

# Ti-45Al-8(Nb, Hf, Y)-0.2B 合金的高温抗氧化性

王艳晶, 李 菲, 谷艳鹏, 王继杰, 杜兴蒿

(沈阳航空航天大学, 辽宁 沈阳 110136)

**摘 要:** 设计了铌当量约为 8at% 的 3 种成分合金: Ti-45Al-8Nb-0.2B, Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B, Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B (at%), 研究了这 3 种合金在 900 °C 静止空气中的断续氧化行为。研究表明: Hf、Y 联合微合金化的合金氧化膜与基体粘附性明显增强; 低 Nb/Hf 比值的 Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B 合金的氧化增重小、抗氧化性强, 高 Nb/Hf 比值的 Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B 合金的氧化增重大, 抗氧化性差。对氧化膜的扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS) 及 X 射线衍射 (XRD) 分析表明, Hf、Y 的联合加入促进了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的须状生长形态, 从而提高了氧化膜与基体粘附性, 低 Nb/Hf 比值的合金中形成了较厚的连续致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 提高了合金的抗氧化性; 高 Nb/Hf 比值的合金内存在明显的外氧化现象, 导致了该合金抗氧化性下降。

**关键词:** TiAl 合金; 高温氧化; Hf、Y 微合金化

**中图分类号:** TG146.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)01-0132-05

TiAl 基合金是一种新兴的金属化合物结构材料, 具有低密度、高比强度、高弹性模量、高熔点以及良好的高温强度、抗蠕变、抗氧化等优点, 被认为是航天航空推进系统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<sup>[1-5]</sup>。TiAl 基合金在 900 °C 的高温抗氧化性能较差, 限制了其在高温下的应用。通过合金化改变 TiAl 基合金的成分和组织, 从而改善其力学性能和抗氧化性, 是目前常用的方法之一。添加微量稀土 Y 可以提高 TiAl 基合金氧化膜的粘附性和高温抗氧化性<sup>[6]</sup>; 在 TiAl 合金中加入 B 可以细化组织, 并且如果 B 在合金中以条状或点状的 TiB<sub>2</sub> 存在, 可以细化高铌 TiAl 合金原始片层团, 对改善高铌 TiAl 合金片层组织的室温塑性有利<sup>[7]</sup>; 向 TiAl 合金中添加适量的 Nb, 能够显著提高合金的高温抗氧化性能<sup>[8,9]</sup>; 添加少量的 Hf 能够强化高温合金晶界, 从而提高高温强度和持久性能。在粉末高温合金中, Hf 以碳化物形式可以提高屈服强度、抑制裂纹长大速率及提高蠕变抗力<sup>[10]</sup>。Hf 和 Y 一样可以有效提高 Ni<sub>3</sub>Al 合金的高温抗氧化性<sup>[11]</sup>。目前, 关于含 Nb、Hf、Y 的 TiAl 基合金高温抗氧化性能的报道较少。本工作以 Ti-45Al-0.2B 成分合金为基, 利用铌当量对合金成分进行设计<sup>[12]</sup>, 研究 Nb、Hf、Y 多组元添加对 TiAl 基合金高温抗氧化性能的影响。

## 1 实 验

设计 3 种铌当量约为 8at% 的合金, 成分 (at%) 分别为 Ti-45Al-8Nb-0.2B, Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B (高的 Nb/Hf 比值), Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B (低的 Nb/Hf 比值)。采用真空非自耗电弧炉熔炼合金, 原材料为海绵钛 (99%), 纯铝粒 (99.9%), 纯钽片, 纯钨粒, 纯铌块, 纯硼粒。为了保证成分均匀, 每个铸锭反复熔炼 5 次。线切割制备 10 mm×10 mm×2 mm 氧化试样, 将试样各表面磨平后在丙酮中超声波清洗 10 min, 再用乙醇清洗, 吹干待用。为了保证 6 个面与空气有充分的接触, 将试样斜置于焙烧至恒重的刚玉坩埚中, 放入高温电阻炉中进行 900 °C 下 200 h 的氧化实验。

采用间断式氧化增重法, 每隔 10 h 将坩埚取出, 坩埚连同试样称重一次。氧化时间总计 200 h。称重仪器为精度 0.1 mg 的分析天平。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析氧化后合金表面的相组成, 利用配有能谱仪 (EDS) 的扫描电镜 (SEM) 进行氧化试样表面和剖面的形貌观察及成分分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 高温氧化动力学曲线

图 1 是不同 Nb、Hf、Y 含量的 Ti-45Al-8(Nb, Hf, Y)-0.2B 合金在 900 °C 的氧化动力学曲线。由图 1 可知,

收稿日期: 2015-01-24

基金项目: 国家自然科学基金 (50801047)

作者简介: 王艳晶, 女, 1973 年生, 博士, 副教授, 沈阳航空航天大学, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89724198, E-mail: wangyj2006@163.com

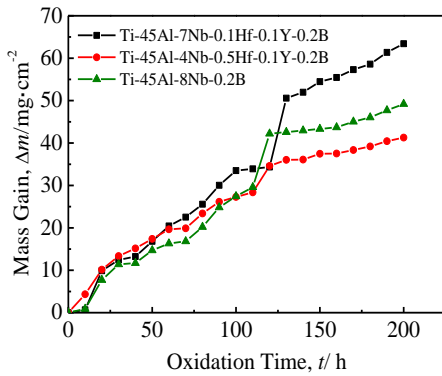


图1 Ti-45Al-8(Nb,Hf,Y)-0.2B 合金在 900 °C 的氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetics of Ti-45Al-8(Nb,Hf,Y)-0.2B alloys at 900 °C

在 900 °C 进行 200 h 氧化后 3 种合金的氧化增重规律相似, 基本都遵从抛物线氧化动力学规律。在 50 h 以内, 3 种合金氧化增重曲线的走势相差不大, 在 50 h 之后, Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B 合金的氧化增重开始高于其余 2 种合金。在 120 h 之前, Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B 和 Ti-45Al-8Nb-0.2B 2 种合金的氧化增重曲线的走势相差不大, 但在 120 h 之后, Ti-45Al-8Nb-0.2B 合金的氧化增重明显高于 Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B 合金。经过 200 h 氧化后, Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B 合金相对于其余 2 种合金氧化增重最小, Ti-45Al-8Nb-0.2B 居中, Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B 最大。说明在钕当量相同的条件下, 用较多的 Hf 替代 Nb, 可以抑制向金属内部的氧化进程。

## 2.2 氧化表面结构分析

在 900 °C/200 h 的断续高温氧化过程中, Ti-45Al-8Nb-0.2B, Ti-45Al-7Nb-0.2B-0.1Hf-0.1Y, Ti-45Al-4Nb-0.2B-0.5Hf-0.1Y 3 种合金的表面逐渐生成灰白色氧化膜, 随着氧化过程的进行, Ti-45Al-8Nb-0.2B 约

在 100 h 出现了大块的氧化膜脱落现象, Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B 约在 120 h 表面出现少量斑点状脱落, Ti-45Al-4Nb-0.4Hf-0.1Y-0.2B 合金在 200 h 氧化结束时仅在试样边角处出现少量脱落, 远离边角处未见明显的表面氧化膜脱落现象。实验结束后, Ti-45Al-8Nb-0.2B 合金脱落的氧化皮数量最多, Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B 合金的居中, Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B 合金的最少。

图 2 是 3 种合金在 900 °C/200 h 间断高温氧化后的氧化膜表面形貌。图 2a 所示的 Ti-45Al-8Nb-0.2B 合金氧化膜外层呈疏松的团状结构, 团状结构底层为细密的颗粒组成的结构层。EDS 结合 XRD 分析表明, 疏松的表面团状结构是富 TiO<sub>2</sub> 相, 底层结构中富 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。图 2b 所示的 Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B 合金氧化膜表面由粒状组织和细小相组成的岛状结构构成, 组织较致密, 另外还存在条状组织; EDS 分析表明, 白色条状氧化物为富 O、Nb、Ti 相, 应该为富 Nb 的钛化物。该相在氧化表面存在较少, 在 XRD 分析中未发现该相。EDS 结合 XRD 分析表明, 粒状物主要成分为 TiO<sub>2</sub>, 岛状结构中细小颗粒主要成分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。图 2c 所示的 Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B 合金的氧化膜表面除粗大的的金红石型颗粒状氧化物外, 还存在凸出的岛状结构。该岛状结构由底部细小白亮氧化物和顶部金红石型颗粒状氧化物构成。该合金的氧化膜组织疏松。EDS 结合 XRD 分析表明, 金红石型氧化物主要为 TiO<sub>2</sub>, 岛状结构中细小颗粒主要的成分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

## 2.3 氧化截面分析

图 3 为 3 种合金 900 °C/200 h 间断高温氧化后的氧化膜截面形貌。氧化膜截面中均包含灰白色相、黑色相, 靠近基体界面处还存在亮白色相。EDS 线扫结果表明, 黑色相富含 Al、O 元素, 灰白色相富含 Ti、O 元素。结合 XRD 结果可知, 黑色相和灰白色相分别

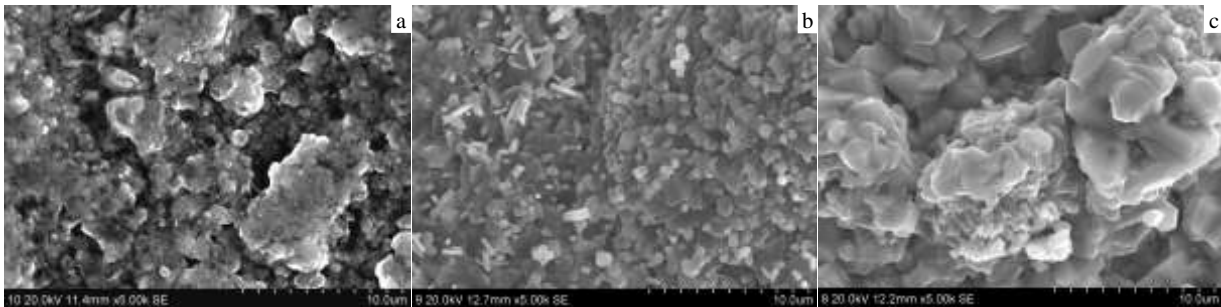


图2 3种合金空气中经 900 °C/200 h 氧化后的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of alloys after oxidation at 900 °C in air for 200 h: (a) Ti-45Al-8Nb-0.2B, (b) Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B, and (c) Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B

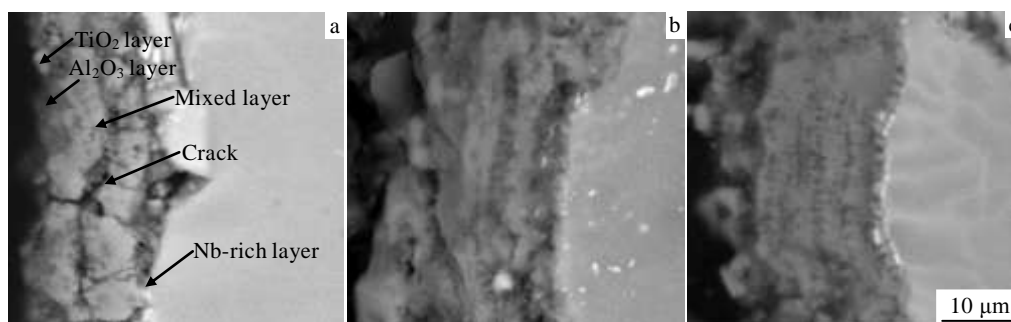


图 3 3 种试样经 900 °C/200 h 空气中间断氧化后的氧化膜截面形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of oxide films after intermittent oxidation at 900 °C in air for 200 h: (a) Ti-45Al-8Nb-0.2B, (b) Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B, and (c) Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.2B.1Y

为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ，这 2 种相在 3 种合金氧化截面中的分布状态有所不同。Ti-45Al-8Nb-0.2B 合金由于氧化膜脱落严重，截面的氧化膜层较薄。氧化膜由外向内的组成为少量断续的  $\text{TiO}_2$  团/较薄的不够连续的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层/ $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混合层/富 Nb 层/基体金属(图 3a)。在混合层中富  $\text{TiO}_2$  处 Nb 含量较高，氧化层内存在明显的裂纹，该裂纹出现在混合层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  较多处。低 Nb/Hf 比值的 Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B 合金的氧化膜组成为极少量的  $\text{TiO}_2$ /连续较厚的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层/ $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混合层/富 Nb 层/基体金属(图 3b)。在基体和氧化膜的交界区以及离氧化膜不远处的基体上，都发现了细长的棒状白色亮点。EDS 分析表明，白色亮点为富 Hf 的钇的氧化物，氧化层内的富 Hf 的钇氧化物周围均被黑色的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包围。在前期的工作中<sup>[13]</sup>也发现了此现象，因此该相可能促进了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生长。Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B 合金的氧化膜组成为一定厚度的  $\text{TiO}_2$ /连续较薄的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层/非常厚的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混合层/富 Nb 层/基体金属(图 3c)。在该合金氧化膜/基体边界附近发现白色条带状组织由界面向基体组织内延伸。

### 3 结果与讨论

Ti-45Al-8Nb-0.2B 合金的氧化膜结构疏松，氧化膜内存在大量的裂纹，裂纹主要出现在混合层中的富  $\text{Al}_2\text{O}_3$  附近。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 TiAl 基体的热膨胀系数差别较大，可造成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层与基体间在冷却时产生裂纹；另外，由图 3a 可见，该合金氧化膜外层和混层中富  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层较薄，连续性差。在高温循环氧化过程中，氧化膜内产生的较大的热应力也可能会造成脆性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜在薄弱处开裂。由于氧化膜的粘附性差，当氧化层厚度增大时，热应力增大，造成氧化层脱落。

含 Hf、Y 元素的 2 种合金氧化膜中，外层的  $\text{Al}_2\text{O}_3$

条带均较连续(图 3b、3c)，合金氧化膜中未发现明显裂纹，合金的粘附性均好于 Ti-45Al-8Nb-0.1B 合金。观察合金氧化膜截面可以发现，低 Nb/Hf 比值的 Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B 合金氧化膜外层和混合层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  条带均较厚，靠近金属基体附近的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层较厚且较连续，其不是以平面的方式均匀向前生长，而是以须状向金属基体内部生长，这种状态的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  结构层提高了该合金的高温抗氧化性和与基体间的粘附性；高 Nb/Hf 比值的 Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B 合金氧化膜外层的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  条带薄，混合层中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  断续分布，靠近金属基体附近的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  也以须状向基体金属生长，但是由于其断续分布，无法阻止氧原子向内扩散和钛原子的向外扩散，因此其抗氧化性差。研究表明<sup>[14]</sup>，Y 加入 TiAl 合金中后，以  $\text{YAl}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  形式存在于层片团晶界和晶内。氧化过程中，Y 具有比 Ti 更强的吸氧作用， $\text{YAl}_2$  容易被氧化，生成  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。一方面，存在于晶界处的大颗粒  $\text{Y}_2\text{O}_3$  阻碍了金属原子向外扩散，金属原子只能通过片层间边界向外扩散，而 Hf 能够促进完整无断续层片的形成，利于阻碍金属原子的向外扩散，从而抑制延缓氧化进程；另一方面，在  $\text{Y}_2\text{O}_3$  周围容易生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相，当氧化到一定阶段时， $\text{Y}_2\text{O}_3$  及包裹在其周围的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相会形成一种特殊结构，在晶界处为氧原子向内扩散形成一种快速通道，使晶界处基体受到严重的内氧化，枝状内氧化产物增加了氧化膜与基体间的结合面积，所以加 Y 后增加了氧化膜与基体间的结合力<sup>[15]</sup>。在低 Nb/Hf 比值的 Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B 合金中，发现了大颗粒的富 Hf 钇的氧化物，该氧化物与  $\text{Y}_2\text{O}_3$  作用相同，促进了枝状内氧化物的形成，增加了氧化膜与基体的结合力，这与文献[13]的结果一致。而在高 Nb/Hf 比值的 Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B 合金中，未发现明显的大颗粒的钇的氧化物，说明 Hf 的含量对于大颗粒钇

化物的形成有影响。另外,有研究表明<sup>[16]</sup>,Hf能改善合金氧化初期所形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜的性质,并促进 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒的形核,0.2% Hf能显著降低TiAl合金氧化速度并促进一个连续的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化层的形成,从而能提高TiAl基合金的抗氧化性能。本实验低Nb/Hf比的合金中Hf的加入量为0.5%,而高Nb/Hf比的合金中Hf的加入量为0.1%,本实验结果与该结论相吻合。

经过 $900\text{ }^\circ\text{C}/200\text{ h}$ 氧化后,Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B的氧化增重最为明显。从该合金氧化膜的截面上可以看到(图3c),在氧化膜/基体边界附近出现了白色条带状组织由界面向金属基体组织内延伸。由于该图为背散射电子图像,白色条带组织内显然富集重金属元素Nb或Hf,这可能是合金基体组织中固有的元素偏析的结果,也可能是合金氧化造成的结果。由图4该合金氧化膜截面各EDS元素线扫描中可以看出,该组织不是普遍存在于基体金属中,而是只存在于氧化膜/金属基体界面一定距离内。因此可以排除其是合金组织固有的元素成分偏析,而应该是合金发生氧化的结果。EDS元素线扫描发现其中Nb含量明显高,Al元素量也较高,Ti含量低(图4中箭头位置所示)。因此该合金中Ti原子容易向外扩散,促进了 $\text{TiO}_2$ 的形成,造成合金的外氧化。该合金的表面存在大量的大 $\text{TiO}_2$ 颗粒和截面混合层中厚的 $\text{TiO}_2$ 层可以在一定程度上与此结果相印证。

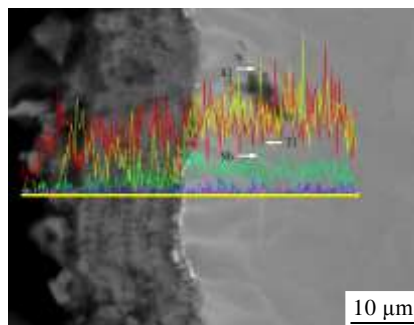


图4 Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B合金经 $900\text{ }^\circ\text{C}/200\text{ h}$ 氧化后氧化膜截面各元素线扫描

Fig.4 Line scan of element distribution on oxide film cross-section BSEM of the Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B alloy after oxidation at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  in air for 200 h

## 4 结 论

1) 在铌当量相同时,同时添加Nb和Hf的合金中,低Nb/Hf比值的合金抗氧化性能强,高Nb/Hf比值的合金抗氧化性能差,氧化增重明显。

2) 联合添加Hf与Y元素明显增加了TiAl基合金

氧化膜的粘附性,同时表层形成致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜。

3) 低Nb/Hf比值的合金内表层、混合层及靠近基体处均形成了较厚的连续的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 条带,提高了该合金的高温抗氧化性;高Nb/Hf比值的合金中发生了明显的外氧化现象,降低了该合金的高温抗氧化性。

## 参考文献 References

- [1] Dimiduk D M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 263(2): 281
- [2] Li Jinshan(李金山), Zhang Tiebang(张铁邦), Chang Hui(常辉) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(3): 1
- [3] Carneiro T. *Intermetallics*[J], 2005, 13: 1000
- [4] Loria E A. *Intermetallics*[J], 2000, 8(9-11): 1339
- [5] Li Baohui(李宝辉), Kong Fantao(孔凡涛), Chen Yuyong(陈玉勇) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2006, 26(2): 72
- [6] 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
- [7] Zheng Lijing(郑立静), Yang Lili(杨莉莉), Zhang Hu(张虎). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(10): 1875
- [8] Zhang Tiebang(张铁邦), Ding Hao(丁浩), Deng Zhihai(邓志海) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 33
- [9] Peng Chaqun(彭超群), Huang Boyun(黄伯云), He Yuehun(贺跃辉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(2): 93
- [10] Chang Xia(昌霞), Han Pengbiao(韩鹏彪), Si Jiayong(司马勇) et al. *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2009, 8(1): 60
- [11] Taniguchi S, Shibata T. *Oxid Met*[J], 1986, 25: 201
- [12] Hao Shiming(郝士明). *Thermodynamic Analysis of Material Design*(材料设计的热力学解析)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 261
- [13] Wang Yanjing(王艳晶), Song Meijin(宋玫锦), Wang Jijie(王继杰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(7): 1697
- [14] Wang Yanjing(王艳晶), Song Meijin(宋玫锦), Wang Jijie(王继杰) et al. *Journal of Shenyang Institute of Aeronautical Engineering*(沈阳航空航天大学学报)[J], 2013(1): 66
- [15] Li Guangyan(李光燕), Zhao Lili(赵丽利), Zhang Laiqi(张来启) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1000
- [16] Tetsui T. *Intermetallics*[J], 2002, 10: 239

## High-Temperature Oxidation Resistance of Ti-45Al-8(Nb,Hf,Y)-0.2B Alloys

Wang Yanjing, Li Fei, Gu Yanpeng, Wang Jijie, Du Xinghao  
(Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

**Abstract:** Three kinds of alloys were designed by making the niobium equivalent of 8at% approximately, and the compositions of the alloys were Ti-45Al-8Nb-0.2B, Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B as well as Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B (at%). The interrupted oxidation behaviors of alloys at 900 °C in static air were studied. The results show that combined addition of Hf and Y can enhance adherence between the oxide film and the substrate; Ti-45Al-4Nb-0.5Hf-0.1Y-0.2B alloy with the low Nb/Hf ratio has a lower oxidation gain and strong oxidation resistance. Ti-45Al-7Nb-0.1Hf-0.1Y-0.2B alloy with the high Nb/Hf ratio has a higher oxidation gain and poor oxidation resistance. Oxidized samples were examined by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and X-ray diffraction analysis (XRD). It is found that combined addition of Hf and Y can promote the whisker growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scale, which improves adherence of the oxide film; a large number of continuous and compact Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scale has been found in the alloys with low Nb/Hf ratio, which improves oxidation resistance of the alloy; external oxidation in the alloy with high Nb/Hf ratio results in higher oxidation gain and poor oxidation resistance.

**Key words:** TiAl intermetallic compound; high temperature oxidation; Hf, Y microalloying

---

Corresponding author: Wang Yanjing, Ph. D., Associate Professor, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, Tel: 0086-24-89724198, E-mail: wangyj2006@163.com