

[文章编号] 1004- 0609(2002) 04- 0629- 05

# Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 表面渗硅涂层的抗高温氧化性能<sup>①</sup>

刘光明, 李美栓, 张亚明, 周延春

(中国科学院 金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

**[摘 要]** 采用固体粉末包埋法在 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 陶瓷上渗硅, 研究了渗硅涂层的抗高温氧化性能, 用 XRD 及 SEM/EDS 分析了渗硅涂层及其氧化后产物的成分、结构和形貌等。结果表明: 渗硅层主要由 TiSi<sub>2</sub> 和 SiC 组成, 在空气中氧化时形成了 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的混合氧化物膜。渗硅样品在 1 100 ℃ 和 1 200 ℃ 下的恒温氧化速率比 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 降低了 2~3 个数量级, 1 100 ℃ 下抗循环氧化性能也优于 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>。但由于渗硅层中存在裂纹, 循环过程中当裂纹贯穿整个渗硅层时, 涂层的氧化速度开始增加, 其保护作用逐步退化。在 1 100 ℃ 下空气中循环氧化时, 经 400 次循环后涂层已基本失效。

**[关键词]** 钛碳化硅; 渗硅; 高温氧化; 涂层

**[中图分类号]** TG 174.3

**[文献标识码]** A

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 三元化合物综合了陶瓷和金属的优点, 作为高温结构材料有许多独特的性能, 这种材料在 1 000 ℃ 下有较好的抗氧化性能<sup>[1~7]</sup>, 但 1 100 ℃ 以上抗氧化性能变差, 原因是形成了 TiO<sub>2</sub> 外层和 TiO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 混合内层的双层结构的氧化膜。高温下, SiO<sub>2</sub> 的保护性能比 TiO<sub>2</sub> 好得多。如果氧化时能形成完整的 SiO<sub>2</sub> 层, 或者提高 SiO<sub>2</sub> 在整个氧化膜中所占比例, 就会改善材料的抗氧化性能。通过表面渗硅可获得硅含量较高的扩散涂层, 从而提高材料中的硅含量。EL-Raghy 等人<sup>[8]</sup>将 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 夹在两单晶硅片间并施加一定的压力, 在高温下保温处理后获得了表面渗硅层。Tong 等人<sup>[9]</sup>通过热压法合成了 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC 复合材料, 由于材料中 Si 所占比例提高, 其抗氧化性优于 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>。本文作者通过固体粉末包埋热扩散渗硅的方法, 在 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 上获得了硅化物涂层。通过研究渗硅后材料的高温氧化行为, 可以探讨硅化物涂层对 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 陶瓷材料高温氧化的防护作用。

## 1 实验方法

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 块体材料(合成中的副产物含量 TiC 10%, TiSi<sub>2</sub> 5%)线切割成 8 mm × 8 mm × 3 mm 大小的片状样品。表面经 800<sup>#</sup> SiC 砂纸研磨, 在丙酮中以超声波方法清洗备用。

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 渗硅采用固体粉末包埋方法, 在 1 000

℃保温 6 h。粉末的成分为 28% Si 粉, 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉和余量的活化剂。渗硅过程中通氩气保护, 以防止 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 氧化。渗硅后样品进行 XRD, EDS 检测分析, 以确定渗层的化学成分和相组成。

将原始和渗硅后的样品分别进行恒温氧化和循环氧化。氧化实验利用立式 SiC 炉在空气中进行。恒温氧化分别在 1 100 ℃ 和 1 200 ℃ 下氧化 20 h。采用不连续称量法记录样品的质量变化。称量是利用 Sartorius 天平(精度 0.01 mg)。循环氧化的实验流程是: 在 1 100 ℃ 下保温 60 min, 迅速出炉至室温停留 10 min。如此为一次循环, 共循环 400 次, 期间每隔一定时间称量试样质量一次, 最后, 分别获得恒温氧化和循环氧化的动力学曲线。对氧化后的试样进行 XRD 和 SEM/EDS 分析, 确定氧化产物成分以及表面或断面形貌。

## 2 实验结果

### 2.1 渗硅层的相与结构

对渗硅后的 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 表面进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示。从图 1 可知, TiSi<sub>2</sub> 是渗硅样品表面存在的主要相, 其次为 SiC, 少量的 TiB<sub>2</sub> 是样品制备过程中污染了 B 所致。图 1 中没有出现 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 的衍射峰, 表明样品表面渗硅反应完全, 形成了一层硅化物层。

渗硅涂层表面光滑, 如图 2(a) 所示, 但存在非

① [收稿日期] 2001- 08- 30; [修订日期] 2001- 12- 12

[作者简介] 刘光明(1971- ), 男, 博士研究生。

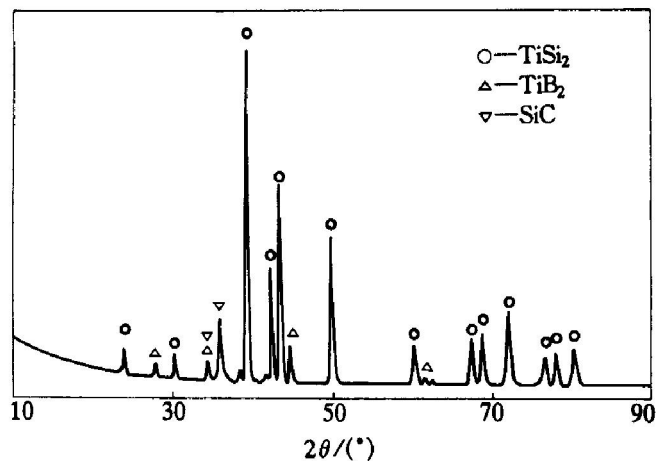


图 1  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  上渗硅层的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of silicide coating on  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$

常细小的裂纹,同时表层有一些颗粒状的析出物生成。能谱分析该析出物主要为 Ti, Si 的化合物。图 2(b) 所示是涂层的断面形貌(图中所有镀镍层在研磨过程中起保护样品表面作用)。由图 2(b) 可知,涂层致密,厚度均匀。经 EDS 分析,该层中的颜色较深的部分主要为  $\text{TiSi}_2$ 。在上述渗硅条件下获得

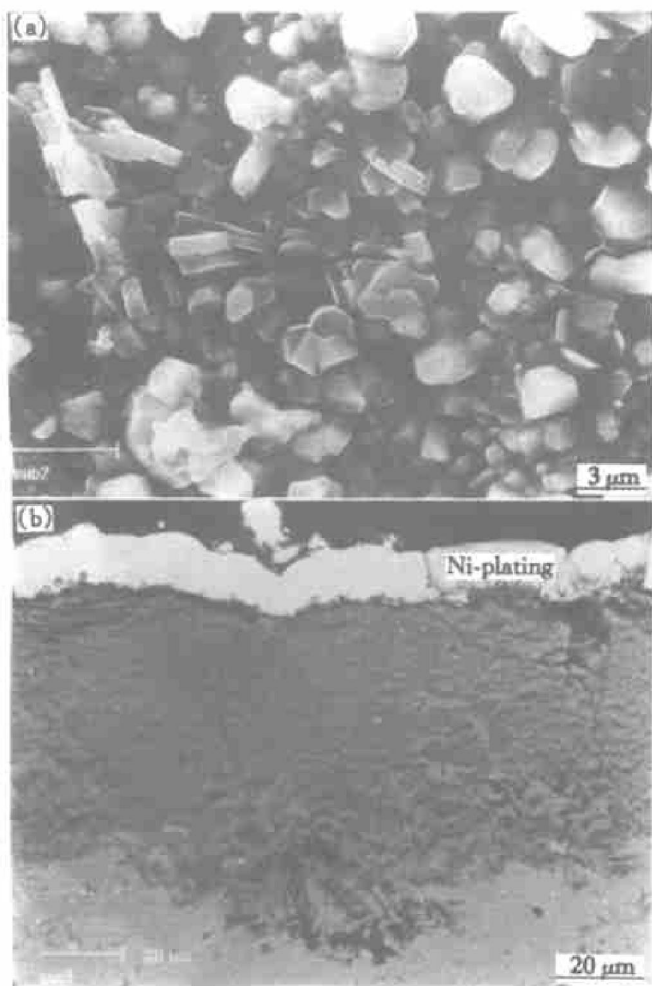


图 2  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  上渗硅涂层的表面(a)和截面(b)形貌

Fig. 2 Surface (a) and cross section (b) morphologies of silicide coating on  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$

的渗硅层厚度大约为 50  $\mu\text{m}$ 。

## 2.2 氧化动力学

图 3 所示为渗硅涂层在 1 100  $^{\circ}\text{C}$  和 1 200  $^{\circ}\text{C}$  下空气中的氧化动力学曲线。为便于比较,图中也给出了  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的氧化动力学曲线。渗硅处理后,材料的氧化增质明显降低。例如,1 200  $^{\circ}\text{C}$  下氧化 20 h 后,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的增质量达 0.35  $\text{kg}/\text{m}^2$ ,而涂层的增质量仅为 0.022  $\text{kg}/\text{m}^2$ 。对动力学数据进行拟合后发现,渗硅涂层在 1 100  $^{\circ}\text{C}$  和 1 200  $^{\circ}\text{C}$  氧化时大致遵循抛物线规律,抛物线速率常数分别为  $1.58 \times 10^{-9}$  和  $5.15 \times 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ,而  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的抛物线速率常数则分别为  $4.43 \times 10^{-7}$  和  $1.81 \times 10^{-6} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。因此,通过渗硅处理,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  在 1 100~1 200  $^{\circ}\text{C}$  的氧化抛物线速率常数降低了 2~3 个数量级,涂层起到了良好的保护作用。

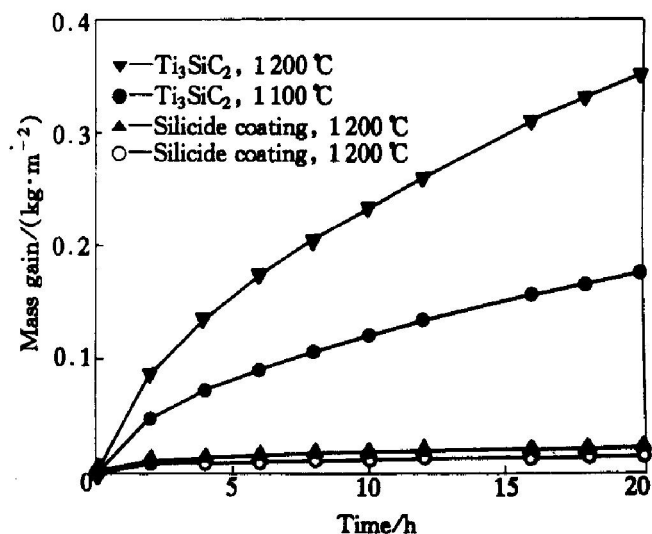


图 3 渗硅样品和空白样品的恒温氧化动力学曲线比较

Fig. 3 Comparison of isothermal oxidation kinetics for  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  and silicide sample

图 4 所示为涂层和空白样品在 1 100  $^{\circ}\text{C}$  下的循环氧化动力学曲线。由图 4 可知,在整个 400 次循环过程中,涂层增质远小于  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的氧化增质。特别是在循环氧化的初期阶段,涂层的增质速度很小,虽然在后期表现出明显的加速增质趋势。

## 2.3 氧化膜形貌观察

图 5 所示为渗硅样品在 1 100  $^{\circ}\text{C}$  和 1 200  $^{\circ}\text{C}$  恒温氧化 20 h 后的表面照片。由图 5 可知,发现氧化后的表面仍然存在裂纹,并且在试样的表面都有一些颗粒状析出物。经 EDS 分析表明,图 5(a) 中所示颗粒状析出物的主要成分为 Ti, Si, O, 因此该析出物主要是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  的混合物。图 5(b) 中所示析

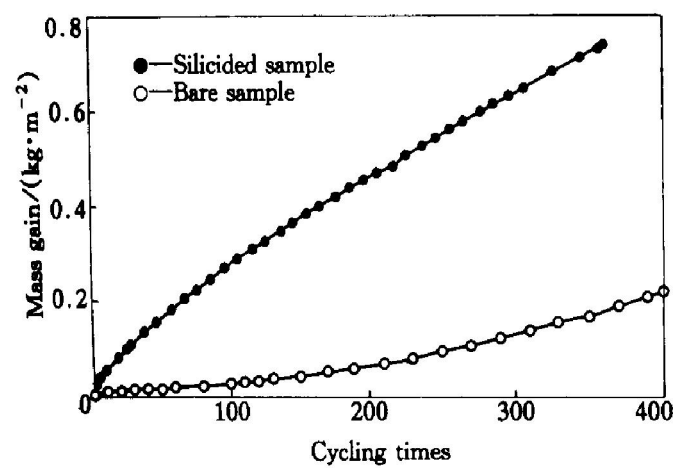


图 4 空白和渗硅样品循环氧化的增质曲线比较

**Fig. 4** Comparison of mass changes of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  and silicide coating during cyclic oxidation in air at 1100 °C

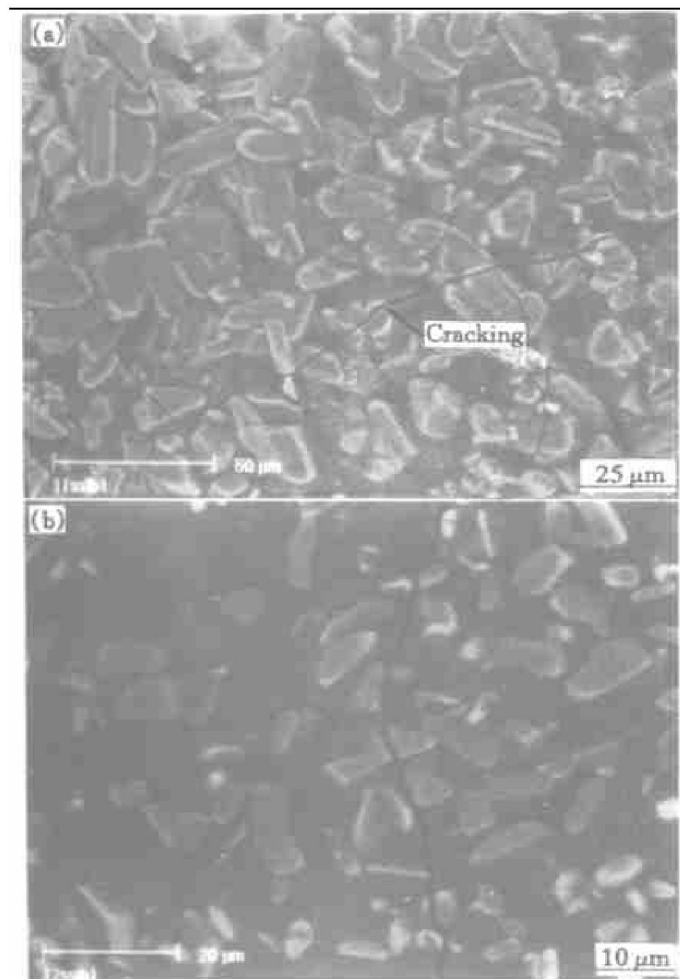


图 5 渗硅样品在不同温度下氧化 20 h 后的表面形貌

**Fig. 5** Surface morphologies of silicide coating oxidized for 20 h

(a) —At 1100 °C; (b) —At 1200 °C

出物的主要元素成分为Ti, O, 该析出物由 $\text{TiO}_2$ 组成。在氧化表面的其他区域, 经 EDS 分析表明为 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{SiO}_2$ 的混合物。图 6所示为恒温氧化后的截面照片。由图6可见, 涂层上方存在一层氧化膜。

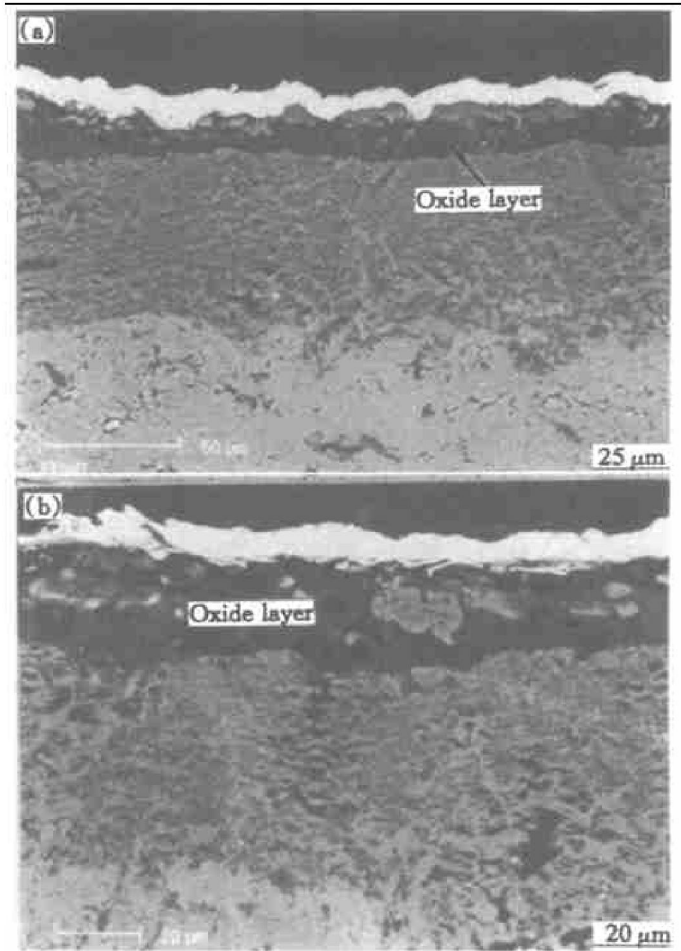


图 6 渗硅样品在不同温度下氧化 20 h 后的截面形貌

**Fig. 6** Cross sections of silicide coating oxidized for 20 h

(a) —At 1100 °C; (b) —At 1200 °C

与 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  上的氧化膜相比<sup>[5]</sup>, 涂层的氧化膜没有发生分层, 都是由 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 的混合物构成。

图 7 所示为渗硅涂层在 1100 °C 经 400 次循环氧化后的表面以及断面形貌。由图7(a)可见, 表面存在网状突起, 这些突起的氧化物经 EDS 分析表明为纯 $\text{TiO}_2$ 。由图 7(b)可见, 其截面形貌要比恒温氧化截面复杂, 涂层已不完整, 发生严重退化。氧化膜的外层为 $\text{TiO}_2$ , 而在涂层内贯穿裂纹中以及裂纹的上下方都存在 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 的混合氧化物。这些混合氧化物已互相连接, 将未氧化的涂层部分包裹起来。很明显, 对应涂层中出现的裂纹通道处, 氧化物生长速度快, 向外发生突起, 向里突入基体。这和观察到的表面形貌相一致。

### 3 分析与讨论

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料在 1100 °C 以下空气气氛中有较好的抗氧化性。该材料在高温下氧化后其氧化膜

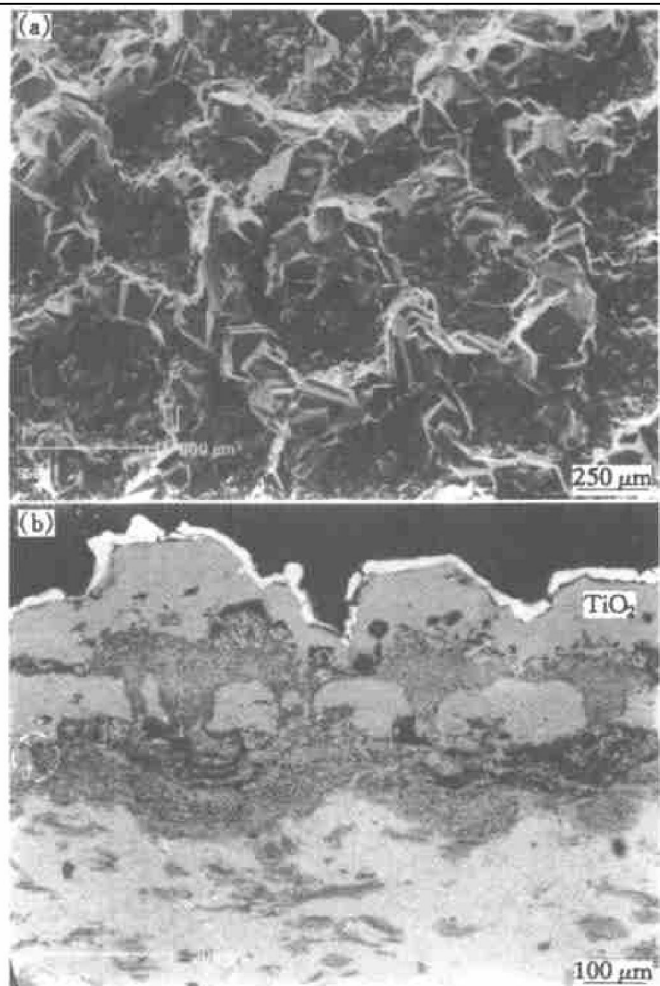


图 7 渗硅样品循环氧化 400 次后的形貌

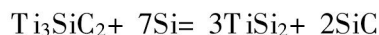
Fig. 7 Morphologies of surface (a) and cross section (b) of silicide coating on  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  after cyclic oxidation for 400 times

分成明显的两层，外层主要成分是  $\text{TiO}_2$  (金红石)，内层为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  两相的混合物<sup>[5]</sup>。氧化动力学遵循抛物线规律。氧化过程为 Ti 和 C 向外扩散，O 向内扩散而 Si 在其亚点阵中保持不动，因而形成了具有双层结构的氧化膜<sup>[5]</sup>。

经固体粉末渗硅后，在  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  上获得了主要由  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{SiC}$  构成的涂层。和  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  相比，涂层中的 Si 含量大幅度提高。但是，尽管涂层中的 Si 含量很高，氧化后并没有形成单一的  $\text{SiO}_2$  膜，这和涂层是由硅化物构成有关。在化合物中，元素的活度较低，发生选择性氧化并形成单一元素的氧化膜所要求的元素含量较高。另一方面，Ti 和 Si 的活性相差不多，Ti 也容易发生氧化。因此，渗硅涂层氧化后，形成了  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  的混合氧化膜，没有出现如  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  上形成的单一  $\text{TiO}_2$  亚层。由于元素在  $\text{SiO}_2$  中的扩散系数很小，氧化膜中  $\text{SiO}_2$  所占比例的增加降低了材料的氧化速度。从动力学数据可

知，涂层的氧化抛物线速度常数被降低 2~3 个数量级，其抗氧化性得到大幅度提高。因此，渗硅涂层完全可能作为  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的高温氧化防护涂层。

但是，渗硅后试样表面出现裂纹。细致的观察表明，裂纹仅存在于涂层的表层。裂纹的产生与制备工艺有关。在渗硅过程中，硅向基体扩散，与  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  反应生成  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{SiC}$ 。反应方程式如下<sup>[8]</sup>：



计算表明，单位体积的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  和 Si 反应后形成 1.2 倍单位体积的  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{SiC}$ 。也就是说，在涂层生长过程中体积发生膨胀，涂层受较大的生长应力作用，而陶瓷基体通过变形释放涂层内应力很有限，最后导致渗硅层产生裂纹。另外，在渗硅后的降温过程中，由于涂层和基体的热膨胀系数不同而产生的热应力也会对渗硅层内裂纹的进一步扩展有一定影响。

涂层在循环氧化过程中表面出现网状析出物，从图 7(b) 中可以观察到涂层的退化，渗硅层已不完整，这和涂层中存在裂纹有关。由于涂层内裂纹并没有贯穿整个渗硅层，在初始氧化阶段，渗硅层表面和裂纹内表面最先被氧化，并在这些位置生成了一薄层由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  组成的混合氧化物<sup>[5]</sup>。与此同时，由于循环氧化过程中的热应力作用，原来存在的裂纹将继续扩展，而新的裂纹也将不断的产生 (如图 6(b) 所示)，裂纹的存在成为了氧化过程中传质的快速通道，氧通过该通道可以直接到达裂纹尖端。当裂纹贯穿整个涂层时，裂纹在涂层/基体界面停止扩展。但由于对应裂纹所在位置处的氧化物不具保护性，Ti 快速向外扩散，在渗硅层表面混合氧化物层上形成  $\text{TiO}_2$ ，并构成了明显突起。另一方面，氧也沿裂纹处快速向内扩散，将基体部分氧化，并形成突入基体的氧化物形貌。经过多次循环以后，剩余的涂层部分被氧化产物完全包围，渗硅层已失去保护作用。在循环氧化后期，氧化增质速度出现加速趋势，对应着涂层内出现贯穿裂纹。

长时间的循环氧化实验结果表明，涂层的氧化膜没有发生剥落，原因是氧化物、硅化物及  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料的热膨胀系数相差较小<sup>[4, 10]</sup>，氧化物和涂层热匹配性较好，冷却和升温过程中氧化膜所受热应力较小。由此可知，氧化膜和涂层的界面结合较好。较小的热应力以及较好的界面结合强度，使得氧化膜不容易发生剥落， $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  本身以及渗硅涂层都具有极优异的抗循环氧化性能。而相比之下，在空气中 1100℃ 下 400 次循环范围内，涂层的抗循环氧化性能优于  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的。

## 4 结论

1) 采用固体粉末包埋渗硅方法, 在  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  表面获得了厚度约为 50  $\mu\text{m}$  的均匀渗硅层, 确定其主要成分为  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{SiC}$ 。

2) 渗硅涂层在空气中 1 100  $^{\circ}\text{C}$  和 1 200  $^{\circ}\text{C}$  恒温氧化后, 氧化膜没有明显的分层, 氧化产物由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  的混合物组成。涂层氧化速率比  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  降低了 2~3 个数量级。表明涂层具有极优异的抗高温氧化性能, 适于作防护涂层。

3) 渗硅涂层在 1 100  $^{\circ}\text{C}$  下经历 400 次循环氧化后, 没有出现氧化膜的剥落, 抗循环氧化性能优于  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 。但由于渗层中存在裂纹, 循环过程中当裂纹贯穿整个渗硅层时, 涂层的氧化速度开始增加, 其保护作用逐步退化。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] El-Raghy T, Zavaliangos A, Barsoum M W, et al. Damage mechanisms around hardness indentations in  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [ J ]. J Am Ceram Soc, 1997, 80( 2 ): 513– 516.
- [ 2 ] Racault C, Langlais F, Naslain R. Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [ J ]. J Mat Sci, 1994, 29: 3384– 3392.
- [ 3 ] Gao N F, Miyamoto Y. Dense  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  prepared by reactive HIP [ J ]. J Mater Sci, 1999, 34: 4385– 4392.
- [ 4 ] Barsoum M W, El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [ J ]. J Am Ceram Soc, 1996, 79( 7 ): 1953– 1956.
- [ 5 ] Broum M W, El-Raghy T. Oxidation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  in air [ J ]. J Electrochem Soc, 1997, 144( 7 ): 2508.
- [ 6 ] Feng A, Orling T, Munir Z A. Field-activated pressure-assisted combustion synthesis of polycrystalline  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [ J ]. J Mater Res, 1999, 14( 3 ): 925– 938.
- [ 7 ] Okano T, Ynno T, Iseki T. Synthesis and mechanical properties of ceramic [ J ]. Trans Met Soc Jpn, 1993, 14A: 597.
- [ 8 ] El-Raghy T, Barsoum M W. Diffusion kinetics of the carburization and silicidation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [ J ]. J Appl Phys, 1998, 83( 1 ): 112– 119.
- [ 9 ] Tong X, Okano T, Iseki T, et al. Synthesis and high temperature mechanical properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  composite [ J ]. J Mat Sci, 1995, 30: 3087– 3090.
- [ 10 ] Samsonov G V. The Oxide handbook [ M ]. USA: IFI/Plenum Data Company, 1982.

## Oxidation performances of silicide coatings on $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -based ceramic

LIU Guang-ming, LI Mei-shuan, ZHANG Ya-ming, ZHOU Yan-chun  
(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,  
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**[ Abstract ]** Silicide coating was prepared on  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  base ceramic by pack cementation. The microstructure, phases and oxidation resistance of the coating were investigated. The results show that, the silicide coating is mainly composed of  $\text{TiSi}_2$  and  $\text{SiC}$ ; one layer of the mixture of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  is formed when the coating is oxidized. At 1 100  $^{\circ}\text{C}$  and 1 200  $^{\circ}\text{C}$ , the oxidation rate of silicide coating is 2~3 order lower than that of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . The cyclic oxidation resistance of the coating is much higher than that of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . There are a great number of fine cracks in the outer layer of the coating. When these cracks penetrate whole coating during the cyclic oxidation, the oxidation rate begins to increase, which is the main reason for the loss of the protection of coating.

**[ Key words ]** titanium silicon carbide ceramic; silicidation; oxidation; coating

( 编辑 何学锋 )