

文章编号:1006-3471(2001)02-0220-08

Ti-ZrO₂ 系金属陶瓷的氧化性能研究

李文超*, 滕立东

(北京科技大学理化系, 北京 100083)

摘要: 本文研究了由等体积比的 Ti 与 5Y-TZP 热压合成的金属陶瓷的抗氧化性能。首先进行了热力学分析, 证实在 0.1 MPa 的空气氛中发生高温反应时, 只发生氧化反应而不会氮化。研究表明其氧化动力学规律与纯钛类似, 只是材料中 ZrO₂ 的存在使氧的扩散阻力增大, 表现为扩散活化能远高于氧在钛氧固溶体中的扩散活化能; 氧化初期恒温增重曲线符合抛物线规律。XRD 和 TEM 分析证明, 氧化产物的主晶相为金红石结构的 TiO₂, 此外还有少量的 ZrTiO₄。氧化层表面和断面的 SEM 分析表明, 氧化膜中存在两种类型的裂纹, ZrO₂/Ti (或 TiO₂) 的界面裂纹主要是由加热或冷却过程中因 ZrO₂ 与 Ti (或 TiO₂) 的热膨胀系数失配而造成的。氧化层中出现平行于氧化表面的裂纹产生于氧化层与基体的界面应力, ZrO₂ 的存在能于一定程度上抑制此类裂纹的扩展。

关键词: Ti-ZrO₂ 系; 金属陶瓷; 反应热力学; 氧化动力学; 显微结构

中图分类号: TG 172.82

文献标识码: A

以 Ti-ZrO₂ 系梯度材料作为高温热障材料, 必须考虑使用条件下氧化气氛对梯度层内金属 Ti 组元的氧化作用。Ti 的氧化过程已有系统的研究^[1~4], 但关于 Ti-ZrO₂ 复合材料的氧化动力学尚未见报道。由于金属陶瓷中材料相结构的复杂性以及陶瓷相 ZrO₂ 与氧化产物之间可能存在的化学反应, 以致 Ti-ZrO₂ 金属陶瓷的氧化过程将比纯金属 Ti 更为复杂, 本文选择了具有梯度中间层组成的 Ti-ZrO₂ 热压烧结材料作为研究对象, 探讨其氧化动力学行为, 并对氧化膜的显微结构进行了深入分析, 以期对 Ti-ZrO₂ 系梯度材料的开发应用提供技术依据。

1 实验方法

1.1 试样制备

将 5 % mol Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ 和钛粉以等体积比混合后, 在 20 MPa 压力下压制成型。压制好的样品放在直径 50 mm 的石墨坩埚内于高纯氩气氛中热压烧结, 升温速率为 10 °C/min, 烧结温度 1400 °C, 保温时间 2.0 h, 烧结压力 25 MPa, 试样编号为 5YZT-5。另采用 HIGH-MUL TIL5000 型多功能热压炉完成烧结。烧结后的试样经切割、粗磨、细磨、抛光后, 制成尺寸

收稿日期: 2000-12-29; 修订日期: 2001-03-14

* 通信联系人

基金项目: 高炉渣合成 Ca-Sialon 研究(59872002); 阿隆材料物理化学及探索钒阿隆合成机理(50074004)

为 4 ×4 ×4 mm 的立方体,精确测量各试样的几何尺寸和重量,清洗烘干后在 Perkin-Elmer 7 Seives Thermal Analysis System 型微量热天平上进行氧化动力学试验,热天平的感量为 10⁻⁷ g.

1.2 氧化增重实验

在室温至 1 250 的温度范围内进行变温氧化实验.将烘干的试样放入炉内,由炉底通气管向炉内连续通入空气,空气通入速度为 30 mL/min.升温速率为 20 /min.由热天平自动记录试样的重量随温度的变化曲线.根据变温氧化曲线,选择具有代表性的四个温度(700、800、900、1 000)进行恒温氧化实验,各温度段的保温时间为 0.5 h.计算试样在不同温度下氧化的速度常数,从而计算试样的表观反应活化能及频率因子.

1.3 氧化膜的显微结构分析

氧化后试样的表面及抛光后的断面经喷碳后用扫描电镜(S-2500M K3)观察氧化层的结构及与基体的结合形貌;采用 X 射线衍射仪(D/max-1200)确定氧化膜的相组成;借助透射电镜(Japan H-800)对氧化层的显微结构及物相进行分析.

2 Ti-ZrO₂ 系化学反应的热力学分析

为了研究钛在空气中的氧化氮化次序,采用 HSC 分析程序分别计算了 1 273 K 温度下 Ti-O-N 体系的热力学参数状态图,结果表明,Ti-ZrO₂ 复合材料在 0.1 MPa 的空气氛中发生高温反应时,稳定存在的反应产物为 TiO₂ 而不是 TiN. XRD 分析也证实了此温度下仅有氧化产物层,氧化层中可测的相组成为金红石型 TiO₂ 和四方氧化锆.而氧化前材料的相组成为 -Ti 和四方氧化锆.

Ti-ZrO₂ 复合材料的氧化过程实际上是钛与氧的反应:



计算表明,在 973 - 1 273 K 温度范围内,Ti 将被空气中的氧所氧化,但随着温度的升高,反应的平衡常数依次减小.

又根据 TiO₂-ZrO₂ 二元系相图^[6],ZrTiO₄ 在 1 800 以下能稳定存在.表明在一定温度条件下,Ti-ZrO₂ 氧化膜中的 TiO₂ 和 ZrO₂ 可能发生如下反应:



另由 Fact-Win 3.0 热力学数据库计算可知^[7]:在 973-1 273 K 的氧化条件下,氧化膜中的 TiO₂ 和 ZrO₂ 能发生反应生成 ZrTiO₄.

3 实验结果与讨论

3.1 氧化动力学曲线

5 YZT-5 材料的变温氧化曲线给出(图略),在 550 以下没有明显的氧化增重现象.600 ~ 800 时,钛的氧化速度和氧在钛中的溶解速度都有所增加,氧化程度有所提高.800 ~ 1 100 ,氧化速率有所减慢,但 1 100 以上时氧化增重又急剧增大,这是破裂氧化的结果^[8].实验分析认为,Ti 的氧化速率随着氧化层增厚而逐渐减慢,但由于升温过程中样品氧化层表面产生裂纹或剥落,使氧化增重速率产生波动.

3.2 氧化过程的动力学方程

Ti-ZrO₂ 复合材料的氧化本质上是金属钛的氧化反应过程. 因为钛对氧的固溶度较大, 其氧化行为一般有两个重要的过程, 一是氧在金属 Ti 中的溶解, 二为氧化膜的形成. 氧在 -Ti 中的溶解度约为 30at. %, 此值随温度的变化而有所变化. 由于氧在 -Ti 中的扩散活化能较在 -Ti 中的低, 所以温度高于相变温度(882)时, 氧的溶解速度加快. 但由于氧在 -Ti 中的溶解度小于 -Ti, 当其在 -Ti 中的溶解达到饱和时, -Ti 又逐渐转变成 -Ti. 即氧在 Ti 中的固溶属于 O 的填隙扩散机理.

若假定表面氧原子浓度 c_s 为常数, 且扩散系数 D 与浓度变化无关, 则氧化试样因氧在钛中的溶解而产生的单位面积增重 $\frac{W_s}{A_0}$ 可表示为:

$$\frac{W_s}{A_0} = k_s t^{1/2} \quad (3)$$

此处, k_s 为氧在钛中溶解的速度常数, 上式是在不考虑 Ti 与 O 之间发生化学反应情况下的溶解速率方程. 事实上, 在钛的氧化过程中会同时伴随 Ti 与 O 之间的化学反应, 即钛氧化膜的形成过程, 这是一个复杂的气-固相反应动力学问题.

如前所述, 氧化膜中的氧化产物主要为具有金红石结构的 TiO₂. TiO₂ 为氧离子空位即金属离子过剩型氧化物 (n 型半导体氧化物), 一般认为氧离子空位的迁移是 TiO₂ 中氧扩散的主要途径^[1]. 因此钛氧化过程中氧从外层 TiO₂ 向 Ti/TiO₂ 反应界面的扩散将是控制钛氧化速度的主要环节, 而间隙钛离子的扩散是次要的因素, 这是因为在 TiO₂ 中氧离子扩散的活化能远低于钛离子的扩散活化能所致.

本实验采用边长为 a 的正方体试样, 因其氧化层很薄, 为简化处理, 假定氧化层的面积不随时间变化, 且氧化反应前后试样的体积不变, 氧化过程中氧在钛中的溶解忽略不计, 以此模型推导氧化过程动力学方程.

假定形成的氧化层是致密完整的且膜层与基体结合良好. O₂ 在氧化膜中的扩散成为氧化反应的控速环节, 那末, 最终可得出: (推导从略)

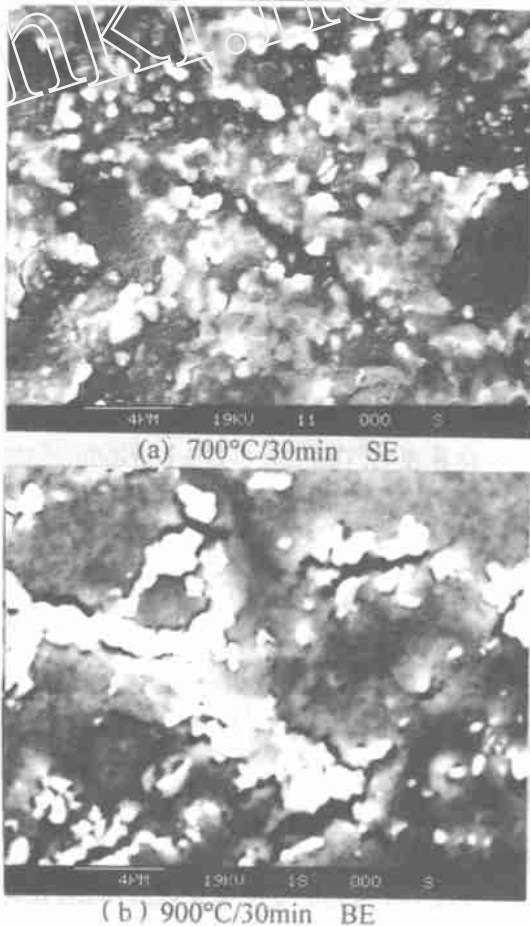


图1 YZT-5 在不同温度氧化后表面的 SEM 照片
Fig. 1 The surface SEM photos of 5 YZT-5 after oxidation at different temperature

$$\left[\frac{W_r}{A_0} \right] = k_D t^{1/2} \quad (4)$$

此处, k_D 为扩散控速阶段的速度常数. 由此可以看出, 在氧化膜形成后, 试样的氧化增重符合一般的抛物线方程.

既然钛的氧化过程包括氧在钛中的溶解和钛的氧化两个同时进行的过程, 则总的氧化增重 $\frac{W}{A_0}$ 可表示为:

$$\frac{W}{A_0} = \frac{W_s}{A_0} + \frac{W_r}{A_0} = \left(k_s + k_d \right) t^{1/2} \quad (5)$$

3.3 氧化初期的动力学曲线

将各温度恒温氧化初期 ($t = 0 \sim 5$ min) 的数据用 $\left[\frac{W_{初}}{A_0} \right] = k_{初} \cdot t$ 进行回归, 得其直线关系 (图略), 根据 Arrhenius 公式, 即 $k = S \cdot \exp \left[- \frac{E}{RT} \right]$, 以 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 作图, 则直线的斜率是 $-\frac{E}{R}$, 截距为 $\ln S$, 由所求得的表现活化能和频率因子, 可以得出相应氧化反应速度常数与温度的经验关系式:

$$k = 1.25 \times 10^{31} \exp \left(- \frac{5.661 \times 10^5}{8.314 T} \right) \quad (\text{mg cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (6)$$

以上分析表明, 在 700 ~ 1 000 °C 恒温氧化时, 氧化初期, 单位面积增重变化均符合抛物线规律. 亦即氧化初期的总增重速率受到氧离子的扩散控制. P. Kofstad 等的研究证实^[9], 800 ~ 1 200 °C 时金属 Ti 氧化初期的抛物线规律与氧的溶解有关, 在 900 °C、0.1 MPa O₂ 中恒温氧化 30 min 后, 反应氧总量的 80 % 是以溶解氧的形式存在. 若忽略氧化膜的形成作用, 则氧化初期的表现活化能可以近似等于氧在钛氧固溶体中扩散的平均活化能. 根据 P. Kofstad 等的研究结果^[4], 氧在钛氧固溶体中扩散的平均活化能为 $E = 219.45$ kJ/mol. 对比由式 (6) 中得到的氧化表现活化能 $E = 566.1$ kJ/mol, 可得出如下结论: 在 Ti-ZrO 复合材料中, 氧在钛氧固溶体中的扩散活化能比氧在纯钛中的扩散活化能大一倍左右, 这是因为实际的氧化过程钛氧化膜在氧化初期便已经形成. 同时还由于 Ti-ZrO 复合材料中 ZrO₂ 的存在使氧的扩散阻力增大, 从而表现为扩散活化能远高于氧在纯钛氧固溶体中的扩散活化能.

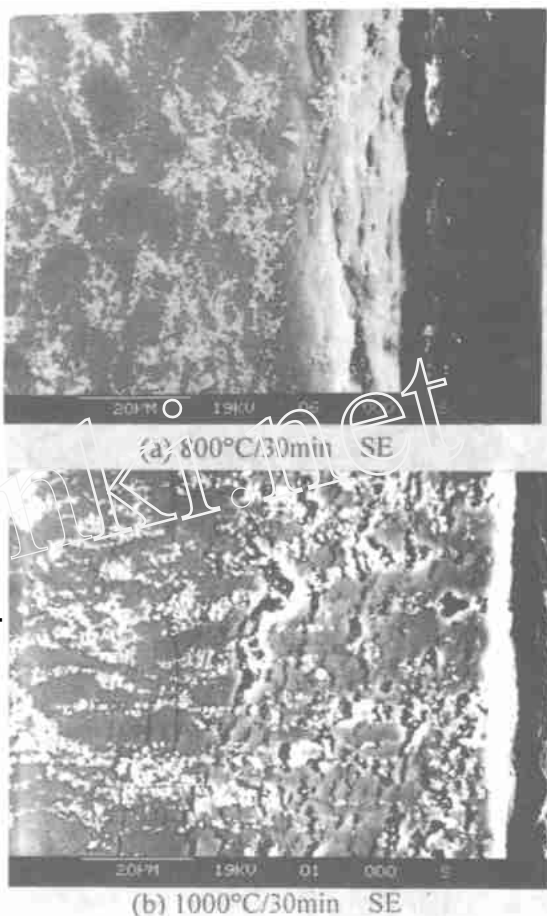


图2 5 YZT-5 材料在不同温度氧化 30min 后样品断面的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photos of the fracture sections of 5 YZT-5 after oxidation for 30 min. at different temperature

3.4 氧化膜的显微结构分析

为了深入研究氧化过程及氧化膜的结构,对氧化层的外表面及横断面进行了扫描电镜观察,并对氧化层的相组成及结构作了透射电镜分析.

(1) SEM 观察

分别对 700、900 氧化 30 min 后的试样表面进行扫描电镜观察,氧化后表面结构形貌的二次电子相(SE)及被散射电子成分相(BE)如图 1 所示. 700 氧化后,样品表面呈黑灰色,说明此时 Ti 的氧化反应并不明显,而 Ti 在氧中的固溶起主导作用,从图 1(a)可以看出,在 ZrO_2 与 Ti 的界面上产生了微裂纹,裂纹长度约为 $1\ \mu\text{m}$ 左右,由于此时 Ti 的氧化反应还不明显,裂纹主要是在冷却过程中因 ZrO_2 与 Ti 的热膨胀系数失配而造成的热应力产生. 900 氧化后,样品表面呈灰白色,说明 Ti 的氧化反应变得明显,而且随着温度的升高,氧化层中 ZrO_2/Ti 相界面上的裂纹明显增大.

图 2 是 5 YZT-5 材料于不同温度氧化后横断面形貌的 SEM 照片. 800 氧化后,样品表面呈亮灰色,说明此时 Ti 的氧化反应也不明显,而 Ti 在氧中的固溶起主导作用,从图 2(a)可以看出,氧化层的厚度约为 $20\ \mu\text{m}$,同时在氧化层中产生了平行于氧化表面的孔洞,这种孔洞在 1 000

氧化断面的氧化层中表现更为明显,氧

化孔洞的明显特征是其延伸方向大多平行于氧化表面,其形成的原因可用解离裂纹模型解释^[8]. 在氧化开始时,由金属 Ti 向外扩散生成致密的外层氧化物 TiO_2 ,在 TiO_2/O_2 的界面上每生成 1 分子的 TiO_2 ,在 Ti 内便导入一个空位. 这样,随着氧化物的成长而不断地向金属 Ti 内导入空位. 假如氧化膜有充分的塑性变形能,那么沿着裂纹方向使空位塑性变形,金属与基体氧化膜仍能牢固结合,不会形成界面缝隙. 但在 $\text{Ti}-\text{ZrO}_2$ 复合材料中,由于 ZrO_2 的存在形成了材料的网络骨架结构,因此使 TiO_2 氧化膜的塑性变形受到很大的抑制,当氧化膜增加到一定厚度时(从图中可知约 $6\sim 8\ \mu\text{m}$),膜层内产生更大应力,接着氧化膜与基体分离,于是在界



图 3 YZT-5 样品于 1 400 / 1.5 h 热压烧结后的透射电镜照片(上)及 t-ZrO_2 在晶带轴 $[243]$ 上的衍射花样标定结果(下)

Fig. 3 TEM photo (up) and diffraction pattern of t-ZrO_2 (down) at $[243]$ of 5 YZT-5 sintered at 1 400 / 1.5 h

面上形成缝隙,但又因为有 ZrO₂ 的网络骨架连接作用,因此形成的缝隙是不连续的,从而使氧化膜仍能较紧密的结合于基体上.这样随着氧化过程的继续,形成了一系列的界面缝隙,如图 2(b) 所示. 1 000

氧化后,样品表面呈浅黄色,氧化层的厚度约为 80 μm,随着氧化温度的升高,氧化膜中的孔隙明显增大,这种平行于氧化表面的孔隙与垂直于氧化表面的裂纹相互交叉,在氧化膜内形成了连续分布的孔隙,从而为内层 Ti 的继续氧化提供了 O₂ 的通道,加速了内氧化层的成长.可以认为,在氧化进行过程中,氧分子通过这些氧化通道向基体内部扩散,从而使 Ti-ZrO₂ 复合材料的氧化具有非保护性氧化的特性.

(2) TEM 分析

为了比较氧化前后材料显微结构的变化,首先对氧化前的 5 YZT-5 试样进行了 TEM 分析,图 3 为 1 400 / 1.5 h 热压烧结的 5 YZT-5 样品的透射电镜形貌相,从图中可见,该样品由 t-ZrO₂ 和 Ti 两相组成,结构观察及电子衍射并未发现 m-ZrO₂ 的存在,说明当稳定剂 Y₂O₃ 的含量为 5 mol % 时, ZrO₂ 完全以 t-ZrO₂ 的形式存在.

将 5 YZT-5 试样在 1 000 / 4.0 h 氧化后的氧化膜制成透射电镜照片,在 TEM 下观察氧化膜的内部组织结构,其相结构见图 4. 从图中可以看到,氧化膜主要由金红石 (r-TiO₂) 和 t-ZrO₂ 两相组成,此外,在 t-ZrO₂ 晶粒的边界附近有一些小的颗粒相,能谱分析表明颗粒相主要由 Zr 和 Ti 组成.再者 ZrTiO₄ 微晶一般在 t-ZrO₂/r-TiO₂ 的界面附近形成,即在氧化过程中,氧化产物 r-TiO₂ 和复合材料中的 t-ZrO₂ 发生局部的化学反应而生成 ZrTiO₄,这一实验结果与 3.3 节中的热力学分析是一致的.因为从 XRD 分析并未发现相的存在,说明在此氧化条件下 ZrTiO₄ 生成量很小,即 r-TiO₂ 和 t-ZrO₂ 之间的化学反应受到动力学条件的限制,仅在纳米尺寸的 r-TiO₂ 和 t-ZrO₂ 之间发生局部化学反应生成微量的 ZrTiO₄,此时 ZrTiO₄ 的形成对 Ti-ZrO₂ 复合材料的氧化进程影响作用较小.

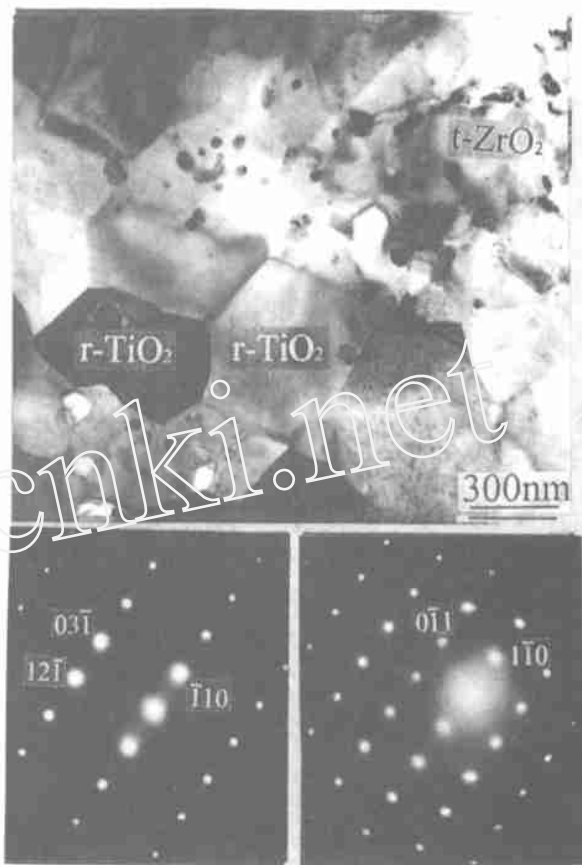


图 4 氧化膜中 TiO₂ 的微结构(上)及对应的电子衍射花样标定结果, TiO₂ 在 [113] 晶带轴的电子衍射(下左), TiO₂ 在 [111] 晶带轴的电子衍射(下右)

Fig. 4 Identified microstructure of TiO₂ in oxidation layer up and its diffraction patterns at [113] (left) and [111] (right)

4 结 论

1) Ti-ZrO₂ 复合材料的氧化过程热力学分析表明, Ti-ZrO₂ 复合材料在 0.1 MPa 的空气气氛中发生高温反应时, 只发生氧化反应而不会氮化, 氧化产物层的 XRD 分析也证实了这一结论.

2) 钛的氧化包括氧在钛中的溶解和钛的氧化反应两个同时进行的过程, 在 700 ~ 1 000 恒温氧化时氧化初期 (0 ~ 5 min) 的单位面积增重变化均符合抛物线规律, 这表明氧化初期的总增重速率受到氧离子的扩散控制, 抛物线规律的形成是氧的溶解和氧化膜的形成二者同时作用的结果, 但主要以氧在金属 Ti 中的溶解为主.

3) Ti-ZrO₂ 复合材料氧化前期的表观活化能 (566.1 kJ/mol) 比氧在纯钛中的扩散活化能 (219.45 kJ/mol) 大一倍左右, 这是因为钛氧化膜在氧化初期便已经形成, 同时还由于 Ti-ZrO₂ 复合材料中 ZrO₂ 的存在均使氧的扩散阻力增大, 从而表现为扩散活化能远高于氧在纯钛氧固溶中的扩散活化能.

4) 显微结构分析表明, Ti-ZrO₂ 复合材料的氧化产物主要为金红石结构的 TiO₂, 此外还有微量的 ZrTiO₄ 生成. Ti-ZrO₂ 的晶粒形状和尺寸在氧化过程中并未发生明显变化.

5) 氧化层表面和断面分析表明, 氧化膜中存在两种类型的裂纹, ZrO₂/Ti (或 TiO₂) 的界面裂纹主要是在加热或冷却过程中因 ZrO₂/Ti 与 Ti (或 TiO₂) 的热膨胀系数失配而造成的热应力产生, 氧化层中平行于氧化表面的裂纹产生于氧化层与基体的界应力, ZrO₂ 的存在能在一定程度上抑制此类裂纹的扩展.

Study of the Oxidation Dynamics of Ti-ZrO₂ Metal-ceramics

LI Wen-chao^{*}, TENG Li-dong

(Univ. of Sci. and Techn. Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The oxidation dynamics of hot-pressed Ti-ZrO₂ metal-ceramics with the composition of 50 vol. % Ti and 50 vol. % ZrO₂ has been studied. Thermodynamic analysis shows that Ti could react with O₂ but not with N₂ in the oxidizing process of Ti-ZrO₂ composites at 0.1 MPa air. The oxidation dynamic behavior of Ti-ZrO₂ composites is analogous to that of pure Ti. The activation energy for the oxygen diffusion in Ti-ZrO₂ composites is higher than that in Ti solutions, for the presence of ZrO₂ restrains the oxygen diffusion in Ti-ZrO₂ composites. At early stage the oxidation of Ti-ZrO₂ composites follows a parabolic rate law between 700 and 1 000 °C. The main reaction products in the oxide scale are rutile modification of TiO₂ with little amount of ZrTiO₄ determined by XRD and TEM. SEM observations show that there are two kinds of cracks in the oxide scale. One exists at the ZrO₂/Ti interfaces arising from the thermal expansion mismatch

between ZrO₂ and Ti or TiO₂. The other kind of cracks resulting from the thermal expansion mismatch between the oxide scale and the substrate is often parallel to the sample surface. The presence of ZrO₂ in Ti-ZrO₂ composites can restrain the extension of the second kind of cracks.

Key words: Ti-ZrO₂ system, Metal-ceramics, Reaction thermodynamics, Oxidation dynamics, Microstructure.

References

- [1] Kofstad P, Haufler K, Kjollesdal H. Investigation on the oxidation mechanism of titanium[J]. Acta Chem. Scand., 1958, 12(2): 239.
- [2] Strnager J. Some observations of the kinetics of oxidation of titanium at high temperatures[J]. J. Less-Common Metals, 6, 207, 1964.
- [3] Lopes J E, Gomes, Huntz A M. Correlation between the oxidation mechanism of titanium under a pure oxygen atmosphere, morphology of the oxide scale, and diffusional phenomena[J]. Oxidation of Metals, 1980, 14(3): 249.
- [4] Kofstad P. High temperature oxidation of titanium[J]. J. Less-Common Metals, 1967, 12: 449.
- [5] JANAF. Thermochemical Tables(3rd Edn) [M]. David R. Lide Jr. (ed), Thermal Group, 1707 building, Dow Chemical U. S. A., Midland, Michigan 48674, U. S. A., 1985. 71.
- [6] Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 2[M]. The Amer Cera Soc, 4055 N. High St. Columbus, Ohio 43214, 1969. 143.
- [7] Bale C W, Pelto A D, Thompson W T, et al. Fact-Win3.0(Thermodynamic database), 1999.
- [8] Zhai Jindun. High Temperature Corrosion of Metals[M]. Beijing: Beijing university of Aero and Astro Press, 1994, P. 12
- [9] Kofstad P, Anderson P B, Krudtaa O J. Oxidation of titanium in the temperature range 800 - 1 200 [J]. J. Less-Common Metals, 1961, 3: 89.