

Ti₃SiC₂ 基复合材料中第二相对抗氧化性能的影响

闫文青¹, 张建强², 刘 升¹

(1. 武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;
2. 武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430072)

摘 要: 利用钨极氩弧熔敷技术以钛合金为基底制备了 Ti₃SiC₂ 基复合材料, 研究了第二相对复合材料抗氧化性能的影响. 高温氧化试验分析结果表明, 样品在 1 100 ℃ 以下的抗氧化性良好; 当温度升高到 1 200 ℃ 时, 复合材料的氧化速率变得迅速, 符合抛物线-线性氧化规律. XRD, SEM 和 EDS 分析结果表明, 复合材料中的主要物相为 Ti₃SiC₂, 第二相为 TiB₂, SiC 和 TiSi₂ 相, 并且均匀分布在 Ti₃SiC₂ 基体中. 热力学分析结果表明, TiB₂ 和 SiC 相作为第二相可以提高 Ti₃SiC₂ 的抗氧化性, 而 TiSi₂ 相作为第二相则降低 Ti₃SiC₂ 的抗氧化性.

关键词: Ti₃SiC₂ 基复合材料; 钨极氩弧熔敷技术; 第二相; 抗氧化性

中图分类号: TG 401 **文献标识码:** A **doi:**10.12073/j.hjxb.20151218003

0 序 言

Ti₃SiC₂ 陶瓷材料具有高温塑性和可机械加工性, 但 Ti₃SiC₂ 的抗高温氧化性不高^[1]. 通过热力学分析得出, 制备 Ti₃SiC₂ 材料时常伴随着各种第二相出现, 如 TiC, SiC, TiSi₂, Ti₅Si₃ 等^[2], 进而对 Ti₃SiC₂ 基复合材料的使用性能产生影响.

钨极氩弧焊的电弧具有温度高的特点, Hadji 等人^[3] 利用钨极氩弧焊接工艺实现了 Ti₃SiC₂ 与钛的连接, 并对界面的微观组织进行了研究. 宋思利等人^[4] 采用钨极氩弧熔敷技术在普通碳钢上获得综合性能优异的 TiC 颗粒增强熔覆层. 文中以钛合金为基底, 采用氩弧熔敷技术制备 Ti₃SiC₂ 基复合材料, 分析各相对基体材料抗氧化性的影响规律.

1 试验方法

Ti, Si, SiC, TiB₂ 和石墨粉(摩尔比为 Ti: Si: C: SiC: TiB₂ = 3.5: 1.5: 2: 0.5: 0.2) 经过球磨 2 h 混合后, 在粘接剂的辅助下制备成直径为 5 mm 的圆柱形熔敷条坯料. 以钛板(牌号为 TA7) 为基底, 利用钨极氩弧热熔化坯料形成厚度约 3 mm 和宽度约为 10 ~ 12 mm 的熔覆层. 熔敷过程中用氩气拖罩进行保护, 避免熔覆层被氧化. 熔敷前必须对工件表面至少 20 mm 范围内的氧化膜、油脂及水分等进行清除. 双层熔敷工艺见图 1. 焊机型号为 WSME-630

(山东奥太) 逆变交直流脉冲氩弧焊机, 熔敷工艺参数为: 直流电流(打底层 240 A, 熔覆层 350 A); 电弧电压(打底层 18 V, 熔覆层 22 V); 熔敷速度(打底层 25 cm/min, 熔覆层 10 cm/min); 钨极直径 4 mm; 气体流量 15 L/min; 送丝角度 45°.

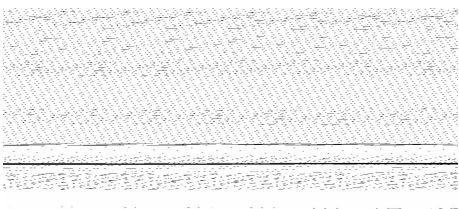


图 1 双层熔敷示意图
Fig. 1 Schematic diagram of double deposition

从熔覆层中切取 5 个尺寸为 6 mm × 6 mm × 1.5 mm 的试样. 每个小试样经过抛光和超声波清洗后, 分别在 900 ~ 1 200 ℃ 进行 20 h 抗氧化试验. 氧化试验前后样品的称重使用精度为 10⁻⁷ kg 的电子天平, 利用型号为 AI-518/518p5 的电阻加热式热处理炉进行空气中抗高温氧化试验. 使用型号为 Xpertpro 的 X 射线衍射仪进行物相检测. 使用带有元素能谱分析仪的场发射扫描电子显微镜观察和分析(型号为 Nova400NanoSEM) 样品的微观形貌和成分.

2 熔覆层的物相组成和微观组织

2.1 物相组成
图 2 为熔覆层表面的 XRD 图谱, 可见主要包括

四种物相:Ti₃SiC₂, TiSi₂, SiC 和 TiB₂. 各物相的体积分数使用以下公式^[5]计算,即

$$V_i = \frac{M_i}{M_\alpha + M_\beta + M_\gamma + \dots}, M_j = \sum_j^n \frac{I_j}{R_j} \quad (1)$$

式中: n 是给定相(hkl) 面的数量; i 表示某一相; j 表示求 i 相累积强度与理论强度比值时, i 相出现衍射峰的个数; V 是体积分数; I 是累积强度; R 是理论强度; M 是累积强度与理论强度的比值; α, β, γ 代表材料中存在的物相. 计算所用到的 I 和 R 值见表 1. 由式(1) 计算得出各相所占的体积分数分别为:72.8% Ti₃SiC₂, 12.8% TiSi₂, 5.4% SiC, 9.0% TiB₂.



图 2 熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern on the surface of sample

表 1 计算所用到的 I (a. u.) 和 R (%) 的值
Table 1 Values of I and R for caculation

Ti ₃ SiC ₂		TiSi ₂		SiC		TiB ₂	
I	R	I	R	I	R	I	R
1.12	5	16.51	70.6	18.08	100	15.18	55
100	100	0.1	3.3	1.20	25	4.09	100
8.27	20	2.86	42.9	—	—	1.09	16
1.05	5	1.02	13.5	—	—	—	—
2.89	15	1.1	8.2	—	—	—	—
23.14	35	—	—	—	—	—	—
2.00	10	—	—	—	—	—	—
1.02	10	—	—	—	—	—	—
1.39	15	—	—	—	—	—	—

2.2 微观形貌

熔覆层的微观组织分布见图 3, 图中长板条状的浅色区域为 Ti₃SiC₂ 组织, 板条之间为 TiSi₂(C_x) 固溶体, 黑色不规则区域为 SiC 组织, 深灰色长棒状的区域为 TiB₂, 这些微区的 EDS 元素能谱分析数据见表 2. TiB₂ 棒条区域的长度约为 30~50 μm, 由图可见长棒条状的 TiB₂ 组织对 Ti₃SiC₂ 相的长大起阻碍

作用, 板条状的 Ti₃SiC₂ 相的长宽比明显增加, 在不同的方向上成束分布, 具有明显的位向性.

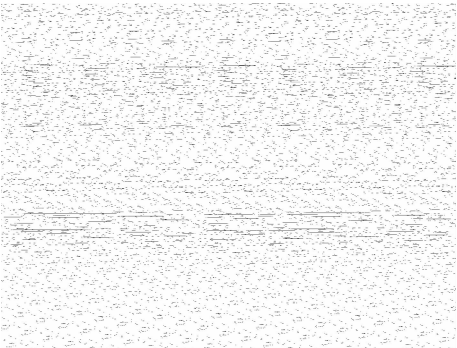


图 3 样品的 SEM 微观组织

Fig. 3 SEM microstructure of sample

表 2 样品中不同微区的 EDS 元素能谱数据
Table 2 EDS datas for different zones of sample

成分	原子分数 a (%)			
	Ti	Si	C	B
Ti ₃ SiC ₂	44.55	16.16	39.29	—
TiSi ₂	29.82	58.38	11.80	—
SiC	—	48.29	51.71	—
TiB ₂	35.51	—	—	64.49

3 熔覆层的氧化

3.1 氧化动力学

图 4 给出了样品单位面积氧化增重以及单位面积氧化增重的平方与时间的关系. 由图 4a 可见, 在 1 100 ℃ 以下, 样品的抗氧化性良好. 当温度升高到 1 200 ℃ 时, 样品的氧化行为变得非常迅速. 分析图 4b 发现, 样品在 1 200 ℃ 氧化 9 h 后, 单位面积的氧化增重与时间的关系基本呈抛物线关系, 符合经典的受扩散控制的氧化动力学规律, 即

$$(\Delta W/A)^2 = K_p t \quad (2)$$

式中: ΔW 为样品氧化后的增重; K_p 是抛物线速率常数; t 是氧化时间; A 是氧化层的面积.

3.2 氧化机制及第二相对抗氧化性能的影响

经过 1 100 ℃/2 h 和 1 100 ℃/20 h 氧化后的样品, 分别进行物相 XRD 检测和横截面微观组织及元素线扫描 EDS 检测, 分析其氧化机制. 从图 5 可见样品在 1 100 ℃/2 h 氧化后, 由 TiO₂ 和 SiO₂ 的混合物组成, 而在 1 100 ℃ 经过 20 h 氧化后则由单一的 TiO₂ 组成. 从图 6 可见, 随着氧化时间的延长, 氧化层的厚度增加, 样品外层从 TiO₂ 和 SiO₂ 的混合物变为单一的 TiO₂. 在高温氧化过程中, Ti₃SiC₂ 的氧化

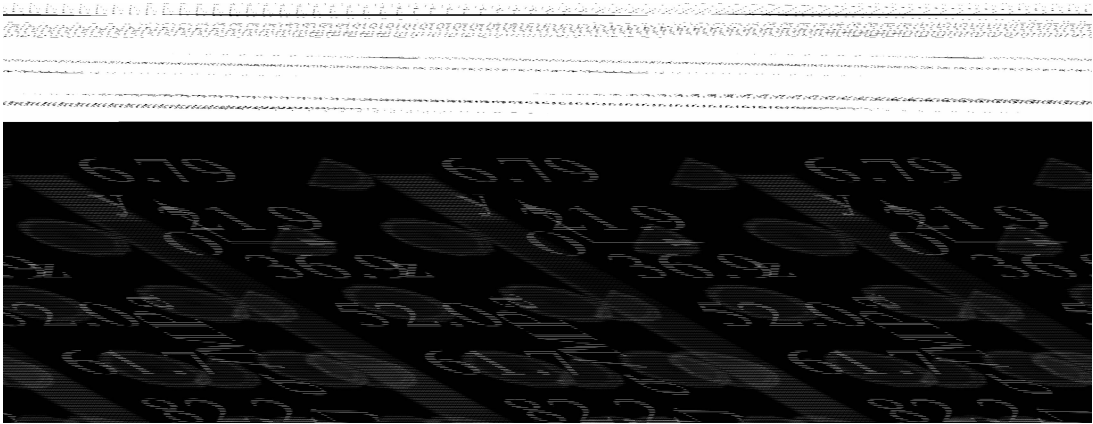


图 4 样品的氧化动力学曲线和单位面积增重的平方与时间的关系(空气中 900 ~ 1 200 °C)

Fig. 4 Oxidation kinetic curves and square of weight gain per unit area versus time of samples in air at 900 ~ 1 200 °C

通过 Ti 和 C 原子向外扩散,O 原子向内扩散,Si 原子原位氧化的扩散氧化机制所控制. 所以随着时间的延长,通过 Ti 原子向外扩散和 O 原子向内扩散,外层最终由单一的 TiO₂组成. 而内层通过 O 原子的向内扩散及 Si 原子原位氧化形成 TiO₂和 SiO₂的混合物.

Ti₃SiC₂的扩散氧化反应为

$$1/5\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3/5\text{TiO}_2 + 1/5\text{SiO}_2 + 2/5\text{CO}(\text{g}) \tag{3}$$

样品中第二相为 TiSi₂, SiC 和 TiB₂ 三种. 在氧化过程中,第二相的氧化按照下列反应进行,即

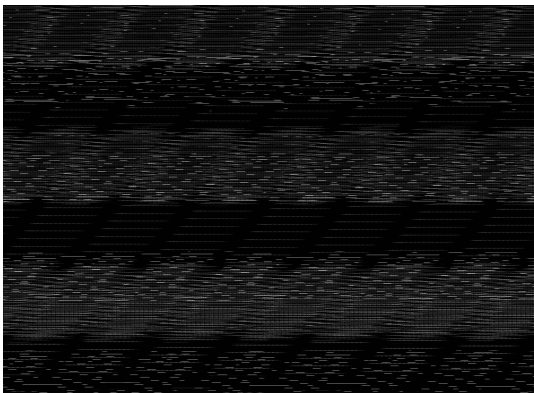
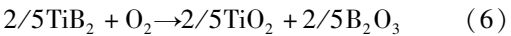
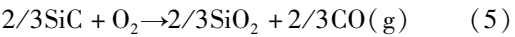
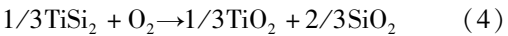


图 5 样品在 1 100 °C/2 h 和 1 100 °C/20 h 氧化后的 XRD 图

Fig. 5 XRD pattern of sample at 1 100 °C/2 h and 1 100 °C/20 h, respectively

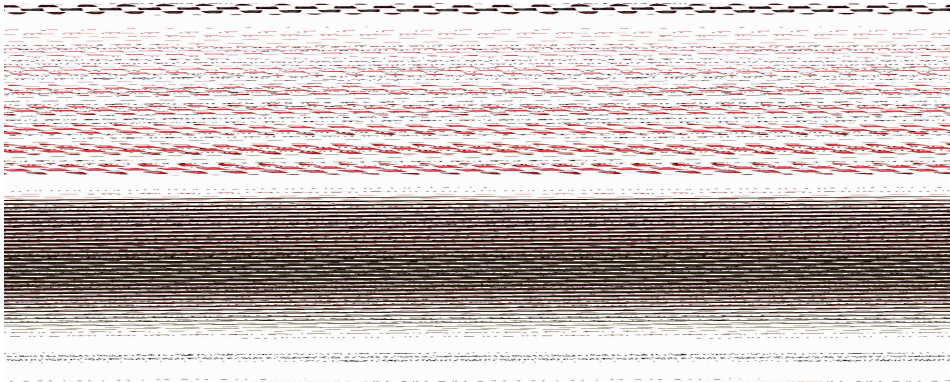


图 6 样品分别在 1 100 °C/2 h 和 1 100 °C/20 h 氧化后的横截面微观组织 EDS 元素线分布

Fig. 6 SEM micrographs and EDS elemental distribution of cross section of the oxidation scales of sample for 2 h at 1 100 °C and 20 h at 1 100 °C, respectively

SiC 在形成致密的 SiO₂氧化膜时,氧化速率非常缓慢^[6],因此 SiC 与 Ti₃SiC₂形成复合材料可以有效提高复合材料的抗氧化性能. Yang 等人^[7]研究指出随着TiB₂的含量增加,(TiB₂ + TiC)/Ti₃SiC₂的

抗氧化性提高. 由于 B₂O₃的熔点只有 450 °C,因此在高温氧化过程中内层的小孔成为 B₂O₃蒸发的通道而导致氧化层中 B 元素消失,因此在 XRD 和 EDS 元素线扫描检测分析过程中,没有检测到 B 元素.

根据热力学原理计算得出 Ti_3SiC_2 , TiB_2 , TiSi_2 和 SiC 发生氧化时自由能变化, 见式(7) ~ 式(10) (单位: J), 计算所用的参数来自参考文献[8-9], 即

$$\Delta G_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} = -671\,088 + 81.464T \quad (7)$$

$$\Delta G_{\text{TiB}_2} = -756\,534 + 174.74T \quad (8)$$

$$\Delta G_{\text{TiSi}_2} = -834\,987 + 177.359T \quad (9)$$

$$\Delta G_{\text{SiC}} = -589\,721 + 53.164T \quad (10)$$

根据式(7) ~ 式(10)分别计算了在相同氧气压下, Ti_3SiC_2 , TiSi_2 , SiC 和 TiB_2 不同温度下被氧化的反应 Gibbs 自由能的变化, 如图 7 所示, 可知 TiSi_2 的氧化反应 Gibbs 自由能的变化最低, 所以相同条件下, TiSi_2 比 SiC 和 TiB_2 更容易被氧化, 故 Ti_3SiC_2 复合材料中存在 TiSi_2 相时会恶化复合材料的抗氧化性能. 图中可见在 1 450 K 高温氧化过程中, SiC 和 TiB_2 的氧化物形成 Gibbs 自由能明显高于 Ti_3SiC_2 被氧化时的 Gibbs 自由能的变化, 因此从热力学的观点看, SiC 和 TiB_2 与 Ti_3SiC_2 形成复合材料也有利于提高 Ti_3SiC_2 的抗氧化性. 因此如果能够降低或消除样品中的 TiSi_2 相, 则会进一步提高熔覆层复合材料的抗氧化性能.

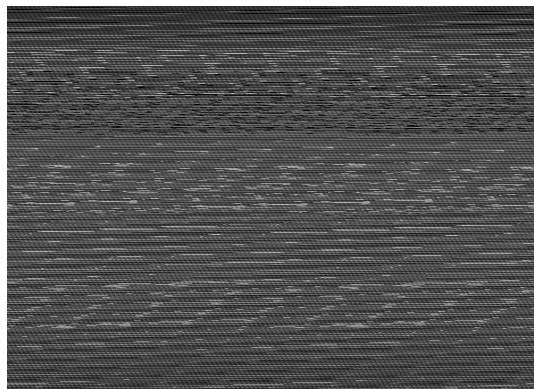


图 7 氧化反应的 Gibbs 自由能的变化

Fig. 7 Change of Gibbs energy of oxidation reaction

4 结 论

(1) 采用氩弧熔覆法制备的 Ti_3SiC_2 基熔覆层复合材料, 在 1 100 °C 以下的抗氧化性良好, 当温度升高到 1 200 °C 时, 9 h 以内氧化行为符合抛物线规律, 超过 9 h 呈线性氧化规律.

(2) 熔覆层中的第二相对 Ti_3SiC_2 的抗氧化性能产生不同的影响, 热力学分析结果表明, 在 900 ~ 1 200 °C 范围内, SiC 和 TiB_2 可提高 Ti_3SiC_2 的抗氧化性, 而 TiSi_2 相降低 Ti_3SiC_2 的抗氧化性.

参考文献:

- [1] Radhakrishnan R, Williams J J, Akinc M. Synthesis and high-temperature stability of Ti_3SiC_2 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 285(1): 85-88.
- [2] 闫文青, 张建强, 刘 升. 氩弧熔覆 Ti-Si-C 系陶瓷涂层中物相的热力学预测[J]. *焊接学报*, 2017, 38(5): 108-111. Yan Wenqing, Zhang Jianqiang, Liu Sheng. Thermodynamic prediction for phases of ceramic coatings in Ti-Si-C system by argon arc depositing[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2017, 38(5): 108-111.
- [3] Hadji Y, Tricoteaux A, Ben Ghorbal M G, *et al.* Microstructure and microindentation of Ti_3SiC_2 -Titanium filler brazed joints by tungsten inert gas (TIG) process [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(9): 7290-7294.
- [4] 宋思利, 邹增大, 王新洪, 等. 多层氩弧熔敷含 TiC 颗粒增强涂层的微观组织及耐磨性能[J]. *焊接学报*, 2007, 28(4): 33-37. Song Sili, Zou Zengda, Wang Xinhong, *et al.* Microstructure and wear resisting property of TiC particle reinforced coatings cladded by TIG welding with multiple layer [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2007, 28(4): 33-37.
- [5] Kero I, Tegman R, Antti M L. Effect of the amounts of silicon on the in situ synthesis of Ti_3SiC_2 based composites made from TiC/Si powder mixtures [J]. *Ceramics International*, 2010, 36(1): 375-379.
- [6] Tong X H, Okano T, Ikeki T, *et al.* Synthesis and high temperature mechanical properties of Ti_3SiC_2 /SiC composites [J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(12): 3087-3090.
- [7] Yang J, Pan L M, Gu W, *et al.* Oxidation behavior and kinetics of in situ ($\text{TiB}_2 + \text{TiC}$)/ Ti_3SiC_2 composites in air [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 159-168.
- [8] 梁英教, 车荫唱. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [9] Du Y, Schuster J C. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(1): 197-203.

作者简介: 闫文青, 女, 1977 年出生, 博士, 副教授. 主要从事金属和复合材料连接方面的科研和教学工作. 发表论文 10 余篇. Email: yanwenqing77@163.com