

Ti-45Al-8Nb-xHf 合金组织性能与 高温氧化行为

王 威

(黑龙江工程学院材料与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150050)

摘 要: 采用氩气保护真空感应熔炼工艺制备了 Ti-45Al-8Nb-xHf ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2$) 合金, 利用金相显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD)、万能试验机研究了合金显微组织、压缩性能和抗氧化性能。结果表明, Hf 元素含量的增加能够保持和细化合金显微组织, 延缓高温下组织的转变, 使合金抗压强度和压缩率分别提高到 1923 MPa 和 25.7%, 升幅 30% 以上, 具有显著强化效应。合金在 1 000 °C 氧化时具有稳定 $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的氧化亚层, 以平直界面氧化生长, 氧化扩散层尺寸稳定小于 85 μm , 氧化质量呈线性变化, 氧化速率曲线下降并最终达到稳定氧化阶段。适量 Hf 的添加有利于强化合金的力学性能和高温抗氧化性能。

关键词: Ti-45Al-8Nb-xHf; 力学性能; 显微组织; 抗氧化性

中图分类号: TF823, TG146.4 文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)05-0091-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.012

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Microstructures, properties and high-temp oxidation behaviors of Ti-45Al-8Nb-xHf alloys

Wang Wei

(College of Materials and Chemical Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, Heilongjiang, China)

Abstract: Ti-45Al-8Nb-xHf ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2$) alloys were prepared by argon-protected vacuum induction melting process, and the microstructure, compressive properties and antioxidant properties of the alloys were investigated by using optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy spectrum spectrometry (EDS), X-ray diffraction (XRD) and universal testing machine. The results show that the increase of Hf element content can maintain and refine the microstructure of the alloys, delay the transformation of the tissue at high temperature, and increase the compressive strength and compression ratio of the alloys to 1 923 MPa and 25.7%, respectively, with an increase of more than 30%, which has a significant strengthening effect. The alloys have a stable $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ oxide sublayer when oxidized at 1 000 °C, which grows by oxidation at a flat interface, the size of the oxide diffusion layer is stable less than 85 μm , the oxidized quality changes linearly, and the oxidation rate curve decreases and finally reaches the stable oxidation stage. The addition of appropriate amount of Hf is conducive to strengthening the mechanical properties of the alloys and high-temperature oxidation resistance.

Key words: Ti-45Al-8Nb-xHf, mechanical properties, microstructure, oxidation resistance

收稿日期: 2024-03-28

基金项目: 大学生创新创业训练计划项目 (S202311802027); 大学生创新创业训练计划项目 (202211802109); 黑龙江省高等教育学会 2023 年高等教育研究课题项目 (23GJYBF076)。

作者简介: 王威, 1978 年出生, 男, 黑龙江哈尔滨人, 硕士, 讲师, 主要从事轻质合金材料制备与研究工作, E-mail: wwacme@126.com。

0 引言

TiAl 合金密度较低, 介于 $3.7 \sim 4.2 \text{ g/cm}^3$, 具有优异的比强度、比刚度、抗蠕变性、抗疲劳性以及良好的耐腐蚀性和抗氧化性, 在高温条件下应用时可兼顾轻质合金的力学性能和化学性能^[1-3]。作为轻质结构材料, TiAl 合金已广泛应用于航空航天、船舶与海洋工程、汽车工业等领域, 用于制造运输载体、飞行器、机器人骨架、便携式设备、可穿戴设备等产品, 可显著降低结构和整体质量, 提高使用寿命, 降低能耗, 增加续航能力, 提升有效载荷和机动性, 工程应用潜力和商业价值巨大^[4-6]。

TiAl 合金主要通过铸造、粉末冶金、电弧或激光增材技术等方法制造。其组织和性能对合金元素种类、成分比例和含量敏感, 因此对制造工艺要求较高。与其他制造方法相比, 铸造技术生产 TiAl 合金更加经济, 操作简便灵活, 过程可控, 有利于合金化技术对成分、微观组织的设计和控制。合金化是提高 TiAl 合金强度和韧性的有效途径, 通过适量添加 Nb、Mo、W、V 等过渡族元素, La、Ce、Y 等稀土元素, 以及同族的 Zr、Hf 元素, 可以改变凝固路径和合金相组成, 细化微观组织, 形成固溶强化和金属间化合物, 从而提高 TiAl 合金的强韧性。其中, Nb 可稳定 α_2 相、抑制 γ 相的形成, 从而细化 $\alpha_2+\gamma$ 两相晶粒尺寸, 使 TiAl 合金使用温度提高 $60 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$, 强度提高 $300 \sim 500 \text{ MPa}$; Hf 与 Ti 为同族元素, 具有较高的固溶强化潜力, 与其他难熔元素相比, Hf 在 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 中的扩散速率较低, 反应速率较慢, 可以使双相片层结构具有更高的热稳定性和抗蠕变性^[7-12]。

目前, 关于 Hf 对 Nb-TiAl 合金微观组织细化和抗氧化性影响的研究相对有限, 为此, 采用真空感应炉熔炼制备了 Ti-45Al-8Nb-xHf ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 合金, 通过研究 Hf 对合金微观组织、力学性能和抗氧化性能的影响, 以期为 TiAl 合金的开发和应用提供一定的理论和试验依据。

1 试验材料与方法

试验选用海绵钛 (99.99%)、Al-Nb(50%) 中间合金、Al 锭 (99.99%) 和 Hf 颗粒 (99.99%) 为原料, 按原子分数比放入真空感应炉中的水冷铜坩埚 (可取嵌入式钢套) 中, 在高纯 Ar 气氛保护下进行真空感应熔炼, 在完全熔融状态下电磁搅拌 200 s, 快冷

凝固后制得规格为 $\text{O}20 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的合金锭。

为获得成分均匀的试验合金, 对铸锭多次精炼并使用 ICP 检测, 合金成分如表 1 所示。

表 1 TiAl 基多元合金铸锭化学成分
Table 1 Chemical composition of test alloys with different Hf contents %

Al	Nb	xHf	Ti
45.0	8.0	0.5、1.0、1.5、2.0	Bal.

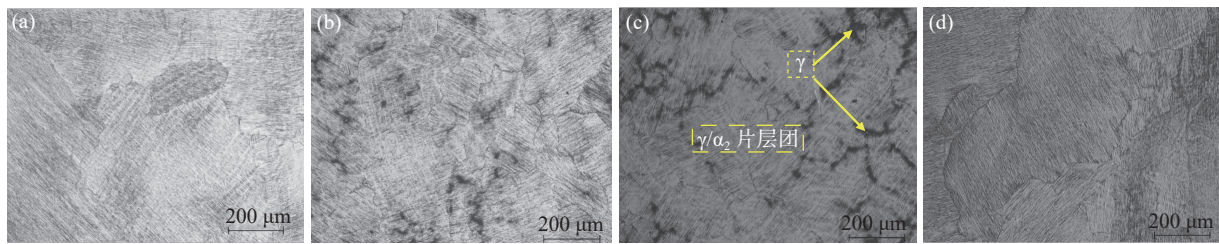
合金试样沿铸锭芯轴线剖取, 经研磨抛光、丙酮和乙醇溶液超声清洗后, 分别用于显微形貌观察、物相检测、硬度测试、压缩测试和高温氧化测试, 腐蚀液为 $1\text{HF} : 1\text{HNO}_3 : 8\text{H}_2\text{O}$ 。分别通过 Olympus-BX51 光学显微镜 (OM)、配有能谱仪 (EDS) 的 JSM-IT800 扫描电子显微镜 (SEM) 进行微观组织观察, 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析, 硬度测试在 HVS-5 显微硬度仪上进行, 压缩性能测试在万能试验机上进行, 以充氧石英管为载体, 在 HMF1100 型箱式电阻炉中进行等温氧化测试, 试验温度 $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$, 氧化时间分别为 25、50 h 和 75 h, 用电子分析天平称量氧化前后的质量, 计算单位面积的质量变化。

2 试验结果与讨论

2.1 合金显微组织与 XRD 分析

图 1 为不同 Hf 含量的 Ti-45Al-8Nb-xHf 合金铸态显微组织。从图中可清晰观察到合金整体显微组织主要由灰色、深浅交替的 ($\gamma+\alpha_2$) 相薄片簇团和晶界处少量的黑色 γ 相组成, 晶粒大小分布均匀。随着 Hf 含量的增加, 合金薄片簇组织逐渐趋于细化, 薄片间距减小, γ/α_2 含量显著增加, 晶界变得更加清晰和规则, 合金薄片簇晶粒尺寸逐渐略减, 但当 Hf 含量为 2% 时, 晶粒尺寸不再减小。图 1(a) 与图 1(d) 所示合金的显微组织均呈全片层状态, 而图 1(b) 与图 1(c) 所示合金除片状簇团组织外, 在片状簇的晶粒内部和晶界处还分别分布着明显的点状和断续网状黑色 γ 相, 且后者的含量明显高于前者。

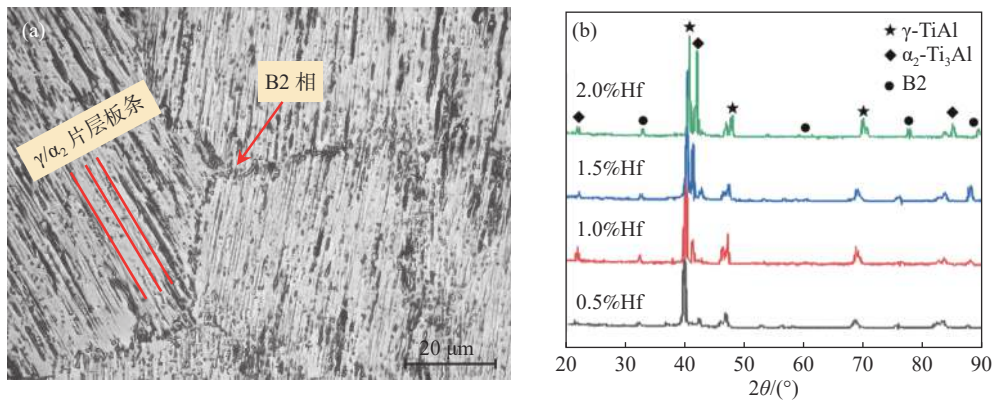
图 2 为 Ti-45Al-8Nb-2.0Hf 片状簇团边界的放大显微结构以及合金的 XRD 结果。从图 2(a) 可以观察到在晶界处和灰色 γ/α_2 片状结构内部分布着黑色的 B2 相。XRD 检测结果表明, 因 Nb 与 Hf 固溶度较高, 它们的存在没有改变合金的相组成。



(a) Ti-45Al-8Nb-0.5Hf; (b) Ti-45Al-8Nb-1.0Hf; (c) Ti-45Al-8Nb-1.5Hf; (d) Ti-45Al-8Nb-2.0Hf

图 1 Ti-45Al-8Nb-xHf 合金铸态显微组织

Fig. 1 Microstructures of as-cast Ti-45Al-8Nb-xHf alloys



(a) 2.0% Hf 合金晶界结构; (b) XRD 分析

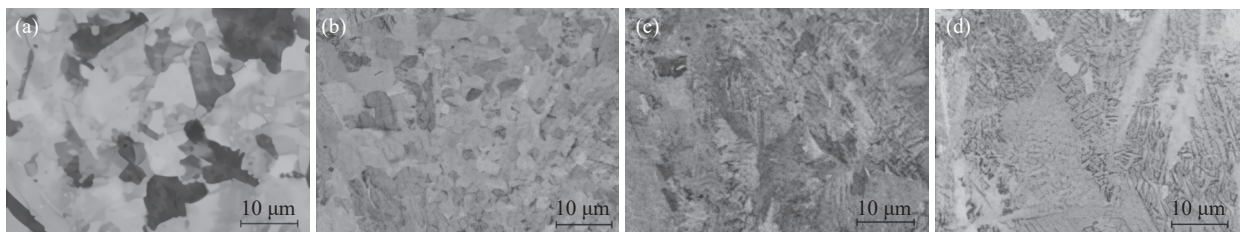
图 2 2.0% Hf 合金晶界结构与不同 Hf 含量的 XRD 谱

Fig. 2 2.0% Hf alloy boundary microstructure and XRD pattern of xHf

图 1 与图 2 表明 Hf 能够稳定合金的相组成。随着 Hf 含量的增加, TiAl 合金晶粒尺寸和片层间距减小, α_2/γ 薄片细化, γ 含量增加。Hf 原子尺寸、结构和性质与 Ti 高度相近, 可形成连续固溶。合金 β 凝固时, 与 Nb 相比, Hf 的扩散速度更快, 在较快的冷却速度下, 在 α 相和 β 相中扩散速率较快的 Hf、Nb 元素稳定了相结构, 使 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变不完全, 形成残余并在低温下有序过渡到 $\beta \rightarrow B2$, $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 相。在相变和溶解过程中, 随着 α 相在 β 相晶界上形核, 其形成和生长需要吸收大量的 Al 并排出 Nb、Hf, 促进 Al 元素向 α 相扩散, 由于 Hf、Nb 元素扩散速度

较快, 导致 α 相与 β 相晶界处元素富集, 阻碍晶界生长, 并在凝固末期发生 $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha_2$ 转变, 最终形成 γ/α_2 片层团簇与 B2 相的混合结构。

图 3 为 Ti-45Al-8Nb-xHf 合金在 1 000 °C, 保温 25 h 后的光学显微照片。可以清晰观察到如图 3 (a) 与图 3 (b) 所示合金的原始层状团簇组织均转变为双相等轴晶粒, 其中 0.5% Hf 含量合金的晶粒尺寸最大, 而 1.0% Hf 含量合金中形成的等轴晶粒数量更多, 尺寸更均匀。随着 Hf 元素含量增加, 合金层状组织转变愈发困难, 只能形成少量的局部等轴晶, 图 3 (c) 和图 3 (d) 依然保持近片层结构。



(a) Ti-45Al-8Nb-0.5Hf; (b) Ti-45Al-8Nb-1.0Hf; (c) Ti-45Al-8Nb-1.5Hf; (d) Ti-45Al-8Nb-2.0Hf

图 3 Ti-45Al-8Nb-xHf 合金 1 000 °C/25 h 显微组织

Fig. 3 Microstructures of Ti-45Al-8Nb-xHf alloys at 1 000 °C for 25 h

图 3 表明, Hf 的添加保持了合金组织和结构的稳定性, 随着 Hf 含量的增加, 高的扩散率使 Hf 能

够填补空位, 稳定 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 的结构, 在相变和溶解过程中, Hf 的反应速度比 Nb 慢, 导致合金的

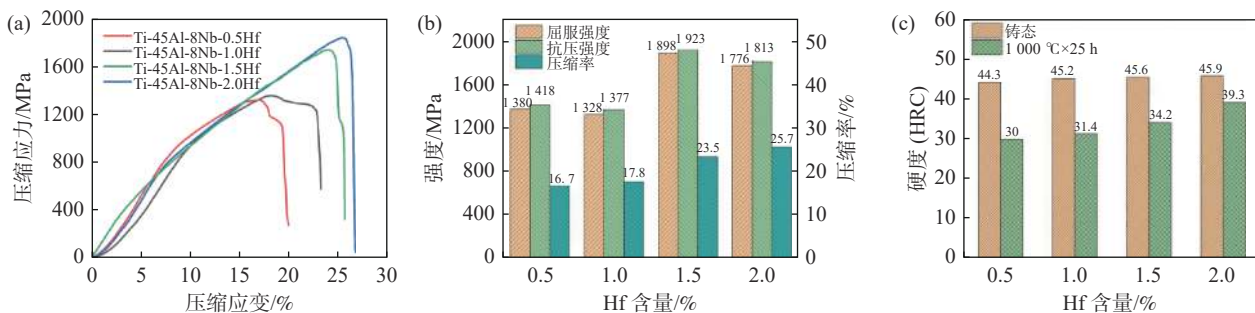
微观结构难以改变,这使得全片状结构和双相结构都具有更高的热稳定性和抗蠕变性。因此,在退火或固溶等的热处理过程中,合金需要更高的温度或更长的处理时间。

2.2 Hf 对合金压缩性能和硬度的影响

在室温下对 Ti-45Al-8Nb-xHf 合金进行了压缩和硬度测试,结果如图 4 所示。图 4(a)为合金在铸造状态下的应力-应变曲线,图 4(b)为其压缩特性,图 4(c)为合金铸态和加热 1 000 °C×25 h 后的硬度。图 4 表明,随着 Hf 含量的增加,合金的强度、压缩性和硬度呈明显上升趋势。如图 4(a)(b)显示, Ti-45Al-8Nb-xHf 合金在 Hf 含量为 0.5%~1.0% 和 1.5%~2.0% 两组范围内压缩性能呈现显著差异变化。当 Hf 含量为 0.5%、1.0% 时,合金的抗压强度分别为 1 418、1 377 MPa,压缩率分别为 16.7%、17.8%,随着含量的增加,性能略有提高,但基本相当,未产生明显变化;当 Hf 含量为 1.5%、2.0% 时,合金的抗压强度分别达到 1 923 MPa 和 1 813 MPa,压缩率则分别达到 23.5% 和 25.7%,两者之间的差异很小。其中,合金抗压强度以 1.5% 含量最高,压缩率以 2.0% 含量为最高。对含量为 0.5%~1.0%

Hf 与 1.5%~2.0% Hf 的两组合金进行比较,发现较高含量的 Hf 能够使合金的整体压缩性能提高 30% 以上,性能显著改善,强化效果明显。图 4(c)结果表明,合金铸态硬度保持相对稳定,仅随 Hf 含量的增加而略有提高;而 1 000 °C 加热后,硬度随 Hf 含量的增加同步上升,但仍低于原铸态。造成这种现象的主要原因是均质化处理后合金组织未完全从片状晶体转变为等轴晶体,随着 Hf 含量的增加,转变过程变得更加困难,合金组织仍保持在近似层状状态,从而保持了硬度。

图 4 所示的压缩特性结果表明,相比 Nb,与 Ti 为同族元素的 Hf 具有更高的匹配度,随含量的增加, Hf 逐渐取代两相晶界上的 Nb 原子形成共格,从而减少晶格畸变和界面应力,降低晶层错配能,降低扩散速率,起到固溶强化的作用,从而稳定和细化 γ/α_2 片层结构。此外,较高的 Hf 含量和快速凝固技术可以获得适量细小的 B2 相颗粒并分布在晶界中,阻碍界面运动和钉扎位错,从而提高合金的强度和塑性。然而,过高的 Hf 含量会增加合金的密度,同时增大晶面间的间距,从而因滑移能力的提高而使强度削弱。



(a) 压缩应力-应变曲线; (b) 强度和压缩率; (c) 硬度

图 4 Ti-45Al-8Nb-xHf 合金室温压缩性能与硬度

Fig. 4 Room temperature compression properties and hardness of Ti-45Al-8Nb-xHf alloys

2.3 Hf 对合金抗高温氧化性能的影响

图 5 为 Ti-45Al-8Nb-xHf 合金在 1 000 °C 高温氧化 75 h 后的内部显微组织。从图 5(a)中可清楚看出,当 Hf 含量为 0.5% 时,合金的微观组织表现为胞状特征,晶粒细化明显,数量增加,平均直径约为 38 μm 。合金组织主要为黑色 γ 相,含絮状物的富 Ti 的白色 α 相,中心白外缘灰的胞状组织及 α_2 -Ti₃Al、 γ -TiAl 片层团构成的机械混合物。

当 Hf 含量超过 0.5% 后,胞状组织消失,组织随着 Hf 含量的增加而逐渐粗化;在 Hf 含量为 1.0% 时(图 5(b)), α_2 -Ti₃Al 与 γ -TiAl 共析相以及富

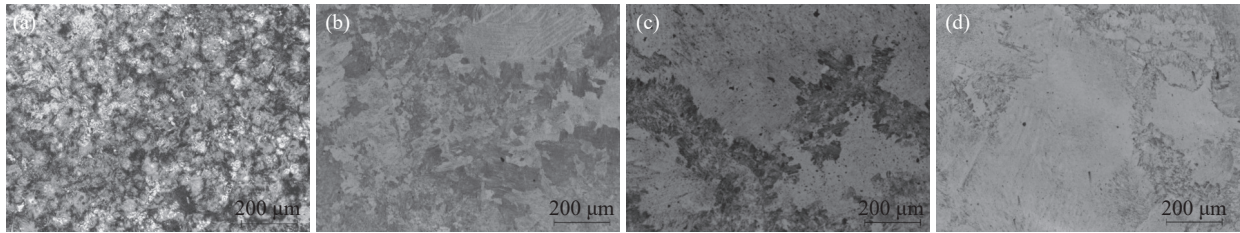
含 Ti 的 α 相与富含 Al 的 γ 相出现不同程度的粗化,其中以 γ/α_2 片层团最为突出;当 Hf 含量增加到 1.5% 时(图 5(c)), α_2 -Ti₃Al 与 γ -TiAl 共析相 (γ/α_2 片层团)开始吞噬富含 Ti 的 α 相和富 Al 的 γ 相,粗化现象更加明显;当 Hf 含量增加到 2.0% 时(图 5(d)),合金中的 α 相含量增加,共析组织明显减少,晶粒尺寸变粗,并在粗大晶粒两侧形成再结晶细小晶粒, α_2 -Ti₃Al 与 γ -TiAl 片层团则形成粗大晶粒。

图 5 表明,在高温条件下,随着 Hf 含量的增加,合金晶粒尺寸逐渐增大和粗化。Hf 晶体结构为密排六方 (hcp),与 α -Ti 晶格结构相同。与 Ti 相比,

Hf 的熔点更高,在 TiAl 合金中添加 Hf 元素,其形成的富集原子簇能够促进 α 相的形核,加速 α 相再结晶晶粒的形成。

Ti-45Al-8Nb-2.0Hf 合金在 1 000 °C 氧化 25、50 h 和 75 h 后的 SEM 截面显微结构与 EDS 分析结果如图 6 所示。图中显示,氧化层区域和基体之

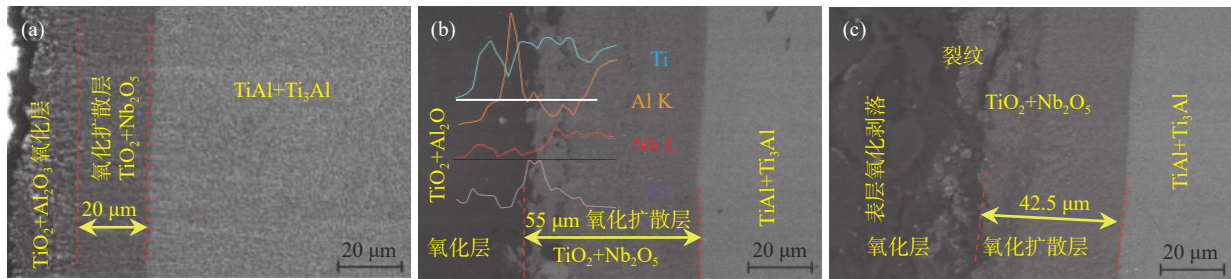
间边界分明,氧化过程以平面生长方式向合金内部推进,氧化层结构相似,均由清晰的双氧化亚层组成。氧化层的厚度随氧化时间增加而增厚,随着氧化过程的进行,氧化层和氧化亚层的尺寸呈现出逐渐趋于稳定的趋势。



(a) Ti-45Al-8Nb-0.5Hf; (b) Ti-45Al-8Nb-1.0Hf; (c) Ti-45Al-8Nb-1.5Hf; (d) Ti-45Al-8Nb-2.0Hf

图 5 Ti-45Al-8Nb-xHf 合金 1 000 °C/75 h 显微组织

Fig. 5 Microstructures of Ti-45Al-8Nb-xHf alloys at 1 000 °C for 75 h



(a) 25 h, 1 000 °C; (b) 50 h, 1 000 °C; (c) 75 h, 1 000 °C

图 6 1 000 °C 不同时间的 Ti-45Al-8Nb-2.0Hf 合金氧化截面

Fig. 6 SEM images of Ti-45Al-8Nb-2.0Hf alloy with different oxidation times at 1 000 °C

根据 EDS 线扫描分析,氧化层主要含有 Ti、Al、Nb 和 O, Ti 和 O 分布在整個氧化层中。合金氧化层 XRD 检测结果(图 7)则显示,1 000 °C 等温氧化 25、50 h 和 75 h 的衍射峰基本相似,氧化初期的氧化层相对较薄, TiAl 和 Al_2O_3 的衍射峰较多。随着氧化时间增加,氧化层逐渐增厚并覆盖基体,此时 TiO_2 相在氧化表面占主导地位,仅检测到少量 Nb_2O_5 ,表明 Nb 没有扩散到氧化物的外层。综合分析,可以确定表面氧化层黑色区域由 $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化物组成,灰色区域由 $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 氧化物组成,光亮区为 TiAl 和 Ti_3Al 基体。氧化 25 h 后,氧化层的平均厚度为 40 μm ,富 Nb 的氧化扩散亚层为 20 μm ,整体氧化层呈灰色。与氧气接触的氧化层外表面粗糙,但结构紧密,没有发现明显的气孔或脱落。氧化层中含有 $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合氧化物,随着氧化过程的进行,开始出现 $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 混合氧化物,形成与基底具有清晰边界的氧化扩散区,该区域以平直界面向内部生长。图 6(b)显示,随氧化时间增加,表面氧化层和氧化物扩散区的厚度也在增加,为 83 μm ,

灰色氧化物扩散层由氧化 25 h 的 20 μm 增加到氧化 50 h 的 55 μm 。氧化表层呈黑色,光滑完整,形状规则,没有开裂或脱落的迹象,氧化层的生长界面依然保持平直生长模式。当氧化时间增加至 75 h 时(图 6(c)),在氧化层与氧化扩散区交界处出现由热应力引起的裂纹,导致氧化表面层破碎和剥落。氧化区厚度为 85 μm ,略有增加,而氧化扩散区依然致密和稳定,厚度仅为 42.5 μm ,氧化界面仍为平直状态,合金内部基体完好,没有随氧化时间的增加而产生明显变化。

Ti-45Al-8Nb-2.0Hf 合金在 1 000 °C 下氧化 25、50 h 和 75 h 的试验结果表明,在氧化过程中,氧化层以平面界面的形式生长,氧化层从外向内为富含 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ / 富 Nb 的过渡层。Ti 的氧化活性高于 Al,在氧化初期更容易在合金表面迅速形成 TiO_2 , Ti 的消耗使近基体侧的氧化层中的 Al 富集,且合金中 Al 含量高、氧源充足,在双重原因作用下,促使相邻 Al_2O_3 形核并生长,交替氧化形成 $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合层^[13-14]。随着 Ti、Al 元素的氧化

消耗,氧化层内侧的 Ti、Al 阳离子逐渐向外扩散,而氧离子则向内扩散。Hf 在晶格结构中 Ti 和 Nb 位置上的固溶能够促进 Nb 和 Ti 向氧化层扩散,因 Hf 和 Nb 扩散速率较快,所以容易形成富含 Nb 和 Hf 的氧化扩散层。扩散速率缓慢、致密的氧化扩散

层可以抑制 Ti、Al 向基体表面扩散, O 向基体内部扩散,迟滞 Al_2O_3 和 TiO_2 的生成最终形成边界尺寸稳定的氧化扩散亚层,从而减缓合金的氧化速度,有利于提高合金的抗氧化性能^[15-17]。

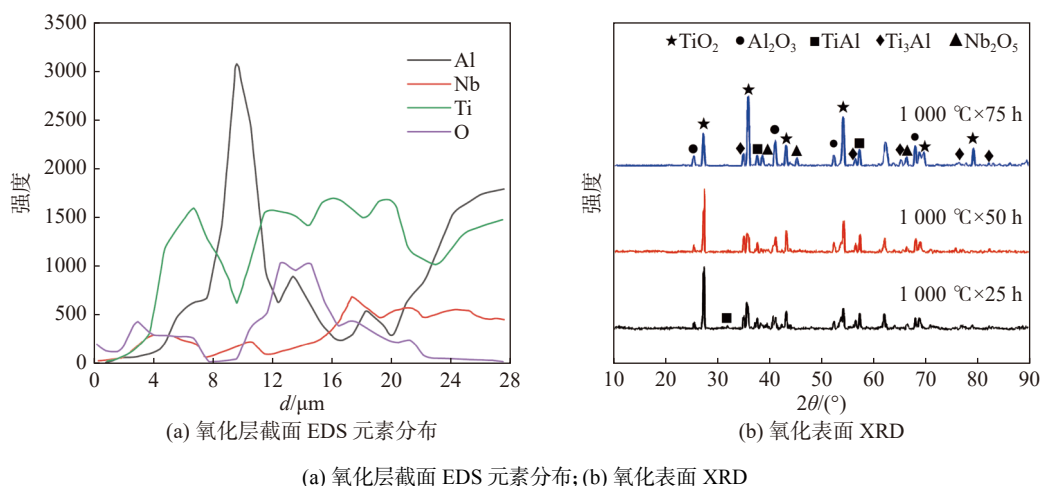


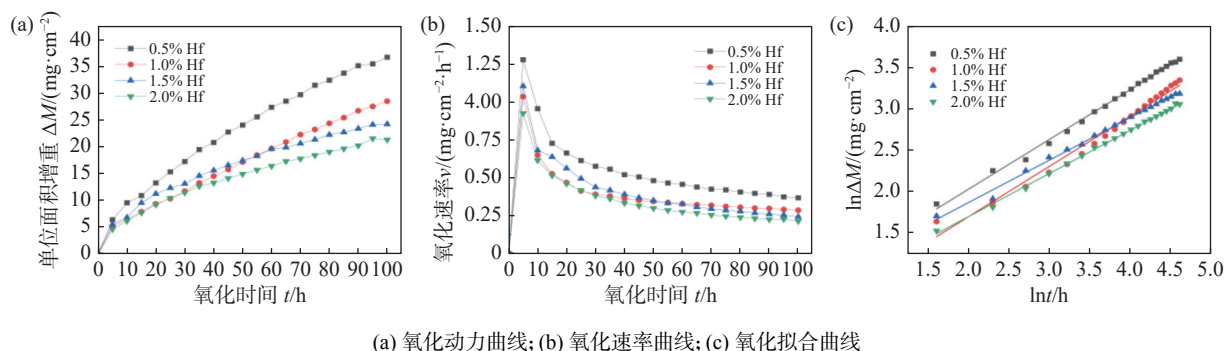
图 7 1000 °C 氧化 Ti-45Al-8Nb-2.0Hf 合金氧化层截面 EDS 元素分布和氧化表面 XRD

Fig. 7 Elemental distribution of oxide layer cross section and XRD of oxidized surface of Ti-45Al-8Nb-2.0Hf alloy at 1000 °C

为研究 Ti-45Al-8Nb- x Hf 合金的氧化行为,对 1000 °C 不同氧化时间的氧化质量变化和氧化速率进行了统计,如图 8 所示。结果表明,在氧化过程中,随氧化时间的增加,不同 Hf 含量合金的氧化质量变化比较接近,氧化动力曲线呈抛物线上升趋势;氧化速率呈反抛物线下降趋势,氧化前期氧化速率较高但下降较快,氧化后期氧化速率不断下降并趋于稳定,形成稳态氧化,总体表现为 Hf 含量越高,氧化增重幅度越小,氧化速率越低。其中,在氧化前期 50 h 阶段,合金的氧化质量变化和氧化速率较大,而当氧化时间超过 50 h 后,合金的氧化增重幅度随 Hf 含量的增加而减小,氧化速率逐渐下降并趋向稳定,形成稳定氧化。

根据合金高温氧化动力学理论,合金在高温氧

化过程中遵循 $(\Delta M)^n = k_n t$ 关系,其中 ΔM 为单位面积增重, k_n 为氧化反应速率常数, n 为幂指数, t 为氧化时间。为判断试验合金氧化动力学规律类型,对图 8(a)进行了线性回归拟合,结果如图 8(c)和表 2 所示。表 2 数据表明,拟合平方差 R^2 接近于 1,拟合结果与数据基本一致。合金的氧化增重指数 n 随 Hf 含量的增加逐渐接近于 2,符合高温氧化动力学的抛物线规律,即合金的高温氧化动力学是由阳离子或阴离子通过氧化膜扩散控制。由于在氧化过程中,氧化膜中存在孔隙、裂纹等缺陷,导致拟合结果存在一定的偏差^[15-17]。氧化反应速率常数 K_n 则随 Hf 含量的增加逐渐减小,也与图 8(a)氧化增重随 Hf 含量增加而减小的规律和图 8(b)氧化速率随 Hf 含量增加而减小的规律相吻合。



(a) 氧化动力曲线; (b) 氧化速率曲线; (c) 氧化拟合曲线

图 8 不同 Hf 含量合金氧化曲线

Fig. 8 Oxidation curves of Ti-45Al-8Nb- x Hf

表 2 合金 1 000 °C 氧化动力学参数
Table 2 Kinetic parameters of oxidation at 1 000 °C

合金	n	k_n	R^2	t/h
Ti-45Al-8Nb-0.5Hf	1.659	0.602	0.996 3	0 ~ 100
Ti-45Al-8Nb-1.0Hf	1.640	0.609	0.977 2	0 ~ 100
Ti-45Al-8Nb-1.5Hf	1.944	0.522	0.994 7	0 ~ 100
Ti-45Al-8Nb-2.0Hf	1.914	0.514	0.998 5	0 ~ 100

合金显微组织高温时的变化也对合金氧化存在一定的影响,由图 3、图 5 可知,0.5% Hf 与 1.5% Hf 含量合金分别由室温致密薄片 α_2/γ 片层团组织转变为高温下形成的胞状组织和粗大两相组织,其晶界不能有效阻碍氧原子的扩散,而 1.0% Hf 与 2.0% Hf 含量合金分别为两相细晶和粗大完整的 α_2/γ 晶粒,保持有原始层片特征,并伴有细小二次再结晶晶粒,阻碍氧原子扩散。但在长时间的氧化过程中,稳定合金氧化性能的关键因素主要来自 Hf、Nb 交互作用形成的具有稳定尺寸的氧化扩散亚层,其作用与氧化后期的氧化曲线的稳定变化能够相互印证^[18-19]。

参考文献

- [1] Chen Yuyong, Wu Jingxi. Research and advances in processing, working, microstructure, properties and industrial application of β -solidifying TiAl alloy[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(6): 1-16.
(陈玉勇, 吴敬玺. β 相凝固 TiAl 合金的制备、加工、组织、性能及工业应用研究进展 [J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(6): 1-16.)
- [2] Zhu Dongdong, Yan Jiangfei, Jin Yuliang, *et al.* Pressure-induced excellent corrosion resistance of Ti-45Al-8Nb alloy[J]. Materials Letters, 2024, 355: 135446.
- [3] Chandran Anju, Ganesan Hariprasath, Cyron Christian J. Studying the effects of Nb on high-temperature deformation in TiAl alloys using atomistic simulations[J]. Materials & Design, 2024, 237: 112596.
- [4] Cao Jun, Sun Tielong, Guo Zhichao, *et al.* Simultaneous enhancement of strength and ductility in high Nb-TiAl by Si alloying[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 177: 128-132.
- [5] Guo Yingchao, Liang Yongfeng, Sun Dingbang, *et al.* Refinement and enhancement of high-Nb TiAl alloy via in-situ precipitation of Ti_2AlC and TiB_2 nanoparticles[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 29: 1052-1065.
- [6] Imayev V M, Ganeev A A, Trofimov D M, *et al.* Effect of Nb, Zr and Zr+Hf on the microstructure and mechanical properties of β -solidifying γ -TiAl alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 817: 141388.
- [7] Jack Nelson, Mohammad Ghadyani, Claire Utton, *et al.* A study of the effects of Al, Cr, Hf, and Ti additions on the microstructure and oxidation of Nb-24Ti-18Si silicide based alloys[J]. Materials, 2018, 11(9): 1579-1579.
- [8] Guo Fangyu, Holec David, Wang Jianchuan, *et al.* Impact of V, Hf and Si on oxidation processes in Ti-Al-N: Insights from ab initio molecular dynamics[J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 381: 125125.
- [9] Takeshi Nagase, Mitsuharu Todai, Wang Pan, *et al.* Design and development of (Ti, Zr, Hf)-Al based medium entropy alloys and high entropy alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 276: 12-15.

3 结论

采用真空感应熔炼工艺成功制备了 Ti-45Al-8Nb-xHf ($x=0.5$ 、1.0、1.5、2) 合金,并对其显微组织、室温压缩性能和高温抗氧化性能进行了研究,主要结论如下:

1) Ti-45Al-8Nb-xHf 合金具有 γ/α_2 全片层结构, Hf 的添加不会改变合金的相组成,但能减小 γ/α_2 片层间距、细化薄片簇团并获得晶界清晰的合金组织,在高温条件下能够稳定减缓合金组织转变。

2) 添加 Hf 元素能够提高合金的压缩强度和压缩率,当 Hf 含量为 1.5% 时,合金的最高抗压强度为 1 923 MPa、压缩率为 23.5%,合金的压缩性能提高了 30% 以上,强化效果明显,当含量为 2.0% 时,压缩率开始下降,1.5% 含量合金的压缩性能和硬度综合性能更为均衡。

3) Ti-45Al-8Nb-xHf 合金具有由 $TiO_2+Al_2O_3$ 氧化亚层和 $TiO_2+Nb_2O_5$ 氧化亚层组成的层状氧化结构,合金中的 Nb、Hf 能形成尺寸稳定、致密的氧化扩散层,氧化生长界面平直光滑,氧化速度稳定。单位面积氧化质量变化呈抛物线规律,氧化速率呈曲线下下降,趋于稳定,最终形成稳定的氧化阶段。

(下转第 115 页)

- (王卫江, 张永峰. 从粉煤灰提取氧化铝的技术现状及工艺进展 [J]. 有色金属工程, 2021, 11(10): 79-91, 122.)
- [15] Hou Huiyao, Chen Yongqiang, Ma Baozhong, *et al.* Research status and progress of alumina recovery from fly ash[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(3): 30-39.
(侯慧耀, 陈永强, 马保中, 等. 粉煤灰回收氧化铝工艺研究现状及进展 [J]. 矿冶, 2021, 30(3): 30-39.)
- [16] Liu Xiaoting, Wang Baodong, Xiao Yongfeng, *et al.* Pre-desilication process of alumina-rich fly ash in alkali solution[J]. China Powder Technology, 2013, 19(6): 24-27.
(刘晓婷, 王宝冬, 肖永丰, 等. 高铝粉煤灰碱溶预脱硅过程研究 [J]. 中国粉体技术, 2013, 19(6): 24-27.)
- [17] Sun Zhenhua, Bao Weijun, Li Huiquan, *et al.* Mineral phase change of high-alumina fly ash during desilication and extraction of Al_2O_3 by alkali dissolution process[J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(3): 403-408.
(孙振华, 包伟军, 李会泉, 等. 高铝粉煤灰预脱硅碱溶提铝过程中的物相转变规律 [J]. 过程工程学报, 2013, 13(3): 403-408.)
- [18] Lan Weixing. Research on the process of extracting aluminum slag from fly ash in Huainan to prepare silica[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2012.
(兰伟兴. 淮南粉煤灰提铝渣制备白炭黑的工艺研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2012.)
- [19] Ma Zhao. Extraction of alumina and silica from fly ash in ash field[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2015.
(马钊. 灰场粉煤灰提取氧化铝和白炭黑 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2015.)
- [20] Li Xiaoguang, Ding Shuqiang, Zhuo Jinde, *et al.* Fly ash silica extraction technology and industrial development status[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(12): 1-4.
(李晓光, 丁书强, 卓锦德, 等. 粉煤灰提取二氧化硅技术及工业化发展现状 [J]. 无机盐工业, 2018, 50(12): 1-4.)
- [21] Xue Yang. Study on the preparation of ferrosilicon alloys and enrichment of alumina by carbon thermal reduction of fly ash[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.
(薛阳. 粉煤灰碳热还原制备硅铁合金并富集氧化铝的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2020.)
- [22] Yu Wenzhou, Li Jie, You Zhixiong, *et al.* Study on the preparation of ferrosilicon alloys by carbon thermal reduction of fly ash[C]//Chinese Society for Metals, Proceedings of the 11th China Iron and Steel Annual Conference—S02. Steelmaking and Continuous Casting. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2017.

编辑 杨冬梅

(上接第 97 页)

- [10] Xiang Henggao, Chen Yang, Qi Zhixiang, *et al.* Mechanical behavior of TiAl alloys[J]. Science China Technological Sciences, 2023, 66(9): 2457-2480.
- [11] Huang Feng, Liang Sicheng, Hu Shangxing, *et al.* Status and progress in strengthening and toughening of TiAl alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(11): 1441-1446.
(黄锋, 梁思诚, 胡尚兴, 等. TiAl 合金强韧化研究现状与进展 [J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(11): 1441-1446.)
- [12] Wang Zite, Zheng Gong, Qi Zixiang, *et al.* Structures, microstructures, properties, and applications of TiAl alloys[J]. Chin Sci Bull, 2023, 68: 3259-3274.
(王子特, 郑功, 祁志祥, 等. TiAl 合金结构、组织、性能与应用 [J]. 科学通报, 2023, 68: 3259-3274.)
- [13] Feng Lihan, Li Bo, Li Qiang, *et al.* Enhancement of mechanical properties and oxidation resistance of TiAl alloy with addition of Nb and Mo alloying elements[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 316: 129148.
- [14] Tian Shiwei, Zhang Tengku, Zeng Shangwu, *et al.* Cyclic oxidation kinetics and thermal stress evolution of TiAl alloys at high temperature[J]. Metals, 2023, 14(1): 28.
- [15] Liu Renci, Wang Peng, Cao Ruxin, *et al.* Influence of thermal exposure at 700 °C on the microstructure and morphology in the surface of β -solidifying γ -TiAl alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2022, 58(8): 1003-1012.
(刘仁慈, 王鹏, 曹如心, 等. 700 °C 热暴露对 β 凝固 γ -TiAl 合金表面组织及形貌的影响 [J]. 金属学报, 2022, 58(8): 1003-1012.)
- [16] Birks Nell. Introduction to the high temperature oxidation of metals[M]. 2nd edition. Cambridge University, 2009: 101-157.
- [17] Jin Xuchen, Ye Peihao, Ji Hongrui, *et al.* Oxidation resistance of powder metallurgy Ti-45Al-10Nb alloy at high temperature[J]. Int. J. Miner. Metall. Mater., 2022, 29(12): 2232-2240.
- [18] Lai Xuping, Li Tianfang, Liu Rui, *et al.* Effect of Nb, Hf and Zr on oxidation resistance of γ -TiAl alloy[J]. Materials Reports, 2021, 35(Z1): 374-377.
(赖旭平, 李天方, 刘瑞, 等. 元素 Nb、Hf、Zr 对 γ -TiAl 合金抗氧化性能的影响 [J]. 材料导报, 2021, 35(Z1): 374-377.)
- [19] Wang Yanjing, Li Fei. Study on the high-temperature oxidation resistance of Ti-45Al-8(Nb, Hf, Y)-0.2B alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(1): 132-136.
(王艳晶, 李菲. Ti-45Al-8(Nb, Hf, Y)-0.2B 合金高温抗氧化性研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(1): 132-136.)

编辑 唐肖