

文章编号: 1004-0609(2006)05-0899-05

Ti-Al 合金高温氧化膜的形态及形成^①

张 亮, 肖伟豪, 姜惠仁

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 利用 Pt 丝标记法和定量成分分析等研究方法, 研究 Ti-Al(2%~75% Al, 摩尔分数)合金在 1 173 K 的大气中经 24 h 氧化形成的氧化膜的组织形态和生长过程。结果表明: 在氧化膜中观察到 Al_2O_3 存在 3 种不同分布形式, 即当 $2\% < x(\text{Al}) < 25\%$ 时, Al_2O_3 集中地分布在外层氧化膜中; 当 $30\% < x(\text{Al}) < 55\%$ 时, Al_2O_3 同时分布在内外层氧化膜中; 而当 $x(\text{Al}) > 65\%$ 时, 氧化膜由单一的 Al_2O_3 构成。Ti-Al 合金高温氧化膜中 Al_2O_3 和 TiO_2 的分布可分为 4 种组织形态。采用 Pt 标记可清晰观察到氧化膜内、外层, 外层氧化膜的形成与 Al 离子向外扩散有关, 内层氧化膜的形态受 MO/M 界面热力学平衡控制。

关键词: Ti-Al 合金; 高温氧化; 氧化膜; 界面热力学

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

Morphology and formation of high temperature oxide films of Ti-Al alloys

ZHANG Liang, XIAO Wei-hao, JIANG Hu-ren

(School of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The structure morphology and growth procedure of oxidation films that form in atmosphere at 1 173 K for 24 h oxidation on Ti-Al(2%~75% Al, mole fraction) alloys were investigated by Pt filament labelling method. The results show that the three different types of Al_2O_3 distribute in the oxidation films. When $2\% < x(\text{Al}) < 25\%$, Al_2O_3 concentrates in the outer layer; when $30\% < x(\text{Al}) < 55\%$, Al_2O_3 distributes both in the inner and outer layers; while $x(\text{Al}) > 65\%$, the oxidation film is composed of single Al_2O_3 . It is found that four morphologies of Al_2O_3 and TiO_2 can be observed in high-temperature oxidation films of Ti-Al alloys. The interface between inner and outer oxidation films can be clearly determined by Pt labelling method. The formation of the outer film is related to the outward diffusion of Al ion in the oxidation film, and the morphology of inner oxidation films is controlled by the MO/M interface thermodynamics.

Key words: Ti-Al alloy; high-temperature oxidation; oxide films; interface thermodynamics

在 Ti-Al 系合金中存在的 $\alpha\text{-Ti}_3\text{Al}$ 、 $\gamma\text{-TiAl}$ 两种金属间化合物。TiAl 金属间化合物作为潜在的高温结构材料, 具有高的比强度和高的抗高温蠕变性能, 是作为轻型耐热材料用于航空航天以及汽车发动机等高温构件的最佳材料^[1~6]。但是, 其高温抗氧化性能差, 使这类材料在高温氧气气氛的应用

受到了限制^[7, 8]。

目前, 在 TiAl 基合金高温氧化行为及其机理、以及提高抗高温氧化能力等方面已有不少的研究^[9~16]。本文作者研究了 Al_2O_3 在氧化膜中的形成、在内外两层氧化膜中的分布规律以及氧化膜的生长模型等, 在较宽的成分范围内(0~75% Al),

① 收稿日期: 2006-01-16; 修订日期: 2006-03-28

通讯作者: 张 亮; 电话: 010-82352933; E-mail: tony320@sohu.com

采用 Pt 丝标记法^[17]和定量成分分析等用于研究氧化的一般方法,研究了 Ti-Al 系合金高温氧化膜中 Al_2O_3 的形成、分布以及氧化膜形成的规律。

1 实验

实验合金采用高纯度的 Ti、Al 粉末按需要的比例(0~75% Al)压制成型。成型后的样品悬吊在 15 kW 的高频炉中,抽高真空后通入高纯 Ar 气升温融化。融化后的合金液体直接垂落到 Cu 制容器中急冷成型。氧化用样品采用平面样品,表面用 SiC 砂纸湿式研磨依次到 1500# 砂纸,氧化前在丙酮溶剂中脱脂处理,部分样品用 $d10\text{ }\mu\text{m}$ 的 Pt 丝做标记。高温氧化实验均在 1173 K 流量为 100 mL/min 的干燥大气中氧化 24 h。氧化后形成的氧化产物由 X 射线衍射仪 JDX-3530 测定,氧化膜的形态及 Al_2O_3 在氧化膜中的分布分别用 SEM(JSM-T300)及 EPMA(JXA-8900)检定。

2 实验结果

2.1 氧化产物

Ti-Al 合金氧化膜的 X 射线衍射测试结果如图 1 所示。合金中的 Al 含量在 2%~60% 范围内,氧

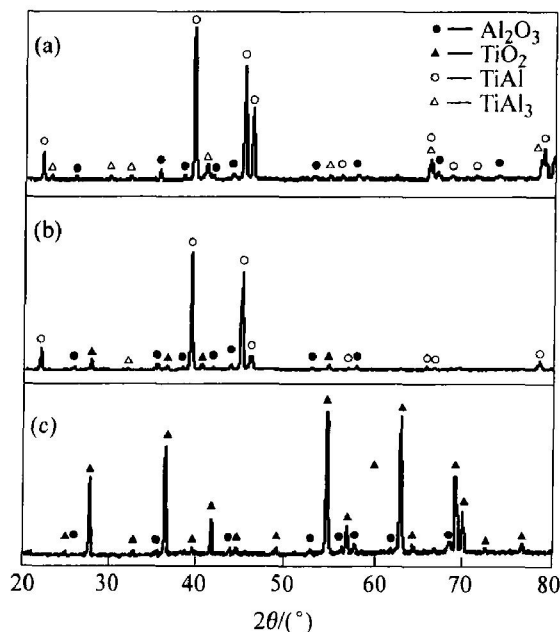


图 1 Ti-Al 合金经 1173 K 的干燥大气氧化 24 h 后的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of Ti-Al alloy oxidated in 1173 K air for 24 h

(a) —65% Al; (b) —60% Al; (c) —2% Al

化产物由 TiO_2 (rutile) 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复相组成; Al 含量大于 65% 时氧化产膜由单相的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 构成。

2.2 氧化膜组织形态

Pt 标记实验表明,纯 Ti 样品的氧化膜是由样品的表面向内生长的(图 2(a)),这与 TiO_2 (rutile) 中的缺陷类型相吻合。随着 Al 含量的增加外层氧化膜开始形成,即使 $x(\text{Al}) = 2\%$ 时就能清楚地看到外层氧化膜的形成(见图 2(b))。由图 2(b), 2(c) 和 2(d) 可见 $x(\text{Al})$ 在 2%~55% 的范围内,氧化膜由向外生长的外层氧化膜和向内生长的内层氧化膜组成。Pt 标记的下表面表示内外两层氧化膜的界面位置(图 2(c))。由图 2(c) 可以清楚地看出,外层氧化膜中含有 TiO_2 和 Al_2O_3 两相, Al_2O_3 主要分布在外层氧化膜的内侧,表现为 Al_2O_3 的富集态(如图 2(a) 所示的灰色部分)。文献[7, 8]称之为“中间层”。

由于氧元素的 K_α 线与 Ti 元素的 L_α 线重合,在测量氧化膜中氧的含量时会产生误差。为了描述氧化膜中氧的平均含量与 TiO_2 含量的相对关系,本文作者利用 EPMA 对氧化膜中 Ti 和 Al 采用定面积成分扫描检测, Al_2O_3 平均含量的变化用 Al 与 Ti 的相对百分含量表示。测量结果表明,整体氧化膜中 Ti 和 Al 的比例与其合金中的比例极其相近;在 $x(\text{Al}) < 25\%$ 的范围内,内层氧化膜中的 Al 增加的幅度很小,最大值仅有 0.13%,而外层氧化膜中的 Al 随着 $x(\text{Al})$ 的增加却明显增加;在 $30\% < x(\text{Al}) < 55\%$ 的范围内,内层氧化膜中的 Al 明显增加,外层氧化膜中 Al 的增加却相对平缓。测量结果如图 3 所示。

由测量结果可知, Ti-Al 合金高温氧化膜中的 Al_2O_3 有 3 种分布形式。即当 $2\% < x(\text{Al}) < 25\%$ 时, Al_2O_3 集中地分布在外层氧化膜中,其组织形态如图 2(b) 和 2(c) 所示;当 $30\% < x(\text{Al}) < 55\%$ 时, Al_2O_3 同时分布在内外层氧化膜中,其组织形态如图 2(d) 所示;而当 $x(\text{Al}) > 65\%$ 时,氧化膜由单一的 Al_2O_3 构成,其组织形态见图 2(d)。当 $x(\text{Al}) = 60\%$ 左右时,可以同时观测到后两种不同形式的 Al_2O_3 分布状态,其组织形态表现为混合形态(图 2(e))。

根据氧化膜中 Al_2O_3 的分布和组态,其氧化膜可以概括为 4 种组织形态(见表 1)。

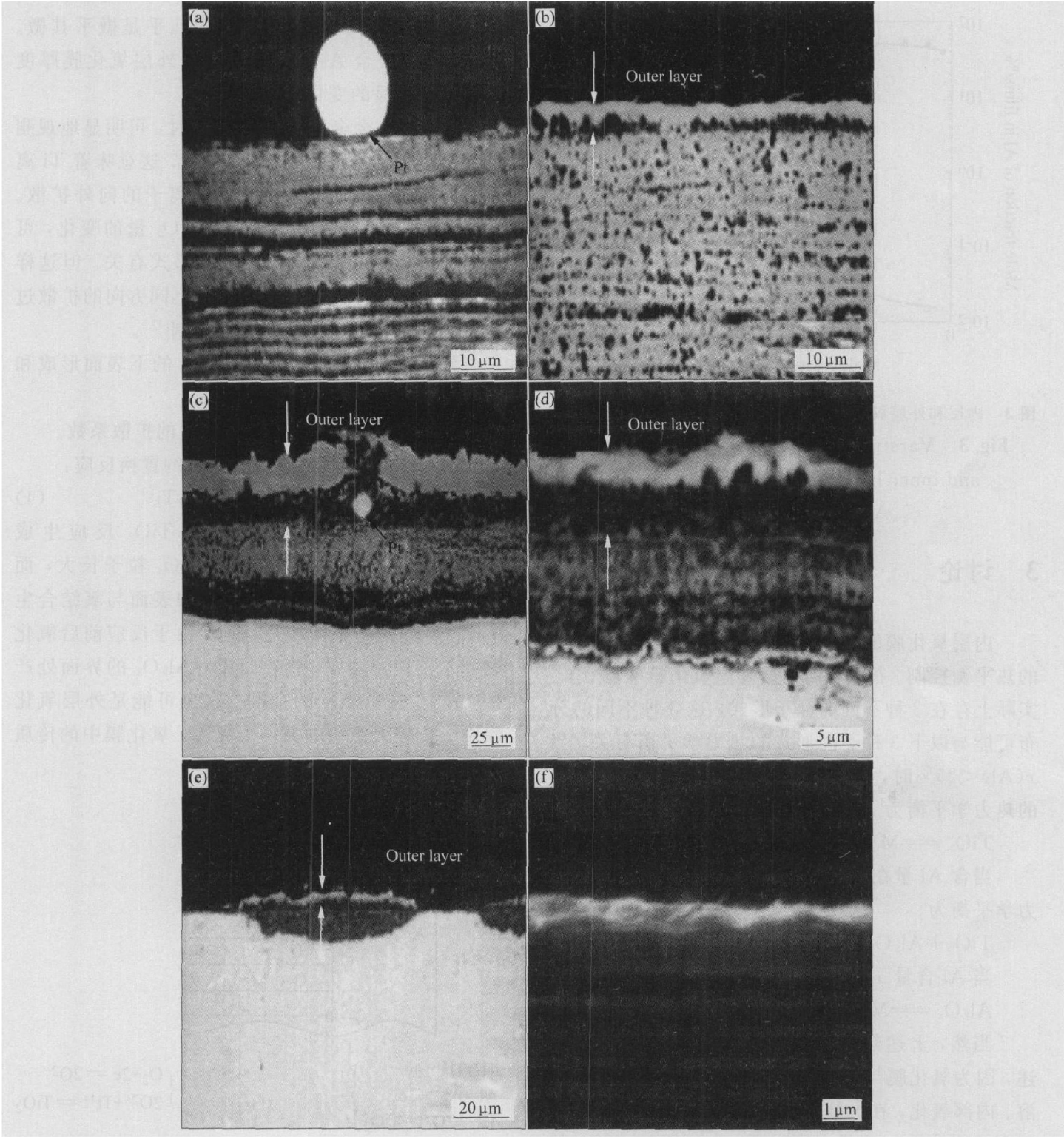


图 2 TiAl 合金氧化膜的组织形态

Fig. 2 Morphologies of oxide scales fromed in TiAl alloys with different contents of Al
(a) —No Al; (b) —2% Al; (c) —25% Al; (d) —50% Al; (e) —60% Al; (f) —70% Al

表 1 TiAl 合金高温氧化形态

Table 1 Morphology of scales formed at elevated temperatures in TiAl

Type of morphology	x (Al)	Constituent in outer layer	Constituent in inner layer
Type I	< 30%	TiO ₂ + Al ₂ O ₃ (enriched lamellae)	TiO ₂ (trace Al ₂ O ₃)
Type II	30%~55%	TiO ₂ + Al ₂ O ₃ (enriched lamellae)	TiO ₂ + Al ₂ O ₃ (mixed state)
Type III	55%~60%	Alternate areas(Type II and Type IV)	
Type IV	> 65%	Al ₂ O ₃ (continuous)	

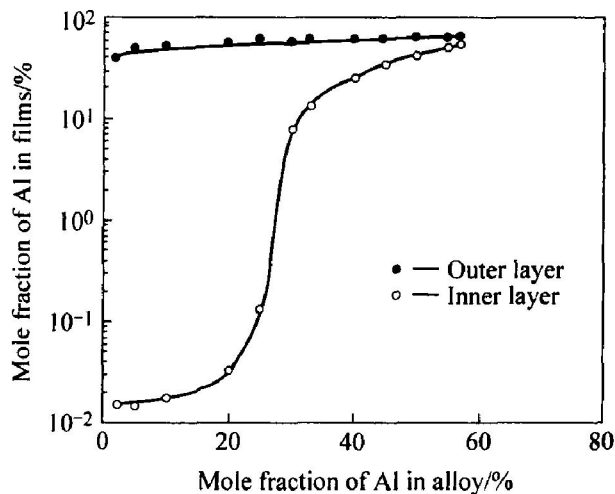


图3 内层和外层氧化膜中 Al 的含量随合金铝含量的变化

Fig. 3 Variation of Al content in outer layer and inner layer of oxidation films with Al content in alloys

3 讨论

内层氧化膜的形态应该受氧化膜和金属界面间的热平衡控制。在 Ti-Al 合金高温氧化膜中, Al_2O_3 实际上存在 3 种不同的分布形式, 这 3 种不同的分布可能与以下 3 种不同形式的热力学平衡有关。当 $x(\text{Al}) < 25\%$ 时, 氧化膜与金属基体 ($\text{M}(\text{Ti-Al})$) 间的热力学平衡为



当含 Al 量在 $30\% < x(\text{Al}) < 55\%$ 之间时, 热力学平衡为



当 Al 含量 $x(\text{Al}) > 65\%$ 时, 热力学平衡为



当然, 上述热力学平衡仅仅是一种简单的描述, 因为氧化膜与母材合金之间不但存在有氧的固溶、内部氧化, 在大气中氧化还要受氮化物分布等因素的影响^[17]。测量中还发现, 在 $x(\text{Al}) < 25\%$ 的范围内, 内层氧化膜中也有 Al_2O_3 析出的情况, 析出的位置往往位于氧化膜层状破裂位置的下方。这种异常析出可能与 TiO_2 的层状破裂改变了氧化膜中氧分压的分布有关。

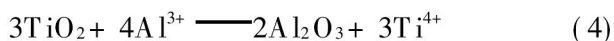
外层氧化膜的形成是由金属离子向外扩散在氧化膜/气相界面与氧结合而形成。有的研究对纯 Ti 的氧化做了标定, 在 900°C 的大气中氧化时, 外层氧化膜的厚度为整体氧化膜厚度的 8%。本文也在同样的实验条件下进行了标定, 几乎没有观察到 TiO_2 的向外生长(见图 2(a))。 TiO_2 的向内生长表

明, 纯 Ti 氧化膜的生长主要依靠氧空位的扩散, 间隙 Ti 离子的浓度或扩散的作用几乎是微乎其微。但是, 随着合金 Al 含量的增加, 外层氧化膜厚度却发生了明显的变化。

当 Ti-Al 合金 Al 含量为 2% 时, 可明显地观测到外层氧化膜的形成(见图 2(b)), 这意味着 Ti 离子的向外扩散强烈地依赖于 Al 离子的向外扩散。外层氧化膜中 TiO_2 含量依赖 Al_2O_3 量的变化, 可能与 Al 离子在氧化膜中的传质形式有关。但这样一个伴随着 Ti、Al、O 离子三者不同方向的扩散过程可能存在着较为复杂的扩散机制^[17]。

外层氧化膜中 Al_2O_3 在 TiO_2 的下表面形成和生长标志着:

- 1) Al 离子在氧化膜中有较大的扩散系数。
- 2) 外层氧化膜中存在着如下的置换反应:



扩散到外层的 Al 离子与 TiO_2 反应生成 Al_2O_3 , 使由过渡氧化形成的 Al_2O_3 粒子长大, 而被还原的 Ti 离子扩散到氧化膜的表面与氧结合生成 TiO_2 。式(1)在向右进行时, 由于反应前后氧化物摩尔体积的差异, 将在 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的界面处产生 10% 左右 Al_2O_3 的空洞。这也可能是外层氧化膜中形成较大空洞的又一个原因。氧化膜中的传质以及各界面的反应如图 4 所示。

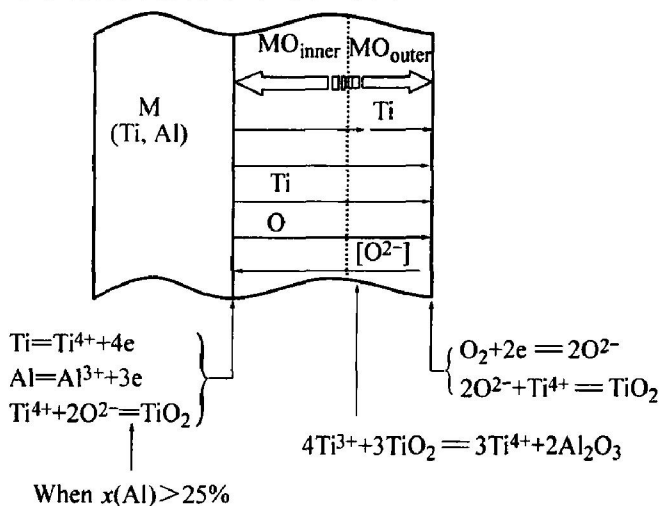


图4 Ti-Al 合金氧化膜中的传质和界面反应示意图

Fig. 4 Sketch of transport and interface reaction in scale formed in Ti-Al alloys

4 结论

Ti-Al (2% - 75%) 合金在 1173 K 的大气中氧化 24 h 形成的氧化膜的组织形态, 按 Al_2O_3 和 TiO_2 的分布可分为 4 种组织形态; 外层氧化膜的形成与

氧化膜中 Al 离子向外扩散有关, 内层氧化膜的形态受 MO/M 界面热力学平衡控制。

REFERENCES

- [1] Kim Y W, Dimiduk D M. Designing gamma TiAl alloys: fundamental, strategy and production [A]. Nathal M V. Proceedings of Structural Intermetallics 1997[C]. Warrendale, PA: TMS, 1997. 531-543.
- [2] Austin C M. Progress in implementation of cast gamma-titanium aluminide[A]. Gamma Titanium Aluminides[C]. The Minerals, Metals & Materials Society, 1995. 21.
- [3] Brady M P, Smialek J L, Terepka F. Microstructure of alumina-forming oxidation resistant Al-Ti-Cr alloys [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 32(10): 1659-1664.
- [4] Parfitt L J, Smialek J L, Nic J P, et al. Oxidation behavior of cubic phases formed by alloying Al₃Ti with Cr and Mn[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(3): 727-731.
- [5] Perkins R A, Chang K T, Meier G H, et al. Oxidation behavior of Ti-Al alloys [A]. Grobstein T, Doychak J. Oxidation of High-Temperature Intermetallics[C]. Warrendale, PA: TMS, 1988. 157.
- [6] Brady M P, Smialek J L, Smith J, et al. The role of Cr in promoting protective alumina scale formation by γ -based Ti-Al-Cr alloys (I) — compatibility with alumina and oxidation behavior in oxygen [J]. Acta Mater, 1997, 45(6): 2357-2369.
- [7] Striisnijder M F. Use of ion implantation in high temperature corrosion studies [J]. Surf Eng, 1997, 13(4): 323-329.
- [8] Rakowski J M. The effect of nitrogen on the oxidation of γ -TiAl [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33(6): 997-1000.
- [9] Kasahara K. Effects of aluminizing on tensile property and high temperature oxidation of TiAl-base alloys [J]. Zairyo to Kankyo Corrosion Engineering, 1998, 47(1): 29-35.
- [10] 吴 军, 敬和民, 张立武. TiAl 金属间化合物表面技术进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(1): 24-28.
WU Jun, JING He-min, ZHANG Li-wu. Research progress on surface technology of TiAl intermetallics [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003, 15(1): 24-28.
- [11] 唐兆麟, 王福会. Cr 对 TiAl 金属间化合物抗循环氧化性的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 245-249.
TANG Zhao-lin, WANG Fu-hui. Effect of Cr on cyclic oxidation resistance of TiAl intermetallics [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 245-249.
- [12] 唐兆麟, 王福会, 吴维叟. 微弧氧化处理对 TiAl 合金抗循环氧化性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(51): 63-68.
TANG Zhao-lin, WANG Fu-hui, WU Wei-tao. Effect of microarc oxidation treatment on oxidation resistance of TiAl alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(51): 63-68.
- [13] 唐兆麟, 王福会. 涂层对 TiAl 金属间化合物抗循环氧化性的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 56-60.
TANG Zhao-lin, WANG Fu-hui. Effect of coatings on cyclic oxidation resistance of TiAl intermetallics [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 56-60.
- [14] Mabuchi H. Oxidation resistant coating for gamma titanium aluminides by pack cementation [J]. Scripta Materialia, 1999, 41(5): 511-516.
- [15] 唐兆麟, 王福会. 反应溅射 Al₂O₃ 膜对 TiAl 抗高温氧化性能的影响 [J]. 材料研究学报, 1997, 11(5): 507-510.
TANG Zhao-lin, WANG Fu-hui. Effect of reactively sputtered Al₂O₃ films on oxidation resistance of TiAl [J]. The Chinese Journal of Materials Research, 1997, 11(5): 507-510.
- [16] 辛 丽, 李铁藩, 李美栓, 等. 氯对 TiAl 基合金高温氧化行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(3): 129-134.
XIN Li, LI Tie-fan, LI Mei-shuan. Effect of chlorine on oxidation of TiAl base alloy [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(3): 129-134.
- [17] JIANG Hu-ren, Hirohasi M, Imanari H, et al. The relationship between the morphology of the scale and the oxidation kinetics at elevated temperature in Ti-Al alloys [J]. Scripta Materialia, 2001, 45: 253-259.

(编辑 龙怀中)