

[文章编号] 1004-0609(2001)06-1021-05

Y, Er 离子注入对 γ -TiAl 金属间化合物高温氧化性能的影响^①

朱小鹏, 雷明凯, 徐卫平, 马腾才
(大连理工大学 材料工程系, 大连 116024)

[摘 要] 采用金属蒸气真空电弧(MEVVA)离子源将稀土 Y, Er 离子分别注入 γ -TiAl 金属间化合物, 注入能量为 50~60 keV, 注入剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。研究了 γ -TiAl 在空气中 800~900 °C, 200 h 的循环氧化行为。结果表明, Y, Er 离子注入 γ -TiAl 的氧化增重比原始试样均未见明显减小, 同时出现了严重的氧化膜剥落现象。不同于稀土改善 Fe, Co 和 Ni 基高温合金抗氧化性能, Y, Er 离子注入不具有增加氧化膜粘附性, 改善 γ -TiAl 抗氧化性能的作用。

[关键词] 金属间化合物; 高温氧化; 稀土; 离子注入

[中图分类号] TG 146.2; TG 174.4

[文献标识码] A

稀土合金化 Fe, Co 和 Ni 基高温合金可以通过稀土的“活性元素效应”增加氧化膜的粘附性, 从而改善合金的抗高温氧化性能^[1~3]。但是, 关于稀土对 TiAl 系高温合金氧化性能影响的研究则很少, 甚至出现矛盾的结果^[4~6]。Y 基体合金化(添加浓度为 0.43% (摩尔分数))的 γ -TiAl 金属间化合物, 在 900 °C 氧化 100 h, 抗氧化性能没有发生明显变化。Y 属中性合金化元素^[4, 5], Y 离子注入的 γ -TiAl(注入剂量为 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), 在 800 °C 氧化 15 h, 抗氧化性能获得改善^[6]。而在 1 000 °C 氧化, Y 离子注入(注入剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)对 γ -TiAl 抗氧化性能已无明显影响^[7]。稀土合金化 γ -TiAl 的高温氧化性能研究远不够深入。离子注入作为一种方便、有效的材料表面改性方法, 已成功地用于各种合金化元素对 γ -TiAl 抗氧化性能影响的系统研究^[8, 9]。作者采用稀土 Y, Er 离子分别注入 γ -TiAl, 研究在 800~900 °C 循环氧化 200 h 条件下, 离子注入 γ -TiAl 的氧化膜表面形貌、结构和性能, 旨在弄清稀土对 γ -TiAl 抗氧化性能的影响。

1 实验方法

所用 γ -TiAl 金属间化合物由真空感应炉熔炼, 名义成分为 Ti-50% Al(摩尔分数)。试样尺寸为 20 mm × 10 mm × 2 mm, 经 1000# SiC 砂纸打磨, 用丙酮清洗, 烘干后进行离子注入。

Y, Er 离子注入在 MEVVA 80-10 型离子注入机上进行, 注入能量为 50~60 keV, 束流密度为 30~45 A/m², 注入剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。试样的上下表面均注入。离子轰击造成的试样温升低于 250 °C。注入后的试样经 300 °C, 2 h 真空退火以减少注入过程中引入的表面晶格缺陷。

试样置于已烧至恒重石英管内, 在静止空气中加热到 800~900 °C, 保温 20 h 后再空冷至室温。将试样连同石英管一起测质量变化。每个循环包括保温 20 h 以及升温、降温各约 20 min。试样 4 个未注入侧面的氧化增重则根据未注入原始试样的氧化结果进行了修正。进行氧化层横截面观察的试样用环氧树脂封装保护。

采用 RIBER SIA-100 型俄歇电子谱仪(AES)分析 Y, Er 离子注入后在 γ -TiAl 中的成分分布。氧化试样的质量变化由 SHIMARAZU A200S 型精密电子天平(精度 0.1 mg)测量。用带有能谱仪的 PHILIPS XL30 型扫描电子显微镜(SEM/EDX)进行氧化层表面形貌、横截面显微组织观察和成分分析。用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)检测其表面生成的氧化物相。

2 实验结果

2.1 注入元素成分分布

Y, Er 离子注入 γ -TiAl 试样的成分分布曲线

① [收稿日期] 2001-02-05; [修订日期] 2001-05-14

[作者简介] 朱小鹏(1974-), 男, 博士研究生。

如图 1 所示。由于 2 种元素放电条件的差异,在一定范围内变化的工艺参数(离子能量、束流密度、基片温度、注入时间等)使其注入的深度及分布情况有所不同。Y, Er 离子注入的最大浓度出现在 25 ~ 35 nm 左右, 峰值分别约为 21%, 10% (摩尔分数)。其中 Y 的注入深度较大, 约为 400 nm, Er 的注入深度约为 200 nm。

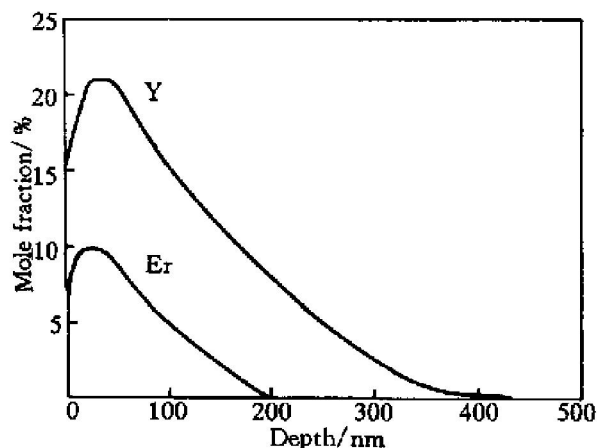


图 1 Y, Er 离子注入 γ -TiAl 的成分分布曲线

Fig. 1 Concentration depth profiles of Y, Er-implanted γ -TiAl by AES

2.2 氧化实验结果

图 2 所示为 Y, Er 离子注入 γ -TiAl 试样在 800 °C 循环氧化 200 h 的动力学曲线。未注入的原始试样增重近似于线性增加, 200 h 后氧化增重值约 26 g/m²。Y 离子注入试样氧化 200 h 后的增重值为 28 g/m², 接近于原始试样, 其在氧化后期的动力学曲线斜率略有增加, 表现出氧化增重加快的趋势。这种趋势在 Er 离子注入 γ -TiAl 试样的氧化过程中更为明显, 在 140 h 氧化时, 氧化增重和原始试样相差不大, 随着氧化时间增加, 其氧化动力学曲线呈指数形式增长, 到 200 h 时, 氧化增重值已达到 41 g/m², 约为原始试样增重值的 1.5 倍。图 3 所示为 Y, Er 离子注入 γ -TiAl 试样在 900 °C 循环氧化 200 h 的动力学曲线。3 种试样的氧化增重变化呈相似的趋势, 接近线性增长。在本实验氧化时间内, Y, Er 离子注入 γ -TiAl 试样和原始试样的增重值分别为 460, 517 和 520 g/m², 显然其变化比值已相差不大, 表明 Y, Er 离子注入对 γ -TiAl 抗氧化性能的影响很小。

2.3 氧化层分析

在本实验条件下, 随着氧化时间的增加, 试样表面形成的氧化膜发生了不同程度的开裂剥落。为了完整地观察氧化膜的形貌, 图 4 分别给出了原始

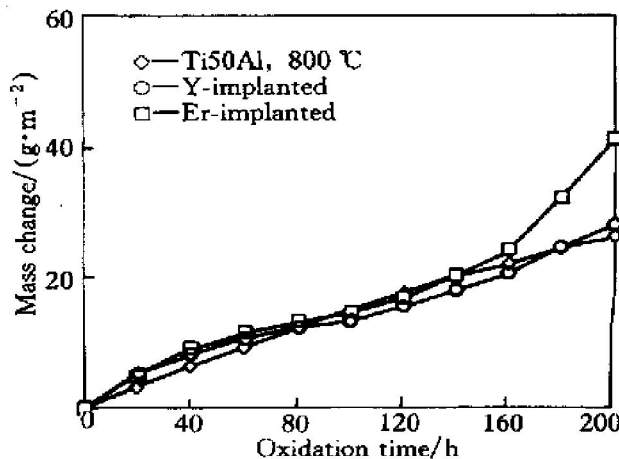


图 2 Y, Er 离子注入 γ -TiAl 试样在 800 °C 循环氧化 200 h 的动力学曲线

Fig. 2 Kinetics curves of cyclic oxidation of γ -TiAl samples at 800 °C during 200 h

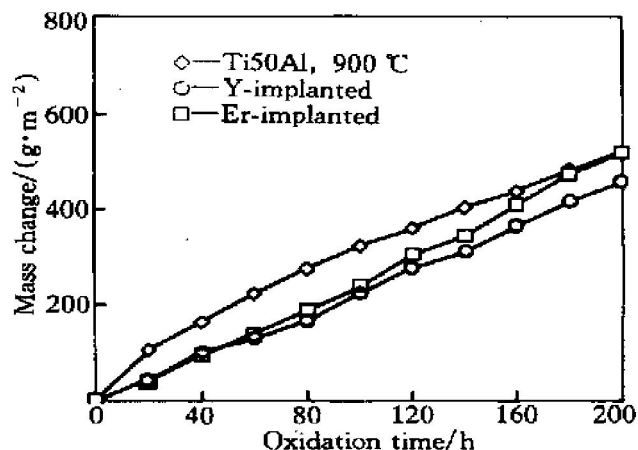


图 3 Y, Er 离子注入 γ -TiAl 试样在 900 °C 循环氧化 200 h 的动力学曲线

Fig. 3 Kinetics curves of cyclic oxidation of γ -TiAl samples at 900 °C during 200 h

γ -TiAl 试样及 Y, Er 离子注入试样在 800 °C 循环氧化 200 h 后表面形貌的宏观照片。原始试样表面的氧化膜有少许剥落; 注 Y 试样表面出现了严重的氧化膜剥落, 表面呈沟壑状形貌; 注 Er 试样除了出现和注 Y 试样相似的氧化膜剥落区外, 还观察到有较大面积的坑状剥落特征。配合 EDX 及 XRD 分析结果可知, 浅色的未剥落区以 TiO₂ 为主, 剥落区域露出的深色底层是以 Al₂O₃ 为主的 Al₂O₃·TiO₂ 混合物。图 5 分别给出了原始试样及 Y, Er 离子注入试样在 800 °C 循环氧化 200 h 后横截面的 SEM 照片。由于氧化膜的脆性较大, 在氧化及制样过程中发生了剥落和开裂, 但是从照片上仍可看出 Y, Er 离子注入试样与原始试样具有相似的氧化膜结构^[10], 厚度约为 20~30 μ m。氧化膜主要由 3 个亚

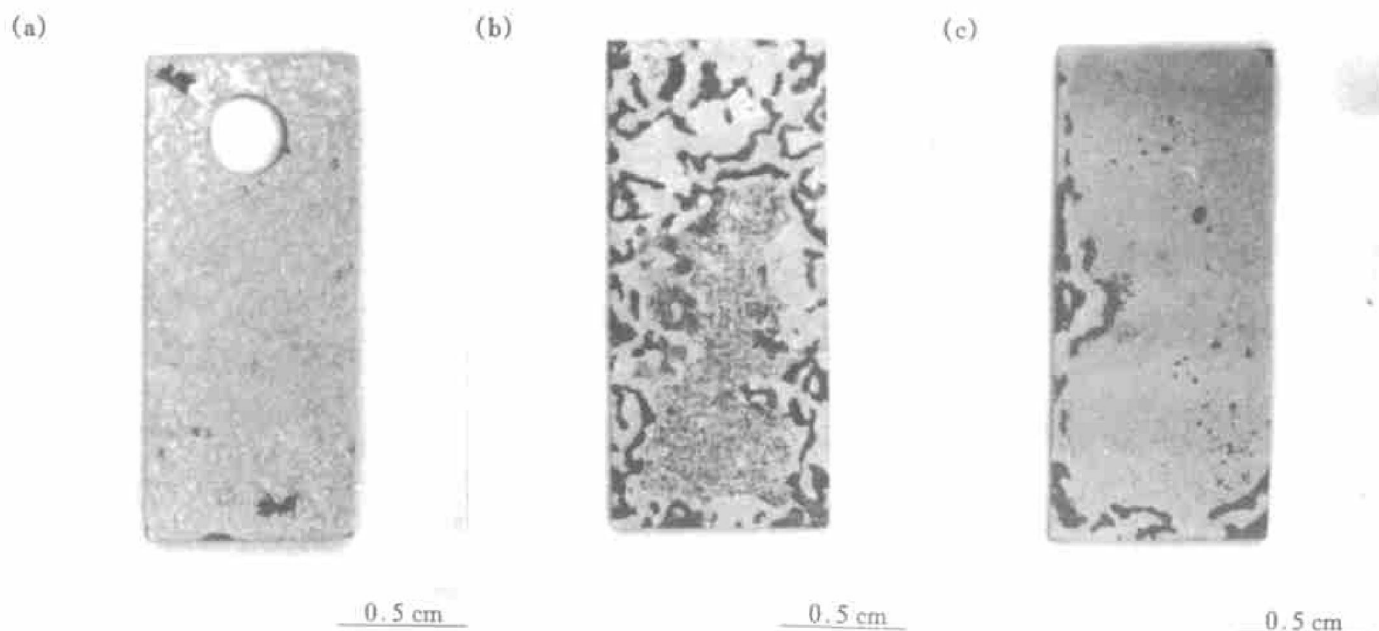


图 4 Y, Er 离子注入 γ -TiAl 试样在 800 °C 氧化 200 h 后表面形貌宏观照片

Fig. 4 Macrographs of oxidized surfaces of γ -TiAl samples during an exposure time of 200 h at 800 °C in air
(a) — γ -TiAl; (b) —Y-implanted; (c) —Er implanted

层构成: 最外层由粗大的 TiO_2 与 Al_2O_3 晶粒组成, TiO_2 主要分布在外侧, 内侧为不连续的 Al_2O_3 (图中颜色较暗区域为 Al_2O_3 , 较浅区域为 TiO_2), 其中注 Y 试样外部的 TiO_2 晶粒呈明显的定向生长, 延伸出去的 TiO_2 晶粒出现了断裂, 并且在 Al_2O_3 与 TiO_2 的界面间存在一些孔洞, 这和其易剥落的表面宏观形貌观察结果一致(图 4(b)); 第二层是较小的 TiO_2 和 Al_2O_3 晶粒混合的氧化物层, 注 Y 试样和原始试样的晶粒都比较细小和均匀, 但注 Y 试样比原始试样的第一层和第二层界面更为平直和清晰, 而注 Er 试样则具有较大的晶粒和弯曲的界面; 第三层是富 Al_2O_3 的氧化层, 与紧靠基体的贫 Al 区相接, 两种注入试样的贫 Al 区均较薄且不均匀, 而原始试样的贫 Al 区较为连续和均匀。

3 讨论

Y, Er 离子注入 γ -TiAl 试样, 800 °C 循环氧化动力学曲线和氧化膜表面宏观照片表明, Y 离子注入 γ -TiAl 的氧化增重与原始试样相近; Er 离子注入 γ -TiAl, 随着氧化时间的延长, 在 200 h 循环氧化的后期氧化增重显著增加。同时两种注入试样出现了不同程度的氧化膜加速剥落现象。当氧化温度从 800 °C 升至 900 °C, Y, Er 离子注入 γ -TiAl 氧化增重均未见明显减小, 呈中性合金化作用。与 Y,

Er 离子注入 Fe 和 Ni 基高温合金不同, Y, Er 合金化没有改善 γ -TiAl 抗氧化性能的作用。

本实验条件下, Y 离子注入 γ -TiAl 试样表面层获得了约为 21% Y (摩尔分数, 下同) 的峰值浓度。在 800 °C 氧化 200 h, 降低了 γ -TiAl 氧化膜的粘附性, 显著影响了氧化膜的形貌, 出现了比原始试样严重的氧化膜剥落现象。Er 离子注入试样的峰值浓度也高达 10% 左右, 同样出现了 800 °C 氧化后期增重加快的趋势。Shida 和 Anada^[4] 采用 Y 基体合金化(添加浓度为 0.43%) γ -TiAl, 在 900 °C 氧化 100 h, 其抗氧化性能没有发生明显的变化。由于离子注入在 γ -TiAl 表面合金元素的富集程度(约为 21%) 远大于基体合金化浓度(0.43%), 从而表现出对氧化膜形貌显著的影响作用。Gil 等^[6] 获得的在 800 °C 短时(15 h) 氧化条件下, Y 离子注入 γ -TiAl 抗氧化性能改善的结果, 可能源于很低注入剂量($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) 的 Y, 在氧化初期阻止了等温氧化过程的阴阳离子扩散, 抑制了氧化膜的生长。事实上在氧化 15 h 以后这种改善作用已经很有限。由于高浓度的注入元素掺杂区, 通常只在材料表面有限的薄层(小于 1 μm) 形成, 因而随着氧化温度的升高和氧化时间的延长, 注入元素将发生扩散稀释的均匀化过程。随着注入元素浓度连续降低, 必然会导致其影响作用的逐渐消失^[11]。尽管 Y, Er 离子注入在 γ -TiAl 表面形成了富集层, 但是, 由 900 °C

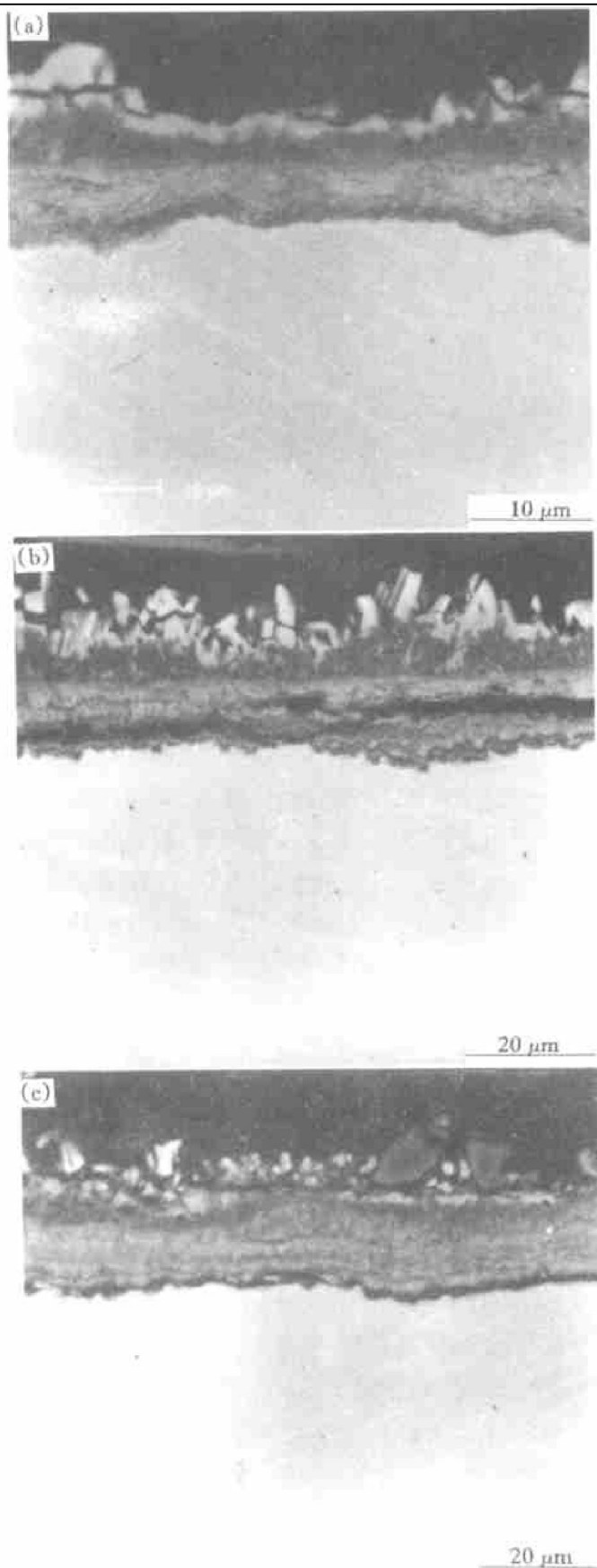


图 5 Y, Er 离子注入 γ -TiAl 试样在 800 °C 氧化 200 h 后横截面的 SEM 照片

Fig. 5 Cross-sectional SEM photographs of γ -TiAl samples oxidized at 800 °C for 200 h

(a) — γ -TiAl; (b) —Y-implanted; (c) —Er-implanted

氧化 200 h 的动力学曲线以及氧化膜的观察结果可知, Y, Er 的均匀化将使其很快趋近于低浓度的合金化水平, 对氧化膜的形貌和结构已没有影响, 相应地其抗氧化性能与基体合金化相似。

在 Y, Er 离子注入或基体合金化 γ -TiAl 的高温氧化实验中, 均没有观察到在 Fe, Co 和 Ni 基高温合金中稀土的“活性元素效应”。在 FeCrAl 合金中加入微量 Y 可显著提高氧化膜的粘附性, 降低合金的氧化速率^[2]。Perez 等^[3]采用和本实验相同剂量($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)的 Y, Er 分别注入 AISI 304 不锈钢中, 在 900 °C 等温氧化 500 h, 2 种稀土均通过增加氧化膜的粘附性, 抑制 Fe 离子的扩散, 防止易剥落的富 Fe, Cr 的氧化膜形成, 从而降低了钢的氧化速度。在本实验中, Y, Er 注入的 γ -TiAl 表面观察到有外突而粗大的 TiO_2 晶粒, 氧化物的快速长大又使最外层 TiO_2 与 Al_2O_3 晶粒界面产生了一些孔洞, 二者共同促成了氧化膜的脱附凸起而后断裂剥落。Y, Er 离子注入均降低了氧化膜的粘附性, 加剧了 γ -TiAl 表面氧化膜的剥落, 导致 800 °C 循环氧化后期氧化速率增大的趋势。Y 离子注入(注入剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)粉末冶金的 Ni_3Al 金属间化合物, 在 585~900 °C 循环氧化 200 h, 也获得了相似的降低氧化膜粘附性的作用, 在 900 °C 出现了比原始试样更严重的氧化膜剥落现象, 造成氧化速率增加^[12]。稀土改善合金抗氧化性能的作用机理随材料的不同而明显不同, Y, Er 在 γ -TiAl 中没有稀土活性元素效应, 不具有改善 γ -TiAl 抗氧化性能的作用。

4 结论

1) 采用能量为 50~60 keV, 剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 将稀土 Y, Er 离子注入 γ -TiAl 金属间化合物, 在 800 °C, 200 h 循环氧化时, Y 离子注入 γ -TiAl 的氧化增重与原始试样相近, Er 离子注入 γ -TiAl, 在氧化初期氧化增重同样与原始试样相近, 氧化后期呈显著增加趋势。两种注入试样氧化膜粘附性差、易于剥落, 未能起到提高氧化膜保护性的作用。

2) 由于离子注入的工艺特性, Y, Er 离子注入的 γ -TiAl 在 900 °C, 200 h 循环氧化时, 与原始试样比较, 氧化增重均未见明显减小, 表面改性层的注入元素因扩散稀释, 对氧化膜形貌和结构的影响作用基本消逝, 呈中性合金化作用。

3) 稀土 Y, Er 对 γ -TiAl 抗氧化性能的影响不

同于其改善常规 Fe, Co 和 Ni 基等高温合金抗氧化性能的作用, 稀土改善合金抗氧化性能的作用机理随材料的不同而有明显不同。

致谢

本项目由金属腐蚀与防护国家重点实验室和三条束材料改性国家重点联合实验室联合资助。感谢史维东, 刘振民, 袁力江, 李远士, 舒勇华, 关春红等的帮助。

[REFERENCES]

- [1] Stroosnijder M F. Use of ion implantation in high temperature corrosion studies [J]. Surf Eng, 1997, 13(4): 323– 329.
- [2] XIN Li(辛 丽), LI Mei-shuan(李美栓), QIAN Yur-hai(钱余海), et al. 钇对 Fe-Cr-Al 合金循环氧化行为的影响 [J]. J Chin Rare Earth Soc(中国稀土学报), 2000, 18(3): 239– 242.
- [3] Perez F J, Cristobal M J, Hierro M P, et al. Effect of yttrium and erbium ion implantation on the oxidation behaviour of the AISI 304 austenitic steel [J]. Surf Coat Technol, 2000, 126: 116– 122.
- [4] Shida Y, Anada H. The effect of various ternary additives on the oxidation behavior of TiAl in high-temperature air [J]. Oxid Met, 1996, 45(1– 2): 197– 219.
- [5] Taniguchi S. Oxidation of intermetallics-Japanese activity [J]. Mater Corr, 1997, 48: 1– 9.
- [6] Gil A, Rajchel B, Zheng N, et al. The influence of implanted chromium and yttrium on the oxidation behaviour of TiAl-based intermetallics [J]. J Mater Sci, 1995, 30: 5793– 5798.
- [7] ZHU Xiao-peng(朱小鹏), LEI Ming-kai(雷明凯), MA Teng-cai(马腾才), et al. 离子注入 Cr, Y, Nb 对 γ -TiAl 金属间化合物 1 000 °C 氧化性能的影响 [J]. Nuclear Technique(核技术), 2001, 24(1): 27– 32.
- [8] ZHANG Y G, LI X Y, CHEN C Q, et al. The influence of Nb ion implantation upon oxidation behavior and hardness of a Ti-48% alloy [J]. Surf Coat Technol, 1998, 100– 101: 214– 218.
- [9] Haanappel V A C, Schmutzler H J, Stroosnijder M F. Modification of isothermal and cyclic oxidation behaviour of Ti-48Al-2Cr by ion implantation [J]. Surf Eng, 1998, 14(5): 437– 442.
- [10] LEI M K, ZHU X P, HAN S Q, et al. Effect of borate coating on oxidation resistance of γ -TiAl intermetallic compound [J]. Mater Chem Phys, 2000, 65: 249– 252.
- [11] LEI M K, ZHU X P, TANG Z, et al. The stability of a protective Al_2O_3 layer on a niobium ion implanted intermetallic compound [J]. J Mater Sci Lett, 2000, 19: 1839– 1841.
- [12] Haanappel V A C, Perez P, Gonzalez-Carrasco J L, et al. The cyclic oxidation behaviour of PM Ni₃Al in air at elevated temperatures: the effect of Cr- and Y-implantation [J]. Intermetallics, 1998, 6: 347– 356.

Effects of Y and Er ion implantation on oxidation behavior of γ -TiAl intermetallic compound

ZHU Xiao-peng, LEI Ming-kai, XU Wei-ping, MA Teng-cai

(Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology,
Dalian 116024, P. R. China)

[Abstract] A γ -TiAl intermetallic compound was implanted with rare earth elements of Y and Er respectively to a dose of 1×10^{17} ions cm^{-2} at an ion energy of 50~ 60 keV by using a metal evaporation vapor vacuum arc (MEVVA) ion source. The cyclic oxidation tests for the implanted samples were performed at the oxidation temperatures of 800 and 900 °C up to 200 h in air. It was found that the clear decrease of oxidation mass gains for the Y and Er implanted samples was not reached compared to that of the unimplanted at the both oxidation temperatures, consequently, the implanted samples were prone to severer spallation of oxide scales. Both the rare earth elements can not increase adhesion of the oxide scales on γ -TiAl and then improve its oxidation resistance, which indicates the difference from their positive effect in oxidation resistance of conventional Fe-, Co- and Ni-based high-temperature alloys.

[Key words] intermetallic compound; high-temperature oxidation; rare earths; ion implantation

(编辑 袁赛前)