

新型多元铌合金的高温氧化行为

李丹¹ 贾中华¹ 许谅亮²

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 中南大学材料学院,长沙 410083)

文 摘 研究了 Nb - 15Ti - 11Al 和 Nb - 15Ti - 11Al - 10Si 两种多元铌合金在 1 100 和 1 300 高温下的氧化行为,建立了合金高温氧化动力学模型。结果表明:粉末冶金方法制备的铌合金微观组织细小,大大降低了氧的短路扩散;合金中的钛降低了氧在基体中的固溶度并降低了氧的扩散速率;合金中的硅在高温时形成熔融态的 SiO_2 可有效地抑制 Nb_2O_5 的生长,从而保证了氧化膜表面均匀平整。

关键词 多元铌合金,高温氧化,动力学模型

Oxidation Behavior of New Multi-Phase Nb-Based Alloys at High Temperature

Li Dan¹ Jia Zhonghua¹ Xu Liangliang²

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Material School Central-South University, Changsha 410083)

Abstract The oxidation behavior of Nb - 15Ti - 11Al and Nb - 15Ti - 11Al - 10Si alloys was studied in air atmosphere at 1 100 and 1 300 , and the dynamical model of oxidation for these alloys was obtained. It is shown that the microscopic structure of Nb-based alloy made by powder metallurgy can reduce oxygen short-circuit diffusion, element Ti in the alloys can reduce solid solubility and diffusion rate of oxygen in matrix, the molten SiO_2 can restrain the growth of Nb_2O_5 and guarantee the evenness of the oxide film.

Key words Multi-Phase Nb-Based alloys, High temperature oxidation, Dynamical mode

1 前言

随着航空航天工业的发展,对发动机用高温材料提出了更高要求,在 1 200 以上温度使用的材料已成为当今材料界的一大热点。多元铌合金具有熔点高、密度较低、高温高强等优异性能,作为重要的高温结构候选材料已经得到了广泛的关注^[1~2]。自 20 世纪 90 年代以来,以 Nb - Ti - Al、Nb - Si - Al 为主体的多元多相铌合金相继得到开发,铌合金在高温结构材料领域,显示出巨大发展潜力^[3~4]。然而铌在 600 发生“pest”氧化现象,生成无保护作用的 Nb_2O_5 ^[5],严重影响了铌合金的应用,改善抗氧化性能就成为铌合金推广应用的关键之一。目前国内外对铁基、钴基、钛基等高温结构材料氧化行为的研究很多^[6~8],但对铌合金的研究还主要集中在高温力学性能上,对铌合金的氧化行为和氧化动力学的研究较少。本研究旨在建立 Nb - Ti - Al (- Si)合金高温氧

化动力学模型,为铌合金抗氧化性能的提高和新型铌合金的制备提供理论依据。

2 试验

将 Nb 粉(质量分数 99.99%, 10 ~ 30 μm), Ti 粉(质量分数 99.95%, 40 ~ 80 μm), Al 粉和 Si 粉(质量分数 99.99%, 40 ~ 80 μm)按 Nb - 15Ti - 11Al 和 Nb - 15Ti - 11Al - 10Si 的成分配料,通过机械高能球磨制备合金复合粉末,在热压压机(日本, FVPHP - R - 10 - FRET - 40)中进行烧结。真空度为 1.6×10^{-3} Pa, 烧结温度为 1 500 ,保温时间 90 min,压力为 30 MPa。合金经线切割后密封在充满氩气的石英干燥管中,在 1 200 均匀化退火 12 h,试样规格为 10 mm \times 10 mm \times 5 mm,超声波清洗仪中用丙酮清洗后备用。

1 100 和 1 300 的静态氧化实验分别在高温氧化炉中进行,用 TAs100 热分析仪测量绘制合金的氧

收稿日期:2008 - 03 - 21;修回日期:2008 - 05 - 21

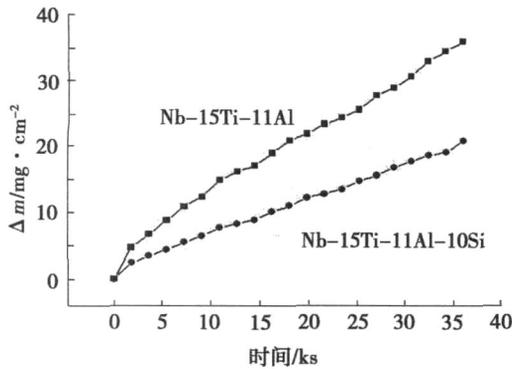
作者简介:李丹,1979 年出生,硕士,主要从事难熔金属的研究工作。E-mail: ld983@163.com

化动力学曲线。氧化前后的试样通过 POLYVASR MET金相显微镜和 KYKY2800扫描电镜进行检测分析。

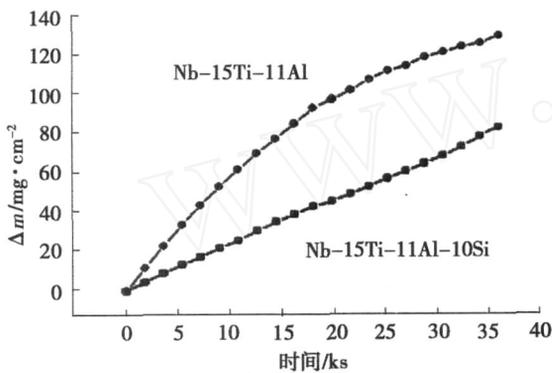
3 结果讨论与分析

3.1 氧化动力学分析

合金的氧化动力学曲线如图 1 所示。利用所得数据作氧化质量增重 $(m)^2$ 与氧化时间 t 关系曲线 (图 2), 可以看出, $(m)^2-t$ 基本成直线关系, 可判断合金氧化曲线遵循抛物线规律^[9]。

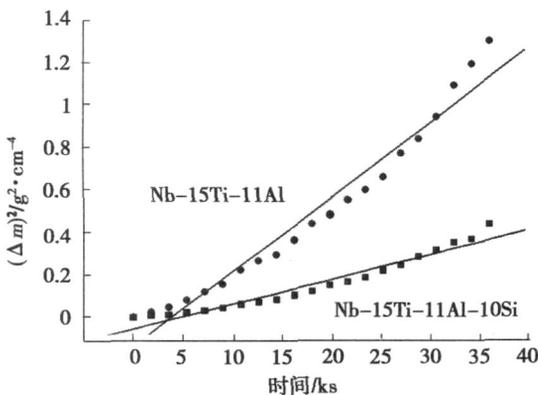


(a) 1 100

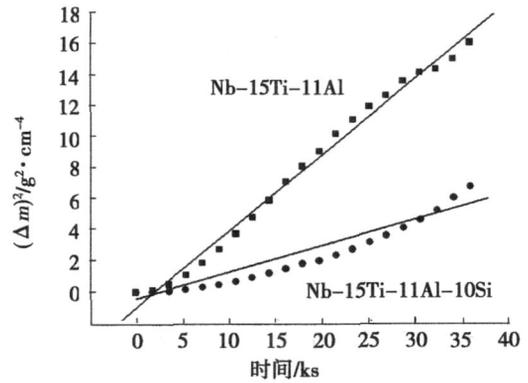


(b) 1 300

图 1 合金在 1 100 及 1 300 氧化动力学曲线
Fig 1 Oxidation kinetics curves of alloys at 1 100 and 1 300 in air



(a) 1 100



(b) 1 300

图 2 合金在 1 100 及 1 300 氧化增量随时间变化曲线

Fig 2 Relation between $(m)^2$ and time of alloys at 1 100 and 1 300 in air

根据 Wagner^[9]氧化动力学理论, 金属的氧化速率由正负离子通过氧化膜的扩散控制, 假设 $t=0$ 时, $m=0$, 则:

$$(m)^2 = K_p t \quad (1)$$

由 (1) 式可得:

$$\frac{d m}{d t} = \frac{K_p}{2 m} \quad (2)$$

(2) 式即为 Wagner 给出的氧化增重方程, K_p 为合金氧化常数。考虑到在实验过程中由于氧化气体流动, 导致不同区域热量不均而产生温度差异, 而 Wagner 在建立动力学模型时是简单假设任一时刻氧化温度为持续稳定值, 故按照 Wagner 理论计算的氧化动力学曲线必然与实际情况存在差异。Daniel Monceau 等^[10]提出对 Wagner 模型加以修正。

假设 $t=t_i$ 时, $m=m_i$ 则: 公式 (1) 可改写为:

$$(m)^2 - (m_i)^2 = K_p (t - t_i) \quad (3)$$

由 (2) 式相应变换可得:

$$\frac{d m}{d t} = \frac{K_p}{2 m_i} \quad (4)$$

根据 (4) 式, 不同时间, 合金的 K_p 值可以计算得出, Nb 合金氧化为扩散控制型^[10-11], 而元素扩散为热激活过程, 符合 Arrhenius 方程^[11], K_p 值可由 (5) 式^[10]表示:

$$K_p = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

式中, K_0 为常数, Q 为激活能。

根据 (3) 式和 (4) 式计算出三组合金的 K_p 值如表 1 所示。

为确定氧化膜厚度与氧化时间关系, 膜厚由下式^[12]换算而得:

$$y = \frac{m \cdot M_{O_x}}{M_{O_2} \cdot \rho_x} \quad (6)$$

式中, y 为氧化膜厚度, m 为单位面积氧化增量, M_{O_x} 为氧化物分子质量, M_{O_2} 为氧的分子质量, ρ_x 为氧化物密度。

表 1 合金氧化抛物线常数 K_p
Tab 1 Parabolic constant K_p of alloys

温度 /	$K_p / \text{mg}^2 \cdot (\text{cm}^4 \cdot \text{s})^{-1}$	
	Nb - 15Ti - 11Al	Nb - 15Ti - 11Al - 10Si
1100	2.89×10^{-2}	1.11×10^{-2}
1300	3.80×10^{-1}	1.68×10^{-1}

假设合金中, Nb, Ti, Al 元素按各自配比全部转化为高价氧化物, 按 Nb, Ti, Al 元素的原子分数来计算氧化物的分子质量及密度。 $M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 266, M_{\text{TiO}_2} = 80, M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102, \rho_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 4.5, \rho_{\text{TiO}_2} = 4.2, \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3.8$ 。

对于 Nb - 15Ti - 11Al 合金:

$$M_{O_x} = \frac{74 \times 266 + 15 \times 80 + 11 \times 102}{100} = 220.06 \quad (7)$$

合金中各元素质量分数为: Nb - 87.23%, Ti - 9.13%, Al - 3.64%。

氧化物密度计算^[12]可得:

$$\rho_x = 87.23\% \times 4.5 + 9.13\% \times 4.2 + 3.64\% \times 3.8 = 4.45 \quad (8)$$

将式 (7)、(8) 代入式 (6) 得:

$$y = \frac{m \cdot 220.06}{32 \times 4.45} = 1.55 m \quad (9)$$

由式 (3) 可得:

$$m = [K_p (t - t_i) + (m_i)^2]^{1/2} \quad (10)$$

将式 (10) 代入式 (9) 得:

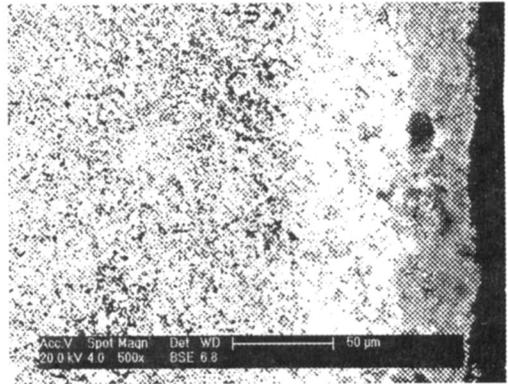
$$y = 1.55 [K_p (t - t_i) + (m_i)^2]^{1/2} \quad (11)$$

同理可求得, Nb - 15Ti - 11Al - 10Si 合金氧化膜厚与氧化时间关系为:

$$y = 0.88 [K_p (t - t_i) + (m_i)^2]^{1/2} \quad (12)$$

将表 1 计算所得 K_p 代入以上公式, 结合动力学曲线, 可以简单判断氧化一定时间后氧化膜的厚度。

从图 3 可以看到, Nb - 15Ti - 11Al 合金氧化膜的厚度接近 $100 \mu\text{m}$, 合金的氧化界面由外至内依次是氧化膜、扩散层和基体构成; 而 Nb - 15Ti - 11Al - 10Si 合金的氧化膜厚度约为 $50 \mu\text{m}$, 氧化后的表面只有氧化膜, 没有扩散层。扩散层的消失说明氧在合金基体中的溶解度和扩散率得到极大的降低, 一方面是钛、硅联合作用降低了氧在铌中的扩散速率, 另一方面是形成的氧化膜具有更好的保护性, 能够有效阻挡氧向基体的扩散。



(a) Nb - 15Ti - 11Al



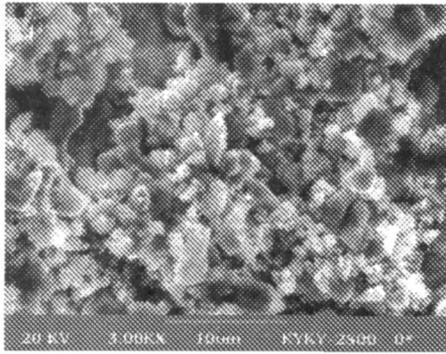
(b) Nb - 15Ti - 11Al - 10Si

图 3 合金在 1300 氧化 10 h 后截面形貌

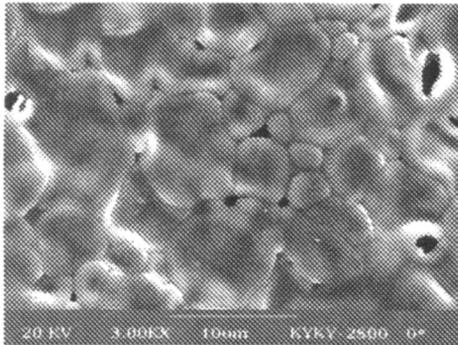
Fig 3 Cross section of alloys oxidized for 10 h at 1300 in air

通过式 (11)、(12) 计算可得, 两种合金在空气中氧化 10 h 后氧化膜的理论厚度分别为 93.67 和 $55.26 \mu\text{m}$ 。计算值与实际值存在一定的偏差, 是由于建立模型时假设所有元素均生成高价氧化物, 而在实际氧化过程中还有复相氧化物的生成, 此外多种氧化物的相互干扰对氧化膜的生长都存在一定影响, 并且合金氧化膜厚度增长趋势与实验相吻合, 因此利用式 (11)、(12) 来判断一定氧化时间后的氧化膜厚度具有一定的参考价值。

从图 4 可以看出, Nb - 15Ti - 11Al - 10Si 合金的氧化膜表面较为平整, 经 X 射线检测分析表明主要形成了由 TiO_2 、 Nb_2O_5 和 SiO_2 组成的混合氧化膜, 但由于三者之间的 PB 比 ($V_{\text{MO}}/V_{\text{M}}$) 有一定差距, 所以不能够形成连续的氧化膜; 由于 SiO_2 在高温下呈熔融态, 对 Nb_2O_5 的生长起到了抑制作用。与 Nb - 15Ti - 11Al - 10Si 合金相比, Nb - 15Ti - 11Al 合金在长时间的氧化过程中, 氧化膜中发生 Nb_2O_5 的凸起, 破坏了氧化膜的平整, 形成了部分的空洞, 从而加速了进一步氧化。



(a) Nb - 15Ti - 11Al



(b) Nb - 15Ti - 11Al - 10Si

图 4 合金空气中 1300 氧化 10 h 后表面形貌

Fig 4 Surface pattern of alloys oxidized for 10 h at 1300 in air

3.2 抗氧化机理讨论

在多元铌合金的氧化过程中,一般都是铌基固溶体相(Nbss)和 Nbss/MC(金属间化合物相)界面优先氧化,而 MC 比 Nbss 的抗氧化性要好,在较长时间内具有抗氧化抗力。氧在 MC 相中的溶解度和扩散速率显著降低,而且 MC 相也基本上没有内氧化现象发生,所以弥散分布的 MC 阻挡氧的扩散非常有利。因为金属氧化与氧的扩散密切相关,氧沿着一些晶体缺陷如晶界、位错等更易发生短路扩散,所以 Nbss/MC 界面处首先被氧化。

一般由熔铸法制备的铌合金,在高温氧化时在基体靠近已经被氧化的区域内都容易发生内氧化,因为合金中 Ti、Al 等元素与氧具有很强的亲和力。但在本实验用粉末冶金方法制备的铌合金中几乎没有内氧化现象发生;这归因于以下两个方面:首先,铌合金微观组织更为均匀细小,大大降低了氧的短路扩散;其次,在 900 左右 Ti 发生 β -Ti - Ti 转变,由密排六方转变为与 Nb 晶体结构相同的体心立方结构,使 Ti 在 Nb 中的扩散速率提高,使 Ti 更容易发生外氧化。所以,由粉末加工得到的铌合金在抗氧化性能方面更具有优势。

Si 作为主体合金元素或第三合金元素对铌合金的力学性能的改善特别是高温强度的提高已有了一些研究,但其对铌合金氧化性能的影响尚无统一认识。在本实验中, Si 与 Nb 形成的金属间化合物 Nb₅

Si₃对降低氧在基体中的固溶度作用显著,氧化膜中的 SiO₂在高温下呈熔融态,对保持氧化表面的均匀平整起到了有效的保护作用。

4 结论

(1)在 Wagner 氧化理论上,建立了 Nb - 15Ti - 11Al 和 Nb - 15Ti - 11Al - 10Si 两种多元铌合金的氧化动力学模型。两种合金高温氧化动力学曲线满足抛物线规律,氧化膜厚度与氧化时间的关系可分别表示为: $y = 1.55 [K_p (t - t_i) + (m_i)^2]^{1/2}$ 、 $y = 0.88 [K_p (t - t_i) + (m_i)^2]^{1/2}$ 。

(2)在高温氧化过程中, Nb - 15Ti - 11Al - 10Si 较 Nb - 15Ti - 11Al 合金表现出较好的抗氧化性能,氧化膜表面较为均匀平整。合金中加入钛可以降低氧在基体中的固溶度并降低氧的扩散速率;加入硅在高温氧化时形成的熔融态 SiO₂可有效抑制 Nb₂O₅ 的生长,从而保证了氧化膜表面均匀平整。

参考文献

- 1 Viars P R. The impact of HPTET on the engine: aircraft system. In: Report AIAA - 892137, Presented at the Am. Inst Aero-nautics and Astronautics, Systems and Operation Conference, Seattle, WA, 1988
- 2 Dollar A, Dymek S. Microstructure and high temperature mechanical properties of mechanically alloyed Nb₃Al-based intermetallics. *Intermetallics*, 2003; (11): 341
- 3 Yonosuke Murayama, Shuji Hanada. High temperature strength, fracture toughness and oxidation resistance of Nb - Si - Al - Ti multiphase alloys. *Sci Tech of Adv Mater*, 2002; (3): 145
- 4 Sikka V K, A loria E. Characteristics of a multicomponent Nb - Ti - Al alloy via industrial-scale practice. *Mater Sci Eng*, 1997; A239/240: 745
- 5 Perkins R A, Meier G H. The oxidation behavior and protection of niobium. *JOM*, 1990; (8): 17
- 6 牛焱等. Fe - Nb 合金在 600 ~ 800 °C、0.1 MPa 纯氧中的氧化. *金属学报*, 1996; 32(3): 294
- 7 牛焱, Gesmundo F C 等. 两种 Co - Nb 合金在 600 ~ 800 °C、1 大气压纯氧中的氧化. *中国腐蚀与防护学报*, 1996; 16(4): 247
- 8 牛焱, Rizzo F C 等. 在 600 ~ 800 °C 低氧压下 Co - Nb 合金的氧化. *腐蚀科学与防护技术*, 1995; 7(2): 130
- 9 李美栓. 金属的高温腐蚀. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 79
- 10 Daniel Monceau et al. Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves. *Oxidation of Metals*, 1998; 50(5-6): 447
- 11 唐仁正. 物理冶金基础. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 38
- 12 于振涛等. 钛合金在高温高压过热蒸汽中的腐蚀机理研究. *核动力工程*, 2004; 25(5): 452

(编辑 吴坚)

宇航材料工艺 2008年 第6期