

## 热等静压制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 增强 $\text{Ti}_2\text{AlN}$ 金属陶瓷

郑 卓, 崔玉友, 杨 锐

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

**摘 要:** 采用热等静压工艺, 在 1 000 、100 MPa 条件下, 选择混合粉末  $\text{Al}_3\text{Ti}+\text{TiN}+\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_3\text{Ti}+\text{TiN}$ , 调整各粉末中不同成分的比例, 找到性能合适的合金配比, 利用 XRD 和扫描电镜研究压制后的样品的相组成和组织形貌。结果表明: 粉未经热等静压后均可生成  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  相, 但是生成物相比例不同; 其中  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{TiN}$  和  $\text{TiO}_2$  的质量比为 2.07:1.68:1 的粉末压制出来的样品是完整的  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  基体, 同时生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均匀弥散分布在基体中, 对基体具有强化作用。

**关键词:** 金属陶瓷;  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ; 热等静压

中图分类号: TG 1482

文献标志码: A

## $\text{Ti}_2\text{AlN}$ cermet enhanced by $\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by hot isostatic pressing

ZHENG Zhuo, CUI Yu-you, YANG Rui

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

**Abstract:** The bulk intermetallic-ceramic composites in Ti-Al-N system was fabricated by reactive hot isostatic pressing (hipping) of two kinds of powder mixtures  $\text{TiAl}_3+\text{TiN}+\text{TiO}_2$  and  $\text{TiAl}_3+\text{TiN}$  at 1 000 and 100 MPa for different times. To find the best rate of components to fabricate the  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , different rates in each kind of powders were operated. The chemical phase and microscopy was characterized by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The results show that  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases form in both two mixtures of powders, but the content of phase is different.  $\text{TiAl}_3+\text{TiN}+\text{TiO}_2$  mixture is the better, which can make perfect base of  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , simultaneity  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is formed, it disperses in the base homogeneously and strengthens the base metal.

**Key words:** metal ceramic;  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ; hot isostatic pressing

1963 年, JEITSCHKO 等<sup>[1]</sup>发现  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  的六面体结构。1984 年, SCHUSTER 和 BAUER<sup>[2]</sup>又发现在 Ti-Al-N 三元体系中存在  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  和  $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$  结构。此后, BARSOUN 等<sup>[3]</sup>和 EL-RAGHY 等<sup>[4]</sup>分别对  $\text{TiAlN}$  和具有类似结构的 Ti-Si-C 三元体系进行了细致的研究, 发现许多其他的分子及结构排列。2000 年, BARSOUN<sup>[5]</sup>将  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  和其他体系中具有类似结构和性质的三元体系进行比较, 列出他们的一些共性, 称为  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  相(其中 M 代表近过渡族金属, A 代表族金属(包括第 3 主族和第 4 主族), X 代表 C 或者 N, 而 N 为 1, 2, 3)。MAX 相的层状晶体结构和微观结构, 使它同时具有金属和陶瓷的性质: 良好的导热性

和导电性, 较低的硬度和较高的弹性模量和剪切模量, 良好的机械加工性能和耐磨性。在高温下具有一定的塑性, 良好的热稳定性和高温抗氧化性。也正因为此类合金具有这些优良的性能, 所以, 它至今仍然是许多实验室研究的热点<sup>[6-12]</sup>。本文作者试图在  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  基体中引入与之同时生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为增强相, 来提高材料的高温抗氧化性能和耐磨性能。

## 1 实验

实验材料为  $\text{Al}_3\text{Ti}$  微米粉末(74  $\mu\text{m}$ ),  $\text{TiN}$  纳米粉

末和  $\text{TiO}_2$  粉末。首先按质量比 2:1 混合  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和  $\text{TiN}$  粉末,标识为样品 a;将  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{TiN}$  和  $\text{TiO}_2$  粉末分别按质量比 1.88:1.68:1 和 2.07:1.68:1 混合,标识为样品 b 和 c。样品 b 与样品 c 的不同在于,样品 c 多 10%的  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,期望的反应方程式分别为



将上述混合好的粉末先经过冷压成型,然后装入纯钛包套,利用热等加压,在 100 MPa 下经 1 000 加压 2 h 后,将压制好的样品用线切割除掉纯钛包套,所有样品经过预磨、抛光后,浸入氢氟酸溶液腐蚀,腐蚀好的样品利用 Rigaku D/max-2400PC XRD 衍射仪进行物相分析,利用 ZEISS-Axiovert200 MAT 金相显微镜观察显微组织进行金相分析,利用日本 Hitachi 公司装有 Oxford 能谱系统的 S-4300N 扫描电子显微镜观察材料的组织形貌和分析能谱,利用 Tester FM-700E 显微硬度计测试样品的硬度。

## 2 结果与讨论

样品 a、b 和 c 的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可看出,样品 a、b 和 c 均在热等静压条件下反应生成  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ,且  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  的峰非常明显,都同时生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强相。样品 a 中存在较多的  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,说明反应不充分,有  $\text{Al}_3\text{Ti}$  剩余;样品 b 的  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  相的衍射峰最为明显,未发现  $\text{Al}_3\text{Ti}$  相,但是有  $\text{TiN}$  相残留,这也是反应不够充分的结果。相对而言,样品 c 中  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  峰位明显,虽然其中残留的  $\text{TiN}$  比样品 a 的要多些,但残留  $\text{TiN}$

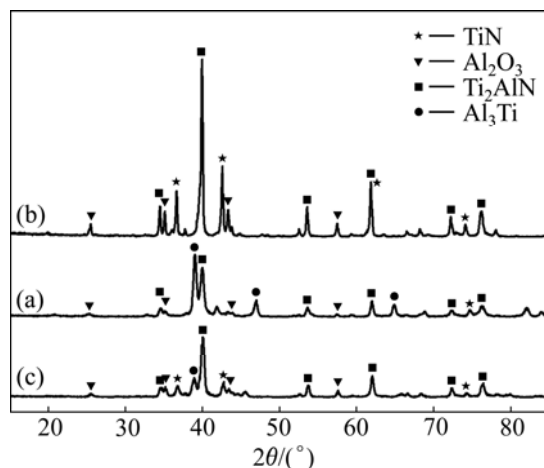


图1 样品 a、b 和 c 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples a (a), b (b) and c (c)

和  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的总量相对于其他样品少了许多。

图 2 所示为样品 a、b 和 c 的光学显微组织。由图 2 可以看出,样品 a 中有若干较大的颗粒,在大的颗粒边缘有明显的边界,分布不均匀;样品 b 中虽没有大的颗粒,但是较大颗粒还是能够明显的辨别出来;样品 c 的表面形貌均匀,没有较大的颗粒,颗粒间也很少有明显的边界。

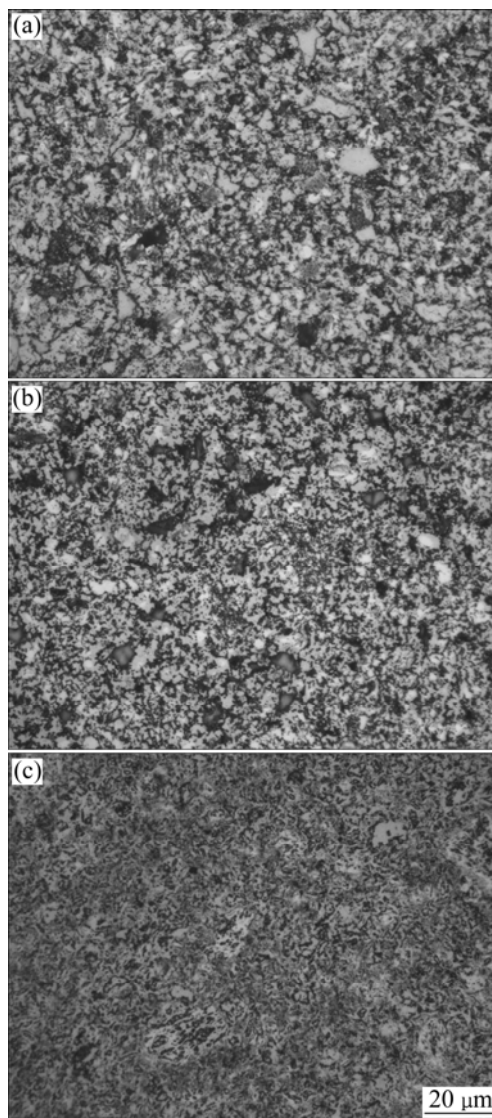


图2 样品 a、b 和 c 的光学显微组织

Fig.2 Optical microstructures of samples a (a), b (b) and c (c)

图 3 所示为样品 a、b 和 c 的 SEM 像及样品中白色区域的显微组织。图 3 中白色亮点部位经过能谱测定是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,深灰色的区域是  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ,被白色包围的深色的部位是  $\text{Al}_3\text{Ti}$ (见图 3(a)),图 3(c)中标出颜色较浅的灰色区域是  $\text{TiN}$ 。由图 3 可见,作为基体的  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  形成连续的和较均匀的分布,作为增强相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在基体中分布也比较均匀。图 3(d)所示为白色亮点区域的

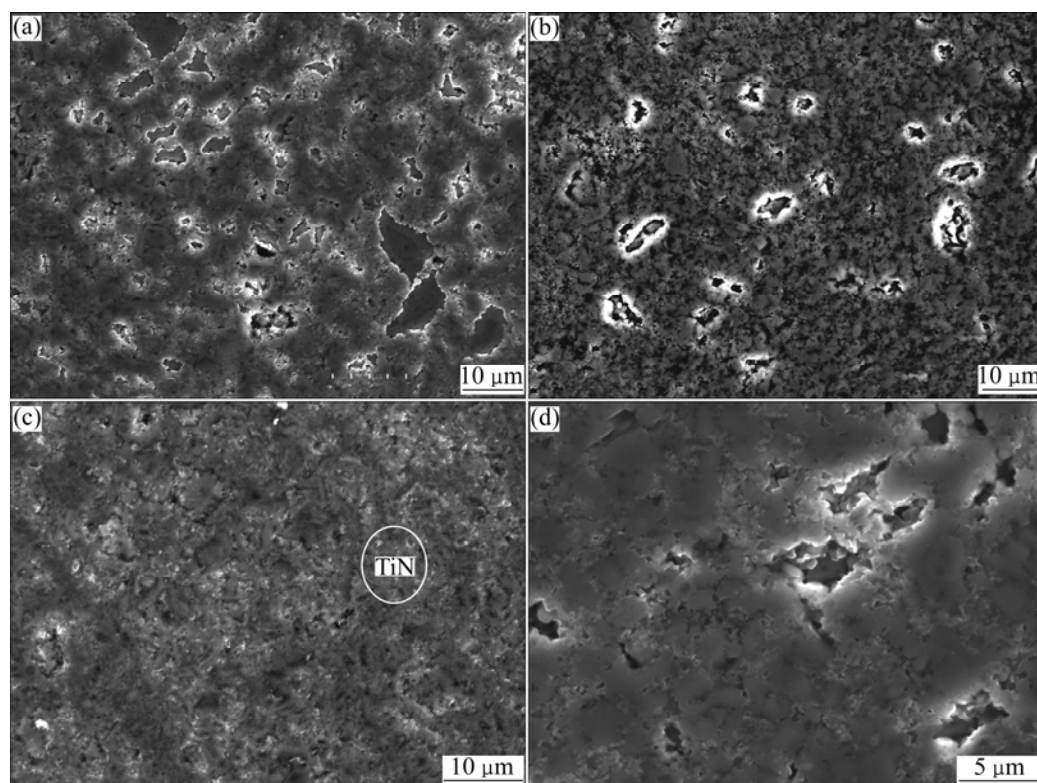


图 3 样品 a、b 和 c 的 SEM 像以及样品 b 中白色区域的显微组织

Fig.3 SEM images of samples a (a), b (b) and c (c), and microstructure of white lights in sample b (d)

放大, 可以清楚看到白色区域中间是孔洞, 这样的孔洞出现在各个样品中, 说明制备工艺还需进一步优化。

对样品 a、b 和 c 分别进行了维氏硬度测试, 每个样品测试 11 个点, 载荷 2 N, 统计平均值列于表 1。

从表 1 看出, 样品 b 的维氏硬度最高, 样品 a 的次之, 样品 c 的最低。这样的结果从 XRD 谱中能够得到解释, 在样品 b 中含有较多的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 所以硬度较高; 样品 a 中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  虽然没有样品 b 中的多, 但是其中含有一定量的 TiN, 而 TiN 也属于陶瓷相, 起到一定的增加强度的作用; 样品 c 中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相虽然细小, 且分布比较均匀, 但与样品 a 和 b 相比, 硬度较小。关于  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  的硬度值, BARSOUM 等<sup>[5]</sup>在 1997 年做过报道, 测定为 3.5 GPa, 从表 1 中看出, 3 个样品的硬度值均超过文献中相  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  硬度, 可见强化作用较明显。

表 1 样品 a、b 和 c 的维氏硬度

Table 1 Vickers hardness of samples a, b and c

| Sample | Vicker hardness/GPa |
|--------|---------------------|
| a      | 11.45               |
| b      | 12.73               |
| c      | 8.48                |

### 3 结论

1) 利用微米级的  $\text{TiAl}_3$  粉末和纳米级的 TiN 粉末混合, 或者在其中加入  $\text{TiO}_2$ , 两种方法都可以在热等静压的条件下制备出  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  基体和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强相。

2) 单纯加入  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和 TiN 会导致  $\text{Al}_3\text{Ti}$  剩余,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量相对不足, 这是因为反应物中氧含量不足; 而加入  $\text{TiO}_2$  后, 增加了反应物中的氧含量, 使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成量增加,  $\text{Al}_3\text{Ti}$  相完全反应, 但 TiN 剩余。

3) 通过减少 TiN 的比例, 加入适量的  $\text{TiO}_2$  可以有效降低 TiN 在生成物中的比例。在不影响  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  基体的前提下, 提高增强相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量。

4) 与  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  同时生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以提高基体的硬度。所有样品的硬度值比较高, 说明弥散分布在  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  基体中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  起到强化作用。

### REFERENCES

- [1] JEITSCHKO W, NOWOTNY H, BENESOBsky F.  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , eine stickstoffhaltige H-phase [EB/OL]. <http://www.springer->

- link.com/content/k368x7218q2hor47/Chemie/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] BARSOUM M W, FARBER L, LEVIN I, PROCOPIO A, EI-RAGHY T, BERNER A. High-resolution transmission electron microscopy of  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  or  $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$  revisited [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(9): 2545–2547.
- [4] EI-RAGHY T, BARSOUM M W, ZAVALIANGOS A, KALIDINDI S R. Processing and mechanical properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ : II. Effect of grain size and deformation temperature [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(10): 2855–2860.
- [5] BARSOUM M W. The  $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$  phases: A new class of solids [J]. *Thermodynamically Stable Chemistry*, 2000, 28(1/4): 201–208.
- [6] HOLM B, AHUJA R, LI S, JOHANSSON B. Theory of the ternary layered system Ti-Al-N [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(12): 9874–9877.
- [7] WANG X H, ZHOU Y C. Microstructure and properties of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(12): 3143–3151.
- [8] LEE Y J, KANG S W. Ti-Al-N thin films prepared by the combination of metallorganic plasma-enhanced atomic layer deposition of Al and TiN [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(5): C70–C72.
- [9] JOELSSON T, HORLING A, BIRCH J, HULTMAN L. Single-crystal  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(11): 111913–111913.
- [10] GAO J, LI C, WANG N, DU Z. Thermodynamic analysis of the Ti-Al-N system [J]. *International Journal of Mineral, Metallurgy, Material*, 2008, 15(4): 420–424.
- [11] YAN M, CHEN Y L, MEI B C, ZHU J Q. Synthesis of high-purity  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  ceramic by hot pressing [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(1): 82–85.
- [12] EKLUND P, BECKERS M, JANSSON U, HOGBERG H, HULTMAN L. The  $\text{M}(n+1)\text{AX}(n)$  phases: Materials science and thin-film processing [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(8): 1851–1878.

(编辑 李艳红)