

γ -TiAl 合金在高温熔盐环境下的腐蚀机理

徐博文, 赵文月, 马岳, 宫声凯

(北京航空航天大学 特种功能材料与薄膜技术北京市重点实验室, 北京 100191)

摘要: 在 800 °C、75%Na₂SO₄ 和 25%NaCl 的熔融盐环境中, 对名义成分为 Ti-48Al-2Cr-2Nb 的 γ -TiAl 合金进行高温腐蚀实验。通过氧化动力学分析、扫描电镜观察及 X 射线衍射分析, 研究全片层 γ -TiAl 合金的氧化腐蚀行为, 以及高温腐蚀性环境对合金内部微观组织的选择性腐蚀机理。结果表明: 在高温熔融盐腐蚀环境下, γ -TiAl 合金主要形成由 TiO₂ 和 Al₂O₃ 组成的氧化膜层, 且高温熔融盐环境对合金内部微观组织存在明显的选择性腐蚀, 即腐蚀路径沿 α_2 与 γ 两相界面进入合金内部, 并优先腐蚀 α_2 相片层及 γ 相片层中的某些亚结构。合金片层组织中 α_2 相与 γ 相间的抗氧化性能差异, 以及熔融盐腐蚀性环境参与氧化中间反应并加速合金氧化过程是发生选择性腐蚀的主要原因。

关键词: γ -TiAl 合金; 高温腐蚀; 显微组织

中图分类号: TG172.6 文献标志码: A

Corrosion mechanism of γ -TiAl alloy at high temperature in molten salt environment

XU Bo-wen, ZHAO Wen-yue, MA Yue, GONG Sheng-kai

(Beijing Key Laboratory for Advanced Functional Materials and Thin Film Technology,
Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: The high temperature corrosion tests of Ti-48Al-2Cr-2Nb γ -TiAl alloy were carried out with salt mixture of 75% Na₂SO₄ and 25% NaCl (mass fraction) at 800 °C. The high temperature corrosion behavior of the alloy and the selective corrosion mechanism of microstructure were also discussed, via oxidation kinetics analysis, scanning electron microscope observation and X-ray diffraction analysis. The results show that the oxide layer mainly composed of TiO₂ and Al₂O₃ is formed during high temperature corrosion. The corrosion path initiates at the lamellar interfaces, and α_2 phases as well as some substructures in γ phase have priorities of corrosion in molten salt environment, which proves the existence of the selective corrosion of lamellar structure. The difference in oxidation resistance between the two phases and the participation of molten salts in intermediate reaction, which accelerates the oxidation process, are considered as the main reasons of selective corrosion of microstructure in the alloy.

Key words: γ -TiAl; high temperature corrosion; microstructure

TiAl 基金属间化合物因其低密度, 高比强以及优异的高温力学性能而成为制造航空发动机的重要候选材料^[1-3]。然而, 当 TiAl 基金属间化合物作为航空发动机材料在近海地区服役时, 所发生的高温腐蚀过程将影响其服役行为。这是由于海洋大气中的氯化钠进

入发动机后, 在高温下易与燃油中的硫反应生成硫酸钠, 并在合金表面上形成硫酸钠与氯化钠的混合盐膜, 从而导致合金发生的高温腐蚀。到目前为止, 国内外对于 Ti-Al 系合金在高温腐蚀环境下的氧化行为已进行了较为深入的研究^[4-19]。其中, 曾潮流等^[4-6]的研究

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50731001)

收稿日期: 2010-00-08; 修訂日期: 2010-01-08

通信作者: 宫声凯, 教授, 博士; 电话: 010-82339003; E-Mail: gongsk@buaa.edu.cn

发现, Ti_3Al 基金属间化合物在 800 °C 的熔融 $NaCl-(Na, K)_2SO_4$ 体系中, 材料表面没有形成单一的 Al_2O_3 保护层, 而是形成多层结构的腐蚀氧化膜层。YAO 等^[7]的研究结果也表明, 高温条件下 $NaCl$ 气氛的存在明显加速了 γ -TiAl 合金的氧化过程。尽管如此, 关于高温腐蚀环境对 γ -TiAl 基合金内部微观组织影响方面的研究却并不多见。通常高温结构材料的热腐蚀行为除受其所处外部环境的影响外, 还强烈依赖于材料的晶粒大小和取向、表面状态以及内部微观组织^[20]。本文作者通过在 800 °C、75% Na_2SO_4 +25% $NaCl$ 熔融盐环境中, 对名义成分为 Ti-48Al-2Cr-2Nb 的 γ -TiAl 基合金进行高温腐蚀实验, 着重研究全片层 γ -TiAl 基合金的氧化腐蚀行为以及熔融盐气氛对合金内部微观组织的选择性腐蚀机理。

1 实验

1.1 原材料和试样的制备

实验采用名义成分为 Ti-48Al-2Cr-2Nb 的 γ -TiAl 合金。合金材料由真空磁悬浮感应炉熔炼, 后经(1 280 °C, 175 MPa, 3 h)的热等静压及(900 °C, 12 h)的均匀化退火处理消除组织缺陷和不均匀性。其微观组织如图 1 所示, 为 γ 相和 α_2 相片层相间形成的全片层组织。高温腐蚀实验所用试样尺寸为 10 mm×8 mm×1 mm, 经砂纸打磨并抛光后, 在丙酮中进行超声清洗。

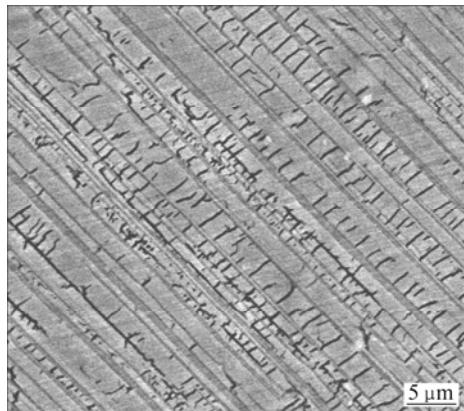


图 1 Ti-48Al-2Cr-2Nb 原始微观组织

Fig.1 Original microstructure of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy

1.2 高温腐蚀实验与高温氧化实验

Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的高温腐蚀实验在自行搭建的高温腐蚀实验系统中完成。如图 2 所示, 该系统构成主要由带有两个独立控温单元的高温管式炉和密闭的石英玻璃管组成, 实验过程中石英管 I 部内放入

混合盐, 石英管 II 部内放入试样, 并向石英管中通入空气。通过控制炉 I 的温度可调节石英管 I 部中熔融盐的饱和蒸气压, 结合调节空气通入的流速可进一步控制腐蚀气氛中熔融盐的浓度, 混合均匀的腐蚀气氛将由通入的空气从石英管 I 部带入石英管 II 部, 从而保证试样区域腐蚀性气氛的均匀性和稳定性。试样的腐蚀环境温度则由炉 II 控制。

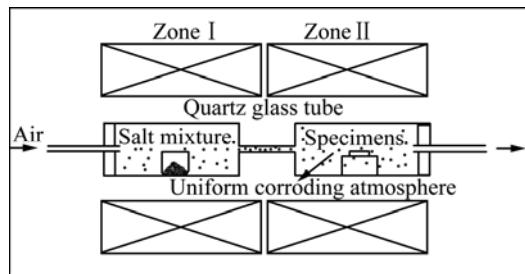


图 2 高温腐蚀实验系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of high temperature corrosion testing system

高温腐蚀实验在 800 °C 的 75% Na_2SO_4 +25% $NaCl$ 的混合熔融盐中进行, 每隔一定时间取出试样, 自然冷却至室温后用精度达 10⁻⁵ g 的精密天平测量试样增重, 根据不同时间高温腐蚀后试样的单位面积质量变化绘制氧化动力学曲线。同时, 还在 800 °C 下对相同状态的合金试样进行了高温氧化实验, 与高温腐蚀试样进行对比。高温腐蚀实验后, 采用扫描电镜(SEM)观察高温腐蚀试样的表面形貌, 并采用能谱(EDS)与 X 射线衍射仪(XRD)相结合的方法分析表面氧化腐蚀膜层的组成与结构; 高温熔融盐对合金内部微观组织的选择性腐蚀路径则通过对高温腐蚀试样截面的 SEM 微观形貌观察进行研究。

2 结果与讨论

2.1 高温腐蚀氧化动力学测试结果与分析

在 800 °C 的 75% Na_2SO_4 +25% $NaCl$ 混合熔融盐中对 γ -TiAl 合金进行高温腐蚀实验, 并在同一温度下进行了高温氧化实验。通过测量和计算绘制上述两种环境下合金的氧化动力学曲线(见图 3), 并进行了分析比较。结果显示, 在高温空气环境及熔融盐腐蚀性环境下, 合金的氧化动力学曲线均基本符合直线型变化规律, 但在高温条件下, 熔融盐气氛在一定程度上加速了 γ -TiAl 基合金的氧化过程, 在氧化曲线上表现为单位面积质量增量的增加以及动力学曲线斜率的增加。

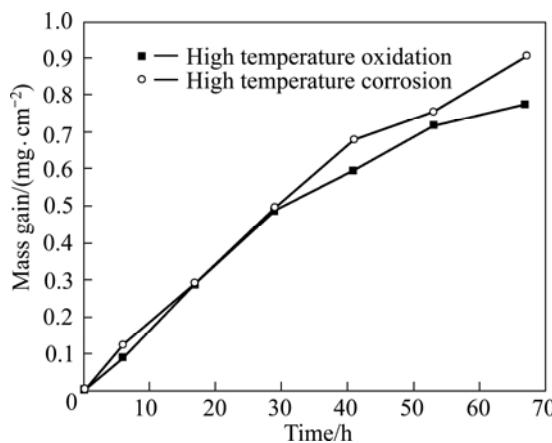


图3 γ -TiAl合金在800 °C下混合熔融盐环境及800 °C氧化环境中的氧化动力学曲线

Fig.3 Kinetic curves of γ -TiAl alloy in molten salts environment at 800 °C and high temperature oxidation environment at 800 °C

2.2 高温腐蚀氧化产物及其结构

为了确定 γ -TiAl合金在经历高温腐蚀性环境后表面形成的氧化腐蚀产物成分与结构，并试图进一步弄清合金氧化腐蚀的化学过程，对高温腐蚀试样表面进行了XRD宏观测试分析与扫描电镜能谱微观成分分析。图4所示为不同时高温腐蚀试样的表面XRD谱。从图4中可以看出：氧化腐蚀膜层的组成主要是金红石结构(四方晶系)的 TiO_2 和 $\alpha-Al_2O_3$ ；腐蚀试样表面的局部区域存在盐类 $NaCl$ ，这可能是在高温腐蚀结束后，熔融盐气流在试样表面沉积所致，但是含量很低，分布很不均匀。此外，鉴于X射线探测深度以及短时腐蚀试样表面氧化腐蚀膜层的局部剥落等原因，XRD谱中普遍存在强度较高的 γ -TiAl特征峰。然而，在经历不同时间高温腐蚀的合金试样表面，均未发现基体合金与熔融盐直接反应生成的氧化腐蚀产物，由此可以推测熔融盐腐蚀性气氛主要是通过参与氧化腐蚀过程中的中间反应，从而对 γ -TiAl合金氧化过程产生影响的。

图5所示为 γ -TiAl合金在800 °C、75% Na_2SO_4 +25% $NaCl$ 熔融盐环境中高温腐蚀53h后的表面形貌。由图5可以看出，合金表面被大小不等的粒状物质所覆盖。能谱分析表明：图5中上层体积较大、形状接近四方体的颗粒物以 TiO_2 为主，而下层体积较小、形状接近球状的颗粒物则为 TiO_2 与 Al_2O_3 的混合物；在腐蚀时间小于53 h的试样表面却均未发现类似的大块 TiO_2 颗粒物。由此可见，腐蚀初期的主要腐蚀产物为球形小颗粒状的 TiO_2 与 Al_2O_3 混合物，而腐蚀后期则

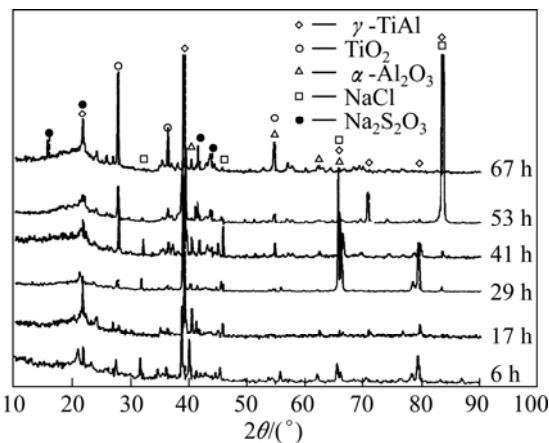


图4 800 °C高温熔盐腐蚀试样表面XRD谱

Fig.4 XRD patterns of specimen surfaces after high temperature corrosion with molten salts at 800 °C

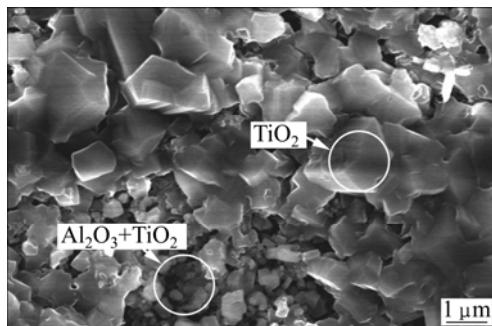


图5 γ -TiAl合金在800 °C的混合熔融盐环境中高温腐蚀53 h后的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of γ -TiAl alloy after high temperature corrosion with molten salts at 800 °C for 53 h

会形成四方体状的大块 TiO_2 颗粒物，这不仅与上述XRD宏观分析结果相一致，而且也与金光熙等^[20]有关TiAl腐蚀产物断面成分分析的报道结果一致。

2.3 高温腐蚀环境对合金微观组织的选择性腐蚀及其机理

全片层 γ -TiAl合金为典型的两相组织合金，高温熔融盐腐蚀性环境对其微观组织的影响将有可能直接影响合金在服役环境下的力学性能和抗氧化性能。因此，通过对合金表面腐蚀微观形貌及内部微观组织腐蚀路径的扫描电镜观察，研究了高温腐蚀环境下全片层 γ -TiAl合金的腐蚀形态和腐蚀路径，并分析了其机理。

图6(a)所示为 γ -TiAl合金在800 °C、75% Na_2SO_4 +25% $NaCl$ 熔融盐环境中高温腐蚀17 h后的表面微观形貌。由图6(a)可以看出，高温腐蚀试样表面主要由

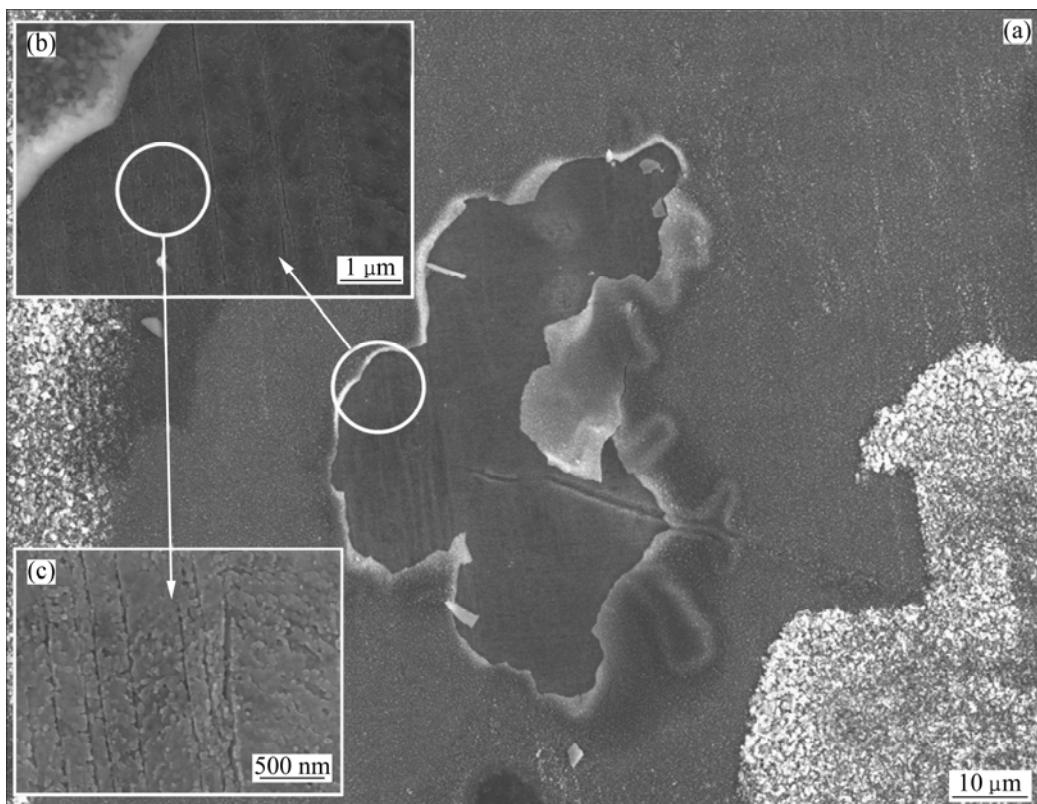


图 6 γ -TiAl 合金在 800℃下混合熔融盐环境中 17 h 后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of γ -TiAl alloy after high temperature corrosion with molten salts at 800 °C: (a) For 17 h; (b) Local amplification of (a); (c) Local amplification of (b)

颗粒状氧化腐蚀产物堆积形成多层结构的氧化腐蚀膜层，并在局部区域存在外层氧化腐蚀产物剥落的现象，但剥落部位数量不多且尺寸较小(见图 6(a))。究其原因，可能是由于熔融盐腐蚀性气氛参与氧化腐蚀过程的中间反应，产生的气体产物明显降低了氧化膜层的黏着性，从而将表层氧化膜撑破造成的。进一步观察氧化膜层剥落处的内部微观形貌(见图 6(b))，发现基本呈现基体合金的片层组织形貌，说明高温腐蚀环境对合金两相组织存在明显的选择性腐蚀，即优先腐蚀抗氧化性能较差的 α_2 相。由于 α_2 相的 Ti 含量较高，因此在氧化腐蚀过程中主要生成粘附性较差的 TiO_2 ，脱落后在 α_2 片层处形成腐蚀凹坑；而耐氧化性较高的 γ 片层处则主要形成具有高粘附性和保护性的 Al_2O_3 ，氧化产物的不断堆积使该处最终形成凸起的微观形貌。此外，在 γ 片层内部还可观察到与片层界面呈一定角度的腐蚀凹坑(见图 6(c))，这可能是熔融盐气氛的腐蚀对 γ 片层中不同取向的 γ 相结构也具有选择性的结果。

图 7 所示为 γ -TiAl 合金在 800 °C 的 75% Na_2SO_4 +

25% $NaCl$ 熔融盐环境中高温腐蚀 67 h 后的截面形貌。从图 7 可以看出，熔融盐腐蚀性气氛对合金内部微观组织的腐蚀路径。从图 7(b)中可以清晰地看到：高温腐蚀路径首先沿 α_2 与 γ 相界面进入合金内部组织，并随后优先腐蚀 α_2 相。这可能是由于 S、Cl 等原子向组织内部侵入并参与氧化腐蚀过程中间反应而引发的合金内氧化^[7]。此外，在腐蚀时间为 41 h 的高温腐蚀试样截面微观形貌中，除发现沿 α_2 与 γ 相界面侵入内部组织的腐蚀路径外(见图 8(a))，还发现了沿 γ 片层内部侵入的腐蚀路径(见图 8(b))。结合在图 6(c)中观察到的与 γ 片层界面呈一定角度的腐蚀凹坑，可以初步判断：该腐蚀路径可能是沿着某种微观界面发生的，而这些存在于 γ 片层内部的亚结构很有可能是不同取向 γ 相之间的界面，且高温熔融盐腐蚀性环境对不同取向的 γ 相也存在选择性腐蚀，但该现象具体形成和存在的原因还需进一步的实验和分析。

结合上述对不同时间高温腐蚀试样的表面形貌及内部微观组织形貌的观察与讨论，分析发生选择性腐蚀的主要原因如下：首先，实验所用的 TiAl 合金为全

片层组织,由于 α_2 与 γ 两相片层组织的成分及结构迥异,其物理化学性质也存在明显差异,尽管从热力学角度来说Al原子相比于Ti原子更易发生氧化,但是在氧化的动力学过程中,Ti原子却具有更高的活度和扩散速度,因而高Ti含量的 α_2 相相比于 γ 相具有较低的抗氧化性能,且主要形成粘附性较差的 TiO_2 氧化产物;其次,熔融盐环境中的腐蚀性物质(含S、Cl)将优先从相界面等薄弱部位扩散进入合金内部组织,加速合金组织的氧化过程,并尤其加速了 α_2 相的氧化腐蚀,从而使两相组织在抗氧化性能上的差异进一步凸显。此外,熔融盐腐蚀气氛参与氧化中间反应,也可能在某种程度上降低了氧化膜层与基体合金的结合力,在某些部位造成氧化膜层的破裂,影响了氧化膜层的致密性和保护性。

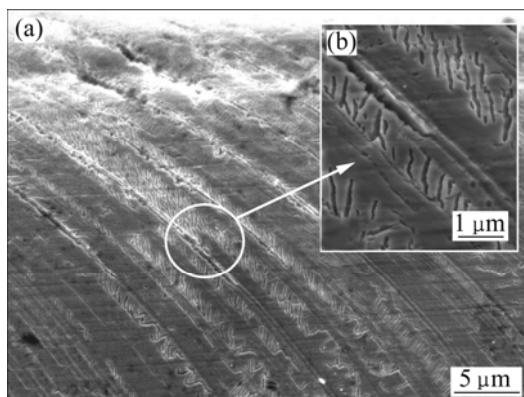


图7 γ -TiAl合金在800 °C的混合熔融盐环境中高温腐蚀67 h后的截面形貌

Fig.7 Cross-section morphologies of γ -TiAl alloy after high temperature corrosion with molten salts at 800 °C: (a) For 67 h; (b) Local amplification of (a)

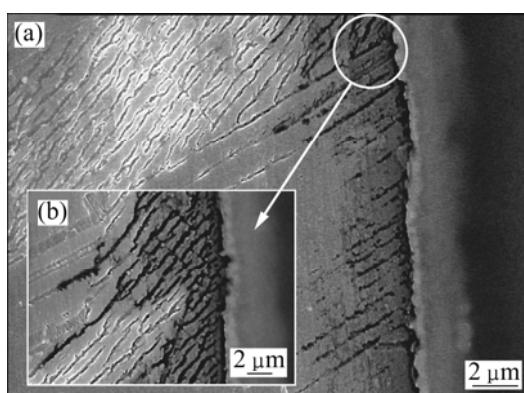


图8 γ -TiAl合金在800 °C混合熔融盐环境中41 h后的截面形貌

Fig.8 Cross-section morphologies of γ -TiAl alloy after high temperature corrosion with molten salts at 800 °C: (a) For 41 h; (b) Local amplification of (a)

3 结论

1) γ -TiAl合金在800 °C的75% Na_2SO_4 +25% $NaCl$ 的混合熔融盐环境下,其腐蚀产物为 TiO_2 和 Al_2O_3 ,没有发现合金与熔盐的直接反应产物。

2) 高温熔融盐环境对合金内部两相组织存在明显的选择性腐蚀,即腐蚀路径沿相界面进入合金内部,并优先腐蚀 α_2 相片层及 γ 相片层中的某些亚结构。

3) 合金片层组织中 α_2 相及 γ 相抗氧化性能的差异,以及熔融盐环境中的腐蚀性气氛参与氧化中间反应并加速合金氧化过程是产生选择性腐蚀的主要原因。

REFERENCES

- [1] LASALMONIE A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines[J]. *Intermetallics*, 2006, 14: 1123–1129.
- [2] DIMIDUK D M. Systems engineering of gamma titanium aluminides: Impact of fundamentals on development strategy[J]. *Intermetallics*, 1998, 6: 613–621.
- [3] YE H Q. Recent developments in Ti_3Al and $TiAl$ intermetallics research in China[J]. *Material Science and Engineering A*, 1999, 263: 289–295.
- [4] 曾潮流, 张鉴清, 李东. Ti_3Al 金属间化合物的熔盐热腐蚀[J]. *材料科学进展*, 1993, 7(5): 376–379.
ZENG Chao-liu, ZHANG Jian-qing, LI Dong. Hot corrosion of Ti_3A intermetallic compound[J]. *Materials Science Progress*, 1993, 7(5): 376–379.
- [5] 曾潮流, 张鉴清, 李东. Ti-Al系金属间化合物的高温热腐蚀[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1994, 14(4): 265–270.
ZENG Chao-liu, ZHANG Jian-qing, LI Dong. Molten sulfate induced hot corrosion of titanium aluminides[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1994, 14 (4): 265–270.
- [6] 曾潮流, 张鉴清, 吴建生, 邱国华, 李东. 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, QIU Guo-hua, LI Dong. Effects of alloying elements on corrosion resistance of Ti_3Al intermetallic compound[J]. *Science and Protection Technology*, 1995, 7 (1): 29–34.
- [7] YAO Z, MAREK M. NaCl-induced hot corrosion of a titanium aluminide alloy[J]. *Material Science and Engineering A*, 1995, 192/193: 994–1000.
- [8] WANG W J, LIN J P, WANG Y L, ZHANG Y, CHEN G L. Isothermal corrosion $TiAl-Nb$ alloy in liquid zinc[J]. *Materials*

- Science and Engineering A, 2007, 452–453: 194–201.
- [9] LIU Zhen-yu. Oxidation behavior of TiAl(Cr, Ag) at 900 °C in water vapor[J]. Intermetallics, 2004, 12: 459–468.
- [10] IZUMI T. Sulfidation properties of TiAl-2 at.% X (X=Si, Mn, Ni, Ge, Y, Zr, La and Ta) alloys at 1 173 K and 1.3 Pa sulfur pressure in an H₂S-H₂ gas mixture[J]. Intermetallics, 2002, 10: 353–360.
- [11] DELGADO-ALVARADO C. A study of the corrosion behavior of gamma titanium aluminide in 3.5wt% NaCl solution and seawater[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 3732–3741.
- [12] GAO Q. Corrosion behavior of intermetallic compound of TiAl-5Nb in molten LiCl-Li₂O[J]. Material Letters, 2005, 59: 2052–2058.
- [13] HARUNA T. Environment-assisted cracking of gamma titanium aluminide in aqueous sulfate solutions[J]. Material Science and Engineering A, 2002, 329/331: 745–749.
- [14] DELGADO-ALVARADO C, SUNDARAM P A. A study of the corrosion behavior of gamma titanium aluminide in 3.5wt% NaCl solution and seawater[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 3732–3741.
- [15] ZHANG K, GAO W, LIANG J. Molten salt vapor corrosion of Ti-Al-Ag intermetallics[J]. Intermetallics, 2004, 12: 539–544.
- [16] BACOS M P. Effects of exposure at 700 °C on RT tensile properties in a PM γ -TiAl alloy[J]. Intermetallics, 2006, 14: 1143–1150.
- [17] ZELLER A, DETTENWANGER F, SCHUTZE M. Influence of water vapour on the oxidation behaviour of titanium aluminides[J]. Intermetallics, 2002, 10(1): 59–72.
- [18] ZHANG K. Hot corrosion behaviour of Ti-Al based intermetallics[J]. Material Letters, 2002, 57: 834–843.
- [19] ZHANG K. Molten salt vapour corrosion of Ti-Al-Ag intermetallics[J]. Intermetallics, 2004, 12: 539–544.
- [20] 金光熙, 乔利杰, 高克伟, KIMURA T, HASHIMOTO K, 褚武扬. 显微组织对 TiAl 合金热腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 210–215.
- JIN Guang-xi, QIAO Li-jie, GAO Ke-wei, KIMURA T, HASHIMOTO K, CHU Wu-yang. Effect of microstructure on hot corrosion behavior of TiAl intermetallics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 210–215.

(编辑 何学锋)