

氯对 TiAl 基合金高温氧化行为的影响

辛丽 李铁藩 李美栓 周龙江

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

摘要 研究了表面喷涂少量 $MnCl_2$ 及离子注入氯对 TiAl 基合金 950°C 恒温氧化行为的影响。TiAl 合金 950°C 氧化后氧化膜为 TiO_2 及 Al_2O_3 的混合物。表面涂少量 $MnCl_2$ 后,合金氧化速率降低了 4 个数量级,氧化膜的成分主要为 Al_2O_3 。离子注入 Cl 在氧化初期也显著降低了氧化速率,延迟了 TiO_2 形成时间。

关键词 TiAl 基合金,表面喷涂 $MnCl_2$,氯离子注入,氧化

学科分类号 TG172.82

TiAl 基合金的优点在于具有高的比刚度和比强度,是一种有前景的航空、航天用高温结构材料^[1]。随着阻碍其实用化的室温延性差等问题的解决,其 850°C 以上的高温抗氧化能力不足的问题显得尤为突出^[2]。研究表明^[3],TiAl 基合金的氧化层具有两层结构,外层主要为 TiO_2 ,内层由 Al_2O_3 和 TiO_2 的混合物组成。TiAl 基合金抗氧化能力不足是因为不能在表面形成一层具有高温稳定且生长缓慢的 Al_2O_3 保护膜。用表面处理或加入其它合金元素等方法可提高 TiAl 基合金的抗高温氧化能力^[4-6],但还需要进行深入的研究。最近,有研究^[7]指出在粉末冶金法制 TiAl 时采用含 NaCl 的钛粉末烧结制成的 TiAl 基合金表面形成 Al_2O_3 保护膜,显著提高合金的高温抗氧化性能。

本实验在这方面进行了初步探索,试弄清卤族元素提高 TiAl 基合金高温抗氧化性能的作用机理。

1 实验方法

Ti-48Al-2Mn(at%)合金线切割成 8 mm × 8 mm × 1.5 mm 的片状试样,表面经 1000# SiC 砂纸磨光,在丙酮中以超声波方法清洗。

Cl 元素通过下面两种方式添加到 TiAl 合金表面:(1) 在样品表面喷涂少量 $MnCl_2$ (0.4 mg/cm^2);(2) 在样品表面离子注入氯,剂量分别为 1×10^{15} 、 $1 \times 10^{17} \text{ Cl}^-/\text{cm}^2$,与之对应的注入能量分别为 100 keV 及 180 keV。

恒温氧化实验在电子热天平上进行。样品在 950°C 空气中氧化后炉冷。利用扫描电镜观察氧化膜形貌,用能谱、X 射线衍射及电子探针分析氧化物相。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学

TiAl 金属间化合物在 950℃ 氧化基本符合抛物线规律(图 1), 抛物线速率常数为 27.1 $\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$.

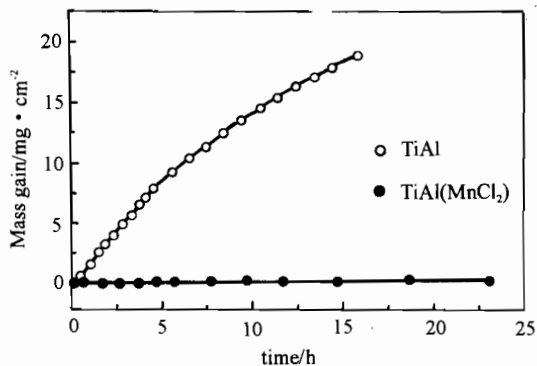


Fig. 1 Oxidation kinetics of TiAl and MnCl_2 -sprayed TiAl at 950℃

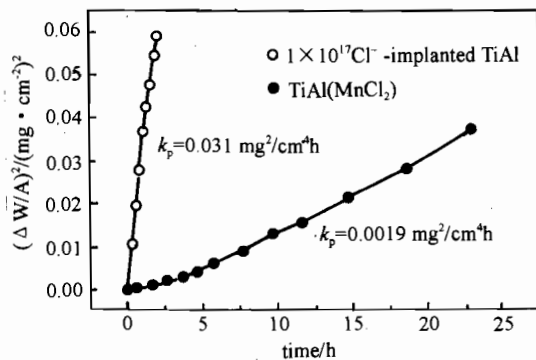


Fig. 2 Parabolic square plot for isothermal oxidation of MnCl_2 -sprayed TiAl and Cl^- -implanted TiAl at 950℃

向 TiAl 合金样品表面喷涂少量 MnCl_2 显著降低了其氧化速率(图 1), 氧化动力学也基本符合抛物线规律, 速率常数为 0.0019 $\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ (图 2). 氧化速率降低了 4 个数量级.

TiAl 样品离子注入 $1 \times 10^{17} \text{Cl}^-/\text{cm}^2$ 短时间(2 h)氧化增重也明显减小, 抛物线速率常数 $k_p = 0.031 \text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ (图 2), 但比涂 MnCl_2 样品的氧化速率高.

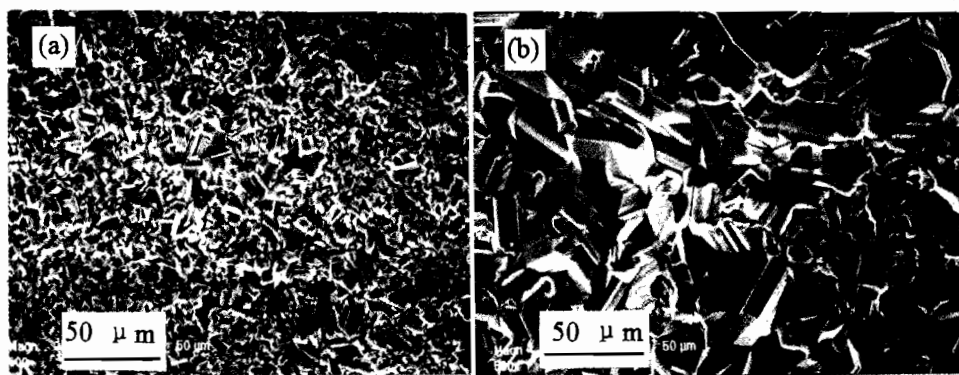


Fig. 3 Surface morphologies of scale formed on TiAl at 950℃. (a) 2 h, (b) 24 h

2.2 氧化膜表面形貌及成份

TiAl 950℃ 氧化 2h 和 24h 的表面形貌见图 3, 表面已完全被柱状 TiO_2 颗粒覆盖.

表面涂少量 MnCl_2 后, 氧化 10 min 后表面氧化物生长不均匀(图 4a); 氧化 30min 后(图

4b), 表面氧化物已基本均匀生长; 氧化 24 h 后(图 4c), 形成 Al_2O_3 的典型脊状(ridge)形貌, XRD 分析表明成份主要为 Al_2O_3 .

TiAl 注入 1×10^{15} 、 $1 \times 10^{17} \text{Cl}^-/\text{cm}^2$ 氧化 2 h, 表面形貌见图 5. 注 $1 \times 10^{15} \text{Cl}^-/\text{cm}^2$ 氧化 2 h 后图 5(a), 表面已有大量 TiO_2 颗粒生成; 注 $1 \times 10^{17} \text{Cl}^-/\text{cm}^2$ 氧化 2 h 后, 氧化物主要为 Al_2O_3 (图 5b); 而未注氯样品氧化 2 h 后, 表面已完全被 TiO_2 覆盖. 可见注入 $1 \times 10^{15} \text{Cl}^-/\text{cm}^2$ 延缓了的 TiO_2 生长, 注 $1 \times 10^{17} \text{Cl}^-/\text{cm}^2$ 在 2 h 以内则完全抑制了 TiO_2 颗粒的生成(图 5b). 但在氧化 12 h 后, 注 $1 \times 10^{17} \text{Cl}^-/\text{cm}^2$ 样品大部分区域也被 TiO_2 覆盖(图 5c).

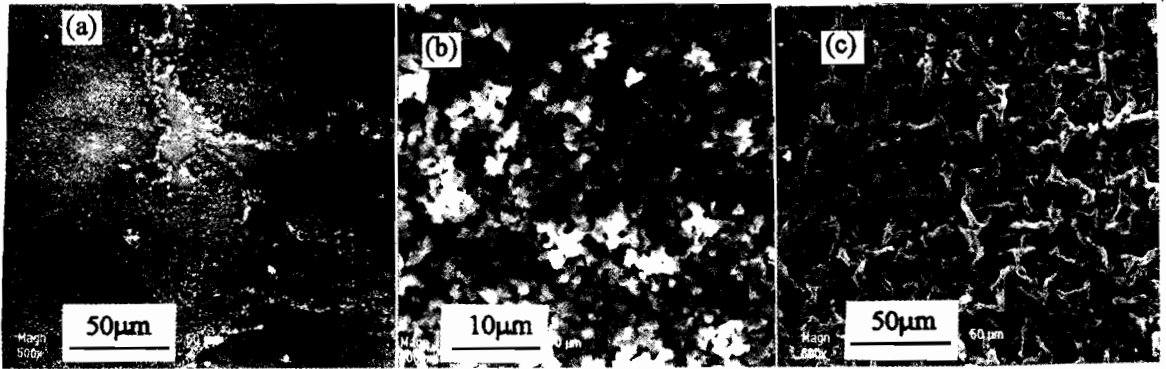


Fig. 4 Surface morphologies of scale formed on MnCl_2 -sprayed TiAl surface at $950\text{ }^\circ\text{C}$
(a) 10 min; (b) 30 min; (c) 24 h

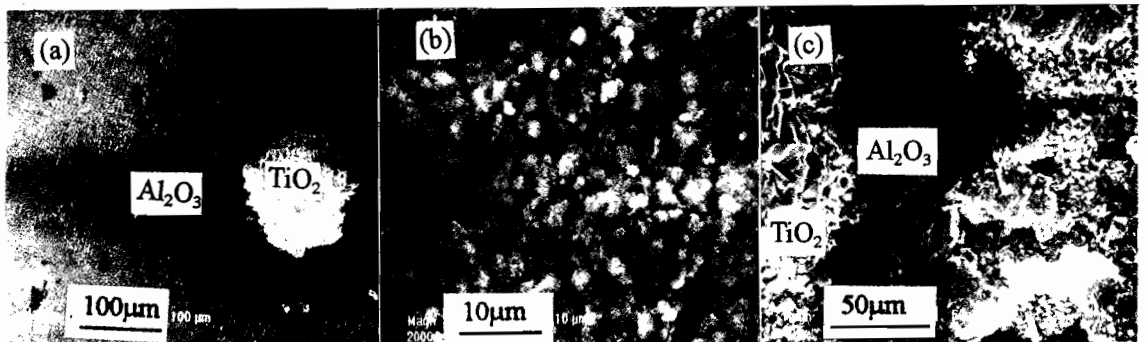


Fig. 5 Surface morphologies of scale formed on (a) $1 \times 10^{15} \text{Cl}^-/\text{cm}^2$ for 2 h, $1 \times 10^{17} \text{Cl}^-/\text{cm}^2$ -implanted TiAl for (b) 2 h and (c) 12 h at $950\text{ }^\circ\text{C}$

2.3 氧化后截面

TiAl 经 24 h 氧化后(图 6a), 表面氧化膜分层, 上层为 TiO_2 , 下层为 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合层, 两层氧化膜界面附近有 Al_2O_3 富集. 涂 MnCl_2 样品氧化 24h 后氧化膜为脊状(图 6b), 能谱分析表明其成份为单一 Al_2O_3 , 氧化膜与合金基体间有一白亮带(图 6c), 能谱分析表明为贫铝层(图 6d). 电子探针分析证实了这点(图 7).

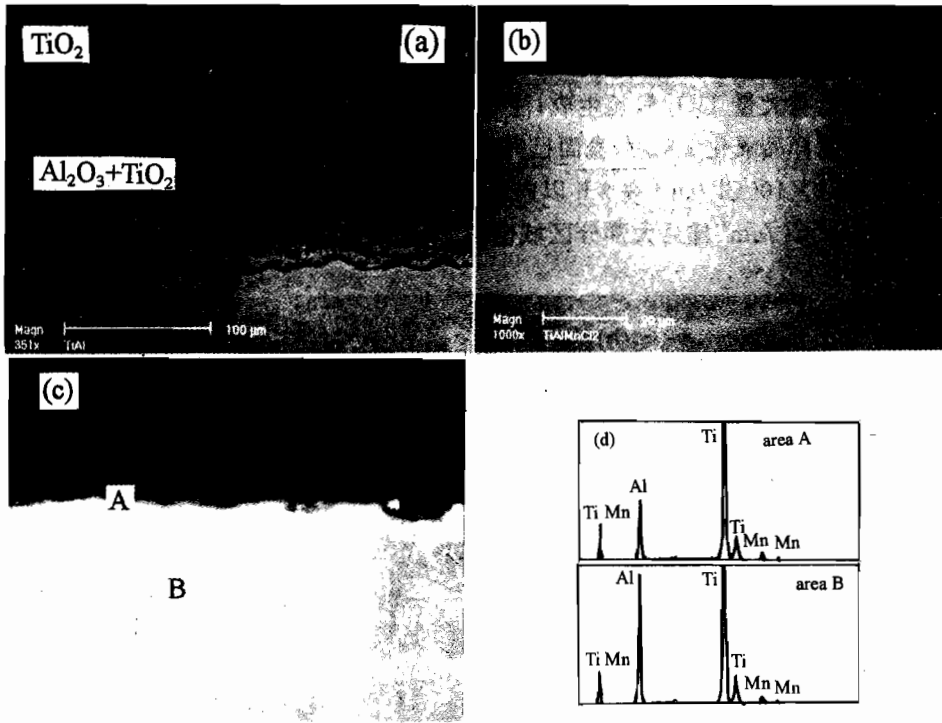


Fig. 6 BSE photographs of cross-section of samples after isothermal oxidation at 950°C for 24 h.

(a) TiAl; (b) and (c) MnCl₂-sprayed TiAl surface; (d) EDAX results of area 'A' and 'B' labeled in the (c)

TiAl 与 NiAl 金属间化合物都有较高的铝含量,但 TiAl 不能像 β -NiAl 那样形成保护性 Al₂O₃ 膜. 这可能是因为 Ti、Al 与氧的亲合力较接近,即氧化铝与氧化钛的生成自由能相差不多. 因此无论在空气和氧气中都形成 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合物. 一般 TiAl 氧化后氧化物分为两层,上层为 TiO₂,下层为多孔的 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合层. 两层间界面附近有 Al₂O₃ 富集. 由 TiAl 氧化动力学曲线可见(图 1),其氧化动力学基本上符合抛物线规律,TiAl 的氧化膜生长机制为双向扩散,即外层 TiO₂ 由 Ti 向外扩散生成,内层混合氧化物由 O 向内扩散生成. 氧化初期与抛物线规律的偏离与 TiAl 氧化的暂态过程有关. 在暂态过程,氧化膜中富含氧化铝,氧化速率较慢,当氧化膜变为 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合物时,暂态过程迅速转为稳态过程.

涂 MnCl₂ 样品氧化 10min 后,不同区域氧化速率不同(图 4a),反映出合金中铝含量在不同区域(γ 相 TiAl₃ 与 α_2 相 Ti₃Al)有差异. 在氧化初期,铝含量高的部分(γ 相区)氧化速率慢,低的部分(α_2 相区)氧化速率快,而氧化 30 min 后,表面各区氧化速率就基本一致了(图 4b),表明基材 TiAl 微观组织已无显著影响,氧化速度由氧化膜内扩散控制. 在氧化 24 h 后,氧化膜主要成分为 Al₂O₃,因此氧化动力学符合抛物线规律,速率常数比未涂盐样品小的多. 氯元素的存在促进了 Al₂O₃ 形成,抑制了 TiO₂ 的形成,其作用机理我们认为是这样的:反应开始时并不是没有 Ti 的氧化物形成,而且 TiAl 合金在常温下就已被一层极薄的 Ti、Al 的氧化物所

覆盖^[8],而是在氧化初期当极薄的 TiO_2 和 Al_2O_3 混合氧化膜形成后,由于膜/气体界面与膜/合金界面之间存在着氧和氯的化学势梯度^[9],因此氧和氯通过氧化膜向内扩散,在膜/合金界面形成了较低的氧和氯的分压。Ti 与氯的亲合力强于 Al(即生成自由能比 AlCl_3 更负^[10]),Ti 与氧的亲合力弱于 Al(即 Al_2O_3 的生成自由能比 TiO_2 更负一些^[11]),因此在低的氧、氯分压下可能形成钛的亚稳态氯化物 TiCl_2 和铝的稳态氧化物 Al_2O_3 ,而 TiCl_2 在 921℃ 时蒸汽压已达 10 Pa^[10],在氧化温度下易挥发掉,因此在合金表面形成了致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护性氧化膜。一旦表面致密的氧化铝膜形成后,Ti 向外扩散完全受到抑制,氧化膜的进一步生长主要为向外扩散的 Al 与向内扩散的氧在氧化膜中相遇,形成新的氧化物,氧化膜横向生长,形成“脊状”形貌。并且,由于 Al 向外扩散,在膜与合金基体之间形成贫铝带,由于氧化铝膜很薄,因此铝的贫化并不严重。氧化初期与抛物线规律的偏离可能与 MnCl_2 盐的挥发及 Ti 氯化物挥发有关。今后将进一步研究,通过控制环境氯分压进行预氯化处理,如果能获得与涂氯化物相同的效果,则可发展一种有工业应用价值的预处理新工艺。

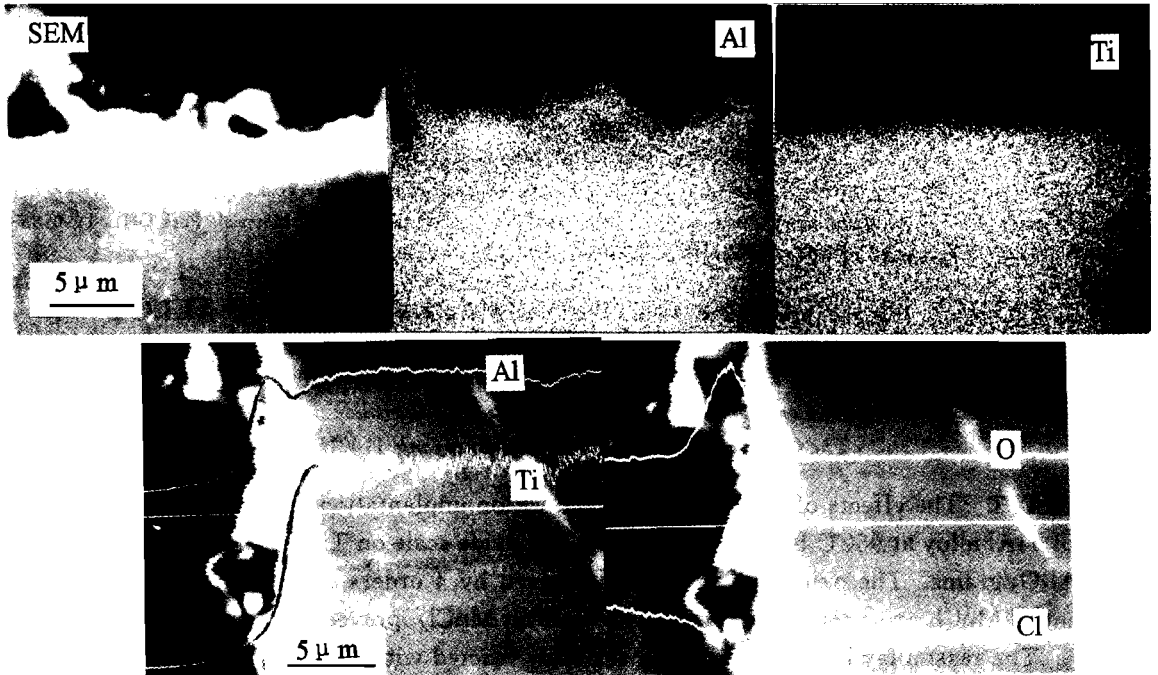


Fig. 7 X-ray images and concentration profiles of cross-section of MnCl_2 -sprayed TiAl surface applied MnCl_2 after oxidation at 950℃ for 24 h

离子注入氯延迟了 TiO_2 的生成,而且随着离子注入剂量的增大, TiO_2 形成的时间越晚。离子注入 $1 \times 10^{17} \text{Cl}^-/\text{cm}^2$ 后,TiAl 的初期氧化速率常数为 $0.031 \text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$,远远小于不注入氯的样品 ($k_p = 27.1 \text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$),但比涂盐样品 ($k_p = 0.0019 \text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$) 要高,说明虽然注氯样品氧化初期氧化物主要为 Al_2O_3 ,但其氧化膜中的 TiO_2 的含量要比涂盐样品高,这样就影响到氧化铝膜的致密程度,随氧化时间的延长,Ti 就会在氧化膜的某些薄弱环节向外扩散,形成

TiO₂. 可见, 离子注入上述两个剂量的氯并不能完全抑制 TiO₂ 的形成, 原因可能是由于离子注入氯后氯在合金表面浓度随合金深度的变化呈高斯分布, 造成氧化初期膜/合金界面氯的浓度不如涂盐样品的高, 因此在氧化初期除 TiCl₂ 外还有 TiO₂ 形成, 从而影响了生成的 Al₂O₃ 的完整性.

3 结 论

TiAl 合金 950℃ 氧化后氧化膜为 TiO₂ 及 Al₂O₃ 的混合物. 在合金表面涂少量 MnCl₂ 后, 合金氧化速率降低了 4 个数量级, 氧化膜的主要成分为 Al₂O₃. 离子注入 1×10^{15} 、 1×10^{17} Cl⁻/cm² 也显著降低了 TiAl 合金初期氧化速率, 延迟了 TiO₂ 形成时间, 但不能阻止 TiO₂ 的形成.

参考文献

- 1 Ogden H R, et al. Trans. AIME, 1953, 19: 267
- 2 Greenberg B F, et al. Scripta Metall., 1988, 22: 859
- 3 Taniguchi S, Shibata T. Intermetallics, 1996, 4: s 85
- 4 Taniguchi S. Materials and Corrosion, 1997, 48: 1
- 5 贺跃辉, 黄伯云, 曲选辉, 雷长明, 刘业翔. 材料科学与工艺, 1995, 3: 10
- 6 肖刚, 黄伯云, 曲选辉, 贺跃辉, 周科朝. 稀有金属, 1995, 20: 50
- 7 熊谷正树, 涉江和久, 金睦淳. 日本金属学会志, 1993, 57: 721
- 8 Taylor T N, Paffett M T. Mater. Sci. Eng., 1992, A153: 584
- 9 Kofstad P. High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London and New York, 1988: 504
- 10 George Y L. High Temperature Corrosion of Engineering Alloys, ASM International Materials Park OH., 1990: 88
- 11 梁英教, 车荫昌主编. 无机物热力学数据手册, 沈阳: 东北大学出版社, 1996

EFFECT OF CHLORINE ON OXIDATION OF TiAl-BASE ALLOY

XIN Li, LI Tiefan, LI Meishuan, ZHOU Longjiang

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

ABSTRACT The effects of MnCl₂ spraying and Cl ion implantation on the isothermal oxidation of TiAl alloy at 950℃ have been studied. The oxide scale on TiAl was a mixture of TiO₂ and Al₂O₃ grains. The oxidation rate was decreased by 4 orders of magnitude after a little amount of MnCl₂ was sprayed on TiAl. The scale on MnCl₂ sprayed TiAl mainly consisted of Al₂O₃. The reason lay in that titanium in the alloy reacted with Cl at the beginning of oxidation to form titanium chloride which vaporized from alloy surface. A layer of compact Al₂O₃ scale was formed on the surface of the alloy and prevented the outward diffusion of Ti in the alloy. Ion implantation doses of 1×10^{15} 、 1×10^{17} Cl⁻/cm² decreased the oxidation rate apparently in the initial period of oxidation and prevented the formation of TiO₂. But the amount of TiO₂ in the scale increased with increasing oxidation time. Besides Al₂O₃, a little amount of TiO₂ was also formed on Cl⁻-implanted TiAl at the beginning of oxidation and thus suppressed the formation of a compact Al₂O₃ scale.

KEY WORDS TiAl-base alloy, MnCl₂, Cl ion implantation, oxidation