

Ti40 合金的超高温氧化行为研究

李旭升^{1,2}, 毛小南², 辛社伟², 赵永庆², 李倩², 周伟², 葛鹏²

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 对 Ti40 合金进行 1000~1500 °C 的超高温氧化实验。应用 SEM、OM、XRD 和 EDS 分析氧化表面以及氧化表面到基体的组织和元素的变化。结果表明, Ti40 合金在 1000~1500 °C 氧化过程中, 氧化表层分别经历了 V₂O₅ 的熔化蒸发、TiO₂ 晶粒的长大, 以及表面氧化层由于 TiO₂ 的生长应力而导致的开裂剥落的过程。当氧化层脱落后, 原有的氧化次表层推至氧化表面, 形成致密的、具有较好保护作用的 TiO₂ 和 Cr₂O₃ 混和氧化层。同时, 在氧化层和基体界面依然稳定存在 V、Cr 元素的富集层。TiO₂、Cr₂O₃ 混和氧化层和 V、Cr 元素的富集层使得氧化表层脱落后合金依然具有良好的抗 O 元素扩散能力。

关键词: Ti40 合金; 超高温氧化; Cr₂O₃

中图分类号: TG146.2*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2313-05

为避免航空发动机中“钛火”事故的发生, 满足高推重比航空发动机对材料的特殊要求, 国内外对阻燃钛合金进行了广泛研究^[1-3], 在国外同类合金研制的基础上, 国内研制出具有自主知识产权的阻燃钛合金 Ti40 合金, 并从燃烧产物和燃烧过程方面, 分析了合金元素对 Ti40 合金阻燃行为的影响, 提出了 Ti40 合金的“快速散热和中断输氧模型”^[4]。其实从化学和热力学观点来看, 钛合金的燃烧和高温氧化并没有本质的差别, 只是程度的不同, 从低温下的氧化过程, 到高温下的不同氧化膜生成状态, 到最后发生点燃或燃烧, 是同一物理化学过程的不同发生阶段, 因此研究合金的燃烧机制可以从研究合金的高温、超高温氧化行为开始。钛合金的燃烧可以认为是一种剧烈的氧化行为, 从一般的反应过程来讲, 其经历高温、超高温氧化, 到启燃和自持燃烧, 直至最终的熄灭, 在这个过程中, 合金的高温、超高温氧化行为的研究是钛合金燃烧行为研究的重要组成部分。因此, 本研究在课题组前期针对 Ti40 合金在 500~1000 °C 的高温氧化行为研究的基础上^[5], 进一步对合金进行 1000~1500 °C 的超高温氧化研究, 其研究结果将为揭示 Ti40 阻燃机理, 建立更为完善的 Ti40 合金阻燃模型提供重要的依据和补充。

1 实验

本实验所用 Ti40 合金由西北有色金属研究院提供, 其名义成分(质量分数)为 Ti-25V-15Cr-0.2Si。经线切割取 10 mm×10 mm×10 mm 立方体试样若干, 先后经 200#砂纸粗磨、1000#砂纸细磨后用丙酮和乙醇对试样进行超声波清洗并且干燥, 然后对试样进行 1000~1500 °C 的氧化实验, 具体氧化温度和氧化取样时间如表 1 所示。氧化表面和剖面的形貌、成分及相组成分别在 JSM-6460 型号的扫描电子显微镜(SEM)和 D/Max-2400 型号的 X 射线衍射仪上进行。

2 结果和分析

2.1 氧化宏观形貌

对 Ti40 合金氧化后的宏观表面进行观察, 可以发现在 1000~1500 °C 的氧化过程中, 不同温度下随氧化时间的延长, 氧化表层变化呈现相似的规律, 即在氧化初期, 表面氧化层保持完整没有脱落, 当氧化到一定时

表 1 氧化温度和氧化取样时间

Table 1 Oxidation temperature and time

Oxidation temperature/°C	Oxidation time					
1050	10 min,	30 min,	1 h,	2 h,	5 h,	10 h
1100	10 min,	30 min,	1 h,	2 h,	5 h,	10 h
1150	5 min,	10 min,	30 min,	1 h,	2 h	
1200	5 min,	10 min,	30 min,	1 h,	2 h	
1300	1 min,	2 min,	5 min,	15 min,		
1400			5 min			
1500			5 min			

收稿日期: 2016-08-20

基金项目: 陕西省自然科学基金(2014JM6222); 中航创新基金(CSJ35-0081-12)

作者简介: 李旭升, 男, 1989 年生, 硕士生, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: zoyhdl@126.com

间后,氧化层开始剥落,直至最终最外层氧化层完全脱落。不同氧化温度条件下氧化层剥落时间如表 2 所示。

在氧化层未脱落前,氧化表面基本平整致密,个别试样在边角处开裂有小块脱落(图 1a 所示),当外氧化层完全脱落后,脱落后的表层致密,未见孔洞和疏松(图 1b 所示)。并且所有试样在坩埚底部和边沿均出现黄色沉淀物。从实验现象中还可以观察到 Ti40 合金氧化层是在冷却过程中以小片片层形式掉落,并且掉落的片层厚度并不均匀,从图 1b 可以看出其氧化皮掉落后的表层表面不同地方厚度并不相同。

2.2 氧化表面形态和氧化产物

图 2 为不同温度氧化时合金表面氧化层脱落前的 XRD 分析(图 2a)和氧化层完全脱落后表层的 XRD 分析(图 2b)。可以看出,当氧化层未脱落时,表面

氧化膜主要由金红石型 TiO₂ 组成。当经过长时间氧化表层氧化膜完全脱落,脱落后表层氧化膜主要由 TiO₂ 和 Cr₂O₃ 构成,形成 TiO₂ 和 Cr₂O₃ 的混和氧化层。

图 3 为合金在不同温度氧化后的表面 SEM 形貌,图 3a~3d 分别显示为合金 1050、1150、1200、1400 °C 氧化初期氧化层尚未脱落的表面形貌。可以看到,在 1050 °C 氧化初期,氧化表面出现了具有一定生长趋势的物质,已有的研究表明^[5],Ti40 合金氧化时会在表面优先形成向外生长的 V₂O₅,当氧化温度高于 700 °C 时 V₂O₅ 会熔化蒸发。在本实验中,由于氧化温度远超 V₂O₅ 的熔点,所以在优先形成 V₂O₅ 氧化物的同时 V₂O₅ 熔化蒸发,但在 1050 °C 氧化初期还可以在氧化表面观察到 V₂O₅ 蒸发后的残留的痕迹,这些残留的 V₂O₅ 应用 XRD 无法检测到,但应用 EDS 可以明显分析表面残留有 V₂O₅,其形态如图 3a 所示。当氧化温度升高到 1150 °C,表层形成的 V₂O₅ 一旦形成,迅速熔化蒸发,使得氧化表面仅剩余 TiO₂,由于氧化温度高,形成 TiO₂ 晶粒迅速长大延伸,形成完整的 TiO₂ 氧化膜,此后 TiO₂ 晶粒在继续长大的过程中受到周围晶粒晶界的限制,在晶粒内形成压应力的作用,晶内在这种压应力的作用下形成垂直于氧化膜表面的塑性流动,最终形成如图 3b 所示的具有“中脊”的多边形

表 2 不同温度氧化层脱落时间

Table 2 Peeling-off time of the oxide layer at different temperatures

Oxidation temperature/°C	Peeling-off starting	Peeling-off ending
1050	1 h	5 h
1100	1 h	5 h
1150	30 min	2 h
1200	30 min	2 h
1300	5 min	-
1400	-	5 min
1500	-	5 min

错误!



图 1 Ti40 合金 1200 °C 氧化表面宏观图

Fig.1 Macrographs of Ti40 alloys at 1200 °C: (a) surface layer at 30 min and (b) sub-surface layer at 2 h

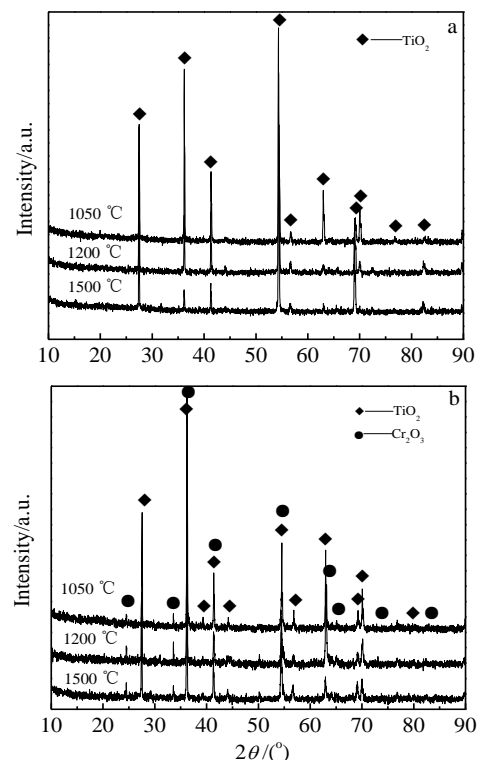


图 2 Ti40 不同氧化温度下表面氧化层脱落前和脱落后表面 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Ti40 alloys: (a) surface layer and (b) sub-surface layer

结构^[6]。随着氧化温度的继续升高,具有“中脊”型的多边形结构更加明显,同时 Si 元素的氧化物 SiO_2 呈颗粒状浮现于氧化表面(图 3c)。当氧化温度继续升高到 1400 °C 时,氧化表面 TiO_2 晶粒内垂直于氧化膜表面的塑性流动加剧,导致 TiO_2 晶粒垂直于氧化膜表面向外生长,形成以 TiO_2 晶粒晶界为底,向氧化表面的梯形晶粒生长结构,这种氧化膜生长行为使得浮凸于氧化表面的 SiO_2 晶粒脱落,并且在晶界处显示缝隙,形貌如图 3d 所示。图 3e~3h 分别显示为合金 1050、1150、1200、1400 °C 氧化层脱落后的表面形貌。可以看到,在 1050 °C/10 h 的氧化时,氧化表层脱落后,原有的氧化次表层被推至表面,形成小片状和颗粒状氧化物混和的氧化形貌, XRD 和 EDS 都可以证实,小片状氧化物是 TiO_2 , 颗粒状氧化物为 Cr_2O_3 。随着氧化温度的继续升高,表面的 TiO_2 和 Cr_2O_3 混和氧化层沿氧化表面向外延伸长大,形成较为完整的 TiO_2 和 Cr_2O_3 的混和氧化表层。

图 4 为合金 1050 °C/10 h、1200 °C/2 h、1400 °C/5 min 下外层氧化膜脱落后的剖面图,通过对比可以发现,随着氧化温度的升高,脱落后的表面氧化层厚度减小、影响区厚度变厚。这是因为随着氧化温度的升高脱落掉的氧化层变厚而导致残留在合金上的氧化层变薄,并且随着氧化温度的升高元素的扩散能力增强导致影响区急剧变厚。最终高温下合金的氧化方式就是以氧化层脱落,次表层变成氧化层,扩散区影响区增厚并逐渐被氧化成氧化层这种循环方式向基体氧化推进。

图 5 显示以氧化层和基体的界面为基准,分别向氧化表面和基体延伸不同深度的合金元素分布。可以看出从界面处向基体延伸, Ti、V、Cr 元素含量变化和文献报道的 1000 °C 以下氧化结果^[5]相似,即 Ti、V、Cr 元素含量逐渐升高,在界面处存在 1 个 V、Cr 元素的富

集层。但是和 Ti40 合金 1000 °C 以下氧化结果不同的是,这个 V、Cr 富集层会随着氧化温度的升高由氧化层和基体的界面处逐渐向基体偏移,这是因为随着氧化温度的升高,元素的扩散能力增强导致氧化影响区急剧变厚, V、Cr 元素的扩散距离也会迅速增加,造成了 V、Cr 富集层向基体偏移的结果。当经过这个富集层后, O 元素含量急剧降低到正常水平,证明了 V、Cr 元素的富集层对 O 元素向基体的扩散有阻碍作用。

3 讨论

3.1 氧化层的开裂剥落

研究表明^[7-9],氧化膜内应力是导致氧化膜开裂和剥落的主要原因。钛合金氧化过程中外层氧化膜的生长使其受切向拉应力作用,随着氧化温度的升高和氧化时间的延长,当其伴随氧化膜生长所受的切向拉应力超过氧化膜的结合强度时就会发生氧化膜的开裂剥落。

课题组前期对 Ti40 合金进行 500~1000 °C 氧化研究指出^[5], Ti40 合金氧化层在该温度范围内并不脱落,主要原因是 V_2O_5 的熔化和蒸发,使得氧化层形成一种多孔疏松结构,有效地松弛了氧化层的生长应力,从而避免了裂纹的萌生,但从本实验中可以看出, Ti40 合金在 1000~1500 °C 的氧化过程中经历了氧化膜开裂剥落。从上文分析可以看出, Ti40 在 1000~1500 °C 范围内的氧化过程中,表层氧化膜主要由金红石型 TiO_2 组成,这和 1000 °C 以下氧化相同,但由于氧化温度极高,形成的 TiO_2 晶粒在氧化过程中迅速沿氧化表面扩展长大,填补了 V_2O_5 挥发所造成的孔隙,形成完整的 TiO_2 氧化膜,随着氧化时间的延长, TiO_2 晶粒

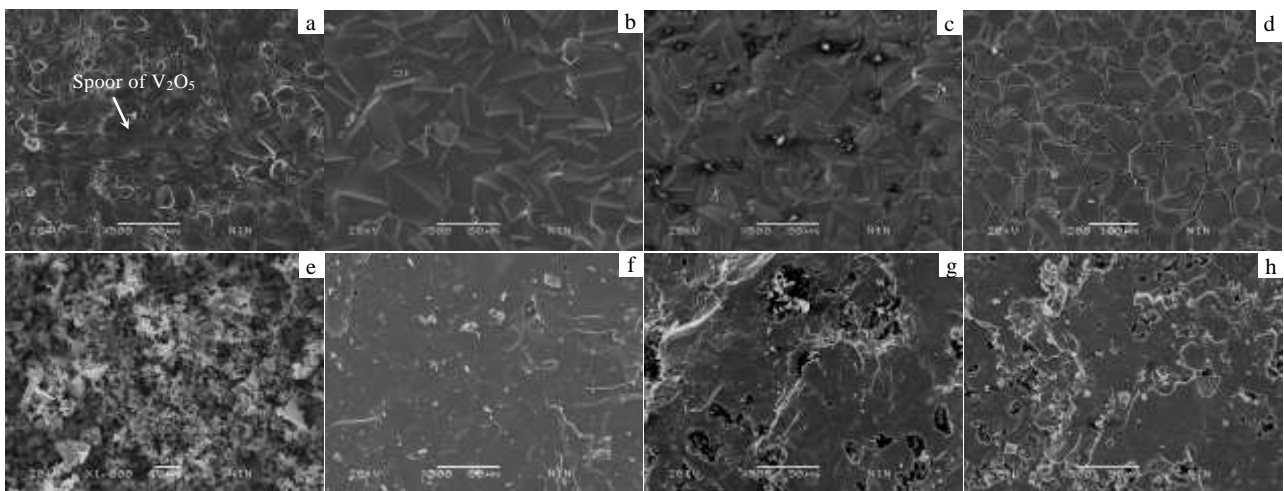


图 3 Ti40 合金不同温度下氧化膜 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of surface layer (a~d) and sub-surface layer (e~h) on Ti40 alloys: (a) 1050 °C/10 min, (b) 1150 °C/10 min, (c) 1200 °C/10 min, (d) 1400 °C/5 min, (e) 1050 °C/10 h, (f) 1150 °C/2 h, (g) 1200 °C/2 h, and (h) 1400 °C/5 min

继续长大,并受到和其相连晶粒晶界的限制,使得 TiO₂ 晶粒形成如图 3b、3c 所示的有“中脊”的形态,这种形态也反应了氧化层内部已经形成了较大的内应力,在继续的氧化过程中,这种内应力得不到释放,导致氧化层与基体的分离,这是 Ti40 合金在 1000~1500 °C 氧化过程中氧化层开裂剥落的主要原因。

3.2 Cr₂O₃ 氧化物的形成

前期对 Ti40 合金在 500~1000 °C 氧化进行研究时指出^[5], Ti40 合金表面没有形成 Cr 元素的氧化物,主要是因为 Ti40 合金中的 Cr 元素的含量没有达到形成 Cr 氧化物的临界含量。氧化过程中,表层的 Cr 元素从氧化表面向内扩散,在氧化层和基体的界面处形成 Cr 元素的富集区。而在本实验的 1000~1500 °C 氧化中, Cr 元素的富集层依然存在,其形成机制和文献^[4]报道的 500~1000 °C 氧化时相同,只是由于氧化温度高,元素扩散更为剧烈, Cr 元素的富集层更向基体推进。但相对于 500~1000 °C 氧化,本实验的氧化过程中表面氧化层出现脱落,脱落后原来处于次表层的 Cr 元素富集层被推至表面,此时氧化表面的 Cr 元素含量明显升高,

实验结果也表明在该条件下可以形成 Cr 元素的氧化物 Cr₂O₃, 此时氧化表面为 TiO₂ 和 Cr₂O₃ 的混和氧化膜。众所周知, Cr₂O₃ 是和 Al₂O₃ 相似的具有良好保护作用的稳定氧化膜,也正是因为有 Cr₂O₃ 形成,氧化膜脱落后混和氧化层反而和基体具有良好的黏附能力^[10,11],并能较好地合金的进一步氧化起保护作用。这也是为什么外氧化层脱落后,次氧化层薄而致密的原因。

3.3 Ti40 的氧化过程

从上文的实验结果和分析来看, Ti40 合金在 1000~1500 °C 温度范围内不同温度下的氧化过程基本一致,可以分为 2 个阶段,分界点是外层氧化皮的脱落,这 2 个阶段分别是外层氧化皮脱落前的快速氧化过程和氧化皮脱落后的缓慢氧化过程。外层氧化膜脱落前,首先 V₂O₅ 向外优先生长,由于实验温度高于 700 °C,生成的 V₂O₅ 会迅速熔化蒸发,其蒸发后残留的痕迹从表面 SEM 的图片中可以观察到;接下来 TiO₂ 晶粒沿氧化膜表面扩展长大填补 V₂O₅ 熔化蒸发造成的孔隙,此时表面形成完整的 TiO₂ 氧化膜;TiO₂ 晶粒在继续长大的过程中由于受晶界压应力的作用,其塑

错误!

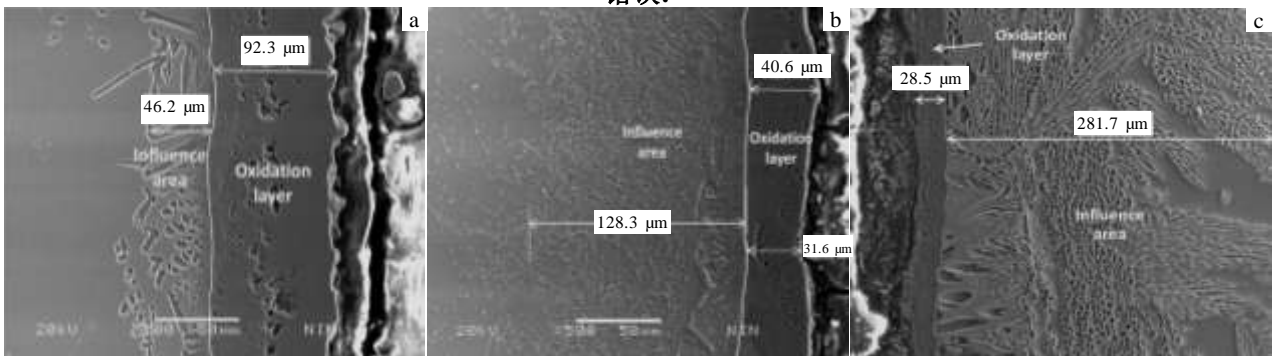


图 4 Ti40 合金在不同温度氧化过程的剖面形貌及氧化层厚度

Fig.4 SEM images of Ti40 alloys profile morphology and oxide layer thickness: (a) 1050 °C/10 h, (b) 1200 °C/2 h, and (c) 1400 °C/5 min

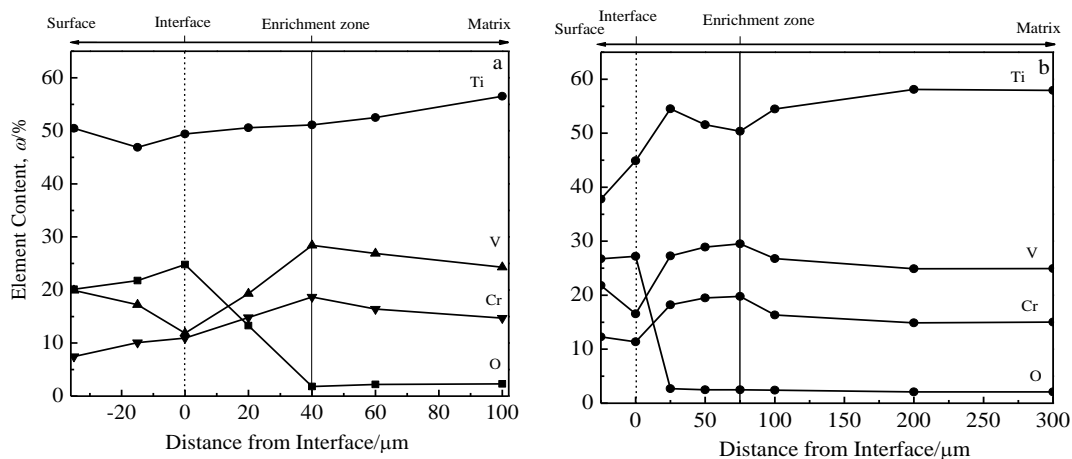


图 5 Ti40 合金氧化试样剖面元素分布图

Fig.5 EDS analysis of Ti40 alloys in profile: (a) 1200 °C/2 h and (b) 1400 °C/5 min

性流动方向垂直于氧化膜表面并使其限制在每个晶界以内,就形成了带“中脊”的特殊结构,表明此时氧化膜内已经聚集了很大的内应力;随着氧化时间的继续延长 TiO₂ 晶粒在继续的长大过程中内应力超过了氧化膜的结合强度,这时 TiO₂ 膜开始破裂,最终完全脱落,失去保护作用。

当外层氧化皮脱落后,由于次表层 Cr 元素的富集达到了形成 Cr₂O₃ 的临界浓度含量,形成了 Cr₂O₃ 和 TiO₂ 的混合层,而 Cr₂O₃ 被认为是最具抗氧化性的氧化物之一^[7],因此当外层 TiO₂ 氧化皮脱落后该混合层继而成为最外层,其致密性明显高于原来的 TiO₂ 层,抗氧化能力显著增强。同时,原来存在于氧化层和基体界面的 V、Cr 富集层依然稳定存在,此 V、Cr 富集层明显对 O 元素从表面向基体扩散有阻碍作用。因此,当 Ti40 合金氧化层脱落后,合金受表面 TiO₂、Cr₂O₃ 混和氧化膜和 V、Cr 富集层的双重保护,具有更好的抗 O 元素扩散能力。

4 结 论

1) Ti40 合金在 1000~1500 °C 的超高温氧化下由于 TiO₂ 晶粒在表面的长大,并且受晶界压应力的作用会形成一种带“中脊”的特殊结构,当其在进一步长大过程中所形成内应力大于表层氧化膜结合强度后发生了开裂剥落。

2) 脱落后的次表层形成了 TiO₂ 和 Cr₂O₃ 的混合氧化膜,大大提高了次表层的致密性,再加上新形成 V、Cr 富集层而构成的 Ti40 合金特有的致密组织形貌,能够防止氧元素进一步向基体扩散,这为 Ti40 合金的抗超高温氧化性提供了很好的保障。

参考文献 References

- [1] Huang Xu(黄旭), Cao Chunxiao(曹春晓), Ma Jimin(马济民) *et al. Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 1997(8): 11
- [2] Kneisel G. *Advances Materials & Process*[J], 1993(9): 58
- [3] Zhao Yongqing(赵永庆), Zhou Lian(周廉), Deng ju(邓炬). *Ordinance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 1999, 22(6): 19
- [4] Zhao Yongqing(赵永庆), Zhou Lian(周廉), Deng Ju(邓炬). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 1999, 19(1): 29
- [5] Huang Mingyue(黄明月). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013
- [6] Huang Xu(黄旭). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 1998
- [7] Li Meishuan(李美栓). *High Temperature Corrosion of Metals* (金属的高温腐蚀)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 396
- [8] Mi Guangbao(弭光宝), Huang Xu(黄旭), Cao Jingxia(曹京霞). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2012, 32(6): 25
- [9] Zhao Yongqing(赵永庆), Qu Henglei(曲恒磊), Zhu Kangying(朱康英) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(1): 35
- [10] Zhao Yongqing(赵永庆), Zhou Lian(周廉), Deng Ju(邓炬). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2001, 21(1): 6
- [11] Huang Xu(黄旭), Sun Fusheng(孙福生), Wang Bao(王宝) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2000, 20(3): 16

Super-high Temperature Oxidation Behavior of Ti40 Alloy

Li Xusheng^{1,2}, Mao Xiaonan², Xin Shewei², Zhao Yongqing², Li Qian², Zhou Wei², Ge Peng²

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The oxidation behaviors of Ti40 alloy in the temperature range of 1000~1500 °C were investigated. The microstructure and element evolution of the oxide surface and from surface to matrix were determined by SEM, OM, XRD and EDS. Results show that V₂O₅ evaporates and then the TiO₂ grains grow on the oxide surface. At last, the oxide film cracks and peels off due to the growth stress exceeding the oxide film strength. After the oxide layer peels-off, the sub-surface turns into the oxide surface, which is constituted of Cr₂O₃ and TiO₂, increases the density of oxide layer markedly. The new mixture oxide surface has a good ability to resist oxidation. An enrichment zone of V and Cr exists between the oxide layer and the matrix. The mixture oxide layer formed by Cr₂O₃ and TiO₂, and the enrichment zone of V and Cr elements prevent the oxygen element from diffusing after the oxide film peeling-off.

Key words: Ti40 alloy; super-high temperature oxidation; Cr₂O₃

Corresponding author: Xin Shewei, Ph. D., Professor, Titanium Alloy Institute, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: nwpu_xsw@126.com