

原位热压合成高纯 Cr₂AlC 块体材料及其腐蚀性能的研究

宋京红¹, 梅炳初², 王敬平²

(武汉理工大学 1. 材料研究与测试中心; 2. 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 采用原位热压烧结工艺, 以 Cr₃C₂、Cr 和 Al 粉为原料制备 Cr₂AlC 块体材料. 采用 X 射线和扫描电镜 (SEM) 对制备的样品进行表征. 利用差热法对反应过程进行了研究, 以失重法研究 Cr₂AlC 在酸和碱溶液中的腐蚀性能. 结果表明, 以 $n(\text{Cr}_3\text{C}_2):n(\text{Cr}):n(\text{Al})=0.5:0.5:1.2$ 配比, 1350℃, 30MPa 压力热压 2h 得到高纯 Cr₂AlC 块体, 其合成过程首先为 Al 的溶化, 在 700℃ 时 Cr 与 Al 生成 Cr₅Al₈, 最后 Cr₅Al₈ 与 Cr₃C₂ 反应生成 Cr₂AlC. 样品断面的扫描照片显示, 烧结试样呈板状和片状结晶形貌特征, 平均粒径为 6.4μm. 除在浓 H₂SO₄ 和浓 HCl 中失重较大外, Cr₂AlC 在其它溶液中均表现较低的失重. 样品浸泡在浓和稀的 NaOH 溶液 150d 几乎没有质量损失, 腐蚀率仅为 0.4 和 0.7μm/a.

关键词: 热压; 铬铝化碳; 腐蚀性能; 失重法

中图分类号: TB321

文献标识码: A

In-situ Hot Pressing Synthesis and Corrosion Properties of High Pure Cr₂AlC

SONG Jing-Hong¹, MEI Bing-Chu², WANG Jing-Ping²

(1. The Center for Materials Research and Analysis, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Cr₂AlC bulk material was prepared *in-situ* by hot pressing sintering using Cr₃C₂, Cr and Al as the starting materials. The samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The reaction process was investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC). The corrosion properties of Cr₂AlC in the acid and alkali solutions were obtained by weight loss method. The XRD result shows that high purity Cr₂AlC bulk material can be synthesized by hot pressing with $n(\text{Cr}_3\text{C}_2):n(\text{Cr}):n(\text{Al})=0.5:0.5:1.2$ at 1350℃ for 2h under 30MPa. The XRD patterns in different temperatures suggest that the reaction process of starting materials is that Al melts at first, then Cr₅Al₈ generates at 700℃, Cr₂AlC is produced with the temperature elevation by the reaction of Cr₅Al₈ and Cr₃C₂ at last. SEM images of fracture faces of the sintered sample show the laminated and well plate-shaped grains with a mean particule size of 6.4μm. Cr₂AlC exhibits low weight loss except immersion in the concentrated H₂SO₄ and HCl solutions. The weight loss is negligible after immersing samples in the concentrated and dilute NaOH solutions for 150d and the corrosion rates are only 0.4 and 0.7μm/a, respectively.

Key words: hot pressing; Cr₂AlC; corrosion properties; weight loss method

三元层状化合物 M_{n+1}AX_n (其中: M 为过渡族元素; A 为 IIIA 或 IVA 族元素; X 是 C 或 N; (n = 1, 2, 3) 是一系列新型可加工陶瓷材料, 兼具金属和陶瓷的优点, 有着广泛的应用前景^[1-2]. Cr₂AlC 是新型三元层状化合物中 211 相的典型代表之一, 属六方晶系, 晶格参数 a = 0.286nm, c = 1.282nm, 理论密

度为 5.229g/cm³. 与其它三元层状化合物相比, Cr₂AlC 有更高的剪切模量和杨氏模量. 最近研究表明 Cr₂AlC 有更好的抗高温氧化性能和耐热腐蚀性能^[3-4], 这说明 Cr₂AlC 是一种潜在的高温结构材料.

由于 Cr-Al-C 体系的三元相图中 Cr₂AlC 只有一个很窄的稳定区, 制备高纯的 Cr₂AlC 块体材料一直

收稿日期: 2009-06-08, 收到修改稿日期: 2009-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(20771088)

作者简介: 宋京红(1966-), 女, 博士研究生, 副教授. E-mail: lizsong@tom.com, jhsong66216@tom.com

是研究的难点和热点. 近几年关于 Cr_2AlC 的合成方法不断有报道^[5-7], 特别是利用元素粉合成 Cr_2AlC 块体材料, 但合成工艺较复杂且反应产物中含有少量的二次相. Mei 等^[8-10] 在研究合成 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 及 Ti_3SiC_2 中发现用 TiC 取代元素粉可降低烧结温度且提高产物纯度. 另外, 使用 Cr_3C_2 代替元素粉采用原位热压工艺合成 Cr_2AlC 块体材料还鲜见报道. 同时, 对于 Cr_2AlC 在酸和碱溶液中的腐蚀性能还有待于进一步研究. Jovic 等^[11-13] 对其它 MAX 相腐蚀性能研究发现, 它们除了在 HNO_3 中腐蚀性能表现较差外, 其它溶液中都有很好的耐腐蚀性, 这使得对三元层状化合物作为耐腐蚀材料有很大的期待. 本工作采用 Cr_3C_2 、Cr 和 Al 粉为原料, 原位热压工艺制备高纯的 Cr_2AlC 块体材料, 研究其在 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ 合成过程中的相形成规律及 1350°C 热压烧结得到的样品的显微结构, 用失重法研究 Cr_2AlC 在浓和稀的 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 及 NaOH 溶液中的腐蚀性能.

1 实验

1.1 Cr_2AlC 的制备与表征

实验用原始粉末特征见表 1 所示, 其中 Cr_3C_2 、Cr 从株洲硬质合金集团购得, Al 粉从北京有色金属研究总院购得. 采用 DS-5M 图像分析仪分析原始粉末的平均粒径. 将原料摩尔配比为 $n(\text{Cr}_3\text{C}_2):n(\text{Cr}):n(\text{Al})=0.5:0.5:1.2$ 的粉体充分混合后置于 $\phi 20\text{mm}$ 的石墨模具中, 放入真空热压炉中施加 30MPa 压力, 加热到预设温度保温 2h 后自然冷却到室温, 升温速率为 600°C 以前 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 600°C 以后 $20^\circ\text{C}/\text{min}$. 烧结试样采用日本 RIGAKU 公司生产的转靶 XRD 衍射仪进行物相分析(型号为 D/MAX-RB, Cu 靶, 步长 0.01°). 用日本 JEOL 公司生产的 JSM-5610LV 型扫描电镜研究其微观显微结构. 用德国耐驰综合热分析仪得到原始混合粉末的 DSC 曲线, 升温区间为室温 $\sim 1400^\circ\text{C}$, 升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.2 腐蚀性能

将热压制备的试样切割成尺寸为 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 12\text{mm}$ 的长条, 用 SiC 砂纸逐级打磨, 绒布抛光至有金属光泽, 丙酮去油, 无水乙醇超声波振洗后待用. 称量各样品的初始重量后将样品分别浸泡在浓和稀

的 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 及 NaOH 溶液中, 每隔一段时间后取出称量, 经蒸馏水漂洗, 无水乙醇超声波振洗, 烘干后用 FA2004N 分析天平称量其重量, 将重量随时间的变化绘制成失重曲线图.

浸泡 150d 后样品的年平均腐蚀率 V 用以下公式计算:

$$V = 87600 \times \Delta m / (\rho \cdot S \cdot t) \quad (1)$$

其中 Δm 为失重, 单位为 mg. ρ 为样品的理论密度. S 为浸入溶液中样品的表面积, 单位为 cm^2 . t 为浸泡时间, 单位为小时. V 的单位为 $\mu\text{m}/\text{a}$, 即假设均匀腐蚀一年后样品的尺寸减少为 $V \mu\text{m}$.

2 实验结果及分析

2.1 反应合成 Cr_2AlC

图 1 是 $n(\text{Cr}_3\text{C}_2):n(\text{Cr}):n(\text{Al})=0.5:0.5:1.2$ 配比, 1350°C 、30MPa 压力下热压 2h 得到的块体材料的 XRD 图谱. 图中表明主晶相为 Cr_2AlC , 没有其它杂相峰, 且特征峰尖锐, 说明在此条件下得到的 Cr_2AlC 块体材料纯度很高、结晶度好.

图 2 为 1350°C 热压 2h 后的试样断面电子扫描照片, 从图中可以看出, 材料结构紧密, 孔隙率低, 晶体发育良好, 大小均匀, 平均粒径为 $6.4\mu\text{m}$, 呈板状和片状结晶形貌特征.

为了进一步研究其反应过程, 图 3 为同一配比下, $700 \sim 1200^\circ\text{C}$, 热压 2h 烧结体的 XRD 图谱. 由图可以得知, 700°C 时, 已有大量 Cr_2AlC 生成, 同时亦出现金属间化合物 Cr_5Al_8 和未反应 Cr 单质及 Cr_3C_2 , 说明在 700°C 时 Cr_2AlC 就可以生成, 但由于温度较低, 反应不完全. 800°C 时, Cr_5Al_8 和 Cr 的特征峰开始减弱, 同时出现了 Cr_2Al 的特征峰. $900 \sim 1000^\circ\text{C}$, 随着 Cr_5Al_8 和 Cr 的完全消失, Cr_2Al 的峰先增强后减弱, Cr_3C_2 逐渐减弱的同时 Cr_2AlC 特征峰有所增强. 当温度达到 1200°C , Cr_2AlC 已经达到了很高的

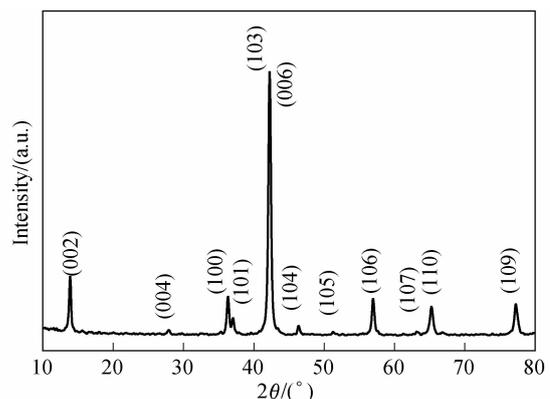


图 1 1350°C 热压烧结样品 Cr_2AlC 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the samples sintered at 1350°C

表 1 原始粉末特征

Table 1 Characteristics of raw materials powders

Raw material	Purity / %	Average grain / μm
Cr_3C_2	>99.5	5.468
Cr	>99.5	4.330
Al	>99.8	12.825

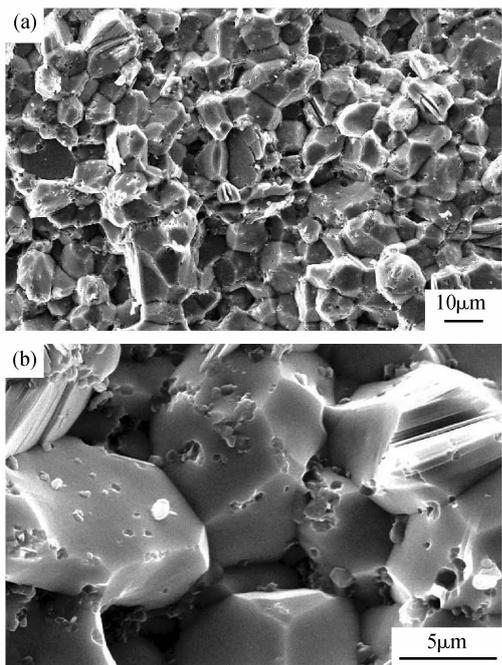


图2 1350°C 烧结试样断面显微结构
Fig. 2 Fracture microstructures of the samples sintered at 1350°C

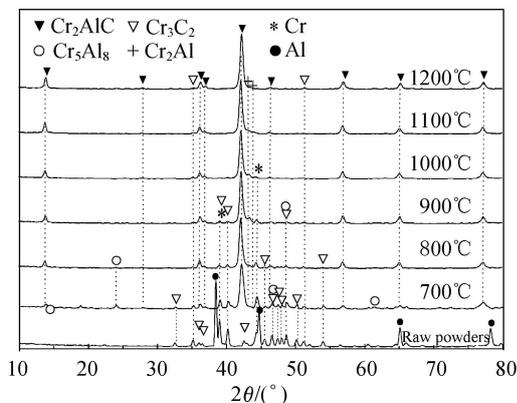
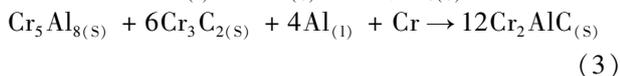
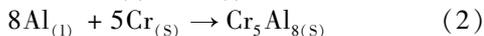
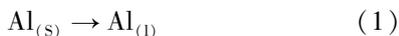


图3 700 ~ 1200°C 烧结试样的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the samples sintered at temperatures from 700°C to 1200°C

纯度, 但仍有少量的 Cr₃C₂ 和 Cr₂Al 杂质峰. 结合差热分析图 4, 出现了明显的吸热峰 (655.4°C) 和放热峰 (663.2°C), 吸热峰对应为 Al 的熔化过程, 放热峰对应为金属间化合物和 Cr₂AlC 的生成过程.

综上分析, Cr₂AlC 的生成过程可以推测如下: 首先是 Al 粉在 655.4°C 发生液化, 随后液态 Al 与周围的 Cr 粉反应生成金属间化合物 Cr₅Al₈, Cr₅Al₈ 继续与 Cr 和 Cr₃C₂ 反应生成 Cr₂AlC. 反应方程式表述如下:



当温度高于 700°C 时, 由于大量的 Cr₂AlC 成核

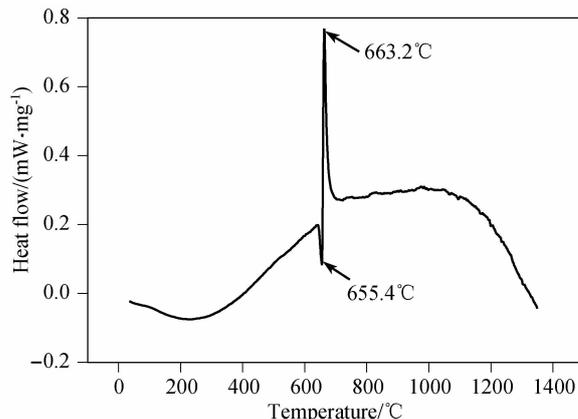
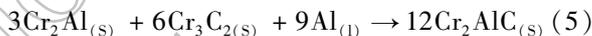
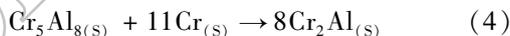


图4 初始粉末的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curve of the starting power mixture

并长大, 使得未及时参与反应的 Cr₅Al₈、Cr 及 Cr₃C₂ 相被 Cr₂AlC 晶体隔开, 无法参与反应. 随着温度的升高 (800 ~ 1000°C), Cr₅Al₈ 首先与未反应的 Cr 反应生成 Cr₂Al 相, 生成的 Cr₂Al 再与 Cr₃C₂ 和 Al 反应生成 Cr₂AlC. 反应方程式表述如下:



2.2 腐蚀性能

2.2.1 失重曲线

图 5 为 Cr₂AlC 在不同溶液中浸泡后的单位面积失重曲线图. 由图 5 可知 Cr₂AlC 在浓 HCl (图 5(a)) 和浓 H₂SO₄ (图 5(b)) 中失重明显, 单位面积失重随时间成直线变化, 表现为积极的溶解, 几十天后完全溶解在溶液中. 但其在稀溶液中则失重很小, 除腐蚀初期有较少的失重外, 腐蚀后期几乎没有质量的变化, 浸泡 150d 后单位面积失重仅为 11mg/cm² (稀 HCl) 和 0.8mg/cm² (稀 H₂SO₄), 仅为其浓溶液的几百分之一. 这表明 Cr₂AlC 在稀的 H₂SO₄ 和 HCl 中有很好的耐腐蚀性.

图 5(c) 为试样在 HNO₃ 中的失重曲线: 同样 Cr₂AlC 在浓溶液中的失重大于稀溶液, 但在 HNO₃ 中 Cr₂AlC 质量变化明显小于其它两种酸溶液. 这与 Jovic 等^[12] 和王敬平等^[14] 所研究的 Ti₃SiC₂ 和 Ti₂AlC 的耐腐蚀性能刚好相反: Ti₃SiC₂ 和 Ti₂AlC 在 HNO₃ 溶液中的失重是这三种酸中最大的, 而 Cr₂AlC 在浓和稀的硝酸中浸泡 150d 后的单位面积失重分别仅为 1.52 和 0.32mg/cm². 这说明 Cr₂AlC 有更好的耐硝酸腐蚀性能, 其原因可能是氧化性酸使 Cr₂AlC 发生钝化, 钝化膜的生成阻止了反应的进一步进行. 关于其钝化机理还有待于进一步的深入研究.

图 5(d) 为试样在 NaOH 中的失重曲线, 图中显示 Cr₂AlC 在 NaOH 中质量变化很小, 这说明 Cr₂AlC 有很好的耐碱腐蚀性能. Jovic 等^[12-14] 用电化学方法

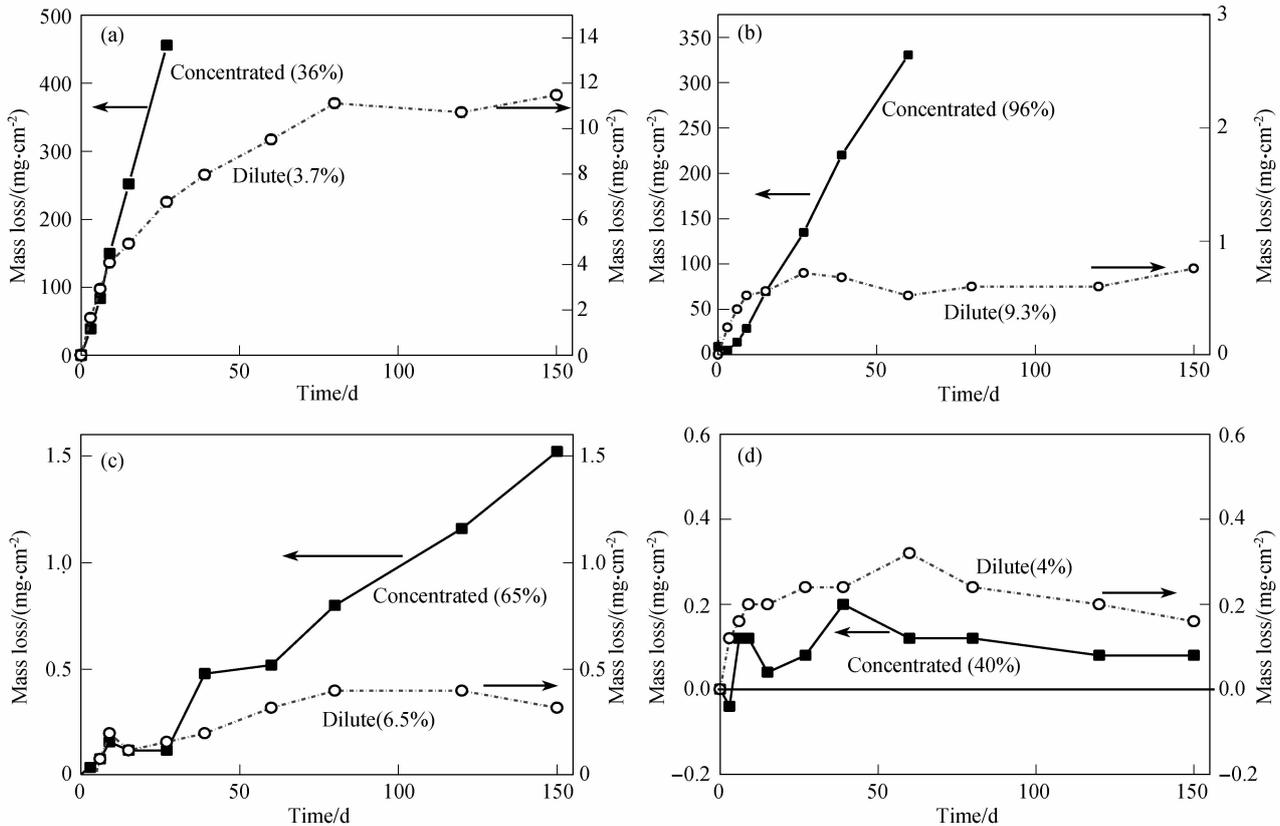
图 5 Cr_2AlC 浸泡在不同溶液中的失重曲线

Fig. 5 The mass loss curves for the specimens immersed in different solutions

(a) HCl ; (b) H_2SO_4 ; (c) HNO_3 ; (d) NaOH 表 2 Cr_2AlC 在不同溶液中浸泡 150d 后的腐蚀率Table 2 The corrosion rate of Cr_2AlC after immersion in different solutions for 150d

	96% H_2SO_4	9.3% H_2SO_4	36% HCl	3.7% HCl	65% HNO_3	6.5% HNO_3	40% NaOH	4% NaOH
$V/(\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1})$	3845.2	3.5	11788.9	53.4	7.1	1.5	0.4	0.7

研究了几种 MAX 相在 NaOH 中的腐蚀性能表明, 大部分三元层状化合物在 NaOH 中均出现钝化现象, 且有很宽的钝化区间。

2.2.2 腐蚀率

表 2 为用公式(1)计算得到的年平均腐蚀率, 从表中可以看出, 除在浓硫酸和浓盐酸外, Cr_2AlC 的腐蚀率均很低, 表明 Cr_2AlC 有很好的耐化学腐蚀性能。

3 结论

1) 以 $n(\text{Cr}_3\text{C}_2):n(\text{Cr}):n(\text{Al})=0.5:0.5:1.2$ 配比, 采用原位热压烧结工艺, 1350°C 下热压 2h 成功合成高纯致密的 Cr_2AlC 块体材料。 Cr_2AlC 晶体发育良好, 呈板状和片状型貌, 颗粒平均尺寸为 $6.4\mu\text{m}$ 。

2) 腐蚀性能表明除浓 H_2SO_4 和浓 HCl 中表现为积极溶解、失重较大外, 在其它溶液中 Cr_2AlC 有较好的耐腐蚀性能。 样品浸泡在浓和稀的 NaOH 溶液中

150d 几乎没有质量损失。

参考文献:

- [1] Barsoum M W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28**(1-4): 201-281.
- [2] 朱教群, 梅炳初, 陈艳林(ZHU Jiao-Qun, et al). 具有良好金属性能的层状三元碳化物和氮化物. 中国有色金属学报(J. Non-ferr. Metal Soc.), 2001, **11**(S2): 29-32.
- [3] Lin Zhijun, Li Meishuan, Wang Jingyang, et al. Microstructure and high-temperature corrosion behavior of a Cr-Al-C composite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(12): 3930-3937.
- [4] Lin Z J, Li M S, Wang J Y, et al. High-temperature oxidation and hot corrosion of Cr_2AlC . *Acta Materialia*, 2007, **55**(6): 6182-6191.
- [5] Lin Z J, Zhou Y C, Li M S, et al. In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of bulk Cr_2AlC . *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 2005, **96**(3): 291-296.
- [6] Tian W B, Wang P L, Zhang G J, et al. Synthesis and thermal and

- electrical properties of bulk Cr_2AlC . *Scrip. Mater.*, 2006, **54**(5): 841-846.
- [7] Tian W B, Sun Z M, Du Y L, *et al.* Synthesis reactions of Cr_2AlC from $\text{Cr-Al}_4\text{C}_3\text{-C}$ by pulse discharge sintering. *Materials Letters*, 2008, **62**(23): 3852-3855.
- [8] Hong X L, Mei B C, Zhu J Q, *et al.* Fabrication of Ti_2AlC by hot pressing of Ti, TiC, Al and active carbon powder mixtures. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(5): 1589-1592.
- [9] Zhou W B, Mei B C, Zhu J Q, *et al.* Fabrication of high-purity ternary carbide Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering technique. *Materials Letters*, 2005, **59**(1): 131-134.
- [10] Zhu Jiaqun, Mei Bingchu, Liu Jun, *et al.* Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 by hot-pressing (HP). *Journal of Materials Science*, 2003, **22**(7): 1111-1112.
- [11] EL-Raghy S M, Waheed A F, EL-Raghy T S, *et al.* Preliminary Report on the Electrochemical Behavior of Ti_3SiC_2 . *Journal of Materials Science Letters*, 1999, **18**(7): 519-520.
- [12] Jovic V D, Jovic B M, Gupta S, *et al.* Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H_2SO_4 . *Corrosion Science*, 2006, **48**(12): 4274-4282.
- [13] Travaglini J, Barsoum M W, Jovic V D, *et al.* The corrosion behavior of Ti_3SiC_2 in common acids and dilute NaOH. *Corrosion Science*, 2003, **45**(6): 1313-1327.
- [14] 王敬平, 梅炳初, 周卫兵, 等(WANG Jin-Ping, *et al.*). 新型层状化合物 Ti_2AlC 在酸性溶液中的腐蚀行为. *无机材料学报*(*Journal of Inorganic Materials*), 2009, **24**(24): 402-406.

Journal of Inorganic
Materials