

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0398-06

TiAl 基合金的氧化分层^①

曲恒磊, 周 廉, 魏海荣, 赵永庆

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

[摘 要] 用 SEM 及 EDS 研究了 5 种 TiAl 基合金经 800~1000 ℃, 100 h 断续氧化及循环氧化后氧化剖面的结构、组成。结果显示, TiAl 氧化表面存在分层现象。首先形成(TiO₂+ Al₂O₃) 混合层, 其次是新相过渡层; 较少观察到连续的 Al₂O₃ 层。因应力作用, 氧化层开裂乃至剥离后, 化学分层转入物理分层阶段, 氧化层保护性恶化。

[关键词] TiAl; 氧化; 分层; 生长应力; 热应力

[中图分类号] TG 174.3

[文献标识码] A

对金属间化合物 TiAl 作为高温结构材料而加以研究的历史已近 20 年。人们对其力学性能进行了广泛的研究^[1]。高温氧化研究是 TiAl 研究的另一重要方向。一般认为, 其抗氧化温度在 700~800 ℃之间^[2]。Taniguchi 认为, TiAl 基合金氧化初期可形成 Al₂O₃ 层, 但氧化膜最终为双层结构: 外层以 TiO₂ 为主, 内层由 Al₂O₃ 与 TiO₂ 的混合物组成^[3]; 但 Shida 认为, 二元 TiAl 基合金即使经过 900 ℃, 100 h 的长时间氧化, 在前述两层之间还存在 Al₂O₃ 层^[4], 尤其是 TiAl-Mo 合金氧化时^[5]。本文作者针对二元 TiAl 及三元 TiAl-Cr 合金的氧化层进行了研究, 以确定其结构组成。

1 实验

真空熔铸 Ti-48Al, Ti-50Al, Ti-52Al, Ti-48Al-1Cr 及 Ti-48Al-4Cr 等 5 种 TiAl 基合金, 按 ASTM G54-84 标准制备氧化试样, 在空气中进行 800~1000 ℃, 100 h 断续氧化(循环次数 $N=5$) 和 800 ℃, 100 h 循环氧化($N=100$) 试验。用热重法测氧化增重, 用 PHILIPS APD 1700 X 射线衍射仪对样品进行物相定性分析, 在 JSM-5800 扫描电镜上对氧化表面、剖面形貌进行观察, 对元素组成进行 EDS 定性或定量分析, 以确定其结构、组成。

2 结果与讨论

2.1 氧化剖面观察与分析

X 射线衍射分析显示, TiAl 基合金高温氧化表面由 R -TiO₂ 和 α -Al₂O₃ 两种主相组成。TiO₂ 与 Al₂O₃ 的混合氧化物一般呈颗粒状, 而纯 TiO₂ 则呈柱状晶体特征, 当合金中含 Cr 时, 氧化物由白黄色转为褐色、绿色及银白色^[6]。

作者分析 Ti-50Al 和 Ti-48Al-1Cr 两种合金的氧化分层。图 1 示出了 TiAl 经 800 ℃, 100 h 循环氧化后的断层情况。Ti-50Al 的氧化分层由外向内依次为: TiO₂+ Al₂O₃(富 Ti)/TiO₂+ Al₂O₃(富 Al)/.../富氧固溶体过渡层/TiAl 基体, 氧化膜总厚约 28 μm 。Ti-48Al-1Cr 的氧化分层由外向内依次为: TiO₂/TiO₂+ Al₂O₃(富 Ti 贫 Cr)/TiO₂+ Al₂O₃(富 Al)/TiAl+ Ti₃Al/TiAl 基体, 氧化膜总厚约 70 μm 。两种合金的氧化膜剖面厚度比(2.5:1) 远小于氧化增重比(17:1), 表明加 Cr 虽然使 TiAl 氧化加重, 但氧化膜相对致密。

TiAl 经 900 ℃, 100 h 断续氧化后, 其外氧化层开始剥落。对样品的断面分析(图 2) 显示, Ti-50Al 氧化剖面由外向里依次为: TiO₂/Al₂O₃/TiO₂/TiO₂+ Al₂O₃(富 Al 或富 Ti)/富 Ti 扩散层/TiAl 基体, 氧化膜总厚约 115 μm 。Ti-48Al-1Cr 氧化剖面由外向里依次为: TiO₂/TiO₂+ Al₂O₃(富 Cr 或富 Al)/Al₂O₃/TiO₂+ Al₂O₃/富 Ti 扩散层/TiAl 基体, 氧化膜总厚约 290 μm 。可见, 在 900 ℃氧化时, TiAl 氧化膜内均出现 Al₂O₃ 薄层(15 μm), 但 Ti-50Al 中的 Al₂O₃ 层位置偏外, 连续性也稍好, 故更能有效地阻挡氧的渗入, 减缓氧化速度。两种合金的膜厚比与增重比均约为 3:1; 与 800 ℃氧化时相比, Ti-50Al 在 900 ℃氧化时氧化膜的致密性增加。

① [收稿日期] 2000-09-18; [修订日期] 2000-11-16

[作者简介] 曲恒磊(1968-), 男, 高级工程师, 硕士。

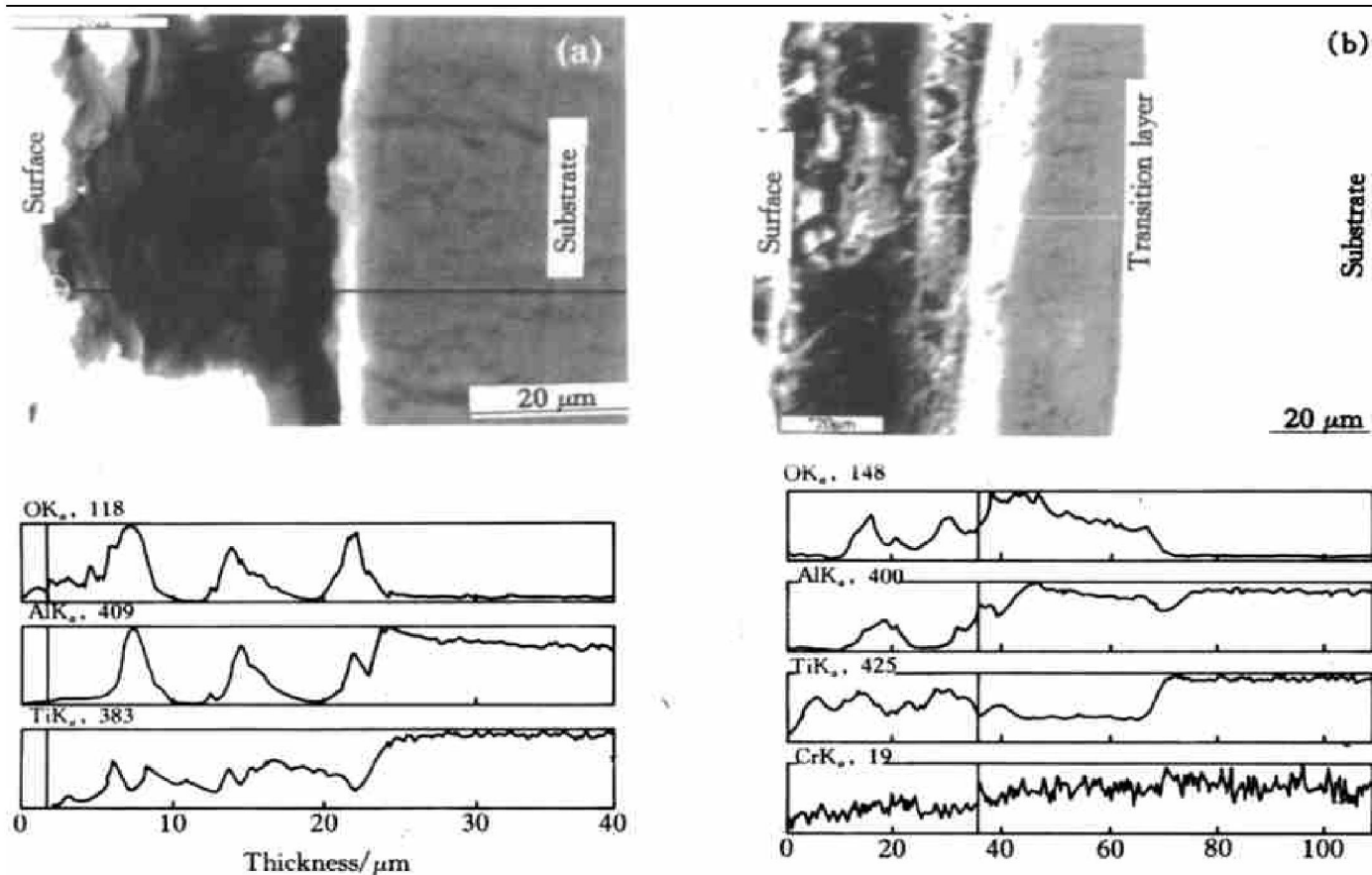


图 1 Ti-50Al (a) 和 Ti-48Al-1Cr (b) 经 800 °C, 100 h 循环氧化后的剖面结构及其元素线分布

Fig. 1 Cross-section microstructures and elements linear distribution diagrams of Ti-50Al (a) and Ti-48Al-1Cr (b) alloys after 100 h cyclic oxidation at 800 °C in air

上述 5 种 TiAl 基合金在 1000 °C 高温空气中暴露 6 h 后, 外氧化皮即明显脱落, 故经 100 h 氧化后, 其氧化表层已反复生长与剥落数次, 现存外层不能反映原始外层的信息(图 3)。综合 XRD 与 EDS 表面分析结果, Ti-50Al 氧化层由外向内依次为: TiO₂ 粗晶/TiO₂ 细晶/TiO₂+ Al₂O₃(富 Al 或富 Ti)/富 Ti 氧扩散层/TiAl 基体, 现存氧化膜厚约 165 μm; Ti-48Al-1Cr 氧化层由外向里依次为: TiO₂ 粗晶/TiO₂ 细晶/TiO₂+ Al₂O₃(富 Ti 或富 Al)/非连续 Al₂O₃(少见)/TiO₂+ Al₂O₃(富 Al)/富 Ti 氧扩散层/TiAl 基体, 现存氧化膜厚约 320 μm。可见后者的附着膜厚是前者附着膜厚的两倍, 表明加 Cr 可使 TiAl 氧化膜粘附性增加。

2.2 氧化分层与应力开裂

2.2.1 扩散反应化学分层

定义氧化膜完整时, 以化学成分差异为标准的分层为化学分层。作者自绘了典型的 TiAl 氧化分层结构示意图(图 4)。初始氧化时, 二元 TiAl 表面由富 Al 的 II 层组成, 体现了热力学最稳定氧化物(Al₂O₃)优先形成的原则。TiAl 中加 Cr 可促进钛离

子的扩散氧化而使氧化层组成转为富 Ti 的 II 层, 此时 I 层尚未形成。若延长氧化时间至 9 000 h^[2], Ti-48Al-2Cr-2Nb 经 704 °C 空气中氧化后, 将形成 I 层(TiO₂)和 III 层(TiN+TiAl₂)。经 800 °C, 100 h 氧化后, 二元 TiAl 的氧化皮仍仅由 II 层构成, 但分成若干富 Ti/富 Al 的亚层。其形成过程为: 氧化伊始时氧化膜富 Al, 但因钛离子外扩散速度大于铝离子外扩散速度, 外表层逐渐转变为富 Ti 氧化物, 大量 Ti 的外扩散导致邻近基体富 Al, 从而进一步形成富 Al 混合氧化物层, 这又使邻近基体富 Ti, 最后可形成富 Ti/富 Al 的交替分层结构。少量 Cr 的加入使 TiAl 氧化时阴阳离子的互扩散速度尤其是钛离子的外扩散速度增加, 经 100 h 氧化后, 表面即可形成 I 层(纯 TiO₂ 层), 其次是 II 层和 III 层。过渡相(III 层)的具体构成与氧化条件有关: 若邻近的 II 层富 Ti, 则 III 层可由 TiAl₂ 等富 Al 相构成; 相反, 则可由 Ti₃Al 等富 Ti 相构成。一般认为形成 Ti₃Al 相的可能性较大^[4,5], 尤其是在更高温度氧化时^[7], 但也可能形成 Ti₅Al₃O₂ 相^[8]和 Ti₂AlMo 相(TiAl 中含 Mo 时)^[5]。若 III 层富 Al,

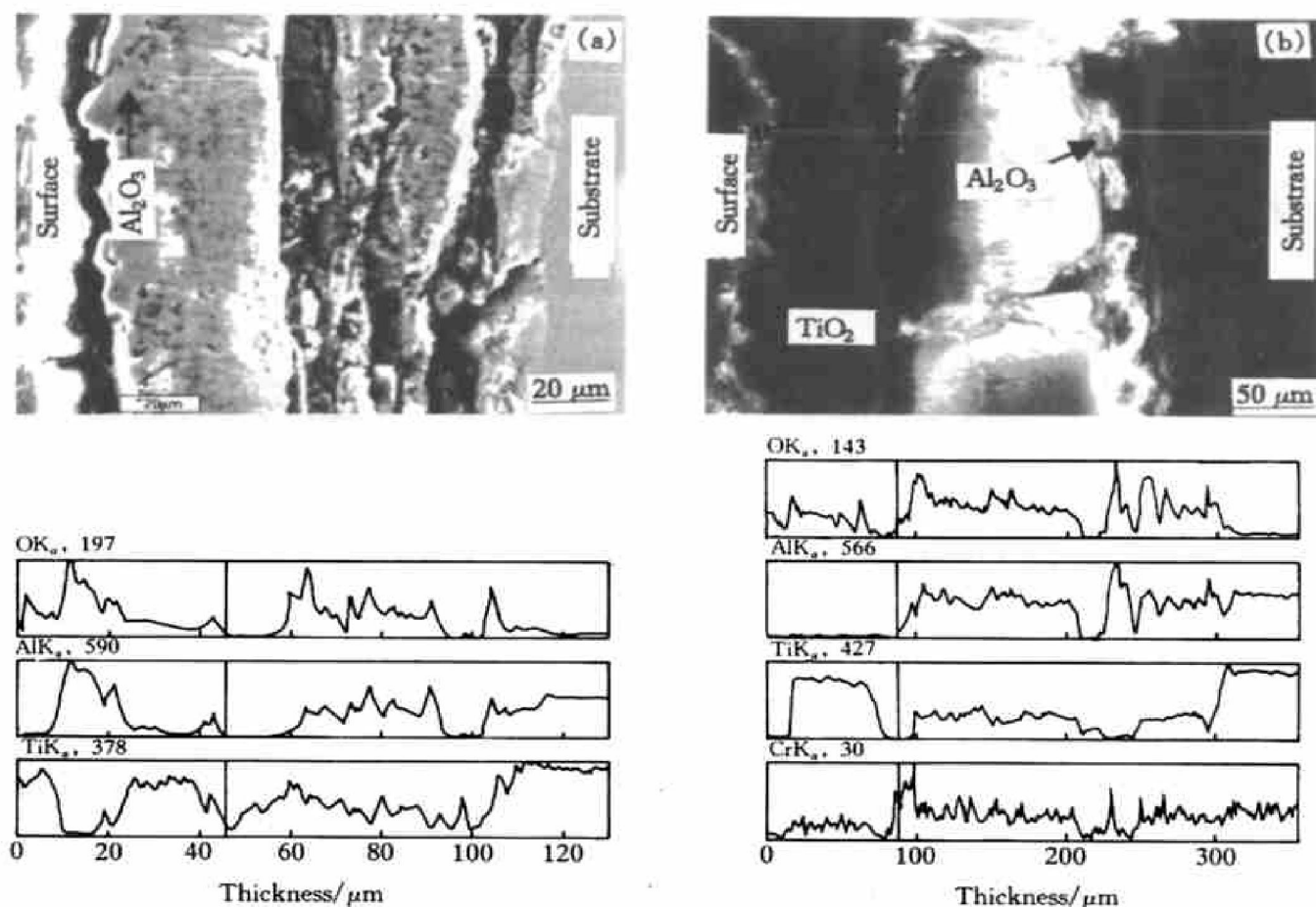


图2 Ti-50Al (a) 和 Ti-48Al-1Cr (b) 经 900 °C, 100h 断续氧化后的剖面结构及其元素线分布

Fig. 2 Cross-section microstructures and elements linear distribution diagrams of Ti-50Al (a) and Ti-48Al-1Cr (b) alloys after 100h interrupted oxidation at 900 °C in air

理论上也有生成 TiAl_2O_5 相的可能^[9]。

TiAl 经 900 °C, 100h 氧化后, 已形成完整的氧化层, 且在原始 TiO_2 晶体(I 层) 表面有零星散布的富 Al_2O_3 白点, 高 Al 含量的 Ti-52Al 合金尤其明显(图 5)。该现象的成因分析: 氧化初期, 在 TiAl 表面生成部分富 Al 的混合氧化物相; 由于温度较高, 钛离子迅速外扩散, 与气氛中的氧化合生成 TiO_2 , 来不及通过缓慢扩散方式渗透覆盖原始氧化物区, 且相互间溶解度有限, 而代之以生长顶出模式, 在未完全脱落的原始氧化外层保留了初始氧化的痕迹。与 900 °C 氧化不同, 经 1000 °C, 100h 氧化后, 其原始氧化外层早已脱落干净, 次生外表层鲜有白色富 Al_2O_3 相, 且 I 层中存在 A, B 亚层。

2.2.2 应力诱发物理分层

定义氧化层内以裂纹或剥离面为界的分层为物理分层, 其分层面一般与某化学分层面相吻合。化学分层由特定条件下合金元素氧化形核热力学与成长动力学决定, 而最终导致物理分层的原因是氧化膜内的应力开裂。在等温氧化阶段主要是氧化膜的生长应力, 在循环加热和冷却阶段主要是基体与氧

化膜之间、不同氧化物之间因热膨胀系数不同而造成的热应力。

1) 生长应力: TiAl 氧化时, 起主要作用的生长应力是体积应力和形状应力。因氧化物与金属体积不同而引起的应力称为体积应力。该应力可由 PBR 描述:

$$PBR = V_{ox} / V_m \quad (1)$$

式中 V_{ox} 为生成氧化物的体积, V_m 为生成氧化物所消耗的金属体积。 $PBR = 1$ 为零应力状态; $PBR > 1$ 时, 氧化物受压应力作用; 通常 $1 < PBR < 3$ 。对 Ti/TiO₂ 系, $PBR = 1.77$; 对 Al/Al₂O₃ 系, $PBR = 1.28$; 对 Cr/Cr₂O₃ 系, $PBR = 1.99$ ^[10]。体积应力仅适用于金属/氧化物界面, 特别是氧向内扩散的 n 型半导体(TiO₂ 及 Al₂O₃); 对金属离子外扩散的 p 型半导体 Cr₂O₃ 而言, 体积应力几乎不起作用。因氧化试样几何形状而引起的应力称为形状应力。理想平面上的氧化物生长不受形状应力的影响; 凸面上的阳离子外迁氧化会导致金属界面内缩, 而在邻近氧化层内导入压应力; 凸面上的阴离子内迁氧化会导致气体/氧化物界面附近的外层氧

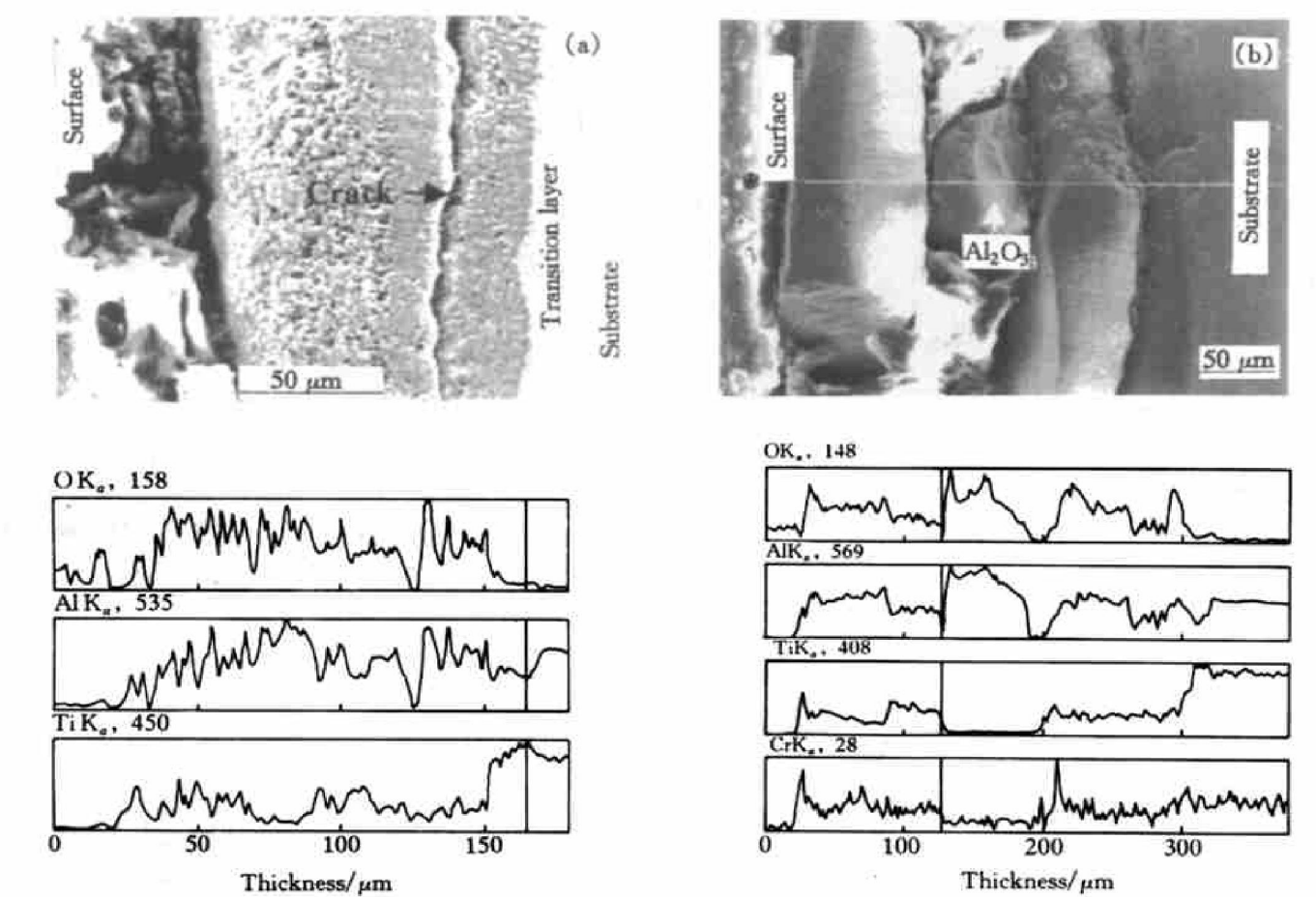


图 3 Ti-50Al (a) 和 Ti-48Al-1Cr (b) 经 1000 °C, 100 h 断续氧化后的剖面结构及其元素线分布

Fig. 3 Cross-section microstructures and elements linear distribution diagrams of Ti-50Al (a) and Ti-48Al-1Cr (b) alloys after 100 h interrupted oxidation at 1000 °C in air

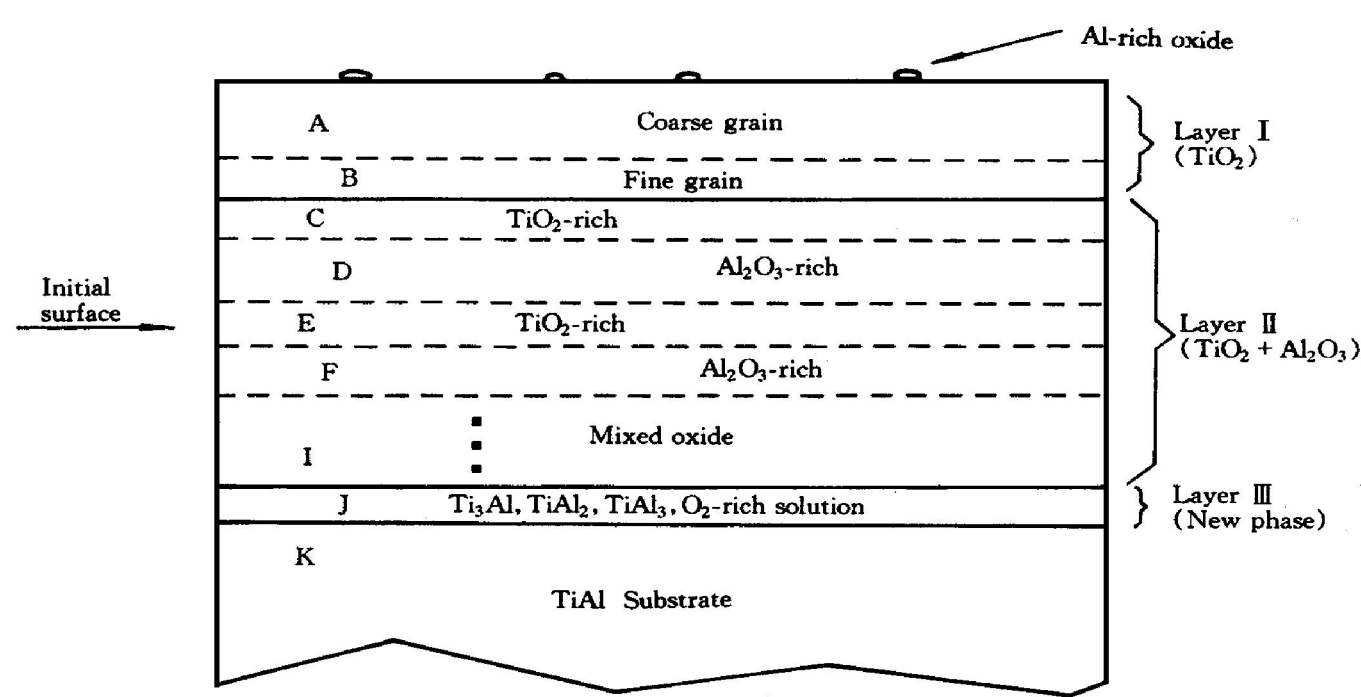


图 4 TiAl 高温氧化剖面示意图

Fig. 4 Illustration of cross-section of high temperature oxidized TiAl

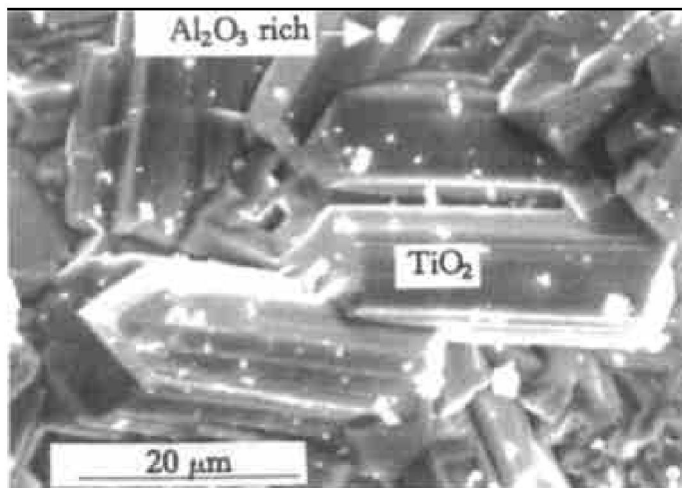


图5 Ti-52Al经900 °C, 100 h断续氧化后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of Ti-52Al alloy after 100 h interrupted oxidation at 900 °C

化物中产生拉应力;凹面上的阳离子外迁或阴离子内迁氧化均将导致氧化物中压应力的产生。TiAl氧化时,钛离子与铝离子的外迁及氧离子的内迁同时存在,故上述应力均可产生。与此同时,受力区域将产生有限塑性变形以抵消部分应力,避免应力集中而引发氧化开裂。

2) 热应力:温度变化将导致氧化膜中产生不可忽视的因氧化物与基体之间、各氧化物之间热膨胀系数不同而引发的热应力。与生长应力相比,热应力对物理分层的产生起主要作用。通常氧化物所受热应力可用下式简单描述:

$$\sigma_{ox} = E_{ox} \cdot \Delta T \cdot \Delta \alpha \quad (2)$$

式中 E_{ox} 为氧化物的弹性模量, ΔT 为变化前后温度差, $\Delta \alpha$ 为氧化物与相邻物质的热膨胀系数差。经近似计算, TiAl氧化膜在循环变温阶段所产生的热应力可达 $10^2 \sim 10^3$ MPa 数量级,相当可观。

TiAl的氧化膜在生长应力与热应力的交互作用下,最终发生应力疲劳断裂,产生物理分层。而氧化物种类及晶粒生长的微观不均匀性导致生长应力与热应力的非均匀分布,从而导致外氧化层剥离后,亚表层呈凹凸不平的断口形貌,一般为多孔疏松状。结合文献[6]中氧化物表面成分分析结果和图4可知,900 °C断续氧化时, Ti-50Al氧化层剥离面为C/D界面,而 Ti-48Al-1Cr氧化层剥离面为D/E界面;1000 °C断续氧化时, Ti-50Al氧化层剥离面为A/B界面,而 TiAl-Cr氧化层剥离面为B/C或D/E界面。未观察到剥离面为I/J面或J/K面的情况,这与文献[11]的论述不同。对于剥离面产生于同种氧化物层(I层的A/B面)中的两种可能的解释:一是氧化过程中A/B面上生长应力起主要作用,且TiO₂粗晶与细晶界面结合力较弱而导致

TiO₂外晶层层内断裂;二是A/B面整体剥离前原为TiO₂/富Ti氧化物界面(B/C面),该界面因热应力而首先产生局部裂纹,随着氧化的进行,钛离子不断由内向外扩散、与氧化合生成TiO₂或使本来较细小的TiO₂晶体长大,从而使B亚层转变为A亚层, C亚层被新的细TiO₂晶体覆盖而转变为B亚层,在温度骤降时,原本局部开裂的断面迅速受力扩展导致外氧化层的整体崩离。第二种解释的可能性较大。TiAl氧化剥离后的新表面无论富Ti、富Al或是TiO₂细晶层,随着氧化的继续进行,仍会向初始层面结构转化,直至下一次剥离。

产生物理分层以后的氧化可导致氧沿裂缝(包括纵向裂纹)直接侵入,引起使氧化加速的破裂氧化。随着新氧化物的生成,部分原始裂纹被弥合,重新转入扩散氧化阶段,直至下一次破裂。可见, TiAl的氧化过程就是扩散氧化与破裂氧化竞争生长的过程。

本文研究过程中一个有趣的现象是:较少观察到连续的Al₂O₃层。有学者解释为TiO₂与Al₂O₃的形成自由能相近,故TiAl氧化时不能形成完整的Al₂O₃膜^[12]。按照这一说法, TiAl氧化时也不能形成完整的TiO₂膜。而事实上,纯TiO₂膜却普遍存在于TiAl的氧化过程中。根据作者的热力学计算,1000 °C下的标准生成自由能 $\Delta G^\ominus(\text{TiO}_2) = -795 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1013 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,二者相差218 kJ·mol⁻¹,差别较明显, Al₂O₃的热力学生成优势不能忽略。作者认为较难形成连续Al₂O₃层的原因是:1)在原子比近似为1的现有TiAl基合金的氧化过程中, TiO₂的动力学生长优势掩盖了Al₂O₃的热力学生成优势,使Al₂O₃表现为内氧化生成机制;2)在TiAl氧化的恒温阶段, TiO₂的PBR(1.77)大于Al₂O₃的PBR(1.28),二者相邻生成时,后者承受前者施加的体积拉应力;又因热膨胀系数的差异而使Al₂O₃在氧化升、降温阶段承受相邻TiO₂的压、拉应力作用,致使脆性的Al₂O₃更易断裂。少而断续的Al₂O₃层使TiAl表面在较高温度的氧化性气氛中缺乏有效的保护性。

3 结论

1) TiAl高温氧化表面存在分层现象。典型的化学分层是:TiO₂/TiO₂+Al₂O₃(含富Ti或富Al的亚层)/新相扩散过渡层/TiAl基体。造成化学分层的原因是阴、阳离子的扩散反应。

2) TiAl 氧化物理分层的分层面一般位于 I~ II 层内, 表明氧化物间的结合力弱于氧化物与过渡相或与 TiAl 基体间的结合力。造成物理分层的原因是生长应力与热应力。TiAl 的高温氧化最终表现为破裂氧化与扩散氧化相互竞争、交替生长的行为特征。

3) TiAl 氧化层中较少形成 Al_2O_3 连续层的原因在于 TiO_2 的动力学生长优势超出了 Al_2O_3 的热力学生成优势以及 Al_2O_3 受到相邻 TiO_2 的拉、压应力作用而易于断裂。

[REFERENCES]

- [1] WANG Y, LIN D L, Law C C. Effect of minor boron addition on mechanical properties of wrought TiAl alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc of China, 2000, 10(2): 162– 166.
- [2] Brady M P, Brindley W J, Smialek J L, et al. The oxidation and protection of gamma titanium aluminides [J]. JOM, 1996, 48(11): 46– 50.
- [3] Taniguchi S, Juso H, Shibata T. Improvement in high-temperature oxidation resistance of TiAl by addition of 0.2mass% Zr [J]. Materials Transactions, JIM, 1996, 37(3): 245– 251.
- [4] Shida Y, Anada H. Oxidation behavior of binary TiAl alloys in high temperature air environment [J]. Materials Transactions, JIM, 1993, 34(3): 236– 242.
- [5] Anada H, Shida Y. Effect of Mo addition on the oxidation behavior of TiAl intermetallic compound [J]. Materials Transactions, JIM, 1995, 36(4): 533– 539.
- [6] QU Heng-lei(曲恒磊), ZHOU Lian(周 廉), WEI Hai-rong(魏海荣). 钛铝高温氧化表面分析 [J]. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程), 2000, 29(2): 90– 93.
- [7] Nwobu A I P, Flower H M, West D R F. Mechanism of oxidation of gamma TiAl based alloys [A]. Blenkinsop P A, Evans W J, Flower H M. Titanium' 95: Science and Technology [C]. London: The Institutes of Materials, 1995: 411– 418.
- [8] Zheng N, Fischer W, Grubmeier H, et al. The significance of sub-surface depletion layer composition for the oxidation behavior of γ -titanium aluminides [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33(1): 47– 53.
- [9] Kubaschewski O, Hopkins B E. Oxidation of Metals and Alloys (Second Edition) [M]. London: Butterworths, 1962. 14– 16.
- [10] ZHAI Jir-kun(翟金坤). High Temperature Corrosion of Metals (金属高温腐蚀) [M]. Beijing: Beijing Aeronautics and Astronautics University Press, 1994. 60.
- [11] WANG Wei(王 薇), ZHANG Yong-gang(张永刚), SHI Jing-yu(史晶宇), et al. γ -TiAl 的循环氧化行为 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(3): 318– 322.
- [12] TANG Zhao-lin(唐兆麟), WANG Fu-hui(王福会), WU Wei-tao(吴维叟). 高温钛合金及钛铝金属间化合物腐蚀与防护 [J]. Rare Metals (稀有金属), 1996, 20(4): 291– 296.

Oxidation stratification of TiAl based alloy

QU Heng-lei, ZHOU Lian, WEI Hai-rong, ZHAO Yong-qing

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China)

[Abstract] Interrupted or cyclic oxidation of five TiAl-based alloys at 800~ 1 000 °C, 100 h were carried out, cross-section microstructure and oxides constitution were investigated by SEM, EDS equipments. The results show that stratification is one of the characteristics of oxidation of TiAl. Mixture layer of $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ is formed firstly, after that there is the formation of diffusion zone inside and pure TiO_2 scale outside. Continuous Al_2O_3 film is observed scarcel. Chemical stratification is transformed into physical stratification once delamination occurs due to the effect of growth stress and thermal stress, and the protection of oxide layers is destroyed consequently.

[Key words] TiAl; oxidation; stratification; growth stress; thermal stress

(编辑 袁赛前)