

近 α 型高温钛合金富氧燃烧组织特征及形成机制研究

隋楠, 弭光宝, 曹京霞, 黄旭, 曹春晓

(中国航发北京航空材料研究院 先进钛合金航空科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 采用摩擦氧浓度实验方法点燃近 α 型 TA19 钛合金, 获得富氧条件下临界着火和扩展燃烧后的着火损伤试样, 结合扫描电子显微镜、能谱分析、透射电子显微镜和 X 射线衍射分析等手段研究燃烧产物的相组成、燃烧组织特征及形成机制。结果表明: TA19 钛合金临界着火产物主要有 TiO、Ti₃O、金红石型和锐钛矿型 TiO₂, 起始燃烧温度在 500 °C 左右; 扩展燃烧产物主要有 TiO 和金红石型 TiO₂, 结合熔凝区形成的四方结构 ZrO₂ 判断持续燃烧温度在 1170 °C 以上。从燃烧表面到钛合金基体可分为 4 个区域: 燃烧区、熔凝区、热影响区和过渡区。临界着火时在熔凝区形成富 O 的 Zr 固溶体、富 O 的 α -Ti 固溶体和富 Al/Sn/Mo 的 β 相; 在热影响区形成大量富 O 的 α -Ti 固溶体和少量富 Al/Sn/Mo 的 β 相。扩展燃烧时在熔凝区形成富 O 的 Al 固溶体, 富 O 的 Zr 固溶体, 富 O 的 α -Ti 固溶体和富 Al/Sn/Mo 的 β 相; 在热影响区形成大量富 O 的 α -Ti 固溶体和少量富 O 和 Zr 的 β 相, 两者构成致密的层状组织阻止了 O 的向内扩散, 同时也阻止了 Ti 的向外扩散。TA19 钛合金在燃烧过程中首先扩散到熔凝区界面前沿的是元素 Zr, 其次为 Al, 这与 TA15 钛合金燃烧过程中 Al 先扩散到熔凝区界面前沿有差异, 其原因可能是由于 TA19 钛合金中的 Zr 含量是 TA15 钛合金 Zr 含量的 2 倍, Zr 的活度更高。近 α 型高温钛合金的主要燃烧机理是富 O 固溶体的形成, 从组织角度, 较高的等轴相含量有利于固溶更多的 O; 从合金成分角度, 适当控制 Ti、Al、Zr 元素含量有利于获得致密的富 O 固溶体。

关键词: 近 α 型钛合金; 燃烧组织; 合金元素; 燃烧机制

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3263-13

TA19 合金是一种典型近 α 型高温钛合金, 其名义成分为 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, 具有良好的室温、高温强度, 良好的塑性、热稳定性、可焊接性能、耐腐蚀性能和抗蠕变性能, 最高长期工作温度可达 500 °C, 主要应用于航空发动机压气机盘、叶片、叶轮、机匣和飞机蒙皮、紧固件和起落架等^[1-5]。与传统 TC4 钛合金相比, TA19 钛合金具有较高的瞬时强度、高温蠕变强度和低周疲劳强度^[6]。由于钛是一种活性较高的元素, 高温下极易与氧发生反应, 其在空气中的燃点 (约 1627 °C) 低于熔点 (1668 °C), 当钛合金机匣和叶片异常刮擦或者外物碰磨时极易发生钛火, 瞬间即可烧毁整个发动机, 造成的危害巨大^[7,8]。

不同合金元素对合金的燃烧特性有着不同的影响, 国内外学者开展了大量研究工作。譬如, 通过研究氧气中合金燃烧行为, 明确了元素对着火温度和火焰温度的影响^[9]; 采用不同方法分析 Cr 对钛合金燃烧行为的影响, Cr 含量大于 10% 可改善阻燃性能, 含量达到 15%

时效果明显^[10-13]; 摩擦系数对钛合金着火温度影响较大, 在进行阻燃设计时需减小初始摩擦系数及温度系数的数值^[14]; 通过对比研究 Ti40、Ti14 等合金的阻燃性能, 讨论了 Ti40 合金中 Cr 和 V 元素向外扩散并与氧反应生成 Cr₂O₃ 和 V₂O₅, 抑制了氧的进一步扩散^[15-17], Ti14 合金中富 Cu 相包裹 Ti 相球化晶粒形成 Cu 元素富集层, 减少了钛与氧的接触^[15,16], 而 Ti17 燃烧后表层主要由单一 TiO₂ 构成, 从燃烧表面到基体没有组织突变行为^[17]。有关 TA19 钛合金的氧化行为已开展了一些研究^[6,18,19], 燃烧作为氧化过程中的一个特例, 具有比氧化过程更高的反应速率和热生成速率, 研究合金元素对合金燃烧特性的影响有助于进一步理解合金元素对燃烧行为的影响机制。因此, 本研究在前期燃烧产物分析工作基础上^[20,21] 通过提升气体流量开展富氧条件下近 α 型高温钛合金 TA19 的燃烧组织特征分析及合金元素行为对燃烧过程的影响机制研究, 为该类型高温钛合金选材提供参考, 并从合金成分角度提出改善阻燃性能的措施。

收稿日期: 2022-01-15

基金项目: 国家科技重大专项 (J2019-VIII-0003-0165); 国家自然科学基金“叶企孙”科学基金项目 (U2141222)

作者简介: 隋楠, 女, 1993 年生, 硕士, 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095, 电话: 010-62497594, E-mail: 18810952025@163.com

1 实验

实验原材料取自 TA19 钛合金盘锻件，其成分质量分数分别为 Ti: 85.5%，Al: 6.0%，Sn: 2.0%，Zr: 4.4%，Mo: 2.0%，Si: 0.1%。原始组织如图 1，初生 α 相含量为 60%，为两相区锻造和两相区热处理获得的典型等轴组织。采用线切割、钻、铣、磨等加工方法获得摩擦点火试验转子试样 (43 mm×27 mm×2 mm) 和静子试样 (126 mm×27 mm×2 mm)，分别带有 120° 顶角和 $\Phi 4$ mm 的中心孔。

采用摩擦点火试验装置点燃 TA19 钛合金静子试样，其装置原理见文献[12]。具体步骤为：首先将 TA19 钛合金静子试样固定在燃烧室的夹具上，将转子试样固定在电机带动的旋转轴上，盖好移动保护盖，开启设备的供气系统和控制系统。气流压力为 0.1~0.2 MPa，摩擦点燃时间 3 s，转子试样旋转角速度为 5000 r/min，摩擦接触压力为 0.12~0.14 MPa，转子试样和静子试样接触构成一对摩擦副，分别通入 30% 和 40% 氧浓度的空气/氧气预混气流，转子试样和静子试样持续摩擦至点燃，打开换向阀使转子与静子试样分离，关闭供气系统和控制系统，获得临界着火和扩展燃烧的着火损伤试样。

采用 Smart-lab 型 X 射线衍射分析仪分析燃烧产物的相组成，扫描角度 10°~90°，扫描速度 10°/min；采用 DK7745 型电火花线切割切取烧损试样截面 (如图 2c)，经镶样、磨样、抛光、腐蚀后制备金相试样；采用 Scios2 型双束聚焦离子束显微镜制备损伤 FIB-TEM 样品，在 Talos F200X G2 型场发射透射电镜下观察燃烧组织相结构；采用 FEI nano 450 场发射扫描电镜观察燃烧组织特征，结合能谱仪对燃烧区域进行微区成分分析和元素线扫描，对比了 TA19 钛合金临界着火和扩展燃烧时的组织特征和元素分布规律，揭示其燃烧机制。

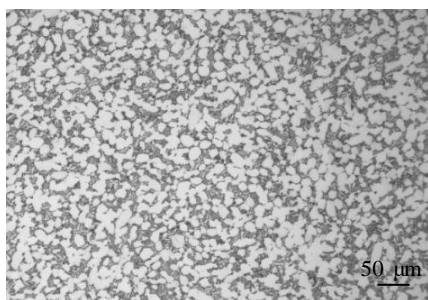


图 1 原始组织

Fig.1 Original microstructure

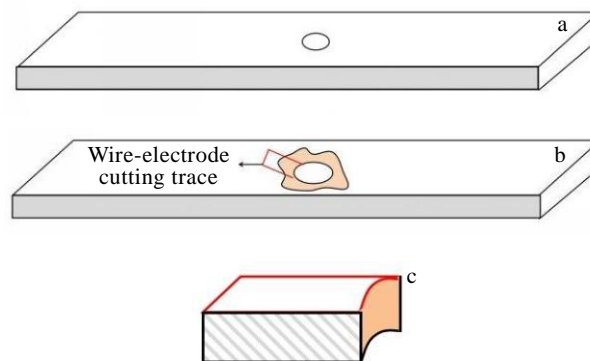


图 2 取样示意图

Fig.2 Schematic diagrams of sampling: (a) stator sample before combustion, (b) stator sample after combustion, and (c) analysis section

2 结果与讨论

2.1 燃烧产物形貌及相组成

燃烧产物宏观形貌及其相应的原位观察见图 3。燃烧产物的 X 射线衍射图谱见图 4。可见，临界着火产物 (No.1) 主要含有 35% 的立方晶系 TiO、33% 的金红石型 TiO₂、11% 锐钛矿型 TiO₂ 和 21% 的立方晶系 Ti₃O。扩展燃烧产物 (No.2) 主要含有 62% 的立方晶系 TiO 和 38% 的金红石型 TiO₂。

临界着火燃烧产物偏灰色，扩展燃烧产物偏黄色和白色。燃烧产物颜色差异与相组成有关，还与不同厚度的氧化层所导致光的干涉现象有关。锐钛矿型 TiO₂ 在 610 °C 开始转变为金红石型 TiO₂，至 915 °C 时全部转变为金红石型 TiO₂ [22]。扩展燃烧产物由金黄色 TiO 和白色 TiO₂ 组成，持续燃烧温度在 915 °C 以上。而临界着火产物中由于 Ti₃O 的形成，燃烧产物偏灰色，根据 Ti-O 相图判断起始燃烧温度在 500 °C 左右，此时锐钛矿型 TiO₂ 尚未开始转变为金红石型。

对于临界着火和扩展燃烧试样，燃烧产物均以钛的氧化物为主，氧化产物的形成依赖于金属离子的外扩散和氧离子的内扩散，而钛离子的扩散速度大于铝离子，且钛元素含量远大于铝的含量，这导致钛的活度远高于铝的活度，形成的氧化铝层很薄，易发生脱落，最终形成的燃烧产物主要为钛的氧化物。氧在钛中的溶解度超过其固溶度极限时，氧与钛优先形成亚稳相 TiO 和 Ti₃O，随着燃烧的进行，钛的各种低价氧化物会进一步与 O₂ 反应形成热力学稳定的 TiO₂，化学反应如下：

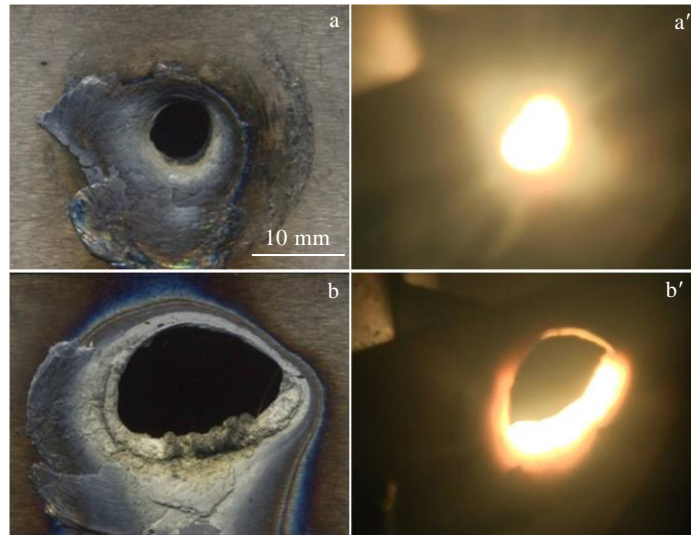


图3 燃烧产物宏观形貌及原位观察

Fig.3 Macromorphologies of combustion products: (a, a') critical ignition and (b, b') sustained combustion

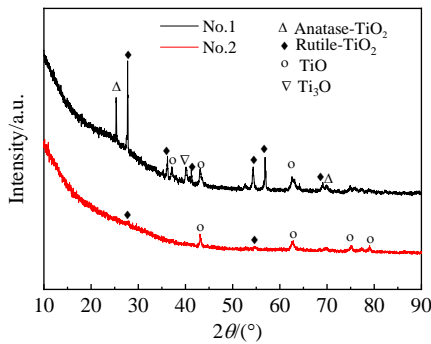
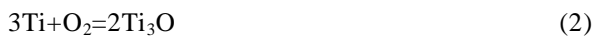


图4 燃烧产物 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of burning products



金红石型 TiO_2 是 3 种同素异形体中最为稳定的一种, 在高温下也不会转化和分解, 随着燃烧程度的加剧, 锐钛矿型 TiO_2 转变为金红石型 TiO_2 , 片状结构的金红石型 TiO_2 越来越多, 片层间结合力弱, 不能起到理想的阻氧效果, 氧通过氧化层进一步扩散到钛合金基体中在 $\alpha\text{-Ti}$ 中固溶, 同时 $\beta\text{-Ti}$ 为氧的扩散提供了通道, 促进了氧的内扩散, 生成新的化合物。

2.2 燃烧组织 SEM 和 EDS 相成分分析

2.2.1 临界着火组织

在氧浓度 30% 下获得的临界着火组织如图 5 所示, 从燃烧表面到钛合金基体可分为 4 个区域: 燃烧

区(CO)、熔凝区(FU)、热影响区(HA)和过渡区(TR)。这与 TA15 钛合金燃烧组织分区特征相同^[20], 各区组织细节见图 6。可见, CO 区表层组织较疏松为燃烧区; FU 区中有块状相析出, 呈典型的凝固组织为熔凝区; HA 区中的等轴相在热作用下明显长大直至相互接触, 为热影响区; TR 区中组织为片层组织, 说明此区域温度已超过相转变点, 为过渡区。各区 EDS 成分分析结果见表 1~表 3。

将表 1 中质量比转换为原子比可以得到 P1~P4 为 TiO_2 , P5~P6 为 Ti_3O , 这与 XRD 结果中得到的部分燃烧产物相同。O 含量(P1~P2)为 39.8%~41.6%。表 2 为临界着火组织中熔凝区(FU)的 EDS 分析结果, 其中白色的块状相(P7~P8)为富 O 的 Zr 固溶体, 固溶的 O 含量为 24.5%~25.4%, Zr 含量为 34.3%~34.4%; 等轴相(P9~P10)为富 O 的 Ti 固溶体, Ti 与 O 的原子比为 1:2, 固溶的 O 含量为 14.5%~16.5%, 致使 β 相(P11~P12)中 Al/Sn/Mo 含量较高, Al 含量达到 12.2%~12.7%。

熔凝区的明场像及对应的衍射斑点标定结果如图 7 和图 8, 能谱分析得到此区域 α 相中各元素含量平均值分别为 Ti: 85.4%, Al: 6.4%, Sn: 1.85, Zr: 4.6%, Mo: 1.9%。熔凝区至少形成 2 种电子束入射方向的 α 相 ($[101]\alpha$ 和 $[\bar{1}12]\alpha$), 同时发现有 α_2 相 (Ti_3Al) 的形成 ($[102]\alpha_2$)。在③位置(图 8c)形成 $[001]\alpha$ 晶带轴方向 α_2 的超点阵衍射斑点, 图上显示 α 和 α_2 相满足的取向关系为 $[001]\alpha // [001]\alpha_2$, $(100)\alpha // (010)\alpha_2$ 。根据近 α 型高温钛合金 α_2 相临界转变温度与 Al 含量的关系曲线^[23], 随着 Al 含量的增加, 合金 $(\alpha + \alpha_2)/\alpha$

的相转变温度提高, 且当 Al 含量为 6.5% 且转变温度低于约 830 °C 时会有 α_2 相析出。熔凝区中 Al 含量接近 6.5%, 结合燃烧区的氧化产物判断起始燃烧温度在 500 °C 左右, 为 α_2 相的析出提供了有利条件。当 Al 原子进入 α 相晶格形成固溶体后, Al 原子首先以无序状态存在, 较高的温度提高了 Al 元素的扩散系数, Al 原子扩散到一定位置, 最终形成长程有序超点阵结构。在 ④ 位置 (图 8d) 显示的取向关系为 $(011)\beta//\{001\}\alpha$, $[11\bar{1}]\beta//[\bar{1}00]\alpha$, α 和 β 相之间满足伯格取向 ($\{110\}\beta//\{001\}\alpha$, $\langle 111 \rangle\beta//\langle 110 \rangle\alpha$)。

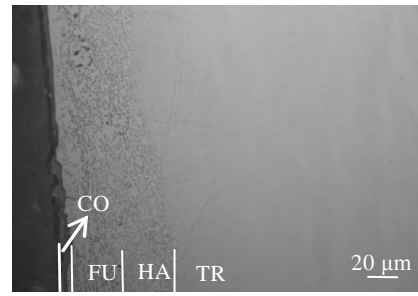


图 5 临界着火组织

Fig.5 Critical ignition microstructure

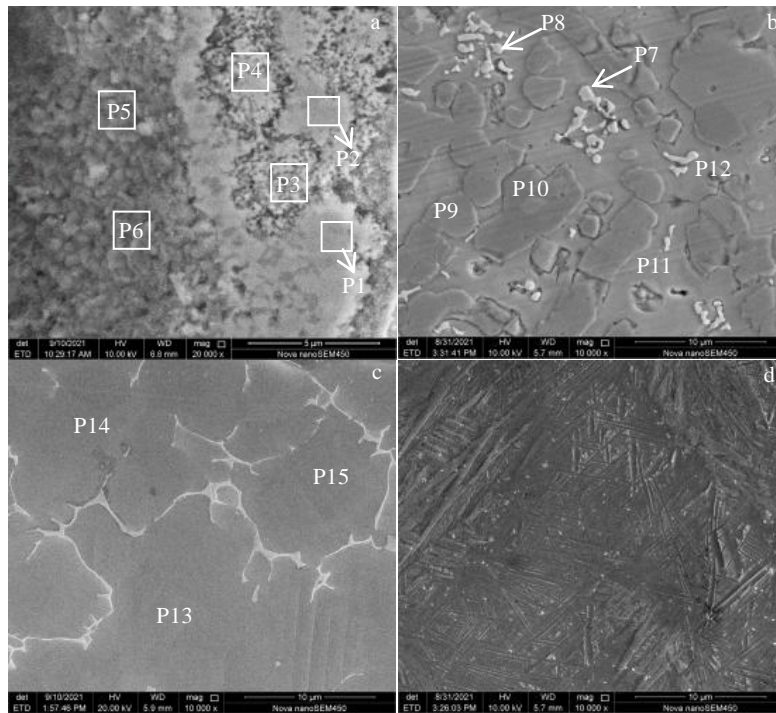


图 6 临界着火组织各区形貌

Fig.6 Morphologies of each zone of the critical ignition microstructure: (a) CO, (b) FU, (c) HA, and (d) TR

表 1 图 6a 中燃烧区(CO)P1~P6 位置 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of P1~P6 positions in combustion zone (CO) in Fig.6a ($\omega/\%$)

Position	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	O	Si
P1	60.2	-	-	-	-	39.8	-
P2	58.4	-	-	-	-	41.6	-
P3	52.6	-	-	4.7	1.9	37.7	3.1
P4	55.2	-	-	4.5	-	39.9	0.4
P5	87.3	0.5	-	-	-	10.3	1.9
P6	84.8	0.8	-	-	-	12.4	2.0

表 2 图 6b 中熔凝区(FU)P7~P12 位置 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of P7~P12 positions in fusion zone (FU) in Fig.6b ($\omega/\%$)

Position	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	O
P7	29.1	5.8	2.9	34.4	3.2	24.5
P8	30.2	5.6	2.3	34.3	2.2	25.4
P9	81.1	0.5	0.2	1.4	0.4	16.5
P10	81.2	1.5	0.6	1.5	0.7	14.5
P11	68.9	12.7	5.1	2.0	5.9	5.0
P12	68.9	12.2	4.8	2.4	5.6	5.6

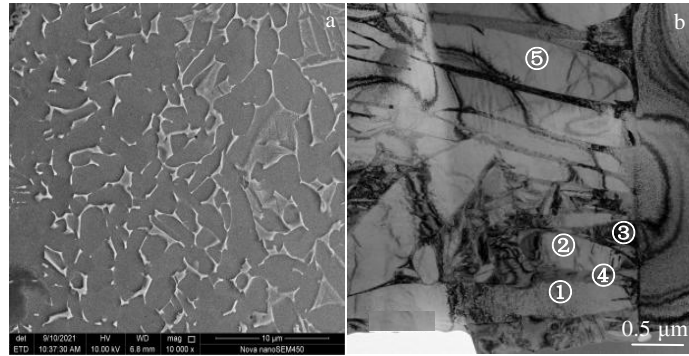


图7 熔凝区 SEM 照片及 TEM 明场像

Fig.7 SEM image (a) and TEM bright field image (b) of the fusion zone (FU)

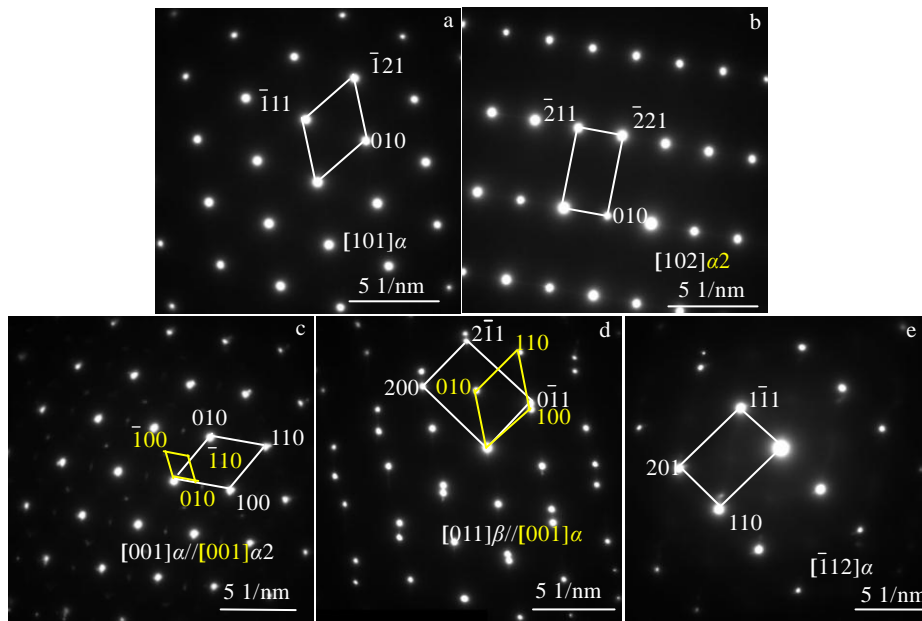


图8 图7b中熔凝区的选区电子衍射花样

Fig.8 Selected area electron diffraction patterns of the fusion zone (FU) ① (a), ② (b), ③ (c), ④ (d), and ⑤ (e) in Fig.7b

表3为临界着火组织热影响区(HA)的EDS分析结果,等轴 α 相在热作用影响下逐渐长大直至相互接触,仅留下少量的 β 相,不利于氧的扩散。等轴 α 相处Ti含量相对基体略高,Al/Sn/Mo的含量相对基体偏低,致使 β 相中Al/Sn/Mo含量较高,这与熔凝区元素分布规律结果一致。热影响区主要为 α -Ti固溶体,固溶约0%~6.7%的O。Zr扩散到熔凝区形成固溶体,Al/Sn/Mo主要扩散到熔凝区和热影响区的 β 相中富集。

2.2.2 扩展燃烧组织

在40%氧浓度下,持续燃烧获得的扩展燃烧组织见图9。从燃烧表面到钛合金基体可分为4个区域:燃烧区、熔凝区、热影响区和过渡区,与临界着火分区特征相同。扩展燃烧组织各区形貌见图10。CO区表层组织为燃烧区,相对临界着火组织较致密,部分位置燃烧区产物已脱落;FU区中有形状不规则的块状

相析出,呈现典型的高温凝固组织为熔凝区;HA区中等轴相在热作用下明显长大直至相互接触,为热影响区;TR区中组织为片层组织,说明此区域温度已超过相转变点,为过渡区。各区EDS成分分析结果见表4~表6。

表3 图6c中热影响区(HA)P13~P15位置EDS分析结果
Table 3 EDS analysis results of P13~P15 positions in heat-affected zone (HA) in Fig.6c ($\omega/\%$)

Position	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	O
P13	91.9	3.8	1.2	2.2	0.9	0
P14	86.7	2.6	1.0	2.4	0.6	6.7
P15	86.5	3.6	1.2	2.7	0.9	5.1

燃烧区（表 4）主要形成 Ti 的氧化物，O 含量为 35.3%~37.9%。熔凝区（表 5）析出少量的黑色块状相（P18~P19）为富 O 的 Al 固溶体，O 含量为 44.8%~45.3%，Al 含量为 47.8%~51.9%；少量白色的块状相（P20~P21）为富 O 的 Zr 固溶体，O 含量为 19.9%~21.6%，Zr 含量为 40.1%~42.4%；等轴相（P24~P25）为富 O 的 α -Ti 固溶体，O 含量为 15.9%~18.8%； β 相（P22~P23）中 Al/Sn/Mo 含量相对较高，Al 的含量达到 7.2%~12.5%。

熔凝区的明场像及对应区的选区电子衍射斑点标定结果见图 11 和图 12。此区域 α 相中 Al 元素含量几乎没有（0.4%~0.5%），未标定出 α_2 相，熔凝区至少形成 2 种电子束入射方向的 α 相（ $[101]\alpha$ 和 $[102]\alpha$ ）。在图 11 中③位置（图 12c）形成六方结构非平衡态 $[100]Al_2O_3$ ，空间群：P63mmc；在图 11 中④位置（图 12d）形成底心正交结构 $[100]TiAl_2O_5$ （钛酸

铝），空间群：Cccm；在图 11 中⑤位置（图 12e）形成四方结构 $[010]ZrO_2$ ，在图 11 中⑥位置（图 12f）形成四方结构 $[112]ZrO_2$ 。四方 ZrO_2 与低温单斜 ZrO_2 发生可逆相变时的相变点为 1170 °C^[24]，且熔凝区与燃烧区相邻，判断熔凝区的燃烧温度已达 1170 °C 以上。

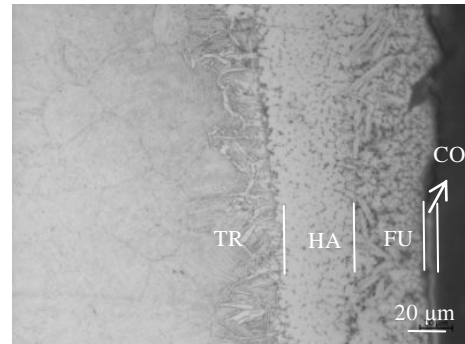


图 9 扩展燃烧组织

Fig.9 Microstructure of sustained combustion

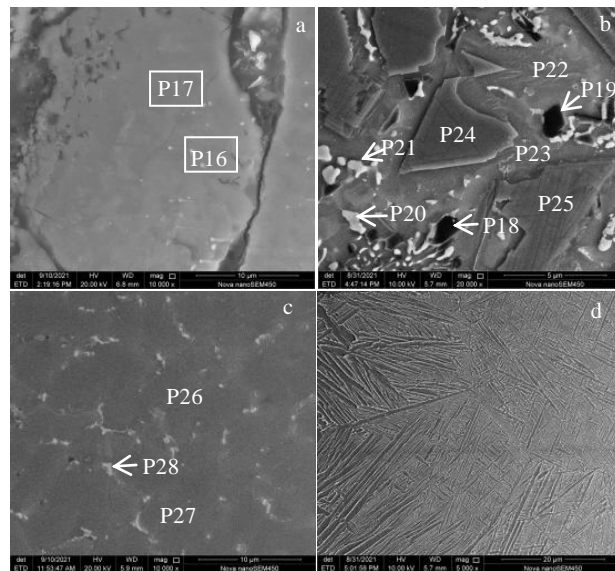


图 10 扩展燃烧组织各区形貌

Fig.10 Morphologies of each zone of the sustained combustion microstructure: (a) CO, (b) FU, (c) HA, and (d) TR

表 4 图 10a 中燃烧区(CO) P16 和 P17 位置 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis results of P16 and P17 positions in combustion zone (CO) in Fig.10a (wt%)

Position	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	O
P16	51.7	6.0	-	4.4	-	37.9
P17	54.8	6.6	-	3.4	-	35.3

热影响区（表 6）中析出极少量白色的块状相（P28）为富 Zr 和 O 的 β 相，固溶的 O 含量为 19.8%，Zr 含量为 13.6%；大量等轴相（P26~P27）为富 O 的 α -Ti 固溶体，固溶的 O 含量为 11.3%~11.8%，两者构成致密的层状组织阻止了氧的向内扩散。Zr 扩散到熔

表 5 图 10b 中熔凝区(FU) P18~P25 位置 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis results of P18~P25 positions in fusion zone (FU) in Fig.10b (wt%)

Position	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	O
P18	3.3	51.9	-	-	-	44.8
P19	3.8	47.8	-	3.0	-	45.3
P20	29.1	5.3	2.8	40.1	2.9	19.9
P21	25.6	4.9	2.5	42.4	3.1	21.6
P22	66.5	12.5	8.0	2.0	5.1	6.0
P23	73.2	7.2	2.9	3.0	1.8	11.9
P24	79.6	0.4	-	1.2	-	18.8
P25	82.4	0.5	-	1.2	-	15.9

表6 图10c中热影响区(HA) P26~P28位置EDS分析结果
 Table 6 EDS analysis results of P26~P28 positions in heat-affected zone (HA) in Fig.10c (ω/%)

Zone	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	O
P26	81.4	2.6	1.4	2.0	0.7	11.8
P27	78.9	4.3	1.6	2.7	1.2	11.3
P28	53.4	7.3	2.9	13.6	3.1	19.8

凝区形成固溶体,并在热影响区的β相中固溶,Al/Sn/Mo主要扩散到熔凝区β相中富集,少量Al以固溶体的形式析出。

热影响区的明场像及对应区的选区电子衍射斑点标定结果见图13和图14,衍射图显示为[102]α。此区域α相中Al元素含量很少(2.6%~4.3%),未标定出α2相。

图15和图16分别为过渡区明场像和对应区的选

区电子衍射花样的标定图,此图显示片层组织至少为2种电子束方向的α相([201]α和[211]α)。

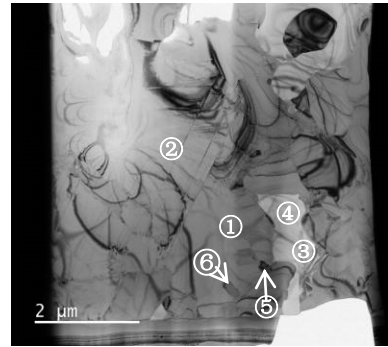


图11 熔凝区明场像

Fig.11 Bright field image of the fusion (FU) zone

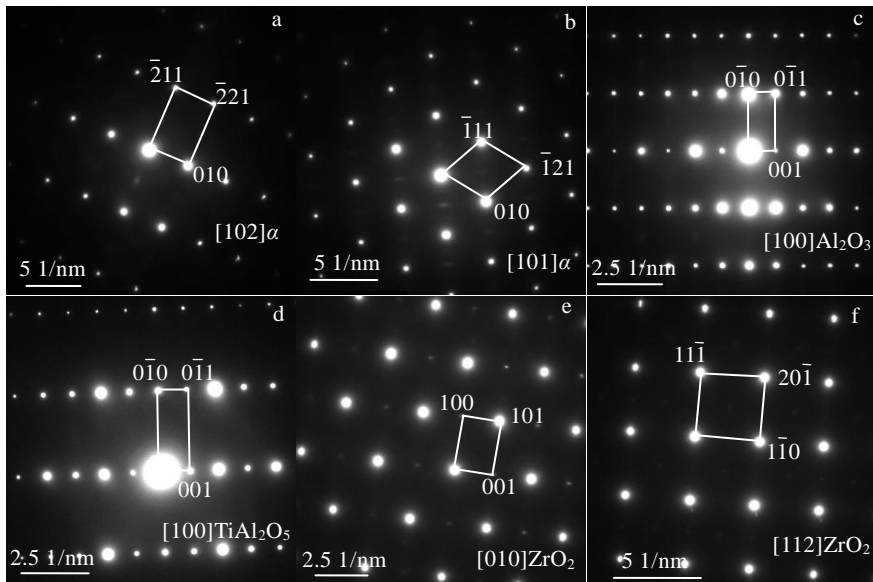


图12 图11中熔凝区选区电子衍射花样标定图

Fig.12 Calibration diagrams of selected area electron diffraction patterns of the fusion zone (FU) ①(a), ②(b), ③(c), ④(d), ⑤(e), and ⑥(f) in Fig.11

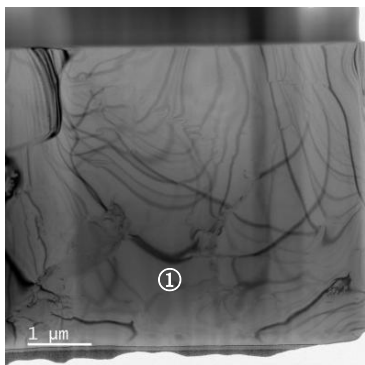


图13 热影响区明场像

Fig.13 Bright field image of the heat affected zone (HA)

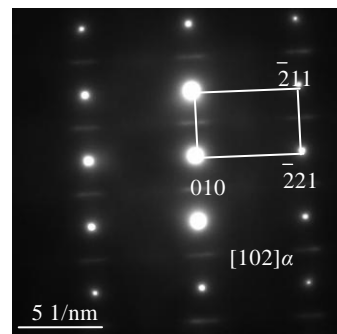


图14 图13中热影响区①区电子衍射花样标定图

Fig.14 Calibration diagram of electron diffraction pattern of the heat affected zone ① in Fig.13



图 15 过渡区明场像

Fig.15 Bright field image of the transition (TR) zone

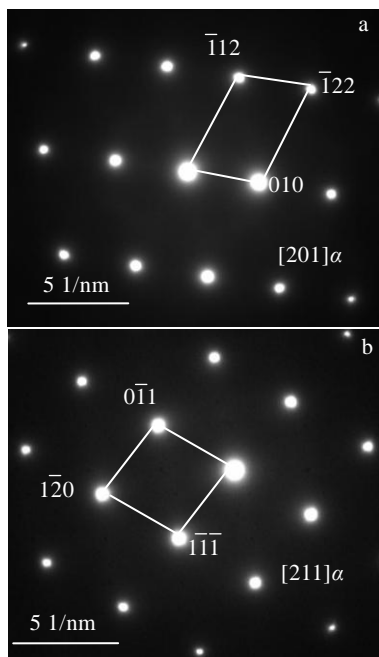


图 16 图 15 中过渡区选区电子衍射花样标定图

Fig.16 Calibration diagram of selected area electron diffraction patterns of the transition zone (TR) ① (a) and ② (b) in Fig.15

2.3 EDS 元素线扫描和微区成分分析

2.3.1 临界着火组织

对临界着火组织从熔凝区到过渡区约 110 μm 范围进行了 EDS 元素线扫描分析 (图 17), 从熔凝区到过渡区 O 含量呈现逐渐降低的趋势, Ti 含量逐渐提高, 这是由于燃烧区中氧化物的形成使熔凝区界面前沿处贫钛。各元素含量波动较小, 在熔凝区处的波动比热影响区略大, 这与熔凝区形成的富 O 的 Zr 固溶

体和富 O 的 α-Ti 固溶体有关。将燃烧区到过渡区划分为多个微小区域 (图 18), 微区 EDS 成分分析结果见表 7 和图 19。熔凝区 (P31~P35) 中 Ti: 81.4%~85.1%, Al: 5.5%~6.1%, Sn: 1.8%~2.4%, Zr: 3.6%~4.0%, Mo: 1.1%~2.5%, O: 2.3%~4.9%; 热影响区 (P36~P38) 中 Ti: 85.1%~86.0%, Al: 5.9%~6.3%, Sn: 1.9%~2.4%, Zr: 3.7%~4.4%, Mo: 1.3%~2.4%, O: 0.6%~1.1%, 过渡区 (P38~P40) 中的 O 含量为 0。

2.3.2 扩展燃烧组织

对扩展燃烧组织从熔凝区到过渡区约 170 μm 范围进行了 EDS 元素线扫描分析 (图 20), 从熔凝区到过渡区 O 含量呈现逐渐降低的趋势, Ti 含量逐渐提高, 这是由于燃烧区中氧化物的形成使熔凝区界面前沿处贫钛。各元素含量波动较大, 在熔凝区处的波动比热影响区略大, 这与熔凝区形成少量的富 O 的 Al 固溶体, 富 O 的 Zr 固溶体, 富 O 的 Ti 固溶体, 富

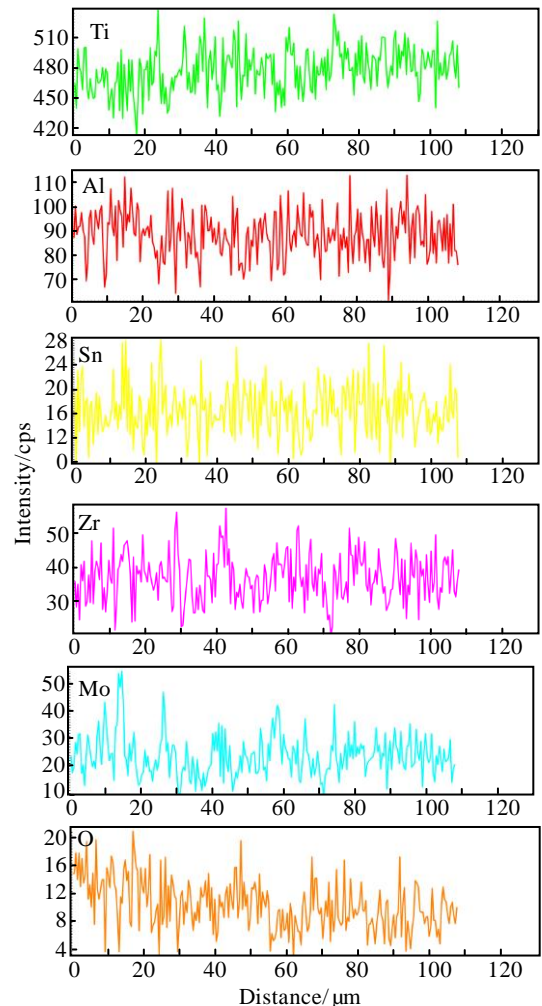


图 17 临界着火组织 EDS 元素线扫描结果

Fig.17 EDS element line scanings of critical ignition microstructure

Al/Sn/Mo 的 β 相有关。而热影响区中析出大量等轴相为富 O 的 α -Ti 固溶体, 合金元素波动较小。将燃烧区到过过渡区划分为多个微小区域(图 21), 微区 EDS 成分分析结果见表 8 和图 22。熔凝区(P41~P43)中 Ti:71.3%~76.1%, Al:3.9%~5.5%, Sn:2.0%~2.4%, Zr:2.3%~2.9%, Mo:1.5%~2.0%, O:11.4%~16.8%; 热影响区(P44~P46)中 Ti:74.1%~78.7%, Al:5.9%~6.9%, Sn:2.1%~2.5%, Zr:1.6%~2.3%, Mo:1.6%~2.3%, O:7.5%~10.0%; 过渡区(P47~P48)中的 O 含量为 2.7%~3.9%。

临界着火组织中熔凝区、热影响区和过渡区的 O 含量均低于扩展燃烧组织, 这是由于扩展燃烧时更多的 O 参与燃烧过程。过渡区中 O 含量<4%, 体现了熔凝区和热影响区中组织良好的阻氧效果, 尤其是热影响区中形成大量富 O 的 Ti 固溶体, 有利于阻止 O 向合金内部的进一步扩散。

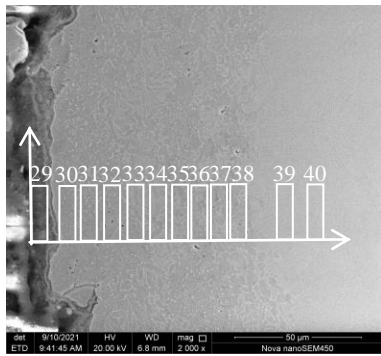


图 18 临界着火组织微小区域

Fig.18 Micro area of critical ignition microstructure

表 7 图 18 中临界着火组织微区 EDS 成分分析结果

Table 7 EDS analysis results of micro area in critical ignition microstructure in Fig.18 ($\omega/\%$)

Area	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	O	Si	Zone
P29	74.2	1.3	1.4	1.2	0	20.9	1.0	CO
P30	82.0	5.5	2.0	3.9	1.7	4.9	0	FU
P31	81.4	5.8	2.4	3.8	1.8	4.4	0.4	FU
P32	83.8	6.1	2.1	3.7	1.7	2.6	0	FU
P33	83.8	6.0	2.1	3.9	1.5	2.7	0	FU
P34	83.2	6.0	2.0	4.0	2.5	2.3	0	FU
P35	85.1	5.7	1.8	3.6	1.1	2.7	0	FU
P36	85.1	6.0	1.9	4.0	1.9	1.1	0	HA
P37	86.0	5.9	1.9	4.4	1.3	0.6	0	HA
P38	85.4	6.3	2.4	3.7	2.4	0	0	HA
P39	85.8	6.2	2.4	4.1	1.6	0	0	TR
P40	85.6	6.1	2.4	3.9	2.0	0	0	TR

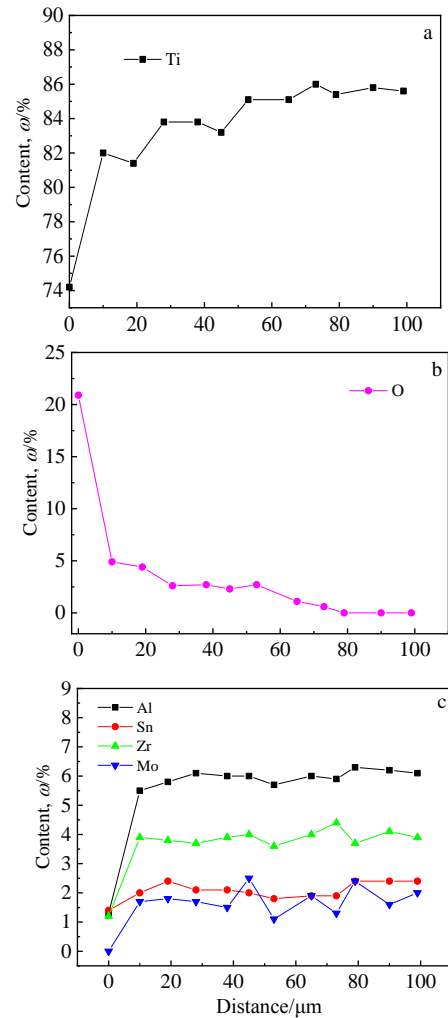


图 19 临界着火组织微区 EDS 成分分析结果

Fig.19 EDS analysis results of micro area in critical ignition microstructure: (a) Ti, (b) O, and (c) Al/Sn/Zr/Mo

2.4 燃烧机制分析

TA19 钛合金临界着火时在燃烧区主要形成 TiO、Ti₃O、金红石型和锐钛矿型 TiO₂, 随着燃烧的进行, 进一步转变为 TiO 和金红石型 TiO₂。临界着火时在熔凝区形成富 O 的 Zr 固溶体、富 O 的 α -Ti 固溶体和富 Al/Sn/Mo 的 β 相; 在热影响区形成大量富 O 的 α -Ti 固溶体和少量富 Al/Sn/Mo 的 β 相。在熔凝区和热影响区形成的富 O 的 α -Ti 固溶体和富 O 的 Zr 固溶体较好的阻止了 O 的向内扩散, 同时也阻止了 Ti 向燃烧表面的外扩散, 见图 23。

TA19 钛合金扩展燃烧时在熔凝区形成富 O 的 Al 固溶体, 富 O 的 Zr 固溶体, 富 O 的 Ti 固溶体和富 Al/Sn/Mo 的 β 相; 在热影响区形成大量富 O 的 α -Ti 固溶体和少量富 O 和 Zr 的 β 相, 两者构成致密的层

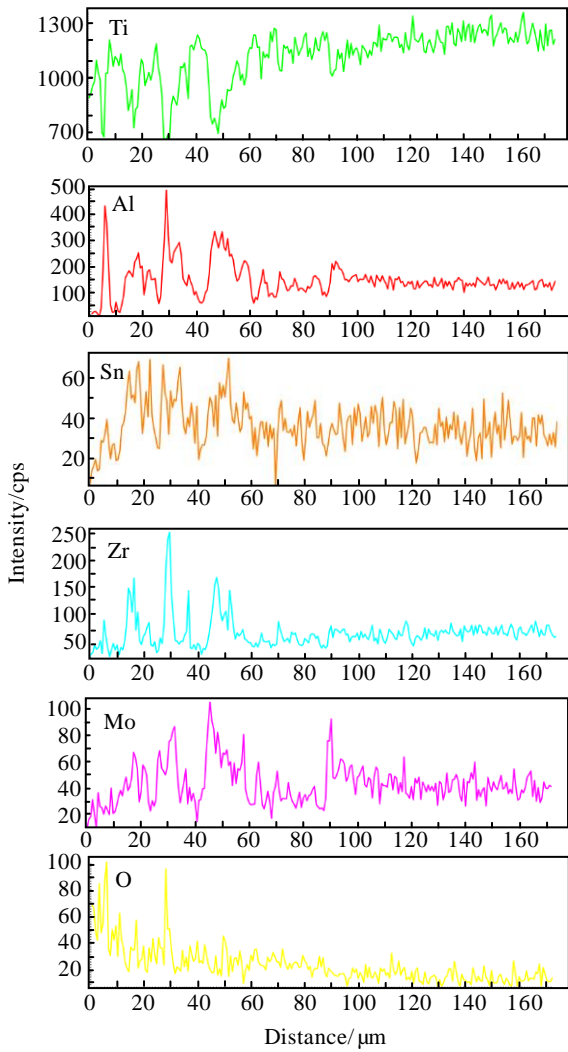


图 20 扩展燃烧组织 EDS 元素线扫描结果

Fig.20 EDS element line scanings of sustained combustion microstructure

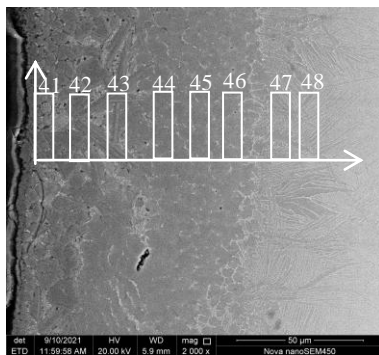


图 21 扩展燃烧组织微小区域

Fig.21 Micro area of sustained combustion microstructure

状组织阻止了 O 的向内扩散。在熔凝区和热影响区形成的富 O 的 Al 固溶体、富 O 的 Zr 固溶体和富 O 的 Ti 固溶体共同阻止了 O 向内部扩散，同时也阻止了 Ti 向燃烧表面的扩散，见图 24。结合 TA15 钛合金

表 8 图 21 中扩展燃烧组织微区 EDS 成分分析结果

Table 8 EDS analysis results of micro area in sustained combustion microstructure in Fig.21 ($\omega/\%$)

Area	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	O	Zone
P41	71.3	5.3	2.3	2.3	2.0	16.8	FU
P42	74.0	3.9	2.0	2.5	1.5	16.2	FU
P43	76.1	5.5	2.4	2.9	1.8	11.4	FU
P44	74.1	6.9	2.5	4.2	2.3	10.0	HA
P45	77.8	5.9	2.2	4.0	1.6	8.5	HA
P46	78.7	6.2	2.1	3.7	1.8	7.5	HA
P47	80.6	6.8	2.6	3.7	2.4	3.9	TR
P48	81.8	6.4	2.4	4.2	2.6	2.7	TR

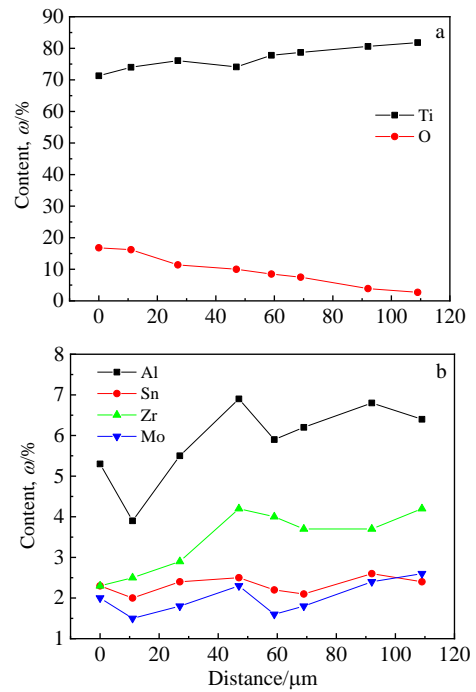


图 22 扩展燃烧组织微区 EDS 成分分析结果

Fig.22 EDS analysis results of micro area composition in sustained combustion microstructure: (a) Ti/O and (b) Al/Sn/Zr/Mo

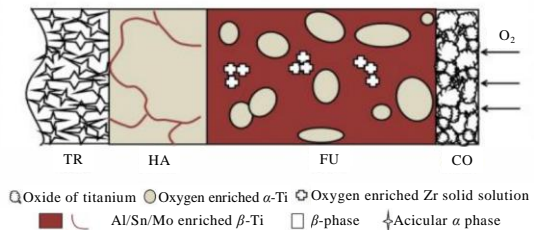


图 23 临界着火组织形成机制

Fig.23 Formation mechanism of critical ignition microstructure

的燃烧机制, 熔凝区形成的富 O 的 Al 固溶体和热影响区形成的富 O 的 Ti 固溶体共同阻止了氧向内扩散^[20]。可见近 α 型高温钛合金的主要燃烧机制是富 O 固溶体的形成。TA19 钛合金在燃烧过程中首先扩散到熔凝区界面前沿的是元素 Zr, 其次为 Al, 这与 TA15 钛合金燃烧过程中 Al 先扩散到熔凝区界面前沿有差异, 其原因可能是由于 TA19 钛合金中的 Zr 含量是 TA15 钛合金 Zr 含量的 2 倍, Zr 的活度更高。从组织角度, 较高的等轴相含量有利于固溶更多的 O; 从合金成分角度, 适当控制 Ti、Al、Zr 元素含量有利于获得致密的富 O 固溶体。

TA19 钛合金的燃烧过程如下: (1) 首先氧分子物理吸附到钛合金表面分解为氧原子, 氧原子经化学吸附变成氧离子, 固溶到钛合金基体中, 达到过饱和状态后开始形成氧化物, 在着火临界形成各种钛的低价氧化物和金红石型和锐钛矿型 TiO₂, 组织结构较疏松。随着燃烧过程的进行, 这些低价氧化物进一步氧化为热力学稳定的 TiO₂, 部分 TiO 未转变完全, 组织结构较致密。燃烧形成的金红石型的 TiO₂ 结构结合力差, 易开裂。钛离子 Ti²⁺和 Ti⁴⁺不断向外扩散与向内扩散的 O²⁻形成氧化物, 同时在熔凝区表面形成贫 Ti 层, 使熔凝区中的 Zr 含量偏多。(2) O₂ 穿过氧化层向合金内部继续输送, Ti 不断由基体扩散到燃烧表面。有研究表明^[25]Zr 元素能促进氧化物形核进而提升抗氧化性。O 首先固溶到熔凝区的 Zr 中形成富 O 的 Zr 固溶体, 在一定含量和一定温度时形成四方结构 ZrO₂。同时 O 也固溶到熔凝区和热影响区的 α-Ti 中, 使 β-Ti 中的 Al 含量增加。由 Ti、Al、Sn 和 Mo 元素的电负性可知, Sn 和 Mo 易固溶于富 Al 的 β-Ti 中。(3) 随着燃烧过程的进行, 熔凝区中部分 Zr 扩散到热影响区, Zr 和 O 固溶到热影响区的 β 相中。Al 含量在 β-Ti 中的溶解度逐渐增加, 由于 Al 在 Ti 基体中的相互作用能是负值^[26], 因此 Al 原子间具有相互吸

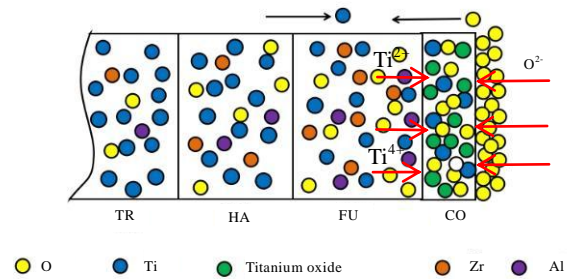


图 25 TA19 钛合金燃烧机制示意图

Fig.25 Combustion mechanism of TA19 titanium alloy

引力而逐渐靠拢, 易于聚集, 固溶 O 后形成固溶体。在一定条件下形成 Al₂O₃ 和 TiAl₂O₅ 等混合物, 机制复杂, 有待进一步研究。热影响区中的 α-Ti 逐渐长大, 可以固溶更多的 O。(4) 熔凝区和热影响区中富 O 固溶体阻止了 O 的内扩散, 同时也阻止了 Ti 的外扩散。过渡区中 O 含量很少, 在高温作用下转变为片层组织, 随着燃烧过程的进行, 片层尺寸增加。

3 结论

1) TA19 钛合金的临界着火产物主要有 TiO 和 Ti₃O、金红石型和锐钛矿型 TiO₂, 起始燃烧温度在 500 °C 左右; 扩展燃烧产物主要含有 TiO 和金红石型 TiO₂, 结合熔凝区四方 ZrO₂ 的形成判断持续燃烧温度在 1170 °C 以上。

2) TA19 临界着火时在熔凝区形成富 O 的 Zr 固溶体、富 O 的 Ti 固溶体和富 Al/Sn/Mo 的 β 相; 在热影响区形成大量富 O 的 Ti 固溶体和少量富 Al/Sn/Mo 的 β 相。扩展燃烧时在熔凝区形成富 O 的 Al 固溶体, 富 O 的 Zr 固溶体, 富 O 的 Ti 固溶体和富 Al/Sn/Mo 的 β 相; 在热影响区形成大量富 O 的 Ti 固溶体和少量富 O 和 Zr 的 β 相, 两者形成致密的层状组织阻止了 O 向合金内部的扩散, 同时也阻止了 Ti 向燃烧表面的外扩散。

3) TA19 钛合金燃烧过程合金元素 Zr 首先扩散到熔凝区界面前沿, 其次为 Al, 与 TA15 中 Al 先扩散到熔凝区界面前沿不同的原因可能是 TA19 中 Zr 含量约为 TA15 的 2 倍, 活度更高。近 α 型高温钛合金的主要燃烧机制是富 O 固溶体的形成, 从组织角度, 较高的等轴相含量有利于固溶更多的 O; 从成分角度, 适当控制 Ti、Al、Zr 元素含量有利于获得致密的富 O 固溶体。

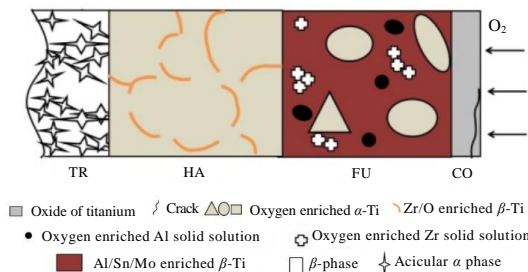


图 24 扩展燃烧组织形成机制

Fig.24 Formation mechanism of sustained combustion microstructure

参考文献 References

- [1] Li Jinyuan(李进元), Liao Qiang(廖强), Li Wei(李维). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2015, 44(17): 146
- [2] Zhang Jianguo(张建国), Sun Yanping(孙艳萍), Feng Shousheng(冯守胜). *New Technology & New Products of China*(中国新技术新产品)[J], 2015, 10(19): 93
- [3] Zhu Xuefeng(朱雪峰), Yu Richeng(余日成), Huang Yanhua(黄艳华) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2015, 40(2): 103
- [4] Zhang Jing(张晶), Zhang Tiancang(张田仓), Li Ju(李菊) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2017, 46(17): 59
- [5] Xu Shasha(许莎莎). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019
- [6] Song Youpeng(宋有朋), Liang Wenping(梁文萍), Miu Qiang(缪强) *et al. Heat Treatment*(热处理)[J], 2017, 32(2): 10
- [7] Mi Guangbao(弭光宝), Huang Xu(黄旭), Cao Jingxia(曹京霞) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2016, 36(3): 20
- [8] Mi Guangbao(弭光宝), Ouyang Peixuan(欧阳佩旋), Li Peijie(李培杰) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2019, 39(5): 94
- [9] Grosse A V, Conway J B. *Industrial and Engineering Chemistry*[J], 1958, 50(4): 663
- [10] Zhao Yongqing(赵永庆), Zhou Lian(周廉), Deng Ju(邓炬). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(3): 132
- [11] Mi Guangbao(弭光宝), Huang Xiusong(黄秀松), Li Peijie(李培杰) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(10): 2409
- [12] Mi Guangbao(弭光宝), Huang Xu(黄旭), Cao Jingxia(曹京霞) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(5): 575
- [13] Mi Guangbao(弭光宝), Huang Xu(黄旭), Cao Jingxia(曹京霞) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2016, 65(5): 56 103
- [14] Liang Xianye(梁贤烨), Mi Guangbao(弭光宝), Li Peijie(李培杰) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2020, 69(21): 216 101
- [15] Chen Y N, Yang W Q, Yang Z H *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(11): 3608
- [16] Yang Wenqing(杨雯清). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Chang'an University, 2018
- [17] Li Xusheng(李旭升). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: University of Architecture and Technology, 2015
- [18] Yang Feng(杨峰), Ran Longcheng(冉隆城), Liu Jing(刘静) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2018, 43(7): 28
- [19] Tan Yexia(覃业霞), Lv Weijie(吕维洁), Xu Dong(徐栋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(10): 1647
- [20] Sui N, Mi G B, Yan M Q *et al. Rare Metal*[J], 2018, 37(11): 952
- [21] Ouyang P X, Mi G B, Cao J X *et al. Materials Today Communications*[J], 2018, 16: 364
- [22] Shen Feng(谌峰), Li Yan(李艳). *Hot Working Technology*(热加工技术)[J], 2008, 37(7): 86
- [23] Zhang Jun(张钧), Ma Hongfeng(马鸿峰). *Journal of Shenyang University(Natural Science)*(沈阳大学学报, 自然科学版)[J], 2006, 18(4): 1
- [24] Zhang Kezhao(张可召). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012
- [25] Gaddam R, Sefer B, Pederson R *et al. Materials Characterization*[J], 2015 (99): 166
- [26] Liu Guili(刘贵立), Li Yong(李勇). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2012, 61(17): 177 101

Combustion Microstructure Characteristics and Formation Mechanism of Near α Type High Temperature Titanium Alloy Under Oxygen Enriched Conditions

Sui Nan, Mi Guangbao, Cao Jingxia, Huang Xu, Cao Chunxiao

(Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Titanium Alloys, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: TA19 titanium alloy was ignited by friction oxygen concentration method, and two ignition damage samples after critical ignition and sustained combustion under oxygen enriched conditions were obtained. The phase composition, microstructure characteristics and its formation mechanism of TA19 titanium alloy combustion products were studied by SEM, EDS and XRD. The results show that the critical ignition products of TA19 titanium alloy mainly include TiO, Ti₃O, rutile type and anatase type TiO₂, and the initial combustion temperature is about 500 °C. While the sustained combustion products of TA19 titanium alloy mainly include TiO, rutile type TiO₂. According to the tetragonal structure ZrO₂ formed in the fusion zone, it is found that the continuous combustion temperature is above 1170 °C. Four distinct zones are formed from the combustion surface to the alloy matrix, combustion zone, fusion zone, heat-affected zone and transition zone. During critical ignition, Zr solid solution rich in O, α -Ti solid solution rich in O and β phase rich in Al/Sn/Mo are formed in the fusion zone; A large amount of α -Ti solid solution rich in O and a small amount of β phase rich in Al/Sn/Mo are formed in the heat-affected zone. During sustained combustion, Al solid solution rich in O, Zr solid solution rich in O, α -Ti solid solution rich in O and β phase rich in Al/Sn/Mo are formed in the fusion zone; A large amount of α -Ti solid solution rich in O and a small amount of β phase rich in O and Zr are formed in the heat affected zone, and finally they form a dense layered structure that prevents the inward diffusion of O and outward diffusion of Ti. In the combustion process of TA19 titanium alloy, the element Zr first diffuses into the interface of the fusion zone, followed by Al. This is different from the case that Al first diffuses to the interface of the fusion zone during the combustion of TA15 titanium alloy. The reason may be that the Zr content in TA19 titanium alloy is twice higher than that in TA15 titanium alloy, and the activity of Zr is higher. The main combustion mechanism of near α type titanium alloy is the formation of O-rich solid solution. From the perspective of microstructure, higher equiaxed phase content is conducive to the dissolution of oxygen; from the point of view of alloy composition, proper control of the content of Ti, Al and Zr is beneficial to obtain dense O-rich solid solution.

Key words: near α type titanium alloy; burning microstructure; alloying elements; combustion mechanism

Corresponding author: Mi Guangbao, Ph. D., Senior Engineer, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62497594, E-mail: guangbao.mi@biam.ac.cn