

Nb、Mo 对 TiAl 基合金高温氧化行为的协同效应研究

张铁邦, 丁浩, 邓志海, 钟宏, 胡锐, 薛祥义, 李金山

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用冷坩埚悬浮熔炼技术制备 Nb、Mo 合金化的 TiAl 基合金, 研究合金在大气环境中的高温长时氧化行为。采用 X 射线衍射、扫描电镜及能谱分析研究氧化层的相结构、显微组织及与基体合金的界面特征, 结合氧化动力学测试研究 Nb、Mo 对 TiAl 基合金高温抗氧化行为的协同效应。结果发现, Nb、Mo 协同作用较单一元素合金化的 TiAl 合金具有更为优良的高温抗氧化性, 连续致密且与基体良好结合的氧化膜可明显降低合金的氧化速率、减小氧化增重。Nb、Mo 掺杂的 TiAl 基合金氧化层可阻止氧原子向内扩散, Nb、Mo 的协同效应有助于改善 TiAl 基合金的高温抗氧化性。

关键词: TiAl; 协同效应; 氧化行为; 界面

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2012)01-0033-05

TiAl 基合金具有低密度、高比强度、高比刚度、良好的抗蠕变性能等, 被认为是航天航空推进系统的高温结构件的重要候选材料, 在航空发动机低压涡轮叶片、旋流器以及航天飞机的高温蒙皮等高温部件上有着广泛的应用前景, 同时也是汽车发动机用增压涡轮和排气阀等零件的理想材料^[1,2]。TiAl 基合金经过近年的研究与发展, 在相关关系、成分优化、变形机制、合金的形变断裂与韧化机制以及组织转变和组织控制等方面的研究都取得了显著进展, 但 TiAl 基合金的室温脆性和 800 °C 以上的抗氧化能力不足很大程度上限制了该体系合金在航空航天等重要领域的应用^[3]。

针对 TiAl 基合金存在的高温抗氧化性能方面存在的问题和不足, 近年来国内外学者开展了大量的研究工作, 以期通过合金元素的添加来提高 TiAl 合金的高温抗氧化性能^[4-9]。现有研究结果发现, Nb、W、Mo、Y、Si 等合金元素可提高 TiAl 合金高温的抗氧化性能, V、Cr、Mn、Cu 等在一定程度上降低 TiAl 合金的高温抗氧化性能^[6,10,11]。Nb 可改善 TiAl 合金的蠕变性能和室温韧性, 还可通过形成(Ti, Nb)O₂ 锐钛矿氧化膜而明显提高 TiAl 基合金的高温抗氧化性能, 高 Nb-TiAl 合金则有望在 800~900 °C 范围内使用^[12-14], 但即使当 Nb 元素的含量高达 10% 时仍不足以在 TiAl 合金的表面形成连续的 Al₂O₃ 保护层^[15]; 进一步增加 Nb

的含量反而会劣化 TiAl 合金的高温抗氧化性能, 当 TiAl 合金中 Nb 含量过高时, 将在氧化膜中形成 Nb₂O₅ 或 TiNb₂O₇ 相, 导致氧化层发生剥落, 大大降低 TiAl 合金的高温抗氧化性能^[7,16]。Anada 等^[17]研究发现, 在 TiAl 合金中添加 Mo 之后, Mo 在靠近氧化膜的 Ti₃Al 基体上聚集, 高温氧化过程中会在富 Mo 相上形成连续稳定的 Al₂O₃ 层, 同时富 Mo 相部分转变为氧溶解度更小的 Ti₂AlMo 相, 可在一定程度上抑制合金的内氧化并形成对合金具有保护性的网状 Al₂O₃ 氧化膜, 但最外层仍为锐钛矿型的 TiO₂ 氧化膜, 随着氧化时间的延长, 合金氧化增重依然明显, Mo 合金化对 TiAl 合金的高温抗氧化性能的改善作用有限。

通过前述分析可以看出, Nb、Mo 等元素可在一定程度上改善合金抗氧化性能, 但均不能形成稳定、可靠的保护性氧化膜, 单一元素合金化工艺在改善 TiAl 基合金高温抗氧化性能方面的作用有限, TiAl 基合金的抗氧化性能仍难以满足航空航天及汽车高温部件的设计要求。为进一步提高 TiAl 基合金的高温抗氧化性能, 研究元素合金化对 TiAl 基合金高温抗氧化性能的作用及相应机理, 本实验研究 Nb、Mo 对高 TiAl 合金高温抗氧化性能的影响规律及协同作用机制。通过对 Ti-46Al-6Nb 和 Ti-46Al-6Nb-2Mo 合金在 900 °C 下的氧化动力学及氧化产物、氧化层和基体的界面组

收稿日期: 2010-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(51001086), 国家重点基础研究发展规划(“973”计划)(2011CB605503)和西北工业大学基础研究基金(JC201007)资助

作者简介: 张铁邦, 男, 1980 年生, 博士, 讲师, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室/材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88491764, E-mail: tiebangzhang@nwpu.edu.cn

织的研究,分析 Nb、Mo 对 TiAl 合金高温氧化行为的影响,探讨 Nb、Mo 的协同作用在改善 TiAl 合金抗氧化性能的作用机制,为利用合金化技术改善 TiAl 合金高温氧化行为等提供支持。

1 实验

采用真空感应悬浮熔炼方法制备了名义成分为 Ti-46Al-6Nb 和 Ti-46Al-6Nb-2Mo(at%)合金。采用的原料为纯钛板(99.97%)、Al 豆(99.7%)、Ti-Nb 和 Ti-Mo 中间合金。为保证合金的成分均匀性,铸锭被反复熔炼四次并进行均匀化热处理。采用电火花线切割从热处理后的铸锭上切取尺寸为 20 mm×20 mm×1 mm 的片状氧化试样,将试样的表面按 HB5258-2000 要求打磨后放入酒精中超声波清洗 20 min,清洗后的试样放入干燥器中干燥备用。在箱式电阻炉中进行等温氧化实验,实验介质为静止空气,实验温度为 900 °C。为保证试样表面都与空气接触,将已量取尺寸的试样斜置于氧化铝坩埚内。氧化 2, 5, 10, 25, 50, 100 h 后将坩埚取出,待样品冷却后用精度为 0.1 mg 的分析天平进行称重,试样累积氧化 100 h。计算单位面积上的氧化增重,绘制合金随时间变化的氧化增重曲线。为保证实验数据的准确性,每种合金取 3 个试样进行氧化,取其平均值作为该合金的氧化增重。氧化后样品在 Rigaku D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪上分析氧化产物的相组成,采用 Cu K α 辐射,波长为 0.15406 nm,管电压为 40 kV,管电流为 250 mA,扫描范围为 20°~90°,扫描方式采用连续收谱,扫描速度为 2.0°/min。利用扫描电子显微镜对氧化膜表面和截面的微观组织进行分析,研究氧化膜及其与基体的界面特征。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学

Ti-46Al-6Nb 和 Ti-46Al-6Nb-2Mo 合金在 900 °C 空气中氧化 100 h 的氧化动力学曲线如图 1a 所示。从图 1a 中 100 h 的氧化增重结果来看,含 Mo 合金的氧化增重约为 Ti-46Al-6Nb 合金氧化增重的 69.2%, Mo 的添加可降低 Ti-46Al-6Nb 合金的氧化增重速率,改善合金的抗氧化性。本实验两种合金的氧化增重和氧化时间基本满足如下的经验公式^[15,18,19]:

$$M^n = k_n t \quad (1)$$

式中, ΔM 为氧化增重(g/m²), n 为幂指数, k_n 为氧化反应速率常数, t 为氧化时间(h)。为探索合金的氧化动力学规律,对(1)式两边取对数,可得

$$\lg \Delta M = \frac{1}{n} \lg t + \frac{1}{n} \lg k_n \quad (2)$$

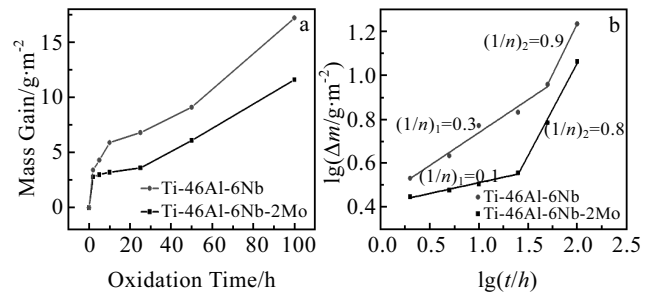


图 1 Ti-46Al-6Nb 和 Ti-46Al-6Nb-2Mo 合金 900 °C 下的氧化动力曲线和动力学分析

Fig.1 Oxidation kinetic curves of Ti-46Al-6Nb and Ti-46Al-6Nb-2Mo at 900 °C for 100 h (a) and the corresponding kinetic analysis (b)

将图 1a 中的数据按对数坐标进行处理后的结果如图 1b 所示。由图 1b 可看出, Ti-46Al-6Nb 和 Ti-46Al-6Nb-2Mo 合金均存在着 3 种不同的氧化阶段,即开始快速增重阶段、中期缓慢增重阶段和后期直线增重阶段。通过分段线性回归拟合,即可得到合金在不同氧化阶段的氧化速度指数 n 。从图 1b 可知,在经过初始阶段的快速氧化之后,合金的氧化速率大大降低,当氧化时间继续增加时, Ti-46Al-6Nb-2Mo 和 Ti-46Al-6Nb 合金先后出现氧化后期的直线增重阶段。同时发现,在氧化的各个阶段含 Mo 合金的氧化速率都低于 Ti-46Al-6Nb 合金。特别是在氧化的第二阶段,含 Mo 合金的氧化速率远低于 Ti-46Al-6Nb 合金, Mo 的添加可降低合金的氧化增重速率,改善合金的抗氧化性能。

2.2 氧化膜的组织结构

图 2 为 Ti-46Al-6Nb 和 Ti-46Al-6Nb-2Mo 合金在经过不同时间氧化后的 X 射线衍射谱。由图 2 可知,经过 2 h 氧化后,合金的表面首先形成了金红石型的 TiO₂ 氧化膜,这是由于 TiO₂ 的氧化动力学远远大于 Al₂O₃ 的氧化动力^[20], TiO₂ 优先在氧化层外表面生成。由于氧化时间较短,经 2 h 氧化后合金衍射谱中主要呈现合金基体相 TiAl 和 Ti₃Al。随着氧化时间的不断增加,合金衍射谱中出现 Al₂O₃ 的衍射峰,而且 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的衍射峰强度随氧化时间的增加而不断增加,合金基体相的衍射峰强度不断降低,表明 TiO₂ 和 Al₂O₃ 相的含量逐渐增加。当氧化时间增加到 100h 后,合金衍射谱主要由 TiO₂ 和 Al₂O₃ 衍射峰构成,只含有极少量的 TiAl 相。

从图 2 中合金氧化膜的衍射谱可以发现,在氧化初始阶段(0-2 h)两种合金的氧化表面均出现了少量的 TiN 相, Ti-46Al-6Nb 合金中还出现了微量的 Ti₂AlN 相。当 O₂ 跟合金表面的 Ti 作用生成 TiO₂ 氧化层后,

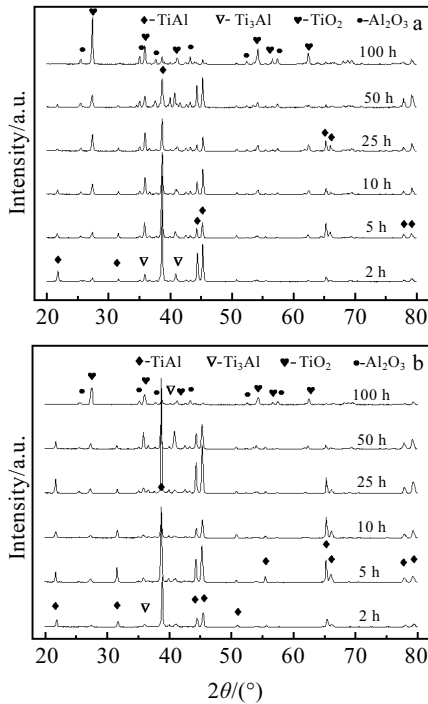


图 2 合金经不同时间氧化后氧化膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Ti-46Al-6Nb (a) and Ti-46Al-6Nb-2Mo (b) oxidized at 900 °C for various time

在氧化层与 TiAl 合金基体的界面处的 O₂ 分压下降, 而 N₂ 分压上升, 有利于在该区域内生成 Al₂O₃ 层和 TiN 层, 在 O₂ 分压更低的区域可能形成 Ti₂AlN 相和 Ti₃AlN 相^[21]。文献^[22]的研究结果表明, TiAl 基合金在含氮气氛中氧化后, 在氧化膜/基体界面会形成含钛氮化合物, 这种含钛氮化合物会破坏 Al₂O₃ 氧化层的连续性, 所形成的岛状混合氧化物层为 Ti、Al、O 原子提供了快速扩散通道, 导致 TiO₂ 氧化层在合金表面快速生长。随着氧化的继续进行以及氧元素的内扩散, 氧化膜内生长使得氧化膜/基体界面向基体方向推移, 导致氮化物区 O₂ 分压升高, 氮化物被氧化成 TiO₂, 释放的 N₂ 和从氧化气氛中扩散进来 N₂ 将向新的氧化膜/基体界面扩散、聚集, 并重新形成氮化物^[21, 23]。通常认为 TiN 的形成, 将促进 TiAl 合金表层 TiO₂ 氧化层的生长, 降低 TiAl 合金的抗氧化性能。但也有研究表明, TiN 的形成可以提高 Al 的反应活性, 有利于 Al₂O₃ 的形成^[24]。此外, 在氧化膜/基体界面形成的 TiN 薄层能限制氧元素的内扩散而减小合金氧化速率^[25]。值得指出的是, 在经过 50 h 氧化后, 两种合金的衍射谱中重新出现了 Ti₃Al 基体相, 表明在此氧化阶段, 合金表面的氧化膜发生剥落而暴露出基体组织, 这也是合金氧化动力学曲线中 50 h 后再次出现线性增长阶段的主要原因(见图 1b)。

采用扫描电镜对氧化试样表面的表面形貌进行了观察, 结果表明, 当氧化时间小于 50 h 时, Ti-46Al-6Nb 与 Ti-46Al-6Nb-2Mo 合金表面均可形成致密的氧化膜且无脱落现象。当氧化时间为 100 h 时, Ti-46Al-6Nb 表面的局部区域出现氧化膜脱落现象, 导致深层氧化物浮露于表面, 而含 Mo 的 Ti-46Al-6Nb-2Mo 合金的表面氧化剥落程度较轻, 氧化层基本保持完整。图为 Ti-46Al-6Nb 合金氧化 100 h 后样品的表面形貌图。由图 3 可知 Ti-46Al-6Nb 合金表面在 100 h 后氧化非常严重, 尤其是在晶界处向外突出并高于基体, 颜色亮度明显和其他处不同。在氧化 100 h 后, Ti-46Al-6Nb 合金氧化层最外层的氧化物颗粒较为均匀, 呈现一定的多面体形状, 而且形状各异, 不能很好的粘附在一起, 同时由于该氧化层疏松多孔, 易发生解离剥落露出内氧化层(图 3b)。

2.3 氧化界面分析

图 4 为 Ti-46Al-6Nb 合金经不同氧化时间后氧化膜与基体界面的扫描照片。由图 4a 可知, 在氧化 50 h 后 Ti-46Al-6Nb 合金表面形成了一层连续致密的氧化膜(厚度约 10 μm), 其与基体交界处存在着一层结构疏松的混合氧化层。Ti-46Al-6Nb 合金经短时间氧化后表面形成单层氧化膜, 有助于释放基体与氧化膜之间的热应力从而抑制裂纹产生, 提高氧化膜与基体的粘附性, 可提高合金的高温抗氧化性。由图 4b 可知, 随着氧化时间的延长氧化膜厚度增加(厚度约 20 μm), 并且氧化膜由最初的单层转变为多层结构。当氧化时间为 100 h 时, 外部氧化膜局部区域发生剥落。Ti-46Al-6Nb 合金经 100 h 氧化后, 表面氧化膜呈现明显三层结构, 最里层氧化层出现褶皱现象, 表明该层氧化膜和基体之间存在较大内应力, 由于线膨胀系数不一致导致最里层氧化层和次外层氧化层发生部分分离。

Ti-46Al-6Nb-2Mo 合金氧化 100 h 后氧化膜与基体界面的结构如图 5 所示。从图中可以看出, 合金表

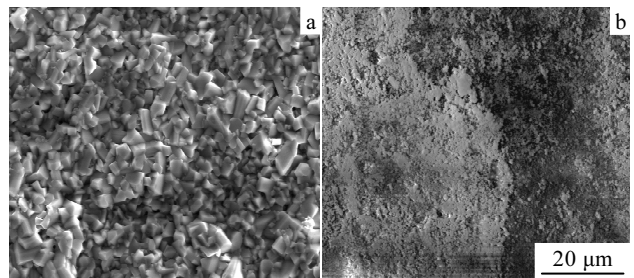


图 3 Ti-46Al-6Nb 合金 900 °C 氧化 100 h 后表面形貌
Fig.3 SEM images of the surface morphology of Ti-46Al-6Nb alloy after 100 h isothermal (900 °C) oxidation:
(a) unpeeling zone and (b) peeling zone

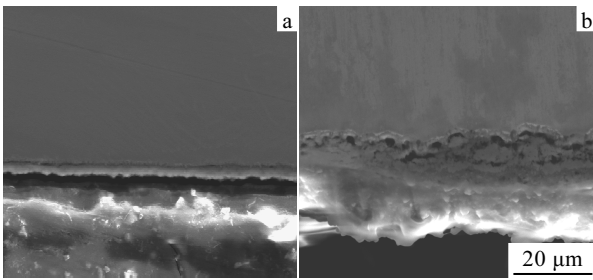


图 4 Ti-46Al-6Nb 合金经不同氧化时间后氧化膜与基体界面结构 (SEM)

Fig.4 Cross-section of the Ti-46Al-6Nb oxidized at 900 °C for various time: (a) 50 h and (b) 100 h

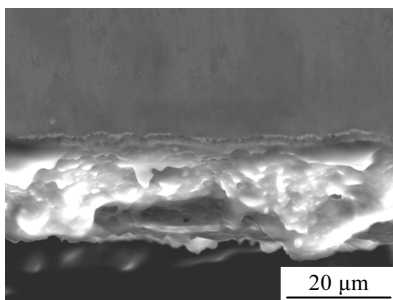


图 5 Ti-46Al-6Nb-2Mo 合金氧化 100 h 后的截面组织

Fig.5 Cross-section of the Ti-46Al-6Nb-2Mo oxidized at 900 °C for 100 h

面氧化膜无明显的分层现象, 氧化层与基体粘附性结合状况良好, 氧化层的褶皱程度也比图 4b 中 Ti-46Al-6Nb 合金有明显减少, 同时氧化层和基体之间无明显孔洞和分离现象。Mo 元素的添加可减少氧的固溶度从而在一定程度上制约 Al_2O_3 的内部氧化, 导致在表面形成外部 Al_2O_3 层。外部第二层 Al_2O_3 与内 Al_2O_3 层连续致密且具有保护性, 从而提高合金的抗氧化性能^[26]。同时, Nb、Mo 的协同作用可使合金的表层氧化物的晶粒尺寸显著细化。Nb、Mo 合金化对 TiAl 合金氧化层结构的影响从氧化层截面组成能够得到更直接的反映, 而单一元素合金化的 Ti-46Al-6Nb 合金氧化层不够致密, TiO_2 与 Al_2O_3 混杂且未生成具有保护性的连续氧化膜。Ti-46Al-6Nb 合金在 900 °C 氧化 50 h 后, 氧化速度显著加快, 氧化 100 h 后氧化层分为三层与基体的结合力明显降低, 与此同时, 对基体合金有一定保护作用的氧化膜易发生脱落从而加剧合金的高温氧化。本文中 Nb、Mo 对 TiAl 基合金高温抗氧化性的改善作用主要是通过改变氧化物的结构来实现的。Nb、Mo 合金化后的 TiAl 基合金, 在氧化物/基体交界处形成扩散障, 阻止氧化物的形成, 提高了合金的抗氧化性, 同时还可以形成连续的氮化物保护

层。合金化工艺对 TiAl 基合金抗氧化性的改善主要是通过基体中特定物相从而降低氧在基体中的溶解度并形成连续致密性的氧化膜^[26]。基于 Nb、Mo 合金化后 TiAl 基合金氧化膜的界面结构分析可以看出, Nb、Mo 的协同作用可显著改善合金氧化膜与基体的界面特征, 经高温长时氧化后可在表面形成具有保护作用的氧化膜, 此为 Nb、Mo 共同合金化的 TiAl 合金较单一元素合金化的合金抗氧化性能明显改善的主要原因。

3 结 论

1) Mo 的添加提高了 Ti-46Al-6Nb 合金高温抗氧化性, 合金氧化速率明显降低, 氧化增重减小。另外, 合金加入 Mo 后, 最里层氧化层褶皱程度降低, 说明氧化层与基体间的内应力减小, 降低了氧化皮开裂和剥落的趋势。

2) Ti-46Al-6Nb 合金的氧化皮呈银灰色, 加入 Mo 后合金氧化表面呈黑色, 而且氧化表面均匀致密, 氧化物颗粒细小, 提高了氧化膜与基体的粘附性。

3) 在高温氧化时合金中 Ti 原子和 Al 原子的向外扩散为顺扩散, 即下坡扩散。氧化层的最里层为富 Nb 区, 虽然 Nb 元素的富集没能阻止 Ti 和 Al 的向外扩散, 但阻止了 O 的向内扩散, Nb、Mo 的协同效应有助于改善 TiAl 基合金的高温抗氧化性。

参考文献 References

- [1] Djanarthany S, Viala JC, Bouix J. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2001, 72 (3): 301
- [2] Wu X H. *Intermetallics*[J], 2006, 14(10-11): 1114
- [3] Kim Y. *The Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society*[J], 1994, 46(7): 30
- [4] Dong Limin(董利民), Cui Shiyu(崔玉友), Yang Rui(杨锐) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(4): 383
- [5] Zheng Chuanlin(郑传林), Xu Zhong(徐重), Xie Xishan(谢锡善) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(1): 32
- [6] Shida Y, Anada H. *Oxidation of Metals*[J], 1996, 45(1): 197
- [7] Yoshihara M, Miura K. *Intermetallics*[J], 1995, 3(5): 357
- [8] nShida Y, Anada H. *Materials Transactions-JIM*[J], 1994, 35(9): 623
- [9] Shida Y, Anada H. *Corrosion Science*[J], 1993, 35(5-8): 945
- [10] Zhang Ning(张宁), Lin Junpin(林均品), Wang Yanli(王艳丽) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2006, 26(6): 42
- [11] Kim B G, Kim G M, Kim C J. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 33(7): 1117

- [12] Zhao Lili(赵丽丽), Lin Junpin(林均品), Wang Yanli(王艳丽) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2008, 44(5): 557
- [13] He Sufen(何素芳), Lin Junpin(林均品), Xu Xiangjun(徐向俊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35 (10): 257
- [14] Lin J P, Zhao L L, Li G Y *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(2): 131
- [15] Zhao L L, Li G Y, Zhang L Q *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(8): 1586
- [16] Mungole M N, Balasubramaniam R, Ghosh A. *Intermetallics* [J], 2000, 8(7): 717
- [17] Anada H, Shida Y. *Materials Transactions-JIM*[J], 1995, 36(4): 533
- [18] Zhao B, Wu J S, Sun J *et al. Materials Letters*[J], 2002, 56(4): 533
- [19] Lu X, He X B, Zhang B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 478(1-2): 220
- [20] Kekare S A, Aswath P B. *Journal of Materials Science*[J], 1997, 32(9): 2485
- [21] Dettenwanger F, Schumann E, Ruhle M *et al. Oxidation of Metals*[J], 1998, 50(3): 269
- [22] Rakowski J M, Pettit F S, Meier G H *et al. Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 33(6): 997
- [23] Lu W, Chen C L, He L L *et al. Corrosion Science*[J], 2008, 50(4): 978
- [24] Lang C, Schütze M. *Oxidation of Metals*[J], 1996, 46(3): 255
- [25] Wallace T A, Clark R K, Wiedemann K E. *Oxidation of Metals*[J], 1994, 42(5): 451
- [26] Pérez P, Jiménez J A, Frommeyer G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 284(1-2): 138

Synergistic Effect of Nb and Mo on Oxidation Behavior of TiAl-Based Alloys

Zhang Tiebang, Ding Hao, Deng Zhihai, Zhong Hong, Hu Rui, Xue Xiangyi, Li Jinshan

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: TiAl-based alloys with Nb/Mo were obtained by the cold crucible induction levitation melting method. The oxidation behavior in air at 900 °C for long time was investigated. The phase composition, microstructure and the interface of the oxidation film and the matrix were investigated by means of XRD and SEM equipped with EDS. Combined with the oxidation kinetic analysis, the synergistic effect of Nb and Mo on the oxidation behavior of TiAl-based alloys was explored. With the addition of Nb and Mo, the continuous compact oxidation film decreases the oxidating rate and the mass gain which makes the alloy preserve better oxidation properties compared with that of Ti-46Al-6Nb. Due to the synergistic effect of Nb and Mo, the indiffusion of oxygen atoms can be prevented and the oxidation properties of TiAl-based alloys can be improved.

Key words: TiAl; synergistic effect; oxidation behavior; interface

Corresponding author: Zhang Tiebang, Ph. D., Lecturer, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88491764, E-mail: tiebangzhang@nwpu.edu.cn