

碳含量和氮气压力对 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ 合成的影响

鲜 勇, 罗川东, 陈德平, 丁义超, 王 静

(成都工业学院材料工程学院, 四川 成都 611730)

摘 要: 在不同碳含量和氮气压力的条件下, 采用热压烧结合成 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ 。使用 X 射线衍射 (XRD) 分析物相, 三点抗弯测试强度并用扫描电镜 (SEM) 分析断口形貌, 结果表明: 碳含量对纯 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ 相的生成无明显影响, 高氮气压力有利于合成纯 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$, 却不利于试样的致密化, 密度、晶体发育程度和杂相共同影响试样的强度。实际碳含量与理论碳含量比例为 0.6, 氮气压力 40 kPa 条件下烧结试样为 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})/\text{TiAl}$ 复合材料, 其抗弯强度最高, 可达 330 MPa。

关键词: $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$; 合成; 碳含量; 氮气; 压力

中图分类号: TF823, TB331

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)05-0027-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.05.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effects of Carbon Content and Nitrogen Pressure on Synthesis of $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$

Xian Yong, Luo Chuandong, Chen Deping, Ding Yichao, Wang Jing

(School of Materials Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, Sichuan, China)

Abstract: $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ was synthesized by hot pressing sintering under different carbon content and nitrogen pressure. The phase was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The three-point bending strength was tested and the fracture morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the carbon content had no significant effect on the formation of pure $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ phase, and a high nitrogen pressure was beneficial to the synthesis of pure $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ but not conducive to the densification of samples. Density, crystallographic development and impurity phases affect the strength of the specimens. $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})/\text{TiAl}$ composite under 40 kPa of nitrogen pressure was obtained at the ratio of actual carbon content to theoretical carbon content of 0.6. The bending strength of the composite was the highest, reaching 330 MPa.

Key words: $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$, synthesis, carbon content, nitrogen, pressure

0 引言

MAX 相化合物作为一种新型的固体材料, 兼具

金属和陶瓷的优良性能, 在冶金、化工、汽车、船舶、航天等领域具有广泛的应用潜力^[1-3]。MAX 相中的 M 为过渡金属元素, A 主要为 III 和 IV 族元素, X 为 C

收稿日期: 2019-08-14

基金项目: 四川省科技厅项目(2018JY0278), 四川省教育厅项目(17ZB0033)。

作者简介: 鲜 勇(1983—), 男, 四川南充人, 博士, 副教授, 研究方向: 钢铁冶金、复合材料, E-mail: cdxianyong@163.com。

或 N 元素。Ti₂AlC 是 MAX 相系列中具有代表性的 211 相化合物,除具备大多数 MAX 相化合物的共性优点外,还具有 MAX 相化合物中几乎最低的密度。Ti₂AlN 与 Ti₂AlC 同属于 211 型 MAX 相,其中的 C 和 N 能相互置换,形成 Ti₂Al(C,N) 固溶体^[4]。目前,国内外研究者对 Ti₂AlC 的合成研究较多^[5-9],而 Ti₂Al(C,N) 固溶体合成的影响因素鲜见报道。笔者采用热压烧结工艺合成 Ti₂Al(C,N),并对不同碳含量和氮气压力的影响进行了研究。

1 试验条件及方法

试验设备: XQM-4 行星球磨机, VHP140/25-2300 热压烧结炉, 石墨模具(Ø60 mm×140 mm), TD-3500 X 射线衍射仪, EVO18 蔡司扫描电镜, WDW-20 电子万能试验机, 天平等。

试验原料: Ti 粉(纯度 99.9%, 粒度 74 μm), Al(纯度 99.95%, 粒度 74 μm), 石墨粉(纯度 99.95%, 粒度 150 μm), 原料主要化学成分见表 1。为考察碳含量对 Ti₂Al(C,N) 合成的影响, 将全部合成 Ti₂AlC 需要的碳含量定为理论碳含量(C_l), 原料中的碳含量为实际碳含量(C_s), C_s/C_l 比例逐渐从 0.4 逐渐增加至 1.0。

表 1 试验方案
Table 1 Experimental scheme

试样	氮气压力/ kPa	C _s /C _l	用量/g		
			Ti	Al	C
a	40	0.4	48.0	13.5	2.4
b	60	0.4	48.0	13.5	2.4
c	40	0.6	48.0	13.5	3.6
d	60	0.6	48.0	13.5	3.6
e	40	0.8	48.0	13.5	4.8
f	60	0.8	48.0	13.5	4.8
g	40	1.0	48.0	13.5	6.0
h	60	1.0	48.0	13.5	6.0

试验步骤: 将原料放入不锈钢球磨罐中加无水乙醇湿球磨, 球料比 3:1, 转速 300 r/min, 球磨时间 10 h。将球磨料 50 ℃ 真空烘干, 放入涂有 BN(氮化硼) 的石墨模具中送入炉内进行热压烧结, 升温速率 10 ℃/min, 烧结温度 1 400 ℃, 保温时间 1 h, 烧结压力 20 MPa, 烧结气氛为 N₂, 压力 40 kPa 和 60 kPa。烧结样品作 X 射线衍射物相分析(XRD); 切割边长为 35 mm×4 mm×3 mm 的试样测试三点抗弯强度, 加载速率 0.5 mm/min, 跨距 30 mm。断口用扫描电镜做形貌观察(SEM)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

由于碳原子和氮原子的半径非常接近, 因此氮固溶之后形成 Ti₂Al(C,N) 物相的特征衍射峰与 Ti₂AlC 相比几乎没有明显变化。从图 1 中的 XRD 图谱可以看出, 所有试样均出现了 Ti₂Al(C,N) 物相。其中 d 组与 h 组的 Ti₂Al(C,N) 纯度最高, 几乎没有其他的杂相衍射峰, 分别代表 C_s/C_l = 0.6, 氮气压力 60 kPa 和 C_s/C_l = 1.0, 氮气压力 60 kPa 的烧结试验条件, 而 40 kPa 氮气烧结的所有试样都至少有两相以上, 这说明氮气压力对生成纯 Ti₂Al(C,N) 相的影响更大, 氮气压力高有利于合成纯 Ti₂Al(C,N), 而碳含量对此无明显影响。此外, c 组试样除开 Ti₂Al(C,N) 外, 仅有 TiAl 物相的存在, 值得注意的是 c 组试样与 d, g, h 组试样一样, 在小角度 13° 左右的 Ti₂Al(C,N) 衍射峰依然存在, 并没有像其他组试样一样被杂相屏蔽掉, 说明其 Ti₂Al(C,N) 晶体的发育比较完善。

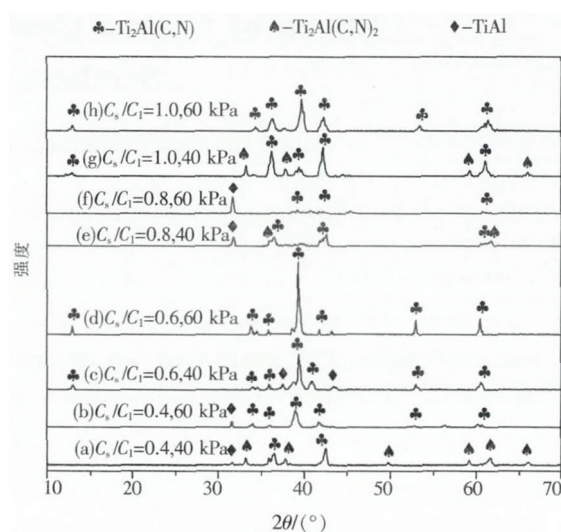


图 1 试样的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of samples

2.2 密度

从图 2 可以看出, 在 C_s/C_l < 1.0 的情况下, 同样碳含量的试样, 40 kPa 压力烧结的密度均大于 60 kPa 的试样, 这表明在缺碳合成 Ti₂Al(C,N) 过程中, 氮气气氛压力的增大并不能促进烧结的致密化。而当 C_s/C_l = 1.0 时, 情况刚好相反。

笔者认为造成该现象的原因在于, 在缺碳烧结时, 氮原子不停地扩散到烧结材料中, 但在确定的

C_s/C_l 比例下,对氮原子的需求量是确定的,氮气压力越大,烧结过程中孔隙缩小和闭合阶段残留的氮气就越多,也越不利于试样的致密化。但当 $C_s/C_l = 1.0$,碳含量刚好满足合成 Ti_2AlC 相,此时氮气压力增加则有助于试样的致密化。在 40 kPa 氮气压力下,试样密度随 C_s/C_l 的增加呈现先升高后降低的趋势;60 kPa 氮气压力下,密度变化趋势为先降低再升高,这是因为在不同的压力和碳含量条件下, $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ 的合成动力学条件有差异,导致产物的纯度和晶体发育程度有差异, $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ 的纯度和晶体发育程度越高,其密度理论上越高。从密度上可以大致推断出 $C_s/C_l = 0.6$,氮气压力 40 kPa 以及 $C_s/C_l = 1.0$,氮气压力 60 kPa 时,产物的纯度较高,其他杂质物相比较少,且晶体发育程度较为完善,这与图 1 中 XRD 物相分析结果比较吻合。

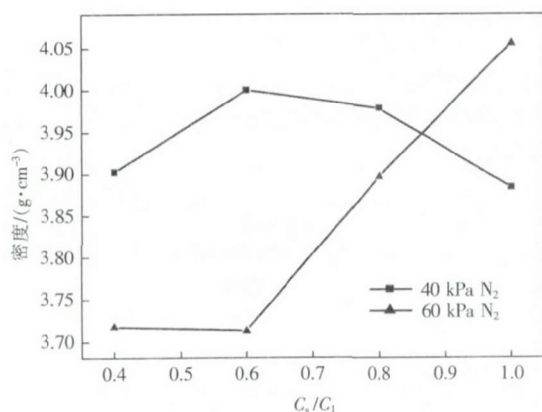


图2 试样密度

Fig.2 Densities of samples

2.3 抗弯强度

从图 3 可以看出,在 40 kPa 氮气压力下烧结试样的抗弯强度均高于 60 kPa 烧结试样,在 $C_s/C_l = 0.6$,氮气压力 40 kPa 条件下烧结试样的抗弯强度最高,达到 330 MPa。这是因为如图 2 所示,40 kPa 压力下烧结试样的密度都高于 60 kPa 烧结试样(g 组和 h 组试样除外),说明试样的致密度是决定抗弯强度的一个重要因素,但不是唯一因素,试样密度越低,孔隙越多,承受载荷时则越易产生裂纹,从而降低强度。

c 组试样的密度($4 \text{ g}/\text{cm}^3$) 仅次于 h 组($4.06 \text{ g}/\text{cm}^3$),但强度却高得多,其原因在于 c 组试样的物相中除开 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ 外,还有 TiAl 相的存在,相当于合成的是 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N}) / \text{TiAl}$ 双相复合材料,高强度的 TiAl 相对 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ 起到了一定的增强作用。与同

样 40 kPa 氮气压力烧结的 a、e、g 组试样相比,后三组试样虽然都同时存在 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ 和 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C},\text{N})_2$ 两种 MAX 相,但 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C},\text{N})_2$ 的 XRD 特征峰(图 1)中 19.154° 小角度衍射峰的缺失说明 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C},\text{N})_2$ 相的晶体发育程度不够,因此对 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ 的增强作用没有 TiAl 相明显。

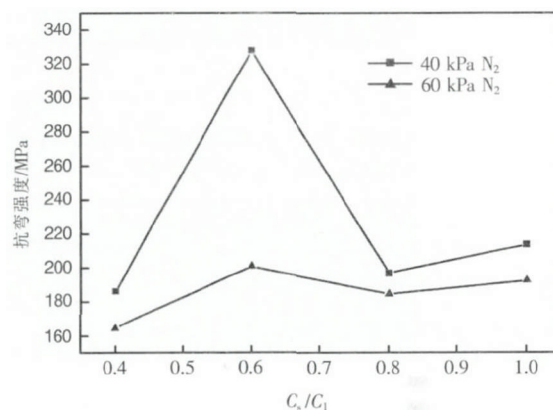


图3 试样的抗弯强度

Fig.3 Bending strength of samples

图 4 为 40 kPa 氮气压力下不同含碳量试样断口形貌,可以看出,所有试样都有层状颗粒的存在,这是 MAX 相材料断裂的典型特征,尤其是 c 组试样(图 4(b))断口表现得最为明显。

层状颗粒的出现是因为晶粒在承受载荷的过程中发生了分层变形,MAX 相中 M-C 键强于 M-A 键,裂纹在扩展过程中碰到结合较弱的基面时,扩展方向会发生偏折,该过程将消耗能量,从而有利于提升强度。仔细对比可以发现 c 组试样的晶粒发育较好,晶粒之间结合紧密,无明显的孔隙。

而 a、e、g 组试样除开存在部分层状颗粒外,还有较多的发育不完全的细小颗粒存在,同时伴随有部分孔隙出现,因此造成抗弯强度不同程度的降低。

3 结论

1) 在本研究的试验条件下,氮气压力高有利于合成纯 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$,而碳含量对纯 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C},\text{N})$ 相的生成无明显影响。

2) 试样的抗弯强度受密度、晶体发育程度和杂相的共同影响,密度高、晶体发育好、杂相强度高,则试样的强度高。本研究中, $C_s/C_l = 0.6$,氮气压力 40 kPa 条件下烧结试样的抗弯强度最高,达到 330 MPa。

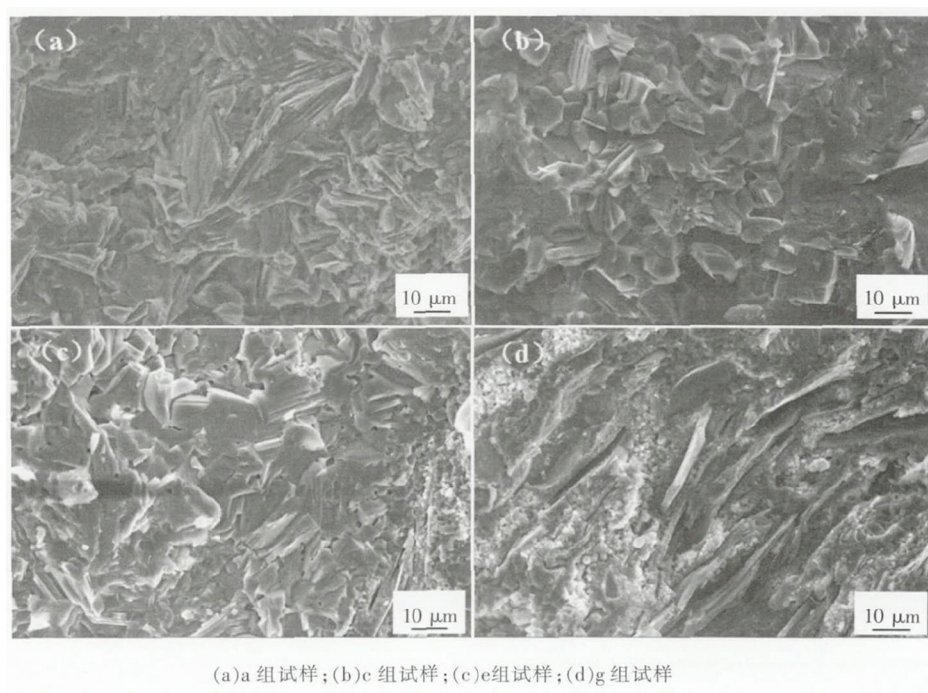


图4 40 kPa 氮气压力烧结试样断口形貌

Fig.4 Fracture morphology of specimen sintered under 40 kPa of nitrogen pressure

参考文献

- [1] Barsoum M W, El-Raghy T. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials: Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight [J]. American Scientist, 2001, 89(4) : 334-343.
- [2] Radovic M, Barsoum M W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics [J]. American Ceramics Society Bulletin, 2013, 92(3) : 20-27.
- [3] Sun Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds [J]. International Materials Reviews, 2011, 56(3) : 143-166.
- [4] Cabioc'h T, Eklund P, Mauchamp V, et al. Structural investigation of substoichiometry and solid solution effects in $Ti_2Al(C_x, N_{1-x})_y$ compounds [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(8) : 1803-1811.
- [5] Wang K, Li M, Liang Y, et al. Interface modification of carbon fibers with TiC/Ti₂AlC coating and its effect on the tensile strength [J]. Ceramics International, 2019, 45(4) : 4661-4666.
- [6] Galvin T, Hyatt N C, Rainforth W M, et al. Molten salt synthesis of MAX phases in the Ti-Al-C system [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(14) : 4585-4589.
- [7] Stumpf M, Köllner D, Biggemann J, et al. Encapsulation of reactive Ti₂AlC and Nb₂AlC particles via a boehmite precipitation route [J]. Advanced Engineering Materials, 2019: 1900048.
- [8] Su R, Zhang H, Shi L, et al. Formation of nanostructures in Ti₂AlC induced by high-temperature helium irradiation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(6) : 1993-2002.
- [9] Guo L, Yan Z, Wang X, et al. Ti₂AlC MAX phase for resistance against CMAS attack to thermal barrier coatings [J]. Ceramics International, 2019, 45(6) : 7627-7634.

编辑 杨冬梅