

β 型 Ti-Mo-O 合金的高温氧化及相析出行为

周佐浪, 闵小华, 白鹏飞, 王恩泽, 张玮麟

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 利用 OM、XRD、EPMA、维氏硬度计并结合第一性原理计算调查了 Ti-15Mo-xO ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, 质量分数, %) 合金在 873 和 1073 K 下的氧化行为, 以及 837 K 下的 α 相析出行为。结果表明, 在 873 K, 氧化产物均由 TiO₂、Ti₃O 和 Ti₆O 组成, 且 O 含量对合金的氧化行为无明显影响, 均主要由 Ti 向基体外扩散控制。在 1073 K, 尽管各合金的氧化产物均为 TiO₂, 但 O 含量对合金的氧化行为具有明显影响: 低 O 合金中, 氧化过程由 O 与基体金属的氧化反应和 O 向基体内扩散共同控制; 而随 O 含量增加, 其转变为 O 向基体内扩散, 抗氧化性能显著提高。在 873 K 下时效 10 和 100 h 后, 析出的 α 相随 O 含量和时效时间的增加而增多, 富 Mo 贫 O 的 β 相晶格常数减小, 富 O 贫 Mo 的 α 相 c 值增大, a 值基本不变, c/a 值增大。时效前后合金硬度随 O 含量增加而增大, 然而, 在相同 O 含量条件下, 随着 α 相的析出, 合金元素 Mo 和 O 在两相中重新分配, 导致时效后合金的硬度降低。

关键词: β 型钛合金; 高温氧化; α 相析出行为; 间隙氧元素; 第一性原理

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0186-09

钛及钛合金具有比强度高、耐腐蚀、生物相容性好等优异的综合性能, 被广泛应用于航空航天、化工、生物医用等领域^[1-3]。其中 β 型 (bcc 结构) 钛合金具有优良的时效强化性 (ω 相和 α 相) 以及较好的冷成型性能 (加工性能)^[4], 可以作为高强高韧材料用于航空航天领域。然而, 由于 β 型钛合金导热系数低、氧化生成热较高, 使其在特定的高温环境下易被氧化, 从而在一定程度上限制了其在先进航空发动机中的应用^[5], 同时, β 型钛合金在高温加热过程中往往伴随着相变^[6]。因此, 通过研究 β 型钛合金高温氧化及相析出行为, 对于开发航空航天用 β 型钛合金提供了参考依据。

钛合金的高温氧化研究主要集中在阻燃钛合金领域, 目前研制的阻燃钛合金主要有 2 种类型^[7-10], 一种是以美国的 Alloy C (Ti-35V-15Cr)、Alloy C⁺ (Ti-35V-15Cr-0.6Si-0.05C)、中国的 Ti40 (Ti-25V-15Cr-0.2Si), 以及英国的 Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C 为代表的 Ti-V-Cr 系; 另一种是以俄罗斯的 BTT-1 (Ti-13Cu-4Al-4Mo-2Zr) 和 BTT-3 (Ti-18Cu-2Al-2Mo)、以及中国的 Ti14 (Ti-1Al-13Cu-0.2Si) 为代表的 Ti-Cu-Al 系。其中 Ti-V-Cr 系钛合金具有更好的综合性能, 并在美国 F119 飞机的发动机中获得应用^[11], 但是由于该合金含有大量的 V 元素, 使得合金的熔炼、成分均一化以及后续加工都非常

困难, 并且高温时产生大量低熔点的 V₂O₅ 化合物, 使得抗高温氧化能力不足。而 Mo 是一种有效的 β 相稳定元素, 当 Mo 当量大于 10% 时, 固溶处理后可以获得单一的 β 相, 且 Mo 对 β 相的稳定性的作用强于 V 的作用^[12], 可以用少量的 Mo 代替大量的 V 来降低 β 型钛合金生产加工成本。另外, β 型 Ti-Mo 合金具有塑性变形方式多样性、优良时效强化性和耐腐蚀等特点^[13]。

近年来, 研究人员对 β 型 Ti-Mo 合金的研究多集中在高强韧要求的航空航天^[14], 以及低弹性模量要求的生物医用领域^[15], 而对 Ti-Mo 系钛合金高温氧化行为研究较少。王文波等^[16]提到利用双层辉光等离子渗 Mo 技术在合金表面形成 Ti-Mo 合金层, 以提高合金的抗氧化性能。Samimi 等^[17]指出在钛合金基体和氧化物界面处 TiO₂ 被还原为 TiO, 且氧化层附着力随 Mo 含量的增加而降低, 但 O 元素对 β 型 Ti-Mo 合金高温氧化行为的影响机理尚不清楚。因此, 通过对 O 元素的有效利用, 有望明晰 β 型 Ti-Mo 钛合金高温氧化机理。

在 β 型钛合金中 O 元素通常被认为是杂质元素, 最近的研究发现 O 对钛合金的组织 and 力学性能有很大影响。前期研究^[18]中报道了, 对于固溶态的 Ti-15Mo 合金, 随着 O 含量增加, 无热 ω 相的形成受到抑制, 合金的变形方式由 {332}<113>孪生转变为位错滑移, 使其强度增

收稿日期: 2022-01-02

基金项目: 冲击环境材料技术重点实验室基金 (6142902190501); 国家自然科学基金面上项目 (52071051)

作者简介: 周佐浪, 男, 1997 年生, 硕士生, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84708189, E-mail: zhouzoulang@mail.dlut.edu.cn

加, 塑性降低。对于 573 K 时效处理的 Ti-15Mo 合金, 随着 O 含量的增加, 机械孪晶的形成和等温 ω 相的析出均受到抑制^[19]。一般来说, O 元素的增加能够扩大 α 相区, 提高 β 相变温度并且能抑制等温 ω 相的形成。因此, 通过对杂质元素 O 的有效利用, 为调控第二相析出行为提供了可能。在课题组前期研究了不同 O 含量 Ti-15Mo 合金变形方式、力学性能和等温 ω 相析出行为的基础上, 本工作的主要目的是探究不同 O 含量的 Ti-15Mo 合金在 873 和 1073 K 下的高温氧化行为及在 873 K 下时效处理后的 α 相析出行为。

1 实验

1.1 实验材料制备

实验材料为 Ti-15Mo- x O ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, 质量分数, %) 合金, 分别简称为 0.1O, 0.2O, 0.3O, 0.4O 和 0.5O 合金。以海绵钛、钼颗粒和 TiO₂ 为原料, 通过冷坩埚悬浮熔炼得到不同 O 含量的 Ti-15Mo 合金铸锭 (各 1 kg)。在 1273 K 下均匀化处理 1 h 后, 将铸锭热锻成 90 mm (l) \times 40 mm (w) \times 40 mm (t) 的厚板, 并在 1173 K 下热轧成 290 mm \times 30 mm \times 10 mm 的薄板。随后将薄板切割成 290 mm \times 12 mm \times 10 mm 的板条, 在 1173 K 下固溶处理 1 h, 水冷。板材的轧制方向定义为 RD (rolling direction), 轧制面的法线方向定义为 ND (normal direction), 垂直 RD 和 ND 方向定义为 TD (transverse direction)。

1.2 高温氧化和时效处理

将固溶处理后的试样切割成 12 mm \times 10 mm \times 6 mm 的块状, 分别进行氧化和时效处理。氧化实验选取 0.1O, 0.3O 和 0.5O 合金试样, 并用 TC4 (Ti-6Al-4V) 合金作对比, 处理过程如下: 将试样用水砂纸打磨至 1500#, 在无水乙醇中进行 15 min 超声波清洗并烘干, 然后测量试样的尺寸并计算其表面积。坩埚用无水乙醇清洗干净并在 1373 K 下焙烧 20 h, 保证氧化过程中坩埚自身质量无变化。在电子天平上称量氧化前坩埚和试样的总质量, 然后将试样置于恒重的氧化铝坩埚内, 放入 873 和 1073 K 的箱式电阻炉中 (KSL-1100X)。每个温度下试样保温 10 h 后随炉冷却至室温, 测量坩埚和试样的总质量, 氧化时间为 100 h。时效处理条件为 873 K 下时效 10 和 100 h, 水冷。对 3 种不同类型的试样简称如下: 固溶处理试样 (solution treatment, ST)、固溶及氧化处理试样 (ST+oxidation, STO) 和固溶及时效处理试样 (ST+aging, STA)。

1.3 组织表征和硬度测试

对时效试样进行机械化学抛光获得镜面, 然后用蒸馏水, 硝酸和氢氟酸 (体积比为 100:3:2) 混合而成的腐

蚀液腐蚀 60 s, 用 LEICA DMI8X 型光学显微镜对样品进行组织观察。用 EMPYREN 型 X 射线衍射仪分析物相, 所用靶材为铜靶, 测试角度为 30 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$; 步长为 0.02 $^{\circ}$; 扫描速率为 2 $^{\circ}$ /min, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA。用 Jade 软件对衍射峰进行标定, 根据布拉格方程和晶面间距公式计算晶格常数, 并用外推法和最小二乘法进行修正。对氧化试样进行镶嵌, 表面抛光后通过 QIS50TES 镀膜仪进行表面喷金处理, 利用 EPMA-1600 电子探针分析氧化膜中的元素分布。利用 JEOL JAX-8500TFE 型场发射电子探针 (FE-EPMA) 分析时效试样的元素分布。利用 HVS1000Z 型维氏硬度计测量各试样的维氏硬度, 测试面为 TD 面, 实验所用载荷为 9.8 N, 加载时间为 15 s。对时效处理的合金试样测试 10 个不同位置的硬度, 取其平均值作为该试样的硬度值。

1.4 第一性原理计算

采用密度泛函理论 (DFT) 的 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)^[20] 软件进行第一性原理计算, 交换关联泛函采用 Perdew 等人^[21] 开发的广义梯度近似 (GGA) 方法描述, 平面波使用投影缀加波 (PAW) 方法描述^[22]。建立 16 个原子 (2 \times 2 \times 2) 的 α -Ti (hcp) 和 β -Ti (bcc) 超胞结构, 并在四面体间隙 (tetrahedral interstice) 和八面体间隙 (octahedral interstice) 各添加 1 个 O 原子, 进行能量和晶格常数的计算。另外, 在课题组研究的基础上^[23], 建立 54 个原子 (3 \times 3 \times 3) 的 β -Ti-Mo 超胞结构, 对应的 Mo、Ti 原子比为 4:50, 并在八面体间隙位置添加 1 个 O 原子, 进行晶格常数的计算。截断能设置为 400 eV, K 点数量分别为 6 \times 6 \times 6 (16 个原子) 和 4 \times 4 \times 4 (54 个原子), 结构优化为完全松弛, 收敛标准为能量小于 10 $^{-4}$ eV, 作用到每个原子的残余力小于 10 $^{-1}$ eV/nm。相稳定性由形成能来评价, 形成能的计算公式如下:

$$E_f = E_{x\text{Mo}_y\text{O}} - (n - x - y)E_{\text{Ti}}^{\text{hcp}} - xE_{\text{Mo}}^{\text{bcc}} - yE(\text{O}_{\text{oct}}) \quad (1)$$

其中, E_f 是形成能, $E_{x\text{Mo}_y\text{O}}$ 是包含 x 个 Mo 原子和 y 个 O 原子的超胞总能量, $E_{\text{Ti}}^{\text{hcp}}$ 和 $E_{\text{Mo}}^{\text{bcc}}$ 分别是密排六方结构中 1 个 Ti 原子和体心立方结构中 1 个 Mo 原子的总能量, $E(\text{O}_{\text{oct}})$ 是 $n-1$ 个 Ti 原子和 1 个 O 原子的超胞总能量与同 1 个没有 O 原子超胞总能量的差, n 为超胞总的原子个数^[20,24-25]。根据此定义, 有吸引力的相互作用对应负的形成能, 较低的形成能意味着超胞结构更稳定。

2 实验结果

2.1 不同 O 含量合金的氧化增重及氧化产物

图 1 为 0.1O、0.3O、0.5O 合金及 TC4 合金在 873 和 1073 K 氧化 100 h 的氧化动力学曲线。从图中可以看出, 随着氧化时间的增加, 各试样的氧化增重具有增加

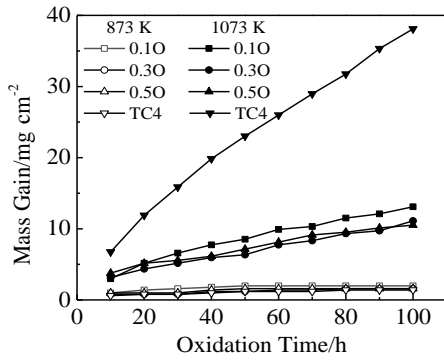


图 1 0.1O、0.3O、0.5O 合金及 TC4 合金在 873 和 1073 K 氧化 100 h 的氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetic curves of 0.1O, 0.3O, 0.5O alloys and TC4 alloy after oxidation at 873 and 1073 K for 100 h

的趋势。在 873 K 条件下，不同 O 含量 STO 试样的氧化增重很少且相差不大，在 1.4~2.0 mg/cm² 之间，且随

着氧化时间的增加，增重的趋势比较平缓。在 1073 K 条件下，不同 O 含量 STO 试样的氧化增重近似呈抛物线增加，增加量为 10~13 mg/cm²，远小于 TC4 合金试样（40 mg/cm²），且随着 O 含量的增加，试样的氧化增重有减缓的趋势。

图 2 分别是 0.1O、0.3O、0.5O 合金在 873 和 1073 K 氧化 100 h 的 XRD 图谱。从图 2a 中可以看出，在 873 K 氧化条件下 STO 试样氧化膜的主要物相为 TiO₂、Ti₃O 和 Ti₆O，同时还检测到 α-Ti 和 β-Ti 的衍射峰，且随着 O 含量的增加，各氧化物的衍射峰强度变化不大。从图 2b 中可以看出，在 1073 K 氧化条件下 STO 试样氧化膜的物相为单一的 TiO₂，且随着 O 含量的增加，TiO₂ 衍射峰强度逐渐增强。

2.2 不同 O 含量合金的析出相

图 3 分别是 0.1O、0.3O 和 0.5O 合金 STA 10 h 和 STA 100 h 试样的 OM 组织。前期研究表明^[18]，随着 O 含量的增加，Ti-15Mo 合金 ST 试样的金相组织为单一的 β

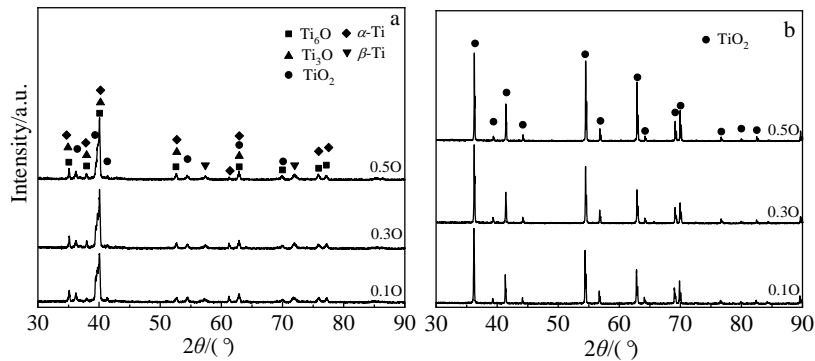


图 2 0.1O、0.3O 和 0.5O 合金在 873 和 1073 K 氧化 100 h 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of 0.1O, 0.3O and 0.5O alloys after oxidation at 873 K (a) and 1073 K (b) for 100 h

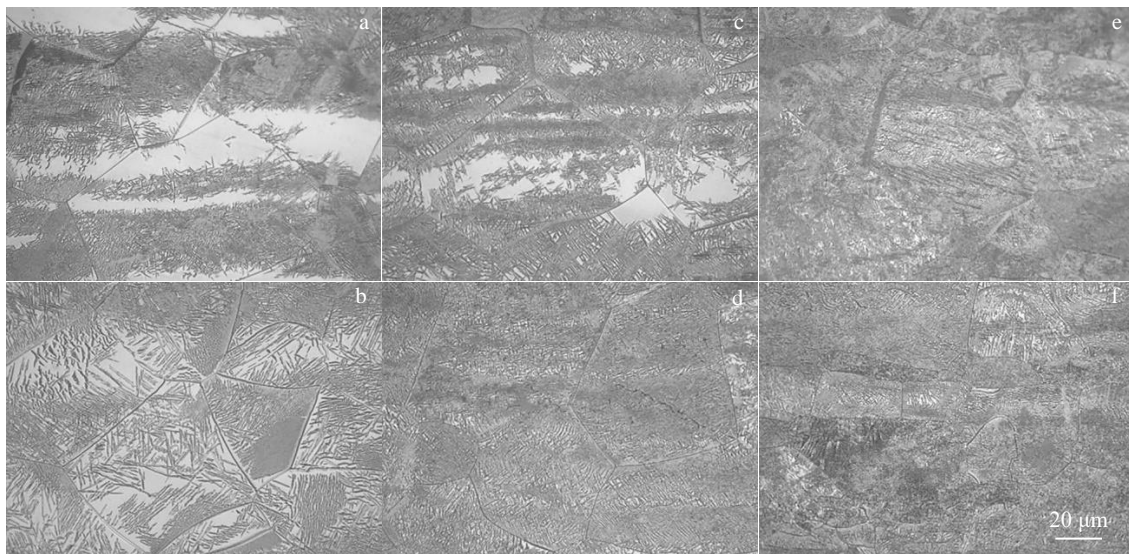


图 3 0.1O、0.3O、0.5O 合金 STA 10 h 和 STA 100 h 试样的 OM 组织

Fig.3 OM microstructures of STA 10 h (a, c, e) and STA 100 h (b, d, f) samples of 0.1O (a, b), 0.3O (c, d) and 0.5O (e, f) alloys

相, 其晶粒大小没有明显区别。从图 3 可以看出, 合金时效处理后有较多的 α 相析出。当 O 含量较低、时效时间较短时, 其分布具有不均匀性 (图 3a)。随着 O 含量的增加, α 相的析出量越来越多, 大量的 α 相均匀地分布在试样中 (图 3c, 3e 和 3f)。另外, 在相同 O 含量条件下随着时效时间的增加, 析出 α 相的量同样呈增加趋势。

图 4 分别是不同 O 含量 Ti-15Mo 合金 STA 10 h 和 STA 100 h 试样的 XRD 图谱。前期研究表明^[18], Ti-15Mo 合金固溶处理后的试样出现了明显的 β 相衍射峰, 没有 α 相和 ω 相的衍射峰。从图 4 中可以看出, 在 STA 10 h 和 STA 100 h 的样品中均出现了 α 相的衍射峰, 没有 ω 相的衍射峰。随着 O 含量的增加, α 相衍射峰强度逐渐

增强, 且随着时效时间的增加, α 相衍射峰强度同样呈增大趋势。

图 5 为不同 O 含量 Ti-15Mo 合金 ST^[18]、STA 10 h、STA 100 h 试样的 β 相和 α 相晶格常数。从图 5a 可以看出, 对于 ST 试样, 随着 O 含量的增加, β 相晶格常数逐渐增加, 这是 O 元素固溶在 β 相中产生晶格畸变造成的^[18]。而对于 STA 试样, 随着 O 含量的增加, β 相晶格常数呈减小趋势, 且 STA 100 h 试样的晶格常数小于 STA 10 h 试样。同时, 随着 O 含量的增加, ST 试样与 STA 试样 β 相晶格常数的差值呈增大趋势。图 5b~5d 为不同 O 含量合金 STA 10 h 和 STA 100 h 试样的 α 相晶格常数。可以看出, 随着 O 含量增加, α 相的 a 值变化

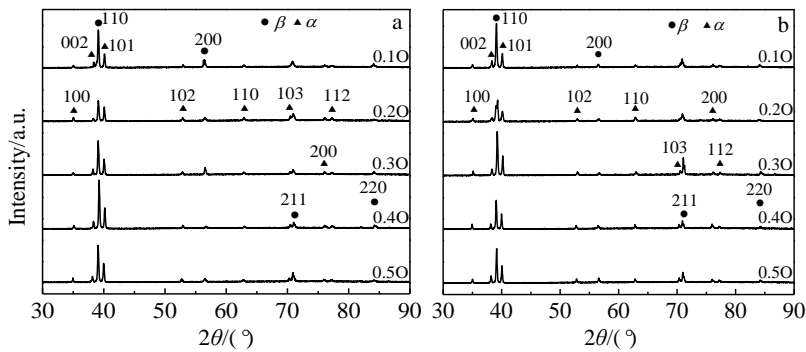


图 4 不同 O 含量合金 STA 10 h 和 STA 100 h 试样的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of STA 10 h (a) and STA 100 h (b) samples with different oxygen contents

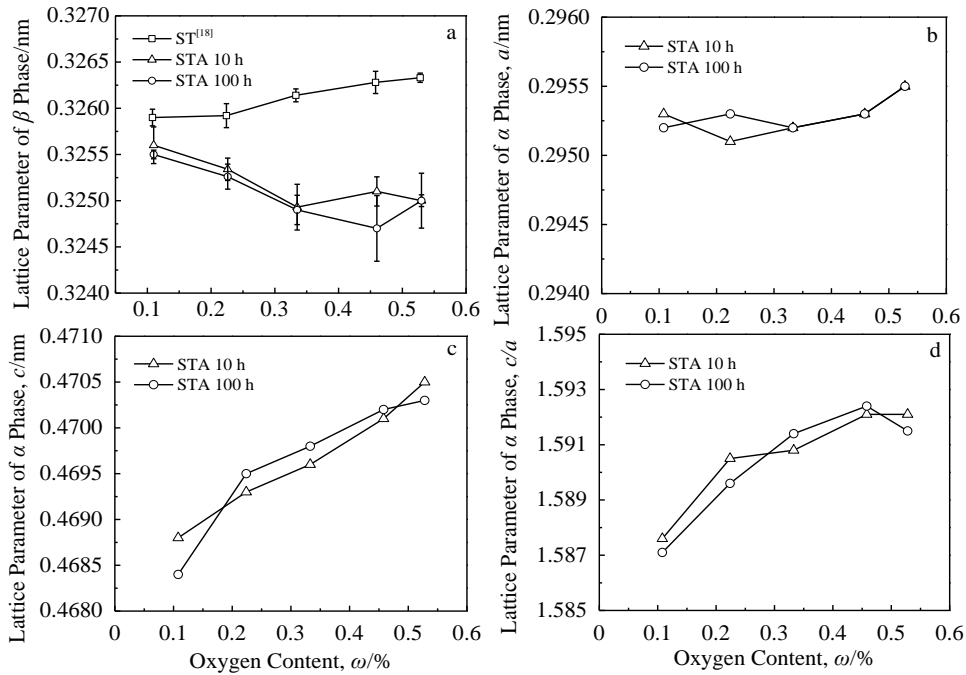


图 5 不同 O 含量合金 ST、STA 10 h、STA 100 h 试样的 β 相和 α 相晶格常数

Fig.5 Lattice parameters of β phase of ST^[18], STA10 h and STA100 h samples (a) and α phase of STA 10 h and STA 100 h samples (b-d) with different oxygen contents: (b) a axis, (c) c axis, and (d) c/a ratio of α phase

不明显，而 *c* 值呈增加趋势，*c/a* 值也呈增加趋势。随着时效时间的增加，相同 O 含量试样中的 *α* 相的 *a* 值和 *c* 值均无明显变化。

2.3 不同 O 含量合金的维氏硬度

图 6 为不同 O 含量合金 ST^[18]、STA 10 h 以及 STA 100 h 试样的维氏硬度。前期研究表明^[18]，随着 O 含量的增加，Ti-15Mo 合金 ST 试样的维氏硬度呈增加趋势。从图中可以看出，随着 O 含量的增加，STA 试样的维氏硬度逐渐增加。在相同 O 含量条件下，STA 试样的维氏硬度低于 ST 试样，且随着时效时间的延长，STA 试样的维氏硬度呈降低趋势。另外，随着 O 含量的增加，各合金时效前后的硬度差值变化较小。

3 分析与讨论

3.1 高温氧化行为

在 873 K 条件下，不同 O 含量的 STO 试样及 TC4 试样的氧化增重较小且无明显差别。根据氧化动力学关系^[26]：

$$\Delta W^n = kt \tag{2}$$

其中， ΔW 是单位面积的氧化增重，*k* 是反应速率常数，*t* 是氧化时间，求得 0.1O, 0.3O, 0.5O 和 TC4 合金的氧化反应指数 *n* 值分别为 2.9, 2.3, 2.8 和 2.5，各合金的氧化反应指数相差较小。考虑到 873 K 条件下氧化增重少以及测量误差等因素^[26-27]，很难通过氧化反应指数来讨论合金的氧化机制。对 0.1O 和 0.5O 合金试样氧化 100 h 后的氧化膜进行 EPMA 分析，其结果如图 7 所示。从图中可以看出，0.1O 和 0.5O 试样的氧化膜平均厚度相差不多，约为 2 μm ，且氧化膜致密、分层不明显。另外，0.1O 和 0.5O 试样中的元素变化无明显差异，氧化膜中

O 的浓度高于基体中 O 的浓度，而氧化膜与基体界面处 Ti 的浓度显著高于氧化膜中 Ti 的浓度。认为 Ti 向基体外扩散至氧化膜中与 O 发生氧化反应，导致 O 含量分布不同，形成如前文图 2a 所示的 Ti₆O, Ti₃O 和 TiO₂。因此，在 873 K 条件下，不同 O 含量合金的氧化过程主要由 Ti 向基体外扩散控制，氧化膜向基体外生长。

在 1073 K 条件下，不同 O 含量的 STO 试样氧化增重与 873 K 条件下相比有较大增加，但明显低于 1073 K 氧化 100 h 后的 TC4 试样的氧化增重。经计算 0.1O, 0.3O, 0.5O 和 TC4 合金的氧化反应指数 *n* 值分别为 1.6, 1.8, 2.2 和 1.4。随着 O 含量的增加，STO 试样的氧化增重有减少的趋势，且氧化反应指数从 1.6 增加到 2.2。当氧化反应指数 *n*=1 时，氧化反应速率遵循直线规律，氧化过程由 O 和基体金属的氧化反应速率控制；当氧化反应指数 *n*=2 时，氧化反应速率遵循抛物线规律，氧化机制

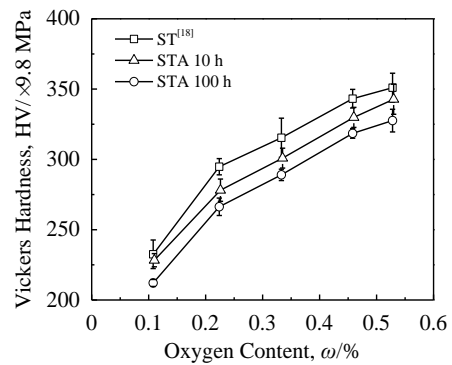


图 6 不同 O 含量合金 ST、STA 10 h 以及 STA 100 h 试样的维氏硬度

Fig.6 Vickers hardness of ST^[18], STA 10 h and STA 100 h samples with different oxygen contents

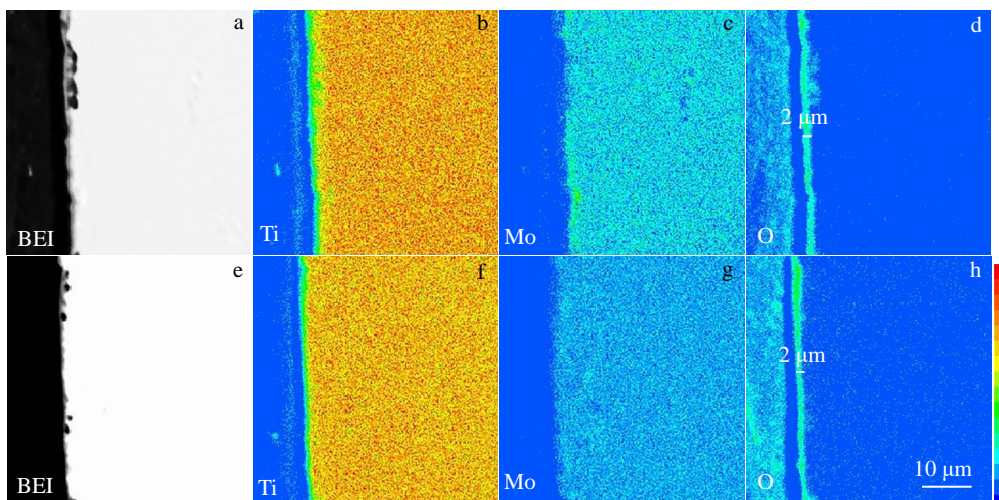


图 7 0.1O 和 0.5O 合金在 873 K 氧化 100 h 后横截面的背散射的电子像和 EPMA 分析

Fig.7 Backscattered electron images (a, e) and EPMA maps of cross-sectional of 0.1O (a-d) and 0.5O (e-h) alloys after oxidation at 873 K for 100 h: (b, f) Ti, (c, g) Mo, and (d, h) O element distribution

由反应物在氧化膜中的扩散控制; 当氧化反应指数 $1 < n < 2$ 时, 氧化过程由反应物在氧化膜中的扩散和 O 与基体金属的氧化反应共同控制^[27]。同样, 对 0.1O 和 0.5O 试样氧化 100 h 后的氧化膜进行 EPMA 分析, 其结果如图 8 所示。从图中可以看出, 0.1O 和 0.5O 试样氧化膜的平均厚度分别为 40 和 26 μm , 且 0.1O 和 0.5O 合金试样的元素分布无明显差别。基体中 Ti 的浓度高于氧化膜中 Ti 的浓度, 基体中 O 的浓度低于氧化膜中 O 的浓度, 而表面氧化膜和气相交界处的 O 浓度高于氧化膜内的 O 浓度。认为该温度下反应物在氧化膜中的扩散以 O 向基体内扩散为主, 导致如图 2b 所述的 TiO_2 氧化膜向基体内生长。

基于 0.1O 试样氧化膜比 0.5O 试样的厚, 由此推断合金中固溶的 O 越多, 其抵抗外界 O 与基体金属的氧化反应能力越强。在氧化膜-气相界面, 反应气体分子接近膜表面并吸附在上面, 然后分解成氧离子从氧化物晶格中获取电子变成化学吸附, 最后进入晶格发生氧化反应, 氧化膜增厚^[26]。合金中本身含有的 O 会抑制外界 O 与基体金属的氧化反应, 并随着固溶 O 的增多, 抵抗外界 O 与基体金属氧化反应的能力增强, 导致氧化膜减薄。另外, 在 873 K 氧化时, 氧化过程由 Ti 从基底向外扩散形成氧化膜, 没有形成 Mo 的氧化物。当在 1073 K 氧化时, 氧化过程由外部 O 和基体金属的反应和/或 O 在氧化膜中的扩散来控制, 以形成 Mo 的氧化物, 例如 MoO_3 , 但 Mo 的氧化物熔点低, 易挥发^[27]。从图 7 和图 8 可以看出, 与基体中的 Mo 浓度相比, 未在氧化膜中检测到合金的 Mo 元素。因此, 在低 O 含量的合金中, 氧化过程由 O 与基体金属的氧化反应和 O 向基体内扩散共同控

制, 而随着 O 含量的增加, 氧化过程受 O 向基体内扩散控制, 而提高其抗氧化性能。

3.2 α 相析出行为

Mo 和 O 都能起到固溶强化效果, 经过时效处理, Mo 和 O 会在 β 、 α 两相中重新分配, 从而影响合金的力学性能。图 9 为 0.1O 和 0.5O 合金 STA 100 h 试样的 EPMA 图。从图 9a 和 9f 可以看出, 0.1O 试样析出的 α 相分布不均, 而 0.5O 试样析出更多的 α 相, 均匀地分布在试样中。从图 9c~9e 和 9h~9j 可以看出, Ti, Mo 和 O 的分布具有明显差别, 存在 Ti, Mo 和 O 交替富集和贫乏的区域, Mo 含量高(低)的区域对应 Ti 和 O 含量低(高)的区域。由图 9 可以判断, α 相在贫 Mo 区域析出, 富集更多的 O。同时, β 相中富集 Mo, 而缺少 O。随着 O 含量的增加, Ti-15Mo 合金中固溶的 O 越来越多, 晶格畸变程度越来越大, 导致 β 相的晶格常数呈增加趋势^[18]。时效处理后, 由于贫 Mo 的 α 相的析出, β 相中 Mo 含量增加, 而 Mo 的原子半径略小于 Ti, 故 Mo 原子在 β 相中形成置换固溶体时会使晶格常数减小, 如图 5a 所示。同理, 随着时效时间的延长, 贫 Mo 的 α 相析出更多, β 相中 Mo 含量增加, 故 β 相晶格常数进一步减小。 α 相的晶格常数主要与 O 的浓度有关, 随着 O 含量的增加, α 相晶格常数的变化如图 5 所示。Zhou 等^[24]研究发现, O 在 hcp 结构的 α -Ti 中倾向于占据八面体间隙位置, 使得 α 相的 c 值伸长, 而对 a 值影响很小。

为了进一步说明 O 对 α 相和 β 相晶格常数的影响, 利用第一性原理对 O 在 α -Ti (hcp) 和 β -Ti (bcc) 中的不同占位进行计算, 间隙 O 的占位有 2 种位置, 即四面体间隙和八面体间隙。图 10 分别是 α 相和 β 相的超胞模型,

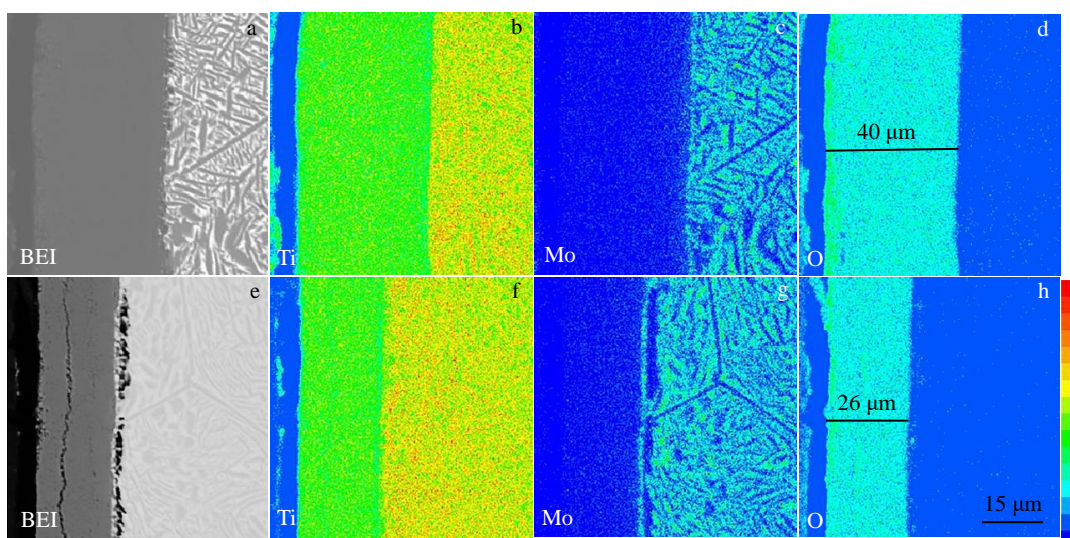


图 8 0.1O 和 0.5O 合金在 1073 K 氧化 100 h 后横截面的背散射电子像和 EPMA 分析

Fig.8 Backscattered electron images (a, e) and EPMA maps of cross-sectional of 0.1O (a-d) and 0.5O (e-h) alloys after oxidation at 1073 K for 100 h: (b, f) Ti, (c, g) Mo, and (d, h) O element distribution

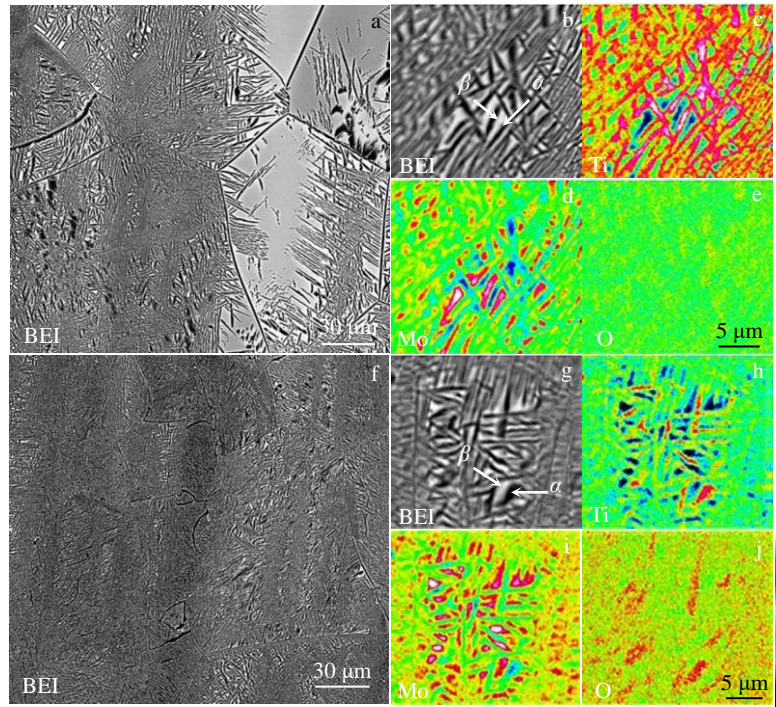


图 9 0.1O 和 0.5O 合金 STA100 h 试样的背散射电子像和 EPMA 分析

Fig.9 Backscattered electron images (a, b, f, g) and EPMA maps of 0.1O (a-e) and 0.5O (f-j) alloys after aging treatment at 873 K for 100 h: (c, h) Ti, (d, i) Mo, and (e, j) O element distribution

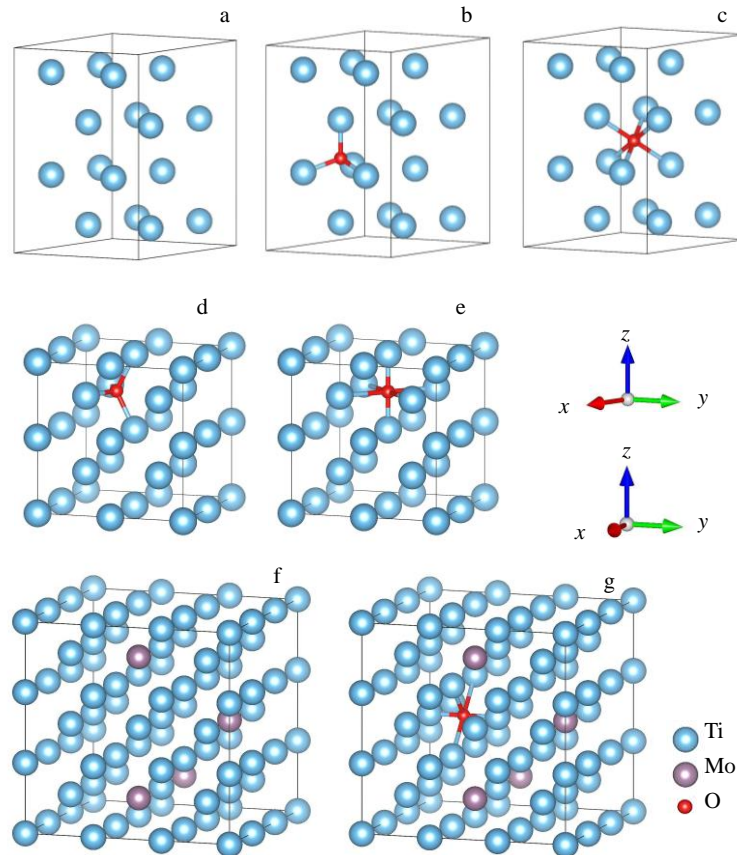


图 10 α 相和 β 相的超胞模型

Fig.10 Supercell models of α (a-c) and β (d-g) phases: (a) α phase of pure Ti; (b, d) O at the tetrahedral interstitial sites; (c, e, g) O at the octahedral interstitial sites; (f) β phase of Ti-Mo

计算时加入的 O 靠近超胞中心位置, 因为仅加入 1 个间隙 O, 超胞中各位置的形成本是等效的。在 16 个原子的 α -Ti 和 β -Ti 超胞中 (图 10a~10e), O 占据四面体间隙的形成能分别为 -0.05 和 0.44 eV/atom, 而 O 占据八面体间隙的形成能较低, 分别为 -1.49 和 -0.09 eV/atom, 说明在 α -Ti 和 β -Ti 相结构中, O 均倾向于占据八面体间隙位置。相比于 β 相, α 相中八面体间隙的形成能最低, 说明此占位最稳定, 即 O 更倾向于进入 α 相八面体间隙。同时, 对超胞的晶格常数进行计算, 其中贫 Mo α 相的超胞不添加 Mo, 而 β 相以 4 个 Mo 取代 Ti 的稳定结构作为超胞模型^[23], 且均在八面体间隙添加 1 个 O。 α 相晶格常数的变化对比分析了图 10a 和 10c 2 个超胞, O 的加入使 α 相的 c 值增加了 0.65% (从 0.4649 nm 增加到 0.4679 nm), 而 a 值增加了 0.27% (从 0.2935 nm 增加到 0.2943 nm), 其相对于 c 值变化较小, 这与实验得到的 α 相晶格常数 (图 5) 变化趋势相符合。另外, 通过对比图 10f 和 10g 2 个超胞可以得出, O 的加入使 β 相晶格常数从 0.3246 nm 增加到 0.3253 nm, 同样符合实验得到的 β 相晶格常数变化趋势。总之, Mo 和 O 元素在时效处理过程中会重新分配, 导致 β 相和 α 相晶格常数不同, 进而影响合金的力学性能。

如前文所述, ST 试样的晶格常数随 O 含量的增加而增加, 同时, O 的固溶强化作用使 ST 试样的维氏硬度增加。与 0.1O 合金比较, 0.2O 合金的 β 相晶格常数的增量与硬度的增量均最小, 而 0.5O 合金的 β 相晶格常数的增量与硬度的增量均最大 (图 5a 和图 6a)。这说明更多的 O 进入 β 相八面体间隙, 造成晶格畸变程度变大, 固溶强化效果增强, 体现在合金硬度的显著增加。对于 STA 试样, 前文提到硬度同样随 O 含量的增加而增多, 这是因为随 O 含量的增加, 析出的 α 相增多, 而时效析出的 α 相贫 Mo 富 O, O 的固溶强化占主导作用。另一方面, β 相中 O 含量越来越少, Mo 逐渐富集, 此时 Mo 也起到一定的固溶强化作用, 因此, 时效处理后合金的硬度随 O 含量的增加呈增大趋势。然而, 对于相同 O 含量的试样, STA 试样的硬度比 ST 试样的硬度低, 且随着时效时间的增加, 硬度进一步降低。这是因为析出 α 相时发生合金元素的重新分配, 使得贫 Mo 富 O 的 α 相和贫 O 富 Mo 的 β 相各自的硬度会发生改变。前期研究表明, 在 0.1O 合金 873 K 时效处理 1 h 后, 基于纳米压痕技术测得的 α 相硬度要比 β 相的低^[13]。因此, 随着时效时间的增加, 析出的软化 α 相越来越多, 相同 O 含量条件下, STA 试样的硬度呈下降趋势。

4 结 论

1) 随着 O 含量的增加, Ti-15Mo 合金在 873 K 氧化

100 h 后的氧化产物 (TiO_2 、 Ti_3O 、 Ti_6O) 和氧化增重没有明显变化, 氧化过程由 Ti 向基体外扩散控制。在 1073 K 氧化 100 h 后, 氧化增重明显增加, 氧化产物只有 TiO_2 , 在低 O 含量 Ti-15Mo 合金中, 氧化过程由 O 与基体金属的氧化反应和 O 向基体内扩散共同控制; 而随 O 含量增加, 氧化过程由 O 向基体内扩散控制, 提高其抗氧化性能。

2) 随着 O 含量的增加和时效时间的延长, Ti-15Mo 合金析出的 α 相逐渐增多。时效处理后, Mo 元素富集在 β 相中, 使其晶格常数减小; 而 α 相中富集 O 元素, 且 O 原子倾向于占据 α 相八面体间隙位置, 使 c 值增大, a 值基本不变, c/a 值增大。随着 O 含量的增加, 固溶和时效处理的 Ti-15Mo 合金的维氏硬度均逐渐增加, O 元素起到固溶强化作用。在相同 O 含量条件下, 时效处理后, 由于 Mo 和 O 在两相中的重新分配, 使得合金的硬度降低。

参考文献 References

- [1] 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
- [2] Banerjee Dipankar, Williams J C. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 844
- [3] Kaur M, Singh K. *Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 102: 844
- [4] Takemoto Yoshito, Shimizu Ichiro, Sakakibara Akira et al. *Materials Transactions*[J], 2004, 45(5): 1571
- [5] Boyer R R, Briggs R D. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2013, 22(10): 2916
- [6] Guo Shun, Meng Qingkun, Li Hongping et al. *Rare Metals*[J], 2014, 33(4): 390
- [7] Wang Minmin, Zhao Yongqing, Zhou Lian et al. *Materials Letters*[J], 2004, 58(26): 3248
- [8] Chen Yongnan, Huo Yazhou, Song Xuding et al. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2016, 23(2): 215
- [9] Wu X, Sharman R, Mei J et al. *Materials & Design*[J], 2002, 23(3): 239
- [10] Chen Yongnan(陈永楠), Yang Wenqing(杨雯清), Yang Zehui(杨泽慧) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3608
- [11] Liu Yuqin(刘玉芹), Bai Kewu(白克武), Shen Jianyun(沈剑韵) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 1998, 22(3): 45
- [12] Kolli R P, Joost W J, Ankem S. *Journal of Minerals Metals and*

- Materials Society*[J], 2015, 67(6): 1273
- [13] Min X H, Emura S, Nishimura T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(6): 1480
- [14] Zhang Jinyong(张金勇), Li Jinshan(李金山), Chen Zheng(陈正) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2787
- [15] Liang Dandan(梁丹丹), Wang Dezhi(王德志), Wang Xiaoying(王小鹰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2607
- [16] Wang Wenbo(王文波), He Zhiyong(贺志勇), Wang Zhenxia(王振霞) *et al. World Sci-Tech R & D*(世界科技研究与发展)[J], 2005(3): 37
- [17] Samimi P, Liu Y, Ghamarian I *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 89: 295
- [18] Min Xiaohua, Bai Pengfei, Emura Satoshi *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 684: 534
- [19] Min Xiaohua(闵小华), Xiang Li(向力), Li Mingjia(李明佳) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(9): 1262
- [20] Kresse G, Furthmüller J. *Physical Review B*[J], 1996, 54(16): 11 169
- [21] Perdew John P, Burke Kieron, Ernzerhof Matthias. *Physical Review Letters*[J], 1996, 77(18): 3865
- [22] Kresse G, Joubert D. *Physical Review B*[J], 1999, 59(3): 1758
- [23] Li Mingjia, Min Xiaohua, Ye Fei *et al. Molecular Simulation*[J], 2019, 45: 26
- [24] Zhou Wencong, Sahara Ryoji, Tsuchiya Koichi. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 727: 579
- [25] Aksyonov D A, Lipnitskii A G, Kolobov Yu R. *Computational Materials Science*[J], 2012, 65: 434
- [26] Birks N(伯格斯), Meier G H(迈尔), Pettit F S(佩蒂特). *Introduction of Metal Oxidation at High Temperature*(金属高温氧化导论)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010: 1
- [27] Tomasi A, Gialanella S. *Thermochimica Acta*[J], 1995, 269: 133

High Temperature Oxidation and Phase Precipitation Behavior of β -Type Ti-Mo-O Alloys

Zhou Zuolang, Min Xiaohua, Bai Pengfei, Wang Enze, Zhang Weilin

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The oxidation behavior of Ti-15Mo- x O($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, wt%) alloys at 873 and 1073 K, and the precipitation behavior of α phase at 837 K were investigated by OM, XRD, EPMA, Vickers hardness tester and first-principles calculation. The results show that the oxidation products are all composed of TiO₂, Ti₃O and Ti₆O at 873 K, the oxygen contents have no significant effect on the oxidation behavior of the alloys, which is mainly controlled by the diffusion of titanium out of the substrate. At 1073 K, the oxidation products of each alloy are TiO₂, but the oxygen contents have a significant effect on the oxidation behavior of the alloys. In low oxygen-added alloy, the oxidation process is controlled by the oxidation reaction between oxygen and substrate combined with the oxygen diffusing into the substrate, while with the oxygen contents increase, it is controlled by the oxygen diffusing into the substrate, which enhances the oxidation resistance. The α phase precipitated by aging at 873 K for 10 and 100 h increases with the increase of oxygen contents and aging time, the lattice parameter of molybdenum-rich and oxygen-poor β phase decreases, and the c axis of oxygen-rich and molybdenum-poor α phase increases, while the a axis is basically unchanged, and the c/a ratio increases. The hardness of the alloys increases with the increase of oxygen contents before and after aging. However, under the condition of the same oxygen content, molybdenum and oxygen elements are redistributed in the two phases with the precipitation of α phase, which leads to the decrease of the hardness of the alloys after aging.

Key words: β -type titanium alloy; high temperature oxidation; α phase precipitation behavior; interstitial oxygen element; first principles

Corresponding author: Min Xiaohua, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84708189, E-mail: minxiaohua@dlut.edu.cn