

# Co 对铸态 TiAl-Nb 合金组织和高温抗氧化性能的影响

田进<sup>1,2</sup>, 张聪惠<sup>1</sup>, 田伟<sup>2</sup>, 李轩<sup>3</sup>

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 中联西北工程设计研究院有限公司, 陕西 西安 710077)

(3. 四川轻化工大学, 四川 自贡 643000)

**摘要:** 采用非自耗电弧熔炼方法经 3 次重熔制备了 Ti45Al-6Nb-xCo 合金(x=0, 0.5, 1, 2, 4, at%), 研究了不同 Co 含量合金的组织结构和高温抗氧化性能。结果表明, 增加合金中的 Co 含量能够细化  $\alpha_2+\gamma$  片层组织, 促进合金中形成  $\gamma$  和 B<sub>2</sub> 相, 并抑制  $\alpha_2$  相形成; 合金中 Co 含量超过 2at% 会导致富 Co 相析出和组织粗化。1000 °C 空气中的恒温氧化结果表明, 适量的 Co 合金化能够显著改善 TiAl-Nb 合金的高温抗氧化性能; Ti45Al-6Nb-1Co 合金的氧化的抛物线速率常数约为  $1.36 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ , 较 Ti45Al-Nb 合金低约 1 个数量级; 但 Co 含量超过 2at% 后, 随 Co 含量增加, 合金的氧化速率呈增加趋势。

**关键词:** TiAl 合金; Co 合金化; 合金组织; 高温氧化

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3597-07

TiAl 系列合金具有低密度、耐蚀、耐磨以及高比强度和比刚度等优良的综合性能, 是重要的替代镍基高温合金的轻质高温结构材料, 在航空发动机和燃气轮机耐高温部件中有巨大的应用潜力<sup>[1,2]</sup>。但 TiAl 合金在高温氧化过程中表面会形成较疏松的 TiO<sub>2</sub>, 导致该合金的高温抗氧化性能不足, 严重阻碍了其实际应用<sup>[3]</sup>。

多元合金化或微合金化是改善 TiAl 合金高温抗氧化性能的有效途径。Lin 等<sup>[4]</sup>开发的 TiAl-Nb 基多元合金, 通过向 TiAl 合金中添加 6at%~10at% 的 Nb, 大幅提高了合金的高温抗氧化性能。Mo, W, Si, Cr, Mn, Zr, B 和稀土元素 Y 等也是 TiAl 合金常用的合金化元素, 在 Nb 合金化的基础上, 通过多元合金化或微合金化, 可以将 TiAl 合金在有氧环境中的长时间服役温度提高至 850 °C 甚至更高<sup>[5-7]</sup>。Co 是高温合金常用的合金化元素, 也是耐热涂层最常用的添加元素之一(如 MCrAlY 热障涂层, 其中 M 代表 Co, Ni, Fe 或 NiCo)<sup>[8-11]</sup>。已有的研究表明, 强  $\beta$  稳定元素 Co 能够通过改善 TiAl 合金的电子结构和弹性性能, 提高其延展性<sup>[8,9]</sup>; 赵晓叶<sup>[9]</sup>研究了 Co 含量对电弧熔炼态 Ti43Al-6Nb-XCo 合金组织和力学性能的影响, 发现添

加 2.5at% 的 Co 能够将合金的抗压缩强度和塑性变形量分别提高 142.78% 和 205.92%。在耐热性能方面, Liang 等<sup>[10]</sup>和彭新等<sup>[11]</sup>发现, MCrAlY 涂层中的 Co 能够促进形成富 Al 的  $\beta$  相, 氧化过程中发生  $\beta \rightarrow \gamma/\gamma'$  转变, 提供 Al 源, 从而支持表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成和修复, 提高其高温抗氧化性能; Fan 等<sup>[12]</sup>和 Qiao 等<sup>[13]</sup>认为, Co 对 NiAl 合金高温抗氧化性能的作用机制归因于 Co 取代了 Ni 的位置, 在氧化过程中促进形成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 并稳定其组织结构, 改善合金的高温抗氧化性能。目前, 有关 Co 对 TiAl 合金高温抗氧化性能影响方面的研究非常有限, Shida 等<sup>[14]</sup>发现, 微量 Co 合金化对 TiAl 合金在 900 °C 的抗氧化性能有明显的改善, 但未对改善机制做深入探究; Izumi 等<sup>[6]</sup>研究了 TiAl-2at%X (X=V, Fe, Co, Cu, Nb, Mo, Ag, W) 合金在硫化后的高温循环氧化性能, 发现 TiAl-2Co 合金表面氧化膜在氧化初期的抗剥落性能优良, 而含 Nb 合金的长时间循环抗氧化性能更优。在 TiAl-Nb 合金中添加适量的 Co, 利用 Co 和 Nb 对合金氧化前期和后期进行协同改善, 可望获得更好的高温抗氧化性能。本实验通过真空电弧非自耗方法经多次重熔制备了不同 Co 含量的 TiAl-Nb 合金, 研究了 Co 对合金组织结构及高

收稿日期: 2019-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(51961003); 陕西省重点研发计划(2018GY-112); 陕西省重点产业创新链(群)(2019ZDLGY05-03)

作者简介: 田进, 男, 1985 年生, 博士生, 高级工程师, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-62353436, E-mail: zlxkbyb@sina.com

温抗氧化性能的影响规律和改善机制,为促进 TiAl-Nb 合金的工程化应用提供支持。

## 1 实验

采用真空电弧非自耗熔炼方法制备了 5 种不同 Co 含量的 Ti-45Al-6Nb-xCo 合金( $x=0, 0.5, 1, 2, 4, \text{at}\%$ )。合金原料由中诺新材(北京)科技有限公司购入,分别为: Ti 粒, 纯度 99.98%; Al 块, 纯度为 99.98%; Nb 块, 纯度 99.4%; Co 粒, 纯度 99.8%。熔炼前先将各原料进行去污清洗、酸洗、碱洗或乙醇清洗等预处理,以去除表面杂物或氧化物; 然后按照合金名义成分换算成质量分数后准确称取,并以熔点由低到高的顺序,将各原料依次装入电弧熔炼炉的水冷铜坩埚内。熔炼时采用钨棒(电弧枪)作为阴极,铜坩埚为阳极。具体熔炼过程如下: 将炉内真空度抽至  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 然后充入高纯氩气(纯度为体积分数 99.999%)进行保护(防止 Ti, Al 等活泼元素被氧化,同时抑制低熔点元素 Al 的挥发); 熔炼电流为 950~1000 A。由于合金元素的熔点差异较大,为减小成分偏析,每种成分的合金均进行 3 次重熔。

采用电火花线切割将熔炼后的合金锭切割为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  的试样,并依次用 400#~2000# SiC 水砂纸将其各表面打磨光滑,超声清洗 10 min 后冷风吹干。

采用高温热处理炉在  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  空气中进行合金氧

化实验。采用精度为 0.01 mg 的电子分析天平对氧化前后试样进行精确称重。为减小误差,每组数据进行 5 次测量,然后取平均值。采用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'Pert PRO)分析合金和氧化产物的相组成; 采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜及能谱仪(EDS)观察合金和氧化膜的组织并分析其成分。

## 2 结果与分析

### 2.1 Co 含量对 TiAl-Nb 合金组织结构的影响

图 1 给出了 Ti45Al-6Nb-xCo 合金( $x=0, 0.5, 1, 2, 4, \text{at}\%$ ) 铸态组织的 SEM 形貌。腐蚀样品的腐蚀剂采用 Kroll 溶液 ( $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=2:10:35:100$ ), 腐蚀时间为 20 s。图 2 给出了 Ti45Al-6Nb-xCo 合金的 XRD 图谱。表 1 列举了合金中典型相的 EDS 成分分析结果。

Ti45Al-6Nb 合金主要由较多的灰色片层组织和少量白色相组成。结合表 1 中的 EDS 成分分析结果、Ti-Al-Nb 三元相图<sup>[15]</sup>和图 2 中的 XRD 分析图谱,可知灰色层片组织主要由  $\gamma$ -TiAl 和  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 混合组成,少量的白色组织主要为 B<sub>2</sub> 相。在传统 TiAl 合金中添加较高含量的强  $\beta$  稳定元素 Nb, 使合金的凝固路径转变为  $L \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ , 此时合金主要由  $\gamma + \alpha_2$  和少量 B<sub>2</sub> 相组成,这也与杨亮等<sup>[16]</sup>的研究结果一致。Co 的添加量为 0.5at% 时,如图 1b 所示,合金中的基体相依然由灰色的  $\alpha_2 + \gamma$  层片组织和 B<sub>2</sub> 相组织混合组成,但与不含 Co 的合金相比,层片组织明显细化, B<sub>2</sub> 相的含量也明显

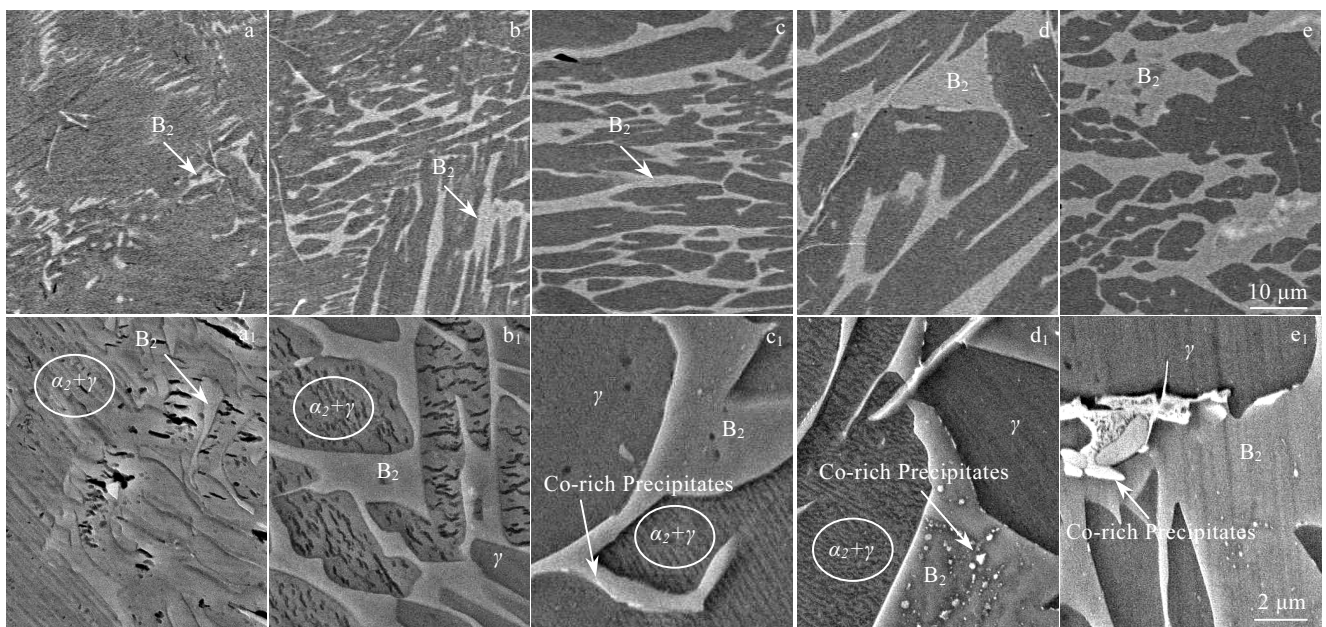


图 1 Ti45Al-6Nb-xCo 合金组织的 SEM-BSE 形貌

Fig.1 SEM-BSE images of Ti45Al-6Nb-xCo alloys: (a, a<sub>1</sub>)  $x=0$ , (b, b<sub>1</sub>)  $x=0.5$ , (c, c<sub>1</sub>)  $x=1$ , (d, d<sub>1</sub>)  $x=2$ , and (e, e<sub>1</sub>)  $x=4$

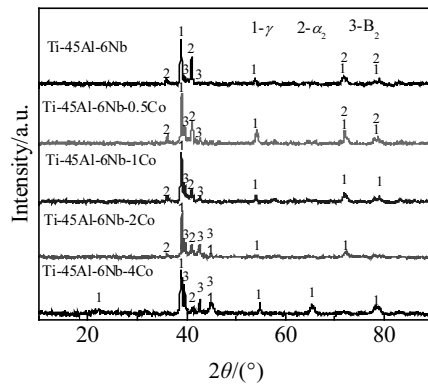


图 2 Ti45Al-6Nb-xCo 合金组织的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of Ti45Al-6Nb-xCo alloys

表 1 图 1 中典型组织的 EDS 成分分析结果

Table 1 Chemical composition of the typical phases marked in Fig.1, determined by EDS analysis

Alloy	Phase	Content/at%			
		Ti	Al	Nb	Co
Ti45Al-6Nb	$\alpha_2+\gamma$ lamellar	47.2	47.1	5.7	/
	$B_2$	51.9	40.0	8.1	/
Ti45Al-6Nb-0.5Co	$\alpha_2+\gamma$ lamellar	46.3	47.8	5.6	0.3
	$\gamma$ -TiAl	45.5	49.2	5.1	0.2
Ti45Al-6Nb-1Co	$B_2$	53.8	36.4	8.4	1.4
	$\alpha_2+\gamma$ lamellar	46.4	46.3	6.3	1.0
Ti45Al-6Nb-2Co	$\gamma$ -TiAl	45.7	48.2	5.3	0.8
	$B_2$	52.5	36.5	8.6	2.4
Ti45Al-6Nb-4Co	$\alpha_2+\gamma$ lamellar	47.2	45.7	5.9	1.2
	$\gamma$ -TiAl	46.1	47.7	5.3	0.9
	Co-rich Precipitates	45.6	36.4	2.6	15.4
Ti45Al-6Nb-4Co	$\gamma$ -TiAl	45.1	47.9	5.4	1.6
	$B_2$	49.2	36.3	8.6	5.9
	Co-rich Precipitates	45.9	34.8	2.5	16.8

增加;此外,合金中还出现了少量的灰色块状组织,EDS 成分分析发现,这些灰色块状组织的成分基本满足 $(Ti+Nb):(Al+Co)\approx 1:1$ ;程芳<sup>[17]</sup>利用第一性原理模拟计算了 Nb 在  $\gamma$ -TiAl 相中的占位倾向,发现 Nb 主要倾向于占据 Ti 的格位,结合表 1 中的 EDS 成分分析结果和 Ti-Al-Nb 三元相图<sup>[15]</sup>可知,合金中形成的这些灰色块状组织主要为  $\gamma$ 。图 2 中的 XRD 分析结果也表明,添加 0.5at% Co 后,合金中  $\gamma$  相的衍射峰有一定程度的增强,进一步证实该灰色块状组织为  $\gamma$ 。继续增加 Co 含量至 1at% 时,合金中的层片组织进一步细化, $B_2$  相和  $\gamma$  继续增多;此时  $B_2$  相成网状联接,并且内部和边缘区域开始有少量的细小白色颗粒相析出,但该析出相的组织过于细小,无法进行准确的 EDS 成分分析。当合金的 Co 含量增加至 2at% 时, $\gamma+\alpha_2$  组织呈现

出细小的近等轴晶态; $B_2$  相组织粗化明显,呈大块的网状分布,内部及边缘区域的白色析出相明显增多和粗化,对这些白色的析出物进行 EDS 成分分析,结果表明其 Co 含量高达 15.4at% 而 Al 含量较低,主要为富 Co 的析出物。Co 含量增加至 4at% 时,合金中无可见的  $\alpha_2+\gamma$  双相组织,主要由大片的网状  $B_2$  相和块状  $\gamma$  组成,且组织粗化明显; $B_2$  相内部和边缘区域的富 Co 析出相进一步增多和粗化。

综合分析图 1 中的组织形貌和图 2 中的 XRD 图谱,可以明显看出,随 Co 含量的增加, $\alpha_2+\gamma$  层片组织持续细化,但含量也持续降低; $B_2$  相和  $\gamma$  在合金中的含量则随 Co 含量的增加而明显增多,且组织粗化明显,上述结果与赵晓叶<sup>[9]</sup>的研究结果比较一致。

## 2.2 Co 对 TiAl-Nb 合金高温抗氧化性能的影响

### 2.2.1 合金的氧化形貌和氧化动力学

图 3 给出了 Ti45Al-6Nb-xCo 合金在 1000 °C 空气中氧化 10 和 100 h 后的宏观形貌。可以看出,经 10 h 氧化后,Ti45Al-6Nb 合金表面氧化膜出现了明显剥落,而含 Co 合金的表面氧化膜均比较完整,未发生明显的开裂和剥落现象。经 100 h 氧化后,所有试样均出现了不同程度的氧化膜剥落,其中不含 Co 合金的氧化膜剥落最为严重。含 Co 合金的表面氧化膜厚度存在差异,Co 含量为 0.5at% 和 1at% 时合金的表面氧化膜较薄,含量为 2at% 和 4at% 时氧化膜较厚,颜色也更深。上述结果说明,Co 合金化对改善 TiAl-Nb 合金的高温抗氧化性能有明显效果,但改善效果与 Co 含量密切相关。

图 4 给出了 Ti45Al-6Nb-xCo 合金在 1000 °C 空气中的氧化动力学拟合曲线。基于拟合曲线所获得的氧化动力学方程见表 2。可见,5 种合金试样在整个氧化过程中的单位面积增重与氧化时间的平方根均成线性关系,说明该 5 种合金的氧化动力学均符合抛物线规律,合金的氧化过程均由扩散控制。在所测试的 5 种合金中,Ti45Al-6Nb 合金的氧化的抛物线速率常数最高,约为  $1.74\times 10^{-1} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ ;Co 含量为 1at% 时合金的氧化的抛物线速率常数最低,约为  $1.36\times 10^{-2} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ ,较不含 Co 合金的氧化的抛物线速率低约 1 个数量级。但当 Co 含量高于 2at% 后,随 Co 含量增加,合金的氧化速率又呈增加趋势,可见添加 1at% 的 Co 对 Ti45Al-6Nb 合金高温抗氧化性能的改善效果最为显著。

### 2.2.2 合金氧化膜的组织结构分析

基于图 3、图 4 和表 2 中的分析结果可知,Ti45Al-6Nb-1Co 合金具有优良的高温抗氧化性能,因此选取该合金的表面氧化膜做进一步分析。图 5 给出了该合金在 1000 °C 空气中氧化 10 和 100 h 后氧化膜表面和截面的 SEM 形貌。图 6 给出了氧化膜表面的 XRD 图谱。

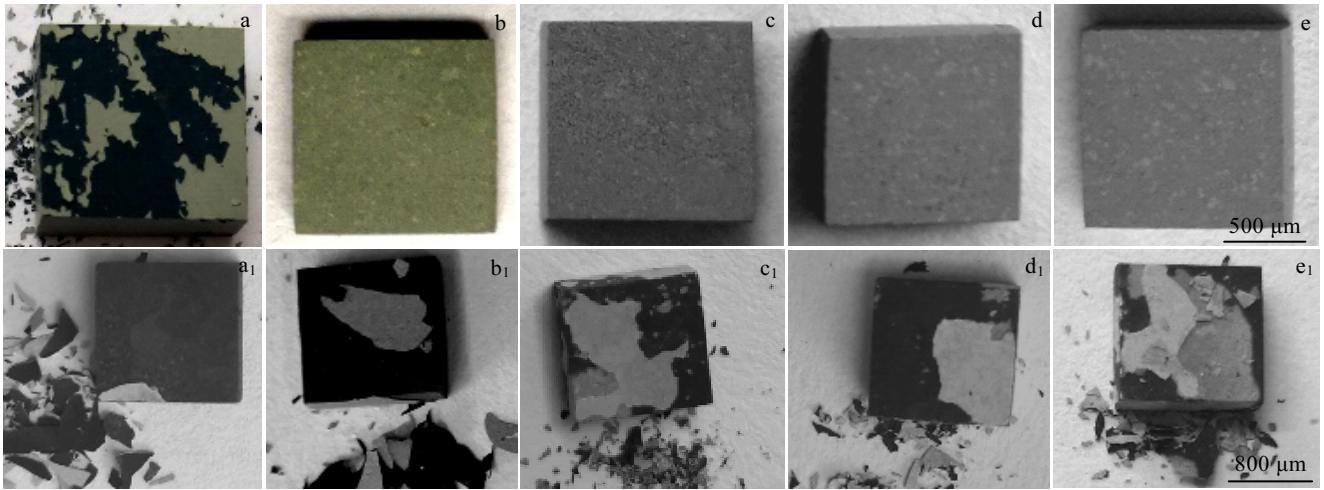


图 3 Ti45Al-6Nb-xCo 合金在 1000 °C 空气中氧化 10 和 100 h 后的宏观形貌

Fig.3 Macroscopic appearance of Ti45Al-6Nb-xCo alloys after oxidation at 1000 °C in air for 10 h (a~e) and 100 h (a1~e1): (a, a1) x=0, (b, b1) x=0.5, (c, c1) x=1, (d, d1) x=2, and (e, e1) x=4

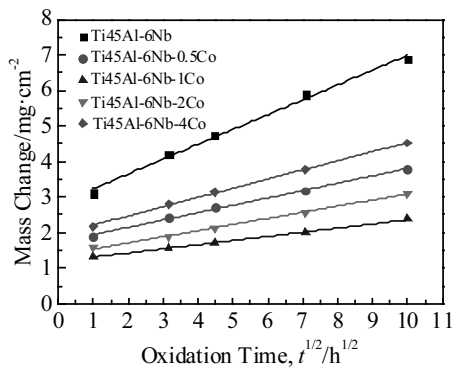


图 4 Ti45Al-6Nb-xCo 合金在 1000 °C 空气中的氧化动力学拟合曲线

Fig.4 Oxidation kinetics fitted curves of Ti45Al-6Nb-xCo alloys at 1000 °C in air

由图 5a 可见，氧化 10 h 后，合金的表面形成了比较致密的氧化膜。对氧化膜表面进行的 XRD 分析结果（图 6）表明，其主要为 TiO<sub>2</sub> 和少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合组成；氧化膜表面的 EDS 面扫描（图 5a 中区域 1 所示）成分结果为 71.10-26.7Ti-1.4Al-0.6Nb-0.2Co (at%)，也证明该氧化膜主要为 TiO<sub>2</sub> 和少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。图 5b 中的氧化膜截面形貌显示，氧化 10 h 后合金表面形成了较为致密的、厚约 20 μm 的氧化膜，内部弥散分布有少量的亮白色颗粒组织。对氧化膜内典型相的 EDS 成分分析结果表明，氧化膜内大块的浅灰色相成分为 71.20-27.6Ti-0.9Al-0.5Nb-0.3Co (at%)，少量

表 2 图 4 中 Ti45Al-6Nb-xCo 合金在 1000 °C 空气中的氧化动力学线性方程和抛物线速率常数

Table 2 Fitted linear equation and parabolic rate constant  $k_p$  values (mg<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>h) of the Ti45Al-6Nb-xCo alloys at 1000 °C in air, according to the oxidation kinetics shown in Fig.4

Specimen	Fitted linear equation	Parabolic rate constant, $k_p$ /mg <sup>2</sup> ·cm <sup>-4</sup> ·h <sup>-1</sup>	Correlation coefficient, $R$
Ti45Al-6Nb	$y=2.82+0.42t^{1/2}$	$1.74 \times 10^{-1}$	0.992
Ti45Al-6Nb-0.5Co	$y=1.32+0.21t^{1/2}$	$4.29 \times 10^{-2}$	0.993
Ti45Al-6Nb-1Co	$y=1.09+0.12t^{1/2}$	$1.36 \times 10^{-2}$	0.998
Ti45Al-6Nb-2Co	$y=1.17+0.17t^{1/2}$	$2.97 \times 10^{-2}$	0.995
Ti45Al-6Nb-4Co	$y=1.40+0.26t^{1/2}$	$6.67 \times 10^{-2}$	0.996

Note:  $y$  is the mass gain per unit area of the specimen (mg/cm<sup>2</sup>);  $t^{1/2}$  is the square root of oxidation time (h<sup>1/2</sup>);  $k_p$  is the parabolic rate constant (mg<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>h) and  $R$  is the correlation coefficient

深色组织的主要成分为 69.10-9.6Ti-20.9Al-0.4Nb (at%)，结合 XRD 分析结果可知浅灰色相主要为 TiO<sub>2</sub>，深色相主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；一个明显的规律是，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在氧化膜内部的含量较外部区域的含量更高。对氧化膜中亮白色颗粒组织进行 EDS 成分分析的结果为 67.60-11.5Ti-1.9Al-0.2Nb-17.9Co (at%)，可见其主要为富 Co 的氧化物相；这些弥散分布的颗粒相对于细小，EDS 分析结果并不准确，但可以作为重要参考。此外，在氧化膜的生长前沿(与基体合金的界面区域)存在较多不连续的白色组织，该组织的 EDS 成分分析结果为 28.00-26.5Ti-16.3Al-19.8Nb-9.4Co (at%)，表明其主要为富 Nb、Co 的内氧化区，但该内氧化区中

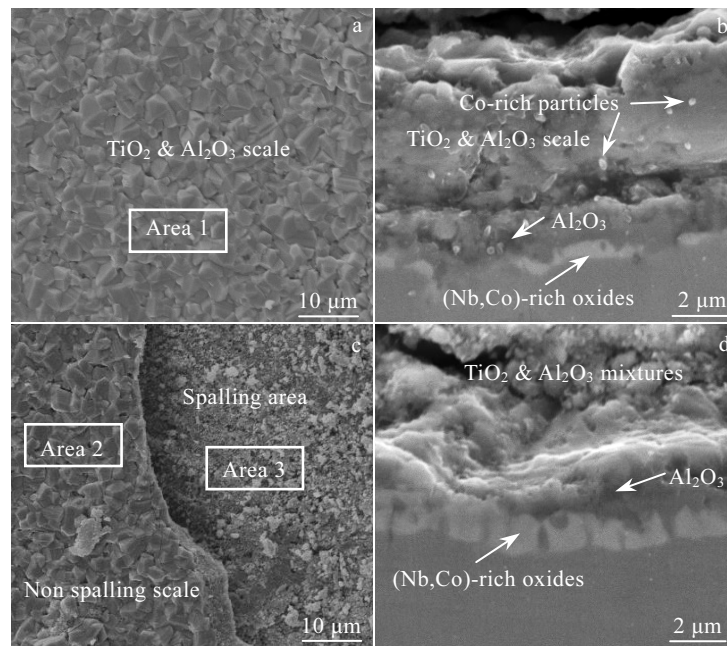


图 5 Ti45Al-6Nb-1Co 合金在 1000 °C 空气中氧化 10 和 100 h 后氧化膜表面和截面的 SEM 形貌

Fig.5 SEM images of surface (a, c) and cross-section (b, d) of the Ti45Al-6Nb-1Co alloy after oxidation at 1000 °C in air for 10 h (a, b) and 100 h (c, d)

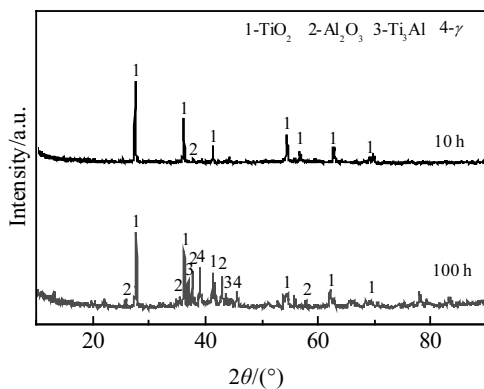


图 6 Ti45Al-6Nb-1Co 合金在 1000 °C 空气中氧化 10 和 100 h 后氧化膜表面的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the scale surfaces of Ti45Al-6Nb-1Co alloy after oxidation at 1000 °C in air for 10 and 100 h

O 的含量较低且成分复杂, 具体的相组成尚需进一步明确。

如图 5c 所示, Ti45Al-6Nb-1Co 合金在氧化 100 h 后的表面氧化膜出现了明显开裂和剥落。未剥落区域的 EDS 面扫描分析(图 5c 中区域 2 所示)结果为 72.20 -25.3Ti-1.6Al-0.5Nb-0.4Co (at%), 说明其仍主要为 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合产物, 只是与氧化 10 h 的氧化膜

相比, Al 含量略有增加。剥落区域由大量细小疏松的氧化物组成, 对该区域进行 EDS 面扫描分析(图 5c 中区域 3 所示)结果为 68.4O-17.5Ti-7.9Al-4.4Nb-0.8Co (at%), 可见 Al 和 Nb 的含量较高; 图 6 氧化膜表面的 XRD 图谱中, 经 100 h 氧化后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰较 10 h 氧化后更强, 可能是由于部分氧化膜外层剥落所致。图 5d 给出了经 100 h 氧化后氧化膜剥落区域的截面 SEM 形貌。可见在该区域的基体合金表面还覆盖有一层较薄、但致密的氧化物层, 可阻碍 O 的向内扩散, 对于防止基体合金的快速氧化具有积极效果。此外, 与 10 h 氧化膜的截面相比, 氧化 100 h 后氧化膜与基体合金界面区域的富 Nb、Co 内氧化区组织更加粗大, 呈近连续分布状态。

### 2.2.3 讨论

TiAl 系合金的高温抗氧化性能与氧化膜结构有密切关系。图 7 给出了 TiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 CoO 在不同温度下标准摩尔生成吉布斯自由能的计算结果。结合王兴军等<sup>[18]</sup>对 Ti45Al-6Nb 合金中 Ti/TiO 和 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧平衡分压计算结果可知, Ti/TiO 和 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧平衡分压相近, 加上 TiO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成吉布斯自由能也非常接近, 因此 Ti45Al-6Nb 合金在高温氧化过程中难以通过选择性氧化形成连续致密的保护性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而是形成以 TiO<sub>2</sub> 和少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合组成的氧化物层(Ti

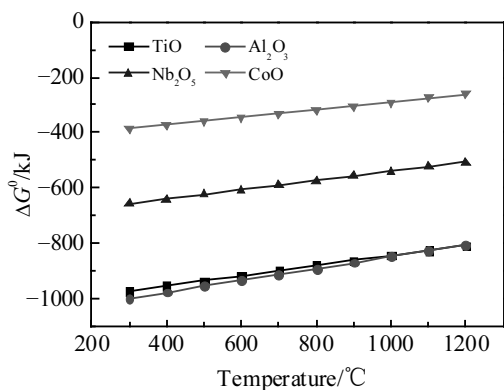


图 7 不同温度下 TiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 CoO 的标准摩尔生成吉布斯自由能

Fig.7 Calculated free energy changes for Ti, Al, Nb and Co acting with 1 mole oxygen to form their oxides at different temperatures

与 1 mol 的 O<sub>2</sub> 在 1000 °C 反应生成 TiO 和 TiO<sub>2</sub> 的吉布斯自由能分别约为 -842.25 和 -714.23 kJ, 因此在氧化物初期 TiO 更易于首先形成)。由于 TiO<sub>2</sub> 的组织结构较为疏松, 对 O 的扩散阻碍较小, 削弱了合金的高温抗氧化性能。图 5 中 Ti45Al-6Nb-1Co 合金氧化膜截面形貌和 EDS 成分分析表明, 该合金的表面氧化膜的内层中形成了较多的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。作为氧的扩散障碍, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在氧化膜中的含量及分布是衡量 TiAl 合金高温抗氧化性能的重要因素。已有的研究<sup>[12,13]</sup>表明, 在合金中添加第 3 类元素如 Ni、Co 等, 能够有效抑制 Al 的内氧化、促进其向外氧化转变, 进而提高氧化膜中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量, 改善合金的高温抗氧化性能。Co 能够改善 TiAl-Nb 合金的高温抗氧化性能, 重要的因素就可能是 Co 和 Nb 的协同作用促进了氧化膜中形成更多的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。此外, 当合金氧化进入稳定阶段, 氧化膜的生长主要由 Ti 的外扩散和氧的内扩散控制, 因此如何控制 Ti 的外扩散成为氧化反应速率的主要控制因素, 同时也决定了氧向基体内部扩散的速度<sup>[19]</sup>。图 5 中氧化膜的截面形貌和 EDS 成分分析结果清楚地表明, 合金的氧化膜与基体合金之间形成了较为连续的富 Nb、Co 的内氧化区, 该区域对于阻碍氧以及合金元素的扩散、降低合金的氧化速率具有积极的意义。

合金的氧化性能与其显微组织也密切相关。刘杰等的研究表明<sup>[20]</sup>, TiAl 合金中非均匀分布的 α<sub>2</sub> 相会导致 TiO<sub>2</sub> 在氧化膜内快速形成, 细小均匀分布的 α<sub>2</sub> 相能促进氧化膜内形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 对于其高温抗氧化性能有益。由图 1 中的分析可知, 添加 Co 使得 TiAl-Nb 合金中较粗大的 α<sub>2</sub>+γ 层片组织逐渐转变为细小的 α<sub>2</sub>+γ 近等

轴晶, 这对于提高氧化膜内的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量、改善其高温抗氧化性能有益。此外, 添加 Co 还有效促进了 γ-TiAl 相和富 Nb、Co 的 B<sub>2</sub> 相形成, 降低了 α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al 相的含量。Rahmel 等的研究<sup>[21]</sup>认为, Ti 和 Al 的高温氧化行为在 α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al 相区和 γ-TiAl 相区存在明显差异: TiO<sub>2</sub> 在富 Ti 的 Ti<sub>3</sub>Al 相中比较稳定, 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在富 Al 的 γ 相区比较稳定, 因此合金中 γ-TiAl 相增加、α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al 相减少对提高其抗氧化性能有益。另一方面, 富 Nb、Co 的 B<sub>2</sub> 相也能够一定程度上抑制 TiO<sub>2</sub> 的生长速度, 这一现象在丁晓非等<sup>[22]</sup>的研究结果中得到了充分证明。本研究中 Ti45Al-6Nb-1Co 合金的氧化膜结构和氧化动力学也能够证明该现象。但是, Co 含量过高会降低合金中细小 α<sub>2</sub>+γ 层片组织的含量, 不同 Co 含量合金的组织结构和成分分析结果表明, 当 Co 含量超过 2at% 后, 合金主要由较粗大的 γ+B<sub>2</sub> 相构成, 如图 1 和表 1 所示。Gil 等<sup>[23]</sup>的研究发现, 当 TiAl 合金的组织为粗大的两相结构时, 高温下倾向于形成非保护性的 TiO<sub>2</sub>, 从而削弱其高温抗氧化性能, 这可能是合金中 Co 含量超过 2at% 后, 其高温抗氧化性能逐渐降低的主要原因。

### 3 结 论

1) 增加 Ti45Al-6Nb 合金中 Co 的含量能够细化 α<sub>2</sub>+γ 片层组织、促进形成 γ 和 B<sub>2</sub> 相, 同时抑制 α<sub>2</sub> 相形成; 但 Co 含量超过 2at% 后, 合金组织明显粗化、同时伴随富 Co 相析出。

2) Co 含量为 1at% 时对 Ti45Al-6Nb 合金高温抗氧化性能的改善效果最为显著, 此时合金的氧化抛物线速率常数约为 1.36×10<sup>-2</sup> mg<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>h, 较 Ti45Al-Nb 合金低约 1 个数量级; 但 Co 含量超过 2at% 后, 随 Co 含量增加, 合金的氧化速率呈增加趋势。

3) Co 改善 TiAl-Nb 合金高温抗氧化性能的因素可归结于: ① Co 细化了合金的 α<sub>2</sub>+γ 片层组织、提高了 γ 和 B<sub>2</sub> 相的含量, 从而促进了氧化膜中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成; ② 在氧化膜/基体合金间形成较为连续的富 Nb、Co 的内氧化区, 抑制了氧以及合金元素的扩散。

#### 参考文献 References

[1] Lin Junpin(林均品), Zhang Laiqi(张来启), Song Xiping(宋西平) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(2): 1  
 [2] Kim S W, Hong J K, Na Y S et al. *Mater Design*[J], 2014, 54(2): 814  
 [3] Alam M Z, Durgarao K, Kumawat Y M et al. *Surf Coat Tech*[J], 2019, 380(25): 125 071  
 [4] Lin J P, Zhao L L, Li G Y et al. *Intermetallics*[J], 2011, 19(2): 131

- [5] Xu X J, Lin J P, Wang Y L *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2006, 414(1-2): 175
- [6] Izumi T, Yoshioka T Y, Hayashi S *et al.* *Intermetallics*[J], 2001, 9(7): 547
- [7] Kim S W, Wang P, Oh M H *et al.* *Intermetallics*[J], 2004, 12(5): 499
- [8] Huang S X, Zhang X D, Jiang Y *et al.* *Mater Design*[J], 2017, 115: 170
- [9] Zhao Xiaoye(赵晓叶). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016: 56
- [10] Liang J J, Wei H, Zhu Y L *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2011, 205(21-22): 4968
- [11] Peng Xin(彭新), Jiang Sumeng(姜肃猛), Duan Xuhai(段绪海) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(3): 378
- [12] Fan Q X, Jiang S M, Wu D L *et al.* *Corros Sci*[J], 2013, 76(2): 373
- [13] Qiao M, Zhou C G. *Surf Coat Tech*[J] 2012, 206(11-12): 2899
- [14] Shida Y, Anada H. *Oxid Met*[J], 1996, 45(1-2): 197
- [15] Chen G L, Wang X T, Ni K Q *et al.* *Intermetallics*[J], 1998, 4(1): 13
- [16] Yang Liang(杨亮), Xin Jingjing(辛景景), Zhang Youwei(张有为) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 3005
- [17] Cheng Fang(程芳). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019: 52
- [18] Wang Xingjun(王兴军), Chang Haiwei(常海威), Lei Mingkai(雷明凯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 37(8): 810
- [19] Zhao K, Ouyang S H, Liu Y *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2019, 29(3): 526
- [20] Liu Jie(刘杰), Xue Xiangyi(薛祥义), Yang Jieren(杨劫人) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3031
- [21] Rahmel A, Spencer J. *Oxid Met* [J], 1991, 35(1-2): 53
- [22] Ding Xiaofei(丁晓非). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005: 40
- [23] Gil A, Hoven H, Wallura E *et al.* *Corros Sci*[J], 1993, 34(4): 615

## Effects of Co on Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of As-cast TiAl-Nb Alloy

Tian Jin<sup>1,2</sup>, Zhang Conghui<sup>1</sup>, Tian Wei<sup>2</sup>, Li Xuan<sup>3</sup>

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. China United Northwest Institute for Engineering Design and Research Corporation, Xi'an 710077, China)

(3. Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Ti45Al-6Nb-xCo ( $x=0, 0.5, 1, 2, 4$ , at%) alloys were prepared using non-consumable arc melting method by three times of remelts. The microstructure and high temperature oxidation resistance of the alloys with different Co contents were investigated. The results show that increase of Co content in the alloy can significantly refine the  $\alpha_2+\gamma$  lamellaer, promote the formation of  $\gamma$  and  $B_2$  phases while inhibit the formation of  $\alpha_2$  phase. Co-rich phase precipitates and microstructure coarsening are observed when the content of Co is higher than 2at% in the alloy. The static oxidation results at 1000 °C in air show that the oxidation resistance of TiAl-Nb alloy has been remarkably improved by appropriate Co alloying. The oxidation parabolic rate constant of the Ti45Al-6Nb-1Co alloy is about  $1.36 \times 10^{-2}$  mg<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>h, lower than that of the Ti45Al-Nb alloy by about one order of magnitude. However, once the content of Co exceeds 2at%, increase of Co content in the alloy leads to an increase of the oxidation rate of the alloy.

**Key words:** TiAl alloy; Co alloying; microstructure; high temperature oxidation

---

Corresponding author: Zhang Conghui, Ph. D., Professor, College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-62353436, E-mail: jiandazhang2010@hotmail.com