

SiO₂ 增强铌基合金高温抗氧化性的相关研究

Investigation for High Temperature Oxidation Resistance of SiO₂ Improving Niobium In-Situ Alloy

北京航空航天大学 台元月 姜惠仁 李 宁 马文帅
北京航空制造工程研究所 宋旻键

[摘要] 分别研究了纯 Nb、Nb-25Si 和 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 的高温氧化行为,并使用 X 射线衍射仪和透射电镜对氧化膜进行分析。

关键词: 高温氧化 抗氧化性 晶体 非晶体

[ABSTRACT] The high temperature oxidation behavior of Nb, Nb-25Si and Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al is investigated. The oxidation scale is studied by using X-ray diffraction(XRD) and Transmission Electron Microscopy(TEM).

Keywords: High temperature oxidation Oxidation resistance Crystal Noncrystal

国防现代化的发展需求对武器装备提出了更高的要求,特别是要求航空飞行器具备更高的性能,于是便对航空飞行器的“心脏”航空发动机提出了更加苛刻的要求,要求其具有更高的推重比及工作效率、适应更高的工作温度。现有航空发动机所用的镍基高温合金由于受其自身熔点(1 400 ~ 1 600℃)的限制,持续工作温度上限仅为 1 100℃,因此,研制取代镍基合金的超高温材料势在必行。

由于金属铌熔点高(2 468℃),高温强度高,延展性和热传导性好,所以铌基合金有极大的潜力克服镍基合金不能在超高温工作的缺点,从而广泛应用于航空及航天等领域^[1-4]。铌在常温下化学性质稳定,但随着温度的升高,在空气中的氧化现象严重,会形成粉状的 Nb₂O₅ 氧化膜并不断剥落,发生破裂氧化。试验表明,铌在低于 350℃ 的空气中其氧化增重呈抛物线规律;而在高于 350℃ 的空气中,其氧化增重呈直线规律,氧化速率增大^[5-6]。随着温度的进一步增加,铌中氧的溶解度也会进一步上升^[7]。因此这类材料的较差抗氧化性能成为限制其广泛使用的主要障碍^[8-9]。目前的研究表明通过合金化法可以有效提高铌基合金的高温抗氧化性能,在已发表的文献中,认为能提高铌基合金抗氧化性的合金元素有 Si、Ti、Hf、Al、Cr 和 Sn 等^[10-18]。

Si 是提高铌基合金高温抗氧化性能极其重要的元

素。本课题分别研究了纯 Nb、Nb-25Si (本中合金的成分均为原子分数)合金和 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金的高温氧化行为,并针对其中硅元素的作用进行了研究。

1 试验过程

试验中所研究的合金名义成分如表 1 所示。试验所用的原材料为纯度(文中粉料纯度均表示为质量分数)99.9% 的 Nb、Si、Ti、Hf、Cr 和 Al。使用非自耗真空电弧炉熔炼合金锭,并且反复熔炼 5 次以上,保证组织均匀,制得试验所用母合金锭。采用电火花线切割将母合金锭切割至 10mm × 10mm × 3mm 的合金试样。

在氧化试验前依次用 60#,250#,500#,1000#,1500#,2000# 水砂纸将试样表面打磨光滑,并用丙酮清洗后在管式电阻炉内进行氧化试验。1#、2#、3# 试样氧化温度均是 1 250℃,氧化时间均为 3h。

合金氧化后,将其表面生成的氧化膜剥离,并研磨成粉末状。利用 D/max-2200 型 X 射线衍射仪(CuK α ,40kV,40mA)分别对 3 种氧化膜粉末进行 XRD 物相分析,分析氧化膜的相组成。利用 JEOL-2010 透射电子显微镜(工作电压为 200kV,点分辨率为 0.23nm)对 3# 试样的氧化膜进行微观形貌、能谱,以及衍射分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化增重分析

表 2 所示分别为 3 组试样的单位面积氧化增重量,氧化条件为 1 250℃ 氧化 3h。从表 2 可以看出,纯 Nb (1#)

表 1 试样的名义化学成分 %

试样编号	组分原子数分数					
	Nb	Si	Ti	Hf	Cr	Al
1	100	0	0	0	0	0
2	75	25	0	0	0	0
3	48	14	26	8	2	2

的氧化增重量大于 Nb-25Si 合金(2#)的氧化增重量,这说明 Nb-25Si 合金的抗氧化性较纯 Nb 而言有了明显的提高,直观反映出 Si 元素的加入可以明显增强铌的高温抗氧化性;并且, Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金(3#)的氧化增重量小于 Nb-25Si 合金(2#)的氧化增重量,说明 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金的抗氧化性优于 Nb-25Si 合金的抗氧化性, Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金的抗氧化性在 Nb-25Si 合金基础上得到了进一步提高。

表2 试样的氧化增重

样品编号	氧化增重量/(g·cm ⁻²)
1	1.38
2	0.30
3	0.09

2.2 合金氧化膜相组成分析

图 1(a) 为纯 Nb (1#) 1 250℃氧化 3h 后氧化膜粉末的 XRD 谱图,从图中可以看出其合金氧化膜的主要相组成为 Nb₂O₅。

图 1(b) 为 Nb-25Si 合金(2#) 1 250℃氧化 3h 后氧化膜粉末的 XRD 谱图,从图中可以看出其合金氧化膜的主要相组成为 Nb₂O₅ 和 SiO₂。

图 1(c) 为 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金(3#) 1 250℃氧化 3h 后氧化膜粉末的 XRD 衍射谱图,从图中可以看出其合金氧化后的主要相组成为 TiNb₂O₇, Ti₂Nb₁₀O₂₉, TiO₂, HfO₂ 和 Hf₂O₈N₄。

由以上 XRD 物相分析的结果可以看出,纯 Nb 氧化后只生成 Nb₂O₅,抗氧化性较差; Nb-25Si 合金氧化膜中发现了 SiO₂ 的衍射峰,说明 Si 氧化后的氧化产物 SiO₂ 是以晶体的形式存在;而 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金氧化膜中未发现 SiO₂ 的衍射峰,并且合金中 Si 并不与其他元素形成复合氧化物,其氧化态只能为 SiO₂,所以可推测 SiO₂ 是以非晶态的形式存在。

2.3 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金氧化膜的 TEM 分析

为了进一步分析 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金氧化膜中 SiO₂ 的存在形式,对该样品氧化膜进行了 TEM 分析。图 2 是该合金 1 250℃氧化 3h 后氧化膜的 TEM 照片。由图可看出,氧化膜中存在着多个相,对其中的浅色相(图中 A 点位置)进行能谱分析,结果见表 3。由表 3 可以看出 A 点的硅、氧原子数比接近 1:2,由此推断, A 点主要相组成为 SiO₂; 然后对 A 点进行电子衍射分析,其衍射图案如图 3 所示,可以看出, SiO₂ 电子衍射花样为衍射光晕,为典型的非晶衍射图案。由此可以

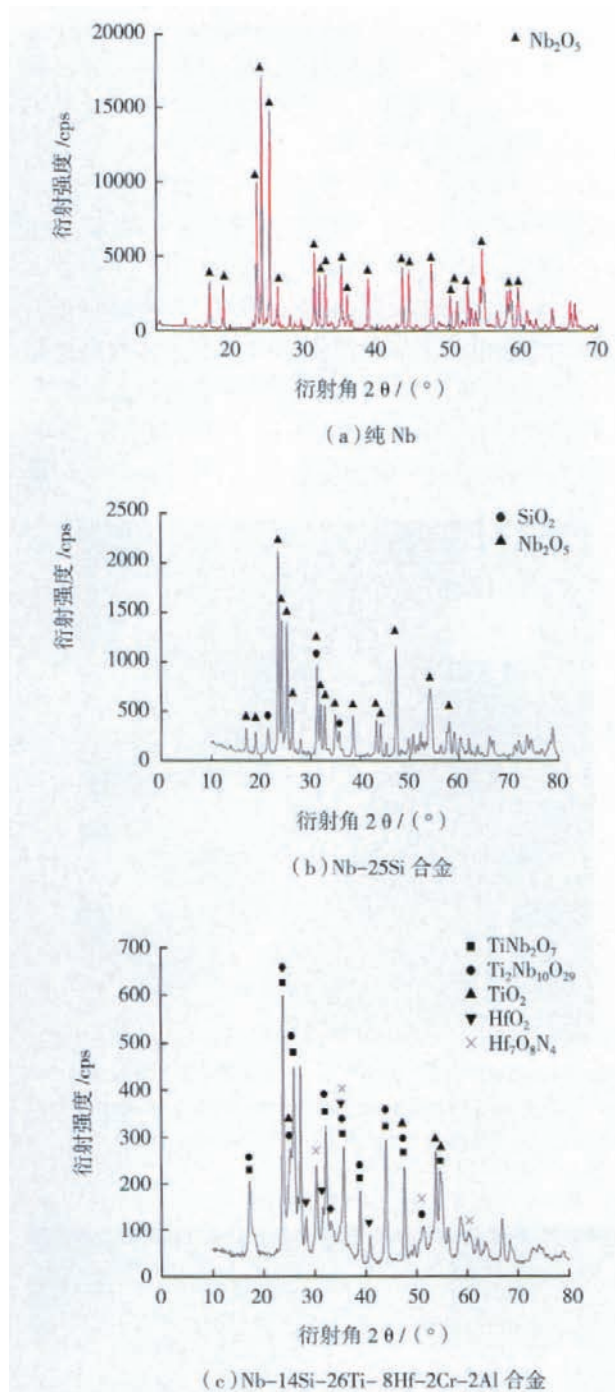


图1 3种试样经1 250℃、3h氧化后氧化膜的XRD谱图
Fig.1 RD patterns of oxidation film of three type specimens oxidized at 1 250℃ for 3 hours

确认, Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金氧化膜中 SiO₂ 以非晶态存在。

2.4 讨论

Nb-25Si 合金氧化后 Si 元素的氧化产物 SiO₂ 以晶体的形式存在,而 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金氧化后 Si 元素的氧化产物 SiO₂ 以非晶体的形式存在。SiO₂ 的这 2 种存在形式对铌基合金的抗氧化性都有很

大的改进作用。Si 元素的作用主要表现在 2 个方面：

(1) 改变氧化产物的类型。试验证明, 纯铌氧化后的产物是 Nb_2O_5 , 而添加了 Si 元素的 Nb-25Si 合金氧化后的氧化产物是 Nb_2O_5 和 SiO_2 , 而氧离子在 SiO_2 中的扩散系数小于在 Nb_2O_5 中的扩散系数^[19], 随着 SiO_2 的增加, 这种阻碍作用增强, 氧扩散所受的阻力变大, 抗氧化性增强;

(2) 在合金表面形成玻璃态氧化膜, 可有效阻止氧向基体内部扩散。当氧化产物 SiO_2 以非晶体的形式存在时, 在高温的条件下, 非晶态的 SiO_2 容易形成玻璃态 SiO_2 保护层, 而且 SiO_2 玻璃在高温下具有流动性, 具有自愈能力, 并能承受一定的变形^[20], 还可以释放氧化膜

中的应力, 从而防止氧化膜的破碎剥落, 阻止了合金的进一步氧化。

此外, 从玻璃形成学的角度来说, 多组元更容易形成玻璃。在二元系统中加入一定量的新成分, 可降低玻璃的析晶能力, 这也是实用玻璃成分均为多组元的原因。因此, 六元铌基合金较二元合金更容易形成玻璃态非晶 SiO_2 保护层。

3 结论

通过对纯 Nb、Nb-25Si 合金和 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金的相关高温抗氧化性研究, 可以得到以下结论:

(1) Si 元素的加入可以增强铌基合金的高温抗氧化性, 从而使铌基合金取代镍基合金成为可能。

(2) 在二元 Nb-Si 合金中, 高温氧化后, Si 元素的氧化产物是晶态的 SiO_2 , 而六元 Nb-Si 合金中则为非晶态 SiO_2 。非晶态的 SiO_2 容易形成玻璃态 SiO_2 保护层, 从而增强铌基合金的高温抗氧化性。

参考文献

- [1] Won-Yong Kim, Hisao Tanaka, Shuji Hanada. Microstructure and high temperature strength at 1773K of Nbss/Nb₅Si₃ in situ composites alloyed with molybdenum. *Intermetallics*, 2002 (10): 625-634.
- [2] Bewlay B P, Lewandowski J J, Jackson M R. Refractory metal intermetallic in-situ composites for aircraft engines. *JOM*, 1997, 49(8): 44-45, 67.
- [3] Shah D M, Anton D L, Pop D P, et al. In-situ refractory intermetallic-based composites. *Materials Science and Engineering A*, 1995, 192/ 193: 658-672.
- [4] Yonosuke Murayama, Shuji Hanada. High temperature strength, fracture toughness and oxidation resistance of Nb-Si-Al-Ti multiphase alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002 (3): 145-156.
- [5] 白新德, 邱钦伦, 甘东文, 等. 铌在空气中的氧化动力学及成膜机制的研究. *清华大学学报*, 1998, 38(6): 71-73.
- [6] Hellwig O, Zabel H. Oxidation of Nb(110) thin films on a-plane sapphire substrates: an X-ray study. *Physica B*, 2000, 283: 228-231.
- [7] 中国腐蚀与防护学会. 有色金属的耐腐蚀性及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [8] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M. The Development of Nb-Based Advanced Intermetallic Alloys for Structural Applications. *JOM*, 1996, 48(1): 33-38.
- [9] Jackson M R, Bewlay B P, Rowe R G, et al. High-Temperature refractory metal-Intermetallic composites. *JOM*, 1996, 48(1): 39-44.
- [10] Geng J, Tsakiroplous P. A study of the microstructures and oxidation of Nb-Si-Cr-Al-Mo in situ composites alloyed with Ti, Hf and Sn. *Intermetallics*, 2007, 15: 382.
- [11] Geng J, Tsakiroplous P, Shao G S. A study of the effects of Hf and Sn additions on the microstructure of Nbss/Nb₅Si₃ based in situ composites. *Intermetallics*, 2007, 15: 69.

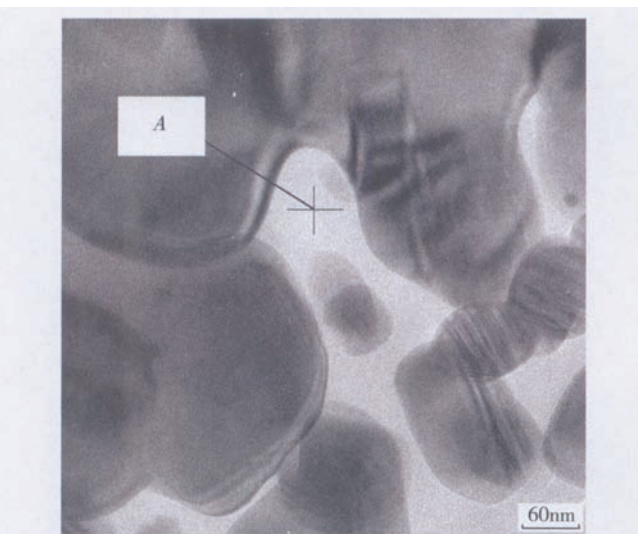


图2 Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al合金氧化膜的TEM照片
Fig.2 TEM photo of oxidation film of Nb-14Si-26Ti-8Hf-2Cr-2Al oxidized at 1250°C for 3 hours

表3 A点能谱分析 %

元素	O	Si	Nb	Al	Ti	Cr	Hf
原子数 分数	63.81	25.90	6.32	0.64	2.10	0.32	0.91



图3 A点的衍射图案
Fig.3 Diffraction patterns

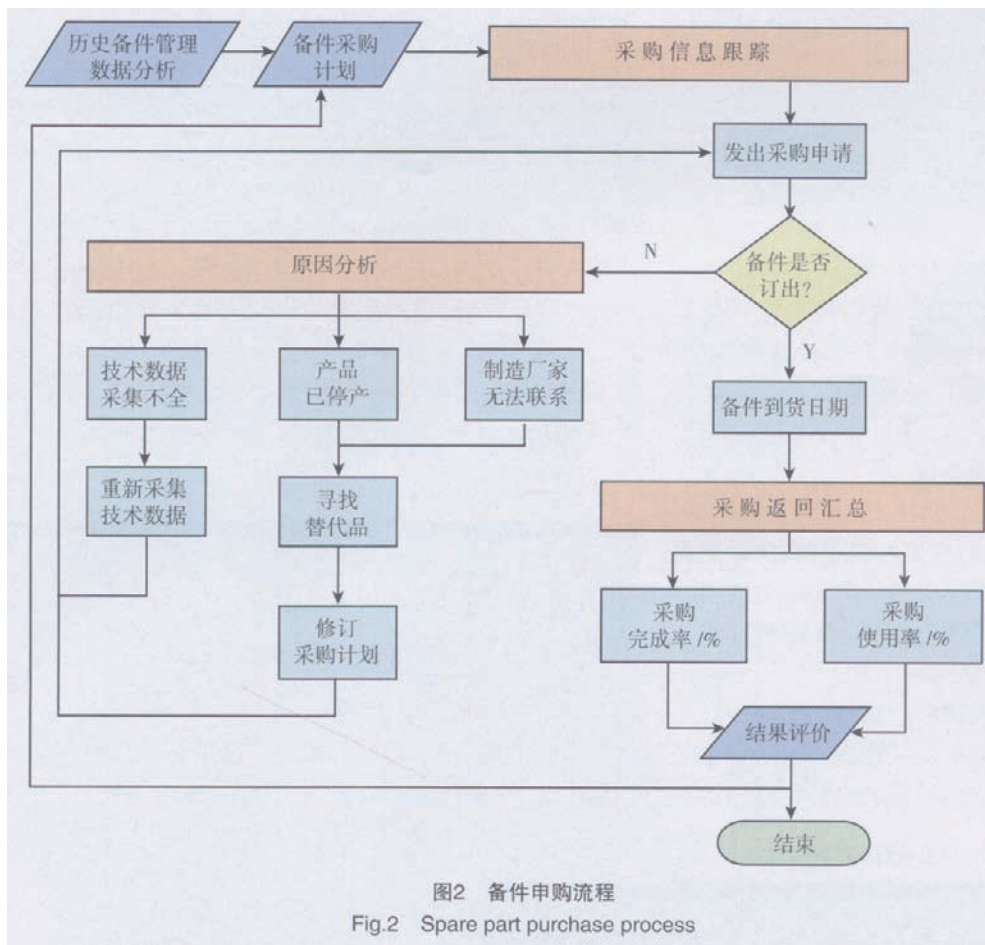


图2 备件申购流程
Fig.2 Spare part purchase process

罩壳类、排屑器类、各类开关等), 共计节约成本 30 余万元。

4 结束语

经过这样的动态备件管理模式, 对储备定额等信息进行适时修订, 准确库存数据和备件全面跟踪过程, 结合设备故障情况分析, 有效提高了备件申购计划的准确性, 保证了备件的及时供应, 避免成本积压, 从而压缩备件储备资金; 使设备备件成本透明化, 促使该加工厂设备管理人员及使用人员对维修费用的了解, 提高设备部门的成本意识; 并且促进了自主维修, 通过技术、管理创新减少了备件单件的维修成本。

(责编 小颖)

(上接第 78 页)

[12] 姜传海, 周健威, 叶长青. 铌及铌合金的氧化行为. 机械工程材料, 2001, 31(1): 12.

[13] Zelenitsas K, Tsakiroplou P. Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si in situ composites. Intermetallics, 2005, 13: 1079.

[14] Zelenitsas K, Tsakiroplou P. Study of the role of Ta and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si-Al in situ composites. Intermetallics, 2006, 14: 639-659.

[15] Geng J, Tsakiroplou P, Shao G S. Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in situ composites with Mo, Ti and Hf additions. Materials Science and Engineering A, 2000, 441: 26-38.

[16] 李美栓, 张亚明. 活性元素对合金高温氧化作用机制. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(6): 333-337.

[17] Qu Shiyu, Han Yafang, Song Ligu. Microstructure and properties of refractory niobium-silicide-based composites. Materials Science Forum Vols, 2005, 475: 734-740.

[18] 郭金明, 郭喜平. 合金化对 Nb-Ti-Si 基金属组织及高温抗氧化性能的影响. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(2): 39-43.

[19] Geng J, Shao G S, Tsakiroplou P. Study of Three-phase equilibrium in the Nb-rich corner of Nb-Si-Cr system. Intermetallics, 2006, 14: 832-837.

[20] 赵陆翔, 郭喜平. 铌基金属抗高温氧化研究进展. 材料导报, 2006, 20(7): 61-64.

(责编 侧卫)

(上接第 91 页)

会产生尖端放电作用, 加快试样的腐蚀, 形成凹槽和坑。这样, 在有毛刺楞边接触的试样检查面就出现了坑状和浅沟状缺陷。

4 预防措施

针对冶金缺陷产生的原因, 主要采取如下措施:

(1) 对电解腐蚀的工装进行改进, 使试样固定, 安装刚度应尽可能大, 且在使用时应无振动, 以防试样相互接触和倾倒。

(2) 编写了 300M 钢试样机械加工规范, 使试样制备过程规范化。主要从以下几点控制:

- 试样在铣、车加工完后, 应仔细去毛刺, 打磨棱角;
- 磨加工的冲击试样缺口底部应光滑, R 应圆滑过渡, 表面不应有磨痕或机械损伤, 缺口底部表面粗糙度 Ra 应不大于 0.6um;
- 试样在铣、车、磨加工的过程中应使用合成乳化剂冷却液(冷却液应不含硫、氟、溴、氯或碘)连续充分浇注在切削刃上, 使试样充分冷却, 防止试样烧伤, 试样加工完成后目视检查试样表面应无变色迹象。

(责编 倚芷)