

文章编号: 1000-6893(2001)01-0073-05

Cr 在 Ti-Al-Cr 合金抗高温氧化过程中的作用研究

周春根, 杨颖, 宫声凯, 徐惠彬

(北京航空航天大学 材料科学与工程系, 北京 100083)

MECHANISM OF Cr EFFECT FOR IMPROVEMENT OF OXIDATION RESISTANCE OF Ti-Al-Cr ALLOYS

ZHOU Chun-gen, YANG Ying, GONG Shen-kai, XU Hui-bin

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

摘要: 研究了 Ti-50Al, Ti-50Al-15Cr, Ti-45Al-15Cr 和 Ti-67Al-8Cr(原子百分数)合金在 900~1000 ℃下的高温氧化性能。结果表明: Ti-50Al-15Cr, Ti-45Al-15Cr 和 Ti-67Al-8Cr 均表现出优良的抗氧化性能, 氧化后表面主要是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及少量的 Ti_2O_3 组成。Ti-50Al-15Cr, Ti-67Al-8Cr 和 Ti-45Al-15Cr 合金良好的抗高温氧化性能归于 Cr 在合金抗氧化过程中起到了吸氧效应的作用。另外发现对于 Ti-50Al-15Cr 和 Ti-67Al-8Cr 均发生了 950 ℃时的氧化增重比 1000 ℃时的氧化增重大, 这是由于 Cr 的加入使 Ti 的活性降低的缘故。

关键词: TiAlCr; 高温氧化; Cr 的作用; TiAl

中图分类号: V252 **文献标识码:** A

Abstract: The high temperature oxidized behavior of Ti-50Al, Ti-50Al-15Cr, Ti-45Al-15Cr and Ti-67Al-8Cr (at %) alloy at 900~1000 ℃ was studied. The results showed that Ti-50Al-15Cr, Ti-45Al-15Cr and Ti-67Al-8Cr have good oxidation resistance. The weight gain at 950 ℃ for Ti-50Al-15Cr and Ti-67Al-8Cr is more than that at 1000 ℃, which is due to a decrease in titanium activity in TiAlCr alloys when Cr is added into TiAl alloys. Oxides formed on the surface of Ti-50Al-15Cr, Ti-45Al-15Cr and Ti-67Al-8Cr after oxidation consist of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and tiny Ti_2O_3 . The formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is attributed to the role of Cr. Effect of Cr can be described by 'gettering effect'.

Key words: TiAlCr; high temperature oxidation; effect of Cr; TiAl

TiAl 金属间化合物作为潜在的高温结构材料, 其高温抗氧化性能是亟待解决的关键问题之一。通过添加合金元素来提高 TiAl 的抗高温氧化性能已有不少研究^[1-6]。研究表明, 在一定条件下, 通过加入 Cr 来提高 TiAl 合金的抗高温氧化性能取得了一定的效果, 是很有潜力的抗氧化涂层材料, 但或多或少存在一些问题, 如脆性大与 TiAl 成分差别大等; 另外对于 Cr 在 TiAl 合金中的作用机理也没统一明确解释, 因此有必要进一步研究。本文研究了与 TiAl 合金相容性较好的 Ti-50Al-15Cr, Ti-45Al-15Cr 及塑性优于 TiAl 的 Ti-67Al-8Cr 合金的高温氧化性能, 以及 Cr 对 TiAlCr 合金在抗高温氧化过程中的作用机理。

1 实验方法

实验所用 4 种合金其名义成分分别为 Ti-

50Al, Ti-50Al-15Cr, Ti-45Al-15Cr 和 Ti-67Al-8Cr。合金用真空磁悬浮熔炉反复熔炼 3 次。

氧化实验在 900~1000 ℃ 的静态空气中进行。10mm × 10mm × 3mm 的样品经 600 号砂纸打磨, 用无水乙醇清洗后放入预先烧至恒重的坩埚中进行氧化, 连同坩埚称取氧化前后的质量(天平感量为 0.1mg)。静态氧化在炉内连续称量, 前 20h 每小时称一次, 以后每 12h 称一次。循环氧化的样品在炉中保温 1h, 然后取出在空气中冷却 15min (冷至室温), 再用天平称量。氧化后的样品用 X 射线衍射, 带能谱的扫描电镜进行综合分析。

2 实验结果

2.1 氧化动力学曲线

(1) 静态氧化动力学曲线 图 1 是 Ti-50Al, Ti-50Al-15Cr, Ti-45Al-15Cr 和 Ti-67Al-8Cr 在 900, 950 和 1000 ℃ 的恒温氧化动力学曲线。由图中可看出 Ti-50Al 合金的氧化增重非常快,

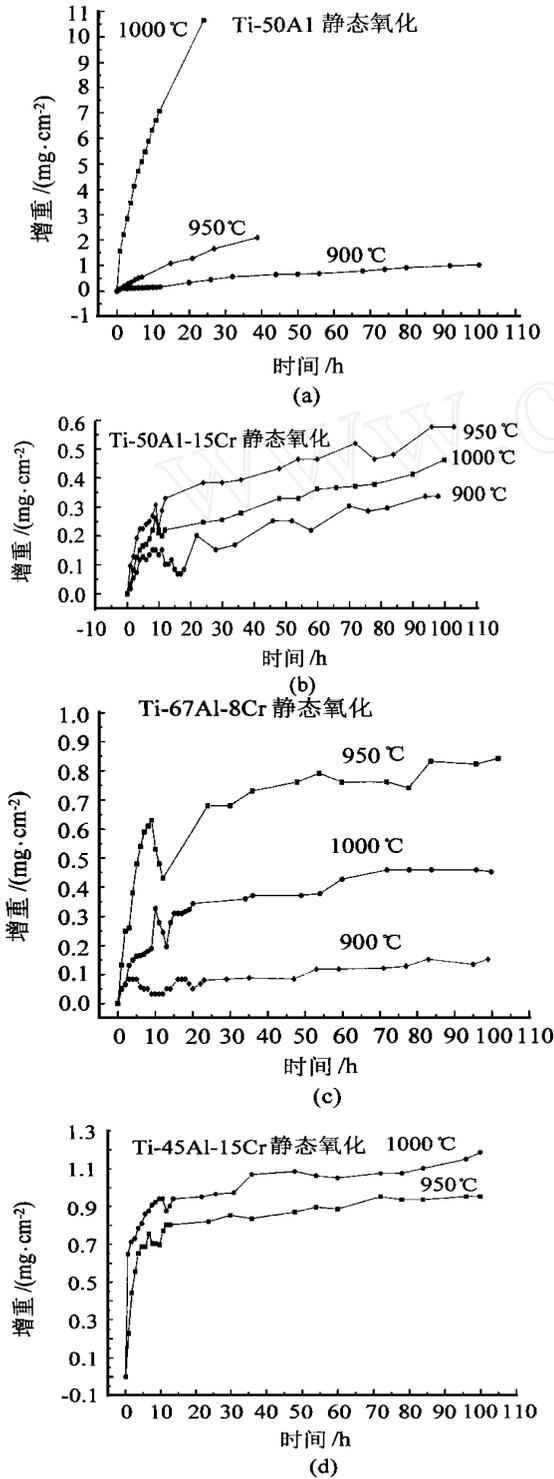


图1 Ti-50Al, Ti-50Al-15Cr, Ti-67Al-8Cr 和 Ti-45Al-15Cr 合金的静态氧化曲线

Fig 1 Isothermal oxidation kinetics of Ti-50Al, Ti-50Al-15Cr, Ti-67Al-8Cr and Ti-45Al-15Cr alloys

几乎遵循直线规律。Ti-50Al-15Cr 和 Ti-67Al-8Cr 的氧化增重很小,氧化 100h 后,增重不超过 1.0mg/cm²。Ti-45Al-15Cr 的氧化增重虽然比 Ti-50Al-15Cr 和 Ti-67Al-8Cr 大,但仍远小于 Ti-50Al 的氧化增重。另外发现含 Cr 的合金在氧化

到 10h 左右时,都出现了一个明显的氧化增重下降过程。这是由于初始阶段形成的 Cr₂O₃ 在高温下与氧作用形成气态的 CrO₃ 而引起的。而且对于 Ti-50Al-15Cr 和 Ti-67Al-8Cr 出现了 950 时的增重比 1000 时的增重大的反常现象。

图 2 是 Ti-50Al-15Cr 合金在 950 氧化不同时间后表面的 Cr 含量随时间的变化曲线。从图中可以看出:Cr 含量随时间一直在下降,但 10h 左右下降得最快。这与氧化动力学曲线上 10h 左右出现的氧化增重下降过程一致。

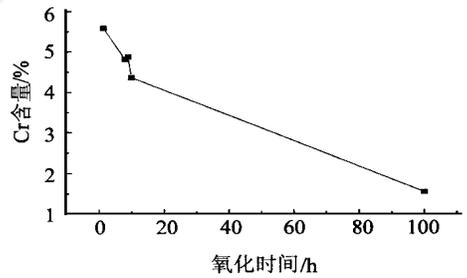


图2 Ti-50Al-15Cr 在 950 氧化不同时间后表面的 Cr 含量随时间的变化曲线

Fig 2 Relation between Cr concentration in the surface and oxidation time

(2) 循环氧化动力学曲线 图 3 是 Ti-50Al-

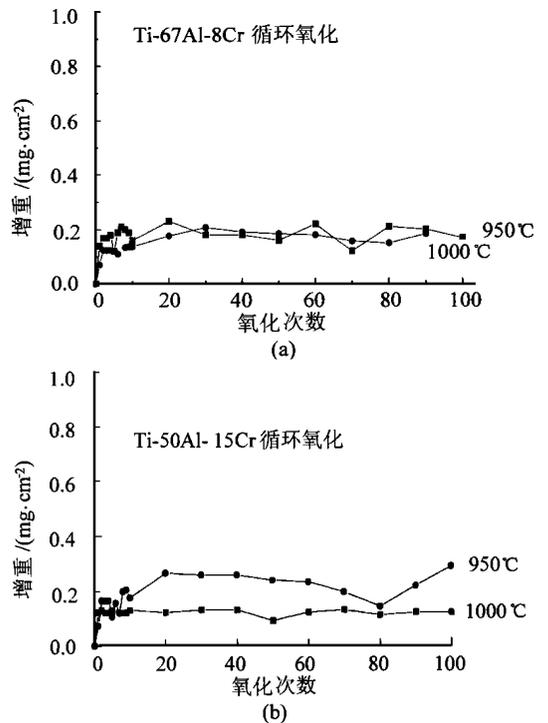


图3 Ti-67Al-8Cr 合金在 950 和 1000 的循环氧化动力学曲线

Fig 3 Cyclic oxidation kinetics of Ti-67Al-8Cr alloys at 950 and 1000 (a)Ti-67Al-8Cr; (b)Ti-50Al-15Cr

15Cr, Ti-67Al-8Cr 在 950 和 1000 的循环氧化动力学曲线。由曲线可看出: 上述 2 种合金经过 100 次循环氧化后增重很小, 并且在循环氧化过程中几乎没有剥落现象。因此 Ti-50Al-15Cr, Ti-67Al-8Cr 合金具有很好的抗高温循环氧化性能。

2.2 氧化后形貌观察

(1) 表面观察 图 4 是 Ti-50Al, Ti-50Al-

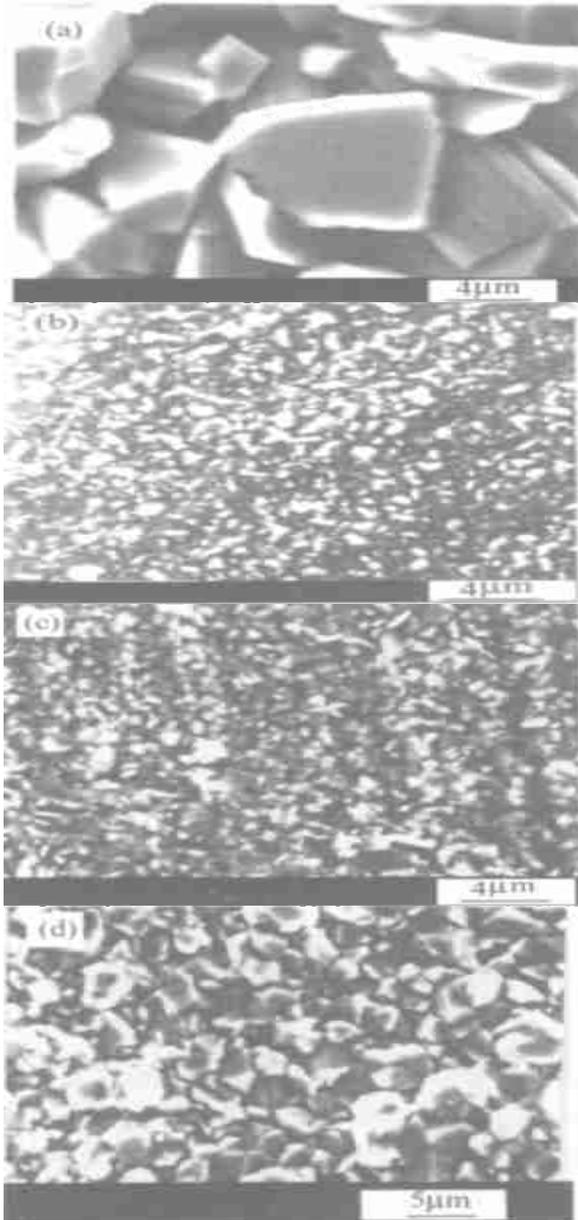


图 4 Ti-50Al 和 TiAl-Cr 合金在 1000 氧化 100h 后的表面形貌

Fig 4 Surface morphologies of oxides formed on Ti-50Al and TiAl-Cr alloys after 100h oxidation at 1000 .

- (a) Ti-50Al; (b) Ti-50Al-15Cr;
(c) Ti-67Al-8Cr; (d) Ti-45Al-15Cr

15Cr, Ti-45Al-15Cr 和 Ti-67Al-8Cr 合金在 1000 氧化 100h 后的表面形貌。由表面形貌可以看出: Ti-50Al 氧化后表面得到的氧化物由粗大的四方形晶粒及少量细小的球状晶粒组成。X 射线结合能谱分析表明: 表面氧化物由 TiO_2 及少量的 Al_2O_3 相组成。Ti-50Al-15Cr, Ti-67Al-8Cr 氧化后产生的氧化膜很致密。氧化膜由细小的球状晶粒组成。Ti-45Al-15Cr 氧化后产生的氧化膜的晶粒稍大, 但仍远小于 Ti-50Al 氧化后产生的氧化物。

(2) 氧化后截面形貌 图 5 是 Ti-50Al-15Cr, Ti-67Al-8Cr 和 Ti-45Al-15Cr 合金在

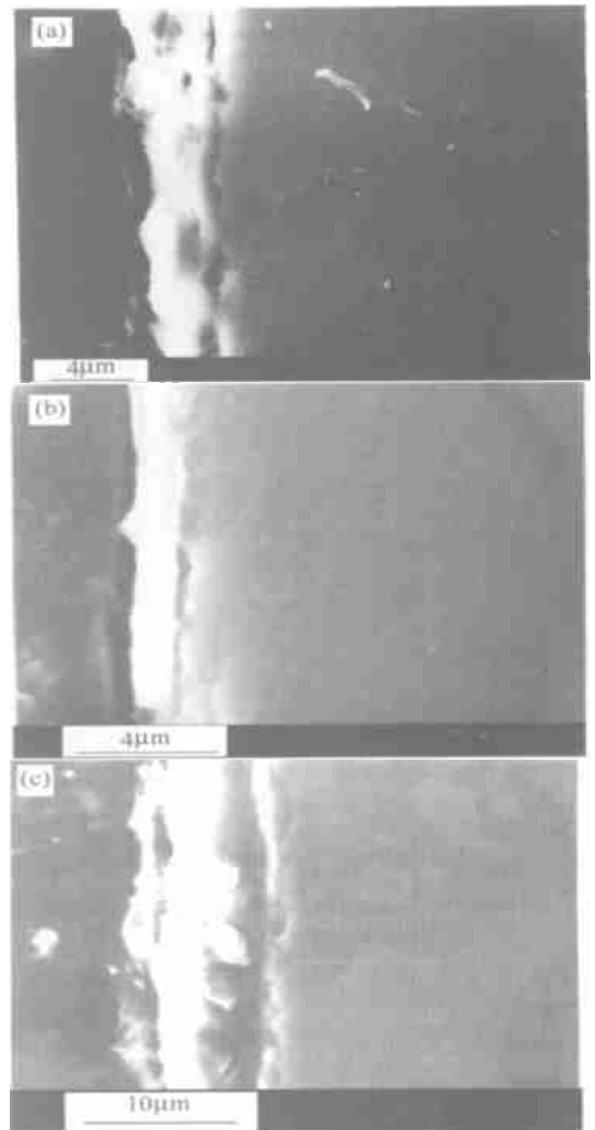


图 5 TiAl-Cr 合金在 950 氧化 100h 后横截面形貌

Fig 5 Cross-sectional morphologies of oxides formed on TiAl-Cr alloys after 100h oxidation at 950 .

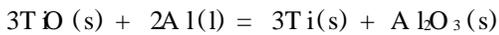
- (a) Ti-50Al-15Cr; (b) Ti-67Al-8Cr;
(c) Ti-45Al-15Cr

950 氧化 100h 后的横截面形貌。由图 5 可见: Ti-67Al-8Cr 生成的氧化膜连续致密。X 射线及能谱分析表明: 氧化物由 Al_2O_3 相组成。

Ti-50Al-15Cr 生成的氧化膜比 Ti-67Al-8Cr 生成的氧化膜稍厚, 但仍很致密, 氧化产物也主要由 Al_2O_3 相所组成。Ti-45Al-15Cr 生成的氧化膜比较疏松, 有内氧化层。X 射线及能谱分析表明: 氧化物由 Al_2O_3 及少量 TiO_2 组成。

3 讨论

在抗氧化性能较好的 Ti-50Al-15Cr, Ti-67Al-8Cr 的氧化增重曲线上都发生了 1000 时的氧化增重比 950 低, 这与 Cr 的作用有关。TiAl 表面形成保护性 Al_2O_3 膜主要应受热力学因素的控制^[7], Al_2O_3 膜在热力学上的稳定性可以通过以下公式估计



其中: $Al(l)$, $Ti(s)$ 的活度小于 1, Al_2O_3 的活度正比于 a_{Al}^2/a_{Ti}^3 , 所以能提高 TiAl 中 Al 的活度, 降低 Ti 的活度的因素都可能从热力学上促进单一 Al_2O_3 膜的形成。而 Cr 的加入降低了 Ti 的活性, 这样随温度的升高 Al 的活性增加得快, 而 Ti 活性的增加受到了 Cr 的抑制, 在较高温度下 Al_2O_3 膜反而容易形成, 这就导致了 1000 时的氧化增重比 950 时小。这一结果与王福会等^[2,8]研究 Cr 对 TiAl 合金抗高温氧化性能影响所获得的结果一致。Ti-45Al-15Cr 合金的氧化增重曲线上未发生这种反常是由于 Ti-45Al-15Cr 合金中 Al 的含量少, 即 Al 的活性也有所下降, 随温度升高 Al 的活性增加不太快, 因此并未发生这种反常。

另外 Ti-50Al-15Cr, Ti-67Al-8Cr 和 Ti-45Al-15Cr 合金的氧化增重曲线上在 10h 左右都发生了下降过程。这是由于合金元素生成氧化物与氧化物的稳定性有关, 虽然在标态下

$$\frac{1}{3}\Delta G_{\alpha-Al_2O_3}^0 < \frac{1}{2}\Delta G_{TiO_2}^0 < \frac{1}{3}\Delta G_{Cr_2O_3}^0$$

但 TiAl 中加入 Cr 后, 使 Ti 的活性降低, 由反应 $Ti + O_2 = TiO_2$ 可知

$$\Delta G_{TiO_2}(T) = \Delta G_{TiO_2}^0 + RT \ln \frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti} \times a_{O_2}}$$

当 Ti 的活性降低后, $\Delta G_{TiO_2}(T)$ 升高, 这样就会出现

$$\frac{1}{3}\Delta G_{\alpha-Al_2O_3} < \frac{1}{3}\Delta G_{Cr_2O_3} < \frac{1}{2}\Delta G_{TiO_2}$$

根据 Wagner 的选择性氧化理论, 在氧化初期和

过渡氧化阶段, Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 3 种氧化物同时形成, 但是, Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的生长优于 TiO_2 。与疏松多孔的 TiO_2 (氧容易透过) 相比, Cr_2O_3 的形成降低了氧化膜/金属界面的氧活度, 使合金中的 Al 在较低浓度下就可以发生选择性氧化。氧化初期形成的 TiO_2 和 Cr_2O_3 逐渐地被 Ti-Al-Cr 合金中的 Al 还原而形成 Al_2O_3 。与此同时, 在高温下部分 Cr_2O_3 将以 CrO_3 形式逐渐蒸发掉^[9], 最后留下一个连续的保护性良好的 Al_2O_3 氧化膜。这种现象称为吸氧效应^[9,10]。在过渡氧化阶段, 氧化膜的成分逐渐地发生变化, 中间产物 Cr_2O_3 的形成起到了防止 Al 内氧化的作用。从 Cr 含量随时间的变化图也可看出 Cr 含量在一直减小, 且在 10h 左右减小得最快, 这就导致了此时 Al_2O_3 氧化引起的增重不能弥补挥发引起的失重, 因此在氧化动力学曲线上出现了下降过程。

4 结论

(1) Ti-Al-Cr 合金在 900~1000 温度范围内由于表面能形成保护性的膜, 而表现出良好的抗高温氧化性能。

(2) Ti-50Al-15Cr, Ti-67Al-8Cr 合金在 950 时的氧化增重比 1000 时的氧化增重大, 这是由于 Cr 的加入使 Ti 的活性降低的缘故。

(3) TiAl 中加入适当含量的 Cr 以后, Cr 在 TiAl 中发生了吸氧效应, 阻止了铝发生内氧化, 从而促进了保护性 Al_2O_3 膜的形成, 提高了 Ti-Al-Cr 合金的抗氧化性能。

参考文献

- [1] Brady M P, Smialek J L, Terepka F. Microstructure of alumina-forming oxidation resistant Al-Ti-Cr alloys[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 32(10): 1659~1664
- [2] 唐兆麟, 王福会, 等. Cr 对 TiAl 金属间化合物高温氧化性能的影响[J]. 金属学报, 1997, 33(10): 1028~1033
- [3] Parfitt L J, Smialek J L, Nic J P, et al. Oxidation behavior of cubic phases formed by alloying Al₃Ti with Cr and Mn[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(3): 727~731
- [4] Park J Y, Park S W, Lee H N. L₂(Al, Cr)₃-Based two-phase intermetallic compounds-II application to coating materials on TiAl[J]. Scripta Materials, 1997, 36(7): 801~806
- [5] Perkins R A, Chang K T, Meier G H, et al. Oxidation behavior of TiAl alloys[A]. In: Grobstein T and Doychak J eds. Oxidation of High Temperature Intermetallic[C]. TMS, Warrendale: PA, 1988: 157.

- [6] Brady M P, Smialek J L, Smith J, *et al*. The role of Cr in promoting protective alumina scale formation by β -based TiAl-Cr alloys-I compatibility with alumina and oxidation behavior in oxygen[J]. *Acta mater*, 1997, 45(6): 2357~2369.
- [7] Luhtta K L. Stability of protective oxide films on TiBase Alloys[J]. *Oxid Met*, 1991(36): 475.
- [8] Wang Fuhui, Tang Zhao lin, Wu Weitao. Effect of chromium on the oxidation resistance of TiAl intermetallics[J]. *Oxidation of Metals*, 1997, 48(5/6): 381~390.
- [9] Wagner C. Oxidation of NiAl-Cr alloy[J]. *Corrosion Science*, 1965(5): 751.

- [10] Wood G C. High temperature oxidation of alloys[J]. *Oxidation of Metals*, 1970(2): 11.

作者简介:



周春根 男, 1964 年生, 副教授。1982 年 9 月~1993 年 3 月在北京科技大学表面科学与腐蚀工程系学习, 并获学士、硕士及博士学位。1997 年 6 月~1998 年 6 月在韩国浦项科技大学从事博士后研究工作。1998 年 6 月至今, 在北京航空航天大学材料科学与工程系任教。作为项目主要参加者的“熔盐电镀、电结晶及电极过程研究”获国家教委科技进步二等奖。

中国航空学会电子专业委员会第七届 航空电子交流会征文

中国航空学会电子专业委员会定于 2001 年 5 月举办第七届航空电子学术交流会, 本次会议的主题是“中国航空航天电子信息行业如何迎接 21 世纪的新挑战”。

1. 对论文的要求

- (1) 要求论文简练, 观点明确, 引用数据准确, 一般论文不超过 3000 字, 最多不超过 5000 字。
- (2) 论文内容不得涉及国家秘密或经保密处理。
- (3) 论文的形式: 用 Word 软件编辑的软盘一张及打印稿一份, 并请作者自留底稿。

2. 其它有关事项:

1. 征文截止日期: 2001 年 3 月底(以邮戳为准)。请自留底稿, 来稿不退还。
2. 投稿时请注明单位、姓名、职称、通信地址、联系电话。
3. 来稿请寄: 北京 142 信箱 205 分箱 9 号罗世茹、王 英收, 邮政编码: 100854, 联系电话:

68386136 68762342

(李铁柏)

全国第五届安全救生学术交流会召开

全国第五届安全救生学术交流会于 2000 年 10 月 17 日至 21 日在湖北省襄樊市中国航空救生研究所召开。

这次会议恢复成立了停止活动多年的中国航空学会安全救生专业委员会(第二届), 46 名代表认真讨论了安全救生专业委员会恢复后的工作安排。会议共交流学术论文 55 篇, 论文范围包括军用飞机救生技术、民用飞机救生技术、载人航天救生技术、飞行员防护救生技术、供氧技术、空降空投技术等。与会代表建议: 1. 安排救生是一门相对独立的专业技术, 要发展这门技术, 必须培养人才、留住人才; 2. 要加强开展国际交流活动, 积极参加美国 safe 年会等对口的国际会议; 3. 全国航空航天等各有关单位, 要大力合作, 相互沟通, 加强交流, 形成合力, 把我国安全救生技术提高到一个新的水平。

(王祥甫)