

# 合金元素 Y 对高铌 TiAl 高温合金长期抗氧化性的影响

张 宁, 林均品, 王艳丽, 陈国良

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 研究不同含 Y 量对高铌 TiAl 合金在 900°C 恒温条件下, 1000h 的抗氧化性的影响。结果发现, 从长期看, 氧化速率、氧化膜结构以及氧化膜抗剥落能力均与 Y 含量有关。在 900°C 等温氧化条件下, 0.4 at% Y 含量能有效提高高铌 TiAl 合金的抗氧化性, 而高 Y 含量对与抗氧化性的负面影响在氧化初始阶段已经十分明显。通过对氧化后样品 SEM 和 EDS 分析发现, 适量 Y 元素的加入可以细化氧化物颗粒, 促使合金表面形成连续  $Al_2O_3$  保护膜, 提高氧化膜与合金基体的粘附性, 从而提高高铌 TiAl 合金的高温长期抗氧化性。

**关键词:** 高铌 TiAl 合金; 高温长期氧化

**中图分类号:** TG146.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-5053(2006)06-0042-04

TiAl 金属间化合物同时兼有金属的高温韧性及陶瓷的高温性能, 以及由此产生的高比强度、比模量, 良好的抗氧化性、抗蠕变性及优良的高温强度、刚度及低密度等, 使之优于目前广泛使用的金属及其合金, 成为一类很有发展前景的高温结构材料<sup>[1,2]</sup>。近期发展起来的 Nb-TiAl 系金属间化合物在高温强度和抗氧化性方面已取得很大进展, 该体系化合物保持了 TiAl 基金属晶体结构简单、比重小和易于通过组织控制改善性能的优点, 同时高熔点组元 Nb 提高了合金的熔点和高温抗氧化性从而使合金的使用温度达到 900°C 以上。该体系合金显示出来的巨大潜力具有代替 Ni 基合金的趋势, 作为一种新型的结构材料在航空航天和发动机领域得到了一些实际的应用<sup>[3]</sup>, 与常规的镍基合金相比, 能减轻约 50% 的重量, 对于迫切需要减重的航空领域来说有重要意义。但是, 它在高温下长期抗氧化性不足成为实际应用的最大障碍。因而, 提高高铌 TiAl 金属间化合物的高温长期抗氧化性并探寻影响高温抗氧化性的作用机理成为 TiAl 实际应用研究的一个重点。

很多研究者都对稀土元素 Y 对 TiAl 基金属间化合物抗氧化性的影响做过研究。Shida 和 Ananda<sup>[4,5]</sup>的研究发现, 0.43 at% Y 含量会对 TiAl 基金属间化合物抗氧化性产生有益影响, 而更高 Y 含量会对 TiAl 抗氧化性产生不利影响。Leiet 等人<sup>[6]</sup>的研究却认为, Y 对于 TiAl 基高温合金在 800 ~

1000°C 范围的抗氧化性影响可以忽略。Bennett 等人<sup>[7]</sup>发现, Y 的加入能显著提高高温合金的抗氧化性, 尤其是提高氧化膜的粘附性。张卫军、陈国良等人<sup>[8]</sup>研究 Y 对 Ti8Nb48Al 和 Ti0Nb45Al 合金高温下抗氧化性的影响也证实加入 Y 能提高氧化膜的粘附性。Wu 等人<sup>[9]</sup>对 0.1 at% ~ 1.0 at% Y 含量 TiAl 合金的抗氧化性作了研究, 认为适量加入 Y 能提高 TiAl 抗氧化性。

虽然很多研究者都试图通过加入其他第三相或四相微量合金元素提高 TiAl 的高温抗氧化性<sup>[10~15]</sup>, 但是前人研究的氧化时间大都持续 100h 左右, 尚未有人对 TiAl 金属间化合物的高温长期抗氧化性进行研究和探索, 而高铌 TiAl 高温下长期抗氧化性研究试验对于拓展 TiAl 合金的实际应用, 使 TiAl 作为新一代的结构材料应用在众多领域却有很大意义。本工作通过长达 1000h 的 900°C 下等温抗氧化性试验研究 Y 对高铌 TiAl 高温下长期抗氧化性的影响。

## 1 试验方法

试验所用原料均按设计的不同 Y 含量成分, 由真空电弧炉熔炼, 然后经过 Gleeble-1500 热模拟试验机, 在  $T = 1250^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  条件下进行处理。处理后的原料由线切割切取  $2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  高温氧化试样。将试样表面用金相砂纸由粗到细磨到 1000 号, 然后用酒精进行超声波清洗。清洗后的试样经干燥后, 放入焙烧至恒重的坩锅中放入高温炉中进行 900°C 下 1000h 的等温氧化试验。试验称重用天平为精密分析天平, 精度达 0.01mg。氧化后的样

收稿日期: 2005-10-28 修订日期: 2006-01-19

作者简介: 张宁 (1980-), 女, 硕士研究生, (E-mail) faiyzn200@163.com.

品表面喷碳后用 SEM 观察表面形貌,而后制备氧化试样横断面样品,用 BSD 观察氧化层断面的形貌,并在能谱仪上测定成分。

## 2 结果与讨论

图 1 是几种不同 Y 含量的高铌 Ti45Al 合金以  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  速率从室温升至  $900^\circ\text{C}$  在空气中的氧化曲线,从图可知,高含 Y 量的样品在氧化初期阶段氧化增重速率已经明显高于无 Y 合金的了,而 Y 含量 0.4 at% 氧化样品的增重速率在氧化初期阶段略高于无 Y 合金的,这与 Shida 和 Anada 对 TiAl 合金抗氧化性所得的研究结果相矛盾,这可能与试验环境和试样制备的条件不同有关。但在五百多小时氧化后就明显低于无 Y 合金的了,说明 0.4 at% 含量的 Y 对于高铌 Ti45Al 合金的高温长期的抗氧化性

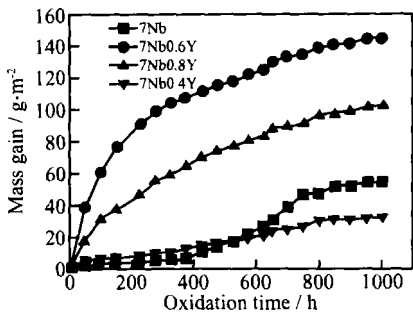


图 1 4 种不同 Y 含量高铌 TiAl 合金 1000h 的氧化增重曲线

Fig 1 Oxidation kinetics of Ti45Al7Nb based alloys at  $900^\circ\text{C}$

有有益的影响。

图 2 为 1000h 氧化后样品的表面形貌 SEM 图,氧化后样品中含 Y 量高的样品氧化膜剥落严重均不如无 Y 合金的,而含 Y 量为 0.4 at% 氧化样品氧化皮基本保持完整,只有稍许剥落发生。从氧化样品表面形貌看, Y 含量 0.4 at% 氧化样品表面由细小均匀的氧化物颗粒构成,表面比较平整;无 Y 合金氧化样品表面颗粒比较粗大,由于氧化皮剥落和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{TiO}_2$  不同生长速度致使氧化样品的表面都凹凸不平,而高 Y 含量合金样品的氧化表面生成的氧化物颗粒大小极其不均匀而且可以观察到裂纹产生(图 2b)。这说明加入适量 Y 能促使生成细小的氧化物颗粒,以致能在合金表面形成致密的氧化膜,从而提高材料的抗氧化性。

图 3 为氧化样品截面 SEM 图。由图可以看出,无 Y 合金和加入过量 Y 合金样品生成的氧化膜在大量剥落后,仍然具有很大的厚度而且不致密。含 Y 量 0.4 at% 氧化样品的氧化膜在基本无加入适量 Y 可以减小氧化膜厚度,薄的氧化膜有助于释放基体与膜之间的热应力从而抑制裂纹产生,提高氧化膜与基体的黏附性,可以提高高铌 Ti45Al 合金抗氧化性。而氧化扩散层的减小,能够抑制合金基体进一步氧化,有益于提高合金抗氧化性。

无 Y 和加入过量 Y 合金氧化膜含有灰色层较多较厚,高 Y 合金氧化膜已发生破裂(图 3b),含 Y 量 0.4 at% 氧化样品氧化膜灰色氧化层厚度较小,且黑色条带较多,也较为连续(图 3d)。

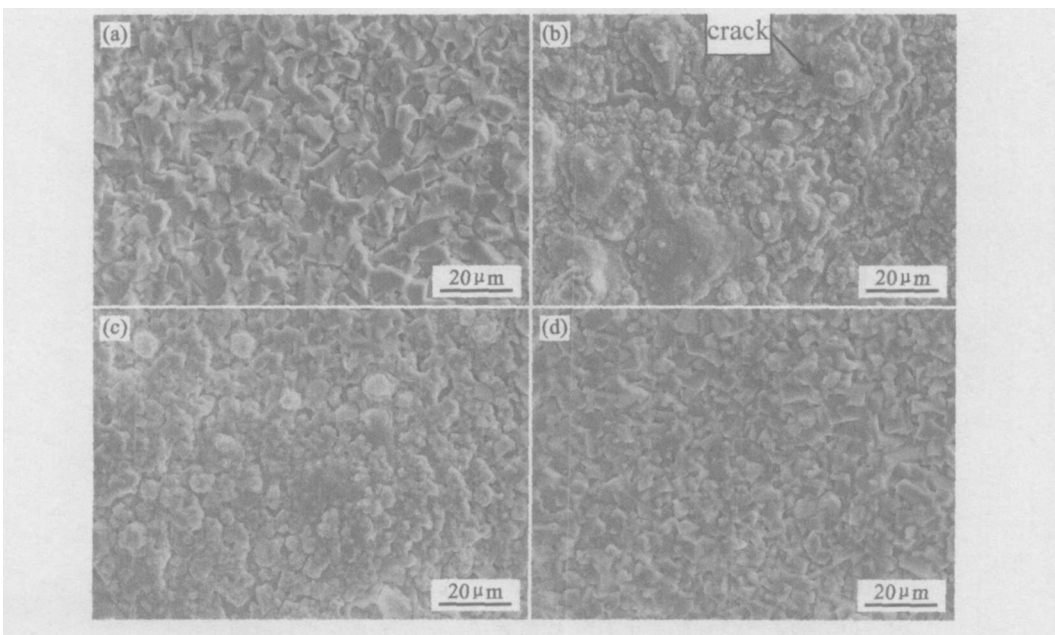


图 2 氧化样品表面的 SEM 图像

Fig 2 SEM micrographs of the four alloys surface oxidized at  $900^\circ\text{C}$  for 1000h

(a) Ti45Al7Nb; (b) Ti45Al7Nb0.6Y; (c) Ti45Al7Nb0.8Y; (d) Ti45Al7Nb0.4Y

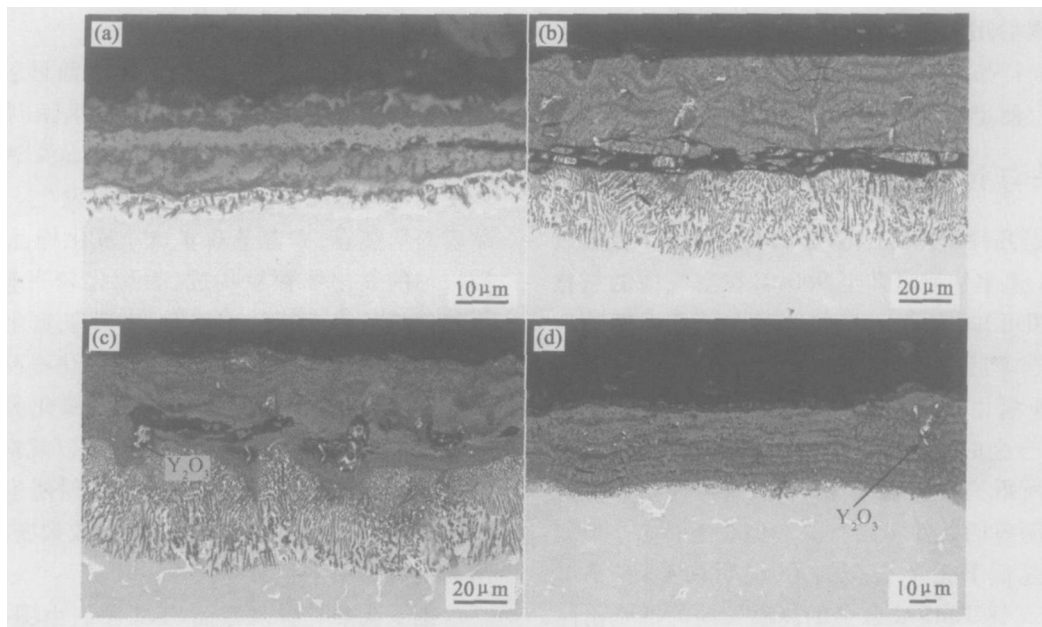


图 3 氧化样品截面 SEM 照片

Fig 3 Cross section back scattered electron micrographs of the alloys

(a) Ti7Nb45Al (b) Ti7Nb45Al0.6Y; (c) Ti7Nb45Al0.8Y; (d) Ti7Nb45Al0.4Y

图 4 是选取的含 Y 量 0.4a% 氧化样品的部分氧化膜所做的元素分布线扫描图, 从元素分布中可以清楚地了解每一层氧化膜的构成。较厚多孔的灰色层中富含 Nb 和 Ti 元素, 黑色的条带富含 Al 元素, 经过 EDS 和 XRD 分析灰色层为 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的混合层, 黑

色条带主要由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 构成, 白色亮点为 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。说明加入适量 Y 促使致密而连续的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻挡层形成, 抑制 TiO<sub>2</sub> 生长, 从而提高合金抗氧化性。而过量的 Y 反而加速 TiO<sub>2</sub> 生长, 增强合金内氧化的发生 (图 3c), 在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成处, 基体内氧化严重, 加速合金氧化。

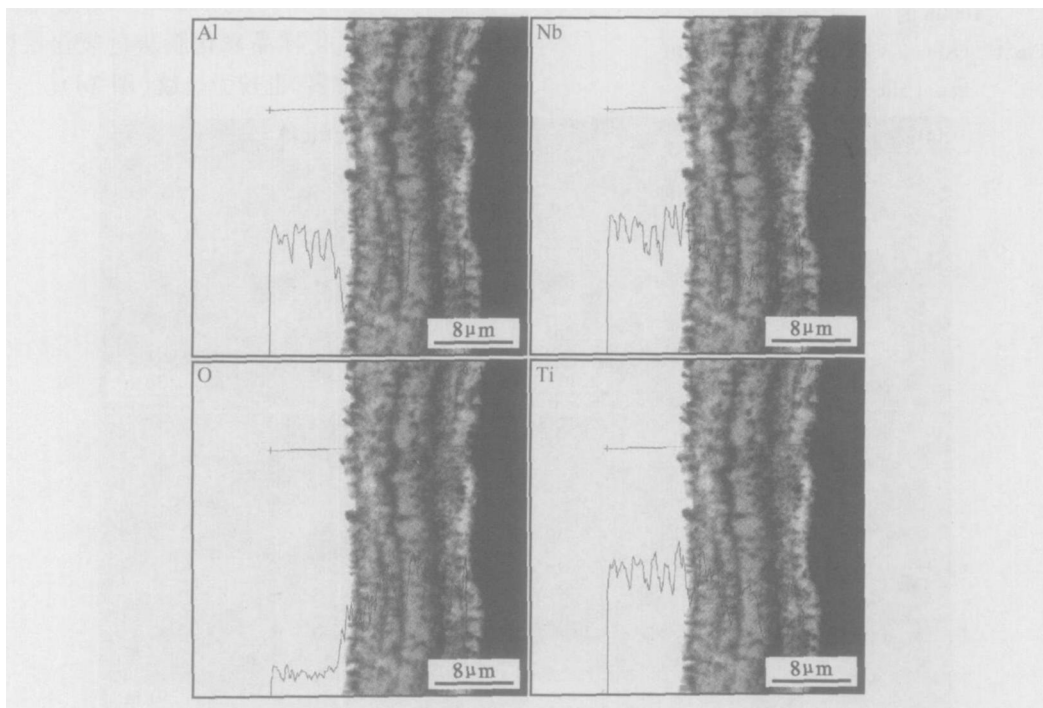


图 4 含 Y 量为 0.4a% 样品氧化膜的元素分布线扫描图

Fig 4 Elements line distributing map of the sample scale containing 0.4a% yttrium

### 3 结 论

(1) Y 具有很好的细化晶粒作用, 促使外层形成晶粒细小而致密的氧化膜。

(2) Y 能促使形成连续保护性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜, 有效抑制材料发生进一步氧化。

(3) 加入 Y 有助于生成薄的氧化膜, 有利于释放氧化膜与基体之间的热应力及微观裂纹产生的应力, 由此提高氧化膜与基体的黏附性, 并且阻碍氧离子通过, 减小氧化扩散层, 抑制合金基体进一步氧化。

#### 参考文献:

[ 1 ] KM YW. New material by mechanical alloying[ J]. *JM*, 1989, 4(1): 25- 27.

[ 2 ] YAMAGUCHI M. High temperature intermetallics with particular emphasis on TiAl[ J]. *Material Science Technology*, 1992, 8: 299- 305.

[ 3 ] 阎蕴琪, 王文生, 张振祺, 等. Nb-TiAl 金属间化合物研究现状[ J]. *材料导报*, 2000, 14(7): 15- 18.

[ 4 ] SHIGEEJITANIGUCHI TOSHIO SHIBATA. Microstructure and mechanical properties of NiAl and NiAl-B alloys produced by rapid solidification technique[ J]. *Intermetallics*, 1996, 4: 85- 93.

[ 5 ] TANIGUCHI S, SHIBATA T, SAKON S. Oxidation resistance of TiAl significantly improved by combination of preoxidation and Hf addition[ J]. *Materials Science and Engineering*, 1995, A198: 85- 90.

[ 6 ] 贺跃辉, 黄伯云, 曲选辉, 等. Sb 对改善 TiAl 基合金高温抗氧化性的影响[ J]. *材料科学与工艺*, 1995, 3(1): 10- 15.

[ 7 ] HUANG B Y, HE Y H, WANG J N. Improvement in mechanical and oxidation properties of TiAl alloys with Sb ad-

ditions[ J]. *Intermetallics*, 1999, 7: 881- 888.

[ 8 ] ZHANG Weijun, CHEN Guoliang, SUN Zhiqing. Oxidation of ternary Ti8Nb48Al and Ti60Nb45Al alloys[ J]. *Scripta Materialia*, 1992, 28: 563- 567.

[ 9 ] WU Y, HAGHARA K, UMAKOSHI Y. Influence of Y-addition on the oxidation behavior of Al-rich Y-TiAl alloys[ J]. *Intermetallics*, 2004, 12: 519- 532.

[ 10 ] SUNDERKÖTTER J D, SCHMUTZLER H J, HAANAPPEL V A C, *et al*. The high temperature oxidation behaviour of Ti-47 Al-2Cr-0.2Si and Ti-48Al-2Cr-2Nb compared with Ti-48Al-2Cr[ J]. *Intermetallics*, 1997, 5: 525- 534.

[ 11 ] HAANAPPEL V A C, SUNDERKÖTTER J D, STROOSNIPJDER M F. The isothermal and cyclic high temperature oxidation behaviour of Ti-48Al-2Mn-2Nb compared with Ti-48Al-2Cr-2Nb and Ti-48Al-2Cr[ J]. *Intermetallics*, 1999, 7: 529- 541.

[ 12 ] HAANAPPEL V A C, CLEMENS H, STROOSNIPJDER M F. The high temperature oxidation behaviour of high and low alloyed TiAl based intermetallics[ J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 293- 305.

[ 13 ] ZHENG N, FISCHER W, GRÜBMEIER H, *et al*. The significance of sub-surface depletion layer composition for the oxidation behaviour of Y-titanium aluminides[ J]. *Scripta Materialia*, 1995, 33: 47- 53.

[ 14 ] GYO JUNG HWAN, JU JUNG DONG, KM KYOO YOUNG. Effect of Cr addition on the properties of alumina coating layers formed on TiAl alloys[ J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 154(1): 75- 81.

[ 15 ] TANG Z, SHEMET V, NEWOLAK L, *et al*. Effect of Cr addition on oxidation behavior of Ti-48Al-2Ag alloys[ J]. *Intermetallics*, 2003, 11: 1- 8.

## Influence of Y-Addition on the Long-Term Oxidation Behavior of High Nb Containing TiAl Alloys

ZHANG Ning, LIN Jun-ping, WANG Yan-li, CHEN Guo-liang

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract** Influence of Y-addition on the long-term oxidation behavior of high Nb containing TiAl alloys was studied. The results showed that the oxidation rates, structures of scale as well as the scale spallation resistance were closely related to the concentrations of Y. Under isothermal oxidation at 900°C, a small amount of Y-addition (0.4at%) was effective in improving the oxidation resistance. However, the alloys with higher Y contents (0.6 and 0.8 at%) had a detrimental effect on the oxidation resistance after initial isothermal exposure. Oxidized samples were examined by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray analysis (EDX) and x-ray diffraction analysis (XRD), it was found that a small amount of Y-addition (0.4at%) was effective in improving the oxidation resistance by refining the oxide particles, promoting formation of a protective continuous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scale and improving the adherence of the oxide scale.

**Key words** high Nb containing TiAl, high temperature long-term oxidation