

600 °C 高温钛合金燃烧组织演变及机理*

吴明宇^{1)2)#} 弭光宝^{2)#†} 李培杰¹⁾ 黄旭²⁾

1) (清华大学机械系, 摩擦学重点实验室, 北京 100084)

2) (中国航发北京航空材料研究院, 先进钛合金重点实验室, 北京 100095)

(2023年3月15日收到; 2023年5月5日收到修改稿)

采用摩擦氧浓度法测定 600 °C 高温钛合金的阻燃性能, 通过聚焦离子束技术和高分辨电子显微镜对燃烧组织的燃烧区、熔凝区和热影响区内不同价态的氧化产物进行表征与界面结构分析, 发现燃烧产物 Al_2O_3 , Ti_2O_3 以及 TiO_2 具有不同于氧化过程的形成方式; 结合自由能和蒸气压计算, 揭示燃烧组织演变的机理及其对合金阻燃性能的影响. 结果表明, 合金中 6% 的 Al 元素含量导致熔凝区/热影响区界面不能形成连续性 Al_2O_3 保护层; 1800 K 左右 TiO 蒸气压的显著增加造成熔凝区形成 Ti_2O_3 和 Ti 构成的疏松结构, 为氧的快速内扩散提供路径; 此外, 燃烧区中形成的 TiO_2 熔体对基体不具有保护作用. 因此, 600 °C 高温钛合金不具备良好的阻燃性能.

关键词: 600 °C 高温钛合金, 燃烧组织, 燃烧机理, 热力学计算

PACS: 61.82.Bg, 64.75.Lm, 82.60.Cx, 47.70.Pq

DOI: 10.7498/aps.72.20230396

1 引言

600 °C 高温钛合金是一类 Al 元素含量约为 6%、具有良好热稳定性和高温力学性能的近 α 型钛合金, 可用于航空发动机机匣、叶盘、叶片等关键构件的制备^[1,2]. 然而钛合金具有高氧化热和低导热性等特性, 一旦机匣与叶片等结构间出现剧烈摩擦, 在高温、高压和高速的气流条件下, “钛火”会在 20 s 内迅速完成, 极大地增加了工程应用的安全隐患^[3]. 为解决这一问题, 国内外研究者围绕钛合金的燃烧行为开展了部分研究.

研究表明, 钛合金的燃烧行为是一种发生在合金熔点附近或超过熔点的剧烈氧化行为. Wolf 等^[4]在 75 °C/s 的升温速率下测出 α 型和 $\alpha+\beta$ 型钛合金的起燃温度低于合金的熔点, Joel 等^[5,6]发现纯钛在起燃阶段的火焰温度最高可达 3727 °C, 稳定

燃烧阶段的火焰温度约为 2930 °C, 这意味着钛合金的燃烧过程存在显著的温度变化. 由于 600 °C 高温钛合金的熔点约为 1600 °C, 而 Al_2O_3 , Ti_2O_3 和 TiO_2 等氧化物的熔点分别为 2054 °C, 1851 °C 和 1857 °C^[7,8], 因此钛合金燃烧过程不仅会发生合金基体的熔化, 还可能形成氧化物的熔体. 与此相比, 在 600—750 °C (略高于合金的工作温度) 的氧化条件下, 氧化物的形成是发生在钛合金基体中的固相脱溶过程^[9–11]. 氧化物形成机制的差别会对氧化及燃烧过程中保护性氧化层的形成产生影响, 进而可能造成合金的抗氧化性能和阻燃性能存在较大差异.

截至目前, 钛合金在 600—750 °C 氧化机理的研究较为完善, 但对于燃烧过程中氧化物的形成机理, 仍存在 3 方面的问题. 首先, 燃烧产物中 Ti 元素氧化物的形成路径存在争议. 研究认为在 600—750 °C 的氧化过程中, Ti 元素通过低价态的

* 国家自然科学基金“叶企孙”科学基金 (批准号: U2141222) 和国家科技重大专项 (批准号: J2019-VIII-0003-0165) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: guangbao.mi@biam.ac.cn

TiO 形成最高价态的 TiO_2 ^[12–17]. 在燃烧条件下, 最高价氧化物虽已被证实为 TiO_2 , 但关于低价态氧化物的种类存在 TiO 与 Ti_2O_3 这两种猜测^[18–20], 现有研究未给出实验验证. 而从相图和自由能等角度进行理论推测, TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 和 Ti_4O_7 均存在生成的可能性^[7,8,20–22]. 其次, 不同价态氧化物间的转变行为对阻燃性能的影响有待揭示. 氧化过程中 TiO 与 TiO_2 的共格界面有利于形成连续致密的 TiO_2 以阻碍合金的持续氧化^[23–27]. 燃烧条件下, TiO_2 是形成于 TiO 还是 Ti_2O_3 , 以及氧化物的形成是通过固相转变还是熔体冷凝, 均会对氧化层的致密性和连续性产生影响. 最后, 如何通过表征冷凝后的燃烧组织分析燃烧状态下的反应过程, 始终是燃烧行为研究的难点. 部分研究者对燃烧组织整体进行 XRD 扫描, 或对燃烧组织随机取样进行显微组织观察, 明确了主要燃烧产物的种类^[28–34]. 然而这些方法难以体现燃烧条件下氧化物的演变过程, 由于燃烧表面与内部存在较大的温度差异, 燃烧组织不同位置的氧化产物即使种类相同, 也可能具有不同的生成方式.

对于上述问题, 由于以不同方式形成的燃烧产物在形貌、尺寸及界面结构等方面存在差异, 通过分析不同燃烧产物在燃烧组织不同区域内的显微结构, 能够反映出氧化物在燃烧过程不同阶段下的形成过程. 因此, 本文采用聚焦离子束技术 (focus ion beam, FIB) 和高分辨电子显微镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 对 600 °C 高温钛合金燃烧组织的燃烧区、熔凝区和热影响区进行提取, 表征分析不同价态氧化物的种类、形貌与结构, 分析燃烧过程中氧化物的形成方式. 通过对 600 °C 高温钛合金燃烧产物的研究, 建立燃烧组织演变的理论模型, 揭示合金的着火机理. 这对于推动先进高温钛合金在航空发动机上大量应用, 以及设计开发具有优良阻燃性能的新型钛合金体系材料具有重要意义.

2 实验方法

2.1 材料与点燃方法

本文选用 600 °C 高温钛合金的牌号为 TA29, 合金名义成分为 Ti-5.8Al-4.0Sn-4.0Zr-0.7Nb-1.5Ta-0.4Si-0.06C. 采用摩擦氧浓度方法, 按照摩擦法评价阻燃性能的航空行业标准 (编号为 HB20541-2018) 实现合金的点火燃烧, 将摩擦接触应力、气流温度和气流速度设置为固定值, 通过摩擦时间和氧浓度实现阻燃性能的评价. 实验装置与之前已报道的研究相同^[14], 实验流程及参数为: 将 TA29 合金预制为厚度 2 mm 的转子及尺寸为 126 mm × 27 mm × 2 mm 的静子试验片, 其中静子试验片中心预制直径 4 mm 的中心孔, 以便于转子与静子中心进行定位, 保证摩擦过程的升温区域集中于中心孔附近. 将空气与氧气按照预设比例混合约 60 s, 转子转速达到预设值后, 控制转子与静子压力恒为约 0.12 MPa, 使转子和静子接触并开始摩擦. 改变摩擦时间以及气流的氧浓度, 使 TA29 合金达到不同的燃烧状态. 在每组时间-氧浓度的实验条件下, 至少重复 3 次实验, 以保证实验结果的准确性.

在不同的摩擦时间与氧浓度下, TA29 合金达到未燃烧、临界燃烧和充分燃烧 3 种状态, 实验参数与燃烧状态的对应关系如表 1 所示. 燃烧状态的判断通过 TA29 合金不同燃烧阶段的原位观察 (图 1) 以及冷却后组织的宏观形貌 (图 2) 进行. 原位观察借助摄像机对摩擦位点及其周围组织在摩擦及着火过程中的燃烧现象进行观察加以实现, 判断依据包括亮度变化 (产生红热或形成火焰), 合金的物相状态变化 (是否发生熔化以及液相在气流下的移动), 以及燃烧区域的边界变化 (边界是否移动及其扩展方向), 从而界定燃烧过程的不同阶段: 升温阶段中合金出现红热现象; 起燃阶段表

表 1 TA29 合金摩擦实验参数与燃烧状态

Table 1. Friction experimental parameters and combustion states of TA29 alloy.

摩擦时间 $t = 3$ s		摩擦时间 $t = 4$ s		摩擦时间 $t = 5$ s	
氧浓度 / %	燃烧状态	氧浓度 / %	燃烧状态	氧浓度 / %	燃烧状态
37.3	充分燃烧	36.0	充分燃烧	35.5	充分燃烧
37.0	充分燃烧	35.7	充分燃烧	35.2	充分燃烧
36.8	临界燃烧	35.4	临界燃烧	34.9	临界燃烧
36.5	未燃烧	35.1	未燃烧	34.6	未燃烧
36.2	未燃烧	34.8	未燃烧	34.3	未燃烧

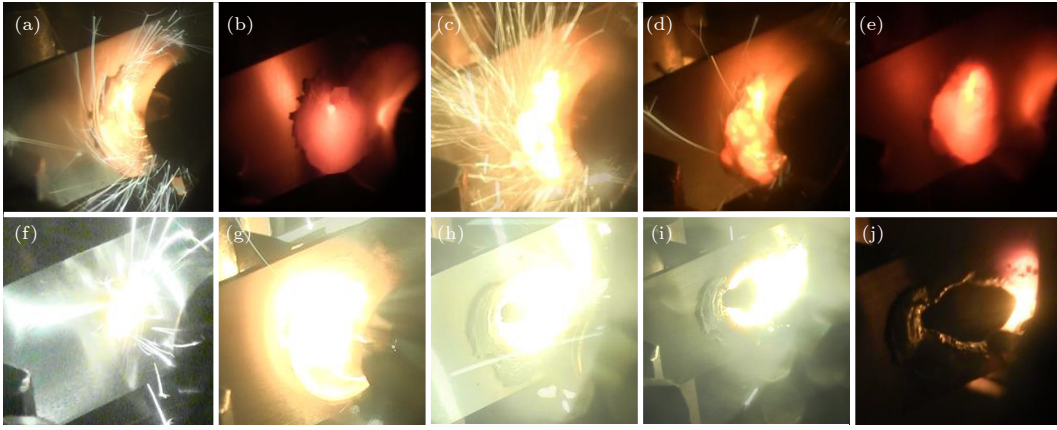


图 1 TA29 合金不同燃烧阶段的原位观察 (a), (b) 未燃烧 TA29 合金的升温 (a) 及冷却 (b) 状态; (c)—(e) 临界燃烧 TA29 合金的升温 (c), 起燃 (d) 及冷却 (e) 阶段; (f)—(j) 充分燃烧 TA29 合金的升温 (f), 起燃 (g), 熔化 (h), 燃烧 (i) 扩展和冷却 (j) 阶段
 Fig. 1. *In-situ* observation of TA29 alloy at different ignition stages: (a), (b) Temperature rise (a) and cooling (b) stages of TA29 alloy without ignition; (c)–(e) temperature rise (c), ignition (d) and cooling (e) stages of TA29 alloy with critical ignition; (f)–(j) temperature rise (f), ignition (g), melting (h), expansion of ignition area (i) and cooling (j) stages of TA29 alloy with sufficient combustion.

现为形成明亮的火焰; 熔化阶段表现为液相形成, 并在气流作用下出现液滴飞溅或熔体沿样品表面流动的现象; 扩展燃烧阶段表现为燃烧区域边界向周围扩展; 冷却阶段表现为合金亮度降低, 红热现象消失, 温度逐渐趋于室温.

图 1(a) 和图 1(b) 为未燃烧 TA29 合金在摩擦过程中的组织变化, 合金升温出现红热现象后未形成火焰或熔体即开始冷却; 其冷却后的组织如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 中心孔弥合且样品背部较为平整, 摩擦组织呈现为灰黑色, 说明合金发生部分氧化. 图 1(c)—(e) 是发生临界燃烧 TA29 合金的组织变化, 合金在升温后形成明亮的火焰, 出现少量液滴飞溅的现象, 但火焰随后迅速熄灭; 其冷却后的组织如图 2(c) 和图 2(d) 所示, 中心孔仍虽仍处于弥合状态, 但中心孔被灰白色组织填充, 样品背部呈现出凹凸不平的宏观形貌. 图 1(f)—(j) 是充分燃烧 TA29 合金的组织变化, 火焰形成后组织明显熔化, 燃烧区域边界出现明显的扩展和迁移; 其冷却组织如图 2(e) 和图 2(f) 所示, 中心孔明显扩大且不再弥合, 燃烧产物的颜色和形貌与临界燃烧产物相同.

通过对比发现, 未燃烧的合金只经历了升温与冷却阶段, 合金发生部分氧化; 临界燃烧的合金经历了升温、起燃 (伴随少量熔化现象) 和冷却阶段, 燃烧组织开始形成; 而充分燃烧的合金经历了升温、起燃、熔化、扩展燃烧和冷却 5 个阶段, 燃烧组织边界显著扩展. 在冷却阶段中, 由于合金试样仅

为 2 mm 厚度的薄片, 故其冷却速率较高, 试样中心孔周围的热电偶测温结果表明, 开始冷却后数秒内合金温度即下降至 700 °C 以下, 合金的氧化速率大幅降低; 此外, 由于合金进入冷却阶段时会立即停止通入气流, 冷却阶段的氧浓度低于燃烧过程的氧浓度, 所以冷却阶段仅能形成极少量的氧化物, 对实验结果的影响可以近似忽略. 因此, 通过表征分析合金未燃烧、临界燃烧和充分燃烧 3 种不同燃烧状态的冷却组织, 能够反映出燃烧过程中氧化、起燃和扩展燃烧 3 个阶段的组织变化.

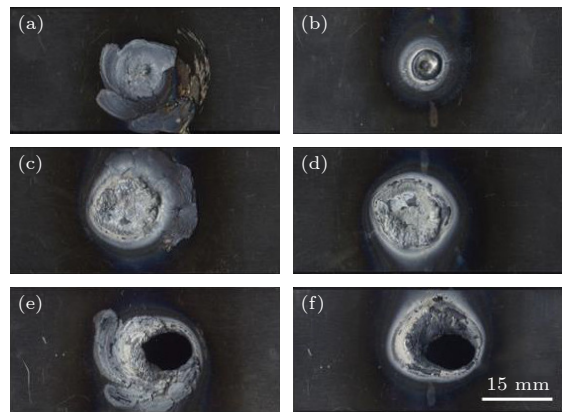


图 2 不同燃烧状态 TA29 合金的宏观形貌 (a), (b) 未燃烧样品的摩擦表面与背侧形貌; (c), (d) 临界燃烧样品的摩擦表面与背侧形貌; (e), (f) 充分燃烧样品的摩擦表面与背侧形貌

Fig. 2. Macrostructure of TA29 alloy with different ignition states: (a), (b) Friction surface and back of samples without ignition; (c), (d) friction surface and back of samples with critical ignition; (e), (f) friction surface and back of samples with sufficient combustion.

2.2 组织表征与物相标定

为探讨燃烧过程中氧化物的形成机制, 对不同燃烧状态的 TA29 合金进行显微组织分析. 采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, 型号 SEM 3100 CIQTEK) 初步表征燃烧区域的组织形貌, 结合能谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 获得的元素分布规律, 对燃烧组织从表面到合金内部, 按照燃烧区、熔凝区、热影响区、过渡区和基体进行划分. 由于 EDS 获得的元素含量可能存在误差, 所以采用 EDS, FIB, TEM, HRTEM 以及选区电子衍射图样 (selected area electron diffraction, SAED) 多种表征方法以降低物相标定结果的误差. 具体过程为: 在 EDS 初步判断氧化物种类的基础上, 采用 FIB 对 EDS 分析区域的组织进行提取, 制备为可供 TEM 观察的样品, 最终通过 SAED 确认氧化物的种类, 通过 HRTEM 分析氧化物与钛合金基体的界面结构, 揭示不同氧化物的形成机制.

在 FIB 制备过程中发现, 熔凝区的宽度约数百微米, 远超过单个 FIB 取样区域的长度 ($\sim 6 \mu\text{m}$), 因此需要在多个位点进行 FIB 取样, 以保证表征样品中涵盖所有种类的氧化物. FIB 取样位置首先选在燃烧区/熔凝区边界和熔凝区/热影响区边界. 由于这两个 FIB 取样点在熔凝区内分别具有最高与最低的 O 元素含量, 如果熔凝区包含不同价态的 Ti 元素氧化物, 那么这两个 FIB 区域内分别能够得到整个熔凝区内所形成的最高价态与最低价态的 Ti 的氧化物. 如果燃烧区/熔凝区中标识的较低价态氧化物与熔凝区/热影响区中标识的较高价态氧化物种类相同, 则说明这两个 FIB 区域之间不存在其他未标识的氧化物. 反之, 则在这两个

FIB 区域之间添加新的 FIB 取样位置, 直至确认不存在其他氧化产物. 以发生临界燃烧的 TA29 合金为例, 热影响区/熔凝区以及熔凝区/燃烧区界面 FIB 减薄前后的图像见图 3(a)—(d), 通过记录并比较 FIB 减薄前热影响区/熔凝区以及熔凝区/燃烧区界面相对于 FIB 取样试样在长度方向上的相对位置, 能够在减薄后的样品上按照热影响区、熔凝区以及燃烧区对不同位置的晶粒或析出相进行划分.

3 结果与讨论

3.1 燃烧产物分析

图 4(a) 为未发生燃烧的 TA29 钛合金的显微组织, 能够反映出燃烧升温过程中未达到燃烧条件前的氧化阶段. 根据形貌和元素差异将其划分为 A, B, C 三个区域. A 与 B 之间存在明显的平直边界, 其中区域 A 由初生 α 相构成, 由此判断区域 A 为合金基体; 区域 B 和 C 由静子和转子的磨屑构成, 区域 C 位于区域 B 外侧表面, 成因为摩擦升温过程造成磨屑的二次堆积, 在之前的研究中也观察到类似的结构^[14,30]. 区域 B 与 C 具有相似的显微形貌, 主要由 β 转变组织构成. 由于 β 转变组织形成于合金在 β 相区生长后的快速冷却, 故区域 B 和 C 在摩擦过程中温度超过 α/β 相变点 ($\sim 1040 \text{ }^\circ\text{C}$), 但低于合金的熔点 ($\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$). 通过 EDS 进一步确认各区域中的元素分布, 见表 2, 结果表明图 4(a) 中位置 3 和位置 5 分别是区域 B 和区域 C 中 O 元素含量最高的位置, 氧含量分别为 12.1% 和 21.8%. 由于 O 在 α -Ti 中的最大固溶度约为 33%, β -Ti 中的最大固溶度约为 8%^[7,8], 因此在 TA29 合金的氧化阶段, 当温度超过 α/β 相变点且 O 元素比例

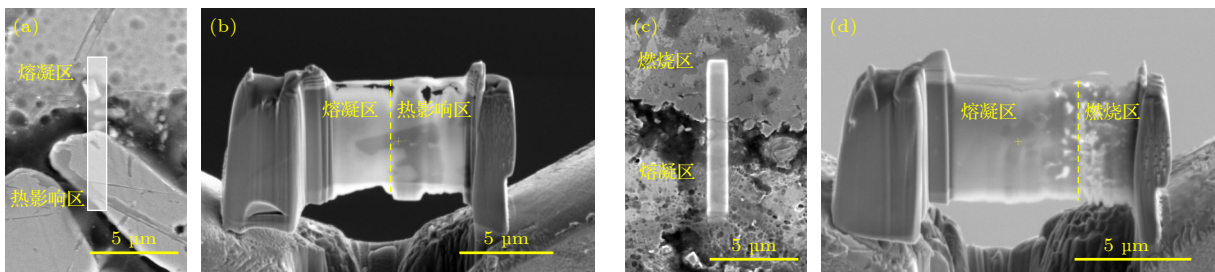


图 3 双束电子显微镜相 (a) 减薄前熔凝区/热影响区界面; (b) 减薄后熔凝区/热影响区界面; (c) 减薄前熔凝区/燃烧区界面; (d) 减薄后熔凝区/燃烧区界面

Fig. 3. FIB images: (a) Fusion zone/heat-affected zone before thinning; (b) fusion zone/heat-affected zone after thinning; (c) burning zone/fusion zone before thinning; (d) burning zone/fusion zone after thinning.

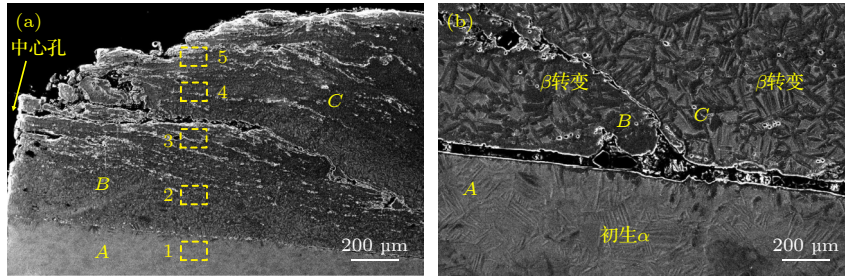


图 4 TA29 氧化阶段形成组织的 SEM 形貌 (a) 整体形貌; (b) 基体/氧化区界面放大

Fig. 4. SEM morphology of TA29 alloy formed at oxidation stage: (a) Overall morphology; (b) an enlarged view of the matrix/oxidation boundary.

超过 8% 时氧化物开始析出,但在整个氧化阶段内,氧化物生成量并不显著.在区域 1—区域 5 中 Sn 和 Zr 元素含量没有明显变化,说明在摩擦氧化过程中,Sn 和 Zr 仍主要以固溶态的形式存在,没有明显生成对应的氧化物.

表 2 TA29 合金氧化阶段形成组织的元素分布
Table 2. Element distribution of TA29 alloy after oxidation stage.

元素	区域1/%	区域2/%	区域3/%	区域4/%	区域5/%
Ti	81.3	83.0	74.0	80.3	65.4
Al	11.1	11.1	10.9	10.8	10.1
Zr	1.9	1.9	1.7	1.7	1.5
Sn	1.5	1.6	1.3	1.6	1.2
O	4.2	2.4	12.1	5.6	21.8

图 5(a) 为达到临界燃烧条件的 TA29 合金在 SEM 下的整体形貌,依据组织形貌和元素分布的差异,将其划分为 A—E 五个区域,依次对应基体、过渡区、热影响区、熔凝区和燃烧区.图 5(b) 为基体区、过渡区和热影响区边界的放大形貌,分别由初生 α 相、初生 α 相+ β 转变组织以及 β 转变组织构成.熔凝区包含大量不连续的颗粒状析出

相,而燃烧区为连续的壳层结构.图 5(c) 为 C, D 和 E 区域的 SEM 放大图,区域 1—区域 4 的元素组成见表 3.根据表 3 区域 1 的 EDS 结果,最外侧 E 区域壳层的元素组成与 TiO_2 十分接近,初步判断燃烧区为 TiO_2 层.燃烧区和热影响区之间的熔凝区呈明显的疏松多孔结构,由大量不连续的、直径范围为 10—50 μm 的块状相以及直径在 10 μm 以下的颗粒相构成,其元素组成通过区域 2 和区域 3 处 EDS 测量结果获得.结果表明,块状相中 O 原子比为 34.1%,与氧在 α -Ti 中的最大固溶度 33% 十分接近,这说明这些块状相是氧在 β 转变组织中的饱和固溶体.颗粒状相及其周围组织的 O 元素原子比略高于 50%,高于 TiO 的 O 元素计量比,但又明显低于 TiO_2 的 O 元素含量,说明燃烧条件下熔凝区内形成了 Ti 元素的低价态氧化物.关于这些低价态氧化物的种类,一种可能是形成了介于 TiO 与 TiO_2 之间的氧化物,如 Ti_2O_3 ;另一种可能是形成 TiO 与 TiO_2 构成的混合物,因此需要通过 FIB 和 HRTEM 进一步确认.FIB 的选择位置为图 5(c) 中的 FIB1 和 FIB2 处,分别为热影响区/熔凝区边界以及熔凝区/燃烧区边界,FIB 下减薄前后的组织结构与图 3 相对应.

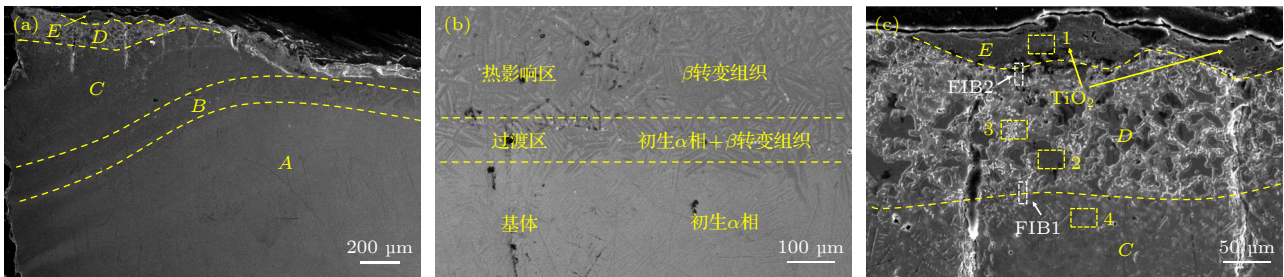


图 5 TA29 合金起燃阶段形成的冷却组织 (a) 整体形貌; (b) 基体/过渡区/热影响区放大形貌; (c) 热影响区/熔凝区/燃烧区放大形貌

Fig. 5. SEM morphology of TA29 alloy cooled at the initial ignition stage: (a) Overall morphology; (b) enlarged view of matrix/transitional zone/heat-affected zone; (c) enlarged view of heat-affected zone/fusion zone/burning zone.

表 3 TA29 合金起燃阶段冷却形成燃烧组织的元素分布
Table 3. Element distribution of TA29 alloy cooled at initial ignition stage.

元素	区域1/%	区域2/%	区域3/%	区域4/%
Ti	32.7	62.7	41.2	67.2
Al	2.2	2.2	2.5	10.3
Zr	0.9	0.7	1.6	1.3
Sn	0.1	0.3	1.0	1.4
O	64.1	34.1	53.7	19.8

图 6(a) 为 TA29 合金经历扩展燃烧阶段后冷却形成的燃烧组织整体形貌的 SEM 照片, 图 6(b) 为放大后的燃烧区/熔凝区界面组织. 与图 5 中起燃阶段形成的燃烧组织相比, 扩展燃烧组织不同区域内部的组织形貌并未发生明显变化, 燃烧区仍是较为连续的氧化物壳层, 熔凝区内呈现疏松结构; 在燃烧组织的尺寸方面, 各区域相对尺寸发生改变. 图 5 中燃烧区和熔凝区的厚度分别约为 50 μm 和 150 μm , 而图 6 中燃烧区厚度约为 35 μm , 熔凝区厚度在 100—200 μm 范围内呈较大波动. 对表 1 中其他起燃和扩展燃烧形成的燃烧组织进行测量, 发现均存在类似的规律, 即燃烧区的厚度并未因燃烧组织由起燃阶段进入扩展燃烧阶段而增大, 甚至略为减薄; 扩展燃烧阶段形成的熔凝区具有更明显的疏松结构. 在形成的氧化物种类方面, 通过 EDS 对区域 1—区域 5 的元素组成进行确认, 其结果见表 4. 可以发现, 无论是热影响区、熔凝区, 还是燃烧区, 其元素组成均与起燃阶段形成的燃烧组织相近, 且低价态氧化物的种类同样有待进一步通过实验确认. 类似于临界燃烧 TA29 合金的表征分析, 在热影响区/熔凝区边界以及熔凝区/热影响区边界进行 FIB 取样和 TEM 分析. 通过多位置取样的表征发现, 扩展燃烧阶段形成氧化物的种类与起燃

阶段完全相同. 为避免赘述, 下文以发生临界燃烧的 TA29 合金组织为例, 详细展开 FIB 和 TEM 的表征结果讨论, 扩展燃烧形成燃烧组织的 TEM 表征结果详见补充材料.

表 4 TA29 合金扩展燃烧阶段冷却形成燃烧组织的元素分布
Table 4. Element distribution in TA29 alloy cooled at extended combustion stage.

元素	区域1/%	区域2/%	区域3/%	区域4/%	区域5/%
Ti	72.1	33	32.8	40.8	59.4
Al	14.5	5.3	5.1	3.3	5.2
Zr	1.3	0.8	0.5	1.1	0.9
Sn	1.0	0.2	0.4	0.7	0.6
O	11.1	60.7	61.2	54.1	33.9

图 7(a) 是 TA29 合金燃烧组织的热影响区/熔凝区界面组织的 TEM 照片, 靠近热影响区组织中的晶粒内部产生了大量以层错为主的塑性变形, 且热影响区内晶粒内部与晶界处没有明显的析出相. EDS 结果表明这一区域内 Ti 原子比约为 70%, 而 O 原子比约为 25%, 因此这一晶粒为 TA29 合金的基体, 结合图 7(b) 的电子衍射图样进一步证明了发生层错的这一晶粒为 α -Ti. 上述结果证明在燃烧组织的热影响区内, O 元素主要是以固溶的方式存在于 α -Ti 晶体中, 而几乎没有以氧化物的形式析出. 区域内温度未超过合金的熔点, 否则晶粒内部的层错必然发生恢复.

相比于热影响区, 熔凝区边界处钛晶粒中的塑性变形消失, 析出相开始逐渐形成. 随 TEM 视野向燃烧表面移动, 熔凝区内形成两种不同的析出相. 在图 7(c) 视野中央直径约 500 nm 晶粒的晶界处, 形成了边长约 200 nm 的近球状析出相, 而在更靠近燃烧表面的方向上晶粒内部析出大量直径

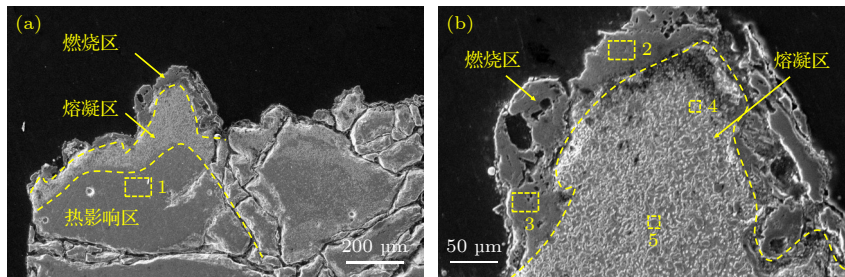


图 6 TA29 合金扩展燃烧阶段冷却后燃烧组织 (a) 整体形貌; (b) 熔凝区/燃烧区放大形貌

Fig. 6. SEM morphology of TA29 alloy cooled at extended combustion stage: (a) Overall morphology; (b) enlarged view of fusion zone/burning zone.

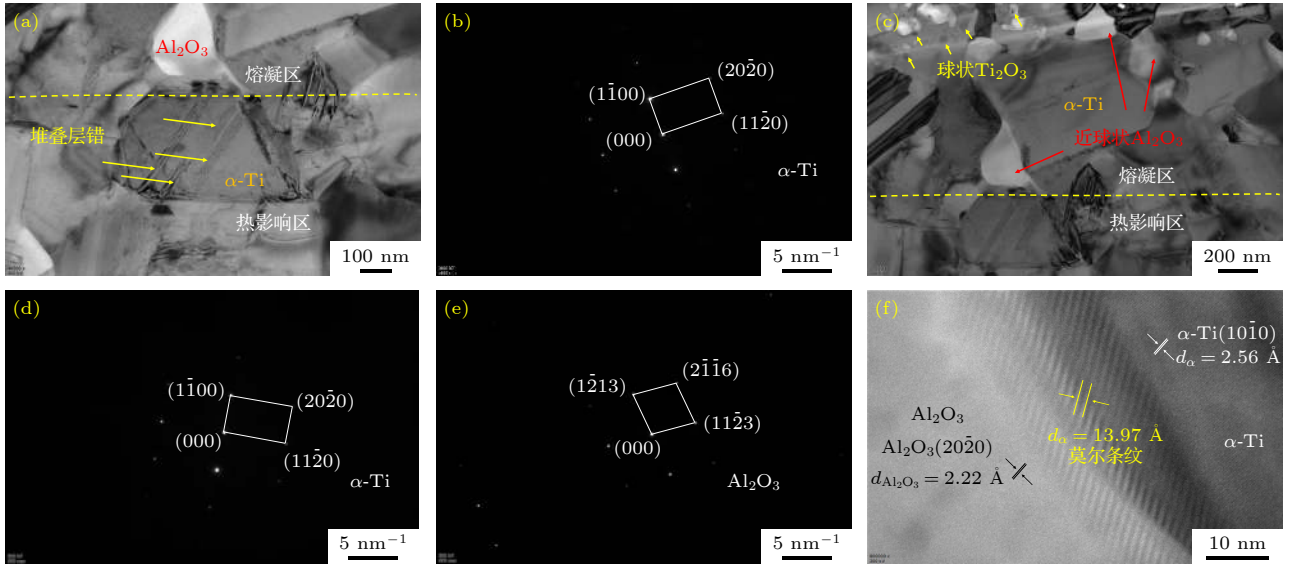


图7 TA29合金燃烧组织热影响区/熔凝区界面的TEM形貌 (a)热影响区内Ti基体中的堆叠层错; (b)热影响区内 α -Ti的SAED图样; (c)熔凝区内析出相的分布; (d)图(c)中央晶粒的SAED图样; (e) Al_2O_3 的SAED图样; (f) $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ -Ti界面的HRTEM图像

Fig. 7. TEM morphology of the combustion microstructure in the heat-affected zone/fusion zone of TA29 alloy: (a) Stacking faults in Ti matrix in heat-affected zone; (b) SAED pattern of α -Ti in heat-affected zone; (c) distribution of precipitates in fusion zone; (d) SAED pattern of the central grain in panel (c); (e) SAED pattern of Al_2O_3 ; (f) HRTEM image of $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ -Ti interface.

在15—30 nm的球状析出相。图7(d)的电子衍射图样证明中央的大尺寸晶粒为 α -Ti。EDS结果表明这些不规则相中Al和O的原子比例约为40%和60%，结合图7(e)的电子衍射斑进一步确定了近球状析出相为 Al_2O_3 。借助高分辨电子显微图像，观察到图7(f)所示的 Al_2O_3 与 α -Ti配合界面。界面处存在明显的莫尔条纹结构，这与 Al_2O_3 与 α -Ti之间的晶格错配有关。根据(1)式中的计算方法，由 Al_2O_3 (20 $\bar{2}$ 0)和 α -Ti (10 $\bar{1}$ 0)晶面形成的莫尔条纹的间距 d_m 的计算结果为14.24 Å (1 Å = 10^{-10} m)，与测量结果13.97 Å相吻合。 d_m 计算公式为

$$d_m = \frac{d_\alpha \times d_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{d_\alpha - d_{\text{Al}_2\text{O}_3}}, \quad (1)$$

其中， d_α 和 $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 分别代表 α -Ti(10 $\bar{1}$ 0)和 Al_2O_3 (20 $\bar{2}$ 0)的晶面间距。在冷却至室温条件的燃烧组织中， Al_2O_3 与基体之间晶体学取向关系可以描述为 Al_2O_3 (20 $\bar{2}$ 0) // α -Ti (10 $\bar{1}$ 0)。 Al_2O_3 位于熔凝区和热影响区边界，燃烧状态下这一位置的温度在合金基体的熔点附近波动，这意味着 Al_2O_3 存在两种可能的形成方式：一是从固相 β -Ti中脱溶形成，二是从熔体中析出形成。由于形成方式的差异会导致 Al_2O_3 具有不同的形貌结构，因此根据室温组织中 Al_2O_3 的表征结果可判断出 Al_2O_3 的主要形成方式。

首先分析 Al_2O_3 从固相 β -Ti中脱溶形成的假设。根据固相脱溶理论，析出相的形貌受表面能与应变能两方面因素的共同影响，而应变能又可进一步分由晶格错配引起的共格应变能以及由母相和脱溶相比体积差异引起的弹性应变能^[35]。 Al_2O_3 与 β -Ti分别为六方晶体类型和体心立方晶体，二者具有非共格界面。对于非共格界面，共格应变能可以忽略， Al_2O_3 的几何形状取决于弹性应变能和表面能的高低，在析出相体积一定时，球状析出相的总弹性应变能最高，而总表面能最低，故应变能大者趋向于形成层片状，表面能大者趋向于形成球状。根据Fischer等^[36–39]的研究结果，球状析出相由于比体积差异引起的弹性应变能 γ_E 可以表示为

$$\gamma_E = \frac{3}{N} \tilde{\varepsilon}^2 E_p, \quad (2)$$

$$N = (1 + v_m)E_p/E_m + 2(1 - 2v_p), \quad (3)$$

式中， $3\tilde{\varepsilon}$ 是由于析出相与基体比体积差异引起的体弹性应变， E_p 和 E_m 分别是析出相和基体的弹性模量， v_p 和 v_m 分别是析出相和基体的泊松比。对于半径为 R 的球状析出相，其总弹性应变能 E_E 为

$$E_E = \frac{4}{3}\pi R^3 \gamma_E. \quad (4)$$

球状析出相的总表面能 E_S 可以表示为

$$E_S = 4\pi R^2 \gamma_S. \quad (5)$$

总弹性应变能 E_E 与总表面能 E_S 的比值为

$$\eta = \frac{E_p R \varepsilon^2}{\gamma_S}. \quad (6)$$

对于 Al_2O_3 和 $\beta\text{-Ti}$, E_p 和 E_m 分别为 375 GPa 和 110 GPa, v_p 和 v_m 分别为 0.24 和 0.34, 表面能 $\gamma_S \approx 2.34 \text{ J/m}^2$. 根据晶格常数计算 $\varepsilon \approx 0.059$, 图 7 中形成的 Al_2O_3 半径 $R \approx 100 \text{ nm}$, 代入 (6) 式计算出 $\eta \approx 20$, 即弹性应变能远大于表面能, Al_2O_3 倾向于以圆盘状而非球状析出. 当形成厚度与半径比为 0.5 的圆盘状析出相时, 总弹性应变能约为球状条件下应变能的一半, 而表面能增大至球状的 1.44 倍^[35], 此时 $\eta \approx 7$. 因此从理论角度, $\beta\text{-Ti}$ 中固相析出的 Al_2O_3 应当具有层片状形貌. 此外, 研究者已发现, β 以及 $\alpha+\beta$ 钛合金在 β 相区温度内的等温氧化过程中形成的 Al_2O_3 具有层片状形貌, 与理论分析结果一致^[29,30,40,41]. 由此可以推断, 在钛合金的燃烧过程中, 如果 Al_2O_3 从 $\beta\text{-Ti}$ 中固相析出, 在燃烧组织的表征结果中应观察到薄层片状的 Al_2O_3 , 这与观察到的近球状 Al_2O_3 并不相符, 即固相脱溶并非 Al_2O_3 的主要生成方式.

其次考虑 Al_2O_3 从 Ti 合金熔体中析出形成的假设. 此时 Al_2O_3 与熔体间的弹性应变能可以忽略, 只需考虑表面能的影响. Al_2O_3 晶体长大时为光滑界面, Al_2O_3 会通过形成球状形貌以降低总表面能, 这在一些 Ti-Al 元素熔体中析出 Al_2O_3 的研究中已被证实^[35,42]. 图 7(c) 的燃烧组织中形成的 Al_2O_3 呈近球状形貌, 说明 Al_2O_3 形成时钛合金处于初步熔化状态, Al_2O_3 主要是从 Ti 合金熔体中析出形成. 燃烧组织中的 Al_2O_3 呈现为不连续的分布状态, 这是因为 TA29 合金中的低 Al 元素含量不利于 Al_2O_3 的连续生长. 对于 TiAl 与 Ti_3Al 合金在 700—800 °C 高温时的氧化行为研究表明, Ti 合金中 Al 元素含量需要达到 15% 以上才能形成相对连续的 Al_2O_3 ^[43]. 燃烧过程中 TA29 合金 6% 的 Al 元素含量不足以形成连续的 Al_2O_3 , 燃烧形成连续 Al_2O_3 层的临界 Al 元素含量需后续研究进行揭示.

在 Al_2O_3 分析基础上, 对燃烧组织中球状析出相进行表征分析. 球状析出相弥散分布在整个熔凝区内, 且越靠近燃烧表面, 析出相的尺寸越大. 图 7(c) 中热影响区/熔凝区界面处球状析出相的直径仅

为 30 nm, 而在图 8(a) 的熔凝区/燃烧区界面处的直径则增长至 150—200 nm. 由于 TEM 成像原理以及光阑孔径的限制, 在采用电子衍射或 EDS 分析物相时, 物相尺寸不得低于 150 nm, 否则表征结果会因基体影响而产生严重失真. 因此, 熔凝区/燃烧区界面处直径 150—200 nm 的球状析出相能够满足物相分析的尺寸要求, 表征结果能够较为准确地反映球状析出相的元素组成和晶体结构信息. EDS 结果表明球状析出相中的 O 原子比例约为 57%, 与图 5(c) 中在 SEM 下观察到的颗粒状析出相的元素含量相十分接近, 说明二者存在对应关系. 图 8(b) 是图 8(a) 中位置 1 处球状析出相的电子衍射图样, 表明球状析出相为 Ti_2O_3 . 对 Ti_2O_3 析出相周围的钛合金基体进行衍射标定, 图 8(c) 的结果表明, 在冷却至室温条件的燃烧组织中, Ti_2O_3 析出相完全位于 $\beta\text{-Ti}$ 晶粒, 而非 $\alpha\text{-Ti}$ 晶粒内部. 图 8(d) 和图 8(f) 是同一 Ti_2O_3 析出相与基体的两侧界面, 图 8(e) 和图 8(g) 是其 SAED 图样, 结果表明 Ti_2O_3 具有球状形貌且与基体间为非共格界面.

据此分析燃烧状态下 Ti_2O_3 的形成方式. 与 Al_2O_3 的形貌分析结果相似, Ti_2O_3 具有球状形貌, 说明 Ti_2O_3 的生长主要受到表面能的约束, 即 Ti_2O_3 是在 Ti 合金熔体中形成的. 值得注意的是, 在整个熔凝区内 Ti 元素的最低价氧化物为 Ti_2O_3 . 大量研究已证实, Ti 合金在低于熔点的氧化过程中, Ti 与 O 元素首先结合形成 TiO, TiO 继而形成连续致密的 TiO_2 片层以抑制 O 元素的扩散. 然而, 本研究表明, Ti 合金在燃烧过程中形成的低价态氧化物为 Ti_2O_3 而非 TiO. 这意味着 Ti 合金的燃烧过程与氧化过程相比, 在形成 TiO_2 的中间相种类方面存在差异, 进而可能导致燃烧形成 TiO_2 的形貌和结构发生改变.

燃烧组织中的氧化物析出相, 除 Al_2O_3 和 Ti_2O_3 外, 还存在图 8(a) 中片层状的析出相 (用红色箭头标识), 这些析出相分布在熔凝区/燃烧区界面以及燃烧区内. 图 9(a) 是图 8(a) 中位置 2 处片层状析出相与基体组成界面结构显微组织的 TEM 照片, 图 9(b) 表明基体具有 $\beta\text{-Ti}$ 的电子衍射图样, 证明层片状析出相是由 Ti 与 O 反应形成. 对于片层状析出相, EDS 测量得到的 O 原子比约为 60%, 在元素比例上更接近 Ti_2O_3 . 然而图 9(c) 的 SAED 结果却表明该析出相的晶体结构与 Ti_2O_3 的六方

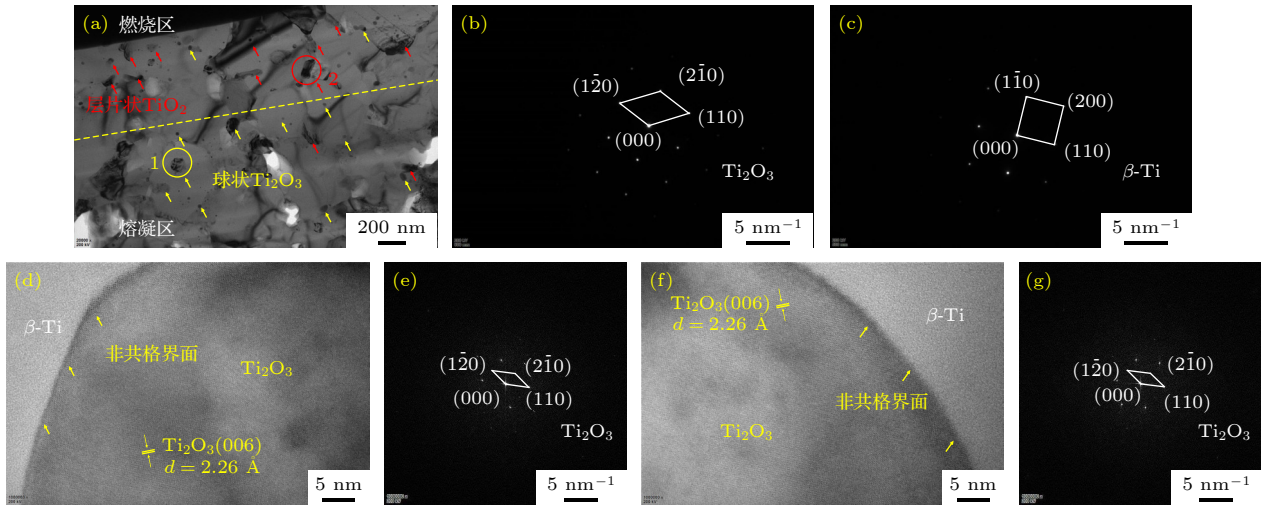


图 8 TA29 合金燃烧组织熔凝区/燃烧区界面的 TEM 形貌 (a) Ti 基体中大量析出相; (b) 图 (a) 中位置 1 析出相电子衍射图样; (c) 图 (a) 中位置 1 周围基体的电子衍射图样; (d) 图 (a) 中位置 1 处 Ti_2O_3 与基体的左侧界面 HRTEM 图片; (e) 图 (a) 中位置 1 处 Ti_2O_3 与基体的左侧界面 FFT 图像; (f) 图 (a) 中位置 1 处 Ti_2O_3 与基体的右侧界面 HRTEM 图片; (g) 图 (a) 中位置 1 处 Ti_2O_3 与基体的右侧界面 FFT 图像

Fig. 8. TEM morphology of the fusion zone/burning zone boundary of ignited TA29 alloy: (a) Precipitates in Ti matrix; (b) SAED pattern of position 1 in panel (a); (c) SAED pattern of the matrix around position 1 in panel (a); (d) HRTEM image of the left interface between Ti_2O_3 and matrix at position 1 in panel (a); (e) FFT pattern of the left interface between Ti_2O_3 and matrix at position 1 in panel (a); (f) HRTEM image of the right interface between Ti_2O_3 and matrix at position 1 in panel (a); (g) FFT pattern of the right interface between Ti_2O_3 and matrix at position 1 in panel (a).

晶体结构明显不同, 具有更接近 TiO_2 的晶格常数. 在图 9(c) 标示的 $\text{TiO}_2(\bar{1}01)(110)$ 和 (011) 晶面方向上, 晶面间距的 SAED 测定值分别为 3.06, 3.08 和 2.62 Å, 而标准金红石型 TiO_2 的理论值分别为 3.25, 3.25 和 2.48 Å, 这说明析出相处于向 TiO_2 转变的过渡状态. 对熔凝区的表征结果已证实, 燃烧过程形成的低价态氧化物为 Ti_2O_3 而非 TiO , 燃烧条件下的 TiO_2 更倾向由 Ti_2O_3 转变形成. 由此产生新的疑问: TiO_2 的形成方式, 究竟是在 Ti 熔体中以固相 Ti_2O_3 为基底直接形成固相 TiO_2 , 还是先形成 Ti-O 熔体再于冷却过程中析出固相 TiO_2 ? 若为前者, 由于 O 先与固相 Ti_2O_3 表面发生结合, Ti_2O_3 表面比内部更早转变为 TiO_2 晶体结构, 对于未完全转变为 TiO_2 的 Ti_2O_3 , 其内部的晶格应更接近于 Ti_2O_3 ; 若为后者, 所形成 TiO_2 相内部与边缘处的晶体结构均应与 TiO_2 保持一致.

为解答这一疑问, 采用 HRTEM 对 TiO_2 析出相内部及边缘的晶格常数进行测量, 并与标准晶格常数进行比较. 图 9(a) 和图 9(d) 是同一 TiO_2 球状析出相与基体左右两侧界面, 位置 1—11 是从 TiO_2 左侧边界到析出相中心再到右侧边界的连续选样区域, 通过 HRTEM 测量图 9(e)—(g) 中的晶面间距, 抽象出图 9(h)—(j) 的原子堆垛模型. 由

于 HRTEM 像中的圆点是不同晶面衍射衬度的叠加而非真实的原子形貌, 且图 9(c)—(g) 是在保持电子束方向与 $\text{TiO}_2[1\bar{1}1]$ 晶带轴重合这一条件下 (与图 9(b) 一致) 得到的结果, 因此图中的圆形斑点实际反映的是晶格中的 Ti 原子在纸面平面, 即 $\text{TiO}_2(1\bar{1}1)$ 晶面上的投影. 根据图 9(e)—(g), 位置 1—9 处原子面的投影呈现为 A-B-C-A 型的堆垛方式, 而位置 10 和 11 的原子面投影遵循 A-B-A-B 型堆垛方式. 出现 A-B-C-A 型的堆垛方式存在两种可能性: 一是如图 9(i) 所示的 FCC 晶体 $\{111\}$ 密排面的堆垛; 二是从四方结构的 $\text{TiO}_2[1\bar{1}1]$ 晶向观察到的图 9(h) 中的原子堆垛. 这两种结构的差别在于实心圆球表示原子位于纸面平面内, 而空心圆球表示是原子投影而非原子本身位于纸面平面内, 二者的区分可以通过测量 h 值与 d 值实现. 其中, h 代表 $\text{TiO}_2(110)$ 或 FCC(111) 的晶面间距, d 代表 $\text{TiO}_2(101)$ 或 FCC(11 $\bar{1}$) 的晶面间距, 测量结果见表 5. 表 5 还列出了理想 TiO_2 和 FCC 结构的 h 和 d 值, 由于在 Ti 元素的所有氧化物中, 仅 TiO 为 FCC 结构, 故 FCC 型堆垛方式的 h 和 d 的理论值是根据 TiO 的晶格常数计算得出. 测量结果显示, 位置 1—9 的 h 值位于 2.64—2.95 Å 之间, 越靠近析出相内部, h 值越接近于 TiO_2 与 TiO 的理论值

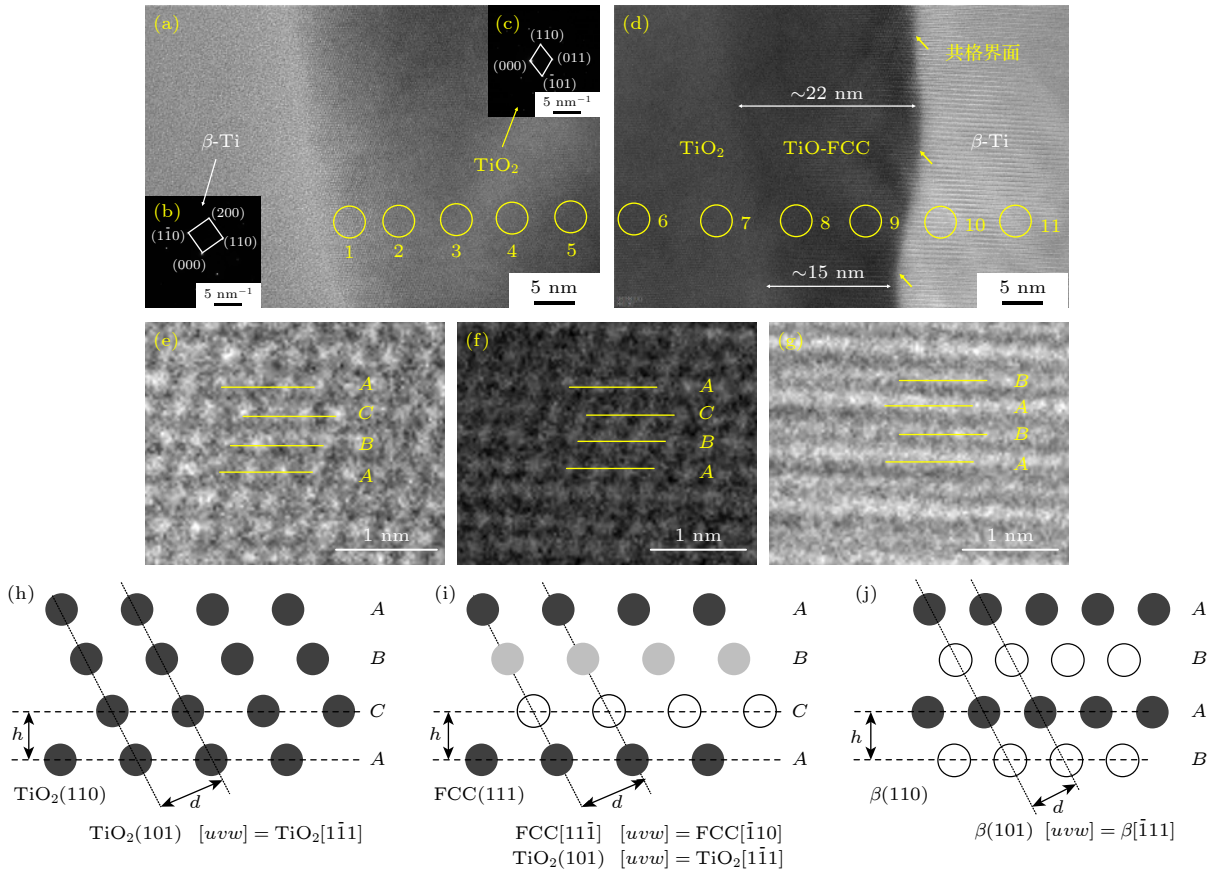


图 9 金红石型 $\text{TiO}_2/\beta\text{-Ti}$ 界面处晶格畸变的 HRTEM 表征结果 (a) 图 8(a) 中位置 2 处 TiO_2 析出相与 $\beta\text{-Ti}$ 的左侧界面; (b) $\beta\text{-Ti}$ 的电子衍射图样; (c) TiO_2 的电子衍射图样; (d) 图 8(a) 中位置 2 处 TiO_2 析出相与 $\beta\text{-Ti}$ 的右侧界面; (e) 图 (c) 中位置 1 析出相原子排布; (f) 图 (d) 中位置 8 析出相原子排布; (g) 图 (d) 中位置 10 的 $\beta\text{-Ti}$ 基体原子排布; (h) TiO_2 在 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 晶面的原子投影; (i) TiO 在 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 晶面的原子投影; (j) $\beta\text{-Ti}$ 在 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 晶面的原子投影

Fig. 9. HRTEM observation of lattice distortion at the rutile $\text{TiO}_2/\beta\text{-Ti}$ interface: (a) Left interface of TiO_2 precipitate and $\beta\text{-Ti}$ at position 2 in Fig. 8(a); (b) SAED pattern of $\beta\text{-Ti}$; (c) SAED pattern of TiO_2 ; (d) coherent interface between TiO_2 and $\beta\text{-Ti}$ on the right side at position 2 in Fig. 8(a); (e) atomic arrangement at position 1 in panel (c); (f) atomic arrangement at position 8 in panel (d); (g) atomic arrangement of at position 10 in panel (d); (h) projection of atoms in rutile TiO_2 to $(\bar{1}\bar{1}1)$; (i) projection of atoms in TiO to $(\bar{1}\bar{1}0)$; (j) projection of atoms in $\beta\text{-Ti}$ to $(\bar{1}\bar{1}1)$.

表 5 存在晶格畸变的 TiO_2 析出相及 $\beta\text{-Ti}$ 基体晶面间距测量值与理论值

Table 5. Measured values and theoretical values of interplane spacing in TiO_2 precipitates and $\beta\text{-Ti}$ matrix with lattice distortion.

间距/Å	区域 1	区域 2	区域 3	区域 4	区域 5	区域 6	区域 7
d	2.81	3.09	3.12	3.14	3.13	3.06	2.95
h	2.91	2.94	2.98	2.93	2.81	2.64	2.77
间距/Å	区域 8	区域 9	区域 10	区域 11	理想 TiO	理想 TiO_2	理想 $\beta\text{-Ti}$
d	2.62	2.59	5.41	4.80	2.41	3.57	4.68
h	2.95	2.94	2.91	2.88	2.48	2.48	2.34

2.48 Å; d 的测量值在 2.59—3.14 Å 之间变化, 始终介于 TiO 和 TiO_2 的理论值 2.41 和 3.57 Å 之间. 与此相比, Ti_2O_3 的晶体结构为六方晶体, 其 (0001) 密排面能够产生 $A\text{-}B\text{-}A\text{-}B$ 型堆垛而不能形成 $A\text{-}B\text{-}C\text{-}A$ 型堆垛, 且 Ti_2O_3 (0001) 密排面的晶面间距 (对应 h 值) 约为 2.27 Å, 显著低于位置 1—9 处

的测量值. 上述结果说明, 位置 1—9 处不存在 Ti_2O_3 的晶体结构, TiO_2 相的形成并非以固相 Ti_2O_3 为基底生长形成, 而是从熔体中直接析出. 位置 10 与 11 处的晶体结构符合 $\beta\text{-Ti}$ 的晶格常数, 位置 8 和 9 的 TiO_2 相与 $\beta\text{-Ti}$ 界面处, 形成宽约 20 nm 的 TiO 型-FCC 过渡结构. 由于 TiO_2 相的熔点约为

1840 °C, 高于 Ti 的熔点 1668 °C, 因此 TiO 型-FCC 过渡结构是在燃烧后的冷却过程中由 TiO₂ 相与 β-Ti 形成, 这与前文得出的燃烧过程形成的低价态氧化物为 Ti₂O₃ 而非 TiO 并不矛盾.

3.2 燃烧组织演变

根据表征结果得出, TA29 合金的燃烧产物为 Al₂O₃, Ti₂O₃ 和 TiO₂, 3 种燃烧产物分别形成于熔凝区/热影响区界面, 熔凝区以及燃烧区. 图 10 为 TA29 合金燃烧组织演变的示意图, 描述了 TA29 合金整个燃烧过程从氧化阶段、起燃阶段、扩展燃烧阶段以及到燃烧后的冷却阶段燃烧组织的演变机理, 并探讨燃烧产物对合金阻燃性能的影响.

图 10(a) 为 TA29 合金在氧化阶段的组织演变示意图, 描述达到着火温度前氧化阶段 (低于熔点 1600 °C) 的氧化物形成过程, 形成的氧化组织在冷却后与图 4 对应: 氧化阶段合金基体未发生熔化, 组织中仅存在极少量的氧化物析出. 由于这一阶段可以看作高温变化率下的非等温氧化过程, 根据之前对 TA29 合金在 1420 °C 以下的非等温氧化行为的研究结果 [28–30], 这一阶段氧化物的形成过程可以归纳为: 氧的溶解、Al 和 Ti 元素的

固相扩散、Al 与 O 形成 Al₂O₃, 以及 Ti 与 O 通过 TiO 形成 TiO₂, 且氧化增重速率与温度呈线性关系, 在 1400 °C 下的纯氧氛围下的增重速率约 0.07 mg/(cm²·s) [30]. 由于燃烧过程氧化阶段的时间极短, 在本研究的实验条件下, 热电偶测温结果表明这一过程仅维持约 1 s, 因此氧化过程形成产物的数量相比于整个燃烧过程可以近似忽略, 这与图 4 的未燃烧组织中几乎未发现氧化物的表征结果相符合.

图 10(b) 是 TA29 合金在起燃阶段的组织演变示意图, 氧化物从这一阶段开始显著生成. 合金在起燃阶段的温度略低于合金熔点, 在燃烧热的作用下, 燃烧体系的温度迅速升高, 熔凝区内 Ti 合金基体开始发生熔化, 燃烧表面的温度甚至超过氧化物的熔点形成 Ti-O 熔体, 使合金进入图 10(c) 的扩展燃烧阶段. 图 10(d) 为在图 10(b), (c) 的基础上形成的室温冷却组织示意图, 与本文中的组织表征结果直接对应, 根据图 10(d) 燃烧组织的特征, 能够反映出起燃阶段及扩展燃烧阶段的组织演变过程. 根据表征结果, 与氧化组织相比, 燃烧组织具有 4 个方面的特征: 一是燃烧过程中形成熔体, 氧化物是在熔体结构中形成而不是以固相脱

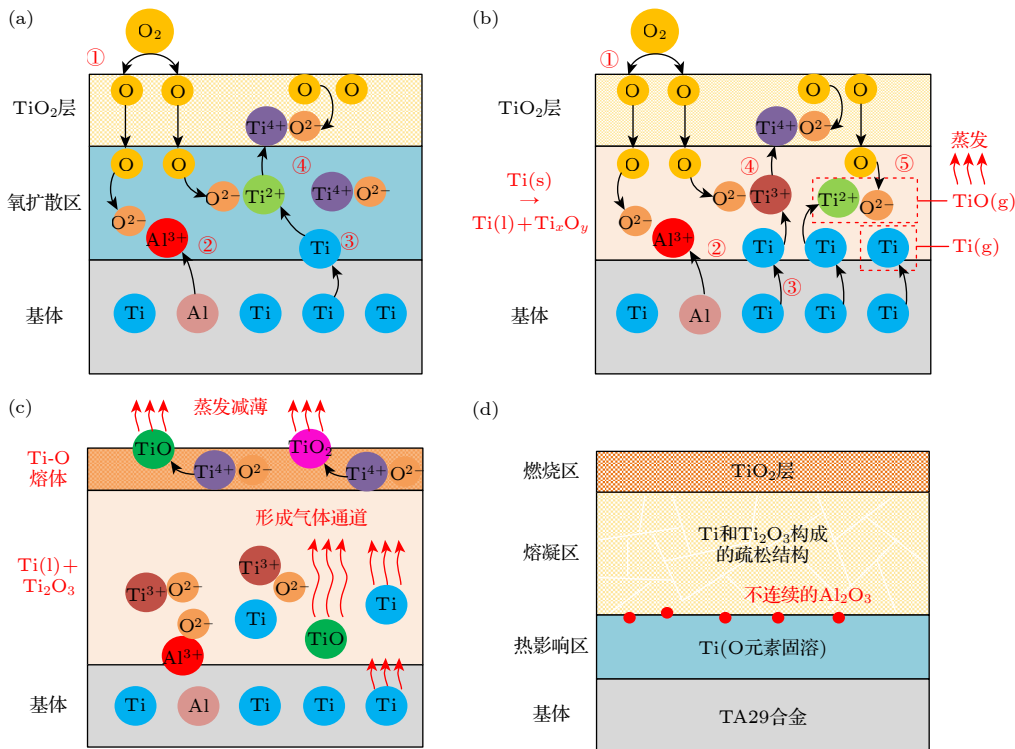


图 10 TA29 合金燃烧组织演变示意图 (a) 氧化阶段; (b) 起燃阶段; (c) 扩展燃烧阶段; (d) 燃烧后的冷却组织

Fig. 10. Schematic diagram of the microstructure evolution of ignited TA29: (a) Oxidation stage; (b) initial ignition stage; (c) extended combustion stage; (d) cooling stage after burning.

溶方式形成;二是氧化物的生成速率显著增大;三是形成 TiO_2 的中间相为 Ti_2O_3 而不再是 TiO ;四是熔凝区内存在显著的疏松多孔结构. 对起燃阶段与扩展燃烧阶段形成的燃烧组织进行比较,发现二者形成氧化物的种类相同,除熔凝区/热影响区界面处的少量 Al_2O_3 外,会在熔凝区中形成大量 Ti_2O_3 ,在燃烧区形成大量 TiO_2 . 此外,在扩展燃烧阶段的熔凝区组织中, Ti 与 Ti_2O_3 形成更为明显的疏松结构. 关于熔凝区疏松结构的形成原因,基本可以排除冷却过程中热膨胀系数的影响,原因包括两个方面:一是熔凝区内各物相热膨胀系数的差异并不明显, Ti, Ti_2O_3 和 TiO_2 的线膨胀系数分别为 8.6×10^{-6} , 6.55×10^{-6} 和 $5.36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,三者较为接近^[44];二是热膨胀系数主要是通过层间的不匹配变形在不同层间形成裂纹或孔隙,氧化层内部形成疏松结构主要原因是不同氧化物的生长速率存在差异或形成挥发性产物. 对比 Cr 和 Si 等物质在高温氧化过程中因生成挥发性气相而形成疏松氧化层的研究结果,发现 TA29 合金熔凝区内的疏松结构具有相似性^[35],由此推测 TA29 合金熔凝区的疏松结构可能与生成气相产物有关.

因此,想要探究燃烧组织演变对 TA29 合金阻燃性能的影响,需要分析以下 4 个问题:一是不连续 Al_2O_3 集中分布在熔凝区/热影响区界面的原因及影响;二是 Ti_2O_3 取代 TiO 成为形成 TiO_2 中间相的原因及影响;三是燃烧区 TiO_2 层的形成机理和作用;四是燃烧过程中气相物质的形成及其对燃烧组织的影响.

首先探讨 Al_2O_3 的形成机制. O 与 Ti, Al 元素形成各氧化物的自由能变化通过查阅文献^[45]获得,其中每摩尔 O 原子与 Al, Ti 原子结合形成 Al_2O_3 和 TiO_2 的自由能变化 ΔG_1 和 ΔG_2 表示为

$$\frac{2}{3}[\text{Al}] + [\text{O}] = \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}),$$

$$\Delta G_1(T) = -560976 + 107.76T \text{ (J/mol)}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{2}[\text{Ti}] + [\text{O}] = \frac{1}{2}\text{TiO}_2(\text{s}),$$

$$\Delta G_2(T) = -471440 + 97.63T \text{ (J/mol)}, \quad (8)$$

在 1000—3000 K 内, ΔG_1 和 ΔG_2 分别为 -45.3 到 -56.1 kJ/mol 和 -37.8 到 -47.1 kJ/mol, $\Delta G_1 < \Delta G_2$, 说明在热力学上 Al_2O_3 比 TiO_2 具有更高的形成倾向. 另一方面, O 与 Ti, Al 元素的结合顺序受到元素扩散速率的影响. 对于原子比例为 6% 的

TA29 合金形成的 Ti-Al 熔体, Ti 元素和 Al 元素的扩散系数 D 可以通过斯托克斯-爱因斯坦公式计算得到:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (9)$$

其中,玻尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; η 为熔体的动力黏度,单位为 Pa/s; r 为 Ti 或 Al 原子的半径,单位为 m. 合金熔体的黏度与温度的关系可以用 Hirai 模型表示,

$$\eta = Ae^{B/(RT)}, \quad (10)$$

$$A = \frac{1.7 \times 10^{-7} \rho^{2/3} T_M^{1/2} M^{-1/6}}{e^{B/(RT_M)}}, \quad (11)$$

$$B = 2.65 T_M^{1.27}. \quad (12)$$

其中,普适气体常数 $R = 8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; ρ 为合金熔体的密度,单位为 kg/m^3 ; T_M 为液相线温度,单位为 K; M 为合金的摩尔质量,单位为 kg/mol .

计算所需的相关各物性参数见表 6, 计算得出 Ti 元素和 Al 元素的扩散系数 D_{Ti} 和 D_{Al} 分别为

$$D_{\text{Ti}} = \frac{8.58 \times 10^{-13}}{e^{-4572/T}}, \quad (13)$$

$$D_{\text{Al}} = \frac{1.43 \times 10^{-12}}{e^{-4572/T}}. \quad (14)$$

表 6 TA29 合金熔体的相关物性参数
Table 6. Physical parameters of TA29 alloy melt.

物理量	数值
熔体密度 ρ / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	4000
液相线温度 T_M / K	1873
摩尔质量 M / ($\text{kg}\cdot\text{mol}$)	0.04674
Ti 原子半径 r_{Ti} / (10^{-10} m)	2.00
Al 原子半径 r_{Al} / (10^{-10} m)	1.18

计算得到 $D_{\text{Al}}/D_{\text{Ti}} \approx 1.67$, 说明在燃烧过程中 Al 元素比 Ti 元素更早与向内扩散的 O 元素相遇. 在高扩散系数和低反应自由能的共同影响下, Al_2O_3 较 TiO_2 更优先形成. 因此, 燃烧组织中 Al 元素首先以 Al_2O_3 的形成在熔凝区/热影响区界面处形成. 由于这一界面区域温度略高于 Ti 合金的熔点 ($\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$), 但低于 Al_2O_3 的熔点 $2054 \text{ }^\circ\text{C}$, 因此 Al_2O_3 的形成属于液相析出过程, 在表面能的作用下应当具有近球状形貌. 图 7 表征出了 Al_2O_3 的分布和形貌特征, 与上述的理论推导的结果相吻合, 证明 Al_2O_3 的形成符合上述机制.

其次探讨 Ti_2O_3 和 TiO_2 的形成机制. 根据表征结果, 氧化阶段形成的低价态氧化物仍为 TiO , 但进入燃烧阶段后低价态氧化物变为 Ti_2O_3 . 根据图 11 的 Ti-O 相图, Ti 和 O 元素形成的主要氧化物中, TiO 和 TiO_2 在室温下即可自发形成, 温度达到约 465 °C 后 Ti_2O_3 形成倾向增加. 当温度超过 920 °C 后, TiO 开始转变为 Ti_2O_3 , 当温度达到 1767 °C 左右固相 TiO 才完全消失. 此外, Ti_2O_3 的熔点为 1851 °C, 与 TiO 的熔点相近. 所以相图并不能直接解释 TA29 合金燃烧组织的熔凝区中形成 Ti_2O_3 而几乎不含 TiO 的现象. 因此, 在相图初步分析的基础上, 首先从反应自由能的角度进行探讨. 每摩尔 Ti 原子与 O 反应生成 TiO , Ti_2O_3 和 TiO_2 的自由能变化 $\Delta G_3 - \Delta G_5$ (单位为 J/mol) 分别表示为

$$\begin{aligned} \text{Ti(s)} + 0.5\text{O}_2 &= \text{TiO(s)}, \\ \Delta G_3(T) &= -514600 + 74.1T, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{Ti(s)} + 0.75\text{O}_2 &= 0.5\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s}), \\ \Delta G_4(T) &= -751050 + 124.1T, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{Ti(s)} + \text{O}_2 &= \text{TiO}_2(\text{s}), \\ \Delta G_5(T) &= -941000 + 177.6T. \end{aligned} \quad (17)$$

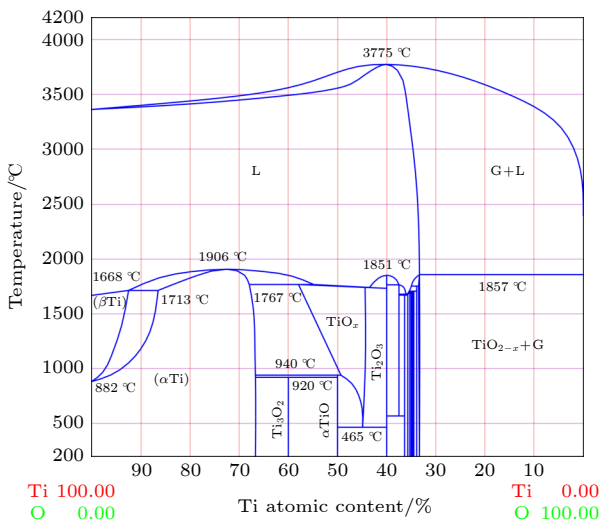


图 11 Ti-O 相图^[8]
Fig. 11. Phase diagram of Ti-O^[8].

从 TA29 合金开始熔化 (~1600 °C) 至氧化物熔体开始形成 (TiO , Ti_2O_3 和 TiO_2 中熔点的最低值 1767 °C) 的温度范围内, $\Delta G_3 - \Delta G_5$ 值分别为 -37.6—-36.5, -51.9—-50.0, -60.8—-58.2 kJ/mol. $\Delta G_3 - \Delta G_5$ 依次降低, 说明 TiO , Ti_2O_3 和 TiO_2 的

热力学稳定性依次提高, 反应的最终产物能够确定为 TiO_2 , 且 Ti_2O_3 的形成倾向高于 TiO . 但仅凭自由能的比较, 仍然不能充分解释 TiO 和 Ti_2O_3 的生成量随温度的变化规律, 无法判断燃烧组织中未发现 TiO 的原因是 TiO 转变为 Ti_2O_3 , 还是 TiO 因分解或蒸发离开燃烧产物体系. 因此, 在自由能的基础上, 对各氧化物的蒸气压进行计算, 分析燃烧过程中气相物质形成对燃烧组织演变的影响.

根据标准吉布斯自由能变化的定义:

$$\Delta G^\ominus(T) = -RT \ln K_p. \quad (18)$$

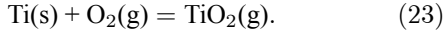
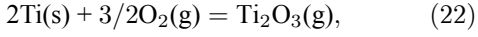
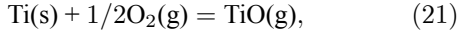
氧化物挥发时的自由能变化及与蒸气压的对应关系可以表示为

$$\Delta G^\ominus(T) = -RT \ln p_v. \quad (19)$$

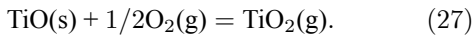
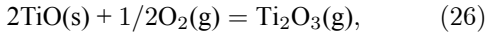
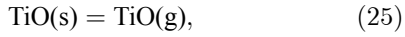
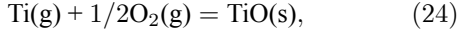
对于 Ti-O 体系, 由于形成 TiO , Ti_2O_3 和 TiO_2 的自由能依次降低, 因此首先假设 Ti 合金在氧化或燃烧条件下从基体到氧氛围表面能够形成 Ti/TiO/ Ti_2O_3 / TiO_2 的分层结构, 再根据蒸气压计算判断各层结构能否形成. 由于任何物质在给定温度下均具有一定的蒸气分压, 因此在每层结构上, 均存在固/气或固/液/气相的平衡. 通过比较各物质的蒸气压, 即可判断在给定温度下各物质的稳定性.

Groves 等^[46-48] 研究认为在 1800—2050 K 的 Ti-O 体系中气相 Ti 和气相 TiO 的影响不可忽略. 在此基础上, 对于 Ti/TiO/ Ti_2O_3 / TiO_2 的体系, 除通过 Ti(g) 和 TiO(g) 构建不同层间的相平衡外, 额外考虑 $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{g})$ 相和 $\text{TiO}_2(\text{g})$ 对燃烧组织平衡的影响. 讨论的温度范围限定为室温—3000 K, 原因一方面在于 3000 K 已接近 TiO_2 的沸点 2900 °C, 在更高温度下现有研究结果给出 Ti-O 化合物的自由能计算或测量结果与真实值间可能存在较大偏差; 另一方面, 纯钛发生稳定燃烧阶段的火焰温度约为 2930 °C^[5,6], 理论分析的温度范围与钛合金真实的燃烧温度范围相符. 根据 Ti 和氧化物的熔点差异, 这一模型存在几个较为关键的温度节点, 包括合金的工作温度 (~600 °C), 钛的熔点 (1668 °C), TiO , Ti_2O_3 和 TiO_2 的熔点分别为 1767, 1851 和 1857 °C.

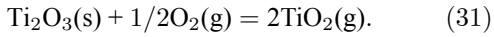
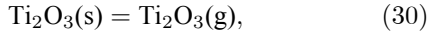
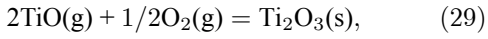
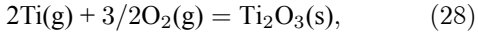
Ti/TiO/ Ti_2O_3 / TiO_2 结构中, 当体系温度低于 Ti 的熔点时, 在 Ti 界面上的物相平衡可以用 (20) 式—(23) 式表示:



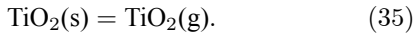
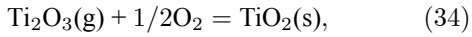
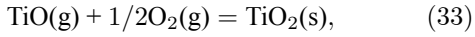
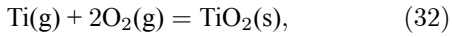
在 TiO 界面平衡可以用 (24) 式—(27) 式表示:



在 Ti_2O_3 界面平衡可以用 (28) 式—(31) 式表示:

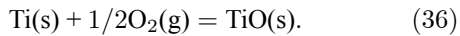


在 TiO_2 界面平衡可以用 (32) 式—(35) 式表示:



当体系温度处于钛合金熔点和氧化物熔点之间时, 各界面平衡需要在 (19) 式—(35) 式的基础上, 将 Ti(s) 修正为 Ti(l) ; 当体系温度超过氧化物的熔点时, 需要将 TiO(s) , $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{s})$ 修正为 (l) 状态.

Ti 和 TiO 界面平衡条件由 (36) 式确定:



根据 (18) 式, (19) 式和 (36) 式, 得到:

$$\lg p_{\text{O}_2} = -2\lg K_p^{\text{TiO(s)}}, \quad (37)$$

其中, $\lg p_{\text{O}_2}$ 表示物相平衡时的氧分压, $K_p^{\text{TiO(s)}}$ 表示由标准状态的单质反应形成 TiO(s) 的平衡常数. 因此, 在 Ti/TiO/ Ti_2O_3 / TiO_2 结构的 Ti 区域中, 氧分压小于由 (37) 式确定的临界氧分压, 这一区域内 Ti, TiO, Ti_2O_3 和 TiO_2 的蒸气压通过 (38) 式—(41) 式求得

$$\lg p_{\text{Ti}} = \lg K_p^{\text{Ti(g)}}, \quad (38)$$

$$\lg p_{\text{TiO}} = \lg K_p^{\text{TiO(g)}} + 1/2\lg p_{\text{O}_2}, \quad (39)$$

$$\lg p_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = \lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3} + 3/2\lg p_{\text{O}_2}, \quad (40)$$

$$\lg p_{\text{TiO}_2} = \lg K_p^{\text{TiO}_2(\text{g})} + \lg p_{\text{O}_2}. \quad (41)$$

区域中, Ti, TiO, Ti_2O_3 和 TiO_2 的蒸气压通过 (42) 式—(45) 式求得

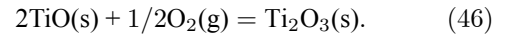
$$\lg p_{\text{Ti}} = \lg K_p^{\text{Ti(g)}} - \lg K_p^{\text{TiO(s)}} - 1/2\lg p_{\text{O}_2}, \quad (42)$$

$$\lg p_{\text{TiO}} = \lg K_p^{\text{TiO(g)}} - \lg K_p^{\text{TiO(s)}}, \quad (43)$$

$$\lg p_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = \lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3} - 2\lg K_p^{\text{TiO(s)}} + 1/2\lg p_{\text{O}_2}, \quad (44)$$

$$\lg p_{\text{TiO}_2} = \lg K_p^{\text{TiO}_2(\text{g})} - \lg K_p^{\text{TiO(s)}} + 1/2\lg p_{\text{O}_2}. \quad (45)$$

TiO 和 Ti_2O_3 界面平衡条件由 (46) 式确定:



临界氧分压为

$$\lg p_{\text{O}_2} = 4\lg K_p^{\text{TiO(s)}} - 2\lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3}. \quad (47)$$

在 Ti_2O_3 区域中, Ti, TiO, Ti_2O_3 和 TiO_2 的蒸气压通过 (48) 式—(51) 式求得

$$\lg p_{\text{Ti}} = \lg K_p^{\text{Ti(g)}} - 1/2\lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})} - 3/4\lg p_{\text{O}_2}, \quad (48)$$

$$\lg p_{\text{TiO}} = \lg K_p^{\text{TiO(g)}} - 1/2\lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})} - 1/4\lg p_{\text{O}_2}, \quad (49)$$

$$\lg p_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = \lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3} - \lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3}, \quad (50)$$

$$\lg p_{\text{TiO}_2} = \lg K_p^{\text{TiO}_2(\text{g})} - 1/2\lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})} + 1/4\lg p_{\text{O}_2}. \quad (51)$$

Ti_2O_3 和 TiO_2 界面平衡条件由 (52) 式确定:

$$\lg p_{\text{TiO}} = \lg K_p^{\text{TiO(g)}} - 1/2\lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})} - 1/4\lg p_{\text{O}_2}. \quad (52)$$

临界氧分压为

$$\lg p_{\text{O}_2} = 2\lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})} - 4\lg K_p^{\text{TiO}_2(\text{s})}. \quad (53)$$

在 TiO_2 区域中, Ti, TiO, Ti_2O_3 和 TiO_2 的蒸气压通过 (54) 式—(57) 式求得

$$\lg p_{\text{Ti}} = \lg K_p^{\text{Ti(g)}} - \lg K_p^{\text{TiO}_2(\text{s})} - \lg p_{\text{O}_2}, \quad (54)$$

$$\lg p_{\text{TiO}} = \lg K_p^{\text{TiO(g)}} - \lg K_p^{\text{TiO}_2(\text{s})} - 1/2\lg p_{\text{O}_2}, \quad (55)$$

$$\lg p_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = \lg K_p^{\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{g})} - 2\lg K_p^{\text{TiO}_2(\text{s})} - 1/2\lg p_{\text{O}_2}, \quad (56)$$

$$\lg p_{\text{TiO}_2} = \lg K_p^{\text{TiO}_2(\text{g})} - \lg K_p^{\text{TiO}_2(\text{s})}. \quad (57)$$

求解 (38) 式—(57) 式所需物理量的数值见表 7. 其中除 $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{g})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{g})$ 以外各物质的自由能数据通过查阅文献 [45] 获得. 根据文献 [45] 结果和具有相似结构的 Zr, Cr 等氧化物数据, 给出 $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{g})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{g})$ 的自由能数据估计值.

表 7 不同温度下 Ti-O 体系单质及化合物的 Gibbs 自由能和平衡常数

Table 7. Gibbs energy and equilibrium constant of the simple substance and compound in Ti-O system at different temperatures.

$T = 900 \text{ K}$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{Ti}(\text{s})$	$\text{Ti}(\text{g})$	$\text{TiO}(\text{s})$	$\text{TiO}(\text{g})$	$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{g})$	$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{TiO}_2(\text{g})$
自由能 G	-196.7	-38.3	302.4	-592.2	-169.3	-1638.9	-1100	-1009.1	-400
自由能变化 $\Delta G^\ominus(T)$	0	0	+340.7	-455.5	-32.7	-1267.3	-728.4	-774.1	-165.0
平衡常数对数 $\lg K_p$	—	—	-19.8	26.4	1.9	73.6	42.3	44.9	9.6
$T = 1900 \text{ K}$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{Ti}(\text{s})$	$\text{Ti}(\text{g})$	$\text{TiO}(\text{s})$	$\text{TiO}(\text{g})$	$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{g})$	$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{TiO}_2(\text{g})$
自由能 G	-451.5	-115.7	+88.2	-695.2	-457.7	-1921.6	-1600	-1171.0	-750
自由能变化 $\Delta G^\ominus(T)$	0	0	+203.9	-367.6	-116.2	-1012.8	-691.4	-603.7	-182.8
平衡常数对数 $\lg K_p$	—	—	-5.61	10.1	3.19	27.9	19.0	16.6	5.0
$T = 2200 \text{ K}$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{Ti}(\text{l})$	$\text{Ti}(\text{g})$	$\text{TiO}(\text{s})$	$\text{TiO}(\text{g})$	$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{g})$	$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{TiO}_2(\text{g})$
自由能 G	-532.4	-145.2	+21.2	-756.6	-548.8	-2028.9	-1710	-1229.4	-860
自由能变化 $\Delta G^\ominus(T)$	0	0	+166.3	-345.2	-137.5	-939.9	-621.0	-551.8	-182.4
平衡常数对数 $\lg K_p$	—	—	-3.9	8.2	3.2	22.3	14.7	13.1	4.3

根据表 7 数据, 以 900, 1900, 2200 K 温度条件为例, 计算出不同温度下发生稳定氧化过程各物质的蒸气压. 这 3 个温度分别对应 TA29 合金的氧化开始温度 (对应燃烧组织基体/热影响区边界), Ti 的熔化温度 (略高于起燃温度, 且对应燃烧组织热影响区/熔凝区边界), 以及 Ti 的氧化物形成熔体的温度 (对应进入扩展燃烧阶段, 以及对应燃烧组织熔凝区/燃烧区边界). 以各物质蒸气压和氧分压的对数值为坐标, 结果见图 12(a)—(c), 并得到以下结论: 首先, 在氧化组织的 Ti 区域中, Ti 具有最高的蒸气压, 而在 TiO, Ti_2O_3 和 TiO_2 区域中 TiO 具有最高蒸气压, 且 Ti 和 TiO 的蒸气压比 Ti_2O_3 和 TiO_2 高 5—10 个数量级, 说明 Ti-O 系统中形成的气相几乎完全由 Ti 和 TiO 构成, Ti_2O_3 和 TiO_2 难以通过气相形式进入气体氛围; 其次, 体系中 Ti 的最大蒸气压和 TiO 的最大蒸气压分别出现在 Ti 基体区和 TiO 层区, 二者较为接近, 且随温度的升高, TiO 层区内的 TiO 蒸气压甚至会超过 Ti 的蒸气压, 说明在氧化物层中易于形成 TiO 气相.

根据图 12(a)—(c) 的计算结果, 组织中 Ti/TiO/ Ti_2O_3 / TiO_2 蒸气压的最大值分别在 Ti/TiO/ Ti_2O_3 / TiO_2 的区域内出现. 在任意的温度下, 各氧化物的最大蒸气压均可通过 (58) 式确定:

$$p_{\max}^{\text{Ti}_x\text{O}_y} = K_p^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{g})} / K_p^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{s})}. \quad (58)$$

结合 (18) 式得到:

$$\begin{aligned} \ln p_{\max}^{\text{Ti}_x\text{O}_y} &= \ln K_p^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{g})} - \ln K_p^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{s})} \\ &= \frac{\Delta G^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{s})}(T) - \Delta G^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{g})}(T)}{RT}. \end{aligned} \quad (59)$$

根据自由能的定义:

$$G = H - TS, \quad (60)$$

若忽略温度对焓变和熵的影响, 将每种物质的焓变项 ΔH 和熵 S 视为常数, 则 (59) 式可改写为

$$\begin{aligned} \ln p_{\max}^{\text{Ti}_x\text{O}_y} &= \frac{1}{RT} (\Delta H^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{s})} - \Delta H^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{g})}) \\ &\quad - \frac{1}{R} (S^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{s})} - S^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{g})}). \end{aligned} \quad (61)$$

根据 (61) 式, 可得最大蒸气压的对数 $\ln p_{\text{Ti}_x\text{O}_y}$ 与 $1/T$ 成正比关系, 将文献 [45] 给出的焓变项 ΔH 和熵 S 进行拟合后, 代入 (61) 式依次得到 Ti/TiO/ Ti_2O_3 / TiO_2 蒸气压的最大值表达式:

$$\lg p_{\max}^{\text{Ti}} = -\frac{2.4 \times 10^4}{T} + 7.1, \quad (62)$$

$$\lg p_{\max}^{\text{TiO}} = -\frac{3.0 \times 10^4}{T} + 9.0, \quad (63)$$

$$\lg p_{\max}^{\text{Ti}_2\text{O}_3} = -\frac{3.9 \times 10^4}{T} + 10.7, \quad (64)$$

$$\lg p_{\max}^{\text{TiO}_2} = -\frac{4.1 \times 10^4}{T} + 9.6. \quad (65)$$

图 12(d) 为计算得出的体系内最大 TiO 蒸气压和 Ti 最大蒸气压随温度变化的关系. 可以发现, 体系中 Ti 和 TiO 具有较高蒸气压, 相比合金中的 Ti_2O_3 和 TiO_2 极难形成气相, 而 Ti 和 TiO 易以气相形式离开基体. 参考 Cr 在 1250 K 下的氧化行为, 当蒸气压达到 10^{-3} Pa 时, 氧化物会发生强烈的汽化现象. 将蒸气压为 10^{-3} Pa 代入 (63) 式, 求解得出对应温度约为 1800 K, 说明在接近但尚未达到合金熔点 ~1870 K 时, TiO 即存在显著的汽

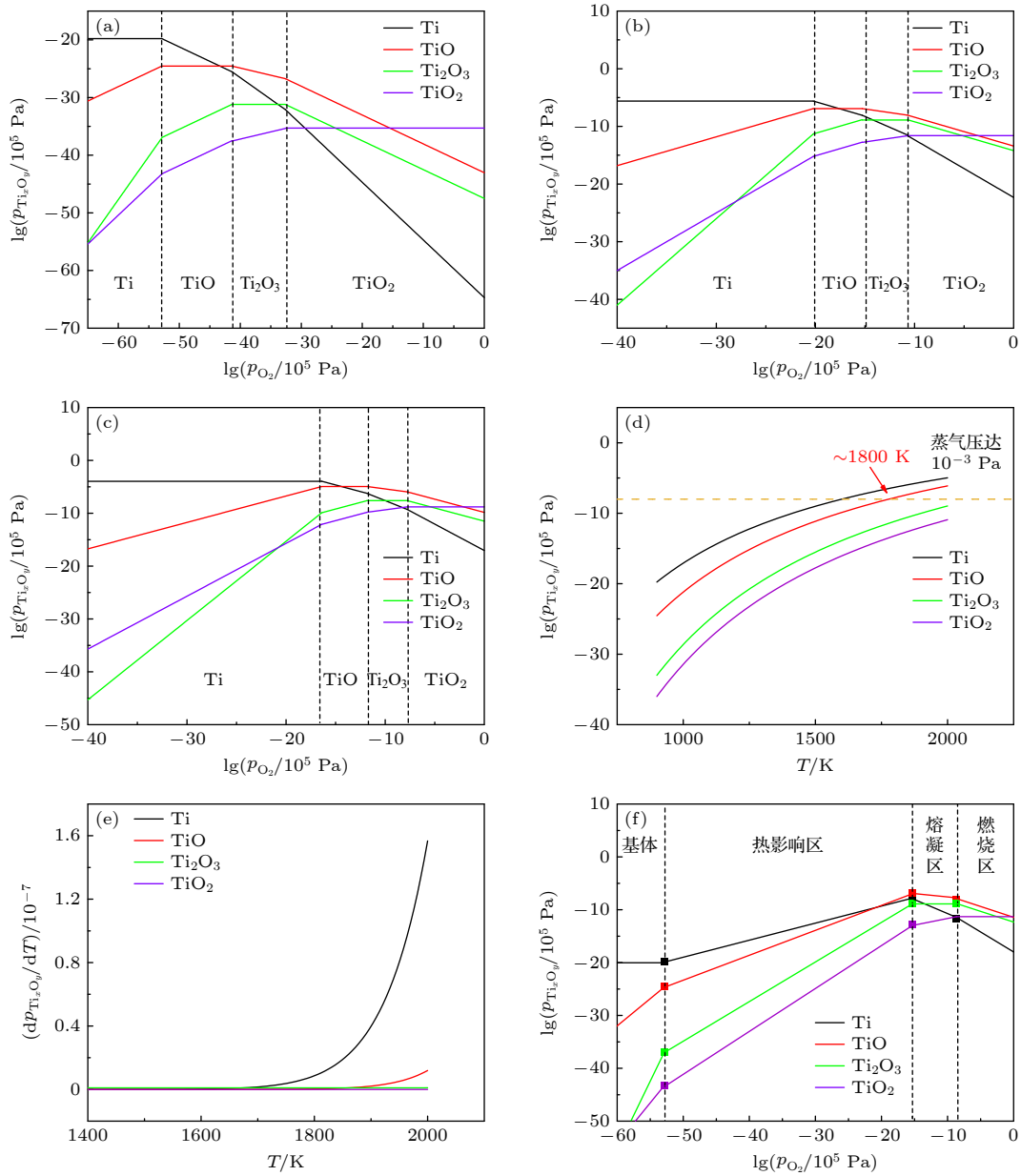


图 12 TA29 合金氧化及燃烧的热力学平衡关系. 不同温度下氧化组织各物质蒸气压与氧分压的关系 (a) 900 K, (b) 1900 K, (c) 2200 K. (d) 最大蒸气压和 (e) 最大蒸气压增长速率与温度的关系; (f) 燃烧组织中的蒸气压与氧分压的关系

Fig. 12. Thermodynamic balance relationship of the oxidation and burning behavior of TA29 alloy. The relationship between vapor pressure and oxygen partial pressure of substances in oxidation structure at different temperatures: (a) 900 K; (b) 1900 K; (c) 2200 K. Relationship between temperature and (d) maximum vapor pressure and (e) its growth rate; (f) relationship between vapor pressure and oxygen partial pressure in burning structure.

化行为. 由于燃烧组织中熔凝区温度远超过合金熔点, 因此熔凝区内的 TiO 几乎完全汽化, 这解释了燃烧组织的熔凝区内几乎只存在 Ti_2O_3 , 而不存在 TiO 的原因. 此外, 大量气相 TiO 的生成导致熔凝区内形成具有大量气孔的疏松结构. 图 5(c) 的表征结果与上述理论分析结果相吻合, 证明燃烧过程中存在上述机制. TiO 气相的形成导致燃烧组织中存在大量气体通道, 为 O 元素的内扩散提供了快速

路径, 对合金的氧化及阻燃性能造成恶劣影响.

另一方面, 对 (61) 式进行求导, 得到 $Ti/TiO/Ti_2O_3/TiO_2$ 的最大蒸气压增长速率随温度的变化关系:

$$\frac{1}{p_{\max}^{Ti_xO_y}} \frac{dp_{\max}^{Ti_xO_y}}{dT} = -\frac{1}{RT^2} (\Delta H^{Ti_xO_y(s)} - \Delta H^{Ti_xO_y(g)}), \quad (66)$$

整理得到:

$$\frac{dp_{\max}^{\text{Ti}_x\text{O}_y}}{dT} = -\frac{(\Delta H^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{s})} - \Delta H^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{g})})}{RT^2} \exp\left[\frac{1}{RT} (\Delta H^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{s})} - \Delta H^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{g})}) - \frac{1}{R} (S^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{s})} - S^{\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{g})})\right]. \quad (67)$$

对于两种不同的 Ti-O 化合物, 蒸气压增长速率的比值可以表示为

$$\frac{dp_1}{dT} \bigg/ \frac{dp_2}{dT} = \frac{-\frac{1}{RT^2} (\Delta H_1^{(\text{s})} - \Delta H_1^{(\text{g})}) \exp\left[\frac{1}{RT} (\Delta H_1^{(\text{s})} - \Delta H_1^{(\text{g})}) - \frac{1}{R} (S_1^{(\text{s})} - S_1^{(\text{g})})\right]}{-\frac{1}{RT^2} (\Delta H_2^{(\text{s})} - \Delta H_2^{(\text{g})}) \exp\left[\frac{1}{RT} (\Delta H_2^{(\text{s})} - \Delta H_2^{(\text{g})}) - \frac{1}{R} (S_2^{(\text{s})} - S_2^{(\text{g})})\right]}. \quad (68)$$

整理得:

$$\frac{dp_1}{dT} \bigg/ \frac{dp_2}{dT} = Ae^{[B/(RT)-C]}, \quad (69)$$

$$A = \frac{\Delta H_1^{(\text{s})} - \Delta H_2^{(\text{g})}}{\Delta H_2^{(\text{s})} - \Delta H_2^{(\text{g})}}, \quad (70)$$

$$B = (\Delta H_1^{(\text{s})} - \Delta H_1^{(\text{g})}) - (\Delta H_2^{(\text{s})} - \Delta H_2^{(\text{g})}), \quad (71)$$

$$C = \frac{1}{R} [(S_1^{(\text{s})} - S_1^{(\text{g})}) - (S_2^{(\text{s})} - S_2^{(\text{g})})]. \quad (72)$$

不同氧化物蒸气压增长速率的比值可以用 (69) 式中 Arrhenius 方程形式进行描述, 其中 A , B , C 均为常数, 分别代表焓变之比, 焓变之差以及熵变之差与普适气体常数的比值. 由此得到 Ti/TiO/Ti₂O₃/TiO₂ 的最大蒸气压增长率表达式:

$$\frac{dp_{\text{Ti}}}{dT} = \frac{5.6 \times 10^4}{T^2} \exp\left(-\frac{5.6 \times 10^4}{T} + 16.6\right), \quad (73)$$

$$\frac{dp_{\text{TiO}}}{dT} = \frac{7.0 \times 10^4}{T^2} \exp\left(-\frac{7.0 \times 10^4}{T} + 20.8\right), \quad (74)$$

$$\frac{dp_{\text{Ti}_2\text{O}_3}}{dT} = \frac{9.1 \times 10^4}{T^2} \exp\left(-\frac{9.1 \times 10^4}{T} + 24.9\right), \quad (75)$$

$$\frac{dp_{\text{TiO}_2}}{dT} = \frac{9.5 \times 10^4}{T^2} \exp\left(-\frac{9.5 \times 10^4}{T} + 22.3\right). \quad (76)$$

将 (76) 式计算结果表示在图 12(e) 中, 可见随体系温度升高, 最大蒸气压的增长率服从指数型规律. 温度超过 1700 K 后, Ti 和 TiO 最大蒸气压的增长速率显著高于 Ti₂O₃ 和 TiO₂, 因此 Ti 合金在 1700 K 以上的氧化过程中, 气相 Ti 和 TiO 成为体系氧化物平衡的关键因素. 此外可以得出, 最大蒸气压的大小是关于温度的连续函数, 并不会因为合金或氧化物达到熔点而发生阶跃, 原因在于熔化时的熔化潜热与熵增满足自由能不变的条件. 因此可以通过计算不同温度恒温条件下的蒸气压的平衡数值, 构建存在温度梯度的反应体系中不同位

置氧化物的蒸气压与氧分压的函数关系, 从而反映燃烧组织中的氧化物状态.

燃烧过程与恒温氧化过程相比, 燃烧组织表面到合金内部的温度存在差异, 因此在图 12(a)—(c) 恒温氧化结果的基础上, 考虑体系中温度梯度对氧化物平衡产生的影响, 结合表征结果, 对燃烧组织不同区域设定温度边界条件进行求解. 对于 Ti/TiO/Ti₂O₃/TiO₂ 结构, Ti/TiO 的边界温度条件为 900 K, 即 Ti 开始发生氧化的温度; 由于表征结果证明 Ti₂O₃ 形成于熔凝区结构, 故 TiO/Ti₂O₃ 的边界条件选择为 Ti 的熔点 (~1950 K); Ti₂O₃/TiO₂ 的边界条件选择为 TiO₂ 的熔点, 原因在于表征结果证实 TiO₂ 形成时产生熔体结构. 将上述边界条件代入 (38) 式—(57) 式, 得到燃烧组织各区域边界氧化物形成的临界条件; 在燃烧组织各区域中, 根据区域的温度范围, 能得到各区域内氧化物蒸气压与氧分压对应关系的上下边界, 并在图 12(f) 中以曲线形式近似表示. 结果表明, 燃烧过程相比于恒温氧化过程, 热影响区和熔凝区内具有更宽的氧分压区间, 这与图 5 中燃烧组织中热影响区和熔凝区具有较大尺寸的特征结果相吻合. 由于温度梯度的存在, 熔凝区与热影响区相比是在更高温度条件下达到的平衡状态, 因此熔凝区的平衡蒸气压远超过热影响区的平衡蒸气压. 与恒温氧化条件下 Ti 具有最高蒸气压的现象不同, 燃烧组织中最大蒸气压出现在热影响区/熔凝区界面, TiO 具有最高的蒸气压, 所以 Ti 合金燃烧过程中, TiO 蒸气成为最重要的影响因素. 燃烧条件下高 TiO 蒸气压的形成, 会进一步促进熔凝区内 Ti₂O₃ 和 Ti 疏松组织的形成, 导致合金内层的新鲜表面不断地暴露在氧氛围中, 加速合金的燃烧进程. 此外, 最外侧的 TiO₂ 结构在燃烧状态下处于熔体结构, 在高温下 TiO₂ 不仅本身会形成一定的蒸气压, 还能通过分解为气相 TiO 的形式逸散, 使 TiO₂ 层形成后不断减薄, 因此燃烧条件下形成的 TiO₂ 层对燃烧

组织内层不具备保护作用. 上述燃烧组织的演变过程见图 10(b), (c), 可看出与获得的组织表征结果相吻合. 因此, 燃烧过程中 TiO 高蒸气压的形成, 对 TA29 合金的阻燃性能存在严重的恶化作用.

4 结 论

实验测定 600 °C 高温钛合金的燃烧产物, 揭示燃烧产物的形成机理, Al₂O₃, Ti₂O₃ 和金红石型 TiO₂ 分别在燃烧组织的热影响区/熔凝区界面、熔凝区和燃烧区内形成. Al 元素比 Ti 元素具有更高的扩散速率及与 O 的结合能, 因此 Al₂O₃ 最先形成. 燃烧条件下的 TiO₂ 具有与氧化条件下不同的生成路径, 即通过 Ti₂O₃ 而不是 TiO 中间相形成.

阐明了 600 °C 高温钛合金燃烧组织的演变规律对阻燃性能的影响机制, 合金中 6% 的 Al 元素含量不足以形成连续的 Al₂O₃ 保护层; 熔凝区由 Ti₂O₃ 和 Ti 构成的疏松结构会加速合金的燃烧进程; 燃烧区形成的 TiO₂ 熔体难以对合金起保护作用. 这些燃烧组织的形成不利于 TA29 合金的阻燃性能. 通过自由能和蒸气压计算, 给出 600 °C 高温钛合金燃烧产物的热力学判据, 并发现燃烧组织的演变主要受到 TiO 蒸气压的影响. 当温度达到 1800 K, 接近合金熔点时, 因 TiO 具有最高的蒸气压和增长速率, 熔凝区对应的燃烧组织以气相 TiO 的形式逸散, 形成 Ti₂O₃ 和 Ti 构成的疏松结构; 燃烧区对应位置的 TiO₂ 熔体通过分解为气相 TiO 不断减薄. 计算得到的燃烧组织特征与实验表征结果吻合. 这一计算方法为其他 Ti-Al 系合金的燃烧产物分析提供了理论参考.

参考文献

- [1] Peters M, Kumpfert J, Ward C H, Leyens C 2003 *Adv. Eng. Mater.* **5** 419
- [2] Cai J M, Mi G B, Gao F, Huang H, Cao J X, Huang X, Cao C X 2016 *J. Mater. Eng.* **44** 1 (in Chinese) [蔡建明, 弭光宝, 高帆, 黄浩, 曹京霞, 黄旭, 曹春晓 2016 *材料工程* **44** 1]
- [3] Leyens C, Kocian K, Hausmann J, Kaysser W A 2003 *Aerosp. Sci. Tech.* **7** 201
- [4] Wolf J S, Moyle D D, Pruiitt A B, Bader J H 1976 *J. Electrochem. Soc.* **123** C251
- [5] Joel S, Nathan J, Timothy G 2012 *J. Astm. Int.* **35** 736
- [6] Shafirovich E, Teoh S K, Varma A 2008 *Combust. Flame* **152** 262
- [7] Li X L, Hillel R, Teyssandier F, Chou S J 1992 *Acta Metall.* **40** 3149
- [8] Wagner S, Arpshofen I, Seifert H J *The Binary System Ti-O MSIT* [2023-3-10]
- [9] Leyens C, Peters M, Kaysser W A 1996 *Mater. Sci. Tech.* **15** 1326
- [10] Qu S J, Tang S Q, Feng A H, Feng C, Shen J, Chen D L 2018 *Acta Mater.* **148** 300
- [11] Jiang B B, Wen D H, Wang Q, Che J D, Dong C, Liao P K, Xu F, Sun L X 2019 *J. Mater. Sci. Technol.* **35** 1008
- [12] Luthra K L 1991 *Oxid. Met.* **36** 274
- [13] Wu H H, Trinkle D R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 045504
- [14] Mi G B, Huang X, Cao J X, Wang B, Cao C X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 056103 (in Chinese) [弭光宝, 黄旭, 曹京霞, 王宝, 曹春晓 2016 *物理学报* **65** 056103]
- [15] Kofstad P 1967 *J. L. Com. Met.* **12** 449
- [16] Shang S L, Fang H Z, Wang J 2014 *Corros. Sci.* **83** 94
- [17] Muravyev N V, Monogarov K A, Zhigach A N, Leipunsky U O, Fomenkov I V, Pivkina A N 2018 *Combust. Flame* **191** 109
- [18] Millogo M, Bernard S, Gillard P, Frascati F 2018 *J. Loss Prev. Process Ind.* **56** 254
- [19] Derevyaga M E, Fedorin L 1976 *Combust. Explo. Shock* **12** 493
- [20] Zhao Y Q, Zhou L, Deng J 1999 *Rare Metal. Mat. Eng.* **28** 77
- [21] Rahmel A, Spencer P J 1990 *Oxid. Metal* **35** 53
- [22] Zhang M, Hsieh K, Dekock J, Chang Y A 1992 *Scripta Metal. Mater.* **27** 1361
- [23] Li R, Zhang P, Li X, Zhang C, Zhao J J 2013 *J. Nucl. Mater.* **435** 71
- [24] Liu Z, Welsch G 1988 *Metal. Trans.* **19** 1121
- [25] Scotti L, Mottura A 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 84701
- [26] Perez R A, Nakajima H, Dymant F 2003 *Mater. Trans.* **44** 2
- [27] Shao L, Xie G L, Liu X H, et al. 2022 *Corros. Sci.* **194** 109957
- [28] Mi G B, Huang X, Li P J, Cao J X, Huang X, Cao C X 2012 *T. Nonferr. Metal. Soc.* **22** 2409
- [29] Liang X Y, Mi G B, Li P J, Huang X, Cao C X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 216101 (in Chinese) [梁贤烨, 弭光宝, 李培杰, 黄旭, 曹春晓 2020 *物理学报* **69** 216101]
- [30] Quyang P X, Mi G B, Cao J X, Huang X, He L J, Li P J 2018 *Mater. Today Commun.* **16** 364
- [31] Shao L, Li Z B, Yu J B, Yang G, Zhang C, Zou Y, Huang J F 2021 *Corros. Sci.* **192** 109868
- [32] Shao L, Xie G L, Liu X H, Wu Y, Yu J B, Feng K, Xue W L 2021 *Corros. Sci.* **190** 109641
- [33] Zhao Y Q, Zhou L, Zhu K Y, Qu H L, Wu H 2001 *J. Mater. Sci. Tech.* **17** 677
- [34] Zhao Y Q, Zhou L A, Deng J 1999 *Mater. Sci. Eng. A* **267** 167
- [35] Hu G X, Cai X, Rong Y H 2010 *Fundamentals of Materials Science* (3rd Ed.) (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press) pp392-397 (in Chinese) [胡庚祥, 蔡珣, 戎咏华 2010 *材料科学基础* (第3版) (上海: 上海交通大学出版社) 第392—397页]
- [36] Fischer F D, Bohm H J, Oberaigner E R, Waitz T 2006 *Acta Mater.* **54** 151
- [37] Fischer F D, Svoboda J, Petryk H 2014 *Acta Mater.* **67** 1
- [38] Fischer F D, Svoboda J, Antretter T, Kozeschnik E 2015 *Int. J. Plast.* **64** 164
- [39] Bohm H J, Zickler G A, Fischer F D, Svoboda J 2021 *Mech. Mater.* **155** 103781
- [40] Dehm G, Scheu C, Rühle M, Raj R 1998 *Acta Mater.* **46** 759
- [41] Taniguchi S, Shibata T, Katoh J N 1991 *Mater. Trans.* **32** 151
- [42] Wallace T A, Clark R K, Wiedemann K E, Sankaran S N 1992 *Oxid. Met.* **37** 111
- [43] Shimizu T, Ikubo T, Isobe S 1992 *Mater. Sci. Eng. A* **153** 602
- [44] Tang S L, Li Y F, Wang Y R, Gao Y M, Zheng Q L, Yi D W 2018 *Mater. Chem. Phys.* **213** 538
- [45] Brain I (translated by Cheng N L) 2003 *Thermalchemical Data of Pure Substances* (Beijing: Science Press) pp1672-1698 (in Chinese) [巴伦I 著 (程乃良 译) 2003 *纯物质热化学数据手*

册 (北京: 科学出版社) 第1672—1698页)
[46] Groves W O, Hoch M, Johnston H L 1955 *J. Phys. Chem.* **55**
127

[47] Heideman S A, Reed T B, Gilles P W 1980 *High Temp. Sci.*
12 79
[48] Waldner P, Eriksson G 1999 *Calphad* **23** 189

Evolution and mechanism of combustion microstructure of 600 °C high temperature titanium alloy*

Wu Ming-Yu ¹⁾²⁾# Mi Guang-Bao ²⁾#† Li Pei-Jie ¹⁾ Huang Xu ²⁾

1) (*Tribological Key Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

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

(Received 15 March 2023; revised manuscript received 5 May 2023)

Abstract

Oxides formed in the combustion process significantly affect the flame retardancy of titanium alloys, however, the evolution mechanism and formation mechanism of the combustion products of 600 °C high temperature titanium alloy remain uncertain. Frictional ignition method is employed in this paper to study the combustion behaviors of 600 °C high temperature titanium alloy, and the flame retardancy is evaluated according to the friction time, oxygen content and combustion state. *In-situ* observation of the burning phenomenon at the friction position and morphology after combustion is investigated, and the combustion states can be divided into oxidation stage, ignition stage and extended combustion stage. Further microstructure analysis is conducted subsequently by focus ion beam (FIB) and high resolution transmission electron microscope (HRTEM) to characterize the oxidation products with different valences in different zones of combustion microstructure. Al_2O_3 , Ti_2O_3 and TiO_2 are observed as the main combustion products in the heat-affected zone, melting zone and combustion zone, respectively. Notably, TiO_2 is found to be formed by Ti_2O_3 under the combustion condition, which is different from the TiO_2 transformed from the TiO mesophase under oxidation condition. This results in a lax structure composed of spherical Ti_2O_3 particles and porous Ti matrix in the melting zone. Thermodynamic calculations including Gibbs free energy and decomposition pressure are discussed to explain the evolution mechanisms and formation mechanisms of different oxides. It is revealed that an Al content of 6% is insufficient to form a continuous protective Al_2O_3 layer at the interface of the melting zone and heat affected zone. The difference in reaction path between TiO_2 formed by TiO and by Ti_2O_3 can be ascribed to the formation of gaseous TiO phase. The sharp increase of TiO vapor pressure at about 1800 K reduces the stability of titanium oxide, thus causing the as-formed TiO to evaporate rapidly and forcing titanium to transform into TiO_2 via a more stable phase, Ti_2O_3 . The formation of the porous structure composed of Ti_2O_3 and Ti at the melting zone provides a path for the rapid internal diffusion of oxygen, which severely deteriorates the oxygen prevention capability of as-formed oxide layers. Besides, the TiO_2 synthesized from Ti-O melt in the combustion zone can hardly protect the inner structure. Therefore, the flame retardancy of 600 °C high-temperature titanium alloy is far from satisfactory.

Keywords: 600 °C high temperature titanium alloy, combustion microstructure, combustion mechanism, thermodynamic calculation

PACS: 61.82.Bg, 64.75.Lm, 82.60.Cx, 47.70.Pq

DOI: 10.7498/aps.72.20230396

* Project supported by the “Ye Qisun” Science Fund Project of National Natural Science Foundation of China (Grant No. U2141222) and the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. J2019-VIII-0003-0165).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: guangbao.mi@biam.ac.cn



600 °C 高温钛合金燃烧组织演变及机理

吴明宇 弭光宝 李培杰 黄旭

Evolution and mechanism of combustion microstructure of 600 °C high temperature titanium alloy

Wu Ming-Yu Mi Guang-Bao Li Pei-Jie Huang Xu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 166102 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230396

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230396>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钛合金高温摩擦着火理论研究

Theoretical study on ignition of titanium alloy under high temperature friction condition

物理学报. 2020, 69(21): 216101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200304>

Landau–Devonshire理论探究不同类型铁电材料的电卡效应

Investigation into electrocaloric effect of different types of ferroelectric materials by Landau–Devonshire theory

物理学报. 2020, 69(21): 217801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201195>

基于混合飞秒/皮秒相干反斯托克斯拉曼散射的动态高温燃烧场温度测量

Thermometry in dynamic and high-temperature combustion field based on hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering

物理学报. 2021, 70(21): 214203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211144>

基于飞秒激光成丝测量燃烧场温度

Temperature measurement in combustion flow field with femtosecond laser-induced filament

物理学报. 2020, 69(23): 234207 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200939>

双温度氩–氮等离子体热力学和输运性质计算

Calculation of two-temperature thermodynamic and transport properties of argon–nitrogen plasma

物理学报. 2021, 70(8): 085201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202040>

基于改进模拟退火算法的非均匀燃烧场分布重建

Distribution reconstruction of non-uniform combustion field based on improved simulated annealing algorithm

物理学报. 2021, 70(13): 134205 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202124>