

文章编号: 1000-324X(2007)01-0189-04

Cr₂AlC 陶瓷的制备及性能

田无边^{1,2}, 王佩玲¹, 张国军¹, 阚艳梅¹, 李永祥¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以铬粉, 铝粉和石墨为原料, 采用热压方法制备 Cr₂AlC 陶瓷材料. 研究了组成、烧结温度对试样物相和密度的影响. 研究表明, 当原始组分中 Al 过量低于 20at% 时, 样品中的主相为 Cr₂AlC, 另有微量的 Cr₇C₃ 相. Al 过量超过 20at% 时, 样品为 Cr₂AlC 单相. 试样的块体密度随 Al 过量的增大而下降. Al 过量 10at% 在 1400°C 热压 1h 试样的室温硬度、弯曲强度和杨氏模量分别为 3.5GPa, 375MPa 和 278GPa. 在 75~269K 温度区间, 样品的电导率随温度增加而线性地减少, 具有金属特性. 文中还报道了样品的热学性能.

关键词: Cr₂AlC; 热压; 陶瓷; 电性能; 热导

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Fabrication and Properties of Cr₂AlC Ceramics

TIAN Wu-Bian^{1,2}, WANG Pei-Ling¹, ZHANG Guo-Jun¹, KAN Yan-Mei¹, LI Yong-Xiang¹

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Cr₂AlC ceramics were prepared by hot-pressing using Cr, Al and graphite powders as starting materials. The effects of composition and sintering temperature on the phase assembly and bulk density of the samples were studied. The results indicated that the phase assembly of the samples consisted of Cr₂AlC, as a major crystalline phase, together with very small amount of Cr₇C₃ for the composition with less than 20at% excessive Al content, whereas it became a single Cr₂AlC phase in the sample for the composition with more than 20at% excess Al. The bulk density of the samples decreased with the increase in excess Al in the composition. The hardness, flexural strength and Young's modulus of the sample hot-pressed at 1400°C for 1h for the composition Cr:Al:C=2:1.1:1 at room-temperature were 3.5GPa, 375MPa and 278GPa respectively. The electrical conductivity decreased linearly with the increase in temperature from 75K to 269K, which hinted that the electrical behavior of Cr₂AlC likes that of metal. Its thermal properties were also determined.

Key words Cr₂AlC; hot-pressed; ceramic; electric property; thermal conduction

1 引言

$M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3$, M 是过渡金属, A 是 III 或 IV A 主族的元素, X 是 C 或 N) 是同属于六方晶系的一系列碳化物和氮化物^[1], 因其具有优异的综合性能而受到广泛关注, 比如高电导、高热导和高模

量, 同时有良好的抗热震性能、抗氧化性能和可加工性等. 到目前为止, 已有大量文献报道了 M_3AX_2 系中 Ti_3SiC_2 材料的制备、电学性能、热学性能和氧化行为^[2~4]. 值得注意的是, 实验表明制备单相致密的 Ti_3SiC_2 块体是非常困难的^[5]. 因此, 在

收稿日期: 2006-01-12, 收到修改稿日期: 2006-04-11

基金项目: 上海市科委基础局重点项目 (04JC14076)

作者简介: 田无边 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: tianwubian97221@sohu.com

Barsoum 小组报道 Ti_3SiC_2 合成的重大进展之前^[2], 对 Ti_3SiC_2 的性能实际上知之甚少, 甚至部分报道后来证明是不确切的^[5]. Ti_3SiC_2 的研究过程揭示了成功制备纯相化合物对于发展新材料所起的举足轻重的作用.

对于 M_2AX 化合物, 虽然报道有三十种之多, 但关于它们的研究却相对较少, 更缺乏系统的研究. 已有的报道主要集中在 Ti_2AlC 、 Nb_2AlC 及其固溶体的制备与表征上^[6,7]. 近年来, 多篇文献报道了采用从头计算法对 $M_2\text{AlC}$ ($M=\text{Ti}$ 、 Cr 、 V 、 Nb 和 Ta) 的体积模量和杨氏模量进行理论计算的研究^[8,9]. 结果表明, Cr_2AlC 在这五种六方相中拥有最高的体积模量、剪切模量和杨氏模量, 它的值甚至大于 Ti_3SiC_2 的值, 作者认为这和化合物中 Cr-Al 、 Cr-C 之间高键能有关, 这说明 Cr_2AlC 可能是一种潜在有用的新材料. 为此, 本工作开展了这一种新材料— Cr_2AlC 的制备及性能方面的初步研究.

2 实验

原料为铬粉 (200 目, 99.95%, 上海国药试剂集团), 铝粉 (100~200 目, 99.95%, 上海国药试剂集团) 和碳粉 (3200 目, 99%, 上海胶体化学厂). 将原始粉料按照 $\text{Cr}:\text{Al}:\text{C}=2:(1.0\sim 1.6):1$ 的配比称重, 并以酒精为介质球磨 24h. 粉料烘干后压制成片, 在 Ar 保护气氛下以 20MPa 压力, 在 850~1450°C 温度范围内, 热压 1h 制备样品.

样品的体积密度采用排水法测定. 借助衍射仪的 XRD 图谱确定样品的相组成. Cr_2AlC 相的晶胞参数是通过粉末衍射 XRD 测定的, 即采用 Guinier-Hägg 相机的照相数据. 以严格单色化的 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射 ($\lambda=1.5405981\text{\AA}$), 并以 Si 为内标, 利用 LS-18 型线性扫描仪 (瑞典生产) 及相应的程序系统读得衍射数据并进行晶胞参数的精密测定. 通过场发射扫

描电镜 (JSM-6700F, 日本) 观察试样表面的显微形貌.

利用压痕法 (AKASHI) 测定材料的维氏硬度. 采用三点弯曲法 (Instron-1195, 日本) 测定样品的抗弯强度. 依据 ASTM 标准 (先进陶瓷的杨氏模量、剪切模量和泊松比的振动激发脉冲测试方法), 应用在弯曲模式下振动的共振频率测定了样品的杨氏模量, 剪切模量及泊松比.

用 4 探针法测量样品在 77~270K 温度区间料的电阻率和温度的关系. 利用热膨胀仪 (NETZSCH DIL 402C, 德国) 测定了样品的热膨胀系数, 温度范围为 303~1473K, 升温速率 5K/min. 材料的热容由差示扫描量热计 (DSC-2C) 测定, 利用激光脉冲法测定材料的导温系数, 通过热导率与密度, 热容和导温系数的关系, 计算出材料的热导率.

3 结果和讨论

3.1 组成、烧结温度对样品的物相和密度的影响

考察了不同 Al 过量和烧结温度对样品的相组成和密度的影响. 图 1(a) 为在 1350°C 热压 1h 的样品随起始原料中 Al 过量的增加其相含量和密度的变化, 图 1(b) 为 Al 过量 20at% 时, 不同烧结温度下对样品密度的影响.

从图 1(a) 的结果可以看出, 按照 Cr_2AlC 的化学计量比经 1350°C 热压烧结制备的样品中含有 Cr_2AlC 和 Cr_7C_3 两相, 重量比为 90:10. 说明按照化学计量配料, Al 的含量不足. 因此, 在本工作中对起始原料的 Al 进行了过量处理. 随着 Al 的过量从 0 增加到 20 at%, 样品中 Cr_2AlC 相的量逐渐增加进而成为唯一的相, 而 Cr_7C_3 相的量逐渐从 10 wt% 减少到 0. 另一方面, 样品的密度在 Al 的添加量增加的过程中持续下降, 这可能和 Al 流失及挥发造成的气孔有关.

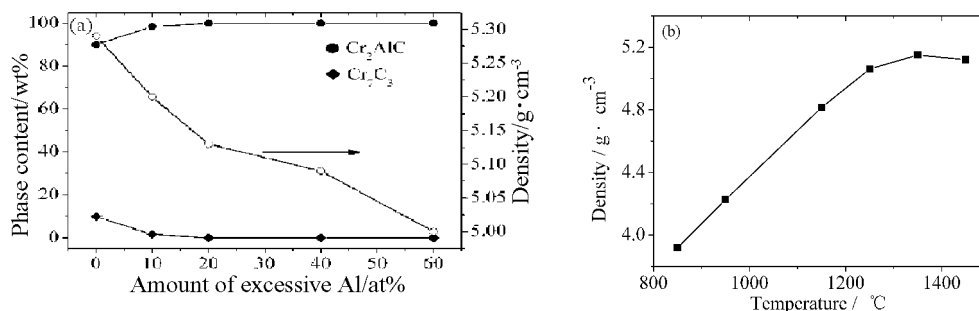


图 1 (a) Al 过量不同量的样品的相组成及密度, (b) Al 过量 20at% 样品在不同烧结温度下的密度
Fig. 1 (a) Phase assembly and density of samples against the different content of excessive Al, (b) Bulk density of the samples with excessive Al of 20at% sintered at different temperatures

从图 1(b) 可以看出, 相同组分样品的密度随烧结温度的提高而增大, 当热压温度高于 1250°C 时, 密度的增大趋缓. 烧结温度 1350°C 时, 密度为最大值. 在 1450°C 时样品密度的稍有下降可能是晶粒的过分长大所致.

3.2 样品的表征

考虑到过多的 Al 过量造成样品密度的下降 (见图 1(a)). 选用原始组分为 $\text{Cr}:\text{Al}:\text{C}=2:1.1:1$ 的密实体进行样品制备. 烧结条件为 1400°C 热压保温 1h. 样品中相组成为 Cr_2AlC 和 Cr_7C_3 , 二者的重量比

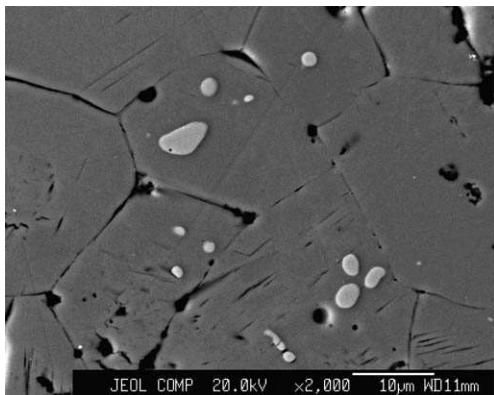


图 2 样品表面的背散射 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrograph with BSE mode on surface of the sample

The grey and the white color are corresponding to Cr_2AlC and Cr_7C_3 phase respectively

为 95:5. Cr_2AlC 相晶胞参数的测定结果为: $a=2.863(4)\text{\AA}$, $c=12.814(3)\text{\AA}$, 这和 JCPDS 卡片 (29-0017) 报道的结果 $a=2.86\text{\AA}$, $c=12.82\text{\AA}$ 非常相近. 实测的样品密度为 $5.21\text{g}/\text{cm}^3$, 约为理论密度的 98%, 理论密度是在 Cr_2AlC ($5.229\text{g}/\text{cm}^3$, JCPDS 29-0017) 和 Cr_7C_3 (6.877 , JCPDS 36-1482) 密度的基础上计算

得到的.

图 2 为样品抛光腐蚀后表面的背散射 SEM 照片, 其中的晶粒呈六方形貌. 通过 EDS 分析得知, 灰色和白色晶粒对应的分别是 Cr_2AlC 和 Cr_7C_3 相, 这一结果与 XRD 的分析结果一致.

3.3 材料的性能

样品的硬度大约为 3.5GPa , 这个值和 Ti_3SiC_2 ^[2] 及其他 M_2AX 材料^[6,7] 的硬度值非常相近. 此外, Cr_2AlC 压痕周围的破坏区域与 Ti_3SiC_2 的压痕形貌相似, 难以观察到裂纹扩展, 即压痕不是沉入表面, 而是通过压痕周围晶粒的拔出, 分裂或扭曲.

烧结样品如预期的一样非常容易加工. 用普通高速工具钢钻头可以在样品上钻孔, 不需要润滑剂. 这种可加工性也和 Ti_3SiC_2 相似.

样品从 $30\sim 1200^\circ\text{C}$ 的平均热膨胀系数为 $1.33\times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$, 这个值稍大于 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ ($9.0\times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$) 在 $25\sim 1200^\circ\text{C}$ 之间的值^[10]. 样品的热导在 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 之间随着温度增加而稍有降低, 如图 3(a) 所示. 样品在 200°C 的热导是 $17.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这个值也在 $M_2\text{AlC}$ ($M=\text{Nb}$ 、 $(\text{Ti}$ 、 $\text{Nb})$ 和 Ti) 的室温热导范围之内. 而且, 热导随温度的变化趋势和 Ti_3SiC_2 及 Ti_2AlC ^[7] 非常相似.

Cr_2AlC 样品的电阻与温度的关系如图 3(b) 所示. 可以看到, 样品从 $75\sim 269\text{K}$ 的电阻 (ρ) 随着温度升高而线性增加. 电阻的温度系数为 0.0028K^{-1} , 这个值非常接近 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ (0.0031K^{-1}) 的值. 通过外推电阻值, 可以得到样品的室温电导率为 $\sim 1.4\times 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, 这比 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ ($2.9\times 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) 的值要低^[10].

Cr_2AlC 的杨氏模量和剪切模量分别是 278GPa 和 116GPa , 这和 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ 的值非常相近.

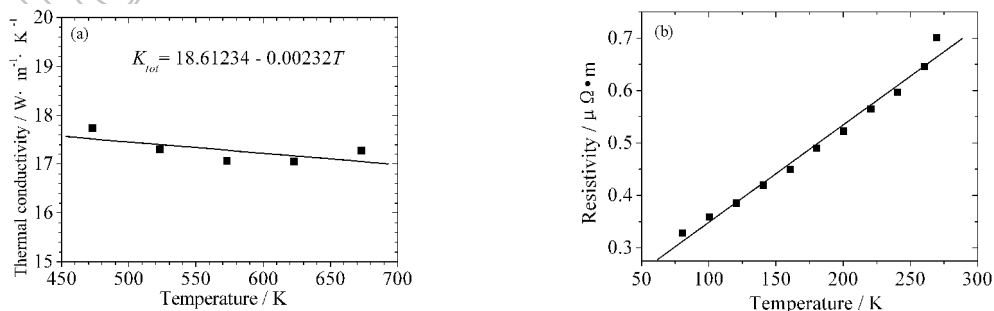


图 3 1400°C 热压 1h 样品的 (a) 温度与热导关系和 (b) 温度与电阻关系

Fig. 3 Temperature dependence of (a) thermal conductivity and (b) resistivity of Cr_2AlC sample hot-pressed at 1400°C for 1h

4 结论

以铬粉、铝粉和石墨为原料,采用热压方法制备 Cr_2AlC 陶瓷材料. 当原始组分中 Al 过量低于 20at% 时,样品中的主相为 Cr_2AlC ,另有微量的 Cr_7C_3 相. Al 过量超过 20at% 时,样品为 Cr_2AlC 单相. 试样的块体密度随 Al 过量的增加而下降. 样品的性能和 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ 的非常相似,材料相对较软(硬度 3.5GPa),有一定的弹性刚度(杨氏模量 278GPa,剪切模量 116GPa). 在 200~400°C 之间,热导随着温度升高而稍有降低,从 75~269K 的电导率随着温度升高而线性减少,具有金属特性,外推电导率为 $\sim 1.4 \times 10^6 \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. 样品在 30~1200°C 温度区间的平均热膨胀系数, 200°C 的热导和 25°C 的真比热分别为 $1.41 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, $17.5 \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $590 \text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$.

致谢 感谢比利时鲁汶大学冶金材料工程系 Jef Vleugels 和 Omer Van der Biest 教授提供的杨氏模量测试.

参考文献

- [1] Nowotny H. *Prog Solid State Chem*, 1970, **2**: 27.
- [2] Barsoum M W, El-Raghy T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 1953–1956.
- [3] 葛振斌, 陈可新, 郭俊明, 等 (GE Zhen-Bin, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (2): 427–432.
- [4] Sun Z M, Zhou Y C, Li S. *Acta. Mater*, 2001, **49**: 4347–4353.
- [5] Barsoum M W, Brodtkin D, El-Raghy T. *Scripta Mater*, 1997, **36**: 535–541.
- [6] Lopaciński M, Puszynski J, Lis J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**: 3051–3053.
- [7] Barsoum M W, Salama I, El-Raghy T, *et al*. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2002, **33A**: 2775–2779.
- [8] Sun Zhimei, Ahuja Rajeev, Li Sa, *et al*. *Applied Physics letters*, 2003, **83**: 899–901.
- [9] Sun Zhimei, Li Sa, Ahuja Rajeev, *et al*. *Solid State Communication*, 2004, **129**: 589–592.
- [10] Tzenov Nikolay V, Barsoum Michel W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**: 825–832.

(Continued from inside back cover)

- On Preparation of CaZrO_3 Powder by Hydrothermal Synthesis Method XU Fu-Qiu, XIONG Fi, ZHANG Qiu-Fen, *et al* (163)
- Preparation of Nanometer Manganese Dioxide Microspheres by Using W/O Emulsion as Template NI Liang, ZHANG Li, WANG Xue-Bao (167)
- Thermophysical Properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Crystal WANG Zhao-Bing, CAI An, XI Tong-Geng, *et al* (170)
- Fabrication of ZnO p-n Homojunction by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Its Electroluminescence Properties BIAN Ji-Ming, LIU Wei-Feng, HU Li-Zhong, *et al* (173)
- Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for Lithium Secondary Batteries GAO Jian, JIANG Chang-Yin, YING Jie-Rong, *et al* (176)
- Comparison of Field Emission in Carbon Nanotubes and Gallium-doped Carbon Nanotubes LIU Kun, CHAO Ming-Ju, LI Hua-Yang, *et al* (181)
- Piezoelectric Cochlea Implants and Their Effect on Improving Hearing CHEN Heng, DONG Xian-Lin, LU Fei, *et al* (185)
- Fabrication and Properties of Cr_2AlC Ceramics TIAN Wu-Bian, WANG Pei-Ling, ZHANG Guo-Jun, *et al* (189)