

热等静压制备 Al_2O_3 增强 Ti_2AlN 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:粉末经热等静压后均可生成 Ti_2AlN 相,但是生成物相比例不同;其中 Al_3Ti 、 TiN 和 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 Ti_2AlN 基体,同时生成的 Al_2O_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; Ti_2AlN ; 热等静压

中图分类号: TG 1482 文献标志码: A

Ti₂AlN cermet enhanced by Al₂O₃ 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 TiAl_3+TiN at 1 000 、 100 MPa for different times. To find the best rate of components to fabricate the Ti_2AlN , 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 Ti_2AlN and Al_2O_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 Ti_2AlN , simultaneously Al_2O_3 is formed, it disperses in the base homogeneously and strengthens the base metal.

Key words: metal ceramic; Ti_2AlN ; hot isostatic pressing

1963 年, JEITSCHKO 等^[1]发现 Ti_2AlN 的六面体结构。1984 年, SCHUSTER 和 BAUER^[2]又发现在 Ti-Al-N 三元体系中存在 Ti_3AlN 和 $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ 结构。此后, BARSOOUN 等^[3]和 EL-RAGHY 等^[4]分别对 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, BARSOOUN^[5]将 Ti_2AlN 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 $M_{n+1}\text{AX}_n$ 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^[6-12]。本文作者试图在 Ti_2AlN 基体中引入与之同时生成的 Al_2O_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 Al_3Ti 微米粉末($74 \mu\text{m}$), TiN 纳米粉

未和 TiO_2 粉末。首先按质量比 2:1 混合 Al_3Ti 和 TiN 粉末, 标识为样品 a; 将 Al_3Ti 、 TiN 和 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 Al_3Ti , 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, 利用热等静压, 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 Ti_2AlN , 且 Ti_2AlN 的峰非常明显, 都同时生成 Al_2O_3 增强相。样品 a 中存在较多的 Al_3Ti , 说明反应不充分, 有 Al_3Ti 剩余, 样品 b 的 Ti_2AlN 相的衍射峰最为明显, 未发现 Al_3Ti 相, 但是有 TiN 相残留, 这也是反应不够充分的结果。相对而言, 样品 c 中 Ti_2AlN 峰位明显, 虽然其中残留的 TiN 比样品 a 的要多些, 但残留 TiN

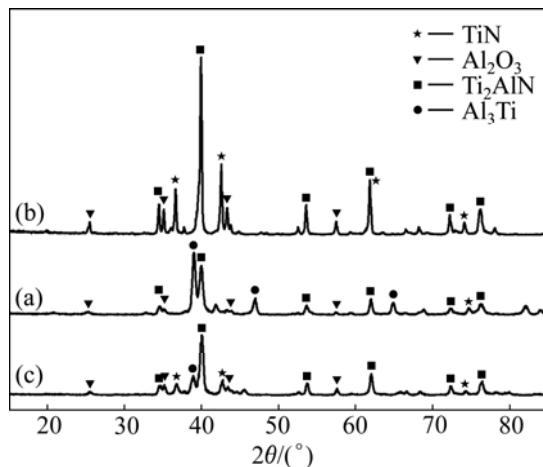


图 1 样品 a、b 和 c 的 XRD 谱

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

和 Al_3Ti 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。

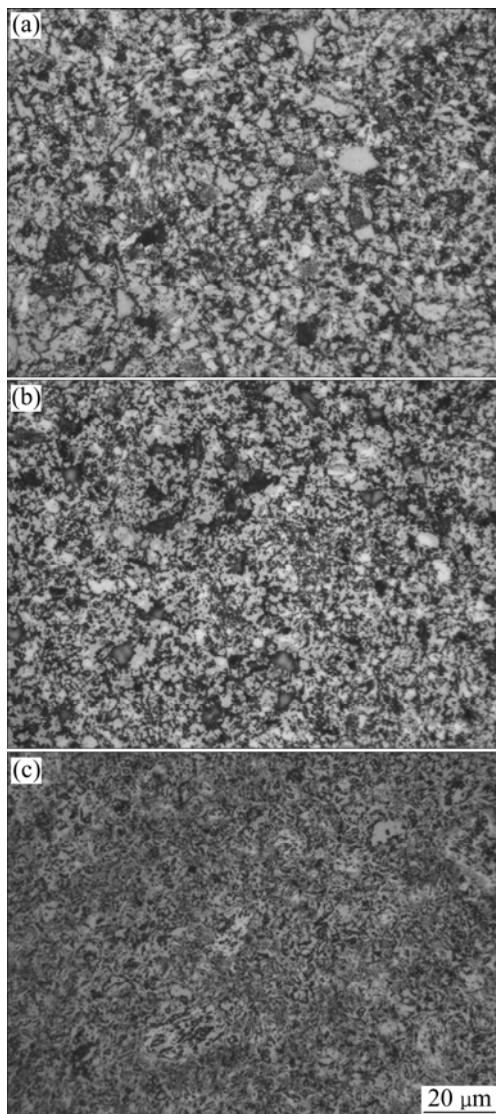


图 2 样品 a、b 和 c 的光学显微组织

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得是 Al_2O_3 , 深灰色的区域是 Ti_2AlN , 被白色包围的深色的部位是 Al_3Ti (见图 3(a)), 图 3(c)中标出颜色较浅的灰色区域是 TiN 。由图 3 可见, 作为基体的 Ti_2AlN 形成连续的和较均匀的分布, 作为增强相 Al_2O_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

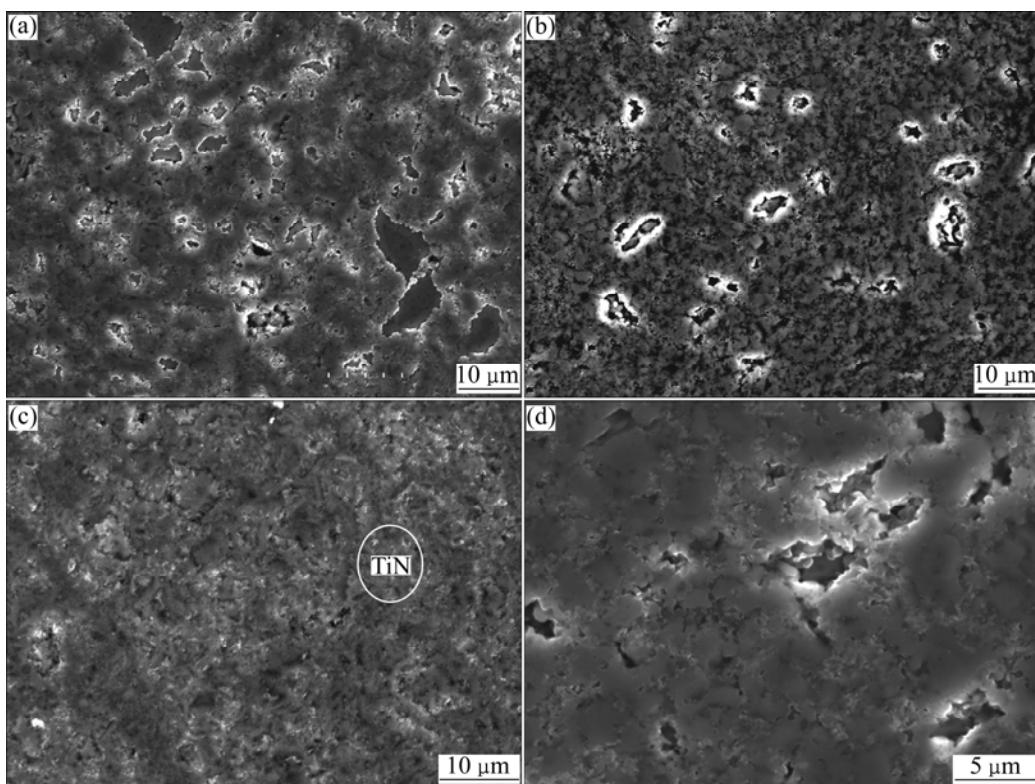


图 3 样品 a、b 和 c 的 SEM 像以及样品 b 中白色区域的显微组织

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 Al_2O_3 ，所以硬度较高；样品 a 中的 Al_2O_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 Al_2O_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 Ti_2AlN 的硬度值，BARSOUM 等^[5]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 Ti_2AlN 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 TiAl_3 粉末和纳米级的 TiN 粉末混合，或者在其中加入 TiO_2 ，两种方法都可以在热等静压的条件下制备出 Ti_2AlN 基体和 Al_2O_3 增强相。

2) 单纯加入 Al_3Ti 和 TiN 会导致 Al_3Ti 剩余， Al_2O_3 量相对不足，这是因为反应物中氧含量不足；而加入 TiO_2 后，增加了反应物中的氧含量，使 Al_2O_3 生成量增加， Al_3Ti 相完全反应，但 TiN 剩余。

3) 通过减少 TiN 的比例，加入适量的 TiO_2 可以有效降低 TiN 在生成物中的比例。在不影响 Ti_2AlN 基体的前提下，提高增强相 Al_2O_3 的含量。

4) 与 Ti_2AlN 同时生成的 Al_2O_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 Ti_2AlN 基体中 Al_2O_3 起到强化作用。

REFERENCES

- [1] JEITSCHKO W, NOWOTNY H, BENESOBISKY F. Ti_2AlN , eine stickstoffhaltige H-phase [EB/OL]. <http://www.springer.com>

- 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, EL-RAGHY T, BERNER A. High-resolution transmission electron microscopy of Ti_4AlN_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] EL-RAGHY T, BARSOUM M W, ZAVALIANGOS A, KALIDINDI S R. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_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 $M_{N+1}AX_N$ 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 Ti_3AlC_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 Ti_2AlN 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 Ti_2AlN 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 $M(n+1)AX(n)$ phases: Materials science and thin-film processing [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(8): 1851–1878.

(编辑 李艳红)