

Ti-22Al-26Nb 合金的高温氧化行为

张学军, 赵书彦, 高春香, 王 蕾, 王淑菊, 张 英

(沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘 要: 采用热重法研究 Ti-22Al-26Nb 合金在 800 和 900 °C 的高温氧化行为。利用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)对氧化膜的相组成和形貌进行分析。结果表明: 在氧化初期该合金遵循抛物线规律, 而 20 h 以后, 合金的氧化动力学符合直线规律。氧化后的产物主要由 TiO_2 、 AlNbO_4 和 Nb_2TiO_7 组成, 氧化膜出现了分层结构且氧化温度愈高, 分层愈明显。

关键词: Ti-22Al-26Nb; 高温氧化; Nb 的影响

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2183-04

在研制 TiAl 和 Ti_3Al 基合金时, 为了改善力学性能常常添加 Nb 元素, Nb 元素对合金的抗氧化性能产生影响, 因此开展对 Ti-Al-Nb 合金高温氧化行为的研究是很重要的。 Ti_3Al 基合金韧化机制的研究过程中, 发现随着 Nb 含量的增加, 会出现一种新相 Ti_2AlNb ^[1]。 Ti_2AlNb 基合金的研制已成为新材料领域的热点之一。其目标是代替 Inco718 合金作为宇航高性能发动机的涡轮盘材, 可减重 35%~40%, 从而提高航空发动机的推重比。 Ti_2AlNb 基合金是 Ti-Al 系金属间化合物合金中的一个新拓展出的能在 600~800 °C 范围内长时使用的更具实用前景的合金体系。

目前, 在 TiAl 和 Ti_3Al 基合金高温氧化行为及其机制以及提高抗高温氧化能力等方面已有不少的研究^[2~8]。本实验研究了 Ti-22Al-26Nb 合金在 800 和 900 °C 的氧化动力学行为、氧化膜的组成, 其结果可对 Ti_2AlNb 基合金高温氧化提供数据, 而且有利于进一步了解 TiAl 和 Ti_3Al 基合金的热稳定性。

1 实 验

实验所用合金为 Ti-22Al-26Nb, 试样切成 15 mm × 10 mm × 2 mm 的薄片, 用耐水砂纸连续打磨至 1200#, 再用丙酮、无水乙醇超声波分别清洗 15 min, 去离子水冲洗, 吹干备用。

将已经称重(Sartorius CP225D 电子天平, 精度 0.1 mg)并测知尺寸的试样放入马弗炉中, 氧化一定时间后取出, 冷却, 称重, 然后再放回炉中氧化, 即可

测得不同时刻的试样质量变化。本实验研究 Ti-22Al-26Nb 合金在 800 °C 和 900 °C 长期氧化 80 h 和 80 个循环氧化的动力学行为, 其中在炉中氧化 1 h, 取出冷却 15 min, 称为 1 个循环。实验后的试样用 XRD(BrukerD8 型)研究氧化物的组成, 用 SEM(JSM-6360LV 型)分析试样氧化后的表面, 用环氧树脂封样以保护氧化时形成的氧化物, 之后经金相预磨、抛光, 再用 SEM 分析试样氧化后截面形貌。

2 实验结果

2.1 氧化动力学曲线

图 1 是 Ti-22Al-26Nb 合金在空气中的氧化动力学曲线。图 1a 为 800 和 900 °C 的静态氧化动力学曲线, 图 1b 为 800 和 900 °C 循环氧化动力学曲线。合金氧化增重随温度升高而增加, 合金氧化初期动力学遵循抛物线规律, 20 h 后近似呈直线规律。合金在 800 和 900 °C 时的平均抛物线速率常数分别为 $5.43 \times 10^{-11} \text{ g}^2(\text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$ 和 $1.76 \times 10^{-10} \text{ g}^2(\text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$ 。两温度循环氧化时, 13 h 后开始出现氧化物的剥落, 之后合金继续被氧化, 再剥落, 再氧化, 尤其在 900 °C 时氧化 60 h 后, 合金失重明显, 动力学曲线出现了明显的下降趋势。

2.2 氧化膜物相分析

图 2 为合金在 800 和 900 °C 长期氧化后的 XRD 图谱。在两种温度下表面生成的氧化物基本一致, 主要由 TiO_2 (金红石)、 AlNbO_4 和 Nb_2TiO_7 组成, 只是 900 °C 时各氧化物衍射峰的强度明显比 800 °C 强。XRD

收稿日期: 2008-11-25

基金项目: 辽宁省高等学校科学研究项目(05L342)和沈阳化工学院博士科研启动基金(200603206)

作者简介: 张学军, 男, 1971 年生, 博士, 副教授, 沈阳化工学院应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142, 电话: 024-89383297, E-mail: xjzhang_syict@163.com

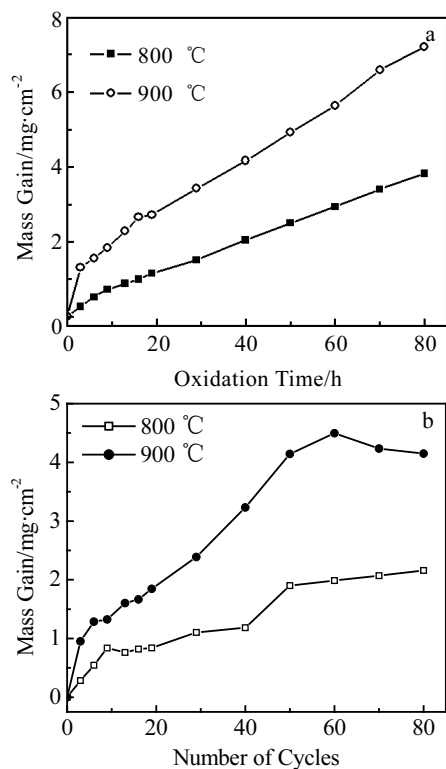


图 1 Ti-22Al-26Nb 合金在 800 和 900 °C 空气中的静态氧化动力学曲线和循环氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetics curves of Ti-22Al-26Nb alloy in air at 800 and 900 °C: (a) isothermal oxidation and (b) cyclic oxidation

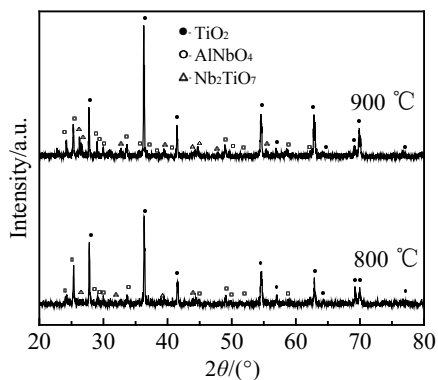


图 2 Ti-22Al-26Nb 合金在空气中 800 和 900 °C 氧化 80 h 后的表面 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the surface of Ti-22Al-26Nb alloy oxidized for 80 h at 800 and 900 °C in air

并没有检测到 Al₂O₃ 的存在, 说明合金中 Al 的浓度不足以在表面氧化形成 Al₂O₃ 保护层。

2.3 表面和截面形貌

图 3 为合金静态氧化 80 h 后的表面和截面形貌。图 3a, 3b 分别为 Ti-22Al-26Nb 合金在 800 °C 氧化后的表面和截面形貌; 图 3c, 3d 分别为合金在 900 °C

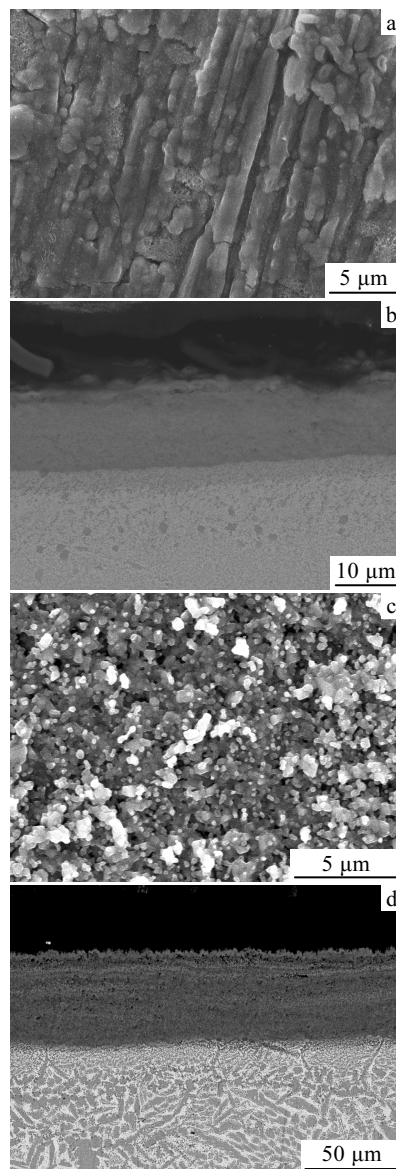


图 3 Ti-22Al-26Nb 合金在 800 和 900 °C 空气中氧化 80 h 后的表面和截面形貌

Fig.3 Surface (a,c) and cross sectional (b,d) morphologies of Ti-22Al-26Nb alloy after 80 h isothermal oxidation in air: (a,b) 800 °C and (c,d) 900 °C

氧化后的表面和截面形貌。合金氧化后表面都有氧化物颗粒出现。800 °C 氧化后基体表面的氧化物沿磨痕生长, 氧化物发生剥落并有裂纹生成 (图 3a)。截面图也表明生成的氧化物疏松, 分层不明显 (图 3b)。900 °C 氧化后基体表面的氧化物颗粒粗大, 呈雪花状, 也发生了剥落 (图 3c)。从截面看氧化物分层较明显 (图 3d)。随着温度的升高, 生成的氧化物逐渐变厚, 800 °C 氧化物厚度为 10~15 μm, 而 900 °C 氧化物厚度大约 50 μm。同时对比基体氧化后的截面, 不同温度下氧化后基体内部显微组织发生变化, 白相增大。

图 4 是合金循环氧化后的表面形貌。与静态氧化比较, 表面氧化物基本一致。氧化过程中合金外表颜色经灰绿色、深灰色到个别部位析出乳黄色 TiO_2 , 800 °C 试样表面 60% 呈乳黄色, 而 900 °C 时 90% 呈乳黄色。两种温度下氧化 13 h 后都开始有物质剥落, 且温度愈高剥落的程度愈大。

图 5 为合金在氧化 80 h 后的截面形貌和元素线扫描。900 和 800 °C 氧化后的结果不同。800 °C 氧化分层不明显, 氧化物中 Ti、Nb、O 含量很高, 说明 TiO_2 和 Nb_2TiO_7 含量高, 而 AlNbO_4 含量低。900 °C 氧化物表面 Al 的含量较 800 °C 增加, 最外面是一层富 Al、Nb、O 层, 往里是很宽的贫 Al 带, 主要是 Ti 和 Nb 的氧化物以及 Al 和 Nb 的中间氧化物 AlNbO_4 , Ti 和 Nb 的氧化物分布于整个氧化层中。900 °C 时 AlNbO_4 的含量要比 800 °C 的多一些, 这也能从 XRD 图谱中体现出来。根据线扫描的结果, 白色区域层中富 Ti、 TiO_2 含量相对较多, 而其它灰色区域 Nb_2TiO_7 , AlNbO_4 含量高。

3 讨 论

合金氧化性能随合金元素含量的不同而不同, 尽管合金的高温氧化行为很复杂, 但通常仍以氧化动力学和氧化膜的组成变化来表征高温合金的抗氧化能力。

二元 Ti_3Al 基合金的室温塑性和韧性都很差。Nb 是 β 稳定元素, 对 Ti_3Al 的高温 β 相起稳定作用。 β 相在较低温度一般通过有序反应变成 B_2 结构的 β_0

相, 它具有较好的塑性。Nb 含量对 Ti-Al-Nb 系合金抗氧化性能有着显著的影响, 很多文献^[9~11]都指出, 在 Ti_3Al 基合金中添加 Nb 将有益于合金的抗氧化性能。Nb 的改善作用的机制大致可分为两个方面: 氧化膜成分的变化; 氧化膜缺陷的改善。也就是从热力

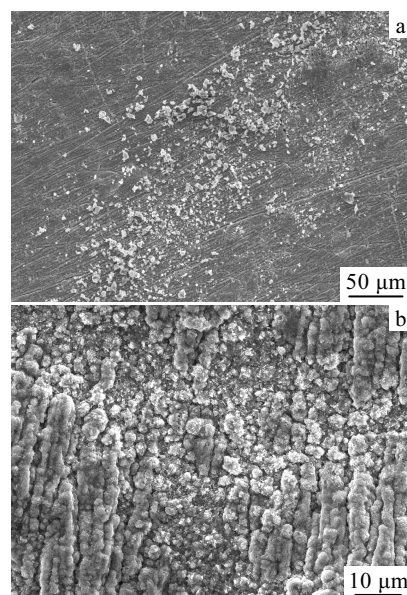


图 4 Ti-22Al-26Nb 合金在空气中 800 和 900 °C 循环氧化 80 次后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of Ti-22Al-26Nb alloy after 80 times cyclic oxidation in air at 800 °C (a) and 900 °C (b)

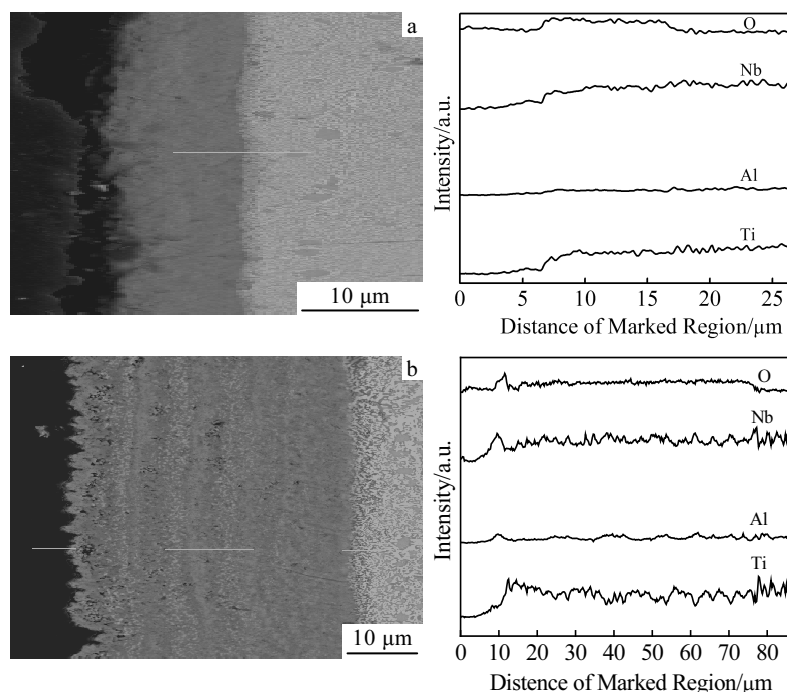


图 5 Ti-22Al-26Nb 合金在空气中 800 和 900 °C 氧化后截面形貌和元素线扫描

Fig.5 Cross-sectional morphologies and elemental line scan of Ti-22Al-26Nb alloy after oxidation in air at 800 °C (a) and 900 °C (b)

学和动力学两个方面的影响。虽然对添加 Nb 元素提高 TiAl 金属间化合物抗氧化性能有一些热力学和动力学的解释,但是迄今为止,从合金组成相和微观组织上讨论合金的抗氧化性能的论文很少。在合金中添加 Nb 被认为是提高 TiAl 基金属间化合物抗氧化性的有效办法。目前,对 Ti_2AlNb 基合金的高温氧化过程已经有不少研究,Nb 含量低时能起到很好的抗氧化作用,而含量高时抗氧化作用反而变低。

高温氧化时,Ti-22Al-26Nb 合金中 Al 的浓度不足以在表面氧化形成 Al_2O_3 防护层, AlNbO_4 的抗氧化性能虽然没有 Al_2O_3 好,但要比 TiO_2 和 Nb_2TiO_7 要强,因此它的生成对抗氧化性能来说还是比较有利的。 TiO_2 是一种 n 型半导体,高温下其增长主要受向外扩散的氧空位控制,受内在氧离子扩散影响。当 TiO_2 掺杂 Nb, Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} ,混合氧化物主要是含有不能限制氧气通过氧化层扩散的 TiO_2 (金红石),从而导致氧化物的快速增长,氧化速率从抛物线型转变成直线型。

4 结 论

1) Ti-22Al-26Nb 合金在 800 和 900 °C 氧化后氧化膜由 TiO_2 、 AlNbO_4 和 Nb_2TiO_7 组成。高温氧化时,合金中 Al 的浓度不足以在表面氧化形成 Al_2O_3 防护层。

2) Ti-22Al-26Nb 合金氧化后氧化膜具有分层的特征。

3) 合金在 800 和 900 °C 氧化后动力学曲线近似遵循抛物线-直线的规律。

参考文献 References

[1] Sun Yufeng(孙育峰), Cao Chunxiao(曹春晓), Yan Minggao

(颜鸣皋). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 1994, 14(2): 17

[2] Kasahara K. *Zairyo to Kankyo Corrosion Engineering*[J], 1998, 47(1): 29

[3] Wu Jun(吴 军), Jing Hemin(敬和民), Zhang Liwu(张立武). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2003, 15(1): 24.

[4] Tang Zhaolin(唐兆麟), Wang Fuhui(王福会), Wu Weitao(吴维弢). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1999, 9(1): 63

[5] Peng Chaoqun(彭超群), Huang Boyun(黄伯云), He Yuehui(贺跃辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(2): 93

[6] Xiao Gang(肖 刚), Huang Boyun(黄伯云), Qu Xuanhui(曲选辉). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 1996, 20(1): 50

[7] Zhang Bing(张 丙), Li Dong(李 东). *Journal of Shanghai Polytechnic University*(上海工业大学学报)[J], 1993, 14(6): 556

[8] Cheng Xiaoying(程晓英), Wan Xiaojing(万晓景), Shen Jianian(沈嘉年). *Chinese Journal of Material Research*(材料研究学报)[J], 2003, 17(1): 50

[9] Hui ren jiang, Mitsuji Hirohase, Yun Lu. *Scripta Materialia*[J], 2002, 46: 639

[10] Cheng Xiaoying(程晓英), Wan Xiaojing(万晓景), Shen Jianian(沈嘉年). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2002, 22(2): 69

[11] Xi Yanjun(席艳君). *Journal of Zhongyuan University of Technology*(中原工学院学报)[J], 2006, 17(1): 35

Oxidation Behavior of Ti-22Al-26Nb Alloy at High Temperatures

Zhang Xuejun, Zhao Shuyan, Gao Chunxiang, Wang Lei, Wang Shuju, Zhang Ying

(Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: High-temperature oxidation behavior of Ti-22Al-26Nb alloy was studied by thermogravimetry at 800 and 900 °C. X-ray diffraction (XRD) analysis and scanning electron microscopy (SEM) were employed to characterize the phase composition and morphology of oxide films. Results show that the oxidation of the alloy was parabolic at the transient stage, while it was approximately linear from 20 h to the end of the oxidation. Oxides mainly composed of TiO_2 , AlNbO_4 and Nb_2TiO_7 , and the oxide scale was stratified, which became more obvious with oxidation temperature increasing.

Key words: Ti-22Al-26Nb; high temperature oxidation; effect of Nb

Biography: Zhang Xuejun, Ph. D., Associate Professor, College of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, P. R. China, Tel: 0086-24-89383297, E-mail: xjzhang_syict@163.com