2013 年 12 月 Dec. 2013

原位热等静压法制备 Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料的 微观结构及性能

郑 卓,崔玉友,杨 锐

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要:采用原位热等静压法制备 Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料,利用 SEM 和 TEM 研究 Ti₂AlN/Al₂O₃ 材料的微观结构 及第二相颗粒 Al₂O₃ 对复合材料的线性膨胀系数、热导率和硬度的影响。结果表明:Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料由片 层状块体 Ti₂AlN 相和弥散分布在基体内的近球形 Al₂O₃ 颗粒组成。Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料的平均线性膨胀系数为 9.86×10⁻⁶ ℃⁻¹,热扩散率随着温度的升高而降低,比热容随着温度的升高而缓慢地增大,热导率随温度的升高而 线性下降。Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料的强化机制主要为第二相粒子强化,Al₂O₃ 颗粒可以明显提高复合材料的硬度。 室温下复合材料的维氏硬度为 9 GPa,是单相 Ti₂AlN 硬度的 2.25 倍。 关键词:Ti₂AlN/Al₂O₃;复合材料;热等静压

中图分类号: TG148 文献标志码: A

Microstructure and properties of Ti₂AlN/Al₂O₃ composite prepared by in-situ hot isostatic pressing process

ZHENG Zhuo, CUI Yu-you, YANG Rui

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The microstructure of Ti₂AlN/Al₂O₃ composite fabricated by in-situ hot isostatic pressing was investigated by SEM and TEM and influence of Al₂O₃ particles on linear expansion coefficient, thermal conductivity and hardness of Ti₂AlN/Al₂O₃ composite. The results show that the matrix Ti₂AlN phase grains are plate-like, the strengthen Al₂O₃ particles are near spherical and disperse in matrix homogeneously. The average linear expansion coefficient of Ti₂AlN/Al₂O₃ composite is $9.86 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. Thermal diffusivity decreases with the increase of the temperature, the specific heat capacity increases slowly with the increase of the temperature. The thermal conductivity of Ti₂AlN/Al₂O₃ composite is the second phase strengthen. Al₂O₃ particles can significantly improve the hardness of the composite. The Vickers hardness of Ti₂AlN/Al₂O₃ is 9 GPa and 2.25 times as that of Ti₂AlN at room temperature.

Key words:Ti₂AlN/Al₂O₃; composite; hot isostatic pressing

近年来,一种被称为 M_{n+1}AX_n 相的三元层状陶瓷 得到了研究者极大的关注。其中 M 代表近过渡族金 属,A 代表主族金属(包括第 3 主族和第 4 主族),X 代表 C 或者 N,而 n=1,2,3。Ti₂AlN 是研究 Ti-Al-N 系 MAX 相材料的重点,受到了广泛的关注。该材料 具有金属和陶瓷的性能,具备金属的导热导电性,高 温下具有良好的塑性,易于切削加工的特点。同时该 材料具有陶瓷的高强度、高熔点、低密度,良好的热 稳定性和抗氧化性能^[1-6]。但是 Ti₂AlN 与其他 MAX 相材料一样,其硬度和抗蠕变强度普遍较低,耐磨性 较差,这样严重地限制了它的应用。近年来国内外对 MAX 相的研究有较大的进展,研究对象不再局限于

收稿日期: 2013-07-28; 修订日期: 2013-10-10

通信作者: 崔玉友, 研究员, 博士; 电话: 024-23971961; E-mail: yycui@imr.ac.cn

单相 MAX。通过加入第二相颗粒来提高 MAX 相的强度,硬度和抗氧化性能的研究渐多^[7-11]。通过改变预备粉体的成分和配比可以在生成 Ti₂AlN 相材料的同时引入原位生成的 Al₂O₃ 增强相,制备出 Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料,从而大幅度提高材料的显微硬度^[12]。本文作者进一步研究 Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料中 Al₂O₃ 颗粒 对材料的线性膨胀系数、热导率和不同载荷下硬度性能的影响。

1 实验

将 Al₃Ti, TiN 和 TiO₂ 粉末按质量比 2.07:1.68:1 混合均匀。反应方程式为:

 $7Al_3Ti + 13TiN + 6TiO_2 = 13Ti_2AlN + 4Al_2O_3$ (1)

将上述混合好的粉末经过冷压成型装入纯钛包 套。利用热等加压,在1300℃、150 MPa下经过2h 后,将压制好的样品用线切割除掉包套。所有样品经 过预磨、抛光后,浸入氢氟酸溶液腐蚀。实验表明该 条件下制备出的 Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料含 Al₂O₃ 颗粒 的体积分数约为 25%,孔隙率为 4%。该复合材料具 有杂质少、第二相颗粒分散均匀优点^[12]。

利用 Philips 公司装有 Oxford 能谱系统的 XL-30FEG 扫描电子显微镜观察材料的组织形貌和分 析能谱。利用美国 Anter 公司生产 UnithermTM-1252 Ultra High Temperature Dilatometer 超高温热膨胀计研 究材料的线性热膨胀系及平均膨胀系数,样品为 d6×50 mm 柱状样品。利用美国 Anter 公司生产

FlashlineTM-5000 Thermal Properties Analyzer 热分析 仪研究材料热扩散率、比热容及热导率。样品尺寸为 *d*(12.7±0.02)×15 mm。利用 Tester FM-700E 硬度计测 试样品的硬度。

2 结果与讨论

图 1 所示为 Ti₂AlN/Al₂O₃复合材料的显微结构照 片。从图 1 中可以看到:复合材料包含有近球形颗粒 和块状基体。近球形颗粒尺寸在 1~3 μm 之间,弥散 分布在复合材料内部。近球形颗粒与块体间的界面明 显。块状基体内部有明显的分层。不同块体内的分层 方向不同,说明块体间的取向不同。

图 2(a)所示为 Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料的透射电 镜明场像照片和对应 A、B 两点的选区电子衍射。由



图 1 Ti₂AlN/Al₂O₃复合材料的 SEM 像 Fig.1 SEM image of Ti₂AlN/Al₂O₃ composite



图 2 Ti₂AlN/Al₂O₃复合材料 TEM 明场像及相应位置选区电子衍射花样和 EDS 谱 **Fig.2** TEM bright field image of Ti₂AlN/Al₂O₃ composite (a) and selected-area electron diffraction (SAED) pattern of Ti₂AlN in zone *A* (b), Al₂O₃ (c) in zone *B* and EDS spectra from *A* (d) and *B* (e) in Fig. 2(a)

图 2(a)可见: 近球形颗粒间彼此分开。基体相是块状 晶粒。图 2(d)和(e)所示为 *A、B* 两点的能谱曲线,通 过定量计算得出 *A* 点处含有 49.81%Ti、30.23%Al 和 19.95%的 N(摩尔分数)。而在 *B* 点处含有 39.33%的 Al 和 60.67%的 O。由此可见,两点处的成分明显不 同。结合图 2(b)和(c)中的选区电子衍射可以判断,*A* 点处是基体相 Ti₂AlN,而 *B* 点处是原位反应得到的加 强相 *a*-Al₂O₃ 相。

对于复合材料而言,两相的界面对材料的性能有 很大的影响。界面是基体和增强材料之间传递载荷的 媒体。材料的硬化与强化取决于跨越界面的载荷传递。 界面的多少随着第二相增强颗粒体积分数的增加而增 加。由图 2(a)透射照片可以看出:在制备的 Ti₂AlN/Al₂O₃复合材料中 Al₂O₃颗粒与基体相 Ti₂AlN 之间没有形成过渡的晶面相,界面清楚、干净。Ti₂AlN 单晶体结构为六方结构,空间群为 P63/mmc,各向异 性。但由于复合材料内各个晶体间取向不同,所以整 体材料为各向同性。

图 3 所示为 Ti₂AlN/Al₂O₃复合材料的线膨胀曲线, 复合材料在从 500~1 000 ℃时的平均线性膨胀系数为 9.86×10⁻⁶ ℃⁻¹。Ti₂AlN 的体膨胀系数^[13]为 8.8×10⁻⁶ ℃⁻¹, Al₂O₃的线性膨胀系数^[14]为 9.6×10⁻⁶ ℃⁻¹。复合 材料的膨胀系数大于 Ti₂AlN 和 Al₂O₃ 的膨胀系数,主 要是因为制备的复合材料中含有 4%(体积分数)闭合 孔隙。孔隙对于材料膨胀系数影响较为复杂^[15],复合 材料加热时,内部孔隙中的封闭的气相,同时与 Al₂O₃ 相和 Ti₂AlN 相发生膨胀。由于各相膨胀系数存在的差 异,产生热失配应力的,从而影响复合材料的热膨胀 系数,导致材料的膨胀系数增大。Al₂O₃/Ti₂AlN 复合





Fig.3 Linear thermal expansion curve of Ti_2AlN/Al_2O_3 composite

材料可以通过热处理的方法减少内部的孔隙,从而降 低复合材料的膨胀系数。纯钛的膨胀系数^[16]为 10.1×10⁻⁶ ℃⁻¹,与制备的复合材料较为接近。因此, 该材料可能会与纯钛材料结合制备出具有特殊功能的 工程材料。

从图 4 可以看出: Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料的热扩 散率随着温度的升高而降低,并且在 500 ℃之前下降 速度较快,在 500~1 000 ℃时下降速度较慢。说明 Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料在高温区域具有一定的阻热的 性能,有可能成为一种高温阻热材料。Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料的比热容随着温度的升高而缓慢地增大。这 与 Al₂O₃ 材料的增长趋势相同^[14]。在相同温度下,复 合材料的比热容小于 Al₂O₃ 的比热容。



图 4 Ti₂AlN/Al₂O₃复合材料热扩散率和比热容随温度变化的曲线(Al₂O₃材料的数据来自文献[14])

Fig.4 Temperature dependence of thermal diffusivity and specific heat capacity curves of Ti_2AlN/Al_2O_3 composite and $Al_2O_3^{[14]}$

复合材料的热导率随温度变化曲线如图 5 所示。 测量结果表明,Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料的热导率和温 度之间存在着线性关系:

$$\lambda = 26.783 \ 43 - 0.0077T \tag{2}$$

式(2)的拟合系数 $r^2 > 0.98$ 。随着温度的升高, Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料的热导率呈现出线性下降。从 473 K 升至 1 273 K,其热导率从 22.8 W·m⁻¹·K⁻¹下降 到 16.9 W·m⁻¹·K⁻¹,这个现象与 Ti₂AlC, Ti₃SiC₂ 相似, 而与 Nb₂AlC 和 TiNbAlC 的现象正好相反,如图 5(b) 所示。另外,Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料的热导率的值要 比 Ti₂AlC,Ti₃SiC₂ 的值要小,这是受复合材料中有 Al₂O₃颗粒和孔隙中的影响。从图 5(a)可以看出:Al₂O₃ 的热导率随温度的增加而减少,从而降低了复合材料的热导率。对于热导率而言,复合材料中孔隙可看做孤立的杂质,其传导性为 0。因此孔隙的存在也导致热导率降低。



图 5 材料的热导率随温度的变化曲线

Fig.5 Temperature dependence of thermal conductivity: (a) Ti_2AIN/Al_2O_3 and $Al_2O_3^{[17]}$; (b) Ti_2AIC , Ti_3SiC , Nb_2AIC and $TiNbAIC^{[18]}$

图 6 所示为 Ti₂AlN/Al₂O₃复合材料的显微维氏硬 度和载荷的对应关系图。对于单相 Ti₂AlN 材料随着载 荷的增加,硬度值逐渐下降,并趋向于4 GPa^[13]。在 Ti₃SiC₂、Ti₄AlN₃和 Ti₃AlC₂的硬度测试中也观察到这 种变化的趋势。这种现象被称为压痕的尺寸效应。即 在较低载荷下,测定样品的维氏硬度相对较高。但是 这种压痕尺寸效应对 Ti₂AlN/Al₂O₃复合材料来说,影 响不大。从图 6 可以看出:样品随着载荷的增加,材 料的显微硬度变化不大。Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料硬度 在 9 GPa 左右,远大于单相 Ti₂AlN 材料 4 GPa,说明 Al₂O₃颗粒能够有效提高基体材料 Ti₂AlN 相的显微硬 度。复合材料的强化机制主要为颗粒强化。



图 6 Ti₂AlN/Al₂O₃复合材料与Ti₂AlN^[13]的维氏硬度与不同 载荷之间的关系

Fig.6 Relationship between Vickers hardness of Ti_2AlN/Al_2O_3 and $Ti_2AlN^{[13]}$ composite versus indentation load

3 结论

 在 Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料中主要由近球形的 Al₂O₃颗粒与层状块体 Ti₂AlN 相组成,两相间界面明 显,无过渡相。增强相 Al₂O₃为近球形颗粒,尺寸为 1~3 μm,块体 Ti₂AlN 相为层状结构,Ti₂AlN 块体间 取向随机,整体材料为各向同性。

2) Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料的平均线性膨胀系数为 9.86×10⁻⁶ $℃^{-1}$ 与纯钛较为接近。复合材料中存在的 闭合孔隙,导致膨胀系数略大于 Al₂O₃和 Ti₂AlN 的膨 胀系数。

3) 受 Ti₂AlN/Al₂O₃ 复合材料中 Al₂O₃ 和空隙的影 响,其热扩散率随着温度的升高而降低,比热容随着 温度的升高而缓慢地增大,热导率随温度的升高而线 性下降。

4) Ti₂AlN/Al₂O₃复合材料的强化机制主要为第二 相粒子强化。复合材料的维氏硬度对压痕的尺寸效应 不敏感。Al₂O₃颗粒可以明显提高复合材料的硬度, 其维氏硬度为 9GPa 是单相 Ti₂AlN 材料(4GPa)的 2.25 倍。

REFERENCES

- JEITSCHKO W, NOWOTNY H, BENESOBSKY F. Ti₂AlN, a nitrogen-containing H-phase[J]. Chemical Monthly, 1963, 94(6): 1198–1200.
- [2] SCHUSTER J C, BAUER J. The ternary system titanium-

aluminum-nitrogen[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1984, 53(2): 260-265.

[3] 梅炳初,徐学文,朱教群,刘俊.含铝 Ti₃SiC₂在1 100 ℃和1 200 ℃空气中的循环氧化行为[J].中国有色金属学报,2004, 14(5):772-776.

MEI Bing-chu, XU Xue-wen, ZHU Jiao-qun, LIU Jun. Cyclic oxidation behavior of ternary layered compound Ti_3SiC_2 with solute Al at 1 100 °C and 1 200 °C in air[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 772–776.

- [4] 严明,梅炳初,朱教群,田晨光,王苹.块体Ti₂AlN多晶陶 瓷的制备研究[J]. 武汉理工大学学报,2007,29(3):20-22.
 YAN Ming, MEI Bing-chu, ZHU Jiao-qun, TIAN Chen-guang, WANG Ping. Synthesis of bulk polycrystalline Ti₂AlN cermic[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(3): 20-22.
- [5] 周卫兵,梅炳初,朱教群,严明.三元层状化合物 Ti₂AIN 在 800 ℃,900 ℃和1 000 ℃空气中的循环氧化行为[J]. 材料科 学与工艺,2010,18(4):584-587.
 ZHOU Wei-bing, MEI Bing-chu, ZHU Jiao-qun, YAN Ming. Cyclic oxidation behavior of ternary layered compound Ti₂AIN at 800 ℃,900 ℃ and 1 000 ℃ in air[J]. Materials Science &
- [6] 郑 卓, 崔玉友,杨 锐. 热等静压制备 Al₂O₃ 增强 Ti₂AlN 金属 陶瓷[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s280-s283.
 ZHENG Zhuo, CUI Yu-you, YANG Rui. Ti₂AlN cermet enhanced by Al₂O₃ prepared by hot isostatic pressing[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s280-s283.

Technology, 2010, 18(4): 584-587.

- [7] LUO Y M, LI S Q, CHEN J, WANG R G, LI J Q, PAN W. Effect of composition on properties of alumina/titanium silicon carbide composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85: 3099–3101.
- [8] WANG H J, JIN Z H, MIYAMOTO Y. Effect of Al₂O₃ on mechanical properties of Ti₃SiC₂/Al₂O₃ composite[J]. Ceramics International, 2002, 28(8): 931–934.

- [9] CHEN J X, ZHOU Y C. Strengthening of Ti₃AlC₂ by incorporation of Al₂O₃[J]. Scripta Mater, 2004, 50(6): 897–901.
- [10] WAN D T, ZHOU Y C, BAO Y W, YAN C K. In-situ reaction synthesisand characterization of Ti₃Si(Al)C₂/SiC composites[J]. Ceramics International, 2006, 32: 883–890.
- [11] LI J Y, CUI Y Y, YANG R. Al₂O₃ dispersion-strengthened Ti₂AlN composites and a method for producing the same: United States Patent, US7459408B2 [P]. 2008–12–02.
- [12] ZHENG Z, WANG G, CUI Y Y, YANG R. Synthesis of Ti₂AlN cermet strengthened by Al₂O₃[C]//Proceedings of the 12th World Conference on Titanium. Beijing, 2011: 1567–1570.
- BARSOUM M W, EL-RAGHY T, ALI M. Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN, and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(7): 1857–1865.
- [14] BAUCCIO M. ASM engineered materials reference book[M]2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 1994: 193–229.
- [15] TANE M, NAKAJIMA H. Effective-mean-field theory for electrical conductivity of multiphase composite materials [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2007, 46: 5221–5225.
- [16] LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 80th ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1999: 12–197.
- [17] SHACKELFORD J, ALEXANDER W. CRC materials science and engineering handbook CRC[M]. 3rd ed. Washington, D.C.: CRC Press, 2001: 433–434.
- [18] BARSOUM M W, SALAMA I, EL-RAGHY T, GOLCZEWSKI J, SEIFERT H, ALDINGER F, PORTER W, WANG H. Thermal and electrical properties of Nb₂AlC, (Ti, Nb)₂AlC and Ti₂AlC[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33: 2775–2779.

(编辑 杨幼平)

s750