

NH₄F 溶液化学处理对 γ -TiAl 抗高温氧化性能的影响

唐光泽^{1,2}, 孙科文³, 马欣新², 刘文静³

- (1. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001;
2. 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001;
3. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用 NH₄F 溶液对 γ -TiAl 合金进行表面氟化处理, 以提高 TiAl 合金的抗高温氧化性能。分别研究经过氟化处理和未处理试样在 850 和 900 °C 时的高温氧化行为及 NH₄F 溶液浓度对合金氧化层组织结构的影响。结果表明, 经过 NH₄F 溶液处理 TiAl 合金高温氧化层的组织比未处理合金更加致密, 高温氧化抗力高于未处理合金的。850 °C 氧化时, TiAl 合金氧化抗力随 NH₄F 溶液浓度的增高而增加; 900 °C 氧化时, TiAl 合金氧化后的质量增量不随 NH₄F 溶液浓度增加而改变。

关键词: γ -TiAl 合金; 高温氧化; 氟化处理; 组织结构

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effects of NH₄F solution dipping treatment on high temperature oxidation behaviors of γ -TiAl alloy

TANG Guan-ze^{1,2}, SUN Ke-wen³, MA Xin-xin², LIU Wen-jing³

- (1. National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
3. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The surface of γ -TiAl alloy was treated by dipping into NH₄F solution to improve the high temperature oxidation resistance of this alloy. The high-temperature oxidation behaviors and the effect of solution concentration on the microstructure of oxide layer were investigated at 850 and 900 °C, respectively. The results show that the high-temperature oxidation layer of the treated alloy is more compact than that of the untreated alloy, and a higher oxidation resistance of the treated alloy is obtained. The oxidation resistance of the treated alloy increases with the increase of NH₄F solution concentration at 850 °C, while the mass gain of the alloy after oxidation is independent of the NH₄F solution concentration at 900 °C.

Key words: γ -TiAl alloy; high-temperature oxidation; fluorinated treatment; microstructure

γ -TiAl 合金的密度低、比强度和比刚度高, 在高温下兼具陶瓷的强度和金属韧性, 是航空航天理想高温结构材料。但是, 当 γ -TiAl 合金服役温度超过 850 °C 后, 合金会发生严重氧化而失效, 制约了 γ -TiAl 合

金在高温领域的应用。目前, 改善 γ -TiAl 合金抗高温氧化能力的方法主要是表面涂层和合金化两种^[1-3], 这两种技术都能有效地提高 γ -TiAl 合金的高温氧化抗力, 但是都存在一定的不足。表面涂层法的主要技术

难点在于涂层与基体热膨胀系数不匹配,在长时间使用后涂层和基体会发生剥落和高温下元素互扩散,形成界面硬脆的析出相和 Kirkedall 孔洞,导致工件疲劳失效;而合金化往往在提高抗氧化性的同时导致其他性能(如密度和强度等)下降,使 γ -TiAl 合金的综合性能不能兼顾。

研究发现,通过在 γ -TiAl 合金表面涂覆一层氯化物或者进行表面氯化处理,可以在高温氧化时诱发,优先形成一层连续的氧化铝层,极大地提高 γ -TiAl 合金的高温氧化抗力^[4-6]。但是,进一步研究发现,由氯化处理形成的氧化铝阻挡层与 γ -TiAl 合金基体的结合力较弱,氧化层和基体界面处存在孔洞和裂纹等缺陷,在经历一段时间高、低温氧化循环后会发​​生剥落失效,失去保护作用^[7-8],这就限制了氯化处理技术在 γ -TiAl 合金上的应用。近几年来,德国的一些研究小组发现,表面经过氟化处理的 γ -TiAl 合金在高温氧化时同样也能生成一层连续、致密、具有很强氧化抗力的氧化铝保护层^[9-10],而且该氧化铝层与 γ -TiAl 合金基体之间具有极强的结合力,可以经受 1 a 的循环氧化不剥落^[11]。上述结果表明,表面氟化处理是一种极具潜力的 γ -TiAl 合金表面处理技术。目前,研究得较多的 γ -TiAl 合金表面氟化处理工艺是离子注入和 HF 表面处理^[9-10,12-14]。离子注入处理需要复杂的设备,且处理的工件尺寸和数量受真空室限制;而 HF 溶液处理虽然工艺简单,但是 HF 溶液腐蚀性较强,对环境和人体都有潜在的危害。因此,开发一种新型具有工业大规模应用潜力的氟化处理工艺是目前 γ -TiAl 合金氟化处理技术研究的重点。 NH_4F 具有价格便宜、腐蚀性小、对人体无害等优点,是一种理想的 γ -TiAl 合金氟化处理试剂。本文作者主要研究经不同浓度 NH_4F 溶液处理的 γ -TiAl 合金在 850 和 900 °C 的氧化动力学过程 and 对应氧化层的微观组织。

1 实验

实验材料选用工业用 γ -TiAl 合金,试样加工成 15 mm × 15 mm × 2 mm 的片状样品,表面经砂纸打磨后的机械抛光。抛光后的试样用丙酮清洗 3 次。试样分别用不同浓度 NH_4F 稀溶液浸泡, NH_4F 溶液浓度为 0.01、0.05 和 0.1 mol/L,浸泡时间为 20 s,然后,用蒸馏水清洗试样,去除表面残留的盐,最后用热风吹干。氧化温度分别为 850 和 900 °C,氧化时间为 10~100 h,冷却方式为空冷,用精度为 1 mg 天平称量氧化前、后试样的质量,试样的质量增量除以总面积获得单位

面积的质量增量。

用 X 射线光电子谱仪分析氟化层的元素浓度深度分布和化学态演化;用日本 Hitachi 公司生产的附带能谱的 S-570 型扫描电镜对试样氧化层表面和截面的形貌及元素分布进行分析。

2 结果与讨论

2.1 经 NH_4F 溶液浸泡后试样的成分及化学态分析

图 1 所示为经 0.01 mol/L NH_4F 溶液浸泡后 γ -TiAl 合金氟化层成分深度分布。合金表面氟元素的摩尔分数达到 67%,溅射时间达 250 min 后仍然有 10 %F(摩尔分数)存在,表明在 γ -TiAl 合金表面已经形成一层氟化物层。

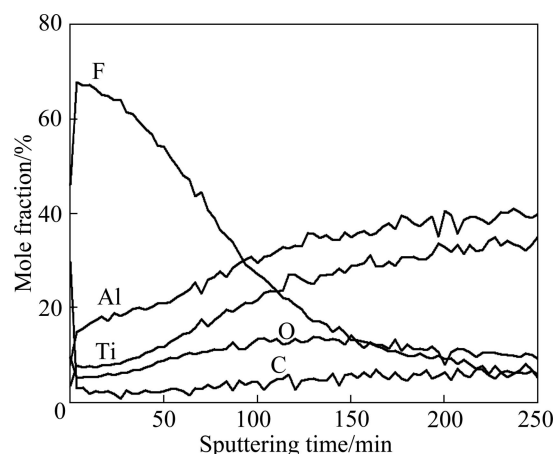


图 1 经 NH_4F 溶液处理后 γ -TiAl 合金成分深度分布

Fig.1 Element depth profiles of TiAl alloy treated by NH_4F solution

图 2(a)和(b)所示为经 0.01 mol/L NH_4F 溶液浸泡后 γ -TiAl 合金中铝和钛元素的化学态组成及其在深度方向的变化规律。由图 2 可知,对于铝元素,除了最表层是氧化铝以外,其化学态以氟化铝为主;而对于钛元素,其化学态为氧化钛和氟化钛的混合形式。

图 1 所示的浓度分布曲线表明,当溅射 100 min 后,氟的摩尔分数约为 30%。而由图 2 可知,当溅射时间达 60 min 后,钛和铝元素只有单质元素对应的峰,没有氟化物峰存在,表明此时溅射已经达到 γ -TiAl 合金基体。产生此现象的原因在于测试样品表面存在高低起伏,在离子枪溅射剥蚀过程中,突起部分溅射速率快,且对凹陷部分溅射产生屏蔽作用,因此,突起部分溅射速率远大于凹陷部分的,两部分溅射速率的差异导致当突起部分氟化层被溅射后,凹陷部分氟

化层仍存在。溅射 60 min 后, XPS 检测到的氟信号来源于凹陷部分的氟化层。由图 1 可知, 氟化层表面氟浓度远大于钛和铝元素的浓度, 因此, 凹陷部分产生的钛和铝信号强度相对于突起部分钛和铝元素信号强度弱很多, 被噪声信号所掩盖, 因此, 在图 2 中没有出现相应的氟化物峰。

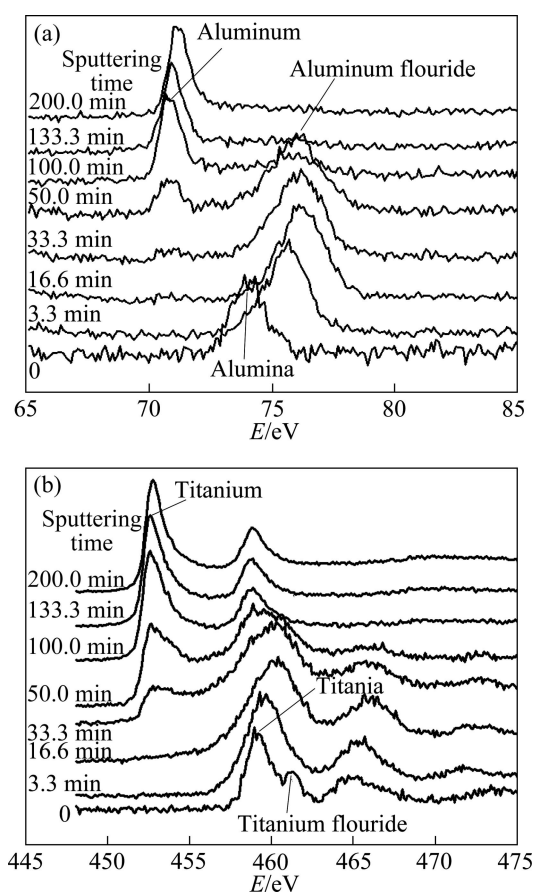


图 2 经 0.01 mol/L NH_4F 溶液处理后 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金中铝和钛元素化学态及其深度演化规律

Fig.2 Chemical states and their evolution with depth of Al and Ti elements in TiAl alloy after dipping into 0.01 mol/L NH_4F solution: (a) Al 2p; (b) Ti 2p

2.2 经 NH_4F 溶液浸泡后试样的氧化动力学过程分析

图 3(a)所示为原始 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金和经不同浓度 NH_4F 溶液浸泡后 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金在 850 °C 氧化时的动力学曲线。由图 3(a)可知, 在 850 °C 氧化时, NH_4F 溶液浓度对 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金氧化抗力的增强有很大影响, 随着 NH_4F 溶液浓度的增加, $\gamma\text{-TiAl}$ 合金氧化抗力提高: 当 NH_4F 溶液为 0.01 mol/L 时, $\gamma\text{-TiAl}$ 合金氧化 100 h 后的质量增量为 3.5 mg/cm^2 , 表现出与未处理试样的一致; 当 NH_4F 溶液浓度提高到 0.10 mol/L 时, $\gamma\text{-TiAl}$ 合金氧化 100 h 后的质量增量仅为 0.5 mg/cm^2 , 远低于未处理试

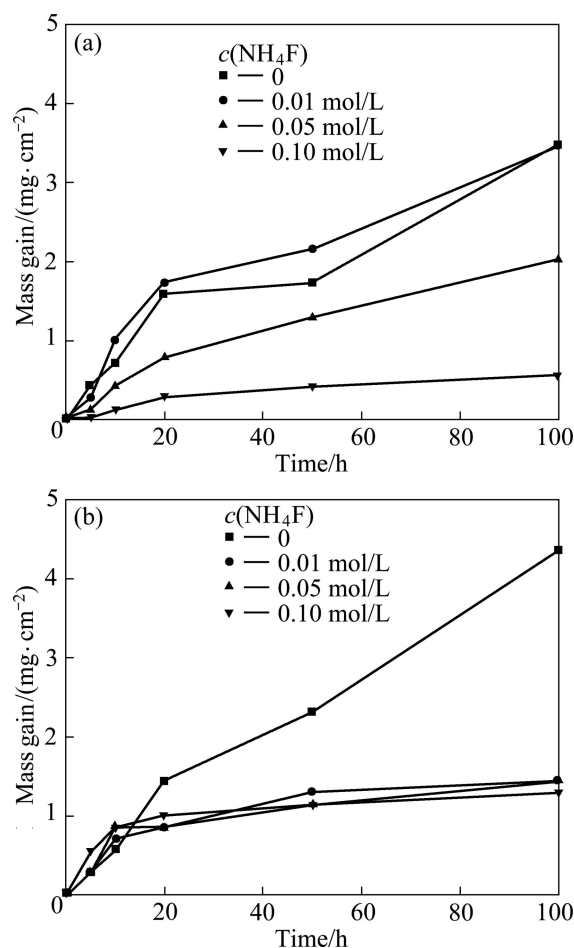


图 3 经 NH_4F 溶液浸泡后 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金在 850 和 900 °C 氧化时的动力学曲线

Fig.3 Oxidation kinetics curves of TiAl alloy treated by NH_4F solution at 850 (a) and 900 °C (b)

样的, 高温氧化抗力得到明显提高, 当氧化时间超过 20 h 后, 合金的质量增量趋于平缓, 氧化质量增量速率降低。

$\gamma\text{-TiAl}$ 合金经 NH_4F 溶液浸泡后, 在 900 °C 氧化时的动力学曲线如图 3(b)所示。原始试样的氧化速率远高于浸泡处理后试样的, 与 850 °C 时的氧化动力学曲线相比, NH_4F 溶液浓度的差别对合金抗氧化性的影响已经不明显。当氧化时间超过 10 h 后, 经 NH_4F 溶液浸泡处理后, 试样的氧化质量增加速率趋于平缓。氧化 100 h 后, 质量增量仅为 1.4 mg/cm^2 , 与其他氟化处理技术防护效果一致^[5]。

经过表面氟化处理的 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金氧化抗力的提高源自连续氧化铝层的形成, 氟化处理 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金氧化铝的形成源自表面挥发出来的氟化铝的氧化, 只有当氟化铝的挥发速率超过一个临界值后, 表面才能生成连续的氧化铝层。当连续氧化铝层生成之后, 合金氧

化的控制过程为氧在氧化铝阻挡层中的扩散, 氧扩散速度决定了氧化后质量增加的速度。由于氧在氧化铝层中的扩散速度极慢, 因此, 形成连续氧化铝层后, 合金氧化质量增量趋于平缓, 氧化速率急剧降低^[5-6]。

氟化铝的挥发速度与表面氟浓度和氧化温度有关。在 850 °C 氧化时, 经 0.01 mol/L NH_4F 溶液处理后 γ -TiAl 合金的氟化铝挥发少, 不足以生成连续氧化铝层, 因此, 不能有效提高 γ -TiAl 合金的氧化抗力。随着 NH_4F 溶液浓度的增加, γ -TiAl 合金表面氟浓度增加, 氟化铝的挥发速率增加, 有利于氧化铝的生成, 因此, 随着 NH_4F 溶液浓度的增加, γ -TiAl 合金的氧化抗力增加。当 NH_4F 溶液浓度增加到 0.1 mol/L 且氧化时间超过 20 h 后, 氧化速率急剧下降, 氧化后质量增加趋于平缓, 表明连续氧化铝层已经生成; 当氧化温度达 900 °C 时, 氟化铝的挥发速率大幅增加, 氧化铝层生成速度加快, 即使经 0.01 mol/L NH_4F 溶液处理的试样, 挥发出来的氟化铝也足够生成连续的氧化铝层, 氧化控制过程为氧在氧化铝层中的扩散, 因此, 经不同浓度 NH_4F 溶液处理的 γ -TiAl 合金在该温度下

氧化后的质量增加曲线基本一致, 与浓度无关。

2.3 氧化层组织分析

图 4(a)和(b)所示分别为未经处理的 γ -TiAl 合金在 850 和 900 °C 氧化 100 h 后氧化层横截面的 SEM 像, 图 4(c)和(d)分别为对应 A 和 B 处的局部放大 SEM 像。由图 4 可知, 未经处理的 γ -TiAl 合金在 850 和 900 °C 氧化 100 h 后的氧化层厚度分别约为 30 和 60 μm , 氧化层呈疏松多孔结构, 对氧扩散阻力较低, 因此, γ -TiAl 合金的高温氧化抗力较差。

图 5(a)~(c)所示分别为经浓度为 0.01、0.05 和 0.10 mol/L NH_4F 溶液处理后 γ -TiAl 合金试样在 850 °C 氧化 100 h 后横截面组织的 SEM 像。可知, 随着 NH_4F 溶液浓度增加, 经过处理的 γ -TiAl 合金氧化层厚度逐减小, 氧化层致密性增加, 阻挡氧向基体扩散的能力增强, γ -TiAl 合金氧化抗力增加。图 3 所示合金氧化动力学曲线表明, NH_4F 溶液浓度为 0.01 mol/L 时, 合金氧化后的质量增量与未处理试样的相当; 但是, 由图 5(a)可知, 经 0.01 mol/L NH_4F 溶液处理后, 合金的氧

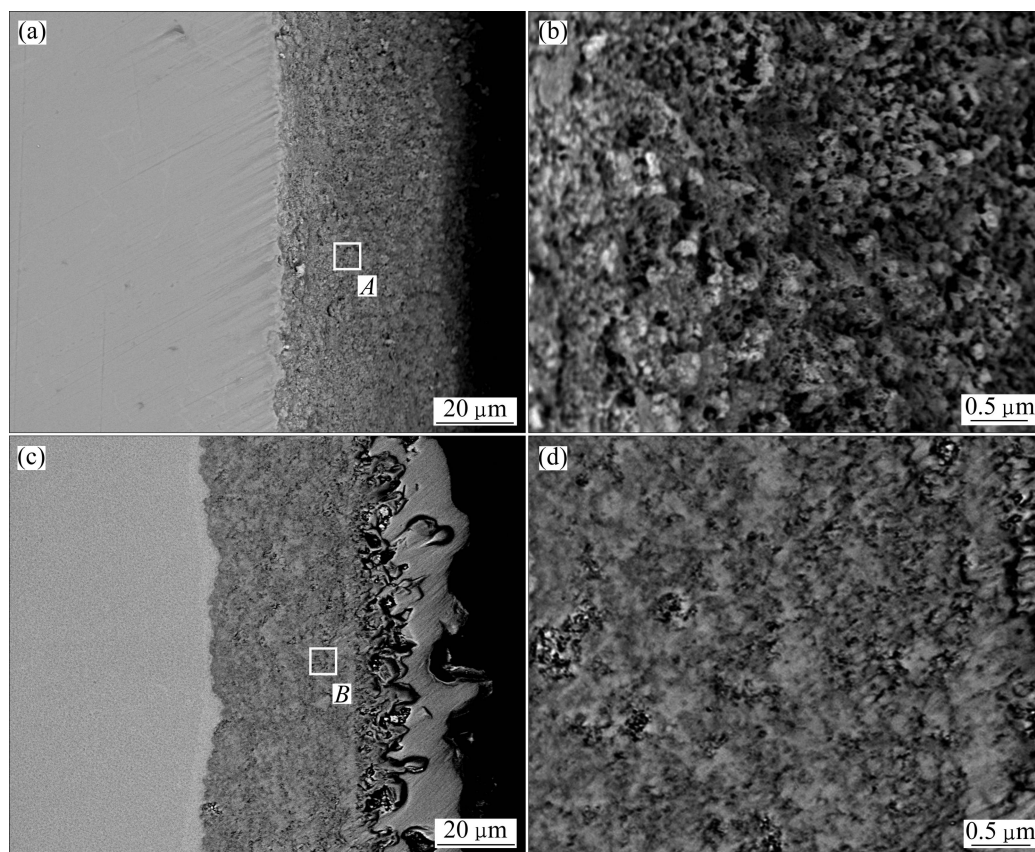


图 4 未经处理的 γ -TiAl 合金在不同温度氧化 100 h 后氧化层横截面的 SEM 像

Fig.4 SEM images of cross-section of untreated TiAl alloy oxide layer after oxidation at different temperatures for 100 h: (a) 850 °C; (b) 900 °C; (c) Enlargement of zone A in (a); (d) Enlargement of zone B in (b)

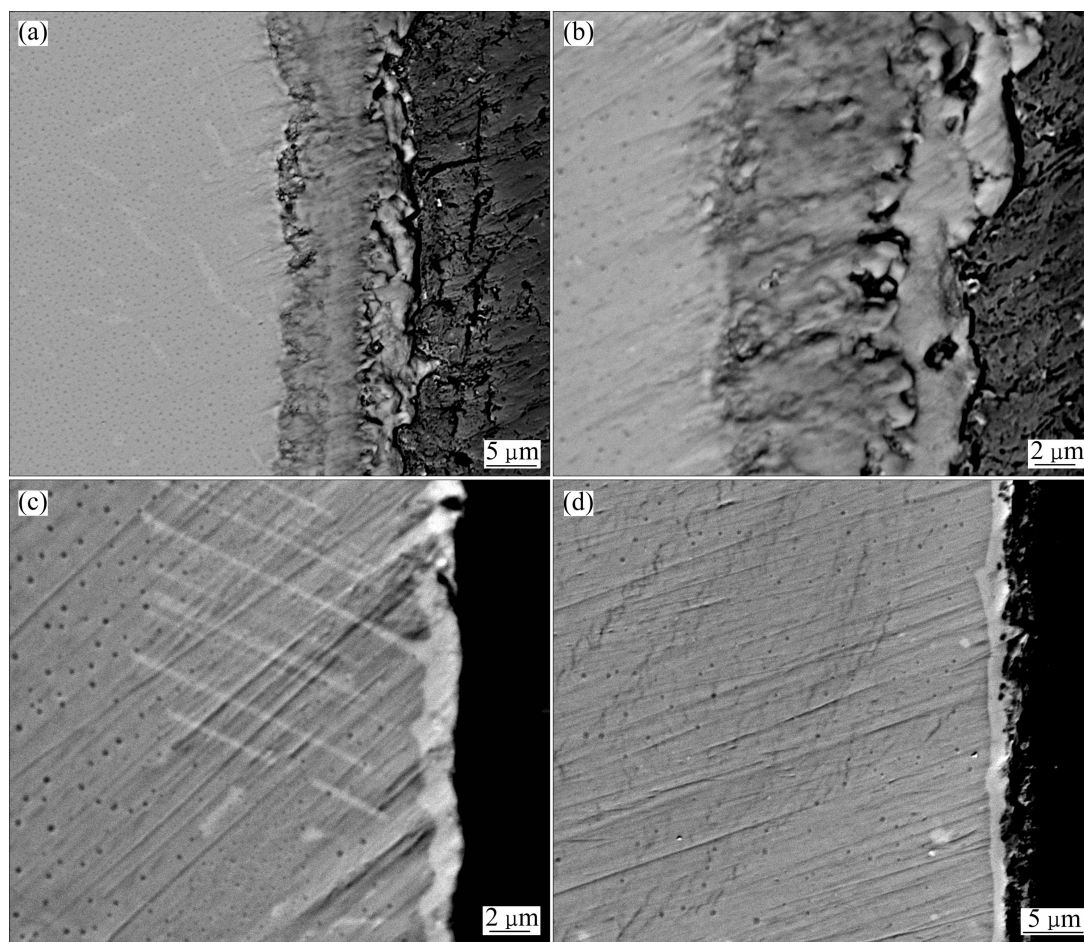


图 5 经不同浓度 NH_4F 溶液处理后 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金在不同温度氧化 100 h 氧化层截面的 SEM 像

Fig.5 SEM images of oxide layer cross-section of NH_4F solution treated TiAl alloy after oxidized at different temperatures for 100 h: (a) 0.01 mol/L, 850 °C; (b) 0.05 mol/L, 850 °C; (c) 0.10 mol/L, 850 °C; (d) 0.05 mol/L, 900 °C

化层厚度小于未处理试样的, 说明其氧化抗力大于未处理试样的。产生该矛盾的原因是在氧化过程中未处理试样的氧化层发生了局部脱落(在氧化动力学曲线上 20~60 h 时的质量增加平台也证实了该推断), 因此, 测得的氧化质量增量比实际的小, 而从 SEM 像观察到的是未发生脱落的氧化层, 该厚度反映的是真实氧化程度, 因此, 经 0.01 mol/L NH_4F 溶液处理后 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金的实际氧化抗力大于未处理合金的。图 5(d)所示为经浓度为 0.05 mol/L NH_4F 溶液处理后 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金试样在 900 °C 氧化 100 h 后横截面组织的 SEM 像, 该氧化层致密性很高, 有利于提高 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金的氧化抗力。

图 6 所示为经 0.01 mol/L NH_4F 溶液处理后试样在 850 °C 氧化 100 h 氧化层成分线扫描结果。由图 6 可知, 氧化层由外向内依次是氧化钛层、氧化铝层及氧化钛和氧化铝的混合层。该结果证实, 经 NH_4F 溶液处理

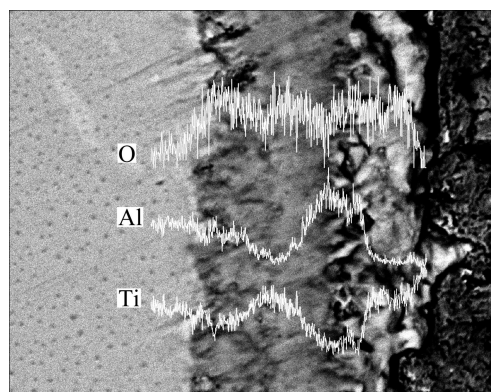


图 6 经 NH_4F 溶液处理后 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金高温氧化层元素沿深度方向的分布

Fig.6 Element depth profile of high temperature oxide layer of TiAl alloy treated by NH_4F solution

后 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金在高温氧化过程中会生成连续的氧化铝层。

3 结论

1) 经 NH_4F 溶液处理后, $\gamma\text{-TiAl}$ 合金表面生成氟化物层, 在氟化物层中铝元素以氟化铝形式存在, 而钛元素则是以氧化钛和氟化钛的混合物形式存在。

2) 经过 NH_4F 溶液处理的合金在 850 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 下的高温氧化抗力得到了提高: 在 850 $^{\circ}\text{C}$ 氧化时, 随着 NH_4F 溶液浓度增加, 合金抗氧化性能提高, 当溶液浓度为 0.1 mol/L 时, 氧化 100 h 后, 合金的质量增量为 0.5 mg/cm^2 , 为原始合金的 1/7; 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 氧化时, 合金的氧化抗力与 NH_4F 溶液浓度无关, 氧化 100 h 后合金的质量增量为 1.4 mg/cm^2 , 为原始合金的 1/3。随着氧化时间的增加, 氧化质量增加速度急剧降低。

3) 经 NH_4F 溶液处理后, 合金氧化层比未处理合金氧化层更加致密, 并且生成了连续的氧化铝层, 上述两个因素是经过 NH_4F 溶液处理 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金高温氧化抗力提高的原因。

REFERENCES

- [1] 贺志勇, 刘小萍, 王振霞, 徐重. $\gamma\text{-TiAl}$ 金属间化合物表面改性技术研究现状[J]. 材料导报, 2007, 21(2): 83–86.
HE Zhi-yong, LIU Xiao-ping, WANG Zhen-xia, XU Zhong. Current status of surface modification on $\gamma\text{-TiAl}$ intermetallics[J]. Materials Review, 2007, 21(2): 83–86.
- [2] 陈志勇, 黄因慧, 田宗军, 刘志东, 王东生. $\gamma\text{-TiAl}$ 合金表面高温抗氧化性工艺技术研究现状[J]. 热处理技术与装备, 2008, 29(1): 1–5.
CHEN Zhi-yong, HUANG Yin-hui, TIAN Zong-jun, LIU Zhi-dong, WANG Dong-sheng. Research states of high temperature oxidation resistance technology[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2008, 29(1): 1–5.
- [3] 席艳君, 王志新, 卢金斌. TiAl 基合金的高温氧化及其保护[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 82–85.
XI Yan-jun, WANG Zhi-xin, LU Jin-bin. High temperature oxidation and protection of TiAl alloy[J]. Materials Review, 2006, 20(5): 82–85.
- [4] 辛丽, 李铁藩, 李美栓, 周龙江. 氯对 TiAl 基合金高温氧化行为影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(3): 129–134.
XIN Li, LI Tie-fan, LI Mei-shuan, ZHOU Long-jiang. Effect of chlorine on oxidation of TiAl-based alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(3): 129–134.
- [5] SCHÜTZE M, SCHUMACHER G, DETTENWANGER F, HORNAUER U, RICHTER E, WIESER E, MÖLLER W. The halogen effect in the oxidation of intermetallic titanium aluminides[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 303–318.
- [6] DONCHEV A, GLEESON B, SCHÜTZE M. Thermodynamic considerations of the beneficial effect of halogens on the oxidation resistance of TiAl-based alloys[J]. Intermetallics, 2003, 11: 387–398.
- [7] XIN L, SHAO G, WANG F, TSAKIROPOULOS P, LI T. Improving high-temperature oxidation resistance of TiAl-based alloys by MnCl_2 surface treatment[J]. Intermetallics, 2003, 11: 651–660.
- [8] DONCHEV A, RICHTER E, SCHÜTZE M, YANKOV R. Improvement of the oxidation behaviour of TiAl-alloys by treatment with halogens[J]. Intermetallics, 2006, 14: 1168–1174.
- [9] ZHU Y C, LI X Y, FUJITA K, IWAMOTO N, MATSUNAGA Y, NAKAGAWA K, TANIGUCHI S. The improvement of the oxidation resistance of TiAl alloys by fluorine plasma-based ion implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 158/159: 503–507.
- [10] ZSCHAU H E, SCHÜTZE M, BAUMANN H, BETHGE K. Application of ion beam analysis for the control of the improvement of the oxidation resistance of TiAl at 900 $^{\circ}\text{C}$ in air by fluorine ion implantation and HF-treatment[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, 240: 137–141.
- [11] DONCHEV A, RICHTER E, SCHÜTZE M, YANKOV R. Improving the oxidation resistance of TiAl-alloys with fluorine[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 452: 7–10.
- [12] FUJITA K. Research and development of oxidation, wear and corrosion resistant materials at high temperature by surface modification using ion processing[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 196: 139–144.
- [13] ZSCHAU H E, SCHÜTZE M, BAUMANN H, BETHGE K. The time behaviour of surface applied fluorine inducing the formation of an alumina scale on gamma-TiAl during oxidation at 900 $^{\circ}\text{C}$ in air[J]. Intermetallics, 2006, 14: 1136–1142.
- [14] 唐光泽, 孙科文. 氟离子注入对 TiAlNb 合金高温氧化性能的影响[J]. 金属热处理, 2009, 34(7): 17–19.
TANG Guang-ze, SUN Ke-wen. Effect of fluorine ions implantation on high temperature oxidation resistance of TiAlNb alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34(7): 17–19.

(编辑 陈卫萍)