

Microstructural Analysis of Al₂O₃/Ti₂AlN Composite Materials

Qi Guo, Juying Li*, Jibing Chen, Junsheng Yang, Yan Wu, Nong Wan, Yana Li, Guoquan Zhang

College of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan Hubei
Email: jyli@whpu.edu.cn

Received: Nov. 21st, 2018; accepted: Dec. 18th, 2018; published: Dec. 25th, 2018

Abstract

Al₂O₃ particle reinforced Ti₂AlN matrix composites were prepared by vacuum hot pressing *in situ* forming Al₂O₃. The microstructure of the hot-pressed composite was analyzed by metallographic microscope, scanning electron microscope and transmission electron microscope. The phase composition of the hot-pressed composite was analyzed by x-ray diffraction (XRD). The composites mainly consist of thermodynamically stable α -Al₂O₃ phase and Ti₂AlN phase. The Al₂O₃ particles are dispersed in the continuous Ti₂AlN matrix. The volume fraction of Al₂O₃ phase is 40% \pm 5%. The Al₂O₃ particles that the size is between 500 nm and 2 μ m with an average of about 1 μ m are equiaxed. The grain of Ti₂AlN phase is disc-like, its thickness is about 100 nm, its length is between 0.5 and 2 μ m, and its average geometric size is about 0.3 μ m.

Keywords

Al₂O₃/Ti₂AlN Composites, MAX Phase, Ti₂AlN, Microstructure, Phase Composition

Al₂O₃/Ti₂AlN复合材料的微观组织分析

郭 齐, 李菊英*, 陈继兵, 杨军胜, 吴 艳, 宛 农, 李亚娜, 张国全

武汉轻工大学机械工程学院, 湖北 武汉
Email: jyli@whpu.edu.cn

收稿日期: 2018年11月21日; 录用日期: 2018年12月18日; 发布日期: 2018年12月25日

摘 要

采用真空热压法原位形成强化相Al₂O₃, 制备出Al₂O₃颗粒增强Ti₂AlN基复合材料。本文采用金相显微镜,

*通讯作者。

文章引用: 郭齐, 李菊英, 陈继兵, 杨军胜, 吴艳, 宛农, 李亚娜, 张国全. Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料的微观组织分析[J]. 材料科学, 2018, 8(12): 1088-1093. DOI: [10.12677/ms.2018.812130](https://doi.org/10.12677/ms.2018.812130)

扫描电镜,透射电镜分析了热压态复合材料的微观组织,采用x-射线衍射分析(XRD)分析了热压态复合材料的相组成。制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlN}$ 复合材料由热力学稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 Ti_2AlN 相组成,其中 Al_2O_3 颗粒弥散分布在连续的 Ti_2AlN 基体里。 Al_2O_3 相的体积分数为 $40\% \pm 5\%$,呈等轴状,颗粒尺寸分布在 $500\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 之间,平均为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。 Ti_2AlN 相晶粒为盘状,厚度大约是 100 nm ,长度在 $0.5 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 之间,平均几何尺寸 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

关键词

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlN}$ 复合材料, MAX相, Ti_2AlN , 微观组织, 相组成

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

三元层状陶瓷指具有相似结构的三元碳化物和氮化物,这类材料统称为“ $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 相”(简称 MAX 相),其中 M 为过渡族金属元素, A 为主族元素, X 为 C 或者 N。是近年来开发出来的一类新型陶瓷材料,其中,代表性的有 Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC 和 Ti_3SiC_2 [1] [2]。三元层状陶瓷的独特之处在于其同时具有陶瓷和金属的优点,如良好的导电、导热性,可机加工,具有自润滑功能,抗热冲击性能优良,高模量,高比强度等。由于其低密度和较高的强度,被认为是未来一种很有潜力的高温结构材料,可用于航空、航天、燃汽轮机等严酷环境;最新研究结果,这类材料可望应用于第四代核反应堆中,作为气冷快堆中核燃料的包壳材料使用,是一类军民两用材料[3] [4]。美国 Drexel 大学 Barsoum 研究组[5]采用 Ti 和 AlN 微米粉按计量比混合均匀后,在 $1400^\circ\text{C}/40\text{ MPa}/48\text{ h}$ 的热等静压工艺下,制备出含有 20% (体积比)左右的“413”相的 Ti_2AlN 。Z. J. Lin 等[6]采用商业 Ti, Al, TiN 粉按摩尔比 1:1:1 的比例混合,在氩气氛下采用 $1400^\circ\text{C}/25\text{ MPa}/1\text{ h}$ 工艺热压成型制备出单相的 Ti_2AlN 。Y. Ming 等[7]采用商业 Ti, Al, TiN 粉按摩尔比 1:1:1 的比例混合,在 0.4 Pa 的弱真空下,采用 $1200^\circ\text{C}/30\text{ MPa}/10\text{ min}$ 工艺放电等离子烧结工艺制备出单相的 Ti_2AlN 。Yi Liu 等[8]采用商业 Ti, Al, TiN 粉按摩尔比 1:1:1 的比例混合后,先采用热爆炸,然后无边放电等离子烧结工艺制备出高织构的单相 Ti_2AlN 。这类材料的高温稳定性好,高温断裂韧性优于常规陶瓷,具有中等抗氧化能力[1] [2]。因此,为了更好地提高这类结构材料在高温和氧化性气氛的应用,开发出一系列以 MAX 相为基的复合材料,增强相主要为氧化物相和碳化物相[9] [10]。对于以 Ti_2AlN 为基体的复合材料,目前开发出来有综合性能优异的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlN}$ 复合材料[11]。材料的微观结构决定材料的性能,因此对于这种新型的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlN}$ 复合材料的微观组织进行详细的研究是很有必要的。

2. 实验过程

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlN}$ 复合材料采用两步法制备,首先以 Ti_48Al (at.%)块体为原料,采用氢等离子金属反应法(Hydrogen plasma-metal reaction, 缩写为 HPMR) [12]制备出 TiAl_3 和 TiN 两相质量比为 2:1 的复合纳米粉,然后采用真空热压技术制备出复合材料块体。真空热压工艺为 $1000^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/5\text{ h}$,真空为 $3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。真空热压实验中采用的设备主要由真空系统、控温系统、自伺服液压系统以及循环水冷却系统四部分构成。恒温时温度控制精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$,恒压时压力控制精度为 $\pm 0.5\text{ MPa}$ 。

制备的样品经过不同粗细的 SiC 砂纸预磨后,用金刚石研磨膏进行抛光,直接用于金相和扫描观察,另一种为在 HF:HNO₃:H₂O 为 5:15:80 (体积比)的腐蚀剂中腐蚀后进行金相和扫描观察。

透射电镜样品由机械减薄后,采用真空氩离子减薄设备进行最终减薄制得。金相组织观察采用 Zeiss Axiovert 200MAT 型光学显微镜。扫描电镜(SEM)观察采用 S-360 (Cambridge Instruments, UK)型扫描电镜。采用 JEOL-2000FX (JEOL, Tokyo, Japan) 透射电镜(TEM)观察复合材料结构特征,工作电压为 200 kV。用 Rigaku D/max-2500pc X 射线衍射仪分析复合材料的相组成。采用阿基米德法测量块体的密度,天平感量为 1×10^{-4} g。

3. 实验结果及讨论

3.1. 复合材料的相组成

在热压过程中,通过如下的固相反应得到 Al₂O₃ 和 Ti₂AlN:



图 1 是热压态样品的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,制备出的复合材料主要由 Al₂O₃ 和 Ti₂AlN 两相组成,仅有极少量的 TiN 和 TiAl₃ 相。由于制备温度比较低(1000°C),从 Ti-Al-N 1000°C 等温相图[13]可知,在此温度与 Ti₂AlN 相互平衡的相是 TiN 和 TiAl,没有 Ti₄AlN₃ 相,也没有所谓的“413”。Ti₄AlN₃ 相合成温度区间很窄,只有在 1300°C 附近才能生成。

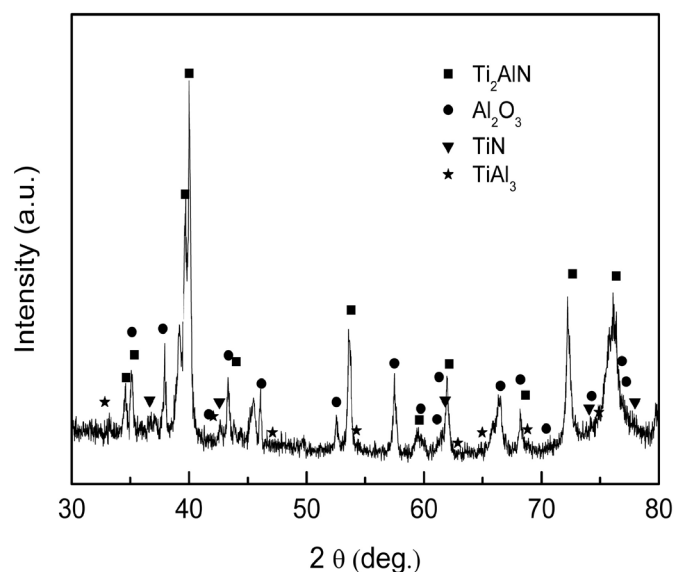


Figure 1. X-ray diffraction pattern of the as-HPed Al₂O₃/Ti₂AlN composite

图 1. 真空热压法制备的 Al₂O₃/Ti₂AlN 复合材料 X 射线衍射图谱

3.2. 复合材料的微观组织分析

采用真空热压炉制备出的样品尺寸为 $\phi 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 样品具有明显的金属光泽, 见图 2。

采用阿基米德法测量的热压态样品密度为 4.05 g/cm^3 , 为 99% 的相对密度。图 3 是热压态样品的微观组织形貌, 图 3(a) 为金相形貌, 图 3(b) 为抛光后腐蚀的 SEM 形貌。对复合材料的显微组织观察可以看到, 细小的 Al₂O₃ 颗粒(黑色)非常均匀地分布在连续的 Ti₂AlN 基体中。扫描电镜背散射像可以很清楚地反映出两相之间的成分差别。由于 Al₂O₃ 像是由轻元素 Al 和 O 组成, 相比于 Ti 含量高的 Ti₂AlN 相, 在背散

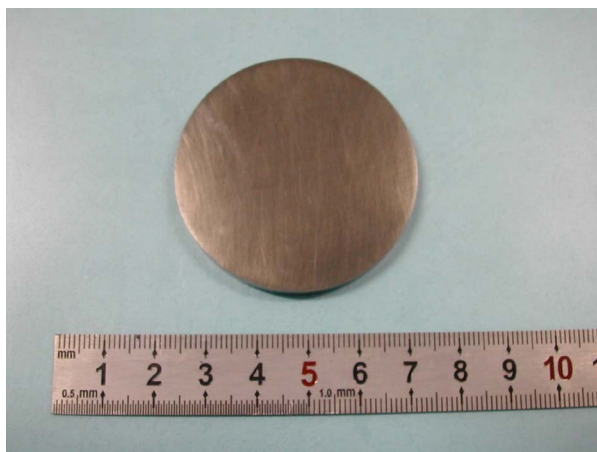


Figure 2. A photograph of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlN}$ composite produced by vacuum hot pressing

图 2. 真空热压法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlN}$ 复合材料照片

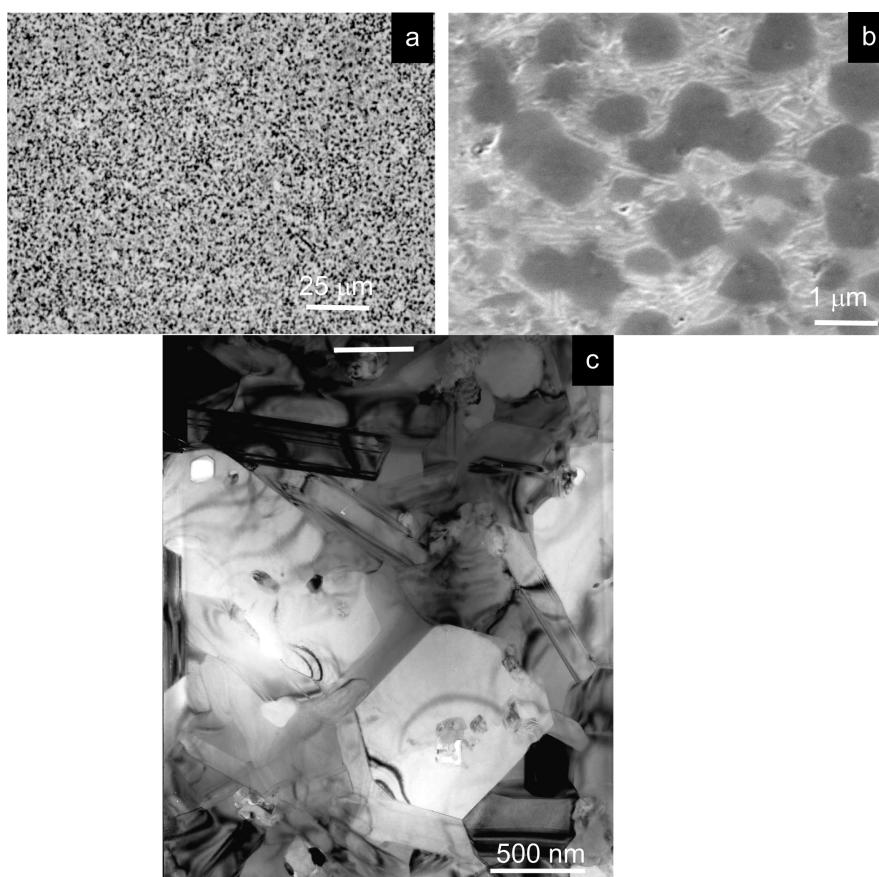


Figure 3. Optical image (a) and SEM image (b) of the polished $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlN}$ composite, (c) A high-magnification SEM image after etching

图 3. 抛光的热压态 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlN}$ 复合材料微观形貌。(a) 金相形貌；(b) 扫描形貌；(c) 腐蚀后高倍扫描形貌

射条件下，呈现黑色，而 Ti_2AlN 相呈现白亮色。黑点是 Al_2O_3 颗粒，弥散分布，白亮色的相是 Ti_2AlN 基体。采用图像分析可得到， Al_2O_3 相的体积分数为 $40\% \pm 5\%$ ，与理论值符合很好，其颗粒尺寸分布在 $0.5 \sim 2$

μm 之间, 平均 $1\ \mu\text{m}$ 左右。

为了观察 Ti_2AlN 基体的显微结构特征, 将热压态样品用 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 5:15:80$ 的腐蚀液腐蚀 15 秒后观察其形貌。在较低放大倍数下 Ti_2AlN 基体的晶粒很难辨认, 图 3(b) 是腐蚀后样品的高倍的二次电子形貌像, 可以比较清楚地观察到 Ti_2AlN 基体为细小的盘状晶粒, 显著不同于等轴状的 Al_2O_3 颗粒。图 3(c) 是热压态样品的透射电镜明场像。 Al_2O_3 颗粒与颗粒之间由 Ti_2AlN 相隔开, Al_2O_3 颗粒内未见 Al_2O_3 晶界, 为单晶 Al_2O_3 。 Ti_2AlN 相是盘状晶粒, 厚度大约为 $100\ \text{nm}$, 长度在 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 之间。能谱曲线定量计算的结果为 A 处含有 44.45% (at.%, 以下同) 的 Al 和 55.55% 的 O, B 处含有 29.33% 的 Al、14.28% 的 N 和 56.39% 的 Ti, 可知, 两相之间具有明显的成分差异。结合能谱分析和电子衍射, 可知, 原位析出的 Al_2O_3 是热力学稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 符合化学计量关系而基体是 Ti_2AlN 相。需要说明的是, 根据 B 处能谱定量成分分析结果, N 含量原子百分数为 14.28%, 低于 25%, 两者相差比较大, 而 Ti_2AlN 相可认为是一线性化合物, 这主要是由于 Ti 的二次峰与 N 峰相重叠, 在能谱下很难精确定量区分两者。

3.3. 复合材料的相界面分析

复合材料的性能取决于两相的性能、体积分数、强化相的分布以及两相之间的界面。界面对于复合材料来说, 是非常重要的。界面是基体和增强体材料的结合处; 界面是基体和增强体材料之间传递载荷的媒介, 硬化和强化依赖于跨越界面的载荷传递。随着第二相的体积分数的增加, 界面在复合材料中的比例也相应增加。制备出的复合材料里存在两种典型的界面形貌: 第一种为 Al_2O_3 颗粒与 Ti_2AlN 晶粒以大角度相交, 两者之间没有一定的取向关系, 属于非共格界面; 第二种为 Al_2O_3 颗粒与 Ti_2AlN 晶粒之间的另一种界面形貌。经电子衍射图分析知道, 两者界面处 Al_2O_3 为 [110] 晶带轴的衍射花样, Ti_2AlN 是 [110] 晶带轴的衍射花样, 因此界面处这两个相的晶带轴平行。在电镜中可以大量观察到第一种界面特征, 而第二种类型的界面则很少观察到。这两种界面具有共同的特点, 两相之间都没有晶界相存在, 界面很干净, 另外, 也没有观察到位错和残余应力导致的衬度变化。还可以看到电镜样品减薄过程中产生的微小孔洞并没有出现在两相界面处, 这从另一面反映出两相之间的界面结合很强。两相界面处没有形成晶界相, 是由于在制备过程中没有加入助烧剂, 因而没有在晶界形成低熔点的玻璃相; 而没有观察到应力和位错衬度, 得益于 Al_2O_3 和 Ti_2AlN 之间良好的热膨胀匹配(两相的热膨胀系数几乎相等, Ti_2AlN 的热膨胀系数为 $8.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ [5], Al_2O_3 的为 $8.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ [14])。这种界面能有效地阻止 Ti_2AlN 晶粒长大, 细化 Ti_2AlN 晶粒。本工作中制备出的 Ti_2AlN 晶粒厚度约为 $100\ \text{nm}$, 长度 $1\sim 2\ \mu\text{m}$, 而 Barsoum 等 [5] 制备出的 Ti_2AlN 晶粒长度大约 $100\ \mu\text{m}$, 这种细化作用是由于采用纳米粉和较低的制备温度 (1000°C) 以及 Al_2O_3 有效地阻止了 Ti_2AlN 晶粒长大的共同作用而得到的。

4. 结论

本文主要研究了原位析出固相反应法制备的 Al_2O_3 颗粒增强 Ti_2AlN 基陶瓷复合材料的微观结构特征, 该新型复合材料在结构方面具有以下特点:

- 1) 复合材料具有金属特征, 相对致密度为 99%, 主要由热力学稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 Ti_2AlN 相组成, 其中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒弥散分布在连续的 Ti_2AlN 基体里。
- 2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的体积分数为 $40\% \pm 5\%$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒呈等轴状, 颗粒尺寸分布在 $500\ \text{nm}\sim 2\ \mu\text{m}$ 之间, 平均为 $1\ \mu\text{m}$ 左右。 Ti_2AlN 相晶粒为盘状, 厚度大约是 $100\ \text{nm}$, 长度在 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 之间, 平均几何尺寸 $0.3\ \mu\text{m}$ 左右。
- 3) Al_2O_3 颗粒与 Ti_2AlN 晶粒以大角度相交, 两者之间没有一定的取向关系, 属于非共格界面。两相之间界面结合很强, 没有晶界相存在, 也没有观察到位错和残余应力衬度。

基金项目

湖北省教育厅科学研究项目(B2017070)的资助。

参考文献

- [1] Barsoum, M.W. (2000) The $M_{N+1}AX_N$ Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates. *Progress in Solid State Chemistry*, **28**, 201. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
- [2] Radovic, M. and Barsoum, M.W. (2013) MAX Phases: Bridging the Gap between Metals and Ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, **92**, 20.
- [3] Hoffman, E.N., Vinson, D.W., Sindelar, R.L., Tallman, D.J., Kohse, G. and Barsoum, M.W. (2012) MAX Phase Carbides and Nitrides: Properties for Future Nuclear Power Plant In-Core Applications and Neutron Transmutation Analysis. *Nuclear Engineering and Design*, **244**, 17. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.12.009>
- [4] Tallman, D.J., Hoffman, E.N., Caspi, E.N., Garcia-Diaz, B.L., Kohse, G., Sindelar, R.L. and Barsoum, M.W. (2015) Effect of Neutron Irradiation on Select MAX Phases. *Acta Materialia*, **85**, 132. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.10.068>
- [5] Barsoum, M.W., Ali, M. and El-Raghy, T. (2000) Processing and Characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31**, 1857.
- [6] Lin, Z.J., Zhuo, M.J., Li, M.S., Wang, J.Y. and Zhou, Y.C. (2007) Synthesis and Microstructure of Layered-Ternary Ti_2AlN Ceramic. *Scripta Materialia*, **56**, 1115-1118. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.049>
- [7] Ming, Y., Mei, B.C., Zhu, J.Q., Tian, C.G. and Wang, P. (2008) Synthesis of High-Purity Bulk Ti_2AlN by Spark Plasma Sintering (SPS). *Ceramics International*, **34**, 1439. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.04.009>
- [8] Liu, Y., Li, Y.X., Li, F., Cui, H., Pu, Y.P., Guo, S.W. and Shi, Z.Q. (2017) Highly Textured Ti_2AlN Ceramic Prepared via Thermal Explosion Followed by Edge-Free Spark Plasma Sintering. *Scripta Materialia*, **136**, 55-58. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.04.013>
- [9] Luo, Y.M., Li, S.Q., Pan, W., Chen, J. and Wang, R.G. (2004) Machinable and Mechanical Properties of Sintered Al_2O_3 - Ti_3SiC_2 Composites. *Journal of Materials Science*, **39**, 3137-3140. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000025843.83195.3b>
- [10] Yang, J., Pan, L.M., Gu, W., Qiu, T., Zhang, Y.Z. and Zhu, S.M. (2012) Microstructure and Mechanical Properties of *In Situ* Synthesized($TiB_2 + TiC$)/ Ti_3SiC_2 Composites. *Ceramics International*, **38**, 649-655. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.066>
- [11] Li, J.Y., Mei, Q.S., Cui, Y.Y. and Yang, R. (2014) Production of Al_2O_3/Ti_2AlN Composite with Novel Combination of High Temperature Properties. *Materials Science and Engineering A*, **607**, 6. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.03.101>
- [12] Uda, M. (1983) A New Process for Preparation of Ultrafine Metal Particles. *Bull. Japan Inst. Metals.*, **22**, 412.
- [13] Schuster, J.C. and Bauer, J. (1984) The Ternary System Titanium-Aluminum-Nitrogen. *Journal of Solid State Chemistry*, **53**, 260. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90100-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90100-2)
- [14] Alexander, W. and Shackelford, J. (2001) CRC Materials Science and Engineering Handbook. 5th Edition, CRC.



知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ms@hanspub.org