

表面涂少量氯化锰提高 Ti47Al2Cr2Nb 合金高温抗氧化性

辛 丽¹ 李铁藩¹ 周龙江¹ 李美栓¹ 杨 锐² 李 东²

1. (中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室
沈阳 110015)

2. (中国科学院金属研究所 沈阳 110015)

摘要 研究了表面涂少量 $MnCl_2$ 对 Ti47Al2Cr2Nb 合金 900°C 恒温氧化行为的影响。涂少量 $MnCl_2$ 后合金的氧化速率降低了 50% 以上, 氧化膜也由 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合物变为以 Al_2O_3 为主的氧化物。发生上述变化的原因可能在于氧化开始时合金中钛与 Cl 反应形成钛的亚稳态氯化物挥发掉, 合金表面形成一层致密的氧化铝膜, 阻碍合金中的 Ti 向外扩散氧化, 因此提高了合金的高温抗氧化性能。

关键词 钛铝基合金, 表面喷涂氯化锰, 氧化

1 前言

TiAl 金属间化合物作为一种新型和有待研究开发的轻质高温结构材料, 受到了普遍关注^[1]。随着阻碍其实用化的室温延性差等问题的解决, 其 850°C 以上高温抗氧化能力不足显得尤为重要。已经用表面处理或加入其它合金元素等方法^[2]来提高 TiAl 基合金的高温抗氧化能力, 并取得了一些进展, 但还需进一步深入的研究。有研究^[3]指出在粉末冶金法制 TiAl 时采用含 NaCl 的钛粉烧结制成的 TiAl-2.5Mn 三元合金表面能形成 Al_2O_3 保护膜, 显著提高合金的高温抗氧化性能。本工作研究了合金表面涂少量 $MnCl_2$ 对 Ti47Al2Cr2Nb 合金高温氧化行为的影响, 并分析探讨氯影响 TiAl 基合金高温氧化行为的作用机理。

2 实验方法

将等温锻造的 Ti-47Al-2Cr-2Nb-0.15B 棒状合金线切割成 $\phi 8.8 \times 1$ mm 的圆片状试样, 表面经 800#SiC 砂纸研磨, 在丙酮中超声波清洗。

在试样表面喷涂少量 $MnCl_2$ (约 $0.1g/cm^2$)。氧化增重实验在电子热天平上进行。样品在 900°C 空气中氧化 24h 后炉冷。用 SEM 观察氧化膜外表面及断面形貌, 用能谱分析氧化物相。

3 实验结果

由 Ti47Al2Cr2Nb 样品 900°C 恒温氧化动力学曲线 (图 1) 可见, 样品表面喷涂少量 MnCl₂ 后, 扣除因 MnCl₂ 挥发可能产生的最大失重 0.1mg/cm², 氧化速率降低了 50% 以上。

用 SEM 观察这两种样品 900°C 恒温氧化后的表面形貌 (图 2), 可见涂少量 MnCl₂ 后样品表面由颗粒状氧化物变为“脊状”的氧化膜。

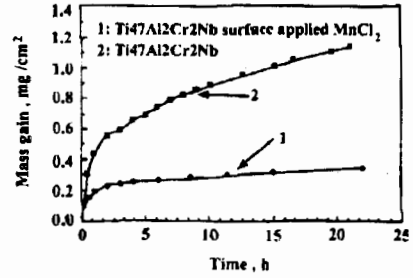


Fig.1 Oxidation kinetics of Ti47Al2Cr2Nb and Ti47Al2Cr2Nb surface applied-MnCl₂ at 900°C

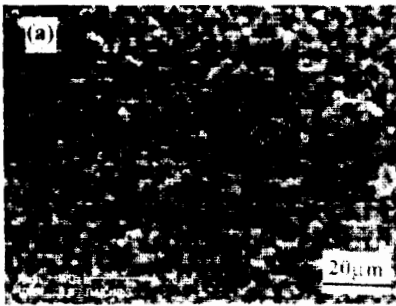
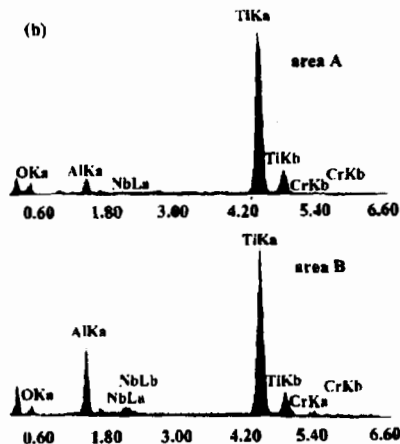
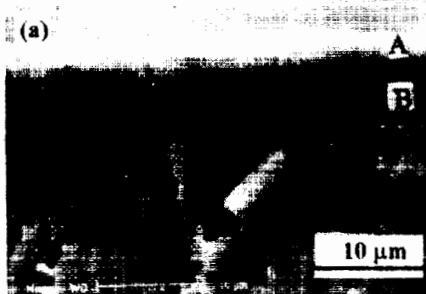


Fig.2 Surface morphologies of scale formed on Ti47Al2Cr2Nb at 900°C for 24h (a) without MnCl₂ (b) surface applied MnCl₂

两种样品氧化后的断面形貌见图 3。未涂盐样品氧化膜分层, EDAX 分析表明外层氧化膜成份主要为 TiO₂, 内层氧化膜为 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合层。涂少量 MnCl₂ 后, 氧化膜不分层, 其成份以 Al₂O₃ 为主。



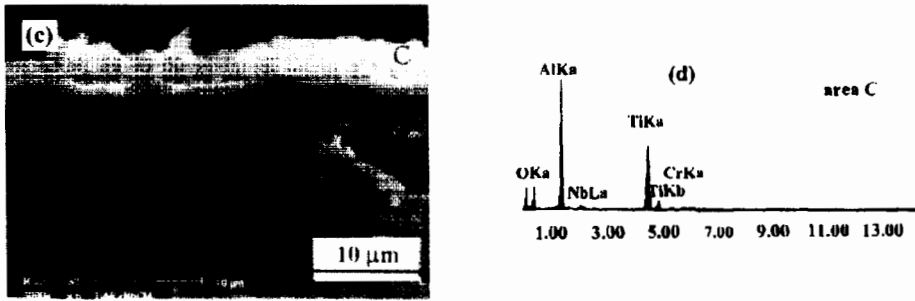


Fig.3 SEM photographs of fracture-section of Ti47Al2Cr2Nb samples after 24h isothermal oxidation at 900°C. (a) without MnCl₂ (b) EDAX results of area 'A' and 'B' labeled in the (a) (c) surface applied MnCl₂ (d) EDAX result of area 'C' labeled in the (c)

4 讨论

在 TiAl 二元金属间化合物中加入少量合金元素 Cr、Nb 能显著增强合金的高温抗氧化性能^[4,5], 从本工作结果也可看到 Ti47Al2Cr2Nb 合金 900°C 时恒温氧化速率较小, 氧化膜较薄, 与 TiAl 二元合金的氧化相似^[6], 氧化膜仍分为两层, 但由于 Cr、Nb 的加入改变了 Al、Ti 在合金中的活度^[4,5], 即增大了 a_{Al}/a_{Ti} , 有利于稳定的 Al₂O₃ 的生成, 因此内层形成致密连续的铝含量较高的 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合层, 阻碍了金属离子与氧离子在混合膜中的传输, 显著降低了氧化速率。

Ti47Al2Cr2Nb 合金表面涂少量 MnCl₂ 后, 氧化速率降低了 50% 以上, 氧化膜更薄, 不分层, 成份主要为 Al₂O₃, 氧化膜表面呈典型的 Al₂O₃ 所固有的“脊状”形貌^[7]。氯元素的存在促进了 Al₂O₃ 的形成, 抑制了 TiO₂ 的生成, 其作用机理我们认为是这样的: 反应开始时并不是没有 Ti 的氧化物形成, 而是 TiAl 合金在常温下就已被一层极薄的 Ti、Al 的氧化物所覆盖^[8], 在氧化初期当极薄的 TiO₂ 和 Al₂O₃ 混合氧化膜形成后, 由于膜/气体界面与膜/合金界面之间存在着氧和氯的化学势梯度^[9], 因此氧和氯通过氧化膜向内扩散, 在膜/合金界面形成了较低的氧和氯的分压。与氯的亲合力 Ti 强于 Al (即 TiCl₂ 的生成自由能比 AlCl₃ 更负^[10]), 与氧的亲合力 Ti 弱于 Al (即 Al₂O₃ 的生成自由能比 TiO₂ 更负一些^[11]), 因此在低的氧、氯分压下可能形成钛的亚稳态氯化物 TiCl₂ 和铝的稳态氧化物 Al₂O₃, 而 TiCl₂ 在 921°C 时蒸汽压已达 10⁻⁴ atm^[10], 在氧化温度下易挥发掉, 因此在合金表面形成了以致密的 α-Al₂O₃ 为主的保护性氧化膜。一旦表面致密的氧化铝膜形成后, Ti 向外扩散受到抑制, 氧化膜的进一步生长主要为 Al 向外扩散与向内扩散的氧在氧化膜中相遇, 形成新的氧化物, 氧化膜横向生长, 形成“脊状”形貌。与 Ti47Al2Cr2Nb 合金相比, 涂 MnCl₂ 样品由于挥发机制起作用, 氧化后不再有 TiO₂ 氧化层形成, 而是形成了单层的以 Al₂O₃ 为主的致密的氧化物膜, 阻碍了 Ti 向外扩散, 因此显著提高了该合金的高温抗氧化性能。今后将进一步研究, 通过控制环境氯分压进行预氯化处理, 如果能获得与涂氯化物相同的效果, 则可发展出一种有工业应用价值的预处理新工艺。

5 结论

(1) Ti47Al2Cr2Nb 合金 900°C 恒温氧化后氧化膜为 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合物, 表面涂

少量 $MnCl_2$ 后氧化膜为以 Al_2O_3 为主的单层膜, 氧化速率降低了 50% 以上。

(2) 氯的作用可能在于氧化开始时合金中钛与 Cl 反应形成钛的亚稳态氯化物挥发掉, 合金表面形成一层致密的氧化铝膜, 阻碍了合金中 Ti 向外扩散氧化。

参 考 文 献

- 1 Ogden H R, et al. Trans. AIME, 1953, 19:267
- 2 Taniguchi S. Materials and Corrosion, 1997, 48:1
- 3 熊谷正树, 涉江和久, 金睦淳. 日本金属学会志, 1993,57:721
- 4 Schmutzler H J, Zheng N, Quadackers W J, Stroosnijder M F. Surface and Coatings Technology, 1996, 83:212
- 5 Mckee D W, Huang S C. Corrosion Science, 1992, 33(12):1899
- 6 Taniguchi S, Shibata T. Intermetallics, 1996, 4:s85
- 7 Doychak J, Smialek J L, Barrett C A. In: Grobstein T, Doychak J ed., Oxidation of High Temperature Intermetallics, TMS, Warrendale DA. 1988, 41
- 8 Taylor T N, Paffett M T. Mater. Sci. Eng., 1992, A153:584
- 9 Kofstad P. High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London and New York, 1988, 504
- 10 George Y L. High Temperature Corrosion of Engineering Alloys, ASM International Materials Park OH., 1990, 88
- 11 梁英教, 车荫昌主编. 无机物热力学数据手册, 沈阳: 东北大学出版社, 1996

IMPROVEMENT OF OXIDATION RESISTANCE OF Ti47Al2Cr2Nb BY APPLYING $MnCl_2$ ON ALLOY SURFACE

XIN Li¹ LI Tie-fan¹ ZHOU Long-jiang¹ LI Mei-shuan¹
YANG Rui² LI Dong²

1. (State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)
2. (Institute of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

ABSTRACT

The effect of $MnCl_2$ applied on surface of Ti47Al2Cr2Nb quaternary alloy on its isothermal oxidation behavior at 900°C has been studied. The presence of $MnCl_2$ reduced the oxidation rate of the alloy by a factor of 3, and changed the scale composition from a mixture of TiO_2 and Al_2O_3 to basically pure Al_2O_3 . The reason for the improvement of oxidation resistance of the alloy due to $MnCl_2$ was discussed. At the beginning of oxidation titanium in the alloy reacted with Cl to form substable titanium chloride, which vaporized and left alloy surface. As a result, a layer of compact Al_2O_3 scale formed on the alloy surface and prevented the outward diffusion of titanium.

KEY WORDS TiAl-base alloy, Surface applied $MnCl_2$, Oxidation