

氧化石墨烯对近 α 型高温钛合金非等温氧化行为的影响机理

陈航^{1,2,3}, 弭光宝^{1,3}, 李培杰², 黄旭¹, 曹春晓¹

(1. 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)

(2. 清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(3. 北京市石墨烯及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

摘要: 采用热重-差热分析仪对未添加氧化石墨烯(GO)和添加质量分数0.5% GO的近 α 型高温钛合金(Ti150)进行室温~1500℃的非等温氧化试验,分析氧化增重规律和氧化产物组织特征,揭示GO对非等温氧化行为的影响机理。结果表明:添加GO的Ti150钛合金的非等温氧化过程包括基本无氧化(≤ 800 ℃)、氧在 α 相缓慢溶解(800~1160℃)、氧在两相区加速溶解(1160~1300℃)、氧在 β 相快速溶解(1300~1330℃)和氧化层剧烈生长(1330~1500℃)5个阶段,氧在 β 相的溶解和氧化层的生长是非等温氧化增重的主要原因;非等温氧化温度升高至1500℃时,添加GO的Ti150钛合金的氧化增重和氧化层厚度比未添加GO的合金分别降低10.8%和17.9%;GO提高Ti150钛合金的抗非等温氧化性的主要机理包括两个方面,一是GO提高了合金的 β 转变温度,推迟了氧在 β 相中的快速溶解,减少了氧的溶解量;二是GO细化了合金晶粒,增加了晶界数量,使Al和Sn离子更容易向外扩散形成连续致密的富 Al_2O_3 层和富Sn层,增强了对氧和金属离子的阻隔作用。

关键词: 高温钛合金; 氧化石墨烯; 非等温氧化; 氧化动力学; 氧化机理

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-2899-08

近 α 型高温钛合金具有高的比强度和抗蠕变性等优异性能,是当前和未来先进航空发动机的关键材料,主要应用于高压压气机叶片、机匣和整体叶盘等关重件^[1,2]。譬如典型的600℃长期使用的近 α 型高温钛合金有英国的IMI834(Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si-0.06C)、美国的Ti-1100(Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si)、中国的TA29(Ti-5.8Al-4Sn-4Zr-0.7Nb-1.5Ta-0.4Si-0.06C)、TA33Ti-5.7Al-4.0Sn-3.5Zr-0.4Mo-0.4Si-0.4Nb-1.0Ta-0.05C)和Ti600(Ti-6Al-2.8Sn-4Zr-0.5Mo-0.4Si-0.1Y)等^[1-5]。较高含量的 α 稳定元素Al使合金基体为密排六方 α 相固溶结构,少量的 β 稳定元素Mo和Nb使合金保留了少量的体心立方 β 相^[6]。随着先进航空发动机性能的不不断提升,压气机的增压比和工作温度逐渐提高,对近 α 型高温钛合金的力学性能提出了更高要求,同时也大大增加了钛火风险。

氧化石墨烯(GO)是一种具有高强度和高弹性模量的新型二维纳米材料^[7,8],能够有效提高钛和钛合金的力学性能^[9-14]。在纯钛中添加2.0vol% GO后,室温

硬度HV从2548 MPa提高到3136 MPa^[10];添加质量分数为2.5%的GO后,室温压缩屈服强度比纯钛基体高62.8%^[11]。只需质量分数为0.2%的GO就能将Ti-6Al-4V的室温屈服强度提高16.9%^[12]。GO对合金化程度更高的近 α 型高温钛合金的强化效果同样显著^[13,14]。加入质量分数0.30%的GO后,热等静压Ti150高温钛合金的室温硬度、室温屈服强度和600℃屈服强度分别提升达27%、15%和21%^[14]。

除了力学性能之外,阻燃性能也是航空发动机高温钛合金应用的关键性能之一。由于钛的氧化热高、导热性差和燃点低于熔点等特点,航空发动机中钛合金制件时刻处于钛火的潜在威胁中。引起钛火最常见的原因是航空发动机机械失效导致的高能摩擦使钛制件发生热自燃。钛合金热自燃的前期阶段是温度快速升高的非等温氧化过程。因此,研究钛合金在高温速率下的非等温氧化行为是揭示钛合金阻燃机理的重要手段,目前常采用同步热分析法对其进行研究^[15]。研究表明,合金元素对钛合金的抗非等温氧化性有重要影响^[16-18]。当Cr含量超过15%时, Cr_2O_3 能够在 TiO_2

收稿日期: 2021-01-30

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(U2141222)

作者简介: 陈航,男,1988年生,博士生,中国航发北京航空材料研究院,北京100095,电话: 010-62497594, E-mail: chenhanghit@126.com

氧化层中析出, 进而增加氧化层的致密性, Ti-Cr 合金的抗非等温氧化性随着 Cr 含量的升高而提高^[16]。与 Cr 元素不同, Cu 含量 (0%~20%) 的增加能显著降低 Ti-Cu 合金的抗非等温氧化性, 其原因为随着 Cu 元素含量的增加, TiO₂ 晶界处低熔点的液态 Ti₂Cu (熔点 990 °C) 增多, 加速了 O 的扩散速度^[18]。钛合金的晶格转变对非等温氧化行为也有显著影响。由于 O 在 β-Ti 中的扩散系数远高于 α-Ti, TA29 钛合金在 β 相区的非等温氧化增重远高于 α 相区^[19]。

目前, 石墨烯钛合金材料的研究尚处于起步阶段, 研究主要集中于力学性能, GO 对钛合金抗非等温氧化性的影响规律和机理尚不清楚。已有报道表明, 高含量的 GO 和石墨烯纳米片能形成连续的阻氧屏障, 进而提高了电沉积 Cu 涂层在 406~678 °C 范围内的抗等温氧化性^[20]和 TaC 陶瓷在高温等离子体下的抗氧化性^[21]。

因此, 本研究对未添加 GO 和添加 0.5% GO 的近 α 型高温钛合金进行室温~1500 °C 的非等温氧化实验, 对比研究 2 种合金的氧化增重、氧化速率和氧化产物, 明确 GO 对钛合金抗非等温氧化性的影响, 并揭示对非等温氧化行为的影响机理。

1 实验

以近 α 型高温钛合金 Ti150 为基体材料, 合金的化学成分见表 1。首先将 1 mg/mL 的 GO 无水乙醇溶液在超声波破碎仪中超声处理 30~40 min, 然后与粒径为 15~105 μm 的 Ti150 粉体进行溶液搅拌混合, 干燥, 制备出 GO 和 Ti150 的混合粉体。将混合粉体装入不锈钢包套进行真空除气和热等静压获得未添加 GO 和添加 0.5% GO 的 Ti150 钛合金材料, 分别记为 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150, 真空除气温度为 400~600 °C, 热等静压温度为 900~1000 °C。图 1 为 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 的组织形貌。由图可见, 2

种合金主要由等轴 α 相组成, 在 α 晶粒的晶界处分布少量晶界 β 相, GO 位于 α 晶粒晶界处。由于 GO 对晶界的钉扎作用, 0.5GO/Ti150 的晶粒明显细化。

采用热重-差热分析仪 (TGA/DSC, 3+, Mettler Toledo, Zurich, Switzerland) 进行非等温氧化实验。氧化试样为 Φ2 mm×3 mm 的圆柱体试样, 试样表面机械抛光。试样升温速率为 40 °C/min, 升温范围为室温~1500 °C, 环境氛围为空气; 降温速率为 40 °C/min, 降温阶段采用氩气保护, 避免对氧化产物和氧化层结构产生影响。每种合金重复进行 3 次实验, 结果取平均值。

采用光学显微镜 (OM, LEICA, DMI3000, Germany) 和场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU-8010, Hitachi, Tokyo, Japan) 对 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 的微观组织进行观察。采用 SEM 对非等温氧化层表面形貌进行观察。采用电子探针分析仪 (EPMA, Shimadzu EPMA-1720H, Shimadzu, Kyoto, Japan) 对非等温氧化层截面形貌和元素分布进行分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学分析

图 2a 为 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 的非等温氧化增重曲线。由图可见, 2 种合金在 800 °C 之前增重缓慢, 超过约 1200 °C 之后, 重量快速增加。在小于 1154 °C 时, 增重曲线几乎重合, 0.5GO/Ti150 的非等温氧化增重略大; 1154 °C 时, 0GO/Ti150 的非等温氧化增重超过 0.5GO/Ti150, 此后增重差距逐渐增大。氧化到 1500 °C 时, 0.5GO/Ti150 的氧化增重为 14.315 mg·cm⁻², 比 0GO/Ti150 低 10.8%。

表 1 Ti150 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti150 alloy (ω/%)							
Al	Sn	Zr	Nb	Mo	Si	C	Ti
5.62	4.12	3.71	0.71	0.54	0.38	0.06	Bal.

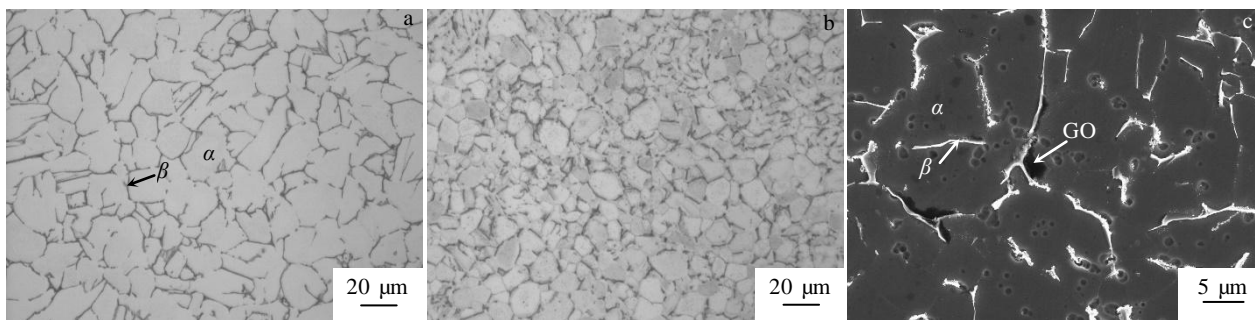


图 1 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 的组织形貌

Fig.1 Microstructures of 0GO/Ti150 and 0.5GO/Ti150: (a) 0GO/Ti150, (b) 0.5GO/Ti150, and (c) GO at the grain boundary of 0.5GO/Ti150

图 2b 为 2 种合金的增重速率曲线。增重速率随温度的升高呈现较复杂的变化规律。仔细分析增重速率随温度的变化, 可将 2 种合金的非等温氧化分为 5 个阶段, 每个阶段对应的温度范围见表 2。阶段 I: 此阶段 2 种合金的增重速率极小, 可认为是基本无氧化阶段。阶段 II: 此阶段增重速率和氧化增重缓慢增加, 2 种合金的增重速率几乎相等, 呈近似线性规律。阶段 III: 此阶段氧化增重速率快速增加, 2 种合金的增重速率开始出现明显差异。0.5GO/Ti150 的 III 阶段开始温度为 1160 $^{\circ}\text{C}$, 而 0GO/Ti150 为 1130 $^{\circ}\text{C}$, 比 0.5GO/Ti150 的温度低和时间早。0GO/Ti150 的氧化增重速率先开始快速升高, 导致在 1154 $^{\circ}\text{C}$ 时氧化增重超过 0.5GO/Ti150。阶段 IV: 增重速率快速增加后在此阶段趋于平缓。阶段 V: 此阶段氧化增重速率重新剧烈增加, 0GO/Ti150 的氧化增重速率高于 0.5GO/Ti150。

钛合金非等温氧化增重与氧化时间有如下关系^[19]:

$$Y(\Delta W) = -\ln \frac{d(\Delta W)}{dT} - \ln(\Delta W) = -\ln K + \frac{Q}{RT} \quad (1)$$

式中, $Y(\Delta W)$ 为单位面积的非等温氧化增重, Q 为非等温氧化激活能, R 为摩尔气体常数, K 为与氧化物类型和升温速率相关的常数。可见, $Y(\Delta W)$ 与 $1/T$ 呈线

性关系, 可根据拟合所得斜率计算非等温氧化激活能。图 3 为 2 种合金的 $Y(\Delta W)-1/T$ 关系曲线和线性拟合结果, 计算的不同阶段对应氧化激活能见表 2。

2.2 氧化产物分析

图 4 和图 5 分别为 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 的非等温氧化层截面形貌和成分分布图像。由图可见, 2 种合金的非等温氧化层结构和元素分布基本相同, 氧化层都为 4 层结构。I 层和 III 层为较致密的氧化层, 含有大量的 Ti、Al 和 O 元素, 为 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合氧化层。II 和 IV 为疏松的氧化层, Al 元素含量很少, 主要由 TiO_2 组成。Zr、Nb 和 Mo 趋向在疏松的 TiO_2 层富集, 而 Sn 大量在氧化层/基体界面处富集。在 0GO/Ti150 的 II 层中可观察到大量的尺寸在 10 μm 以上的富 Si 颗粒。Ti150 合金中 Si 元素含量很少, 并且含 Si 钛合金的氧化层中 SiO_2 通常均匀分布^[22]。因此, 此处的富 Si 颗粒并不是氧化产物, 而是在试样制备过程中抛光剂中的 SiO_2 在疏松的 TiO_2 层中聚集形成的。由图 4 和图 5 中 Al 和 Sn 元素的分布可见, 0.5GO/Ti150 的 III 层富 Al_2O_3 氧化层和氧化层/基体界面处的富 Sn 层比 0GO/Ti150 具有更好的连续性和致密性; 0GO/Ti150 的富 Sn 层厚度为 1~2 μm , 而 0.5GO/Ti150 可达 3 μm 以上。0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 I 层~IV

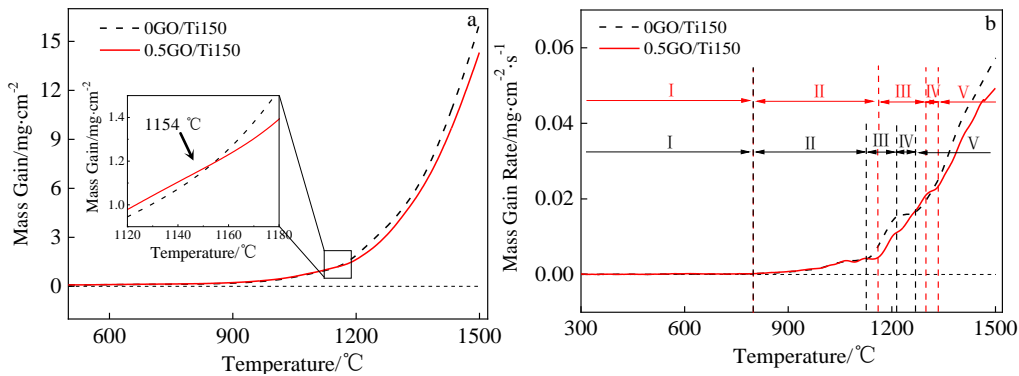


图 2 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 非等温氧化增重和增重速率曲线

Fig.2 Mass gain curves (a) and mass gain rate curves (b) of 0GO/Ti150 and 0.5GO/Ti150 during non-isothermal oxidation process

层氧化层的厚度分别为: 40、39、36、19 μm 和 36、36、30、8 μm 。0.5GO/Ti150 的氧化层总厚度比 0GO/Ti150 小 17.9%, 与氧化增重趋势相符合。

图 6 为 2 种合金非等温氧化层表面形貌。由于温度达到 1500 $^{\circ}\text{C}$, 所以 2 种合金的氧化表面 (I 层) 都为粗大的烧结和再结晶组织。I 层氧化层脱落后可见 II 层氧化层的疏松多孔结构。0.5GO/Ti150 的氧化层组织较小和较致密, 表明具有更好的抗非等温氧化性。在 0.5GO/Ti150 的氧化表面可见未发生氧化反应的 GO 薄片 (图 6c 中插图)。

表 2 非等温氧化各阶段温度范围和氧化激活能 Q

Table 2 Temperatures and Q in different stages of non-isothermal oxidation

Alloy	Stage	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$Q/\text{kJ mol}^{-1}$
0GO/Ti150	I	≤ 800	-
	II	800~1130	201.3
	III	1130~1210	463.6
	IV	1210~1270	184.0
	V	1270~1500	283.3
0.5GO/Ti150	I	≤ 800	-
	II	800~1160	185.3
	III	1160~1300	350.4
	IV	1300~1330	206.0
	V	1330~1500	270.6

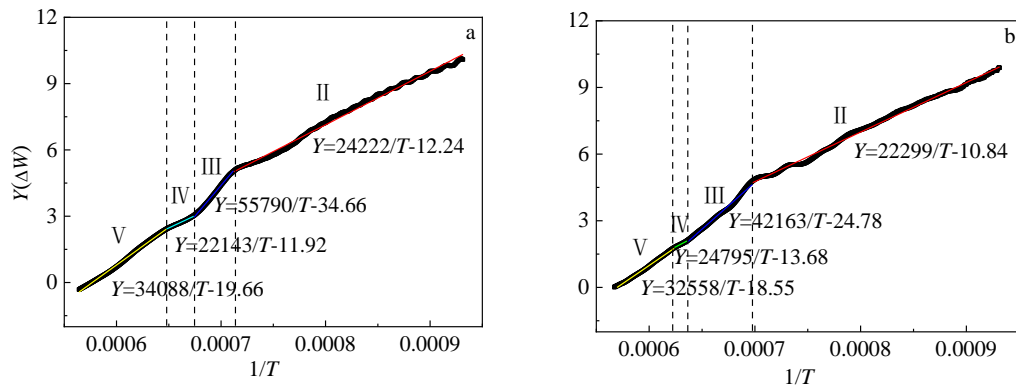


图 3 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 的 $Y(\Delta W)-1/T$ 关系曲线

Fig.3 Relationship curves between $Y(\Delta W)$ and $1/T$ of 0GO/Ti150 (a) and 0.5GO/Ti150 (b)

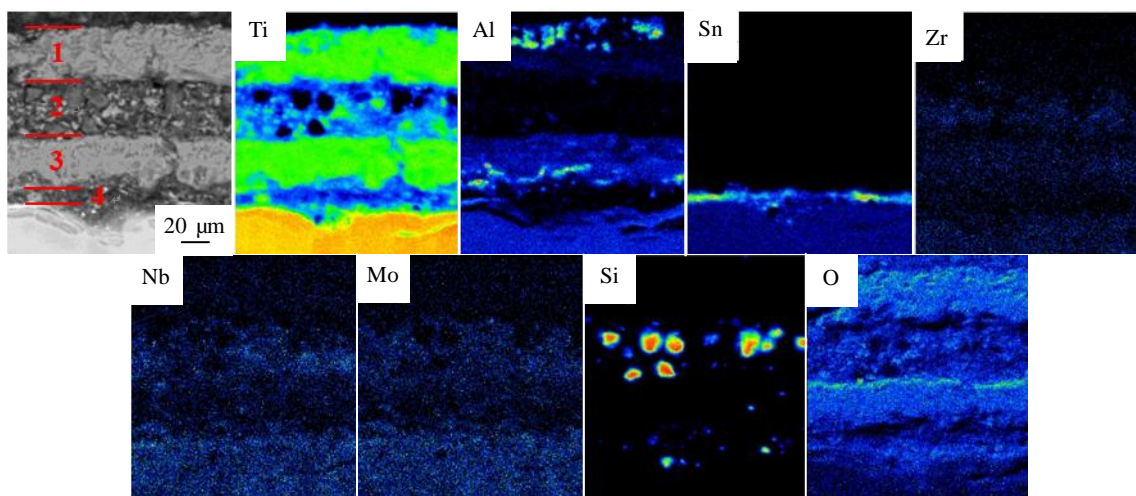


图 4 0GO/Ti150 非等温氧化层截面形貌和元素面分布

Fig.4 Cross-sectional morphology and element distribution of the oxide scale on 0GO/Ti150 after non-isothermal oxidation

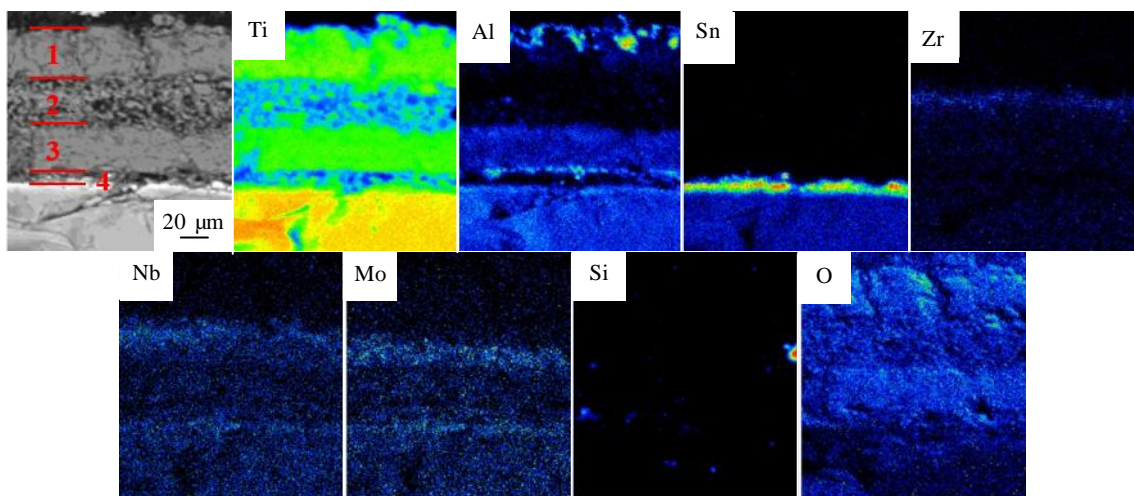


图 5 0.5GO/Ti150 非等温氧化层截面形貌和元素面分布

Fig.5 Cross-sectional morphology and element distribution of the oxide scale on 0.5GO/Ti150 after non-isothermal oxidation

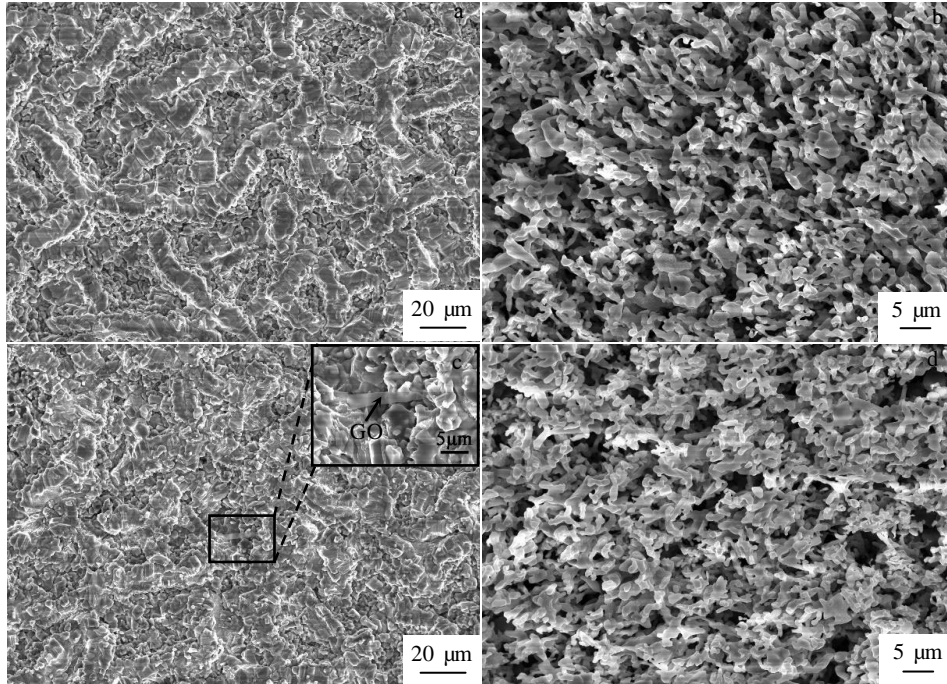


图 6 2 种合金非等温氧化层表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of the oxide scales on 0GO/Ti150 and 0.5GO/Ti150 after non-isothermal oxidation: (a) oxide scale I on 0GO/Ti150, (b) oxide scale II on 0GO/Ti150, (c) oxide scale I on 0.5GO/Ti150, and (d) oxide scale II on 0.5GO/Ti150

添加 GO 的 Ti150 钛合金中含有 Ti、Al、Sn、Zr、Mo、Nb、Si 和 C 元素，以上元素氧化物的标准生成吉布斯自由能 (ΔG) 见图 7^[23]。由图可见，C 与 O 发生反应的 ΔG 较高，因此 GO 不参与氧化反应。Al、Zr、Ti 和 Si 与 O 反应具有较低的 ΔG ，是可能发生氧化反应的元素。但合金中 Zr 和 Si 含量很少，分别仅为 1.90at% 和 0.65at%。因此，氧化产物主要以 TiO_2 和 Al_2O_3 为主。

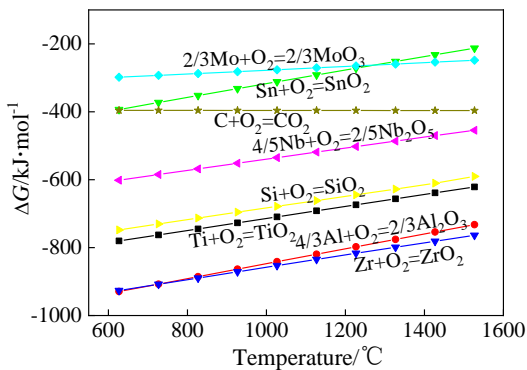


图 7 氧化物标准生成吉布斯自由能

Fig.7 Standard Gibbs free energy of oxides^[23]

2.3 氧化层的生长行为

由图 7 可知，在 600~1500 °C 范围内，Al 发生氧化的吉布斯自由能低于 Ti，Al 有率先氧化的趋势。但相关研究文献表明，由于高温钛合金中 Al 含量远小于 Ti，合金中 Al 活度达不到生成 Al_2O_3 所需的 Al 的最小活度，IMI 843、Ti-1100 和 Ti60 等 600 °C 高温钛合金氧化时表面优先生成 TiO_2 ^[24,25]。因此，在氧化的初始阶段，氧化表面首先形成 TiO_2 。 Ti^{4+} 通过 TiO_2 向气体/氧化层界面扩散，形成外生长型 TiO_2 。 O^{2-} 通过 TiO_2 向氧化层/基体界面扩散，形成内生长型 TiO_2 。由于较低的活度， Al_2O_3 无法在氧化层内侧形成， Al^{3+} 通过 TiO_2 氧化层向气体/氧化层界面扩散。随着与气体/氧化层界面距离的减小，氧压增大，降低了形成 Al_2O_3 所需的 Al 活度，Al 发生氧化反应，在氧化层外表面形成外生长型 $TiO_2+Al_2O_3$ 混合氧化层。

氧化温度进一步升高，氧化剧烈进行，氧化层快速生长。由于氧化层与基体的密度和热膨胀系数不同，导致氧化层中存在较大的生长应力和热应力。2 种应力的共同作用使氧化层与基体之间产生裂纹。裂纹阻碍了 O^{2-} 离子和金属在氧化层与基体间的扩散，氧化层内侧的 Al 元素无法得到补充。随着氧化层内侧的 Al^{3+} 继续向氧化层/气体界面扩散，使氧化层内侧形成成为纯 TiO_2 层。氧化层外侧的 O^{2-} 继续向氧化层内侧扩散，

使氧化层内侧的氧分压增大。氧分压增大到一定程度后, TiO₂ 发生分解。O²⁻ 离子以 O₂ 分子的形式“蒸发”到缝隙中, 并与基体发生反应, 形成新的氧化层/气体界面。氧化层内侧的 TiO₂ 的部分分解使其呈疏松多孔结构。新的氧化层/气体界面处的氧化层生长行为与前述相同, 同样产生 TiO₂+Al₂O₃ 混合层和疏松 TiO₂ 层。随着 Ti 和 Al 元素的减少, 氧化层下方的基体中 Sn 含量逐渐升高形成富 Sn 层。图 8 为 Ti150 高温钛合金非等温氧化层生长行为示意图。

2.4 氧化石墨烯的影响机理

分阶段讨论 GO 对 Ti150 钛合金非等温氧化行为的影响机理。

(1) 第 I 阶段

低温下, 氧气与合金的氧化反应速率和氧向基体内的扩散速率都很低。非等温氧化的升温速度为 40 °C/min, 试样从 25 °C 上升到 800 °C 只需要不到 19.4 min, 时间很短。因此, 此阶段氧化增重很小, 可忽略不计, 为基本无氧化阶段。

(2) 第 II 阶段

当温度升高到超过 800 °C 后, 氧化增重和增重速率缓慢上升。Ti150 钛合金组织主要为等轴 α 相。氧在 α-Ti 中有极高的固溶度, 最高可达 33at%^[26]。由表 2 可见, 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 在此阶段的氧化激活能分别为 201.3 和 185.3 kJ/mol, 与 O 在 α-Ti 中的扩散激活能相吻合 (140~250 kJ/mol^[27]), 表明此阶段氧化增重是由 O 向基体中的扩散控制, 为 O 在 α 相中缓慢溶解阶段。由图 2a 可知, 此阶段 0.5GO/Ti150 的氧化增重略高于 0GO/Ti150, 表明 O 在 0.5GO/Ti150 中溶解的更多。图 9 为 800 °C 氧化 100 h 后 0.5GO/Ti150 氧化层截面形貌。由图可见, 由于 GO 的存在, 合金在晶界处开裂, 这使得 GO 无法起到阻隔 O 的作用。此外, 本研究中 GO 的含量较少, 即便存在阻 O 作用也较弱。相反, GO 的加入使 Ti150 钛合金晶粒细化, 增加了晶界数量。通常元素在晶界中的扩散速度远大于晶粒内部。800 °C 时, O 在 α-Ti 中的扩散速度为 9.75×10⁻¹⁵ m²/s^[28]; 而 760 °C 时, O 在晶界中的扩散速度为 1.48×10⁻¹¹ m²/s^[29], 比在 α-Ti 中高

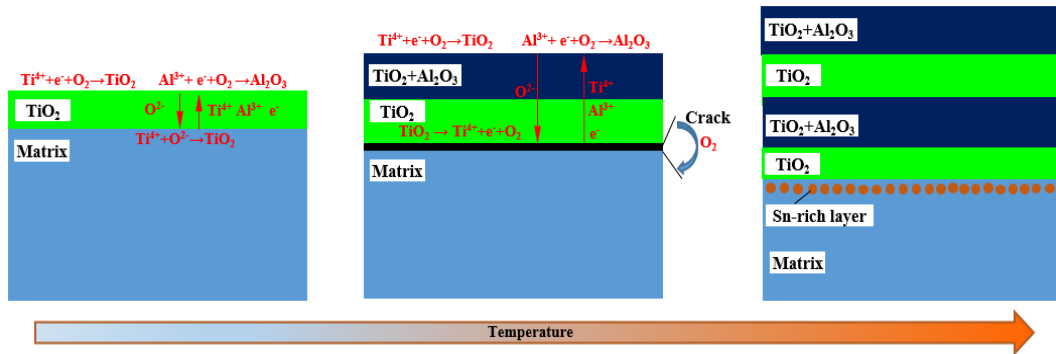


图 8 Ti150 钛合金非等温氧化层生长行为示意图

Fig.8 Schematic of growth behavior of non-isothermal oxide scale on Ti150 alloy

4 个数量级。晶界对钛合金氧化反应有正反两方面作用: 一方面, 晶界为 O 离子内扩散提供通道, 容易造成合金氧化; 另一方面, 晶界也为基体中的金属离子向表层扩散提供途径, 从而趋向形成保护性氧化层, 保护基体不被进一步氧化^[30]。因此, 细化的晶粒会在一定程度上促进 O 向基体扩散, 提高 O 的溶解量, 增加此阶段的氧化增重。但由于此阶段时间很短, 只有不到 9 min, 氧化增重增加的非常有限。

(3) 第 III 阶段

温度继续升高, 钛合金发生 α→β 相变。940~1140 °C 范围内, O 在 α-Ti 和 β-Ti 相的扩散系数分别为 1.3×10⁻¹³~2.3×10⁻¹² m²/s 和 8.3×10⁻¹³~2.6×10⁻¹¹ m²/s^[28], O 在 β 相的扩散速度比 α 相高 1 个数量级。因此, 合金的 α→β 相变提高了 O 的溶解速度, 使氧

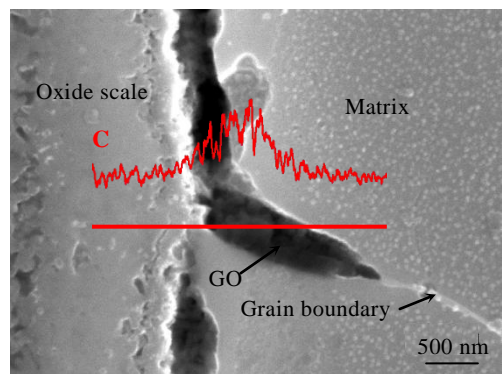


图 9 800 °C 氧化 100 h 后 0.5GO/Ti150 氧化层截面形貌

Fig.9 Cross-sectional morphology of the oxide scale on 0.5GO/Ti150 after isothermal oxidation at 800 °C for 100 h

化增重速率快速提高。此阶段为 O 在 $\alpha+\beta$ 两相中加速溶解阶段, 起止温度分别对应 β 转变开始温度和结束温度。在高温钛合金 $\alpha\rightarrow\beta$ 相变过程中, 位于 α/β 相界面处 GO 片层能够有效阻碍相界的迁移, 降低 β 晶粒的生长速度; 另外, GO 的加入会向钛合金基体中引入少量的对 α 相有稳定作用的 C 和 O 元素, 两者共同作用使 β 转变温度大幅提升, 由金相法测得的 0GO/Ti150 的 β 转变温度为 1050~1055 $^{\circ}\text{C}$, 而 0.5GO/Ti150 高达 1130~1135 $^{\circ}\text{C}$ ^[31]。这使此阶段 0.5GO/Ti150 的起止温度高于 0GO/Ti150, 即 GO 推迟了增重速率的快速提高。从另一角度来说, 同样温度下 0.5GO/Ti150 具有更少的 β 相, O 向基体扩散的速度更慢, 抗氧化性能得到提升。此阶段 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 的结束温度分别为 1210 和 1300 $^{\circ}\text{C}$, 都高于 2 种合金的 β 转变温度。这是由于钛合金 β 转变为扩散型相变, 实际的相变过程相对于动态升高的温度有一定的滞后。由于此阶段合金中的组织状态是变化的, 因此氧化激活能没有特定的意义。

(4) 第IV阶段

当 α 相完全转变为 β 相后, 氧化增重受 O 在 β 相中的溶解控制, 使氧化速率趋于稳定, 并保持在较高水平。此阶段 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 的氧化激活能分别为 184.0 和 206.0 kJ/mol, 与 O 在 β -Ti 中的扩散激活能相吻合 (130~228 kJ/mol^[27]), 为 O 在 β 相中快速溶解阶段。

(5) 第V阶段

温度进一步升高, 氧化增重速率重新剧烈增加, 进入剧烈氧化阶段。此阶段 0GO/Ti150 和 0.5GO/Ti150 的氧化激活能分别为 283.3 和 270.6 kJ/mol, 都高于 O 在钛基体中的扩散激活能, 与 O 在 TiO_2 中的扩散激活能相吻合 (276 kJ/mol^[27])。这表明此阶段氧化增重由 O 在 TiO_2 中的扩散控制, 为氧化层剧烈生长阶段。0.5GO/Ti150 具有比 0GO/Ti150 更细小的晶粒尺寸, Al 和 Sn 更容易从基体内部向外扩散。这使氧化层中富 Al_2O_3 层和氧化层/基体界面的富 Sn 层具有更好的连续性和致密性, 对金属离子和 O 离子扩散的阻碍作用更强, 进而降低了此阶段的氧化增重速率, 提高了抗氧化性。

3 结 论

1) 0.5GO/Ti150 在室温~1500 $^{\circ}\text{C}$ 范围的非等温氧化包括基本无氧化 (≤ 800 $^{\circ}\text{C}$)、氧在 α 相缓慢溶解 (800~1160 $^{\circ}\text{C}$)、氧在两相区加速溶解 (1160~1300 $^{\circ}\text{C}$)、氧在 β 相快速溶解 (1300~1330 $^{\circ}\text{C}$) 和氧化层剧烈生长 (1330~1500 $^{\circ}\text{C}$) 5 个阶段, 氧在 β 相的

快速溶解和氧化层的高温剧烈生长是非等温氧化增重的主要原因。

2) GO 对 Ti150 钛合金的氧在 α 相缓慢溶解阶段的抗氧化性有微弱的负面影响, 但能够提升 1160 $^{\circ}\text{C}$ 以上的抗非等温氧化性。1500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 0.5GO/Ti150 的非等温氧化增重和氧化层厚度比 0GO/Ti150 分别降低 10.8% 和 17.9%。

3) 0.5GO/Ti150 的非等温氧化层为 $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 层和 TiO_2 层交替排列的四层结构, Sn 在氧化层/基体界面处富集。0.5GO/Ti150 较高的 β 转变温度推迟了氧在 β 相中快速溶解, 减小了氧的溶解量; 较细的晶粒使富 Al_2O_3 氧化层和富 Sn 层更连续和致密, 阻碍离子扩散的作用更强, 两者共同作用提升了抗非等温氧化性。

参考文献 References

- [1] Cai Jianming(蔡建明), Mi Guangbao(弭光宝), Gao Fan(高帆) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2016, 44(8): 1
- [2] Wang Qingjiang(王清江), Liu Jianrong(刘建荣), Yang Rui(杨锐) *et al.* *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2014, 34(4): 1
- [3] Wanjara P, Jahazi M, Monajati H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 396: 50
- [4] Piao Rongxun(朴荣勋), Yang Shaoli(杨绍利), Zhu Yuling(朱钰玲) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3314
- [5] Zhang X M, Zhao Y Q, Zeng W D. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35: 4354
- [6] Jiang B, Wen D, Wang Q. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35: 1008
- [7] Perrozzi F, Prezioso S, Ottaviano L. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2015, 27: 013 002
- [8] Cao C, Daly M, Singh C *et al.* *Carbon*[J], 2015, 81: 497
- [9] Wei L, Liu X, Gao Y *et al.* *Materials and Design*[J], 2021, 197: 109 261
- [10] Niu B, Zhao K, Zhang F *et al.* *Science of Advanced Materials*[J], 2017, 9: 1126
- [11] Liu J, Hu N, Liu X *et al.* *Nanoscale Research Letters*[J], 2019, 14: 144
- [12] Dong L L, Lu J W, Fu Y Q *et al.* *Carbon*[J], 2020, 164: 272
- [13] Chen Hang(陈航), Mi Guangbao(弭光宝), Li Peijie(李培杰) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(9): 38
- [14] Chen H, Mi G B, Li P J *et al.* *Materials*[J], 2020, 13: 3358

- [15] Mi Guangbao(弭光宝), Ouyang Peixuan(欧阳佩旋), Chen Hang(陈航) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology* (航空制造技术)[J], 2019, 62(15): 88
- [16] Mi G B, Huang X S, Li P J *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22: 2409
- [17] Mi Guangbao(弭光宝), Cao Chunxiao(曹春晓), Huang Xu(黄旭) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2016, 44(1): 1
- [18] Chen H, Mi G B, Li P J *et al. Materials Science Forum*[J], 2019, 944: 110
- [19] Ouyang P X, Mi G B, Li P J *et al. Materials*[J], 2018, 11: 2141
- [20] Maharanaa H S, Jena S, Basu A *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 345: 140
- [21] Nieto A, Kumar A, Lahiri D *et al. Carbon*[J], 2014, 67: 398
- [22] Tomonori K, Yoko Y. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46A: 2758
- [23] Barin I, Platzki G. *Thermochemical Data of Pure Substances*[M]. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995
- [24] Cui Wenfang(崔文芳), Wei Hairong(魏海荣), Luo Guozhen(罗国珍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(2): 31
- [25] Jia Weijū(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
- [26] McCreynolds K S, Tamirisakandala S. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2011, 42(7): 1732
- [27] Liu Z, Welsch G. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1991, 22: 946
- [28] Crosa C J. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1970, 1: 2517
- [29] Pitt F, Ramulu M. *Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2004, 13(6): 727
- [30] Xiao Gang(肖刚), Huang Baiyun(黄伯云), Qu Xuanhui(曲选辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(2): 50
- [31] Chen H, Mi G B, Li P J *et al. Materials Letters*[J], 2021, 291: 129 575

Influence Mechanism of Graphene Oxide on Non-isothermal Oxidation Behavior of Near- α High-Temperature Titanium Alloy

Chen Hang^{1,2,3}, Mi Guangbao^{1,3}, Li Peijie², Huang Xu¹, Cao Chunxiao¹

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

(2. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(3. Beijing Engineering Research Center of Graphene and Application, Beijing 100095, China)

Abstract: The non-isothermal oxidation tests of the near- α high-temperature titanium alloys (Ti150) without graphene oxide (GO) and with 0.5wt% GO were carried out at room temperature~1500 °C by thermogravimetry-differential scanning calorimetry method. The influence mechanism of GO on non-isothermal oxidation behavior was revealed by analyzing the oxidation mass gain laws and the microstructure characteristics of oxidation products. The results show that the non-isothermal oxidation process of Ti150 alloy with GO includes almost no oxidation (≤ 800 °C), slow dissolution of oxygen in α phase (800~1160 °C), accelerated dissolution of oxygen in two-phase region (1160~1300 °C), rapid dissolution of oxygen in β phase (1300~1330 °C), and violent growth of oxide scale (1330~1500 °C) five stages. The dissolution of oxygen in β phase and growth of oxide scale are the main reasons for the non-isothermal oxidation mass gain. After non-isothermal oxidation to 1500 °C, the non-isothermal oxidation mass gain and oxide scale thickness of Ti150 alloy with GO are 10.8% and 17.9% lower than those without GO, respectively. The main mechanism of GO improving the non-isothermal oxidation resistance is that the beginning temperature of rapid dissolution of oxygen in β -Ti is delayed due to the higher β -transus temperature of Ti150 alloy with GO, which results in the decrease of oxygen solution, and the finer grain make the Al₂O₃-rich oxide layer and the Sn-rich layer more continuous and dense, which are more effective barriers to ion diffusion.

Key words: high-temperature titanium alloys; graphene oxide; non-isothermal oxidation; oxidation kinetics; oxidation 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