

鈦鋁介金屬合金的高溫腐蝕

Hot Corrosion of Ti_3Al-Nb Titanium Aluminide Intermetallic Alloy

計畫編號：NSC 83-0405-E-002-016

執行期限：82/8/1-83/7/31

主持人：顧鈞豪 國立台灣大學材料科學與工程學研究所 教授

一、中文摘要

(關鍵詞：鈦鋁介金屬合金，熱腐蝕行爲，抗腐蝕能力)

鈦鋁介金屬合金為極具潛力的高溫材料，因此合金的高溫腐蝕行爲研究實屬必要。研究方法是在試片上噴上硫酸鈉，置於高溫大氣下測其腐蝕速率。實驗結果顯示 Ti_3Al-Nb 合金的硫酸鈉熱腐蝕行爲，係遵循拋物線法則，為擴散控制的機構，且腐蝕速率隨著溫度的上升而快速增加。而合金中鈮的添加，有助於改善其抗熱腐蝕性，但添加量太多（超過 5at%）則無助益。當噴鹽量在 $0.3 \sim 1.4 \text{mg/cm}^2$ 的範圍內，改變其濃度大小，對 $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ 合金腐蝕的影響差異不大。而對抗氧化極有幫助的鋁化鍍層，在抗腐蝕性方面，則顯得不夠理想。

英文摘要

(keyword: Titanium aluminide, Intermetallic alloys, Hot corrosion, Hot corrosion resistance)

Na_2SO_4 -induced hot corrosion of Ti_3Al-Nb alloys follows the parabolic law, which indicates the controlled mechanism is the diffusion of atoms at the surface layer. The corrosion rate increases as the temperature raises in the range of $700 \sim 900^\circ\text{C}$. The addition of niobium in

Ti_3Al-Nb alloys can reduce the rate of hot corrosion, but too much addition has little effect. There is no significant changes of the rates of hot corrosion for $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ alloy when the coating amounts of Na_2SO_4 salt varying from 0.3mg/cm^2 to 1.4mg/cm^2 . It is a surprise to find that aluminized $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ alloy has higher rate of hot corrosion than that of unaluminized alloy.

二、計劃緣由與目的

鈦鋁介金屬合金，由於具有低密度、高比強度等特性，是頗有潛力的航太材料。近年來，在抗氧化性不佳的問題上，也漸尋求出解決之道，但在高溫腐蝕方面，則始終缺乏相關資料而未能有深入的瞭解。且 Ti_3Al 基合金在未來的應用上，極有可能面臨熱腐蝕的侵襲，可是相關資料卻十分缺乏，故本計劃乃針對 Ti_3Al-Nb 系合金受硫酸鈉熱腐蝕的影響，做一研究探討，以開發出具抗熱腐蝕性的 Ti_3Al-Nb 合金。

三、研究方法

3.1 材料

本研究的材料乃自行配製原子比成份為 $Ti-25Al$ 、 $Ti-25Al-5Nb$ 、及 $Ti-25Al-10Nb$ 的三種

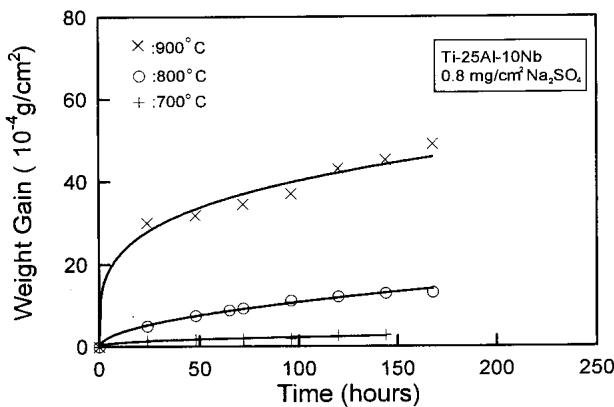


圖 1 噴覆 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 硫酸鈉的Ti-25Al-10Nb合金，於 800°C 大氣下熱腐蝕之重量增加對時間的關係圖。

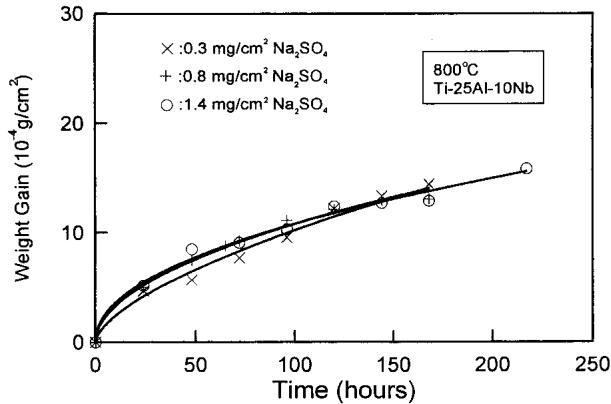


圖 2 硫酸鈉噴覆量不同的Ti-25Al-10Nb合金，於 800°C 大氣下熱腐蝕之重量增加對時間的關係圖。

合金，以真空電弧爐熔煉而得。熔煉後並以 1050°C 高溫均質化處理120小時。

3.2 試片製作

均質化後的合金塊，切成 $10 \times 10 \times 1\text{mm}^3$ 的試片，研磨至1000號砂紙後，以超音波丙酮清洗。清洗後的試片以空氣噴槍噴覆硫酸鈉鹽層，控制覆鹽量分別為 0.3 ， 0.8 ，及 $1.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。 Ti-25Al-10Nb 合金的部份試片於噴鹽前先進行粉浴鋁化試驗，以比較鋁化前後的影響。

3.3 試片腐蝕試驗與分析

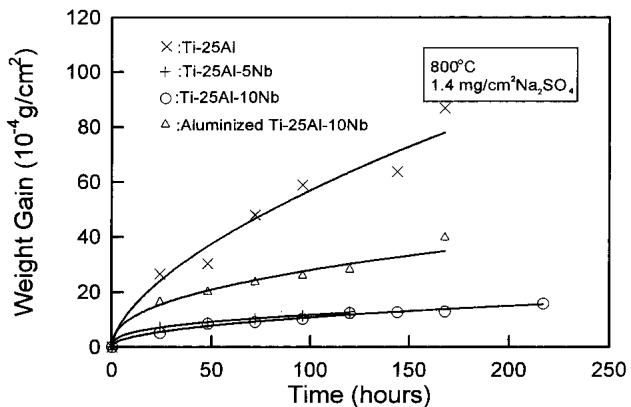


圖 3 不同材料噴覆 $1.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 硫酸鈉後，於 800°C 大氣下熱腐蝕之重量增加對時間的關係圖。

將噴鹽後的試片置於高溫大氣下進行熱腐蝕試驗，定時取出試片稱重，以重量增加來做出動力曲線。腐蝕後試片並以XRD、SEM+EDS、及EPMA進行觀察與分析。

四、實驗結果

4.1 溫度對熱腐蝕的影響

圖 1 為噴覆 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 硫酸鈉的Ti-25Al-10Nb合金於不同溫度下之熱腐蝕重量增加量對時間的關係圖。由圖可知，在 $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 的溫度範圍內，隨著溫度的上升，合金的重量增加量也因而提高，且於 900°C 時會大幅增加。

4.2 硫酸鈉噴覆量對熱腐蝕的影響

圖 2 為硫酸鈉噴覆量改變時的Ti-25Al-10Nb合金，於 800°C 大氣下進行熱腐蝕試驗的結果。由圖可看出硫酸鈉噴覆量在 $0.3 \sim 1.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 之間時，改變硫酸鈉的噴覆量，則對Ti-25Al-10Nb合金的熱腐蝕沒有影響。

4.3 合金成份對熱腐蝕的影響

圖 3 表不同材料噴覆 $1.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 硫酸鈉後，於 800°C 大氣下進行熱腐蝕試驗的結果。由圖可知Ti-25Al合金的抗熱腐蝕能力最差，其次

為鋁化處理後的 Ti-25Al-10Nb 合金，而 Ti-25Al-5Nb 合金及 Ti-25Al-10Nb 合金的抗熱腐蝕能力最好，且兩者之間幾乎沒有差異。

五、討論

Ti-25Al-10Nb 合金因受硫酸鈉熱腐蝕而得的重量增加對時間之關係圖，為一拋物曲線，顯示其為原子擴散的機構。此外，其重量增加量會隨著溫度的上升而變大，一旦溫度大於 884°C（硫酸鈉的熔點），重量增加量更會大幅提升。若對 Ti-25Al-10Nb 合金噴覆不同量的硫酸鈉，於 800°C 大氣下熱腐蝕的重量增加量相差不多，這是由於此合金在熱腐蝕作用的過程中，可形成 NaNbO_3 ，保護住緻密的富氧化鋁層，使得硫酸鈉的作用量受到限制，因此噴覆過多的硫酸鈉，並不會引起較大的重量增加量。

在 Ti-25Al、Ti-25Al-5Nb、Ti-25Al-10Nb 及鋁化後的 Ti-25Al-10Nb 合金表面噴覆 1.4mg / cm² 的硫酸鈉後，800°C 大氣下進行熱腐蝕試驗後發現，合金成份中 Nb 的添加，可增加其抗腐蝕能力，但添加量過多則無助益。這是由於 Nb 的添加，可使反應(1)取代反應(2)



因而使得 Al_2O_3 被保留下來，形成具保護性的腐蝕層。此外，合金中添加 Nb 還可細化腐蝕層，使腐蝕層的組織結構較為緻密，並可提升 Al 的活性，抑制 Ti 的活性，使腐蝕層中氧化鋁對氧化鈦的比值增加，增加其抗腐蝕能力，但若添加量過多，則因為表面形成的 NaNbO_3 已足以抵擋硫酸鈉的滲入，而內部細密的腐蝕層，也使得腐

蝕速率受到抑制，故過多的 Nb 含量則對抗腐蝕性沒有幫助。至於鋁化後的 Ti-25Al-10Nb 合金，由於表面含有高量的鋁 (TiAl_3)，使微量的 Nb 無法發揮其抗熱腐蝕的功用，且由於生成的氧化鋁層，會和向基材滲入的 Na_2O 作用生成 NaAlO_2 ，使得未作用的氧化鋁層組織結構不再緻密，因而無法發揮其應有的保護功效，以致腐蝕速率會大於 Ti-25Al-5Nb 及 Ti-25Al-10Nb 合金，可是和 Ti_3Al 合金試片比較，由於鋁化試片表面仍有 $\text{Na}-\text{NbO}_3$ 的存在，且其基材中因 Al 的含量高而沒有快速生成很厚的氧化鈦層，因此其抗熱腐蝕能力仍優於 Ti-25Al 合金。

六、結論

在 700°C-900°C 的溫度範圍內， $\text{Ti}_3\text{Al}-\text{Nb}$ 系合金的硫酸鈉熱腐蝕之重量增加量對時間的關係曲線，係呈拋物線性，且隨溫度的升高而增加。對 Ti-25Al-10Nb 合金之硫酸鈉熱腐蝕而言，噴鹽量為 0.3mg / cm² 至 1.4mg / cm² 的範圍內，其腐蝕速率之重量增加不受表面鹽濃度的影響。至於 $\text{Ti}_3\text{Al}-\text{Nb}$ 合金成份中，Nb 的添加有助於改善其抗熱腐蝕性，但添加過多 (5 at %) 則無助益。Ti-25Al-10Nb 合金經滲鋁處理後，其抗熱腐蝕能力反而會降低。

參考文獻

1. Y. Zuo, R. Zhu, and M. Guo, Corrosion-NACE, 43(1987)p.51.
2. J.A. Gobel, F.S. Pettit, and G.W. Goward, Metall. Trans., 4(1973)p.261.
3. B. Bavarian, S. Harutouni, and M. Zamanzadah, Mater. Sci. Eng., A153(1992)p.613.