

Ti-Al-Mo 系钛合金高温焊缝金属的非等温氧化行为研究

樊立民¹, 郑震旦¹, 薛漫野¹, 武少杰¹, 程方杰^{1,2}

(1. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072)

(2. 天津市现代连接技术重点实验室, 天津 300072)

摘要: 研究了 Ti-Al-Mo 系钛合金熔池凝固后的高温焊缝金属在 500~1300 °C 范围内不同温度下冷却过程中的非等温氧化行为, 对比分析了空气和 CO₂ 2 种气氛环境下的氧化行为机制。采用氧化增重法、XRD、SEM 和 XPS 等分析测试手段研究了试样表面氧化程度、氧化膜形貌和物相等。结果表明: 相比空气气氛, CO₂ 气氛中试样氧化程度更低, 并且其氧化层的氧化物颗粒尺寸更小, 致密度更高。2 种气氛下氧化层主要物相均为金红石型 TiO₂, 在最表层为 (TiO₂+Al₂O₃) 混合氧化物, 并且 CO₂ 气氛下所含 Al₂O₃ 比例更高。CO₂ 气氛下的氧化层孔隙率更低, 减少了 CO₂ 向内部基体的扩散, 同时钛合金与 CO₂ 的热力学反应倾向显著低于空气, 因此钛合金在 CO₂ 环境气氛中进行焊接将具有更低的氧化倾向, CO₂ 可以作为钛合金焊缝金属冷却过程中一定温度范围内的保护气体。

关键词: Ti-Al-Mo 系钛合金; 高温焊缝金属; 气氛; 非等温氧化; 氧化行为

中图分类号: TG44; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3345-08

钛合金具有密度小、高比强度、耐高温等优异的综合性能, 是一种性能优异的装甲防护材料, 其韧度比铝合金好, 密度是装甲钢的 60%, 但强度与装甲钢相当, 钛合金装甲的防护性能比同等质量的均质钢装甲优越 30%~40%^[1-3]。目前国内外研制新一代高性能军用装甲车都大量采用了钛合金结构件, 能显著降低装甲车的质量。钛合金高温活性较强, 固态下即强烈吸收氢、氧、氮等杂质气体。在焊接过程中, 凝固后的高温焊缝容易吸收这些有害气体导致接头脆化, 故必须采取防氧化保护措施^[4,5]。装甲用钛合金焊缝大多数为空间焊缝, 其焊接防氧化保护问题更加困难, 急需探索高效稳定的大尺寸钛合金构件焊接保护工艺。

目前钛合金焊接的主要保护方式分为局部保护和整体保护 2 种。局部保护方式是在焊枪上附加保护尾罩, 它难以适用于复杂构件和空间焊缝; 整体保护方式是在充满氩气的密闭舱室中实施焊接过程, 需要复杂的全密闭式的密封舱, 难以容纳体积巨大的全钛合金结构产品, 人员进出密封舱也非常复杂, 该技术仅在乌克兰等少数国家有过工程应用。CO₂ 作为一种焊接时常用的保护气体, 密度大的特点使其对高温焊缝有更好的覆盖效果, 比热容大的特点使其对高温焊缝有较好的冷却效

果。室温状态 (25 °C, 101.325 MPa) 下, CO₂ 的密度约为空气的 1.53 倍。因此考虑采用 CO₂ 代替传统 Ar 来作为整体保护方式下的环境气氛, 利用其比重更大的特点设计非密闭式的整体保护方式, 来解决全封闭密封舱室的诸多缺点, 来进行大型钛合金构件的焊接制造。因此, 本试验对 CO₂ 作为钛合金焊接整体保护环境气氛的可行性进行研究, 主要考察钛合金高温焊缝在 CO₂ 气氛下的氧化倾向。

目前针对钛合金氧化行为的研究主要针对高温服役温度范围 (500~1000 °C) 的等温氧化过程^[6-8], 与之相比, 在焊接过程中, 焊接热循环具有冷却速率快、温度跨度范围大的特点。因此, 本研究重点针对钛合金熔池凝固后的高温焊缝金属冷却过程中的非等温氧化行为, 并将空气气氛和 CO₂ 气氛下的结果进行对比, 分析环境气氛对其氧化程度和行为机制的影响规律。

1 实验

试验材料采用 9 mm 厚的 Ti-Al-Mo 系新型钛合金板材, 供货态为等轴初生 α 相和 β 转变组织构成的双态组织, 微观组织如图 1 所示, 其化学成分见表 1。将板材加工成 20 mm×20 mm×9 mm 的方形试样, 采用 400 目

收稿日期: 2021-09-10

基金项目: 天津市科技计划项目 (18ZXJMTG00140)

作者简介: 樊立民, 男, 1995 年生, 硕士, 天津大学材料学院, 天津 300072, E-mail: flm@tju.edu.cn

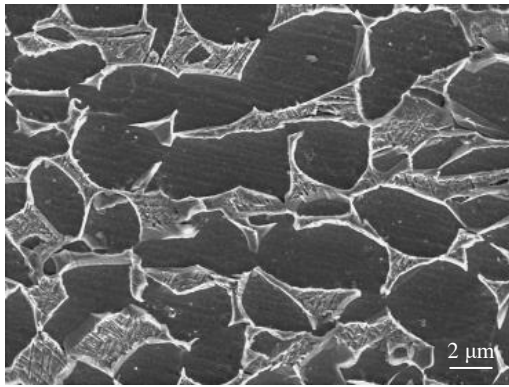


图 1 Ti-Al-Mo 系钛合金母材的 SEM 照片
Fig.1 SEM image of Ti-Al-Mo titanium alloy

表 1 母材化学成分

Table 1 Chemical compositions of base metal (ω/%)

Al	Fe	Mo	Ni	Si	V	Ti
4.66	0.025	1.75	0.006	0.12	0.42	Bal.

砂纸进行磨制，直至表面氧化膜被去除露出银白色金属光泽，磨制好的试样放入乙醇中超声清洗 40 min 后吹干备用。

试验在自行搭建的模拟焊接冷却过程的非等温氧化试验台上进行。该试验台主要包括米勒 Dynasty 700 型 TIG 焊机，气氛试验箱，红外高温计，CO₂ 气体浓度检测仪。试验过程为：采用电流为 120 A 的 TIG 电弧在试样中心位置进行 10 s 的定点加热，即燃弧时间为 10 s，切断焊接电流后仍持续吹入焊接保护气（氩气）使高温熔池不被氧化，同时采用红外高温计实时观测试样中心温度，待熔池凝固冷却至设定温度后，快速抽出支撑挡板，让试样迅速落至气氛箱中，并在气氛箱中自然冷却至室温。其中设定温度分别为 500、600、700、800、900、1000、1100、1200、300 °C，从红外高温计所得温度曲线实时读取试样落入气氛箱前一瞬间的实际转移温度

值，并保证每个试样的实际转移温度值与其设定温度值相差小于 10 °C。为了减小氧化增重试验数据测定误差，每个温度下做 3 组重复性试验取其增重平均值。

在研究钛合金在 CO₂ 气氛中的非等温氧化行为时，外部 CO₂ 气瓶通过箱体底部接口向气氛箱中持续通入 CO₂ 气体，并通过 CO₂ 浓度检测仪实时监测其浓度，保证 CO₂ 浓度高于 95%；在进行空气气氛下的对比试验时，气氛箱中无需通入气体。

氧化试样在试验前后用精度为 0.1 mg 的分析天平进行称重，采用 JSM-7800F 扫描电镜观察表面氧化层微观形貌，采用 D8 Advanced 型 XRD 衍射仪对表面氧化层进行物相分析，采用 Nexsa X 射线光电子能谱仪（XPS）对氧化物价态及含量进行分析。

2 结果与分析

2.1 宏观形貌

在空气和 CO₂ 2 种气氛中，不同温度下试样的表面氧化宏观形貌见图 2。可以发现，氧化程度随温度的升高而加剧，空气和 CO₂ 气氛下的试样表面均呈现规律性的颜色变化。

在空气气氛下，温度为 500 °C 时试样表面呈银白色金属光泽，未发生表面氧化；从 600 °C 升至 800 °C 时，试样表面依次氧化为麦黄色、淡黄色和淡蓝色；温度为 900 °C 时，试样表面被氧化为暗灰色，并且出现了少量黄褐色易脱落氧化膜，并且随着温度继续上升至 1300 °C 时，氧化膜数量逐渐增多。在 CO₂ 气氛下，温度从 500 °C 升至 700 °C 时，试样表面均呈银白色金属光泽，未发生表面氧化；当温度为 800 °C 时试样表面出现少量麦黄色氧化痕迹，并且随着温度逐渐上升至 1300 °C 时，试样表面依次氧化为蓝紫色、黄绿色和亮灰色。

钛合金表面颜色随氧化程度的增加而呈现规律性变化，这与表面氧化层厚度的变化密切相关。由于钛合金基体上生成了一定厚度的晶态氧化膜，对钛合金表面颜色进行观察时产生了“薄膜干涉”现象^[9]。可见光的某

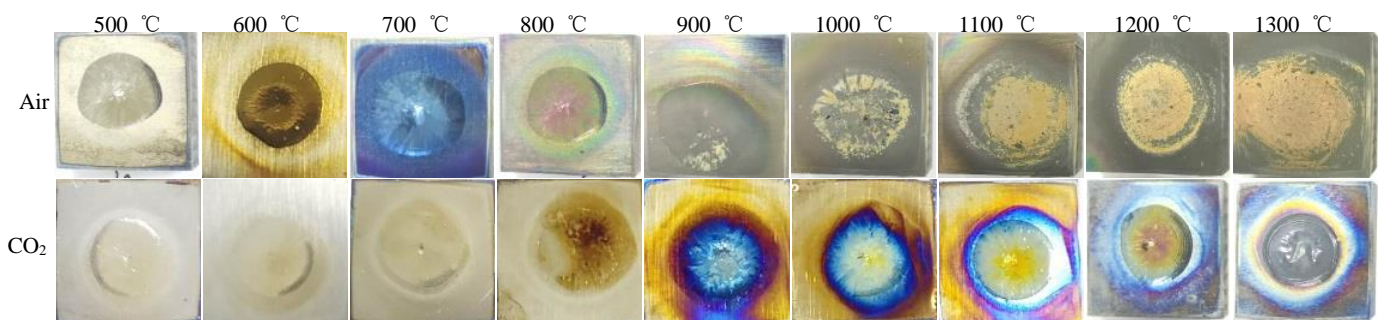


图 2 不同温度下试样在空气及 CO₂ 气氛的表面氧化宏观形貌

Fig.2 Surface oxidation macro-morphologies of samples at different temperatures in air and CO₂ atmosphere

个波段发生干涉相长或相消时, 其对应的颜色被加强或减弱, 因此最终氧化膜的颜色是不同波段可见光干涉作用下的综合结果。并且“薄膜干涉”现象对薄膜厚度具有一定的限制, 当氧化程度增大至氧化膜过厚时, 反射光线光通量减低, 表现为氧化膜灰度增大, 多呈暗灰色。

空气气氛下, 900 °C 时即出现易脱落氧化膜, 并且氧化膜厚度即增大至难以发生“薄膜干涉”现象的程度; 而 CO₂ 气氛下整个温度范围内均未出现易脱落氧化膜, “薄膜干涉”现象消失的温度为 1300 °C。因此相比空气气氛, CO₂ 气氛能显著降低钛合金氧化膜厚度。

2.2 氧化动力学分析

本试验平台下的钛合金非等温氧化行为研究区别于传统的等温氧化, 具有温度变化速率高和变化范围广的特征, 模拟的是焊接热循环条件下不同气氛中冷却的氧化过程。不同温度下的试样在 2 种气氛中经历非等温氧化过程后, 其氧化增重(质量变化-温度, $\Delta m-T$) 曲线如图 3 所示。随着温度的升高, 钛合金在 CO₂ 和空气 2 种气氛中氧化增重近似呈线性上升。对其氧化增重曲线进行线性拟合后可得, 钛合金在空气气氛中氧化增重曲线的斜率为 $4.87 \times 10^{-3} \text{ mg/}^\circ\text{C}$, 在 CO₂ 气氛中该斜率值为 $2.07 \times 10^{-3} \text{ mg/}^\circ\text{C}$, 约为空气中的 42.5%。因此与空气相比, 钛合金在 CO₂ 气氛中氧化程度随温度的升高而加剧的趋势较小, 有更小的氧化倾向。

2.3 XRD 物相分析

对 2 种气氛中不同温度下钛合金试样氧化表面进行 XRD 分析, 空气和 CO₂ 气氛下的结果分别如图 4、图 5 所示。结果表明, 试样表面主要的物相为 α -Ti 和 金红石型 TiO₂, 即主要氧化产物为金红石型 TiO₂。但由于生成的氧化膜较薄, X 射线可以透过氧化膜探测到基体 α -Ti, 因此除 TiO₂ 的衍射峰外, 衍射图谱中还存在一定强度的 α -Ti 峰。通过对比 TiO₂ 和 α -Ti 峰的相对强度变化, 可以定性分析 XRD 探测深度范围内 α -Ti 基体和 TiO₂ 氧化

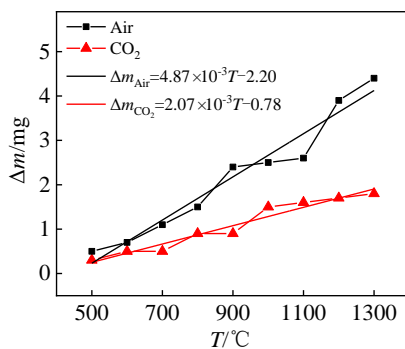


图 3 空气和 CO₂ 气氛中氧化增重-温度曲线及其拟合结果

Fig.3 Curves and its fitting results of oxidation mass gain-temperature ($\Delta m-T$) in air and CO₂ atmosphere

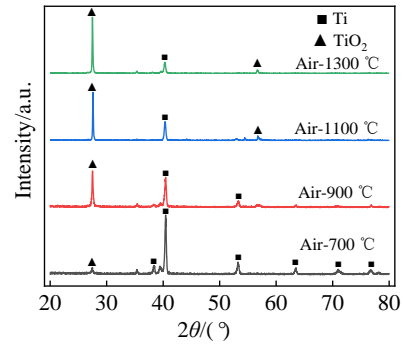


图 4 空气气氛中不同温度试样的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of samples at different temperatures in air atmosphere

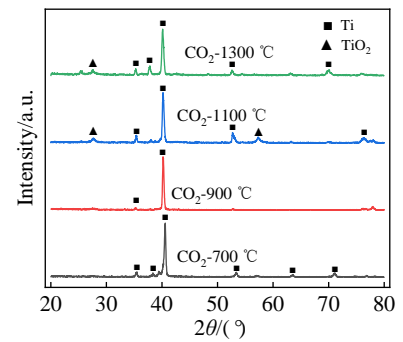


图 5 CO₂ 气氛中不同温度试样的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of samples at different temperatures in CO₂ atmosphere

膜的相对含量变化, 即氧化膜厚度的变化趋势。

对于空气气氛中的氧化试样, 氧化温度为 700 °C 时即出现了 TiO₂ 的衍射峰, 即发生了表面氧化, 生成了一定厚度的 TiO₂ 氧化膜; 随着氧化温度的升高, α -Ti 的峰相对强度逐渐降低, TiO₂ 的峰相对强度逐渐增强, 即氧化膜厚度不断增加, 试样表面氧化情况加剧。对于 CO₂ 气氛中的氧化试样, 氧化温度为 700 和 900 °C 时均未出现 TiO₂ 的衍射峰, 仅表现为 α -Ti 的单相衍射图谱, 可以认为未发生表面氧化; 氧化温度为 1100 °C 时出现了较低强度的 TiO₂ 衍射峰, 即表面生成了少量的 TiO₂ 氧化膜; 氧化温度进一步升高至 1300 °C 时, TiO₂ 峰相对强度近似不变, 即 TiO₂ 氧化膜并未明显增厚。

2.4 微观形貌

图 6 为钛合金试样在空气和 CO₂ 2 种气氛中不同温度下的微观形貌。随着温度的升高, 2 种气氛中的表面氧化物颗粒尺寸均明显增大, 即表面氧化程度增加。表面氧化物随着温度的升高其尺寸增大的同时, 也呈现出不同的形态演变。

对于空气气氛下的氧化试样, 氧化温度为 700 °C 时, 试样表面大部分区域出现颗粒状氧化物, 少部分区域未

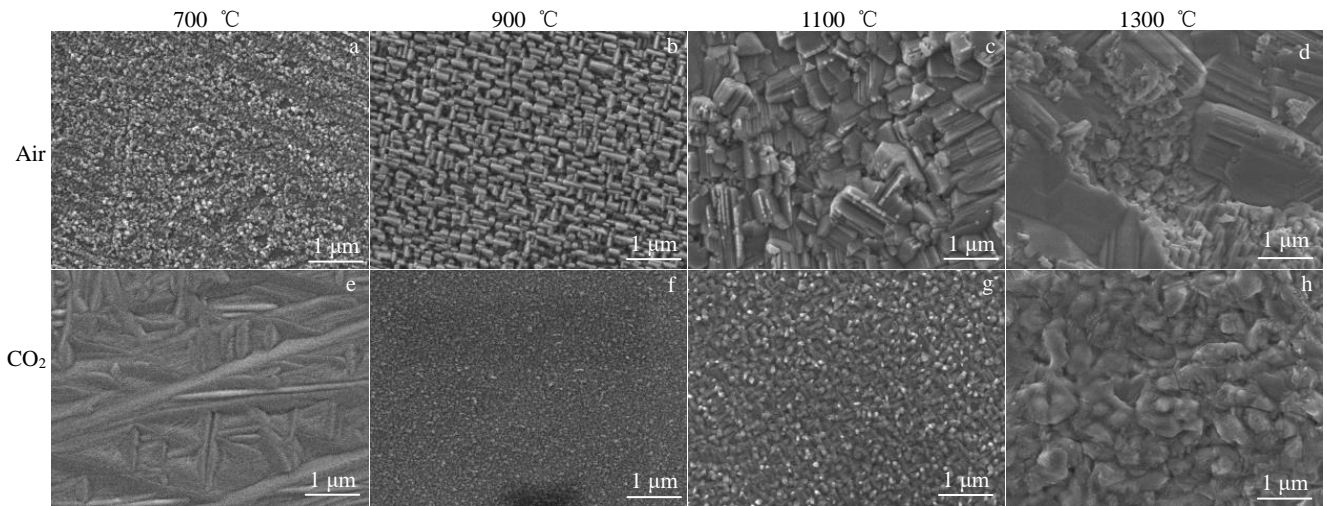


图 6 空气和 CO₂ 气氛中不同温度下试样氧化层微观形貌

Fig.6 Microstructures of the oxide layer of the samples oxidized at different temperatures in air and CO₂ atmosphere

发生氧化，保留着原始熔池凝固后的平整表面状态；900 °C 时，表面氧化物呈正交层片状且较为均匀，该种结构特点使得相邻的层片组间存在一定的孔洞，成为空气进入氧化层内部的通道；1100 °C 时，表面氧化物由均匀致密取向各异的细杆组构成，其中每个细杆组是由多个平行排列的细杆构成，并且在最外侧细杆的位置发生进一步形核长大；1300 °C 时表层氧化物结构与 1100 °C 时类似，只是细杆组发生了进一步的粗化。

对于 CO₂ 气氛下的氧化试样，氧化温度为 700 °C 时，试样表面未发生氧化，保留着熔池凝固后的原始形貌，可以观察到交错排布的细杆状马氏体的轮廓；900 °C 时，试样表面被均匀细小且致密的颗粒状氧化物所覆盖；1100 °C 时，表面氧化物形态特征为四棱柱状，分布特点为“编织状”交错分布；1300 °C 时，试样表面氧化形貌表现为尺寸较大的“岛状”氧化物相互联结，形成了凹凸不平的表面，其中未完全联结的部分之间存在一定的缝隙。

采用截线法对 CO₂ 和空气气氛中不同温度下的试样表面氧化物尺寸进行统计，结果如图 7 所示。随着温度的升高，2 种气氛下的氧化物颗粒尺寸均增大，氧化情况加剧。相同温度下，空气气氛中的试样表面氧化物颗粒尺寸均显著大于 CO₂ 气氛中的。可以认为相比空气气氛，CO₂ 气氛能显著地降低氧化物颗粒尺寸和氧化程度。

2.5 XPS 分析

选取 700 °C-空气、700 °C-CO₂、1100 °C-空气、1100 °C-CO₂ 以及打磨抛光后的母材 5 个试样进行 XPS 分析，并分别记为 A1、A2、B1、B2 和 C 试样。其中，C 试样为了去除放置时自然氧化生成的氧化膜，取刻蚀 2 min 后的数据作为表层数据；其他试样均不做处

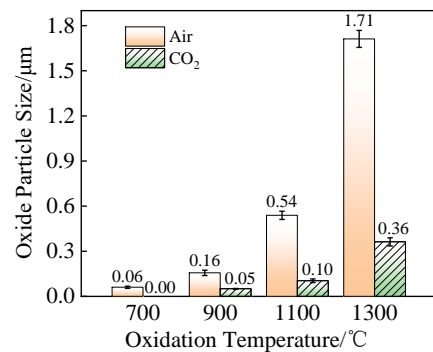


图 7 空气和 CO₂ 气氛中试样不同温度氧化物颗粒尺寸

Fig.7 Oxide particle size of the oxide layer of the samples at different temperatures in air and CO₂ atmosphere

理，测量其原始表层数据。图 8 分别为 A1、A2、B1、B2 和 C 试样的 XPS 全谱汇总以及各自的 Ti 2p 谱线分峰拟合情况。

由图 8a 可以发现，5 个试样表层主要组成元素为 Ti、O、Al 和 C，其中 C 元素主要来源于外界污染。图 8b~8f 分别为 A1、A2、B1、B2 和 C 试样的 Ti 2p 谱线及其分峰拟合情况。由于轨道和自旋耦合，2p 轨道发生能级分裂，不同化学态的 Ti 2p 轨道光电谱线均表现为双重峰，即包含 Ti 2p_{3/2} 峰和 Ti 2p_{1/2} 峰^[10]。700 °C 下 2 种气氛中非等温氧化程度均较低，A1 和 A2 试样仅包含 1 个双重峰，对应的化学态为 Ti⁴⁺，即 Ti 的氧化物为 TiO₂。1100 °C 下氧化加剧，B1 和 B2 试样均包含 2 个双重态峰，对应的化学态为 Ti⁴⁺ 和 Ti³⁺，但 Ti³⁺ 峰强均相对较弱。而 C 试样由于完全未发生氧化，表现为标准的 Ti 单质谱线。以上 5 个试样表层数据中 Ti 2p 轨道的具体分峰峰位列于表 2，Ti 元素的峰位数据基本与文献相符^[11]。

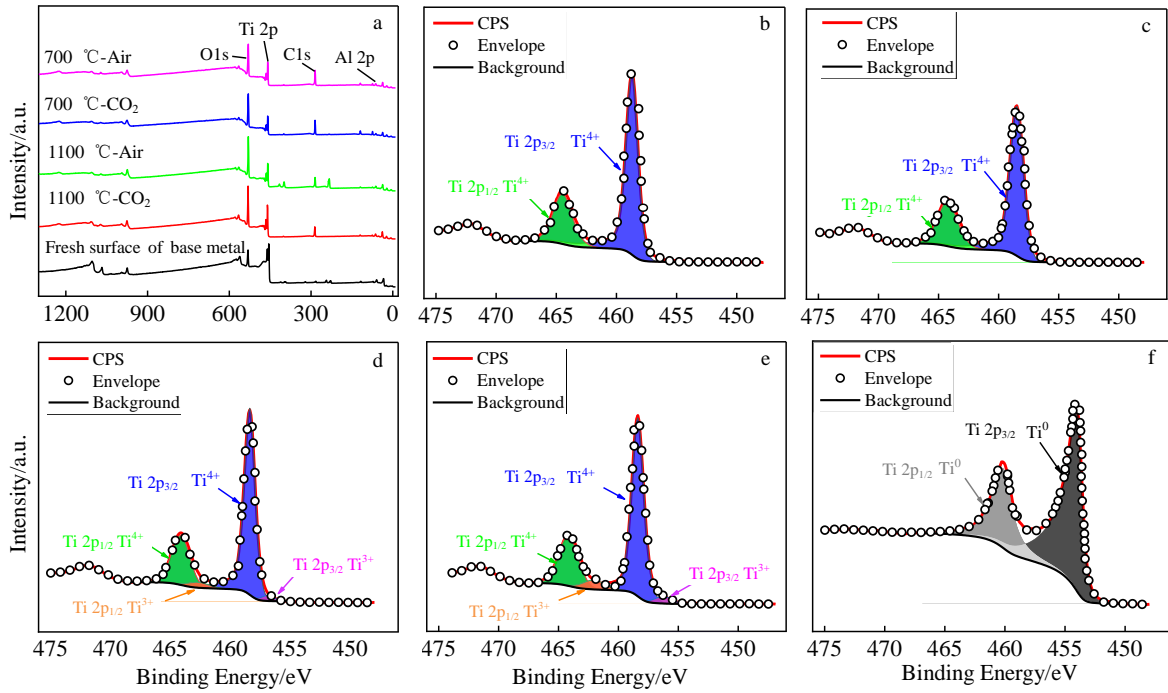


图 8 试样表层的 XPS 全谱及 Ti 2p 谱线对比

Fig.8 Comparisons of the total spectra (a) and the Ti 2p spectra (b~f) of the surface layer of samples: (b) A1, (c) A2, (d) B1, (e) B2, and (f) C

表 2 不同条件下的氧化试样表层 Ti 2p 分峰情况

Table 2 Ti 2p peaking of oxidation samples under different conditions

Sample	Double peak number	Peak position		Valence state
		Ti 2p _{3/2} /eV	Ti 2p _{1/2} /eV	
A1	1	458.69	464.42	Ti ⁴⁺
A2	1	458.48	464.23	Ti ⁴⁺
B1	2	458.87	464.13	Ti ⁴⁺
		456.82	462.69	Ti ³⁺
B2	2	458.38	464.18	Ti ⁴⁺
		456.26	462.07	Ti ³⁺
C	1	453.99	460.15	Ti ⁰

对 5 个试样的 Al 2p 谱线进行分峰拟合后发现, 在 C 试样中, Al 元素以单质态存在; 在 A1、A2、B1 和 B2 这 4 个氧化试样中, Al 元素主要以 Al³⁺氧化态存在。对于试样表层的 Ti 和 Al 这 2 种元素, 5 个试样的不同化学态及其相对含量如图 9 所示。

其中 C 试样为离子刻蚀后的新鲜母材, 完全未发生氧化, 主要由 Ti⁰ 和 Al⁰ 组成, 其中 Ti⁰ 相对含量为 91%。700 °C 下的氧化试样, A1 和 A2 试样表层主要由 Ti⁴⁺和 Al³⁺组成, 其中 A1 试样中 Ti⁴⁺含量约为 Al³⁺的 2.2 倍, 而 A2 试样中 Ti⁴⁺和 Al³⁺的含量基本持平。1100 °C 下的氧化试样, B1 和 B2 试样表层主要由 Ti⁴⁺和 Al³⁺组成, 另外均含有少量的 Ti³⁺。与 700 °C 下的试样相比, 1100 °C 下试样中 Ti⁴⁺的相对含量显著上升, Al³⁺含量下降。与空气氛围下的试样相比, CO₂ 氛围下的试样

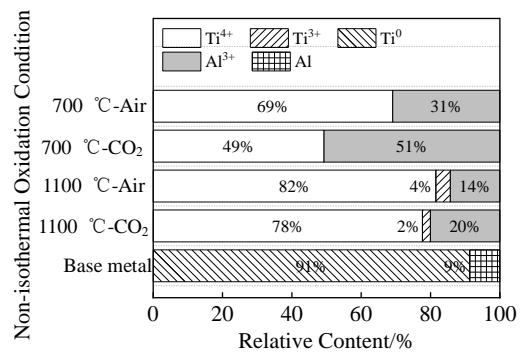


图 9 700 °C 下空气和 CO₂ 气氛中试样表层氧化态元素含量

Fig.9 Contents of oxidized elements on the surface of the samples at 700 °C in air and CO₂ atmosphere

中 Al³⁺含量更高, 并且这一趋势在 700 °C 时更加明显。

注意到, 在 XRD 结果中并未检测出 Al₂O₃, 而 XPS 结果中却显示 A1、A2、B1 和 B2 试样中均含有一定含量的 Al³⁺, 其中 A2 试样中含量高达 51%。结合 2 种表征手段的探测深度分析, XRD 的探测深度较大, 可以穿过氧化膜探测到合金基体, 而 XPS 的探测范围一般为表层 2~10 nm。因此可以认为, A1、A2、B1 和 B2 试样氧化膜整体由金红石型 TiO₂ 构成, 而氧化膜最表层是由 TiO₂ 和 Al₂O₃ 构成的混合氧化物。

研究表明, 钛合金表面氧化膜结构组成对其抗氧化

性具有决定性作用。相比于单一的 TiO₂ 氧化膜, 氧化层内部或表面出现 (TiO₂+Al₂O₃) 混合氧化物, 或者氧化层表面生成 Al₂O₃, 均能显著提高其抗氧化性, 其抗氧化性顺序为 Al₂O₃>(TiO₂+Al₂O₃)>TiO₂^[12]。相同温度下, 相比空气氛围, CO₂ 氛围下的氧化膜含有更高比例的 Al₂O₃, 在一定程度上提高了其抗氧化性, 对降低钛合金在 CO₂ 氛围中氧化倾向起到了一定作用。

3 讨论

3.1 非等温氧化机制分析

李旭升^[13]、Dai^[12]等对钛合金的等温氧化行为及机制进行了分析。钛合金在不同温度下的等温氧化过程可概括为: 500 °C 以下, 氧气分子吸附在钛合金基体晶格表面后, 与最表层的钛原子发生化学反应, 使钛表面生成一层致密、与基体结合良好的氧化薄膜, 阻止钛基体与外界氧气直接反应; 温度升高后, 氧原子和钛原子分别通过氧化膜向内和向外扩散, 来发生进一步的氧化过程。

本研究中在焊接热循环作用下, 钛合金经历的是一种特殊的非等温氧化过程。非等温氧化行为的本质是一系列非平衡的等温氧化过程的叠加结果, 但其涉及到的主要氧化过程基本相同, 分别为: (1) 钛合金与氧化性气体的直接化学反应; (2) 外界氧化性气体解离为氧原子后, 通过氧化膜向内部扩散, 在氧化膜/基体的界面处与钛合金发生氧化反应; (3) 内部钛原子通过氧化膜向表面扩散后与氧化性气体反应, 促进氧化膜进一步生长。

空气和 CO₂ 2 种气氛下的非等温氧化过程示意图如图 10 所示。上述 3 种反应过程依次对应空气气氛下的 I、II、III 过程和 CO₂ 气氛下的 IV、V、VI 过程, 具体的氧化机理及中间反应见表 3。

注意到, 在较低的温度下, 即 700 °C 的空气气氛下和 900 °C 的 CO₂ 气氛下, 仅发生氧化性气体与表层钛合金直接反应的过程, 即 I 和 IV 过程, 如图 6a、6f 所示。但与等温氧化过程相比, 反应过程不够充分, 因此未能生成完全致密的氧化薄膜。并且在空气气氛下的氧化颗粒尺寸更大, 颗粒间间隙更大, 这成为空气直接进入内部的通道, 发生进一步的直接氧化反应。而 CO₂ 气氛下的氧化物颗粒尺寸较小, 形成了较为均匀致密的氧化薄膜, 抑制了 CO₂ 直接进入内部发生的氧化反应。有研究表明^[14], 金属氧化过程中, 外部氧化性气体通过多孔性氧化膜向内扩散的过程对氧化速率和程度具有决定性作用。

图 11 为空气气氛中 1100 °C 下的氧化试样表面 SEM 形貌, 分别对其最表层氧化膜及其脱落后暴露出的次表层进行观测。

从图 11a 可以发现最表层氧化物为细杆组结构, 并且在最外侧细杆的位置观察到明显的形核现象, 证实了

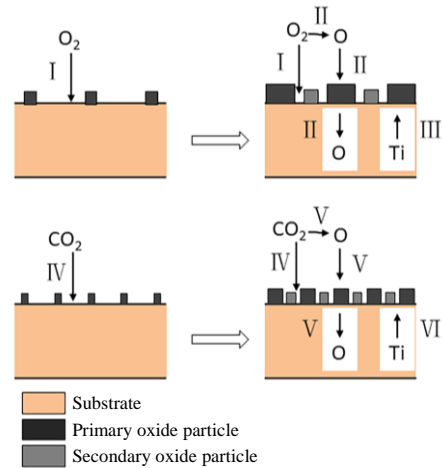


图 10 空气和 CO₂ 气氛中钛合金非等温氧化过程示意图

Fig.10 Schematic diagram of non-isothermal oxidation of titanium alloy in air and CO₂ atmosphere

表 3 空气和 CO₂ 气氛中钛合金非等温氧化行为机制

Table 3 Non-isothermal oxidation mechanism of titanium alloy in air and CO₂ atmosphere

Oxidation mechanism	Process	Intermediate reaction
(1) Direct chemical reaction	I	Ti+O ₂
	IV	Ti+CO ₂
(2) O diffuse inward	II	(O ₂ →O) & (O diffusion) & (Ti+O)
	V	(CO ₂ →O) & (O diffusion) & (Ti+O)
(3) Ti diffuse outward	III	(Ti diffusion) & (Ti+O ₂)
	VI	(Ti diffusion) & (Ti+CO ₂)

III过程的发生, 即内部 Ti 原子向外扩散后与 O₂ 反应来实现氧化物的长大。如图 11c 所示, 脱落后的次表层氧化物形貌与较低温度下的氧化物形貌类似, 均为非致密的颗粒状氧化物, 但氧化物尺寸随深度增大而减小。如图 11d 所示, 可以观察到暴露出的钛合金基体上分布着尺寸较小的稀疏氧化物颗粒, 这说明 O 原子通过外部氧化膜向内扩散后, 在基体/氧化膜界面上发生了进一步的氧化反应, 即 II 过程。针对 CO₂ 气氛, 由于整个试验温度范围内均未观察到明显易脱落的氧化膜, 因此均未能观察到明显的 V 和 VI 过程的具体形貌。因此, 相比空气气氛, CO₂ 气氛下的氧化膜孔隙率更低, 显著降低了氧化性气体向内部扩散的速率, 抑制了钛合金氧化过程的进行。

3.2 热力学分析

除了考虑氧化性气体向氧化膜内部扩散的速率外, 为了对比钛合金在 2 种气氛中的非等温氧化速率和程度, 重点对其中的 Ti 和 CO₂/O₂ 的化学反应, 以及 CO₂/O₂ 解离为 O 原子的过程进行分析。

氧化过程涉及到的化学反应随温度的吉布斯自由能变曲线如图 12 所示, 其中均以消耗 1 mol 的 Ti(s) 为标准

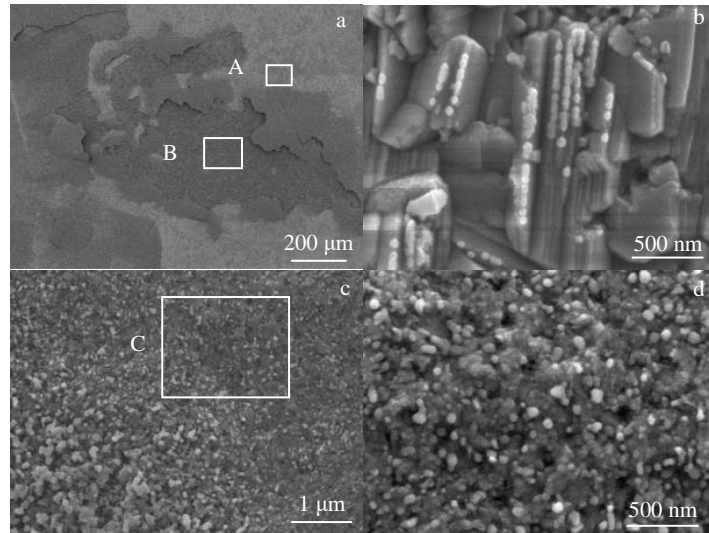


图 11 1100 °C 下空气气氛中试样氧化的 SEM 形貌

Fig.11 SEM morphologies of oxidation samples at 1100 °C in air atmosphere: (a) oxide layer; (b) position A in Fig.11a, (c) position B in Fig.11a, (d) position C in Fig.11c

对反应方程式进行方程平衡。可以发现 Ti 与 O₂ 优先发生氧化成为 TiO₂ 的反应, 这与文献中观察结果和试验结果均一致。而 Ti 和 CO₂ 的反应可认为存在 2 个温度区间, 在低温区间 (500~1000 K), Ti 与 CO₂ 反应优先生成 TiO₂ 和 C; 在高温区间 (1000~2000 K), Ti 与 CO₂ 反应优先生成 TiO₂ 和 CO。试验温度范围 (500~1300 °C) 内, Ti 与 CO₂ 反应的 ΔG 的绝对值远小于 Ti 与 O₂ 反应的 ΔG 的绝对值, 因此 CO₂ 与钛合金反应的趋势远远小于 O₂ 与钛合金反应的趋势。

CO₂ 分子包含 2 个碳氧键, 其键能为 803 kJ/mol, 分子总键能为 1606 kJ/mol; O₂ 分子包含 1 个氧氧双键, 其键能为 498 kJ/mol, 分子总键能为 498 kJ/mol。因此与 O₂ 相比, CO₂ 解离出 O 原子所需的能量也远远大于 O₂。钛合金基体与气相发生界面反应时, 气体分压达到临界值 P(d) 时, 气体分子在表面发生化学吸附, 然后气体分子活化后与基体表层原子发生化学反应^[15]。其中固体表面吸附位是一定的, 并且空气气氛中 O₂ 的浓度约为 21%, 远远大于临界值 P(d), CO₂ 环境气氛中将 CO₂ 浓度控制在 95% 以上, 在考虑反应速率时气体过量。因此在不考虑生成完整保护性氧化膜时, 空气和 CO₂ 2 种气氛中的钛合金氧化反应速率受界面反应控制。

综上, 相比空气气氛, 钛合金在 CO₂ 气氛中具有更小的氧化倾向主要是由两方面的因素造成。一方面, 钛合金在 CO₂ 气氛下的初生氧化膜, 即靠近基体的氧化层颗粒更加均匀细小且致密, 整体氧化膜结构具有更低的孔隙率, 减少了 CO₂ 进入内部的通道, 抑制了内部基体发生进一步氧化; 另一方面, 从热力学角度分析, 相比

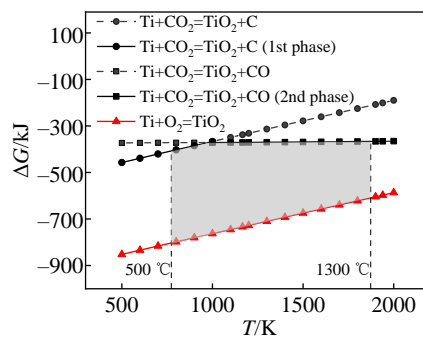


图 12 Ti 与 O₂/CO₂ 的化学反应随温度的吉布斯自由能变曲线
Fig.12 Variations of Gibbs free energy curves with temperature for the chemical reaction of Ti with O₂/CO₂

空气, 钛合金与 CO₂ 具有更小的反应倾向。因此, 钛合金在 CO₂ 环境气氛中焊接具有更小的氧化倾向, 在大型复杂钛合金构件焊接制造过程中, CO₂ 作为整体保护环境气体具有一定的可行性。利用 CO₂ 比重大的特点, 借助重力作用形成 CO₂ 环境, 为实现非全密封环境中的钛合金焊接提供了可能性。

4 结 论

1) 相比空气气氛, CO₂ 气氛中试样氧化程度更低, 并且其氧化层的氧化物颗粒尺寸更小, 致密度更高。其中空气气氛下的试样在温度达到 900 °C 时出现易脱落黄褐色氧化膜, 且随温度的升高其数量增多; CO₂ 气氛下的试样在试验温度范围内均未出现明显易脱落氧化膜。

2) 700、900、1100 和 1300 °C 时, 2 种气氛下氧化

试样氧化层主要物相均为金红石型 TiO_2 ; 其中 700 和 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下的氧化层表层为 $(\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 混合氧化物, 并且 CO_2 气氛下所含 Al_2O_3 比例更高。

3) 相比空气气氛, 钛合金在 CO_2 气氛中的氧化倾向显著降低, 这一方面是由于钛合金在 CO_2 气氛中的氧化膜孔隙率降低, 减少了 CO_2 向内扩散的通道, 抑制了内部基体的进一步氧化; 另一方面是因为钛合金与 CO_2 的反应具有更低的热力学驱动力。 CO_2 可以作为钛合金焊缝金属冷却过程中一定温度范围内的保护气体, 因此 CO_2 作为大型复杂钛合金构件焊接用整体保护的环境气体具有可行性。

参考文献 References

- [1] Li Xingyu(李兴宇), Li Fang(李芳), Mou Gang(牟刚) *et al.* *Electric Welding Machine*(电焊机)[J], 2017, 47(4): 67
- [2] Cui C, Hu B, Zhao L *et al.* *Materials and Design*[J], 2011, 32(3): 1684
- [3] Choi B H, Choi B K. *Journal of Materials Processing Technology* [J], 2008, 201(1): 526
- [4] Huang Jinchang(黄金昌). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 1997, 14(6): 26
- [5] Costa A, Miranda R, Quintino L *et al.* *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2007, 22(7): 798
- [6] Zeng Shangwu(曾尚武), Jiang Haitao(江海涛), Zhao Aimin(赵爱民). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2812
- [7] Liu Yunxi(刘运玺), Chen Wei(陈玮), Li Zhiqiang(李志强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(S1): 230
- [8] Li Xu(李旭), Peng Xiaoyan(彭小燕), Duan Yulu(段雨露) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(8): 2190
- [9] Jia Zhiqiang(贾志强), Zeng Weidong(曾卫东), Zhang Yaowu(张尧武) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 49
- [10] Berthaud M, Popa I, Chassagon R *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 164: 108 049
- [11] Liu Jie(刘杰), Xue Xiangyi(薛祥义), Yang Jieren(杨劫人). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(8): 1942
- [12] Dai J, Zhu J, Chen C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685(15): 784
- [13] 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
- [14] Wang Enhui(王恩会). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing [D]. 2019
- [15] Ma Guorong(马国荣). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014

Study on the Non-isothermal Oxidation Behavior of High Temperature Weld Metal of Ti-Al-Mo Titanium Alloy

Fan Limin¹, Zheng Zhendan¹, Xue Manye¹, Wu Shaojie¹, Cheng Fangjie^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2. Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: Non-isothermal oxidation behavior of Ti-Al-Mo titanium alloy's high temperature weld metal after molten pool solidification during cooling process at different temperatures in the range of 500~1300 $^{\circ}\text{C}$ was studied, and the oxidation mechanism in air and CO_2 atmosphere was compared and analyzed. The surface oxidation degree of the sample, the morphology and phase of the oxide layer were studied by oxidation mass gain method, XRD, SEM and XPS. The results show that the oxidation degree of the sample in CO_2 atmosphere is lower than that in air atmosphere, and the oxide particle size of the oxide layer in CO_2 atmosphere is smaller and more compact. The main phase of oxide layer in both atmospheres is rutile TiO_2 . Besides, the mixed oxide of $(\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ is observed in the surfacial layer, and the proportion of Al_2O_3 in CO_2 atmosphere is higher. The oxide layer porosity in CO_2 atmosphere is lower, which reduces the internal matrix diffusion of CO_2 . And the reaction thermodynamics inclination of the titanium alloy in CO_2 is significantly lower than that in air, so titanium alloy weld metal in the environment of CO_2 atmosphere has lower oxidation tendency. It is proved that CO_2 can be used as a protective gas in a certain temperature range during the cooling process of titanium alloy weld metal.

Key words: Ti-Al-Mo titanium alloy; high temperature weld metal; atmosphere; non-isothermal oxidation; oxidation behavior

Corresponding author: Cheng Fangjie, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China, E-mail: chfj@tju.edu.cn