文章编号：1000-5773(2010)01-0071-05

高压下 Ti_2AlN-Al 的热稳定性研究*

安 佩，寇自力，李子扬，秦家千

（四川大学原子与分子物理研究所，四川成都 610065）

摘要：研究了在高压条件下 Ti_2AlN-Al 的热稳定性。X 射线衍射（XRD）和扫描电镜（SEM）的实验结果表明，Ti_2AlN-Al 的稳定性与压力的关系较小。在不同压力（3、4 和 5 GPa）下，Ti_2AlN-Al 反应的最低温度在 500～600 ℃之间，反应产物主要依赖于温度。900 ℃保温、保压 20 min，Ti_2AlN-Al 基本反应完全，反应的最终产物主要为 Al_3Ti 和 TiN。

关键词：Ti_2AlN-Al；热稳定性；高压；温度；反应产物

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

Ti_2AlN 多晶陶瓷属于三元层状化合物，这类化合物可以用统一的分子式 $M_{n+1}AX_n$ 表示（简写为 MAX），其中 M 为过渡金属，A 主要为Ⅲ和Ⅳ族元素，X 为 C 或 N。其块体材料兼具陶瓷和金属的优良性质[1-2]，常温下的导热性能和导电性能良好，维氏显微硬度较低，弹性模量和剪切模量较高，可进行机械加工。同时，它具有较高的屈服强度、高熔点、高热稳定性和良好的抗氧化性能。目前，对这类化合物的热稳定性研究较多的是在高温常压、真空、保护气条件、常温高压等条件下[3-10]，而在高温高压条件下稳定性方面的研究很少，仅限于文献[11-12]。本工作对 Ti_2AlN-Al 在高压条件下的热稳定性进行了初步研究。

2 实验过程

实验采用自制的 Ti_2AlN 粉末（粒度约 15 μm，纯度为 99%）与进口的 Al 粉（粒度约 6 μm，纯度为 99.99%）。原材料中，Al 的质量分数为 30%，将原材料在混料机中干混 3 h，然后把粉末样品放入直径为 8 mm的钢模中，在 200 MPa 压力下压制成∅8 mm×4 mm的预制坯。样品组装（如图 1 所示）好后，在国产 DS6×800A 型铰链式六面顶压机上先升压，然后采用功率自动控制系统加热到设定的温度，保温、保压 20 min 后降温至室温，最后卸掉压力。腔体温度采用 Pt6%Rh-Pt30%Rh 的

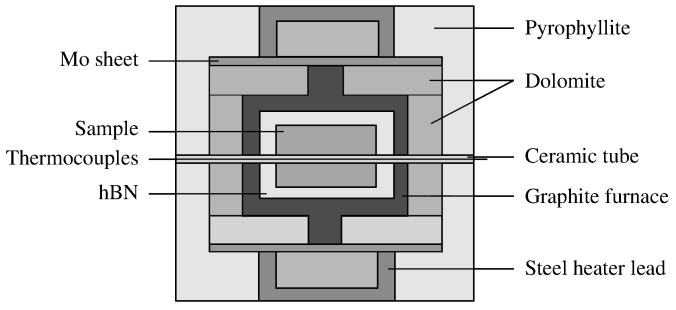


图 1 样品组装示意图

Fig. 1 The schematic diagram of the sample assembly part

* **收稿日期**：2009-09-14；**修回日期**：2009-10-29

基金项目：国家自然科学基金（50572067，10772126）

作者简介：安 佩（1984—），女，硕士研究生，主要从事新材料的设计、合成与表征等研究. E-mail：angel8203492@163.com

通讯作者：寇自力（1962—），男，研究员，主要从事新材料的设计、合成与表征等研究. E-mail：kouzili@scu.edu.cn

双铂铑热电偶进行标定。采用银的熔点法对高温下腔体的压力进行标定[13]。

高温高压烧结后的样品，先将其表面的 hBN 等杂质清除，然后经过超声清洗，得到净化样品。将一部分净化样品放在钢制研磨罐里研碎，再用玛瑙研钵磨成粉末样品，最后在 X 射线衍射仪(XRD)上进行物相分析。另一部分样品利用扫描电镜(SEM)进行形貌观察。

3 结果与讨论

3.1 XRD 物相分析

从图 2 中可看出，在 5 GPa、500 ℃保持 20 min 的条件下处理过的样品的 XRD 图谱与初始样品的图谱是相似的，没有新相生成。在此条件下，Ti_2AlN-Al 依然保持稳定(图 2(a)和图 2(b))。当温度升到 600 ℃时，如图 2(c)所示，没有发现 Al 的衍射峰，而有 Al_3Ti 与 Al_5Ti_2 出现。其中，Al_3Ti 的(103)、(004)、(200)、(006)、(220)和(116)衍射峰清晰可见，Al_5Ti_2 的主要衍射峰也比较明显。由图 2(c)还可以观测到 AlN 的(110)与(101)衍射峰以及 Al_3Ti 的(110)衍射峰。温度继续升至 700 ℃时，Al_3Ti、Al_5Ti_2 和 AlN 的衍射峰强度都增大，如图 2(d) 所示。但温度达到 800 ℃时，Al_5Ti_2 的衍射峰开始减小，AlN 的衍射峰没有变化，而 Al_3Ti 的衍射峰依然增大，并出现新的衍射峰(114)。此时，TiN 的(111)、(200)、(311)和(222)衍射峰明显可见(图 2(e))。当温度高达 900 ℃时，Al_3Ti 的(200)和(2014)衍射峰已消失，(0014)和(220)衍射峰的强度也变弱。这时，Ti_2AlN-Al 反应已基本完成，主要相为 Al_3Ti 和 TiN(图 2(f))。

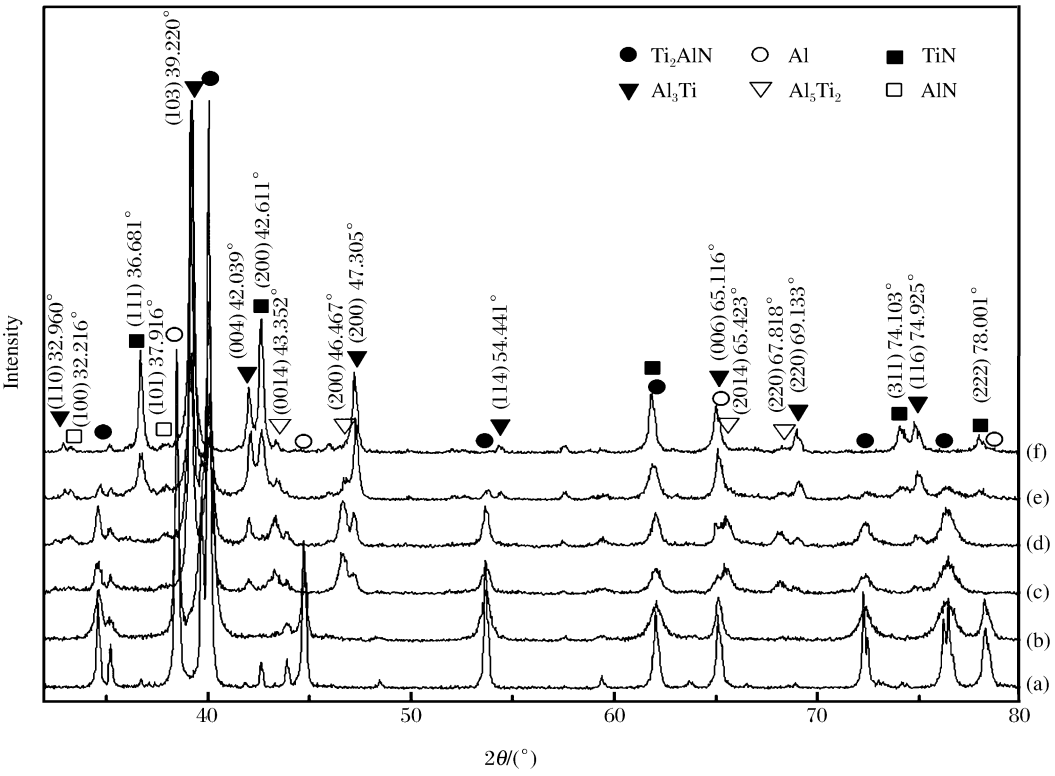


图 2 Ti_2AlN-Al 在 5 GPa 压力、不同温度下保持 20 min 后的 XRD 图谱

((a) 初始样品；(b) 500 ℃；(c) 600 ℃；(d) 700 ℃；(e) 800 ℃；(f) 900 ℃)

Fig. 2 XRD patterns of the selected samples (Ti_2AlN-Al) at 5 GPa and different temperature for 20 min

((a) Starting material; (b) Sample treated at 500 ℃; (c) Sample treated at 600 ℃; (d) Sample treated at 700 ℃; (e) Sample treated at 800 ℃; (f) Sample treated at 900 ℃)

通过以上对 XRD 图谱的分析得知,Ti_2AlN-Al 在 5 GPa 保持 20 min 时只能稳定到 500 ℃,在 600 ℃时 Ti_2AlN-Al 已经开始反应,反应方程式为

$$Ti_2AlN + Al \longrightarrow Al_3Ti + Al_5Ti_2 + AlN$$

随着温度的升高,分解反应速率加快。当温度升到 800 ℃时,有新相 TiN 生成,说明此时发生的化学反应为

$$Ti_2AlN + Al \longrightarrow Al_3Ti + Al_5Ti_2 + TiN + AlN$$

此反应发生时随着温度的升高,Al_5Ti_2 生成量逐渐减少,当温度达到 900 ℃时,Ti_2AlN-Al 基本反应完全,最终产物主要为 Al_3Ti 和 TiN。说明 Al_5Ti_2 是分解反应的中间过渡产物,最终生成的主要产物是 Al_3Ti 和 TiN。

同时在 3 和 4 GPa 高压和不同温度下对样品进行了研究,处理条件与 5 GPa 时一样。结果表明,Ti_2AlN-Al 在 3 和 4 GPa 下最高稳定温度也为 500 ℃,600 ℃时已发生分解反应,生成物为 Al_3Ti、Al_5Ti_2 和 AlN。在 700 ℃时,$Ti_2AlN + Al \longrightarrow Al_3Ti + Al_5Ti_2 + AlN$ 的反应速率加快。随着温度的升高,有 TiN 产生,并且 Al_5Ti_2 的生成量逐渐减少,分解的最终产物主要为 Al_3Ti 和 TiN。TiN 生成的条件都是 800 ℃保持 20 min。从而可知,Ti_2AlN-Al 在 3、4 GPa 高压和不同温度下的行为与 5 GPa 时是相似的,说明 Ti_2AlN-Al 的稳定性与压力的关系很小,主要与温度有关。一般而言,压力的存在会使物质的稳定温度降低[11-12],但 Al 在高压下的熔点是随着压力的升高而逐渐升高的[14-16]。压力越高 Al 的稳定温度就会越高,这可能是造成 Ti_2AlN-Al 在 3、4 和 5 GPa 高压下行为相似的原因。

从图 3 可看出,在 700 ℃不同压力下(3、4 和 5 GPa)保持 20 min 后的 XRD 图谱比较相似。分解的产物都为 Al_3Ti、Al_5Ti_2 和 AlN,即在此条件下都有化学反应 $Ti_2AlN + Al \longrightarrow Al_3Ti + Al_5Ti_2 + AlN$ 发生。唯一不同的是,衍射峰的相对强度随着压力的升高 Al_3Ti 的减小,而 Al_5Ti_2 的增大。

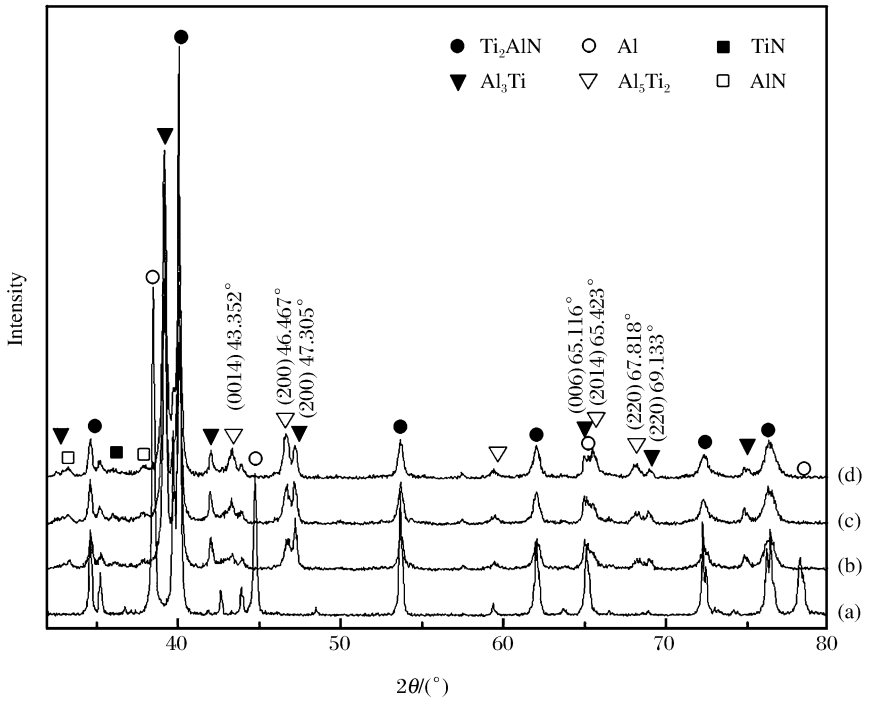
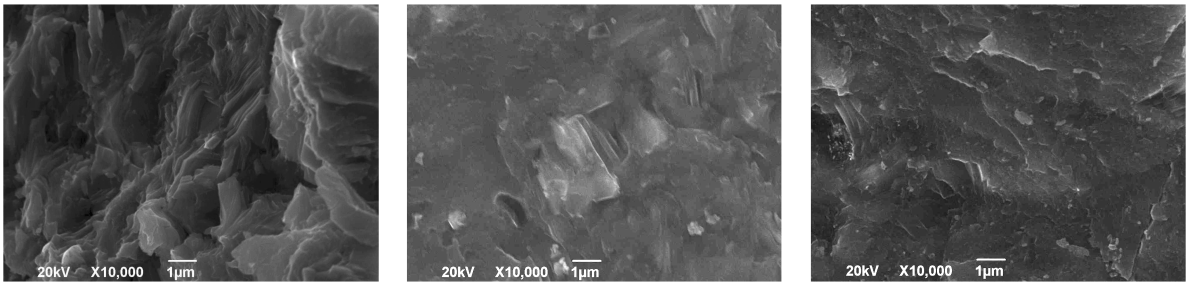


图 3　Ti_2AlN-Al 在 700 ℃不同压力下保持 20 min 后的 XRD 图谱((a)初始样品;(b) 3 GPa;(c) 4 GPa;(d) 5 GPa)

Fig. 3　XRD patterns of the selected samples (Ti_2AlN-Al) at 700 ℃ and different pressure for 20 min ((a) Starting material;(b) Sample treated at 3 GPa;(c) Sample treated at 4 GPa;(d) Sample treated at 5 GPa)

3.2 SEM 微观结构分析

图 4 为 Ti_2AlN-Al 在 3 GPa 和不同温度下的二次电子像。从图 4(a)可看出明显的层状结构，即三元层状的 Ti_2AlN 和鳞片状的 Al，说明样品在 3 GPa、500 ℃保持 20 min 后没有变化。当温度升高后，鳞片状结构不存在，只有少量层状结构的 Ti_2AlN，其边缘已经与 Ti-Al 间金属化合物融合在一起(图 4(b)和图 4(c))，也就是说，Ti_2AlN 和 Al 在此条件下已经分解。以上分析的结果与 XRD 数据基本吻合。



(a) 500 ℃ (b) 600 ℃ (c) 700 ℃

图 4 Ti_2AlN-Al 在 3 GPa 和不同温度下保持 20 min 后的断口 SEM 图像

Fig. 4 SEM micrographs of the fracture surface of the sample (Ti_2AlN-Al) treated at 3 GPa and different temperature for 20 min

4 结 论

(1) 压力对 Ti_2AlN-Al 的稳定性影响很小，在 3、4 和 5 GPa 不同压力下的分解情况基本一致。最低反应温度在 500～600 ℃之间，分解产物主要依赖于温度。

(2) 在 600 和 700 ℃保温、保压 20 min 时，发生化学反应 $Ti_2AlN + Al \longrightarrow Al_3Ti + Al_5Ti_2 + AlN$，其中 Al_5Ti_2 是中间过渡产物，随温度升高其含量减少，并有新相 TiN 产生。

(3) 900 ℃保温、保压 20 min 时，Ti_2AlN-Al 反应基本完成，最终产物主要为 Al_3Ti 与 TiN。

References:

[1] Barsoum M W, Ali M, El-Raghy T. Processing Andcharacterization of Ti_2AlC, Ti_2AlN, and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ [J]. Metall Mater Trans, 2000, 31A(7): 1857-1865.

[2] Barsoum M W. The $M_{n+1}AX_n$ Phases: A New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates [J]. Prog Solid State Chem, 2000, 28: 201-281.

[3] Pietzka M A, Schuster J C. Summary of Constitutional Data on the Aluminum-Carbon-Titanium System [J]. J Phase Equilib, 1994, 15(4): 392-400.

[4] Wang X H, Zhou Y C. Oxidation Behavior of TiC-Containing Ti_3AlC_2 Based Material at 500～900 ℃ in Air [J]. Mater Res Innovations, 2003, 7: 381-390.

[5] Wang X H, Zhou Y C. Oxidation Behavior of Ti_3AlC_2 at 1000～1400 ℃ in Air [J]. Corros Sci, 2003, 45: 891-907.

[6] Wang X H, Zhou Y C. Stability and Selective Oxidation of Aluminum in Nano-Laminate Ti_3AlC_2 upon Heating in Argon [J]. Chem Mater, 2003, 15: 3716-3720.

[7] Wang X H, Zhou Y C. High-Temperature Oxidation Behavior of Ti_2AlC in Air [J]. Oxid Met, 2003, 59: 303-320.

[8] Beckers M, Schell N R, Martins M S, et al. Phase Stability of Epitaxially Grown Ti_2AlN Thin Films [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89: 074101(1)-074101(3).

[9] Chen J X, Zhou Y C, Zhang H B, et al. Thermal Stability of Ti_3AlC_2/Al_2O_3 Composites in High Vacuum Materials Chemistry and Physics [J]. Mater Chem Phys, 2007, 104: 109-112.

[10] Bouchaib M, Zhang F X, Saxena S K, et al. X-Ray High-Pressure Study of Ti_2AlN and Ti_2AlC [J]. J Phys Chem Solids, 2006, 67: 2091-2094.

[11] Qin J, He D, Chen C, et al. Phase Segregation of Titanium-Aluminium Carbide (Ti_2AlC) at High Pressure and High Temperature [J]. J Alloy Compd, 2008, 462: L24-L27.

[12] Qin J, He D, Lei L, et al. Differential Thermal Analysis Study of Phase Segregation of Ti_2AlC under High Pressure and High Temperature [J]. J Alloy Compd, 2009, 476: L8-L10.

[13] Mirwald P W, Getting I C, Kennedy G C. Low Friction Cell for Pistoncylinder High-Pressure Apparatus [J]. J Geophys Res, 1975, 80: 1519-1525.

[14] Boehler R, Ross M. Melting Curve of Aluminum in a Diamond Cell to 0.8 Mbar: Implications for Iron [J]. Earth Planet Sci Lett, 1997, 153: 223-227.

[15] Hanstrom A, Lazor P. High Pressure Melting and Equation of State of Aluminium [J]. J Alloys Compd, 2000, 305: 209-215.

[16] Vocadlo L, Alfe D. *Ab Initio* Melting Curve of the fcc Phase of Aluminum [J]. Phys Rev, 2002, B65: 214105(1)-214105(12).

Study on Thermal Stability of Ti_2AlN-Al at High Pressure

AN Pei, KOU Zi-Li, LI Zi-Yang, QIN Jia-Qian

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

Abstract: Thermal stability of Ti_2AlN-Al at high pressure is studied. Based on X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), it was found that the thermal stability was mainly dependent on the temperature, but less on the pressure. When the pressure is 3, 4 and 5 GPa, the lowest reaction temperature of Ti_2AlN-Al was between 500 and 600 ℃, and the decomposition products depended on temperature. When the temperature was up to 900 ℃, Ti_2AlN-Al had completely decomposed and most of the final products were Al_3Ti and TiN.

Key words: Ti_2AlN-Al; thermal stability; high pressure; temperature; decomposed product