

## Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 在 900 ℃ 与 1000 ℃ 下的热腐蚀行为\*

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, 沈阳 110016)

**摘 要** 研究了 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 三元层状陶瓷材料在 900 和 1000 ℃ 下由 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐膜引起的热腐蚀行为。用 XRD 及 SEM 分析了腐蚀产物膜的成分、结构和形貌等。实验表明, 腐蚀膜由 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 混合组成, 在结构上明显地分成两层, 外层晶粒粗大且多孔, 内层晶粒细小且致密。Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 与熔融盐接触时遭受较严重的腐蚀。

**关键词** Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, 热腐蚀, 氧化膜

**中图法分类号** TG172.6, TG148 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)01-0417-04

## HOT CORROSION OF Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-BASED CERAMIC IN MOLTEN Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> AT 900 ℃ AND 1000 ℃

LIU Guangming, LI Meishuan, ZHOU Yunchun, ZHANG Yaming

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LIU Guangming, Tel: (024)23915913, E-mail: gmhu@imr.ac.cn

Supported by National Outstanding Young Investigator Grant of China (No.59925208)

Manuscript received 2001-07-04, in revised form 2001-10-15

**ABSTRACT** The hot corrosion behaviors of polycrystalline bulk samples of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> coated with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> film were studied at 900 ℃ and 1000 ℃ in air. The surface morphology, structure and composition of scales were investigated by SEM/EDS and XRD. It was shown that Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> suffered from serious hot corrosion at 900 ℃ and 1000 ℃. The oxide scales have a duplex structure. The outer layer consists of coarse grains with many pores, while the inner layer consists of fine grain and is compact. The mixtures of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> formed during the hot corrosion are different from those of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> oxidized in air.

**KEY WORDS** Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, hot corrosion, oxide scale

Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 三元层状陶瓷综合了金属的导电、导热、易加工性和陶瓷的耐高温、抗氧化、高强度和低密度的特点, 是一种具有潜在应用前景的高温结构材料<sup>[1]</sup>, 和常规高温陶瓷相比, 这种材料还具有其它优点, 例如其抗热震温度达到 1400 ℃, 其脆-韧性转变温度为 1050 ℃, 由于这些独特的性能, 其制备及服役行为的研究倍受关注, 作为高温结构材料, 材料的抗高温腐蚀性能是一个重要方面, 近来人们针对 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 材料在空气或氧气气氛条件下的氧化行为进行了研究<sup>[2-4]</sup>, 实验表明, 该材料直到 1100 ℃ 都具有良好的抗氧化性能, 本文研究了该材料涂 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐膜时在不同温度下空气中的热腐蚀行为。

### 1 实验方法

将所定化学配比、经球磨机充分混合后的 Ti、Si 及石墨采用原位热压/固-液反应法在 1550 ℃、40 MPa 下制备出 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 块体材料 (TiC 的质量分数为 15%、TiSi<sub>2</sub> 的质量分数为 10%、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 余量), 经线切割成 8 mm × 8 mm × 2 mm 片状样品, 样品表面用 800 号 SiC 砂纸研磨, 在丙酮中以超声波方法清洗备用。

样品预热后在其表面均匀涂上约为 2 mg/cm<sup>2</sup> 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 采用电子热天平分别记录样品在 900 和 1000 ℃ 下的质量变化。

高温腐蚀后的样品经水冲洗和蒸馏水煮除盐后, 采用 SEM/EDS 观察表面和截面形貌并分析成分, 采用 XRD 分析腐蚀产物的组成相。

### 2 实验结果

#### 2.1 热腐蚀动力学

图 1 是 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 分别在 900 和 1000 ℃ 空气中表面

\* 国家自然科学基金资助项目 59925208

收到初稿日期: 2001-07-04, 收到修改稿日期: 2001-10-15

作者简介: 刘光明, 男, 1971 年生, 博士生

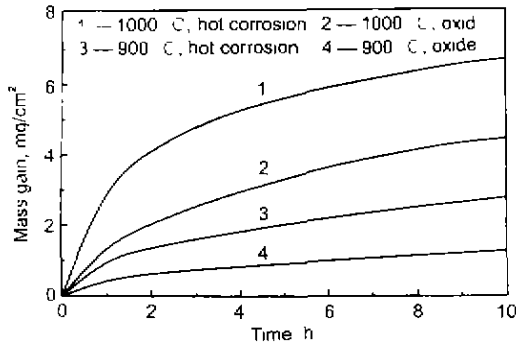


图1  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  在 900 和 1000 C 下腐蚀和氧化动力学曲线

Fig.1 Curves of corrosion and oxidation kinetics of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  at 900 C and 1000 C in air

涂有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐膜时的热腐蚀动力学曲线。为了对比,图中亦绘出在相同条件下未涂盐样品的氧化动力学曲线。由于实验温度高于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的熔点 (884 C), 涂盐样品表面的盐膜呈熔融态, 材料发生高温热腐蚀。从图可以看出, 涂盐样品在热腐蚀时的增重均明显大于相应温度下的氧化增重, 发生较严重的高温热腐蚀。在 1000 C 时, 初始阶段表现为一个加速腐蚀的过程, 然后增重趋缓。

## 2.2 腐蚀成分和组织形态

图 2 a, b 分别是在 900 和 1000 C 下涂盐样品腐蚀后的表面形貌。从图可见, 900 和 1000 C 时样品表面均出现较严重的腐蚀, 但图 2b 中表面孔洞数目明显比 2a 中少, 且孔洞平均直径也较小。图 2a 中孔洞的周围有许多针状  $\text{TiO}_2$  析出物。EDS 分析该区域的元素成分主要为 O 和 Ti。对该样品进行 XRD 分析表明, 表面产物主要为  $\text{TiO}_2$ , 另有少量  $\text{SiO}_2$  和基体杂质 TiC; 而 1000 C 热腐蚀后的样品表面只有  $\text{TiO}_2$ , 没有发现  $\text{SiO}_2$ 。但在能谱分析中却能探测到 Si 的存在, 这可能是表面  $\text{SiO}_2$  含量少的缘故。图 2c, d 分别为 900 和 1000 C 时腐蚀截面形貌。从图可见, 腐蚀产物均分成内外两层, 且层间的分界明显。外层晶粒较粗大, 而内层则较细小。其中, 颜色较浅的颗粒为  $\text{TiO}_2$ , 颜色较深部分为  $\text{SiO}_2$ 。在温度为 1000 C 时 (图 2d)  $\text{TiO}_2$  呈颗粒状和柱状, 且在外层排列趋于规则。腐蚀产物层有许多孔洞, 但腐蚀样品孔洞的数目和直径都比温度为 900 C (图 2c) 时的小。

## 3 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。氧化后的产物分成明显两层, 外层主要组成为金红石型  $\text{TiO}_2$ , 内层由  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  两相混合物组成<sup>[6]</sup>。氧化动力学遵循抛物线规律<sup>[5]</sup>。

对图 1 中的数据点进行拟合, 热腐蚀单位面积增重的平方  $(\Delta W)^2$  随时间的变化如图 3 所示。可以看出, 在 1000 C 热腐蚀的开始阶段, 腐蚀是一个加速的过程, 经历一段时间后, 腐蚀速率降低, 在后阶段大致遵循抛物线规律。在 900 C 时, 整个动力学曲线都大致遵循抛物线规

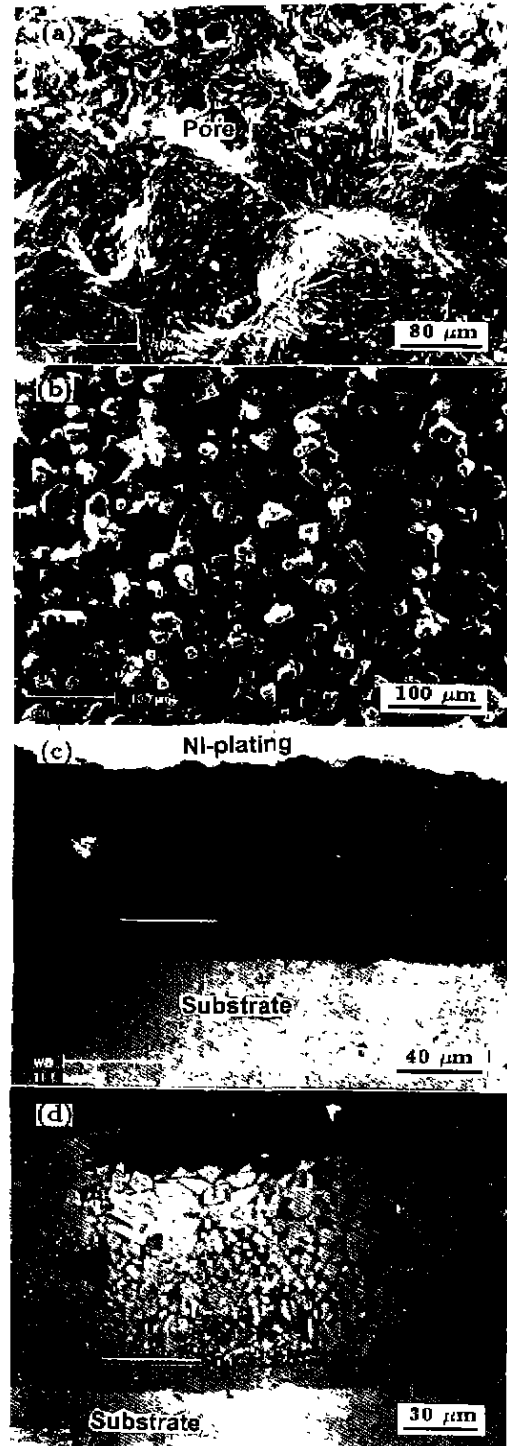


图2  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  涂  $2 \text{ mg/cm}^2 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  盐膜在不同温度下腐蚀 10 h 后的表面及截面形貌

Fig.2 Surface (a, b) and cross section (c, d) morphologies of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  coated with  $2 \text{ mg/cm}^2 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  after the corrosion in air for 10 h at 900 C (a, c) and 1000 C (b, d) (needle phase in Fig a, particle in Fig b, and white phase in Fig c and Fig.d corresponding to  $\text{TiO}_2$ ; grey phase in Fig c and Fig d to  $\text{SiO}_2$ , short lines in Fig.c and Fig.d indicating the interface of outer and inner scales)

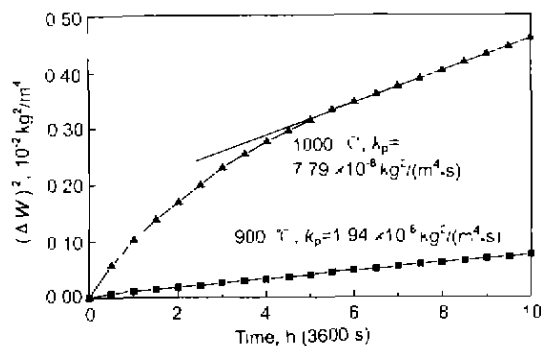
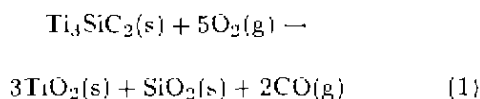


图 3 热腐蚀单位面积增重的平方与时间图

Fig.3 Curves of the square of weight gain per unit area  $(\Delta W)^2$  as hot corrosion time  $t$  of  $Ti_3SiC_2$  at 900 °C and 1000 °C

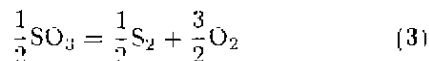
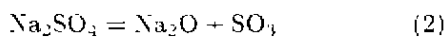
律。其抛物线速率常数  $k_p$  列于图 3 中。依据动力学曲线得到  $Ti_3SiC_2$  在热腐蚀过程中活化能  $E_a$  为 172.6 kJ/mol。而在空气中氧化的活化能约为 320 kJ/mol<sup>[4]</sup>。这表明在热腐蚀过程中材料更容易被侵蚀。虽然热腐蚀动力学与高温氧化都表现近似抛物线规律，但它们的发生机制是有差别的。

涂盐腐蚀实验时，在 900 和 1000 °C 下， $Na_2SO_4$  呈熔融态覆盖整个试样表面。此时，空气中的氧通过熔融盐扩散到基体，基体材料发生如下氧化反应

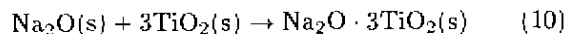
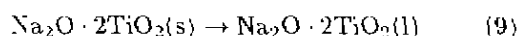
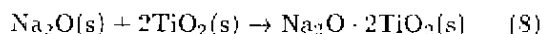
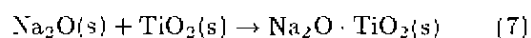
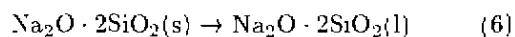
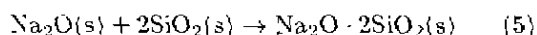
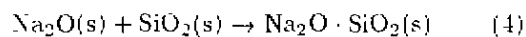


其中括号内的 s 和 g 分别表示固态和气态。

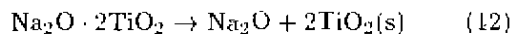
反应 (1) 生成了  $TiO_2$  和  $SiO_2$ 。同时，在高温下  $Na_2SO_4$  有如下平衡反应



其中， $Na_2O$  为碱性组分， $SO_3$  为酸性组分。在反应过程中，由于  $O_2$  消耗使反应 (3) 向右进行，从而导致基体 / 熔盐界面处的碱度增加，即式 (2) 中的  $Na_2O$  的活度  $a_{Na_2O}$  升高，于是氧化物遭受碱性熔融，可能发生如下反应<sup>[7]</sup>



由于熔融盐层中的碱度由内向外降低，溶质在熔盐中向外扩散时按以下方式发生分解，在熔盐中沉积出  $SiO_2$  和  $TiO_2$ 。



由于反应 (6、9) 的生成物的熔点分别为 874 和 987 °C，因此，形成的低熔点物质加速了热腐蚀的进行。

另外，也可以用 Rapp-Gonto 准则解释  $Ti_3SiC_2$  的热腐蚀行为。实际上，由于在氧化物 / 熔盐界面处  $Na_2O$  的活度较熔盐 / 空气界面处活度高，因此碱性熔融反应式 (4、5、7、8、10) 在氧化物 / 熔盐界面进行，造成了该处氧化物溶解度高于熔盐 / 空气界面处的氧化物的溶解度。即在熔盐层中存在金属氧化物溶解度的负梯度

$$\left( \frac{d[MO]}{dx} \right)_{x=0} < 0$$

其中， $[MO]$  为氧化物在熔盐中的溶解度。

在此条件下热腐蚀可以持续进行。

与许多合金的热腐蚀行为类似，腐蚀产物一般分为两层<sup>[8]</sup>。紧邻基体的氧化层较致密，而表面氧化层相对较疏松。这是因为基体发生氧化时，吸附在这一氧化层表面的  $O_2$  和  $S_2O_7^{2-}$  发生还原反应生成  $O^{2-}$ ，并进入氧化物晶格不断生成  $SiO_2$  和  $TiO_2$ ，使致密层生长。而疏松层则依靠氧化产物在熔融盐中溶解后，在外表面析出形成，因此晶粒也比较粗大<sup>[8]</sup>。

温度不同造成截面形貌的差别。  $Ti_3SiC_2$  氧化时 Ti 向外扩散，Si 在亚点阵中不动，O 向基体扩散<sup>[9]</sup>。在 1000 °C 时，Ti 向外扩散较快，同时熔盐的液相传质过程也相对较快，因此，基体氧化速度快，腐蚀产物分层较明显，外层的  $TiO_2$  结晶也比较有规则。

在温度分别为 900 和 1000 °C 的热腐蚀产物的截面和表面都有孔洞。根据式 (1)，在发生氧化反应过程中生成的 CO 向外扩散，其中一部分与  $O_2$  反应生成了  $CO_2$  气体，同时由于基体外表面覆盖着一薄层熔融态盐膜和腐蚀产物，生成的气体在盐膜 / 基体处不断向外扩散并聚集长大形成气泡。这些气泡部分从熔融态的盐中逸出，逸出时气泡在腐蚀产物表面留下孔洞痕迹。另一部分气泡则滞留在腐蚀产物中从而形成孔洞。在 900 °C 条件下比 1000 °C 时的孔洞数量多，且平均直径大。这是因为在高温时熔盐的粘滞性小且流动性较好，使得这些气体在 1000 °C 的熔盐中比在 900 °C 的熔盐中易于从其中逸出，形成的气泡也比较小。

#### 4 结论

(1) 在 900 和 1000 °C 下，表面的  $Na_2SO_4$  盐膜加速

了  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷材料的腐蚀速度.

(2) 在本实验条件下, 腐蚀产物分成明显的两层, 外层晶粒较大, 并有孔洞, 而内层晶粒细小且较致密.

(3)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  陶瓷涂  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐热腐蚀时, 主要生成  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$ . 无论外层还是在内层都由  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  的混合物组成, 这与其在空气中氧化的情形不同.

□ 工作得到腐蚀与防护国家重点实验室的支持, 特此致谢

### 参考文献

- [1] Elraghy T, Zavaliangos A, Barsoum M W, Kalidindi S. *J Am Ceram Soc*, 1997; 80: 513
- [2] Racault C, Langlais F, Naslain R. *J Mater Sci*, 1994; 29: 3384
- [3] Gao N F, Miyamoto Y. *J Mater Sci*, 1999, 34: 4385
- [4] Barsoum M W, Elraghy T. *J Am Ceram Soc*, 1996; 79: 1953
- [5] Braum M W, Elraghy T. *J Electrochem Soc*, 1997; 144: 2508
- [6] Feng A, Orling T, Munir Z A. *J Mater Res*, 1999; 14: 925
- [7] Turkdogan E. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. New York: Academic Press, 1980: 5
- [8] Zhang Y S. *J Chem Soc Corros Proct*, 1992; 12: 1  
(张伦书. 中国腐蚀与防护学报, 1992; 12: 1)