

微量元素添加对 Ti1100 合金的高温抗氧化及耐蚀性能影响

车晋达¹, 姜贝贝¹, 王 清¹, 董 闯¹, 陈国清¹, 张瑞谦²,
唐 睿², 徐 芬³, 孙立贤³

(1. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

(2. 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610213)

(3. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘 要: 利用固溶体合金中的“团簇加连接原子”模型解析了典型高温近 α -Ti 合金 Ti1100 的成分, 其团簇成分式为 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.3})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Mo}_{0.03}\text{Si}_{0.12})$ 。在此基础上, 采用相似元素替代原则设计了微量元素 Hf、Ta 和 Nb 添加的系列合金成分, 即 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ 。对该系列合金进行 950 °C, 1 h 固溶+560 °C, 6 h 时效处理, 然后进行组织结构、硬度、抗高温氧化及电化学腐蚀性能测试。结果表明, $\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15}$ 合金与参比合金具有相同片层 β 转变组织, 而在此基础上 Ta 和 Nb 的添加会使合金中产生大量等轴 α 组织; 但组织的改变对系列合金的显微硬度影响不大, 介于 3300~3700 MPa。650 °C 氧化 100 h 后系列合金均具有较强的抗氧化能力, 氧化增重小于 1.0 mg/cm², 而在 800 °C 氧化 100 h 后, 添加 Hf、Ta、Nb 元素的合金氧化增重明显低于 Ti1100 合金, 氧化层厚度为 23~27 μm , 且氧化层致密, 其中 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}\text{Ta}_{0.015}\text{Nb}_{0.015})$ 合金具有最优的抗高温氧化性能, 800 °C, 100 h 后的氧化增重仅为 2.6 mg/cm²。此外, 该系列合金在 3.5%NaCl 溶液中也具有较好的耐蚀性。

关键词: 近 α -Ti 合金; 合金设计; 微量元素; 高温氧化

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1471-07

高温近 α -Ti(hcp 六方结构)合金由于具有优异的高温抗氧化性和综合力学性能, 已成为现代工业必不可少的航空材料^[1,2]。为提升高温 Ti 合金的使用温度, 人们试图添加多种溶质元素共同合金化, 目前使用温度可达 600 °C 以上^[3], 其中应用较广泛的典型合金牌号主要有 Ti1100(Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si, 质量分数%, 下同)、Ti6242S(Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si)等。在这类合金中, 常加入的合金化元素主要有 hcp- α 稳定元素 Al, bcc- β 稳定元素 Mo、Nb、Si, 中性元素 Sn、Zr, 以及稀土元素 Y、Ce、Nd 等, 以获得在 hcp- α 固溶体基体上存在少量 bcc- β 相组织, 从而确保合金的高温力学性能^[4-7]。然而, 当合金在高温长期热暴露情况下会产生 α_2 -Ti₃Al 脆性相, 将显著降低合金的塑性和高温热稳定性^[8]。为使得多个共同添加的合金化元素合理匹配, 且保证高温 Ti 合金的结构稳定性, 人们提出了多种合金设计方法, 以用于指导多元高温近 α -Ti 合金的成分设计, 如 Al 当量法^[9]($\text{Al}_{\text{eq}}=1.0 \text{ Al}+0.33$

$\text{Sn}+0.17 \text{ Zr}+10.0 \text{ O}$), d 电子合金理论^[10], 电子浓度 e/a 控制法^[11], 以及 BP 神经网络法^[12]等。

对于固溶体合金, 其典型的特征就是溶质元素分布存在着化学短程序。高温近 α -Ti 合金虽为固溶体合金, 但目前还未从局域化学短程序角度来考量溶质元素的添加。在作者前期工作中, 借助化学短程序概念, 提出了固溶体合金的“团簇加连接原子”稳定结构模型, 用于多元合金化的固溶体合金成分设计^[13]。该模型将合金结构分为团簇和连接原子两部分, 其中团簇是以溶质为中心形成的最近邻配位多面体, 通常形成于存在强交互作用溶质与基体之间, 以代表溶质元素的化学短程序, 而与基体具有弱交互作用的溶质则位于团簇之间的间隙位置, 用于连接团簇。fcc (面心立方) 和 bcc (体心立方) 结构中的团簇分别为 CN12 团簇和 CN14 团簇, 团簇不同的堆垛模式可给出一个合金成分通式 $[\text{CN12}/14 \text{ 团簇}](\text{连接原子})_x$ (x 为连接原子的个数)^[13]。进而研究了团簇在 fcc 和 bcc 结构中的堆垛模

收稿日期: 2017-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助 (51171035, 51131002); 辽宁省自然科学基金 (2015020202); 国家国际科技合作专项 (2015DFR60370); 广西信息材料重点实验室基金 (161002-K)

作者简介: 车晋达, 男, 1991 年生, 硕士生, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84708615, E-mail: 773574604@qq.com

式,发现团簇最密堆垛时对应的连接原子个数分别为 $x=3(\text{fcc})$ 和 $x=1(\text{bcc})$ ^[14],且多数工业用合金成分满足此类团簇成分式。例如,对 bcc 多组元亚稳 β -Ti 合金的研究结果表明弹性模量低于 50 GPa 的多元 β -Ti 合金的团簇成分式为 $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})-(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$ ^[15]。

高温近 α -Ti 合金室温为 hcp- α 结构,是由高温下的 bcc- β 结构转变而得到,与亚稳 bcc β -Ti 合金的区别在于添加的合金化元素 Al 更加稳定了 α 结构。基于此,本工作将利用“团簇加连接原子”结构模型解析典型多元近 α -Ti 合金 Ti1100 的成分规律,并在此基础上采用相似元素等比例替代原则设计微量 Hf、Nb 和 Ta 元素添加的系列成分,从而研究微量元素添加对系列合金组织结构、硬度、抗高温氧化性能及耐蚀性能的影响。

1 基于 Ti1100 的合金成分设计

Ti1100 高温钛合金具有良好高温蠕变性能,其显微组织为片层 β 转变组织,使用温度为 600 °C^[16]。合金成分为 Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si,对应的原子分数为 $\text{Ti}_{85.36}\text{Al}_{10.52}\text{Sn}_{1.10}\text{Zr}_{2.07}\text{Mo}_{0.2}\text{Si}_{0.76}(\text{at}\%)$ 。由于合金组织体现为片层的 β 转变组织,故在高温下,应为 bcc- β 相,由此作者采用 bcc 固溶体中的团簇结构模型来解析 Ti1100 合金成分。合金化元素与基体 Ti 之间的交互作用强弱由混合焓 ΔH 大小来表征,由此可确定合金化元素在团簇成分式中的占位:Al、Si 和 Sn 由于和 Ti 具有大的负 ΔH ($\Delta H_{\text{Ti-Al}} = -30 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Ti-Si}} = -49 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Ti-Sn}} = -21 \text{ kJ/mol}$),优先占据团簇心部;而与 Ti 具有弱交互作用的 Mo、Ta 和 Nb 占据连接原子位置($\Delta H_{\text{Ti-Mo}} = -4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Ti-Ta}} = 1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Ti-Nb}} = 2 \text{ kJ/mol}$);Zr 和 Hf 由于与 Ti 为同族元素,则与 Ti 共

同占据团簇壳层。对于 Ti1100 合金成分,固定 $(\text{Ti}+\text{Zr})$ 总量在团簇成分式中为 14 个原子,则利用各合金化元素含量与 $(\text{Ti}+\text{Zr})$ 总量的比值就可确定其在团簇式中的原子个数,为 $\text{Al}_{1.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.12}(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.3})\text{Mo}_{0.03}=[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.3})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.12}\text{Mo}_{0.03})$,此时多余的 Al 与其它元素都位于连接位置,且连接原子总数为 1.02,恰对应 bcc 固溶体团簇最密堆垛的结构模型,即连接原子 $x=1$ 的情形。因此,在此团簇成分式基础上,利用相似元素等比例替代原则添加更多微量元素^[17,18],即 Hf 替代 Zr, Ta/Nb 替代 Mo,从而形成多个微量元素共同合金化的新合金系列 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$,其中连接原子个数总数为 $x=1$ 。表 1 给出了该系列合金的团簇成分式及质量分数,同时将 Ti1100 作为参比合金,即 No.1 合金;固定其它元素不变, $\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15}$ 替代 $\text{Zr}_{0.3}$ 时形成 No.2 合金;在此基础上, $\text{Ta}_{0.03}$ 和 $\text{Nb}_{0.03}$ 分别替代 $\text{Mo}_{0.03}$ 时形成 No.3 和 No.4 合金; $\text{Ta}_{0.015}\text{Nb}_{0.015}$ 等比例替代 $\text{Mo}_{0.03}$ 时为 No.5 合金, $\text{Mo}_{0.01}\text{Ta}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}$ 等比例替代时为 No.6 合金。此处微量合金化元素的等比例替代采用了高熵合金化的原理^[17,18],等摩尔比例合金化是目前一个行之有效的合金设计方法,在很多体系中出现。

2 实验

实验所用原料为纯度 99.99% (质量分数)的 Ti、Al 和 Zr, 99.95% 的 Mo、Ta、Nb、Si 和 Sn。在高纯 Ar 保护下用电弧炉熔炼方法制备系列合金的母合金锭,在铜坩埚中多次熔炼母合金使其成分均匀,利用真空铜模吸铸快冷技术制备直径为 6 mm 的合金棒,整个过

表 1 Ti1100 合金与 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ 系列合金成分、组织、硬度、氧化增重及腐蚀电压

Table 1 Compositions, microstructure, microhardness, oxidation gains (G^+) and corrosion potential of the designed Ti1100 and $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ alloy series

No.	Cluster formula	Composition, $\omega/\%$	Microstructure	HV/MPa	$G^+(800\text{ }^\circ\text{C})/\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{corr}/V
1(Ti1100)	$[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.3})]$ $-(\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Mo}_{0.03}\text{Si}_{0.12})$	Ti-6Al-2.75Sn -4Zr-0.4Mo-0.45Si	β -transformed lamellar	3540	13.6	-0.295
2	$[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})]$ $-(\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Mo}_{0.03}\text{Si}_{0.1})$	Ti-5.93Al-2.78Sn -1.78Zr-3.48Hf-0.37Mo -0.37Si	β -transformed lamellar	3510	6.4	-0.252
3	$[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})]$ $-(\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Ta}_{0.03}\text{Si}_{0.1})$	Ti-5.91Al-2.77Sn -1.77Zr-3.47 Hf -0.70Ta-0.36Si	Bimodal	3480	3.1	-0.200
4	$[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})]$ $-(\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Nb}_{0.03}\text{Si}_{0.1})$	Ti-5.93Al-2.78Sn -1.78Zr-3.48Hf -0.36Nb-0.37Si	Bimodal	3390	2.7	-0.248
5	$[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})]$ $-(\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Ta}_{0.015}\text{Nb}_{0.015}\text{Si}_{0.1})$	Ti-5.92Al-2.77Sn -1.78Zr-3.48Hf -0.35Ta-0.18Nb-0.36Si	Bimodal	3530	2.6	-0.181
6	$[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})]$ $-(\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Mo}_{0.01}\text{Ta}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{Si}_{0.1})$	Ti-5.92Al-2.78Sn -1.78Zr-3.48Hf-0.12Mo -0.24Ta-0.12Nb-0.36Si	Bimodal	3650	4.6	-0.237

程中合金质量损失不超过 0.1 %。将合金棒在 950 °C, 1 h 固溶处理并水淬, 并在 560 °C, 6 h 进行时效处理。采用 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪(XRD)检测系列合金的相结构组成; 利用 OLYMPUS 金相显微镜(OM)观察合金组织形貌, 金相腐蚀液为 10%HF+20% HNO₃+70%H₂O (体积比), 利用 Zeiss Supra55 扫描电子显微镜观测样品氧化层形貌及厚度; 采用 HVS-1000 维氏硬度仪测试合金硬度, 加载载荷为 300 g, 加载时间为 10 s, 每个合金测量 10 次取平均值; 高温抗氧化实验在马弗炉(KSL-1400X-A2)中进行, 实验温度分别为 650 和 800 °C, 样品尺寸为 $\Phi 6$ mm×12 mm, 每隔 25 h 取出测试样品重量, 氧化实验时间总长为 100 h; 电化学实验用 Gamry 电化学工作站测试合金的动电位与极化曲线, 以饱和甘汞电极作为参比电极, Pt 电极作为辅助电极, 腐蚀介质为 3.5 %NaCl 溶液, 在常温下进行测试, 扫描电位为-0.5~2 V。

3 结果与讨论

3.1 XRD 与组织分析

图 1 为系列合金固溶时效后的 XRD 图谱。可以看出 No.2(Zr_{0.15}Hf_{0.15}Mo_{0.03})、No.3(Zr_{0.15}Hf_{0.15}Ta_{0.03})、No.4(Zr_{0.15}Hf_{0.15}Nb_{0.03})、No.5(Zr_{0.15}Hf_{0.15}Ta_{0.015}Nb_{0.15})和 No.6(Zr_{0.15}Hf_{0.15}Mo_{0.01}Ta_{0.01}Nb_{0.01})合金均表现为单一 hcp- α 相, 而在 No.1(Zr_{0.15}Hf_{0.15}Mo_{0.03})合金中, 在 α 基体上存在少量 bcc- β 相((110)衍射峰)析出, 表明相对高含量的强 β 稳定元素 Mo 的添加提高了合金的 β 结构稳定性, 故在热处理后仍有少量 β 相保留, 而在添加了 β 稳定元素相对较弱的 Ta 和 Nb 后 β 相则完全转

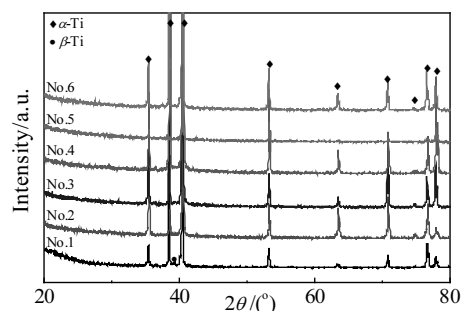


图 1 [Al-(Ti_{13.7}Zr_{0.15}Hf_{0.15})](Al_{0.69}Sn_{0.18}Si_{0.1}(Mo/Ta/Nb)_{0.03})系列合金固溶时效后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of aged [Al-(Ti_{13.7}Zr_{0.15}Hf_{0.15})](Al_{0.69}Sn_{0.18}Si_{0.1}(Mo/Ta/Nb)_{0.03}) alloy series

变为 α 相。另外, 对比 No.1 和 No.2 合金, Zr 单独添加相比于 Zr 和 Hf 共同添加能够更加稳定 β 相。这与亚稳多组元 β -Ti 合金中情况相似^[19], 即在多组元共同合金化时, Zr 能够稳定 β -Ti 结构。

图 2 为该系列合金相应的金相组织形貌。参比合金 Ti1100(No.1)为片层 β 转变组织(Fig.2a), 当 Zr_{0.15}Hf_{0.15} 替代 Zr_{0.3} 后, 合金(No.2)仍保持相似的片层组织, 微观组织变化不大。在此基础上, 当用 Ta 替代 Mo 时, 合金(No.3)则表现为双态组织, 由较多的转变 β 相和部分等轴 α 相构成; Nb 替代 Mo, Ta\Nb 以及 Mo\Ta\Nb 替换 Mo 合金(No.4~6), 合金同样都为双态组织, 但由大量等轴 α 相和少量的转变 β 相组成。这表明 Nb 和 Ta 替代 Mo 降低了合金的 β 结构稳定性,

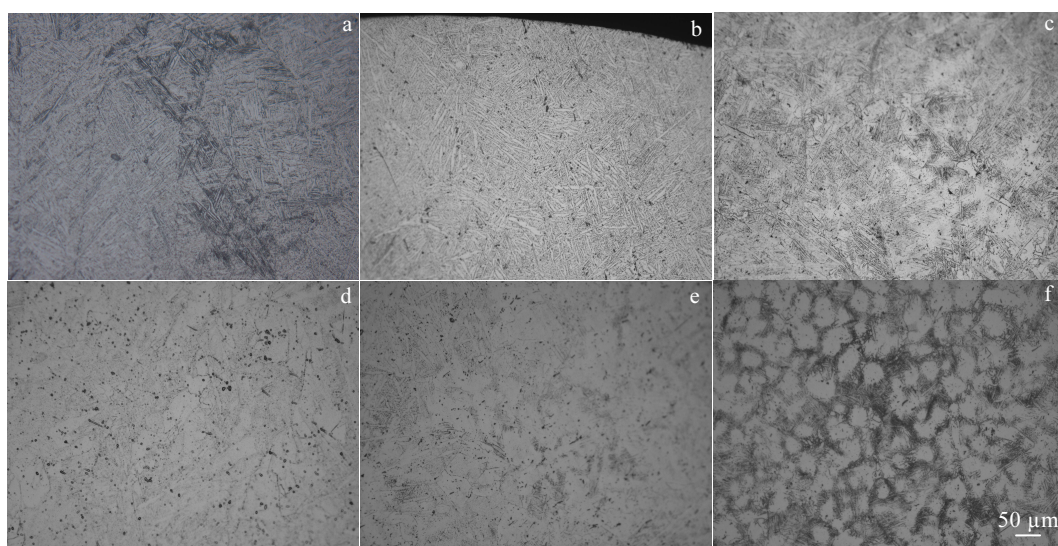


图 2 [Al-(Ti_{13.7}Zr_{0.15}Hf_{0.15})](Al_{0.69}Sn_{0.18}Si_{0.1}(Mo/Ta/Nb)_{0.03}) 系列合金固溶时效后的金相显微组织

Fig.2 OM micrographs of aged [Al-(Ti_{13.7}Zr_{0.15}Hf_{0.15})](Al_{0.69}Sn_{0.18}Si_{0.1}(Mo/Ta/Nb)_{0.03}) alloy series: (a) No.1, (b) No.2, (c) No.3, (d) No.4, (e) No.5, and (f) No.6

从而产生了部分初生的等轴 α 组织。研究表明^[20,21], 等轴 α 组织的蠕变强度相对较差, 但热稳定性能优异; 而片层 β 转变组织则具有较高的蠕变强度和断裂韧性, 但塑性和热稳定性较差; 由此, 等轴 α 和片层 β 转变的双态组织就会具有更好的综合力学性能。

3.2 硬度分析

图 3 为该系列合金时效后的硬度分布图。可以看出 $\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15}$ 替代 $\text{Zr}_{0.3}$ 后, No.2 合金的硬度与 No.1 合金的硬度相当, 约为 3400 MPa, 这是由于这两个合金具有相同的片层 β 转变组织; Ta 和 Nb 单独替代 Mo 时会使得合金的硬度略有降低 (No.3, No.4), 但当 $\text{Ta}_{0.15}\text{Nb}_{0.15}$ 与 $\text{Mo}_{0.01}\text{Ta}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}$ 添加时, 在多组元合金化元素的共同作用下合金硬度提高至 3650 MPa (No.6), 为该系列最高硬度。在该合金中, 合金组织为典型的双态组织, 等轴初生的 α 晶粒相对较小, 且在晶界上析出了更多含量的 β 片层转变组织, 故这种分布均匀的双态组织使得合金具有较高的硬度; 而 No.5 合金中的 β 片层转变组织含量相对较少, 故硬度较 No.6 合金略有降低。整体来说, 该系列合金硬度值差别不大, 处于 3300~3700 MPa, Zr、Hf、Mo、Nb 和 Ta 元素共同合金化时合金硬度达最高。

3.3 氧化性能分析

分别在 650 和 800 °C 下对时效后的系列合金进行抗高温氧化性能测试, 氧化时间总计 100 h, 每 25 h 记录一次氧化增重, 图 4 分别给出了系列合金在这两个温度下氧化增重曲线。可以看出, 在 650 °C 氧化 100 h 后, 系列合金 (No.2~6) 及 Ti1100 合金 (No.1) 样品的氧化增重 G^+ 值均小于 1.0 mg/cm², 其中 Ti1100 合金的氧化增重为 0.89 mg/cm², Hf、Nb 和 Ta 合金化的合金

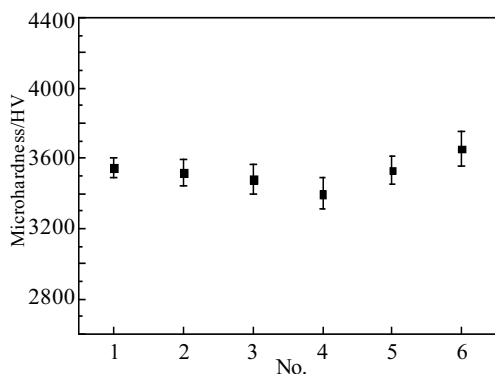


图 3 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ 系列合金固溶时效后的显微硬度

Fig.3 Microhardness of aged $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ alloy series

的氧化增重 G^+ 仅为 0.25~0.35 mg/cm²。然而, 在 800 °C 下系列合金的高温抗氧化性能显著优于参比合金 Ti1100, 参比合金 Ti1100 合金氧化 100 h 后的氧化增重 $G^+ = 13.6 \text{ mg/cm}^2$, 而 $\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15}$ 替代 $\text{Zr}_{0.3}$ 后, 合金 (No.2) 的抗氧化能力显著提高, 氧化增重为 $G^+ = 6.4 \text{ mg/cm}^2$, 约为参比合金的 1/2; 在此基础上, Nb 和 Ta 替代 Mo 的合金 (No.3~6) 的抗氧化能力进一步提高, 氧化增重约为 2~5 mg/cm², 并且添加 Nb 和 Ta 的合金的抗氧化能力相近, 其中 No.5 合金 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}\text{Ta}_{0.015}\text{Nb}_{0.015})$ 氧化增重最小, 仅为 $G^+ = 2.6 \text{ mg/cm}^2$, 约为参比合金 Ti1100 的 1/5。

对系列合金的表面氧化层进行了扫描电镜形貌观察, 如图 5 所示, 其中参比合金 Ti1100 (No.1) 的氧化最严重, 氧化层厚度约为 150 μm , 并存在分层和剥落现象 (图 5a), $\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15}$ 替代 $\text{Zr}_{0.3}$ 显著降低了合金 (No.2) 的氧化层厚度, 约为 30 μm , 但氧化层较疏松, 且靠基体内侧氧化层分布不均 (图 5b); 在此基础上, Ta、Nb 不同比例的合金化 (No.3~No.6) 会使得合金氧化层厚度再略有降低, 为 23~27 μm , 但在此情形下, 形成的氧化层致密, 分布更为均匀如图 5c~5f 所示。

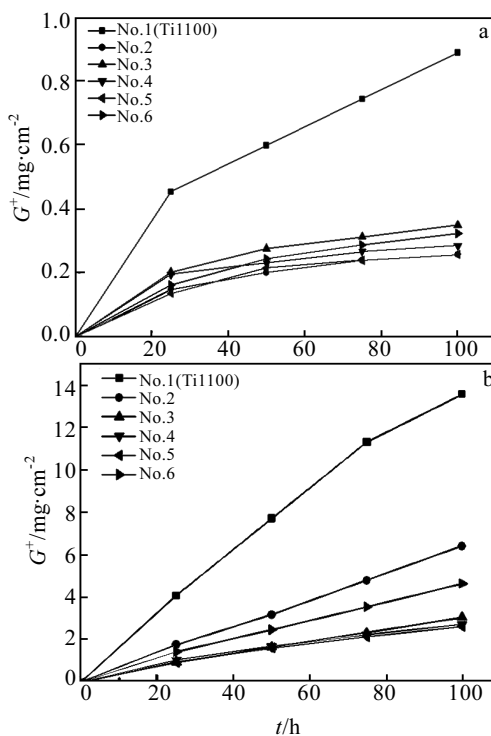


图 4 系列合金 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ 时效后的高温氧化增重曲线

Fig.4 Oxidation mass-gain curves of aged $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ alloy series at elevated temperatures: (a) 650 °C and (b) 800 °C

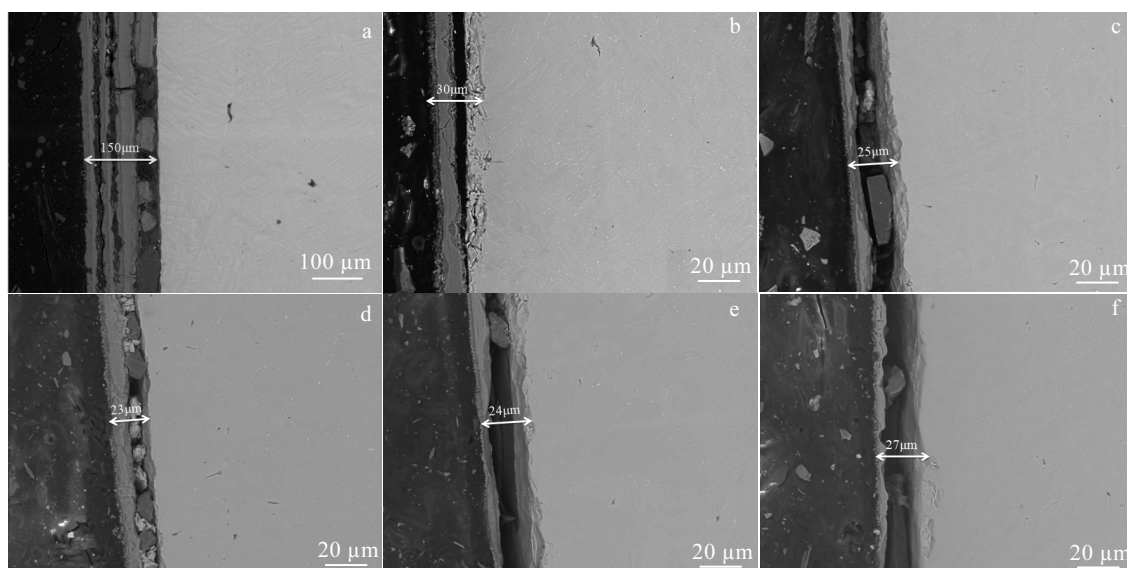


图 5 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ 系列合金 800 °C 氧化 100 h SEM 背散射电子形貌图

Fig.5 SEM back-scattering electron micrographs of $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ serial alloys after oxidation at 800 °C for 100 h: (a) No.1, (b) No.2, (c) No.3, (d) No.4, (e) No.5, and (f) No.6

在 650 °C 长时间暴露下, 参比合金 Ti1100 和 Hf/Ta/Nb 合金化的系列合金均具有较高的抗氧化能力, 均未出现氧化层剥落现象, 且该系列合金氧化增重为同一数量级, 均小于 $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 这是由于 650 °C 时 O 原子扩散速率较慢造成的。而在高温 800 °C 条件下, 由于 O 的扩散能力提高, 且 O 在 Ti 中的固溶度较大, 故需要添加合金化元素对 O 扩散产生阻碍作用。但不同的合金化元素会对 O 的扩散产生不同的阻碍作用, 进而使得合金的抗氧化能力发生改变。 $\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15}$ 替代 $\text{Zr}_{0.3}$ 后合金的氧化增重发生陡降, 表明 Hf 元素能够很大程度地提高合金抗氧化能力, Ta 和 Nb 进一步合金化会使得合金的抗氧化能力继续提高。研究表明 Ta 和 Nb 元素的添加会使合金表面产生一层致密且薄的 TiO_2 及 Al_2O_3 氧化层, 阻止合金进一步氧化^[22]。本工作也证明了这一点, 尤其 Hf 元素添加显著降低了氧化层厚度, 意味着 Hf 可强烈阻碍 O 原子扩散。

3.4 耐蚀性能分析

对该系列合金在 3.5 %NaCl 溶液中进行了耐蚀性能测试, 如图 6 所示, 为系列合金的腐蚀极化曲线, 环境温度为 298 K。表 2 给出了系列合金通过 Tafel 拟合得到的自腐蚀电位 E_{corr} 、自腐蚀电流密度 I_{corr} 以及腐蚀速率 R 。可以看出, 参比合金(No.1)具有最低的自腐蚀电位, 为 $E_{\text{corr}} = -0.295 \text{ V}$; Hf 替代 Zr, Ta 和 Nb 替代 Mo 提升了 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.12}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ 系列合金的自腐蚀电压, 为 $E_{\text{corr}} = -0.252 \sim -0.181 \text{ V}$, 改善了系列合金的耐蚀性能。例如, Hf、

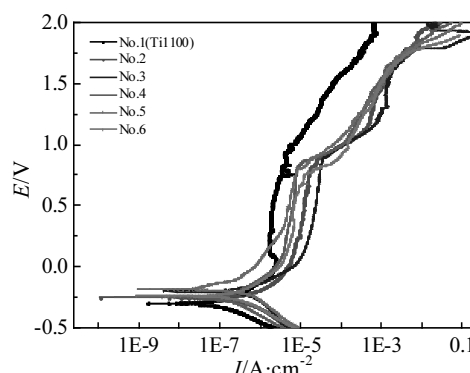


图 6 时效后 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ 系列合金腐蚀极化曲线

Fig.6 Corrosion polarization curves of the aged $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ serial alloys

表 2 时效后 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ 系列合金自腐蚀电位、自腐蚀电流密度、腐蚀速率值

Table 2 Corrosion potential, corrosion current density, corrosion rate of aged $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ serial alloys

No.	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R/\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$
1	-0.295	179	2.71
2	-0.252	169	1.52
3	-0.200	541	4.93
4	-0.248	517	4.65
5	-0.181	320	2.88
6	-0.237	494	4.49

Ta 和 Nb 共同添加时明显提高了 No.5 合金($\text{Ta}_{0.15}\text{Nb}_{0.15}$) 的自腐蚀电压, 为 $E_{\text{corr}} = -0.181 \text{ V}$, 具有最高的自腐蚀电压。此外, 该合金也具有相对较低的自腐蚀电流密度, 从而使得腐蚀速率较低, 为 $R = 2.88 \mu\text{m/a}$ 。

4 结 论

1) 根据 bcc 结构中的“团簇加连接原子”模型给定的团簇成分式解析了高温近 α -Ti 合金 Ti1100 合金的成分, 并在此基础上采用相似元素替代原则设计了微量元素 Hf、Ta 和 Nb 添加的系列合金成分, 为 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo/Ta/Nb})_{0.03})$ 。

2) Hf_{0.15} 替代 Zr_{0.15} 时的合金与参比合金 Ti1100 的显微组织都为片层 β 转变组织, 在此基础上, 不同组合的 Ta 和 Nb 替代 Mo 降低了系列合金的 β 结构的稳定性, 产生了初生等轴 α 组织, 合金转变为双态组织。系列合金在 650 °C 下均具有较高的抗氧化能力; 而在 800 °C 下, 和 Ti1100 相比, Zr_{0.15}Hf_{0.15} 替代 Zr_{0.3} 后合金的抗氧化能力显著提高, Ta 和 Nb 进一步合金化后合金 $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}\text{Ta}_{0.015}\text{Nb}_{0.015})$ 的抗氧化能力进一步增强, 其 100 h 后的氧化增重从 Ti1100 的 13.6 mg/cm² 降低至 2.6 mg/cm², 氧化层厚度也由 150 μm 降低至 24 μm 。多元微量元素合金化提高了系列合金的耐蚀性能, 但未明显改变合金的硬度, 为 3300~3700 MPa。

参考文献 References

- [1] Hicks M A, Thomas M C. *Proceedings of 6th International Charles Parsons Turbine Conference*[C]. Ireland: Trinity College Dublin, 2003: 43
- [2] Leyens C, Kocian F, Hausmann J *et al. Aerosp Sci Technol*[J], 2003, 7: 201
- [3] Xin Shewei(辛社伟), Hong Quan(洪 权), Lu Yafeng(卢亚锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1918

- [4] Jin Hexi(金和喜), Wei Kexiang(魏克湘), Li Jianming(李建明) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(2): 280
- [5] Cai Jianming(蔡建明), Li Zhenxi(李臻熙), Ma Jimin(马济民) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19(1): 50
- [6] Weiss I, Semiatin S L. *Mat Sci Eng A*[J], 1999, 263(2): 243
- [7] Brewer W D, Bird R K, Wallace T A. *Mat Sci Eng A*[J], 1998, 243(1): 299
- [8] Ghonem H. *Int J Fatigue*[J], 2010, 32(9): 1448
- [9] Boyer R R. *Mat Sci Eng A*[J], 1996, 213(1): 103
- [10] Zhang Jishan(张济山), Cui Hua(崔 华), Hu Zhuanglin(胡壮麒). *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程)[J], 1993, 11(3): 1
- [11] Li Dong(李 东), Wan Xiaojing(万晓景). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1984, 20(6): 391
- [12] Sun Yu(孙 宇), Zeng Weidong(曾卫东), Zhao Yongqing(赵永庆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 220
- [13] Hao Chuanpu(郝传璞), Wang Qing(王 清), Ma Rentao(马仁涛) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2011, 11: 484
- [14] Pang C, Jiang B, Shi Y *et al. J Alloy Compd*[J], 2015, 652: 63
- [15] Wang Q, Ji C, Wang Y *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2013, 44(4): 1872
- [16] Chandravanshi V, Sarkar R, Kamat S V *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2013, 44(1): 201
- [17] Santodonato L J, Zhang Y, Feygenson M *et al. Nat Commun*[J], 2015, 6: 5964
- [18] Otto F, Yang Y, Bei H *et al. Acta Mater*[J], 2013, 61(7): 2628
- [19] Li Qun(李 群), Wang Qing(王 清), Li Xiaona(李晓娜) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(8): 1143
- [20] Li C, Chen J, Li W *et al. J Alloy Compd*[J], 2015, 627: 222
- [21] Zhao Z L, Li H, Fu M W *et al. J Alloy Compd*[J], 2014, 617: 525
- [22] Moseke C, Lehmann C, Schmitz T *et al. Curr Nanosci*[J], 2013, 9(1): 132

Effects of Minor Additions of Elements into Ti1100 on Elevated Temperature Oxidation- and Corrosion-Resistance

Che Jinda¹, Jiang Beibei¹, Wang Qing¹, Dong Chuang¹, Chen Guoqing¹, Zhang Ruiqian²,
Tang Rui², Xu Fen³, Sun Lixian³

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Ministry of Education),
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

(3. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The composition rule of near- α Ti alloy Ti1100 was investigated using a cluster-plus-glue-atom model for solid-solution alloys, and its cluster formula could be expressed as $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.3})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Mo}_{0.03}\text{Si}_{0.12})$. A new series of alloys by adding minor Hf, Ta and Nb with similar elements substitution in equimolar ratio were then designed, being $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}(\text{Mo/Ta/Nb})_{0.03})$. These alloys were solid-solution-treated at 950 °C for 1 h followed by water-quenching, and then aged at 560 °C for 6 h. Subsequently, the microstructures, microhardness, elevated temperature oxidation- and corrosion-resistance of the alloys were measured. The results show that the alloy with $\text{Hf}_{0.15}$ substitution for $\text{Zr}_{0.15}$ in Ti1100 still exhibits a β -transformed lamellar microstructure, while the further combinations of Ta and Nb induce a large amount of equiaxed α grains to form a duplex microstructure. The change of microstructure hardly affects the microhardness of the alloys, within a range of 3300~3700 MPa. All the designed alloys, as well as the reference Ti1100, possess excellent oxidation-resistance at 650 °C, and all the oxidation mass gains are less than 1.0 mg/cm². But the results are obviously different in comparison with that of Ti1100 at 800 °C. The oxidation mass gains of the designed alloys with Hf, Ta and Nb co-alloying after 100 h are significantly fewer, and the widths of the dense oxidation layers are among 23~27 μm . The $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}\text{Ta}_{0.015}\text{Nb}_{0.015})$ alloy has the best oxidation resistance with the fewest oxidation mass gain of 2.6 mg/cm². In addition, this series of alloys also have good corrosion resistance in 3.5%NaCl.

Key words: near- α Ti alloys; composition design; minor-addition of elements; high-temperature oxidation

Corresponding author: Wang Qing, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84708615, E-mail: wangq@dlut.edu.cn