

# Al 掺杂对 $Ti_3SiC_2$ 陶瓷制备和性能的影响

李智敏<sup>1</sup>, 张茂林<sup>1</sup>, 闫养希<sup>1</sup>, 黄云霞<sup>1</sup>, 罗发<sup>2</sup>, 庞锦标<sup>3</sup>

(1. 西安电子科技大学, 陕西 西安 710071)

(2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(3. 中国振华集团云科电子有限公司, 贵州 贵阳 550018)

**摘要:** 采用热压烧结法制备了 Al 掺杂的  $Ti_3SiC_2$  陶瓷, 通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱仪、矢量网络分析仪等, 分别对所制备的样品进行了表征和抗氧化性能、微波介电性能测试。结果表明: 所制备的 Al 掺杂陶瓷具有相当高的  $Ti_3SiC_2$  质量分数, 陶瓷晶粒呈现明显的层状特征。相比于未掺杂样品, 通过 Al 掺杂途径, 可显著提高  $Ti_3SiC_2$  陶瓷 1200 °C 高温下的抗氧化性能, 并使  $Ti_3SiC_2$  陶瓷的介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  值大幅度增加, 其在 8.2~12.4 GHz 频率范围的均值分别为 60.8 和 6.28。

**关键词:**  $Ti_3SiC_2$  陶瓷; Al 掺杂; 热压烧结; 抗氧化性能; 微波介电性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0468-05

$Ti_3SiC_2$  材料作为一种典型的三元层状化合物  $M_{n+1}AX_n$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ,  $M$  是过渡族金属 Ti、Zr、V、Cr 等,  $A$  是 A 族元素 Si、Al、Ca、Sn 等,  $X$  是 C 或 N 元素), 在 1967 年被 Jeitschko 等首先合成<sup>[1]</sup>。由于  $Ti_3SiC_2$  价键中包含金属键和共价键成分, 使其兼具金属与陶瓷材料的众多优良性能, 如高温稳定性好、抗热震、抗蠕变及抗氧化性能优异、密度小、熔点高、导电导热性能好、耐电化学腐蚀、抗辐射损伤能力强等<sup>[2-4]</sup>。其中,  $Ti_3SiC_2$  材料室温下高达  $4.5 \times 10^6$  S/m 的电导率, 以及在苛刻条件下使用而不改变优异性能的特点, 使得  $Ti_3SiC_2$  有望成为一种新型的微波吸收候选材料。

对  $Ti_3SiC_2$  应用于吸波材料的研究结果表明:  $Ti_3SiC_2$  材料具备一定的微波损耗性能, 但其性能与材料的纯度密切相关<sup>[5]</sup>。目前已发展了多种改善  $Ti_3SiC_2$  材料纯度的制备方法, 主要包括制备陶瓷体材料的脉冲放电烧结法、无压烧结法和热压烧结法<sup>[6-8]</sup>, 以及制备粉体材料的高温固-固/液反应合成、高温自蔓延合成法和机械合金辅助法等<sup>[9-11]</sup>; 其中, 应用热压烧结技术可制备出较高纯度的  $Ti_3SiC_2$  陶瓷材料。

Zou 等<sup>[12]</sup>以 Ti/Si/TiC 粉体为原料、Al 粉为添加剂制备 Al 掺杂  $Ti_3SiC_2$  粉体时发现, 添加 Al 能够提高制备粉体中  $Ti_3SiC_2$  相的纯度。而且通过 Al 掺杂途径

形成  $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$  固溶体, 可以提高  $Ti_3SiC_2$  材料的高温抗氧化性能<sup>[13]</sup>。另外,  $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$  固溶体中由于存在 Al 原子替代 Si 原子的掺杂点缺陷, 会改变  $Ti_3SiC_2$  材料的导电性能, 也必然会影响  $Ti_3SiC_2$  材料的高频介电损耗性能。因此, 研究  $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$  固溶体材料的微波介电性能以及高温抗氧化性能, 对于其在高温吸波材料领域的应用具有重要意义<sup>[14]</sup>。本实验采用热压烧结法, 制备未掺杂和 Al 掺杂的  $Ti_3SiC_2$  陶瓷材料, 研究所制备  $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$  材料的微波介电性能以及高温下的抗氧化性能, 探讨 Al 掺杂改性的作用机理。

## 1 实验

以 Ti 粉(99%)、Si 粉(99%)和 TiC 粉(99%)为原料、Al 粉(99%)为掺杂剂, 按照摩尔比  $n_{Ti}: n_{Si}: n_{Al}: n_{TiC} = 2: 2-x:x:3$  ( $x=0, 0.2$ ) 的比例称量, 然后以无水乙醇为介质, 将称量好的粉体置于行星式球磨机中球磨混合 6 h, 球磨速率为 300 r/min。再取适量烘干后的混合粉体置于  $\Phi 45$  mm  $\times$  85 mm 石墨模具中, 在真空-气氛热压烧结炉内进行热压反应烧结, 制备 Al 掺杂的  $Ti_3SiC_2$  陶瓷块体材料。采用的烧结制度为: 在约 0.1 Pa 真空条件下, 以 20 °C/min 的速率升温至 900 °C, 再以 10 °C/min 的速率升温至 1350 °C, 保温 2 h, 施加压力为 20 MPa, 然后随炉冷却至室温。

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 陕西省自然科学基金(2015JQ6252); 高等学校博士学科点专项科研基金(20130203120016); 宁波市自然科学基金(2015A610037, 2015A610109, 2016A610029)

作者简介: 李智敏, 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院, 陕西 西安 710071, 电话: 029-81891324, E-mail: lizhmin@163.com

采用丹东方圆仪器有限公司 DX-1000 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对所制备样品进行物相分析;采用日本电子 JSM-6360LV 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察样品的微观结构;采用 Thermo Electron Corporation NORAN System SIX Model 300 能谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS)分析样品的微区成分。

按照材料性能测试要求,本实验采用多功能磨床对所制备的陶瓷样品进行切割、抛光处理。将抛光好的陶瓷样品置于箱式电阻炉内,分别在 1000 和 1200 °C 的高温、静态空气气氛下进行 10 h 氧化实验。微波介电常数测试样品的尺寸为 10.16 mm (宽)×22.86 mm (长)×1.0 mm (厚),采用的测试设备为 Agilent E8362B 矢量网络分析仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相和微观结构表征

图 1 是在 1350 °C 热压烧结 2 h 时所制备未掺杂和 10%Al 掺杂陶瓷样品的 XRD 图谱。可以看出,未掺杂样品的 XRD 衍射峰中,位于  $2\theta=41.7^\circ$  的 TiC 杂质相的 (200)特征峰强度较大;相比之下,10%Al 掺杂  $Ti_3SiC_2$  陶瓷样品的 XRD 图谱中几乎没有 TiC 相的衍射峰,也未发现别的杂质相特征峰,具有相当高的  $Ti_3SiC_2$  质量分数。说明适量的 Al 掺杂促进了 Ti、Si 及 TiC 原料在热压烧结过程中固相反应的进行。

图 2 为未掺杂和 10%Al 掺杂  $Ti_3SiC_2$  陶瓷断面的 SEM 照片。从图中可以看出,所制备  $Ti_3SiC_2$  材料的晶粒具有明显层状特征,断裂形式是沿晶和穿晶的混合断裂。 $Ti_3SiC_2$  晶体中层与层之间的结合力弱,当有外力施加或着受到应力时,微裂纹很容易在晶粒内部

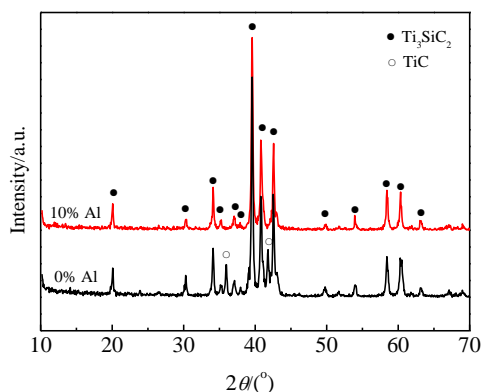


图 1 热压烧结法制备不同 Al 含量掺杂  $Ti_3SiC_2$  陶瓷的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $Ti_3SiC_2$  ceramics with different Al contents sintered by hot pressing

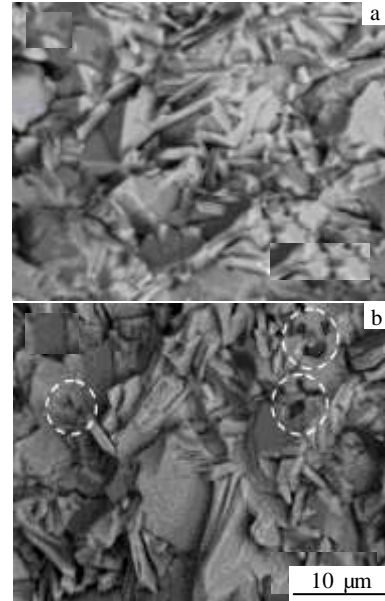


图 2 不同 Al 掺杂量的  $Ti_3SiC_2$  陶瓷断面 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the  $Ti_3SiC_2$  ceramics fracture with different Al contents: (a) 0%Al and (b) 10%Al

的层间扩展。当裂纹扩展方向垂直于{0001}基面层时,足够强的裂纹尖端应力会使晶粒发生穿晶断裂<sup>[15]</sup>。另外,从图中还能发现一些晶粒拔出后留下的“韧窝”,如图 2b 虚线环绕之处所示,说明  $Ti_3SiC_2$  陶瓷晶粒间的结合力较弱,容易发生沿晶断裂。当裂纹扩展遇到晶粒时,传递给晶粒的应力小于晶粒的断裂强度,但由此产生的剪切应力又大于晶界结合力,晶粒便被拔出留下如图所示的“韧窝”。

### 2.2 高温抗氧化性能

图 3 和图 4 分别是不同含量 Al 掺杂  $Ti_3SiC_2$  陶瓷在 1000 和 1200 °C 氧化 10 h 后的断面 SEM 照片。从图 3 可以看出,当氧化温度为 1000 °C 时,未掺杂样品表面氧化层与体内未氧化部分有明显的分界线,氧化层厚度约为 12.4  $\mu m$ ,而 10%Al 掺杂样品的氧化层厚度稍稍大于未掺杂样品。不同于图 3 的结果,图 4 体现了 Al 掺杂提高  $Ti_3SiC_2$  材料的抗氧化性能。从图 4 可以看出,10%Al 掺杂样品即名义固溶体  $Ti_3Si_{0.9}Al_{0.1}C_2$  的氧化层厚度约为 294  $\mu m$ ,明显小于未掺杂样品,相比于未掺杂  $Ti_3SiC_2$  样品减少了 27.6%。

$Ti_3SiC_2$  化合物晶体结构是由重复序列 Si-Ti<sub>II</sub>-C-Ti<sub>I</sub>-C-Ti<sub>II</sub> 六方层堆积而成,Ti 原子占据两个不同的位置:Ti<sub>II</sub> 与 C 和 Si 原子相邻,以及 Ti<sub>I</sub> 仅与 C 原子相邻<sup>[1]</sup>,其中,Ti<sub>II</sub>-Si 键主要以共价键形式存在,键强相对较大。对  $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$  固溶体而言,Al 原子取代 Si 原子形成 Ti<sub>II</sub>-Al 键的键强弱于 Ti<sub>II</sub>-Si 键,在

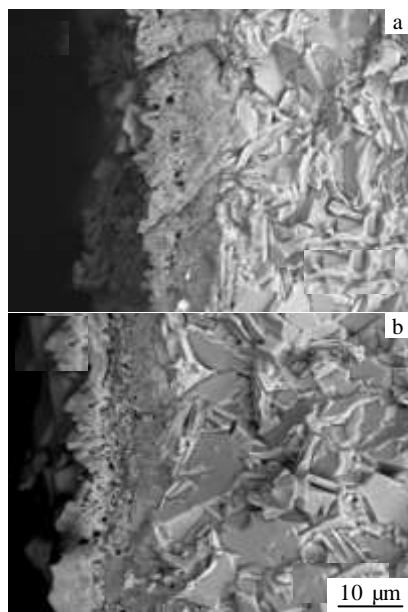


图 3 不同 Al 掺杂量样品在 1000 °C 氧化 10 h 后的断面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the sample fracture with different Al contents oxidized at 1000 °C for 10 h: (a) 0% Al and (b) 10% Al

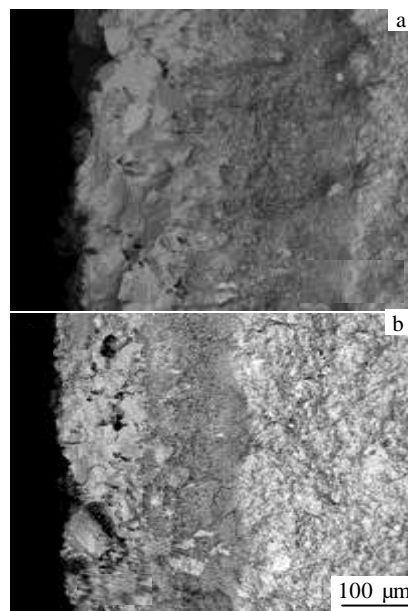


图 4 不同 Al 掺杂量样品在 1200 °C 氧化 10 h 后的断面 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the sample fracture with different Al contents oxidized at 1200 °C for 10 h: (a) 0% Al and (b) 10% Al

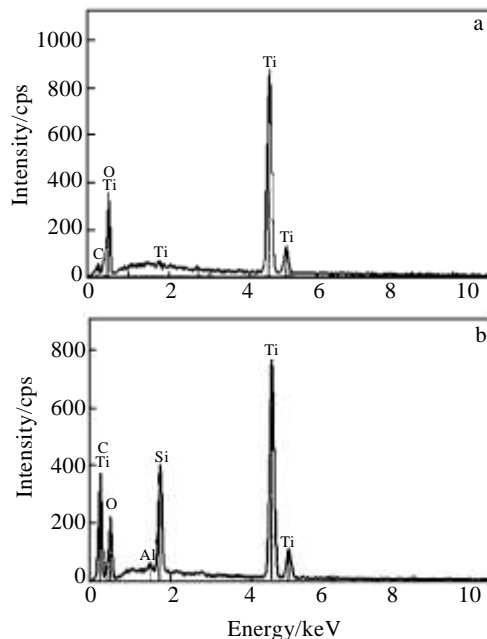


图 5 未掺杂和 10% Al 掺杂样品在 1000 °C 氧化表面的 EDS 能谱

Fig.5 EDS spectra of oxidized surface at 1000 °C of undoped (a) and 10% Al-doped (b) samples

高温氧化时, 相比于 Si 原子, Al 原子更容易从  $Ti_3SiC_2$  层状晶体结构中脱出<sup>[16]</sup>, 并可能与体外扩散进来的 O 反应生成  $Al_2O_3$ 。图 5 为未掺杂和 10% Al 掺杂  $Ti_3SiC_2$  样品在 1000 °C 氧化 10 h 后表面的 EDS 能谱。可以看出, 掺杂  $Ti_3SiC_2$  样品表面层氧化物中包含有 Al 元素, 证明了在样品表面中氧化产物  $Al_2O_3$  的存在<sup>[17]</sup>。因此, 在 1000 °C 长时间氧化时, 相比于未掺杂样品, 会有较多的 Si/Al 原子脱出, 向体外迁移, 与沿着晶界向内扩散的氧气发生反应, 导致氧化层厚度的增加。但是, 当氧化温度升至 1200 °C 时, 掺杂样品内部中会有更多的 Al 脱出, 在材料表面形成了连续致密的氧化物层, 阻碍了样品表面层的进一步氧化, 从而提高了固溶体的抗氧化性能<sup>[18]</sup>。

### 2.3 微波介电性能

图 6 为未掺杂和 10% Al 掺杂样品在 8.2~12.4 GHz 频率范围介电常数实部  $\epsilon'$  与虚部  $\epsilon''$  的变化曲线。图中结果显示, 所制备样品的介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  整体上均具有频响特性(指其随频率升高而减小, 有利于拓宽吸波频带)。在 8.2~12.4 GHz 频率范围内, 未掺杂  $Ti_3SiC_2$  样品的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  数值区间分别为 5.98~13.54 和 0.58~1.72, 均值分别为 9.44 和 1.05; 相比之下, 通过 Al 掺杂改性后, 所制备样品的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  值都有大幅度的提高, 其均值分别为 60.8 和 6.28, 为未掺杂样品相应

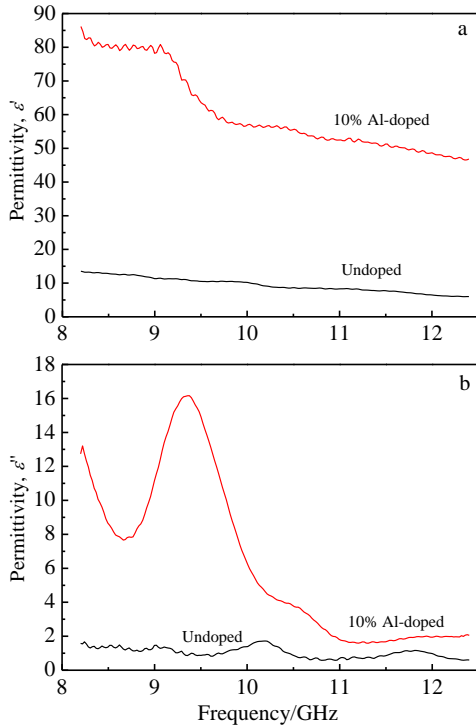


图 6 未掺杂和 10% Al 掺杂样品介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  变化曲线

Fig.6 Real component  $\epsilon'$  (a) and imaginary component  $\epsilon''$  (b) of permittivity for undoped and 10% Al-doped samples

数值的 6 倍左右。对于介质材料而言, 介电常数  $\epsilon'$  表示存储电磁能的能力, 而  $\epsilon''$  表示损耗电磁能的能力。Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 掺杂样品  $\epsilon''$  的提高, 说明通过 Al 掺杂途径, 可以改善 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 材料的微波损耗性能。

图 7 为 Al 掺杂 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 的晶体结构示意图, 从中可以看出, Ti 原子占据两个不同的位置, 其中, 邻近 Si 原子层的 Ti<sub>II</sub> 层原子间隙存在有自由电荷分布, 使得 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 材料室温下的电导率高达  $4.5 \times 10^6 \text{ S/m}^{[5]}$ 。如前所述, Al 掺杂提高了所制备 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 材料的纯度, 其较高的纯度必然使得样品的电导损耗进一步增加<sup>[19]</sup>。另一方面, 如图 7 所示, Al 原子进入 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 晶格替代 Si

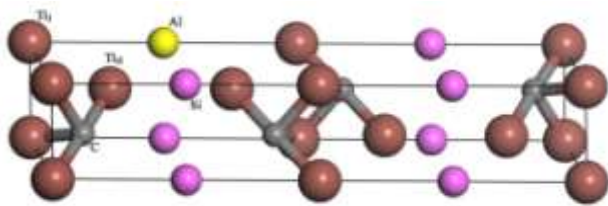


图 7 Al 掺杂 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 的晶体结构

Fig.7 Crystal structure of Al-doped Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

原子, 发生式 (1) 所示的缺陷反应, 形成替位式掺杂点缺陷。在交变外场作用下, Al 替位点缺陷附近弱束缚的空穴会来回运动, 造成电子式松弛极化损耗<sup>[20]</sup>, 更加增大了 Al 掺杂样品的介电常数  $\epsilon''$ 。因此, 更高的电导损耗以及不等价掺杂引起的松弛极化损耗, 使得 Al 掺杂 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 样品表现出较好的微波介电性能。



### 3 结 论

1) 所制备 Al 掺杂 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 陶瓷具有相当高的 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 质量分数, 陶瓷晶粒呈现明显层状特征, 断裂形式为沿晶和穿晶的混合断裂。

2) 在 1200 °C 氧化 10 h 时, Al 掺杂提高了 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 陶瓷的抗氧化性能, 氧化层厚度比未掺杂样品减少了 27.6%。

3) 在 8.2~12.4 GHz 频率范围, 10% Al 掺杂 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 陶瓷样品  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  均值分别为 60.8 和 6.28, 大幅度提高了 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 陶瓷的微波介电性能。

### 参考文献 References

[1] Medvedeva N I, Enyashin A N, Ivanovskii A L. *J Struct Chem*[J], 2011, 52: 78

[2] Cetinkaya S, Eroglu S. *Ceram Int*[J], 2012, 38: 6445

[3] Zhang H B, Wang X, Nickel K G *et al. Scripta Mater*[J], 2008, 59: 746

[4] Tang Huiyi(唐会毅), Zhu Degui(朱德贵), Liu Bo(刘 博) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2009, 24(4): 821

[5] Li Z, Wei X, Luo F *et al. Ceram Inter*[J], 2014, 40: 2545

[6] Zhang Z F, Sun Z M, Hashimoto H *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2002, 22: 2957

[7] Kero I, Tegman R, Antti M L. *Ceram Inter*[J], 2010, 36: 1259

[8] Huang Z, Zhai H, Zhou W *et al. T Nonferr Metal Soc*[J], 2005, 15(2): 266

[9] Yang J, Zhang X, Wang Z *et al. Ceram Inter*[J], 2012, 38: 3509

[10] Li J F, Matsuki T, Watanabe R. *J Am Ceram Soc*[J], 2002, 85(4): 1004

[11] Liang B Y, Wang M Z, Sun J F *et al. J Alloy Compd*[J], 2009, 474: L18

[12] Zou Y, Sun Z M, Tada S, *et al. J Alloy Compd*[J], 2008, 461: 579

[13] Zhou Y C, Chen J X, Wang J Y. *Acta Mater*[J], 2006, 54: 1317

[14] Chen Xuegang(陈雪刚), Ye Ying(叶 瑛), Cheng Jipeng(程

- 继鹏). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2011, 26(5): 449
- [15] Li Shibo(李世波), Cheng Laifei(成来飞), Wang Dong(王东) et al. *Acta Materialiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2002, 19(6): 20
- [16] Li Haiyan(李海燕), Zhou Yang(周洋), Lu Jinrong(路金蓉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(1): 212
- [17] Yang S L, Sun Z M, Hashimoto H et al. *Oxid Met*[J], 2003, 59: 155
- [18] Zhang H B, Zhou Y C, Bao Y W et al. *Acta Mater*[J], 2004, 52: 3631
- [19] Zhao Tingkai(赵廷凯), Guo Zhengguang(郭争光), Zhang Hongyan(张红燕) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2015, 44(12): 3183
- [20] Li Z, Zhou W, Su X et al. *J Am Ceram Soc*[J], 2009, 92(9): 2116

## Influence of Al Doping on the Preparation and Properties of $Ti_3SiC_2$ Ceramics

Li Zhimin<sup>1</sup>, Zhang Maolin<sup>1</sup>, Yan Yangxi<sup>1</sup>, Huang Yunxia<sup>1</sup>, Luo Fa<sup>2</sup>, Pang Jinbiao<sup>3</sup>

(1. Xidian University, Xi'an 710071, China)

(2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(3. Yunke Electronic Co. Ltd, Zhenhua Group, Guiyang 550018, China)

**Abstract:** Al-doped  $Ti_3SiC_2$  ceramics were prepared by hot-pressing sintering, and the phase composition, microstructure, oxidation resistance and microwave dielectric properties of the prepared samples were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, energy dispersive spectroscopy and vector network analyzer, respectively. Results show that the prepared ceramic with Al doping has higher mass fraction of  $Ti_3SiC_2$ , and the as-prepared ceramic grains present a typical laminated appearance. Through the Al doping approach, the oxidation resistance of  $Ti_3SiC_2$  ceramic at 1200 °C is significantly improved, and its real component  $\epsilon'$  and imaginary component  $\epsilon''$  of permittivity are greatly increased, which are 60.8 and 6.28 in average in the frequency range of 8.2~12.4 GHz, respectively.

**Key words:**  $Ti_3SiC_2$  ceramic; Al doping; hot-pressing sintering; oxidation resistance; microwave dielectric property

---

Corresponding author: Li Zhimin, Ph. D., Associate Professor, School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710071, P. R. China, Tel: 0086-29-81891324, E-mail: lizhmin@163.com