

TC4 钛合金高温氧化行为

曾尚武^{1,2}, 江海涛¹, 赵爱民^{1,2}

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 现代交通先进金属材料与加工技术北京实验室, 北京 100083)

摘要: 研究了 TC4 钛合金在 650、750、850 °C 的循环氧化和 25~1000 °C 范围内的连续变温氧化的氧化行为。采用电子天平或综合热分析仪、XRD、SEM 和 EDS 分析了合金的氧化动力学、氧化膜的物相、表面形貌、截面结构及元素分析。结果表明: 650 °C 循环氧化和连续变温氧化动力学曲线符合抛物线规律、750 °C 循环氧化符合抛物线-直线混合规律、850 °C 循环氧化符合直线规律。氧化膜由薄而致密的 Al₂O₃ 外层和厚而疏松的 TiO₂ 内层组成。随氧化温度升高, 氧化膜厚度增加, 但出现裂纹或剥落。

关键词: TC4 钛合金; 循环氧化; 连续变温氧化; 氧化膜

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2812-05

钛合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性好、热导率低、无毒无磁、可焊接、生物相容性好、表面可装饰性强等特点, 应用于航空、航天、化工、石油、电力、车辆、医疗、生物、建筑、体育用品等领域^[1-5]。TC4 钛合金是一种典型的 α - β 型两相钛合金, 含有质量分数 6% α 稳定元素 Al 和质量分数 4% β 稳定元素 V。该合金具有优异的综合性能, 在航空和航天工业中获得了最广泛的应用。TC4 合金长时间工作温度可达 350 °C, 在航空工业中主要用于制造发动机的风扇和压气机盘及叶片, 以及飞机结构中的梁、接头和隔框等重要承载力构件^[1,4,6]。但是, 该合金的高温性能的使用受到差的高温抗氧化能力限制。一方面, 氧化产物的生成降低了零件的承载截面积并最终限制在使用温度下能够保持完整性的时间。另一方面, 在高温热暴露过程中高浓度的氧溶入合金表面形成碎的富氧层, 大大降低合金的塑性^[4,7-10]。对于零件设计与应用, 以上两方面限制了合金的使用寿命, 所以在高温使用时产生的氧化必需像力学性能一样予以仔细考虑。

本工作研究了 TC4 钛合金的循环氧化和连续变温氧化的氧化动力学、氧化膜的物相、表面及截面形貌, 并对其氧化机制进行探讨。

1 实验

所采用的 TC4 钛合金铸锭经开坯, 锻造后得到试验用料, 其微观组织如图 1 所示, 由 α 相和 β 相组成的

双态组织。化学成分如表 1 所示。

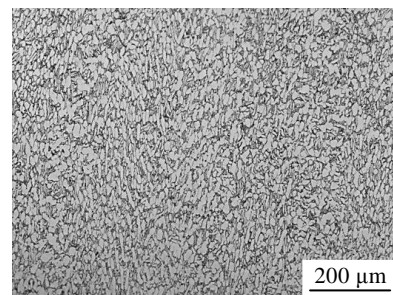


图 1 试样微观组织

Fig.1 Microstructure of TC4 titanium alloy

表 1 TC4 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the TC4 titanium alloy (wt%)

Ti	Al	V	Fe	C	N	H	O
Balance	6.390	4.120	0.160	0.008	0.009	0.005	0.160

采用线切割从坯料中分别切取 12 mm × 12 mm × 4 mm (循环氧化) 和 Φ 5 mm × 0.3 mm (连续变温氧化) 的试样, 试样各表面经 SiC 水砂纸磨制至 1200#、在超声波中分别用丙酮和乙醇清洗 3 min、冷风吹干、用千分尺测量各试样的尺寸 (计算各试样的表面积)、使用型号为 AL204-IC (精度为 $\pm 10^{-4}$ g) 的电子天平称各试样质量。循环氧化实验是将试样置于坩埚放入型号为 SRJX-4-13 的马弗炉中氧化, 温度分别为 650, 750,

收稿日期: 2014-11-05

作者简介: 曾尚武, 男, 1983 年生, 博士生, 北京科技大学冶金工程研究院, 北京 100083, 电话: 010-62332598, E-mail: kittyzengshangwu@163.com

850 °C, 每间隔 1 h 取出试样, 空冷后在电子天平上先称坩埚与试样的总质量, 后称试样质量, 然后再放炉内氧化, 总共循环 12 次, 每组试样均用 2 个试样, 绘制氧化动力学曲线时使用平均值。连续变温氧化是将试样置于坩埚放入型号为 NETZSCH STA 409 C/CD 的综合热分析仪中, 升温速度为 10 °C/min, 设定温度为 1000 °C, 空气流通速度为 20 mL/min。采用 TTRIII 型 X 射线衍射仪测定氧化试样氧化膜的物相 (衍射角为 10°~90°, 步长为 0.02°)。采用 Zeiss Ultra 55 型扫描电镜观察氧化试样的表面形貌和经冷镶、磨制、抛光后氧化试样的氧化膜结构及元素分布。

2 结果与分析

2.1 氧化动力学曲线

TC4 钛合金循环氧化与连续变温氧化的氧化动力学曲线如图 2 所示。由图可知, 合金氧化速率依赖于氧化温度和时间。在 650 °C 循环氧化时, 氧化初期的氧化速率较快, 但随时间的延长, 氧化曲线比较平缓, 即金属氧化符合抛物线规律。表明此时氧化反应主要受金属离子和氧在氧化膜中的扩散控制^[1]。从图 3a、3e 和图 4 可知, 650 °C 氧化后的表面无裂纹, 氧化膜较致密, 此结构起到一定保护基体的作用, 所以随时间延长氧化增重量趋于平缓; 在 750 °C 循环氧化时, 氧化初期的氧化速率较慢, 氧化动力学符合抛物线规律, 但氧

化 4 h 后氧化速率迅速增加, 氧化动力学符合直线规律。在氧化初期形成较致密的氧化膜, 但随时间的延长氧化膜发生剥落。从图 3b、3f 和图 5 可知, 氧化膜有裂纹和孔洞, 氧通过这些缺陷和氧化膜内扩散, 从而加速了氧化速率; 在 850 °C 循环氧化时, 氧化 1 h 后氧化膜已开始剥落, 且剥落量远大于 750 °C, 整个氧化过程保持高的氧化速率, 氧化动力学符合直线规律。对于连续变温氧化, 在 600 °C 以下时有较少的增重; 在 600~800 °C 间, 氧化增重有所增大; 在 800~900 °C 间, 氧化增重迅速增加; 在 900 °C 以上, 氧化增重陡然剧增。连续变温氧化动力学符合抛物线规律。

2.2 氧化膜的物相

TC4 钛合金循环氧化与连续变温氧化后氧化膜的 XRD 分析如图 6 所示。由图可知, 随氧化温度的升高, TiO₂(Rutile)峰强度逐渐增强, 而 Al₂O₃(Corundum)峰强度却有下降趋势。由于在 650 °C 氧化时形成氧化膜较薄, 超出了 X 衍射仪的探测精度, X 射线透过氧化膜照射到基体上, 所以 XRD 的能谱上呈现强 α-Ti 峰。随氧化温度升高氧化膜厚度增加, 尤其是外层的 TiO₂ 层 (如图 5 和图 7 所示), 所以 TiO₂ 峰变强, 而内层 Al₂O₃ 受外层厚 TiO₂ 层阻挡, 故 XRD 检测出的 Al₂O₃ 峰强度减弱。虽然连续变温氧化的氧化温度高达 1000 °C, 但氧化时间仅有 100 min, 故氧化膜厚度相对较薄, 所以 TiO₂ 和 Al₂O₃ 峰的强度低于循环氧化。

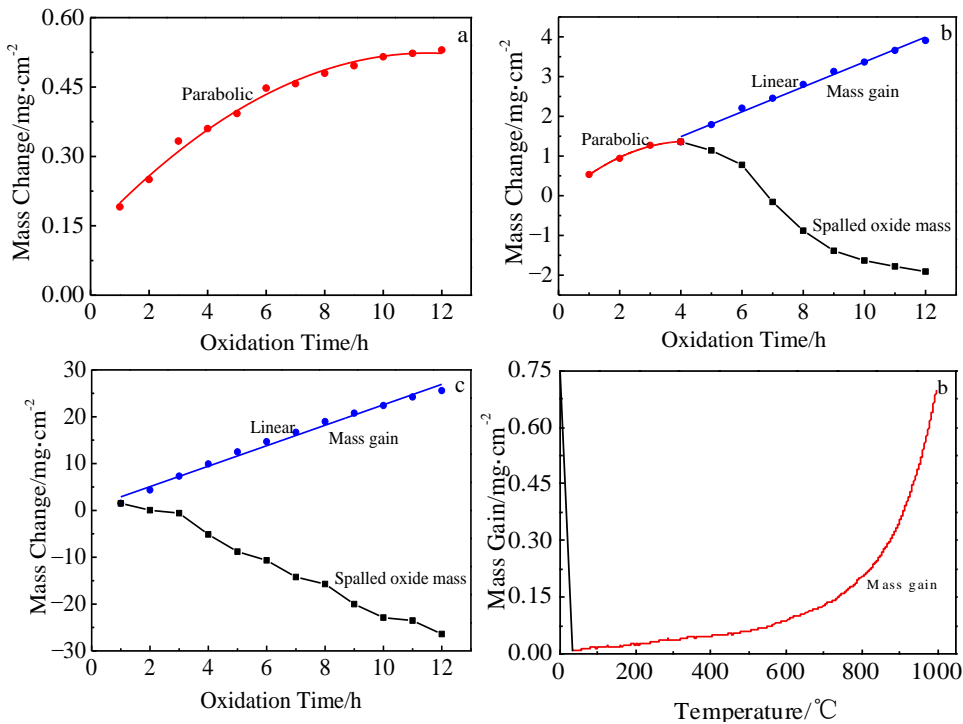


图 2 TC4 钛合金在不同温度的氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetics curves of TC4 titanium alloy at different oxidation temperatures: (a) 650 °C, (b) 750 °C, (c) 850 °C, and (d) continuous variable temperature

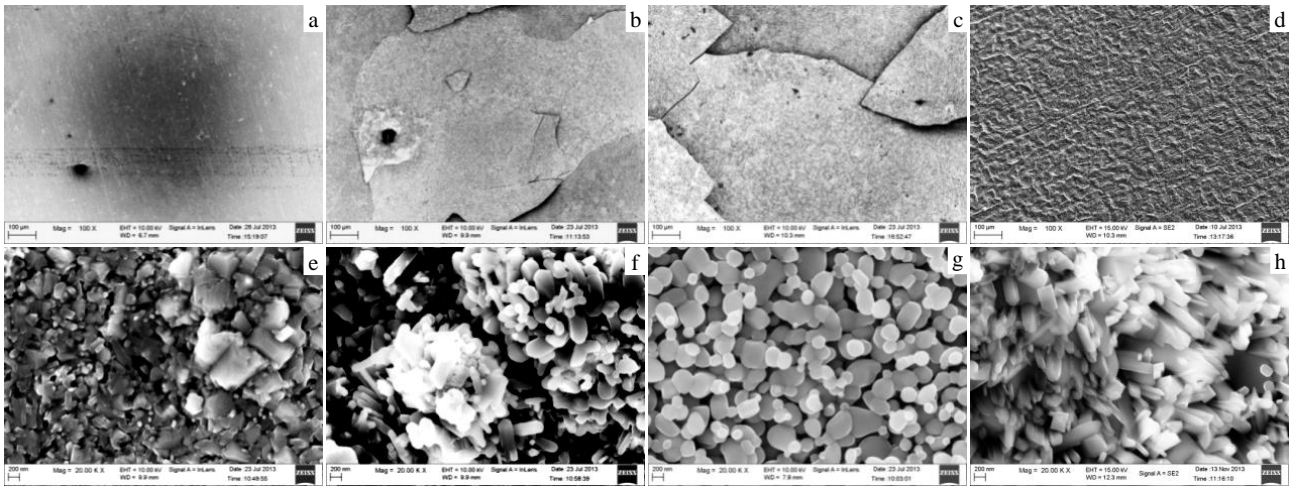


图 3 TC4 钛合金氧化的表面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of samples' surface morphologies after oxidation: (a, e) 650 °C, (b, f) 750 °C, (c, g) 850 °C, and (d, h) continuous variable temperature

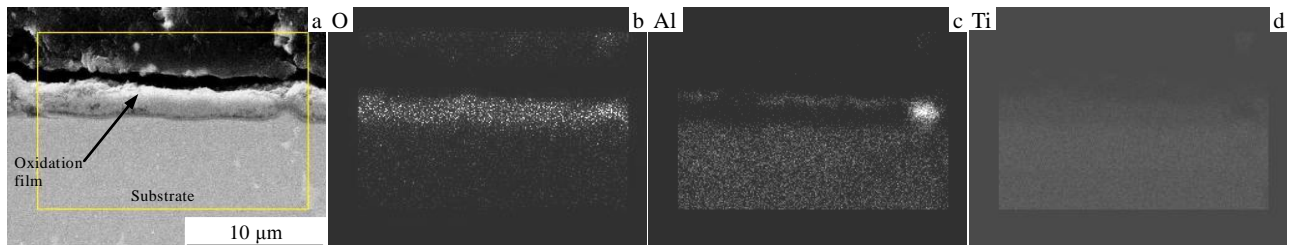


图 4 在 650 °C 时氧化膜的横截面形貌及其能谱分析

Fig.4 Cross-sectional morphology (a) and EDS element distribution of O (b), Al (c), Ti (d) of the scale at 650 °C

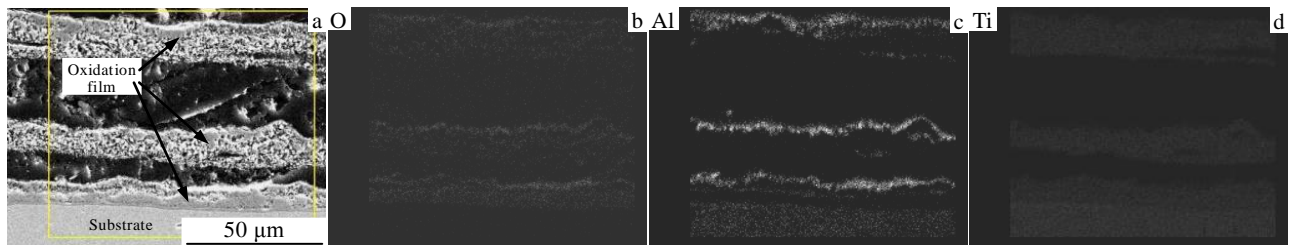


图 5 在 850 °C 时氧化膜的横截面形貌及其能谱分析

Fig.5 Cross-sectional morphology (a) and EDS element distribution of O (b), Al (c), Ti (d) of the scale at 850 °C

2.3 氧化膜表面形貌

TC4 钛合金氧化后氧化膜表面形貌如图 3 所示。从宏观上看，随温度升高，循环氧化后氧化膜由完整→开裂、剥落→严重开裂、剥落，并出现一次剥落、二次剥落现象。而连续变温氧化氧化膜并未开裂与剥落，有许多突起和划痕；从微观上看，循环氧化后氧化膜表面晶粒由大小不等、呈多边形、少量孔洞→呈柱状、有微裂纹→小球状、有较多的孔洞。而连续变温氧化晶粒呈柱状。氧化膜产生裂纹并剥落的原因之一是由于在加热或冷却过程中氧化膜和基体间热膨胀系数不匹配。TiO₂、Al₂O₃ 和 TC4 钛合金的热膨胀系

数分别为 $8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [12]、 $8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [13] 和 $10 \sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [14]。在形成氧化膜后的加热过程中，氧化膜受到时基体的拉应力，而基体受到氧化膜的压应力，在冷却的过程中则相反。当应力超过氧化膜开裂的临界应力时，氧化膜开裂或剥落（如图 8 所示），温差越大，开裂和剥落越严重。在实验过程中发现，750 °C 循环氧化是在冷却过程中发生开裂与剥落，而 850 °C 循环氧化是加热和冷却过程中均有开裂与剥落，并且随循环氧化次数的增多剥落量也逐渐增加（见图 2b 和 2c）。原因之二是氧化过程中由于氧的内扩散在氧化膜下方形成硬而塑性差的 α 层，高温时基体的塑性应变可能无法缓解

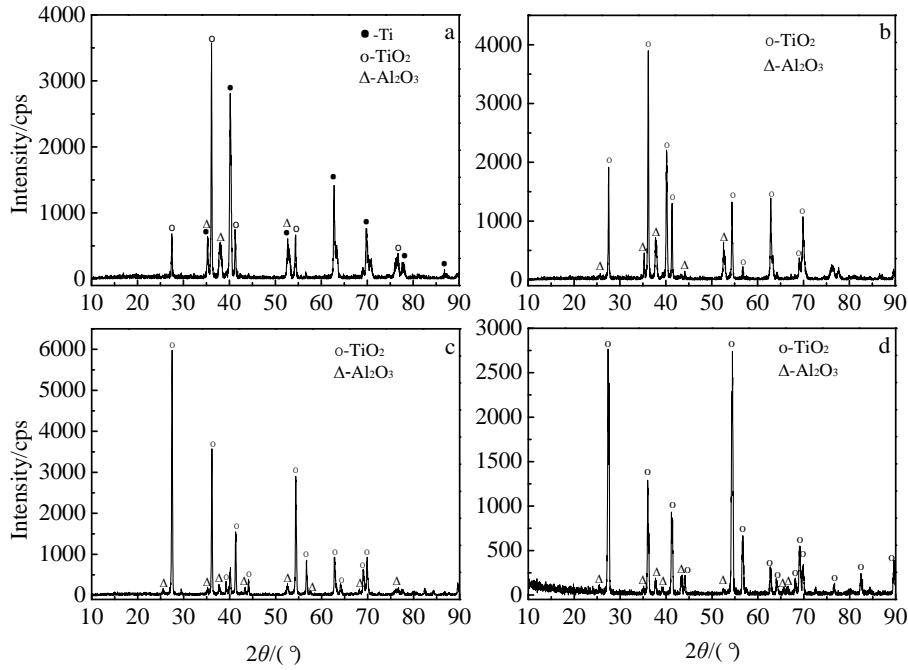


图 6 TC4 钛合金氧化后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of TC4 titanium alloy after oxidation: (a) 650 °C, (b) 750 °C, (c) 850 °C, and (d) continuous variable temperature

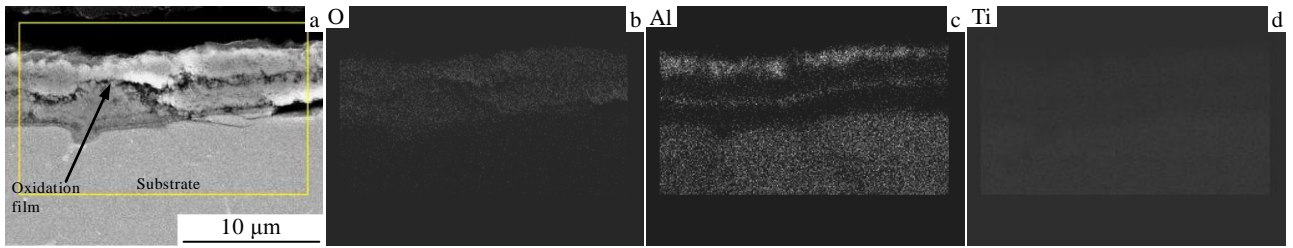


图 7 在 750 °C 时氧化膜的横截面形貌及其能谱分析

Fig.7 Cross-sectional morphology (a) and EDS element distribution of O (b), Al (c), Ti (d) of the scale at 750 °C

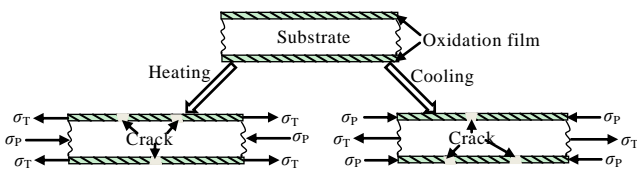


图 8 氧化膜开裂示意图

Fig.8 Illustration of the stress state and cracking in the scale during cyclic oxidation

氧化膜形成高应力导致氧化膜开裂。虽然连续变温氧化温度升高到 1000 °C, 但由于升温与降温速度均匀且低于循环氧化, 所以氧化膜未发生裂纹。

2.4 氧化膜截面形貌

图 4, 图 5, 图 7 分别是 650、750 和 850 °C 循环氧化后氧化膜截面形貌及 EDS 分析。从 SEM 照片可知, 随温度升高氧化膜厚度快速增加 (4 μm→8 μm→几十氧化膜中有两层铝聚集区和两层钛聚集区, 即两层

微米), 由致密到疏松、裂纹、分层。从 EDS 分析可看出氧化膜由薄的 Al₂O₃ 外层和厚的 TiO₂ 内层组成。从图 5 可知 850 °C 循环氧化后氧化膜有 3 部分, 这是由于氧化膜出现一、二次剥落 (图 5c), 在冷镶时环氧树脂和乙二胺混合液流入未剥落部分的间隙。从图 5 还可发现 Al₂O₃ 层致密, 而 TiO₂ 层疏松。

在氧化初期, 氧与 TC4 钛合金表面钛元素反应逐渐形成 TiO₂ 层, 此时在 TiO₂ 层与基体界面处出现贫钛现象, 与此同时形成富铝区。铝元素通过 TiO₂ 层向外扩散, 在最外层形成 Al₂O₃ 层 (由于铝元素含量较少, 所以形成薄的 Al₂O₃ 层)。随氧化的进行, 钛元素向外扩散, 在 Al₂O₃ 层与 TiO₂ 层处出现富钛区, 部分钛元素透过 Al₂O₃ 层向外扩散与氧反应生成第 2 层 TiO₂ 层, 部分钛元素与内扩散的氧反应生成 TiO₂, 促使第 1 层 TiO₂ 层变厚。第 2 层 TiO₂ 层会再次促使富铝区的出现, 随之出现第 2 层 Al₂O₃ 层。从图 7 中的能谱可清楚看出 Al₂O₃ 和两层 TiO₂。随温度升高, 元素扩散速率随之增

大, 对比图 4, 图 5, 图 7 也可发现的铝聚集区和钛聚集区宽度随温度而增大。虽然氧化膜有致密的 Al_2O_3 层形成, 阻止氧的内扩散, 降低氧化速率, 但 TC4 钛合金中铝含量仅有 4.12% (质量分数), 所以难以形成多而连续的 Al_2O_3 层。从图 4, 图 5, 图 7 元素分布可发现, 铝元素分布是窄而断续的, 而钛元素分布是宽而连续均匀。当氧化膜在临界厚度以下时, 氧化膜与基体保持良好结合, 一旦超过临界值, 氧化膜将产生裂纹^[15]。裂纹的形成会加速氧的内扩散, 同时随氧化时间延长与温度的升高, 氧化物晶粒长大, 孔洞也随之长大, 均促使进一步氧化。

3 结 论

1) 650、750、850 °C 循环氧化和连续变温氧化动力学曲线分别符合抛物线、抛物线-直线、直线、抛物线规律。

2) 在 650 °C 循环氧化和连续变温氧化后氧化膜保持完整, 但 750、850 °C 循环氧化后氧化膜开裂和剥落。氧化膜由薄而致密的 Al_2O_3 外层和厚而疏松的 TiO_2 的内层组成, 并随氧化温度升高而变厚。

参考文献 References

- [1] Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys*[M]. K öln: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003: 1
- [2] Moiseyev V N. *Titanium Alloys: Russian Aircraft Aerospace Applications*[M]. Florida: CRC, 2006: 195
- [3] Williams J C. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 263(2): 107
- [4] Boyer R R. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213(1-2): 103
- [5] Gurrappa I. *Materials Characterization*[J], 2003, 51(2-3): 131
- [6] China Aeronautical Materials Handbook Editorial Board(《中国航空材料手册》编辑委员会). *China Aeronautical Materials Handbook, Vol.4*(中国航空材料手册 第 4 卷)[M]. Beijing: China Standard Press, 2002: 104
- [7] Xiong Yuming, Zhu Shenglong, Wang Fuhui. *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 190(2-3): 195.
- [8] Shenoy R N, Unnam J, Clark R K. *Oxidation of Metals*[J], 1986, 26(1-2): 105
- [9] Christoph Leyens, Manfred Peters, Dirk Weinem *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1996, 27(6): 1709
- [10] Gurrappa I, Gogia A K. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 139(2-3): 216
- [11] Wei Dongbo, Zhang Pingze, Yao Zhengjun *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 261: 800
- [12] Dalibor Vojtěch, Hana Čížová, Karel Jurek *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 394(1-2): 240
- [13] Gurrappa I. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 389(1-2): 190
- [14] Jiang S S, Zhang K F. *Materials & Design*[J], 2009, 30(9): 3904
- [15] Du H L, Datta P K, Lewis D B *et al. Corrosion Science*[J], 1994, 36(4): 631

High Temperature Oxidation Behavior of TC4 Alloy

Zeng Shangwu^{1,2}, Jiang Haitao¹, Zhao Aimin^{1,2}

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Beijing Laboratory of Metallic Materials and Processing for Modern Transportation, Beijing 100083, China)

Abstract: The cyclic oxidation and continuous variable temperature oxidation behavior of the TC4 alloy have been investigated. The oxidation kinetics, phase, surface morphologies, cross-sectional morphologies and element distribution of the oxide scales after oxidation were studied by electronic microbalance or comprehensive thermal analyzer instrument, X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results indicate that cyclic oxidation of TC4 alloy agrees with the parabolic law at 650 °C and the same goes with the continuous variable temperature oxidation, and the cyclic oxidation follows the parabolic-linear law at 750 °C, which obeys the linear law at 850 °C. The double oxide scales formed on the surface of the TC4 alloy is composed by two layers: the Al_2O_3 outer layer which is thin and dense as well as the TiO_2 inner layer which is thick and loose. The thickness of oxide scales is growing with the increasing oxidation temperature, while the cracks and the spallation occur.

Key words: TC4 titanium alloy; cyclic oxidation; continuous variable temperature; oxide scales

Corresponding author: Jiang Haitao, Ph. D., Engineering Research Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332598, E-mail: nwpujht@163.com