

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2017.04.005

TiAl 合金显微组织分形特征及腐蚀性能研究

刘 乾, 廖翠姣

(湖南工业大学 机械工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: TiAl 合金具有低密度、高强度、高硬度、高温抗蠕变强度、高温抗氧化性能及很强的耐腐蚀性能, 是航天、航空及汽车用发动机等耐热结构的首选材料。通过计算 TiAl 合金的分形盒维数和缺项定量, 分析了 Ti-46.5Al (at.%) 合金经不同热处理后显微组织的分形特性及其对腐蚀性能的影响。结果表明: 分形盒维数基本反映出各状态 TiAl 合金显微组织分形结构的复杂程度, 以 1 300 °C 条件下烧结保温 2 h 的 TiAl 合金微观组织的分形结构最为简单, 抗腐蚀性能最好, 而以 1 040 °C 退火 12 h 的最为复杂; 经缺项分析得知, 铸态 TiAl 合金的分形结构最复杂, 由此导致其抗腐蚀性能最差。

关键词: 盒维数; TiAl 合金; 缺项分析; 腐蚀性能

中图分类号: TQ134.1⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2017)04-0026-06

Study on Fractal Characteristics and Corrosion Properties of TiAl Alloys

LIU Qian, LIAO Cuijiao

(School of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: TiAl alloys, which are characterized with low density, high strength, high hardness, high creep strength at evaluated temperature, high temperature oxidation resistance, high resistance to corrosion, are normally chosen as the preferred material for the heat-resistant structure of aerospace, aviation and automobile engines. By calculating the box-counting dimension and lacunarity of micro-structure of TiAl alloys, a quantitative analysis of the fractal characteristics of Ti-46.5Al (at.%) alloys has been made after three different kinds of heat treatment, followed by a further analysis of their effects on corrosion resistance. The results show that the fractal box dimension basically reflects the complexity of micro-structure of TiAl alloys in different states, the fractal structure of micro-structure of 2 h TiAl alloys, which are sintered at 1 300 °C, being the simplest and the best corrosion resistance performance, and with the annealing of 12 h at 1 040 °C being the most complicated. The result of lacunarity analysis indicates that cast TiAl alloy presents the most complex anisotropy micro-structures, which leads to the poorest corrosion resistance among three types of TiAl alloys.

Keywords: box-counting dimension; TiAl alloy; lacunarity analysis; corrosion resistance

1 研究背景

TiAl 合金的密度较低、弹性模量较高, 综合性

能指标优于传统的高温合金, 而其韧性高于普通陶瓷材料, 因而在航空航天材料中展现出了令人瞩目的发

收稿日期: 2017-05-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (51505141), 湖南省自然科学基金资助项目 (2016JJ3056), 湖南省教育厅科研基金资助项目 (14C0322)

作者简介: 刘 乾 (1990-), 男, 湖南湘乡人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为电解加工工艺及其机理,

E-mail: 565032493@qq.com

通信作者: 廖翠姣 (1977-), 女, 湖南新化人, 湖南工业大学讲师, 博士, 硕士生导师, 主要从事电解加工理论与技术方面的教学与研究, E-mail: xiaocuijiao@163.com

展前景,成为新一代高温材料的代表之一。TiAl合金现已成为高推重比航空发动机的高压压气机以及低压涡轮叶轮、叶盘的首选材料。欧美和日本等国已相继将TiAl合金应用于先进航空发动机上,并做了大量的相关研究。如有研究者运用先进的制造工艺,研发了高压压气机叶片等零部件,并已交付发动机装配测试^[1]。TiAl合金作为一种优异的轻质高温材料,获得了较多科研工作者的亲睐,研究者们系统地研究了其抗高温氧化性能^[2-3]、抗蠕变性能^[4]、抗摩擦磨损性能^[5]、抗高温腐蚀性能^[6]等。

为了研究自然界和非线性系统中出现的不光滑和不规则的几何体,1975年,美国著名数学家曼德尔布罗特^[7](Mandelbrot)提出了分形(fractal)概念,其数学基础是分形几何。已有研究表明,分形作为一种探索事物复杂性的新理论与新方法,是研究具有不规则性和自相似性图形的一个十分有效的数学工具^[8-9]。分形维数则是描述分形集复杂性的一种度量,是分形理论中最基本的数学概念,也是其应用中最重要的一个方面^[10-11]。

虽然分形理论是近40多年才发展起来的一门新兴学科,但其发展迅速,其应用现已遍及数学、物理学、化学、材料科学、生物与医学、地质与地理学、计算机科学、气象学甚至社会科学和艺术等领域。如郑光明等人^[12]对Si₃N₄基陶瓷刀具材料的断口形貌和裂纹扩展进行了研究,所得结果表明,其断口形貌及裂纹扩展均具有明显的分形特征,且材料断口形貌越粗糙,裂纹扩展路线越不规则,分形维数值越大。杨洋等人^[13]在研究无氧铜超精加工表面微观时,引入分形维数概念,采用尺码法对无氧铜超精加工表面的微观形貌进行了分形维数计算,定量地反映了微观尺度下超精加工表面的形貌特征信息。本文拟以盒维数法和缺项计算定量分析Ti-46.5Al(at.%)合金的显微组织分形特征,并通过阻抗谱分析TiAl合金的腐蚀性能,探寻微观组织分形特征与腐蚀行为之间的对应关系。

2 理论背景

2.1 分形

分形的原意是不规则的、分数的、支离破碎的,它是一种具有自相似性特性的图形、现象或者物理过程等。可是对于什么是分形,目前还没有人给出确切的定义。曼德尔布罗特曾将分形定义为整体和局部在某种意义下对称的集合,或者是具有某种意义下自相似性的集合。根据这一定义,分形集具有如下5个特征:

1)它具有精细结构,即在任意小的比例尺度内

包含整体;

2)它是不规则的,无论从局部还是从整体看,它都无法用传统的几何语言描述;

3)它具有近似的或者是统计意义下的某种自相似性;

4)它的分形维数大于它的拓扑维数;

5)在大多数情况下,它可以由迭代方法产生。

2.2 分形维数

分形维数的计算方法主要有: Hausdorff 维数法、盒维数法(box-dimension method or box-counting method)、相似维数法、关联维数法、信息维数法、普维数法、Minkowski-Bouligand 维数法以及分形布朗运动维数法等,其中,应用最为广泛的是盒维数法。因此,本文拟采用盒维数法计算TiAl合金显微组织的分形维数。

2.2.1 盒维数定义

盒维数法^[14]也叫覆盖法(covering method),它是用正方形格子($\delta \times \delta$)去覆盖分形曲线,对给定盒子的大小 δ ,可以计算出覆盖分形曲线所需的盒子总数 N ,假设第 i 步覆盖使用 $\delta_i \times \delta_i$ 的格子,所需盒子数目为 $N_i(\delta_i)$,则第 $i+1$ 步需覆盖使用的格子为 $\delta_{i+1} \times \delta_{i+1}$,所需盒子数目为 $N_{i+1}(\delta_{i+1})$,因而可以发现任意两个尺度下,所需盒子数之比与盒子大小之比存在以下关系:

$$N_{i+1}/N_i = (\delta_{i+1}/\delta_i)^D, \quad (1)$$

式中 D 为分形维数。

推广到一般情况,可得到

$$N = a\delta^{-D}, \quad (2)$$

式中 a 为分形系数。

2.2.2 分形盒维数计算

由式(1)可得分形维数 D 可表达为

$$D = \ln(N_{i+1}/N_i) / \ln(\delta_{i+1}/\delta_i). \quad (3)$$

这样,只要知道任意2步的盒子大小及对应的盒子数目,就可以直接计算出分形维数。

$$\ln N = \ln a - D \ln \delta. \quad (4)$$

将在覆盖过程中得到的一组 (δ, N) 数据,在双对数坐标系中拟合各数据点,其斜率 k 就等于该集合的分形盒维数,即 $k=D$ 。

2.3 缺项计算

B. B. Mandelbrot^[7]指出,具有相同分形维数的是具有显著不同纹理特性的两个分形集,所以单一的分形维数不能充分区分纹理特征,于是提出缺项(lacunarity)的概念以全面评价纹理结构特征。通过缺项分析,可以获取有关显微组织在空间各向异性的特征。本文采用滑移计盒算法计算图像缺项,全面分析TiAl合金不同状态显微组织的分形纹理特征。

二维图像滑移计盒算法示意图 1。

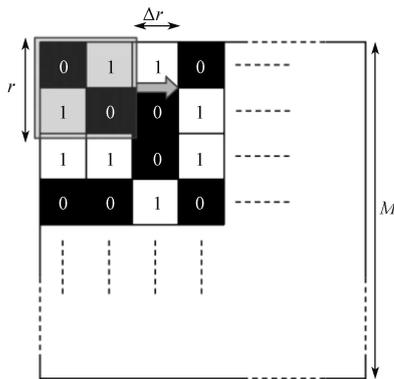


图 1 二维图像滑移计盒算法示意图

Fig. 1 A diagram of slipping box-counting algorithm for two-dimensional images

如图 1 所示, 将一个尺寸为 $r \times r$ 的盒子放置在一个大小为 $M \times M$ 的二值图像的左上角, 在盒子尺寸 r 中进行前景像素的计算。然后将盒子边长增加 Δr (通常是 1 个或 2 个像素), 再重新计算 1 次前景像素。重复这一过程, 直到整个图像被滑动盒子覆盖。其中, 所使用的盒子数定义为 $N(r)$, 则在盒子大小 r 中获得 k 的概率分布有

$$Q(k, r) = \frac{n(k, r)}{N(r)}, \quad (5)$$

其中 $n(k, r)$ 是包含 k 前景像素盒子数大小 r 的数目。

质量分布概率的一阶矩和二阶矩分别如下:

$$Z_1(r) = \sum_{k=0} kQ(k, r), \quad (6)$$

$$Z_2(r) = \sum_{k=0} k^2 Q(k, r), \quad (7)$$

则缺项计算公式为

$$\lambda(r) = \frac{Z_2(r)}{[Z_1(r)]^2}, \quad (8)$$

也可写成

$$\lambda(r) = \left[\frac{s_k(r)}{\bar{k}(r)} \right]^2 + 1. \quad (9)$$

其中 $\bar{k}(r)$ 和 $s_k(r)$ 分别为以 r 为盒子大小的前景像素数量的均值和标准偏差。

3 材料与方 法

3.1 材料制备

TiAl 合金的熔炼在 WKDHL-I 型非自耗真空电弧熔炼炉上进行, 整个熔炼过程重复 5 次, 且每次进行 1~2 min 磁力搅拌。经熔炼后的铸锭在 R121600-1/UM 型钨发热真空炉内于 1 040 °C 下进行退火处理 12 h, 然后于 1 300 °C 下保温烧结 2 h。

3.2 实验方法

3.2.1 图像采集与处理

首先, 将铸锭用线切割切成规格为 10 mm × 10 mm × 10 mm 的样品; 然后, 按照标准制样过程, 依次经过镶样、粗磨、细磨、抛光和清洗处理; 最后, 采用 Kroll 溶液 ($V_{\text{water}}:V_{\text{HF}}:V_{\text{HNO}_3} = 50:2:1$) 侵蚀, 采用 Polyvar-Met 型光学显微镜进行图像采集, 得到其金相照片。并将所有采集到的图片经 Adobe Photoshop CS6 软件裁剪为 1 024 × 1 024 像素。

3.2.2 分形维数和缺项计算

图片的盒维数计算通过 Image J 软件完成, 缺项计算采用 Matlab 工具箱 Fraclab2.1 完成。在进行计算前, 先将裁剪后的照片转化成二值图像, 然后进行开运算。采用盒维数法和滑移盒计数法分别计算图像的分形维数和缺项。

3.2.3 阻抗谱分析

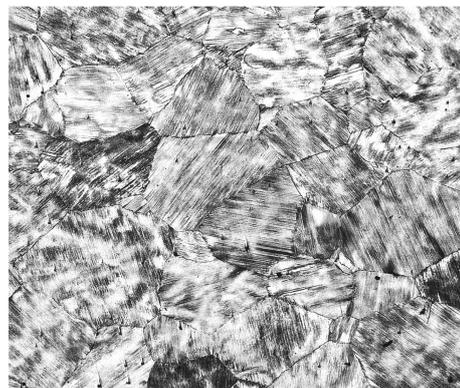
以 CHI660D 电化学工作站与辅助电极 (Pt 片)、参比电极 (饱和甘汞电极) 和工作电极三电极组成阻抗谱的检测系统。整个测量样品在工作电极与腐蚀介质 (浓度为 1 mol/L 的 H_2SO_4) 中充分浸泡, 稳定后在开路电位下进行阻抗谱检测。扫描范围为 $10^5 \sim 0.01$ Hz, 正弦波幅值为 5 mV, 采用 ZSimpWin 软件分析试验数据, 得到相应参数。

4 结果与讨论

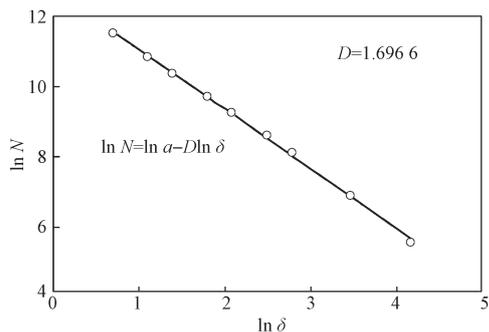
4.1 分形维数

经不同处理后 Ti-46.5Al (at. %) 合金的显微金相图像及其双对数拟合直线见图 2~4。由图 2~4 可知, Ti-46.5Al (at. %) 合金经不同处理后, 其微观组织有明显变化。

由图 2 可知, 铸态 Ti-46.5Al (at. %) 合金呈现出边界平坦的小晶粒, 晶粒边界处有少量 γ 晶粒析出 (如图 2a 所示), 且晶粒内是交替的 γ/α_2 较薄的片层结构。由图 2b 可知, 其对应的盒维数为 1.696 6。



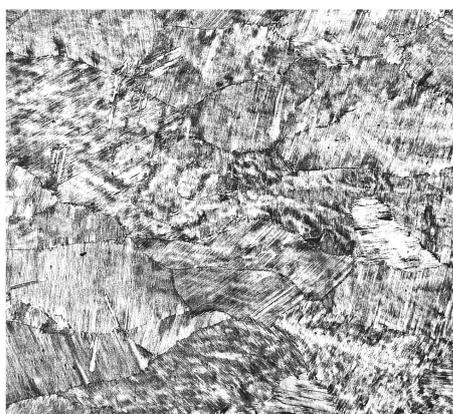
a) 原始图像 As cast



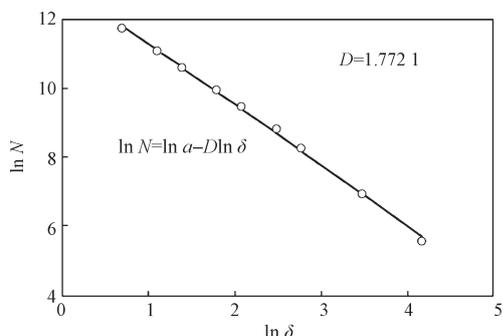
b) 双对数拟合直线 ($D=1.6966$)

图2 As cast TiAl 合金相图像及其双对数拟合直线

Fig. 2 A metallographic image of as cast TiAl alloy and the double logarithmic plot of calculation of box dimension



a) 原始图像 1 040 °C

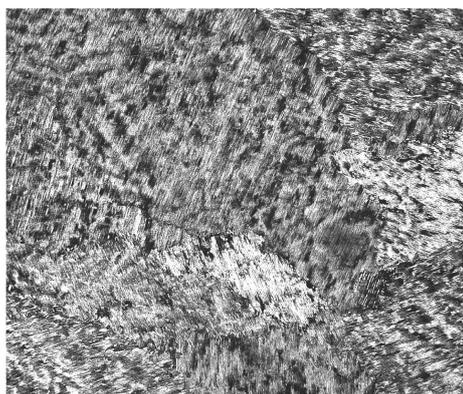


b) 双对数拟合直线 ($D=1.7721$)

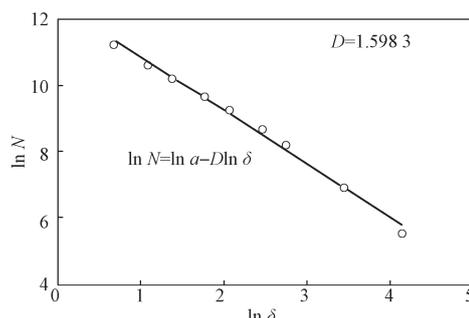
图3 1 040 °C 退火 12 h 的 TiAl 合金相图像及其双对数拟合直线

Fig. 3 A metallographic image of annealed TiAl alloy at 1 040 °C for 12 hours and the double logarithmic plot of calculation of box dimension

由图3可以得知, 经1 040 °C保温退火处理12 h后, 合金的显微组织明显发生变化, 片层组织受体扩散控制晶粒长大(如图3a所示), 因而晶粒边界开始出现交错现象, 并有少量沉淀相析出, 片层组织比铸态合金略有增厚。由图3b可知, 其对应的盒维数为1.7721。



a) 原始图像 1 300 °C



b) 双对数拟合直线 ($D=1.5983$)

图4 1 300 °C TiAl 合金相图像及其双对数拟合直线

Fig. 4 A metallographic image of sintered TiAl alloy at 1 300 °C and the double logarithmic plot of calculation of box dimension

由图4可知, 经1 300 °C保温烧结2 h后, 合金显微组织中的晶粒明显变粗, 片层明显变厚, 但显微结构分布比较均匀(如图4a所示)。由图4b可知, 该状态下的纤维组织的盒维数为1.5983。

经对比发现, 3种状态的TiAl合金的显微组织复杂程度由小到大依次为1 300 °C烧结2 h合金、铸态合金、1 040 °C保温退火12 h合金。可见, 退火处理后出现的显微组织可能反而变得更为复杂, 可能是由于保温时间不够引起的。

4.2 缺项分析

缺项是一种分析空间各向异性特征的定量分析方法, 通常相同的盒子大小(像素)尺度下, 缺项值越大则意味着显微组织各向异性越明显。图5所示为3种状态TiAl合金的缺项曲线图。从图5可以看出, 3条缺项曲线均随着盒子尺寸变大而急剧下降, 当盒子尺度大于200像素后, 3种状态的缺项曲线都非常接近。而在10~150像素尺度范围内, 3种状态合金的缺项值相差最大。其中, 铸态TiAl合金的缺项值最大, 其次是1 300 °C烧结2 h的TiAl合金的缺项值, 最小为1 040 °C退火处理12 h的合金。这意味着该尺度范围内, 铸态TiAl合金的各向异性最明显, 其次是1 300 °C烧结2 h状态的显微组织, 最后为1 040

℃退火状态显微组织。这可能是由于铸态 TiAl 合金存在少量 γ 晶粒引起的。

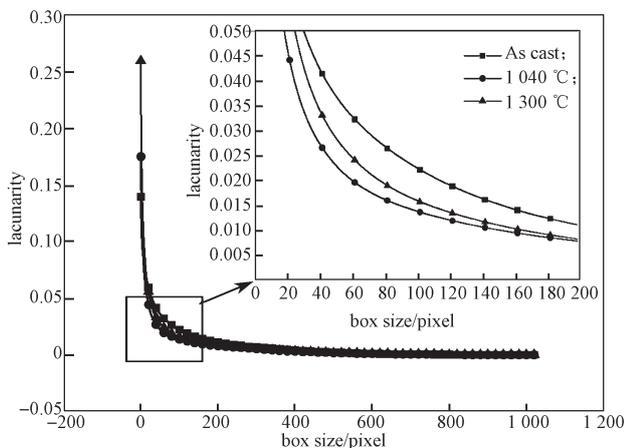
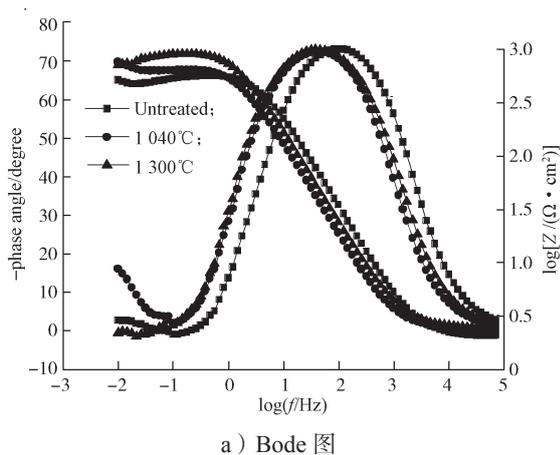


图5 TiAl 合金缺项曲线

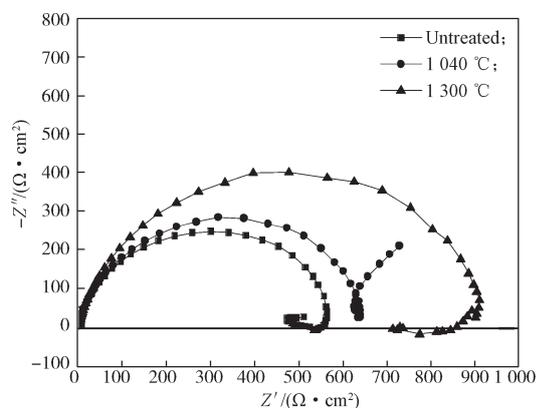
Fig. 5 Curves of lacunarity of TiAl alloys

4.3 阻抗谱分析

图6为不同热处理 TiAl 合金在浓度为 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中的阻抗谱。



a) Bode 图



b) 复平面图

图6 不同热处理 TiAl 合金在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的阻抗谱

Fig. 6 EIS for the untreated TiAl alloys after different heat treatment in 1mol/L H_2SO_4 solution

从图 6a 可以看出, 在高频区域, 3 种状态 TiAl 合金的相位角逼近于零, 阻抗模值为一平台, 表现为溶液电阻。伴随着频率的降低, 相位角逐渐增大, 并在 100 Hz 附近达到最大值。其后, 随着频率的进一步减小, 相位角也相应减小, 在 0.1 Hz 左右达到最小值。在整个频率范围内表现为一个完整峰值, 相比铸态合金而言, 处理后的两种合金的相位角曲线均向左偏移。阻抗模值在中频区域以一定斜率增长, 在低频区域达到一个高平台。铸态 TiAl 合金的阻抗模值最小, 其次是 1 040 °C 退火合金, 最大的为 1 300 °C 烧结的合金。

从图 6b 所示的复平面图可以看出, 3 种状态合金在中高频区域都表现为压扁的容抗弧, 在低频区域均有感抗弧出现。铸态 TiAl 合金的容抗弧半径最小, 其次是 1 040 °C 退火合金, 容抗弧半径最大为 1 300 °C 烧结 2 h 的 TiAl 合金, 所以其抗腐蚀性能最好。

结合上述分形维数计算和缺项分析, 可以得知在 1 300 °C 烧结 2 h 后的 TiAl 合金的显微组织分形结构最简单, 且空间各向异性特征不够明显, 由此获得了良好的抗腐蚀性能。而经 1 040 °C 退火处理 12 h 的 TiAl 合金, 由于其分形维数反映出的分形结构较为复杂, 即使缺项反映出的各向均匀性最好, 也使得其抗腐蚀性能不是太好。铸态 TiAl 合金的两项分形参数均说明了导致其腐蚀性能较差的原因。

5 结论

经过以上对 3 种状态 TiAl 合金的盒维数和缺项进行计算, 并结合阻抗谱的分析结果, 可以得到如下结论:

1) 分形盒维数基本反映出 3 种状态 TiAl 合金纤维组织分形结构的复杂程度, 经 1 300 °C 烧结 2 h 处理后的 TiAl 合金呈现出的显微组织最为简单, 而经 1 040 °C 退火处理 12 h 的最为复杂。

2) 从缺项分析得知, 铸态 TiAl 合金的各向异性特征最为明显, 而经 1 040 °C 退火处理 12 h 的 TiAl 合金的各向同性最好。

3) 结合分形结构特征与阻抗谱分析结果可以得知, 较复杂的分形特征和明显的各向异性使得铸态 TiAl 合金的阻抗模值和容抗弧半径均最小, 阻抗腐蚀性能较差; 最简单的分形特征和较好的各向同性导致 1 300 °C 烧结 2 h 处理后的 TiAl 合金的阻抗模值最大, 容抗弧半径最大, 阻抗腐蚀性能最好。

参考文献:

[1] CHEN G, PENG Y, ZHENG G, et al. Polysynthetic

- Twinned TiAl Single Crystals for High-Temperature Applications[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(8): 876.
- [2] PEPOLA T, VOJTĚCH D, VOGT J B, et al. Structural, Mechanical and Oxidation Characteristics of Siliconized Ti-Al- $X(X=Nb,Ta)$ Alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307(1): 579–588.
- [3] MITORAJ M, GODLEWSKA E M. Oxidation of Ti-46Al-8Ta in Air at 700 °C and 800 °C Under Thermal Cycling Conditions[J]. *Intermetallics*, 2013, 34: 112–121.
- [4] MUÑOZ-MORENO R, PÉREZ-PRADO M T, RUIZ-NAVAS E M, et al. In Situ SEM Observations of the Tensile-Creep Deformation Behavior and Fracture Mechanisms of a γ -TiAl Intermetallic Alloy at Low and High Stresses[J]. *Mrs Proceedings*, 2013, 1516: 65–70.
- [5] CHENG Jun, YU Yuan, FU Licai, et al. Effect of TiB_2 on Dry-Sliding Tribological Properties of TiAl Intermetallics[J]. *Tribology International*, 2013, 62(6): 91–99.
- [6] GODLEWSKA E, MITORAJ M, LESZCZYNSKA K. Hot Corrosion of Ti-46Al-8Ta(at.%) Intermetallic Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2014, 78(1): 63–70.
- [7] MANDELBROT B B. *The Fractal Geometry of Nature*[M]. San Francisco: W. H. Freeman and Co., 1982: 10–15.
- [8] 李晋江, 张彩明, 范辉, 等. 基于分形的图像修复算法[J]. *电子学报*, 2010, 38(10): 2430–2435.
LI Jinjiang, ZHANG Caiming, FAN Hui, et al. Image Inpainting Algorithm Based on Fractal Theory[J]. *Acta Electronica Sinica*, 2010, 38(10): 2430–2435.
- [9] UEMURA K, TOYAMA H, BABA S, et al. Generation of Fractal Dimension Images and Its Application[J]. *Bone*, 2000, 27(2): 271–276.
- [10] GU Fang, ZHANG Jiahong, CHEN Yulin. Fractal Dimension of Scattering Equivalent Section of Aerosol and Its Calibration Mechanism[J]. *Chinese Optics Letters*, 2009, 7(9): 857–860.
- [11] WANG Xin, LIU Lei, TANG Zhengmin. Infrared Dim Target Detection Based on Fractal Dimension and Third-Order Characterization[J]. *Chinese Optics Letters*, 2009, 7(10): 931–933.
- [12] 郑光明, 赵军, 徐汝锋, 等. 陶瓷刀具材料断口形貌及裂纹扩展的分形特征[J]. *功能材料*, 2015, 46(21): 21133–21136, 21143.
ZHENG Guangming, ZHAO Jun, XU Rufeng, et al. Fractal Characteristic of the Fracture Morphology and Crack Propagation of Ceramic Tool Material[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(21): 21133–21136, 21143.
- [13] 杨洋, 俞建超, 周婷婷, 等. 无氧铜超精加工表面微观形貌的分形维数表征[J]. *材料导报*, 2017, 31(2): 52–56.
YANG Yang, YU Jianchao, ZHOU Tingting, et al. Fractal Dimension Characterization on Surface Microtopography of Ultra-Precision Machined Oxygen-Free Copper[J]. *Materials Review*, 2017, 31(2): 52–56.
- [14] WANG H M, LIU Y, SONG Y C, et al. Fractal Analysis and Its Impact Factors on Pore Structure of Artificial Cores Based on the Images Obtained Using Magnetic Resonance Imaging[J]. *Journal of Applied Geophysics*, 2012, 86(8): 70–81.

(责任编辑: 廖友媛)