

一种新型耐 650 °C 高温钛合金的氧化行为

周伟, 辛社伟, 洪权, 王晓, 侯红苗, 杨海瑛, 赵圣则

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 研究了新型耐 650 °C 高温钛合金 Ti650 在 600 ~ 700 °C 下的氧化行为。通过氧化增重试验研究了氧化动力学规律, 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析了氧化膜的相结构和表面形貌, 同时测试了氧化层对力学性能的影响。结果表明, Ti650 合金氧化过程分为氧化初始阶段(< 50 h)和氧化稳定阶段(50 ~ 100 h)。氧化初期质量增益迅速上升, 当氧化时间超过 50 h 后, 氧化速度减慢并趋于平稳, 氧化进入稳定阶段。Ti650 合金的氧化反应指数 n 值大于 2, 表明 Ti650 合金在 700 °C 以下具有良好的抗氧化性能。Ti650 合金的氧化反应产物主要为 TiO_2 , 呈颗粒状。随着氧化温度的升高和氧化时间的延长, TiO_2 颗粒尺寸增大。

关键词: 高温钛合金; 高温氧化; 氧化动力学; TiO_2

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)02-015-04

DOI:10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2023.02.003

Oxidation Behavior of a New 650 °C High Temperature Titanium Alloy

Zhou Wei, Xin Shewei, Hong Quan, Wang Xiao, Hou Hongmiao, Yang Haiying, Zhao Shengze

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

Abstract: The oxidation behavior of a new 650 °C high temperature titanium alloy Ti650 at 600 ~ 700 °C was studied. The law of the oxidation kinetics was studied by oxidation weight gain test. The phase structure and surface morphology of the oxide film were analyzed using X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The influence of oxide scale on mechanical properties was also tested. The results show that the oxidation process of Ti650 alloy can be divided into initial oxidation stage (< 50 h) and stable oxidation stage (50 ~ 100 h). At the initial oxidation stage, the mass gain increases rapidly. When the oxidation time exceeds 50 h, the oxidation speed slows down and tends to be stable, and the oxidation enters a stable stage. The oxidation reaction index n of Ti650 alloy is greater than 2 which indicates that Ti650 alloy has a good oxidation resistance below 700 °C. The oxidation product of Ti650 alloy is mainly TiO_2 in granular form. With the increase of oxidation temperature and oxidation time, TiO_2 particle size increases.

Key words: high temperature titanium alloy; high temperature oxidation; oxidation kinetics; TiO_2

高温钛合金不仅密度低、强度高, 而且具有优异的高温蠕变性能和良好的抗氧化性, 其作为航空发动机的重要材料, 主要用于制作飞机发动机的压气机盘、风扇、叶片、机匣、连接环等零件, 可取代钢或高温合金, 减轻发动机重量, 提高发动机的推重比^[1-3]。目前, 高温钛合金的最高使用温度为 600 °C, 代表性合金主要有 Ti-1100、IMI834、Ti60 和 Ti600 等^[4-6]。

近年来, 随着现代航空发动机推重比的提高, 发动机材料的使用温度进一步提高。现有的 600 °C 以下高温钛合金由于抗氧化性差和强度损失, 应用受到限制, 开发更高使用温度的钛合金势在必行。为满足发动机用材需求, 世界各国都在竞相发展 600 °C 以上使用的高温钛合金。Ti650 合金是西北有色金属研究院开发的一种使用温度在 650 °C 的高温钛合金^[7]。在合金成分设计上, Ti650 合金更注重高温强度, 以满足 650 °C 条件下的强度要求, 因此, 与 600 °C 使用的高温钛合金相比, Ti650 合金添加了更

收稿日期: 2022-11-11

通信作者: 周伟(1978—), 女, 教授级高工。

多的 β 稳定元素,如Ta、Nb、W等,以提高高温抗拉强度和室温加工性能。同时,合金中还添加了较多的Si和C元素以保持良好的蠕变和持久性能。

众所周知,抗氧化性是高温钛合金的重要性能。钛元素活性较高,极易与大气中的氧发生化学反应,形成保护性氧化膜。但当钛合金在500℃以上长期暴露在空气中,氧化膜会分解脱落,表面形成碎的富氧层,大大降低合金的塑性性能^[8]。因此,高温钛合金的氧化行为已成为评价其性能的重要因素之一。为此,研究了新型Ti650高温钛合金的氧化行为,绘制了氧化增重曲线,对氧化膜产物、氧化层表面形貌进行了观察,并对其氧化机制进行探讨,以期为该合金的高温氧化性能评价提供参考。

1 实验

采用真空自耗电弧炉经3次熔炼得到新型高温钛合金Ti650铸锭。铸锭经过多火次锻造加工成规格为 $\phi 250\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的饼材,图1为饼材锻态的显微组织。由图1可以看出,锻态组织中存在较多的粗大棒状 α 相、少量等轴 α 相以及极少量 β 转变组织。

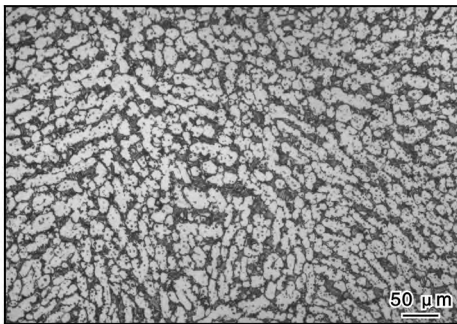


图1 Ti650合金锻态的显微组织

Fig. 1 Microstructure of Ti650 alloy as forged

从饼材上切取规格为 $\phi 10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的氧化试样。试样表面经精加工、抛光后进行超声波清洗、干燥处理,再用游标卡尺测量试样的直径和长度,计算出试样的表面积。用AL204分析电子天平称量试样质量,天平精度为0.001 g。

利用电炉进行氧化试验,其控温精度为 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。将样品分别在600、650、700℃氧化暴露10、20、30、40、50、80、100 h,空冷后称重。采用扫描电子显微镜(SEM)观察不同氧化条件下试样表面氧化层的形貌,并采用X射线衍射仪(XRD)分析表面氧

化层的相结构。

为了考察表面氧化层对Ti650合金力学性能的影响,在饼材上取 $\phi 10\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ 样品,采用优化的热处理工艺对样品进行热处理,之后进行2种不同方式的氧化处理:a样品加工成标准拉伸试样后,在650℃进行100 h的氧化试验;b样品先在650℃进行100 h的氧化试验,然后再加工成标准拉伸试样。采用万能疲劳试验机对拉伸试样进行室温拉伸性能测试。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学

利用公式(1)计算试样热暴露后单位面积的质量增益^[9]:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_0}{A} \quad (1)$$

式中: Δm 为试样单位面积的质量增益, mg/cm^2 ; m_0 为试样初始质量, mg ; m_1 为试样氧化后的质量, mg ; A 为试样暴露面积, cm^2 。

图2为Ti650合金在不同温度下氧化后的质量增益曲线。从图2可以看出,Ti650合金氧化后质量增益取决于氧化温度和暴露时间,其中氧化温度的影响较大。Ti650合金的质量增益随着氧化温度的升高而显著增加,这一现象符合金属材料氧化物形核速率随着温度的升高而增加的规律^[10]。

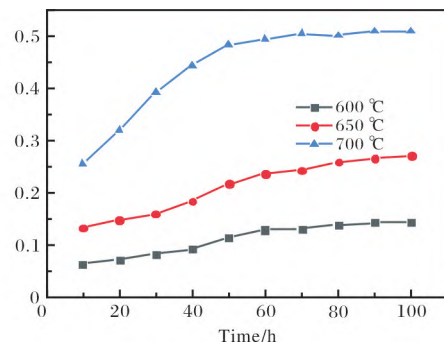


图2 Ti650合金的质量增益曲线

Fig. 2 Curves of mass gain of Ti650 alloy specimens

Ti650合金试样在不同温度下的质量增益随暴露时间的变化趋势是一致的。在初始氧化阶段,暴露于高温空气中的试样表面会与 O_2 快速反应,形成氧化层,质量增长率急剧增加,氧化速度随着氧化时间的延长呈线性规律增长。但当氧化时间超过50 h后,表面氧化层会阻碍Ti原子和 O_2 的扩散,氧化速

度减慢并趋于平稳, 氧化进入稳定阶段。

金属氧化动力学方程可以用公式(2)表示^[11]:

$$\Delta m^n = kt \quad (2)$$

式中: n 为反应指数; k 为氧化速率常数; t 为氧化暴露时间, s。

为了确定 n 和 k 值, 对公式(2)两边取对数, 得到公式(3):

$$\ln \Delta m = \frac{1}{n} \ln t + \frac{1}{n} \ln k \quad (3)$$

图3为根据公式(3)绘制的 Ti650 合金不同温度下的 $\ln \Delta m$ 与 $\ln t$ 关系图, 图中拟合直线的斜率即为 n 值。从图3可以看出, Ti650 合金氧化过程中随着时间的延长存在一个转折点, 将氧化过程分为氧化初始阶段和氧化稳定阶段, 不同阶段的氧化反应指数 n 值均大于2, 高于其他钛合金的 n 值^[12-13], 说明该合金具有良好的高温抗氧化性。Ti650 合金中添加了较多难熔金属元素 Nb、Ta、W 等以提高合金的抗氧化性, 例如, 掺杂 Nb^{5+} 离子有助于降低 TiO_2 的有效浓度, 降低氧化层中氧和金属离子的扩散速度, 并抑制 TiO_2 的形成和生长^[14]。

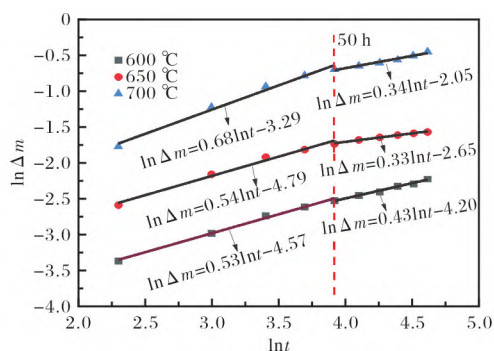


图3 Ti650 合金的 $\ln \Delta m$ - $\ln t$ 曲线

Fig. 3 $\ln \Delta m$ - $\ln t$ curves of Ti650 alloy

2.2 氧化层相结构

图4为不同氧化条件下 Ti650 合金试样表面氧化层的 XRD 谱图。试样在 600、650 °C 下暴露 100 h 后, XRD 谱图中只观察到基体 α -Ti 的衍射峰(图4a), 未见 TiO_2 的衍射峰, 这是由于 600、650 °C 暴露温度相对较低, 形成的氧化层很薄, X 射线穿透了氧化层所致。700 °C 氧化试样的 XRD 谱图中除基质基体 α -Ti 外, 还有 TiO_2 的衍射峰, 说明 Ti650 合金的氧化层主要为 TiO_2 。另外, XRD 谱图中未见其他元素氧化物的衍射峰, 这是由于 Ti650 合金中 Ti 元素含量超过 90%, 并且 Ti 的活性远高于 Al、Cr 等

元素, 导致氧化层成分主要为 TiO_2 。结合图4b 可以发现, 氧化初期就形成了 TiO_2 , 且初期峰值强度较低, 随着氧化时间的延长而增强。

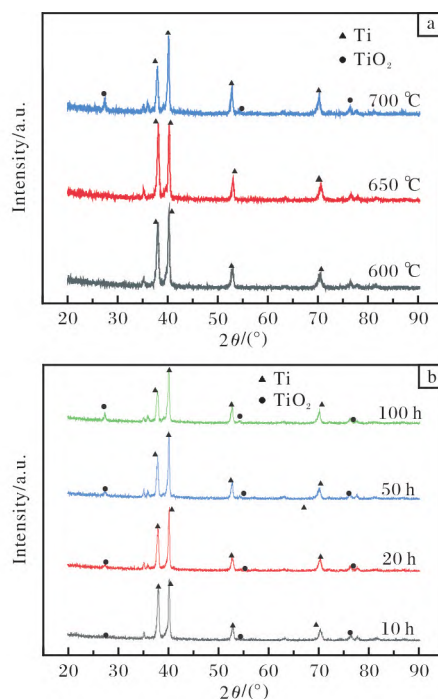


图4 不同氧化条件下 Ti650 合金试样表面氧化层的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of oxidation layers on Ti650 alloy specimens surface under different oxidation conditions: (a) at 600, 650 and 700 °C for 100 h; (b) at 700 °C for 10, 20, 50 and 100 h

2.3 氧化层形貌特征

图5为 Ti650 合金试样在 600、650、700 °C 氧化不同时间后的表面形貌。整体来看, Ti650 合金表面氧化层形貌相似, 均呈颗粒形态。从 XRD 分析结果可知, 这些颗粒为 TiO_2 。对比不同条件下的氧化层形貌可以发现, 随着氧化温度的升高和氧化时间的延长, 样品表面氧化层越来越致密, 同时 TiO_2 颗粒尺寸增大。

2.4 氧化层对拉伸性能的影响

表1为拉伸试样表面带氧化层的 a 样品、不带氧化层的 b 样品以及未氧化的原始样品的室温拉伸性能。从表1 可以看到, 与原始样品相比, 经过 650 °C 长时间热暴露处理后 Ti650 合金强度变化不大, 但塑性明显降低。塑性的损失主要是受组织变化影响, 具体原因有待深入分析。拉伸试样表面带氧化层的 a 样品和不带氧化层的 b 样品的拉伸强度、塑性相

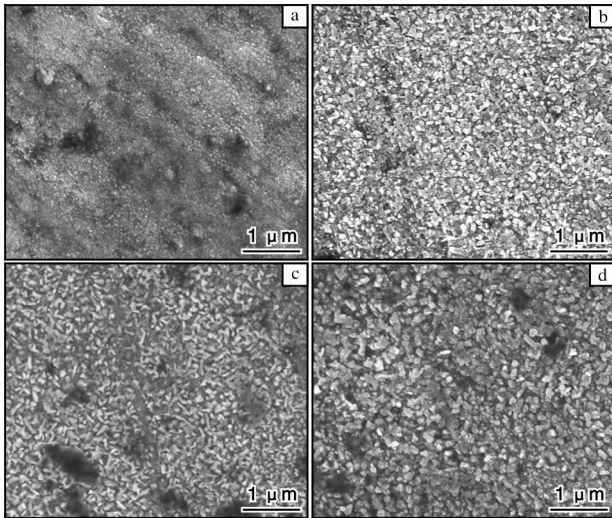


图5 不同氧化条件下 Ti650 合金试样表面的 SEM 照片
Fig. 5 SEM morphologies of Ti650 alloy specimens surface under different oxidation conditions: (a) 600 °C, 100 h; (b) 650 °C, 100 h; (c) 700 °C, 20 h; (d) 700 °C, 100 h

表1 Ti650 合金的室温拉伸性能

Table 1 Room temperature tensile properties of Ti650 alloy

Specimen	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A /%	Z /%
Original specimen	1090	981	9.0	21.0
a specimen	1070	971	3.0	5.0
b specimen	1071	990	3.5	5.5

当, 说明表面氧化层对 Ti650 合金拉伸性能的影响较小。

3 结 论

(1) Ti650 合金在 600 ~ 700 °C 氧化后的质量增益取决于氧化温度和暴露时间, 质量增益随着氧化温度的升高显著增加。

(2) Ti650 合金的氧化过程分为氧化初始阶段 (<50 h) 和氧化稳定阶段 (50 ~ 100 h)。氧化初期, 质量增益迅速上升; 当氧化时间超过 50 h 后, 氧化速度减慢并趋于平稳, 氧化进入稳定阶段。

(3) Ti650 合金的氧化反应指数 n 值大于 2, 在 700 °C 以下具有良好的抗氧化性能。

(4) Ti650 合金的氧化产物主要为 TiO_2 , 呈颗粒状。随着氧化温度的升高和氧化时间的延长, TiO_2 颗粒尺寸增大。

参考文献 References

[1] 辛社伟, 洪权, 卢亚锋, 等. Ti600 高温钛合金 600 °C 下

表面稳定性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(8): 1422 - 1424.

- [2] Wang T, Guo H Z, Wang Y W, et al. The effect of microstructure on tensile properties, deformation mechanisms and fracture models of TG6 high temperature titanium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(6): 2370 - 2379.
- [3] Wang X, Jahazi M, Yue S. Substructure of high temperature compressed titanium alloy IMI 834 [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 434(1): 188 - 193.
- [4] Chen Y X, Wan X J, Li F, et al. The behavior of hydrogen in high temperature titanium alloy Ti-60 [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 466(1/2): 156 - 159.
- [5] Guo R, Liu B, Xu R J, et al. Microstructure and mechanical properties of powder metallurgy high temperature titanium alloy with high Si content[J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 777: 138993.
- [6] 孙昊, 刘征, 赵子博, 等. 热处理工艺对 Ti60 合金持久性能的影响[J]. 钛工业进展, 2020, 37(1): 22 - 26.
- [7] 张菁丽, 辛社伟, 周伟, 等. 热处理对 Ti650 钛合金电子束焊接组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(1): 299 - 303.
- [8] Gaddama R, Sefer B, Pederson R, et al. Oxidation and alpha-case formation in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy [J]. Materials Characterization, 2015, 99: 166 - 174.
- [9] Liu G, Du D, Wang K M, et al. High-temperature oxidation behavior of a directionally solidified super alloy repaired by directed energy deposition [J]. Corrosion Science, 2021, 193: 109918.
- [10] Zhuang X P, Tan Y, You X G, et al. High temperature oxidation behavior and mechanism of a new Ni-Co-based superalloy[J]. Vacuum, 2021, 189: 110219.
- [11] Zhao L H, Tan Y, Shi S, et al. High temperature oxidation behavior of electron beam smelted K417 superalloy [J]. Vacuum, 2019, 170: 108979.
- [12] Maliutina I N, Si-Mohand H, Sijobert J, et al. Structure and oxidation behavior of γ -TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 319: 136 - 144.
- [13] 汤海芳, 赵永庆, 洪权, 等. Ti600 合金的高温氧化行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(7): 1226 - 1230.
- [14] Dai J J, Zhu J Y, Chen C Z, et al. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides; a review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 784 - 798.