

# 低压预处理对 TiAl 抗氧化性的影响

曲恒磊 周廉 魏海荣\*

(西北有色金属研究院 西安 710016) (\* 东北大学 沈阳 110006)

**摘要** 对5种 TiAl 基合金进行了  $10^{-3}$  Pa/1040℃/9 h/FC(炉冷)表面预处理. 随后进行的 900℃ 静止空气中 100 h 断续氧化实验表明, TiAl 的抗氧化性不但没有提高, 反而明显下降. 抗氧化性下降的主要原因在于低压预处理过程中合金元素(尤其是铝元素)的选择性蒸发导致 TiAl 表面活化并形成  $Ti_3Al$  相, 而  $Ti_3Al$  的抗氧化性较差, 从而使 TiAl 整体氧化增重增加.

**关键词** TiAl 基合金 预处理 抗氧化性 选择性蒸发

**中图分类号** TG174.32 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2000)05-0280-04

## EFFECT OF LOW OXYGEN PARTIAL PRESSURE PRETREATMENT ON INTERRUPTED OXIDATION BEHAVIOR OF TiAl-BASED ALLOYS

QU Henglei, ZHOU Lian, WEI Hairong\*

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016)

(\* Northeastern University, Shenyang 110006)

**ABSTRACT** Surface pretreatment of Ti-48Al, Ti-50Al, Ti-52Al, Ti-48Al-1Cr and Ti-48Al-4Cr (at%) has been performed in  $10^{-3}$  Pa environment at 1040 °C for 9 hours. The reason why the pretreatment lowered the resistance to interrupted oxidation of TiAl-based alloys at 900°C lies in that there are no oxides (especially  $Al_2O_3$ ) existing on the treated surface, but only intergranular cracked  $\alpha_2$ - $Ti_3Al$  phase, which exhibits a poor anti-oxidation ability. The phenomenon is resulted from selective evaporation of alloy elements and related oxides, especially sublimation of aluminum.

**KEY WORDS** TiAl-based alloys, pretreatment, oxidation resistance, selective evaporation

抗氧化性研究是耐热结构材料 TiAl 研究的重要方向. 目前国内外学者所采用的提高 TiAl 抗氧化性的方法主要有: 择优合金化、表面涂层、离子注入表面改性以及预氧化处理等<sup>[1-3]</sup>. 其中 TiAl 的预氧化处理是指在高温低氧气氛中对 TiAl 保温一定时间, 使试样表面选择氧化生成  $Al_2O_3$  保护层从而提高 TiAl 抗氧化性的处理方法. 该法简单易行, 也适用于其它铝化物, 但尚未见国内学者将其应用于 TiAl 的报道. 对不同 TiAl 基合金的预氧化处理一般

是在  $10^{-3}$  Pa 气氛中、900℃ ~ 1050℃ 温度下保温 2 h ~ 16 h, 使 TiAl 表面生成保护性  $Al_2O_3$  薄层, 从而大大提高了 TiAl 在 870℃ ~ 1027℃ 温区内的抗循环氧化性.

### 1 实验方法

真空熔炼 Ti-48Al、Ti-50Al、Ti-52Al、Ti-48Al-1Cr 及 Ti-48Al-4Cr 等 5 种 TiAl 基合金, 按 ASTM G54-84 标准线切割切取 19.5 mm × 7.0 mm × 3.0 mm 的长方体氧化试样, 试样 6 个表面均磨至水砂纸 700# 号, 用酒精清洗并凉干. 将制好的 TiAl 试样装入 ULYAC 真空高温炉中进行  $(1.0 \sim 9.3) \times 10^{-3}$  Pa/1040℃/9 h/FC(炉冷)低压预氧化处理; 然后在 SX2-10-13 箱式电阻炉中进行 900℃/100 h 断续氧化, 每

个试样置于一个 10 mL 瓷坩埚中, 在断续氧化的间隙用分度值为 0.1 mg 的 TG328A 光电分析天平测量试样的质量增量  $\Delta M$ . 每种合金取 3 个试样.

用 PHILIPS APD 1700 X-射线衍射仪对部分 TiAl 预处理样及氧化样进行表面物相定性分析, 在 JSM-5800 扫描电镜上观察表面形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 预氧化处理后 TiAl/900°C 断续氧化动力学

预氧化处理的本意是期望 TiAl 在低氧分压条件下进行选择氧化而生成连续的  $Al_2O_3$  或富  $Al_2O_3$  氧化膜, 从而减缓随后进行的常压空气中的氧化反应, 提高 TiAl 的抗氧化性. 但本实验经该处理后, 试样均有不同程度的质量损失 ( $0.7 \sim 1.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 且在随后进行的断续氧化过程中, 与未处理样相比, 反而使氧化加重, 5 种 TiAl 基合金的抗氧化性均有所下降 (图 1); 除 Ti-48Al-1Cr 合金的  $\Delta M$  仅有少量增加外, 其余 4 种 TiAl 合金的  $\Delta M$  比未预处理样增加 0.5~1.0 倍 (图 2), 静止空气中的断续氧化程度反而与未处理样流动 ( $Ar + O_2$ ) 或 ( $N_2 + O_2$ ) 气氛中的氧化程度相当; 其氧化规律仍介于抛物线规律与直线之间 (表 1), 但与流动气氛氧化规律相比, 则更接近于抛物线规律. 氧化过程中试样外观变化及氧化物组成、形貌同未预处理样类似, 氧化后期外层氧化皮严重脱落, 表面氧化产物为  $R-TiO_2$  或 ( $TiO_2 + Al_2O_3$ ) 混合物.

Table 1 Kinetic curves equations of TiAl-based alloys corresponding to Fig. 1

Alloys	Oxidation laws
Ti-50Al	$\Delta M^{1.6} = 1.6t, t \in [0, 100]$
Ti-48Al	$\Delta M^{1.6} = 1.8t, t \in [0, 100]$
Ti-52Al	$\Delta M^{1.8} = 2.2t, t \in [0, 100]$
Ti-48Al-1Cr	$\Delta M^{1.5} = 2.5t, t \in [0, 100]$
Ti-48Al-4Cr	$\Delta M^{2.0} = 6.9t, t \in [0, 100]$

### 2.2 预氧化处理对 TiAl 抗氧化性不利的原因分析

2.2.1 预处理 TiAl 表面分析 经低氧压预处理后, 所有 TiAl 基合金表面均呈灰色或浅灰色 (其中含铬 TiAl 微红). 对典型的 Ti-50Al 及 Ti-48Al-1Cr 预处理样表面进行了观察 (图 3) 及 X-射线物相定性分析. Ti-50Al 经真空处理后表面显示出马蹄花状显微组织特征 (未经蚀液侵蚀), 晶粒大小约  $10 \sim 20 \mu\text{m}$ , 晶内凹陷呈碗形, 晶界呈深陷的沟槽状裂纹, 宽约  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ . XRD 分析为  $\alpha_2-Ti_3Al$  相; 未发现任何氧

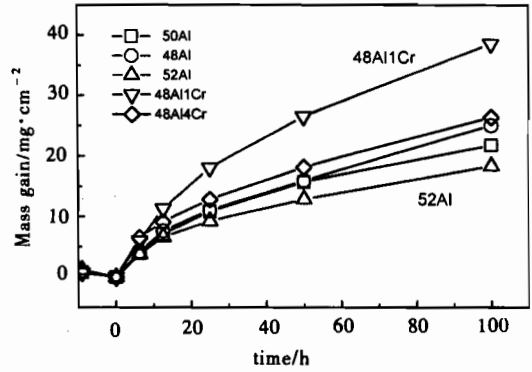


Fig. 1 Interrupted oxidation kinetics of pre-oxidated TiAl in static air at 900°C

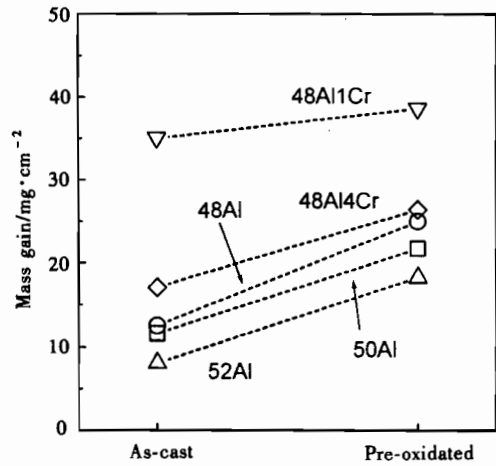


Fig. 2 Effect of pre-oxidation treatment on 900°C/100 h interrupted oxidation of TiAl

化物相. Ti-48Al-1Cr 经真空处理后表面呈等轴细晶形貌特征 (未经蚀液侵蚀), 晶粒尺寸  $1 \sim 3 \mu\text{m}$ , 晶界明显凹陷. XRD 定性为  $\alpha_2$  相 (兼含少量氮化物相特征); 也未发现任何氧化物相.

由以上分析可知, 低氧压预处理不但未在 TiAl 表面预先形成  $Al_2O_3$  氧化膜, 而且使  $\gamma$ -TiAl 表面活化 (富含  $\alpha_2-Ti_3Al$  相, 耐氧化性变差), 且产生许多晶界裂纹、并使表面凹凸不平, 从而增大了 TiAl 的实际表面积 (相当于表面粗糙度增大). 这两种不利因素最终导致其抗氧化性变差. 含铬 TiAl 经预处理后的表面晶粒尺寸比 Ti-50Al 小 1 个数量级, 且随后氧化时 Ti-48Al-1Cr 之氧化层较厚 (大于  $300 \mu\text{m}$ ), 因此预处理对二元 TiAl 的影响要大些. 随氧化时间的持续, 外层氧化皮剥落, 预处理的影响减弱.

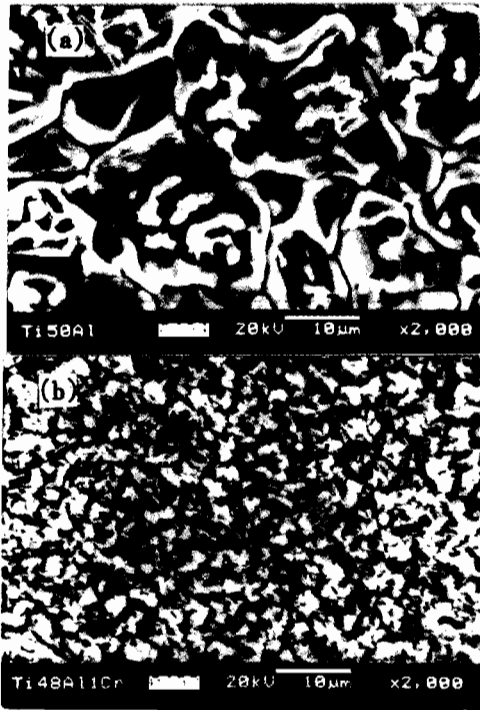


Fig. 3 Surface morphologies of pre-oxidized TiAl  
(a) Ti-50Al, (b) Ti-48Al-1Cr

### 2.2.2 预处理 TiAl 表面不存在氧化物的原因

鉴于预处理后引起 TiAl 试样平均失重  $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  的情况,作者推测了三种可能的物质损失方式:①预处理过程中由于真空度高 ( $10^{-3} \text{ Pa}$ ), TiAl 表面将不与稀薄环境介质(氧、氮等)进行化学反应,而是缓慢蒸发,因而在 TiAl 表面未发现氧化物存在,且最终导致失重;②预处理时 TiAl 仍将与  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  等稀薄气体反应生成化合物,但外界氧分压低,最终导致氧化物的蒸发;③以上两种情况都存在.究竟哪种方式可能性最大?

为了说明问题方便,特定义以下符号: $T$  指环境温度,  $T_c^*$  指环境压力(或介质分压)一定时某物质蒸发的临界温度,  $P$  指环境压力,  $P_{\text{O}_2}$  指环境氧分压,  $P^*$  指某物质的蒸气压,  $P_M^*$  指某金属的蒸气压,  $P_{\alpha^*}$  指某氧化物的蒸气压,  $P_{\alpha^d}$  指某氧化物的分解压.

固体物质在密闭容器中升华而达到动态平衡时的蒸气压称为固体物质的平衡蒸气压,简称蒸气压  $P^*$ .  $P^*$  是  $T$  的函数,可记为  $P^*(T)$ ;对某种物质(固体或液体)而言,对应任一给定的  $T$ ,必有一固定的  $P^*$  值;反之,对任一给定的  $P^*$  值,必有  $T_c^*$  与之对应.  $T$  越高则  $P^*$  越高,同样  $P^*$  越高则  $T_c^*$  越高.对同一物质而言,当  $T$  一定时,围绕着  $P^*$ ,  $P$  越小物

质越易蒸发,尤其当  $P < P^*$  时蒸发严重;相反,当  $P$  一定时,围绕着  $T_c^*$  变化,  $T$  越高物质越易蒸发,尤其当  $T > T_c^*$  时蒸发严重.对两种以上的物质相比较而言,在外界温度、压力一定的条件下,对于相同的  $T_c^*$ ,  $P^*$  最高的物质最易蒸发;反之,对于相同的  $P^*$ ,  $T_c^*$  最低的物质蒸发最严重.以上讨论中  $P^*$  既可指  $P_M^*$  也可指  $P_{\alpha^*}$ ,当指  $P_{\alpha^*}$  时,须将  $P$  代之以  $P_{\text{O}_2}$  加以说明.当  $P_{\text{O}_2} < P_{\alpha^d}$  时,氧化物将不能生成,或生成后也要自行分解还原;所以讨论氧化物的蒸发问题只有在  $P_{\text{O}_2} > P_{\alpha^d}$  的前提下才有意义.

在本文进行的低氧压预处理实验当中,  $P_{\text{O}_2}$  在  $1.9 \times 10^{-3} \sim 1.9 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  之间变化.由于  $P_{\text{O}_2} > P_{\alpha^d}$  对 3 种氧化物都成立(表 2),从热力学上讲将在系统中生成氧化物,与氧的亲合力依次为  $\text{Al} > \text{Ti} > \text{Cr}$ ;但考虑到物质的蒸气压,在组成合金的三元素中,  $P_{\text{Al}}^* > P_{\text{Cr}}^* > P_{\text{Ti}}^*$  且几乎均大于  $P_{\text{O}_2}$ ,可见 Al 最易蒸发;在形成的三种氧化物中,  $P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^* > P_{\text{TiO}_2}^* > P_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*$ ,可见  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  最易蒸发;元素与氧化物相比,元素更易蒸发.关于蒸发速率有类似的规律,但考虑到 TiAl 中的原子键合关系与单质原子之间存在的差异, TiAl 中各元素的  $\nu$  值与表 2 中的数据可能不同,但元素蒸发速率在  $10^{-5}$  数量级对于经 9 h 预处理、平均失重  $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  的本实验而言是合理的.从可能找到的有限数据看,环境氧分压  $P_{\text{O}_2}$  ( $10^{-3} \text{ Pa}$ ) 高于氧化物的蒸气压  $P_{\alpha^*}$  ( $10^{-10} \text{ Pa}$  等),将不会引起大量的快速蒸发;但  $P_{\text{O}_2}$  与  $P^*$  之间差别小于 9 个数量级时,其蒸发就不可忽视<sup>[4]</sup>.

由以上分析可以推测:预处理过程中,首先在 TiAl 表面存在大量元素蒸发的现象,Al 的升华比 Ti 和 Cr 快;其次,由于环境中存在稀薄的氧分子,出于热力学上的考虑,部分氧要参与氧化反应:一部分氧与 TiAl 表面的金属原子反应(优先生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),随后氧化物伴随大量金属原子的蒸发而蒸发;更大一部分氧将与已蒸发的金属原子在空中相遇而结合为气态的氧化物,随后被真空泵的强大吸力所抽走.随处理时间的延续,环境中的氧越来越少,导致  $P_{\text{O}_2}$  降低,有可能使各种氧化反应抑制而只剩下金属原子的蒸发. TiAl 晶界缺陷密度高,高温下原子间结合力差,为薄弱环节,从而导致更多的金属由晶界处升华,形成图 3 所示的表面形貌;因 Al 升华容易,致使 TiAl 表面贫 Al 而形成  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相.以上分析支持了前述的第三种假设.

Table 2 Thermodynamic data of various substances at 1040 °C

Substance	Decomposition pressure	Evaporation pressure	Evaporation rate	References
	$P^d/\text{Pa}$	$P^v/\text{Pa}$	$v/\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	
Al	—	0.8	$10^{-2}$	[5]
Cr	—	$6.6\times 10^{-2}$	$5.7\times 10^{-3}$	[6]
Ti	—	$1.3\times 10^{-4}$	$10^{-5}$	[6]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$10^{-28}$	$5.4\times 10^{-11}$	$10^{-4}$	[4, 6, 7]
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$9\times 10^{-16}$	$8.6\times 10^{-10}$	$v_{\text{Cr}_2\text{O}_3} > v_{\text{TiO}_2}$	[4, 6]
$\text{TiO}_2$	$8\times 10^{-22}$	$P_{\text{Al}_2\text{O}_3}^* < P_{\text{TiO}_2}^* < P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^*$	$v_{\text{Al}_2\text{O}_3} > v_{\text{TiO}_2} > v_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	[4, 6, 7]

但为什么相关文献<sup>[8]</sup>的作者使用预氧化处理法却在 TiAl 表面形成了富 Al 氧化膜? 经仔细研究发现, 他们在处理时很少采用真空炉等设备, 而是将试样封于抽真空的石英管中. 根据作者的经验, 石英管中的真空度只是一个定性的值, 且在热处理过程中将遭受不同程度的破坏, 因此实际预处理的真空度(氧分压)将远低于所报道的值. 但即使是在 TiAl 表层形成了所期望的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄层(1  $\mu\text{m}$ ), 在 900°C 以上长期循环氧化时, 物质传输及氧化层的剥离将过早导致  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的破坏, 从而使其失去保护作用; 但从短期氧化看, 经该处理后 TiAl 抗氧化温度可达 1027°C; 若合金化与预氧化处理二者并用, 可使 TiAl 于 1000°C/400 h 循环氧化时抗氧化性超过 In713C 合金<sup>[8]</sup>.

### 3 结语

经  $10^{-3}$  Pa/1040°C/9 h/FC 低压预处理后, TiAl 表面不但未形成保护性氧化膜, 反而使其在 900°C 断续氧化时抗氧化性下降. 原因在于真空度过高而引起表面合金元素的选择性蒸发, 蒸发率

$\text{Al} > \text{Cr} > \text{Ti}$ ; 由于元素蒸气压远高于相应氧化物蒸气压而认为氧化物的生成及升华成为次要因素. 结果导致表面  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  相的生成及晶间裂纹, 使 TiAl 抗氧化性下降.

### 参考文献

- [1] Schaeffer J C, Austin C M, Kaempfer F. Gamma Titanium Aluminides, TMS, 1995: 71
- [2] 辛丽, 李铁藩, 李美栓, 等. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11 (3): 129
- [3] Taniguchi S, Murakami A, Shibata T. Oxid. Met., 1994, 41(1/2): 103
- [4] 翟金坤编. 金属高温腐蚀. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994, 33
- [5] 《稀有金属手册》编辑委员会编著. 稀有金属手册(上册). 北京: 冶金工业出版社, 1992, 40
- [6] (美)坎柏尔 I E 主编, 高阳等译. 高温技术. 北京: 科学出版社, 1961, 13
- [7] 刘联宝, 杨钰平, 柯春和等编著. 陶瓷—金属封接技术指南. 北京: 国防工业出版社, 1990, 19, 44
- [8] Yoshihara M, Miura K. Proc. of 3<sup>rd</sup> Japan International SAMPE Symposium, 1993, 1476