

文章编号: 1004-0609(2004)05-0772-09

含铝 Ti_3SiC_2 在 1 100 °C 和 1 200 °C 空气中的 循环氧化行为^①

梅炳初, 徐学文, 朱教群, 刘 俊

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 采用热压 $n(\text{TiC}):n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al})=2:1:1:0.2$ 的混合粉末制备了高纯度、固溶有铝的 Ti_3SiC_2 。研究了该材料在 1 100 °C 和 1 200 °C 空气中的循环氧化行为。结果表明, 含铝 Ti_3SiC_2 的循环氧化可以分为氧化层的形成、致密和稳定。40 次循环后, 试样表面形成 6~10 μm 的致密氧化膜, 其主要由固溶的铝所形成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成, 并含少量的 SiO_2 和 TiO_2 。这种致密氧化膜有利于提高 Ti_3SiC_2 的氧化性能。热应力计算表明, 氧化层内部存在很大的压应力。

关键词: Ti_3SiC_2 ; 循环氧化; 热应力; 动力学

中图分类号: TB 304

文献标识码: A

Cyclic oxidation behavior of Ti_3SiC_2 with solute Al at 1 100 °C and 1 200 °C in air

MEI Bing-chu, XU Xue-wen, ZHU Jiao-qun, LIU Jun

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The cyclic oxidation behavior of Ti_3SiC_2 sintered by hot pressing with the start powder mixture of $n(\text{TiC}):n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al})=2:1:1:0.2$ was investigated. The results indicate that the oxidation of Ti_3SiC_2 with the solute Al follows a three-step rate law at 1 100 °C and 1 200 °C for 40 cycles, i. e. formation, densification and stabilization of the oxide layers. The oxide scales, with the thickness of 6~10 μm , consisting of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and little SiO_2 and TiO_2 , make the samples have excellent oxidation resistance. The approximate calculation results indicate that a large compressive stress occurs in the oxide scale.

Key words: Ti_3SiC_2 ; cyclic oxidation; thermal stress; kinetics

近年来, 一种兼具有金属和陶瓷特性的材料—— Ti_3SiC_2 得到了广泛的研究。其良好的导电性、导热性、抗热震性和可加工性与金属类似, 而高熔点、高强度和抗氧化性能则与陶瓷类似^[1-4]。这些优异性能取决于它所具有的特殊的层状结构。 Ti_3SiC_2 属六方晶系, 空间点阵 $\text{P}6_3/\text{mmc}$ ^[11]。其理论密度、弹性模量和维氏硬度分别为 4.53 g/cm³、320 GPa 和 4 GPa^[1, 2]。在 Ti-Si-C 三元系中,

Ti_3SiC_2 单一相区非常狭窄, 制备时往往难以获得单相 Ti_3SiC_2 材料, 合成产物中常伴随有杂质相碳化物和硅化物^[5-9]。最近, Barsoum 和 Zhou 等^[10-12]分别通过热等静压和固-液相反应合成方法获得了高纯度的 Ti_3SiC_2 材料。

作为一种高温结构陶瓷, 良好的抗高温氧化性能是必需的。已有的研究表明, Ti_3SiC_2 的恒温氧化动力学基本上遵循抛物线规律^[8, 13-17]。Zhu 等^[18]

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50172037); 教育部重点科技资助项目(02052)

收稿日期: 2003-09-11; 修订日期: 2003-11-21 作者简介: 梅炳初(1962-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 徐学文, 电话: 027-87651837-8105; E-mail: bernard_sru@sina.com

对 Ti_3SiC_2 块体材料在 1 100 °C 空气中循环 88 次的氧化行为进行了研究, 结果表明, 前 20 次循环符合抛物线规律, 20 次以后的循环则符合线性规律。 Ti_3SiC_2 粉末和块体的氧化产物是 TiO_2 (金红石) 和 SiO_2 (方石英)^[8]。但对于块体 Ti_3SiC_2 , 随着氧化温度的变化, 表面氧化层会有不同的分层^[17, 19]。

在本研究工作中, 采用热压烧结 $n(\text{TiC}): n(\text{Ti}): n(\text{Si}): n(\text{Al}) = 2: 1: 1: 0.2$ 的混合粉末制备了固溶有铝的 Ti_3SiC_2 材料^[18, 20]。作为反应助剂, 掺加的铝对合成有很大的促进作用, 并且均匀分布在基体中。对块体 Ti_3SiC_2 材料的循环氧化研究表明, 由于铝的固溶, 材料的循环氧化行为产生了非常有意义的变化。

1 实验

氧化实验中采用的块体 Ti_3SiC_2 材料由热压烧结而成, 烧结原始粉体的配比为 $n(\text{TiC}): n(\text{Ti}): n(\text{Si}): n(\text{Al}) = 2: 1: 1: 0.2$ 。粉未经 24 h 混合后, 装入尺寸为 40 mm × 40 mm, 内表面涂有 BN 的石墨模具中, 置于热压炉中进行烧结。烧结工艺制度如下: 升温速率 50 °C/min, 烧结温度 1 350 °C, 保温时间 2 h, 烧结压力 30 MPa, 氩气保护。由阿基米德法测得烧结试样的密度为 4.49 g/cm³, k 值法测得试样中 Ti_3SiC_2 的质量分数为 98.2%^[21], 杂质相为 TiC。EDS 和 EPMA 分析结果表明, 钛、铝、硅均匀分散在整个基体中。这种化合物可以表示为以下分子式: $\text{Ti}_3\text{Si}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{C}_2$ ($0 < x < 0.16$)^[18, 20]。氧化实验中采用的试样用线切割为 4 mm × 4 mm × 10 mm 的长条。试样表面用 1200 目的 SiC 砂纸磨平抛光至有金属光泽。循环氧化质量增加实验在普通的箱式高温炉的空气中进行, 试样置于 Al_2O_3 坩埚中, 在氧化温度下保温 1 h 后取出, 在干燥器中冷却 0.5 h, 此即是 1 个循环。氧化温度为 1 100 °C 和 1 200 °C, 循环次数为 40 次。用精确度为 $\pm 10^{-4}$ g 的分析天平称量, 并分析试样的氧化动力学。

对氧化试样进行 XRD (Model D/MAX-RB) 分析, 确定氧化层相组成。用 SEM (Model JSM-5610LV) 和 EDS (Model Phoenix) 观察氧化层的微观组织, 并确定其化学成分。

2 实验结果

2.1 循环氧化动力学

图 1(a)、(b) 所示分别为试样单位表面质量增加及单位表面质量增加的平方与循环次数的关系。由图 1 可知, 在整个循环氧化过程中, 试样不会出现质量减小和氧化层剥落现象。试样的 40 次循环可以分为 3 个抛物线阶段。氧化的第 1 阶段, 即 1 100 °C 的前 6 次循环和 1 200 °C 的前 4 次循环是一个急剧氧化的过程。在此阶段, 1 100 °C、1 200 °C 时的氧化速率常数 k_p 分别为 $5.89 \times 10^{-10} \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$ 、 $2.13 \times 10^{-9} \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$ 。在第 2 阶段, 即 1 100 °C 的 7~33 次循环和 1 200 °C 的 5~31 次循环, 试样的氧化质量增加速度放缓, 此阶段两个温度下的速率常数 k_p 分别为 $2.32 \times 10^{-10} \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$ 和 $1.10 \times 10^{-9} \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$ 。在第 3 个阶段, 即剩下的循环中, 曲线趋于水平, 氧化质量增加几乎没有变化, 计算的 k_p 值分别为 $2.38 \times 10^{-11} \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$

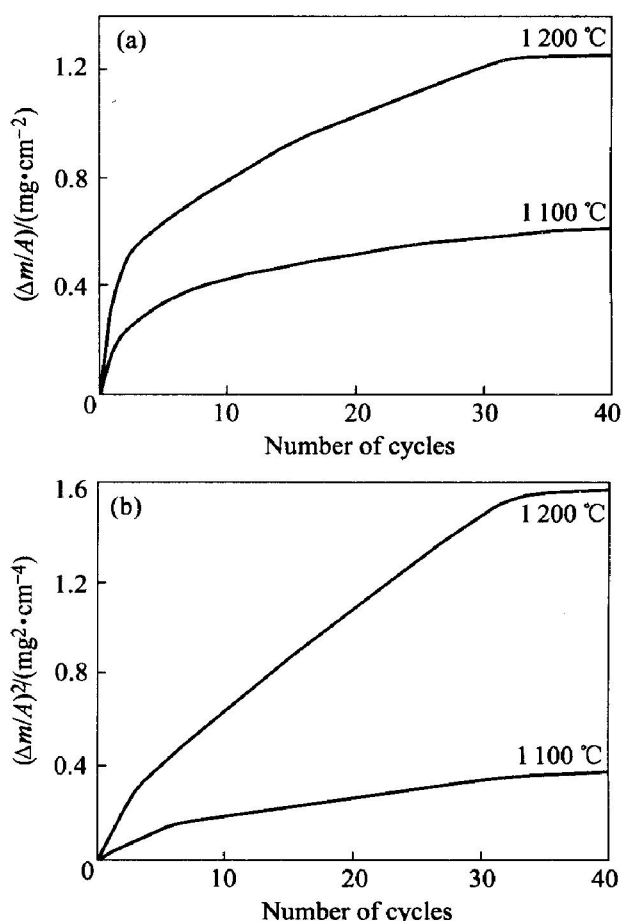


图 1 Ti_3SiC_2 在 1 100 °C 和 1 200 °C 循环氧化时, 单位表面质量增加与循环次数的关系(a), 单位表面质量增加的平方与循环次数的关系(b)

Fig. 1 Mass gain per unit area as function of number of cycles(a), corresponding mass gains squared as function of number of cycles(b) for Ti_3SiC_2 cyclically oxidized at 1 100 °C and 1 200 °C, respectively

和 $1.64 \times 10^{-10} \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$ 。有意思的是, 以上分析中得到的 k_p 值比 Zhu 等在相应实验条件下得到的 Ti_3SiC_2 在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化的 k_p 值 $9.4 \times 10^{-7} \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$ 低得多^[18, 19]。

与 Ti_3SiC_2 恒温连续氧化机制类似, 循环氧化初始阶段, Ti_3SiC_2 表面发生原位氧化反应, 当表面生成一定厚度的氧化膜后, 氧化将由阴阳离子的扩散控制^[14, 17]。由相组成分析可知, 循环氧化试样表面会形成主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成的致密氧化膜。这种氧化膜有利于提高材料的抗氧化性能。因此, 在氧化反应的第 1 阶段, 氧化质量增加明显, 是氧化膜的形成阶段; 在第 2 阶段, 氧化将由扩散控制, 氧化质量增加减慢, 是氧化膜的致密化阶段; 而在第 3 阶段, 由于致密氧化膜的形成阻止了氧化的进一步进行。 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时由于氧化温度较低, 需要更多的时间来完成致密化过程。

2.2 氧化层的相组成与成分分析

为了进一步理解含铝 Ti_3SiC_2 的良好的抗高温循环氧化性能, 对表面氧化层的相组成和结构进行了分析。图 2(a) 和(b) 分别是 Ti_3SiC_2 在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化 40 次后得到的表面氧化层的 XRD 谱。由图 2 可知, 氧化产物主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 组成。 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化后仍存在较强的 Ti_3SiC_2 衍射峰, 这表明试样表面的氧化层极薄。随着氧化温度升高到 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, Ti_3SiC_2 衍射峰仍然存在, 但其强度明显降低, TiO_2 衍射峰略有降低, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰显著增强。

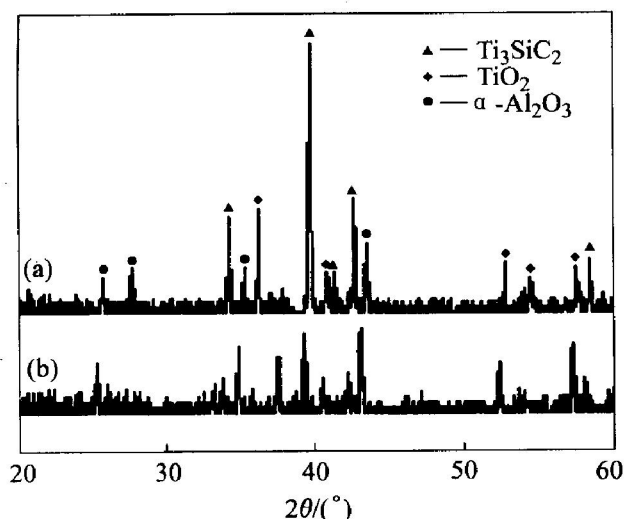


图 2 循环氧化 40 次得到的表面氧化层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of scale after cyclic oxidation for 40 cycles at $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ (a) and $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ (b), respectively

图 3 所示为 Ti_3SiC_2 试样在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 40 次循环氧化后抛光表面的二次电子像和 EDS 谱。EDS 分析结果(表 1、2)表明, 试样氧化膜的主要成分是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并含少量的 TiO_2 和 SiO_2 。由于 SiO_2 含量很少, XRD 分析时没有观察到。两个温度下 40 次循环氧化后氧化膜的厚度约为 $6\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。值得注意的是, 在这两个温度经过 40 次循环氧化后, 表面氧化膜都有开裂脱落的趋势。

表 1 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化试样基体和氧化层 EDS 分析结果

Table 1 EDS results of matrix and oxide scale of samples after cyclic oxidation at $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ for 40 cycles (mole fraction, %)

Position	Ti	Si	Al	O
Matrix	70.44	24.24	5.32	—
Oxide scale	2.25	1.32	35.81	60.62

表 2 氧化试样基体和 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时循环氧化 40 次后氧化层各组分的质量分数和体积分数

Table 2 Mass fraction and volume fraction of products in matrix and oxidized scale after cyclic oxidation at $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ for 40 cycles

Content	Oxide scale			Matrix	
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiO_2	SiO_2	Ti_3SiC_2	TiC
Mass fraction/ %	88.37	6.53	5.10	98.2	1.8
Volume fraction/ %	86.51	7.51	5.98	98.3	1.7

3 分析与讨论

经过表面原位反应后, Ti_3SiC_2 氧化过程由钛的向外扩散和氧的向内扩散控制^[14, 17]。掺加一定量的铝后, 表面氧化层成分以致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主, 同时还有少量的 TiO_2 和 SiO_2 。铝的掺加使氧化机制发生了改变—氧化过程中铝的向外扩散代替了钛的向外扩散^[20]。这种氧化机制使基体与氧化膜交界处的氧化生长应力很小, 可以忽略不计。因此, 氧化膜与基体中的应力主要是由于基体与氧化膜的热膨胀系数不匹配导致的热应力。

氧化层和基体的热应力 σ_1 、 σ_2 可通过以下公式计算^[19]:

$$\sigma_1 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) E_1 E_2 d_2 \Delta T}{2 E_1 d_1 + E_2 d_2} (1 - \nu) \quad (1)$$

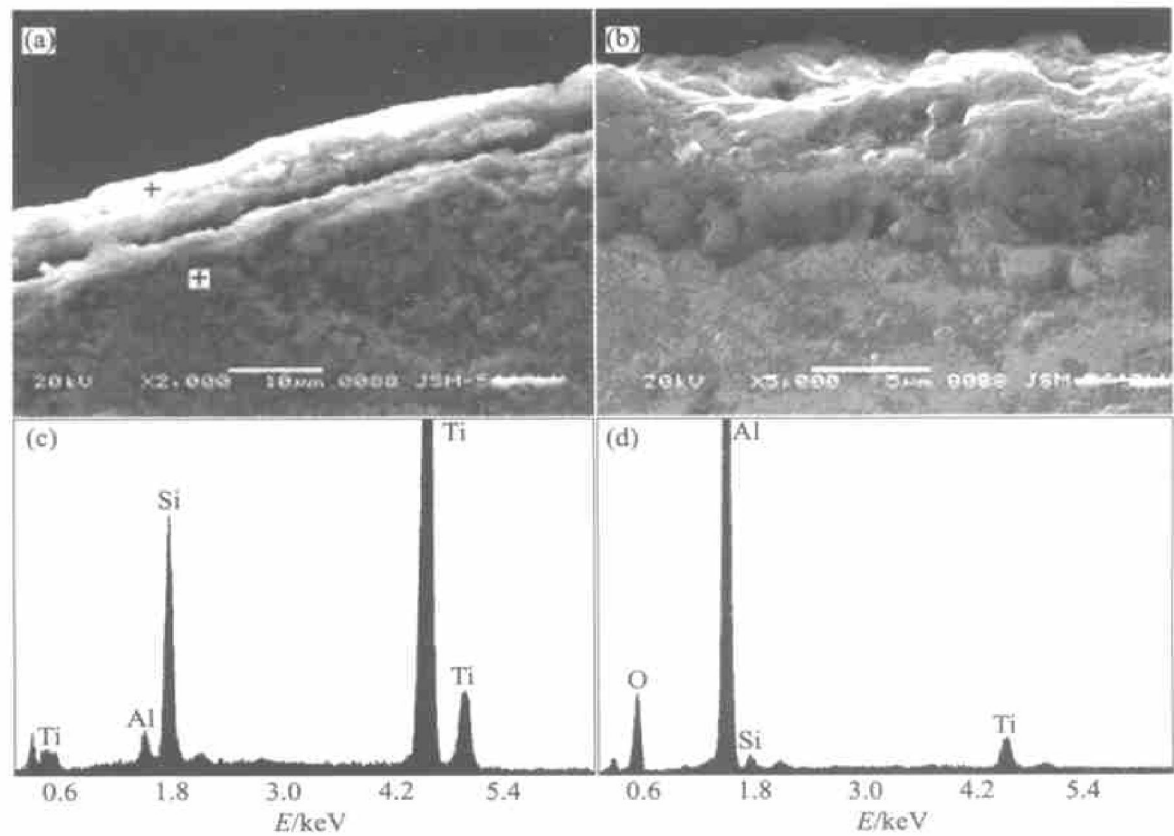


图 3 40 次循环氧化试样抛光面的二次电子像, (a) 1 100 ℃, (b) 1 200 ℃;
以及 1 200 ℃循环氧化试样 EDS 谱

Fig. 3 Secondary electron micrographs of samples after cyclic oxidation for 40 cycles at 1 100 ℃(a) and 1 200 ℃(b), respectively; energy-dispersive spectra of matrix(c) and oxide scale after oxidation at 1 200 ℃ for 40 cycles(d)

$$\sigma_2 = \frac{2(\alpha_2 - \alpha_1)E_1E_2\Delta T}{2E_1d_1 + E_2d_2}(1 - \nu) \tag{2}$$

设基体和氧化层的弹性模量、热膨胀系数和厚度分别为 E_1 、 E_2 ， α_1 、 α_2 和 d_1 、 d_2 。并假定基体与氧化层的泊松比 ν 分别为 0.2 和 0.3， ΔT 为氧化温度与室温的温度差。基体和氧化层的弹性模量由混合定律计算，热膨胀系数由 Turner 公式计算。氧化试样中各组分的热膨胀系数、体积模量、弹性模量、密度值列于表 3。

经计算，氧化试样基体的复合热膨胀系数和弹

性模量分别为 $9.07 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 和 322.18 GPa；氧化层的复合热膨胀系数和弹性模量分别为 $8.44 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 和 344.61 GPa。由 SEM 确定试样氧化层的厚度为 8.05 μm ，基体厚度为 4.034 mm。计算得到氧化层和试样基体的热应力分别为 -186.27 和 425.75 MPa。这个粗略计算结果表明，表面氧化层存在很大的压应力，基体中存在很大的拉应力。这种应力分布方式使氧化层产生开裂，从而导致剥落（如图 3(a)）。

表 3 体积模量、弹性模量、密度与热膨胀系数

Table 3 Bulk modulus, elastic modulus, density and thermal-expansion coefficients of Ti₃SiC₂, TiC, α -Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂

Composition	Bulk modulus/ GPa	Elastic modulus/ GPa	Density/(g·cm ⁻³)	Mean linear TEC/ 10 ⁻⁶ K ⁻¹	
				Normal to c axis	Parallel to c axis
α -Al ₂ O ₃	228.00	390.0	3.98	7.9	8.8
TiO ₂	15.02	27.0	4.25	6.8	8.3
SiO ₂	98.98	86.8	2.648	14.0	9.0
TiC	243.00	448.0	4.93		7.4
Ti ₃ SiC ₂	206.00	320.0	4.53		9.1

4 结论

固溶有铝的 Ti_3SiC_2 试样分别在 1 100 °C 和 1 200 °C 时的循环氧化是一个 3 段抛物线过程。1 100 °C 的前 6 次循环和 1 200 °C 的前 4 次循环是一个急剧氧化的过程; 而在 1 100 °C 的 7~33 次循环和 1 200 °C 的 5~31 次循环, 氧化速率放慢; 在剩下的循环中, 试样表面氧化质量增加趋于稳定。由于铝元素的掺加使得氧化后试样表面形成以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主, 同时含有少量 TiO_2 和 SiO_2 的氧化层。40 次循环后所得氧化层的厚度极薄, 约为 6~10 μm 。致密氧化层的存在使含铝 Ti_3SiC_2 材料具有良好的抗高温氧化性能。氧化层热应力粗略计算结果表明, 氧化层中存在很大压应力, 使氧化层有剥落的趋势。

REFERENCES

- [1] Barsoum M W, El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(7): 1945 - 1956.
- [2] El-Raghy T, Zavalianges A, Barsoum M W, et al. Damage mechanisms around hardness indentations in Ti_3SiC_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(2): 513 - 516.
- [3] Barsoum M W, El-Raghy T, Rawn C, et al. Thermal properties of Ti_3SiC_2 [J]. J Phys Chem Solids, 1999, 60(1): 429 - 439.
- [4] El-Raghy T, Barsoum M W, Zavalianges A, et al. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 , Part II: mechanical properties [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(10): 2855 - 2860.
- [5] Pampuch R, Lis J. Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 [J]. J Eur Cer Soc, 1989, 5: 283.
- [6] Pampuch R, Lis J. Ti_3SiC_2 -based materials produced by self-propagating high temperature synthesis and ceramic processing [J]. J Mater Synth Proc, 1993, 1: 93.
- [7] Lis J, Miyamoto Y, Pampuch R, et al. Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS technique [J]. Mater Lett, 1995, 22: 163 - 168.
- [8] Racault C, Langlais F, Naslain R. On the chemical vapor deposition of Ti_3SiC_2 from $\text{TiCl}_4\text{-SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ gas mixtures [J]. J Mater Sci, 1994, 29: 3384 - 3390.
- [9] Arunajatesan S, Carim A. Synthesis of Ti_3SiC_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78: 667 - 672.
- [10] Barsoum M W, El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic- Ti_3SiC_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 19(7): 1953 - 1956.
- [11] El-Raghy T, Barsoum M W. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(10): 2849 - 2859.
- [12] Zhou Y, Sun Z, Zhang Y. In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics [J]. Scripta Mater, 1998, 30(2): 142 - 146.
- [13] Tong X, Okano T, Iseki T, et al. Synthesis and high temperature mechanical properties of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ composites [J]. J Mater Sci, 1995, 30: 3087 - 3090.
- [14] Barsoum M, El-Raghy T. Oxidation of Ti_3SiC_2 in air [J]. J Electrochem Soc, 1997, 14: 2508 - 2516.
- [15] Feng A, Orling T, Yano T, et al. Field-activated pressure-assisted combustion synthesis of polycrystalline Ti_3SiC_2 [J]. J Mater Res, 1999, 14: 925 - 939.
- [16] Radhakrishnan R, Williams J J, Akinc M. Synthesis and high-temperature stability of Ti_3SiC_2 [J]. J Alloys and Compounds, 1999, 285: 85 - 88.
- [17] Sun Z, Zhou Y, Li M. Oxidation behavior of Ti_3SiC_2 -based ceramic at 900~1 300 °C in air [J]. Corrosion Science, 2001, 43: 1095 - 1109.
- [18] Zhu J Q, Mei B C, Liu J, et al. Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 by hot-pressing (HP) [J]. J Mater Sci Lett, 2003, 22: 1111 - 1112.
- [19] Sun Z, Zhou Y, Li M. Cyclic oxidation behavior of Ti_3SiC_2 -based material at 1 100 °C [J]. Oxidation of Metals, 2002, 57: 379 - 394.
- [20] Zhu J Q, Mei B C, Xu X W, et al. Oxidation behavior of Ti_3SiC_2 synthesis by hot pressing 2TiC/Ti/Si/0.2Al [J]. Scripta Mater, 2003, 89: 693 - 697.
- [21] TANG Ke, WANG Chang-an. Analysis on preferred orientation and purity estimation of Ti_3SiC_2 [J]. J Alloys and Compounds, 2001, 329: 136 - 141.

(编辑 彭超群)