

# Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 氧化膜的抗循环氧化行为

刘光明 李美栓 周延春 张亚明

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室)

**摘 要** 用循环氧化和声发射技术研究了 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 陶瓷材料氧化膜的抗剥落性和氧化膜的开裂行为。利用 XRD 和 SEM 分析了表面成分和结构。结果表明, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 有良好的抗循环氧化性能。腐蚀产物分成明显的两层,外层成分为 TiO<sub>2</sub>,内层为 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的混合物。内层有明显的贯穿性纵向裂纹。在声发射实验的恒温阶段没有观测到声信号,但在降温过程中出现了声信号,表明生长应力不会导致氧化膜破裂,而热应力导致氧化膜破裂。

**关键词** 钛碳化硅 循环氧化 声发射

**分类号** TB304

A

**文章编号** 1005-3093(2002)03-0263-05

## THE CYCLIC OXIDATION BEHAVIOR OF Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-BASED CERAMIC

LIU Guangming\* LI Meishuan ZHOU Yanchun ZHANG Yaming  
(State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Institute of Metal Research,  
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Manuscript received July 5, 2001; in revised form Oct 11, 2001

\* To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)23915913,

E-mail: gmliu@imr.ac.cn

**ABSTRACT** The spalling resistance and cracking behavior of oxide film on Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> have been studied by cyclic oxidation and acoustic emission test. The morphology, microstructures and composition of the oxide scales are examined by SEM/EDS and XRD. It is shown that Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> exhibits good cyclic oxidation resistance at 1100 °C after 360 cycles. The oxide scale layer is stratified which is consisted of an outer part and inner part. The outer and inner part is consisted of TiO<sub>2</sub> and a mixture of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> respectively, which are the same as isothermal oxidation. It is important that there are many cracks in the inner layer can be observed. It is shown that the growth stress would not cause crack in oxide scale, however, thermal stress would cause inner oxide film crack by acoustic emission test.

**KEY WORDS** titanium silicon carbide ceramic, cyclic oxidation, acoustic emission

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 层状三元化合物综合了陶瓷和金属的优点,具有高强度、高模量、低密度、可加工等优点,是一种很有发展前景的高温结构材料<sup>[1]</sup>。研究表明,在一定的温度范围该材料有较好的抗高温氧化性能<sup>[2~5]</sup>。过去的工作主要研究了材料的恒温氧化性能,本文研究在 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 上形成的氧化膜的抗剥落性能。

2001 年 7 月 5 日收到初稿; 2001 年 10 月 11 日收到修改稿。

本文联系人: 刘光明, 沈阳市 110016, 中国科学院金属研究所(南区)

## 1 实验方法

将预定化学配比的 Ti 粉、Si 粉和石墨粉经球磨机充分混合, 采用原位热压 / 固 - 液反应法在 1550 °C、40MPa 下将其制成块体材料, 再线切割成尺寸为 8 mm×8 mm×3 mm 的片状样品. 将样品的表面用 800#SiC 砂纸研磨, 在丙酮中以超声波清洗.

声发射 (Acoustic Emission 简称 AE) 实验以直径为 0.5 mm 的铂丝作波导, 铂丝一 endpoint 焊到试样的一个端面上. 实验时, 系统总增益 80 dB, 固定门槛电压 1 V, 对数门槛 30 dB. AE 实验在 1100 °C 下进行. 试样恒温氧化 1 h 后, 随炉冷却, 监测整个过程中的 AE 信号. 循环氧化实验在立式管式炉中进行, 样品在空气中 1100 °C 下保温 60 min, 迅速出炉至室温停留 10 min, 为一次循环. 在此期间用 Sartorius 天平 (0.01mg 精度) 称量试样质量, 以获得氧化增重随循环次数变化的动力学曲线. 氧化实验后采用 XRD、SEM/EDS 方法分析氧化物的成分、结构和形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环氧化动力学

从图 1 可以看出, 在整个循环过程中实验试样持续增重. 循环氧化过程中氧化膜没有剥落, 表明  $Ti_3SiC_2$  有良好的抗循环氧化性能.

### 2.2 XRD 和 SEM 分析

XRD 分析表明, 循环氧化后试样中的氧化产物主要是  $TiO_2$  和  $SiO_2$ . 试样表面的氧化产物呈等轴晶状, 表面氧化膜致密完整, 没有观察到氧化膜破裂 (图 2). EDS 分析出表面元素为 Ti 和 O, 因此氧化膜表层成分应为  $TiO_2$ . 氧化产物分成两层, 外层为较完整致密的  $TiO_2$  层, 内层由  $TiO_2$  和  $SiO_2$  两相混合物组成 (图 3). 颜色较深部分主要由  $SiO_2$  组成, 颜色较浅部分主要由  $TiO_2$  组成. 氧化膜结构的形成机理为: 在氧化过程中 Ti 原子向外扩散并在外层形成  $TiO_2$ , O 原子向基体扩散, Si 在晶格亚点阵中保持不动并被氧化, 生成的  $SiO_2$  与  $TiO_2$  形成内层的混合氧化物, C 原子向外扩散与氧反应生成 CO 或  $CO_2$  而逸出 [6].

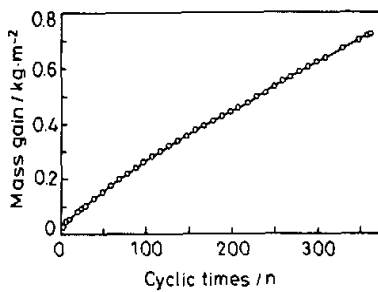


图 1 样品在 1100 °C 下的循环氧化动力学曲线

Fig.1 Mass change of sample during cyclic oxidation at 1100 °C in air

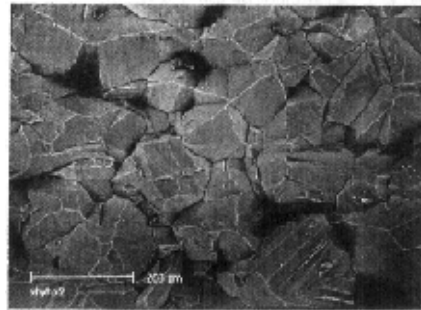


图 2  $Ti_3SiC_2$  循环氧化后样品的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of oxide scale on  $Ti_3SiC_2$  after cyclic oxidation

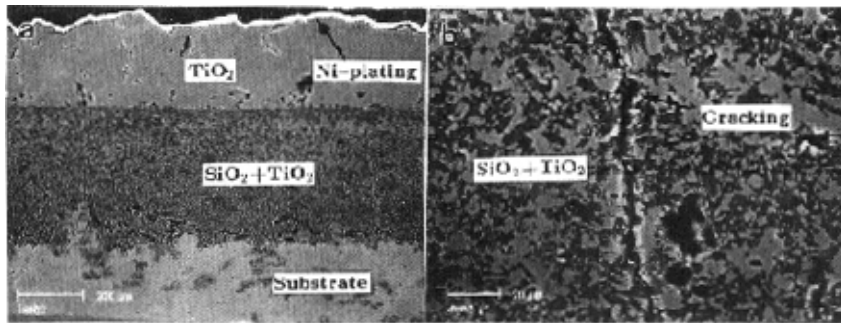


图 3  $Ti_3SiC_2$  循环氧化后的截面形貌 (a) 全图 (b) 部分放大形貌

Fig.3 Cross sections of oxide scale formed on  $Ti_3SiC_2$  after cyclic oxidation (a) general view, (b) enlarged view of (a)

氧化物内层有贯穿的裂纹(图3),在内层靠近基体处有许多孔洞,并形成一狭长带状空洞区域。孔洞的形成与空位扩散有关。氧化过程中Ti离子向外扩散,空位则以相反的方向向内迁移至基体/氧化膜界面。空位在界面附近沉积出来并集聚形成孔洞<sup>[7]</sup>。孔洞的出现并没有阻止基体的进一步氧化,这是因为在 $Ti_3SiC_2$ 的氧化过程中有CO和 $CO_2$ 产生,因此在空洞中形成含CO和 $CO_2$ 的混合气体,这些气体可以作为氧的载体,帮助氧在空洞中传输,因而即使形成了空洞氧化反应也能持续进行。

### 2.3 声发射测量

图4表明,在恒温氧化阶段没有声信号,在降温阶段有。声发射信号比较密集但强度比较弱,说明在降温阶段氧化膜产生了微裂纹。声发射实验表明样品首次循环后即出现了声信号,氧化膜内产生了裂纹。在循环氧化过程中样品没有质量损失,即在循环氧化过程中生成的氧化膜并没有剥落,表明 $Ti_3SiC_2$ 有良好的抗循环氧化性能。氧化膜的抗剥落性能主要取决于两个因素:氧化膜内应力和氧化膜与基体的结合强度。氧化膜内主要存在两种应力:生长应力和热应力。生长应力是在恒温氧化过程中由于氧化物生长而产生的,热应力则是在温度发生变化时由于基体和氧化膜热膨胀系数不匹配而产生的。AE实验结果表明,恒温阶段没有出现任何声信号,氧化膜所受生长应力相对较小,没有造成氧化膜破裂;而在冷却过程中出现了一些密集但强度较弱的声信号,说明此时氧化膜内产生快速增长的较大热应力,导致氧化膜产生微裂纹。

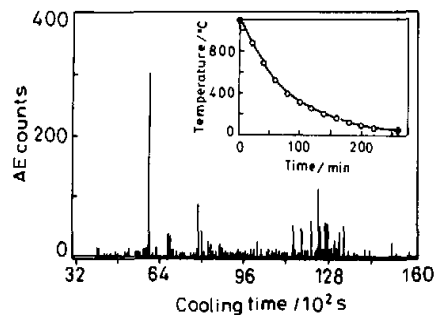


图 4 声发射计数与冷却时间的关系

Fig.4 Acoustic emission count vs cooling time obtained during cooling for  $Ti_3SiC_2$  oxidized for 1h at 1100 °C

假设  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  循环氧化后形成的氧化膜不产生裂纹, 氧化层与氧化层以及氧化层与基体之间保持平直与良好结合, 在氧化膜和基体内不发生应力释放过程; 设温度为  $T$ , 长度和厚度分别为  $L$ 、 $\xi$ 、 $\sigma$ 、 $E$ 、 $\alpha$  分别表征平均应力、杨氏模量及热膨胀系数, 下标 1、2、 $m$  分别表示氧化层 1、氧化层 2 和基体 (图 5); 当温度从  $T_0$  降至  $T$  时, 各层的热应力分别为  $\sigma_1 = \frac{L-L_1}{L_1} E_1$ ,  $\sigma_2 = \frac{L-L_2}{L_2} E_2$ , 和  $\sigma_3 = \frac{L-L_m}{L_m} E_m$ . 设每一瞬间试样内各力平衡, 则有  $2\sigma_1\xi_1 + 2\sigma_2\xi_2 + \sigma_m\xi_m = 0$ ,  $L_1 = L_0(1 + \alpha_1\Delta T)$ ,  $L_2 = L_0(1 + \alpha_2\Delta T)$  和  $L_m = L_0(1 + \alpha_m\Delta T)$ , 其中  $\Delta T = T - T_0 < 0$ . 根据以上各式并利用近似条件  $\alpha_1\Delta T \ll 1$ 、 $\alpha_2\Delta T \ll 1$  和  $\alpha_m\Delta T \ll 1$  ( $\alpha$  为  $10^{-6}$  数量级,  $\Delta T$  为  $10^{-3}$  数量级), 得到各层间受到的应力为  $\sigma_1 = \frac{2\xi_2 E_2(\alpha_2 - \alpha_1) + \xi_m E_m(\alpha_m - \alpha_1)}{2\xi_1 E_1 + 2\xi_2 E_2 + \xi_m E_m} E_1 \Delta T$ ,  $\sigma_2 = \frac{2\xi_1 E_1(\alpha_1 - \alpha_2) + \xi_m E_m(\alpha_m - \alpha_2)}{2\xi_1 E_1 + 2\xi_2 E_2 + \xi_m E_m} E_2 \Delta T$  和  $\sigma_m = \frac{2\xi_1 E_1(\alpha_1 - \alpha_m) + 2\xi_2 E_2(\alpha_2 - \alpha_m)}{2\xi_1 E_1 + 2\xi_2 E_2 + \xi_m E_m} E_m \Delta T$ .

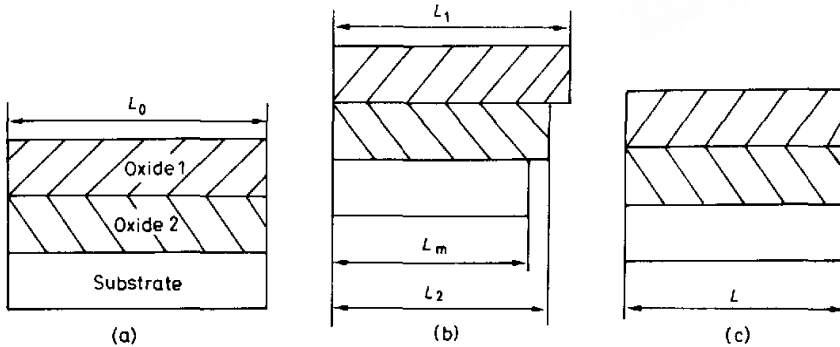


图 5 双层氧化膜的应力估算模型

(a) 氧化温度,  $T_0$ ; (b) 自由收缩状态,  $T < T_0$ ; (c) 实际状态,  $T < T_0$

Fig.5 A model for evaluation of thermal stress in two oxide layers (a) oxidation temperature,  $T_0$ , (b) free contraction,  $T < T_0$ , (c) real state,  $T < T_0$

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  的有关参量列于表 1. 内氧化层由  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  混合物构成, 假设该层为复合材料层, 估算出  $\alpha_2$  和  $E_2$ ,  $\alpha_c = \sum_i \alpha_i K_i V_i / \sum_i K_i V_i$  和  $E_c = \sum_i E_i V_i$ , 其中  $K_i = \frac{E_i}{3(1-2\mu_i)}$ ,  $K_i$  为体积模量,  $\mu_i$  为泊松比,  $V_i$  为  $i$  物质的体积分数. 取  $\text{SiO}_2$  的体积分数为 0.6,  $\text{TiO}_2$  为 0.4 并参照表 1 中的数据, 可计算出  $\alpha_2$  和  $E_2$  的值 (表 1), 氧化膜和基体的厚度通过 SEM 的截面图测量出来. 由以上各式和氧化物和基体材料所需的参量, 求得  $\sigma_1 = -64.2 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_2 = -307.6 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_m = 234.9 \text{ MPa}$ . 当  $\sigma < 0$  时, 所受的力为压应力;  $\sigma > 0$  时, 所受的力为张应力. 可见, 如若在循环氧化过程中形成的氧化膜完整, 则在降温过程中外层氧化物和内层氧化物都将受到压应力的作用, 尤其是内层的氧化物受到相对大得多的压应力. 当温度为 293~1573 K 时,  $\text{SiO}_2$  的抗压强度为 176~970 MPa, 温度为 293K 时  $\text{TiO}_2$  的抗压强度约为 245 MPa. 因此, 在冷却过程中氧化膜的内层必然产生裂纹以释放应力, 而外层氧化物则仅受较小的压应力, 不会使  $\text{TiO}_2$  层破裂. 在一次循环后的冷却过程中氧化膜产生微裂纹, 使得膜内应力释放, 氧化膜没有发生剥落. 由于裂纹在内氧化层产生, 没有特别加剧材料的氧化动力学.  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  属于陶瓷, 与氧化物的热膨胀的匹配性较好, 使得  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  上氧化膜的热应力数值相对要小. 尽管在内层氧化物与基体附近的大量孔洞损害界面结合强度, 但是热应力数值较小且内层膜形成贯穿裂

纹释放部分应力, 使膜内较小的应力不足以使氧化膜从基体表面剥离, 这是  $Ti_3SiC_2$  表现出较高的抗循环氧化性能的原因。

表 1 模型中各参数的值  
Table 1 Values of all parameters of the model

	$E/GPa$	$\alpha/K^{-1}$	$\xi/\mu m$
$Ti_3SiC_2$ (subs.)	320	$10 \times 10^{-6}$	1300
$TiO_2$ (oxid.1)	270	$9.1 \times 10^{-6}$	270
$SiO_2$	85	$3 \times 10^{-6}$	/
$TiO_2+SiO_2$ (oxid.2)	160	$7.54 \times 10^{-6}$	440

### 3 结 论

在 1100 °C 和室温下,  $Ti_3SiC_2$  在空气中循环氧化后, 表现出良好的抗剥落性能。氧化产物的外层为较完整致密的  $TiO_2$ , 内层为  $TiO_2$  和  $SiO_2$  的混合氧化物, 在内层氧化物中存在贯穿性裂纹。在一次循环冷却过程中, 氧化膜内即发生微裂纹。理论计算表明, 氧化物的内层受到的压应力足以使其产生裂纹。而外层所受应力很小, 不足以产生裂纹。计算的结果与实验吻合。

### 参 考 文 献

- 1 T.El-Raghy, A.Zavaliangos, M.W.Barsoum, S.Kalidindi, J.Am.Ceram.Soc., **80**(2), 513(1997)
- 2 C.Racault, F.Langlais, R.Naslain, J.Mat.Sci., **29**, 3384(1994)
- 3 N.F.Gao, Y.Miyamoto, J.Mater.Sci., **34**, 4385(1999)
- 4 M.W.Barsoum, Tamer El-Raghy, J.Am.Ceram.Soc., **79**(7), 1953(1996)
- 5 Y.Zhou, Z.Sun, S.Chen, Y.Zhang, Mat.Res.Innovat., **2**, 142(1998)
- 6 M.W.Barsoum, Tamer El-Raghy, J.Electrochem.Soc., **144**(7), 2508(1997)
- 7 ZHU Rizhang(朱日彰), HE Yedong(何业东), QI Huibin(齐慧滨), *High Temperature Corrosion and Materials for High Temperature Corrosion Resistance* (高温腐蚀及耐高温腐蚀材料)(in Chinese)[M] (Shanghai(上海), Science and Technology Press(上海科学技术出版社), 1995) p.122
- 8 H.E.Evans, International Materials Reviews, **40**(1), 1(1995)

# Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>氧化膜的抗循环氧化行为

作者: [刘光明](#), [李美栓](#), [周延春](#), [张亚明](#)  
作者单位: [中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家, 联合, 实验室](#)  
刊名: [材料研究学报](#) [ISTIC](#) [EI](#) [PKU](#)  
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH](#)  
年, 卷(期): 2002, 16(3)  
引用次数: 6次

## 参考文献(8条)

1. [T El-Raghy, A Zavaliangos, M W Barsoum, S. Kalidindi](#) [查看详情](#) 1997(02)
2. [C Racault, F Langlais, R Naslain](#) [查看详情](#) 1994(29)
3. [N F Gao, Y Miyamoto](#) [查看详情](#) 1999(34)
4. [M W Barsoum, Tamer El-Raghy](#) [查看详情](#) 1996(07)
5. [Y Zhou, Z Sun, S Chen, Y. Zhang](#) [查看详情](#) 1998(02)
6. [M W Barsoum, Tamer El-Raghy](#) [查看详情](#) 1997(07)
7. [朱日彰, 何业东, 齐慧滨](#) [高温腐蚀及耐高温腐蚀材料](#) 1995
8. [H E Evans](#) [查看详情](#) 1995(01)

## 相似文献(1条)

1. 期刊论文 [刘光明, 李美栓, 张亚明, 周延春](#) [Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>表面渗硅涂层的抗高温氧化性能](#) - [中国有色金属学报](#) 2002, 12(4)

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1100℃和1200℃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, 1100℃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1100℃下空气中循环氧化时, 经400次循环后涂层已基本失效.

## 引证文献(6条)

1. [唐会毅, 朱德贵, 刘博, 孙红亮](#) [Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-64vol%SiC复相陶瓷高温氧化机理研究](#)[期刊论文]-[无机材料学报](#) 2009(4)
2. [陈福, 赵恩录, 张文玲, 苟金芳, 曾雄伟](#) [新型层状陶瓷Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的研究进展](#)[期刊论文]-[现代技术陶瓷](#) 2006(4)
3. [陈福, 赵恩录, 曾雄伟, 邢利](#) [新型层状陶瓷Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的研究进展](#)[期刊论文]-[陶瓷科学与艺术](#) 2006(5)
4. [陈福, 方万标, 赵恩录, 张文玲, 苟金芳, 曾雄伟](#) [高性能陶瓷材料Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的研究进展](#)[期刊论文]-[陶瓷](#) 2006(12)
5. [李翀, 赫小东, 朱春城, 柏跃磊](#) [三元层状陶瓷Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的高温氧化行为](#)[期刊论文]-[材料工程](#) 2006(z1)
6. [李云](#) [五种镍基高温合金的高温氧化、热腐蚀及其防护涂层的研究](#)[学位论文]博士 2004

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_clyjxb200203009.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_clyjxb200203009.aspx)

下载时间: 2010年5月27日