

# BT25Y 钛合金在 600~800 °C 的高温氧化行为

刘艳明<sup>1,2</sup>, 赵兴兴<sup>1,2</sup>, 汪欣<sup>3</sup>, 李洪福<sup>4</sup>, 辛社伟<sup>3</sup>

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

(2. 西安市高性能油气田材料重点实验室, 陕西 西安 710065)

(3. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(4. 中国石油天然气股份有限公司 新疆油田油气储运分公司, 新疆 克拉玛依 831100)

**摘要:** 研究了 BT25Y 钛合金在 600、700 和 800 °C 下的高温氧化行为。采用连续氧化增重法, 并结合氧化速度常数、氧化活度等理论计算了合金的氧化动力学和热力学规律; 利用 XRD、SEM 和 EDS 等表征方法研究了氧化膜的相结构和表面、截面形貌及元素分布。结果表明: BT25Y 钛合金在 600 和 700 °C 均有较好的抗氧化性能, 其连续氧化动力学曲线符合抛物线规律, 氧化层由细小 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成, 氧化膜可有效阻止氧渗入基体, 降低氧化速度; BT25Y 钛合金在 800 °C 氧化严重, 其连续氧化动力学曲线近似符合直线规律, 氧化层由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层和 TiO<sub>2</sub> 层交替组成, 氧化膜疏松多孔, 不能有效阻挡氧向基体一侧的扩散。

**关键词:** BT25Y 钛合金; 高温氧化; 氧化动力学; 微观结构

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1332-09

钛合金因具有高比强度、耐高温、耐腐蚀、抗疲劳和良好的成形加工性和焊接工艺等优点被誉为“太空金属”, 广泛应用于航空航天领域中的关键结构件制造, 如发动机压气机盘、机匣、叶片等<sup>[1,2]</sup>。中国高温钛合金的早期研制以仿制英、美、俄系钛合金为主, 典型牌号为 TC4、TC6 及 TA11 等, 但使用温度在 520 °C 以下; 随着自主研制技术的发展, 在 20 世纪 90 年代末期, 中国发展出 3 种使用温度可达 550 °C 的钛合金: Ti55(TA12)、Ti633G 和 Ti53311S, 并在航空航天领域得到应用; 至 2005 年, 中国研制出 3 种 600 °C 高温钛合金, 分别为 Ti60、Ti600 和 TG6, 但目前在航空航天领域的推广应用尚不成熟<sup>[3]</sup>。相比而言, 欧美航空发达国家在高温钛合金、尤其是 550 °C 以上高温钛合金的研制和应用方面较为成熟, 并建立了其相对独立的钛合金材料体系<sup>[4,5]</sup>。其中, BT25Y 钛合金是前苏联于 1984 年在 BT25 钛合金的基础上, 提高了 Mo、Zr 含量而研制出的一种  $\alpha+\beta$  马氏体型变形热强钛合金, 名义成分为 Ti-6.5Al-2Sn-4Zr-4Mo-1W-0.2Si, 该合金在适当变形条件及相应的热处理工艺下可获得较为理想的综合性能, 包括良好的室温性能、高温强度、蠕变性能、热稳定性及疲劳性能与断裂韧性良好的匹

配<sup>[6]</sup>。同时, 因含有可增强钛合金热强性和耐热性的合金元素锡(Sn)和钨(W), 可使其工作寿命显著提高。据报道, BT25Y 钛合金可在 550 °C 下长期工作, 在 600 °C 时的工作寿命可达 500 h<sup>[7]</sup>。因此, BT25Y 钛合金是制造发动机的理想材料, 被俄罗斯推荐为今后新型发动机可选用的高温钛合金之一<sup>[3]</sup>。

然而, 作为制造航空航天发动机等关键部件的结构材料在实际工况中必然面临高温氧化问题, 而抗高温氧化则是钛合金在高温环境下服役的主要性能指标。向午渊等人<sup>[8]</sup>研究了工业纯钛 TA2、TC4 及 Ti60 在 600~800 °C 的氧化行为, 发现 TA2 的氧化产物为 TiO<sub>2</sub>, 在 600 和 700 °C 的氧化增重曲线符合抛物线规律; TC4 在 600 °C 的氧化产物为 TiO<sub>2</sub>, 氧化增重曲线为抛物线型, 但在 700 和 800 °C 的氧化产物为疏松易剥落的 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜, 氧化增重曲线符合线性规律; Ti60 合金因 Zr、Si 及稀土元素的添加获得致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜, 氧化动力学曲线呈类抛物线型, 抗氧化能力较好。Du 等人<sup>[9]</sup>也研究了 TC4 合金在 650~850 °C 的高温氧化行为, 发现在 650 和 700 °C 下其氧化速率符合抛物线规律; 在 750 和 800 °C 时, 合金氧化速率以线性-抛物线规律为主; 在 850 °C 时, 在氧化 50 h

收稿日期: 2021-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(51701157, 52071274); 西安石油大学研究生创新项目(YCS20211041); 陕西省创新人才推动计划-青年科技新星项目(2020KJXX-062)

作者简介: 刘艳明, 女, 1988 年生, 博士, 副教授, 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065, 电话: 029-88382536, E-mail: liuyam@xsyu.edu.cn

内呈线性-抛物线氧化,之后合金的氧化速率符合抛物线规律,且 TC4 合金的氧化膜由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  交替层组成,层数随氧化时间和温度的增加而增加。Zhao 等人<sup>[10]</sup>研究了 Ti40 合金在不同温度下的恒温氧化行为,结果表明 Ti40 合金低温氧化时会生成  $\text{TiO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,但在高于 700 °C 时因  $\text{V}_2\text{O}_5$  的挥发造成氧化膜物相组成主要为  $\text{TiO}_2$ ,且氧化膜疏松多孔;汤海芳等人<sup>[11]</sup>研究了 Ti600 在 600~750 °C 下的高温氧化行为,发现 Ti600 合金的氧化层由  $\text{TiO}_2$  和少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成,在 700 °C 以下具有较好的抗氧化性,其氧化动力学曲线符合抛物线规律;在 750 °C 氧化严重,其氧化动力学曲线近似符合抛物线-直线规律。由此可知,不同钛合金在不同氧化环境下的氧化行为及氧化机理差别较大。但对于 BT25Y 合金,中国的主要研究集中在通过改变变形条件和热处理工艺调控其组织结构、力学性能和焊接性能<sup>[12-17]</sup>,而对 BT25Y 钛合金在中高温范围内的氧化行为和氧化机制缺乏系统研究。

本工作主要研究 BT25Y 钛合金在 600~800 °C 温度区间内的高温氧化行为,通过分析合金在不同温度下的氧化动力学、氧化产物、氧化层形貌和微观结构演变,揭示 BT25Y 钛合金的氧化机制,并建立氧化膜生长模型,为该合金的高温应用提供实验参考和理论依据。

## 1 实验

采用线切割技术,将 BT25Y 钛合金棒材加工成 15 mm×10 mm×2 mm 试样。试样经 400#和 800# SiC 水砂纸依次打磨后,在丙酮和无水乙醇中分别超声波清洗 25 min,冷风吹干后备用。

使用游标卡尺测量试样的表面尺寸,获得试样的表面积。将试样放入预烧至恒重的圆柱形刚玉坩埚中,在 KF1400 箱式马弗炉中进行静态空气恒温氧化实验,氧化温度为 600、700 和 800 °C,每种温度下放置 8 个试样。其中,600 和 700 °C 的氧化时间为 5、10、20、40、60、80、100、120、140 和 200 h;800 °C 的氧化时间为 5、10、20 和 40 h。在相应温度和时间下,将坩埚全部从炉中取出,迅速盖上坩埚盖以防止外部污染以及降温过程中的氧化膜崩落,空冷 2 h 左右至室温后取下坩埚盖,采用分析天平(0.01 mg 精度,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司, SQP)称其质量,每个坩埚称重 3 次取平均值。

采用 X 射线衍射仪(Shimadzu XRD-6000)测定样品的物相组成;利用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini 500)表征样品的表面、截面形貌,利用附带的 EDS 分析元素组成和分布。观察氧化层截面形貌时,为防止制样过程中氧化层剥落,需对试样进行化

学镀镍和冷镶处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化动力学

图 1 为 BT25Y 钛合金试样在不同温度下的氧化动力学曲线。根据 Wagner<sup>[18]</sup>的氧化理论,单位面积氧化增重  $\Delta W$  与氧化时间  $t$  之间存在如下关系:

$$\Delta W^n = Kt \quad (1)$$

式中,  $n$  为速度指数,  $K$  为反应速度常数。对式(1)两边取对数后,将实验获得的氧化动力学数据代入,通过线性回归,即可求得速度指数  $n$ 。600、700 和 800 °C 的速度指数  $n$  分别为 1.78, 2.35 和 1.20。

由图 1 和不同温度下的速度指数  $n$  可以看出,在 3 种温度下, BT25Y 钛合金的氧化增重随氧化时间延长而增加,且在 600 和 700 °C 的氧化增重明显小于 800 °C。根据速度指数值可以判定, BT25Y 钛合金在 600 和 700 °C 的氧化动力学曲线均近似符合抛物线规律。研究表明<sup>[19]</sup>,当  $n \approx 2$  时,氧化反应主要由扩散过程(氧的内扩散或合金元素的外扩散)控制,氧化膜可有效保护基体,抗氧化性能较好。BT25Y 钛合金在 800 °C 氧化时,其氧化动力学曲线近似符合直线规律。据报道<sup>[20]</sup>,当  $n \approx 1$  时,氧化过程主要由氧气和氧化膜/基体的界面反应控制,氧化速率基本不变,计算得出  $K_1 = 6.14 \times 10^{-2} \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ,此时氧化膜无保护作用,合金氧化严重。

由于 BT25Y 钛合金在 600 和 700 °C 氧化 200 h 的连续氧化动力学曲线近似符合抛物线规律( $n \approx 2$ ),故单位面积氧化增重与氧化时间的关系将近似符合公式:  $\Delta W^2 = K_p t$ 。若对单位面积氧化增重取平方之后,则氧化动力学曲线将近似为直线,如图 2 所示。由所得直

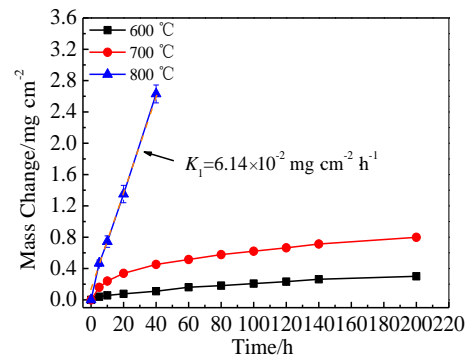


图 1 BT25Y 合金在 600、700 和 800 °C 的恒温氧化动力学曲线

Fig.1 Isothermal oxidation curves of BT25Y titanium alloy oxidized at 600, 700 and 800 °C

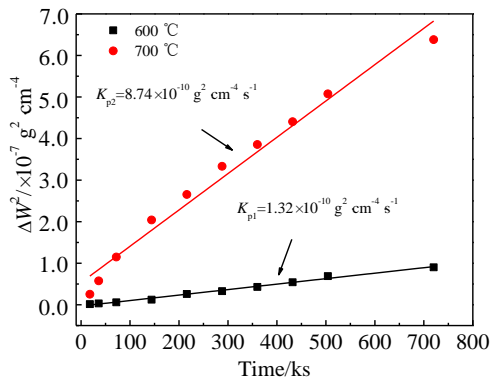


图 2 BT25Y 钛合金在 600 和 700 °C 的抛物线氧化速率常数  
Fig.2 Parabolic oxidation rate constants of BT25Y titanium alloy oxidized at 600 and 700 °C

线的斜率即可求出在 600 和 700 °C 下 BT25Y 钛合金的抛物线反应速率常数  $K_p$ ，结果由图 2 给出。从  $K_p$  值可以看出，合金的氧化反应速率随着温度的升高而增加。

### 2.2 氧化膜的相结构

图 3 为 BT25Y 钛合金在 600 °C 氧化不同时间的 XRD 图谱。从图中可以看出，在 600 °C 氧化 100 h 内，衍射图谱中只有基体的衍射峰，说明合金表面氧化膜非常薄，氧化物难以被检测到；在 600 °C 氧化 140 h 时，出现了十分微弱的 Rutile-TiO<sub>2</sub> 衍射峰；在 600 °C 氧化 200 h 时，出现了微弱的 2 种结构的 TiO<sub>2</sub> 衍射峰，但仍以基体衍射峰为主。说明在 600 °C 氧化时，随着氧化时间延长，BT25Y 钛合金氧化程度增加不明显，具有很好的抗氧化性，这与氧化动力学结果一致。

图 4 为 BT25Y 钛合金在 700 °C 氧化不同时间的 XRD 图谱。从图中可以看出，当合金氧化 20 h 后，氧化层中出现了不同的氧化物，其中以 Rutile-TiO<sub>2</sub> 为主，并伴有少量 Anatase-TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。随着氧化时间延

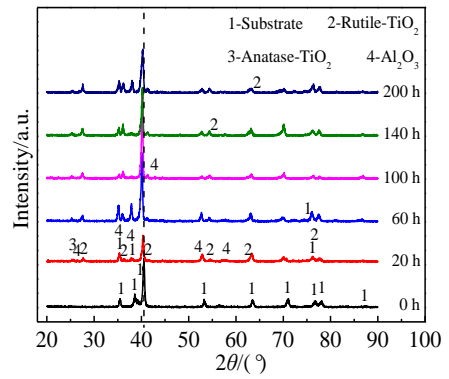


图 4 BT25Y 钛合金在 700 °C 氧化不同时间的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of BT25Y titanium alloy oxidized at 700 °C for different time

长，XRD 图谱中无新物相出现，但各氧化物的衍射峰强度逐渐增加，表明基体的氧化程度随氧化时间延长而增加。此外，随着氧化时间增加，基体衍射峰向低角度偏移，这是因为合金的氧化增重主要由氧化膜和膜下合金形成富氧固溶体 2 部分组成，而氧在膜下合金的溶解度随着时间的延长而增加，导致晶格常数增大并造成晶格畸变，从而使衍射角发生偏移<sup>[21]</sup>。结合 BT25Y 钛合金在 600 °C 的 XRD 结果，说明随着氧化温度升高和氧化时间延长，氧化膜厚度及富氧固溶体含量均有所增加，但由于衍射峰主要为基体峰，故 BT25Y 钛合金在 600 和 700 °C 下均具有良好的抗氧化性能。

图 5 为 BT25Y 钛合金在 800 °C 氧化不同时间的 XRD 图谱。由图可得，合金氧化 20 h 后，衍射峰以 Rutile-TiO<sub>2</sub> 为主，且基体衍射峰强度明显降低；随着氧化时间延长，氧化物的衍射峰峰强逐渐增加，表明氧化层厚度增加，BT25Y 钛合金在 800 °C 发生严重氧

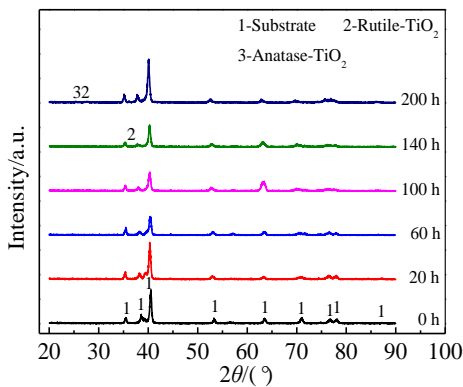


图 3 BT25Y 钛合金在 600 °C 氧化不同时间的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of BT25Y titanium alloy oxidized at 600 °C for different time

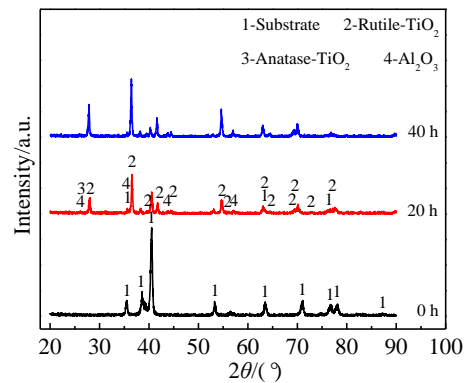


图 5 BT25Y 钛合金在 800 °C 氧化不同时间的 XRD 图谱  
Fig.5 XRD patterns of BT25Y titanium alloy oxidized at 800 °C for different time

化, 这与氧化动力学结果一致。

### 2.3 氧化后试样的光学照片

图 6 为 BT25Y 钛合金在 600、700 和 800 °C 氧化不同时间的照片, 由图可得, 在不同氧化温度及时间下钛合金表面呈现不同的氧化色。在 600 °C, BT25Y 钛合金表面颜色随氧化时间延长变化显著, 由最初的青绿色到金黄色、橙黄色和青灰色转变; 在 700 °C, BT25Y 钛合金表面颜色主要以灰色为主, 且随时间延长表面灰色程度加重; 在 800 °C, BT25Y 钛合金表面为淡黄色。钛合金表面氧化色的形成主要跟氧化层组分、各氧化物的组织致密性及氧化层厚度有关<sup>[22]</sup>。由上述 XRD 结果可知, 氧化产物 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在不同氧化条件下的含量不同, 会造成氧化层的颜色差异; 随着氧化温度升高和氧化时间延长, 氧化膜变厚, 不同的氧化膜厚度会造成氧化膜表面的反射光与氧化膜/基体界面的反射光产生不同的干涉效应, 从而使氧化膜呈现不同的颜色。另外, BT25Y 钛合金在 600 和 700 °C 氧化时, 表面无氧化膜剥落, 说明氧化膜可有效保护基体; 在 800 °C 氧化时, 表面氧化膜局部剥落, 此时氧化膜失效。

### 2.4 氧化膜的表面形貌

图 7 为 BT25Y 钛合金在 600 °C 下氧化不同时间的表面形貌。由图可得, 此时 BT25Y 钛合金表面生成了颗粒状的致密氧化膜, 表面无孔洞且与基体结合良好, 可有效阻碍环境氧的渗入。但由于氧化膜较薄, 使得合金表面的初始划痕清晰可见, 这也导致氧化初期和中期氧化物难以被 XRD 检测到。此外, 随着氧化时

间增加, 颗粒状氧化物尺寸逐渐增大。在 700 °C 氧化时, BT25Y 钛合金表面氧化膜形貌随时间的演变规律与 600 °C 基本一致, 表面增大的颗粒状氧化物依然致密, 也具有一定的抗氧化性能。

图 8 为 BT25Y 钛合金在不同温度下氧化 20 h 的表面形貌及元素组成。随着氧化温度升高, 钛合金表面氧化物颗粒尺寸逐渐增大, 但 600 和 700 °C 的氧化层比较致密。在 800 °C 氧化时, 钛合金表面初始划痕消失, 氧化物呈现出 TiO<sub>2</sub> 典型的柱状形貌, 此时氧化膜疏松多孔, 为原子快速扩散提供通道, 加速了氧与基体的界面反应, 使 BT25Y 钛合金在 800 °C 的抗氧化性能较差。EDS 结果显示, 所有氧化膜的主要成分为

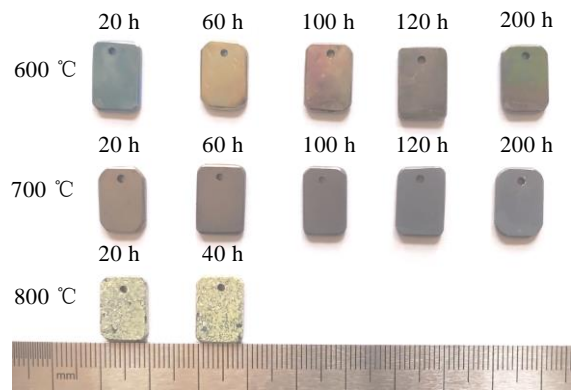


图 6 BT25Y 钛合金在 600、700 和 800 °C 氧化不同时间的照片

Fig.6 Optical photographs of BT25Y titanium alloy oxidized at 600, 700 and 800 °C for different time

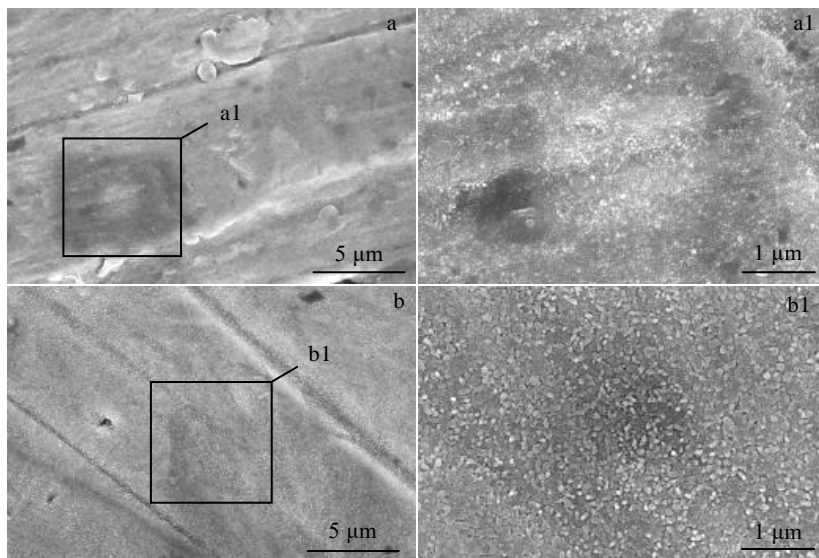


图 7 BT25Y 钛合金在 600 °C 氧化不同时间的表面 SEM 形貌

Fig.7 SEM surface morphologies of BT25Y titanium alloy oxidized at 600 °C for 20 h (a, a1) and 200 h (b, b1)

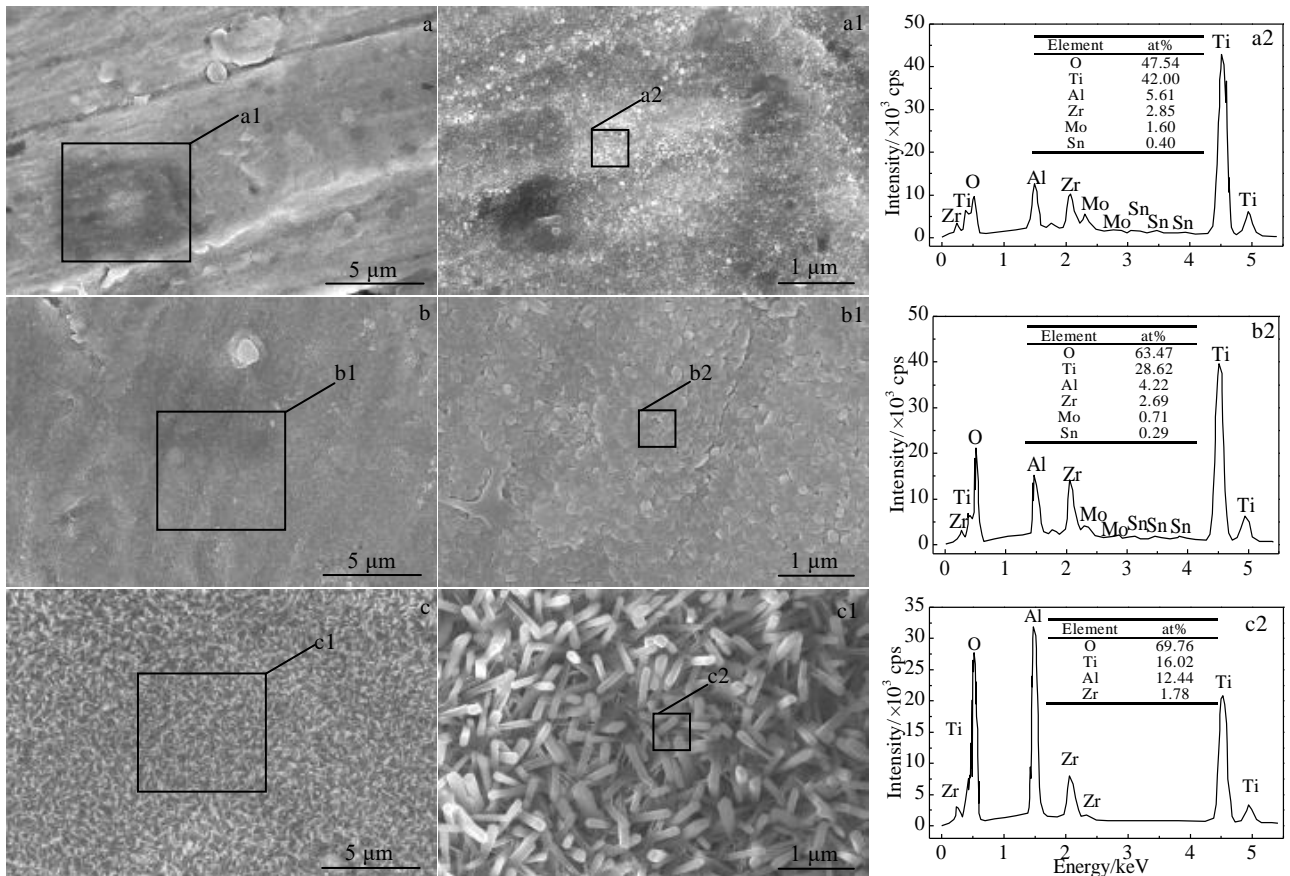


图 8 BT25Y 钛合金在 600、700 和 800 °C 氧化 20 h 的表面形貌和 EDS 能谱

Fig.8 Surface morphologies (a-c, a1-c1) and EDS results of zones (a2-c2) of BT25Y titanium alloy oxidized at 600 °C (a, a1, a2), 700 °C (b, b1, b2) and 800 °C (c, c1, c2) for 20 h

Ti、O、Al 和 Zr。不同的是，在 600 和 700 °C 的表面氧化膜中 Al 含量较少，而在 800 °C 的氧化膜中 Al 含量大幅增加，说明随着温度升高，合金中 Al 的外扩散能力增强，使得膜层外表面  $Al_2O_3$  含量增加。

### 2.5 氧化膜的截面形貌及元素分布

图 9 为 BT25Y 钛合金在 700 °C 氧化不同时间的氧化层截面形貌及 EDS 元素分布，其中外侧的白色层为 Ni 镀层。BT25Y 钛合金在 700 °C 氧化 20、100 和 200 h 后的氧化膜厚度分别为 1.5、2.0 和 2.2  $\mu m$ 。由此可见，随着氧化时间延长，氧化膜生长速度降低，氧化膜对氧的内扩散起到了有效抑制作用，这与上述氧化动力学结果一致。此外，所有氧化膜与基体结合良好，氧化膜和膜/基界面均未出现孔洞和裂缝等氧化缺陷。根据 EDS 线扫描结果，在 700 °C 氧化 20 h 后，试样的浅表层氧含量增加，说明形成一层很薄的氧化层；随着氧化时间延长，富氧区变宽，表明氧化膜厚度增加；同时，在富氧区下方的合金内部氧含量逐渐降低，即在靠近氧化层/基体界面处的合金中氧含量较

高，表明有少量氧溶解到钛合金内部形成固溶体。对于 Ti 和 Al 元素分布：氧化 20 和 100 h 后，试样表面出现一个较窄的富 Al 峰，而次表层则出现一个贫 Al 富 O 区；当氧化时间延长至 200 h 后，在氧化层内可以观察到 Al 的分层分布，即富 Al 和贫 Al 区域交替出现，说明氧化膜呈多层结构；此外，在所有氧化时间内，氧化膜中的 Ti 含量均高于 Al 含量，表明在合金表面生成了以  $TiO_2$  为主、含少量  $Al_2O_3$  的氧化膜。BT25Y 钛合金在 600 °C 氧化的截面形貌图及元素分布规律与 700 °C 基本一致，但在 600 °C 氧化 200 h 的氧化层内未发现分层结构，此处不再附图赘述。在不同氧化条件下，氧化层内元素的分布规律将在氧化机理部分深入讨论。总之，在 600 和 700 °C 氧化时，BT25Y 钛合金氧化膜相对致密，且厚度较薄与基体结合良好，对环境氧的渗入具有一定的抑制作用。

图 10 为 BT25Y 钛合金在 800 °C 氧化 40 h 后氧化层的截面形貌及 EDS 元素分布。由图可得，氧化膜厚度约 11.5  $\mu m$ ，且氧化膜多层结构非常明显，黑色  $Al_2O_3$

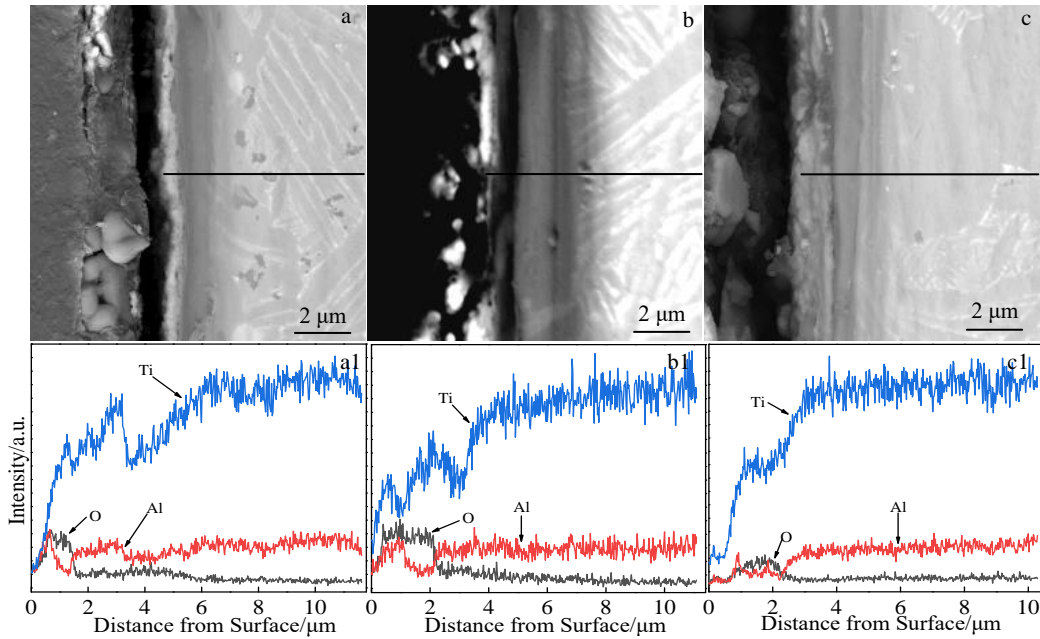


图 9 BT25Y 钛合金在 700 °C 氧化不同时间的氧化层截面形貌及 EDS 元素分布

Fig.9 Cross-sectional morphologies (a~c) and EDS element distribution (a1~c1) of the oxidation layer of BT25Y titanium alloy oxidized at 700 °C for different time: (a, a1) 20 h, (b, b1) 100 h, and (c, c1) 200 h

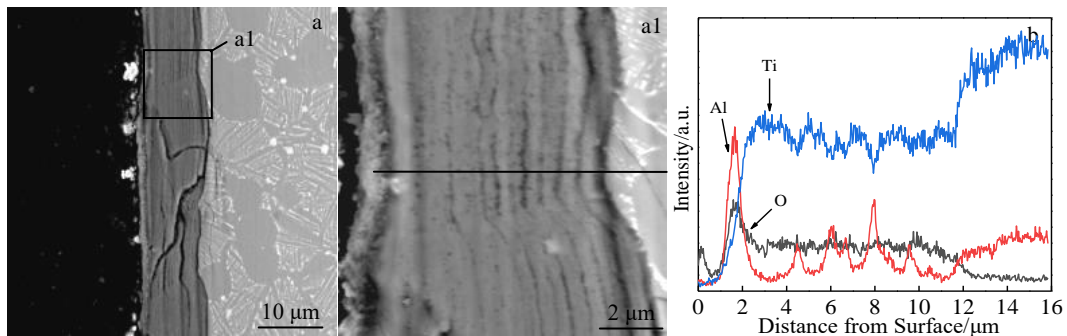


图 10 BT25Y 钛合金在 800 °C 氧化 40 h 的氧化层截面形貌及 EDS 元素分布

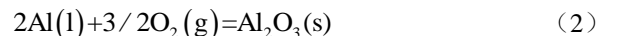
Fig.10 Cross-sectional morphologies (a, a1) and EDS element distribution (b) of the oxidation layer of BT25Y titanium alloy oxidized at 800 °C for 40 h

层和灰色 TiO<sub>2</sub> 层交替出现, 同时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚度远低于 TiO<sub>2</sub> 层。另外, 在氧化膜内部、膜-基界面处及合金内部出现了较多裂纹, 裂纹的产生原因及其对合金抗氧化性能的影响将在氧化机理部分详细阐述。根据 EDS 结果, 在 800 °C 氧化 40 h 后, 试样富氧区大约有 12.0 μm, 且富 Al 峰和富 Ti 峰交替出现, 进一步说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 层交替出现, 这与截面形貌结果一致; 此外, 表层的富 Al 峰峰强高于内部, 同时表层 Al 含量高于 Ti 含量, 说明表层氧化膜中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高。

### 2.6 氧化机理

BT25Y 钛合金在 600、700 和 800 °C 的氧化结果表明, 氧化膜由 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成, 因此在氧化过程中主

要发生如下反应:



这 2 种反应的标准自由能可分别表述为<sup>[9]</sup>:

$$\Delta G_{2,T}^\circ = -1\,676\,000 + 320T \quad (4)$$

$$\Delta G_{3,T}^\circ = -910\,000 + 173T \quad (5)$$

或者,

$$\Delta G_{2,T}^\circ = -RT \ln K_2 = -RT \ln \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al} p_{O_2}^{3/2}} \quad (6)$$

$$\Delta G_{3,T}^\circ = -RT \ln K_3 = -RT \ln \frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti} p_{O_2}} \quad (7)$$

式中, K<sub>2</sub> 和 K<sub>3</sub> 是反应(2)和反应(3)式的平衡常数, R

( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )为气体常数,  $T$ 为温度,  $a$ 为活度。在当前情况下, 反应(2)和反应(3)式的氧化物为单位活度,  $P_{\text{O}_2}$ 为标准大气压, 则等式(6)和(7)可转化为:

$$\Delta G_{2,T}^\circ = -RT \ln(a_{\text{Al}})^2 = 2RT \ln a_{\text{Al}} \quad (8)$$

$$\Delta G_{3,T}^\circ = -RT \ln(a_{\text{Ti}})^{-1} = RT \ln a_{\text{Ti}} \quad (9)$$

联立等式(4)、(5)、(8)和(9)可以算出在 600、700 和 800 °C 氧化条件下, 生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  所需 Al 和 Ti 的最小活度, 结果见表 1。

由表 1 可知,  $a_{\text{min Al}}/a_{\text{min Ti}} \approx 10^3$ 。据报道, 在 800 °C 氧化时 Ti-12.6Al 合金的  $a_{\text{Al}}=2.8 \times 10^{-4}$ 、 $a_{\text{Ti}}=0.81$ <sup>[23]</sup>, 即 Ti-12.6Al 合金中 Al 的活度比 Ti 小 4 个数量级。由此推断, 对于 Al 含量 (6.5at%) 较低的 BT25Y 钛合金, 其暴露在含氧环境中会优先生成  $\text{TiO}_2$ 。

根据上述结果, 可以得出 BT25Y 钛合金在不同氧化条件下的氧化机理, 如图 11 所示。钛合金的氧化主要分为 4 个步骤: 氧原子吸附在基体表面、氧化物晶核的形成、晶核的横向生长、形成致密氧化膜<sup>[24]</sup>。在氧化初期

表 1 在  $0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$  下, 在 600~800 °C 范围内生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  所需的 Al 和 Ti 的最小活度

Table 1 Calculated minimum values of  $a_{\text{Al}}$  and  $a_{\text{Ti}}$  for the formation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  at 600~800 °C under  $P_{\text{O}_2}=0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$

Activity	600 °C	700 °C	800 °C
$a_{\text{Al}}$	$5.4 \times 10^{-42}$	$7.6 \times 10^{-37}$	$1.2 \times 10^{-32}$
$a_{\text{Ti}}$	$1.8 \times 10^{-45}$	$7.3 \times 10^{-40}$	$2.6 \times 10^{-35}$

试样按照合金成分氧化, 由于 BT25Y 钛合金中 Ti 元素活度较高, 试样表面会优先生成  $\text{TiO}_2$  (图 11a), 在 600 和 700 °C 氧化生成的致密  $\text{TiO}_2$  薄膜可将基体与环境隔离 (图 11b)。此时, 在  $\text{TiO}_2$  氧化膜/基体界面处的氧分压显著降低, 导致在不同温度下生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所需的最小 Al 活度相对较高, 在这种情况下, 反应(2)在  $\text{TiO}_2$ /基体界面几乎处于平衡态<sup>[9]</sup>, 使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不可能在  $\text{TiO}_2$  基体界面上形成。

在空气/氧化膜界面处的氧分压接近大气压, 可以降

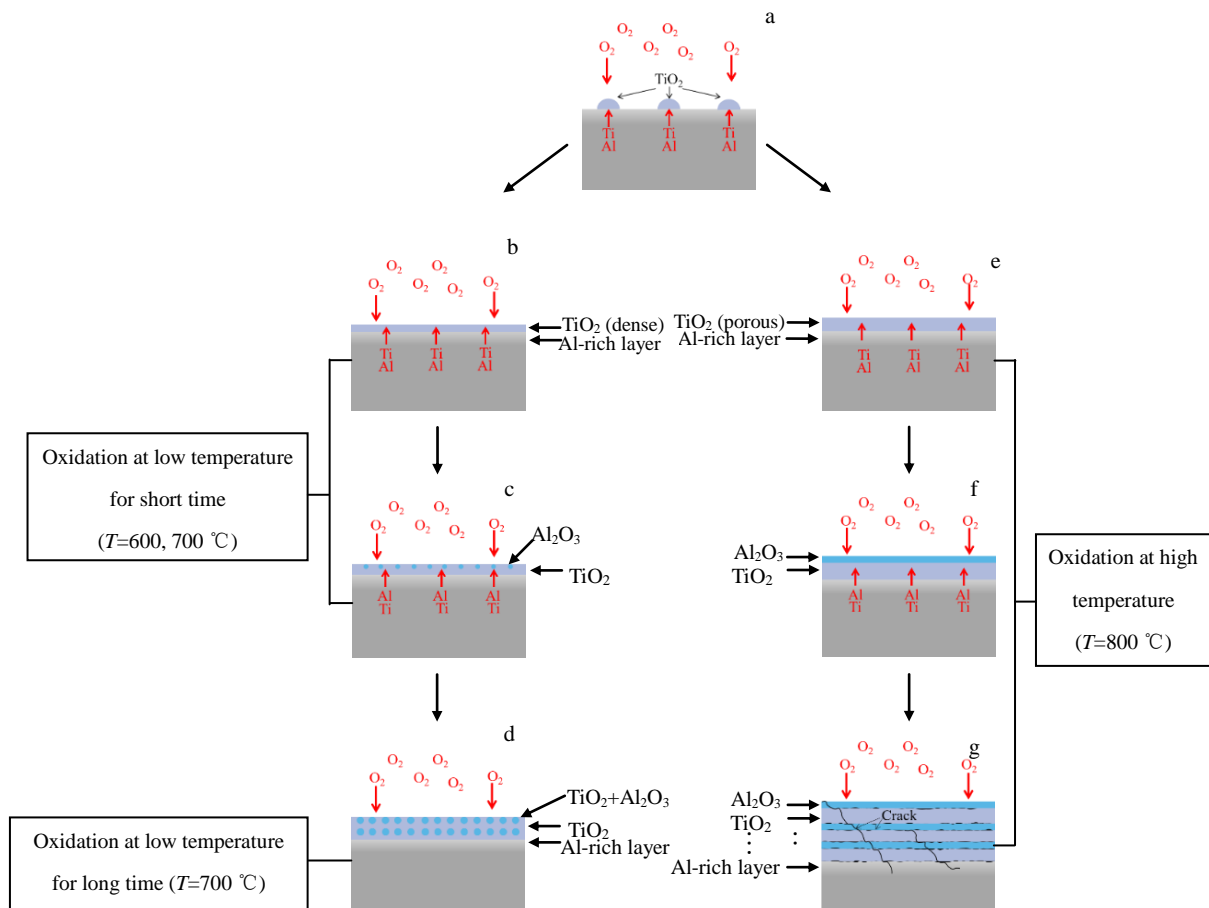


图 11 BT25Y 钛合金的氧化机理图

Fig.11 Diagrams of oxidation mechanism of BT25Y titanium alloy: (a) initial stage of oxidation, (b, c) oxidation at temperature of 700 °C for short time, (d) oxidation at temperature of 700 °C for long time, (e~g) oxidation at temperature of 800 °C

低形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所需要的最小 Al 活度, 如表 1 所示。在氧化过程中, 合金内部的 Al 和 Ti 向外扩散到空气/氧化膜界面, 根据计算得出的 Al 和 Ti 在该界面的最小活度值(表 1),  $\text{TiO}_2$  仍然是优先反应产物。另一方面, 氧向内扩散到氧化膜/基底界面, 与 Ti 反应形成  $\text{TiO}_2$ , 增加了  $\text{TiO}_2$  层的厚度。与此同时, 在氧化膜/基体界面出现富 Al 区, 致使较多的 Al 向外扩散, 在动力学上有利于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成, 在氧化膜外表面生成弥散分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒(图 11c), 随着氧化时间延长或者温度增高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒可能合并生成厚度较薄的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  障碍层, 它们可有效阻止氧的内扩散, 减小合金的氧化速度。随着氧化过程的继续, 表层 Al 不断被消耗, 而合金内部 Al 含量有限且其供应速度不能满足消耗需要, 因此在次表层出现了 Al 含量较低的贫 Al 区, 导致表层无法继续生成保护性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。随着氧化不断进行, 氧通过氧化膜向内扩散至富 Ti 区, 当氧分压积累到一定临界值时, 富 Ti 区又生成新的  $\text{TiO}_2$  层;  $\text{TiO}_2$  层的生成会再次造成 Al 的富集, 加速 Al 的扩散与氧化, 生成第二层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (图 11d), 依次往复形成  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  交替的多层氧化膜结构。在 700 °C 以下氧化时, 氧及合金元素的扩散及氧化反应能力较弱, 氧化膜致密且厚度较薄, 此时氧化层可通过自身塑性变形缓解内应力使其与基体结合良好, 起到保护作用。

当氧化温度升高至 800 °C 时, 由于优先生成的  $\text{TiO}_2$  氧化膜疏松多孔(图 11e), 加速氧化反应进行, 同时氧和合金元素的扩散能力增强, 使得氧化层厚度及层数迅速增加(图 11f~11g)。研究表明<sup>[25]</sup>, 当氧化膜厚度增加到临界值时, 氧化膜塑性变形受限, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和 BT25Y 钛合金基体的热膨胀系数不匹配产生的较大内应力致使膜层内部及膜基界面处产生裂纹(图 11g), 这些裂纹将成为氧气的快速扩散通道, 加速氧与基体的氧化反应。与此同时, 裂纹处的氧分压较大, 可促进基体中 Al 向外扩散生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  并填充部分裂纹。另外, 氧在钛合金的溶解度随温度升高而增加<sup>[26]</sup>, 在氧化膜下方基体中可生成较多溶氧脆性层, 导致上述裂纹甚至延伸至合金内部。此时, 氧化膜已经不能有效保护基体, 导致 BT25Y 钛合金在 800 °C 的抗氧化性能较差。

### 3 结 论

1) BT25Y 钛合金在 600 和 700 °C 氧化 200 h 均有较好的抗氧化性能, 其氧化动力学曲线符合抛物线规律; 在 800 °C 氧化 40 h, 其氧化动力学曲线近似符合直线规律, 氧化失效。

2) 在 600 和 700 °C 氧化 200 h 时, 合金表面生成致密的氧化膜, 氧化膜主要由金红石型  $\text{TiO}_2$  和少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$

组成; 在 800 °C 氧化时, 合金表面氧化膜疏松多孔, 由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层和金红石型  $\text{TiO}_2$  层交替组成, 且氧化膜表层为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、底层为  $\text{TiO}_2$ ; 较厚的多层氧化膜使膜层内部及氧化膜/基体界面产生裂纹, 加速合金氧化, 且由于溶氧脆性层的存在导致裂纹扩展至合金内部, 降低合金性能。

### 参考文献 References

- [1] Liu Yingying(刘莹莹), Chen Ziyong(陈子勇), Jin Tounan(金头男) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2018, 32(11): 1863
- [2] Jin Hexi(金和喜), Wei Kexiang(魏克湘), Li Jianming(李建明) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(2): 280
- [3] Wang Qingjiang(王清江), Liu Jianrong(刘建荣), Yang Rui(杨锐). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2014, 34(4): 1
- [4] Wei Shouyong(魏寿庸), He Yu(何 瑜), Wang Qingjiang(王青江) et al. *Aeroengine*(航空发动机), 2005, 31(1): 52
- [5] Mao Xiaonan(毛小南), Zhao Yongqing(赵永庆), Yang Guanjun(杨冠军). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2007, 26(5): 1
- [6] Wei Shouyong(魏寿庸), Wang Qingjiang(王青江), He Yu(何 瑜) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2013, 30(4): 9
- [7] Han Ruxu(韩如旭). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2012, 29(2): 32
- [8] Xiang Wuyuan(向午渊), Jiang Haitao(江海涛), Tian Shiwei(田世伟). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2020, 27(3): 33
- [9] Du H L, Datta P K, Lewis D B et al. *Corrosion Science*[J], 1994, 36(4): 631
- [10] Zhao Y Q, Qu H L, Zhu K Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 316(1): 211
- [11] Tang Haifang(汤海芳), Zhao Yongqing(赵永庆), Hong Quan(洪权) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1226
- [12] Yang Xuemei, Zhao Zhanglong, Ning Yongquan et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 745: 240
- [13] Zhang W J, Song X Y, Hui S X et al. *Materials & Design*[J], 2017, 116: 638
- [14] Yuan Shichong(袁士翀), Yang Xuemei(杨雪梅), Guo Hongzhen(郭鸿镇). *Forging & Stamping Technology*(锻压技术)[J], 2017, 42(1): 131
- [15] Zhang Xiao(张 潇), Chen Lijia(陈立佳), Zhao Zibo(赵子博) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 321
- [16] Yang Xuemei, Guo Hongzhen, Yao Zekun et al. *Materials*



- Science and Engineering A*[J], 2016, 673: 355
- [17] Xin Shewei(辛社伟), Zhao Yongqing(赵永庆), Zhou Wei(周伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3422
- [18] Wagner C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1956, 103(11): 627
- [19] Jia Weiju(贾蔚菊), Zeng Weidong(曾卫东), Liu Jianrong(刘建荣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 781
- [20] Wang Qi(王琪), Wen Zhi(文智), Yi Danqing(易丹青) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2012, 17(5): 571
- [21] Zhou Hongwei(周红伟), He Yizhu(何宜柱), Zhang Wenxue(张文学) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2011, 25(3): 295
- [22] Peng Wenwen(彭雯雯), 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(2): 358
- [23] Luthra Krishan L. *Oxidation of Metals*[J], 1991, 36(5): 475
- [24] Zeng Shangwu, Zhao Aimin, Jiang Haitao *et al. Oxidation of Metals*[J], 2018, 90(5): 649
- [25] 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
- [26] Zhao Yongqing(赵永庆). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2001, 18(1): 33

## High Temperature Oxidation Behavior of BT25Y Titanium Alloy at 600~800 °C

Liu Yanming<sup>1,2</sup>, Zhao Xingxing<sup>1,2</sup>, Wang Xin<sup>3</sup>, Li Hongfu<sup>4</sup>, Xin Shewei<sup>3</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(2. Xi'an Key Laboratory of High Performance Oil and Gas Field Materials, Xi'an 710065, China)

(3. Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(4. Xinjiang Oilfield Oil-Gas Storage and Transportation Company, China National Petroleum Corporation, Karamay 831100, China)

**Abstract:** The high temperature oxidation behavior of BT25Y titanium alloy at 600, 700 and 800 °C was studied. The thermodynamics and kinetics laws of the alloy oxidation were calculated by the method of continuous oxidation mass gain, oxidation rate constant and oxidation activity. The phase composition, surface and cross-section morphologies and elemental distribution of the oxide scale were investigated by XRD, SEM and EDS, respectively. The results show that BT25Y titanium alloy exhibits good oxidation resistance at 600 and 700 °C, and the oxidation kinetics curves follow the parabolic law. The continuous oxide scale composed of fine TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles can effectively prevent oxygen from infiltrating into the matrix and then remarkably reduce the oxidation rate. At 800 °C, the oxidation behavior of the BT25Y titanium alloy is catastrophic, and its continuous oxidation kinetics approximately follows the linear law. The oxide layer is alternately composed of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer and TiO<sub>2</sub> layer, and the oxidation film is loose and porous, which cannot effectively prevent the diffusion of oxygen into the matrix.

**Key words:** BT25Y titanium alloy; high temperature oxidation; oxidation kinetics; microstructure

---

Corresponding author: Wang Xin, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: wangx@alum.imr.ac.cn