

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/56 (2006.01)

C04B 35/645 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810010162.8

[43] 公开日 2009 年 7 月 22 日

[11] 公开号 CN 101486576A

[22] 申请日 2008.1.18

[21] 申请号 200810010162.8

[71] 申请人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号

[72] 发明人 周延春 胡春峰 包亦望

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

代理人 张志伟

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

[54] 发明名称

一种原位反应热压合成 V_2AlC 块体陶瓷及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及单相块体陶瓷及制备方法，具体为一种原位反应热压合成 V_2AlC 块体陶瓷及其制备方法。本发明 V_2AlC 块体陶瓷由单相 V_2AlC 组成，通过原位反应热压技术所制备的单相 V_2AlC 相对密度为 98 ~ 99%，所制备样品中平均晶粒尺寸长度范围为 49 ~ 405 μm ，宽度范围为 19 ~ 106 μm 。以钒粉、铝粉和石墨粉为原料，干燥条件下在树脂罐中球磨 12 ~ 24 小时，过筛后装入石墨模具中冷压成型，在真空或通有氩气的热压炉内烧结，升温速率为 10 ~ 15℃/分钟，烧结温度为 1400 ~ 1700℃，保温时间为 30 ~ 60 分钟，施加压力为 25 ~ 35MPa；从而，制备出 V_2AlC 单相陶瓷。本发明可在不同的烧结工艺条件下制备出含不同尺寸晶粒的 V_2AlC 块体陶瓷，所合成的样品具有工艺简单、纯度高、致密度高、高温刚性好的特点。

1、一种原位反应热压合成 V_2AlC 块体陶瓷，其特征在于：由单相 V_2AlC 组成，通过原位反应热压技术所制备的单相 V_2AlC 相对密度为 98~99%，所制备样品中平均晶粒尺寸长度范围为 49~405 μm ，宽度范围为 19~106 μm 。

2、按照权利要求 1 所述的原位反应热压合成 V_2AlC 块体陶瓷及其制备方法，其特征在于：以钒粉、铝粉、石墨粉为原料，原料粉的摩尔比为 2 : 1+x : 1-y，其中 $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ；通过原位反应热压制备 V_2AlC 单相陶瓷，具体为：干燥条件下在树脂罐中球磨 12~24 小时，过筛后装入石墨模具中冷压成型；在烧结气氛为真空或通有氩气的热压炉内进行热压烧结，升温速率为 10~15℃/分钟，烧结温度为 1400~1700℃，保温时间为 30~60 分钟，施加压力为 25~35 MPa；从而，制备出 V_2AlC 单相陶瓷。

3、按照权利要求 2 所述的原位反应热压合成 V_2AlC 块体陶瓷及其制备方法，其特征在于：所述加入的钒粉、铝粉、石墨粉粒度范围为 200~600 目。

4、按照权利要求 2 所述的原位反应热压合成 V_2AlC 块体陶瓷及其制备方法，其特征在于：冷压成型施加压力为 5~10 MPa。

一种原位反应热压合成 V_2AlC 块体陶瓷及其制备方法

技术领域

本发明涉及单相块体陶瓷及制备方法,具体为一种原位反应热压合成 V_2AlC 块体陶瓷及其制备方法。

背景技术

$M_{n+1}AX_n$ (M为过渡族金属, A为A族元素, X为C或N, $n=1-3$) 具有层状的六方结构。自M.W. Barsoum等(美国陶瓷协会杂志, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1953) 通过反应热压技术首次合成块体 Ti_3SiC_2 以来, $M_{n+1}AX_n$ 以其独特的性能吸引着世界上越来越多的科研工作者的注意。简要说, $M_{n+1}AX_n$ 相兼具陶瓷和金属的特点: 低密度、低硬度、高模量、高断裂韧性、良好的抗热震性能、良好的导电和导热性的特点, 成为极具潜力的高温应用结构材料。Gupta采用热等静压技术以钒粉、铝粉和石墨粉为原料制备 V_2AlC , 工艺复杂且耗时耗力(在 1600°C 保温8小时, 施加压力为 100 MPa), 所合成的样品中还含有 $\sim 2\text{ vol.}\%$ 的 Al_2O_3 杂质(电化学协会杂志, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) D24)。这种复杂的合成方法对实现快速生产很不利。

发明内容

本发明的目的在于提供一种原位反应热压合成纯度高、致密度高、含不同尺寸晶粒的 V_2AlC 块体陶瓷及其制备方法。采用简单的原位反应热压技术制备单相 V_2AlC 陶瓷, 可通过调控温度来合成不同晶粒尺寸的 V_2AlC 。

本发明的技术方案是:

一种原位反应热压合成 V_2AlC 块体陶瓷, 由单相 V_2AlC 组成。 V_2AlC 块体陶瓷属六方晶系, 空间群为 $P6_3/mmc$, 单胞晶格常数 a 为 0.310 nm , c 为 1.383 nm , 理论密度为 4.07 g/cm^3 。其晶体结构中 Al 与 V1-C-V1 链以弱共价键结合, 在应力作用下易沿(0001)基面产生剪切变形, 使晶粒易于产生层裂和穿晶断裂, 表现出微塑性, 从而可用普通工具钢快速加工。本发明通过原位反应热压技术所制备的单相 V_2AlC 相对密度为 $98\sim 99\%$ 。采用烧结温度不同, 样品中的晶粒尺寸也不同。所制备样品中平均晶粒尺寸长度范围为 $49\sim 405\text{ }\mu\text{m}$, 宽度范围为 $19\sim 106\text{ }\mu\text{m}$ 。

上述原位反应热压制备 V_2AlC 块体陶瓷的方法, 通过原料粉在高温炉中反应

并施加压力使之致密化。

所述制备 V_2AlC 块体陶瓷的方法，以钒粉、铝粉和石墨粉为原料，原料粉的摩尔比为 $2 : (1+x) : (1-y)$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ 。干燥条件下在树脂罐中球磨 12~24 小时，过筛后装入石墨模具中冷压成型（5~10 MPa），在烧结气氛为真空或通有氩气的热压炉内进行热压烧结，升温速率为 10~15℃/分钟，在 1400~1700℃烧结，保温时间为 30~60 分钟，施加压力为 25~35 MPa。从而，制备出纯度高、致密度高、含不同尺寸晶粒的 V_2AlC 单相陶瓷。

本发明中，钒粉、铝粉、石墨粉粒度范围为 200~600 目；烧结气氛为真空时，真空度为 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ MPa。

本发明中，原料粉采用的摩尔比为钒粉：铝粉：石墨粉 = 2: (1+x): (1-y)，其中 $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ 。按此化学剂量的配比是由于在合成过程中采用的烧结温度不同和升温速率不同，V 和 Al 在烧结过程中的少量损失也有不同，但采用此范围内的成分，均可制备较纯的 V_2AlC 。

本发明的优点是：

1. 工艺简单。本发明以钒粉、铝粉和石墨粉为原料，按适当的配比和简单的工艺，即可原位合成 V_2AlC 块体陶瓷。

2. 纯度高、致密度高。本发明通过原位反应热压所制备的 V_2AlC 块体陶瓷具有高致密度、高纯度的特点，其相对密度可达到 98~99%，其纯度可达到 99%。

3. 晶粒尺寸可控。采用不同的烧结温度，可制备出含不同晶粒尺寸的 V_2AlC 块体陶瓷。

4. 本发明所述 V_2AlC 块体陶瓷表现出准塑性，可用普通工具钢快速加工。另外，它是优良的热电导体，具有良好的损伤容限和对热震不敏感，以及高温刚性，是潜在的高温结构与功能材料。

附图说明

图 1 为在不同温度烧结的 V_2AlC 块体陶瓷的 X 射线衍射谱。其中，(a) 1400℃ (V1400)，(b) 1500℃ (V1500)，(c) 1600℃ (V1600)，(d) 1700℃ (V1700)。

图 2 为 V_2AlC 块体陶瓷腐蚀表面形貌（扫描电镜二次电子像）。其中，(a) 为 V1400，(b) 为 V1500，(c) 为 V1600，(d) 为 V1700。

图 3 为 V_2AlC 块体陶瓷的维氏硬度随加载值的变化趋势。

图 4 为 V_2AlC 块体陶瓷在 100 N 载荷下的压痕（扫描电镜二次电子像）。其中，(a) 为 V1400，(b) 为 V1600。

图 5 为 V_2AlC 块体陶瓷的弹性模量随温度的变化曲线 (V1600)。

具体实施方式

下面通过实例详述本发明。

实施例 1 (V1400)

以钒粉 30.54 克、铝粉 9.72 克、石墨粉 3.24 克为原料 (摩尔比为 2 : 1.2 : 0.9, 原料粉的粒度为 200 目), 干燥条件下在树脂罐中球磨 24 小时, 过筛后装入石墨模具中冷压成型 (10 MPa), 在通有氩气的热压炉内烧结, 升温速率为 15°C/分钟, 在 1400°C 烧结, 保温时间为 60 分钟, 施加压力为 35 MPa。阿基米德法测得的密度为 4.02 g/cm³, 为理论密度的 99%。经 X 射线衍射分析全为 V₂AlC。平均晶粒尺寸长度为 49 μm, 宽度为 19 μm。测定 V₂AlC 块体陶瓷的维氏硬度为 2.9 GPa, 弯曲强度为 263 MPa, 断裂韧性为 5.26 MPa·m^{1/2}, 压缩强度为 742 MPa。

实施例 2 (V1500)

与实施例 1 不同之处在于: 原料粉摩尔比不同, 烧结温度、保温时间和施加压力不同。

以钒粉 30.54 克、铝粉 9.72 克、石墨粉 3.6 克为原料 (摩尔比为 2 : 1.2 : 1, 原料粉的粒度为 300 目), 干燥条件下在树脂罐中球磨 12 小时, 过筛后装入石墨模具中冷压成型 (10 MPa), 在通有氩气的热压炉内烧结, 升温速率为 15°C/分钟, 在 1500°C 烧结, 保温时间为 30 分钟, 施加压力为 30 MPa。阿基米德法测得的密度为 4.03 g/cm³, 为理论密度的 99%。经 X 射线衍射分析全为 V₂AlC。平均晶粒尺寸长度为 108 μm, 宽度为 37 μm。测定 V₂AlC 块体陶瓷的维氏硬度为 2.8 GPa, 弯曲强度为 289 MPa, 断裂韧性为 5.67 MPa·m^{1/2}, 压缩强度为 604 MPa。

实施例 3 (V1600)

与实施例 1 不同之处在于: 原料粉摩尔比不同, 烧结温度、升温速率、保温时间和施加压力均不同。

以钒粉 30.54 克、铝粉 8.91 克、石墨粉 2.88 克为原料 (摩尔比为 2 : 1.1 : 0.8, 原料粉的粒度为 400 目), 干燥条件下在树脂罐中球磨 12 小时, 过筛后装入石墨模具中冷压成型 (5 MPa), 在通有氩气的热压炉内烧结, 升温速率为 10°C/分钟, 在 1600°C 烧结, 保温时间为 30 分钟, 施加压力为 25 MPa。阿基米德法测得的密度为 4.01 g/cm³, 为理论密度的 99%。经 X 射线衍射分析全为 V₂AlC。平均晶粒尺寸长度为 119 μm, 宽度为 47 μm。测定 V₂AlC 块体陶瓷的维氏硬度为 2.2 GPa, 弯曲强度为 217 MPa, 断裂韧性为 5.74 MPa·m^{1/2}, 压缩强度为 527 MPa。

实施例 4 (V1700)

与实施例 1 不同之处在于: 烧结温度、升温速率、保温时间和施加压力均不

同。

以钒粉 30.54 克、铝粉 9.72 克、石墨粉 3.24 克为原料（摩尔比为 2 : 1.2 : 0.9, 原料粉的粒度为 600 目），干燥条件下在树脂罐中球磨 18 小时，过筛后装入石墨模具中冷压成型（8 MPa），在通有氩气的热压炉内烧结，升温速率为 12℃/分钟，在 1700℃ 烧结，保温时间为 40 分钟，施加压力为 25 MPa。阿基米德法测得的密度为 4.0 g/cm³，为理论密度的 98%。经 X 射线衍射分析全为 V₂AlC。平均晶粒尺寸长度为 405 μm，宽度为 106 μm。测定 V₂AlC 块体陶瓷的维氏硬度为 1.6 GPa，弯曲强度为 61 MPa，断裂韧性为 3.71 MPa·m^{1/2}，压缩强度为 393 MPa。

比较例

采用本法所制备的 V₂AlC 块体陶瓷与 Gupta 等(电化学协会杂志, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) D24)制备的 V₂AlC 相比较。Gupta 采用热等静压法制备 V₂AlC 工艺复杂，耗时耗力（在 1600℃ 保温 8 小时，施加 100 MPa 压力），所合成的样品中含有 ~2 vol.% 的 Al₂O₃ 杂质。使用本工艺烧结保温时间不超过一小时，压力不超过 35 MPa，制备的样品经 X 射线和扫描电镜检测没有杂质相存在。

下面具体介绍所制备 V₂AlC 块体陶瓷的 X 射线衍射谱、显微结构、硬度随加载值的变化和压痕形貌，以及高温弹性模量。

图 1 为不同工艺条件下合成的 V₂AlC 块体陶瓷的 X 射线衍射谱。图 1 (a) - (d) 中所有的衍射峰均属于 V₂AlC 相，说明本发明可成功合成单相 V₂AlC。图 2 为 V₂AlC 块体陶瓷的腐蚀表面。从图 2 (a) - (d) 可以看出，条状的 V₂AlC 晶粒没有规则的生长取向，随烧结温度的升高，样品中的平均晶粒尺寸逐渐变大。当温度从 1400℃ 升高至 1500℃ 时，样品中的晶粒长大了一倍，长度从 49 μm 变为 108 μm，宽度从 19 μm 变为 37 μm；当烧结温度为 1600℃ 时，晶粒长大的趋势变缓，长度为 119 μm，宽度为 47 μm；但升高烧结温度为 1700℃ 时，晶粒急剧长大，长度为 405 μm，宽度为 106 μm。这说明在制备过程中，通过调控烧结温度可合成含不同尺寸晶粒的 V₂AlC。图 3 为 V₂AlC 块体陶瓷的维氏硬度随加载值的变化曲线。随载荷值的增大，硬度值变小，都遵循压痕尺寸效应。另外，从图中可观察到 V₂AlC 晶粒尺寸的大小对硬度的变化趋势有影响。含较大尺寸晶粒的样品其硬度值较小，推测为在相同载荷下只有较少晶粒承受载荷，压痕损伤尺寸更大。图 4 显示 V1400 和 V1600 样品在 100 N 载荷下的压痕形貌。在图 4 (a) 和 (b) 中，压痕尖端没有裂纹萌生和扩展，说明 V₂AlC 具有准塑性特征。V1400 样品中晶粒尺寸较小，压痕导致的损伤主要表现为晶粒粉碎和挤出，如图 4 (a) 所示。此时压头下面有大量晶粒承载接触应力，同时还有大量晶界参与分散应力，消耗

机械能，从而把损伤局限在较小区域。V1600 样品中晶粒尺寸较大，压痕只导致少量晶粒出现分层和断裂，说明在压头下只有少量晶粒承受载荷，这时几乎没有晶界对应力起分散作用来消耗机械能，因此压痕尺寸较大，如图 4 (b) 所示。图 5 为 V_2AlC 块体陶瓷的弹性模量随温度的变化曲线。图中显示 V_2AlC 的刚性可维持到 $1200^{\circ}C$ ，而弹性模量下降仅为 25%，说明 V_2AlC 的弯曲强度至少可维持到 $1200^{\circ}C$ ，预示其在高温下的应用潜力。

由实施例可见，本方法制备的 V_2AlC 块体陶瓷具有工艺简单、纯度高、致密度高、高温刚性好的特点，并且可通过调节烧结温度获得不同的晶粒尺寸。

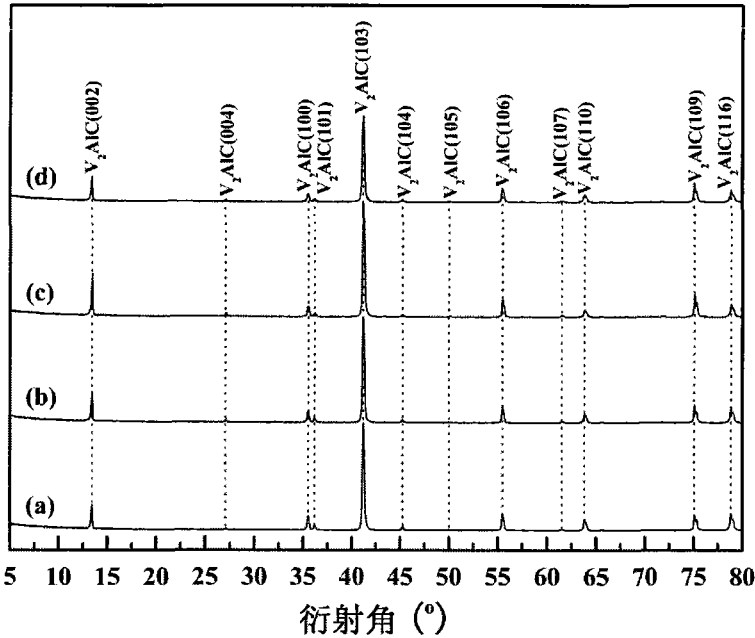


图 1

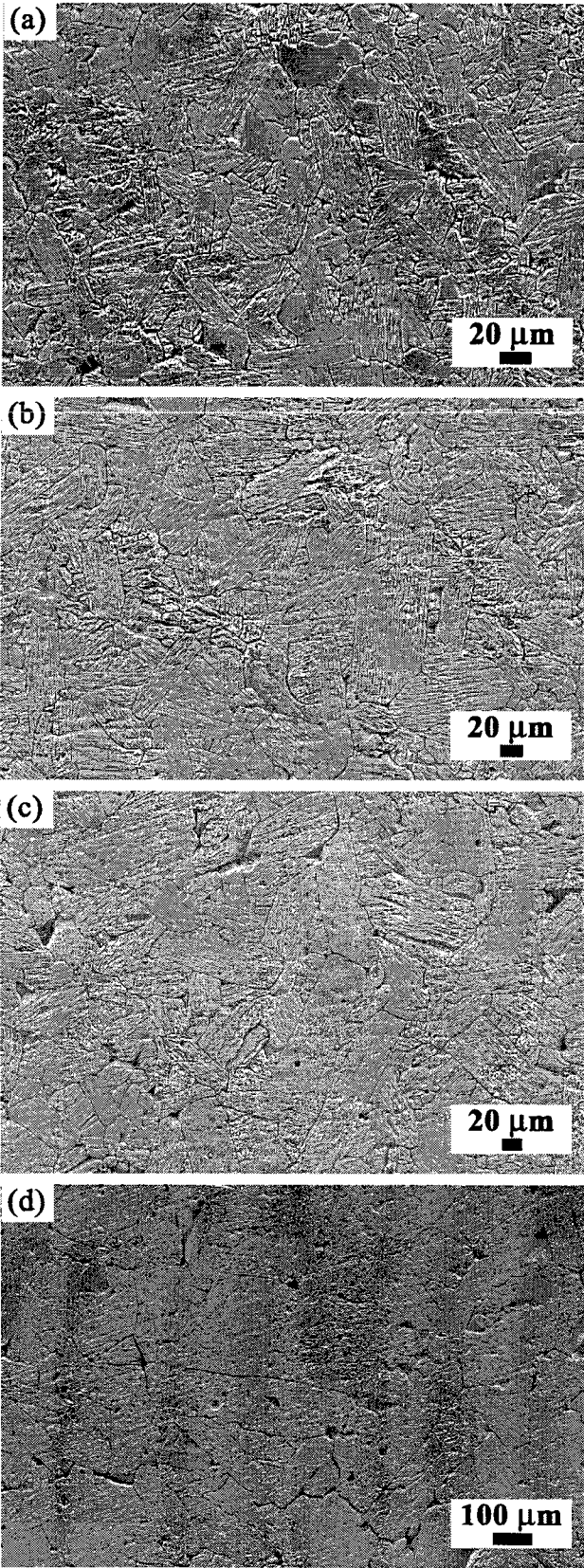


图 2

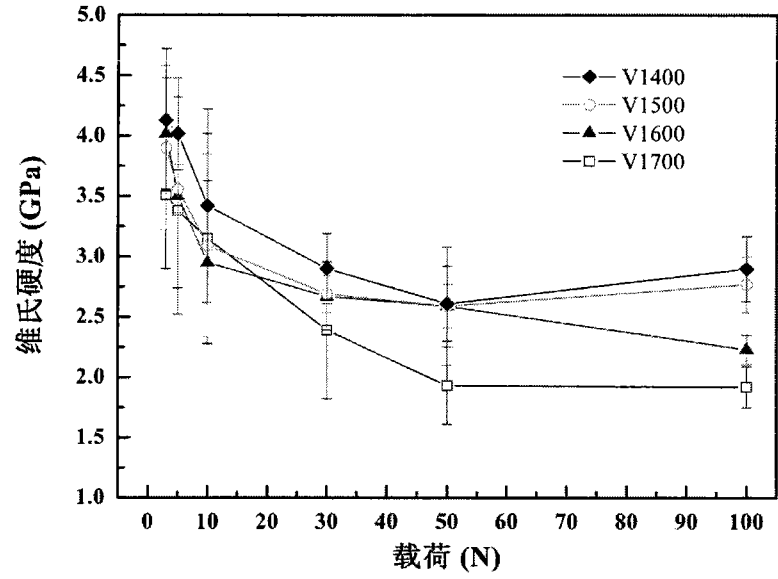


图 3

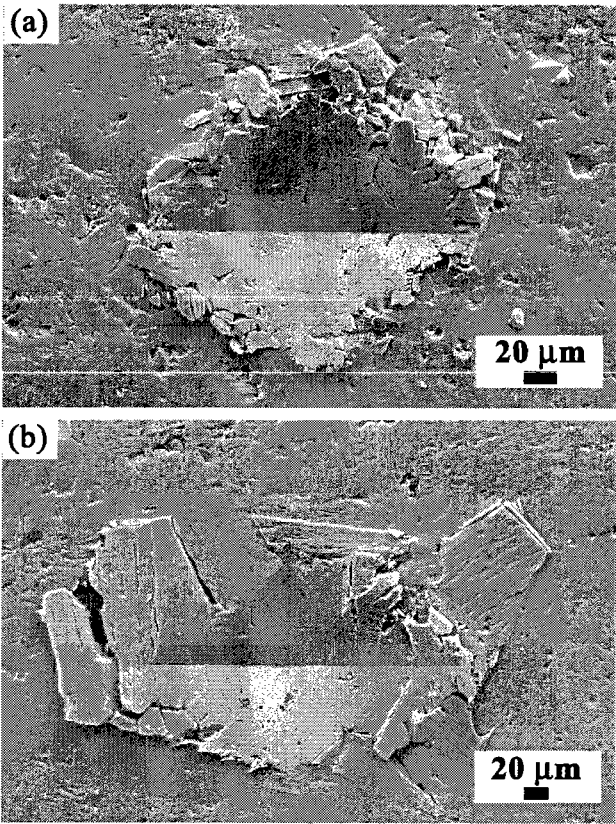


图 4

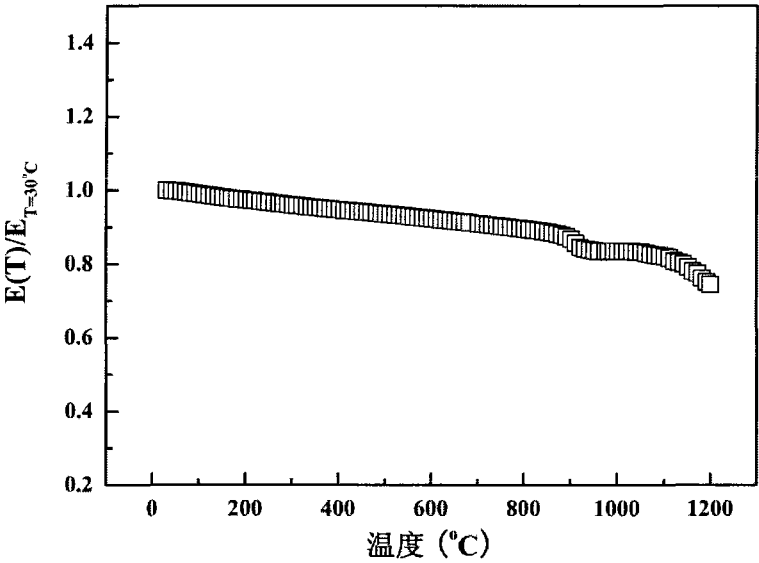


图 5