

# 钛对 FeAl 金属间化合物高温氧化行为的影响

The Effect of Ti Addition on Oxidation Behavior of FeAl Intermetallic Alloy

酆定强 林栋梁 (上海交通大学国家教委高温材料及高温测试开放实验室)

徐芸 (郑州粮食学院机械系)

Li Dingqiang Lin Dongliang

(Open Laboratory of the State Education Commission for High Temperature Materials

& Tests, Shanghai Jiao Tong University)

Xu Yun (Mechanical Department, Zhengzhou Grain College)

[摘要] 探究了钛元素对 FeAl 金属间化合物在 1000 和 1100 大气环境下的循环氧化行为的影响。合金的氧化动力学过程通过增重法测定,氧化产物通过 X 射线衍射、能谱和扫描电镜等鉴定。实验结果表明,加钛和未加钛 Fe-36.5Al 合金的氧化动力学曲线均可拟合为抛物线:  $(\Delta W/S)^2 = K_p t + C$ 。加钛 FeAl 合金在 1000 和 1100 时的  $K_p$  值分别为 2.4,  $3.3 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ ; 而未加钛 FeAl 合金在 1000 和 1100 时的  $K_p$  值分别为 1.3,  $2.0 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ 。两种合金的表面氧化层有所不同,其中加钛 FeAl 合金的表面氧化物不仅有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 而且还有  $\text{TiO}$ 。研究表明,钛元素对 FeAl 合金抗氧化性能的作用来自合金表面  $\text{TiO}$  的形成以及剥落层与基体粘合力的提高。

关键词 FeAl 金属间化合物 钛 氧化 氧化动力学

[Abstract] The influence of titanium on the high temperature cyclic oxidation behaviors of FeAl intermetallic alloys in ambient atmosphere at 1000 and 1100 have been investigated in this paper. The oxidation kinetics of FeAl alloys was examined by weight change method and oxide products were examined by X-ray diffraction, SEM and EDS. It is shown that the oxidation kinetic curves of both Ti-doped and Ti-undoped Fe-36.5Al alloys were described as different parabolas followed the formula:  $(\Delta W/S)^2 = K_p t + C$ . The  $K_p$  values, constants of parabolic oxidizing rate, are about 2.4,  $3.3 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$  for Ti-doped FeAl alloy and about 1.3,  $2.0 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$  for Ti-undoped FeAl alloy when oxidizing at 1000 and 1100 respectively. The oxidation surfaces are different between Ti-undoped and Ti-doped FeAl alloys and oxides of the latter are not only  $\text{Al}_2\text{O}_3$  but also  $\text{TiO}$ . The effect of Ti addition on the oxidation resistance of FeAl alloy was resulted from the formation of  $\text{TiO}$  film on the surface of the alloy as well as the strengthening the connections of the scale and substrate based on the analyses.

**Keywords** FeAl intermetallics oxidation oxidation kinetics

## 1 前言

B2 结构 FeAl 金属间化合物具有很多优异的性能, 极有希望应用于汽车、宇航、石油、化工等工业。由于二元 FeAl 合金在力学性能方面还远不能满足工业要求, 人们通过合金化来改善合金性能。但合金元素对 FeAl 合金的高温氧化行为会产生不同的影响。迄今人们已经研究了多种合金元素对 FeAl 合金高温氧化行为的影响,

如 Zr、Hf、B<sup>[1]</sup>、Y、Si<sup>[2]</sup> 等。Ti 是被认为对改善 FeAl 合金高温力学性能有益的合金元素<sup>[3,4]</sup>, 尤其是我们发现加钛 FeAl 合金显示有延伸率接近 300% 的超塑性<sup>[5]</sup>, 因此有必要对 Ti 元素对 FeAl 的高温氧化行为的影响进行研究。

## 2 实验方法

FeAl 合金原料采用 DT 4 纯铁 (99%)、高纯铝

(99.99%) 和纯钛 (99.9%)，在自制钮扣式真空非自耗电弧炉中熔炼，合金成分为 Fe-36.5Al 和 Fe-36.5Al-2Ti (原子百分比) 两种。在电弧炉中重熔 2~3 次，以保证合金成分均匀。经  $1000 \times 24\text{h}$  扩散均匀化退火处理后，在  $1050 \sim 950$  进行多道次热轧，总变形量为 50%。另选商用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢作对比。用电火花线切割出尺寸为  $10.0\text{mm} \times 10.0\text{mm} \times 2.0\text{mm}$  的试样，再进行  $800 \times 2\text{h}$  的再结晶退火处理和  $700 \times 2\text{h}$  的有序化退火。采用循环氧化方式，在 1000 和 1100 进行氧化实验，开始阶段氧化时间间隔较小，以后逐渐增大。出炉 1h 后用精度为 0.1mg 的电光分析天平称重。X 射线分析在 D/Max-A 自动 X 射线仪上进行，Cu 靶材，电压 3.5kV，用滤玻片滤掉  $K_{\beta}$  射线。电子探针分析在 JEOL Superprobe 733 上进行。在日立 S-520 型扫描电镜上观察表面氧化层形貌。

### 3 实验结果

#### 3.1 氧化动力学

图 1 是 FeAl 合金分别在 1000 和 1100 的氧化动力学曲线。这些曲线均遵循抛物线规律，即符合公式：

$$(\Delta W/S)^2 = K_p t + C$$

式中： $\Delta W/S$  表示单位面积增重； $K_p$  是抛物线氧化速率常数； $t$  是氧化时间。加钛 FeAl 合金在 1000 和 1100 时的氧化速率常数  $K_p$  值分别为 2.4、 $3.3\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$ ；而未加钛 FeAl 合金在 1000 和 1100 时的氧化速率常数  $K_p$  值分别为 1.3、 $2.0\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$ 。从图中可见，1Cr18Ni9Ti 不锈钢的  $K_p$  值比相同温度下的 FeAl 合金的要高出 1 个数量级，而未加钛的比加钛的 FeAl 合金要高出 1 倍。氧化速度是由氧化膜生长速度决定的。 $K_p$  值越小，试样增重越慢，表明试样表面氧化膜生长速度越慢，合金抗氧化能力越强。

#### 3.2 氧化产物

图 2 是 Fe-36.5Al-2Ti 合金试样在 1100  $137\text{h}$  氧化后表面氧化产物的 X 射线衍射图。从图中可分析出，Fe-36.5Al-2Ti 合金表面氧化物中存在两种相，一种是  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，另一种是 TiO。表 1 中列有测得的衍射峰所对应的衍射面间距  $d$  值、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 TiO 两种相的标准  $d$  值及相应的衍射面指数。查得  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、TiO 和 FeO 的生成热  $\Delta H$  分别为 266.8、246.3、 $126.5 (\times 4.184\text{J})^{[6]}$ ，可见  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 TiO 的  $\Delta H$  值相近，且远大于 FeO 的  $\Delta H$  值。所以在 Fe-36.5Al-2Ti 合金表面， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 TiO 氧化物优先形成，而对于 Fe-36.5Al 合金，表面只有  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  氧化物优先形成。

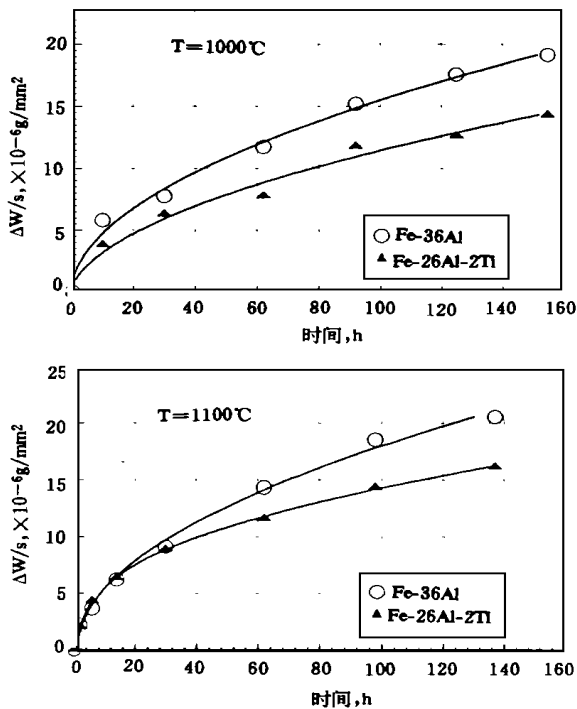


图 1 FeAl 合金在 1000 (a) 和 1100 (b) 的氧化动力学曲线

Fig. 1 Oxidation kinetics curves of FeAl alloy at 1000 (a) and 1100 (b)

#### 3.3 氧化表面形貌

两种试验合金试样在 1000 或 1100 温度氧化 130~140h 后均只有少量的粉末状剥落物。合金试样氧化表面形貌随合金的成分而变化。在 SEM 照片上氧化表面由黑白两部分组成 (见图 3)。通过 EDS 分析，白的部分主要是  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，而黑的部分主要是基体，两部分的成分组成见表 2。从图 4 可见，虽然两种合金氧化表面都具有反复氧化的特征，但未含钛 FeAl 合金的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  氧化物晶粒比含钛的要细小，表面更为粗糙。同时还可可见，含钛 FeAl 的氧化产物比未含钛合金的要致密。由于氧沿  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶界向基体扩散速度是决定  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  生长速度的一个重要因素<sup>[7]</sup>，因而细小的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶粒无疑会增加氧的扩散速度，从而导致  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的快速生长。

图 4 是几种元素从表面到基体分布状况的电子探针分析结果。由图可见，两种合金的外层均为富 Al 和贫 Fe 区，而内层均为贫 Al 区；对于含钛 FeAl 合金，则是外层富 Ti 而内层贫 Ti；O 则集中在外层。

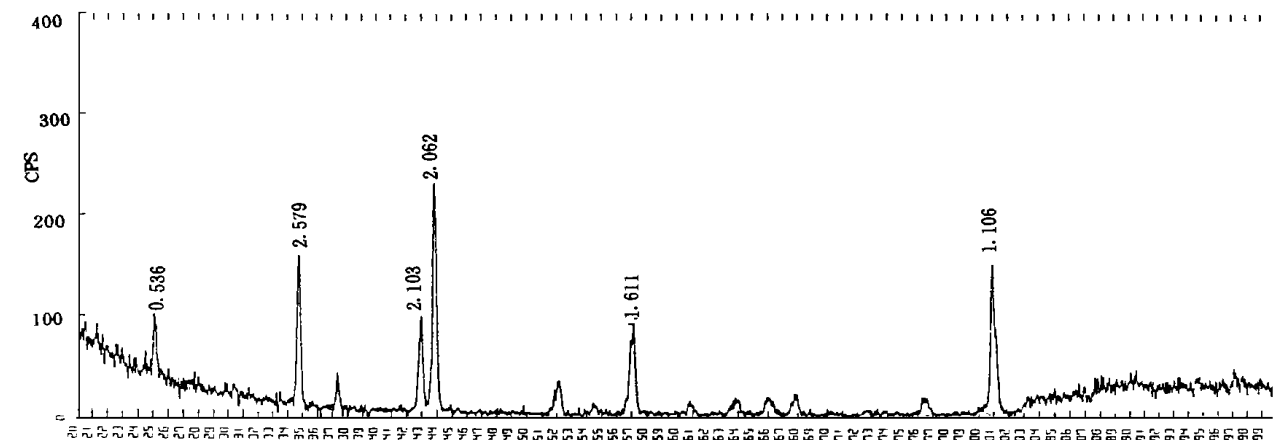


图2 Fe-36.5Al-2Ti 合金在1100 °C 氧化137h 后表面氧化产物的X 射线衍射谱  
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of surface oxide of Fe-36.5Al-2Ti alloy at 1100 °C for 137h

表1 测得的d 值与 JPDFC 卡上标准值的比较

Table 2 Comparison of the measured d value  
and upper standard value of JPDFC card

测得的d 值		5.36	2.58	2.40	2.10	2.06	1.76	1.69	1.61	1.52	1.45	1.41	1.38	1.24	1.19
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	d	3.48	2.55	2.38	2.09		1.74		1.60	1.51		1.40	1.37	1.24	1.19
	hkl	012	104	110	113		024		116	122		124	030	1.0.10	220
TiO	d			2.39	2.10	2.07	1.76	1.69		1.52	1.46			1.23	1.20
	hkl			$\bar{1}\bar{2}1$	220	002, $\bar{2}40$	$3\bar{1}\bar{1}$	$3\bar{3}1$	042, $\bar{2}60$	$4\bar{2}0$ , $\bar{2}42$			242, 420	$4\bar{2}2$	

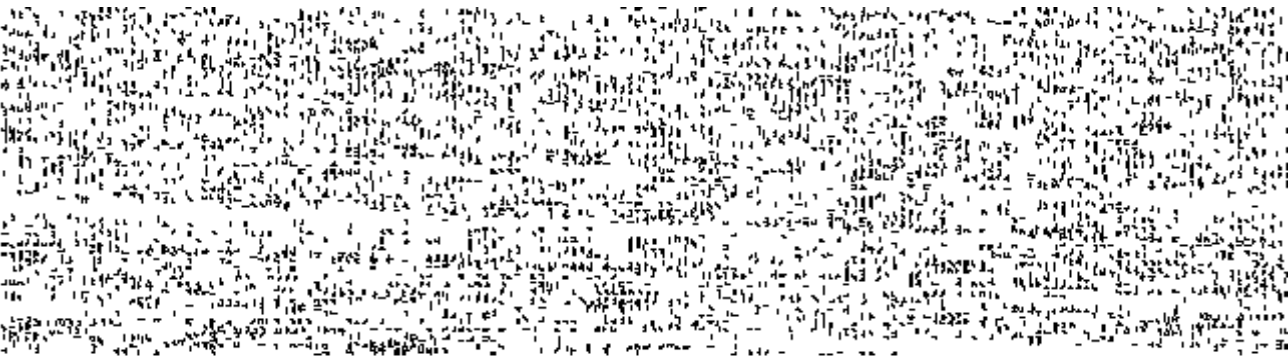


图3 FeAl 合金在1100 °C 氧化137小时后表面形貌 (a) (c) Fe-36.5Al; (b) (d) Fe-36.5Al-2Ti  
Fig. 3 Surface morphology of FeAl alloy oxidated at 1100 °C for 137h

4 分析与讨论

由于  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜能阻止基体的进一步氧化，且具有较好的化学稳定性，因而 FeAl 合金在表面形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜后在高温环境中具有很好的抗氧化性能。然而， $\alpha$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的生长应力和由于反复加热、冷却而产生的热应力等，使  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜出现机械性开裂和剥落。由此，增强 FeAl 合金抗氧化性能的关键是减少  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 剥落的趋势。应力的释放主要是通过以下几种途径实现：(1) 基体或/和氧化膜的塑性变形；(2) 氧化膜的开裂；

(3) 氧化膜与基体分离。可见，只要能降低 (2) (3) 的趋势和增强 (1) 的趋势就可减少膜的剥落，增加合金的抗氧化性。

表2 FeAl 合金在1100 氧化137h 后表面成分半定量分析 (at. %) (氧的含量未测量)

Talbe 2 Semi-quantitative analysis of surface composition of FeAl alloy oxidated at 1100 for 137h (O content not measured)

合金	表面			白色相			黑色相		
	Fe	Al	Ti	Fe	Al	Ti	Fe	Al	Ti
Fe-36.5Al	43.58	56.42	-	6.93	93.07	-	65.27	34.73	-
Fe-36.5Al-2Ti	29.51	69.35	1.14	5.74	97.11	0.22	65.40	32.37	2.24

由以上的分析我们认为，钛改善 FeAl 合金的抗氧化性能的原因可能有如下几个方面: (1) TiO 氧化物具有提高  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜与 FeAl 合金粘合力的作用, 从而降低了薄膜剥落的趋势; (2) TiO 的热膨胀系数 (  $\sim 10 \times 10^{-6}/$  ) 在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (  $\sim 6 \times 10^{-6}/$  ) 和 FeAl 合金 (  $\sim 21 \times 10^{-6}/$  ) 之间, 因而可减少氧化膜与基体间的差别, 降低了由于试样反复加热、冷却而造成的热应力; (3) Ti 增强了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜在 FeAl 合金表面的致密性, 从而提高了氧化膜保护性; (4) Ti 可改善氧化膜的韧性, 减少薄膜开裂的可能性; (5) Ti 能细化  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 有利于氧化初期  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的快速形成。

5 结论

加钛的 Fe-36.5Al-2Ti 合金和未加钛的 Fe-36.5Al 合金的氧化动力学曲线均可拟合为抛物线 (  $\Delta W/S$  )<sup>2</sup>= K<sub>p</sub>t+ C。Fe-36.5Al-2Ti 合金在1000 和1100 时的 K<sub>p</sub> 值分别为2.4, 3.3mg<sup>2</sup>cm<sup>-4</sup>h<sup>-1</sup>; 而 Fe-36.5Al 合金在1000 和1100 时的 K<sub>p</sub> 值分别为1.3, 2.0mg<sup>2</sup>cm<sup>-4</sup>h<sup>-1</sup>。两种合金的表面氧化层有所不同, 其中 Fe-36.5Al-2Ti 合金的表面氧化物不仅有  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而且还有 TiO。研究表面, Ti 元素对 FeAl 合金抗氧化性

能的作用来自于合金表明 TiO 的形成以及剥落层与基体粘合力的提高。另外, Ti 能细化  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 也有利于氧化初期  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的快速形成。

参考文献

1 James L. S. , Joseph D. , and Darrell J. G. Oxidation Behavior of FeAl + Hf, Zr, B. Oxidation of Metals, 1990, 34 (34): 259-275

2 Xu C.H. , Gao W (高唯) . Y、Zr、Si 对 FeAl 金属间化合物循环氧化性能的影响. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8 (1): 26 ~ 37

3 Mendiratta M. G. , Ehlers S. K. , Dimiduk D. M. , Kerr W. R. , Mazdiyasi S. and Lipsitt H. A. A review of recent developments in iron aluminides, High-Temperature Ordered Intermetallic alloys . Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1987, 81: 393 ~ 404

4 Dingqiang Li, Aidang Shan, Yi Liu and Dongling Lin, Study of Superplastic Deformation in an FeAl Based Alloy with Large Grains. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33 (4): 681 ~ 685

5 The Mechanical Properties of Fe-36.5Al and Its Cr or Ti Containing Alloys at Elevated Temperatures, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys . Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1995, 364: 225 ~ 230

6 中国腐蚀与保护学会主编. 金属腐蚀手册. 北京: 冶金工业出版社, 1986, 23

7 Kuonzly D. , Douglass D. L. , Oxidation of Metals, 1974, 8: 139 ~ 145

稿件收到日期: 1998.2.27

鄢定强, 男, 1964年生, 工学博士, 上海交通大学材料科学与工程学院副教授, 主要从事金属间化合物, 金属基复合材料及表面改性等研究工作。

联系地址: 上海市长宁路234弄5号505室

\* \* \* \* \*

(上接第13页)

参考文献

1 洛阳工学院超塑研究室. 铝合金脱壳穿甲弹尾翼超塑成形技术鉴定资料, 1992, 4

2 姚祖斌. 全国第五届超塑性学术讨论会论文集, 北京, 1992

3 M. M. Tilman, P. L. Crosby. PB80-125875/ HDM

4 Zhao Min, etal. The Minerals, Metals and Materials society,

1988

稿件收到日期: 1997.8.18

马洪涛, 男, 1968年10月生, 1995年考入清华大学材料系攻读博士学位, 研究题目为铝合金的细化技术。联系地址: 北京清华大学材料系金属材料教研组 (100084)