

文章编号: 1004-0609(2004)02-0210-06

显微组织对 TiAl 合金热腐蚀行为的影响^①

金光熙¹, 乔利杰¹, 高克玮¹, T. Kimura², K. Hashimoto³, 褚武扬¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan;

3. Japan Society for Promotion of Science, Tokyo 102-8471, Japan)

摘 要: 研究了均匀化和铸态 TiAl 合金在 (Na, K)₂SO₄ 混合熔盐中的热腐蚀行为, 讨论了 α_2 相在均匀化和铸态 TiAl 合金热腐蚀中的作用机理。结果表明: 含少量 α_2 相的均匀化 TiAl 合金呈现良好的抗热腐蚀行为, 腐蚀产物中的富 Al₂O₃ 相成层状分布, 在腐蚀产物/基体界面形成连续的富 Ti 硫化物; 而含有大量层状组织的铸态 TiAl 合金则遭受严重的热腐蚀, 在腐蚀初期, $\alpha_2 + \gamma$ 构成的层状组织优先腐蚀, 铸态 TiAl 合金的腐蚀层主要由富 Ti 的氧化物和硫化物组成, 形成的混合膜黏附性差, 较易剥落。

关键词: TiAl 金属间化合物; 高温热腐蚀; 熔融硫酸盐

中图分类号: TG 146.2; TG 172.6

文献标识码: A

Effect of microstructure on hot corrosion behavior of TiAl intermetallics

JIN Guang-xi¹, QIAO Li-jie¹, GAO Ke-wei¹, T. Kimura², K. Hashimoto³, CHU Wu-yang¹

(1. School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan;

3. Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo 102-8471, Japan)

Abstract: The hot corrosion behavior of as-cast and homogenized TiAl intermetallics was studied in (Na, K)₂SO₄ mixed melts at 900 °C, and the mechanism of the hot corrosion was discussed. The results show that microstructure of the homogenized TiAl is composed of uniform γ phase and some α particles. For the as-cast TiAl, however, its microstructure consists of 30% γ phase and 70% ($\gamma + \alpha_2$) lamellar structures. Hot corrosion resistance is high in the homogenized TiAl. The corrosion products are Al₂O₃. There is a layer of Ti sulfide on the interface between TiAl substrate and the corrosion products. The as-cast TiAl intermetallics is poor in hot corrosion property. α_2 phase in the lamellar structure is corroded preferentially because of higher Ti element content in α_2 phase. Corrosion product for the as-cast TiAl consists of Ti oxide and sulfide that can be easily peeled off from the substrate.

Key words: TiAl intermetallics; hot corrosion; molten sulfate

TiAl 基合金具有高的比强度, 作为轻质耐热结构材料备受航空界的瞩目^[1]。随着室温延性差等阻碍其实用化的加工问题的解决, 在高温腐蚀环境中的氧化和热腐蚀问题就成为限制其实际应用的最大

障碍。TiAl 基合金如作为航空发动机在近海地区使用就必须考虑热盐腐蚀的可能性, 因为海洋大气中的 NaCl 进入发动机后, 在高温下它和燃油中的 S 反应生成 Na₂SO₄, 会在合金表面上沉积 Na₂SO₄ 盐

① 基金项目: 国家基础研究发展规划资助项目(G19990650); 日本国学术振兴会资助项目

收稿日期: 2003-07-02; 修订日期: 2003-09-19 作者简介: 金光熙(1964-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 金光熙, 副教授; 电话: 010-62332345, 62333884; E-mail: jgx1964@163.com

膜。到目前为止, 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^[2~10], 而对 TiAl 合金在高温熔盐中的热腐蚀行为的研究并不多见^[11~15]。通常高温合金材料的热腐蚀行为除受所处外部环境的影响之外, 还强烈地依赖材料的晶粒大小和取向、表面状态和内部组织。本文中作者着重探讨材料组织对 TiAl 合金热腐蚀行为的影响。

1 实验

采用高纯原料在高纯氩气保护下用磁控钨极非自耗炉反复熔炼 3 次, 熔炼前后的铸锭质量变化率小于 0.05%。材料的名义成分为 Ti-50% Al (摩尔分数), 组织分别为铸态组织 (As-cast) 和经热处理后的均匀化组织 (Homogenized)。均匀化组织是把铸锭封入高真空 (6×10^{-5} Pa) 的透明石英管中, 放入真空炉 (4×10^{-4} Pa) 中于 1 200 °C 均匀化处理 48 h, 然后在水中急冷处理得到。切出尺寸为 3 mm × 10 mm × 10 mm 的试样, 经 600# 砂纸磨光后再用丙酮超声清洗。试样的最终尺寸用螺旋测微仪在热腐蚀前进行测定。

腐蚀熔盐为 80% Na₂SO₄ + 20% K₂SO₄ (质量分数, %), 实验温度为 900 °C, 每隔 20 h 取出试样, 自然冷却到室温后, 再用沸水煮 0.5 h, 干燥后使用精度达 10^{-5} g 的精密天平测量质量, 更换新盐继续实验。为了研究热腐蚀机理, 同时也进行了短时间热腐蚀实验, 腐蚀时间为 15 min。为研究腐蚀产物的形貌与成分, 把热腐蚀后的试样放入冷水中使其表面附着的盐溶解掉, 但保留腐蚀产物, 用扫描电镜 (SEM/EDAX) 观察其表面形貌, 用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析其组成, 试样表面镀 Ni 后用环氧树脂镶嵌, 再沿横截面剖开, 抛光后用 SEM 观察试样横截面的形貌, 并用电子探针 (EPMA) 研究腐蚀产物的成分。

2 实验结果

2.1 铸态和均匀化 TiAl 合金的显微组织

图 1 所示为铸态和均匀化 Ti-50Al 合金的光学显微组织。铸态合金 (图 1(a)) 由板状 γ -TiAl 和板状 α_2 相 (Ti₃Al) 叠成的层状组织以及它周围的 γ 单相组成, 层状区域的平均尺寸为 100 μ m, 约占 70% (体积分数) 左右。均匀化组织 (图 1(b)) 几乎由

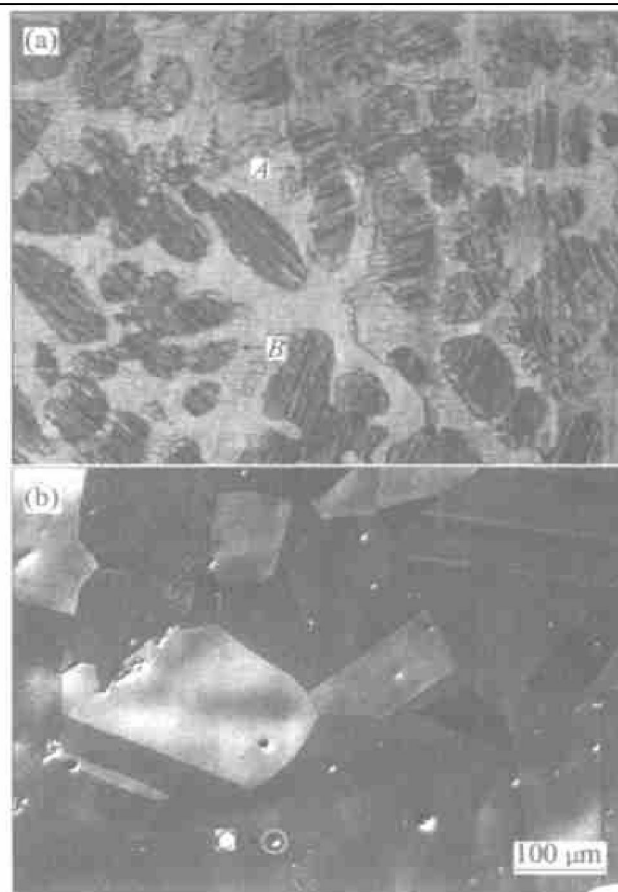


图 1 铸态和均匀化 Ti-50Al 合金的光学显微组织

Fig. 1 Optical micrographs of Ti-50Al alloy

(a) —As cast (A: α_2 + γ phase, B: γ phase);
(b) —Homogenized (C: α_2 phase)

γ -TiAl 单相组成, 平均粒径大约为 200 μ m。通过热处理可使铸态合金中的层状组织消失, 因而在均匀化后的合金中, α_2 相仅仅以粒状的形式存在 (图 1(b) 中的 C 点), 约占 2% ~ 3% (体积分数)。可以认为本实验中的均匀化热处理已经非常充分。

2.2 热腐蚀动力学曲线

图 2 所示为铸态和均匀化 TiAl 合金在 900 °C 的 80% Na₂SO₄ + 20% K₂SO₄ 熔盐中的腐蚀动力学曲线。可见, 铸态 TiAl 合金的热腐蚀质量损失比均匀化 TiAl 合金的大约高一个数量级, 这表明铸态 TiAl 合金的耐蚀性比均匀化 TiAl 合金的耐蚀性差。显然, 材料组织对 TiAl 合金的热腐蚀行为有较大的影响。

2.3 腐蚀初期的表面形貌和腐蚀产物

图 3 所示为铸态 TiAl 合金在 900 °C 的 80% Na₂SO₄ + 20% K₂SO₄ 熔盐中腐蚀 15 min 后的表面形貌。可以看到腐蚀产物已有大面积脱落, 这与铸态合金中的层状组织优先腐蚀 (图 3(a) A 区的灰白

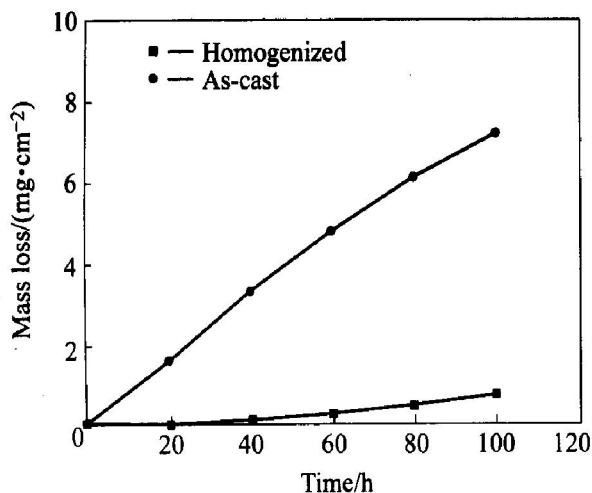


图2 铸态和均匀化 TiAl 合金在 900 °C (Na, K)₂SO₄ 中的热腐蚀动力学曲线

Fig. 2 Corrosion kinetic curves of TiAl alloys in (Na, K)₂SO₄ melt at 900 °C

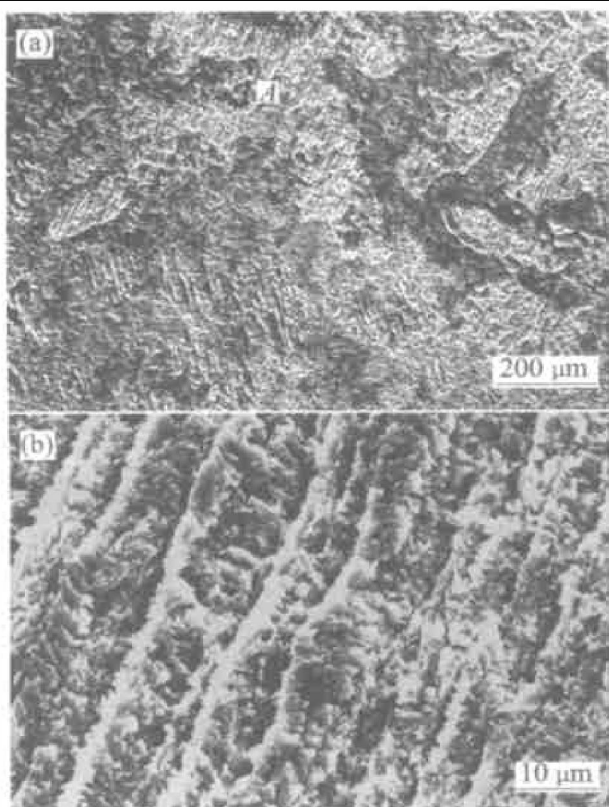


图3 铸态 TiAl 合金在 900 °C (Na, K)₂SO₄ 中腐蚀 15 min 后的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of as-cast TiAl alloy corroded in (Na, K)₂SO₄ melt at 900 °C for 15 min

色区域) 有关。由于层状组织中含有大量的板状 α_2 相, 板状 α_2 相优先腐蚀生成富 Ti 氧化物, 使层状组织的腐蚀产物以 Ti 氧化物为主, Ti 氧化物的黏附性差, 容易脱落, 无法起到保护作用^[16]。图 3(b) 为对应图 3(a) A 区层状组织的局部放大图, 显然

层状组织在腐蚀 15 min 时就有大量的沟槽存在, 这是因为层状组织中的板状 α_2 相优先腐蚀脱落所致, XRD 分析表明合金的腐蚀产物主要由 TiO₂ 和少量 Al₂O₃ 组成。

图 4 所示为均匀化 TiAl 合金在 900 °C 80% Na₂SO₄+ 20% K₂SO₄ 熔盐中腐蚀 15 min 后的表面形貌。均匀化 TiAl 合金中的粒状 α_2 相也同样优先腐蚀(如图 4 中箭头所指)。均匀化 TiAl 合金的表面腐蚀状态与晶粒的取向有关, 有些晶向上容易腐蚀(如图 4 中的黑色区域), 而在有些晶粒方向上不容易腐蚀(如图 4 中的灰白色区域), 腐蚀产物由 TiO₂ 和 Al₂O₃ 组成。另外, 宏观上无腐蚀产物脱落现象, 这与均匀化 TiAl 合金腐蚀产物中的 Al 氧化物量比铸态 TiAl 合金 Al 氧化物量多有关^[17]。

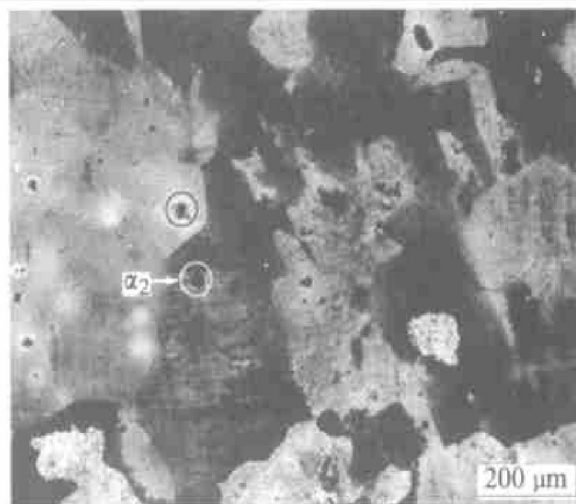


图4 均匀化 TiAl 合金在 900 °C (Na, K)₂SO₄ 中腐蚀 15 min 后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of homogenized TiAl alloy corroded in (Na, K)₂SO₄ melt at 900 °C for 15 min

2.4 连续腐蚀 100 h 后腐蚀形貌和腐蚀产物

图 5 所示为铸态 TiAl 合金在 900 °C 80% Na₂SO₄+ 20% K₂SO₄ 熔盐中腐蚀 100 h 后的表面形貌(SEM)。合金表面被大小不等的粒状物质所覆盖。XRD 分析表明, 腐蚀产物主要由 TiO₂ 及少量 Al₂O₃ 组成。图 6 所示为均匀化 TiAl 合金在 900 °C 80% Na₂SO₄+ 20% K₂SO₄ 熔盐中腐蚀 100 h 后的表面形貌。均匀化 TiAl 合金连续腐蚀 100 h 后, 表面局部区域存在腐蚀产物剥落(如图 6 中的 B 区)以及粒状物质覆盖(如图 6 中的 A)现象。EDAX 分析表明, 剥落处的腐蚀产物以 TiO₂ 为主, 而粒状物质则为 α_2 相优先腐蚀后留下的富 TiO₂ 物质, 平整区域则主要由 Al₂O₃ 和少量 TiO₂ 的混合物组成。

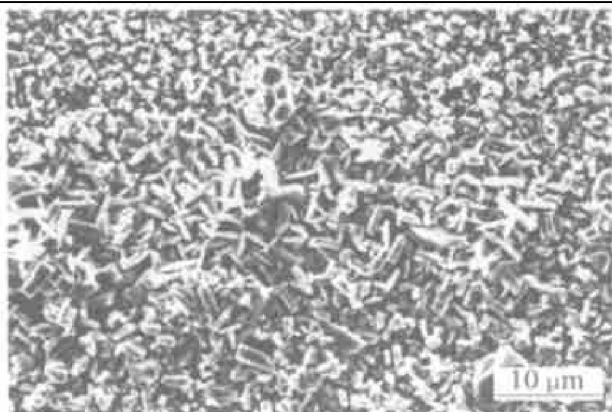


图 5 铸态 TiAl 合金在 900 °C (Na, K)₂SO₄ 中腐蚀 100 h 后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of as-cast TiAl alloy corroded in (Na, K)₂SO₄ melt at 900 °C for 100 h



图 6 均匀化 TiAl 合金在 900 °C (Na, K)₂SO₄ 中腐蚀 100 h 后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of homogenized TiAl alloy corroded in (Na, K)₂SO₄ melt at 900 °C for 100 h

图 7 给出了均匀化 TiAl 连续腐蚀 100 h 后的腐蚀产物断面形貌及元素的面分布。图 7 表明, 腐蚀产物为 Ti 和 Al 的混合氧化物。其中, 暗区为富 Al 氧化物, 灰白区为富 Ti 氧化物, 且富 Al 氧化物呈层状分布, 沿腐蚀产物/基体界面则形成了连续富 Ti 硫化物。由此可见, 具有一定保护性的层状富 Al₂O₃ 相的形成是均匀化 TiAl 合金具有良好的抗热腐蚀性能的主要原因。

图 8 给出了铸态 TiAl 合金连续腐蚀 100 h 后

的腐蚀产物断面形貌及元素面分布。图中最外层 (I) 为不连续富 TiO₂ 相层 (灰白区), 第二层 (II) 为 TiO₂ (灰白区) + Al₂O₃ (暗区) + TiS (灰白区) 的混合层, 沿腐蚀产物/基体界面 (III) 则形成了不连续富 Ti 硫化物, 另有一些孔洞。可见, 铸态 TiAl 合金的腐蚀物中, 贫 Al₂O₃ 相不连续分布, 而且富 TiO₂ 相组成的腐蚀层较厚, 形成无保护性和黏附性差的富 TiO₂ 相是铸态 TiAl 合金耐蚀性差的根本原因。

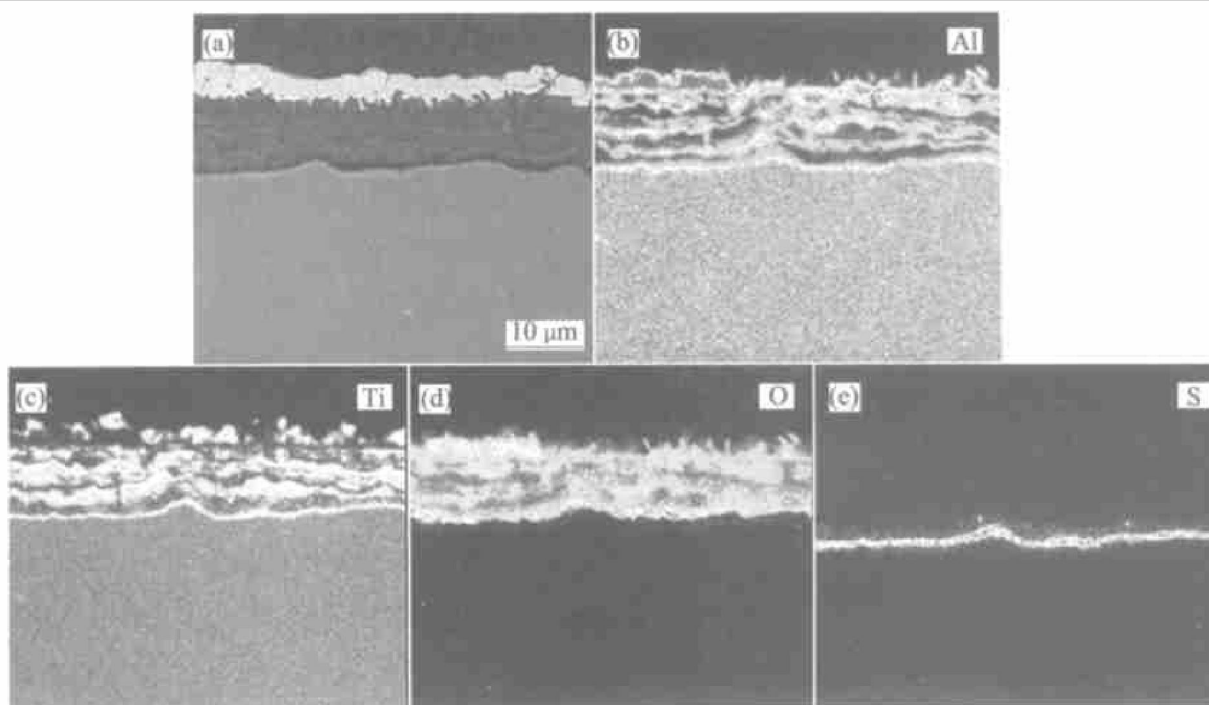


图 7 均匀化 TiAl 在 900 °C (Na, K)₂SO₄ 中腐蚀 100 h 后的横截面形貌(a) 及各元素 (Al(b), Ti(c), O(d), S(e)) 的面分布图

Fig. 7 Cross sectional morphology (a) and profiles of elements (Al(b), Ti(c), O(d), S(e)) in scale formed on homogenized TiAl after hot corrosion in (Na, K)₂SO₄ melt at 900 °C for 100 h

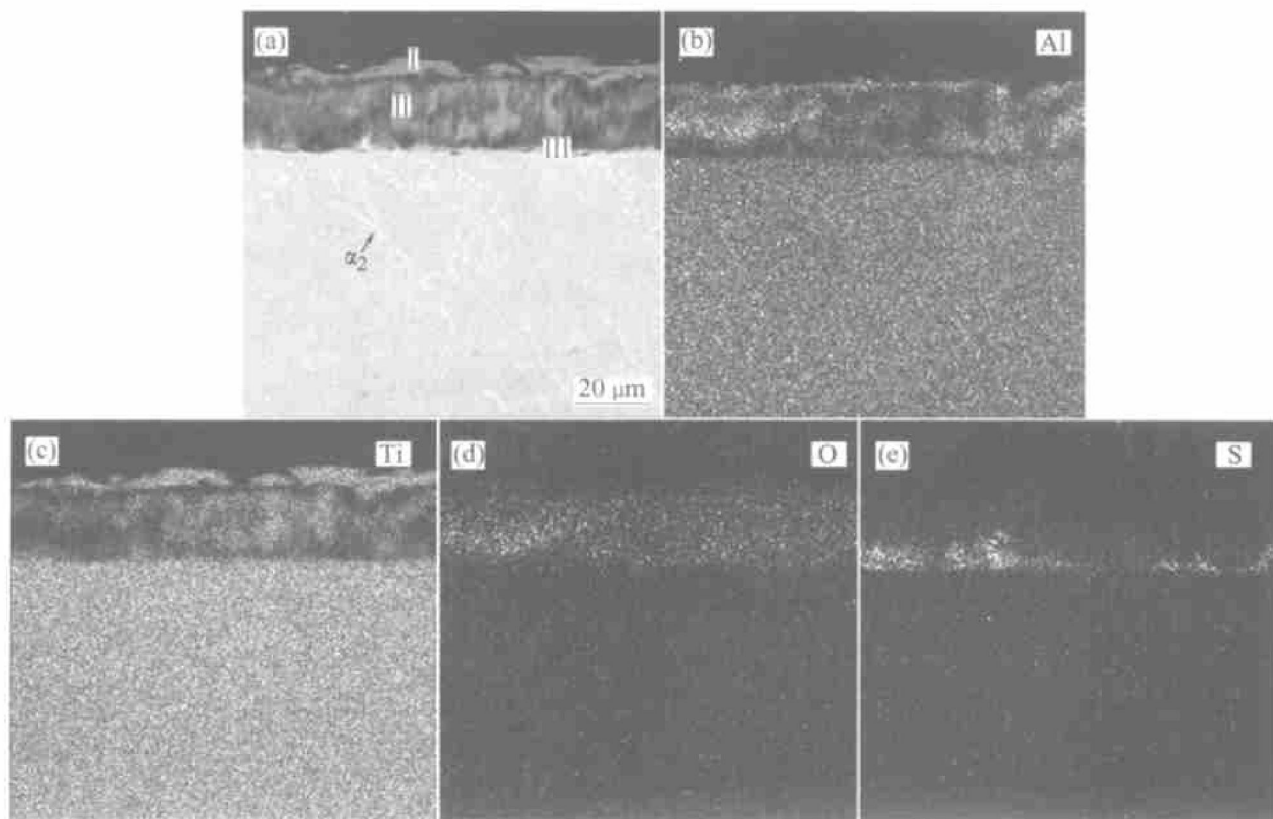


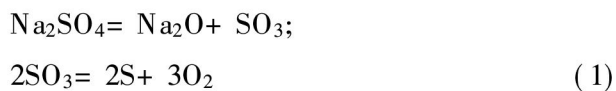
图 8 铸态 TiAl 在 900 °C (Na, K)₂SO₄ 中腐蚀 100 h 后的横截面形貌(a) 及各元素(Al(b), Ti(c), O(d), S(e))的面分布图

Fig. 8 Cross sectional morphology(a) and profiles of elements(Al(b), Ti(c), O(d), S(e)) in scale formed on as-cast TiAl after hot corrosion in (Na, K)₂SO₄ melt at 900 °C for 100 h

3 讨论

上述结果表明, 铸态和均匀化 TiAl 合金组织上的差异直接影响其在 900 °C 的 (Na, K)₂SO₄ 混合熔盐中的热腐蚀行为。 α_2 相的存在形式及其含量是决定铸态和均匀化 TiAl 合金热腐蚀程度的关键因素之一。

由于试样放入熔盐中与外部大气隔离, 而且氧在热熔盐中的溶解度和扩散速度有限, 因而氧的供应绝大部分依靠 Na₂SO₄ 的分解, 即存在如下的热平衡^[18]:



所以, 熔盐实际上是一个高硫、低氧的体系。

均匀化 TiAl 合金在 (Na, K)₂SO₄ 熔盐中表现出良好的抗热腐蚀性能, 原因在于能形成富 Al₂O₃ 膜层。均匀化 TiAl 合金中 Ti 的活度和 Al 的活度相差无几, 因而在腐蚀初期, 同时形成 Al₂O₃ 和 TiO₂ 的混合物。氧化物的形成会使氧化物/基体界面氧分压降低, 使得 Al₂O₃ 优先形成, 一定程度上抑制 TiO₂ 的形成, 但这一层 Al₂O₃ 膜并非是完全连续致

密的(见图 7(b)), 这为 O 和 S 向基体扩散提供了条件, S 能与 Al 优先结合生成 Al₂S₃, Al₂S₃ 再与 O 结合后生成 Al₂O₃ 和 S^[19], 这种反应的反复进行使得腐蚀层中的富 Al₂O₃ 相的分布呈现层状, 最后在腐蚀产物/基体界面处形成连续富 Ti 硫化物。尽管 α_2 相优先腐蚀, 但因其量不足以破坏 Al₂O₃ 的连续性, 因而最终可以形成富 Al₂O₃ 层。

铸态 TiAl 合金主要由层状组织构成, 层状组织中含大量板状 α_2 相, 而 α_2 相中 Ti 的活度远高于 Al 的活度, 因而在腐蚀初期, 层状组织中的 α_2 相优先腐蚀, 形成的腐蚀产物极易脱落, 如图 3(b) 所示。另外, 未经均匀化热处理的合金其内部往往存在较多的微孔和孔隙等缺陷, 这些缺陷都有利于 Na₂SO₄ 分解出来的 O 和 S 向合金基体扩散, 加速基体腐蚀, 因而难以形成 Al₂O₃ 保护层。由于铸态 TiAl 合金的外层混合氧化膜致密性和黏附性差, 腐蚀产物较易剥落, 因而在 (Na, K)₂SO₄ 熔盐中表现出较差的抗热腐蚀性能。

REFERENCES

- [1] Austin C M. Progress in implementation of cast gamma titanium aluminide[A]. Gamma Titanium Aluminides [C]. The Minerals, Metals & Materials Society, 1995. 21.
- [2] Rakowski J M. The effect of nitrogen on the oxidation of γ -TiAl[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33 (6): 997 - 1000.
- [3] Kasahara K. Effects of Aluminizing on tensile property and high-temperature oxidation of TiAl-base alloys[J]. Zairyo-to-Kankyo, 1998, 47(1): 29 - 35.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 唐兆麟, 王福会, 吴维斐. 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(S1): 63 - 68.
TANG Zhao-lin, WANG Fu-hui, WU Wei-tao. Effect of micro-arc oxidation treatment on oxidation resistance of TiAl alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(S2): 63 - 68.
- [7] 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.
- [8] Mabuchi H. Oxidation-resistant coating for gamma titanium aluminides by pack cementation[J]. Scripta Materialia, 1999, 41(5): 511 - 516.
- [9] 唐兆麟, 王福会. 反应溅射 Al_2O_3 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 Al_2O_3 films on oxidation resistance of TiAl[J]. The Chinese Journal of Materials Research, 1997, 11 (5): 507 - 510.
- [10] 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.
- [11] Yao Z. NaCl-induced hot corrosion of a titanium-aluminide alloy[J]. Materials Science and Engineering, 1995, A192/193: 994 - 1000.
- [12] Nicholls J R. Hot salt corrosion of titanium aluminides [J]. Mater Corros, 1997, 48(1): 56 - 64.
- [13] Tang Z, WANG Fu-hui, WU Wei-tao. Hot-corrosion behavior of TiAl-base intermetallics in molten salts[J]. Oxidation of Metals, 1999, 51(314): 235 - 250.
- [14] Hara M. Hot corrosion behavior of TiAl under a coating of molten NaCl[J]. J Japan Inst Metals, 1999, 63 (10): 1238 - 1247.
- [15] 曾潮流, 张鉴清, 吴健生. 合金元素对 Ti_3Al 基金属间化合物热腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(1): 29 - 34.
ZENG Chao-liu, ZHANG Jian-qing, WU Jian-sheng. Effects of alloying elements on hot corrosion resistance of Ti_3Al intermetallic compound[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(1): 29 - 34.
- [16] Roy T K, Balasubramaniam R, Ghosh A. Effect of nitrogen on the oxidation behavior of Ti_3Al -based intermetallic alloys[J]. Metall Mater Trans, 1996, 27A: 4003 - 4010.
- [17] Kasahara K. Effect of microstructure on oxidation of TiAl intermetallic compound[J]. J Japan Inst Metals, 1993, 57(5): 544 - 548.
- [18] 张允书. 热腐蚀的熔盐机理及其局限性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12(1): 1 - 10.
ZHANG Yun-shu. Fluxing mechanism of hot corrosion and its limitation[J]. Journal of Chinese Society Corrosion and Protection, 1992, 12(1): 1 - 10.
- [19] 朱日彰, 左 禹, 郭曼玖. 镍基高温合金热腐蚀过程中内硫化-内氧化机制的探讨[J]. 金属学报, 1985, 21(6): A451 - A455.
ZHU Ri-zhang, ZUO Yu, GUO Man-jiu. An approach to mechanism of internal sulphidation-internal oxidation during hot corrosion of Ni-base alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1985, 21(6): A451 - A455.

(编辑 杨 兵)