

近 α 型高温钛合金起燃机理*吴明宇^{1)2)#} 弭光宝^{2)†} 李培杰¹⁾

1) (清华大学, 新材料国际研发中心, 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)

(2024 年 1 月 2 日收到; 2024 年 1 月 30 日收到修改稿)

采用激光氧浓度实验方法, 研究激光功率和氧浓度对近 α 型高温钛合金 (TA19 合金) 燃烧状态的影响, 发现合金的起燃温度随激光功率和氧浓度的增加而降低, 在 200—325 W 的激光功率以及 21%—60% 的氧体积浓度条件下, TA19 合金的起燃温度为 1527—1595 °C, 低于合金熔点. 通过组织表征揭示保护性氧化层的失效形式, 并结合氧化层应力失效模型分析起燃机理: 1520 °C 以上 TiO 的高蒸气压特性导致表层 TiO_2 下方形成孔隙缺陷, 加速 TiO_2 层的热应力失效; 且起燃时需要同时满足临界温度条件和瞬时温度变化率条件. 在此基础上, 将保护性氧化层失效机理与能量方程结合以构建起燃模型; 根据实验数据拟合计算得到 TA19 合金在起燃阶段的反应激活能约为 280 kJ/mol, 并得出起燃温度随激光功率和氧浓度变化的函数关系为 $1.2 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-280000}{RT_{\text{ig}}}\right) c^{\frac{1}{2}} + 0.52P_L - 315 = 0$. 该结果对航空发动机复杂气流条件下的阻燃性能研究及其他类型钛合金的起燃温度预测提供理论参考.

关键词: 近 α 型高温钛合金, 保护性氧化层, 起燃温度, 起燃机理**PACS:** 61.82.Bg, 64.75.Lm, 82.60.Cx, 47.70.Pq**DOI:** 10.7498/aps.73.20240003

1 引言

近 α 型高温钛合金是一类 Al 元素质量分数约为 6% 的固溶型钛合金, 在 500—600 °C 下具有良好的热稳定性和高温力学性能, 是制备航空发动机机匣、叶盘、叶片等关键结构件的重要材料^[1,2]. 然而, 囿于钛及其合金具有高氧化热和低导热性等性质, 当发动机中发生异常摩擦时, 在高温、高速、高压的气流条件下, 钛合金易于发生“钛火”事故, 存在严重的安全隐患^[3]. 随着未来航空发动机朝着高推重比的方向不断发展, 合金的服役温度进一步提升, 发动机部件的设计间隙不断降低, “钛火”问题的重要性日益突出. 但由于“钛火”起燃快、持续时

间短, 钛合金的燃烧机理一直是困扰研究者的世界性难题之一.

钛合金燃烧的发展过程可以分为未燃、起燃和扩展燃烧三个阶段. 其中起燃阶段是在外源能量输入影响下升温速率极高的强迫着火现象; 扩展燃烧阶段是受熔体运动和燃烧热共同影响的自维持过程. 关于钛合金起燃机理的研究, 主要存在两个关键性问题: 保护性氧化层的失效机理以及围绕起燃温度构建的起燃模型.

研究普遍认为, 保护性氧化层的失效是合金发生起燃的直接原因, 导致合金元素与氧的反应由扩散机制转变为氧吸附或蒸发机制. 然而, 关于钛合金起燃过程中保护性氧化层的失效形式, 目前仍存在较大争议. 实验研究已经发现, 近 α 型高温钛合

* 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

金中质量分数 6% 的 Al 元素含量不足以形成连续氧化层, 其氧化及燃烧机理主要取决于表层 TiO_2 的形成与失效^[4-10]. 早期研究中 Rozenband 与 Vaganova^[11] 认为钛颗粒的起燃与 TiO_2 层的应力破裂直接相关; 但近年来弭等计算发现 TiO_2 层的生长应力并不是钛颗粒起燃的主导因素^[12]; Shafirovich 等^[13] 认为 Ti-O 体系的气相平衡可能是纯钛燃烧的重要影响机制, 且 TiO 蒸气是气相平衡中的主要组分. 在我们之前的研究中, 通过燃烧组织表征发现近 α 型高温钛合金起燃阶段会因形成 TiO 气相导致表面 TiO_2 氧化层下方形成多孔结构^[14]. 然而, 关于 TiO 气相对 TiO_2 保护性氧化层失效的贡献程度, 目前尚未见研究进行报道.

在钛合金的起燃模型研究方面, 能量方程的基本形式已被广泛研究, 其难点在于起燃阶段反应放热速率的计算^[15-17]. NASA 等开展的研究工作中, 将近 α 型高温钛合金燃烧温度 ($>1800\text{ K}$) 代入实验测定的氧化阶段 (1300 K) 左右的反应热函数, 但计算得出的燃烧程度与激光着火实验的结果存在较大偏差^[18]. 这说明钛合金的起燃过程不能直接沿用氧化过程的反应热函数. 囿于钛合金起燃阶段持续时间短、温度变化速率极高, 反应放热速率难以通过实验直接测定, 通过揭示保护性氧化层的失效机理, 得出激活能、升温速率、起燃温度等关键性物理量的特征规律, 对钛合金的起燃模型研究具有重要意义.

因此, 本文以近 α 型高温钛合金为对象, 从以下四个方面开展研究工作. 首先, 通过激光氧浓度方法研究合金的起燃行为, 实验得出合金起燃温度随外源能量输入及氧体积分数的变化规律. 其次, 通过燃烧组织表征揭示合金起燃阶段保护性氧化层的失效形式. 随后, 对保护性氧化层的失效机理进行热力学分析. 最后, 将保护性氧化层失效机理与能量方程建立联系, 用于起燃温度计算模型的构建, 得出起燃温度、能量输入和氧体积分数的函数关系.

2 实验材料与方法

选用的近 α 型高温钛合金牌号为 TA19 合金, 名义成分为 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (质量分数, %). 采用激光氧浓度实验方法及专用装置^[19] 实现合金的点燃, 该方法的优势在于: 激光法能够对外源能

量输入进行准确控制, 便于研究燃烧过程中的能量关系; 改变氧体积分数是钛合金燃烧研究的常用方法, 能够在地面实验中加速钛合金达到不同的燃烧状态, 其工作装置原理如图 1(a) 所示. 实验开始前, 通过线切割、铣、磨等方法将制备合金加工为 $70\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的试样片, 将其固定于设备夹具上, 保证激光光束位置与试样片边缘重合. 激光器启动前, 将氧气与空气按照体积比例混合, 使试样片处于预设氧体积分数的气流环境中, 通入混合气体 1 min 使试样片处于稳定的气流环境中, 随后打开激光发生器对合金进行点燃. 本实验中采用的激光功率范围为 $200\text{--}325\text{ W}$, 激光功率设置间隔为 25 W , 激光照射时间为 5 s . 混合气流中氧体积分范围 $21\%\text{--}60\%$, 气压恒定为 1 atm ($1\text{ atm} = 1.01 \times 10^5\text{ Pa}$), 气体流速为恒定值, 约为 33 m/s . 燃烧实验过程中使燃烧区域自由扩展, 直至燃烧边界不再增加或试样发生烧穿, 随后停止通入气体, 使实验在低氧氛围下自然冷却. 每组“激光功率-氧体积分”实验条件下至少重复 3 次实验以降低误差.

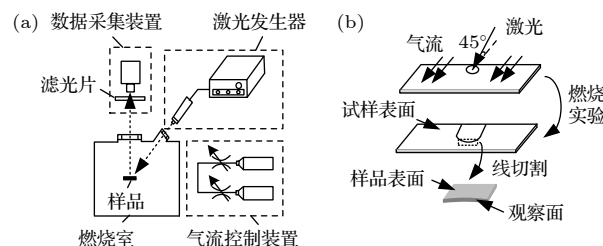


图 1 (a) 激光着火装置; (b) SEM 样品制备方法示意图
Fig. 1. Schematic diagram of (a) laser ignition equipment and (b) preparation method of samples for SEM observation.

为判断实验参数与燃烧状态的对应关系, 本研究中主要采用以下三种方法: 1) 在宏观燃烧形貌的基础上, 统计燃烧区域的长度及面积, 用于初步评价燃烧发生及自维持的能力; 2) 采用超高温红外测温仪对燃烧过程中的温度进行测量, 确定合金的起燃温度及扩展燃烧阶段熔体的温度, 主要用于判断合金的起燃边界; 3) 通过高速摄像机对燃烧过程中熔体的形成与运动规律进行原位观察, 主要用于判断合金的扩展燃烧边界.

红外测温仪的采样频率为 60 Hz , 接收波长为 $780\text{--}1080\text{ nm}$. 用于引燃试样的激光发生器产生的红外激光波长为 $(1080 \pm 10)\text{ nm}$, 为避免合金试

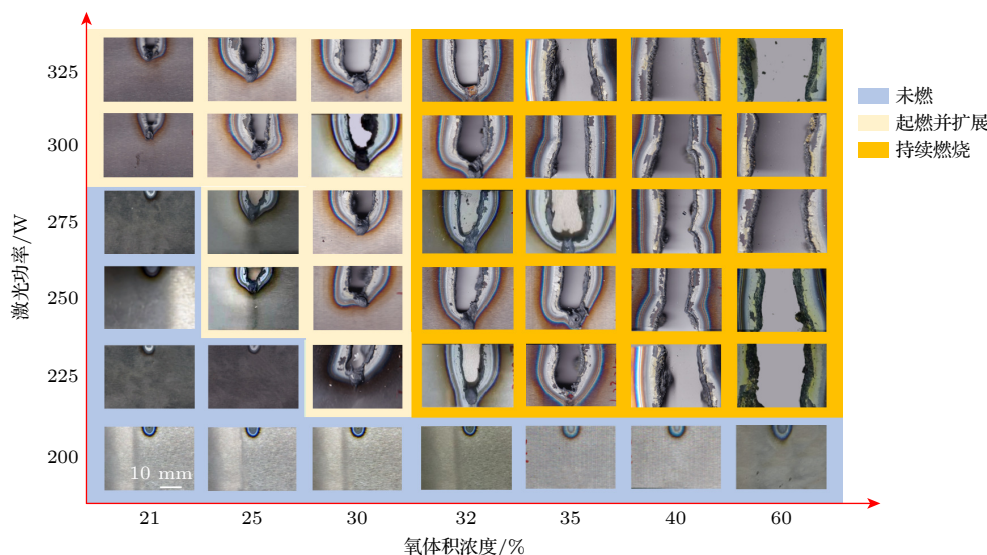


图2 不同激光功率和氧体积浓度下, TA19 合金的宏观燃烧形貌

Fig. 2. Macro morphology of TA19 alloy burned at different laser powers and oxygen volume contents.

样表面反射的激光光束对红外测温结果造成影响, 在红外测温仪的镜头处添加带通范围为 780—1000 nm 的滤光片. 合金燃烧过程中发射的光束经滤光片后发生衰减, 导致红外测温仪的测量结果偏低, 因此在滤光片吸收曲线的基础上进行修正, 计算得到的真实温度约为红外测温结果的 1.05 倍. 下文中出现的测温结果, 均是考虑滤光片衰减后的温度修正值. 高速摄像机的采集频率为 750 Hz, 能够在 10^{-3} s 的时间尺度内记录不同时刻熔体前沿的位置.

为研究保护性氧化层的失效机理, 对不同燃烧状态试样的燃烧组织进行表征, 按照图 1(b) 的样品制备方法, 通过扫描电子显微镜 (SEM, SEM 3100CIQTEK), 能谱仪 (EDS) 对燃烧产物的种类、分布以及形貌特征进行分析.

3 结果与讨论

3.1 实验结果

在激光氧浓度实验中, 随激光功率和氧体积浓度发生变化, TA19 呈现不同的燃烧状态. 图 2 以氧体积浓度为横坐标, 激光功率为纵坐标, 对部分实验参数下 TA19 合金的典型宏观燃烧形貌进行描述. 燃烧形貌拍摄视角如图 3 所示, 试样长度方向与直面横向平行, 激光照射位点为试样上边缘的中心位置, 气流方向沿纸面纵向. 燃烧区域面积的定义, 既包括燃烧中心的反应熔化区域, 也包含在熔体高温作用下发生氧化的区域.

通过图 2 可以发现, 在 200 W 的激光功率下, 烧蚀面积几乎不随氧体积浓度增加而改变, 烧蚀区域与入射激光光斑尺寸相同, 说明合金未发生燃烧. 在 225 W 激光功率且氧体积浓度低于 25%、以及 250—275 W 且氧体积浓度为 21% 的条件下, 试样也具有相似的燃烧形貌. 对于具有这一类燃烧形貌的 TA19 合金, 初步将其判断为未燃状态. 当氧体积浓度或激光功率略有增加, 如图 2 中在 300—325 W 激光功率和 21% 氧体积浓度下, 以及 250—275 W 和 25% 氧体积浓度下, 燃烧边界以激光光斑为中心, 向气流方向以及垂直气流方向均发生小幅度的移动, 说明试样已经发生燃烧, 但随后迅速熄灭. 在 225—275 W 激光功率下, 当氧体积浓度增加至 30%, 以及在 300—325 W 激光功率下, 当氧体积浓度增加至 25% 后, 燃烧区域尺寸显著增加, 说明此时的燃烧已具有一定维持的能力, 但仍不足以使试样烧穿, 因此在图 2 中采用“起燃并扩展”对这一类型的燃烧状态进行描述. 当激光功率

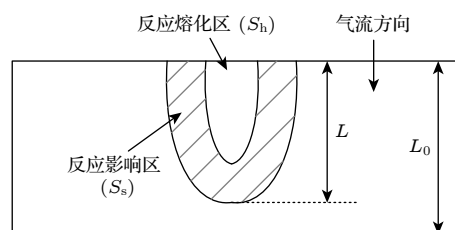


图3 TA19 合金试样燃烧形貌示意图

Fig. 3. Schematic diagram of the burning morphology of TA19 alloy.

在 225—325 W 范围内, 氧体积浓度达到 32% 以后, 燃烧区域在气流方向上达到试样边缘, 样品发生烧穿, 对于本研究中所选用尺寸的 TA19 合金样品, 定义该状态持续燃烧状态。

由于图 2 中只列出部分实验参数下的典型形貌, 为体现出本实验激光功率为 200—325 W、及氧体积浓度为 21%—60% 范围内所有的实验数据结果, 以及保证结果的可重复性, 通过统计燃烧长度 (burning length, BL) 和燃烧面积 (burning area, BA) 的方式, 在图 4 中对 TA19 合金燃烧的发生及

持续能力进行描述. 燃烧长度和燃烧面积两项参数的定义如图 3 所示. 其中燃烧长度的定义为

$$BL = L/L_0, \quad (1)$$

L 是试样激光照射侧边缘到燃烧区域最远端的直线距离, L_0 是试样的宽度, 大小为 30 mm. 燃烧面积的定义为反应熔化区面积 S_h 和反应影响区域面积 S_s 的总和与试样面积 S_0 的比值,

$$BA = (S_h + S_s)/S_0, \quad (2)$$

其中 S_0 的大小为 2100 mm².

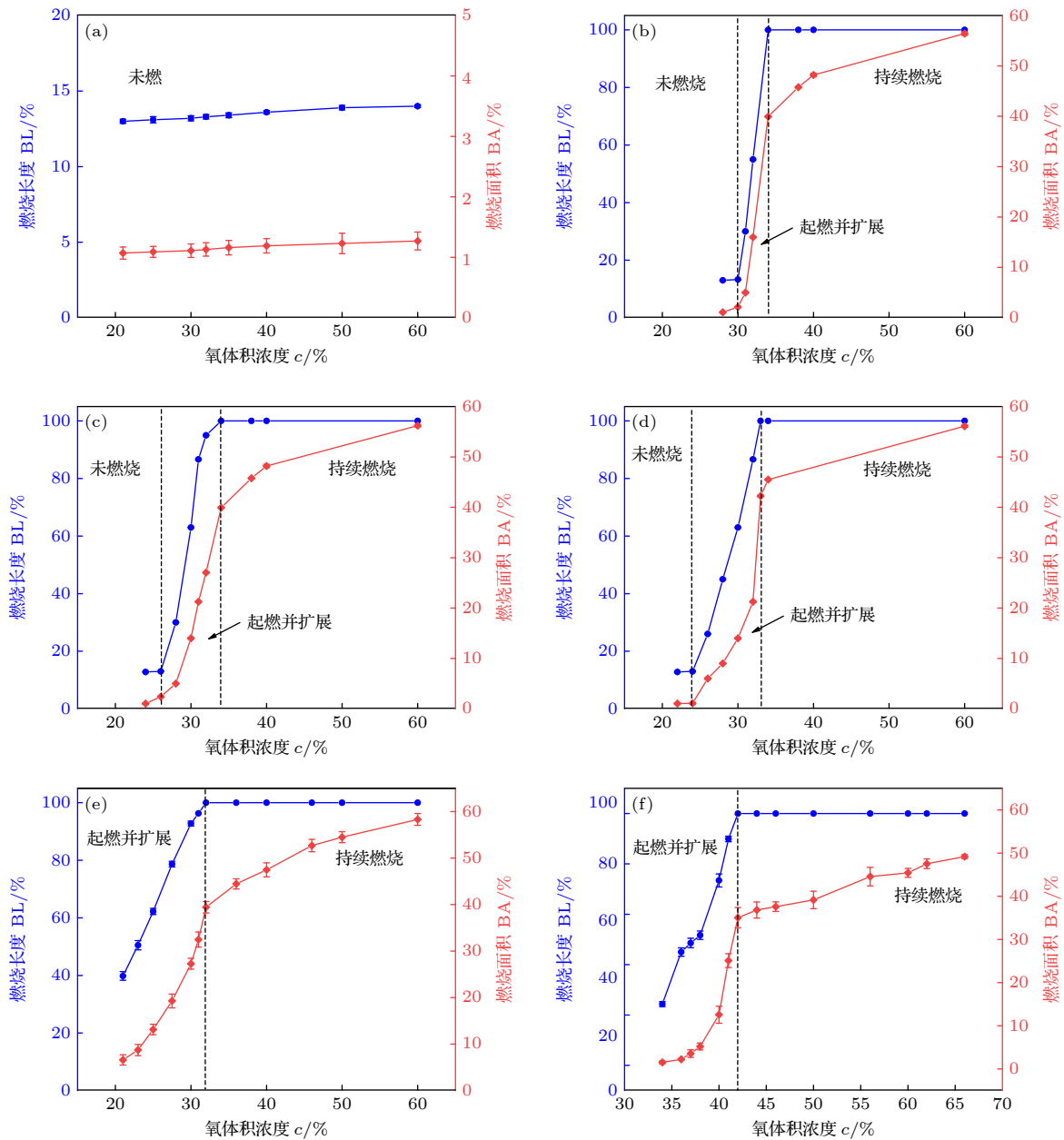


图 4 BL 及 BA 随激光功率和氧浓度的变化规律 (a) 200 W; (b) 225 W; (c) 250 W; (d) 275 W; (e) 300 W; (f) 325 W

Fig. 4. The variation law of BL and BA with laser power and oxygen concentration: (a) 200 W; (b) 225 W; (c) 250 W; (d) 275 W; (e) 300 W; (f) 325 W.

根据图 4, 200 W 激光功率下, 增加氧浓度后烧蚀区域尺寸始终与激光光斑照射面积相同, 即 TA19 合金均未发生起燃. 在 225—275 W 的激光功率范围内, 随着氧体积浓度由 21% 增加至 60%, 燃烧区域不断扩大, 合金燃烧状态由未燃烧依次转变为起燃、扩展燃烧以及持续燃烧. 由图 4(b)—(e) 可以看出, 随着激光功率和氧体积浓度的逐渐增加, 燃烧面积 BA 存在明显的突跃点, 结合图 2 中的宏观燃烧形貌得出, 该转变点对应于合金由未燃向起燃及扩展燃烧的转变. 因此, 从宏观燃烧形貌分析的角度, 将该转折点定义为未燃和起燃的边界. 持续燃烧是扩展燃烧的特殊情况, 燃烧进程能够稳定地自维持, 在本研究中特指能够满足试样发生烧穿的情况, 即持续燃烧边界定义为 $BL=100\%$. 在 300—325 W 的激光功率条件下, 不存在未燃状态的样品, 表明即使在空气的氧体积浓度下, 只要外源能量输入达到临界值, 足以使 TA19 合金发生起燃.

在宏观燃烧形貌的基础上, 通过红外测温仪研

究 TA19 合金燃烧过程不同阶段的温度变化规律, 对未燃和起燃的边界进行判定; 采用高速摄像机观察燃烧过程中熔体的形成与运动状态, 对扩展燃烧的边界进行分析. 图 5 是激光功率为 250 W、氧体积浓度为 21% 条件下 TA19 合金的温度变化规律, 能够反映出未燃烧 TA19 合金的温度特征. 其中图 5(a) 是试样温度分布随时间变化的对应规律, 方形框线为试样的示意位置, 激光照射开始时刻记为零点. 图 5(c) 是试样最高温度随时间的变化规律, 可以发现, 对于未燃烧的 TA19 合金, 在 0.5 s 后温度相对稳定, 其最高温度始终不超过 1540 °C. 其宏观燃烧形貌与图 3 中的未燃烧状态相对应. 此外, 图 5(b) 的高速摄像结果表明, 激光烧蚀过程中, 未发生燃烧的 TA19 合金也未发生熔化.

图 6 是激光功率为 300 W、氧体积浓度为 21% 条件下 TA19 合金的温度变化规律, 能够反映出发生起燃及扩展燃烧、但火焰迅速熄灭的 TA19 合金的温度特征. 其中, 图 6(a) 是起燃前后的温度分布变化, 可以发现合金在 1.03 s 后温度迅速上升,

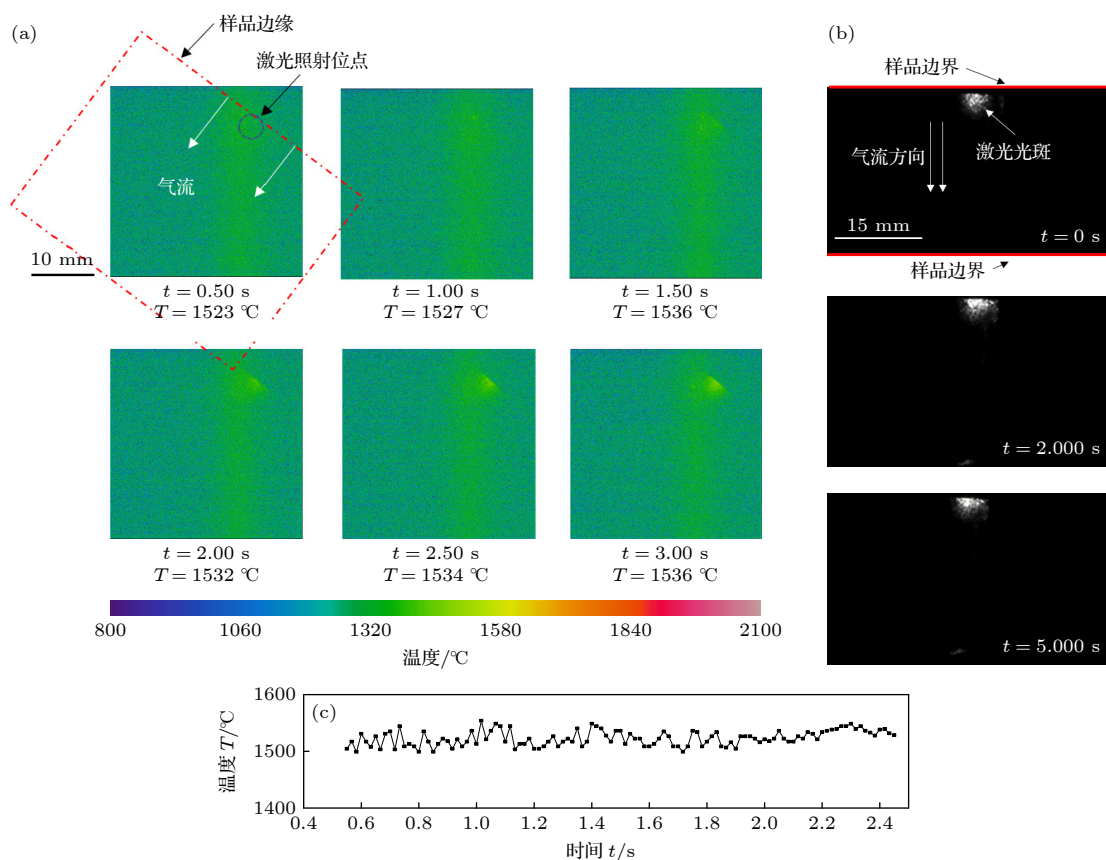


图 5 未燃烧 TA19 合金的温度及熔体特征 (a) 温度分布随时间的变化关系; (b) 熔体形成规律随时间的变化关系; (c) 试样最高温度随时间的变化规律

Fig. 5. The temperature and melt characteristics of unburnt TA19 alloy: (a) The relationship between temperature distribution and time; (b) the relationship between the formation of melt and time; (c) the variation of the highest temperature with time.

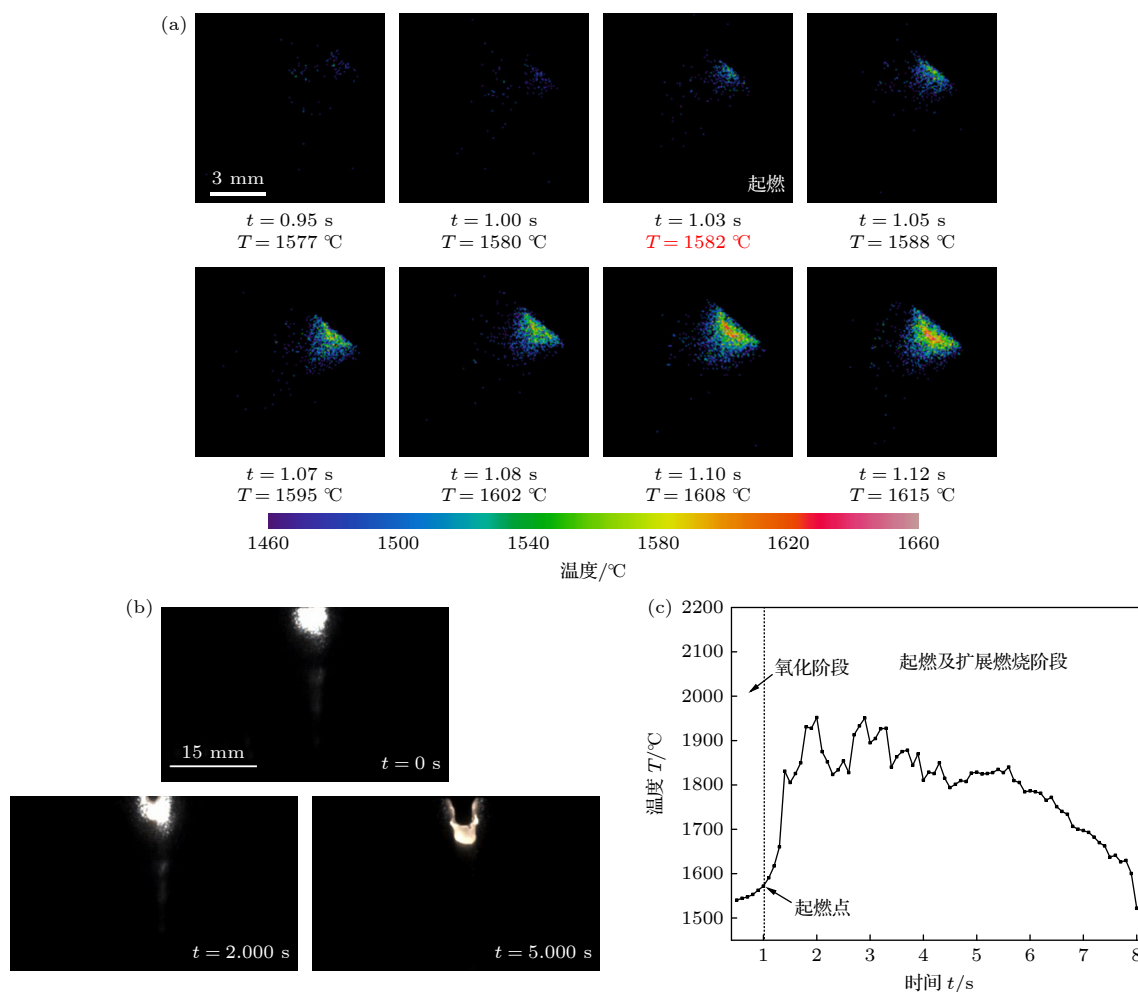


图6 起燃并扩展 TA19 合金的温度及熔体特征 (a) 起燃前后的温度分布随时间的变化关系; (b) 熔体形成规律随时间的变化关系; (c) 试样最高温度随时间的变化规律

Fig. 6. The temperature and melt characteristics of TA19 alloy with ignition and extended combustion: (a) The relationship between temperature distribution and time; (b) the relationship between the formation of melt and time; (c) the variation of the highest temperature with time.

表明合金发生起燃. 根据图 6(b), 时间达到 2 s 左右, 合金温度达到约 $1950\text{ }^{\circ}\text{C}$, 熔体出现明显的运动, 表明合金进入扩展燃烧阶段. 在熔体的运动过程中, 熔体最高可达约 $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 但随后温度迅速下降, 表明燃烧结束. 其宏观燃烧组织形貌与图 3 中的起燃及扩展状态相对应.

图 7 是激光功率为 300 W、氧体积浓度为 34% 条件下 TA19 合金的温度变化规律, 能够反映出持续燃烧 TA19 合金的温度特征. 合金在达到 $1570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时发生起燃, 随后合金熔化形成熔体, 熔体在气流作用下运动, 燃烧区域不断扩展. 温度达到 $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 合金由起燃阶段向扩展燃烧阶段转变, 扩展燃烧阶段温度在 $1900\text{--}2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间波动, 表明合金处于相对稳定的持续燃烧状态.

通过图 5—图 7 的比较可以发现, 根据宏观燃

烧形貌判断的燃烧阶段与温度特征、熔体形成及运动特征间存在良好的对应关系. 未燃烧的 TA19 合金燃烧区域尺寸与激光照射面积相同, 其最高温度未达到起燃温度, 燃烧过程中未形成熔体. 发生起燃并部分扩展的 TA19 合金, 其燃烧区域尺寸超过激光光斑面积, 达到起燃阶段后, 熔体形成并开始运动, 温度继续升高至 $1950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 熔体温度维持稳定数秒后冷却, 燃烧结束. 能够发生持续燃烧的 TA19 合金, 在起燃阶段后, 熔体温度能够进一步提升至 $2100\text{--}2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 随后熔体在气流作用的持续运动过程中温度维持在 $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右.

综合上述燃烧状态的分析方法, 得到如图 8 所示的 TA19 合金临界燃烧曲线, 黑色曲线和红色曲线分别代表 TA19 合金恰好发生起燃和持续燃烧的临界曲线. 由图 8 可以看出, 当外源能量输入低

于临界值, 即激光功率低于 200 W 时, TA19 合金不能发生燃烧. 激光功率超过 225 W 后, 起燃边界具有曲线规律, 即起燃边界受到激光功率和氧浓度

的共同影响. 激光功率由 225 W 增加至 300 W, 发生起燃的临界氧体积浓度由 32% 降低至 21%. 持续燃烧的曲线基本呈直线规律, 即激光功率超过

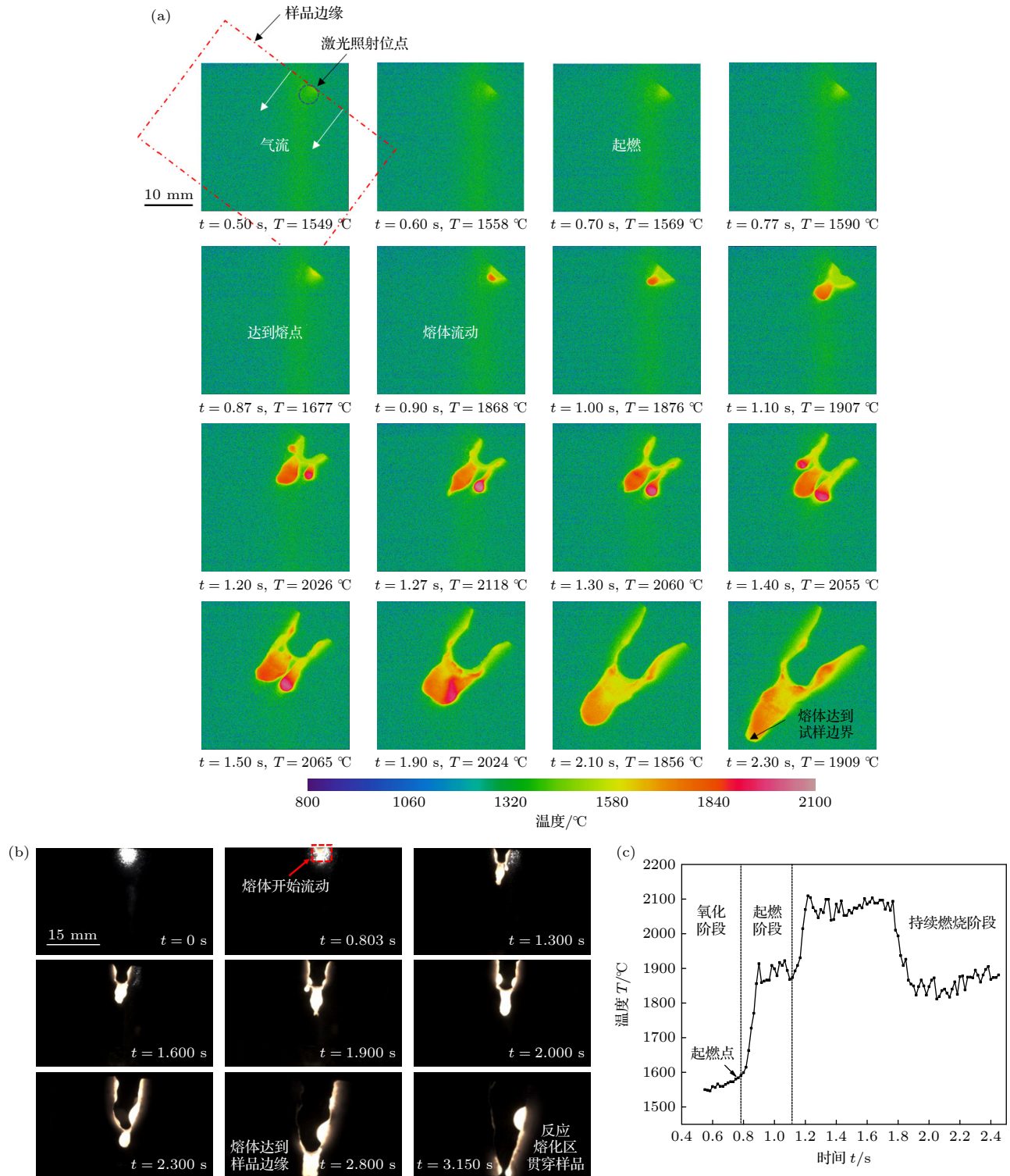


图 7 持续燃烧 TA19 合金的温度特征 (a) 温度分布随时间的变化关系; (b) 熔体形成规律随时间的变化关系; (c) 试样最高温度随时间的变化规律

Fig. 7. The temperature and melt characteristics of TA19 alloy with sustained burning: (a) The relationship between temperature distribution and time; (b) the relationship between the formation of melt and time; (c) the variation of the highest temperature with time.

225 W 后, 持续燃烧的临界氧体积浓度始终为 32%. 这表明 TA19 是否发生持续燃烧几乎完全取决于氧体积浓度.

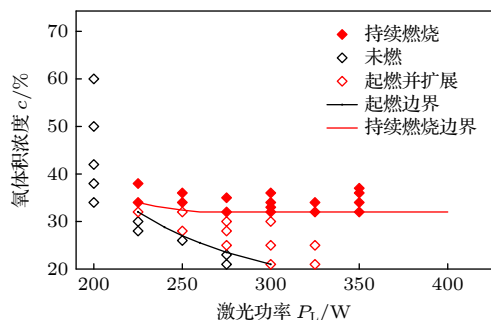


图 8 TA19 合金的临界燃烧曲线

Fig. 8. Critical burning curves of TA19 alloy.

研究过程中还发现, 合金的起燃温度随着激光功率和氧浓度的变化而发生改变. 采用红外测温仪对激光功率为 200—325 W 以及氧体积浓度为 21%—60% 条件下的起燃温度进行测定, 并将实验测量结果绘制为图 9 的起燃温度-激光功率-氧浓度关系图. 可以看出, 起燃温度随激光功率和氧体积浓度的增加而降低, 且起燃温度对激光功率, 特别是 275 W 以下的激光功率变化更为敏感. 在实验参数的范围内, TA19 合金的起燃温度为 1527—1595 °C, 而 TA19 合金的熔点为 1588—1715 °C^[20], 这说明 TA19 合金的起燃温度低于 TA19 合金的熔点.

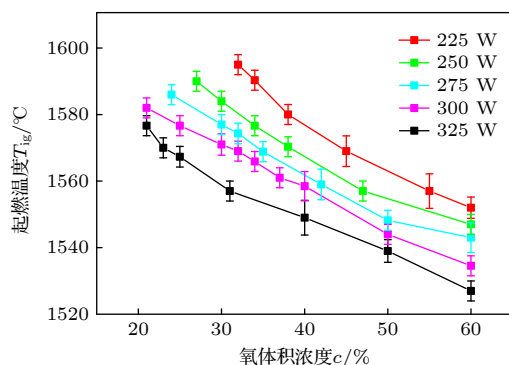


图 9 起燃温度随激光功率和氧体积浓度变化的实验测量结果

Fig. 9. Experimental results of ignition temperature varied with laser power and oxygen concentration.

3.2 燃烧组织表征分析

在上述燃烧实验的基础上, 对未燃烧和发生起燃的 TA19 合金进行组织表征, 分析 TA19 合金在

氧化阶段和起燃阶段的反应规律, 揭示保护性氧化层失效形式.

未发生燃烧 TA19 合金的显微组织 SEM 表征结果如图 10 所示. 从合金内部到激光照射表面, 存在三种不同形貌的组织结构, 依次以位置 1—3 进行标记. 位置 1 处的组织呈 α 相, EDS 结果表面其主要元素组成 (原子数含量) 为 Ti(81.3%), Al(11.1%), O(4.2%), 与合金成分 (Ti-10.6Al-0.8Sn-2.1Zr-1.0Mo, 原子数含量, %) 接近, 表明该位置的组织为合金基体. 位置 2 处的组织仍为 α 相, 但晶粒尺寸增加; 主要元素组成 (原子数含量) 为 Ti(74.0%), Al(10.9%), O(12.1%), 即 O 原子分数含量略高于基体, 但仍低于 O 在 α -Ti 中的最大固溶度 (原子数含量约为 33%), 说明这一位置受激光以及燃烧热的影响晶粒发生生长, 但氧化物尚未析出. 位置 3 处的组织呈厚度约 2 μm 的薄层结构, 其主要元素组成 (原子数含量) 为 Ti(31.2%), Al(4.5%), O(64.3%), 与 TiO_2 相接近, 说明 TA19 合金在氧化阶段的反应产物为连续的 TiO_2 薄层.

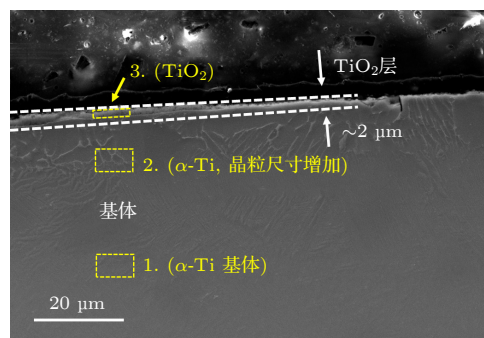


图 10 未发生燃烧 TA19 合金显微组织的 SEM 观察结果

Fig. 10. SEM observation of the unburnt TA19 alloy microstructure.

图 11(a) 是在 300 W 激光功率和 21% 氧体积浓度条件下, TA19 合金起燃组织在 SEM 下的整体形貌, 燃烧组织中不同位置元素组成的 EDS 测量结果在表 1 中列出. 根据形貌特征和元素含量的差异, 将起燃组织依次划分为基体区、热影响区、熔凝区和燃烧区.

基体区 (位置 1) 的氧原子数含量约为 4.8%, 远低于 O 在 α -Ti 相中的最大固溶度. 热影响区 (位置 2) 呈晶粒尺寸增加的 α 相组织, 其 O 元素原子数含量为 14%, 较基体区域内有所增加, 但仍低于 O 在 α -Ti 相中的固溶度, 说明热影响区内 O 元素仍以固溶态形式存在, 氧化物尚未析出.

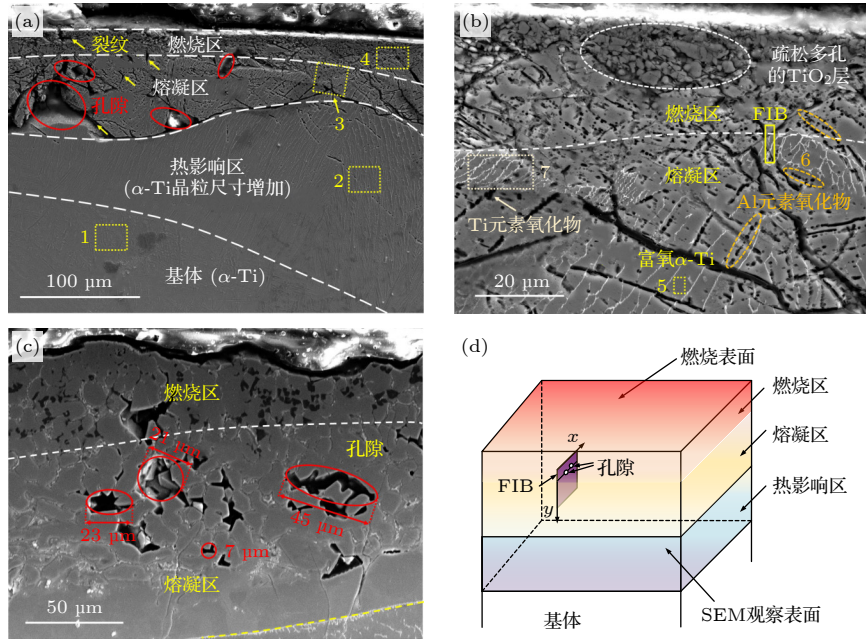


图 11 TA19 合金起燃组织的 SEM 形貌 (a) 300 W 激光功率和 21% 氧体积浓度条件形成的起燃组织整体形貌; (b) 图 (a) 熔凝区放大形貌; (c) 300 W 激光功率和 25% 氧体积浓度条件形成的起燃组织形貌; (d) FIB 取样位置示意图

Fig. 11. SEM microstructure of ignited TA19 alloy: (a) Overall microstructure formed under 300 W laser power and 21% oxygen volume concentration; (b) enlarged view of Figure (a); (c) microstructure formed under 300 W laser power and 25% oxygen volume concentration; (d) schematic diagram of FIB sampling location.

表 1 TA19 合金起燃组织的元素分布

Table 1. Element distribution in the ignited TA19 alloy.

元素原子数含量/%	位置1	位置2	位置3	位置4	位置5	位置6	位置7
Ti	80.5	70.2	42.7	32.7	59.8	8.3	42.5
Al	10.3	8.9	18.2	2.2	5.4	29.2	1.2
Zr	2.1	3.2	0.7	0.7	0.3	0.2	0.2
Mo	1.2	1.5	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
Sn	1.1	2.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
O	4.8	14.1	38.1	64.1	34.0	59.6	55.6

熔凝区和燃烧区的形貌及元素组成与基体和热影响区存在明显差异. 如图 11(a), 燃烧区和熔凝区内存在大量的孔隙和裂纹缺陷, 氧化层呈疏松多孔结构. 位置 3 代表的熔凝区主要由 Ti(原子数含量为 43%), Al(原子数含量为 18%) 和 O(原子数含量为 38%) 构成, 超过 O 在 α -Ti 相中的固溶度, 说明这一区域内可能已经形成 Ti 或 Al 的氧化物. 位置 4 代表的燃烧区主要由 Ti(原子数含量为 43%) 和 O(原子数含量为 56%) 组成, 表明燃烧区产物主要为 TiO_2 .

图 11(b) 是熔凝区和燃烧区的放大形貌, 如位置 5—7 所示, 可以发现熔凝区内形成三种不同的相. 其中, 熔凝区主要由位置 5 代表的母相构成, 其元素组成 (元素原子数含量) 主要为 Ti(60%),

Al(5%) 和 O(34%), 与 O 在 α -Ti 相中的最大固溶度相近, 说明母相为 O 在 α -Ti 中的饱和固溶体. 位置 6 处代表的带状析出相, 由一系列直径低于 $1\ \mu\text{m}$ 的球状富 Al 析出相构成; 位置 7 处的析出相中, Ti, O 的原子比约为 1:1.3, 说明起燃组织中可能形成了中间价态氧化物.

值得注意的是, 燃烧区中的 TiO_2 层呈现明显的疏松多孔结构. 与图 10 中形成的连续 TiO_2 层相比, 图 11(b) 起燃组织中表面 TiO_2 层破裂形成大量直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下的细小颗粒, 颗粒之间存在直接为数微米至数十微米的孔隙. 这一现象普遍存在于 TA19 合金的起燃组织中, 例如图 11(c) 是 300 W 激光功率和 25% 氧体积浓度条件的起燃组织, 在熔凝区和燃烧区界面处同样形成大量直径

在 5—60 μm 的孔隙缺陷。

为分析孔隙缺陷的形成原因, 采用 FIB 对熔凝区/燃烧区界面的显微组织进行提取. FIB 取样位置在图 11(b) 中进行标记, 取样方向如图 11(d) 所示, 即通过离子束减薄的方式, 垂直于 SEM 观察面在燃烧组织内部进行取样. 这种采样方式的目的在于, 能够排除 SEM 样品制备工艺形成的表面缺陷的干扰, 确定合金内部是否普遍形成了孔隙结构, 以及孔隙形成与氧化物演变的关系.

FIB 减薄后的组织如图 12(a) 所示, 其 x, y 方向与图 11(d) 中的 x, y 方向一致. 由图 12(a) 可以发现, 燃烧区和熔凝区界面处形成明显的内部孔隙. 根据图 12(b) 的暗场像、以及图 12(d)—(f) 的 Al, Ti, O 元素分布的 STEM 分析结果, 判断出燃烧区/熔凝区界面处共存在 4 种不同物相, 依次在图 12(b) 和图 12(c) 中以位置 1—4 进行标记. 根据图 12(g)—(j) 的 SAED 结果得出位置 1—4 分别对应 TiO_2 、富 O 的 $\alpha\text{-Ti}$ 相、 Al_2O_3 相和 Ti_2O_3 相. 这些相分别

与图 11 中位置 4—7 的相对应, 其中 Al_2O_3 相的生成含量极低, 不足以形成连续氧化层. 因此 TA19 合金在起燃阶段中, 主要是 Ti 与 O 元素通过 Ti_2O_3 中间相形成 TiO_2 . 在我们之前的研究中, 通过热力学计算对这一反应的机理进行了分析, 发现孔隙结构的形成与燃烧条件下 TiO 气相的高蒸气压特性相关, TiO 气相迅速形成和逸散导致孔隙缺陷形成, 从而造成燃烧组织中残余 Ti_2O_3 和 TiO_2 相 [14].

3.3 保护性氧化层失效机理分析

根据上述组织表征分析, 如图 10 和图 11, TA19 合金由氧化阶段向起燃阶段发展的过程中, 表面的保护性 TiO_2 层发生明显的开裂; 而在图 12 中, TiO_2 层下方形成大量的孔隙缺陷. 这些孔隙缺陷是否是导致保护性 TiO_2 层开裂失效的主要原因, 需要通过以下的保护性氧化层失效机理进行分析.

在组织表征的基础上, 归纳得出 TA19 合金起燃过程中保护性 TiO_2 层的失效形式模型, 结果如

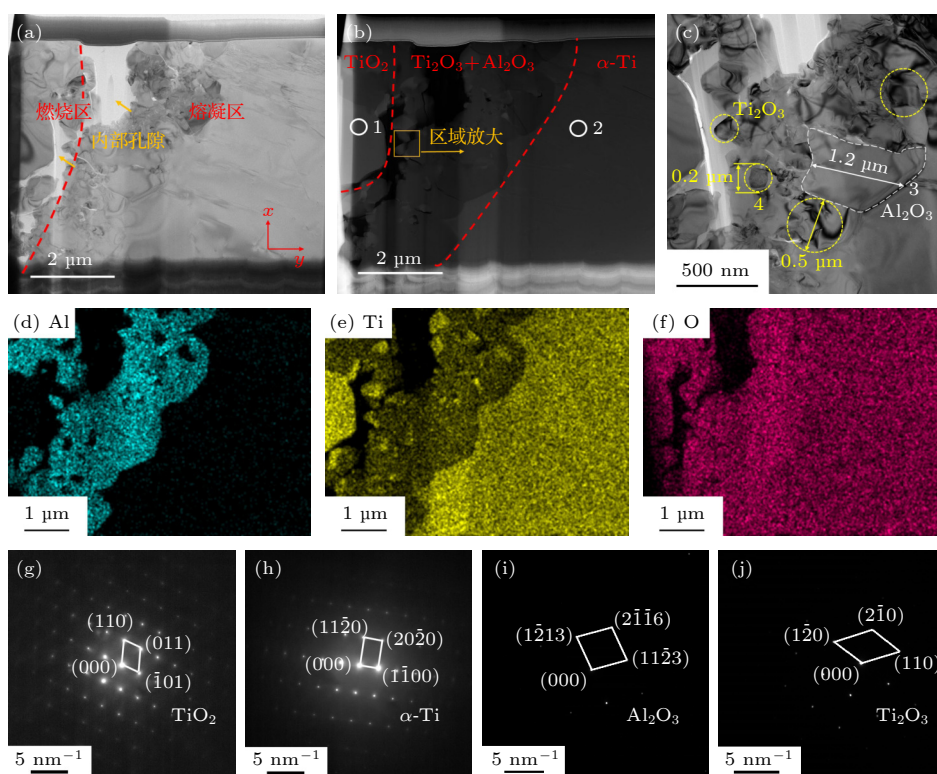


图 12 TA19 合金起燃组织燃烧区/熔凝区界面的 TEM 表征结果 (a) 明场像; (b) 暗场像; (c) $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合区域放大图像; (d) Al 元素分布; (e) Ti 元素分布; (f) O 元素分布; (g) 位置 1 的 SAED 结果; (h) 位置 2 的 SAED 结果; (i) 位置 3 的 SAED 结果; (j) 位置 4 的 SAED 结果

Fig. 12. TEM characterization results of the combustion zone/melting zone interface of ignited TA19 alloy: (a) Bright field image; (b) dark field image; (c) enlarged view of $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ mixed region; (d) Al element distribution; (e) Ti element distribution; (f) O element distribution; (g) SAED pattern at position 1; (h) SAED pattern at position 2; (i) SAED pattern at position 3; (j) SAED pattern at position 4.

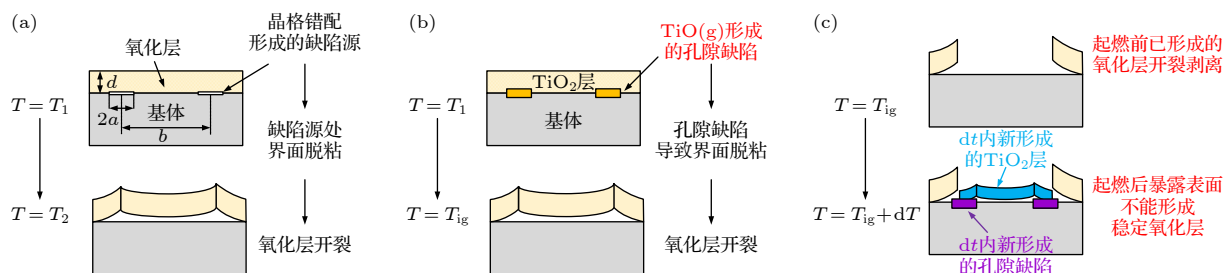


图 13 钛合金起燃过程的保护性氧化层应力失效模型 (a) Evans 和 Lobb^[21,22] 提出的基本模型; (b) 起燃前形成的氧化层在孔隙缺陷影响下发生开裂; (c) 起燃后新形成的氧化层不能保持结构稳定

Fig. 13. Stress failure model of oxide layer during the ignition of titanium alloy: (a) Basic model proposed by Evans and Lobb^[21,22]; (b) the oxide layer formed before ignition cracks under the influence of pore defects; (c) the newly formed oxide layer after ignition cannot maintain stability.

图 13 所示. 其中, 图 13(a) 是 Evans 和 Lobb^[21,22] 提出的金属氧化过程氧化层应力失效的一般模型, 以此作为基本理论参考, 在图 13(b) 和图 13(c) 中针对 TA19 合金的起燃过程进行模型修正.

由于燃烧过程伴随急剧的温度变化, 且持续时间极短, 因此氧化层中的应力主要来源于热膨胀系数差异和温升导致的热应力, 氧化层内部的生长应力相对可以忽略^[12]. 热应力的计算可以由图 13(a) 根据 Evans 和 Lobb^[21,22] 提出的氧化层应力失效模型进行计算. 由于氧化物和基体的界面结合强度低于 TiO_2 层本身强度, 因此裂纹首先在界面处形成, 在较低温度 T_1 下形成的氧化物与基体间因晶格错配形成缺陷源, 因基体和氧化层热膨胀系数存在差异, 随温度增加, 氧化层和基体间的应力逐渐增加, 在较高温度 T_2 下界面发生脱粘, 进而导致氧化层发生开裂和剥离. 使界面发生脱粘所需的最小温度变化可以采用 (3) 式进行描述^[21,22]:

$$\Delta T = \frac{4}{3(1+v)} \frac{d^2}{a^2} \frac{1}{\Delta\alpha}, \quad (3)$$

其中 ΔT 为温度变化; v 为泊松比; d 为 TiO_2 氧化层厚度; a 为缺陷半径; $\Delta\alpha$ 为氧化层与基体热膨胀系数之差.

在 TA19 合金的起燃过程中, 表面的氧化层不能保持稳定, 具体体现在以下两个方面: 首先, 合金在进入起燃阶段前已经形成的氧化层发生破裂和剥离, 使合金的新鲜表面暴露于氧氛围中; 其次, 新鲜表面暴露于富氧环境中, 新形成的氧化层不能稳定存在迅速破裂. 图 13(b) 和图 13(c) 中对这两种情形分别进行讨论.

首先对起燃前已形成氧化层的稳定性进行分析. 如图 13(b) 所示, 孔隙缺陷形成并达到一定尺

寸后, 会导致表面 TiO_2 层与下方组织脱粘, 加速 TiO_2 层的开裂失效. 为分析孔隙缺陷在 TiO_2 层的开裂失效中的贡献, 分别在不考虑和考虑脱粘的情况下, 对表面 TiO_2 层应力破坏所需的温度变化进行计算. 反映在 (3) 式中, 即不考虑孔隙缺陷的脱粘作用时, 热膨胀系数差 $\Delta\alpha = |\alpha_{\text{Ti}} - \alpha_{\text{TiO}_2}| \approx 4 \times 10^{-7}/\text{K}$; 考虑孔隙缺陷的脱粘作用时, $\Delta\alpha \approx \alpha_{\text{TiO}_2} \approx 9 \times 10^{-6}/\text{K}$. (3) 式中其他物理量的取值方法如下. 忽略温度对 TiO_2 泊松比 v 的影响, v 取为固定值 0.3. TiO_2 层厚度 d 取为合金氧化阶段形成的 TiO_2 层厚度, 通过图 10 测量得出, 其大小约为 $2 \mu\text{m}$. 对于金属材料, 缺陷半径 a 的取值一般范围在 $10\text{--}100 \mu\text{m}$ ^[21-23]. 对于本研究中的 TA19 合金, 以起燃组织 (如图 11) 中孔隙缺陷尺寸的测量结果作为缺陷半径. 图 14 列出了 TA19 合金孔隙缺陷半径测量的结果, 测量时在 5 个不同的起燃组织样品中测量 50 组数据, 得到缺陷半径的平均值约为 $30 \mu\text{m}$. 代入 (3) 式计算得出, 在不考虑孔隙缺陷的

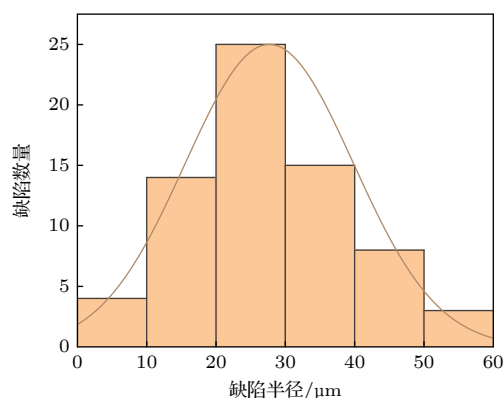


图 14 发生起燃 TA19 合金的缺陷尺寸统计图

Fig. 14. Statistical chart of defect size of ignited TA19 alloy.

脱粘作用情况下, 使 TiO_2 层破裂的最小温升 $\Delta T \approx 3.5 \times 10^4$ °C, 远高于合金的起燃温度. 考虑孔隙缺陷的脱粘作用情况下, 使 TiO_2 层破裂的最小温升 $\Delta T \approx 1500$ °C, 与环境温度与起燃温度的差值较为接近, 表明 TiO 气相形成的孔隙缺陷是导致 TiO_2 层的应力破裂的重要促进因素.

TiO 气相形成的孔隙缺陷尺寸与材料、温度、气流环境均存在关联, 尽管目前尚未有研究给出上述因素间的明确函数关系, 但在 Cr, Si 等易于形成挥发性氧化物的氧化过程中, 一般认为蒸气压达到 10^{-3} 量级时对于最外层保护性氧化层存在灾难性影响^[24], 将其代入 TiO 气相的最大蒸气压计算公式^[14]

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

求解得出对应温度约为 1520 °C, 低于合金熔点, 且接近实验测定的起燃温度. 由此可以得出, TiO 蒸气压在 1520 °C 以上对表面 TiO_2 层的稳定存在重要影响, 极可能是近 α 型高温钛合金起燃的诱发因素.

随后对起燃后新形成氧化层的稳定性进行分析. 如图 13(c) 所示, 暴露于富氧环境下的新鲜表面, 在不停地形成新的氧化层. 同时在 TiO 蒸气压影响下, 新氧化层下方又在形成新的孔隙缺陷. 与图 13(b) 的计算过程相似, 仍可以根据 (3) 式对新氧化层的应力破坏条件进行计算. 当合金温度达到起燃温度 T_{ig} 后, 经历短暂的时间 dt , 燃烧区域的温度 dT 变化为

$$\Delta T = \beta dt, \quad (5)$$

式中, β 为瞬时温度变化率, 单位为 °C/s.

由于起燃后的反应为氧吸附机制所主导, 因此反应速率遵循抛物线规律, 新形成氧化层的厚度 d 可以表示为^[17]

$$d = \tau dt (c/c_0)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

其中 τ 为与材料有关的常数; c 为反应环境的氧浓度; c_0 为空气中的氧浓度.

考虑到反应界面的氧扩散是垂直于界面的一维扩散, 故将新形成孔隙区域假定为圆柱状, 底面半径为 a , 孔隙高度 h 与孔隙体积 V 之间的关系为

$$V = \pi a^2 h, \quad (7)$$

其中一般将孔隙高度 h 视为与材料相关的常数^[21-23].

孔隙区域 TiO 物质的量 n 表示为

$$n = V/V_m, \quad (8)$$

其中 V_m 为 TiO 的摩尔体积. 由于孔隙区域因 TiO 蒸发形成, 故有^[24]

$$n = f(c)f(P)f(v_g)pdt, \quad (9)$$

其中 $f(c)$, $f(P)$, $f(v_g)$ 分别是与环境氧浓度 c 、环境压力 P 、环境气体流速 v_g 有关的函数; p 是 TiO 的最大蒸气压; $f(c)$ 与燃烧表面氧元素气相扩散的浓度梯度相关, 根据 Fick 定率:

$$f(c) = k_0 \Delta c = \left(\frac{c}{c_0} - \frac{c_{\text{TiO-O}_2}}{c_0} \right) \approx k_0 \frac{c}{c_0}, \quad (10)$$

式中, k_0 为与扩散系数相关的常数; Δc 是氧的浓度梯度; $c_{\text{TiO-O}_2}$ 是缺陷处的氧分压, 根据我们之前的研究结果^[14], 其大小约为 10^{-7} Pa 量级, 远小于空气中的氧浓度, 因此 $f(c)$ 近似正比于环境氛围的氧体积浓度 c .

根据 (4) 式, TiO 的最大蒸气压 p 为

$$p = 9.7 \times 10^8 e^{-\frac{6.9 \times 10^4}{T_{\text{ig}} + dT}}. \quad (11)$$

对 (11) 式进行泰勒展开得

$$p = 9.7 \times 10^8 e^{-\frac{6.9 \times 10^4}{T_{\text{ig}}}} - 9.7 \times 10^8 e^{-\frac{6.9 \times 10^4}{T_{\text{ig}}}} \times \frac{6.9 \times 10^4}{T_{\text{ig}}^2} dT. \quad (12)$$

本研究实验测得的 T_{ig} 范围为 1527—1595 °C, 代入 (12) 式得

$$p = 9.7 \times 10^8 e^{-\frac{6.9 \times 10^4}{T_{\text{ig}}}} - 5 \times 10^{-10} dT \approx p_{\text{ig}}, \quad (13)$$

式中, p_{ig} 为起燃温度下的最大蒸气压, 且 dT 温度范围内蒸气压变化并不显著, p 可近似为常值. 由 (3) 式—(13) 式得

$$\beta = \frac{4\pi h \tau^2}{3v\Delta\alpha V_m k_0 p_{\text{ig}}} \frac{1}{f(P)f(v_g)}, \quad (14)$$

即起燃点的瞬时温度变化率与环境参量间应满足 (14) 式的函数关系. 特别地, 由于本研究中所所有的着火实验均在恒定的气流压强 ($P = 1.01 \times 10^5$ Pa) 和气流速度 ($v_g = 33$ m/s) 条件下进行, 因此根据 (14) 式, 起燃温度下的瞬时温度变化率 β 近似为常数. 为验证这一推论, 在红外测温仪测定的升温曲线的基础上得出在起燃点的瞬时温度变化率. 表 2 列出了激光功率为 225—325 W, 氧体积浓度为 21%—60% 范围内 TA19 合金在起燃点瞬时温

度变化率的部分测量结果, 其数值近乎恒定为 300 °C/s. 这表明在气流压强和气体流速固定的实验条件下, 对于固定的钛合金材料, 起燃点瞬时温度变化率近似为常数.

表 2 TA19 合金起燃点瞬时温度变化率的实验测量值
Table 2. Measured results of instantaneous temperature change rate of TA19 alloy at ignition temperature.

激光功率 P_L /W	氧浓度 c /%	起燃点瞬时温度变化率/(°C·s ⁻¹)
225	34	305
225	38	305
250	32	300
250	34	300
250	38	310
275	32	300
275	35	325
300	25	330
300	30	310
300	32	295
300	34	305
300	40	295
300	50	300
300	60	300
325	21	330
325	60	320

本部分内容通过对保护性氧化层机理失效机理的研究得出下列结论: TiO 气相形成的孔隙缺陷是导致 TA19 合金表面 TiO₂ 层失效的重要因素, 这一机制受到 TiO 蒸气压控制, 在 1520 °C 以上作用显著, 这解释了合金起燃温度略低于合金熔点的现象. 此外, 起燃时不仅需要满足这一临界温度条件, 还应当满足瞬时温度变化率的临界条件. 对于每种固定的钛合金, 起燃点的瞬时温度变化率是与环境气压、气体流速有关的常量; 反应体系的产热和散热条件必须使温度变化率达到这一临界条件, 合金才能发生起燃.

3.4 起燃温度计算模型

上述讨论在保护性氧化层失效机理的基础上, 得出了起燃时的温度条件和起燃点的瞬时温度变化率条件, 本部分内容将其作为起燃的临界条件, 代入钛合金起燃的基本能量方程, 用于构建钛合金的起燃温度计算模型.

钛合金起燃过程中温度与能量的平衡关系

遵循 (15) 式的能量方程, 即反应区域内的温升项 $\rho c V \beta$, 与单位时间内的外源能量输入 \dot{Q}_{in} 、燃烧热 \dot{Q}_b 、辐射散热 \dot{Q}_r 、对流散热 \dot{Q}_c 、以及热传导项 \dot{Q}_t 之间存在函数关系^[18]

$$\rho c_m V_r \beta = \dot{Q}_{in} + \dot{Q}_b - \dot{Q}_r - \dot{Q}_c - \dot{Q}_t, \quad (15)$$

式中, ρ 为材料密度, 单位为 kg/m³; c_m 为材料比热容, 单位为 J·kg⁻¹·°C⁻¹; V_r 为反应区域的体积, 单位为 m³; β 为瞬时温度变化率, 单位为 °C/s.

在对模型进一步计算前, 首先对反应区域的界定以及温度分布采取如下假设: 激光照射区域为直径 (5.5±0.5) mm 的圆形光斑. 由于试样薄板厚度仅为 2 mm, 毕渥数接近于 0, 因此假定沿板的厚度方向, 合金温度与表面温度相等. 在板面平面内, 关于钛合金传热的计算和仿真结果已经表明^[15], 囿于钛合金导热系数较低, 在外源能量输入开始后的 15 s 内, 热量几乎完全集中于能量输入区域, 区域外的合金温度远低于区域内. 而在本研究中, 激光开始照射至合金发生起燃的时间间隔不超过 2 s, 因此可以近似地将反应区域与激光照射区域等同, 忽略区域以外的反应放热和散热作用. 为简便计算, 假定激光能量在区域内均匀分布, 反应区域内各处温度相等.

以上述假定为基础, (15) 式中的反应区域体积为

$$V_r = S d_0 = \pi r^2 d_0, \quad (16)$$

式中, S 为激光光斑面积; r 为激光光斑半径, 取为平均值 5.5 mm; d_0 为试样片厚度, 数值为 2 mm. 外源能量输入可表示为

$$\dot{Q}_{in} = P = \eta P_L, \quad (17)$$

式中, P 和 P_L 分别是材料的激光吸收功率和激光功率, 单位为 W; η 为激光吸收率, 通过红外分光光度计测量得出 TA19 合金试样对本实验采用的 1080 nm 激光的吸收率为 0.52.

由于起燃时反应机理为氧吸附机制, 故单位时间内的反应热为^[17]

$$\dot{Q}_b = 2 S d_0 \Delta G \left(\frac{c}{c_0} \right)^{\frac{1}{2}} k \exp \left(\frac{-E}{RT} \right), \quad (18)$$

式中, 修正系数 2 代表试样上下表面同时与氧发生反应; ΔG 为反应的摩尔自由能变化; c 和 c_0 分别为气流和空气的氧浓度; k 为包含指前因子的常数项; E 为反应激活能; R 为普适气体常数, 大小为

8.31 J·mol⁻¹·K⁻¹; T 为反应温度.

热辐射项可表示为

$$\dot{Q}_r = 2S\sigma\varepsilon(T^4 - T_e^4), \quad (19)$$

σ 为斯托克斯常数, 大小为 $5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$; ε 为表面反射率, 红外分光光度计测量结果为 0.48; T_e 为气流温度, 本实验中气流温度约为 25 °C.

热对流项可表示为

$$\dot{Q}_c = 2S\alpha(T - T_e), \quad (20)$$

式中, α 为对流换热系数, 单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 其大小与气流参数有关^[25]:

$$\alpha = Nu\lambda/d_s, \quad (21)$$

式中, d_s 为实验舱直径, 大小为 0.25 m; λ 为空气的导热系数, 忽略温度对其大小的影响, 取为 $0.025 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Nu 为努塞尔数.

实验舱体内的雷诺数 Re 为, 可表示为

$$Re = \rho_g v_g d_s / \eta_g, \quad (22)$$

式中, ρ_g 为气体密度, 在起燃温度附近, 其大小约为 1.29 kg/m^3 ; v_g 为气体流速, 其数值为 33 m/s; η_g 为气体黏度, 数值为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 计算得出 $Re \approx 5.9 \times 10^5$, 为湍流条件. 因此对于薄板模型的湍流条件, Nu 可进一步表示为^[15]

$$Nu = 0.023Re^{0.8}Pr^{0.4}, \quad (23)$$

式中, Pr 为普朗特数, 取为 0.724. 根据上述参数对起燃温度 1527—1595 °C 下的热辐射项和热对流项进行估算. \dot{Q}_r 的范围为 14.3—16.1 W; 而 \dot{Q}_c 的范围为 4.3—4.5 W. 根据傅里叶定律及仿真研究估计的热传导项 \dot{Q}_t 远低于这一结果^[15-18], 故在研究起燃问题时可以忽略 \dot{Q}_t , 当达到着火温度 T_{ig} 时, (15) 式转变为

$$\rho c_m V_r \beta = \eta P_L + 2Sd_0 \Delta G \left(\frac{c}{c_0} \right)^{\frac{1}{2}} k \exp \left(\frac{-E}{RT_{ig}} \right) - 2S\sigma\varepsilon(T_{ig}^4 - T_e^4) - 2S\alpha(T_{ig} - T_e). \quad (24)$$

(24) 式表明, 在每组确定的 (P_L, c) 条件下, T_{ig} 存在确定的解析解. 当两组 (P_{L1}, c_1) 和 (P_{L2}, c_2) 条件下的 T_{ig} 恰好相等时, 可以得出:

$$\rho c_m V_r (\beta_1 - \beta_2) = \eta (P_{L1} - P_{L2}) + 2Sd_0 \Delta G \left[\left(\frac{c_1}{c_0} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{c_2}{c_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right] k \exp \left(\frac{-E}{RT_{ig}} \right). \quad (25)$$

前文中对保护性氧化性保护层失效机理的讨

论得出, 恰好达到起燃温度时的瞬时温度变化率相等, 即 $\beta_1 = \beta_2$. 因此, 当起燃温度固定时, P_L 和 c 遵循 (26) 式的函数关系, 且 M 和 K 均为常数.

$$Mc^{\frac{1}{2}} + \eta P_L + K = 0, \quad (26)$$

$$M = 2Sd_0 \left(\frac{1}{c_0} \right)^{\frac{1}{2}} k \Delta G \exp \left(\frac{-E}{RT_{ig}} \right), \quad (27)$$

$$K = -2S\sigma\varepsilon(T_{ig}^4 - T_e^4) - 2S\alpha(T_{ig} - T_e) - \rho c_m V_r \beta. \quad (28)$$

在 (26) 式—(28) 式函数关系的基础上, 对本研究实验测定的起燃温度、氧浓度、激光功率的对应关系进行拟合. 图 15 中以数据点的形式列出了起燃温度为 1560, 1570 及 1580 °C 时的部分实验结果, 其中横轴为氧浓度的平方 $c^{0.5}$; 左轴为激光器的输入功率 P_L , 右轴为考虑材料激光吸收率后的实际激光吸收功率 P . 可以发现, P_L 与 $c^{0.5}$ 之间存在良好的线性关系, 证明 (16) 式的函数形式能够较好地描述 TA19 合金起燃温度与激光功率和氧浓度的对应关系.

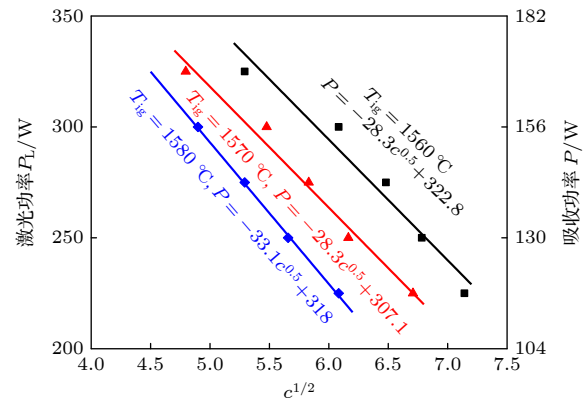


图 15 激光功率、氧体积浓度和起燃温度的部分实验结果与拟合关系

Fig. 15. Partial experimental results and fitting relationships of laser power, oxygen volume concentration, and ignition temperature.

根据 (25) 式和 (26) 式, 任意两个不同的起燃温度 T_{ig1} 和 T_{ig2} 对应两组不同的 P - c 拟合直线, 直线斜率分别为 $-M_1$ 和 $-M_2$, 起燃过程的特征物理量激活能 E 可以通过 (29) 式求出:

$$\frac{M_1}{M_2} = \exp \left[\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T_{ig1}} - \frac{1}{T_{ig2}} \right) \right]. \quad (29)$$

类似于图 15 的分析方法, 对激光功率在 200—325 W 以及氧体积浓度 21%—60 % 范围内约 40 组起燃温度实验结果进行拟合分析, 最终确定起燃反应激活能为 $E = (280 \pm 20) \text{ kJ/mol}$, 并以

$E = 280 \text{ kJ/mol}$ 求出与 M 相关的常系数项为 $2(1/c_0)^{\frac{1}{2}} \times k S d_0 \Delta G = 1.2 \times 10^{10}$.

对于拟合得到的起燃过程的反应激活能, 在图 16 中与研究报道的其他温度下的氧化激活能数据进行比较, 以验证结果的准确性. 研究发现, TA19 合金在 1100°C 左右发生剧烈氧化的反应活化能约为 400 kJ/mol , 接近 TiO_2 的生长活化能与 $\alpha\text{-Ti}$ 生长活化能之和 [26,27]. 这是因为发生剧烈氧化时的反应机制主要是氧通过表层 TiO_2 的固相扩散, 且由于氧是钛的 α 稳定元素, 在扩散时会使 TiO_2 下方因超过 α/β 相变温度形成的 $\beta\text{-Ti}$ 再度转变为 $\alpha\text{-Ti}$, 因此这一阶段下的反应活化能由 TiO_2 和 $\alpha\text{-Ti}$ 的生长活化能共同构成. 对于本研究关注的起燃过程, 反应激活能与 TiO_2 的生长活化能相接近, 而不包含 Ti 的生长活化能. 这表明在起燃过程中氧几乎不经历固相扩散过程, 即在合金表面直接形成 TiO_2 , 符合氧吸附机制的反应规律, 证明拟合得出的起燃反应激活能具有准确性.

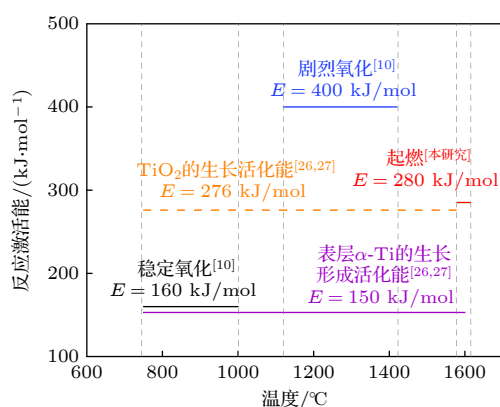


图 16 TA19 合金起燃与氧化过程反应活化能的比较
Fig. 16. Comparison of activation energies for the ignition and oxidation processes of TA19 alloy.

由此, 得出在本研究实验的气流压力和流速条件下起燃温度随激光功率和氧体积分数的函数关系:

$$1.2 \times 10^{10} e^{\frac{-280000}{RT_{\text{ig}}}} c^{\frac{1}{2}} + 0.52 P_L - 315 = 0. \quad (30)$$

根据 (30) 式可以求出极端实验条件下的起燃温度, 如在 $P_L = 400 \text{ W}$, $c = 100\%$ 条件下, $T_{\text{ig}} = 1340^\circ\text{C}$; 而 $P_L = 500 \text{ W}$, $c = 100\%$ 条件下, T_{ig} 会进一步降低至 1290°C . 这一研究方法还可以推广到其他钛合金体系的起燃温度预测. 在后续研究中, 通过研究氧体积分率、气体流速和气体压强等

气流参数作用规律之间的联系, 有望实现复杂气流压力和流速条件下起燃温度的预测, 进而对合金在航空发动机实际服役条件工况下的阻燃性能研究提供理论基础.

4 结 论

1) 实验测定 TA19 合金临界燃烧曲线, 发现合金起燃温度随激光功率和氧浓度升高而降低, 在 $200\text{—}325 \text{ W}$ 的激光功率以及 $21\%\text{—}60\%$ 的氧体积分率条件下, 起燃温度为 $1527\text{—}1595^\circ\text{C}$, 低于合金的熔点.

2) 揭示起燃阶段的保护性氧化层失效机理, 需要同时满足温度条件和瞬时温度变化率条件: 常压条件下, 温度达到 1520°C 以上时, TiO 气相形成能力显著增加, 为表层 TiO_2 的应力破裂提供缺陷; 在固定的气流条件下起燃点的瞬时温度变化率近似为常数, 在本研究的 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 33 m/s 的气流条件下该值约为 300°C/s .

3) 建立起燃温度计算模型, 结合实验结果得到 TA19 合金的起燃温度计算公式为 $1.2 \times 10^{10} e^{\frac{-280000}{RT_{\text{ig}}}} c^{\frac{1}{2}} + 0.52 P_L - 315 = 0$. 这一计算方法可以对其他类型钛合金及复杂气流条件下的起燃温度研究提供理论参考.

参考文献

- [1] Mi G B, Tan Y, Chen H, Li P J, Zhang X J 2024 *J. Aeronaut. Mater.* **44** 15 (in Chinese) [弭光宝, 谭勇, 陈航, 李培杰, 张学军 2024 航空材料学报 **44** 15]
- [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
- [3] Leyens C, Kocian K, Hausmann J, Kaysser W A 2003 *Aerosp. Sci. Technol.* **7** 201
- [4] Wolf J S, Moyle D D, Pruitt A B, Bader J H 1976 *J. Electrochem. Soc.* **123** C251
- [5] Leyens C, Peters M, Kaysser W A 1996 *Mater. Sci. Technol.* **15** 1326
- [6] Mi G B, Huang X, Li P J, Cao J X, Huang X, Cao C X 2012 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **22** 2409
- [7] Zhao Y Q, Zhou L, Deng J 1999 *Rare Met. Mater. Eng.* **28** 77
- [8] 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]
- [9] Shao L, Xie G L, Liu X H, Wu Y, Tan Q, Xie L, Xin S W, Hao F, Yu J B, Xue W L, Feng K 2022 *Corros. Sci.* **194** 109957
- [10] Ouyang P X, Mi G B, Cao J X, Huang X, He L J, Li P J 2018 *Mater. Today Commun.* **16** 364
- [11] Rozenband V I, Vaganova N I 1992 *Combust. Flame* **88** 113
- [12] Mi G B, Huang X, Cao J X, Cao C X 2012 *J. Aeronaut.*

- Mater.* **32** 25 (in Chinese) [弭光宝, 黄旭, 曹京霞, 曹春晓 2012 *航空材料学报* **32** 25]
- [13] Shafirovich E, Teoh S K, Varma A 2008 *Combust. Flame* **152** 262
- [14] Wu M Y, Mi G B, Li P J, Huang X 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 166102 (in Chinese) [吴明宇, 弭光宝, 李培杰, 黄旭 2023 *物理学报* **72** 166102]
- [15] Liang X Y, Mi G B, Li P J, Huang X, Cao C X 2020 *Acta Phys. Sin.* **65** 216101 (in Chinese) [梁贤烨, 弭光宝, 李培杰, 黄旭, 曹春晓 2020 *物理学报* **65** 216101]
- [16] Shao L, Xie G L, Liu X H, Wu Y, Yu J B, Feng K, Xue W L 2021 *Corros. Sci.* **190** 109641
- [17] Bolobov V I, Podlevskikh N A 2007 *Combust. Explos. Shock Waves* **43** 405
- [18] Titanium Combustion Research Program and user's Manual for Deck CCD 1152-0.0, Glickstein M R <http://apps.dtic.mil/> [2023-12-4]
- [19] Mi G B, Chen H Chinese Patent ZL201711188505.5 [2017-11-23] (in Chinese) [弭光宝, 陈航 中国专利, ZL201711188505.5 [2017-11-23]]
- [20] Huang B Y, Li C G, Shi L K 2006 *China Materials Engineering Cannon* (Beijing: Chemistry Industry Press) p550 (in Chinese) [黄伯云, 李成功, 石力开 2006 *中国材料工程大典* (北京: 化学工业出版社) 第 550 页]
- [21] Evans H E, Lobb R C 1984 *Corros. Sci.* **24** 209
- [22] Evans H E, Lobb R C 1994 *Mater. High Temp.* **12** 219
- [23] Park Y S, Butt D P 1998 *Oxid. Met.* **51** 383
- [24] Yang D J, Shen Z S 1999 *Metal Corrosion* (Vol. 1) (Beijing: Metallurgical Industry Press) p11 (in Chinese) [杨德钧, 沈卓身 1999 *金属腐蚀学* (第一版) (北京: 冶金工业出版社) 第 11 页]
- [25] Bohle M, Etling D, Muller U, Sreenivasan K R S, Riedel U, Warnatz J 2004 *Prandtl's Essentials of Fluid Mechanics* (Heidelberg: Springer) (2nd Ed.) p428
- [26] Liu Z, Welsch G 1988 *Metall. Trans. A* **19** 1121
- [27] Gaddam R, Sefer B, Pederson R, Antti M L 2015 *Mater. Charact.* **99** 166

Ignition mechanism of near α high temperature titanium alloy^{*}

Wu Ming-Yu^{1)2)#} Mi Guang-Bao^{2)#†} Li Pei-Jie¹⁾

1) (*National Center of Novel Materials for International Research, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

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

(Received 2 January 2024; revised manuscript received 30 January 2024)

Abstract

The risk of titanium fire increases significantly with the development of future aero-engine, however, the burning mechanisms of titanium alloys remain uncertain. Therefore, the ignition behavior and mechanism of near α high-temperature titanium alloy are studied in this work by an integrated experiment method, including laser-oxygen concentration ignition method, infrared temperature measurement and observation of molten metal by high-speed camera. Based on this, the ignition boundary curve is determined and the ignition temperature of the alloy is found to decrease from 1595 to 1527 °C with the laser power increasing from 200 to 325 W and oxygen concentration increasing from 21% to 60%. The ignition microstructure is characterized by FIB and TEM to study the evolution of reaction products. Pores are found to form beneath the TiO₂ surface layer, which can be attributed to the instability of TiO. The failure mechanism of protective oxide layer is further analyzed according to the thermal stress caused oxide layer damage model. When the temperature approaches the ignition temperature, which is below the melting point, the high vapor pressure of TiO leads to the formation of porous defects beneath the TiO₂ surface, thus accelerating the fracture and failure of the TiO₂ layer under thermal stress. It is revealed that critical conditions of temperature and instantaneous temperature change rate are needed to realize ignition. Based on this, an ignition model is further constructed to discuss the relationship among ignition temperature, laser power and oxygen concentration. According to the experimental data fitting, the reaction activation energy of TA19 alloy during the ignition stage is calculated to be about 280 kJ/mol, and the function for calculating ignition temperature is given as follows: $1.2 \times 10^{10} e^{\frac{-280000}{RT_{ig}}} c^{\frac{1}{2}} + 0.52P_L - 315 = 0$. This provides a theoretical reference for predicting the ignition temperatures of near α high temperature titanium alloy and other types of titanium alloys under complex airflow conditions in aircraft engines.

Keywords: near α high temperature titanium alloy, protective oxide layer, ignition temperature, ignition mechanism

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

DOI: 10.7498/aps.73.20240003

* Project supported by the “Ye Qisun” Science Fund Project of the 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

近 α 型高温钛合金起燃机理

吴明宇 弭光宝 李培杰

Ignition mechanism of near α high temperature titanium alloy

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 086103 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240003>

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>

高温超导体电子结构和超导机理的角分辨光电子能谱研究

Angle-resolved photoemission spectroscopy studies on the electronic structure and superconductivity mechanism for high temperature superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017406 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201913>

基于三维离散元方法探究奥克托今颗粒落锤撞击点火机理

Three-dimensional discrete element technology investigated ignition mechanism of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro -1, 3, 5, 7-tetrazocine particles under drop hammer impact

物理学报. 2019, 68(22): 228301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190993>

固体氧化物燃料电池温升模拟中入口异常高温度梯度研究

Study on extremely high temperature gradient at entrance of solid oxide fuel cell by preheating model

物理学报. 2022, 71(16): 164401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220031>

温度对CoCrFeMnNi高熵合金冲击响应和塑性变形机制影响的分子动力学研究

Molecular dynamics study of temperature effects on shock response and plastic deformation mechanism of CoCrFeMnNi high-entropy alloys

物理学报. 2022, 71(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221621>

高温金属熔体黏度突变探索

Abnormal viscosity changes in high-temperature metallic melts

物理学报. 2018, 67(10): 106402 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172721>