

# 添加 Cu 对 Ti-16.28Si 合金高温抗氧化行为的影响

刘庆辉, 许晓静, 戈晓岚, 吴桂兰, 仲奕颖, 何星华, 韩天, 陈洋

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

**摘要:** 选用 Ti、Si、Cu 粉末通过高能球磨-冷压-无压烧结制备了 Ti-16.28Si 和 Ti-15.46Si-5Cu 两种合金, 并在 800, 900, 1000 °C 空气中对其进行高温氧化试验。利用 SEM、EDS 及 XRD 对烧结和氧化试样的表面及横截面形貌、物相组成进行分析, 以研究合金的氧化机制。结果表明: 两种配方试样烧结之后主要含有 Ti、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 相, 加 Cu 配方出现 Cu<sub>3</sub>Si 相; 加 Cu 后致密度升高。高温氧化 80 h 后, 氧化试样的主要物相为 TiO<sub>2</sub>, 还含有少量的 SiO<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、TiO、CuO 或 Cu<sub>2</sub>O 相。Ti-16.28Si 合金在 900 °C 时氧化膜表层基本上全是金红石 TiO<sub>2</sub>, 抗氧化性能最好, 平均氧化速度  $k^+$  值约为 0.521, 达到抗氧化等级。800 °C 下, 添加 Cu 显著改善 Ti-16.28Si 合金的抗氧化性能, 其平均氧化速度  $k^+$  值约为 0.623, 也达到抗氧化等级; 在 Cu 含量为 5%(质量分数) 时其平均氧化速度仅为 Ti-16.28Si 合金的 57.8%。但在 900 和 1000 °C 下, 添加 Cu 降低了合金的抗氧化性能。

**关键词:** 球磨; 烧结; 高温氧化; 氧化动力学; 抗氧化性能

**中图分类号:** TG146.2<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)01-0267-07

钛及钛合金作为极具发展潜力的材料, 具有非常优秀的耐腐蚀性和比强度, 被广泛应用于航天航空、汽车、军事和化学工业等领域。然而, 钛基合金的高温抗氧化性能较差, 如商业中广泛使用的 Ti6Al4V 合金的高温抗氧化性能相当差, 由钛基合金组成的压缩机叶片的最高工作温度仅约 550 °C, 很明显, 高温抗氧化性能限制了更广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。

对于 Ti-Si 合金的大量研究表明, 硅化物颗粒的存在使 Ti-Si 合金具有更高的强度、较好的力学性能、一定的抗氧化性能, 具有较好的前景。但是 Ti-Si 合金的抗氧化性能随硅含量变化大, 硅含量过高时氧化膜与基体的粘附性差, 抗氧化性能急剧下降, 可能出现灾难性氧化<sup>[4-7]</sup>。据报道, 可以通过添加其他元素来改善合金的组织, 进而提高其抗氧化性能<sup>[4-7]</sup>。例如, 史小波研究了添加金属元素 Al 对 Ti-Si 合金在 800 °C 的氧化行为的影响, 得出添加 4.9%Al(质量分数) 能够明显提高 Ti-Si 合金的抗氧化性能<sup>[8]</sup>。郭金明等人研究了 Nb-Ti-Si 基多元合金在 1250 °C 下发生的氧化行为, 发现当氧化时间为 100 h 时, 氧在硅化物中扩散导致其严重破碎, 并且在内氧化区域上出现大量的空洞与裂纹<sup>[9]</sup>。相比于 Ti 的熔点(1678 °C)和 Si 的熔点(1420 °C), Cu 元素的熔点仅有 1053 °C。添加金属元素 Cu, 可能会改善 Ti-Si 合金的压制和烧结成形性, 进而影响

合金的抗氧化性能。然而, 对于添加 Cu 元素对 Ti-Si 合金的烧结和抗氧化性能的影响研究几乎没有。本实验首先制备 Ti-Si-Cu 合金, 并在 800, 900, 1000 °C 空气环境中对其进行高温氧化试验, 初步探讨添加 Cu 元素对一种 Ti-Si 合金抗氧化性能的影响。

## 1 实验

实验原料为 Ti、Si、Cu 单质粉末, 配制 Ti-16.28Si 和 Ti-15.46Si-5Cu (质量分数) 2 种合金原始粉料以制备合金。将粉料在 QM-3SP4 型行星式球磨机中以 300 r/min 的转速球磨 48 h (球料比为 8:1)。球磨后, 粉料真空干燥 10 h。然后把粉末放入  $\Phi 30$  mm 的模具中, 再在 YB32-100 型液压机上用 550 MPa 的压力进行压制形成坯体。坯体 120 °C 真空干燥 10 h, 在 WZS-20 型双室真空烧结炉中进行无压烧结: 抽真空至  $1 \times 10^{-1}$  Pa, 调定升温的速率是 10 °C/min, 烧结工艺设定 600 °C, 2 h-800 °C, 2 h-1000 °C, 2 h-1250 °C, 2 h, 加热结束后炉冷。

将烧结好的块体材料切成 10 mm×10 mm×3 mm 大小, 打磨、抛光后进行循环氧化实验, 采用排水法测显气孔率。氧化温度为 800, 900 和 1000 °C。每隔 10 h 记为 1 个循环氧化周期, 冷却后称重, 累积总的氧化时间 80 h。通过测量试样增重随时间的变化来观

收稿日期: 2017-01-08

基金项目: 江苏大学拔尖人才基金 (1211110001); 江苏省研究生实践创新计划项目 (SJLX-0460)

作者简介: 刘庆辉, 男, 1989 年生, 硕士生, 江苏大学先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013, E-mail: qinghui0809@126.com

察其氧化动力学行为。氧化试验结束后，利用扫描电镜(SEM)及 EDS 能谱分析仪、X 射线衍射仪对烧结和氧化试样的表面及横截面形貌、物相组成进行分析，研究氧化机理。

## 2 结果与分析

### 2.1 烧结合金微观组织

图 1 是 Ti-Si-Cu 合金烧结后试样的 SEM 形貌。2 种合金表面组织均匀，均由灰色基体组织、少量深灰色条块状组织、亮白色边缘或亮白点组织组成，各个组分也分布比较均匀且没有明显的定向性。结合图 2 真空烧结试样的 XRD 分析可得，烧结之后试样主要含有 Ti、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 相，加 Cu 配方出现 Cu<sub>3</sub>Si 相。对 Ti-16.28Si 合金各区域组织结合 EDS 分析，灰色基体组织中的 Ti、Si 含量比例适当，推断其主要为 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 相；深灰色条块状组织主要含有 Ti 元素，还有较少的 Si 元素，推断为富钛的 Ti (Si) 固溶体；亮白色边缘和白色亮点状组织是 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相和钛的固溶体。对加 Cu 合金结合 EDS 分析，除了灰色基体和白色亮点状组织内含有 Cu<sub>3</sub>Si 相，以及条块状组织为富钛的 Ti (Si、Cu) 固溶体以外，其他组织组分与 Ti-16.28Si 合金类似。对比合金形貌有，Ti-15.46Si-5Cu 合金表面只有少量白色亮点组织。说明一定量的 Cu 元素可以细化晶粒，增强固溶效果，抑制钛硅化合物相的析出，提高合金的烧结质量<sup>[10-12]</sup>。另外，烧结合金表面含有不同程度的孔洞，其显气孔率分别为 7.78%和 3.03%，添加 Cu 后致密性提升。

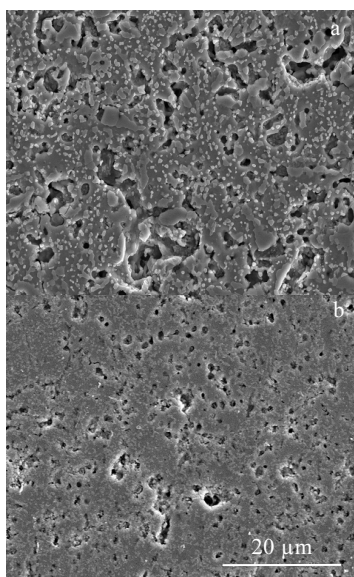


图 1 真空烧结试样的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of the vacuum sintered samples: (a) Ti-16.28Si and (b) Ti-15.46Si-5Cu

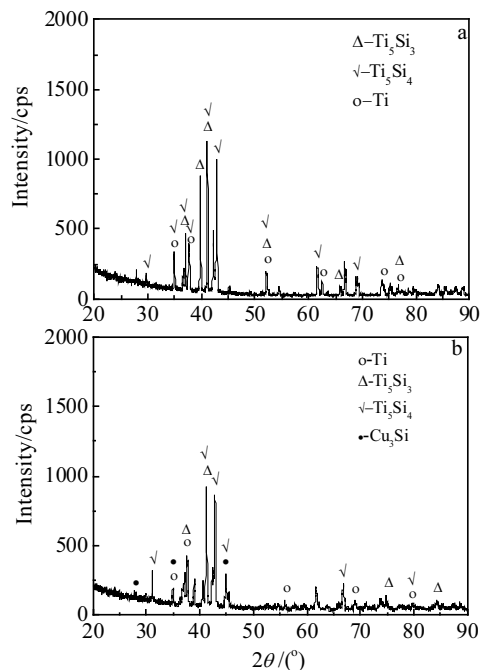


图 2 真空烧结试样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the vacuum sintered samples: (a) Ti-16.28Si and (b) Ti-15.46Si-5Cu

### 2.2 高温氧化动力学曲线及特征参数

图 3 是 2 种配方在 800, 900 和 1000 °C 下 80 h 的氧化动力学曲线，即氧化试样在单位面积上增加的重量和时间的曲线。可以看出，2 种配方不同温度下的氧化大致分为 3 个阶段，在氧化初期增重都较快，此时也就是氧化加速阶段，此时在高温作用下迅速氧化；之后进入过渡阶段，此时化学反应受阻，扩散阻力又不太大，膜继续增厚；随着氧化时间的增加，曲线趋于平缓，转变为“钝氧化”阶段，这时化学反应受阻，扩散阻力大，膜增长缓慢，符合抛物线或对数形式等氧化规律。由于氧化试验中测量时间间隔取得较大（每 10 h 测一次），无法准确描述在氧化初期时的氧化行为。对比 800, 900, 1000 °C 下氧化曲线可以得出：Ti-16.28Si 合金在 900 °C 下增重数值 (4.2 mg/cm<sup>2</sup>) 反而比 800 °C (8.6 mg/cm<sup>2</sup>) 和 1000 °C (15.6 mg/cm<sup>2</sup>) 时增重数值都小；Ti-15.46Si-5Cu 合金在从 800 到 1000 °C 中增重数值随温度升高而逐渐增大，且从 800 到 900 °C 时增重数值变化较小，而从 900 到 1000 °C 时合金增重数值明显增大。

采用重量增加法评价氧化时，平均氧化速度 ( $k^+$ ):

$$k^+ = \frac{\Delta m}{S t} \quad (1)$$

式中， $\Delta m$  是特定时间下的增重， $S$  是表面积， $t$  是时间。根据国家标准中钢、高温合金和高温防护涂层的氧

化评定等级标准（平均氧化速度  $k^+$  值为 0.1~1.0 时属于抗氧化等级）。结合表 1 得出，Ti-16.28Si 合金在 3 个温度下的平均氧化速度数值均较小，抗氧化性能较好，且在 900 °C 下抗氧化性能最佳， $k^+$  值为 0.521，达到抗氧化等级。此外，800 °C 氧化温度下，添加 Cu 显著改善 Ti-16.28Si 合金的抗氧化性能， $k^+$  值为 0.623，也达到抗氧化等级，在 Cu 含量为 5% 时其平均氧化速度仅为 Ti-16.28Si 合金的 57.8%；但在 900 和 1000 °C 的氧化温度下，添加 Cu 显著降低 Ti-16.28Si 合金的抗氧化性能。

为进一步描述合金的氧化性能，根据文献[12]知，一般钛基合金的氧化动力学可以采用下式计算：

$$q^n = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2)$$

式中， $q$  是单位面积质量增加值， $g/cm^2$ ； $n$  是金属氧化特性曲线指数； $Q$  是氧化激活能， $J/mol$ ； $T$  是氧化温度， $K$ ； $k_0$  是指数前因子； $R$  是通用气体常数。

表 1 2 种合金平均氧化速度  $k^+$

Table 1 Average speed of oxidation  $k^+$  in the alloys ( $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )

Temperature/ °C	$k^+$	
	Ti-16.28Si	Ti-15.46Si-5Cu
800	1.077	0.623
900	0.521	1.02
1000	1.95	4.498

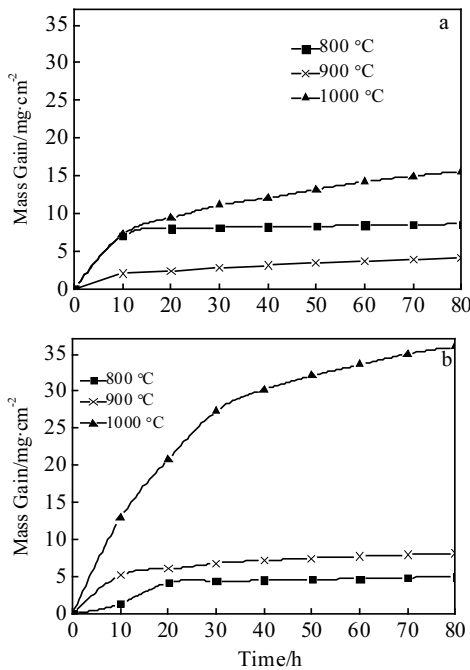


图 3 氧化动力学曲线

Fig.3 Oxidation kinetics curves of Ti-16.28Si (a) and Ti-15.46Si-5Cu (b)

根据公式 (2) 中  $\lg q - \lg t$  关系可得 80 h 的氧化曲线指数  $n$  值，计算结果见表 2。 $n$  值随温度和 Cu 含量呈一定规律性变化，Ti-16.28Si 合金的  $n$  值随温度升高先增大后降低，结合图 3 氧化动力学曲线分析，表明 Ti-16.28Si 合金的氧化曲线不符合抛物线氧化规律，而是大致上符合立方或对数等氧化规律，抗氧化性较好；而随着 Cu 的添加，温度升高时  $n$  值越来越接近 2，结合图 3 氧化动力学曲线分析，说明 Ti-15.46Si-5Cu 合金的氧化规律随温度升高逐渐趋于抛物线氧化规律，抗氧化性能下降，吻合平均氧化速度的分析。

### 2.3 高温氧化膜层结构与相组成

#### 2.3.1 相组成

图 4 是 Ti-16.28Si 和 Ti-15.46Si-5Cu 2 种合金在 800, 900 和 1000 °C 3 个温度下氧化 80 h 后表面氧化层的 XRD 分析。分析可知，对于 Ti-16.28Si 合金，800 °C 氧化后表面产物主要是  $TiO_2$  相，以及  $SiO_2$  和  $TiO$  物相；900 °C 氧化后表面产物基本上只有  $TiO_2$  相；1000 °C 氧化后表面产物主要是  $Ti_3O_5$  和  $TiO_2$  相。添加 Cu 组元后氧化层中物相组成与 Ti-16.28Si 合金类似，除  $TiO_2$ 、 $TiO$ 、 $Ti_3O_5$ 、 $SiO_2$  等物相外，出现  $Cu_2O$  或  $CuO$  氧化物。可以看出，不同温度下氧化层的物相组成有差别，主要是  $TiO_2$ ，温度进一步升高时  $TiO_2$  有转化为  $Ti_3O_5$  的趋势；表面氧化层中  $SiO_2$  相随温度升高而减少； $CuO$  和  $Cu_2O$  的含量都较少，但在 800 到 1000 °C 间，随温度升高， $CuO$  减少， $Cu_2O$  增多<sup>[10]</sup>。

#### 2.3.2 表面形貌

图 5 为 2 种配方的样品不同温度下氧化 80 h 后表面的氧化膜。可以看出，Ti-16.28Si 合金氧化 80 h 后试样的表面形成了比较致密的氧化物颗粒，颗粒尺寸分布均匀，排列紧密；随温度升高，颗粒尺寸明显变大，多棱柱状特点更加明显，其生长方向呈现出向外生长的趋势，且随温度升高棱柱状组织有局部断裂的倾向。结合 EDS 和 XRD 分析，表面氧化层物相主要为  $TiO_2$ 。添加 Cu 组元的 Ti-15.46Si-5Cu 合金低温下表面氧化物颗粒细小、排列更加紧密，氧化前期呈现出花簇状组织，随时间延长向无规则块状和多棱柱状组织转变。氧化温度进一步升高时，Ti-15.46Si-5Cu 合金在 900 °C 氧化 80 h 后呈现球棒状形态，气孔较多；而温度升高到 1000 °C 时气孔逐渐闭合，呈块状粗大晶粒状，

表 2 2 种合金的  $n$  值

Table 2 Parameters of  $n$  in the two alloys

Temperature/°C	Ti-16.28Si	Ti-15.46Si-5Cu
800	2.61	3.41
900	3.46	2.75
1000	2.47	2.13

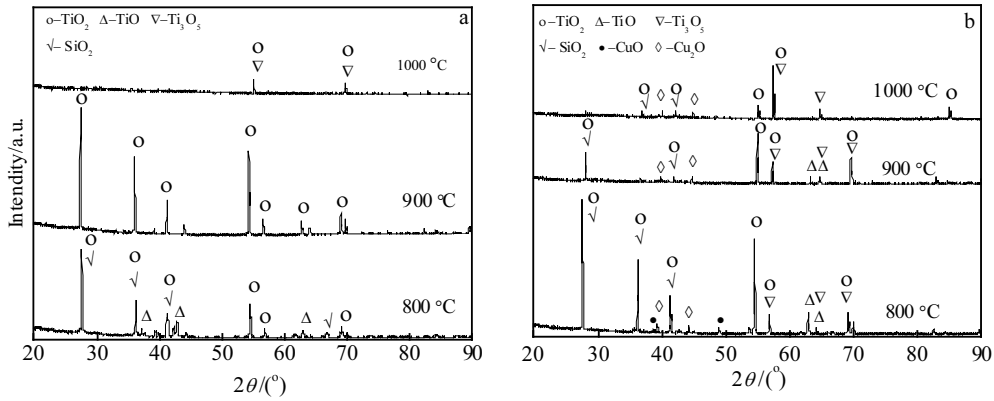


图 4 2 种合金氧化 80 h 后氧化产物的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of oxides on surface of the two alloys for 80 h: (a) Ti-16.28Si and (b) Ti-15.46Si-5Cu

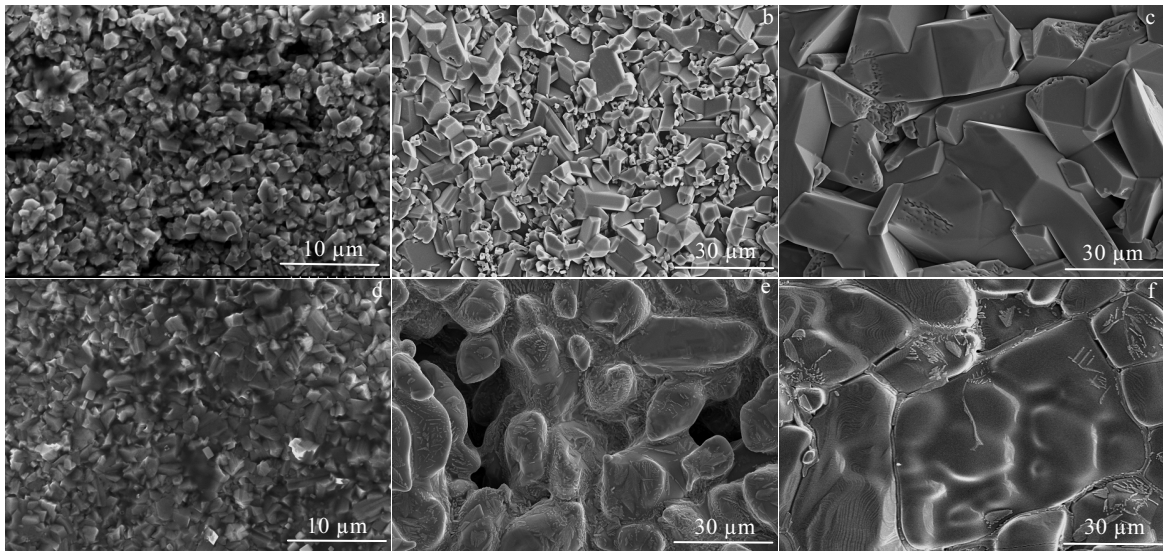


图 5 2 种合金 800, 900, 1000 °C 氧化 80 h 后的表面形貌

Fig.5 SEM morphologies of the two alloys oxidized at 800, 900, 1000 °C for 80 h: (a~c) Ti-16.28Si and (d~f) Ti-15.46Si-5Cu

且上面有白色枝晶状组织；晶界轮廓明显，在晶界处有偏聚析出物。结合 EDS 和 XRD 分析，表面除了 TiO<sub>2</sub>，白色枝晶状组织和偏聚析出物都是铜的氧化物（CuO 或 Cu<sub>2</sub>O）。

### 3 讨论

#### 3.1 Ti-16.28Si 合金在 800, 900, 1000 °C 下的抗氧化行为

根据图 6 Ti-16.28Si 合金 900 °C 氧化 80 h 后横截面形貌看出氧化膜与基体间没有裂纹，粘附性良好。氧化膜具有分层现象，表面为 TiO<sub>2</sub> 氧化层，其次为 TiO<sub>2</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 复合氧化层。结合横截面 EDS 线扫描分析：一方面，氧化初期，Ti、Si、O 等元素间反应生成钛和硅的氧化物，而氧化膜内 Si<sup>4+</sup>-O 结合能 (465

kJ/mol) 比 Ti<sup>4+</sup>-O (323 kJ/mol) 的高<sup>[13]</sup>，硅原子相对稳定，氧化起始 Ti 先被氧化；同时，在高温作用下，各元素原子活性提升，扩散速度相应提升，但在氧化动力学中 Ti 的氧化物生长速度大于 Si 的氧化物生长速度<sup>[14]</sup>，随着 Ti 不断向表面扩散而导致合金中产生元素浓度梯度，从而在 O<sub>2</sub>/MO 界面形成 Ti 的富集层，而在 MO/M 界面处会出现 Si 富集区，Si 浓度随深度出现升高-降低-升高的现象<sup>[13]</sup>；另外，根据 Wagner 理论，氧化膜截面浓度梯度的形成为原子运动提供驱动力，促使金属离子和氧离子通过氧化膜扩散传质，形成新的氧化物。从而 Ti 不断被氧化而在 O<sub>2</sub>/MO 界面形成新的氧化物 TiO<sub>2</sub>，致使表面覆盖一层致密的 TiO<sub>2</sub> 膜；同时，随着氧化时间延长，O 离子向内渗透，使得 Si 不断被氧化而形成 SiO<sub>2</sub> 层。另一方面，从图

6a 和 6b 可以看出, 在较短时间内, 由于  $\text{TiO}_2$  膜、 $\text{SiO}_2$  膜的保护性极好, 可以使氧化膜构成简单, 各氧化层中其他元素的氧化物含量少, 分层明显 (如图 6a 所示)。但是, 随着氧化时间延长, 且在循环氧化过程中氧化膜不断经过加热-冷却-加热的过程, 导致氧化膜出现裂纹、孔洞等微小缺陷, 阻挡作用减弱, 元素扩散加剧, 导致合金的氧化膜组成不断变化; 一部分 Ti 离子在扩散过程中与渗入的 O 离子化合生成  $\text{TiO}_2$  等化合物, 弥散地嵌入  $\text{SiO}_2$  氧化层中, 形成复合氧化层, 也使得分层现象减弱 (如图 6b 所示)。

由表 1 和表 2 可知, Ti-16.28Si 合金在 900 °C 时抗氧化性能最好, 而 800 和 1000 °C 时抗氧化性能比较低。结合图 4 物相分析知, 900 °C 时氧化 80 h 后试样表面基本上只有金红石型  $\text{TiO}_2$  单相, 而 800 和 1000 °C 时都含有 TiO 或  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  物相。但是由图 6 可知 900 °C 下也含有  $\text{SiO}_2$  层, 这是由于在 XRD 检测时仪器精度以及表面覆盖较厚的  $\text{TiO}_2$  而使表层下的  $\text{SiO}_2$  未被检测到。分析认为, 随温度升高, 元素扩散加剧, 在更短的时间内生成更多的氧化物  $\text{TiO}_2$ , 形成  $\text{TiO}_2$  层阻挡元素的进一步扩散。但是, 一方面, 相比温度稍低的 800 °C 氧化时, 氧化物生成速度慢, 氧化膜厚较薄, 再加上显气孔率大, 阻碍元素扩散作用相对弱; 且  $\text{SiO}_2$  比  $\text{TiO}_2$  的热膨胀系数低 40 倍, 在循环氧化中易产生较大的残余应力, 易导致微裂纹、孔洞等缺陷, 对较薄的氧化膜的完整性影响较大。另一方面, 1000 °C 高温时, 氧化物生成速度更大, 氧化膜迅速增厚; 但是温

度升高时, 钛中氧的溶解度增大, 而降低了氧在氧化物中的饱和程度, 使得高价氧化物 ( $\text{Ti}_2\text{O}$ ) 发生还原反应生成低价氧化物 ( $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}$  或  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ), 因低价氧化物的密度较大, 氧化层比容随密度提高而有所降低, 致使氧化物出现裂纹、开裂或是剥落, 氧化膜的保护作用减弱, 使钛及钛合金在 1000 °C 高温下不稳定、不抗高温氧化。而相比于 800 和 1000 °C 氧化温度下, 900 °C 时, 氧化物生成速度相对适中, 在最短时间内形成致密的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  氧化层, 更有效的阻挡元素扩散, 而此时  $\text{SiO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  的残余应力差异对外层氧化膜致密性的影响作用相对变小, 使得 900 °C 时 Ti-16.28Si 合金表现出最好的抗氧化性能。

### 3.2 Cu 的添加对 Ti-16.28Si 合金在 900 和 1000 °C 下抗氧化行为的影响

图 7 为添加 Cu 组元后合金的横截面形貌。添加 Cu 组元后, 氧化机制发生变化。根据文献[14-17]知, Ti、Si、Cu 单质的氧化激活能分别约为 122.7, 119 和 84.2 kJ/mol, 且 Cu 的氧化物 CuO 和  $\text{Cu}_2\text{O}$  的稳定性均小于  $\text{SiO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  的稳定性, 在热力学上 Cu 比 Ti、Si 较易被氧化; 氧化初期, Cu 元素首先被氧化, 其氧化物的体积比  $\text{PBR} \approx 1$ , 可形成连续的氧化膜, 阻挡 O 向内部扩散和 Ti、Si、Cu 向外扩散, 降低氧化速度; 但由于 Cu 的含量较少, 不能提供足够的 Cu 离子在表面覆盖足够致密的氧化膜, 随氧化时间延长, Ti 和 Si 参与氧化, 形成复合氧化层。分析可知, 表面均覆盖着致密的  $\text{TiO}_2$  氧化层 (氧化膜中灰色部分均为  $\text{TiO}_2$ );

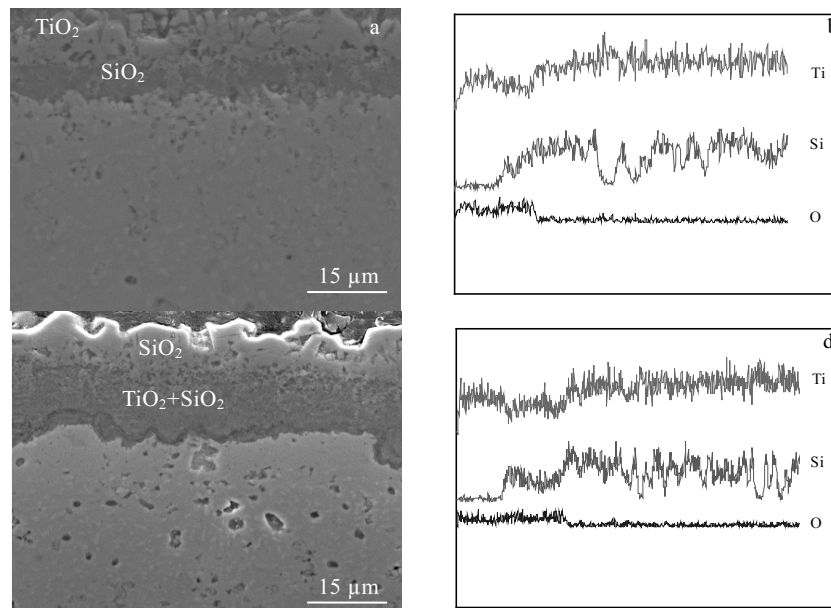


图 6 Ti-16.28Si 合金在 900 °C 下氧化 30 和 80 h 的横截面形貌及 EDS 线扫描分析

Fig.6 Cross-section morphology (a, c) and EDS line scanning (b, d) of Ti-16.28Si oxidized at 900 °C for 30 h (a, b) and 80 h (c, d)

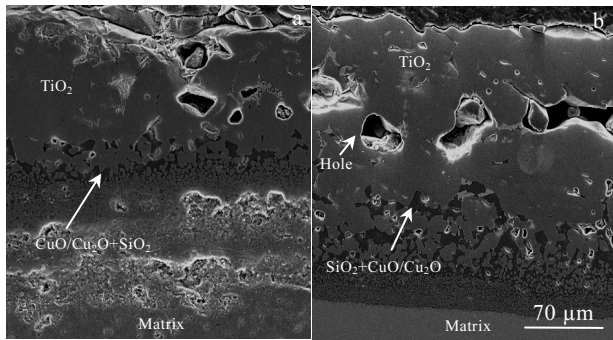


图 7 Ti-15.46Si-5Cu 在 900 和 1000 °C 氧化 80 h 横截面形貌  
Fig.7 Cross-section morphologies of Ti-15.46Si-5Cu oxidized at 900 °C (a) and 1000 °C (b) for 80 h

氧化膜内部深色组织基本上没有 Ti 元素, 为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ , 所以内层为  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  等构成的复合氧化层。

由前面分析知, 800 °C 氧化温度下, 添加 Cu 显著改善 Ti-16.28Si 合金的抗氧化性能。分析认为, 一方面, 一定量的 Cu 元素可以细化晶粒, 提高合金的烧结质量, 降低合金显气孔率, 从而减少 O 元素扩散通道, 改善抗氧化性能; 同时, 晶粒细化避免孔洞等缺陷的同时还提供更多地短路扩散通道, 促进了合金内活泼组元更快地扩散形成氧化膜, 进一步阻挡各元素内外扩散<sup>[10]</sup>。另一方面, 氧化初期合金表面形成的  $\text{CuO}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$  氧化膜可以有效阻挡 O 向内扩散, 降低氧化速度; 但是由于 Cu 的含量少, 不能提供足够的 Cu 离子在表面覆盖足够致密的氧化膜, 随着氧化时间延长, Ti 和 Si 参与氧化。同时由表 2 可以看出, 900 和 1000 °C 氧化温度下 Ti-15.46Si-5Cu 的氧化指数  $n$  值均小于 800 °C 时 Ti-16.28Si 合金的  $n$  值。分析认为, 除去显气孔率的影响外, 添加 Cu 组元后烧结合金中出现  $\text{Cu}_3\text{Si}$  相, 其熔点约 858 °C, 高温氧化时  $\text{Cu}_3\text{Si}$  相呈熔融液相, 液相既为 O、Ti、Si 和 Cu 元素扩散提供通道, 还小幅改变试样的形状, 导致微裂纹、孔洞缺陷, 进一步增大元素扩散程度, 增大氧化速度, 降低合金的抗氧化性。故在一定温度范围内表现出 Cu 元素可以提高合金的抗氧化性能, 但在 900 和 1000 °C 或者更高的氧化温度下对合金的抗氧化性能有害。

同时, 从图 7 中可以发现明显的孔洞。分析认为, 除  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  的热膨胀系数的差别可导致氧化膜内裂纹等缺陷外, 当 Ti、Cu 金属阳离子向外扩散时, 虽然新氧化物在  $\text{O}_2/\text{MO}$  界面生长, 但金属离子向外扩散在金属基体中留下相应数目的空位, 当空位浓度达到一定值时晶格收缩, 仍可间接导致氧化膜中产生应力;

当氧化周期长时, 氧化膜达到一定厚度, 冷却至室温, 由于膜中应力较大, 可能产生裂纹源; 在循环氧化过程中会产生较大的残余应力, 也会导致微裂纹、孔洞出现, 随时间长大形成大孔洞, 但是因为氧化膜完整致密, 并未脱落, 仍可以阻挡元素渗入, 但大幅降低合金抗氧化性能。

另外, 图 5 中 Ti-15.46Si-5Cu 合金 900 °C 氧化 80 h 后呈现球棒状形态, 此时 O 元素向内扩散加剧, 氧化增重明显。结合图 1 中 2 种合金烧结后表面形貌分析可得, 在 Ti-16.28Si 合金表面都存在  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  和  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  相组成的白色颗粒组织与条块状 Ti (Si) 或 Ti (Si, Cu) 固溶体, 而 Ti-15.46Si-5Cu 表面几乎没有。分析认为, Ti-Si 原子间结合力较强<sup>[13]</sup>, 使得含有  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  和  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  化合物越多其氧化激活能越大, 氧化越困难, 氧化膜生长越缓慢, 提高抗氧化性。此外还可以发现, 随氧化时间延长, 表面开始出现图 5f 所示闭合现象, 孔洞减少。这主要是因为 Ti、Cu 在向表面扩散同时也向孔洞、间隙侧壁扩散, 生成新的氧化物而填充孔洞、间隙, 进而使氧化逐渐趋于稳定阶段, 吻合氧化动力学曲线变化特点。说明, 钛硅化合物可以改善合金的抗氧化性能。

## 4 结 论

1) 2 种配方试样烧结之后主要含有 Ti、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  相, 加 Cu 配方出现  $\text{Cu}_3\text{Si}$  相。2 种配方表面组织均匀致密, 显气孔率分别为 7.78%, 3.03%, 加 Cu 配方致密性提升。一定量的 Cu 可以细化晶粒, 抑制钛硅化合物的析出, 提高合金的烧结质量。

2) Ti-16.28Si 合金在 900 °C 时抗氧化性能最好,  $k^+$  值为 0.521, 达到抗氧化等级。

3) 800 °C 下, 添加 Cu 显著改善 Ti-16.28Si 合金的抗氧化性能, 其  $k^+$  值为 0.623, 也达到抗氧化等级; 在 Cu 含量为 5% 时其平均氧化速度仅为 Ti-16.28Si 合金的 57.8%。但在 900 和 1000 °C 下,  $\text{Cu}_3\text{Si}$  相的存在使得合金的抗氧化性能有所降低。

## 参考文献 References

- [1] Huang Dinghui(黄定辉), Hong Quan(洪 权), Lu Yafeng(卢亚峰) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2012, 29(3): 1
- [2] Liu Xiubo, Wang Huaming. *Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 200: 4462
- [3] Li Xusheng(李旭升), Xin Shewei(辛社伟), Mao Xiaonan(毛小南) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2014, 31(3): 7

- [4] Huang Dinghui(黄定辉). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012: 2
- [5] Zhihong Tang, Jason J, Williams *et al. Intermetallics*[J], 2008, 16: 1118
- [6] Peng Caixia(彭彩霞), Ma Xiaoxia(马晓霞), Liang Wei(梁伟) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2007, 32(8): 59
- [7] Jiang Huiren, Wang Zhonglei, Ma Wenshuai *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18: 512
- [8] Shi Xiaobo(史小波). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Nanning: Guangxi University, 2007: 21
- [9] Guo Jinming(郭金明), Guo Xiping(郭喜平), Song Shuguang(宋曙光). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(5): 574
- [10] Su Yong(苏勇), Fu Guangyan(付广艳), Liu Qun(刘群) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 139
- [11] Lv Sijie(吕思婕). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2012: 23
- [12] Chen Dandan(陈丹丹), Yao Zhengjun(姚正军). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2011, 36(5): 42
- [13] Vojtěch Dalibor, Bártová Barbora, Kubatík Tomáš. *Materials Science and Engineering*[J], 2003, A361: 50
- [14] Li Tiefan(李铁藩). *Metal High Temperature Oxidation and Hot Corrosion*(金属高温氧化和热腐蚀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 108
- [15] Su Yong(苏勇), Fu Guangyan(付广艳), Liu Qun(刘群). *Journal of Shenyang University of Chemical Technology*(沈阳化工学院学报)[J], 2009, 23(2): 142
- [16] Wu Weilu(吴玮璐), Zhao Yongqing(赵永庆), Ma Xuedan(马雪丹) *et al. Journal of Xi'an Institute of Technology*(西安工业大学学报)[J], 2005, 25(4): 359
- [17] Fan Guang(范广), Zhang Yinli(张引莉), Sun Jiajuan(孙家娟). *Guangzhou Chemical Industry*(广州化工)[J], 2012, 40(10): 162

## Effect of Cu Addition on High Temperature Oxidation Behavior of Ti-16.28Si Alloy

Liu Qinghui, Xu Xiaojing, Ge Xiaolan, Wu Guilan, Zhong Yiyang, He Xinghua, Han Tian, Chen Yang  
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Ti-16.28Si and Ti-15.46Si-5Cu alloys were prepared by high-energy ball milling, cold-pressureless sintering using Ti, Si and Cu powder as starting materials. High temperature oxidation tests were performed at 800 °C, 900 °C, and 1000 °C in air. The surface and cross-section morphologies and phase composition of sintered and oxidized samples were investigated by SEM, EDS and XRD. The results show that two kinds of formula samples are mainly composed of Ti,  $Ti_5Si_3$  and  $Ti_5Si_4$  phases after sintering, while  $Cu_3Si$  phase appear after adding Cu. The density increases with Cu addition. The main phase of the oxidized samples for 80 h is  $TiO_2$ , with a small amount of  $SiO_2$ ,  $Ti_3O_5$ , TiO, and CuO or  $Cu_2O$  phases. Ti-16.28Si alloy possesses the best oxidation resistance at 900 °C with the single rutile  $TiO_2$  phase nearly, and it reaches antioxidant levels with  $k^+$ (0.521). At 800 °C, Cu significantly improves the oxidation resistance of Ti-16.28Si alloy and the alloy reaches antioxidant levels with  $k^+$ (0.623). Compared to Ti-16.28Si alloy, the average oxidation speed of Ti-15.46Si-5Cu is 57.8%. However, at 900 °C and 1000 °C, the oxidation resistance of Ti-16.28Si alloy declines with Cu addition.

**Key words:** ball milling; sintering; high temperature oxidation; oxidation kinetics; oxidation resistance

---

Corresponding author: Xu Xiaojing, Professor, Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: xjxu67@126.com