

[文章编号] 1004-0609(2000)03-0318-05

γ -TiAl 的循环氧化行为^①

王 薇¹, 张永刚¹, 史晶宇¹, 陈昌麒¹, Vicent. Ji²

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程系, 北京 100083; 2. LM3-ENSAM, Paris 75013)

[摘 要] 采用增重法研究了 γ -TiAl 合金在 1123 K 和 1173 K 空气中循环氧化的动力学曲线, 用配有能谱的扫描电子显微镜对氧化层的形貌和显微结构进行了分析, 用 X 射线衍射仪测定了氧化层中的残余应力。研究表明: 温度是影响 γ -TiAl 合金循环氧化性能的重要因素。氧化膜的剥落发生在金属/氧化层界面, 其剥落途径为: 氧化层先脱附凸起, 而后发生剥落。

[关键词] TiAl; 循环氧化; 残余应力; 氧化层

[中图分类号] TG146.2⁺3

[文献标识码] A

γ -TiAl 金属间化合物是一种有希望的新型高温结构材料, 它具有低密度、高比强度和高比模量^[1]。但是由于其高温抗氧化能力和室温塑性较差, 妨碍它的应用。因此研究 γ -TiAl 合金的氧化机理, 提高其抗氧化性能有重要意义。近年来, 有关 TiAl 合金的恒温氧化机理, 已有一些研究^[2~5]。Becker 和 Rahmel^[2]总结了近年来 TiAl 及其合金恒温氧化的研究结果, 将空气中形成的氧化层分为 3 种类型:

类型 A: 金属/TiO₂+ Al₂O₃(细晶粒)/TiO₂+ Al₂O₃(粗晶粒)/空气;

类型 B: 金属/TiO₂+ Al₂O₃(细晶粒)/Al₂O₃/TiO₂/空气;

类型 C: 金属/Al₂O₃/TiO₂+ Al₂O₃/空气。

类型 A 的氧化层在 TiAl-V 氧化中观察到。类型 B 是 TiAl 和 TiAl-C 在 900 °C 氧化时形成的氧化层; 这种氧化层不稳定, 经过较长时间的氧化, Al₂O₃ 阻挡层熔解, 在外层以孤立颗粒析出, 并转变为类型 A。类型 C 仅在 TiAl-Nb 中观察到。

然而, 有关 TiAl 及其合金循环氧化行为的研究仅见于少量报道^[6,7]。本文拟报道二元 γ -TiAl 合金的高温循环氧化行为和氧化层残余应力的测量结果, 并对合金的循环氧化机制进行讨论。

1 实验

1.1 基体合金和试样

实验所用二元 γ -TiAl 合金为海绵钛(99.9%)和纯铝(99.99%) 在磁控自耗电弧炉中熔炼 2 次所得, 其成分(摩尔分数)为 Ti-49% Al。熔炼后经 1330 °C/2 h AC+ 980 °C/8 h AC 条件下热处理得到复相组织。从铸锭上切下尺寸为 2 mm × 5 mm × 18 mm 的试片, 磨至 800[#], 再分别在丙酮和无水乙醇中清洗干燥。氧化实验前用螺旋测微器测量试样尺寸, 并用天平称重。

1.2 氧化测试

在实验室静止空气中进行循环氧化实验, 氧化温度为 1123 K 和 1173 K, 分别进行 140 和 100 个循环。每个循环在指定温度保持 1 h, 而后空冷 20 min。每个循环后进行称重, 肉眼观察。天平的精度为 0.01 mg, 每个试验重复 2 次。

1.3 显微组织与内应力分析

用配有能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)观察氧化后试样表面和剖面的形貌和结构。用 X 射线应力测试仪测定 TiO₂ 相中残余应力的变化。选用 Ti 靶, 衍射面{211}, 对应的 2 θ = 109°。

2 实验结果

2.1 氧化动力学曲线

Ti-49% Al 在 1123 K 氧化 140 个循环和在 1173 K 氧化 100 个循环的动力学曲线如图 1 所示。由图 1 可见, 试样在 1123 K 氧化的动力学曲线近似为抛物线型。氧化 140 个循环后, 氧化层仍未发生剥落。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59895153)

[收稿日期] 1999-07-23; [修订日期] 1999-09-11

[作者简介] 王 薇(1963-), 女, 讲师, 博士研究生。

而在 1 173 K 仅氧化 12 个循环左右增重即下降, 表面开始剥落, 在氧化 15 个循环后, 表面发生明显的剥落。显然, 温度是影响 TiAl 氧化性能的重要因素。当温度超过 1 123 K, 导致氧化层更易剥落。

2.2 氧化层形貌

TiAl 试样在 1 123 K 空气中氧化 140 个循环后氧化层表面形貌如图 2(a) 所示。由图 2(a) 可看出, 经过 140 个循环氧化后, 试样表面已形成较大的 TiO₂ 晶粒。图 2(b) 为 TiAl 试样在 1 173 K 空气中氧化 100 个循环后氧化层表面形貌。可以看出, 由于氧化层反复生长和剥落, 表面形成多层氧化层。

图 3(a) 为 TiAl 试样在 1 123 K 氧化 140 个循环

后剖面的背反射像。EDS 分析表明, 氧化层的最外层(灰色)为 TiO₂ 层, 紧接着是一连续的 Al₂O₃ 层(黑色), 内层是 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合层。可以看出, 在氧化层的内层和氧化层与基体的界面处均存在着大量的孔洞。图 3(b) 为 TiAl 试样在 1 123 K 氧化 140 个循环后剖面低倍的二次电子像。可以看出, 氧化层的厚度比较均匀, 其平均厚度约 15 μ m。

图 4(a) 为 TiAl 试样在 1 173 K 氧化 15 个循环后剖面的背反射图。图 4(a) 和 EDS 分析表明, 此时氧化层的最外层仍为 TiO₂ 层, 和这层相邻的 Al₂O₃ 层已经不连续(黑色 Al₂O₃)。图 4(b) 表明, 氧化层剥落发生在氧化层/金属的界面处, 氧化层发生剥

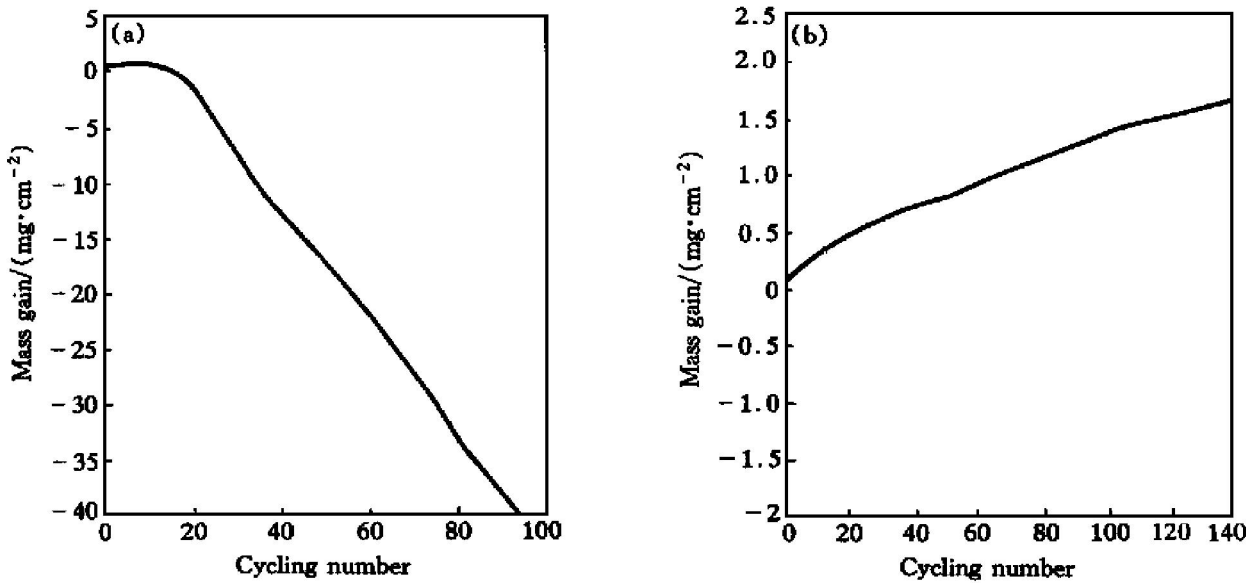


图 1 TiAl 试样循环氧化动力学曲线

Fig. 1 Oxidation kinetics curves for TiAl

(a) —Oxidation for 100 cycles at 1 173 K in air; (b) —Oxidation for 140 cycles at 1 123 K in air

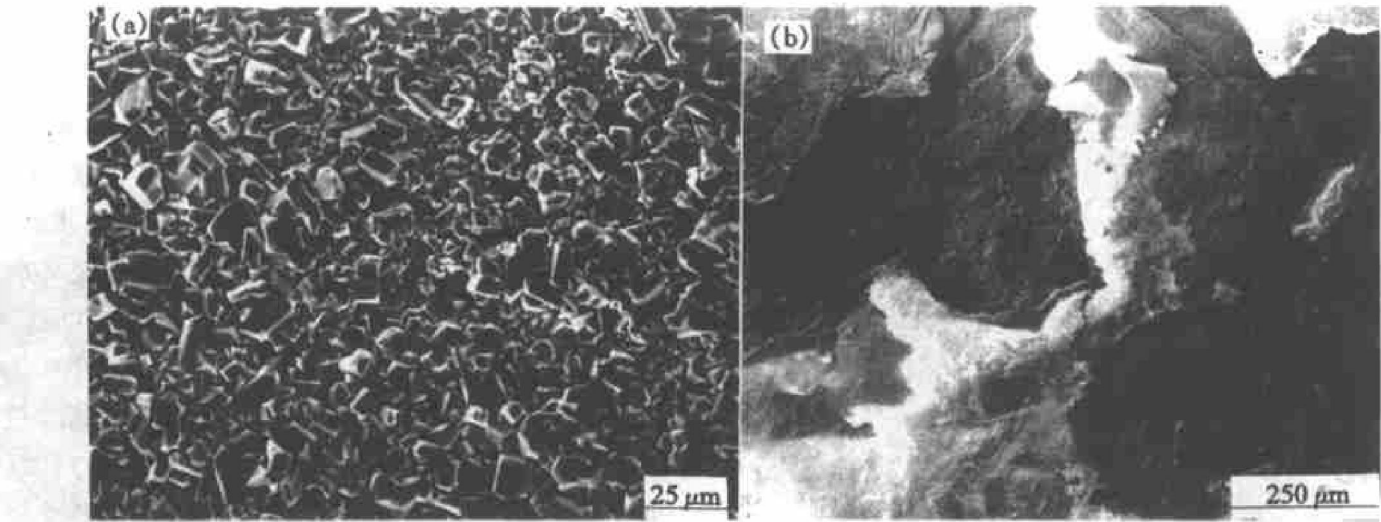


图 2 TiAl 试样氧化层的表面形貌

Fig. 2 SEM micrographs of oxide scales

(a) —After 140 cycles at 1 123 K; (b) —After 100 cycles at 1 173 K

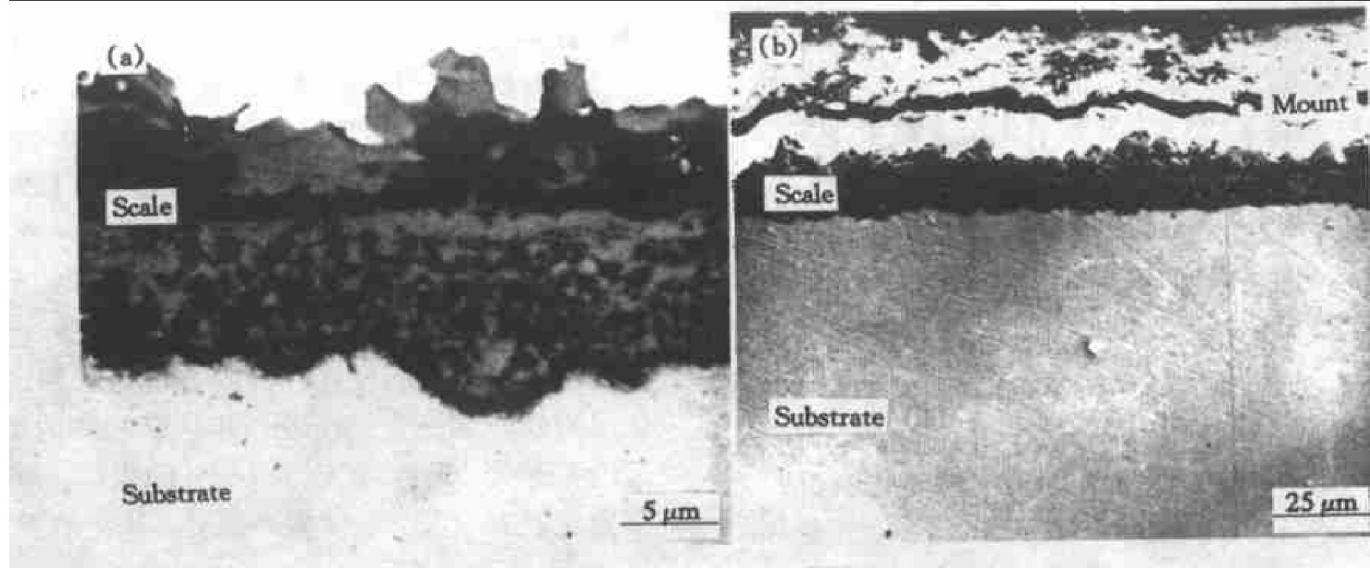


图3 γ -TiAl 在 1123 K 氧化 140 个循环后的剖面形貌

Fig. 3 Morphology of cross-section of TiAl after oxidation for 140 cycles at 1123 K in air

(a) —BSE image; (b) —SEM image

落的临界厚度约为 $10\mu\text{m}$ 。图 4(c) 为氧化层剥落前的状态, 氧化层剥落前先脱附凸起。

图 5(a) 为 TiAl 试样在 1173 K 氧化 100 个循环后剖面的背反射像。由图可看出, 氧化层的最外层为 TiO_2 层, 紧邻着为粗晶粒的 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合层, 靠近界面, 为细晶粒的 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合层, 这两层之间存在着不连续的 Al_2O_3 大晶粒。图 5(b) 为氧化层与基体界面处的高倍像。可以看出, 在界面下已形成了约 $4\mu\text{m}$ 厚的内氧化层, 内氧化层下为贫 Al 区。

2.3 氧化层中的残余应力

图 6 为 TiAl 试样在 1173 K 氧化过程中 TiO_2 相中残余应力的变化曲线。由前面氧化动力学可知, TiAl 试样在 1173 K 氧化大约 15 个循环后表面发生明显剥落。由于开始氧化阶段的残余应力很小, 无法测量, 所以对该试样, 只测量 3~12 个循环的应力。

结果表明:

- 1) 氧化层中 TiO_2 相的残余应力为压缩应力;
- 2) 残余应力随循环次数的增加而增加, 到达最大值后应力开始松弛;
- 3) 氧化层发生剥落以前, 应力已经松弛。

3 讨论

3.1 氧化层的生长过程

上述实验结果表明, 循环氧化后氧化层的结构与等温氧化的氧化层结构相似。Becker 和 Rah-

mel^[2] 将 TiAl 在空气中等温氧化形成的氧化层分为两部分:

1) 氧化层破裂以前的形貌: 氧化层的外层为 TiO_2 粗晶粒, 内层为 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合物。标记实验表明, 外氧化层的生长是阳离子向外扩散, 而内氧化层是靠氧离子向内扩散生长的。在这两层之间, 有一层大晶粒的 Al_2O_3 层作为阻挡层。

2) 氧化层破裂以后的形貌: 外层仍为 TiO_2 粗晶粒, 内层为 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合物。中间的 Al_2O_3 阻挡层溶解, 留下大量孔洞, 在外层中以孤立的晶粒析出。

图 3(a) 为 TiAl 在 1123 K 氧化 140 个循环的背反射像。可以看出, 氧化层的形貌与上面所述的氧化层破裂以前的形貌类似。由于存在着 Al_2O_3 阻挡层, 因此, 氧化速率较慢。又由于氧化层中存在着大量的孔洞, 致使氧化过程中的应力不断得以松弛, 因此氧化到 140 个循环时, 氧化层仍未剥落, 此时氧化层的平均厚度约 $15\mu\text{m}$ 。而 TiAl 在 1173 K 氧化的增重速度远远大于它在 1123 K 的增重速度, 氧化到 12 个循环时即开始剥落, 到 15 个循环时已发生明显剥落, 发生剥落的临界厚度约 $10\mu\text{m}$ 。由图 4(a) 可看出, 在 1173 K 氧化 15 个循环时, Al_2O_3 阻挡层已经溶解, 不连续, 氧化层破裂, 此时氧化速度加快, 从而加速了剥落。TiAl 在 1173 K 氧化 100 个循环后, 氧化层反复剥落和生长, 形成的氧化层为: 金属/ 贫 Al 区/ 内氧化区/ $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (细晶粒)/ $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (粗晶粒)/ 空气 (如图 5(a) 所示)。

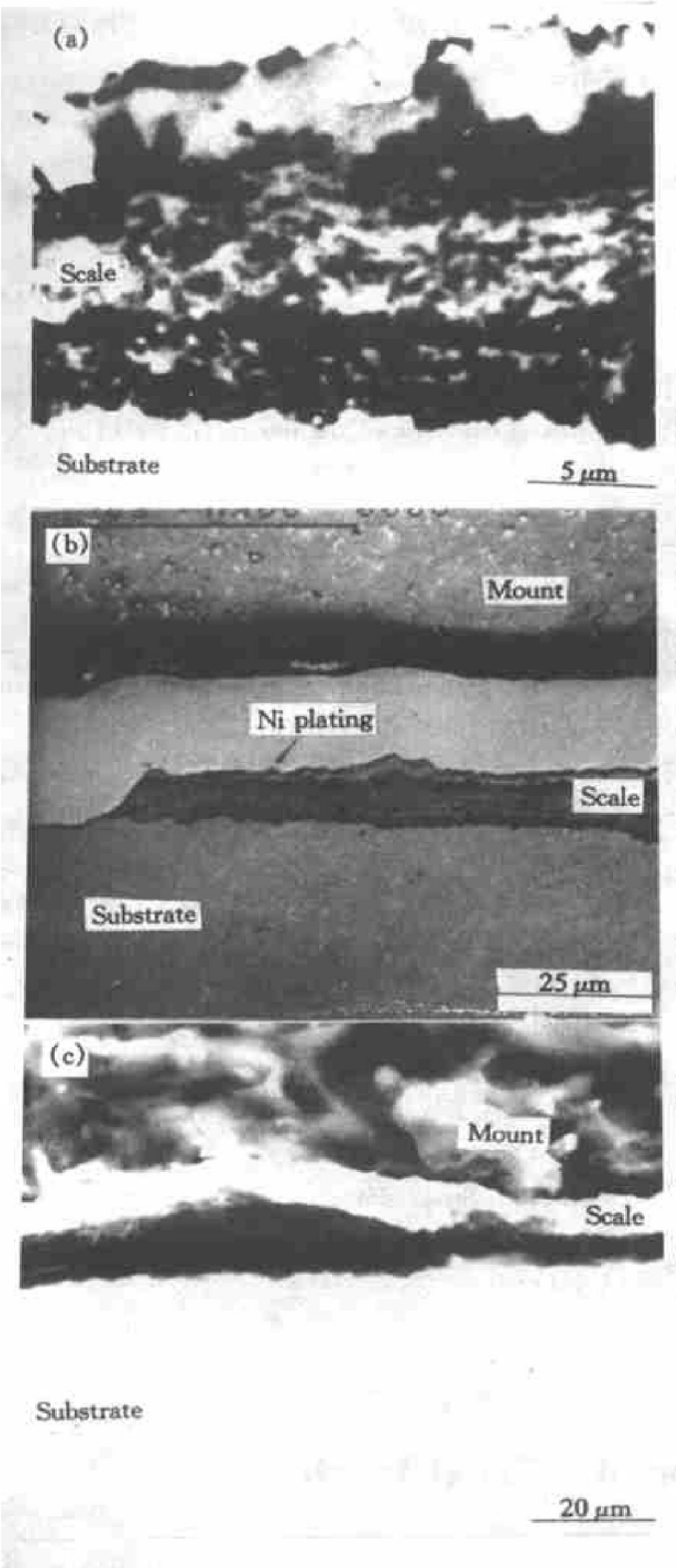


图 4 TiAl 试样在 1 173 K 氧化 15 个循环后氧化层剖面形貌

Fig. 4 Cross-section micrographs of oxide scales after oxidation for 15 cycles at 1 173 K

(a) —BSE image;

(b) —Scales spalled at the metal/ scale interface;

(c) —Buckling scale before spallation

3.2 氧化层的剥落机制

氧化层内主要存在两种应力, 氧化层的生长应力 and 热应力。生长应力是等温氧化过程中氧化层生长产生的, 热应力是循环氧化过程中由于基体和氧

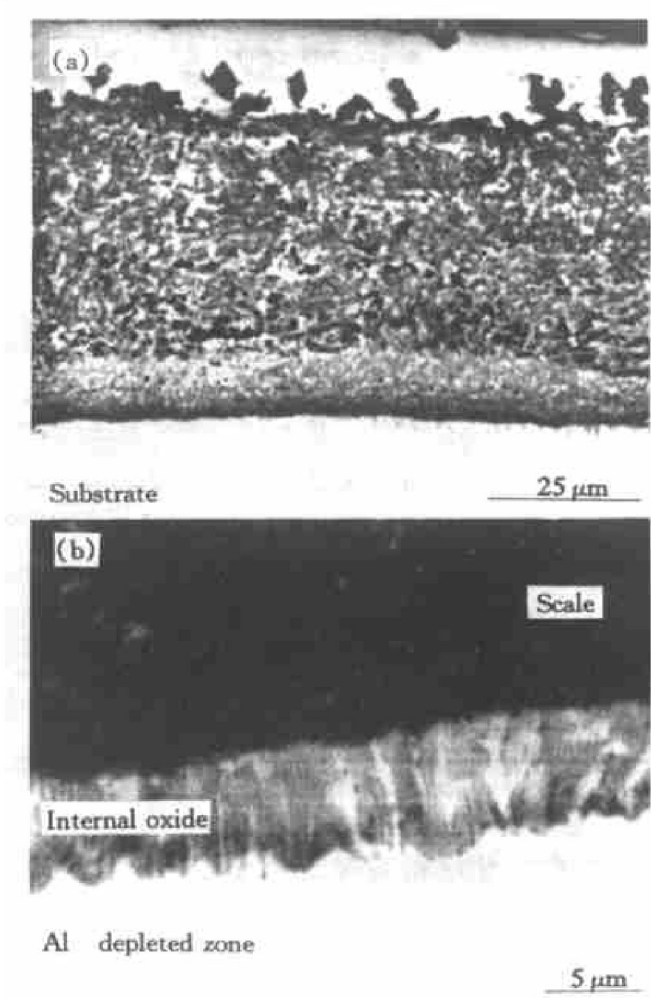


图 5 TiAl 试样在 1 173 K 氧化 100 个循环后剖面形貌

Fig. 5 BSE image of cross-section for TiAl after oxidation for 100 cycles at 1 173 K

(a) —Morphology of oxide scale;

(b) —High magnification image of interface between metal and oxide scale

化层热膨胀系数不匹配产生的。上述实验结果表明, 在循环氧化过程中氧化层内产生压缩应力。Eavans提出^[8], 当氧化层受压缩应力时, 氧化层主要按下列两种途径剥落。途径 I: 如果氧化层/金属界面结合力比氧化物间结合力强, 氧化层先形成倾斜剪切裂纹, 而后断裂, 最后氧化层剥落; 途径 II: 如果氧化层/金属界面结合力比氧化物间结合力弱, 则氧化层首先脱附凸起而后断裂剥落。图 4 (c)和图 4(b)表明, 氧化层剥落前先脱附凸起, 剥落发生在氧化层/金属界面。这说明氧化层是按途径 II 剥落的。氧化层/金属界面形成的孔洞减弱了氧化层与金属的结合力。在存在缺陷的界面处, 氧化层内存在的压缩应力(这时与氧化层相邻的基体内存在着拉应力)使氧化层脱附凸起, 最终发生剥落。图6表明, 氧化层剥落前应力已经松弛, 这也

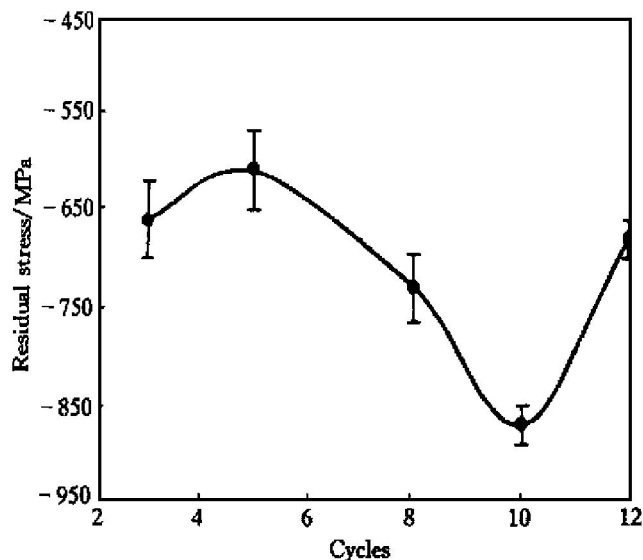


图6 TiAl试样在1173 K空气中循环氧化过程中TiO₂相中残余应力的变化

Fig. 6 Evolution of residual stress in TiO₂ phase of TiAl sample during cyclic oxidation in air at 1170 °C

进一步说明氧化层剥落前已经先脱附凸起。

4 结论

- 1) 温度是影响TiAl循环氧化性能的重要因素。
- 2) 氧化层的剥落发生在金属/氧化层界面。Ti-49%Al在1173 K发生剥落的临界厚度约10 μm。
- 3) 氧化层受压缩应力，其剥落途径为：氧化层先脱附凸起，而后发生剥落。

致谢

作者感谢法国ENSAM大学LM3实验室提供了X衍射应力测试仪。

[REFERENCES]

- [1] Kim Y W and Dimiduk D M. Progress in the understanding of gamma titanium aluminides [J]. JOM, 1991, 43(8): 40-47.
- [2] Becker S, Rahmel S, Schorr M, et al. Mechanism of isothermal oxidation of the intermetallic TiAl and TiAl alloys [J]. Oxid Met, 1992, 38(5/6): 425-464.
- [3] Taniguchi S, Shibata T and Itoh S. Oxidation behavior of TiAl at high temperature in purified oxygen [J]. Mater Trans JIM, 1991, 32(2): 151-156.
- [4] Shida Y and Anada H. Oxidation behavior of binary Ti-Al alloys in high temperature air environment [J]. Mater Trans JIM, 1993, 34(3): 236-242.
- [5] Dettenwanger F, Schumann E, Ruhle M, et al. Microstructural study of oxidized γ-TiAl [J]. Oxid Met, 1998, 50(3/4): 269-307.
- [6] Becker S, Schutze M and Rahmel A. Cyclic oxidation behavior of TiAl and of TiAl alloys [J]. Oxid Met, 1993, 39(1/2): 93-106.
- [7] Taniguchi S, Uesaki K, ZHU Y-C, et al. Influence of niobium ion implantation on the oxidation behavior of TiAl under thermal cycle conditions [J]. Mater Sci Eng, 1998, A249: 223-232.
- [8] Evans H E. Stress effects in high temperature oxidation of metal [J]. International Materials Reviews, 1995, 40(1): 1-40.

Cyclic oxidation behavior of γ-TiAl in air

WANG Wei¹, ZHANG Yong-gang¹, SHI Jing-yu¹, CHEN Chang-qi¹, Vicent. Ji²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, P. R. China

2. LM3-ENSAM, 151, Boulevard de l'Hopital, Paris 75013)

[Abstract] The cyclic oxidation behavior of γ-TiAl in air has been studied at 1123 K and 1173 K. The morphology and microstructures of the oxide scales were examined by SEM equipped with EDS. The residual stress of oxide scale was measured by X-ray stress instrument. The results indicated that temperature is an important factor affecting the properties of cyclic oxidation, the oxide scale spalls at interface between the metal and scale with possible mechanism of spallation in localised decohesion and buckling before the oxide/metal interface fails.

[Key words] TiAl; cyclic oxidation; residual stress; oxide scale

(编辑 朱忠国)