

Nb-38Ti-12Al 高温合金的氧化行为

刘建飞 肖来荣 余宸旭 石强 王泓宇

(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

文 摘 利用已经制备的 Nb-38Ti-12Al 合金铸锭, 将其加工为厚度为 0.50 mm 的板材, 并通过 X 射线衍射分析(XRD)、金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、箱式电阻炉、分析天平等方法研究了合金在 1 200℃ 下发生氧化反应后氧化膜出现的分层现象, 通过计算单位面积内合金氧化增重质量, 绘制出合金氧化增重曲线, 并利用合金内氧化层厚度计算出在 1 000℃ 和 1 200℃ 的内氧化动力学方程, 分别为 $x^{1.228} = 34.50t$ 和 $x^{1.480} = 288.73t$ 。

关键词 Nb-38Ti-12Al 合金, 内氧化, 动力学方程, 氧化增重

中图分类号: TG166.7

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2015.05.011

Oxidation Behavior of Nb-38Ti-12Al Alloy

LIU Jianfei XIAO Lairong YU Chenxu SHI Qiang WANG Hongyu

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract In this thesis, prepared Nb-38Ti-12Al alloy is processed into sheet. The thickness of sheet is 0.50 mm. Based on this, X-ray Diffraction(XRD), optical microscope(OM), scanning electron microscope(SEM) and box resistor-stove, and analytical balance are used to study the oxidation behavior of alloy. The oxidation behavior of Nb-38Ti-12Al at 1 200℃ is studied. The oxidation layer appeared layering phenomenon. The calculation of oxidation weight gain per unit area made it possible to draw oxidation weight gain curves. The kinetic equation of the intimal oxidation layer can be expressed by $x^{1.228} = 34.50t$ and $x^{1.480} = 288.73t$, respectively, at 1 000℃ and 1 200℃.

Key words Nb-38Ti-12Al alloy, Internal oxidation, Kinetic equations, Oxidation increased weight

0 引言

高温铌合金主要应用在航空以及核工业等领域。近年来, 国内外针对 Nb-W 与 Nb-Mo 合金进行了一系列研究, 其中在改良合金组成方面取得了较大进展^[1]。但 Nb-W 与 Nb-Mo 合金密度较高(9.0 ~ 10.0 g/cm³), 对飞行器减重十分不利。目前, 体心立方的 Nb-Ti 固溶体是国内外重点研究的低密度合金。V. K. Sikka^[2-3]研究表明, 在高温下, Nb-Ti 合金会形成连续固溶体, 断裂韧性较好, 并且强度很高。通过添加第三组元或更多组元, 发展了 Nb-Ti-X 等三元和多元铌基合金, 进一步改善室温塑性及高温强度。Rengen Ding 等研究了 Nb-Ti-C 合金添加 Mo 后的情况, 对该合金的形貌特征以及高温强度、塑形等力学性能进行了详细描述^[4]; S. M. Allameh 等研究了 Nb-Ti-Al 三元合金的微观形貌, 测量了合金在不

同温度下的抗拉、抗压等力学性能^[5]; V. K. Sikka 等测量了多组元合金在 23 ~ 1 000℃ 的强度和塑性并对高温断口的形貌进行了分析, 发现在真空中高温拉伸的断口呈现韧性的穿晶断裂^[6]。

目前对铌合金的氧化研究大多集中在 Nb-Si 系合金上, 对 Nb-Ti 系合金的氧化研究很少。本文针对 Nb-38Ti-12Al 合金的高温氧化行为开展了在不同温度和保温时间下的实验, 分析了合金各层氧化物的形貌和组成, 计算得到高温氧化增重曲线和内氧化动力学方程。通过对合金连续性氧化层形貌与组织的分析, 寻找合金发生热裂的原因。

1 实验

1.1 原料

99.99% 高纯 Nb 粉, 海绵钛以及高纯铝, 利用电子束熔炼和真空自耗电弧熔炼得到 Nb-38Ti-12Al

收稿日期: 2015-05-23

作者简介: 刘建飞, 1991 年出生, 主要从事高温轻质合金的研究。E-mail: CSUliujianfei@126.com

通讯作者: 肖来荣, 1968 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事高温合金的研究。E-mail: xiaolr@csu.edu.cn

合金铸锭。

1.2 设备

本文主要用到 X 射线衍射分析 (XRD)、金相显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、箱式电阻炉 (SX-2.5-12)、分析天平等仪器。

1.3 方法

铸锭经均匀化处理,切下 10 mm×10 mm×5 mm 小片,打磨至 800# 水磨砂纸,先后经水、无水乙醇清洗并吹干。将试样分别用螺旋测微仪测量尺寸,计算得到表面积,然后在 100 g 电子分析天平(0.1 mg)上称量初重,而后将恒重坩锅预先灼烧,再将多个试块放入坩锅中,随后将坩锅放入箱式电阻炉中,实验的温度为 1 200℃,每隔 1 h 取出试样,在电子分析天平上称量并记录数据。通过计算氧化前后试样质量差,利用上述测量得到的表面积计算单位面积的氧化增重质量,并绘制出 Nb-38Ti-12Al 的氧化增重曲线,得出其氧化增重方程。内氧化实验中温度分别为 1 000 和 1 200℃,保温时间分别为 0.5、1、2 和 3 h。

2 结果和分析

Nb-38Ti-12Al 合金在 1 200℃ 下氧化后的氧化层示意图见图 1。

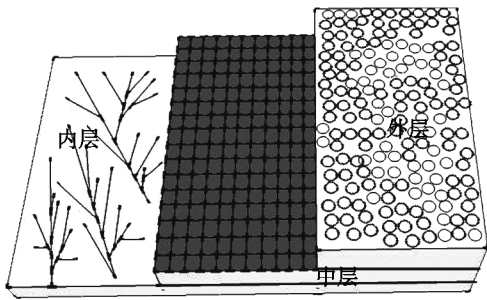


图 1 Nb-38Ti-12Al 合金在 1 200℃ 下氧化 2 h 后 3 层氧化物示意图

Fig.1 1 200℃ Nb-38Ti-12Al alloy oxide layer for 2 hours holding time

氧化层分为外、中、内 3 层,其中外层较薄呈灰黄色非保护性氧化层,中层为黑色致密氧化物,在氧化过程中连续地转变成外层疏松产物,内层为针状氧化物沉积在合金内部。

2.1 合金外层氧化物形貌与组织

Nb-38Ti-12Al 合金在 1 200℃ 下氧化 1 h 后,合金外面形成一层较薄的外观呈灰黄色的氧化层,且与合金基体粘结比较好,整个氧化层的宏观形貌见图 1;但氧化时间越长,该氧化层越厚,并且逐渐变得疏松,进而内部出现裂纹、断层甚至崩裂和脱落,这是因为热应力的存在而导致的。对外层氧化物进行 XRD 分析(图 2),氧化层主要成分为 TiNb_2O_7 、 TiO_2 、 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 。推测可能发生了 $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{TiNb}_2\text{O}_7$ 反应。

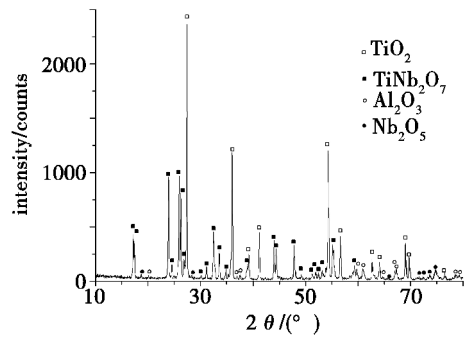
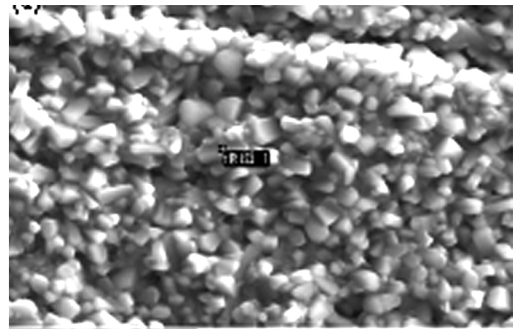


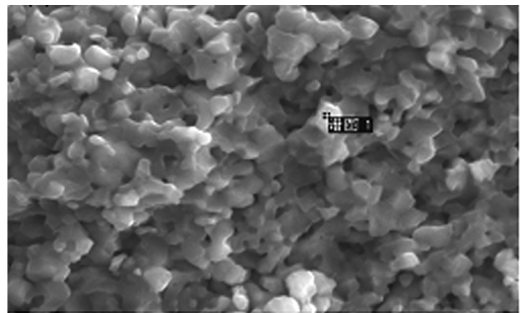
图 2 Nb-38Ti-12Al 合金在 1 200℃ 下氧化 1 h 后氧化外层 XRD 分析结果

Fig.2 XRD analysis of outer layer of Nb-38Ti-12Al alloy in 1 200℃ for 1 h oxide

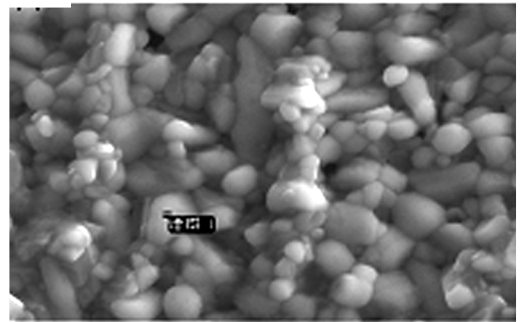
图 3 为 Nb-38Ti-12Al 合金在 1 200℃ 下分别氧化 1、2、3 h 后外氧化层的微观形貌。



(a) 1 h



(b) 2 h



(b) 3 h

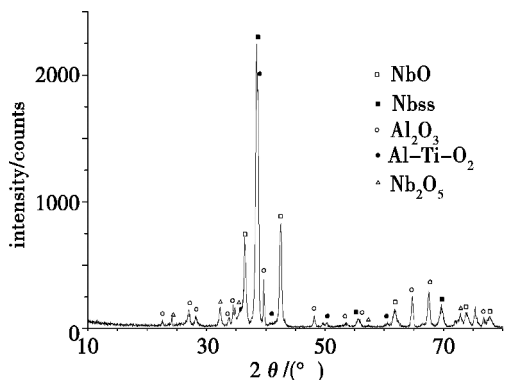
图 3 Nb-38Ti-12Al 合金在 1 200℃ 下氧化不同时间后外氧化层的微观形貌

Fig.3 Micro-morphology of outer layer of Nb-38Ti-12Al alloy oxidized in 1 200℃ for different time

在 1 h 的高温氧化后,氧化层主要由约 1 μm 的小晶粒组成;随着氧化时间的增加,小晶粒不断合并,尺寸增大。氧化 12 h 时,晶粒约为 2 ~ 3 μm 。

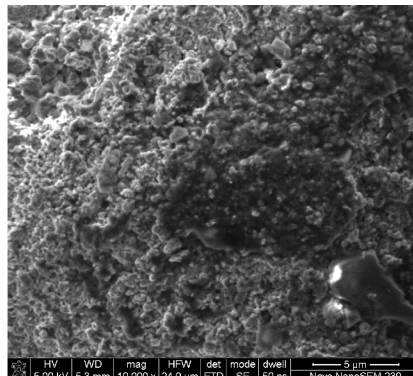
2.2 合金中层氧化物形貌与组织

在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 高温氧化过程中,Nb-38Ti-12Al 合金最外层形成的氧化物呈现灰黄色,该氧化层无保护作用。剥落外层氧化物后,中层部分为黑色,宏观形貌如图 1 所示。随着氧化时间的增加,逐渐变得疏松,



(a) XRD 分析结果

并转变成外层氧化物。对中层氧化物进行 XRD 分析,结果如图 4(a) 所示,主要组成为 NbO、 Al_2O_3 、 Al-Ti-O_2 和 Nb_2O_5 。对比外层氧化物成分,Nb 的氧化物主要是 NbO,并含有少量的 Nb_2O_5 ,这是由于在中层氧的缺少而生成了 NbO;另外 Al-Ti-O_2 的含量很少,这是由于随着氧化的进行,Ti 原子很快扩散至表层,所以外层氧化物中有大量的 TiO_2 、 TiNb_2O_7 。图 4(b) 为 Nb-38Ti-12Al 合金中层氧化物的表面微观形貌。



(b) 微观形貌

图 4 Nb-38Ti-12Al 合金 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 氧化中层 XRD 分析结果和微观形貌

Fig. 4 1 200 $^{\circ}\text{C}$ XRD analysis and micrographs of middle layer of Nb-38Ti-12Al alloy oxide

2.3 合金内层氧化物形貌与组织

随着高温氧化的进行,Nb-38Ti-12Al 合金除了与氧在表面形成氧化物以外,在合金内部较活泼的组元可能与扩散进入的氧发生反应,形成细长针状的氧化物沉积在合金内部。只有当合金的组成和浓度满足一定条件时才会发生内氧化,在纯金属中不会发生。将内层氧化物进行 XRD 分析(图 5)。

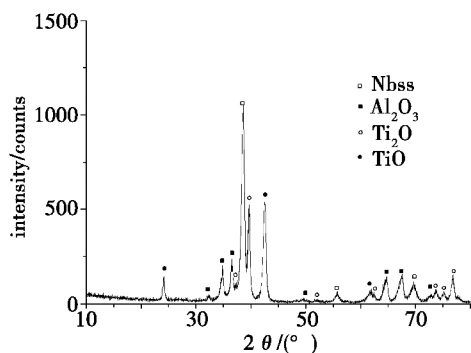
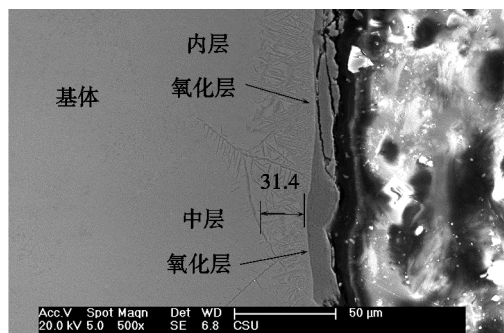


图 5 Nb-38Ti-12Al 合金 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 氧化内层 XRD 分析结果

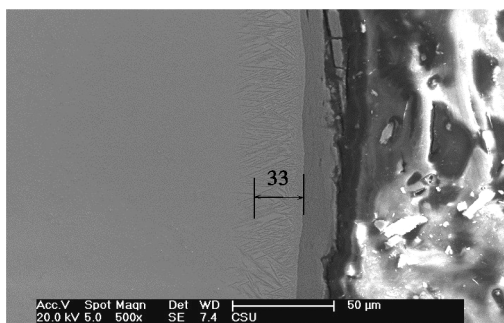
Fig. 5 XRD analysis of internal layer of Nb-38Ti-12Al alloy oxide at 1 200 $^{\circ}\text{C}$

主要组成为 Al_2O_3 、TiO 和 Ti_2O ,并没有 Nb 的氧化物,可以判定当氧含量较低时,Al、Ti 优先被氧化,氧化过程具有选择性。图 6 和图 7 为 Nb-38Ti-12Al 合金在 1 000 和 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时保温不同时间的 SEM 图片。如图所示,氧化时间增加,内氧化层厚度增加;氧

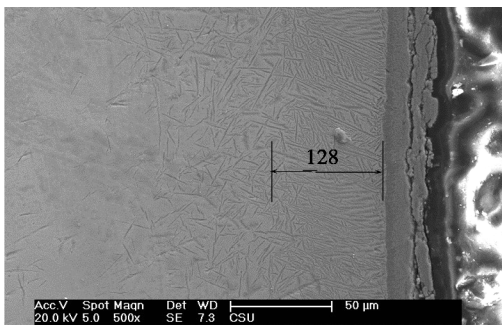
化温度越高,内氧化层也越厚。Nb-38Ti-12Al 合金的内氧化物为细长的针状。在发生内氧化时,合金首先生成和界面呈一定角度的有序针状内氧化物,氧化程度逐渐增加,氧不停的溶解并扩散进入合金内部,生成无规则的氧化物。同时在晶界上观察到有内氧化物,并且该氧化物主要沿晶界渗入。可以判定合金在热加工过程中出现开裂现象是由于氧在晶内和晶界的渗入导致的。



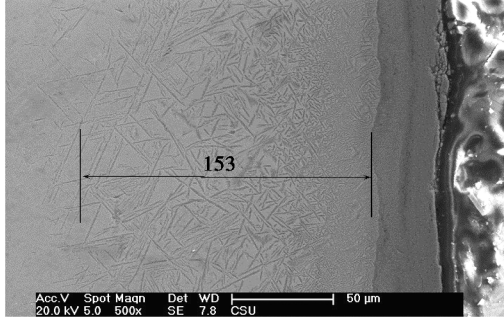
(a) 0.5 h



(b) 1 h

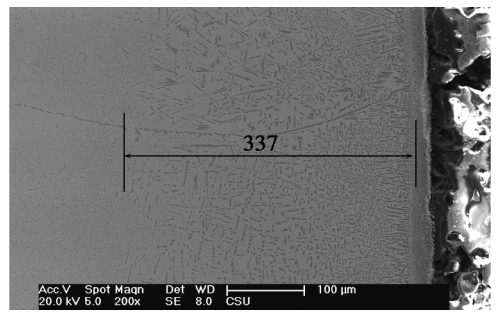


(c) 2 h



(d) 3 h

图6 Nb-38Ti-12Al 合金在 1 000℃ 下保温不同时间内氧化层
Fig. 6 1 000℃ Nb-38Ti-12Al alloy oxide layer for different holding time

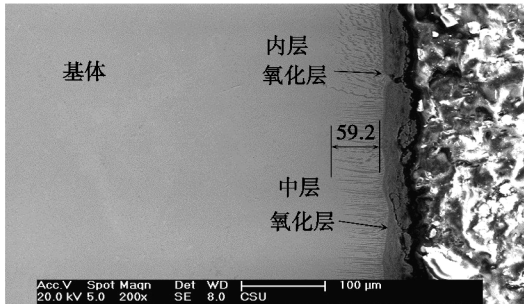


(d) 3 h

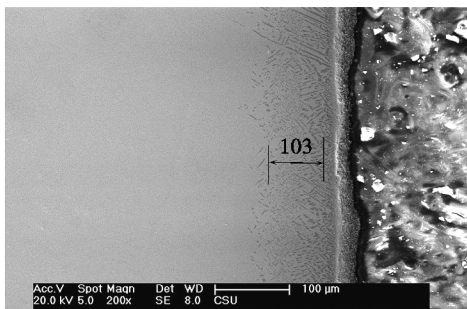
图7 Nb-38Ti-12Al 合金在 1 200℃ 下保温不同时间内氧化层
Fig. 7 1 200℃ Nb-38Ti-12Al alloy oxide layer for different holding time

2.4 氧化增重

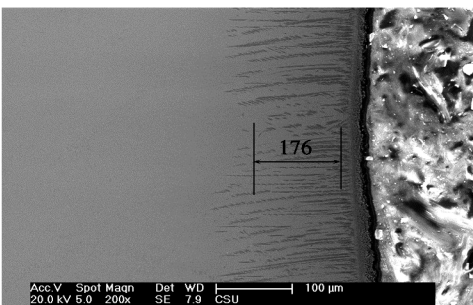
可用 $\Delta M^n = Kt$ 表示氧化物质量增加的快慢,式中 ΔM 为单位面积氧化增重质量, K 为与温度时间有关的氧化反应速度常数, t 为氧化进行的时间, n 为幂指数。对上式变形得: $n \cdot \ln \Delta M = \ln K + \ln t$, 代入实验所得数据并通过对试验点的回归拟合, 解得 $n = 1.066$, $K = 7.207$, 带入 $\Delta M^n = Kt$ 得到氧化增重方程为 $\Delta M^{1.066} = 7.207t$ 。图 8 为 Nb-38Ti-12Al 高温合金与 C-103 氧化增重曲线, 通过对比发现, 前者的抗氧化性能显然要比后者的好。C-103 在 0~7 h 近于线性增加, 之后不再增加, 7 h 时 C-103 已经完全变为层状甚至是粉末状, 而 Nb-38Ti-12Al 合金只有外氧化层脱落。



(a) 0.5 h



(b) 1 h



(c) 2 h

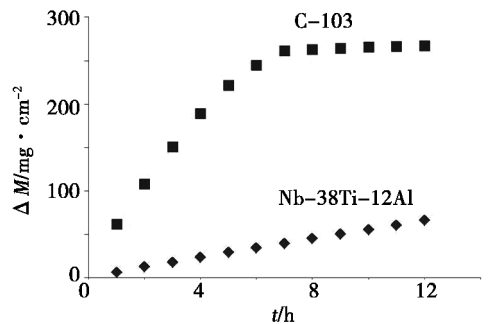


图8 Nb-38Ti-12Al 合金 1 200℃ 氧化增重曲线
Fig. 8 1 200℃ oxidation increased weight curves of Nb-38Ti-12Al alloy

Nb-38Ti-12Al 的抗氧化性能之所以优于 C-103, 主要可能有两个原因。

(1) Nb-38Ti-12Al 合金在氧化过程中, Ti, Al 一部分以阳离子形式溶解在占氧化物成分大部分的 Nb_2O_5 中, 另一部分生成新的氧化物相, 或与 Nb 生成复合氧化物。由于 Nb_2O_5 的 PBR 很高, 加入低价离子 Ti^{4+} , Al^{3+} 在点阵中会形成阴离子缺陷, 使点阵收缩。同时, TiO_2 、 Al_2O_3 的生成进一步降低了合金氧化膜的 PBR 值, 使合金氧化膜与基体的体积比减小, 减缓膜所受压应力。这就改变壳层的扩散特性, 降低氧

离子的扩散速度。

(2) Nb₂O₅是 n 型半导体,在 n 型半导体中,如果添加的外来阳离子价态低于生成氧化物的基体金属的价态,则离子缺陷的浓度增加。Ti⁴⁺、Al³⁺价态低于 Nb⁵⁺,掺杂后的 Nb₂O₅中阴离子缺陷浓度增高,相应提高氧的扩散率。但 Al 自身氧化物 Al₂O₃中无论阴阳离子的扩散率都极低,可以降低氧化膜中离子的传质速度,改善合金抗氧化性能。Ti 溶解在基体铌中也会阻碍氧的扩散作用。

3 讨论

3.1 内氧化动力学方程

合金的内氧化动力学方程可用 $x^n = kt^{[7]}$ 来表示,其中 x 为内氧化层厚度, k 为与温度时间等因素有关的动力学常数, t 为氧化进行的时间,对上述方程两边变形可得

$$n \ln x = \ln k + \ln t \quad (1)$$

1 000 和 1 200℃ 时保温不同时间的内氧化层厚度见表 1,将内氧化层厚度和时间分别代入上式,通过线性拟合,可得到 1 000 和 1 200℃ 时的 n 和 k 值,由此可得合金在 1 000 和 1 200℃ 时的内氧化动力学方程分别为 $x^{1.228} = 34.50t$ 和 $x^{1.480} = 288.73t$ 。

表 1 Nb-38Ti-12Al 合金的内氧化层厚度

Tab. 1 Oxide thickness of Nb-38Ti-12Al alloy μm

$T=1000^\circ\text{C}$				$T=1200^\circ\text{C}$			
0.5h	1h	2h	3h	0.5h	1h	2h	3h
31.4	33	128	153	59.2	103	176	337

3.2 氧化增重方程

金属的抗氧化能力可以用以下两种方式判断,一是直接从氧化动力学曲线上看出,二是通过计算 $\Delta M^n = Kt$ 方程中的指数 n 来判断。具体为若 n 接近 1,说明氧化过程中生成的氧化膜没有保护性,导致连续氧化;若 n 大于 1,则说明氧化过程中产生的氧化膜具有保护性,该保护性氧化膜在一定程度上阻止氧化的继续进行, n 越大,氧化程度越小,说明金属的抗氧化能力越强。从 Nb-38Ti-12Al 的氧化增重曲线图可以看出,其在 1 ~ 12 h 的氧化增重曲线为线性,而通过公式得到合金的速度指数 n 为 1.066,接近于 1,这说明铸态的 Nb-38Ti-12Al 合金抵抗氧化的能

力不佳,在氧化过程中生成的氧化膜无保护性,导致连续氧化。

4 结论

(1) 合金在 1 200℃ 下的氧化增重曲线可用 $\Delta M^{1.066} = 7.202t$ 表示,在此温度下合金未能生成具有保护性的氧化膜而连续氧化。

(2) 1 200℃ 下,合金发生氧化反应,氧化膜出现分层,外层的氧化物为呈现灰黄色,主要成分是 TiNb₂O₇、TiO₂、Al₂O₃ 和 Nb₂O₅,中层的氧化物为黑色致密氧化物,主要成分是 NbO、Al₂O₃、Al-Ti-O₂ 和 Nb₂O₅,内层发生选择性氧化,氧化物为细长针状,主要成分是 Al₂O₃、TiO 和 Ti₂O。

(3) 随着氧化温度的升高和时间的增加,合金内氧化层厚度显著增加。1 000 和 1 200℃ 的内氧化动力学方程分别可以用 $x^{1.228} = 34.50t$ 和 $x^{1.480} = 288.73t$ 表示。

参考文献

- [1] 难熔金属文集(第一分册)[M]. 上海:上海情报研究所,1976
- [2] Loria E A, Carneiro T, Stuart H. Processing capability of structural intermetallics and Nb-38Ti-12Al alloys via plasma arc melting[C]. Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics, TMS, Warrendale, PA, 1993:669-706
- [3] Sikka V K, Loria E A. Characteristics of a multicomponent Nb-Ti-Al alloy via industrial-scale practice[J]. Materials Science and Engineering A, 1997,239-240:745-751
- [4] Ding Rengen, Jiao Huisheng, Jones I P. Effect of Mo on mechanical properties and microstructure of Nb-Ti-C alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008(483/484):199-202
- [5] Allameh S M, Hayes R W, Loria E A. et al. Creep behavior in an extruded β solid solution Nb-Ti base alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2002(329/331):856-862
- [6] Prasad Y V. Author's Reply: Dynamic Materials Model: Basis and Principles[J]. Met. Trans. A, 1996, A27:235-236
- [7] Polona Skraba, Ladislav Kosec, Milan Bizjak. Internal oxidation of AgVC composites[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 127-134

(编辑 吴坚)