Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料的高温抗氧化行为

郑 卓,孙维民,刘 正

(沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

摘 要:利用综合热分析仪、扫描电镜背散射电子(BSE)和能谱分析(EDS)对 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料在 900、1000 和 1100 ℃空气中连续氧化 20 h 后的氧化增重及氧化层截面进行了研究。结果表明: Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料在空气中的 氧化行为符合抛物线规律,在 900、1000 和 1100 ℃,20 h 氧化增重分别为 2.78×10⁻²、10.4×10⁻² 和 21.9×10⁻² kg/m²,抛物线速率常数相应为 1.08×10^{-8} 、 1.44×10^{-7} 和 6.56×10^{-7} kg²/m⁴·s,氧化激活能为 274 kJ/mol。氧化层主要由 TiO₂和 Al₂O₃ 组成的,连续的 Al₂O₃次外层可以提高其抗氧化性能。氧化层结构的改变是由于氧化温度对 Ti⁴⁺、Al³⁺由基体表面向外 扩散和 O²⁻向内扩散的影响,以及 TiO₂和 Al₂O₃在不同温度下的形核生长速率导致的。对 Al₂O₃/Ti₂AlN 而言,控制材料 与氧化气氛的界面是提高该材料抗氧化性能的关键。

关键词:复合材料;Al₂O₃;Ti₂AlN;氧化行为

中图法分类号: TB332 文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2717-06

*M_{n+1}AX_n*相材料(其中:*M*为过渡族元素;*A*为IIIA 或IVA族元素;*X*为C或N;*n*=1,2,3)兼具金属和 陶瓷的性质,如导电、化学稳定性好、熔点高、抗弯 曲强度和断裂韧性较高、具有良好的抗热震性能和损 伤容限,简称*MAX*相。*MAX*相材料因此拥有良好的 工程应用前景,受到越来越多的关注^[1-6]。

近年来国内外对 MAX 相的研究对象不再局限于单相 MAX,通过加入第二相颗粒可以提高 MAX 相的强度、硬度和抗氧化性能。利用 SiC 和 TiC^[7-12]颗粒可以增强 MAX 相材料强度或提高复合材料的抗氧化性能。但由于增强颗粒的热膨胀系数等参量与 MAX 相不匹配,反而 会降低材料的综合力学性能^[13]。Al₂O₃ 由于具有良好的 化学稳定性和与 MAX 相较为匹配的热膨胀行为,可以 显著降低源于热膨胀不匹配的内应力,成为一种使用较 多的 MAX 相增强颗粒^[14,15]。但当 Al₂O₃ 颗粒的体积分数 大于 10%时 Al₂O₃ 颗粒易发生团聚,复合材料的性能迅速降低。由此可见如何避免第二相颗粒团聚,成为制备 MAX 相复合材料需解决的一个关键问题。

为了使该材料能够在更高的温度下应用,周卫兵^[16] 等人研究了单相 Ti₂AIN 在 800~1000 ℃下的抗氧化性 能,发现超过 800 ℃后由于表面无法形成连续的氧化 膜导致材料的抗氧化性能极具下降。J.Y.Li^[17]等人利 用纳米粉末 Al₃Ti/TiN 制备的原位 Al₂O₃/Ti₂AIN 复合 材料解决第二相颗粒团聚的问题,其 Al₂O₃ 颗粒体积 分数高达 40%,可以在 1350 ℃下保持其抗氧化性能。 但该方法技术复杂,成本较高,目前难以量产。 郑卓^[18]等人提出一种新的制备Al₂O₃增强Ti₂AlN复合 材料的方法,采用Al₃Ti 微米粉末,TiN 纳米粉末和 TiO₂粉末作为原料,通过改变初始原料的配比,制备 出原位生成Al₂O₃颗粒增强Ti₂AlN 基复合材料。Al₂O₃ 增强颗粒体积分数约为20%,弥散分布晶粒尺寸约为 5 µm的Ti₂AlN 基体中,未发生团聚。材料在室温和 高温下具有较高的硬度和压缩强度。该方法所用原料 合成时间短,成本低,有效地提高了复合材料产量和 经济性。本实验进一步研究Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料在 900、1000和1100℃空气中的氧化行为,并与单相 Ti₂AlN 材料及纳米粉制备的Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料的 氧化行为做对比,分析复合材料氧化机制,从而得到 进一步提高材料抗氧化性能的方法。这对该材料在高 温下的应用有着重要的意义。

1 实 验

将含 Al₂O₃体积分数为 20%的 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合 材料^[16]线切割,制作成尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的试样,经过打磨抛光、超声波容器清洗、干燥后备 用。氧化增重测量在 SETSYS Evolution18 综合热分 析仪上进行,空气流量为 30 mL/min,以 40 ℃/min 速率从室温升至保温温度,在保温温度恒温 20 h,最 后以 40 ℃/min 速度降至室温。升温开始即计重,到 达保温温度后,利用设备恒温热重(TG)附件记录在

收稿日期: 2017-09-01

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,电话: 024-23971962, E-mail: prenter_cn @163.com

整个升温和恒温过程中质量的变化。使用 Simplimet 3000 自动热镶样机将样品镶嵌,打磨和抛光后,用扫描电镜(Inspect F50)和能谱分析仪(OXFORD X-Max INSTRUMENTS)观察材料的组织形貌,并确定氧化层的化学成分。

2 结果与讨论

2.1 氧化行为和动力学分析

图 1 是 Al₂O₃/Ti₂AIN 复合材料的单位面积增重在 900~1100 ℃温度区间随时间的变化关系,内插图显示 复合材料氧化 20 h 后增重随温度的变化关系。图中可 以看出随着氧化温度的升高,复合材料 20 h 后的单位 面积氧化增重与温度呈近似线性的关系。在 900 ℃时, 复合材料的氧化增重为 2.78 mg/cm²,1000 ℃时为 10.4 mg/cm²,1100 ℃时为 21.9 mg/cm²,氧化层均未剥落。

在研究氧化速率的规律时,通常首先考虑抛物线 规律。如果氧化动力学遵守抛物线规律,单位面积的 增重和时间的关系应当符合公式(1)。

 $(\Delta W/A)^2 = k_p t$ (1) 式中, $(\Delta W/A)^2$ 是单位面积的增重, k_p 是抛物线的速率 常数, t 为时间。图 2 是 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料在 900~1100 ℃的单位面积增重的平方与氧化时间的关 系曲线。由图可见,在 900~1100 ℃的单位面积增重 的平方 $(\Delta W/A)^2$ 与氧化时间 t 近似呈线性关系,可以认 为 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料的氧化速率近似抛物线规 律。对曲线进行线性拟合得到 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料 在 900~1100 ℃氧化的平方速率常数,列于表 1。

对于符合氧化增重曲线抛物线规律的材料来说, 其 抛 物 线 速 率 常 数 k_p 与 温 度 的 关 系 应 当 符 合 Arrhenius 方程,即:

 $k_{\rm p} = k_0 \exp(-Q/RT) \tag{2}$

式中, k_p是指前因子, R 为气体常数, T 代表绝对温度, Q 是激活能。对于此处的激活能 Q, 只有在速率 决定步骤被明确定义且唯一时, Q 才具代表真正意义 上的激活能。由于扩散介质的性质随温度而改变,容易与氧化速率随温度的改变相混淆进而影响 Q。因此, Q 只是温度的函数, 而不是真正意义上的激活能。有时也将式(2)进行如下转换:

lnk_p=lnk₀-(Q/R)(1/T) (3)
 图 3 是 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料的平方速率常数的对数
 lnk_p随温度 T 的变化关系曲线。由图可见, lnk_p与温度
 的倒数(1/T)的关系曲线基本符合线性规律。由公式
 (3)所计算的在 900~1100 ℃氧化激活能为 274
 kJ/mol。

周卫兵等人^[16]研究了纯 Ti₂AlN 材料在 800~



- 图 1 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料单位面积增重在 900~1100 ℃随时间的变化关系(内插图为氧化增重随温度的变化关系)
- Fig.1 Mass gain per unit area as a function of time for Al₂O₃/Ti₂AlN composite oxidized in the temperature range of 900~1100 °C in air for 20 h(insert is mass gain per unit area after oxidized for 20 h as a function of temperature)



- 图 2 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料在 900~1100 ℃的单位面积增重 的平方与氧化时间的关系曲线
- Fig.2 Square of mass gain per unit area as a function of time for Al_2O_3/Ti_2AIN composite oxidized in the temperature range of 900~1100 °C in air for 20 h

表 1	Al ₂	O ₃ /Ti ₂ AIN	在 900	~1100	℃氧化	的平江	方速≊	ド 常	数
Table	a 1	Square or	vidation	const	ante at (000~1	1100	r	of

41.	0./	Ti ₂	AI	N	

Oxidation temperature/℃	Square oxidation constants at different oxidation temperature, $k_p/kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}$
900	1.08×10^{-8}
1 000	1.44×10^{-7}
1 100	6.56×10 ⁻⁷

1000 ℃温度范围内的循环氧化行为。其 900 ℃的循 环氧化增重约为 5 mg/cm², 1000 ℃约为 43 mg/cm², 与其实验结果相比,该复合材料在 900 ℃时的单位面 积增重约为单相 Ti₂AIN 材料的一半。1000 ℃的氧化



图 3 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料在 900~1100 ℃时抛物线氧化速 率常数 k_p随温度的变化关系

Fig.3 Temperature dependence of the parabolic rate constants k_p for the oxidation of the Al₂O₃/Ti₂AlN in the range of 900~1100 °C

增重约为单相 Ti₂AlN 材料的 1/4。实验表明Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料抗氧化性能明显优于单相 Ti₂AlN 材料。

2.2 氧化层的相组成与成分分析

为了进一步了解 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料高温的抗氧 化性能,对氧化层的相组成和结构进行分析,图 4a,4b 和 4c 为 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料在 900,1000 和 1100 ℃ 氧化后截面的背散射电子照片,照片左边为基体。图 4d 为上述 3 个照片的示意图,其中黑色 P 线为氧化前 样品的表面。图 5a 和 5b 为图 4a 中 1 号白色区域和 2 号深灰色区域对应的能谱。由图 5 的能谱分析可知, EDS 扫描能谱显示在图 5 的氧化层中白色部分为 TiO₂,深灰色部分为 Al₂O₃。由于 Al₂O₃层不连续混有 少量 TiO₂颗粒,因此能谱中出现少量的 Ti 元素。

图 4a 中复合材料在 900 ℃时氧化层的厚度约 为 25 µm,氧化层大致分 3 层,最外层为连续白色 的 TiO₂结构,中间层为深灰色的 Al₂O₃层,内层为 TiO₂和 Al₂O₃相的混合层,结构疏松,氧化层与基 体间存在 3 µm 左右宽的孔隙带;温度在 1000 ℃时, 氧化层厚度达到 150 µm,最外层主要是 TiO₂,内部 夹杂着 Al₂O₃,中间层是 TiO₂与 Al₂O₃交错分布, 结构疏松。内层是 TiO₂与 Al₂O₃均匀分布与基体结 合紧密。氧化层的中间层与最外层存在不连续的空 隙带和内层之间有宽度约为 25 µm 的空隙带;当温 度进一步升高到 1100 ℃时,氧化层厚度达到 270 µm,氧化层主要分 2 层,外层是连续的 TiO₂, 内层为 TiO₂和 Al₂O₃相均匀分布层,内层与外层之 间的空隙带宽度约为 80 µm,与基体之间的空隙带 宽度约为 15 µm。



图 4 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料氧化 20 h 后样品背散射电子像和 示意图

Fig.4 BSE images of Al₂O₃/Ti₂AlN composite oxidized for 20 h at 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), and schematic of Fig.4a, 4b, 4c (d)

为了进一步理解复合材料的氧化和传输过程,对 基体/氧化截面沿图 4 中白色线段从左至右进行 EDS 线扫描,结果如图 6 所示。由图谱中可以明显看到



图 5 图 4a 中 1 号和 2 号区域对应的能谱

Fig.5 EDS analysis of point 1 (a) and 2 (b) in Fig.4a

Ti 和 Al 元素的峰有明显交错。图 4a,4b 中表层富含 Ti 和 O 元素,次外层富含 Al 和 O 元素,图 4c 中表层 仍然是富含 Ti 和 O 元素,但是次外层 Al 元素含量大 幅度减少。这与背散射电子像的观察结果相符。

2.3 氧化机制

Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料的氧化过程主要是 Ti⁴⁺和 Al³⁺由材料表面向外扩散和 O²⁻向内扩散的过程。温度 在 900 ℃时, Ti⁴⁺和 Al³⁺的向外扩散的速度大于 O²⁻ 的向内扩散,此时 Ti⁴⁺和 Al³⁺的向外扩散是氧化过程 的主要控制因素。由于 TiO₂的晶体生长动力学优先于 Al₂O₃, TiO₂ 在垂直表面和侧向迅速长大。Ti 向外的 迅速扩散,TiO₂在表面形成连续层,导致材料原表面 附近 Al 含量的增高,加上复合材料内原位生成部分 Al₂O₃,从而促进了在材料原表面位置生成连续 Al₂O₃ 次外层。Al₂O₃次外层的形成又使内部邻近基体富 Ti,





从而形成富 TiO₂/富 Al₂O₃的交替结构的内层。由于 Ti⁴⁺和 Al³⁺的向外扩散导致基体内 Ti 和 Al 含量不足, 而扩散到内层 O²⁻浓度受到氧化层的阻碍,导致基体和 氧化层之间的界面处出现空隙带,如图 4a 所示。

温度在 1000 ℃时,氧化层表面 TiO₂ 晶体形成的 速度变快,Ti⁴⁺的快速向外扩散导致 TiO₂ 层与内部出 现空隙带,使得相邻的基体富 Al 形成 Al₂O₃ 层。Ti⁴⁺ 和 Al³⁺的快速向外扩散,导致次外层与内层出现较宽的空隙带。空隙带的形成反过来影响 Ti⁴⁺和 Al³⁺向外 扩散,此时 O 通过原位内生的 Al₂O₃颗粒边缘进行向 内扩散,形成短路扩散。由于温度较高,O 的短路扩 散速度较快,Ti⁴⁺和 Al³⁺的扩散速度相对减小,因此内 层中 TiO₂和 Al₂O₃相分布较为均匀。此时内层的氧化 过程主要受 O²⁻向内扩散的控制。如图 4b 所示。 温度升高到 1100 ℃时,氧化层外层为 TiO₂层夹 杂 Al₂O₃ 相的结构,氧化层内未出现连续的 Al₂O₃ 层 或富 TiO₂/富 Al₂O₃交替的氧化层。Al₂O₃在 1100 ℃下, 此时 TiO₂ 的动力学生长优势掩盖了 Al₂O₃ 的热力学生 长优势。当 TiO₂和 Al₂O₃ 相邻生成时,后者承受前者 施加的体积拉应力致使脆性的 Al₂O₃ 更易断裂,无法 生成连续的 Al₂O₃层,大量的 Al₂O₃随着 TiO₂的快速 生长进入氧化表层。内部由于 Ti⁴⁺和 Al³⁺的流失而形 成大量的孔隙,形成较宽的空隙带。与 1000 ℃相似, 此时氧化层的内层由于 Ti⁴⁺和 Al³⁺的扩散过程被空隙 带所阻碍,O²⁻的向内扩散成为氧化层内部的主要扩 散,TiO₂和 Al₂O₃均匀分布在内层中。当内层达到一 定厚度时,因 Ti⁴⁺和 Al³⁺的向外扩散和内部 O²⁻浓度不 足而再一次形成空隙带。如图 4c 所示。

根据 Pieraggi-Rapp 模型可知,如果氧化层/材料 界面氧化反应过程受阻,就会抑制氧化膜的生长,降 低氧化速率。通过上面实验可知,复合材料由于原位 内生了 Al₂O₃颗粒,降低了 Ti₂AlN 与氧的接触面积, 阻碍了 Ti 和 Al 向外扩散。在 900~1000 ℃时在次外 层形成连续的 Al₂O₃ 层,但由于该 Al₂O₃ 层不致密对 材料抗氧化性能的提高有限。温度在 1100 ℃时,TiO₂ 的快速生长导致复合材料的氧化层内无法生成 Al₂O₃ 层,内部 Ti⁴⁺和 Al³⁺快速向外流失,内部出现较宽的 空隙带。而且复合材料内的 Al₂O₃ 颗粒与基体的界面 会加快 O²⁻向材料内部的扩散,导致复合材料的抗氧化 性能的降低。

与 J. Y. Li 等人^[17]采用纳米粉制备的 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料相比,该材料的抗氧化性能还有一定差距。 原因主要在于复合材料中 Al₂O₃ 的含量和基体相 Ti₂AIN 的晶粒尺寸上的差异。李菊英等人制备的复合 材料中 Al₂O₃的体积含量约为 40%, 晶粒尺寸平均在 1 μm 左右。更高的 Al₂O₃ 含量可以更有效地降低基体 与空气的接触面积,可以更快速地形成连续致密的 Al₂O₃抗氧化层; 晶粒尺寸小意味着基体内界面增多, 界面能增大,从而降低了 Ti⁴⁺和 Al³⁺向表面的扩散速 率。因此纳米粉制备的复合材料在较高温度下具有较 好抗氧化性能。为了进一步提高混合粉末制备 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料, 需要通过改善混合粉末的配 比来提高复合材料中原位生成 Al₂O₃ 颗粒的体积分 数;通过调节烧结工艺如:增加压强、缩短时间等 方法,限制基体在烧结过程中的长大,减小其晶粒 尺寸,从而提高混合粉末法制备复合材料的高温抗 氧化性能。

Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料在 900, 1000 和
 1100 ℃的氧化行为符合抛物线规律。在 900 ℃时,
 氧化增重为 2.78 mg/cm², 1000 ℃时为 10.4 mg/cm²,
 1100℃时为 21.9 mg/cm², 氧化层均未剥落。氧化激活
 能为 274 kJ/mol。该温度范围内, Al₂O₃/Ti₂AlN 复合
 材料在空气中的氧化性能明显高于单相 Ti₂AlN 材料。

2) Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料在 900~1100 ℃, 20 h 空 气复合材料的氧化过程主要是 Ti⁴⁺和 Al³⁺向外扩散和 O²⁻的向内扩散。在 900 和 1000 ℃时原位内生的 Al₂O₃ 颗粒通过形核长大可以形成连续 Al₂O₃ 层,从而降低 Ti 和 Al 向外扩散的速率,提高复合材料的抗氧化性 能。当温度升高至 1100 ℃时,TiO₂ 的动力学生长优 势掩盖了 Al₂O₃ 的热力学生长优势,导致 Al₂O₃ 生长 不连续。同时原位内生的 Al₂O₃ 颗粒导致界面增多, 加速 O²⁻向材料内的扩散,致使复合材料的抗氧化性能 降低。

3) Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料可以通过两种方法提高 抗氧化性能的:一是改变初始粉末的配比,提高材料 中原位生成 Al₂O₃ 的体积分数,从而减小氧化时基体 与氧化气氛的接触面积;二是通过调节烧结成形的工 艺参数,减小基体 Ti₂AlN 的晶粒尺寸,增加晶界,阻 碍 Ti、Al 从表面向外扩散和 O 向内的扩散。

参考文献 References

- Ivchenko V I, Kosolapova T Y. Powder Metall Met Ceram[J], 1976, 15(8): 626
- [2] Barsoum M W, Brodkin D, Ei-Raghy T. Scripta Mater[J], 1997, 36(5): 535
- [3] Barsoum M W, Crossley A, Myhra S. J Phys Chem Solid[J], 2002, 63(11): 2063
- [4] Pang W K, Low I M, Kennedy S J et al. Mater Sci Engin A[J], 2010, 528(1): 137
- [5] Lin Z J, Zhou M J, Zhou Y C et al. J Mater Res[J], 2006, 21(10): 2587
- [6] Yan M, Chen Y L, Mei B C et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2008, 18(1): 82
- [7] Sun Dongli (孙东立), Sun Tao(孙 涛), Wang Qing (王 清) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2011, 40(6): 1050
- [8] Spencer C B, Córdoba J M, Obando N et al. J Am Ceram Soc[J], 2011, 94(10): 3327
- [9] Lin Z J, Zhuo M J, Zhuo Y C et al. Scripta Mater[J], 2006, 54(10): 1815
- [10] Wang H J, Jin Z H, Miyamoto Y. Ceram Int[J], 2002, 28(8): 931

3 结 论

- [11] Tong X H, Okano T, Iseki T et al. J Mater Sci[J], 1995, 30: 3087
- [12] Ho-Duc L H, El-Raghy T, Barsoum M W. J Alloy Comp[J], 2003, 350: 303
- [13] Wan D T, Zhou Y C, Bao Y W et al. Ceram Int[J], 2006, 32:883
- [14] Luo Y M, Li S Q, Chen J et al. J Am Ceram Soc[J], 2002, 85: 3099
- [15] Chen J X, Zhou Y C. Scripta Mater[J], 2004, 50(6): 897

- [16] Zhou Weibig (周卫兵), Mei Bingchu (梅炳初), Zhu Jiaoqun (朱教群) et al. Materials Science & Technology(材料科学 与技术)[J], 2010, 18(14): 584
- [17] Li J Y, Mei Q S, Cui YY et al. Mater Sci Engin A[J], 2014, A607: 6
- [18] Zheng Zhuo(郑 卓), Cui Yuyou(崔玉友), Yang Rui(杨 锐).
 The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(S1): 280

Oxidation Behavior of Al₂O₃/Ti₂AlN Composite at High Temperature in Air

Zheng Zhuo, Sun Weimin, Liu Zheng

(Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: The oxidation behavior in air of Al₂O₃/Ti₂AlN composite at temperatures of 900, 1000 and 1100 °C for 20 h were studied by oxidation mass experiment, back scanning electron imaging (BSE) and energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that the oxidation behavior of the composite obeys a parabolic law from 900 °C to 1100 °C; its oxidation mass gain is 2.78×10^{-2} at 900 °C, 10.4 $\times 10^{-2}$ at 1000 °C and 21.9 $\times 10^{-2}$ kg/m² at 1100 °C, and the parabolic rate constant is 1.08×10^{-8} , 1.44×10^{-7} and 6.56×10^{-7} kg²/m⁴·s, respectively. The oxide activated energy is 274 kJ/mol. The oxide layer is composed of TiO₂ and Al₂O₃. The good oxidation resistance of Al₂O₃/Ti₂AlN composite is attributed to the continuous outer Al₂O₃ layer. The structure changes of oxide layer is due to the temperature effect on the diffusion rate of Ti⁴⁺ and Al³⁺ ions outward and O²⁻ inward, as well as the nucleation and growth rate of TiO₂ and Al₂O₃ at different temperatures. To control the interface between the matrix and oxidizing atmosphere is the key to improve the oxidation resistance of the Al₂O₃/Ti₂AlN composite.

Key words: composite; Al₂O₃; Ti₂AlN; oxidation

Corresponding author: Zheng Zhuo, Ph. D, School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, Tel: 0086-24-23971962, E-mail: prenter cn@163.com