

热等静压原位生成 Al_2O_3 颗粒强化 Ti_4AlN_3 复合材料

郑 卓, 孙维民, 刘 正

(沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

摘 要:利用 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{TiN}$ 纳米复合粉体在 $1280\text{ }^\circ\text{C}/150\text{ MPa}/1\text{ h}$ 热等静压条件下, 制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料。利用 XRD、SEM 和 TEM 研究复合材料的形貌及成分。研究表明, 复合材料主要由片层结构的 Ti_4AlN_3 基体和 Al_2O_3 颗粒增强相组成。 Ti_4AlN_3 基体的平均晶粒尺寸为 $7\text{ }\mu\text{m}$; Al_2O_3 颗粒的弥散分布, 形状不规则, 粒度在 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$, 体积分数约为 27%。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料的强化机制为细晶强化和第二相粒子强化。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料与单相的 Ti_4AlN_3 材料相比, 显微硬度从 2.5 GPa 提高到 6.7 GPa , 室温下最大抗压缩强度从 450 MPa 提高到 $1\ 800\text{ MPa}$, 最大压缩应变由 4% 提高到 6.2%。

关键词: 复合材料; Al_2O_3 ; Ti_4AlN_3 ; 热等静压

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1811-05

Ti_4AlN_3 的晶体结构是 J. C. Schuster 等人^[1]在 1984 年发现的, 起初认为其结构式为 $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$, 空间群为 P31c (151)。在此之后, 许多学者对 $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ 材料进行了详细的研究。1997 年, H. D. Lee 和 W. T. Petuskey^[2]发现 $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ 不完全符合化学计量比, 提出更为精确的计量比 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{N}_2$ 。在此基础上, W. M. Bousum 等人^[3-6]通过研究, 将其化学式改为 Ti_4AlN_3 (P63/mmc)。并将其归纳为 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 三元层状陶瓷材料的一种, 简称 MAX 相。其中的 M 为过渡元素, A 是主族元素, X 是 C 或 N, 其中 n 为 1, 2 或 3, 如 Ti_2AlN 、 Cr_2GaC 、 Ti_3SiC_2 、 Ti_4SiC_3 等。这些三元层状陶瓷综合了金属和陶瓷的诸多优点, 如低密度, 高模量, 较高的电导和热导率, 良好的耐高温腐蚀, 具有抗热震性和良好可加工性的特点, 有望成为新一代航天航空工业的结构材料^[7-12]。

Ti_4AlN_3 具有较高的热膨胀系数 ($9.7\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), 与纯钛 ($10.1\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 最为接近。但是在 Ti-Al-N 三元相图中 Ti_4AlN_3 稳定区间狭窄, 对温度和原料配比要求相对严格, 材料相形成缓慢, 同时伴有大量杂相生成^[13-15]。此外, Ti_4AlN_3 硬度和密度较低, 维氏硬度只有 2.5 GPa , 密度为 4.61 g/cm^3 。 Al_2O_3 稳定性好, 与 Ti_4AlN_3 的密度和热膨胀系数很接近。选择 Al_2O_3 弥散强化 Ti_4AlN_3 基体, 可以提高其高温强度和抗氧化性能。但是传统上采用直接添加 Al_2O_3 粉末的方法, 会导致 Al_2O_3 颗粒的团聚, 破坏了材料的整体性能^[16]。本研究利用 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{TiN}$ 纳米粉, 通过热等静压的方法, 在制备 Ti_4AlN_3 材料的过程中, 原位生成 Al_2O_3 颗粒,

从而增强 Ti_4AlN_3 材料的硬度和抗压缩强度。

1 实 验

采用氢等离子体-金属反应法制备出 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{TiN}$ 纳米复合粉体, 利用氮氢氧分析仪得到粉体中氧的质量分数在 10%~20%, 氮在 9%~15%, ICP 光谱分析仪得到 Al 的质量分数在 20%~35%。使用的复合纳米粉氧含量为 18%, 氮含量为 12.4%, Al 含量为 24.4% (质量分数), 其中 TiN 与 Al_3Ti 的质量比约为 1.4:1。该方法制备的纳米粉体具有粒度小 (平均粒度为 120 nm), 成分分布均匀等优点^[17]。以此纳米粉作为原料, 经过填装, 封套后, 在 $1250\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行热等静压, 保压压力为 $100\sim 150\text{ MPa}$, 保压时间 $1\sim 4\text{ h}$ 。再经过线切割去包套, 制备出含有 Al_2O_3 增强颗粒 Ti_4AlN_3 复合材料。所采用的热等静压工艺条件为 $1280\text{ }^\circ\text{C}/150\text{ MPa}/1\text{ h}$ 。

利用 Rigaku D/max-250pc X 衍射衍射仪分析材料的相组成; 增强颗粒体积分数的确定采用 Image-Pro Plus 图像识别软件分析法; ZEISS-Axiovert200 MAT 型光学显微镜、S-4300N (Hitachi, Japan) 型扫描电镜和 JEOL-2000FX (JEOL, Tokyo, Japan) 透射电镜用于观察复合材料的组织形貌和结构特征; 材料的硬度由 Tester FM-700E 显微硬度计测得。最大抗压缩强度试验在 Shimadzu 拉伸试验机上进行, 样品为 $\Phi 4\text{ mm}\times 6\text{ mm}$, 起始应变速率为 $3\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 。

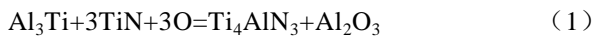
2 结果与讨论

收稿日期: 2015-07-30

作者简介: 郑 卓, 男, 1982 年生, 博士, 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870, E-mail: prenter_cn@163.com

图 1 是热等静压后得到样品的 XRD 图谱。从图 1 中可以看到 Ti_4AlN_3 相与第二相增强颗粒 Al_2O_3 的峰值明显。在图 1 中还可以观察到有部分 Al_3Ti 残余在基体内，同时有 AlN 相保留在基体内。

根据粉体成分和实验结果推测出 Al_3Ti/TiN 纳米复合粉体在 1280~1350 °C 高温下可能的反应方程式为：



而当粉末中样品 O 含量不足时，可能的反应方程式为：



可见， AlN 相的产生主要是由于粉体的氧含量不足和 Al_3Ti 含量相对过量造成的，此时粉体内的 TiN 全部参与反应，这也与复合材料的 XRD 图谱上没有出现 TiN 的峰相对应。

图 2a 是 Al_2O_3/Ti_4AlN_3 复合材料样品经过腐蚀后的金相照片。在金相照片中，基体为灰白色板条状颗粒，其中弥散分布着不规则形状黑色颗粒。在图 2b 中，不规则颗粒为白色，连续基体呈深灰色板条状。板条状的基体彼此边界清晰，板条状颗粒相互穿插，其生长方向没有固定取向。白色颗粒形状不规则，与板条状基体界面明显，其表面粘附有少量深色物质。

图 3a 是 Al_2O_3/Ti_4AlN_3 复合材料板条状基体处的透射照片，图 3b 是板条状基体的选区电子衍射花样，图 3c 是此处的能谱。从透射照片中能明显看到板条状基体的片层状结构。晶粒内含有多个片层，单片层厚度在 0.13 μm 左右。通过能谱的定量计算得出此处含有 55.7% Ti 、10.9% Al 和 33.7% N （原子分数）。结合图 3b 中的选区电子衍射花样可以判断，该处为 Ti_4AlN_3 相基体。

图 4a 是 Al_2O_3/Ti_4AlN_3 复合材料中不规则颗粒处的透射照片。图 4b 是图 4a 中黑色部分的选区电子衍射花样。图 4c 是此处的能谱。通过对图 4a 中黑色颗粒的定量计算得到此处含有 54.8% O 、40.1% Al 、2.3% N 和 2.8% Ti （原子分数）。结合 XRD 谱线判断，此处

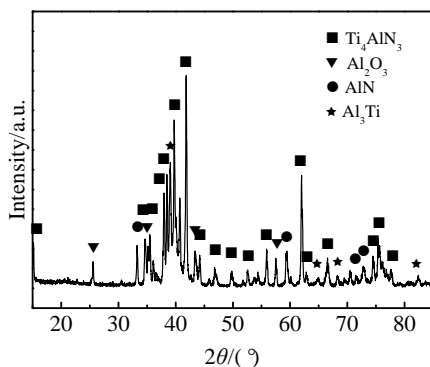


图 1 Al_2O_3/Ti_4AlN_3 复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of Al_2O_3/Ti_4AlN_3 composite by HIP

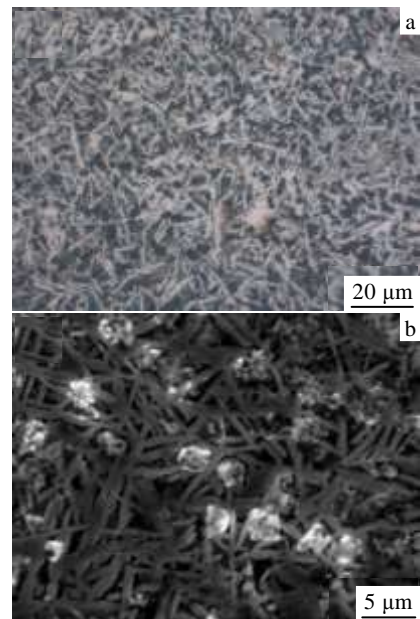


图 2 Al_2O_3/Ti_4AlN_3 复合材料的微观形貌

Fig.2 OM image (a) and SEM image (b) of Al_2O_3/Ti_4AlN_3 composite

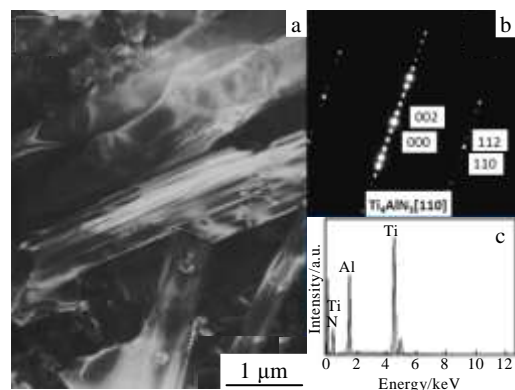


图 3 Al_2O_3/Ti_4AlN_3 复合材料的 TEM 照片， Ti_4AlN_3 的选区电子衍射花样及 Ti_4AlN_3 的 EDS 能谱

Fig.3 TEM image of the Al_2O_3/Ti_4AlN_3 composite (a), the selected-area electron diffraction (SAED) pattern of Ti_4AlN_3 (b), and EDS X-ray spectrum of Ti_4AlN_3 (c)

黑色颗粒是 Al_2O_3 ，从图中可以看出 Al_2O_3 相与基体相 Ti_4AlN_3 界面清晰，同时该颗粒表面粘有少量的其他杂质。

从图 2 和图 4 中可以看出，复合材料中 Al_2O_3 颗粒的形状不规则，颗粒单独生长，颗粒之间没有明显的团聚或粘连。颗粒大小均匀，尺寸分布在 1~3 μm 。基体是板条状晶粒，长度在 3~15 μm 之间，平均晶粒尺寸为 7 μm 。利用阿基米德法测量 Al_2O_3/Ti_4AlN_3 复合材料样品的密度为 4.08 g/cm^2 ，致密度约为 95%。

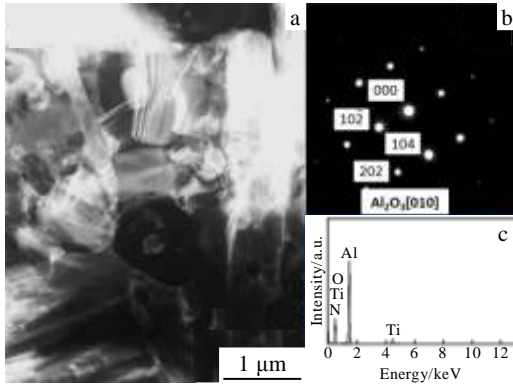


图 4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料 TEM 照片, Al_2O_3 的选区电子衍射花样及 Al_2O_3 的 EDS 能谱

Fig.4 TEM image of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ composite (a), the selected-area electron diffraction (SAED) pattern of Al_2O_3 (b), and EDS spectrum of Al_2O_3 (c)

采用 Image-Pro 软件对图 2a 计算得到白色板条状基体占 60% (体积分数), 板条状 Ti_4AlN_3 基体不规则的分布在材料内部, 没有一定的取向, 说明材料各向同性。黑色增强相 Al_2O_3 颗粒的体积分数约为 27%, 中间相 AlN 和剩余相 Al_3Ti 在图 2a 中为灰色, 体积分数约为 13%。此外, 从图 2b 中可以清楚的看到 Al_2O_3 颗粒上有粘附的黑色物质。对 Al_2O_3 颗粒进行能谱分析, 发现在 Al_2O_3 颗粒上有 Ti 和 N 元素的分布, 结合 XRD 图谱可以说明颗粒表面粘附着杂质相 Al_3Ti 和 AlN 。

图 5 是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料的显微维氏硬度和载荷的对应关系。从图 5 可以看出, 单相 Ti_4AlN_3 材料随着载荷的增加, 硬度值逐渐下降, 并趋向于 2.5 GPa^[7]。表现出 MAX 相普遍具有压痕的尺寸效应。即在较低载荷下, 测定样品的维氏硬度相对较高。而图中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料样品在载荷范围为 2.5~20 N 内随着载荷的增加, 材料的显微硬度变化不大, 未表现出压痕尺寸效应。复合材料硬度值在 6.7 GPa 左右, 是单相 Ti_4AlN_3 材料显微硬度的 2.6 倍。说明弥散分布的细小 Al_2O_3 颗粒对单相 Ti_4AlN_3 具有明显的强化作用, 可以有效提高材料的显微硬度。

图 6 为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料在室温下的工程应力应变曲线。实验测得其在室温下能够承受的最大压强为 1800 MPa, 样品在破碎前最大应变为 6.2%。单相的 Ti_4AlN_3 材料 ($\text{TiN}<1\%$, 体积分数, 下同) 的室温下最大压缩强度为 450 MPa^[12], 应变为 4% 左右。对比可知, 采用复合纳米粉体制备的复合 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 材料比单相 Ti_4AlN_3 材料的最大抗压强度提高 4 倍, 最大应变提高 1.5 倍。

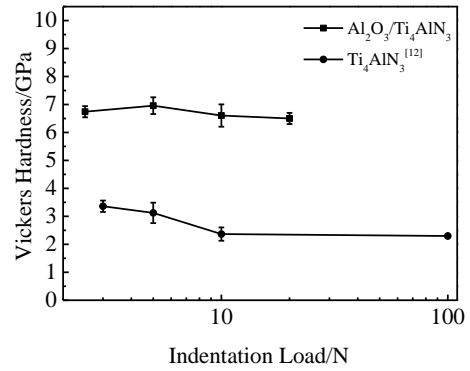


图 5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料的维氏硬度与不同载荷之间的关系

Fig.5 Semilog Vickers hardness of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ composite and $\text{Ti}_4\text{AlN}_3^{[12]}$ versus indentation load (N)

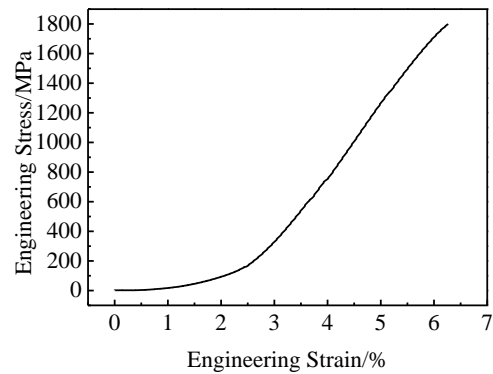


图 6 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料在室温下压缩应力应变曲线

Fig.6 Engineering stress-strain curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ composite of $\Phi 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ compressed at room temperature and an initial strain rate of $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

通过实验可知, 利用纳米粉制备的复合材料在提高材料的显微硬度和压缩强度的同时提高了复合材料的韧性。传统的通过添加 Al_2O_3 颗粒提高 MAX 相材料的强度方法^[16], 只能添加 20% 左右的 Al_2O_3 颗粒。继续增加 Al_2O_3 颗粒的含量, 则会在制备复合材料过程中的高温条件下, 不可避免的造成 Al_2O_3 颗粒长大和团聚, 导致复合材料性能降低。而利用 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{TiN}$ 纳米复合粉制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料, 可以在制备复合材料的同时原位生成 Al_2O_3 颗粒, 其颗粒尺寸小, 分布均匀, 体积分数高达 27% 且不发生团聚。此外在复合材料中含有少量 AlN 相。从金相和扫描照片上看, AlN 相与 Al_3Ti 相作为反应过渡相和剩余相均匀分布在复合材料内, 实验证明有少量杂质附着在 Al_2O_3 颗粒上, 但是难以辨认出两相的尺寸和形态。目前还没有 AlN 相对 Ti_4AlN_3 材料性能影响的相关报道。现有

研究表明, 当 Ti_4AlN_3 相中含有少量 TiN 相时, 材料硬度从 2.5 GPa ($\text{TiN}<1\%$) 提升至 2.9 GPa, 同时具有明显的压痕尺寸效应, 抗压缩强度从 450 MPa 提高至 523 MPa^[18]。可见, 少量杂质相 TiN 对 Ti_4AlN_3 材料的强度有一定影响。在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料中的杂质相 AlN 的硬度比 TiN 低, 而 Al_3Ti 的维氏硬度为 5.7 GPa, 低于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料的硬度。由此判断, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料中 AlN 和 Al_3Ti 均对复合材料的强度有一定强化作用, 但主要对复合材料起到强化作用的是 Al_2O_3 颗粒。

此外, 传统用 Ti_2H , TiN 和 AlN 混合粉末法制备的 Ti_4AlN_3 材料平均长度为 $20\ \mu\text{m}$ ^[19]。而采用纳米粉制备出的 Ti_4AlN_3 基体相的晶粒尺寸为 $7\ \mu\text{m}$, 是传统方法制备的 $1/3$ 。晶粒尺寸的细化可以在明显提高材料硬度和强度的同时提高复合材料的韧性。因此复合材料在最大抗压缩强度提高 4 倍的同时, 其最大应变提高 1.5 倍。

综上所述, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料的强化是通过第二相粒子增强和晶粒细化增强 2 种机制共同作用的结果。

3 结 论

1) 利用 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{TiN}$ 纳米复合粉, 在 $1280\ ^\circ\text{C}/150\ \text{MPa}/1\ \text{h}$ 的热等静压条件下制备出含有 Ti_4AlN_3 基体和 Al_2O_3 颗粒的复合材料。 Ti_4AlN_3 基体为板条状片层结构。平均晶粒尺寸为 $7\ \mu\text{m}$, Al_2O_3 颗粒的形状不规则, 弥散分布在基体内。颗粒大小均匀, 粒度分布在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 。复合材料中, Al_2O_3 颗粒上有粘附有少量 AlN 和 Al_3Ti 。

2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料的有 2 种增强机制: 晶粒细化增强机制, 制备复合材料的纳米粉体可以有效细化 Ti_4AlN_3 晶粒尺寸, 是传统方法制备尺寸的 $1/3$; 第二相粒子增强机制, 原位生成的 Al_2O_3 颗粒细小, 分布均匀, 体积分数约为 27% 且不发生团聚, 是复合材料中主要的增强颗粒, 同时复合材料中 AlN 和 Al_3Ti 对复合材料强度的增强也有一定贡献。

3) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ 复合材料通过细晶强化和第二相粒子强化使复合材料的显微硬度、强度和韧性 with 单相 Ti_4AlN_3 材料相比明显提高。与单相的 Ti_4AlN_3 材料相比, 复合材料的显微硬度从 2.5 GPa 提高到 6.7 GPa。室温下最大抗压缩强度从 450 MPa 提高到 1800 MPa。最大应变由 4% 提高到 6.2%。

参考文献 References

- [1] Schuster J C, Bauer J. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1984, 53(2): 260
- [2] Lee H D, Petuskey W T. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1997, 80: 604
- [3] Barsoum M W. *Progress in Solid State Chemistry*[J], 2000, 28: 201
- [4] Barsoum M W, Schuster J C. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1998, 81: 785
- [5] Barsoum M W, Farber L, Levin I et al. *J Am Ceram Soc*[J], 1999, 82: 2545
- [6] Barsoum M W, Rawn C J, El-Raghy T et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2000, 87: 8407
- [7] Li Haixin(李海新), Lin Tiesong(林铁松), He Peng(何鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1945
- [8] Amini S, Barsoum M W. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2010, 527: 3707
- [9] Barsoum M W, Radovic M. *Annu Rev Mater Res*[J], 2011, 41: 195
- [10] Lane N J, Vogel S C, Barsoum M W. *J Am Ceram Soc*[J], 2011, 94(10): 3473
- [11] Lane N J, Naguib M, Presser V et al. *J Raman Spectrosc*[J], 2012, 43(7): 954
- [12] Zheng Liyun(郑立允), Zhao Lixin(赵立新), Zhang Jingjun(张京军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 492
- [13] Procopio A T, El-Raghy T, Barsoum M W. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31: 373
- [14] Mei Mingjun(梅明军), Mei Bingchu(梅炳初), Zhou Weibing(周卫兵) et al. *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2008, 27(8): 16
- [15] Eklund P, Beckers M, Jansson U et al. *Thin Solid Films*[J], 2010, 518(8): 1851
- [16] Wang H J, Jin Z H, Miyamoto Y. *Ceramics International*[J], 2002, 28(8): 931
- [17] Zheng Zhuo(郑卓), Cui Yuyou(崔玉友), Yang Rui(杨锐). *Materials Protection* (材料保护)[J], 2014, 47: 32
- [18] Tan Qing(谭青). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Wuhan University, 2010: 28
- [19] Procopio A T, Barsoum M W, El-Raghy T. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31: 333

In Situ Synthesis of Ti_4AlN_3 Reinforced with Al_2O_3 Particles by Hot Isostatic Pressing

Zheng Zhuo, Sun Weimin, Liu Zheng

(Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Bulk intermetallic-ceramic composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ was fabricated by in-situ hot isostatic pressing of $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{TiN}$ nanopowders under the condition of 1280 °C/150 MPa/1 h. The microstructure of the composite was investigated by X-ray diffraction, SEM and TEM. Results reveal that matrix Ti_4AlN_3 grains are strip-like and Al_2O_3 particles disperse in matrix uniformly with irregular shapes. The average grain size of Ti_4AlN_3 is 7 μm . The size of Al_2O_3 particles is in the range of 1~3 μm , and the volume fraction is about 27%. The Vickers hardness of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ composite is 6.7 GPa, and the maximal compressed strength is 1800 MPa. Maximum compressive strain increases from 4% to 6.2%. The micro-hardness and compressed strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ composite are higher than those of single Ti_4AlN_3 phase. The strengthening mechanisms of composite are fine grain strengthening and second phase strengthening.

Key words: composite; Al_2O_3 ; Ti_4AlN_3 ; hot isostatic pressing

Corresponding author: Zheng Zhuo, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, E-mail: prenter_cn@163.com