，加入 Y 的效果更好

（3）当 TiC 含量不变时：分别改变 A(C)，B(Mn)，C(Ni)，D(Mo)的含量，得出最佳配方为：1.1%C 粉，11%Mn，1.5%Ni，1.5%Mo，30%TiC；Fe/Al₂O₃ 的比值不同也是影响金属陶瓷耐磨性能的一个非常重要的因素，当 Fe/Al₂O₃ 之比在 9.6: 1 范围左右，发现其耐磨性能较好。

（4）耐磨性实验表明，用粉末冶金液相真空烧结做出的 TM 试样耐磨性能明显不如厂家采用铸造法所做的试样耐磨性能好，平均每小时磨损量至少多出 0.07g。由此可见，试样的配料元素组成硬度强度还不够，有待进一步解决铁基金属陶瓷的耐磨性能。

6 经济分析

6.1 单位样品的原材料成本核算

名称	化学成分	产地	原料价格 (元/t)
TiC	碳化钛 $\geq 99\%$	湖南 长沙	100000 元
铁粉	铁含量 $\geq 99\%$	北京	8500 元
钼粉	Mo $\geq 99.9\%$ Si $\leq 0.002\%$ Fe $\leq 0.006\%$ Mg $\leq 0.002\%$ Mg $\leq 0.002\%$ Cr $\leq 0.001\%$ Al $\leq 0.001\%$ W $\leq 0.05\%$	成都	380000 元
镍粉	Ni $\geq 99.8\%$ O $\leq 0.25\%$ Pb $\leq 0.002\%$ Co $\leq 0.1\%$ Si $\leq 0.01\%$ Fe $\leq 0.003\%$ Cu $\leq 0.03\%$	成都	260000 元
锰粉	Mn $\geq 99.8\%$ Fe ≤ 0.02 Si ≤ 0.008 C ≤ 0.02 Se ≤ 0.06 S ≤ 0.02 P ≤ 0.02 O ≤ 0.2 2	成都	100000 元
石墨 粉	C $\geq 99\%$	成都	2500 元
总计			851000 元

6.2 能耗、水电设备折旧（设年产量为 2 万吨，固定资产投资 3 千万）

能耗、水电设备折旧等成本见表所示：

材料成本表

名 称	成本（元）	备 注
年原料费	8,510,000.00	每吨原料 425.5 元
年水电煤气费	16,000,000.00	每吨水电煤气费 800 元
年包装费	2,000,000.00	每吨 100 元
年工资福利费	3,000,000.00	按 100 名工人计算
年固定资产折旧费	2,400,000.00	按每年 8% 计算
年管理费	100,000.00	每吨管理费 5 元
年销售费用	1,000,000.00	每吨销售费用 50 元

6.3 税收与利润

市场销售价格为 3000 元/吨，税率为 17%、另外教育附加费为 3%。

年总销售额=年产量×市场销售价格

$$=20000 \times 3000 = 6000 \text{（万元）}$$

年总成本费用= 年原材料费+年水电费+年包装费+年工资福利费+年固定资产折旧费+年管理费+年销售费用

$$=851+1600+200+300+240+10+100$$

$$=3301 \text{（万元）}$$

税收= 年总销售额×（税收+教育附加费）

$$= 6000 \times (17\% + 3\%)$$

$$= 1200 \text{（万元）}$$

利润= 年总销售额—年总成本费用—税收

$$=6000 - 3301 - 1200$$

$$=1404.26 \text{（万元）}$$

7 致谢

时至本文完成之际,回首陶院数年,一路走来,受益良多,感受万千“校园之景四季迭换,令人记忆,校园之人来来往往使人感动,更忆师长学友,点滴教诲和丝丝关怀,无不教人深刻于心”每年的这个时候,意味着又有一批学子即将踏出这个校门,走向自己另外一个世界,然而这一次是我。来不及感叹白驹过隙,光阴似箭,却又一次要和自己曾经奋斗过的地方说再见了。

在论文的写作过程中遇到了无数的困难和障碍,都在同学和老师的帮助下度过了难关。尤其要强烈感谢我的论文指导老师夏光华教授,他对我进行了无私的指导和帮助,不厌其烦的帮助进行论文的修改和改进。导师严谨的治学态度、渊博的学识素养、科学的思维方法、积极的创新精神、对事业执着的追求,以及孜孜求实的钻研作风,将使我受益终生。也感谢罗婷老师、谭训彦副教授,他们教会我的不仅是如何做好论文工作,更重要的是如何做好一个学生,做好一个人,我认为他们无论在哪个方面角度都给我做出了表率。另外,在校图书馆查找资料的时候,图书馆的老师也给我提供了很多方面的支持与帮助。在此向帮助和指导过我的各位老师表示最衷心的感谢!

感谢这篇论文所涉及到的各位学者。本文引用了数位学者的研究文献,如果没有各位学者的研究成果的帮助和启发,我将很难完成本篇论文的写作。

感谢我的同学和朋友,在我写论文的过程中给予我了很多你问素材,还在论文的撰写和排版灯过程中提供热情的帮助。

由于我的学术水平有限,所写论文难免有不足之处,恳请各位老师和学友批评和指正!

8 参考文献

- [1]尹衍升, 龚宏宇, 李嘉. 《Al₂O₃/Fe₃Al 复合材料的制备及性能》 工程陶瓷山东省重点实验室 2003.8
- [2]铃木寿,林宏尔,松原秀彰.TiC 基进步的现状[J] .日本金属学会会报, 1983, 22 (4):312-319.
- [3]刘 宁, 赵兴中, 等.添加碳对 Ti (C, N)基金属陶瓷组织和性能的影响[J] .理化检验, 1995, 31(2): 13-15.
- [4]刘 宁, 周凤云, 等. Ti (C, N)基金属陶瓷中 G 相的组织研究[J] .硬质合金, 1996, 13 (3): 138—41.
- [5]国外硬质合金编写组编.国外硬质合金[M].北京:冶金工业出版社, 1976.168-519.
- [6]王零森.特种陶瓷[M] .长沙:中南工业大学出版社.1996.
- [7]王盘鑫.粉末冶金学[M] .北京:冶金工业出版社,1997.
- [8]王夏冰.钢结合金的性能特点及其在模具上的应用[J] .绍兴文理学院学报,2002, 22 (4): 55.
- [9]Ettmayer P, KolaskaH, Lengauer W. Ti(C,N) cermets-metallurgy and properties. RM&HM,1995,13:343
- [10] Clark E B, Roebuck B. Extending the application areas for titanium carbonitride cermets. RM&HM,1992,11:23
- [11] Chen Limen, Lengauer W, Dreyer K . Advances in modern nitrogen-containing hardmetals and cermets. RM&HM,2000,18:153
- [12] Junbo Liu. TiC/Fe cermet coating by plasma cladding using asphalt as a carbonaceous precursor. Progress in Natural Science, 2008, 18 : 447—454
- [13]邵荷生等. 金属的磨料磨损与耐磨材料. 北京:机械工业出版社, 1988. 12-35
- [14]王志 刘建飞等. Fe/Al₂O₃ 复合材料的制备和性能. 济南大学材料科学与工程学院 2012.4
- [15]Yi Mingpan, Morris E F. Wear mechanism of aluminum-based metal matrix composites under rolling and sliding contacts. in:Pro. of a conference on tri. Of composite materials, Oak Ridge, Tennessee, 1—3May 1990.93—101
- [16]Kang Le, Zhu Weidong. Study on applications of new metal-ceramic wear-resistant material. Guizhou: College of Materials and Metallurgy, 2000.12
- [17]赵兴中, 张国威, 欧阳锦林. TiC-Ni 系高温自润滑金属陶瓷的研究. 摩擦学学报, 1992, 12(4):309—316

- [18]陈康华,包崇玺,刘红卫. 金属陶瓷润湿性. 材料科学与工程, 1997, 15(3):6—10、(4):27—34
- [19]周泽华,丁培道.Ti (C, N)基金属陶瓷添加成分的研究[J] . 材料导报, 2000, 14 (4): 21-22.
- [20]闵新民,等. 碳化钛与氮化钛类陶瓷材料结构、性能与量子化学计算研究[J] . 计算物理, 1997, 14(1): 1.
- [21]夏斌华,郭幸华,邹序枚. SHS 法合成 TiC 碳原子饱和度的影响因素研究[J] . 硬质合金, 1996, 13(4): 207-212.
- [22]陆庆忠,张福润,余立新. Ti (C, N)基金属陶瓷的研究现状及发展趋势[J] . 武汉科技学院学报, 2002, 15 (5): 45.
- [23]贺从训,等. Ti (C, N)基金属陶瓷的研究[J] . 稀有金属, 1999, 23 (1): 4-12.
- [24]Hans Berns,Birgit Wewers. Development of an abrasion resistant steel composite with in situ TiC particles. Wear,2001,251: 1386-1395.
- [25]张弘,宋子濂. 稀土在铁基粉末冶金材料中的作用综述[J]. 稀土, 2004,25(4): 68
- [26]钢结硬质合金. 株洲硬质合金厂. 1982年8月
- [27]株洲硬质合金厂. 硬质合金的生产. 北京:冶金工业出版社, 1974. 56-8
- [28]张春友,熊惟暗. TiC 系耐热钢结硬质合金研究. 硬质合金,2000, 17(3):134-138