

微波合成钛铝氮材料的研究

张艳丽[✉]

中原工学院材料与化工学院, 郑州 450007

[✉]通信作者, E-mail: zhangyanli2009@126.com

摘 要 采用 Ti、Al 和 TiN 粉为原料,通过微波反应技术制备 Ti_2AlN 。研究了在有无熔盐的作用下产物的相组成与显微形貌。结果表明:在氩气保护 1100 ℃ 无熔盐作用下进行微波热处理,产物的主相为 TiN、 Al_3Ti 和 Al_2O_3 ,产物中存在大量的细颗粒状、片状、晶须状的 Al_2O_3 。在 1100 ℃ 有熔盐作用下微波热处理,可得到 Ti_2AlN 为主相的产物,这些 Ti_2AlN 平均晶粒尺寸约为 0.6 μm ;此外,也有少量的 TiN 生成。由此可知,在原料体系中加入盐类(NaCl 和 KCl),可以抑制原料被氧化,显著促进 Ti_2AlN 的形成。

关键词 Ti_2AlN ;微波辐照;熔盐合成

分类号 TG146.642

Study on the microwave synthesis of Ti_2AlN

ZHANG Yan-li[✉]

Materials and Chemical Engineering School, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China

[✉]Corresponding author, E-mail: zhangyanli2009@126.com

ABSTRACT Ti_2AlN was fabricated by microwave reaction technology from Ti, Al, and TiN mixed powders. The phase compositions and microstructures of the products in the presence or absence of molten salt were studied. The results show that, the main phases of the product fabricated by microwave heat at 1100 ℃ under the argon protection in the absence of molten salt are TiN, Al_3Ti , and Al_2O_3 . Amounts of Al_2O_3 finer particles, slices, and whiskers are present in the product. The main phase of the product fabricated by microwave heat at 1100 ℃ in the presence of molten salt is Ti_2AlN . In addition to, small amounts of TiN are also obtained. Ti_2AlN grains in the product have the average size of 0.6 μm . It is clearly that, adding NaCl and KCl to the raw materials can prohibit the oxidation of raw materials and obviously promote the synthesis of Ti_2AlN .

KEY WORDS Ti_2AlN ; microwave radiation; molten salt synthesis

三元层状化合物 Ti_2AlN 是一种重要的新型陶瓷材料^[1-2],具有金属与陶瓷的许多优良性能,比如良好的导电性与导热性、高韧性、高熔点及可加工性等。 Ti_2AlN 材料在民用和军工领域均有广泛的应用前景^[3]。 Ti_2AlN 材料一般采用高温烧结工艺制备,

Lin 等^[4]和 Yan 等^[5]研究人员采用 Ti、Al 和 TiN 粉末为原料,在 1500 ℃ 热压 2 h 条件下制备致密的 Ti_2AlN 多晶材料。Yan 等^[6]和 Liu 等^[7]研究梯队采用 Ti、Al 和 TiN 粉为原料,在温度为 1400 ~ 1600 ℃、保温 1 h 条件下通过放电等离子烧结制备

收稿日期:2016-12-22

DOI:10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2017.03.003;http://journals.ustb.edu.cn

了致密的单相 Ti_2AlN 多晶材料。虽然这些烧结工艺可制备高纯 Ti_2AlN 材料,但也存在效率低、成本高等缺点。

最近几年来,微波合成技术引起人们广泛的关注,微波反应合成技术具有升温速度快、能源利用率高、加热效率高和安全卫生无污染等优点,成为材料合成领域里新的研究热点^[8-13]。目前已有微波合成高纯 Ti_3SiC_2 、 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 和 Ti_3AlC_2 材料的相关报道^[14-16]。本文拟采用 Ti、Al 和 TiN 粉为原料,通过微波反应技术以制备 Ti_2AlN ,研究产物的相组成与显微形貌。

1 实验

实验所用原料为市售 Al 粉(纯度>99.6%,平均粒度为 74 μm),Ti 粉(纯度>99.6%,平均粒度为 53 μm),TiN 粉末(纯度>99.0%,平均粒度为 2 μm)。采用两种比例对原料粉进行混合,第一种按物质的量比例 Ti:Al:TiN = 1:1:1 称量,使用玛瑙研钵用手混 2 h,使其充分混合均匀,得到 Ti/Al/TiN 混合粉体。第二种按物质的量比例 Ti:Al:TiN = 1:1:1 称量,使用玛瑙研钵用手混 2 h,使其充分混合均匀,然后再向 Ti/Al/TiN 混合粉体中加入与其等质量的盐类(物质的量比,NaCl:KCl = 1:1),充分混合均匀,得到含盐类 Ti/Al/TiN 混合粉体。在微波热处理过程中,把混合粉坯体放入微波管式炉中加热至 1100 $^{\circ}\text{C}$,升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,保温 1 h,通入氩气保护。热处理后,对于含盐类坯体用水和无水乙醇反复清洗,把溶液中的盐除掉。

用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线多晶衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对合成的粉末进行物相分析。用老虎钳掰断试样,获得新鲜的断面,用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对试样断面组织形貌进行观察,并使用附带的能谱仪(energy dispersive X-ray spectrometer, EDX)进行断面成分分析。

2 结果与讨论

2.1 无熔盐作用下制备 Ti_2AlN 的研究

图 1 为 Ti/Al/TiN 混合粉体在氩气保护下经 1100 $^{\circ}\text{C}$ 微波处理保温 1 h 后得到的反应产物的 X 射线衍射图谱。如图 1 所示,反应产物的主相为 TiN、 Al_2O_3 和 Al_3Ti ,同时含有少量的 Ti、TiO、 $\text{TiN}_{0.9}$ 。根据 XRD 结果可知,原料坯体发生了式(1)和式(2)两个化学反应。有先前的研究表明^[2-6],通过

对 Ti/Al/TiN 原料体系进行热处理或烧结,在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下会制备得到高质量分数的 Ti_2AlN ,但在本研究中没有观察到 Ti_2AlN 的形成。

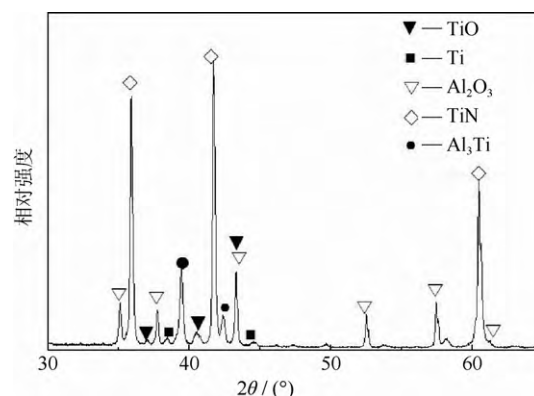


图 1 Ti/Al/TiN 粉末无熔盐作用下微波处理反应产物 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD of the samples synthesized from Ti/Al/TiN powders by microwave treatment in the absence of molten salt

图 2 为 Ti/Al/TiN 粉末无熔盐作用下微波合成试样的断面显微形貌,图 3 是图 2(b)断面处晶粒成分能谱分析结果,从能谱图中可知较大的块体组织为 TiO,其它各种晶须、颗粒等形貌组织均为 Al_2O_3 。由图 2 与图 3 分析可知,微波处理后,试样表面的元素与体系中微量的氧元素形成了较多的 Al_2O_3 ,这一结果与 XRD 结果相吻合。从图 2 可观察到 Al_2O_3 存在三种形貌,分别是细颗粒状、片状和晶须状。图 2(b)中细颗粒状 Al_2O_3 平均大小约为 300 nm 左右;图 2(d)中 Al_2O_3 片体直径约 2~4 μm ,厚度 80 nm 左右;图 2(f)中大量 Al_2O_3 晶须直径约 0.05~0.5 μm ,长度约几微米。

2.2 熔盐作用下制备 Ti_2AlN 的研究

图 4 为在熔盐作用下,不同温度微波处理反应产物的 X 射线衍射图。如图 4 所示,在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应产物的 X 射线衍射图谱与图 1 十分相似,主相为 TiN 与 Al_3Ti ,主要差别在于熔盐作用下的产物中没有氧化物的形成。当温度升高到 1100 $^{\circ}\text{C}$ 时,产物的主相为 Ti_2AlN ,同时含有少量 TiN,产物中亦没有氧化物形成。以上结果表明熔盐合成技术可显著促进 Ti_2AlN 的形成,同时抑制氧化物的形成。

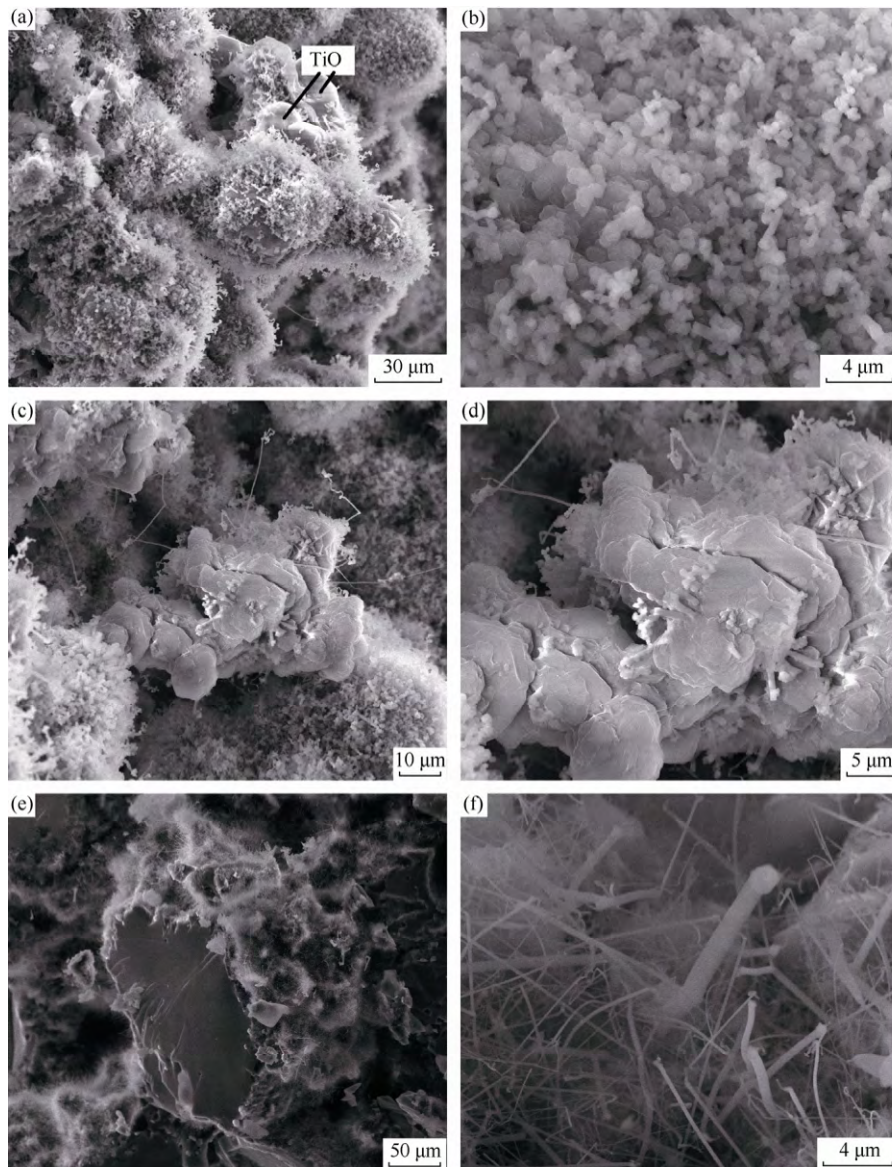


图 2 Ti/Al/TiN 粉料无熔盐作用下合成试样的断口形貌图：(a), (c), (e) 低倍形貌图；(b), (d), (f) 高倍形貌图

Fig.2 Fracture morphologies of the sample synthesized from Ti/Al/TiN powders by microwave treatment in the absence of molten salt: (a), (c), (e) low magnification; (b), (d), (f) high magnification

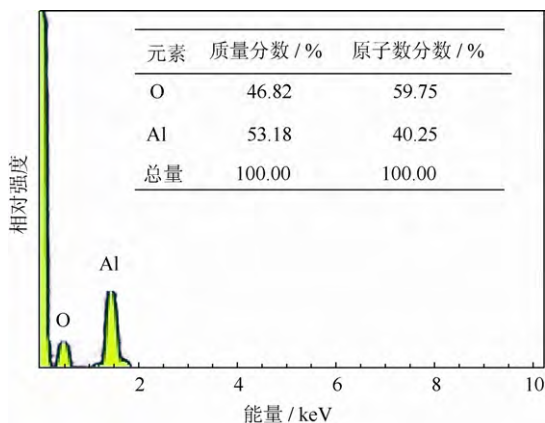


图 3 图 2 (b) 中断口处晶粒成分能谱图

Fig.3 EDS of grains in Fig.2(b)

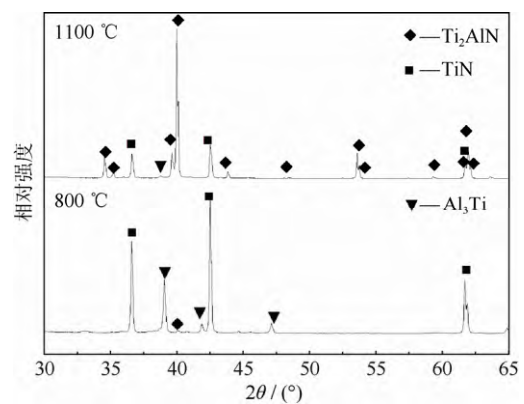


图 4 熔盐作用下 TiN/Al/TiN 粉料微波处理反应产物 X 射线衍射图谱

Fig.4 XRD of the samples synthesized from Ti/Al/TiN powders by microwave treatment in the presence of molten salt

图 5 为在熔盐作用下 TiN/Al/TiN 粉料经 1100 微波处理得到的反应产物断口显微形貌, 经能谱确认, 反应产物断口处出现大量的 Ti_2AlN 颗粒, 平均粒度约

为 $0.6\ \mu\text{m}$, 比较细小。由于温度达到了 1100, Ti_2AlN 颗粒间发生了一定程度的烧结, 形成了烧结颈, 因此使 Ti_2AlN 颗粒组织看起来为一个一个大的团聚体。

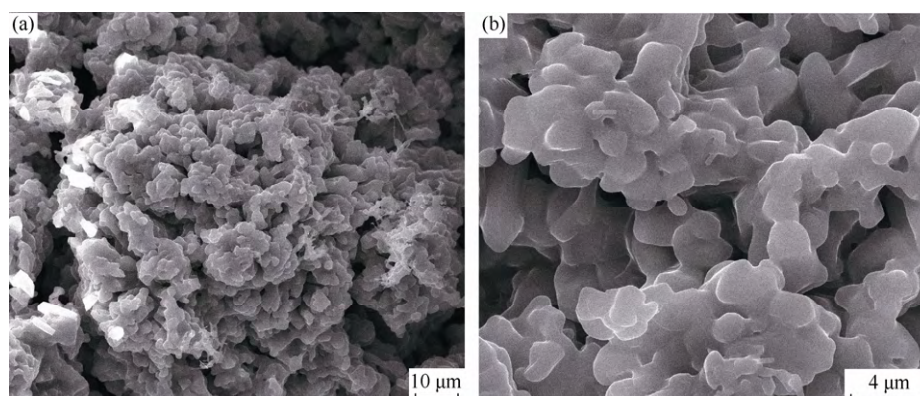


图 5 熔盐作用下 Ti/Al/TiN 粉料微波处理反应产物断口形貌: (a) 低倍形貌图; (b) 高倍形貌

Fig.5 Fracture morphologies of synthesized from Ti/Al/TiN powders by microwave treatment in the presence of molten salt: (a) low magnification; (b) high magnification

2.3 微波制备 Ti_2AlN 的形成机制

在高温热处理或烧结作用下, 针对 Ti/Al/TiN 反应体系转变为 Ti_2AlN 的过程, 文献[2-6]指出: 首先 Al 和 Ti 反应形成 Al_3Ti (式(3)), 然后 Al_3Ti 与 TiN 反应转变成 Ti_2AlN (式(4))。



在本研究中, 当原料粉体处于微波场, Ti 和 Al 作为金属, 会导致微波放电。这种放电作用会在试样的局部促使 Al 与体系中微量的 O 发生反应, 从而形成各种形貌的 Al_2O_3 晶粒。而在先前的文献[2-6]中不存在这种放电作用, 相应的也就不会促进 Al 的氧化。在微波场下形成大量 Al_2O_3 , 一方面会使原料微区的组分发生改变, 偏离原始的原料配比, 从而不利于 Ti_2AlN 的合成; 另一方面, 从图 2(a) 可以看出, 试样表面形成了大量的 Al_2O_3 晶粒, 阻碍了 Al_3Ti 与 TiN 扩散和相互反应。综合以上两个因素, Al_2O_3 等氧化物的形成会抑制 Ti_2AlN 的形成。

在熔盐作用下微波制备 Ti_2AlN , 由于熔体的形成, 使反应成分在液相中的流动性增强, 扩散速率显著提高, 从而促进固相反应合成。在本研究的过程中, 熔盐除了起到促进固相反应的作用, 同时起到了阻碍氧扩散进入原料的作用, 从而保护原料免被氧化。此外, 熔盐的存在也会吸收微波电弧放电产生的热量, 从而抑制氧化物的形成。

综上所述, 微波会诱发电弧放电, 促进 Ti 和 Al 等原料氧化, 形成大量的氧化物晶须。引入盐类,

会抑制原料的氧化, 显著促进原料体系的固相反应, 利于 Ti_2AlN 的形成。

3 结论

(1) 以 Ti、Al 和 TiN 粉体为原料, 在 1100 氩气保护下进行微波热处理得到的试样的物相组成为 TiN、 Al_2O_3 和 Al_3Ti , 同时含有少量的 Ti、TiO、 $\text{TiN}_{0.9}$ 。样品组织表面生长着大量的细颗粒、片状、晶须状的 Al_2O_3 。

(2) 以 Ti、Al 和 TiN 粉体为原料, 在熔盐作用下微波制备 Ti_2AlN , 可促进 Ti_2AlN 的形成, 获得高质量分数的 Ti_2AlN 。在 800 微波热处理时, 反应产物主相为 TiN 与 Al_3Ti , 没有氧化物形成; 在 1100 热处理下, 可得到 Ti_2AlN 为主相的产物, 含有微量 TiN。产物中的 Ti_2AlN 颗粒平均粒度约为 $0.6\ \mu\text{m}$ 。

(3) 在原料体系中加入盐类 (NaCl 和 KCl), 可以抑制原料被氧化, 显著促进原料体系的固相反应, 利于 Ti_2AlN 的形成。

参 考 文 献

- [1] Barsoum M W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: A new class of solids. *Prog Solid State Chem*, 2000, 28(1-4): 201
- [2] Barsoum M W, El-Raghy T, Ali M. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$. *Metall Mater Trans A*, 2000, 31(7): 1857

(下转第 201 页)

- resistance of Fe₃Al based alloy in high temperature environment and its application prospect. *Chin High Technol Lett*, 1999, 9(7): 54
(杨峥, 方玉诚. Fe₃Al 基合金高温环境下的氧化和腐蚀抗力及应用前景. 高技术通讯, 1999, 9(7): 54)
- [10] Wang H, Yang J J, Liu G Y, et al. Experimental research on corrosion resistance of Fe₃Al and stainless steel porous material in H₂S-containing gas environment. *Powder Metall Ind*, 2014, 24(6): 23
(王浩, 杨军军, 刘冠颖, 等. Fe₃Al 及不锈钢多孔材料在含 H₂S 气氛中的腐蚀试验研究. 粉末冶金工业, 2014, 24(6): 23)
- [11] Mckamey C G, Devan J H, Tortorelli P F, et al. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *J Mater Res*, 1991, 6(8): 1779
- [12] Mckamey C G, Horton J A, Liu C T. Effect of chromium on properties of Fe₃Al. *J Mater Res*, 1989, 4(5): 1156
- [13] Wang Q B, Tang H P, Yang B J. Research on the continuously graded porous metal materials. *Mater China*, 2016, 35(2): 136
(汪强兵, 汤慧萍, 杨保军. 连续梯度金属多孔材料的研究. 中国材料进展, 2016, 35(2): 136)
- [14] Chen G, Gao H Y, He Y H, et al. Preparation and property of pore-gradient FeAl porous intermetallics. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2011, 16(1): 44
(陈刚, 高海燕, 贺跃辉, 等. 梯度孔径 FeAl 金属间化合物多孔材料的制备与性能. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(1): 44)
-
- (上接第 181 页)
- [3] Barsoum M W, Brodtkin D, El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scripta Mater*, 1997, 36(5): 535
- [4] Lin Z J, Zhou M J, Li M S, et al. Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti₂AlN ceramic. *Scripta Mater*, 2007, 56(12): 1115
- [5] Yan M, Chen Y L, Mei B C, et al. Synthesis of high-purity Ti₂AlN ceramic by hot pressing. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2008, 18(1): 82
- [6] Yan M, Mei B C, Zhu J Q, et al. Synthesis of high-purity bulk Ti₂AlN by spark plasma sintering (SPS). *Ceram Int*, 2008, 34(6): 1439
- [7] Liu Y, Shi Z Q, Wang J P, et al. Reaction consolidation of layered-ternary Ti₂AlN ceramics by spark plasma sintering of a Ti/AlN powder mixture. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(5): 863
- [8] Guo H Q, Zhang X, Zhu G Y, et al. A comparative study on synthesis of MgAl₂O₄ by microwave sintering and conventional sintering. *J Ceram*, 2014, 35(5): 507
(郭华强, 张鑫, 朱冠宇, 等. 微波固相法与常规高温固相法制备镁铝尖晶石粉体的对比研究. 陶瓷学报, 2014, 35(5): 507)
- [9] Ren X T, Liu Y. Microwave preparation of MgO powder. *J Ceram*, 2012, 33(3): 320
(任雪潭, 刘云. 微波法制备氧化镁粉体工艺研究. 陶瓷学报, 2012, 33(3): 320)
- [10] Wu D, Chen W G, Zhou X, et al. Microwave sintering of ferrous metal powder and influence of particle size. *Powder Metall Technol*, 2015, 33(3): 213
(吴丹, 陈文革, 周弦, 等. 不同粒度大小粉末的微波烧结试验探讨. 粉末冶金技术, 2015, 33(3): 213)
- [11] Chen W G, Xin F, Wu D, et al. Research on the dielectric ceramic material assisted microwave sintering metal iron. *Powder Metall Technol*, 2015, 33(2): 89
(陈文革, 辛菲, 吴丹, 等. 电介质陶瓷材料辅助微波烧结金属铁粉压坯的试验研究. 粉末冶金技术, 2015, 33(2): 89)
- [12] Dong L, Dong G X, Zhang X. Research on microwave dielectric properties of MgTiO₃-CaTiO₃ system ceramic. *Powder Metall Technol*, 2015, 33(4): 243
(董丽, 董桂霞, 张茜. MgTiO₃-CaTiO₃ 系微波陶瓷介电性能的研究. 粉末冶金技术, 2015, 33(4): 243)
- [13] Zhang H F, Chen M J, Sun Z, et al. Preparation of Cu-W-Ni-C electrical contact materials by microwave sintering. *Powder Metall Ind*, 2012, 22(6): 25
(张海峰, 陈明军, 孙哲, 等. 微波烧结法制备 Cu-W-Ni-C 电触头材料. 粉末冶金工业, 2012, 22(6): 25)
- [14] Wang Q, Hu C F, Huang Q, et al. Synthesis of high-purity Ti₃SiC₂ by microwave sintering. *Int J Appl Ceram Technol*, 2014, 11(5): 911
- [15] Li F Z, Zhang H B, Wang Q, et al. Microwave sintering of Ti₃Si(Al)C₂ ceramic. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(9): 2731
- [16] Liang B Y, Wang Y Z, Zhang W X, et al. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using microwave synthesis technique. *J Ceram*, 2015, 36(5): 476
(梁宝岩, 王艳芝, 张旺玺, 等. 微波反应快速合成 Ti₃AlC₂ 和 Ti₂AlC 材料. 陶瓷学报, 2015, 36(5): 476)