

元素 Si 对 TiAl 合金抗氧化性能的影响 *

董利民 崔玉友 杨锐 王福会

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 研究了元素 Si 对不同 Nb 含量 TiAl 合金抗氧化性能的影响. 结果表明, 合金中 Nb 含量越低, Si 对合金抗氧化性能的提高作用越明显. 主要表现为 Si 促使二元合金形成连续致密的 Al_2O_3 层及使不同 Nb 含量合金表层氧化物更加均匀细小. 因而随 Si 含量的增加, TiAl 合金的氧化增重速率系数降低, 氧化速率下降. 运用等温氧化增重实验、X 射线衍射和扫描电镜等手段对 Si 的作用进行了分析讨论.

关键词 TiAl 基合金, Si 合金化, 氧化

中图分类号 TG146.2, TG174.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)04-0383-05

EFFECTS OF ELEMENT Si ON OXIDATION RESISTANCE OF TiAl ALLOYS

DONG Limin, CUI Yuyou, YANG Rui, WANG Fuhui

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: YANG Rui, professor, Tel: (024)23971512, Fax: (024)23891320, E-mail: ryang@imr.ac.cn

Manuscript received 2003-04-18, in revised form 2003-09-15

ABSTRACT The effects of alloying element Si on oxidation resistance of several γ -TiAl based alloys containing different Nb contents have been studied. The results reveal that the lower the Nb content of the alloy, the more obvious the beneficial effect of Si. The improvement of oxidation resistance by Si is mainly attributed to promoting the formation of continuous and dense Al_2O_3 layers in the binary alloy. In addition, more homogeneous and finer oxidation products appear on the surface of higher Si-bearing alloys than on lower Si-bearing alloys, leading to further improvement of oxidation resistance in Nb-containing alloys. As a result, the parabolic rate constant decreases with increasing Si content. Isothermal oxidation experiment, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis of the oxidation products are presented.

KEY WORDS TiAl based alloy, alloying with Si, oxidation

近 γ -TiAl 基合金与传统 Ti 合金和高温合金相比具有密度低, 高温比强度和比刚度高等优点, 因而很有希望作为新型高温结构材料得到广泛应用^[1-3]. 这种材料难以实用化的原因主要有以下 3 点^[4]: (1) 拉伸性能和断裂韧性 / 蠕变阻力对显微组织呈相反的依赖关系, 因此导致不平衡的力学性能; (2) 当温度达到 1000 °C 时, 强度较低, 不能满足许多发动机构件的要求; (3) 在 800 °C 以上的抗氧化性能不足. 随着近年来的大量研究, 尤其是对显微组织和力学性能之间关系的认识不断深入, 前两个问题已获得了一定程度上进展^[4-6]. 然而, 抗氧化性能还没有实质性的改进, 在 800 °C 以上应用还不得不求助于外加涂层的方法进行保护^[7]. 而外加涂层尽管能够提高 TiAl

合金的抗氧化能力^[8-10], 但是, 外加涂层和合金基体间的化学反应常常使涂层作用失效^[9], 而且外加涂层还常常使合金的疲劳寿命降低^[7].

合金化是改善 TiAl 合金抗氧化性能易行而又经济的一种手段, 其中, 最广泛研究的合金化元素是 Nb^[11-16]. 然而, Nb 含量过多却使合金的密度增加, 这又削弱了 TiAl 合金同其它合金的竞争力. 因此, 如何在不显著增加合金密度的情况下, 使 TiAl 合金的抗氧化性能得到进一步提高就具有特别重要的实际意义.

研究表明, 轻元素 Si 能够显著增加 TiAl 合金的抗蠕变持久性能^[17], 而且, Si 也能改善 TiAl 合金的抗氧化性^[15], 因而, 在最近发展的高性能 TiAl 合金中常含有一定量的 Si^[4,18,19]. 但是, Si 对 TiAl 合金抗氧化性的作用还缺乏广泛的研究, 尤其是对不同基体成分合金的作用. 本文就 Si 含量对几种不同 Nb 含量基体成分合金的抗氧化性能影响进行了系统的实验研究.

* 收到初稿日期: 2003-04-18, 收到修改稿日期: 2003-09-15

作者简介: 董利民, 男, 满族, 1967 年生, 博士后

1 实验方法

采用磁搅拌非自耗钨电极电弧法在氩气氛下冶炼钼扣型的合金锭, 锭重 50 g. 3 种基体合金成分的主要区别是 Nb 含量的变化, 即不含 Nb, 含 1.5Nb 及含 5.0Nb (原子分数, %), 合金的具体成分见表 1. 为了保证合金成分和组织的均匀性, 每个合金锭翻转熔炼 5 遍. 锭重损失控制在 0.2%(质量分数) 以下, 对以往含 Si 钼扣锭的化学分析表明合金实际成分接近名义成分.

表 1 实验合金名义化学成分

Table 1 Nominal composition of experimental alloys (atomic fraction, %)

Base composition	Alloy composition
Ti47Al	Ti47Al Ti47Al0.5Si
Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B	Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B0.2Si Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B0.5Si Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B0.8Si
Ti46Al1Cr5Nb	Ti46Al1Cr5Nb Ti46Al1Cr5Nb0.2Si Ti46Al1Cr5Nb0.5Si Ti46Al1Cr5Nb0.8Si

用电火花线切割法从钼扣锭上切取研究氧化用样品, 试样尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm. 氧化前试样在预磨机上研磨至 600 号 SiC 砂纸, 然后用丙酮清洗干净. 等温氧化实验在箱式电阻炉中进行, 温度为 900 °C. 氧化试样装在氧化铝坩埚中, 一同放入大气气氛的电阻炉中进行恒温氧化实验, 氧化一段时间后取出, 立刻盖上盖子以防氧化皮溅出, 空冷 30 min 后连同坩埚一起放到光电天平上称重, 天平感量为 10⁻⁴ g. 称重后样品放回炉中继续氧化, 重复同样的过程就可获得各合金随时间变化的氧化增重曲线.

对氧化后试样表面进行 X 射线衍射 (CuK_α) 分析以判断形成的氧化物类型. 在扫描电镜下观察试样表面的氧化物形貌. 另外, 对氧化后试样镀 Ni 保护层后进行横截面形貌和微区成分分析.

2 实验结果及讨论

图 1 为不同成分合金的氧化增重动力学曲线. 可见, 各合金的氧化曲线都近似成抛物线状, 加 Si 合金比无 Si 合金氧化增重较慢, 且随 Si 含量增加, 氧化速率不断降低. 基体成分不同, Si 的影响程度也不同.

不加 Si 的几种基体合金的氧化增重行为存在很大差别. 对二元 Ti47Al 合金, 尽管 Al 含量在几种基体合金中最高, 但其氧化增重速率最快^[20]. 另外两种多元基体合金的氧化速率大幅度下降. 因为少量 Cr 元素的加入会恶化 TiAl 合金的抗氧化性能^[21], 因此, 基体合金的抗

氧化性能提高主要归因于 Nb 含量的变化. 当合金中加入 1.5 Nb 就能使合金的氧化增重显著下降, 而当合金含有 5 Nb 时, 100 h 氧化后单位面积增重比二元合金下降了一个数量级以上.

从图 1 可以看出, Si 对二元 TiAl 合金的抗氧化性能影响最大, 合金中只加入 0.5 Si 就使氧化速率下降了几倍. 对于低 Nb 含量的合金, Si 的加入也具有明显的作用. 不过, 尽管 Si 含量的增加能够进一步使合金的氧化增重降低, 但降低幅度下降, 这种特征在高 Nb 含量的合金中体现得就更为明显.

元素 Si 对 TiAl 合金抗氧化性能的影响可从其对氧化增重动力学的影响来进一步分析讨论. 将图 1 原始氧化增重数据用下面的经典抛物线速率方程可得到各合金的 ΔW^2 对 t 关系图.

$$\Delta W^2 = K_p t$$

式中, K_p 代表抛物线速率常数. 图 2 示出了相应的结

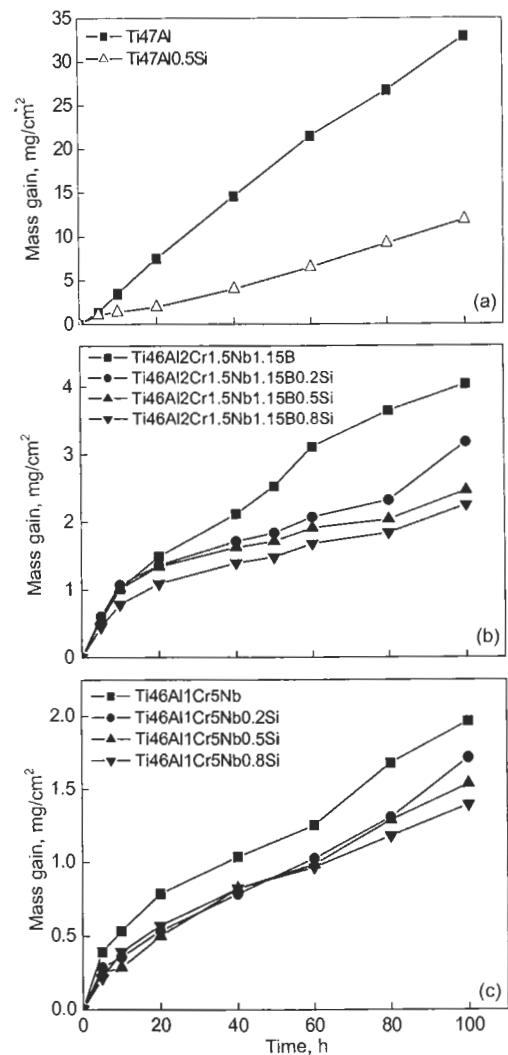


图 1 Si 对不同 Nb 含量基体合金氧化增重曲线的影响
Fig.1 Influences of Si on oxidation curves of 0 Nb (a), 1.5 Nb (b) and 5 Nb (c) bearing TiAl base alloys

果. 可见, ΔW^2 与 t 之间基本上成直线关系, 尤其是含 Si 合金比无 Si 合金更好地遵循直线关系.

对图 2 的结果进行线性回归, 各直线的斜率就是各合金的氧化增重速率常数 K_p . 可见, 在二元合金中加入 0.5 Si 后就使合金的氧化增重速率常数降低近一个数量级. 含 Nb 合金比无 Nb 合金的氧化增重速率常数显著降低, 而且, 在含 Nb 合金中加入 Si 后又使其 K_p 进一步降低. 将两种含 Nb 基体合金的 K_p 与 Si 含量的关系用图线表示出来就得到了图 3. 容易看出, Si 对 K_p 的影响在低 Nb 中比高 Nb 含量合金中更为明显.

图 4 为 Ti47Al 和 Ti47Al0.5Si 及 Ti46Al1Cr5Nb 合金氧化 100 h 后的 X 射线衍射谱及谱线标定. 可见, 各种合金的氧化产物均为金红石型的 TiO_2 和 Al_2O_3 . Nb 元素加入对衍射谱有明显的影响. 不含 Nb 合金的衍射谱基本来自氧化产物, 但加 Nb 合金的衍射谱除了氧化物谱

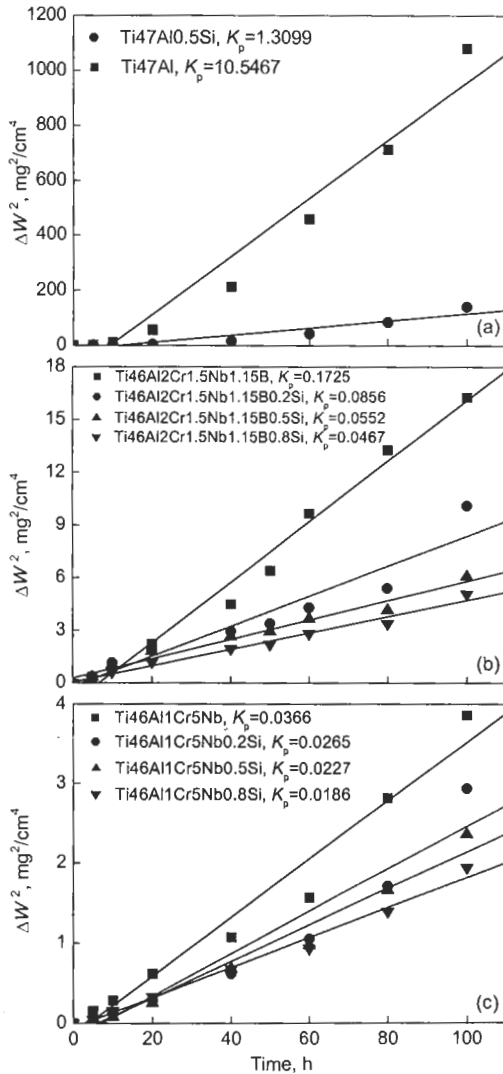


图 2 Si 含量对不同基体合金 ΔW^2-t 图的影响

Fig.2 Influences of Si content on the plots of ΔW^2-t for different base alloys (a) Ti47Al based alloys (b) Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B based alloys (c) Ti46Al1Cr5Nb based alloys

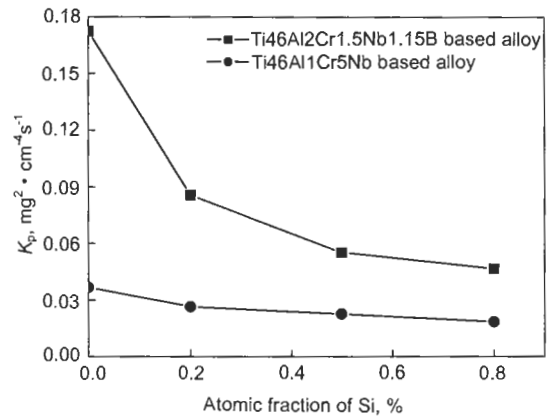


图 3 Si 含量对不同基体合金氧化速率常数 K_p 的影响
Fig.3 Influences of Si content on parabolic rate constant K_p of Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B and Ti46Al1Cr5Nb based alloys

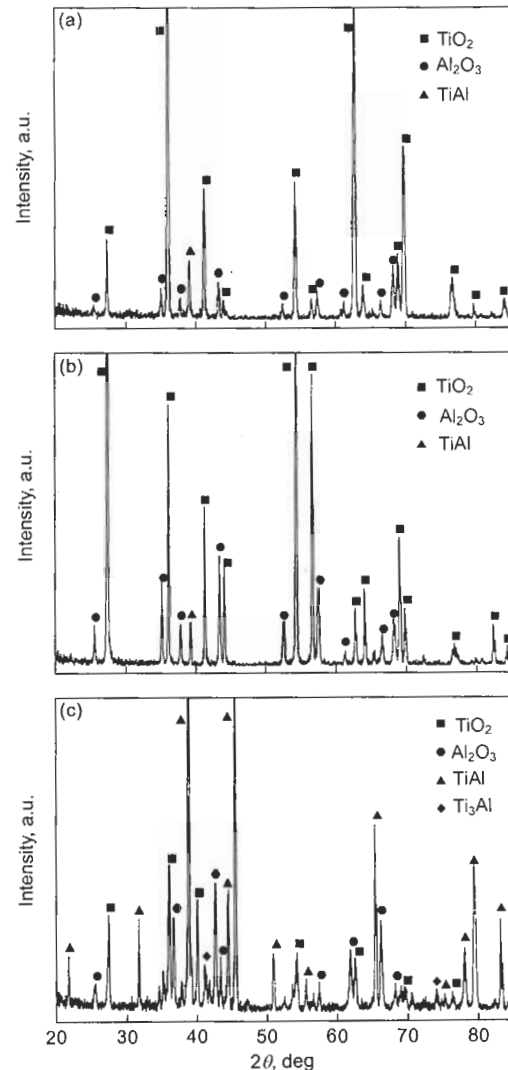


图 4 某些合金在 900 °C 氧化 100 h 后氧化物的 XRD 谱
Fig.4 Scale surface XRD patterns of some alloys after oxidation at 900 °C for 100 h (a) Ti47Al (b) Ti47Al0.5Si (c) Ti46Al1Cr5Nb

线之外, 还有很多衍射峰线来自基体合金. 这主要是由于含 Nb 合金氧化皮较薄的缘故. 元素 Si 对氧化产物类型没有明显的影响.

用扫描电镜对氧化后样品进行了观察, 首先对氧化皮表层形貌进行观察. 图 5 和 6 示出了不含 Nb 合金和含 Nb 合金氧化 100 h 后 Si 含量变化对 TiAl 合金氧化表层形貌的影响. 可见, 二元 Ti47Al 合金氧化表层由粗大的棱柱形氧化物晶体组成, 在各氧化物棱柱之间存在较大的间隙^[20]. 采用 EDX 对其成分进行分析表明此表层氧化物主要由 Ti 和 O 组成, 结合 X 射线衍射谱分析可以

认为这种粗大的氧化产物是金红石型的 TiO_2 . Si 的加入使二元合金的表层氧化物显著细化, 而且较大的氧化物间镶嵌了较细小的氧化物, 因此氧化表层较为致密. 含 Nb 合金的表层氧化物较二元合金显著细化, 对于多元合金, 随合金中 Si 含量增加表皮氧化物进一步细小致密.

Si 对 TiAl 合金氧化层结构的影响从氧化层纵截面组成能够得到更直接的反映. 图 7 是 Si 对二元合金氧化层纵截面元素分布的影响. 可见, 无 Si 的二元合金氧化层不够致密, TiO_2 与 Al_2O_3 混杂, 没有生成具有保护性的连续 Al_2O_3 层. 而在含 Si 的合金氧化层中, 交替地

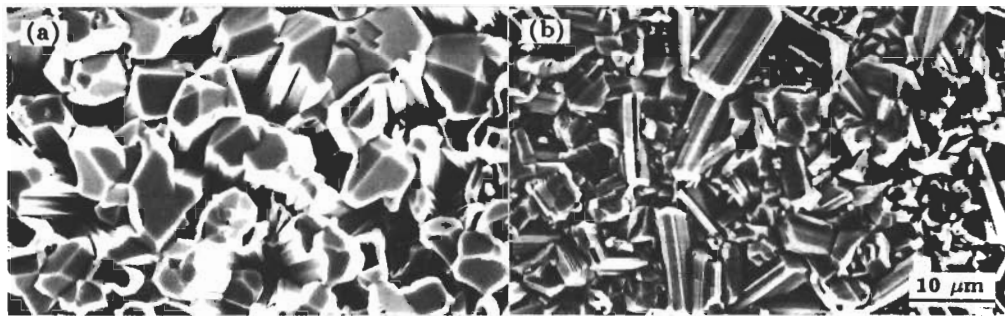


图 5 Si 对 Ti47Al 合金 900 °C 氧化 100 h 后表面氧化物形貌的影响

Fig.5 Scale surface morphologies of Ti47Al (a) and Ti47Al0.5Si (b) after oxidation at 900 °C for 100 h, showing compact and refined scale due to Si addition

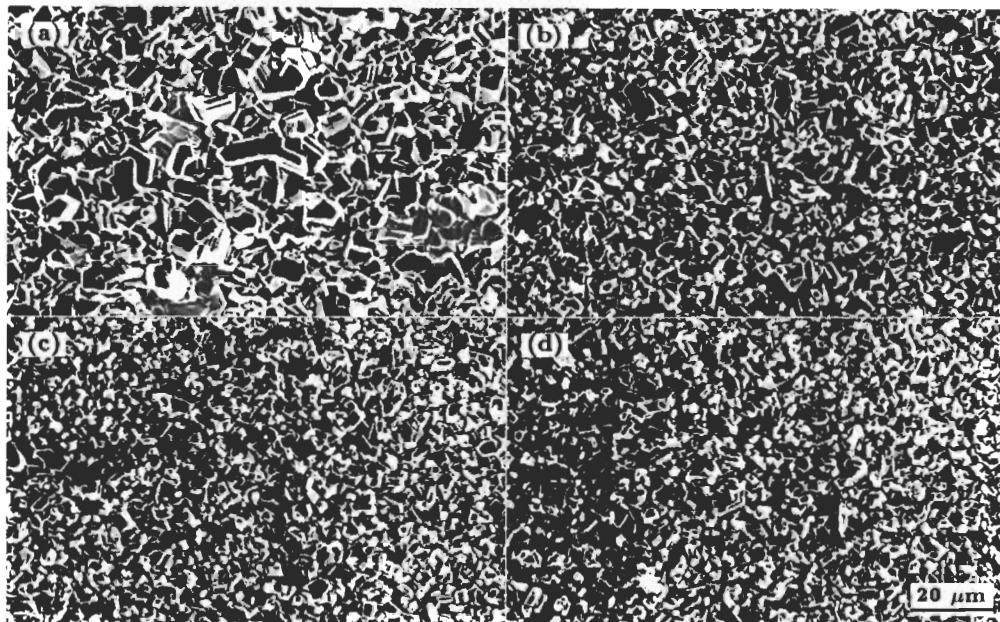


图 6 Si 对 Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B 基合金 900 °C 氧化 100 h 后表面氧化物形貌的影响

Fig.6 Effects of Si on scale surface morphologies of Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B based alloys after oxidation at 900 °C for 100 h

(a) Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B

(b) Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B0.2Si

(c) Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B0.5Si

(d) Ti46Al2Cr1.5Nb1.15B0.8Si

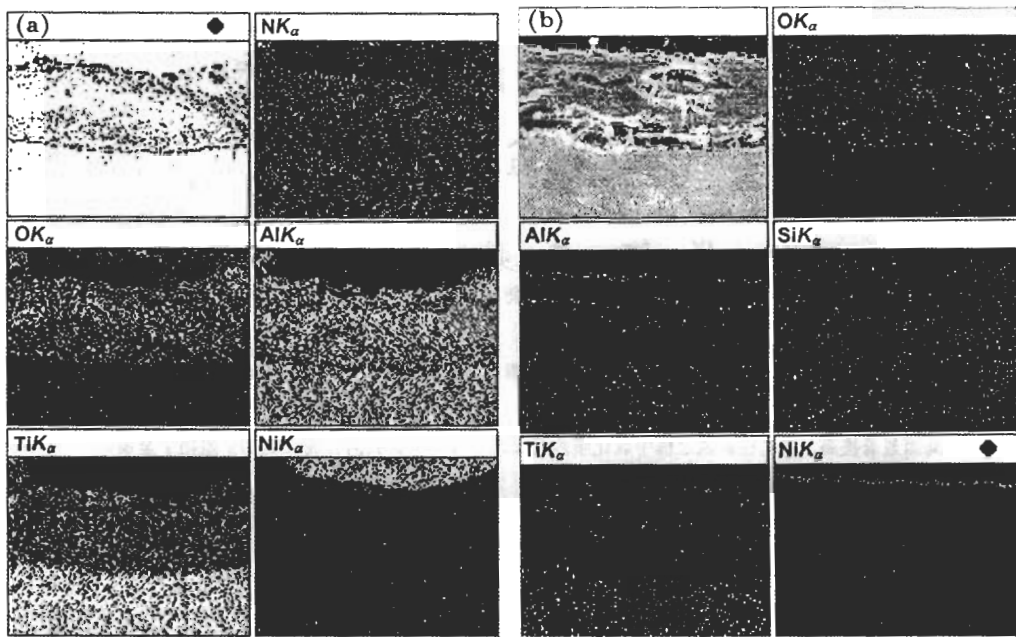


图 7 Si 对 Ti47Al 合金 900 °C 氧化 100 h 后氧化层横截面的影响

Fig.7 SEM image and element maps for cross-sectional scales formed on Ti47Al (a) and Ti47Al0.5Si (b) oxidized at 900 °C for 100 h

形成了几层连续的 TiO_2 和 Al_2O_3 层, 从而使氧化层较为致密。

可见, Si 对 TiAl 合金氧化增重速率常数 K_p 的影响主要是由于 Si 对 TiAl 合金氧化层结构的作用引起的。正如图 5—7 所示, 二元合金中加入 Si, 一方面有助于在氧化层中形成连续致密的 Al_2O_3 层, 另一方面又使合金氧化表层形成镶嵌式的细小致密的 TiO_2 。当合金中加入 Nb 后, 对氧化层结构及形貌产生的影响与 Si 类似, 而且, 在本实验的 Nb 含量范围内, 随 Nb 含量的增加, 表层氧化物更细密, 横截面更易形成连续致密的多层 Al_2O_3 层。因此, 尽管 Si 含量的增加同样使含 Nb 合金的抗氧化能力进一步增强, 但不如对二元合金的影响大。

3 结论

(1) Si 加入使二元 TiAl 合金表层形成细小致密的氧化物, 使氧化皮形成交替的富 TiO_2 和 Al_2O_3 氧化层, 其中, Al_2O_3 层连续致密。这些效应都使元素 O 向内扩散的速率降低, 从而使合金的氧化速率下降。

(2) Nb 含量高的基体合金氧化时, 在氧化层中易形成连续致密的 Al_2O_3 层, 而氧化皮表层的 TiO_2 颗粒均匀细小。Si 加入使表层的 TiO_2 颗粒进一步细化, 而且, Si 含量越高, 细化作用越明显。

(3) Si 加入使各合金氧化的 K_p 降低, 不过 Si 使二元合金的 K_p 降低最多, 随合金中 Nb 含量增加, Si 的影响减弱。因此, Si 对高 Nb 合金抗氧化性能的提高作用不如对二元合金及低 Nb 合金那么明显。

参考文献

- [1] Lipsitt H A. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1985; 39: 351
- [2] Kim Y W. *JOM*, 1989; 41: 24
- [3] Yamaguchi M. *Acta Mater*, 2000; 48: 307
- [4] Kim Y W. *JOM*, 1994; 46: 30
- [5] Kim Y W. *Acta Metall Mater*, 1992; 40: 1121
- [6] Liu C T, Schneibel J H, Maziasz P J, Wright J L, Easton D S. *Intermetallics*, 1996; 4: 429
- [7] Brady M P, Brindley W J, Smialek J L, Locci I E. *JOM*, 1996 48: 46
- [8] Wang F, Lou H, Wu W. *Oxid Met*, 1995; 43: 395
- [9] Bennett M J, Bull S J. *Mater Corros*, 1997; 48: 48
- [10] Taniguchi S, Uesaki K, Zhu Y C, Zhang H X, Shibata T. *Mater Sci Eng*, 1998; A249: 223
- [11] Shida Y, Anada H. *Mater Trans JIM*, 1994; 35: 623-631
- [12] Chen G, Zhou X. *Mater Sci Eng*, 1992; A153: 597
- [13] Zhang W, Chen G, Sun Z. *Scr Metall Mater*, 1993; 28: 563
- [14] Becker S, Rahmel A, Schorr M, Schutze M. *Oxid Met*, 1992; 38: 425
- [15] Maki K, Shioda M, Sayashi M, Shimizu T, Isobe S. *Mater Sci Eng*, 1992; A153: 591
- [16] Kim B G, Kim G M, Kim C J. *Scr Metall Mater*, 1995; 30: 1117
- [17] Tsuyama S, Mitao S, Minakawa K N. *Mater Sci Eng*, 1992; A153: 451
- [18] Noda T. *Intermetallics*, 1998; 6: 709
- [19] Nazmy M, Staubli M. US Patents 5, 286, 443(1994); 5, 207, 982(1993); 5, 342, 577(1994)
- [20] Yang R, Cui Y Y, Dong L M, Jia Q. *J Mater Processing Technol*, 2003; 135: 179
- [21] Shida Y, Anada H. *Corros Sci*, 1993; 35: 945