

Ti-6Al-4V 合金高温氧化行为及显微组织

刘运玺^{1,2}, 陈 玮¹, 李志强^{1,2}, 由 洋¹, 姚 罡¹, 韩秀全^{1,2}

(1. 北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

(2. 塑性成形技术航空科技重点实验室, 北京 100024)

摘 要: 分析了 Ti-6Al-4V 合金在 900, 930, 960 °C 下的氧化行为及表层显微组织变化。在 0.5~24 h 时间内, 氧化层不断增厚, 越靠近表面氧化层越疏松。氧含量在氧化层/富氧层界面的 5 μm 内发生急剧下降, 进入富氧层后缓慢下降直到稳定。氧化层中以 TiO₂ 为主, 同时也出现了 Al₂O₃。富氧层中的 α 相含量远远高于基体内部, 其晶粒尺寸也发生长大。富氧层深度与热暴露时间的关系可用对数函数描述, 通过线性回归分析计算出了 O 在富氧层中的扩散激活能为 206 kJ/mol。

关键词: Ti-6Al-4V; 氧化行为; 扩散规律; 富氧层

中图分类号: TG146.2^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-230-05

钛(Ti)是一种化学性活泼的金属, 它与氧(O)的亲合力非常好(Ti-O 的结合能为 2.12 eV, 而 Ti-Ti 的结合能为 2.56 eV), 并且氧在 α-Ti 中的固溶度达到 14.5% (质量分数) (34%, 原子分数)^[1,2]。480 °C 以下时, 钛合金在空气中会迅速与氧发生反应, 氧进入表面晶格中, 很快就形成一层致密稳定的氧化物(TiO₂)薄膜, 这层氧化膜可以防止氧向内部扩散, 使得钛在 480 °C 以下具有较好的化学稳定性和抗腐蚀性能。当钛合金暴露于 480 °C 以上的高温含氧环境中时, 氧向金属内部的扩散运动加快, 形成富氧层。氧原子是间隙原子, 其扩散也相对容易, 从机理上说, 富氧层是由于氧原子通过 TiO₂ 层的 n 型阴离子缺陷扩散而形成的^[2]。由于氧是 α 稳定元素, 富氧层中较高的氧含量使 α 相比例升高^[2,3]并且氧对其有固溶强化作用^[4,5], 因此它通常也被称为富氧 α 层(α-case)。

富氧层在铸造、锻造、热成形以及高温服役中均可形成。铸造、锻造等过程中形成的富氧层可通过机械加工或化学洗削完全去除, 而带有内部结构的钛合金零件在高温成形中形成或是在高温服役过程中形成的富氧层却难以去除。氧的固溶导致钛合金晶格畸变, 阻碍了位错的运动并且将位错滑移模式从曲面转为平面^[6]。富氧 α 相是一种脆性相, 硬度高、塑性低, 很多研究显示了钛合金表面的富氧层会降低材料的塑性^[7-9]、蠕变^[10,11]、以及疲劳性能^[12-14]。针对各类钛合金表面氧化行为及富氧层的研究主要集中在钛合金服役温度(650 °C)以下, 更高温下的氧化行为报道

较少。本工作着重研究了 Ti-6Al-4V 合金在超塑成型/扩散连接工艺温度范围(900~960 °C)内不同温度/时间参数下氧化层与富氧层的厚度与显微组织变化, 为优化工艺参数提供理论支撑。

1 实 验

采用 25 mm 厚 Ti-6Al-4V 合金轧板, 化学成分(质量分数)为 Al: 6.38%, V: 4.09%, Fe: 0.17%, O: 0.20%, H: 0.001%, N: 0.021%, C: 0.025%, Ti: 其余。板材由约 85% 的初生 α 相与 15% 的 β 转变相组成(图 1), 初生 α 相晶粒约为 12 μm, 其长轴与轧制方向平行。

采用电火花线切割切取尺寸为 10 mm×8 mm×5 mm 的 18 个小试样, 经过磨制、抛光、清洗、干燥后置于箱式空气热处理炉中加热不同的温度(900, 930, 960 °C)和时间(0.5, 1, 2, 4, 12, 24 h)。金相试样采用传统方法制备, 并采用光学显微镜(Leica DMI 5000M)观察显微组织并采用扫描电子显微镜 SEM-EDS(Zeiss Supra-55)分析氧的扩散深度与不同相中的氧含量。

2 结果与分析

2.1 氧化层与富氧层形貌特征分析

不同温度/时间热暴露后的 18 个试样, 经镶嵌、磨制、抛光以后观察其剖面组织形貌。随着热暴露温度的升高与时间的延长, 当氧在钛中的含量超过溶解度极限时, 氧与钛反应生成氧化物:

收稿日期: 2016-12-30

作者简介: 刘运玺, 男, 1989 年生, 博士生, 北京航空制造工程研究所, 北京 100024, E-mail: liuyunxi9906@163.com

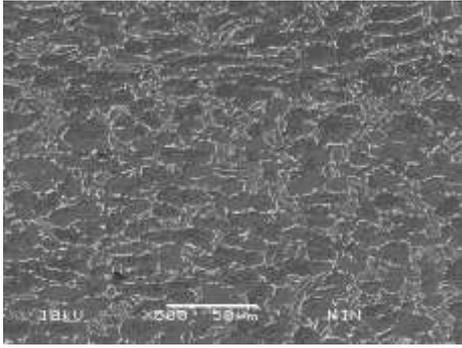
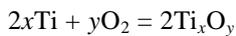


图 1 Ti-6Al-4V 板材原始显微组织

Fig.1 Microstructure of the as-received Ti-6Al-4V plate



随着反应的进行,材料表面氧化层不断增厚,这与扩散动力学的规律一致。钛合金表面氧化过程可描述为:初期, O 在试样表面区域扩散,随着时间的延长,表面的 O 浓度不断升高,超过了 O 在 Ti 中的固溶极限后与 Ti 反应生成 Ti_xO_y ,这时的氧化层很薄,钛离子可以通过扩散穿越氧化层与空气接触,在基体与空气间持续进行氧化反应,此时氧化反应速度是氧化过程的速度控制因素^[15]。在一定时间过后氧化层变厚,穿越氧化层的 Ti 离子必须满足表面反应速率的要求,而其扩散距离的增加导致氧化层内 Ti 离子的浓度下降,因而降低了 Ti 离子的通量和表面氧化反应速度,此时穿越氧化层的 Ti 离子迁移速度变为氧化过程的速度控制因素。因此,氧化反应速度按照抛物线规律随时间延长而减小。

钛的氧化物有 Ti_6O 、 Ti_3O 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 TiO_2 等,它们的密度逐渐下降,而且彼此间可固溶^[16]。正是由于 Ti-O 之间可形成多种稳定的氧化物,钛合金氧化层的化学成分复杂,但主要为 TiO_2 。经历了 $960\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ 与 $960\text{ }^\circ\text{C}/0.5\text{ h}$ 热循环后的 Ti-6Al-4V 合金剖面形貌如图 2a, 2b 所示。可以看出,氧化层与基体金属间

有明显的分界面,越靠近表面的地方氧化层越疏松。此外,在多个样品表面区域发现了氧化层的剥落,这是由于氧的溶解度随着温度的升高而提高,此时氧化物中 O 的饱和程度降低,促使 TiO_2 发生还原反应而生成低价氧化物,表面氧化层密度提高而比容随之降低,导致氧化层剥落,从而基体材料失去保护,这是钛合金高温抗氧化性差的主要原因^[17]。

从 $960\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ 样品氧化层/富氧层界面附近进行了 EDS 线扫描,发现氧化层中的 O 含量变化较小但起伏较大,这可能是氧化物孔隙率较大造成的。O 含量在氧化层/富氧层界面的 $5\text{ }\mu\text{m}$ 内发生急剧下降,进入富氧层后又缓慢下降直到稳定。此样品表面区域的元素分布如图 3 所示,表面氧化层中以 TiO_2 为主,同时也出现了少量 Al_2O_3 。这是因为氧化层厚度的增加造成了 TiO_2 与基体的界面处贫 Ti,从而使该处的 Al 浓度升高,此时 Al 氧化生成 Al_2O_3 的反应成为可能,氧化层中 Al_2O_3 的存在使其致密性提高,从而减小氧化层的生长速率,并且减小 O 的扩散深度,这对合金力学性能是有益的。T. J. Johnson 等^[18]对 IMI834 合金在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时的氧化层进行了分析,也同时检测到了 TiO_2 和 Al_2O_3 2 种氧化物的存在。

2.2 氧扩散过程与富氧层显微组织分析

图 4 为 Ti-6Al-4V 合金分别在 900 、 930 和 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 1 与 24 h 后的剖面组织形貌。富氧层沿着样品表面均匀且等厚度分布,与 Ti-6Al-4V 基体之间有较为明显的界面。由于氧是 α 稳定元素,富氧层中的 α 相含量远远高于基体内部,且其晶粒尺寸也大于基体内部的初生 α 相,富氧层仅在晶界处存在 β 相。

富氧层深度与温度/时间的关系如图 5 所示。与氧化层生长规律相似,随着温度的升高与氧化时间的延长,富氧层深度增大。在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下,富氧层深度从 0.5 h 的 $22.3\text{ }\mu\text{m}$ 增加到了 24 h 的 $100.6\text{ }\mu\text{m}$,厚度与时间可用对数函数表示,其拟合方程为: $d=21.2\ln(t)+33.4$;在 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,富氧层深度从 0.5 h 的 $28.4\text{ }\mu\text{m}$ 增

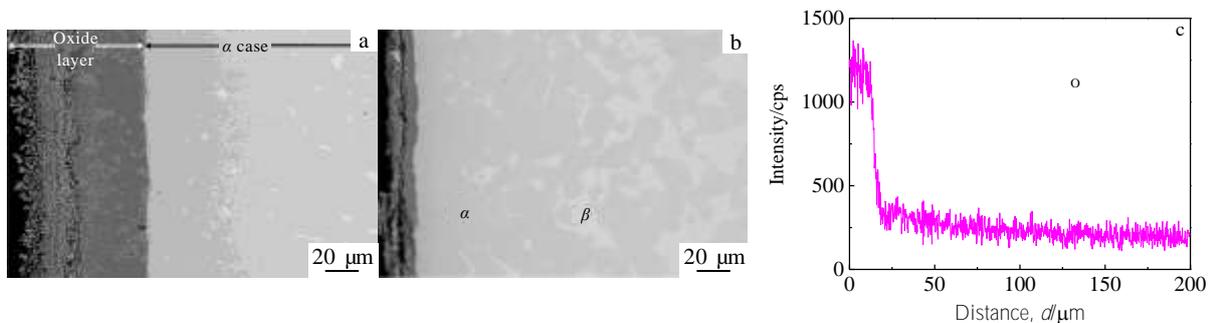


图 2 Ti-6Al-4V 热暴露后剖面 SEM 背散射电子像及氧含量 EDS 线扫描

Fig.2 SEM-BSE images of Ti-6Al-4V after thermal exposure $960\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ (a), $960\text{ }^\circ\text{C}/0.5\text{ h}$ (b), and EDS line scanning of O (c)

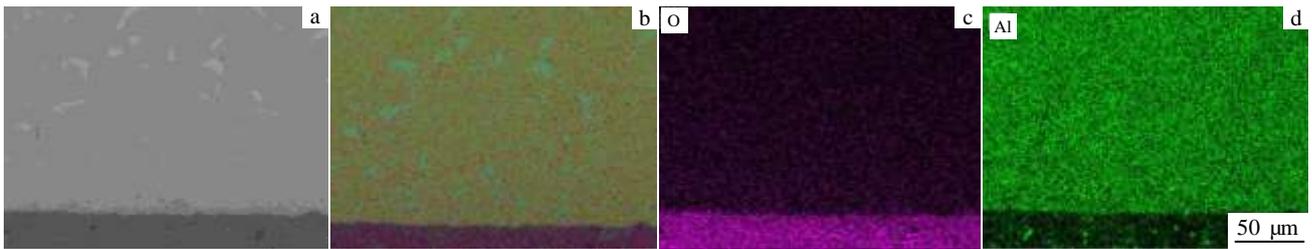


图 3 Ti-6Al-4V 合金 960 °C/4 h 热暴露后剖面 EDS 面扫描

Fig.3 ESD area scanning of Ti-6Al-4V after 960 °C/4 h thermal exposure: (a) SEM back scattered electron image, (b) V/O/Al/Ti element distribution, (c) O distribution, and (d) Al distribution

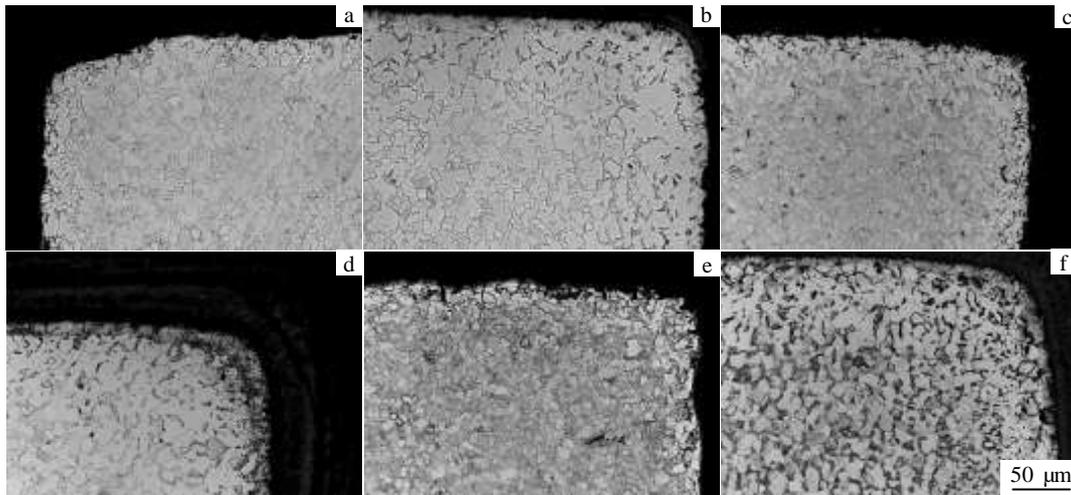


图 4 Ti-6Al-4V 合金热暴露后剖面金相显微组织

Fig.4 OM microstructures of Ti-6Al-4V after thermal exposure: (a) 900 °C/1 h, (b) 900 °C/24 h, (c) 930 °C/1 h, (d) 930 °C/24 h, (e) 960 °C/1 h, and (f) 960 °C/24 h

加到了 24 h 的 132.6 μm，氧的扩散速率稍快于 900 °C 条件下，富氧层深度与时间仍然较好的遵循了对数函数，其拟合方程为： $d=26.5\ln(t)+41.5$ ，但预测曲线在 24 h 处与测量值有一定偏离，说明在热暴露时间较长以后，氧扩散深度大于预测值；在 960 °C 条件下，富氧层深度的增长速率远远大于 930 °C 条件下，富氧层深度从 0.5 h 的 43.5 μm 增加到了 24 h 的 218.4 μm，其拟合方程为： $d=43.0\ln(t)+70.2$ ，在 0.5~12 h 内预测值与测量值符合较好，而 24 h 的预测值超出测量值较多，可能是由于在 960 °C 时合金内部约有 50% 的 β 相，而 O 在 β 相中的扩散速率远远大于在 α 相中^[19]。

富氧层深度最大情况下不超过 300 μm，与样品尺寸相比小 2 个数量级，因此可以将样品当做一个半无限大的扩散结。采用菲克第二定律 $d=(Dt)^{0.5}$ 来获得富氧层深度与时间的关系，其中 d 是富氧层深度， D 是扩散常数， t 是热暴露时间。图 6a 是根据实际测量值作出的富

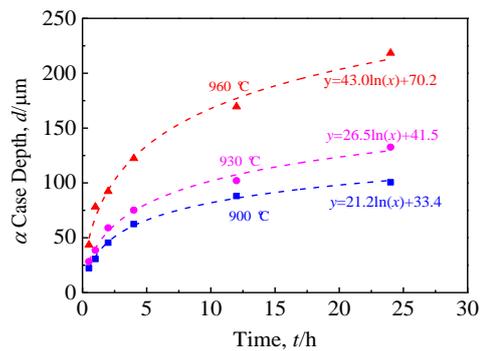


图 5 Ti-6Al-4V 富氧层深度与热暴露时间的关系

Fig.5 α case depth of Ti-6Al-4V vs. thermal exposure time

氧层深度与时间的关系图。对数函数可以准确的表达两者之间的关系，其相关系数达到了 0.96 以上。根据图 6a 中的线性回归拟合曲线可计算出的 3 个温度下的

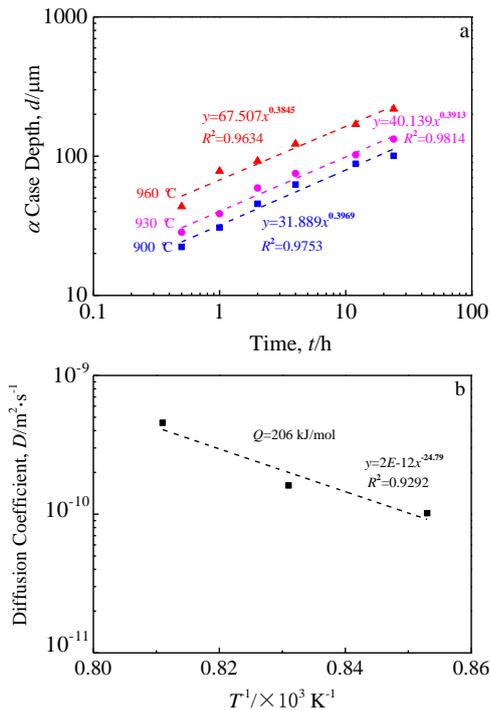


图 6 Ti-6Al-4V 氧化行为线性回归分析

Fig.6 Linear regression analysis of Ti-6Al-4V oxidation behavior: (a) plot of α case depth vs. thermal exposure time and (b) diffusion coefficient and activation energy

氧扩散系数 $D=d^2/t$ ，它与绝对温度倒数的关系如图 6b 所示。根据 Arrhenius 关系 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ (其中 D_0 是常数, Q 是富氧层中氧的扩散激活能, R 是普适气体常数) 可计算出扩散激活能 $Q=206$ kJ/mol, 与 David 等^[20]测得的 $Q_\alpha=200$ kJ/mol 与 R.J.Wasilewski 等^[21]测得的 $Q_\beta=202$ kJ/mol 相近。

3 结论

1) 通过空气热暴露实验分析了 Ti-6Al-4V 合金在 900, 930, 960 °C 下的氧化行为及表层显微组织变化。在 0.5~24 h 内, 材料表面氧化层不断增厚, 氧化层与基体金属间有明显的分界面, 越靠近表面的地方氧化层越疏松。氧含量在氧化层/富氧层界面的 5 μm 内发生急剧下降, 进入富氧层后又缓慢下降直到稳定。氧化层以 TiO_2 为主, 同时也出现了少量 Al_2O_3 。

2) 富氧层中的 α 相含量远远高于基体内部, 且其晶粒尺寸也大于基体内部的初生 α 相。随着温度的升高与氧化时间的延长, 富氧层深度增大。富氧层深度与热暴露时间的关系可用对数函数描述, 通过线性回

归分析计算出 O 在富氧层中的扩散激活能为 206 kJ/mol。

参考文献 References

- [1] Conrad H. *Prog Mater Sci*[J], 1981, 26(2-4): 123
- [2] Lutjering G, Williams J C. *Titanium*[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007: 50
- [3] Murray J L, Wriedt H A. In Massalski T B eds. *ASM International*[M]. OH: Materials Park, 1990: 2924
- [4] Sargent G A, Conrad H. *Scr Metall*[J], 1972, 6(11): 1099
- [5] Liu Z, Welsch G. *Met Trans A*[J], 1988, 19(3): 527
- [6] Williams J C, Sommer A W, Tung P P. *Met Trans A*[J], 1972, 3: 2979
- [7] Leyens C, Peters M, Weinem D *et al.* *Met Trans A*[J], 1996, 27A(6): 1709
- [8] Jia W, Zeng W, Liu J *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 530(1): 135
- [9] Parthasarathy T A, Porter W J, Boone S *et al.* *Scr Mater*[J], 2011, 65(5): 420
- [10] Evans R W, Hull R J, Wilshire B. *J Mater Process Tec*[J], 1996, 56(1): 492
- [11] Abdallah Z, Perkins K, Williams S. *Met Trans A*[J], 2012, 43(12): 4647
- [12] Pilchak A L, Porter W J, John R. *J Mater Sci*[J], 2012, 47(20): 7235
- [13] Fukai H, Iizumi H, Minakawa K *et al.* *ISIJ Int*[J], 2005, 45(1): 133
- [14] Gaddam R, Antti ML, Pederson R. *Mater Sci Eng A*[J], 2014, 599(2): 51
- [15] Cui Weifang(崔文芳), Luo Guozhen(罗国珍), Zhou Lian(周廉). *Journal of Northeastern University*(东北大学学报)[J], 1998, 19(1): 19
- [16] Welsch G, Kahveci A I. In: Gobstein T, Doychak J eds. *Oxidation of High Temperature Intermetallics*[C]. Warrendale: TMS, 1989
- [17] Luthra K L. *Oxidation of Metals*[J], 1991, 36(5): 475
- [18] Johnson T J, Loretto M H, Kearns M W. In: Froes F H, Caplan I eds. *Titanium '92 Science and Technology*[C]. Warrendale: TMS, 1993
- [19] Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2003, 2(9): 321
- [20] David D, Beranger G, Garcia E A. *J Electrochem Soc*[J], 1983, 130(2): 1423
- [21] Wasilewski R J, Kehl G L. *J Inst Met*[J], 1954, 83(3): 94

High-temperature Oxidation Behavior and Microstructure Evolution of Ti-6Al-4V

Liu Yunxi^{1,2}, Chen Wei¹, Li Zhiqiang^{1,2}, You Yang¹, Yao Gang¹, Han Xiuquan^{1,2}

(1. Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

(2. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Plastic Forming, Beijing 100024, China)

Abstract: This paper investigated the oxidation behavior and microstructure evolution of Ti-6Al-4V alloy at 900, 930, and 960 °C. Results show that the thickness of surface oxide layer increases in 0.5~24 h and the closer to the surface, the more porous the oxide. There is a sharp decrease in O level at the boundary of oxide layer and α -case. The O level decreases gradually inside the α -case to a stable level in the Ti-6Al-4V base material. The oxide layer is mainly composed of TiO₂, and there is also a small amount of Al₂O₃. The volume fraction of α is much higher in the α -case and the grain size is larger. The relationship between α -case depth and thermal exposure time can be fitted using log-log function. Linear regression analysis shows that the activation energy of O diffusion in α case is 206 kJ/mol.

Key words: Ti-6Al-4V; oxidation behavior; diffusion; α -case

Corresponding author: Chen Wei, Ph. D., Senior Engineer, Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, P. R. China, Tel: 0086-10-85701493, E-mail: werner_nju@163.com