

Ni 含量对 TiN-Ni 金属陶瓷高温抗氧化性能的影响

段 航¹, 墨洪磊², 仇荣生², 陈 颢², 刘 岩¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

(2. 上海航天控制技术研究所, 上海 201100)

摘 要: 采用热压烧结方法, 分别制备了 3 种含 Ni 体积分数 30%、50%以及 70%的 TiN-Ni 金属陶瓷, 研究了 TiN-Ni 金属陶瓷在 800 °C 静态空气中的连续氧化行为。结果表明, 烧结过程中, TiN 相与 Ni 相之间无化学反应, 调整 Ni 含量有助于烧结致密化, 其中 TiN/70Ni 致密度最高, 可达 99.6%, 有助于强化其高温抗氧化性。对氧化膜进行扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS) 以及 X 射线衍射 (XRD) 分析, 系统地研究了 TiN-Ni 复合材料的高温氧化机理。分析表明, 氧化过程分为快速氧化阶段和慢速氧化阶段, 其中存在金属离子的外扩散和氧离子的内扩散。

关键词: TiN-Ni 金属陶瓷; 高温抗氧化; Ni 含量

中图分类号: TQ174.75⁺8.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0595-05

金属基复合材料 (MMC) 由于其优良的力学性能, 抗氧化性能和与纯金属相比较低的热膨胀系数 (CTE) 被广泛应用于电子封装和航天领域^[1-3]。到目前为止, 多种 MMC 和金属陶瓷复合材料^[4-6]已被试图用作中温固体氧化物燃料电池 (IT-SOFCs) 连接体材料。连接体材料工作温度在 600~800 °C, 对高温抗氧化性能的要求极高。而 TiN 和 Ni 在室温下都具有高的热稳定性和高导电性^[7], 通过采用具有良好导电性能和低 CTE 的 TiN 陶瓷颗粒与具有良好抗氧化性能的 Ni 金属粉的双组分设计, 材料可以兼具金属性质和陶瓷特性, 有助于强化材料的高温抗氧化性能^[8-10]。目前连接体材料多采用 Ni 基合金、Cr 基合金以及 Fe 基合金等合金材料^[11,12], 但是合金材料在工作温度 800 °C 下的抗氧化性能不佳, 且热膨胀系数过高, 限制了其应用。近些年, 研究者也报道过 TiC/Ni₃Al 和 TiC/Ti₃Al 等新型连接体材料^[13-15], 复合材料具有 CTE 可调、高导电以及良好抗氧化性能等特点。本研究将通过 800 °C/500 h 的等温抗氧化性实验, 利用 SEM、EDS 以及 XRD 等分析手段, 系统地研究 TiN-Ni 复合材料的高温氧化产物、相演变以及氧化物微观组织形貌来分析 Ni 含量对 TiN-Ni 金属陶瓷高温抗氧化性能的影响。

1 实 验

按照体积分数量取 30%、50%和 70% Ni 粉体和

TiN 粉体 (以下简称 30Ni, 50Ni 和 70Ni), 加入混合介质后球磨混合, 配制成固含量为 40%~45%的浆料。其中球磨混合以 WC 球作为研磨球, WC 研磨罐作为容器。将球磨混合后的浆料烘干, 再研磨粉碎后过 74 μm (200 目) 筛。将过筛得到的粉体进行热压烧结, 烧结气氛为真空 (不高于 5×10⁻² Pa), 烧结温度为 1000~1500 °C, 烧结时间为 0.25~1.5 h, 压力为 30~95 MPa。烧结样品采用数控线切割机切成尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm 的长条, 然后用丙酮和无水乙醇进行超声清洗和干燥, 样品的致密度通过阿基米德法测量。样品的高温抗氧化实验在箱式电阻炉静态空气下进行, 氧化温度为 800 °C, 控温精度±1 °C, 氧化的总时间为 500 h, 每隔 50 h 取出一批样品, 利用 Sartorius BS124 型电子天平精确称取试样的重量 (精度为 0.0001 g), 并保存以供后续分析。利用 X 射线衍射 (XRD) 仪分析氧化后样品表面的相组成, 利用配有能谱仪 (EDS) 的扫描电镜 (SEM) 进行氧化试样表面和剖面的形貌观察及成分分析。

2 结果与分析

2.1 TiN-Ni 金属陶瓷的相成分和微观结构

对于金属陶瓷材料而言, 高相对密度有助于提高抗氧化性能。表 1 为不同样品的烧结工艺参数。其中 TiN/70Ni 样品的致密度最高, 达到 99.6%。

收稿日期: 2019-02-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51671209)

作者简介: 段 航, 男, 1992 年生, 博士生, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800, 电话: 021-69906056, E-mail: duanhang@student.sic.ac.cn

表 1 3 种样品的最佳制备工艺参数
Table 1 Optimal preparation process parameters of three samples

Process parameter	Sample		
	30Ni	50Ni	70Ni
Sintering temperature/°C	1400	1250	1200
Sintering pressure/MPa	69	57	32
Sintering atmosphere (5×10^{-2} Pa)	Vacuum	Vacuum	Vacuum
Relative density/%	90.3	93.6	99.6

图 1 所示的是 TiN-Ni 金属陶瓷的 XRD 图谱。可以发现, 具有不同组成的 3 种样品都由 2 个单独的相组成: TiN 和 Ni, 表明在热压烧结过程中两相之间没有发生化学反应。

图 2 显示了具有不同组成的 3 种样品的微观结构。从 30Ni 样品的 SEM 照片可以看出 (图 2a), Ni 相分散或部分连续分布在 TiN 基体中, 可以发现孔隙。对于 50Ni 样品 (图 2b), TiN 和 Ni 相交替分布, 孔隙较少。而对于 70Ni 样品 (图 2c), TiN 相分散在 Ni 金属基体中, 没有明显的孔隙。从微观结构图可以看出, 随着 Ni 含量的增加, Ni 相由分离逐渐转变为互

连, 孔隙数量减少, 样品变得密实。

2.2 高温氧化动力学曲线

图 3 是 TiN/30Ni、TiN/50Ni 和 TiN/70Ni 样品在 800 °C 静态空气中等温氧化 500 h 的氧化增重曲线。实验采用单位面积氧化增重平方与时间的关系曲线, 各样品的氧化增重曲线都是由 2 条不同斜率的直线组成, 这表明材料的氧化动力学分为 2 个氧化阶段, 且每一阶段都遵循抛物线氧化规律, 满足公式^[16]:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = Kt \tag{1}$$

式中, ΔW 为试样的氧化增重, A 为试样总的表面积, t 为氧化时间, K 是抛物线常数, 其数值反映样品的氧化速率, 量纲为 $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。表 2 为 3 种样品的氧化速率常数。可以看出, 3 种样品的第 2 阶段氧化的抛物线速率常数 K_2 都比第 1 阶段氧化速率 K_1 要小, 说明随着氧化时间的增加, 试样的氧化速度逐渐变慢, 形成的致密氧化层在一定程度上阻止了材料的进一步氧化^[17,18]。从图 3 和表 2 可以初步判断, 70Ni 样品抗氧化能力最强。

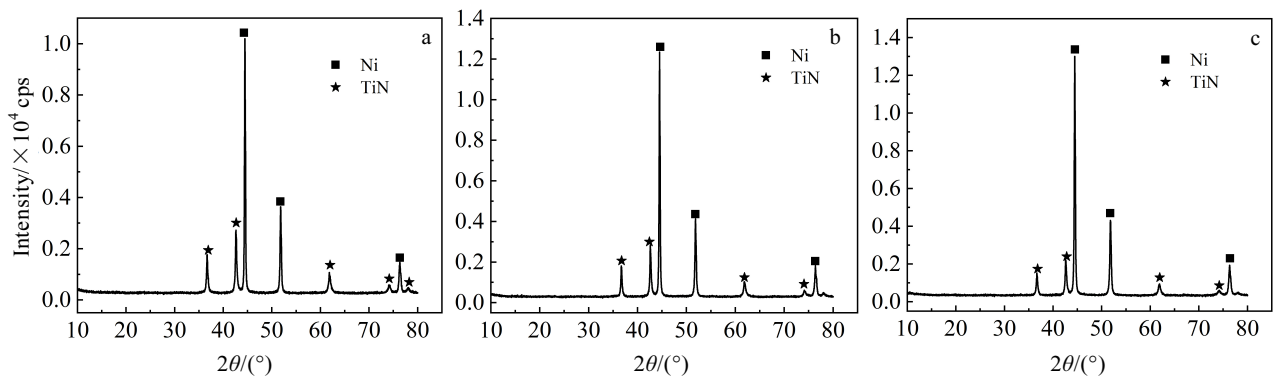


图 1 TiN-Ni 金属陶瓷的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the TiN-Ni cermets: (a) 30Ni, (b) 50Ni, and (c) 70Ni

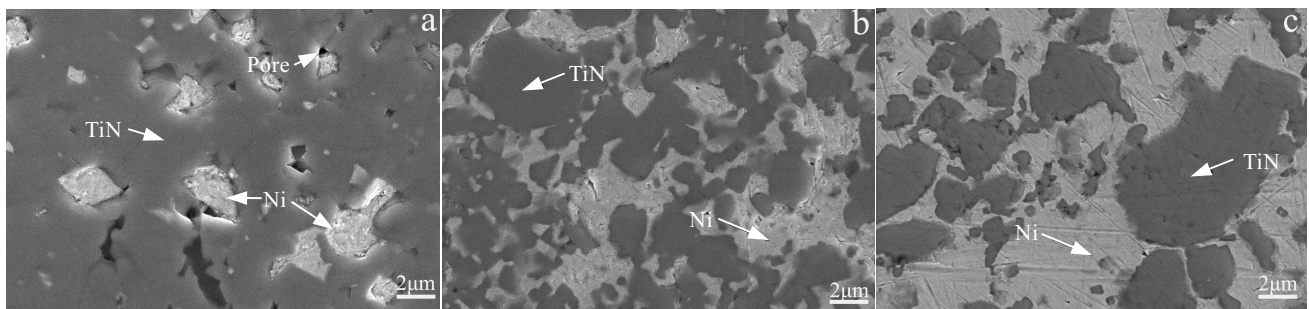


图 2 TiN-Ni 金属陶瓷的表面微观形貌

Fig.2 SEM images of surface of the TiN-Ni cermets: (a) 30Ni, (b) 50Ni, and (c) 70Ni

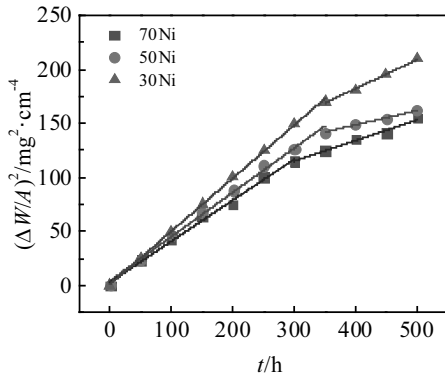


图 3 各样品空气气氛 800 °C 氧化增重曲线

Fig.3 Mass gain curves of the TiN-Ni cermets as a function of oxidation time at 800 °C isothermal temperature in the air atmosphere

表 2 各样品空气气氛 800 °C 氧化的抛物线速率常数 K

Table 2 Parabolic rate constants K of the TiN-Ni cermets oxidized at 800 °C in the air atmosphere

Parabolic rate constant	Sample		
	30Ni	50Ni	70Ni
$K_1/\times 10^{-10}$	1.40	1.36	1.26
$K_2/\times 10^{-11}$	7.45	6.15	2.56

2.3 氧化物相组成及氧化膜结构分析

图 4 为在 800 °C 空气气氛等温氧化 500 h 后, 3 种样品表面氧化物的 X 射线衍射图谱。在 800 °C 空气气氛氧化后, 30Ni 样品表面在 100 h 时由 TiO₂ 相和较少的 TiN 相组成, 随着氧化时间的增加, TiN 相逐渐消失。50Ni 样品表面在 100 h 时由 TiO₂ 相和较少的 TiN、TiNiO₃ 相组成, 随着氧化时间的增加也都逐渐消失, 只剩下 TiO₂ 相。70Ni 样品表面在 100 h 时由

NiO 相和较少的 Ni、TiNiO₃ 相组成, 随着氧化时间的增加也都逐渐消失, 只剩下 NiO 相。以上结果证明样品组分、氧化温度和氧化时间是决定氧化产物的主要因素。

图 5 显示了在 800 °C 下氧化 100 h 后, TiN-Ni 金属陶瓷抛光截面的 SEM 像和 EDS 元素面扫描图。切割和抛光后, 所有样品的氧化皮都与金属陶瓷基体紧密结合, 没有观察到分层现象。从 EDS 元素面扫描图中可以看出, 在 30Ni (TiN 作为主相) 样品中, 含氧区域与外部氧化皮 (区域 1) 重合。在氧化膜中, 灰相层和白相层从外部到内部交替分布, 根据 Ti, O, Ni 和 N 的面扫描图分布, 灰相鉴定为 TiO₂, 白相为 NiTiO₃。可以推断出 TiN 样品的氧化机理: 首先, TiN 颗粒与氧气反应生成 TiO₂ 和 NO(g) (氧化层中不存在 N 元素), 氧气进一步扩散并与其反应, Ni 生成 NiO, 最终 TiO₂ 和 NiO 转化为 NiTiO₃, 导致 TiO₂ 和 NiTiO₃ 的交替分布。然而, 在 70Ni 样品 (Ni 为主相) 中, 含氧区明显大于外部氧化区 (区 1), NiO 层和 NiTiO₃ 层从氧化层的外部到内部交替分布。另外, 大量的 N 元素也会以氧化态出现, 这就意味着富含 Ni 的样品的氧化机制与富含 TiN 的样品不同。富 Ni 样品的氧化机理推测为: 首先, Ni 与外层产生的 O 和 NiO 层发生反应, TiN 颗粒与 O 和 TiO₂ 发生反应生成 NiTiO₃, 最后由 TiO₂ 和 NiO 反应生成 NiTiO₃。然而, TiN 颗粒并不完全转变为 TiO₂, 可能形成 TiO₂ (rim) / TiN (core) 的包裹结构, 导致 N 元素在氧化层中保留较多。另外, O 元素的分布图基本上与 Ti 的分布图重叠, 这意味着 Ti 比 Ni 更容易被氧化。上述分析也可以用来解释 50Ni 含氧区的元素分布图 (Ni 和 TiN 相含量基本相同), 其中 O 和 Ti 元素基本上与少量剩余的 N 元素重叠。类似地, NiTiO₃ 在外部氧化皮 (区 1) 的外部产生。

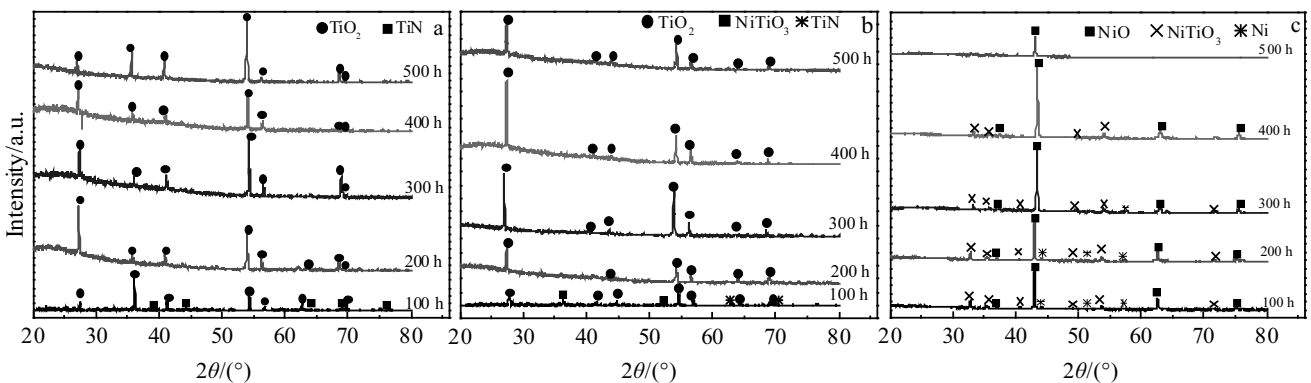


图 4 各样品等温氧化后的 X 射线衍射图谱 (800 °C, 空气)

Fig.4 XRD patterns of the TiN-Ni cermets oxidized at 800 °C in air: (a) 30Ni, (b) 50Ni, and (c) 70Ni

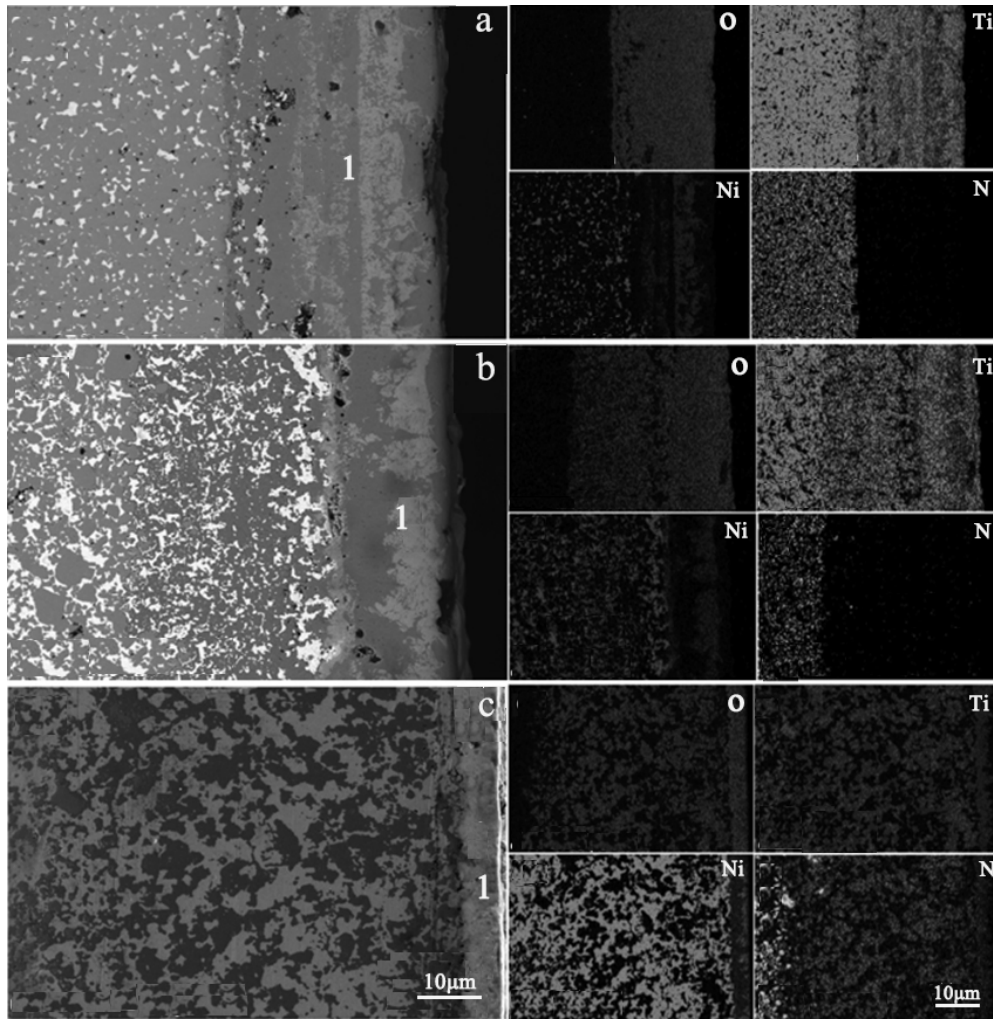


图 5 各样品 800 °C 等温氧化 100 h 截面的微观组织形貌和 EDS 元素面扫描

Fig.5 SEM images of the cross-section of the samples oxidized at 800 °C for 100 h and the EDS element mappings:
(a) 30Ni, (b) 50Ni, and (c) 70Ni

3 结 论

1) 通过热压烧结方法可以制备含 Ni 体积分数为 30%、50% 以及 70% 的 TiN-Ni 金属陶瓷，致密度最高分别可达 90.3%、93.6% 及 99.6%。

2) 调整 Ni 含量，有利于改善 TiN-Ni 金属陶瓷的高温抗氧化性，其中 TiN/70Ni 的抗氧化性能最好。

3) TiN-Ni 金属陶瓷的高温氧化过程分为 2 个阶段：快速氧化阶段和慢速氧化阶段，氧化过程包括金属离子的外扩散和氧离子的内扩散。第 2 阶段氧化速率要比第 1 阶段氧化速率小，且数量级在 10^{-10} ~ 10^{-11} 之间，这是由于第 1 阶段完全暴露在空气中，氧化迅速，之后形成致密氧化层，阻止了氧进一步扩散，氧化速率下降。

参考文献 References

[1] Zhang Di(张 荻), Zhang Guoding(张国定), Li Zhiqiang(李志强). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(4): 2

[2] Qin Shuyi(秦蜀懿), Zhang Guoding(张国定), Wang Wenlong(王文龙). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2000, 10(5): 622

[3] Chen Jianhua(陈建华), Liu Weiliang(刘维良), Zhou Hua(周华) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 242

[4] Niu Yushuang(牛玉霜), Yang Zhibin(杨志宾), Zheng Ziwei(郑紫薇) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 264

[5] Wang Lijun(王丽君), Bian Liuzhen(卞刘振), Chen Zhiyuan(陈志远) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金

- 属材料与工程[J], 2016, 45(11): 3030
- [6] Yin Huiyan(尹会燕), Han Mingfang(韩敏芳), Miao Wenting(缪文婷). *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 432
- [7] Huang Shouguo(黄守国), Xia Changrong(夏长荣), Zhang Xuebin(张学斌) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 1650
- [8] Han Minfang(韩敏芳), Wang Yuqian(王玉倩), Li Botao(李伯涛) *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2005, 27(2): 209
- [9] Hu Wenqiang(胡文强), Huang Zhenying(黄振莺), Zhai Hongxiang(翟洪祥) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 155
- [10] Wang Yunhai(汪云海), Xia Chun(夏春), Huang Chunping(黄春平) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(12): 3829
- [11] Hu Min(胡敏), Zhang Zhenyu(张震宇), Chen Han(陈涵) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2016, 44(4): 500
- [12] Lu Shuangfeng(卢双凤), Zhang Jianfu(张建福), Hua Bin(华斌) *et al.* *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2008, 15(6): 46
- [13] Yan Yunqi(闫蕴琪), Wang Wensheng(王文生), Zhang Zhenqi(张振祺) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2000, 14(7): 15
- [14] Li Jian(李箭). *Journal of Functional Materials and Devices*(功能材料与器件学报)[J], 2007, 13(6): 684
- [15] Li Haiyan(李海燕), Zhou Yang(周洋), Cui Ao(崔傲) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(4): 1069
- [16] Wang Dongsheng(王东生), Tian Zongjun(田宗军), Chen Zhiyong(陈志勇) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2009, 29(1): 1
- [17] Wu Liangmin(吴良敏), Wang Weize(王卫泽), Yu Jingye(于景业) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(12): 3610
- [18] Deng Wufeng(邓武峰), Zhou Tietao(周铁涛), Luo Heli(骆合力) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(9): 1549

Effect of Ni Content on High-Temperature Oxidation Resistance of TiN-Ni Cermets

Duan Hang¹, Mo Honglei², Qiu Rongsheng², Chen Xie², Liu Yan¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(2. Shanghai Aerospace Control Technology Institute, Shanghai 201100, China)

Abstract: Three kinds of TiN-Ni cermets containing Ni of 30 vol%, 50 vol% and 70 vol% were prepared by hot pressing sintering method. The continuous oxidation behavior of TiN-Ni cermets at 800 °C in static air was studied. The results show that there is no chemical reaction between the TiN phase and the Ni phase during the sintering process, and the adjustment of Ni content contributes to the densification of sintering. The relative density of TiN/70Ni is the highest, up to 99.6%, which helps to strengthen its high temperature oxidation resistance. Scanning electron microscopy (SEM), energy spectrum analysis (EDS) and X-ray diffraction (XRD) were used to study the mechanism of high temperature oxidation of TiN-Ni composites. The oxidation process is divided into rapid oxidation stage and slow oxidation stage, in which the external diffusion of metal ions and internal diffusion of oxygen ions occur.

Key words: TiN-Ni cermets; high-temperature oxidation resistance; Ni content

Corresponding author: Duan Hang, Candidate for Ph. D., Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, P. R. China, Tel: 0086-21-69906056, E-mail: duanhang@student.sic.ac.cn