

Cr 对 TiAl 金属间化合物抗循环氧化性能的影响^①

唐兆麟 王福会

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 沈阳 110015)

摘 要 研究了 Ti-50Al, Ti-45Al-10Cr 和 Ti-50Al-10Cr(%) 合金在 900~1100 °C 下的抗循环氧化性能。结果表明, TiAl 在 900~1100 °C 下形成 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合氧化物膜, 抗循环氧化能力差。在 900 °C 时 Ti-45Al-10Cr 合金尽管形成 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合氧化物膜, 但是循环氧化 100 次仍未见氧化膜剥落; 而在 1000 °C 时由于粘附性好的 Al₂O₃ 膜部分覆盖于表面, 其抗氧化性能较 TiAl 的好。在 1100 °C 氧化时, Ti-45Al-10Cr 合金能形成连续 Al₂O₃ 膜, 而表现出好的抗循环氧化性能。Ti-50Al-10Cr 合金在 900~1100 °C 由于能形成保护性的 Al₂O₃ 膜, 而表现出好的抗循环氧化能力。因此, 添加 Cr 可以促进 TiAl 表面粘附性好的 Al₂O₃ 膜的形成从而显著地提高 TiAl 的抗循环氧化能力。

关键词 TiAl 金属间化合物 循环氧化 铬

中图法分类号 TG174.44

TiAl 金属间化合物表面由于形成 Al₂O₃ 和 TiO₂ 的混合氧化物膜而表现出较差的抗高温氧化性能^[1, 2]。通过实验研究添加合金元素对 TiAl 抗氧化性能的影响^[3, 4, 5], 发现在一定的条件下添加 Cr 有最好的防氧化效果。因此, 最近研究了 Ti-50Al, Ti-45Al-10Cr 和 Ti-50Al-10Cr(%) 等几种合金的恒温氧化性能, 结果表明: Cr 对 TiAl 的高温氧化性能具有两种不同的作用, 一是 Cr 降低了热力学上形成 Al₂O₃ 膜所需的临界 Al 含量, 促进 TiAl 表面保护性 Al₂O₃ 膜的形成。二是由于掺杂效应, Cr 增加氧空穴的浓度, 从而加速了 TiO₂ 的生长, 加速 TiAl 的氧化^[6]。本工作拟研究这几种合金在 900~1100 °C 下的循环氧化性能。

1 实验方法

实验所用三种合金的名义成分分别为

Ti-50Al, Ti-45Al-10Cr, Ti-50Al-10Cr(摩尔分数, %)。合金用真空非自耗电弧炉熔炼成 20g 左右的钮扣锭, 为了避免成分偏析, 样品反复翻转熔炼三遍, 并加电磁搅拌。

钮扣锭经线切割成 10mm × 10mm × 3mm 的样品, 经 600 号砂纸打磨, 用丙酮清洗后在管式炉中进行循环氧化实验。在预定实验温度下(900, 1000 和 1100 °C)保温 1h, 室温停留 10min 为一个(或一次)循环。每隔一定的循环, 称取试样的重量。氧化后的样品用金相(OM), X 射线衍射(XRD), 带能谱的扫描电镜(EDAX/SEM)进行综合分析。

2 实验结果

图 1 是循环氧化动力学曲线。可见, 在 900, 1000 和 1100 °C 的温度下, TiAl 表现出差的抗循环氧化能力, 减重严重, 在 900 °C 循

① 国家自然科学基金 59571056, 国家杰出青年基金 59625103 和“八六三”高技术计划资助项目 715-011-012

收稿日期: 1997-02-28; 修回日期: 1997-06-02 唐兆麟, 男, 29 岁, 助理研究员

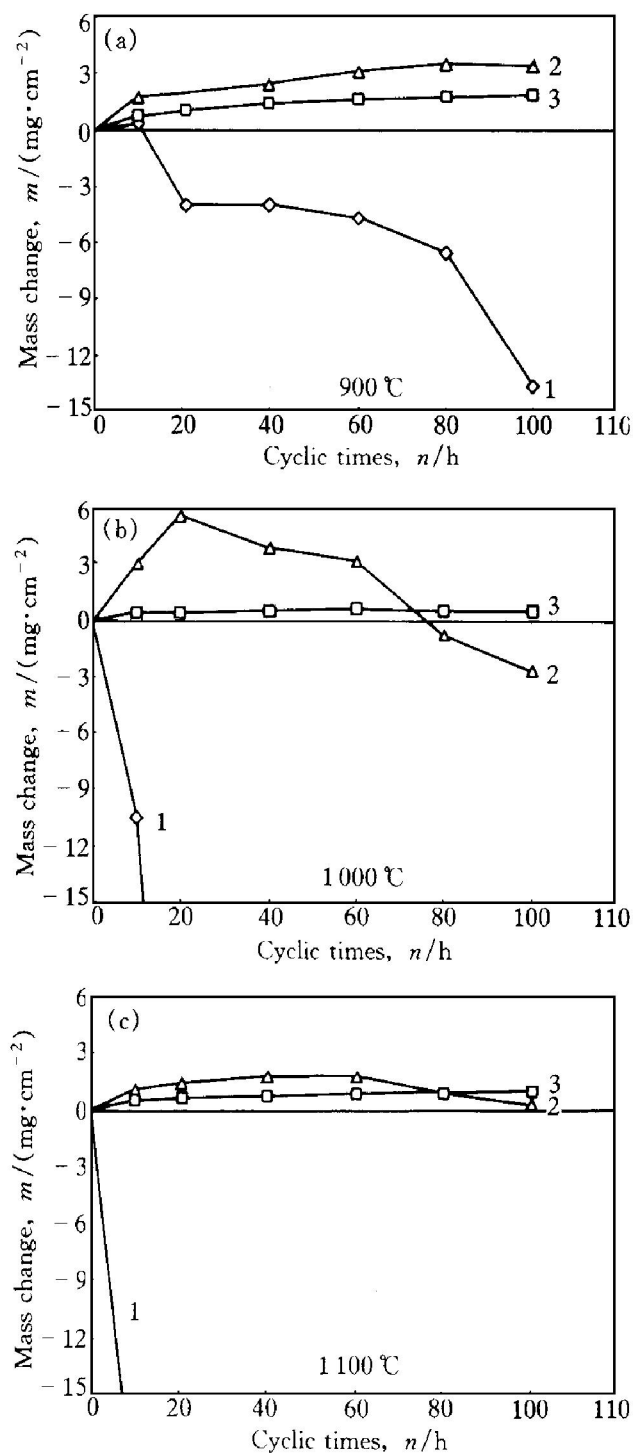


图1 循环氧化动力学曲线

Fig. 1 Cyclic oxidation kinetics

1—Ti-50Al; 2—Ti-45Al-10Cr; 3—Ti-50Al-10Cr

环氧化 10 次即观察到减重现象。而 Ti-45Al-10Cr 和 Ti-50Al-10Cr 合金抗循环氧化能力大大优于 TiAl, 特别是 Ti-50Al-10Cr 合金, 在所述各温度下均表现出非常好的抗循环氧化能力, 实验过程中未见氧化物剥落, 且氧化增重小, 但在 900 °C 循环氧化的氧化增重略大于恒

温氧化的氧化增重^[6]。Ti-45Al-10Cr 合金在 900 和 1100 °C 氧化时, 仅在试样棱角处发现极少量氧化皮剥落; 而在 1000 °C 氧化时, 发现较多的氧化皮剥落, 减重现象明显, 但其抗循环氧化性能仍比 TiAl 的好。

图 2 是 Ti-45Al-10Cr 合金在 900 °C 循环氧化 100 次的表面形貌及横截面显微组织。该条件下, 氧化物粘附性好, 未见剥落。由图 2(b) 可以看出, 氧化膜具有分层结构, 外层为 TiO_2 (层 1), 内层为 Al_2O_3 和 TiO_2 的混合氧化物 (层 2), 能谱分析表明, 内层氧化物中含有大量的 Cr, 与恒温氧化结果^[6]不同的是, 没有明显的富 Al_2O_3 的中间层。图 3 是 Ti-45Al-10Cr 合金 1100 °C 循环氧化 100 次后的表面形貌及横截面显微组织。该温度下形成均匀致密的 Al_2O_3 膜, 氧化物粘附性好。图 4 是 Ti-45Al-10Cr 合金在 1000 °C 循环氧化 100 次的表面形貌。此时氧化物具有两种形貌特征: 绝大部分区域氧化膜为 TiO_2 (B 区), 且有部分 TiO_2 剥落 (C 区); 部分区域为 Al_2O_3 膜 (A 区), 由于粘附性好的 Al_2O_3 膜部分覆盖于样品表面, 故其抗循环氧化性能比 TiAl 的好。

图 5 是 Ti-50Al-10Cr 合金 900 °C 氧化 100 次后的表面形貌及横截面显微组织。氧化物粘附性好, 未见剥落。和恒温氧化结果相比, 表面 TiO_2 膜的区域大大增多 (B 区), 而 Al_2O_3 膜的区域大大减少 (A 区), 故氧化增重比恒温氧化的大。图 6 是 Ti-50Al-10Cr 合金 1100 °C 氧化 100 次的表面形貌及横截面显微组织, 该温度下形成均匀致密的 Al_2O_3 膜。1000 °C 氧化后的氧化物形貌与 1100 °C 的类似, 不再列出。

3 讨论

TiAl 金属间化合物表面由于不能形成保护性的 Al_2O_3 膜, 而是 Al_2O_3 和 TiO_2 的混合氧化物膜, 而表现出较差的抗高温氧化性能^[1, 2]。特别是氧化膜粘附性差, 容易剥落而表现出差的抗循环氧化能力, 如 TiAl 在 900 °C 循环氧化 10 次即发现氧化物的剥落。

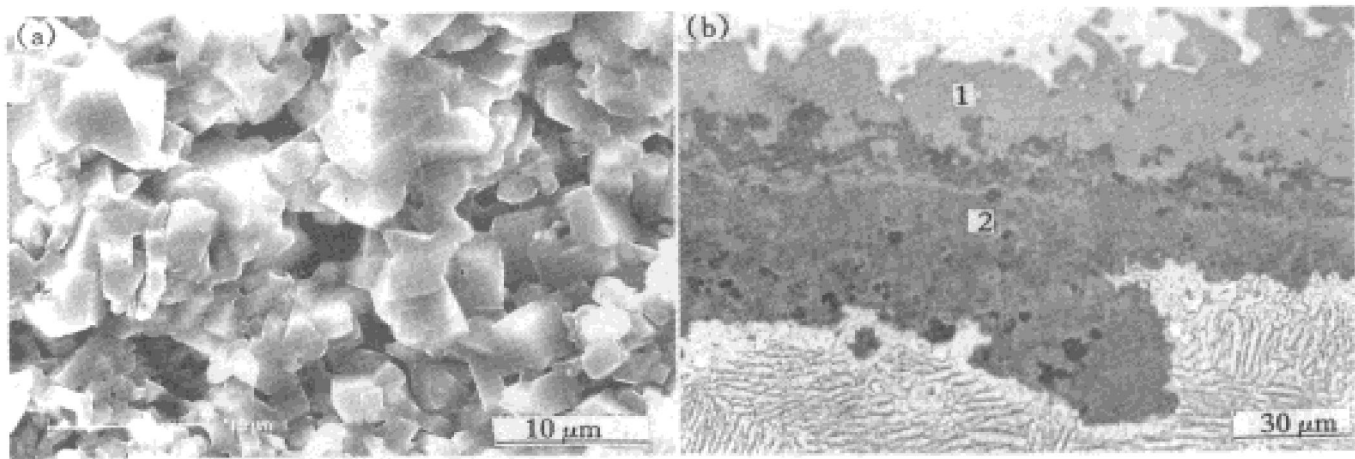


图 2 Ti-45Al-10Cr 合金 900 °C 循环氧化 100 次的表面形貌和横截面显微组织

Fig. 2 Ti-45Al-10Cr alloy after 100 times of cyclic oxidation at 900 °C
(a) —Surface morphology; (b) —Cross-sectional microstructure

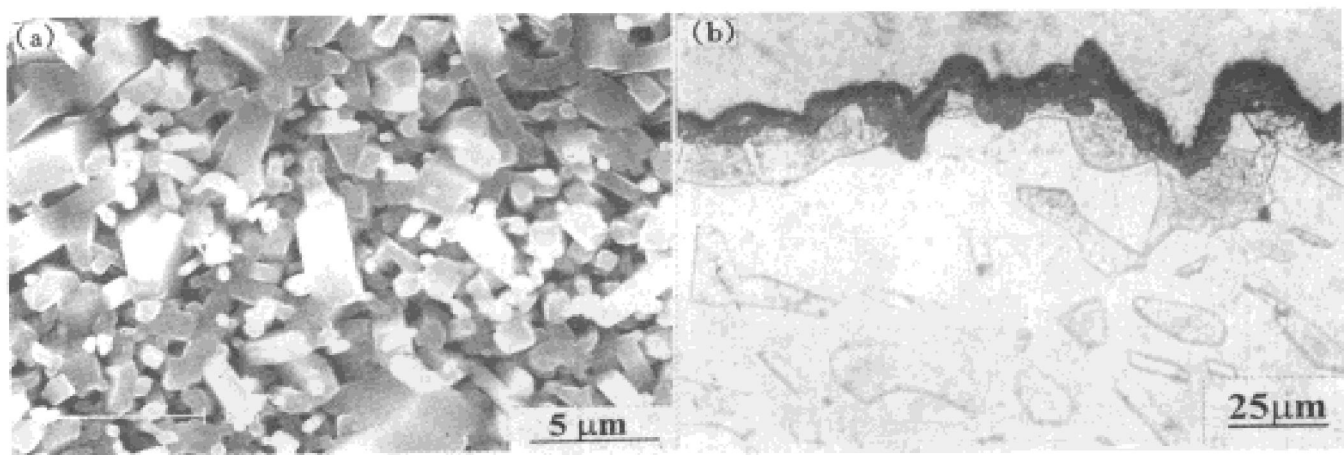


图 3 Ti-45Al-10Cr 合金 1100 °C 循环氧化 100 次的表面形貌和横截面显微组织

Fig. 3 Ti-45Al-10Cr alloy after 100 times of cyclic oxidation at 1100 °C
(a) —Surface morphology; (b) —Cross-sectional microstructure

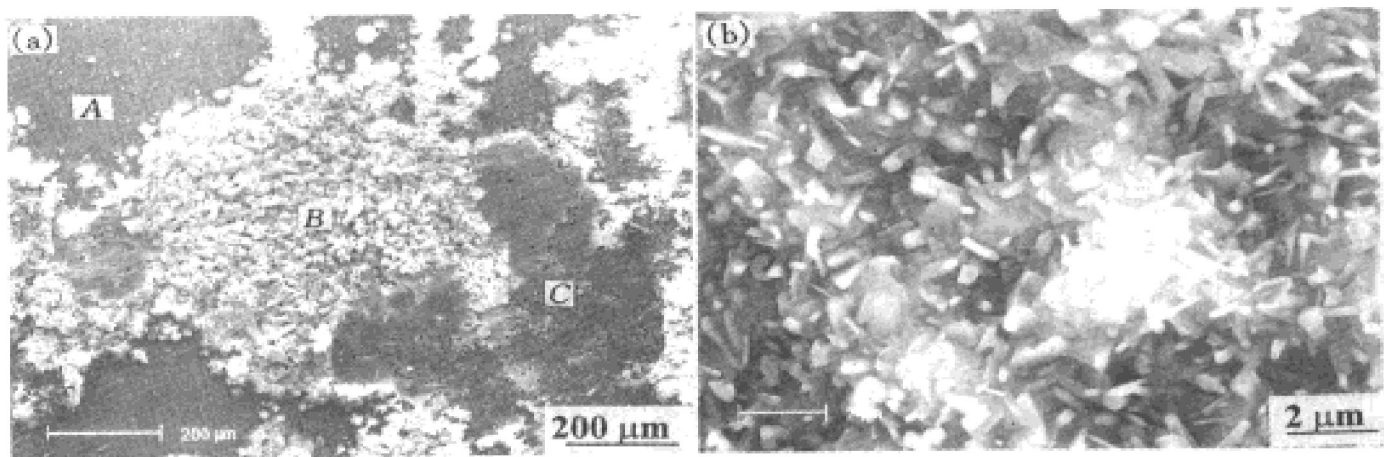


图 4 Ti-45Al-10Cr 合金 1000 °C 循环氧化 100 次的表面形貌

Fig. 4 Ti-45Al-10Cr alloy after 100 times of cyclic oxidation at 1000 °C
(a) —Overview; (b) —Higher magnification of region A in (a)

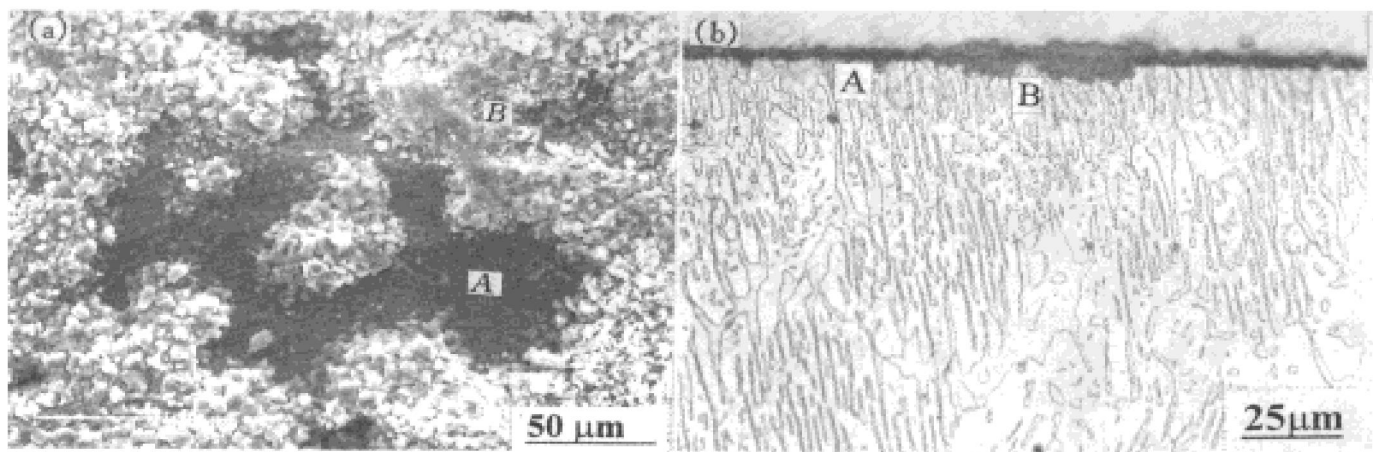


图 5 Ti-50Al-10Cr 合金 900 °C 循环氧化 100 次的表面形貌和横截面显微组织

Fig. 5 Ti-50Al-10Cr alloy after 100 times of cyclic oxidation at 900 °C

(a) —Surface morphologies; (b) —Cross-sectional microstructures

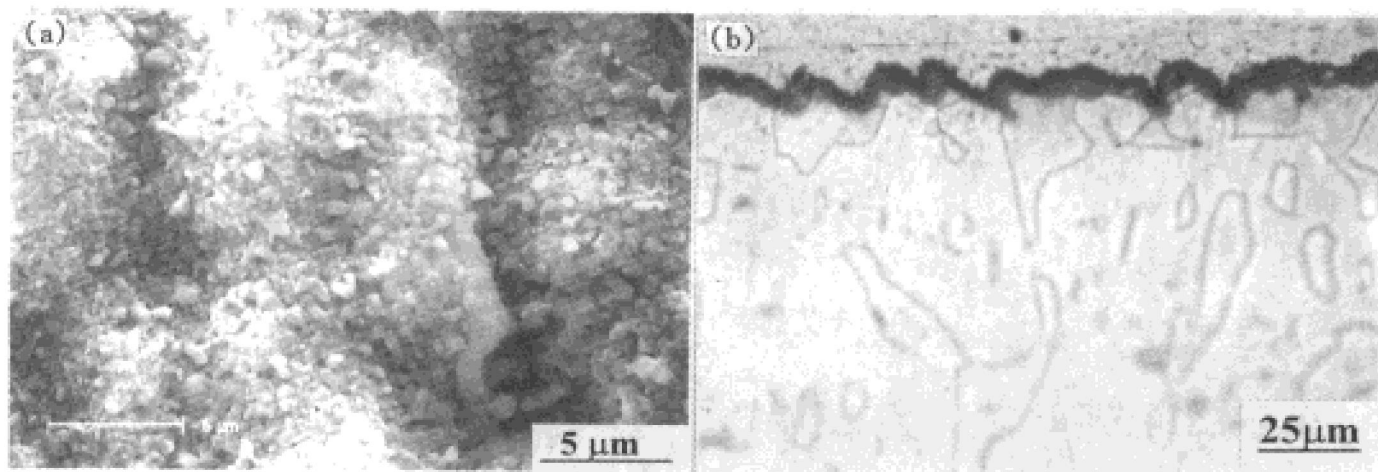


图 6 Ti-50Al-10Cr 合金 1100 °C 循环氧化 100 次的表面形貌和横截面显微组织

Fig. 6 Ti-50Al-10Cr alloy after 100 times of cyclic oxidation at 1100 °C

(a) —Surface morphology; (b) —Cross-sectional microstructure

由本实验可以看出, 无论是 Ti-45Al-10Cr 合金还是 Ti-50Al-10Cr 合金, 其抗循环氧化性能都优于 TiAl 合金。特别是 Ti-50Al-10Cr 合金, 在各温度下, 由于 Cr 的加入促进粘附性好的 Al_2O_3 膜的形成, 在循环氧化情况下与基体具有非常好的粘附性。显然这一点与 Fe, Co, Ni 基合金不同, 在 Fe, Co, Ni 基合金中加入 Cr 可以促进 Al 的选择性氧化, 但不能改善 Al_2O_3 膜的粘附性。因此在 MCrAl 系合金中一定要加入活性元素, 如 Y, Ce, Hf 等, 用以提高氧化膜的粘附性。

TiAlCr 合金表面形成的 Al_2O_3 膜具有良好

粘附性可能是其具有低的热膨胀系数的原因。氧化膜中的热应力可由下式计算:

$$\sigma = E \frac{\Delta\alpha\Delta T}{1 - \nu}$$

式中 σ 是热应力, E 是氧化物的 Young 氏模量, $\Delta\alpha$ 是基体合金与氧化膜热膨胀系数之差, ΔT 是温度变化, ν 是 poisson 比。由文献[7]和[8]可知, TiAlCr 合金的热膨胀系数比 MCrAlY 合金小得多, 因此前者表面形成的 Al_2O_3 膜比后者的热应力小得多, 从而具有更好的粘附性, 本次研究的成果也证实了这一点。

然而, Ti-45Al-10Cr 在 900 °C 虽形成与 TiAl 近似的 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合氧化物膜, 但氧化物粘附性好, 抗循环氧化能力大大提高, 其机制值得进一步探讨。

4 结论

(1) Ti-45Al-10Cr 合金在 900 °C 形成 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合氧化物膜, 循环氧化 100 次未见氧化膜剥落。1 000 °C 循环氧化时由于粘附性好的 Al_2O_3 膜部分覆盖于表面, 其抗氧化性能较 TiAl 的好。而 1 100 °C 循环氧化时, Ti-45Al-10Cr 合金表面能形成粘附性好的 Al_2O_3 膜, 表现出好的抗循环氧化性能。

(2) Ti-50Al-10Cr 合金在 900 °C 形成富 Al_2O_3 层, 循环氧化 100 次未见剥落。在 1 000 和 1 100 °C 由于能形成保护性的 Al_2O_3 膜, 而表现出好的抗循环氧化性能。

(3) Ti-50Al-10Cr 合金表面形成的 Al_2O_3 膜具有良好的粘附性可能是其具有低的热膨胀系数导致的。

REFERENCES

- 1 Berker S, Schutze M and Rahmel A. Oxid Met, 1993, 39: 93.
- 2 Rahmel A and Spencer F J. Oxid Met, 1991, 35: 53.
- 3 Shida Y and Anada H. Corr Sci. 1993, 35: 945.
- 4 Shida Y and Anada H. Oxid Met. 1996, 45: 197.
- 5 McKee D W and Huang S C. Corr Sci, 1992, 33: 1899.
- 6 Tang Zhaolin(唐兆麟), Wang Fuhui(王福会) and Wu Weitao(吴维支). Acta Met Sinica(金属学报), 1997, 33: 1628.
- 7 McKee D W and Luthra K L. Surf and Coat Technol. 1993, 56: 109.
- 8 Samsonov G V ed. The Oxide Handbook, Second Edition. IFI/Plenum Data Company, 1982: 120.

EFFECT OF Cr ON CYCLIC OXIDATION RESISTANCE OF TiAl INTERMETALLICS

Tang Zhaolin and Wang Fuhui

Institute of Corrosion and Protection of Metals,

Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China

ABSTRACT The cyclic oxidation behavior of Ti-50Al, Ti-45Al-10Cr and Ti-50Al-10Cr (%) alloys at 900~1 100 °C was investigated. The results showed that Cr improved the cyclic oxidation resistance of TiAl effectively. TiAl exhibited poor cyclic oxidation resistance due to the formation of $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ complex scale at 900 °C~1 100 °C. At 900 °C, Ti-45Al-10Cr alloy formed $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ complex scales similar to that of TiAl, but no spallation of scale occurs. At 1 000 °C, Al_2O_3 scale partially covers the alloy surface, so the alloy had better oxidation resistance than TiAl. At 1 100 °C, Ti-45Al-10Cr alloy formed a protective Al_2O_3 scale, and exhibited an excellent cyclic oxidation resistance. Moreover, Ti-50Al-10Cr alloy exhibited an excellent cyclic oxidation resistance at 900~1 100 °C due to the formation of a protective Al_2O_3 scale.

Key words TiAl intermetallics cyclic oxidation chromium

(编辑 朱忠国)