

摩擦点火 Ti-V-Cr 阻燃钛合金燃烧产物的组织特征

弭光宝 黄旭 曹京霞 王宝 曹春晓

Microstructure characteristics of burning products of Ti-V-Cr fireproof titanium alloy by frictional ignition

Mi Guang-Bao Huang Xu Cao Jing-Xia Wang Bao Cao Chun-Xiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 056103 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.056103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

杂质浓度对 Zr 替位掺杂  $\gamma$ -TiAl 合金的结构延性和电子性质的影响

Impurity concentration effects on the structures ductile and electronic properties of Zr-doped gamma-TiAl alloys

物理学报.2016, 65(4): 046102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046102>

铜铁稀磁合金中铁磁杂质之间相互作用对低温热电势的影响

Influence of iron impurity interaction in copper-iron dilute magnetic alloy at low temperatures

物理学报.2015, 64(15): 156101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156101>

喷射成形粉末高温合金 FGH4095M 的制备及组织特征

Fabrication and microstructure of spray formed powder metallurgy superalloy FGH4095M

物理学报.2015, 64(10): 106103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.106103>

NiZr AlZr 和 BCr 相局域原子短程序特征

Local atomic short-range-order features of NiZr AlZr and BCr crystalline phases

物理学报.2014, 63(6): 066101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.066101>

高温高压下 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物的微观结构与热动力学性质的第一性原理计算

First-principles calculations of microstructure and thermodynamic properties of the intermetallic compound in Ag-Mg-Zn alloy under high pressure and high temperature

物理学报.2013, 62(1): 016106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.016106>

# 摩擦点火Ti-V-Cr阻燃钛合金燃烧产物的组织特征\*

弭光宝<sup>†</sup> 黄旭 曹京霞 王宝 曹春晓

(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)

(2015年7月29日收到; 2015年12月25日收到修改稿)

采用摩擦氧浓度实验方法, 结合原位观察、扫描电镜、能谱仪和X-射线衍射分析, 系统研究Ti-V-Cr阻燃钛合金燃烧产物的微观组织形貌、燃烧反应过程的合金元素分布规律及微观机理. 结果表明: Ti-V-Cr阻燃钛合金燃烧过程发出闪亮耀眼的白光, 具有典型金属燃烧的火焰特征. 燃烧产物主要有TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三种氧化物, 该混合氧化物以分散颗粒和致密连续体存在. 分散颗粒为规则的球形; 致密连续燃烧产物的微观组织具有分区特征, 从合金基体至燃烧表面依次为过渡区、热影响区、熔凝区和燃烧区. 其中, 过渡区存在一些微小的颗粒状凸起, 且有一定方向性; 热影响区中形成大量V基固溶体相和少量的Ti基固溶体相, V基固溶体相上存在Ti的含量远高于基体的针状析出物; 熔凝区中, 大量的Ti基固溶体中存在少量的V基固溶体; 燃烧区主要为Ti, V和Cr的氧化物混合物. 热影响区的V基固溶体相降低了Ti元素向熔凝区的迁移速率, 减慢了燃烧区Ti与O的优先反应; 燃烧区形成的TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合氧化物和熔凝区O在Ti中大量固溶共同终止了O向合金基体的继续扩散, 从而使Ti-V-Cr阻燃钛合金表现出优异的阻燃功能性.

**关键词:** 阻燃钛合金, 燃烧产物, 微观组织, 钛火机理

**PACS:** 61.66.Dk, 81.05.Zx, 61.82.Bg, 47.70.Pq

**DOI:** 10.7498/aps.65.056103

## 1 引言

航空发动机钛火是一种典型的钛合金燃烧致灾故障, 危害巨大. 叶片与机匣之间的高能摩擦是主要的点火源, 瞬间温度高达2700 °C. 从20世纪60年代以来, 先进的高推重比航空发动机对钛合金用量提高的需求与钛火倾向性增大的尖锐矛盾凸显, 致使钛火故障频发, 钛合金的燃烧问题引起高度关注<sup>[1-4]</sup>, 有效预防钛火隐患成为研制先进航空发动机的共性关键技术.

阻燃钛合金是为了预防钛火隐患、保障航空发动机安全可靠使用而开发的结构功能一体化的高温钛合金, 是目前高推重比航空发动机的标志性材料. 美国开发了Ti-V-Cr阻燃钛

合金(V含量22 wt%—40 wt%, Cr元素含量为13 wt%—36 wt%)<sup>[5-7]</sup>, 其中以Alloy C(Ti-35V-15Cr)合金最为典型, 工作温度为540 °C, 主要用于制造发动机内环、高压压气机静子叶片和喷口调节片等零部件, 并于20世纪90年代大量服役于代表当今世界先进水平的F119发动机上, 至今未见发生钛火的报道. 俄罗斯研制了Ti-Cu-Al阻燃钛合金, 以BTT-1 (Ti-13Cu-4Al-4Mo-2Zr, wt%)和BTT-3 (Ti-18Cu-2Al-2Mo, wt%)合金为代表<sup>[8]</sup>, 工作温度为450 °C, 主要用于压气机机匣和叶片等零部件, 并在某型发动机试车台上通过了考核验证.

我国从“八五”后期开始对阻燃钛合金进行探索性研究, 跟踪仿制过俄罗斯和美国的材料体系. 由于Ti-Cu-Al阻燃钛合金的高温力学性能没有达

\* 国家自然科学基金(批准号: 51471155)和航空科学基金(批准号: 20123021004)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: miguangbao@163.com

到设计要求而未进入工程化生产阶段, Ti-V-Cr 阻燃钛合金是近年来我国新型钛合金的研究重点和发展方向之一<sup>[9]</sup>. 因而近十年来以 Alloy C 合金为基础, 重点研制了 500, 550 °C 长期使用的 Ti40 (Ti-25V-15Cr-0.2Si, wt%) 和 TF550 (Ti-35V-15Cr-0.3Si-0.1C, wt%) 合金, 其中以 Ti40 合金更为成熟, 已在铸锭成分均匀控制、挤压开坯和阻燃性能实验等技术上取得重要进展<sup>[10]</sup>. 目前该合金尚未获得实际应用, 仍处于工程化应用研究阶段<sup>[11]</sup>, 主要原因之一是人们对 Ti40 等 Ti-V-Cr 阻燃钛合金的阻燃功能性机理不清楚. 比如, Ti40 合金的热导率在 900 K 以下与普通钛合金接近, 即使将实验数据<sup>[8,11]</sup>外推至熔点附近, 热导率也仅为常规钛合金的 2—3 倍. 这与 Ti-V-Cr 阻燃钛合金的热导率高于常规钛合金 10 倍及导热机制阻燃的观点<sup>[12]</sup>不相符, 说明快速散热机理起到的阻燃作用非常有限. 能否将阻燃功能性机理归结为中断氧气输送, 仍需要进一步探讨.

研究钛及钛合金点火燃烧机理的问题也是固体燃烧学领域最为关注的、重要而难解的课题之一. 从 20 世纪 60 年代开始, 国外开展了持续的研究工作, 其中以粉末钛为研究对象的工作居多. Littman 等<sup>[13]</sup>最早开展了钛着火研究, 明确了在多种气氛条件下钛可以发生完全燃烧; Merzhanov 等<sup>[14,15]</sup>提出了金属着火热理论模型, 较好地解释了实验中钛颗粒升温突变现象; Rozenband<sup>[16]</sup>建立了钛颗粒着火的力学模型, 计算了金属/氧化膜界面处的应力; Beloni 和 Dreizin<sup>[17]</sup>研究了不同粉末形貌、尺寸及颗粒层厚度条件下的着火模式, 建立了钛粉末颗粒的点火温度计算模型; Shafirovich 等<sup>[18]</sup>通过研究钛颗粒的燃烧速率控制因素, 建立了燃烧时间与颗粒初始尺寸的理论关系. 而致密钛特别是钛合金燃烧的理论研究报道很少, 文献<sup>[19]</sup>从动力学与扩散角度, 理论分析了金属着火模型, 认为钛着火由扩散机理控制, 氧化膜溶解于基体失去保护作用; 文献<sup>[20, 21]</sup>研究了在拉伸断裂和气压破裂条件下钛着火的微观机理, 认为新鲜金属表面碎片的尖端首先发生着火, 而表面氧的离解和吸附过程控制着反应速率. 尽管上述研究对钛着火与燃烧的认识及新现象的阐释产生了重要影响, 但囿于燃烧物化过程的复杂性以及实验手段的限制, 至今没有成熟的理论模型给予钛点火燃烧机理满意的描述, 人

们仍在不断探索.

因此, 本文在前期阻燃性能评价方法及理论分析基础上<sup>[22-27]</sup>, 系统研究 Ti40 合金燃烧产物的微观组织特征, 探讨燃烧产物形成原理, 进而揭示其阻燃功能性机理. 这对于推动 Ti-V-Cr 阻燃钛合金在先进的高推重比航空发动机上应用及新材料体系开发具有重要科学意义.

## 2 实验材料及方法

实验用 Ti40 合金为典型的 Ti-V-Cr 阻燃钛合金. 通过真空自耗电弧熔炼法获得成分均匀的工业铸锭, 然后经包套挤压开坯、改锻和环轧等工艺获得外径为 740 mm, 内径为 600 mm 和高为 300 mm 的环锻件. 采用线切割、钻、铣和磨等加工方法, 获得尺寸为 125 mm×27 mm×2 mm 的燃烧实验用试样, 且表面清洁、光亮.

采用摩擦氧浓度方法进行 Ti40 合金点火燃烧实验<sup>[22]</sup>, 工作原理如图 1 所示. 实验过程中, 首先将转子试样 A 和静子试样 B 分别固定于燃烧室内电机带动的旋转轴和夹具支架上, 盖上移动保护盖, 然后开启设备的电气系统和供气系统, 在设定的富氧气流条件下, 试样 A 与 B 形成一对摩擦副, 因剧烈高速摩擦, 试样局部温度急剧升高, 直至点燃. 燃烧室气流压力为 0.1—0.2 MPa, 试样 A 旋转角速度  $\omega$  为 5000 r/min, 试样 A 与 B 的初始温度恒定, 通过改变摩擦接触压力  $P_{\text{fric}}$  和预混气流氧浓度  $c_0$  控制试样 B 的持续燃烧时间. 为了充分观察燃烧过程和分析燃烧产物, 在  $P_{\text{fric}}$  一定条件下,  $c_0$  增大至 90%, 随后采用快速更换惰性气体的方法实现熄火, 从而得到阻燃钛合金烧损试样.

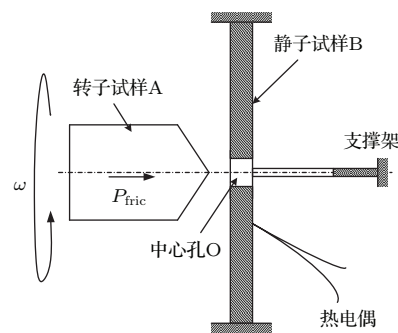


图 1 摩擦点燃实验装置原理图

Fig. 1. Schematic diagram of frictional ignition apparatus.

采用JEOL JSM-6301F型扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)对烧损试样组织形貌及合金元素分布进行微观分析. 采用Bruker D8 Advance型X衍射分析仪(XRD)对燃烧产物表面进行物相分析, 扫描速度为 $7^\circ/\text{min}$ , 步长 $0.02^\circ$ .

### 3 实验结果

#### 3.1 阻燃钛合金点火燃烧过程原位观察

图2为Ti40合金摩擦过程的原位观察. 从图2中可以看出, 当试样A与B的中心孔接触后产生形状比较规则的摩擦火花(图2(a)), 随着摩擦的持续进行, 试样A与B的摩擦接触面积增大, 产生更为强烈的摩擦火花, 随着摩擦的持续, 试样温度急剧升高呈炽热状态(图2(b)), 并伴随着摩擦碎片产生、爆燃和散落, 持续摩擦4—5 s时, 整个空间充满了碎片燃烧的火焰(图2(c)). 摩擦持续5 s后, 试样A与B分离, 试样B发生着火, 经过约0.1 s在摩擦中心孔观察到点火位置及微弱的火焰

(图2(d)).

图3显示了Ti40合金的燃烧过程. 从图3中可见, 试样B着火后迅速进入扩展燃烧阶段, 燃烧过程发出闪亮耀眼的白光, 具有典型金属燃烧的火焰特征; 燃烧沿着试样B中心孔向周围扩展, 且呈右下方蔓延趋势(图3(a)中箭头所示), 持续燃烧十几秒燃烧区域中心下降的垂直距离约为3.5 mm; 从燃烧区域中心向外有明显的颜色变化, 依次为白色、黄色、橘红色、红色和暗红色(图3(d)中虚线和箭头所示), 其中白色为燃烧火焰前沿, 黄色区域连接着燃烧表面, 为高温热影响区, 橘红色、红色和暗红色为中、低温热影响区, 说明燃烧过程中热影响区存在明显的温度梯度, 温度由燃烧表面向外逐渐降低; 随着燃烧时间的延长, 黄色高温热影响区的圆环厚度不断扩大, 当燃烧时间约为15 s时, 黄色区的厚度约为1.3 mm, 此时黄色区外侧中温热影响区的红色变暗(图3(f)中虚线所示), 表明燃烧速率已经下降, 当燃烧时间约为18 s时, 燃烧火焰熄灭(图3(g)), 炽热状态迅速减弱(图3(h)).

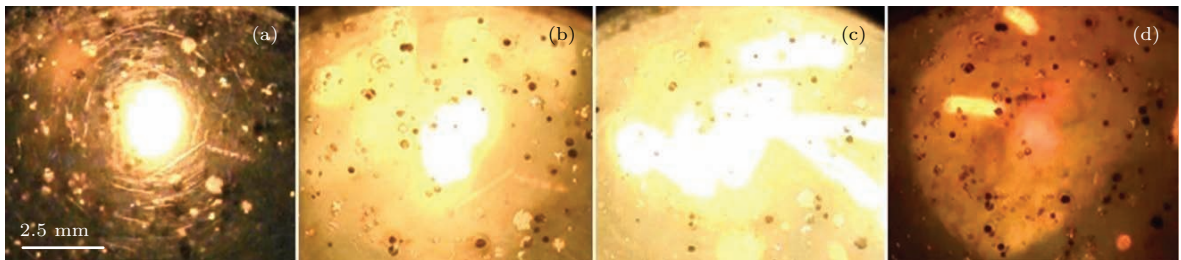


图2 Ti40合金摩擦过程原位观察 (a)摩擦开始; (b)1 s; (c)3 s; (d)5 s

Fig. 2. *In-situ* observation of frictional process of Ti40: (a) Beginning of friction; (b) last for 1 s; (c) 3 s; (d) 5 s

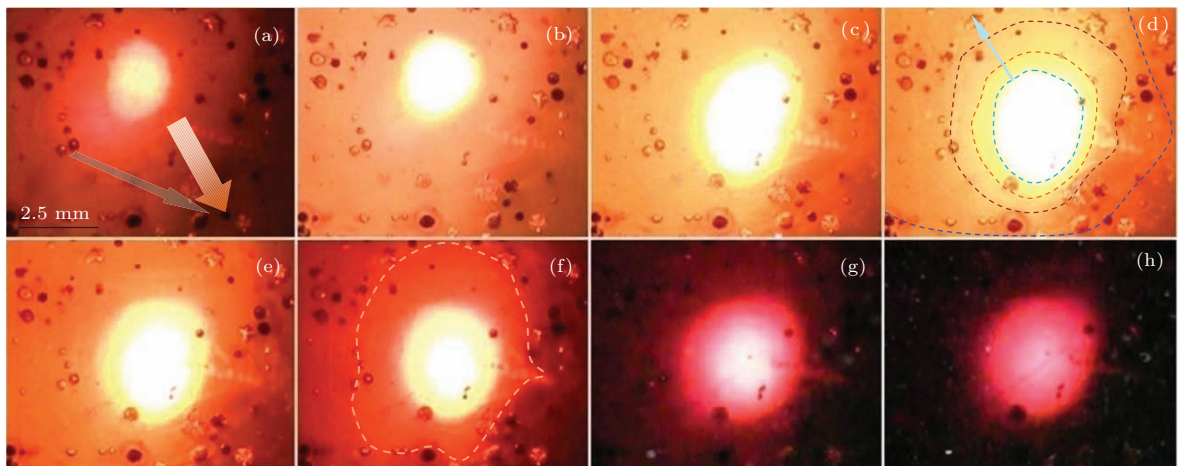


图3 Ti40合金燃烧过程原位观察 (a) 0.5 s; (b) 1 s; (c) 7 s; (d) 10 s; (e) 12 s; (f) 15 s; (g) 18 s; (h) 20 s

Fig. 3. *In-situ* observation of combustion process of Ti40: (a) Last for 0.5 s; (b) 1 s; (c) 7 s; (d) 10 s; (e) 12 s; (f) 15 s; (g) 18 s; (h) 20 s.

### 3.2 阻燃钛合金燃烧产物表面分析

如图4所示, Ti40合金燃烧产物表面为凹凸不平的“褶皱”形貌(图4(a)), 且在表面存在很多形状规则的球形颗粒(图4(b)). 局部放大后明显可见, 燃烧产物表面由许多向外生长的微凸起组成, 类似胞状晶, 而球形颗粒附着在燃烧产物表面(图4(c)). 通过EDS分析, 燃烧产物表面及其附着颗粒表面主要由Ti, V和Cr的氧化物组成, 如表1所列. 而燃烧过程在燃烧室内金属壁面上收集的产物也为球形颗粒, 其尺寸在10—50 μm之间, 组成同样为Ti, V和Cr的氧化物(表2). 说明Ti40合金燃烧过程不仅形成了与合金基体相连接的氧化物致密连

续体, 还会生成类似烟的氧化物分散颗粒.

由XRD分析可知, 两种类型燃烧产物的表面均为由大量TiO<sub>2</sub>和少量V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物组成, 如图5和图6所示. 其中, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为低熔点氧化物(熔点为675 °C). 由于得到的规则球形颗粒不是单一液态相V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 而由一定比例的TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合而成, 说明三种氧化物之间存在较强的相互作用, 体现了混合氧化物“软化相”与“硬质相”互补和相容的特性. 从原子层次上, 这种特性来源于3d态V和Cr与Ti原子3d轨道上的电子在导带发生的强关联作用, 以及价带区2p态O与位于导带的3d态V, Cr原子的电子的关联作用[28–30].

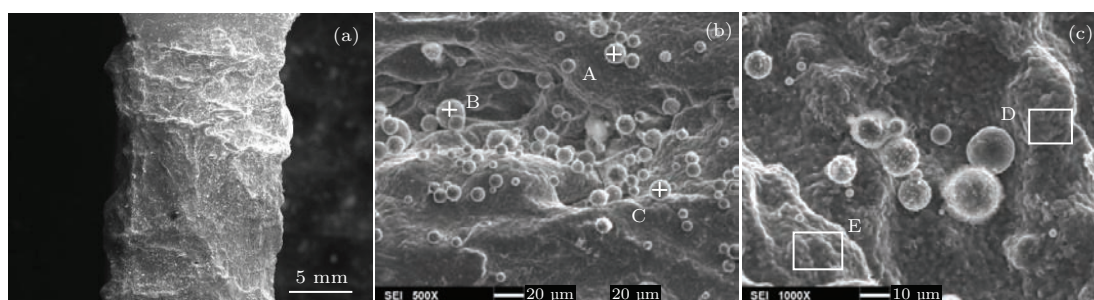


图4 Ti40合金燃烧产物表面SEM形貌 (a) 25×; (b) 500×; (c) 1000×

Fig. 4. SEM morphology of burning product surface of Ti40 alloy: (a) 25×; (b) 500×; (c) 1000×.

表1 Ti40合金燃烧产物表面球形颗粒EDS分析结果

Table 1. EDS analysis results of generated spherical particles on the burning product surface of Ti40 alloy.

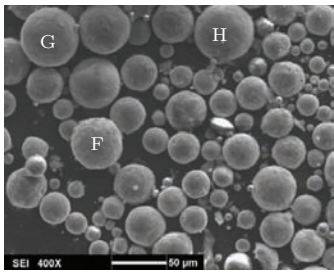
元素/wt%	图4(b)				图4(c)		
	A#	B#	C#	均值	D#	E#	均值
Ti	43.3	36.3	38.2	39.3	38.1	38.7	38.4
V	11.5	9.7	10.7	10.6	11.8	11.6	11.7
Cr	1.9	1.7	3.2	2.3	4.4	4.0	4.2
O	43.3	52.4	47.8	47.8	45.7	45.7	45.7

注: O含量为参考值, 下同.

表2 Ti40合金燃烧过程收集颗粒EDS分析结果

Table 2. EDS analysis results of collected particles during combustion of Ti40 alloy.

元素/wt%	F#	G#	H#	均值
Ti	46.3	49.7	42.6	46.2
V	11.9	11.4	12.4	11.9
Cr	2.8	2.3	1.9	2.3
O	36.4	34.6	41.1	37.4



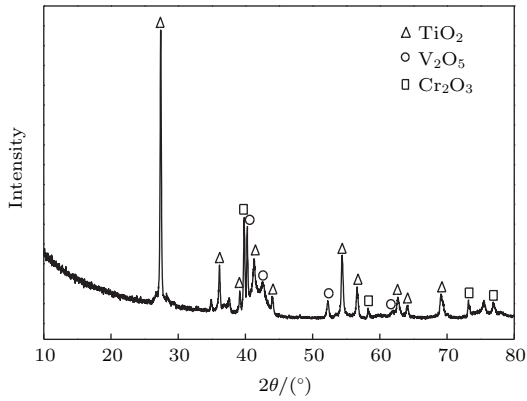


图5 Ti40合金燃烧产物表面XRD分析  
Fig. 5. XRD analysis of dense burning product surface of Ti40 alloy.

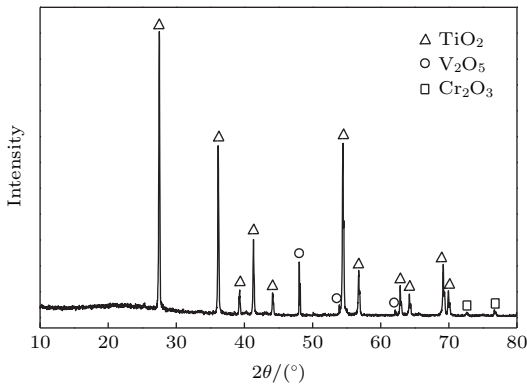


图6 Ti40合金燃烧生成球形颗粒XRD分析  
Fig. 6. XRD analysis of generated spherical particles of Ti40 alloy.

### 3.3 阻燃钛合金燃烧产物截面分析

图7为Ti40合金燃烧产物截面的SEM形貌及EDS分析区域. 从图7中可以看出, 与合金基体相连接的燃烧产物截面组织由TR, HE, FU和CO四个连续区域组成, 整个区域的厚度约为335 μm. 各区域的合金元素分布规律性变化进一步反映了其微观组织特征, 如图8所示. 可见, 合金基体中元素分布比较均匀, TR区中元素分布开始发生变化, Ti元素含量逐渐下降、V和Cr元素含量呈上升趋势; HE区由大量明亮颜色的V基固溶体相和少量灰暗颜色的Ti基固溶体相组成, 且大量Cr和几乎全部Si固溶于V基固溶体相中, 从而导致Ti, V和Cr元素分布具有强烈的波动性; FU区中Ti, O元素含量显著增加(见图8(b)中箭头所示), V和Cr元素含量迅速降低; CO区中含有大量O元素, V和Cr元素含量很低, Si元素含量几乎为零.

根据上述燃烧产物截面微观组织形貌及合金元素分布特点, 将TR, HE, FU和CO四个区域分

别描述为过渡区、热影响区、熔凝区和燃烧区, 尺寸依次为40—50 μm, 200—210 μm, 60—70 μm和18—21 μm, 各区域组织放大倍数的形貌如图9所

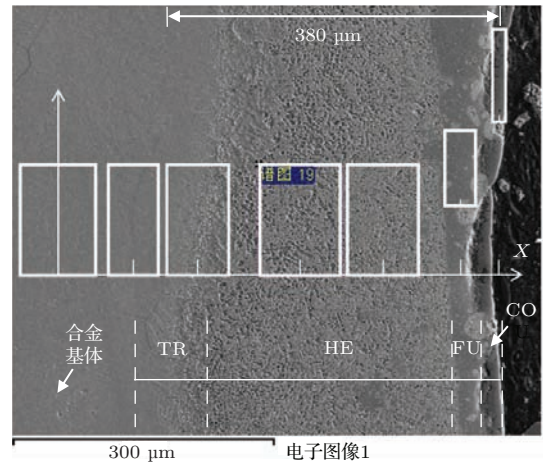


图7 Ti40合金燃烧产物截面SEM形貌  
Fig. 7. SEM morphology of burning product cross-section of Ti40 alloy.

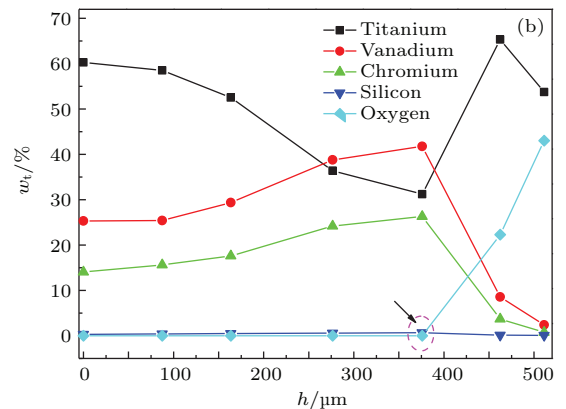
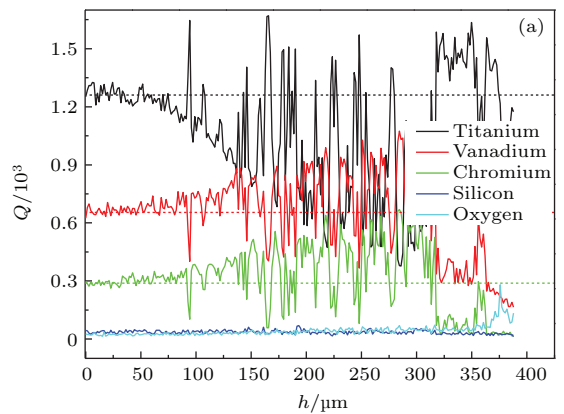


图8 Ti40合金燃烧产物截面EDS分析结果 (a)线扫描(沿图7中X坐标方向); (b)微小区域扫描(图7中各方框内元素平均分布)

Fig. 8. EDS analysis results of burning product cross-section of Ti40 alloy scanning line: (a) Along X coordinate direction in Fig. 7; (b) scanning in micro-region(element average distribution in every square grid in Fig. 7).

示. 可见, 过渡区中出现了一些微小的颗粒状凸起, 且有一定方向性, 均指向燃烧表面; 热影响区主要由大量V基固溶体相和少量Ti基固溶体相组成, 在V基固溶体相上存在一些针状析出物, 根据V-Cr-Ti合金的EDS分析<sup>[31]</sup>, 这种针状析出物中Ti的含量远高于基体中Ti的含量, 且析出有一定

的方向选择性; 熔凝区中, 大量的Ti基固溶体相中存在少量形状不规则、随机分布的V基固溶体相, 并在凝固过程形成微裂纹以及在燃烧区与熔凝区之间的界面裂纹; 燃烧区主要由大量Ti的氧化物和少量V, Cr的氧化物组成, 且混合氧化物较为致密.

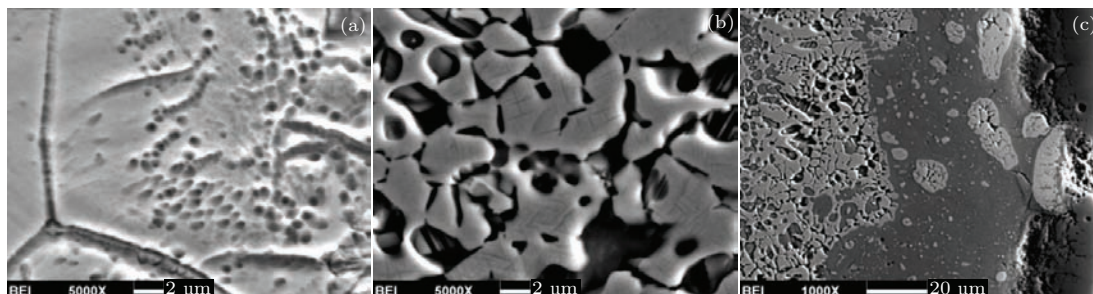
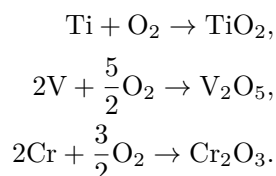


图9 Ti40合金燃烧产物截面各区域的微观组织形貌 (a) 过渡区; (b) 热影响区; (c) 熔凝区与燃烧区

Fig. 9. Microstructure morphology of different zones in burning product for Ti40 alloy: (a) Transitional zone; (b) heat-affected zone; (c) fusion zone and combustion zone.

#### 4 分析与讨论

通过上述Ti-V-Cr阻燃钛合金燃烧产物分析可知, Ti40合金燃烧产物主要为TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物, 包括与合金基体连接的燃烧区和球形颗粒两个部分, 其化学反应式为



燃烧产物中TiO<sub>2</sub>占有很大比例, 而V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量比较少, 说明Ti与O优先发生反应, 这主要取决于Ti, V和Cr元素与O亲和力的强弱. 根据Ellingham-Richardson图, 可以通过形成氧化物的标准生成自由能判断其相对稳定性. Ti, V和Cr合金元素的氧化物形成自由能的绝对值依次减小, 即Ti与O的亲合力最强. 可见, 燃烧过程合金元素与氧的反应具有选择性. 由Ti-O相图<sup>[32]</sup>, 钛与氧的反应很复杂, 不仅存在多种稳定的氧化物, 而且氧在钛中具有较高的溶解度(在 $\alpha$ -Ti中达到30 at.%). 但在500 °C以下, 氧在钛中的固溶速率远小于氧化反应速率, 氧在基体中的固溶可以忽略, 在600—1000 °C, 氧化反应速率由两个过程共同决定, 氧化膜的生长和氧化物在基体中的溶解, 单位面积的质量变化由(1)式给出<sup>[33,34]</sup>:

$$\frac{\Delta m}{A} = k_p t^{1/2} + k_d t^{1/2}, \quad (1)$$

式中,  $k_p$ 为氧化膜生长的抛物线速度常数,  $k_d$ 为氧化物在基体的溶解速率常数,  $t$ 为氧化时间.

由(1)式可知, 随着燃烧的继续, 燃烧区温度急剧上升, 氧在钛中的溶解大大增加, 所以TiO<sub>2</sub>在基体的溶解可能成为影响反应速率的控制步骤. 例如当氧化温度850 °C时, 氧化膜的溶解速率比其生长速度快, 氧向基体内的扩散速率很大<sup>[35]</sup>. TiO<sub>2</sub>在钛中的溶解激活能为315 kJ/mol, 氧在 $\beta$ -Ti中的扩散激活能为151.2—201.6 kJ/mol, 而氧在TiO<sub>2</sub>中的扩散激活能高于 $\beta$ -Ti, 所以TiO<sub>2</sub>在钛中的溶解主要靠氧向基体中扩散和钛原子向氧化物的迁移共同实现, 即主要受钛原子迁移控制. 也有实验表明<sup>[36]</sup>, 在合金基体-氧化膜界面的氧化物被Ti还原, 发生如下反应:  $\text{Ti} + \text{TiO}_2 = \text{TiO} + 93.7 \text{ kJ}$ , 这与熔凝区中Ti与O的原子比(接近1:1)基本一致. 因此, 可以推断熔凝区中灰暗色的物质主要为Ti与O的固溶体, 而白色富Ti物质可能由熔融金属结构微观不均匀性<sup>[37,38]</sup>所致.

热影响区的形成主要受元素扩散影响. 燃烧过程强烈的温度梯度作用对合金基体产生显著影响, 使合金元素发生明显的迁移与聚集, 其中大量Ti原子向燃烧区迁移, V, Cr元素剧烈偏聚形成新的V基固溶体相, 该过程合金元素除了进行热扩

散外, 由于 V, Cr 元素更容易固溶 (与 Ti 的电负性 (1.54) 和原子半径 (1.47 Å) 相比, V (1.63 和 1.35 Å) 和 Cr (1.66 和 1.28 Å) 元素更加接近), V, Cr 元素还参与了相变扩散, 二者对于元素的扩散方向和扩散速率都有很大影响, 扩散主要在热影响区相应的稳定相中进行, 从而造成热影响区 Ti 元素大量减少或缺失. 可见, 这个过程主要受 Ti 原子扩散控制, 驱动力为燃烧区 Ti 与 O 优先发生的化学反应. 因此, 合金燃烧时, V, Cr 元素不会优先发生反应, 在合金基体-氧化膜界面形成富 V, Cr 层, 而 Ti 继续通过 V, Cr 层优先向燃烧表面迁移. 当富 V, Cr 的第二相在合金基体-氧化膜界面析出时, 随着燃烧过程氧化膜生长的进行, V, Cr 元素继续富集, 形成了一个微小区域即热影响区. 若热影响区温度低于 V, Cr 固溶体相的熔点, 析出的第二相为固相; 若温度高于 V, Cr 固溶体相的熔点, 则析出的新相为熔体, 将沿着晶界向合金内渗透. 从热影响区的微观结构看, 该区域的 V, Cr 固溶体相为固相. 过渡区连接合金基体与热影响区, 合金燃烧时, 过渡区 Ti 原子向热影响区迁移, 所以该区 Ti 元素扩散速率相对缓慢.

从四个区域的形成过程分析, Ti-V-Cr 阻燃钛合金的燃烧不仅具有一般固体燃烧温度高、反应快的特点, 还涉及燃烧过程化学反应的选择性、氧化膜在基体中的溶解和氧的扩散等过程, 所以化学动力学和扩散两种机制是影响燃烧反应速率的控制步骤. 例如在较高温度下, 氧与燃烧表面反应的非均相过程涉及的一个重要步骤是化学吸附过程, 而化学吸附很快形成吸附平衡; 合金表面的化学反应速率很快, 燃烧反应速率主要由扩散到合金表面的氧量决定, 而温度对燃烧速率的影响较弱. 假定燃烧过程仅发生在阻燃钛合金表面来讨论反应速率的控制步骤. 根据固体颗粒燃烧化学动力学控制和扩散控制串联的电路比拟图 [39], 得到燃烧速率:

$$v_c = \frac{C_{O,\infty}}{R_{kin} + R_{diff}} = \frac{C_{O,\infty}}{\frac{\alpha RT_s}{4\pi r^2 M k_c P} + \frac{\alpha + C_{O,s}}{\rho D 4\pi r}}, \quad (2)$$

式中,  $R_{kin}$  表示化学动力学控制阻抗,  $R_{diff}$  表示扩散控制阻抗,  $C_{O,\infty}$  为燃烧表面无穷远处的氧浓度,  $R$  为理想气体常数,  $C_{O,s}$  为燃烧表面的氧浓度,  $r$  为燃烧体半径 (这里指圆孔半径),  $k_c$  为反应速率常

数,  $\alpha$  为质量化学当量系数,  $T_s$  为燃烧表面温度,  $P$  为气体压力,  $M$  为分子量,  $\rho$  为气体密度,  $D$  为扩散系数.

将 (2) 式中的  $R_{kin}$  与  $R_{diff}$  作比值得到

$$\xi = \frac{R_{kin}}{R_{diff}} = \frac{\alpha}{\alpha + C_{O,s}} \frac{RT_s \rho D}{M P k_c r}. \quad (3)$$

从 (3) 式中可以看出, 当  $\xi \gg 1$  时, 氧的扩散速率很小, 即  $C_{O,s} \approx C_{O,\infty}$ , 也就是说燃烧表面的氧浓度很大, 说明阻燃钛合金燃烧初期, 即  $r$  很小和  $T_s$  较低的情况下, 化学动力学是燃烧速率的控制步骤; 当  $\xi \ll 1$  时,  $r$  增大和  $T_s$  升高, 而  $k_c = A \exp(-E/RT)$ , 随着燃烧温度升高而迅速增大, 此时  $C_{O,s} \approx 0$ , 说明阻燃钛合金持续燃烧过程中, 氧向燃烧表面的扩散是燃烧速率的控制步骤.

综上所述, Ti-V-Cr 阻燃钛合金燃烧产物组织的形成机理可以设想为多元过程作用的结果, 如图 10 所示. TR, HE, FU, CO 对应于过渡区、热影响区、熔凝区和燃烧区, 箭头  $P, Q$  分别为合金基体氧化膜界面与气体-氧化膜界面运动的矢量方向,  $M, N$  分别为 O 和 Ti 扩散迁移的矢量方向. 在氧化膜-气体界面上靠合金表面过剩的能量使氧发生化学吸附、电离, 也有氧原子部分向氧化膜内部扩散和溶解, 合金中 Ti 优先与 O 发生反应; 随着燃烧反应持续进行, 温度升高, 在氧化膜-合金基体界面上存在 O 向基体的扩散并形成间隙固溶体, 以及 Ti 离子向氧化物扩散的现象. 可见, 热影响区中 V 和 Cr 元素形成的固溶体相大大降低了 Ti 元素向熔凝区的迁移速率, 减慢 Ti 与 O 的优先反应; 燃烧区 Ti, V, Cr 与 O 形成的  $TiO_2, V_2O_5$  和  $Cr_2O_3$  混合氧化物降低了 O 向熔凝区的扩散速率, 而熔凝区中 O

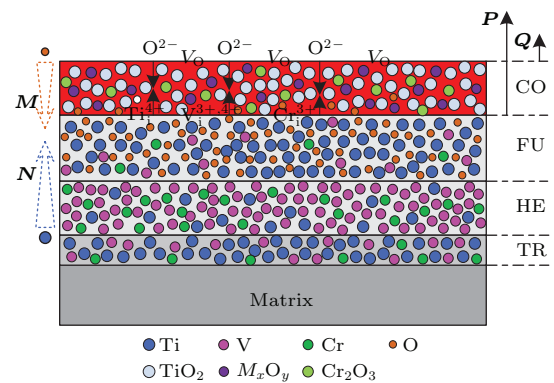


图 10 Ti-V-Cr 阻燃钛合金燃烧产物组织形成机理  
Fig. 10. Microstructure formation mechanism of burning products of Ti-V-Cr fireproof titanium alloys.



在Ti中的大量固溶终止了O向合金基体继续扩散,从而使Ti-V-Cr 阻燃钛合金表现出优异的阻燃功能性.

## 5 结 论

1) Ti-V-Cr 阻燃钛合金燃烧过程发出闪亮耀眼的白光,具有典型金属燃烧的火焰特征,从燃烧区中心向外依次为火焰前沿、燃烧表面和热影响区.

2) Ti-V-Cr 阻燃钛合金的燃烧产物主要有TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物,该混合氧化物以致密连续体和分散颗粒存在;致密连续燃烧产物的微观组织具有分区特征,从合金基体至燃烧表面依次为过渡区、热影响区、熔凝区和燃烧区,持续燃烧18 s后,各区尺寸分别为40—50 μm, 200—210 μm, 60—70 μm和18—21 μm;分散颗粒为规则的球形,尺寸为10—50 μm.

3) 过渡区存在一些微小的颗粒状凸起,且有一定方向性,均指向燃烧表面;热影响区中形成大量V基固溶体相和少量的Ti基固溶体相,V基固溶体相上存在Ti的含量远高于基体的针状析出物;熔凝区中,大量的Ti基固溶体中存在少量的V基固溶体,并在凝固过程形成微裂纹以及在燃烧区与熔凝区之间的界面裂纹;燃烧区中存在Ti, V和Cr的氧化物混合物.

4) Ti-V-Cr 阻燃钛合金具有优异阻燃功能性的微观机理为:热影响区的V基固溶体相降低了Ti元素向熔凝区的迁移速率,减慢了燃烧区Ti与O的优先反应;燃烧区形成的TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合氧化物和熔凝区O在Ti中大量固溶共同终止了O向合金基体的继续扩散.

## 参考文献

- [1] Ночовная Н А, Алексеев Е В, Изотова А Ю, Новак А В 2012 *Титан* **4** 42
- [2] Strobridge T R, Moulder J C, Clark A F 1979 *Titanium Combustion in Turbine Engines* (Springfield: National Technical Information Service) FAA-RD-79-51 p15
- [3] Huang X, Cao C X, Ma J M, Wang B, Gao Y 1997 *J. Mater. Eng.* **8** 11 (in Chinese) [黄旭, 曹春晓, 马济民, 王宝, 高扬 1997 材料工程 **8** 11]
- [4] Luo Q S, Li S F, Pei H P 2012 *J. Aerospace Power* **27** 2763 (in Chinese) [罗秋生, 李世峰, 裴会平 2012 航空动力学报 **27** 2763]
- [5] Berczik D M 1993 *US Patent* 5176762 [1993-01-05]
- [6] Steve T, Craig W 1995 *Adv. Mater. Process.* **4** 23
- [7] Anderson V, Manty B 1978 *Titanium Alloy Ignition and Combustion* (Florida: Pratt & Whitney Aircraft Group) 76083-30 p10
- [8] Борисова Е А, Скляр Н М 2007 *Авиационные Материалы и Технологии: Выпуск Горение и Пожаробезопасность Титановых Сплавов* (Москва: ВИАМ) p21
- [9] Cao C X 2006 *International Aviation* **8** 59 (in Chinese) [曹春晓 2006 国际航空 **8** 59]
- [10] Cao J X, Huang X, Mi G B, Sha A X, Wang B 2014 *J. Aeronaut. Mater.* **34** 92 (in Chinese) [曹京霞, 黄旭, 弭光宝, 沙爱学, 王宝 2014 航空材料学报 **34** 92]
- [11] Huang X, Zhu Z S, Wang H H 2012 *Advanced Aeronautical Titanium Alloys and Applications* (Beijing: National Defense Industry Press) p276 [黄旭, 朱知寿, 王红红 2012 先进航空钛合金材料与应用 (北京: 国防工业出版社) 第276页]
- [12] Zhao Y Q, Zhou L, Deng J 1999 *Rare Metal Mater. Eng.* **28** 77 (in Chinese) [赵永庆, 周廉, 邓炬 1999 稀有金属材料与工程 **28** 77]
- [13] Littman F E, Church F M, Kinderman E M 1961 *Journal of the Less-Common Metals* **3** 367
- [14] Merzhanov A G 1975 *Aiaa J.* **13** 209
- [15] Khaikin B I, Bloshenko V N, Merzhanov A G 1970 *Combustion, Explosion and Shock Waves* **6** 412
- [16] Rozenband V I 2004 *Combustion and Flame* **137** 366
- [17] Beloni E, Dreizin E L 2011 *Combust. Sci. Tech.* **183** 823
- [18] Shafirovich E, Teoh S K, Varma A 2008 *Combustion and Flame* **152** 262
- [19] Бре тер А Л, МалбШев Б М, Попов Е И 1977 *Физика Горения и Взрыва* **13** 558
- [20] Болобов В И 2002 *Физика Горения и Взрыва* **38** 1
- [21] Болобов В И, Шнейерсон Я М, Лапин А Ю 2011 *Цветные Металлы* **12** 98
- [22] Mi G B, Huang X, Cao J X, Wang B, Cao C X 2012 *China Patent* ZL201218003649.0 [2012-09-04] (in Chinese) [弭光宝, 黄旭, 曹京霞, 王宝, 曹春晓 中国专利 ZL201218003649.0 2012-09-04]
- [23] Mi G B, Huang X, Cao J X, Cao C X 2014 *Acta Metall. Sin.* **50** 575 (in Chinese) [弭光宝, 黄旭, 曹京霞, 曹春晓 2014 金属学报 **50** 575]
- [24] Mi G B, Cao C X, Huang X, Cao J X, Wang B 2014 *J. Aeronaut. Mater.* **34** 83 (in Chinese) [弭光宝, 曹春晓, 黄旭, 曹京霞, 王宝 2014 航空材料学报 **34** 83]
- [25] Mi G B, Cao C X, Huang X, Cao J X, Wang B, Sui N 2016 *J. Mater. Eng.* **44** 1 (in Chinese) [弭光宝, 曹春晓, 黄旭, 曹京霞, 王宝, 隋楠 2016 材料工程 **44** 1]
- [26] Mi G B, Huang X, Cao J X, Cao C X, Huang X S 2013 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **23** 2270
- [27] Mi G B, Huang X S, Li P J, Cao J X, Huang X, Cao C X 2012 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **22** 2409
- [28] Yang Z N, Liu Q, Zhu Z Q, Zhang J, Liu Q J 2009 *Mater. Sci. Eng. Powder Metall.* **14** 63 (in Chinese) [杨贞妮, 刘强, 朱忠其, 张瑾, 柳清菊 2009 粉末冶金材料科学与工程 **14** 63]

- [29] Xu L, Tang C Q, Huang Z B 2010 *Acta Phys. Chim. Sin.* **26** 1401 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 黄宗斌 2010 物理化学学报 **26** 1401]
- [30] Chen J, Yan F N, Liang L P, Liu T Y, Geng T 2011 *J. Synthetic Crystals* **40** 758 (in Chinese) [陈俊, 严非男, 梁丽萍, 刘廷禹, 耿滔 2011 人工晶体学报 **40** 758]
- [31] Li S X, Wan R F, Yang S W, Long Y 2011 *Progress Report on China Nuclear Sci. Tech.* **2** 133 (in Chinese) [李顺兴, 万荣发, 杨善武, 龙毅 2011 中国核科学技术进展报告 **2** 133]
- [32] Лякишев Н П 1996 *Диаграммы Состояния Дво ных Металлических Систем* (Москва: Машиностроение) p397
- [33] Kubaschewski O, Hopkins E B 1962 *Oxidation of Metals and Alloys* (London: Butterworths) p73
- [34] Birks N, Meier G H, Pettit F S 2009 *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals* (London: Cambridge University Press) p31
- [35] Каракозов Э С 1977 *Диффузионная Сварка Титана* (Москва: Металлургия) p58
- [36] Froes F H, Caplan I 1993 *Titanium'92: Science and Technology* (Warrendale: TMS) p2819
- [37] Popel P S, Calvo-Dahlborg M, Dahlborg U 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3243
- [38] Mi G B, Li P J, Huang X, Cao C X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 186106 (in Chinese) [弭光宝, 李培杰, 黄旭, 曹春晓 2012 物理学报 **61** 186106]
- [39] Stephen R T 2000 *An Introduction to Combustion: Concepts and Application* (New York: McGraw-Hill Higher Education) p125

# Microstructure characteristics of burning products of Ti-V-Cr fireproof titanium alloy by frictional ignition\*

Mi Guang-Bao<sup>†</sup> Huang Xu Cao Jing-Xia Wang Bao Cao Chun-Xiao

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

( Received 29 July 2015; revised manuscript received 25 December 2015 )

## Abstract

Titanium fire in the aero-engine is a typical accident caused by ignition and burning of titanium alloy, which leads to a huge damage. Some articles wrote it as “to turn pale at the mention of titanium”. Fireproof titanium alloy, a new type of structural titanium alloy with fireproof function, has been developed to prevent titanium from fire hazard and to ensure safe and reliable service of aero-engine. In view of the lack of clear understanding of the microscopic mechanisms found currently for the structural functionality of fireproof titanium alloys, in this work, using frictional ignition technology in oxygen-rich environment (friction oxygen concentration method), associated with *in-situ* observation, SEM, EDS and XRD analyses, the microstructure characteristics of burning products of Ti-V-Cr fireproof titanium alloys are investigated and the element distribution law associated with microscopic mechanism during combustion reaction process is disclosed. Results show that Ti-V-Cr fireproof titanium alloys produce dazzling white light during combustion, with the typical flame characteristics of metal combustion. The generated products after burning are mainly  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oxides, in the form of dispersive particles and dense continuous body. The dispersive particles are in regular spheric shape, with a size of 10–50  $\mu\text{m}$ ; the dense continuous products after burning presents divisional feature. After the combustion lasts 18 s, four distinct zones form from the alloy matrix to the combustion surface and they are in the sequence of transitional zone, heat-affected zone fusion zone, and combustion zone, with sizes of 40–50, 200–210, 60–70, and 18–21  $\mu\text{m}$  respectively. Further, some small granular shaped bulges exist in the transitional zone, in some fixed directions; in the heat-affected zone, a large number of V-based solid solution and some Ti-based solid solution form, and the titanium containing V-based solid solution is much higher than the needle-like precipitation phase in the matrix. In the fusion zone, there are some V-based solid solutions in most of Ti-based solid solution; while, the combustion zone mainly contains the mixed oxides of Ti, V, and Cr. The V-based solid solution in the heat-affected zone reduces the diffusion rate of titanium to the fusion zone, slowing the preferential reaction between titanium and oxygen in the combustion zone; while the generated mixed oxides of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc. in the combustion zone and the solution of oxygen in titanium in the fusion zone jointly prevent the diffusion of oxygen to the alloy matrix, thus the Ti-V-Cr fireproof titanium alloys can have excellent fireproof functions.

**Keywords:** fireproof titanium alloy, burning products, microstructure, mechanism of titanium fire

**PACS:** 61.66.Dk, 81.05.Zx, 61.82.Bg, 47.70.Pq

**DOI:** 10.7498/aps.65.056103

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51471155) and the Aviation Science Foundation of China (Grant No. 20123021004).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [miguangbao@163.com](mailto:miguangbao@163.com)