

Ti₃AlC₂ 循环氧化表面氧化膜的结构和结合强度

Microstructures and Adhesion of Oxide Scale
Formed on Ti₃AlC₂ After Cyclic Oxidation

周媛, 李玉祥, 钱旭坤, 吴华夏

(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

ZHOU Yuan, LI Yu-xiang, QIAN Xu-kun, WU Hua-xia

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University
of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

摘要: 采用扫描电镜和超声-划痕法研究了 Ti₃AlC₂ 在 650~950℃ 范围抗循环氧化后的表面、截面形貌和膜基结合强度。结果表明: 经历 40 次循环之后, Ti₃AlC₂ 在 650℃ 存在反氧化现象; 在 750~950℃ 氧化动力学属于抛物线型, 同时表面形成平坦、致密和无微裂纹的氧化膜, 该氧化膜能够有效阻挡 O 的向内扩散以及 Ti 和 Al 的向外扩散, 氧化膜和基体结合良好, 并且出现分层现象, 其结合强度均大于 50mN。

关键词: Ti₃AlC₂; 氧化膜; 形貌; 结合强度

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)09-0014-05

Abstract: The surface, section morphology and adhesive strength of anticyclic-oxidized Ti₃AlC₂ were analyzed by SEM and ultrasound scratch method at 650-950℃. The results show that after 40-cycle oxidation the abnormal oxidation occurs at 650℃. At 750-950℃ the oxidation kinetics follows a parabolic rate law and the flat, dense and microcrack-free oxide scales are formed which can effectively impede the inner-diffusion of O and the outer-diffusion of Ti and Al, protect the substrate of Ti₃AlC₂, well adhesive to the substrate and demixing, the adhesive strength is greater than 50mN.

Key words: Ti₃AlC₂; oxide scale; morphology; adhesive strength

Ti₃AlC₂ 是 MAX 相三元化合物的重要一员, 同时它也表现出金属和陶瓷的许多优良性能^[1-8], 因而引起人们的广泛关注。类似于金属材料, 它具有较低的维氏显微硬度(2~5MPa, 载荷是 0.5~3N)^[3], 因而可以利用传统刀具进行切削加工, 这一点与传统的脆性陶瓷相比有很大的不同; 它还具有很高的热导率($9.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[1] 和电导率($2.75 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)^[3], 室温下电导率几乎是纯 Ti 的两倍; 非常高的断裂韧性($7.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)^[3], 良好的抗热震性能, 在 600~1200℃ 温度范围内, 进行水淬后残余强度表现出先降低后升高的趋势^[4]。像陶瓷材料一样, 它具有较高的弹性模量(297.5MPa)^[2], 优良的抗氧化性能^[3,5], 在 800~1300℃ 范围内, 氧化动力学曲线符合抛物线规律; 此外它具有耐碱腐蚀性能, 在常见的 NaOH 和 KOH 等碱性溶液中的腐蚀速率较低, 同时具有较低的密度(理论密度 4.21 g/cm^3)^[2]。这些优良的性能使得 Ti₃AlC₂ 在高温领域具有很大的潜在应用。

作为高温材料, 抗氧化性能是除高温强度、化学稳

定性和抗蠕变外又一重要性能。抗氧化性能的优劣直接决定高温构件的使用寿命, 因而引起了众多科研工作者极大的兴趣。材料抗氧化行为具体可以分为两种形式: 恒温抗氧化行为和循环抗氧化行为。目前关于单相 Ti₃AlC₂^[3] 和 Ti₃AlC₂ 复合材料^[5,6] 的恒温抗氧化行为的研究较多, 而且已经研究得很深入; 而关于 Ti₃AlC₂ 的抗循环氧化行为的报道比较少, 并且不系统。众所周知, 材料表面氧化膜的完整性以及氧化膜与基体的结合强度对材料抗循环氧化能力起着非常关键的作用。由于 Ti₃AlC₂ 循环氧化动力学已经被研究^[5], 因而本工作主要采用扫描电镜和超声-划痕法对 Ti₃AlC₂ 在 650~950℃ 范围抗循环氧化后的表面、截面形貌和膜基结合强度进行研究, 为 Ti₃AlC₂ 的实际应用提供参考。

1 实验

1.1 Ti₃AlC₂ 的循环氧化实验

抗循环氧化实验所用的试样从燃烧合成产物的

中部线切割,然后用砂纸磨到 1200#,最后在丙酮中清洗去脂。在 650,750,850,950℃ 对 Ti₃AlC₂ 的抗循环氧化行为进行研究,实验在 SPJX-4-13 型加热炉中完成。试样尺寸为 3mm×4mm×36mm,在加热炉中预定温度下保温 1h,迅速取出后在空气中冷却 10min,定义为一个循环。在每个温度点进行 40 次循环。

1.2 氧化膜形貌及结合强度测试

利用 QUANTA-200 型扫描电子显微镜(SEM)观察氧化膜的显微形貌,加速电压为 20kV。氧化膜与 Ti₃AlC₂ 基体的结合强度的测量是在装有金刚石压头 WS-2002 型划痕仪上进行,其基本思路是用一个一定顶角的锥形金刚石压头在膜表面以一定的速度滑动,同时以一定的载速逐渐施加压力(载荷)。当载荷达到一定数值时,膜开始破裂或剥离,这一载荷称为临界载荷,用于衡量膜基结合力的大小。为了避免设备因素的影响,测试在相同的划痕速度和加载速率下进行。采用声信号法、摩擦力曲线法和显

微镜观察法相结合的方式,综合评定后确定膜基结合强度的大小。

2 结果分析与讨论

2.1 氧化动力学

图 1 是 Ti₃AlC₂ 在 650~950℃ 的循环氧化动力学曲线。图 1(a)给出了单位面积质量增加与循环次数之间的关系,可以看出在 750~950℃ 范围内,氧化增重随着循环次数的增加而缓慢增加,在最高温度 950℃ 经历 40 次循环氧化后,试样最终的质量增加仅为 $1.1 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$,这说明 Ti₃AlC₂ 具有非常好的抗循环氧化能力。而在 650℃ 时,出现一个奇怪的现象:650℃ 经历循环氧化后最终的质量增加比 750℃ 时的质量增加大,说明在 650℃ 出现了反常氧化现象,直观看 650℃ 时的氧化动力学曲线近似线性规律,表明在低温 650℃ 时 Ti₃AlC₂ 的氧化由化学反应控制,材料的抗循环氧化能力差。

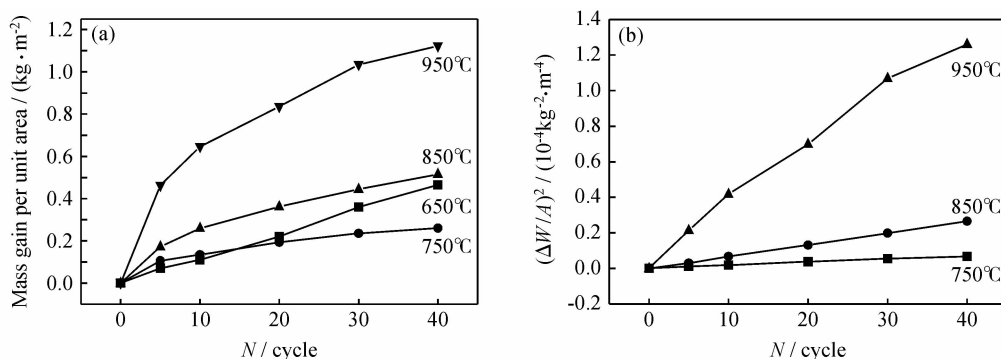


图 1 Ti₃AlC₂ 在 650~950℃ 的循环氧化动力学曲线 (a)单位面积质量增加与循环次数之间的关系;

(b)单位面积质量增加的平方与循环次数之间的关系

Fig. 1 The cyclic-oxidation kinetics of Ti₃AlC₂ at 650-950°C (a) plot of mass gain per unit surface area versus number of cycles; (b) square of the corresponding mass gain per unit surface area as a function of number of cycles

为了进一步研究 Ti₃AlC₂ 试样在 750~950℃ 的氧化动力学,首先假定在此温度范围内符合抛物线规律。众所周知,材料的氧化动力学如果符合抛物线规律,就推断出材料的氧化是通过氧化膜的离子扩散控制,其氧化动力学曲线可以表示为:

$$(\Delta W/S)^2 = K_p t + C \quad (1)$$

式中: $\Delta W/S$ 为单位面积的质量增加 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$); K_p 为抛物线速率常数 ($\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$); t 为氧化时间 (h); C 为常数。

图 1(b)给出了单位面积质量增加的平方与循环次数之间的关系。可以看出 $(\Delta W/S)^2$ 与 t 近似呈线性关系,这证实了在 750~950℃ 范围内试样的氧化动力学曲线遵循抛物线规律;同时也暗示在此温度范围

内,试样表面生成了保护性的氧化膜。氧化动力学从 650℃ 的直线规律到 750~950℃ 范围的抛物线规律的转变,说明试样的氧化由低温时的化学反应控制转变到高温时的扩散控制。由上述可以看出, Ti₃AlC₂ 的氧化速率并不完全受温度控制。

2.2 氧化膜形貌和成分分析

图 2 给出了 Ti₃AlC₂ 在经历 40 次循环氧化后表面氧化膜的形貌。可以看出氧化膜形貌随着温度的升高不断变化。在 650℃ 时,氧化物表面凹凸不平。根据能谱结果可以确定凸起部分为 TiO₂,位于底部的是 Al₂O₃。随着温度的升高,氧化膜表面变得越来越平整。当温度达到 950℃ 时表面的 TiO₂ 和 Al₂O₃ 出现烧结的典型形貌,并且彼此连接在一起,已经很难从形

貌上分开。并且 650~950℃ 范围内形成的氧化膜均比较致密、无微裂纹与剥落区。因而在循环氧化过程中，

该氧化膜能够起到阻挡作用，延缓 Ti 和 Al 的向外扩散以及 O 的向内扩散，起到保护 Ti_3AlC_2 基体的作用。

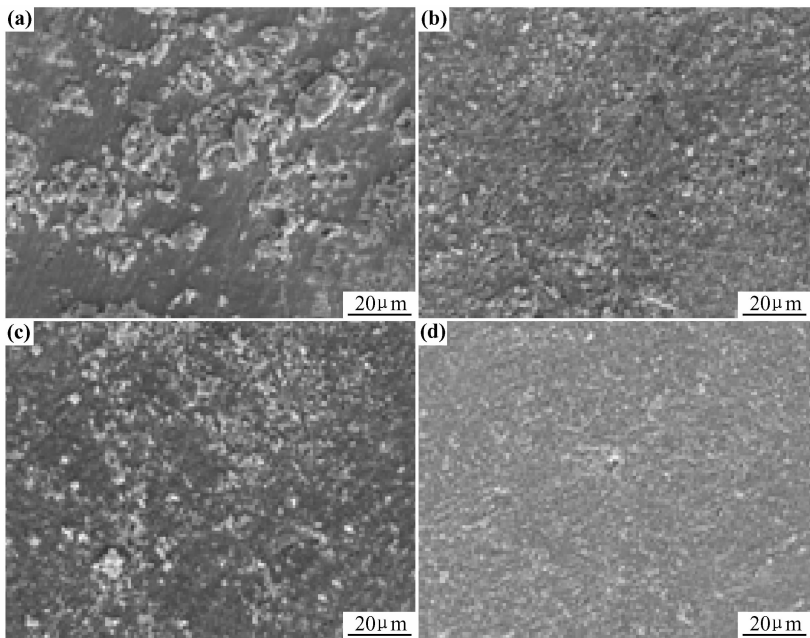


图 2 不同温度下 Ti_3AlC_2 表面氧化膜的形貌 (a)650℃ ;(b)750℃ ;(c)850℃ ;(d)950℃
Fig. 2 Morphologies of the oxide scales formed on Ti_3AlC_2 at various temperatures
(a)650℃ ;(b)750℃ ;(c) 850℃ ;(d)950℃

为了进一步研究 Ti_3AlC_2 的表面氧化膜，对 750℃ 试样经历 40 次循环氧化后断口形貌进行观察，如图 3 所示。从图 3(a)可以看出表面氧化膜保持完整并且与 Ti_3AlC_2 基体结合良好，界面处没有微裂纹存在。图 3(b)是在 750℃ 循环氧化后抛光截面

的形貌，可以看出氧化膜发生了分层现象。以上现象说明尽管循环氧化实验对 Ti_3AlC_2 及表面氧化膜产生巨大的热冲击，但氧化膜仍然能够保持与 Ti_3AlC_2 基体良好的结合，说明该氧化膜具有良好的抗热震性能。

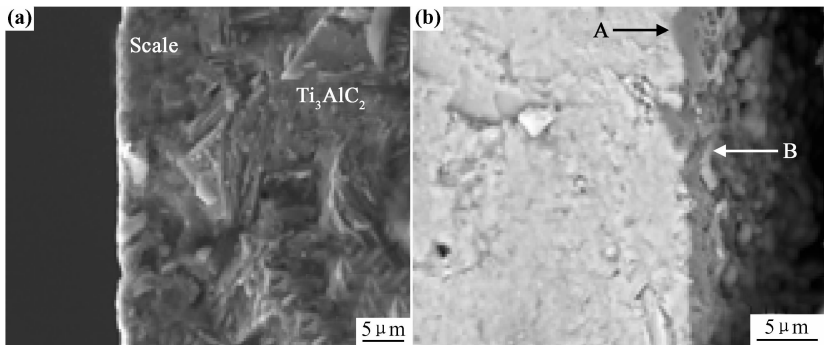


图 3 750℃ Ti_3AlC_2 试样的截面形貌 (a)断裂层表面 ;(b)抛光层表面
Fig. 3 Morphologies of the oxide scales formed on Ti_3AlC_2 at 750℃ (a)fracture surface ;(b)polished surface

图 4 (a), (b) 分别是图 3(b) 中 A 点和 B 点的能谱图，可以确定外部非连续分布的是 TiO_2 (图 3(b) 浅灰色部分) 层，内部连续分布的是 Al_2O_3 (图 3(b) 深灰色部分) 层，说明已经产生了明显的分层现象。以往对 Ti_3AlC_2 在恒温 (500, 600℃)^[7] 和循环氧化 (550℃)^[3] 实验发现氧化膜并未发生分层现象，即 Al_2O_3 和 TiO_2

均匀地分散在氧化膜中生长。同时 Ti_3AlC_2 表面的氧化膜发生开裂和剥落，氧化膜疏松多孔并且与基体界面处存在裂纹。此外还发现造成这一现象的原因是氧化生成锐钛矿型的 TiO_2 ，由于发生体积膨胀而产生的巨大应力。本研究中虽然也生成了 TiO_2 ，但是氧化膜发生了明显的分层现象，对减小应力，提高膜基结合强

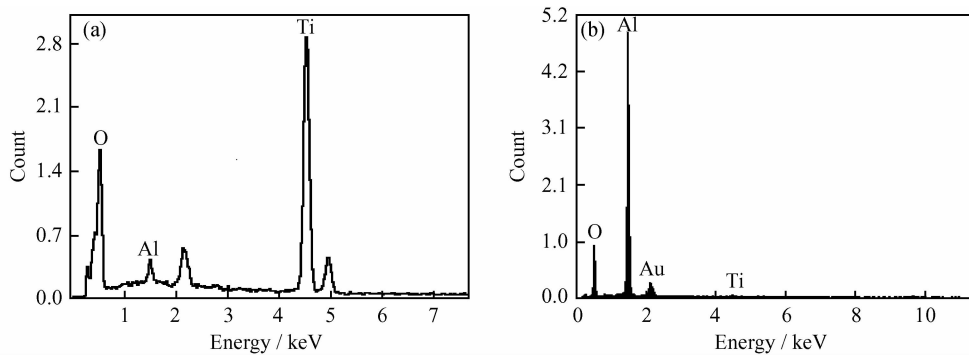


图4 图3(b)的能谱图 (a)A点;(b)B点

Fig. 4 EDS result of fig. 3(b) (a)A point;(b)B point

度起到了非常关键的作用。

2.3 膜基结合强度

图5给出划痕法测量 Ti₃AlC₂ 表面氧化膜结合强度时,压头在表面留下的划痕。从图5可以看到有犁

沟存在;随着加载的进行,犁沟变得越来越宽。图5(b)是图5(a)方框的放大部分,可以看到划痕两侧的氧化膜发生剥落,但未观察到裂纹,因此 Ti₃AlC₂ 表面氧化膜的划痕属于剥落型。

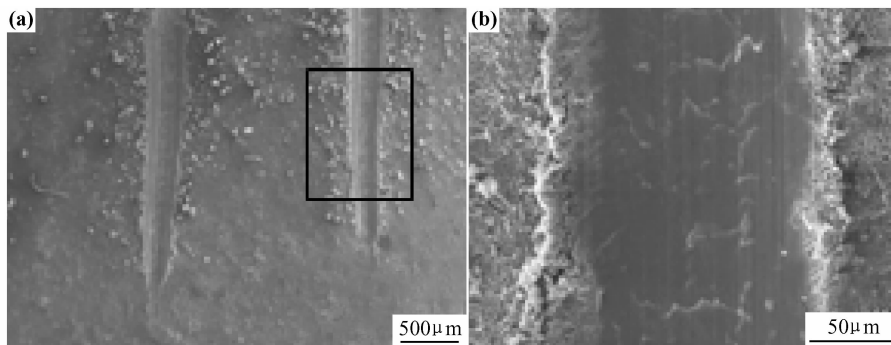
图5 Ti₃AlC₂ 表面氧化膜划痕形貌 (a)全貌;(b)部分放大

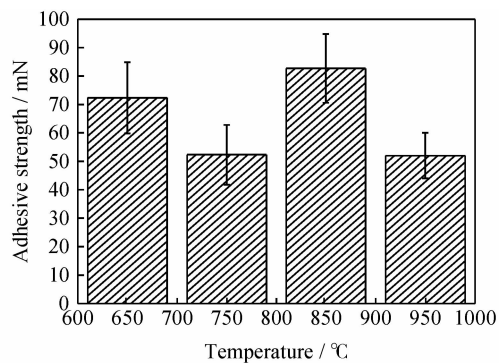
Fig. 5 Morphology of the scratching trace (a)full view;(b)magnification of fig. 5(a)

图6给出了不同温度下氧化膜与 Ti₃AlC₂ 基体的结合强度。可以看到氧化膜和基体的最小结合强度大于 50 mN,这个值要比采用树枝状高分子改善的 Au-SiO_x/Si 的界面结合强度(大约 3.5 mN)^[9]高出很多,因而本研究中氧化膜与 Ti₃AlC₂ 基体可保持良好的结合。

由于 Ti₃AlC₂ 表面氧化膜的厚度与 Ti₃AlC₂ 基体相比要小,因而可以认为氧化膜和基体都处于平面应力状态。根据 Liu 的研究结果^[10],氧化膜内平面应力可以由公式(2)来计算:

$$\sigma_{ox} = - \frac{E_{ox}(\alpha_{ox} - \alpha_s)\Delta T}{(1 - \gamma_{ox})[1 + \frac{\xi}{h} \frac{E_{ox}(1 - \gamma_{ox})}{E_m(1 - \gamma_m)}]} \quad (2)$$

式中: E 为弹性模量(GPa); α 为热膨胀系数(K⁻¹); ΔT 为温差(K); γ 为泊松比; ξ 为氧化膜的厚度(mm); h 为基体厚度的 1/2(mm);下标 m 为基体;下标 ox 为氧化膜。

图6 氧化膜与 Ti₃AlC₂ 基体结合强度Fig. 6 Adhesive strength between the oxide scale and Ti₃AlC₂ substrate

α -Al₂O₃ 的平均热膨胀系数为 $8.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而 Ti₃AlC₂ 的热膨胀系数为 $9.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。由此可见 Ti₃AlC₂ 与 α -Al₂O₃ 热膨胀系数比较接近,故热震过程中表面氧化膜中不会产生较大热应力。较小的热应力意味着较强的膜基结合强度。

3 结论

(1) 经历 40 次循环之后, Ti_3AlC_2 在 650°C 存在氧化现象, 在 $750\sim 950^\circ\text{C}$ 氧化动力学属于抛物线型。

(2) Ti_3AlC_2 在 $650\sim 950^\circ\text{C}$ 范围内经历循环氧化后表面氧化膜较致密、无裂纹并且与基体结合良好。

(3) 划痕法测得氧化膜和基体的最小结合强度大于 50mN 。

参考文献

- [1] TZENOV N V, BARSOUM M W. Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(4): 825—832.
- [2] BARSOUM M W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2000, 28(1—4): 201—208.
- [3] WANG X H, ZHOU Y C. Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process [J]. Acta Materialia, 2002, 50(12): 3141—3149.
- [4] ZHANG H B, ZHOU Y C, BAO Y W, et al. Abnormal thermal shock behavior of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 [J]. Journal of Materials Research, 2006, 21(9): 2401—2407.
- [5] QIAN X K, LI Y B, SUN Y, et al. Cyclic oxidation behavior of $\text{TiC}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ composites at $550\sim 950^\circ\text{C}$ in air [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 491(1—2): 386—390.
- [6] XU X W, LI Y X, MEI B C, et al. Study on the isothermal ox-

(上接第 13 页)

- [3] 袁长良, 丁志华, 武文堂. 表面粗糙度及其测量 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1989. 1—4.
- [4] LEONARD L C, TOAL V. Roughness measurement of metallic surface based on the laser speckle contrast method [J]. Optic and Laser in Engineering, 1998, 30(5): 433—440.
- [5] SPAGNOLO G S, PALETTID, PALETTIA. Roughness measurement by electronic speckle correlation and mechanical profilometry [J]. Measurement, 1997, 20(4): 243—249.
- [6] MALKIN S. Grinding technology theory and application of machining with abrasives [M]. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1988.
- [7] ALI Y M, ZHANG L CH. A methodology for fuzzy modeling of engineering systems [J]. Fuzzy Sets and Systems, 2001, 118(2): 181—197.
- [8] HARALICK R M, SHANMUGAM K, DINSTEN I. Texture features for image classification [J]. IEEE Trans on Systems, Man and Cybernetics, 1973, 3(6): 610—621.
- [9] PICARD R W. Structure of aura and co-occurrence matrices for the Gibbs texture modes [J]. Journal of Mathematical Imaging and Vision, 1992, 2(1): 5—25.
- [10] 马莉, 范影乐. 纹理图像分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2009. 3—8.
- [11] 肖鹏, 徐军, 陈少冲. 纹理特征提取方法 [J]. 电子科技, 2010, 23

dation behavior in air of Ti_3AlC_2 sintered by hot pressing [J]. Science in China, Series E: Technological Science, 2006, 49(5): 513—520.

- [7] WANG X H, ZHOU C Y. Oxidation behavior of TiC -containing Ti_3AlC_2 based material at $500\sim 900^\circ\text{C}$ in air [J]. Materials Research Innovations, 2003, 7(6): 381—390.
- [8] 朱春城, 钱旭坤, 赫晓东, 等. 燃烧合成 Ti_3AlC_2 及其热稳定性 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(S2): 86—89.
- [9] LI X, HUANG F, CURRY M, et al. Improved adhesion of Au thin films to SiO_x/Si substrates by dendrimer mediation [J]. Thin Solid Films, 2005, 473(1): 164—168.
- [10] LIU C, HUNTZ A M, LEBRUN J L. A-structural materials properties microstructure and processing [J]. Materials Science and Engineering, 1993, 16(1): 113—116.

基金项目: 陕西省教育厅自然科学基金 (11JK0840); 陕西省自然科学基金研究计划项目 (2011JQ7011); 陕西省教育厅专项科研计划资助项目 (2010JK655); 西安建筑科技大学校人才基金 (RC1038); “濮耐”教育奖学金青年教师科研资助基金 (50475133)

收稿日期: 2011-06-08; **修订日期:** 2012-03-26

作者简介: 周媛 (1978—), 女, 助理工程师, 硕士, 主要从事功能陶瓷及高温结构陶瓷材料研究, 联系地址: 陕西省西安市碑林区雁塔路 13 号西安建筑科技大学材料科学与工程学院 (710055), E-mail: zhouyuan23240@163.com

通讯作者: 钱旭坤 (1979—), 男, 讲师, 博士, 主要从事高温结构陶瓷材料研究, 联系地址: 陕西省西安市碑林区雁塔路 13 号西安建筑科技大学材料科学与工程学院 (710055), E-mail: qianxukun@yahoo.com.cn

(6): 49—71.

- [12] SOH L K, COSTAS T. Texture analysis of SAR sea ice imagery using gray level co-occurrence matrices [J]. IEEE Trans on Geoscience and Remote Sensing, 1999, 37(2): 780—795.
- [13] CLAUSI D A, JERNIGAN M E. A fast method to determine co-occurrence texture features [J]. IEEE Trans on Geoscience and Remote Sensing, 1998, 36(1): 298—300.
- [14] 韩光, 赵春霞, 陆剑峰, 等. 面向彩色图像的尺度和旋转不变性特征提取方法及应用 [J]. 中国图像图形学报, 2011, 16(3): 398—405.
- [15] 程应科, 林滨, 张光秀, 等. 工程陶瓷磨削加工表面损伤图像检测 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增刊 1): 116—119.
- [16] RAFAEL C GONZALEZ, RICHARD E WOODS. 数字图像处理 [M]. 阮秋琦, 阮宇智, 译. 2 版. 北京: 电子工业出版社, 2007. 40—42.
- [17] 张麦仓, 罗子键, 曾凡昌. 应用多元非线性回归方法建立 FGH95 合金的本构关系 [J]. 材料工程, 1999, (1): 20—22.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51075309, 51105378)

收稿日期: 2011-10-25; **修订日期:** 2012-07-05

作者简介: 田欣利 (1956—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事难加工材料的特种加工技术研究, 联系地址: 北京市长辛店杜家坎 21 号装备再制造工程系 103 室 (100072), E-mail: jianquan0514@yahoo.com.cn