Si 对 TiAl 合金高温抗氧化性能的影响

肖伟豪 张 亮 姜惠仁

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 利用 X 射线衍射、扫描电镜、能谱仪等手段研究了 TiAl-Si(原子数分数为 0 ~20%)合金在 1 173 K 大气中 24 h 的恒温氧化. 结果表明:Si 元素可以有效地提高 TiAl 合金的高温抗氧化性能;随着 Si 含量的增加,氧化膜厚度依次减薄,TiO_2 的含量逐渐减少,Al_2O_3 的含量逐渐增加,添加到 10% 左右时就有连续致密的 Al_2O_3 保护膜形成;Si 在 0 ~20% 的添加过程中并没发现 Si 的氧化物生成. 分析表明:Si 对抗氧化性能的贡献可归结于 Si 与 Ti 有很好的亲和力,可以有效地降低 Ti 离子的活度、阻碍 Ti 离子的向外扩散, 相对来说增强了 Al 离子的活度,促进连续致密的 Al_2O_3 保护膜生成.

关 键 词: Si 合金化; TiAl 合金; 抗氧化性

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)03-0365-04

Effects of Si on high temperature oxidation resistance of TiAl alloy

Xiao Weihao Zhang Liang Jiang Huiren

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The isothermal oxidation of TiAl-Si(atom percent is 0 ~20%) alloys at 1 173 K, 24 hours on atmosphere were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrum. The results reveals that the addition of Si improves the oxidation resistance of TiAl alloys. With increasing of Si content, the thickness of oxidation films and TiO_2 content are decreasing, and the content of Al_2O_3 is increasing. when the addition of Si reaches 10%, the continuous and compacted oxide film of Al_2O_3 is preferentially formed on the surface of TiAl alloy. During the addition of Si content from 0 to 20%, no any form of oxide of Si appears. The main reason of the improvement of oxidation resistance is attribute to Si combination with Ti, which results in the decrease of the activity of Ti, baffles Ti-ions outward diffusion, therefore relatively enhances the activity of Al, and the compacted oxide film of Al_2O_3 is preferentially formed on the surface of TiAl alloy.

Key words: alloying with Si; TiAl alloy; oxidation resistance

TiAl 合金具有高的比强度、比刚度,以及良好的耐高温蠕变性等优点,作为轻型高温结构材料倍受航空航天以及汽车工业的青睐[1~4]. 但是,该合金的抗高温氧化性能较差,已经成为制约其在工业领域中应用的重要因素之一.

目前的研究表明,Nb, W, Cr, Si 等合金元素不但可以改善 TiAl 合金的高温机械性能,而且可以不同程度地改善 TiAl 合金的高温氧化性能[5~8],已经成为 TiAl 合金的重要添加元素. 其中,广泛研究的合金化元素是 Nb[9],但由于 Nb 含量的增加会导致合金的密度增加,削弱 TiAl 合金同其他合金的竞争力. 因此,如何在不显著增加合金密度的情况下,使 TiAl 合金高温机械性能和抗氧化性能都得到进一步提高就具有特别重要的实际意义[10].

轻元素 Si 能够显著提高 TiAl 合金的抗蠕变

收稿日期: 2005-06-24

作者简介: 肖伟豪(1980-),男,湖南娄底人,硕士生, micheal5417@126.com.

持久性能[11],而且 Si 也能改善 TiAl 合金的抗氧化性,因而在近期发展的高性能 TiAl 合金中常含有一定量的 Si. 可见 Si 对 TiAl 合金综合性能的影响已成为目前的热门话题.

为了更准确地把握 Si 对 TiAl 合金抗氧化性的作用,本文采用固定 Ti 和 Al 的比例,在更大的视角范围内(Si 含量,即原子数分数 x(Si)为 0 ~ 20% 下文同),探讨了 Si 对 TiAl 合金高温氧化的作用.

1 试验方法

氧化样品使用质量分数分别为 99.5%, 99.99%, 99.9% 的 Ti, Al, Si 为原料,采用非自耗真空电弧炉冶炼而成,每个样品翻转熔炼 3 遍,锭重 0.02 kg. 为了准确地衡量 Si 对 TiAl 合金高温抗氧化性能的作用,基体成分采用 x(Ti) : x(Al) = 1 : 1(原子数分数配比),Si 的添加量 x(Si)依次为 0, 3%, 5%, 8%, 10%, 15%, 20%. 氧化样品用电火花线切割成 10 mm×10 mm×1 mm,各表面用不同粒度 SiC 砂纸依次磨至 800#,氧化前用丙酮清洗. 氧化试验在箱式电阻炉中进行,氧化条件为1 173 K的大气气氛,时间 24 h. 氧化试验时,将氧化试样放入预先灼烧至恒重的氧化铝坩埚中,为了保证试样的 6 个面都与空气有充分接触,将试样斜置于坩埚中,使之与坩埚壁保持点(线)接触. 每种合金的氧化试验用 3 个平行试样.

氧化后利用 X 射线衍射(CuKa)分析氧化产物类型,利用 JSM-5800 扫描电镜(SEM)观察氧化表面的形貌和测量氧化膜的厚度,横断面上的合金元素分布则采用 Link ISIS 能谱仪(EDS)进行分析.

2 试验结果与讨论

2.1 表面氧化膜的组成及形貌分析

图 1 为 TiAl 合金经 1 173 K, 24 h 氧化后氧化膜的厚度变化范围与 x(Si)的关系. 从图中可以看出,随着 x(Si)的增加,氧化膜的厚度变化是依次减薄的. 当 x(Si)为 0 时,氧化膜的厚度大约在 10.8 ~ 12.5 μm 之间,而 x(Si)在 10% 以上时,TiAl 合金氧化膜最薄处厚度低于 2 μm. 这结果大大优于 TiAl-15Nb 合金[12], 与 $TiAl_3$ 合金抗氧化性能接近[4],表明 Si 可以有效地提高 TiAl 合金抗氧化性.

图 2 为不同 x(Si)的 TiAl 合金经 1 173 K, 24 h 氧化后的 XRD 谱及谱线标定. 氧化过程中没有发现氧化膜的脱落. Si 的加入对 X 射线衍射谱有明显影响. 不含 Si 的合金氧化后表面呈淡黄色,X 射线衍射分析(见图 2)表明其氧化产物为 Al_2O_3 和金红石型 TiO_2,并以 TiO_2 为主;含 Si 合金氧化后表面呈灰色,X 射线衍射分析表明,x(Si)低于 10% 时,其氧化产物以 Al_2O_3 为主,有部分 TiO_2,随着 x(Si)的增加,氧化产物由 TiO_2 逐渐过渡到 Al_2O_3;x(Si)大于 10% 时,氧化产物为单一 Al_2O_3 相,合金抗氧化能力大大提高. X 射线衍射分析表明,x(Si)在 0 ~ 20% 的添加过程中并没有发现 Si 的氧化物生成.

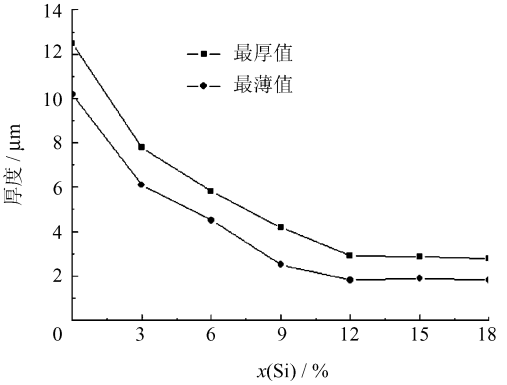


图 1 TiAl 合金经 1 173 K, 24 h 氧化后氧化膜的厚度变化范围与 x(Si)的关系

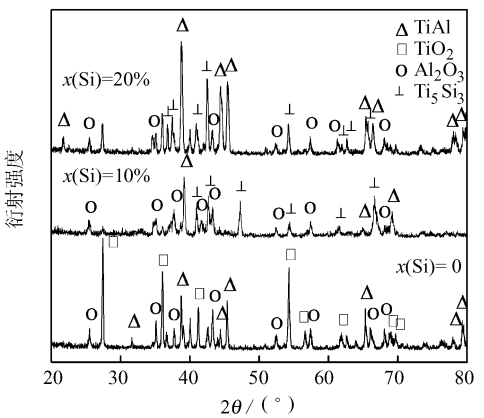
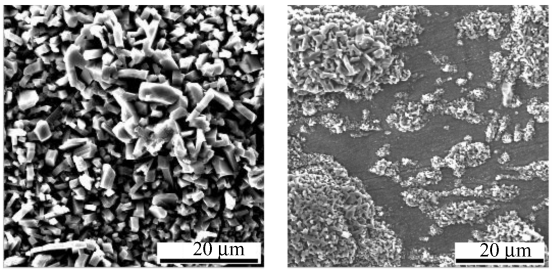


图 2 不同 x(Si)的合金 1 173 K, 24 h 氧化后的 XRD 谱

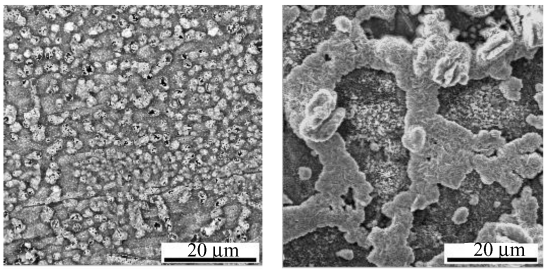
用扫描电镜对氧化后的试样表面进行观察,图 3 为不同 x(Si)的 TiAl 合金在氧化 24 h 后的氧化膜表面形貌. 不含 Si 的 TiAl 合金氧化后表层生成的 TiO_2 晶粒较为粗大,棱柱之间存在较大间隙(见图 3a). Si 的添加使 TiO_2 晶粒显著细化,而且局部地区能够看到氧化前砂纸预磨过程中留下的划痕(见图 3b),x(Si)大于 10% 时,氧化产物转变为单一的 Al_2O_3 相(见图 3c 和图 3d),氧化膜连续致密.

结合 XRD 分析和表面形貌结果可以看出,随着 x(Si)的增加,TiO_2 颗粒变得细小,氧化产物由 TiO_2 逐渐过渡到 Al_2O_3,x(Si)大于 10% 时,表面

形成单一 Al_2O_3 相,也就是说氧化膜变得致密了,抗氧化性也随之提高.



a　TiAl-0Si　　b　TiAl-5Si



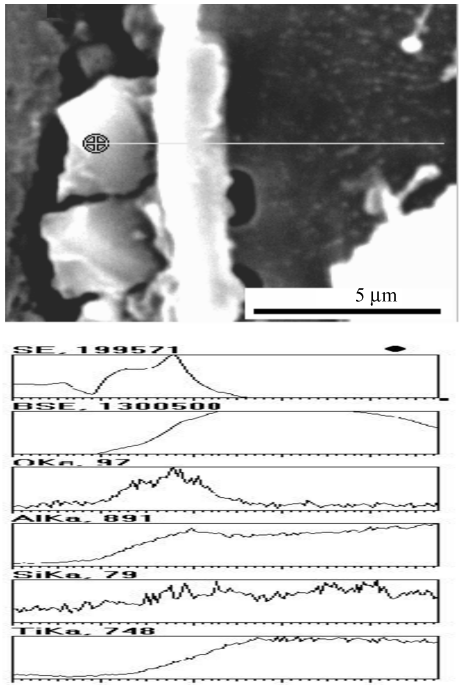
c　TiAl-10Si　　d　TiAl-20Si

图 3　Si 对 TiAl 合金 1 173 K,24 h 氧化后表面形貌的影响

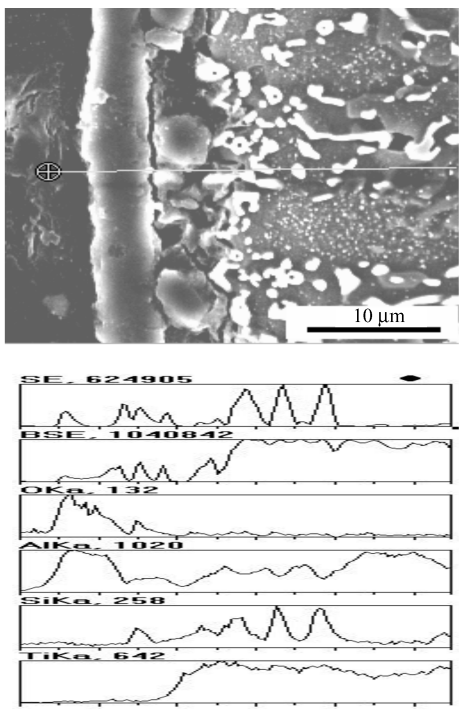
2.2　氧化膜截面分析

合金抗高温氧化性能取决于氧化膜的组成和结构,而 Si 对 TiAl 合金氧化膜组成和结构的影响从氧化膜横截面能得到更直接的反映. 图 4 是 2 种不同 x(Si) 的 TiAl 合金横截面的线分析结果. 图 4a 是 TiAl-10Si 合金经 1 173 K,24 h 氧化后的线扫描结果,可以看出该合金氧化膜主要由 Al 和 O 元素组成,结合 X 射线衍射分析结果可知氧化膜主要为 Al_2O_3,而且氧化膜连续致密,氧化膜厚度低于 2 μm;氧化膜中也有少量的 Ti,表明 Ti 元素也向氧化膜中扩散,但速度较不含 Si 的 TiAl 合金慢得多. 从 TiAl-15Si 合金氧化后线扫描结果可以看出(见图 4b),氧化膜几乎全部为 Al 和 O 元素组成,即氧化膜完全由 Al_2O_3 组成,氧化膜中几乎没有 Ti 的存在,Ti 元素的向外扩散进一步得到有效抑制. 而且在这 2 种 x(Si) 条件下,在氧化膜中都没有出现与 O 峰对应的 Si 峰,即没有 Si 的氧化物生成,这与前面提到的 XRD 谱线标定中没有发现 Si 的氧化物生成的结果是相符合的.

图 5 是 Si 对 TiAl-20Si 合金氧化层横截面元素分布的影响. x(Si) 为 20% 的合金试样经过 1 173 K,24 h 氧化后,试样表面生成的是具有保护性的连续 Al_2O_3 膜. 从上面分析结果可以看出,氧化膜中主要是 Al 和 O,而氧化膜中 x(Ti) 很少. 结合图 4 与图 5 可以得出,x(Si) 为 10%,15%,20% 的 TiAl 合金氧化膜都是单一的 Al_2O_3 结构,而且氧化膜的厚度都较小.



a　TiAl-10Si



b　TiAl-15Si

图 4　不同 x(Si) 时 TiAl 合金横截面线分析

Si 对 TiAl 合金抗氧化性能的影响主要是由于 Si 对 TiAl 合金氧化膜结构的作用引起的. 二元 TiAl 合金氧化过程 Ti 与 O 有很强的亲合力,两者极易发生反应,其产物为 TiO_2,由于 TiO_2 多为冰糖状,因而很难形成致密的氧化层,不能阻止氧向

合金进行扩散. 在 TiAl 合金中添加 Si 以后,一方面使合金氧化表层形成细小致密的 TiO_2,另一方面有助于氧化层中形成连续致密的 Al_2O_3 层,x(Si)大于 10%时,氧化表层是单一的 Al_2O_3 膜,使 TiAl 合金得到保护,原因可能是这些成分的合金可以有效地降低 Ti 离子的活度、阻碍 Ti 离子的向外扩散,抑制了高温氧化过程中 TiO_2 的生成,相对来说增强了 Al 的活度,促使表面形成连续致密的 Al_2O_3 膜,使 TiAl 合金基体得到了保护,有效地改善了 TiAl 合金的高温抗氧化性能.

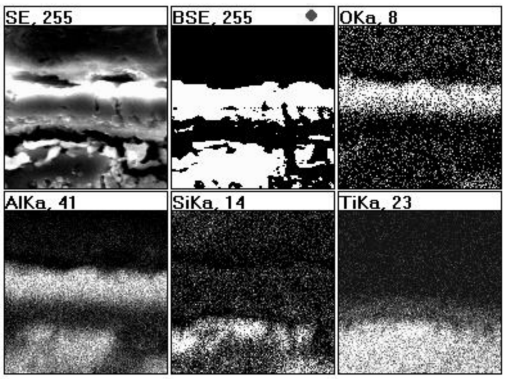


图 5 经过 1 173 K,24 h 氧化后 TiAl-20Si 中 Si 在氧化膜中的分布

3 结 论

1) Si 元素可以有效地提高 TiAl 合金的高温抗氧化性能;

2) 随着 x(Si)的增加,氧化膜厚度依次减薄,TiO_2 的量逐渐减少,Al_2O_3 的量增加,添加到 10%左右时可有连续致密的 Al_2O_3 保护膜形成;

3) Si 在 0 ~ 20% 的添加过程中并没发现 Si 的氧化物生成;

4) Si 对抗氧化性能的贡献可归结于 Si 与 Ti 有很好的亲和力,可以有效地降低 Ti 离子的活度、阻碍 Ti 离子的向外扩散.

参考文献 (**References**)

[1] Kim Y W. Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide[J]. JOM, 1989, 41(42):24 ~ 30

[2] 周春根,徐惠彬,宫声凯,等. TiAl 合金高温循环氧化行为及表面改性研究[J]. 航空学报,2000,21(1):87 ~ 89
Zhou Chungen, Xu Huibin, Gong Shengkai, *et al*. Cyclic oxidation behavior of TiAl and surface modification[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2000,21(1):87 ~ 89(in Chinese)

[3] Yamaguchi M. High-temperature structural intermetallics[J]. Acta Mater, 2000,48:307 ~ 405

[4] Jiang H, Hirohasi M, Imanari H, *et al*. The relationship between the morphology of the scale and the oxidation kinetics at elevated temperatures in Ti-Al alloys[J]. Scripta Materialia, 2001, 45:253 ~ 259

[5] Mckee D W, Huang S C. Oxidation behavior of gamma-titanium aluminide alloys under thermal cycling conditions[J]. Corros Sci, 1993,33:1899 ~ 1905

[6] 丁晓非,沈 勇,王秀敏,等. W,Cr 对高铌 γ-TiAl 基合金高温抗氧化性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2004, 33(5):543 ~ 547
Ding Xiaofei, Shen Yong, Wang Xiumin, *et al*. Influence of W, Cr on the high-temperature oxidation resistance of γ-TiAl based alloys with high Nb content[J]. Rear Metal Materials and Engineering, 2004, 33(5):543 ~ 547(in Chinese)

[7] Varma S K, Chan A, Mahapatra R N. Static and cyclic oxidation of Ti-44Al and Ti - 44Al - xNb alloys[J]. Oxid Met,2001, 55:423 ~ 435

[8] Shimizu T, Likubo T, Isobe S. Cyclic oxidation resistance of an intermetallic compound TiAl[J] . Mater Eng, 1992, A153:602 ~ 607

[9] Yoshihara M, Miura K. Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl[J]. Intermetallics, 1995, 3:357 ~ 363

[10] 董利民,崔玉友,杨 锐,等. 元素 Si 对 TiAl 合金抗氧化性能的影响[J]. 金属学报,2004,40:383 ~ 387
Dong Limin, Cui Yuyou, Yang Rui, *et al*. Effects of element Si on oxidation resistance of TiAl alloys[J]. Acta Metallurgica Sonia, 2004,40:383 ~ 387(in Chinese)

[11] 邱国华. 金属间化合物 Ti3Al/Ti5Si3 合金研究[D]. 上海:上海交通大学材料科学与工程学院,1993
Qiu Guohua. Research of intermetallic of Ti3Al/Ti5Si3 alloys [D]. Shanghai: School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, 1993 (in Chinese)

[12] Jiang Huiren, Hirohasi M, Lu Yun, *et al*. Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti-(0-50at.%) Al[J]. Scripta Materialia, 2002,46:639 ~ 643