

ZTNM 钛铝合金高温氧化行为及机理研究

季显坤¹, 党宇洋², 冷坤¹, 王影¹, 夏智州³, 刘少华², 赵春玲¹, 崔玉友³, 张超²

(1 中国航发湖南动力机械研究所, 湖南 株洲 412002)

(2 西北工业大学 民航学院, 江苏 太仓 215412)

(3 江苏华钛瑞翔科技有限公司, 江苏 太仓 215412)

摘要: 钛铝合金的高温环境适应性对航发低压涡轮叶片的服役安全有重要影响, 本文以铸造钛铝合金 ZTNM 为研究对象, 依据 HB5258 标准并结合循环氧化实验, 系统研究了该合金在 650 °C 和 750 °C 循环氧化行为。结果表明, 两种温度下合金的氧化增重动力学曲线均呈抛物线规律, 650 °C 氧化速率 ($k'_{650°C}=0.0082 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) 低于 750 °C ($k'_{750°C}=0.0095 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), 且在两个温度下氧化速率均达到完全抗氧化级。氧化过程可分为三个阶段: 氧化初期生成 $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜; 中期在膜/基体界面处形成连续 $\text{TiN}/\text{Ti}_2\text{AlN}$ 氮化物层, 长期则在氧化膜中出现贫 Al 区。更高温度 (750 °C) 促进了 TiO_2 的快速生长, 使氧化膜更厚, 氮化物层是决定氧化速率及氧化膜结构稳定性关键因素。

关键词: 低压涡轮叶片; 铸造 TiAl 合金; 循环氧化

中图法分类号: TG172.3

文献标识码: A

文章编号: **

新一代航空发动机对高推(功)重比、高可靠性、高耐久性和低油耗率有着极致的追求, 发动机的需求推动着高温结构材料的发展。现有涡轮叶片多数使用密度较高的镍基高温合金材料, 若使用密度 (3.9~4.2 g/cm³) 较低的钛铝 (TiAl) 合金材料替代, 则有望使叶片减重 40~50%[1], 同时相应的离心力减小 1/2, 对涡轮盘、轴等的承力以及机匣的包容性要求都将降低, 有利于实现发动机整体的轻量化, 这使得钛铝合金在航空工业中作为高温结构材料具有显著优势。2012 年, GE 公司在 GEnx 发动机低压涡轮末端两级叶片采用 4822 钛铝合金叶片使燃油效率提高 20%[2]。

为了进一步提高钛铝合金的服役温度, 关键是要提高其承温能力, 即需提高其高温抗氧化性和高温综合力学性能, 为此, 发展了第三代 TiAl 合金[3, 4], 如 β 凝固合金 TNM 合金、高 Nb 合金和块状转变合金。TNM 合金由德国和奥地利联合研发[5, 6], 通过合金化在高温获得较高的 β 相体积分数, 利用 β 相较易变形的特性使合金可以通过等温锻造工艺生产涡轮叶片, 该合金于 2016 年在普惠公司 PW1000G 系列发动机上服役。但遗憾的是, 2020 年德国明镜周刊新闻报道[7]指出, 由于维护成本过高, 普惠公司将使用镍基合金叶片来替代发动机中被移除的 TNM 合金叶片。在高温服役环境, 钛铝合金表面会形成氧化腐蚀产物。而这些腐蚀产物会在构

件表面诱发裂纹萌生或剥离引起局部应力集中, 长期服役时可能导致构件提前失效。

TiAl 合金的氧化速率与合金的成分、组织和服役温度有很大关系[8]。一般认为, 在 650 °C 以下 TiAl 合金基本上都具有良好的抗氧化性能。但随着涡轮叶片服役温度的不断提高, 对于二代 γ -TiAl 合金, 可通过合金化设计与制备表面涂层来改善抗氧化性[9-11]。而在更高的温度如 750 °C, 三代铸造钛铝合金能否具有良好的抗氧化性, 其氧化产物是否容易发生剥离脱落, 目前仍缺乏明确报道。吴军琴等人[12]通过分析由 SPS 制备工艺生产的、不同微观组织的二代钛铝合金 Ti-48Al-2Cr-2Nb 在 850 °C 下的恒温氧化行为, 发现近 γ 组织和 $\alpha_2+\gamma$ 双态组织 TiAl 合金具有更好的高温抗氧化性能, 而全片层组织 TiAl 合金抗氧化性能较差。而 Gil 等人[13]研究认为, 氧化产物的增长率受实际的制造工艺和后续的热处理工序影响大于合金成分的影响, 通过对比片层组织和双态组织的氧化速率发现片层结构的合金氧化速率更低。因此, 对采用铸造工艺制备的全片层 ZTNM 合金的高温抗氧化性是否会受制备工艺的影响, 目前仍缺乏明确结论。

其次, 由于 Nb 是公认的改善钛铝合金抗氧化性的有益元素, 可抑制氧化产物金红石的生长[14], 形成连续稳定的 Al_2O_3 , 改善合金的抗氧化性。全片层组织的高 Nb (10 at.%) 钛铝合金具有较好的抗氧化性[15]和高

收到初稿日期:

基金项目: 中国航发湖南动力机械研究所某项目支持, 西北工业大学中央高校科研启动经费 (项目号 D5000250028), 陕西省秦创原引用高层次创新创业人才项目(QCYRCXM-2023-064), 江苏省双创博士人才计划 (项目号 JSSCBS20230322)。

作者简介: 季显坤, 男, 1991 年生, 博士, 高级工程师, 中国航发湖南动力机械研究所, 湖南 株洲 412002, 电话: 0731-28590447, E-mail: 2635629973@qq.com

温蠕变特性[16],但高Nb含量的钛铝合金铸造性能通常不好,进而影响合金的加工和疲劳性能。为了平衡钛铝合金的力学性能和抗氧化性,从工程应用的角度出发,含4 at.% Nb的TNM合金能否在750 °C仍具有较好的抗氧化性,能否满足低压涡轮叶片的服役需求还缺乏有效的试验数据支撑。再次,为了方便判定部件服役损伤行为,需要准确记录氧化过程,以获得对应服役时间的氧化图谱,目前文献还未公开报道。而关键热端部件的研发设计和服役安全保障需要充分的标准化的试验数据作为支撑,但目前关于ZTNM钛铝合金的氧化过程和氧化动力学数据相对缺乏,限制了钛铝合金的推广应用。为了规避可能的应用风险,需要掌握ZTNM钛铝合金的氧化特性,探明氧化损伤机制,为后续材料设计和服役评价提供指导。

本工作针对铸造ZTNM钛铝合金在650 °C和750 °C下的氧化行为进行动力学分析,并对其微观结构演变进行表征,研究了高温氧化特性和氧化机理,获得了氧化图谱,为后续设计和评价提供了数据支撑。

1 实验

1.1 实验原料

ZTNM钛铝合金(Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B)来自于江苏华钛瑞翔科技有限公司生产,其主要化学成分列于表1。合金生产工艺为1次真空自耗熔炼+1次水冷铜坩埚感应熔炼,然后浇注到氧化钇面层膜壳中进行离心模铸造;熔模铸造后铸板进行热等静压处理,随后进行去应力退火处理。之后采用电火花线切割设备从钛铝合金铸板上切割20.5mm×10.5mm×2.5mm的薄片,并使用CBN金刚石砂轮磨床进行粗磨至20.1mm×10.1mm×2.1mm,进一步精磨至目标尺寸20.0mm×10.0mm×2.0mm,最后样品表面采用砂带打磨,试样表面粗糙度Ra0.8。

表1 ZTNM钛铝合金化学成分

Table 1 Chemical Composition of ZTNM TiAl alloys used in the experiment (at.%)

Elements	Al	Nb	Mo	B
Nominal	43.5	4.0	1.0	0.1
Actual	43.11	3.94	1.01	0.18
Elements	O	N	H	Ti
Nominal	/	/	/	Bal.
Actual	0.174	0.023	0.041	Bal.

1.2 实验方法

高温氧化试样在热处理炉(纳博热L15/11/B410)中完成,试验温度为750 °C和650 °C,按照《HB5258钢

及高温合金的抗氧化性测定试验方法》标准要求,严格执行循环氧化试验。氧化铝刚玉坩埚放于1000 °C炉内多次焙烧(每次10h),焙烧后移入干燥器内冷却,通过天平称重,直到两次称重差值≤0.0002g坩埚才可使用。板状试样通过丙酮、酒精、异丙醇三次清洗,晾干后放置于干燥器内;将板状试样装入坩埚,使用天平称重并记录初始重量;然后移入相应温度炉内开始循环氧化,每隔25h取出试样(称之为1周期)放置于干燥器内自然冷却,随后再次称重并记录数据,经过20周期循环,每一周期均有过程留样。此外,为了研究氧化物初始形貌和产物,补充了氧化1h的试样。为了保证数据有效性,所有称重均使用万分之一天平(赛多利斯BSA224S-CW),所有设备和试验过程均在恒温恒湿房间内进行,温度≤28 °C,湿度≤33%RH。

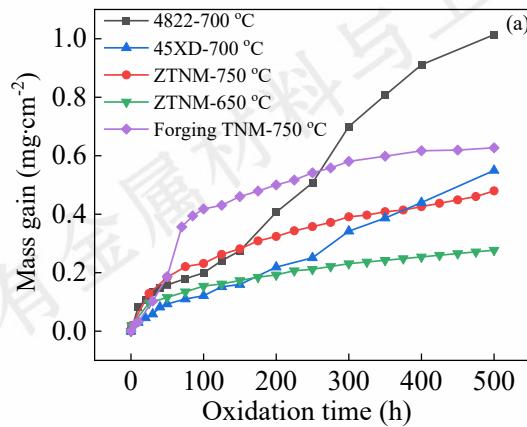
氧化后的试样通过金刚石线切割机(Diamond Wire Tee DWS-100)切取截面试样,并使用导电的环氧树脂进行真空冷镶嵌,使用碳化硅砂纸从400#、800#、1200#、2000#逐步打磨,然后采用3μm、1μm金刚石抛光剂进行抛光,最后采用0.05μm的SiO₂水胶进行抛光处理。

采用光学扫描仪(北京维山科技2200万像素TH13拍摄仪)进行氧化后表面图谱分析,表面、截面形貌则通过扫描电子显微镜(SEM, Zeiss GeminiSEM 460)进行表征。借助SEM-EDS分析样品表面和截面的化学成分,采用XRD(德国布鲁克D8 DISCOVER A25, Co靶)分析氧化产物的物相结构。

2 结果与讨论

2.1 高温氧化行为研究

2.1.1 氧化动力学曲线分析



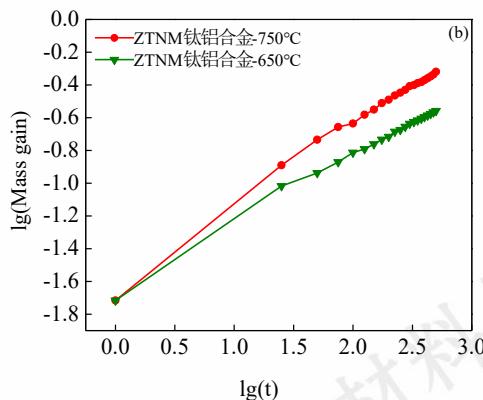


图 1 钛铝合金 650~750 °C 氧化行为。(a) 合金氧化动力学曲线, 其中 45XD 和 4822 合金氧化数据来自于文献[17], 锻造 TNM 合金氧化数据来自于文献[18]; (b) 合金 $\lg t - \lg \Delta M$ 曲线。

Fig. 1 Oxidation Behavior of TiAl Alloys at 650~750 °C. (a) Oxidation kinetics curves of the alloys are presented, in which the oxidation data of the 45XD and 4822 alloys were obtained from Ref. [17], while the oxidation data of the forged TNM alloy were taken from Ref. [18]; (b) $\lg t - \lg \Delta M$ plots

图 1(a)所示为 ZTNM 钛铝合金在 750 °C 和 650 °C 空气中的氧化动力学曲线, 在 750 °C, 循环氧化 500 小时后, ZTNM 钛铝合金单位面积氧化增重为 0.48 mg/cm^2 , 而 650 °C, 合金单位面积氧化增重为 0.28 mg/cm^2 , 低于 750 °C 温度条件氧化增重。为了与其他牌号钛铝合金对比, 图中也给出了 45XD 和 4822 合金[17]在 700 °C 以及锻造 TNM 合金[18]在 750 °C 温度条件下、空气中的氧化动力学曲线, 500h 后 45XD 和 4822 单位面积氧化增重分别为 0.55 mg/cm^2 和 1.01 mg/cm^2 , 锻造 TNM 钛铝合金的单位面积氧化增重为 0.63 mg/cm^2 。可见, 45XD 和 4822 合金抗氧化性明显弱于 ZTNM 钛铝合金。

合金的氧化速率可以用动力学方程表征[19]:

$$\Delta M^n = k_n t \quad (1)$$

式中, ΔM 是单位面积的氧化质量增重, mg/cm^2 ; n 是幂指数; k_n 是氧化反应速率常数, $(\text{mg/cm}^2)^n/\text{h}$; t 是氧化时间 h。对上式两边取对数, 得到以下关系式:

$$\lg(\Delta M) = \frac{1}{n} \lg k_n + \frac{1}{n} \lg t \quad (2)$$

式中, n 可以表示合金氧化的规律。 n 值越大说明合金的氧化速率越慢, 即合金氧化膜越具有保护性, 合金的抗氧化性能越好。当 $n = 1$ 时, 氧化增重曲线为线性规律, 氧化增重与时间成正比, 氧化膜无法对基体材料形成保护; $n = 2$ 时, 氧化增重曲线为抛物线规律, 氧化增重的平方与时间成正比, 氧化膜具有较好的抗氧化性; 当 $n \geq$

3 时, 氧化增重的 n 次方与时间成正比, 氧化膜具有更好的抗氧化性。 k_n 为氧化反应速率常数, 在同一种规律下, k_n 值越小, 氧化反应越慢, 氧化速率也越低。对图 1(a) 中的氧化增重曲线横纵坐标取对数得 $\lg t - \lg \Delta M$ 图, 如图 1(b)所示。若氧化增重满足同一规律, $\lg t - \lg \Delta M$ 图中曲线大致呈一直线, 直线的斜率为 $1/n$, 并可由直线截距计算出 k_n 。从图中可以看出, 合金在氧化初期氧化增重较快, 随后合金的氧化速率逐渐趋缓。在 750 °C 时, 25 h 之前氧化动力学方程中的幂指数 $n = 1.7$, 在 25 h 之后, 幂指数 $n = 2.4$, 氧化动力学曲线为抛物线规律, 而在 650 °C 时, 25 h 之前氧化动力学方程中的幂指数 $n = 2.0$, 在 25 h 之后, 幂指数 $n = 2.7$, 氧化动力学曲线也为抛物线规律。可见, ZTNM 钛铝合金在 750 °C 和 650 °C 的氧化速率均表现出抛物线型氧化行为, 说明氧化膜的生长由扩散控制, 这种氧化膜具有较好的抗氧化性。通过图 1(b)中数据拟合得到的氧化反应速率常数 k_n 值分别为 $0.00032(\text{mg/cm}^2)^n/\text{h}$ 和 $0.00006(\text{mg/cm}^2)^n/\text{h}$, 也能说明该合金氧化反应速率较慢。650 °C 下 n 值大于 750 °C, k_n 值小于 750 °C, 由此可见, 650 °C 下的氧化速率小于 750 °C。

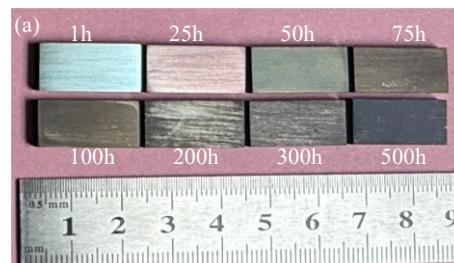
根据 HB5258 抗氧化性级别评定标准, 选取 50h 与 100h 时间间隔试样的氧化增重数据进行抗氧化等级评定(公式(3)), 计算得到 750 °C 和 650 °C 条件下试样平均氧化速率分别为 $0.0095 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $0.0082 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。依据 HB5258 的抗氧化标准, 750 °C 和 650 °C 的平均氧化速率小于 $0.1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 属于完全抗氧化等级。

$$k' = \frac{m_{100} - m_{50}}{S \cdot 50} \quad (3)$$

式中, m_{100} 表示氧化 100 h 后坩埚和试样的质量, g; m_{50} 表示氧化 50 h 后坩埚和试样的质量, g; S 表示试样氧化表面积, m^2 。

2.1.2 氧化图谱分析

不同时间氧化后的 ZTNM 钛铝合金样品的氧化外观形貌如图 2 所示, 750 °C 氧化后的样品的外观颜色逐渐由青色→暗红色→黑色→青蓝色。650 °C 氧化后的样品的外观颜色逐渐由蓝色→淡黄色→黄色→深黄色。样品颜色逐渐由浅入深, 氧化程度逐渐增大。



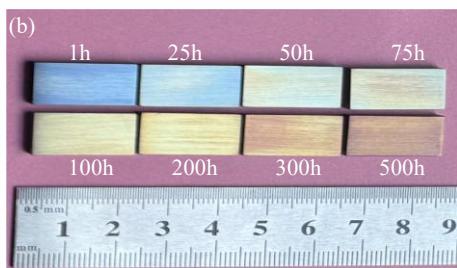


图 2 ZTNM 钛铝合金不同时长的氧化图谱分析 (a) 750 °C; (b) 650 °C

Fig.2 Macroscopic Surface Color Variation Chart of oxidized ZTNM TiAl alloys at (a) 750 °C and (b) 650 °C with varying exposure times (unit: h)

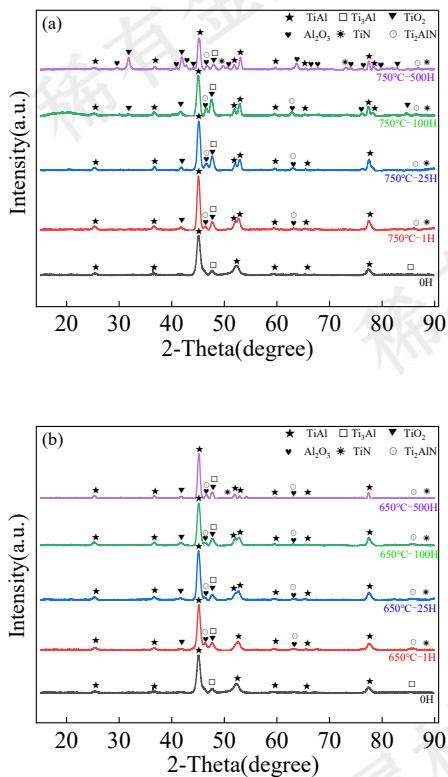


图 3 ZTNM 钛铝合金氧化后 XRD 图谱 (a) 750 °C; (b) 650 °C

Fig. 3 XRD patterns of ZTNM TiAl alloys after oxidation: (a) 750 °C; (b) 650 °C

2.2 高温氧化物相研究

2.2.1 X-射线衍射(XRD)分析

图 3展示了 ZTNM 钛铝合金在 750 °C 和 650 °C 温度条件下不同氧化时间后的 XRD 图谱分析。ZTNM 钛铝合金在初始状态组织中主要含有 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 相。氧化 1h 后, 样品表面生成了 TiO₂ 和 Al₂O₃ 氧化产物, 随着氧化时间的增长出现了 TiN 和 Ti₂AlN。在 750 °C 经历不同时间氧化后, 可以看出样品表面形成了以 TiO₂ 和 Al₂O₃ 为主的氧化膜, 并含有少量 TiN 和 Ti₂AlN; 随

着氧化时间的增加, 750 °C 温度条件下 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的衍射峰也逐渐增强, 而 650 °C 温度条件下, 尽管 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的衍射峰有增强的趋势, 但是相对强度明显弱于 750 °C。说明, 750 °C 下合金样品表面生成的氧化物更多, 表面氧化更为严重, 特别是 750 °C 下合金样品表面的 TiO₂ 衍射峰相对强度明显高于 650 °C, 结合表面形貌的分析 (2.2.2 节) 钛铝合金表面形成的 TiO₂ 是疏松多孔的, 不利于合金的抗氧化性能。这也与氧化动力学曲线相对应, 650 °C 下氧化速率低于 750 °C。

2.2.2 氧化表面形貌

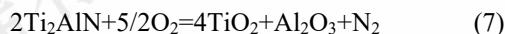
图 4展示了 ZTNM 钛铝合金在 750 °C 经过不同时间氧化后的表面形貌, 可以看出随着时间的增加, 表面生成的瘤状氧化物 (表面凸起物) 的数量随之增多。表 2 提供了 750 °C 氧化后合金表面氧化物的 EDS 分析结果。由元素分布来看, 在 200 h 之前, 表面凸起物 Ti 元素含量大于 Al 元素含量 (点 '1' ~ '6'), 氧化产物主要以 TiO₂ 为主, 在 200 h 时, 表面凸起物出现 Al 元素含量大于 Ti 元素含量的现象 (点 '7'), 在 300 h 时, 表面凸起物 Al 元素含量大于 Ti 元素含量的现象大幅度提高 (点 '8' ~ '10')。而在 500 h 时, 表面凸起物 Al 元素含量完全大于 Ti 元素含量 (点 '11' ~ '12')。结合图 3 XRD 图谱分析可知, Al₂O₃ 峰相对强度逐渐明显, 说明表面凸起物变为以 Al₂O₃ 氧化产物为主。

图 5展示了 ZTNM 钛铝合金在 650 °C 经过不同时间氧化后的表面形貌, 虽然随着时间的增加表面凸起物也随之增加, 但表面凸起物的数量明显少于 750 °C。表 3 提供了 650 °C 氧化后合金表面氧化物的 EDS 分析结果。由元素分布来看, 从 0 h 到 500 h, 表面凸起物 Ti 元素含量始终大于 Al 元素含量 (点 '15' ~ '22'), 凸起物中氧化产物主要以 TiO₂ 为主。

表 4给出了随着氧化时间的增加, 750 °C 表面凸起物氧化物中元素 Ti 与 Al 元素含量变化。可以看出在 200 h 之前, 表面凸起物的主导相为 TiO₂, 此时生成的氧化膜为疏松多孔, 不利于合金的抗氧化性能, 随着氧化时间的增加, 在 500 h 之后, 表面凸起物的主导相为 Al₂O₃。由于 Al₂O₃ 能形成致密、稳定、生长缓慢且粘附性良好的保护性氧化膜, 其低氧扩散速率和高热力学稳定性有效阻碍了氧向内和金属离子向外的扩散, 从而显著减缓基体材料的进一步氧化。相比之下, 周志春等[17]研究指出, TiO₂ 形成的氧化膜多孔、易开裂、生长速度快且粘附性较差, 导致氧扩散速率较高, 保护性能较弱。

已知 EDS 的分析深度一般 1~3 μm , EDS 信号可能主要来自氧化膜本身。从试样氧化表面 EDS 分析的结果 (表 2、表 3) 可以看出, ZTNM 钛铝合金在 650 °C 和 750 °C 氧化时, Nb 元素和 Mo 元素含量随着时间的增加

而变少,这是由于Nb/Mo的扩散速率相对较慢,它们无法及时补充到氧化膜及界面附近因内氧化或少量参与界面反应而被消耗的量。这导致在氧化膜/基体界面附近形成一个Nb和Mo的贫化区。随着氧化时间延长,氧化膜界面不断向合金内部推进,这个贫化区也随之向内部移动。随着氧化时间的增加,可以看出EDS结果中,也检测出N元素的分布(点‘13’~‘14’、点‘23’~‘24’),这是因为可能受到“氮效应”的影响[20],即在氧化膜的内侧产生TiN和Ti₂AlN,从XRD图谱分析也可以验证。并且,氮渗入生成的TiN和Ti₂AlN在高温氧化时也会发生下列相关反应:



由式(6~7)可知,TiN和Ti₂AlN在氧化时可生成以TiO₂为主的TiO₂+Al₂O₃两种氧化产物的混合物。由于TiO₂和生成的Al₂O₃的物理化学性质不兼容,导致混合氧化物层疏松、多孔且易开裂,最终阻碍连续Al₂O₃保护膜的形成,导致氧化膜区域出现贫Al区,这在2.2.3节会进行详细分析。

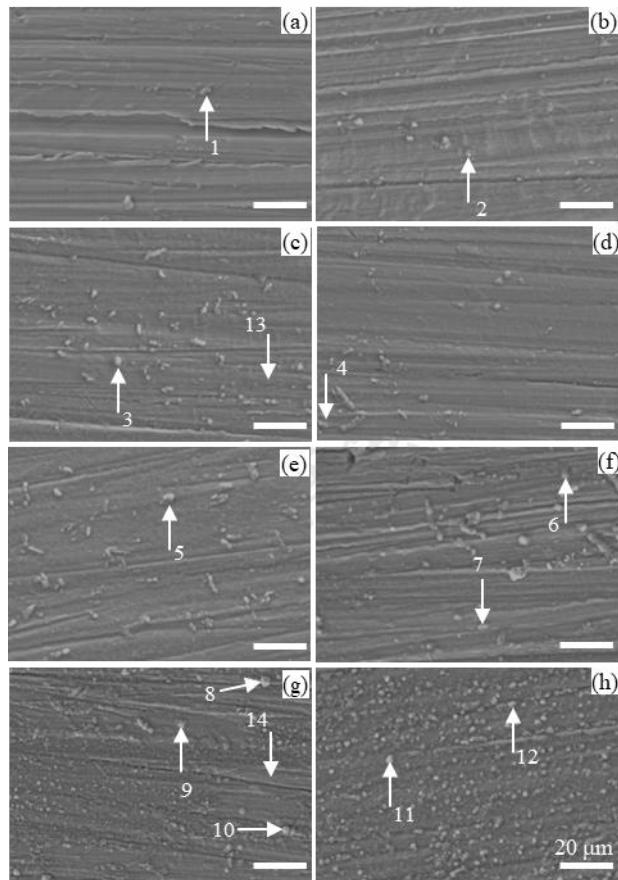


图4 ZTNM钛铝合金750 °C氧化后的表面形貌随时间的变化。

(a) 1 h; (b) 25 h; (c) 50 h; (d) 75 h; (e) 100 h; (f) 200 h; (g) 300 h; (h) 500 h

Fig. 4 Surface morphology evolution of ZTNM TiAl alloys during isothermal oxidation at 750 °C: (a) 1 h, (b) 25 h, (c) 50 h, (d) 75 h, (e) 100 h, (g) 200 h, (h) 300 h, (h) 500 h exposure

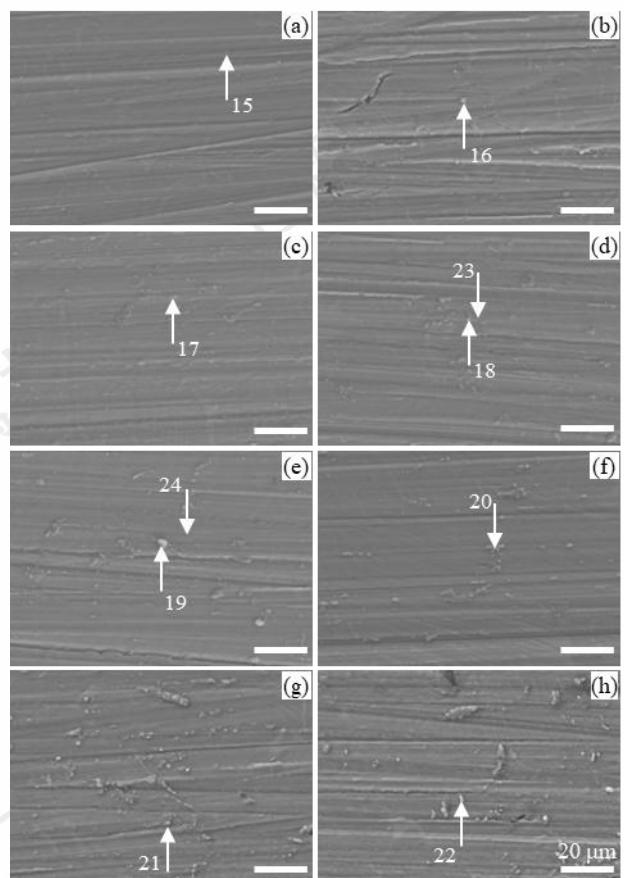


图5 ZTNM钛铝合金650 °C氧化后的表面形貌随时间的变化。

(a) 1 h; (b) 25 h; (c) 50 h; (d) 75 h; (e) 100 h; (f) 200 h; (g) 300 h; (h) 500 h

Fig. 5 Surface morphology evolution of ZTNM TiAl alloys during isothermal oxidation at 650 °C: (a) 1 h, (b) 25 h, (c) 50 h, (d) 75 h, (e) 100 h, (f) 200 h, (g) 300 h, (h) 500 h exposure

表2 750 °C氧化不同时间后的表面形貌相应位置的EDS结果
(at.%)

Table 2 EDS results (at.%) for corresponding surface morphologies after oxidation at 750 °C for different durations

Position	O	Al	Ti	Nb	Mo	N
1	55.2	18.4	24.4	1.6	0.5	0
2	57.3	18.3	21.3	2.6	0.5	0
3	74.2	9.8	15.3	0.5	0.1	0
4	74.9	4.1	18.7	2.0	0.3	0
5	64.2	12.7	21.4	1.5	0.0	0
6	63.7	17.4	17.7	1.1	0.1	0

7	67.7	20.2	11.3	0.7	0.1	0
8	60.0	21.9	18.0	0	0	0
9	65.0	26.9	7.9	0.2	0	0
10	61.7	26.6	11.6	0.1	0	0
11	75.1	13.1	11.4	0.5	0	0
12	65.7	21.8	12.4	0.1	0	0
13	62.0	15.3	20.0	1.1	0.3	1.2
14	64.8	14.9	17.7	0.7	0.1	1.8

表 3 650 °C 氧化不同时间后的表面形貌相应位置的 EDS 结果
(at.%)

Table 3 EDS results (at.%) for corresponding surface morphologies after oxidation at 650 °C for different durations

Position	O	Al	Ti	Nb	Mo	N
15	55.0	14.6	27.6	2.4	0.5	0
16	70.7	6.7	19.7	2.5	0.4	0
17	71.9	5.5	19.4	2.6	0.5	0
18	71.7	7.5	18.6	1.8	0.4	0
19	71.2	11.0	16.3	1.5	0	0
20	61.2	15.6	21.0	1.8	0.5	0
21	71.0	9.2	17.7	1.6	0.4	0
22	71.5	6.6	20.0	1.9	0	0
23	43.9	19.5	30.7	2.0	0.5	3.4
24	52.4	18.1	24.6	1.6	0.5	2.8

表 4 750 °C 表面凸起物中 Ti、Al 元素含量随氧化时间的变化

Table 4 Variation of Ti and Al concentrations (at.%) in surface oxide protrusions with oxidation time

氧化时间	表面凸起物 主导相	元素含量关系	对金属基体保护性
<200 h	TiO ₂	Ti>Al	弱
200 h	过渡阶段	Al>Ti (点 '7')	保护性增强
300 h	Al ₂ O ₃ 占比 升高	Al>>Ti (点 '8' ~ '10')	显著增强
500 h	Al ₂ O ₃	Al>Ti	强

2.2.3 氧化截面形貌

ZTNM 钛铝合金在经过循环氧化试验后, 根据 XRD 的结果显示, 表面形成的氧化膜存在氧化物和氮化物。合金的截面显微组织和能谱分析如图 6、图 7 所示, 随着时间的增加, 氧化膜逐渐增厚 (图 8)。

在 750 °C, 合金氧化 1h 即出现明显的氧化膜。25h 的氧化膜出现富 N 层, 100h 时富 N 层逐步变厚, 说明氧化膜中确实伴随着氮化物的生成, 与 XRD 结果图谱观察到的结果一致。500h 时, 在氧化膜底部出现明显的氮化物层。

在 650 °C, 合金氧化 1h 的氧化膜不明显。25h 的氧化膜逐渐明显, 100h 时在氧化膜底部出现明显的富 N 层, 500h 时, 氮化物层仍位于氧化膜底部。与 750 °C 相

比, 650 °C 对应的氧化膜厚度较小。此外, 对氧化膜的截面形貌进行了 SEM 线扫元素梯度分布分析, 结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, 在 750 °C 和 650 °C 条件下, 从氧化表面至金属基体内部, N 元素存在明显的梯度差异, 其 N 元素富集区与 SEM-Mapping 结果一致, 均出现在氧化膜的底层。而且 750 °C 条件下氮元素富集层的厚度和相对含量要明显高于 650 °C, 说明温度升高有助于氮化物的生成。在 Ti45Al10Nb (含 10%Nb) 的合金经 800 °C 氧化[21]以及 Ti-Al-(2~10at.%)Nb 合金经 900 °C 氧化[22]后的元素梯度分布结果也有类似的现象, 存在 N 元素富集层, 同时在 N 元素富集层下方出现了 Nb 富集层。Nickel 等人[22]认为, Nb 因其价态高 (Nb⁵⁺ 价态高于 Ti⁴⁺) 降低 TiO₂ 中的氧空位和钛间隙离子浓度, 提高 TiN 的热力学稳定性, 从而抑制了氧的向内扩散和 Ti 的向外扩散, 有助于改善合金的抗氧化性。

在 750 °C 和 650 °C 的氧化膜的底部均出现了明显的连续的氮化物层, 这也印证了 2.2.2 节关于产生 TiN 和 Ti₂AlN 结果分析。说明, 在 650 °C, 氮气可与 ZTNM 钛铝合金发生反应, 生成氮化物, 但是氮气对于抗氧化性的影响目前还未定论, 可能既有正面影响, 也有负面影响。Schaaf 等人[23]研究指出: 在 Ti-48Al、Ti-50Al 易生成富 Al 氧化膜的合金中, 形成的氮化钛易发生氧化, 氮气会降低合金的抗氧化性; 而在 Ti-(45~48)Al-(2~10)Nb 三元合金体系中, 氧化过程中生成连续的氮化物层, 有助于 Z 相稳定化, 并阻碍内氧化和外层氧化物的破坏, 氮化物层对抗氧化性具有正面影响。本文所研究的 ZTNM 钛铝合金 (Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B) 其 Al 和 Nb 含量与氮化物扮演有益角色的合金体系接近, 也观察到存在稳定连续的氮化物层。

在 750 °C 和 650 °C 的氧化膜中, 均出现了明显的贫 Al 层。文献报道贫 Al 层演化会出现多种物质, 如 X 相[24]、Z 相等。Zheng 等人[25]认为, 贫 Al 层氧化物主要为 Z 相构成, 大致成分为 Ti₅Al₃O₂。且 Shemet 等人[26]研究认为, 当氧化膜亚表层由 Z 相构成时, 可形成保护性的氧化铝。Beye 和 Gronsky 研究认为[27], 贫 Al 层含有 Ti₁₀Al₆O 和 Ti₁₀Al₆O₂, 且 Ti₁₀Al₆O 相亚稳态, 可转变为稳定的 Ti₁₀Al₆O₂ 相。本文 ZTNM 合金体系的氧化膜 XRD 分析图谱中 (图 3), 并未出现 Z 相, 贫 Al 层可能是氮化物氧化分解遗留下来的, 如式 (6~7) 所示。由于不同文献所用的合金成分不同, 其氮化物中 TiN 和 Ti₂AlN 具有随机性, 继而氧化生成的产物也具有随机性, 甚至可能存在非晶, 但总体来看 TiO₂ 占比明显多于 Al₂O₃。这种复杂的混合氧化产物在整体 XRD 分析表征中就会出现不同化学计量比的 Ti_xAl_yO_z 产物。

故有理由认为, 氧化膜贫 Al 区的物质结构可能是

氮化物氧化分解生成疏松多孔的混合氧化物, 这种混合氧化物无法形成连续 Al_2O_3 保护层, 也就无法对金属基体的抗氧化性起到有益作用, 而氮化物向金属基体的推

进速度和氮化物本身的氧化分解速度可能决定着钛铝合金的宏观抗氧化性。

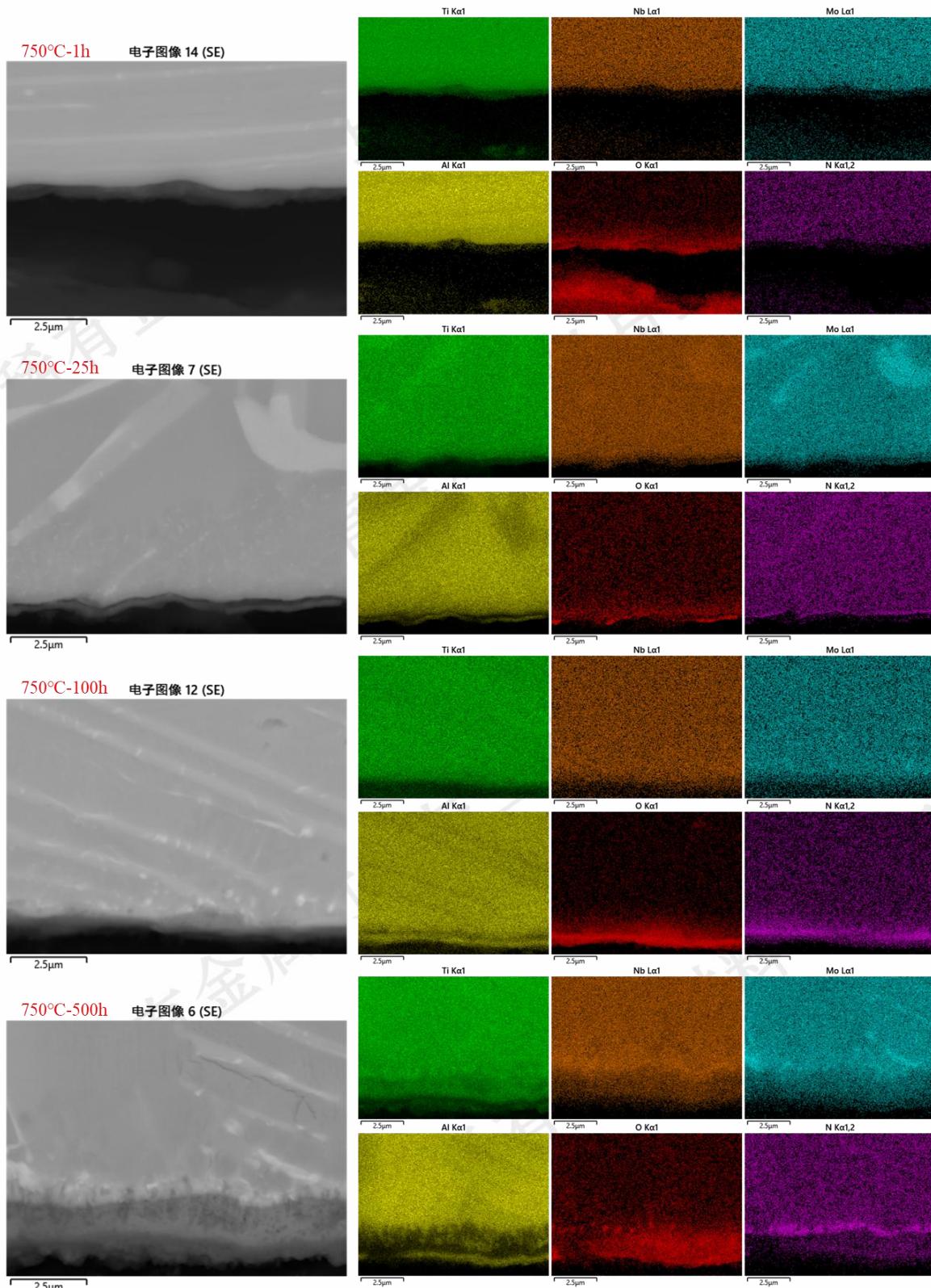


图 6 ZTNM 钛铝合金 750 °C 氧化后的截面形貌和元素分布。

Fig. 6 Cross-sectional Morphology and Elemental Distribution of a ZTNM TiAl Alloy after Oxidation at 750 °C.

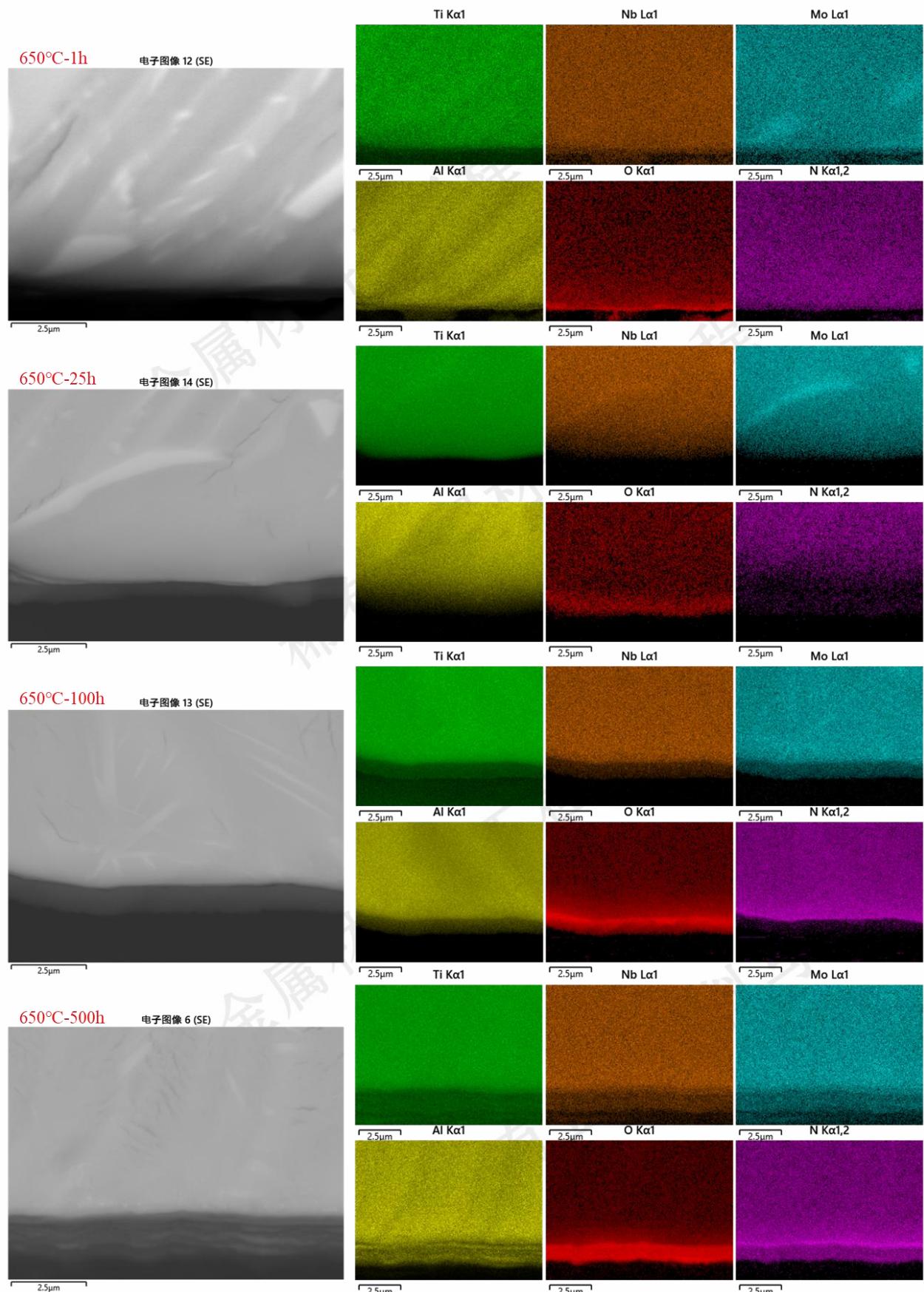


图 7 ZTNM 钛铝合金 650 °C 氧化后的截面形貌和元素分布。

Fig. 7 Cross-sectional Morphology and Elemental Distribution of a ZTNM TiAl Alloy after Oxidation at 650 °C.

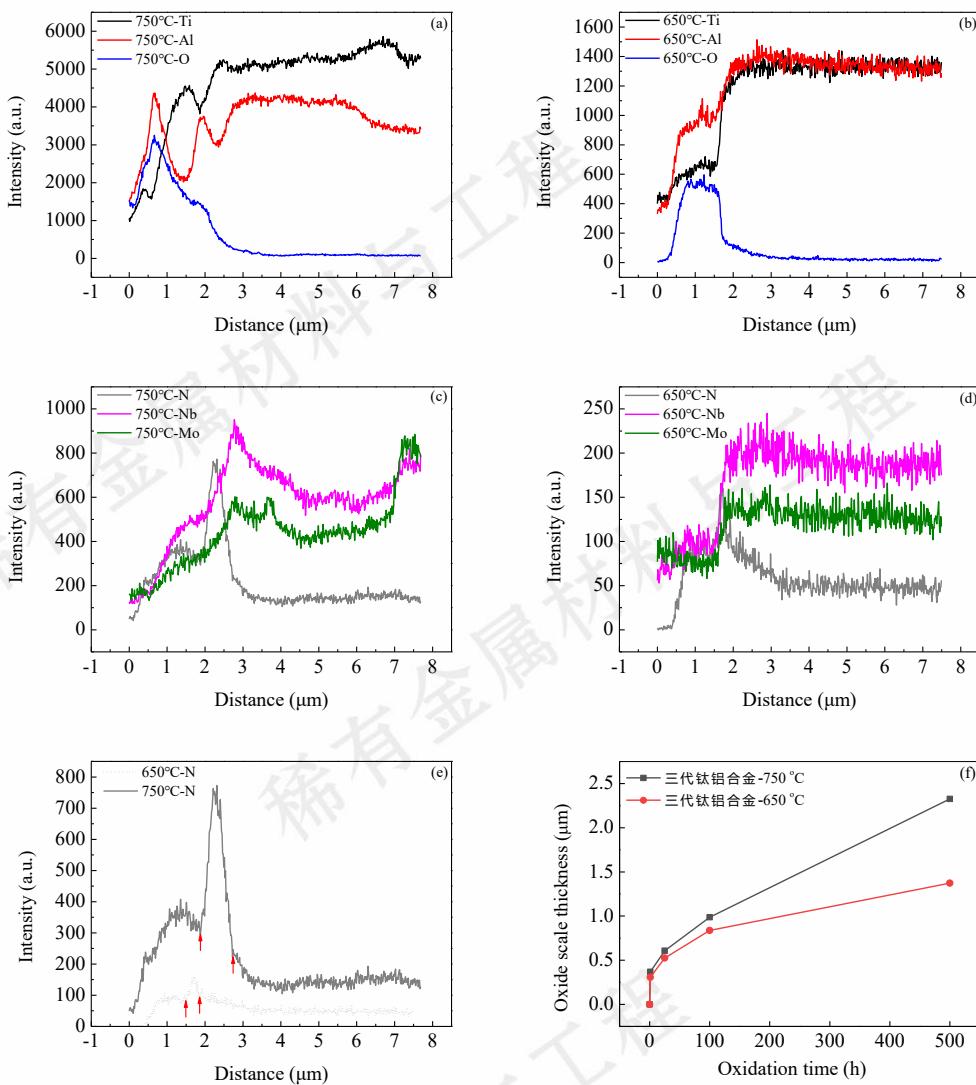


图 8 ZTNM 钛铝合金 750 °C 和 650 °C 氧化后截面元素梯度分布(a,b,c,d,e)及氧化膜厚度随时间的变化(f)。

Fig. 8 Cross-sectional elemental gradient profiles of ZTNM TiAl alloy after oxidation at 750 °C and 650 °C (a-e), and the evolution of oxide scale thickness as a function of time (f).

2.3 高温氧化机理分析

高温氧化是一个同时包含物理、化学反应的复杂过程。气体原子在金属基体中的向内扩散与金属原子向外的扩散过程推动了氧化膜的持续生长与增厚。TiAl 合金在高温氧化时, Ti 与 O 形成的 TiO 的亲和能与 Al 与 O 形成的 Al_2O_3 的亲和能接近, 这阻碍了 Al 的选择性氧化。而 TiO 是一种极不稳定的氧化物, 具有负离子空位。因此, 在实验中, 通常观察到的是 TiO_2 而不是 TiO , 因为 TiO 会被迅速氧化成 TiO_2 。

从 650 °C 和 750 °C 氧化行为的试验结果可以看出, 氧化过程大致可分为以下几个阶段 (如图 9所示):

氧化初期阶段 (1h): O_2 首先在合金表面化学吸附,

与 Ti、Al 元素发生化学反应生成 $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合氧化膜。

氧化中期阶段 (25~100h): 空气中的 N_2 开始逐步渗入参与反应, 在膜/基体界面形成 $\text{TiN} + \text{Ti}_2\text{AlN}$ 连续的富氮层 (XRD 和 SEM 能谱可证实)。不同的是, 在 750 °C, 经过 25h 氧化即可生成连续的氮化物层; 而在 650 °C, 经过 100h 氧化才生成连续的氮化物层, 且厚度较薄。说明, 氮化物层随着氧化时间的延长, 由“岛状”→“连续层”过渡。

氧化长期阶段 (500h): 从氧化截面形貌和截面对应的元素梯度分布来看, 在氧化膜的底部存在氮元素富集层, 也就是连续的氮化物层。氮化物层后续可被氧化为疏松 TiO_2 , 会破坏 Al_2O_3 连续性并形成贫 Al 层, 以 TiO_2

通道氧化机制主导,降低抗氧化性。如图6所示,在750 °C工况,在氧化膜中的氮化物层,出现了“岛状”的氧化铝,从图8(a)中元素梯度的SEM线扫结果也能看出,在氮元素富集区出现了Al元素峰。650 °C氧化工况,贫Al区出现在氧化膜的多个区域。氧化膜中间区域出现贫Al区,而Ti和O元素依旧较多,说明以钛的氧化物为主。一方面是由于铝元素向外扩散形成Al₂O₃,导致基体近界面处铝含量下降;更重要的是氮化物层本身被氧化遗留下的TiO₂+Al₂O₃混合氧化物,该混合氧化物本身以TiO₂居多。

然而这种连续的氮化物(TiN/Ti₂AlN)客观上也阻碍了氮气直接与金属基体生成氮化物,而是以固体扩散的方式向里渗透,形成新的氮化物层。相比于空气直接与金属基体接触反应,固体扩散可大大降低金属基体氮化物的生成速率和氧化速率,具有一定抑制内氧化和提升膜层粘附性的作用。需要明确的是,氮化物的氧化过程和O的扩散是一个实时动态的过程,当连续氮化物层形成时,才能起到有效阻碍O元素向金属基体扩散。樊唯详[18]研究了石棉软包套锻造成形的TNM合金的抗氧化性,经750 °C氧化500h,其单面面积的氧化增重为0.63mg/cm²,大于ZTNM氧化增重。锻造TNM合金的氧化机理与ZTNM合金接近,截面形貌中也存在氮化物层。不同的是其氮化物仅存在微量的Ti₂AlN,厚度也较小,这可能是其氧化增重大于ZTNM合金的原因之一。不过,需要指出的是锻造TNM合金的循环氧化过程与本文存在差异。

相比于二代的45XD和4822合金,ZTNM钛铝合金的高温抗氧化性能更优。从氧化机理来看,45XD和4822合金氧化膜的分层更为复杂,且在氮化物层下方的金属元素连续富集层存在差异。不同于ZTNM合金,45XD靠近金属基体的元素富集区为Nb/Mn元素,而4822为Nb/Cr元素。从45XD和4822的合金成分来看,其合金Nb含量低于ZTNM,而文献研究[21]表明Nb具有提高TiN的稳定性,延缓TiN被氧化为TiO₂过程的作用,这可能是45XD和4822合金500h对应的氧化增重大于ZTNM的原因之一。

总之,ZTNM TiAl合金在循环氧化时,氧化-氮化协同产生了连续氮化物(TiN/Ti₂AlN)层,这种连续的氮化物层具有双重作用,其最终抗氧化性能取决于氮化物层完整性、氮化物中Al₂O₃的转化效率以及氮化物向金属基体的渗氮速度。

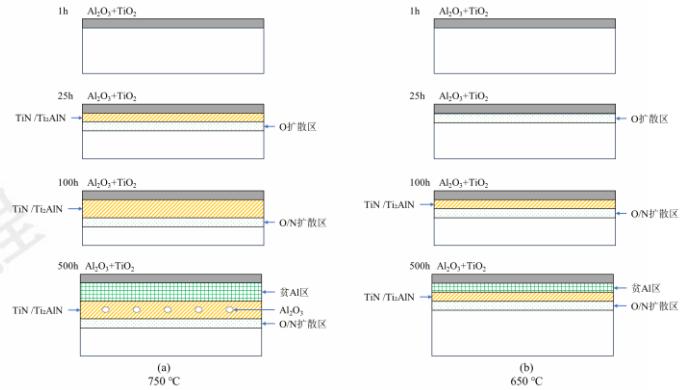


图9 ZTNM钛铝合金750 °C和650 °C氧化机理示意图。

Fig. 9 Schematic illustration of the oxidation mechanisms for the ZTNM TiAl alloy at 750 °C and 650 °C.

3 结论

(1) ZTNM钛铝合金在750 °C和650 °C长时间循环氧化过程中,氧化动力学曲线都为抛物线规律,氧化膜具有良好的抗氧化性。在750 °C和650 °C氧化反应速率常数k_n分别为0.00032 (mg/cm²)ⁿ/h和0.00006 (mg/cm²)ⁿ/h,合金在650 °C下的氧化速率低于750 °C。根据标准HB5258,氧化速率k'_{750°C}=0.0095g/(m²·h)、k'_{650°C}=0.0082g/(m²·h),都属于完全抗氧化等级。

(2) ZTNM钛铝合金在750 °C氧化后试样表面的外观颜色变化图谱:青色(1 h)→暗红色(25 h)→黑色(75 h)→青蓝色(500 h)。在650 °C的外观颜色变化图谱:蓝色(1 h)→青黄色(50 h)→黄色(100 h)→深黄色(500 h)。

(3) ZTNM钛铝合金在750 °C和650 °C的氧化过程主要分为三个阶段:初始阶段表面均形成了以TiO₂和Al₂O₃为主的氧化膜;氧化中期阶段在氧化膜/基体界面区域形成了连续的氮化物层(TiN和Ti₂AlN);长期阶段在氧化膜中间区域形成了贫Al区。750 °C下合金氧化膜中的TiO₂含量高于650 °C,其氧化膜的整体厚度也大于650 °C氧化工况。

参考文献 References

- [1] Bewlay B P, Nag S, Suzuki A et al. Materials at High Temperatures[J], 2016, 33(4-5): 549
- [2] Kim Y-W, Kim S-L. JOM[J], 2018, 70(4): 553
- [3] Appel F, Paul J D H, Oehring M. Gamma Titanium Aluminide Alloys (钛铝合金科学与技术,宋霖译) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2022.
- [4] Yang Rui(杨锐). Acta Metallurgica Sinica[J], 2015, 51(2): 129
- [5] Clemens H, Chladil H F, Wallgram W et al. Intermetallics[J], 2008, 16(6): 827

- [6] Wallgram W, Schmöller T, Cha L et al. International Journal of Materials Research[J], 2009, 100(8): 1021
- [7] Airbus-Turbinen Empfindliche Innovation. Der Spiegel[M], Hamburg: Spiegel Gruppe, 2020, (Nr. 34 / 14.8): 56
- [8] Leyens C. Oxidation and Protection of Titanium Alloys and Titanium Aluminides, in: C. Leyens and M. Peters. Titanium and Titanium Alloys[M]. Germany, Weinheim: Wiley, 2003. 187
- [9] Qu Jing(屈静), Xie Faqin(谢发勤), Wu Xiangqing(吴向清) et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(10): 3929
- [10] Lv Wei (吕威), Li Xuan(李轩), Wei Zekun(位泽坤) et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(12): 4276
- [11] Ye Xinyu(叶鑫宇), Wu Liankui(伍廉奎), Cao Fahe(曹发和). Rare Metal Materials and Engineering[J], 2025, 54(3): 803
- [12] Wu Junqin(吴军琴), Li Siying(李思颖), Wang Yupeng(王玉鹏) et al. Titanium Industry Progress[J], 2024, 41(01): 25
- [13] Gil A, Hoven H, Wallura E et al. Corrosion Science[J], 1993, 34(4): 615
- [14] Yamaguchi M, Inui H, Ito K. Acta Materialia[J], 2000, 48(1): 307
- [15] Chen G, Sun Z, Zhou X. Materials Science and Engineering: A[J], 1992, 153(1): 597
- [16] Appel F, Paul J D H, Oehring M et al. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2003, 34(10): 2149
- [17] Zhou Zhichun(周志春), Liu Renci(刘仁慈), Zhang Jianda(张建达) et al. Acta Metallurgica Sinica[J], 2025, 61(8): 1217
- [18] Fan Weixiang(樊唯祥). Study on the soft envelope forming and oxidation resistance behavior of a new β -solidified TiAl alloy [D]. Qingdao University of Technology, 2025.
- [19] Liu Daoxin(刘道新). Corrosion and Protection of Materials (材料的腐蚀与防护)[M]. Xi'an: ,2005.
- [20] Zhao Bin(赵斌), Wu Jiansheng(吴建生), Sun Jian(孙坚) et al. The New Progress On Material Science And Engineering '2000(2000 年材料科学与工程新进展)[C], Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 1916
- [21] Figge U, Elschner A, Zheng N et al. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry[J], 1993, 346(1): 75
- [22] Nickel H, Zheng N, Elschner A et al. Microchimica Acta[J], 1995, 119(1): 23
- [23] Schaaf P, Quadakkers W J, Zheng N et al. Materials and Corrosion[J]. 1997, 48(1): 28
- [24] Dettenwanger F, Schumann E, Ruhle M et al. Oxidation of Metals[J], 1998, 50(3): 269
- [25] Zheng N, Fischer W, Grübmeier H et al. Scripta Metallurgica et Materialia[J], 1995, 33(1): 47
- [26] Shemet V, Tyagi A K, Becker J S et al. Oxidation of Metals[J], 2000, 54(3): 211
- [27] Beyer R W, Gronsky R. Acta Metallurgica et Materialia[J], 1994, 42(4): 1373

Study on High-Temperature Oxidation Behavior and Mechanisms of ZTNM TiAl Alloys

Ji Xiankun¹, Dang Yuyang², Xia Zhizhou³, Zhao Chunling¹, He Yao², Zhang Yasen², Liu Shaohua², Cui Yuyou³, Zhang Chao²

(1. AECC HuNan Aviation Powerplant Research Institute, Zhuzhou 412002, China)

(2. School of Civil Aviation, Northwestern Polytechnical University, Taicang 215412, China)

(3. Jiangsu HuaRay Technology Co.,Ltd, Taicang 215413, China)

Abstract: The high-temperature environmental adaptability of TiAl alloys is crucial for the service safety of aero-engine low-pressure turbine blades. This study investigates the cyclic oxidation behavior of a cast ZTNM TiAl alloy at 650 °C and 750 °C in accordance with the HB5258 standard. The results indicate that the oxidation weight gain kinetics of the alloy at both temperatures follow a parabolic law. The oxidation rate at 650 °C ($k' = 0.0082 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) is lower than that at 750 °C ($k' = 0.0095 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), with both rates qualifying as "complete anti-oxidation" grade. The oxidation process comprises three distinct stages: the initial formation of a mixed TiO_2 and Al_2O_3 scale; followed by the development of a continuous $\text{TiN}/\text{Ti}_2\text{AlN}$ nitride layer at the scale / metal substrate interface during the intermediate stage; and finally, the formation of an Al-depleted zone within the oxide scale after long-term exposure. The higher temperature (750 °C) promotes the growth of TiO_2 , resulting in a thicker oxide scale. The nitride layer plays a critical role in determining the oxidation rate and the structural stability of the scale.

Key words: Low-pressure turbine blade; Cast TiAl alloy; Cyclic oxidation