钛合金 TC4高温氧化特性研究

杨雄飞, 黄德明, 韦青峰, 赵同新

(攀钢集团研究院有限公司, 四川 成都 611731)

摘 要: 研究了最常用钛合金 TC4在 850~ 1 050 ℃的高温氧化特性, 采用光学、扫描电镜观察、分析氧化层及富氧层形貌。结果表明, 在研究的温度与加热时间范围内, TC4单位表面积氧化增重基本呈线性增长的规律; α单相区 850 ℃温度加热的氧化皮形貌与 950、1 000、1 050 ℃下明显不同。氧化过程中出现的内氧化层平均厚度仅和特定加热温度的氧扩散速率相关, 与加热时间无关。此外, 在富氧层内发现 V的强烈富集。

关键词: 钛合金; TC4; 氧化行为; 内氧化

中图分类号: TF146. 2+ 3 文献标识码: A 文章编号: 1004- 7638(2010) 04- 0016- 06

Study on High Temperature Oxidation Behaviors of Titanium Alloy TC4 in Laboratory

Yang Xiongfei, Huang Deming, Wei Qingfeng, Zhao Tongxin

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Chengdu 611731, Sichuan, China)

Abstract: The oxidation behaviors of most widely used titanium alloy TC4 was investigated at four different atmosphere temperatures ranging from 850 ℃ to 1 050 ℃. The morphology of the oxidation and oxide-rich layer of TC4 was analyzed by OM and SEM. The results indicated that the oxidation layer weight addition per unit surface area of TC4 showed a nearly linear relation to exposed heating time. Oxidation skin of TC4 formed by oxidation at single α phase range of lower temperature 850 ℃ was completely different that at 950, 1 000 ℃ and 1 050 ℃. The mean thickness of internal oxidation layer was found strongly depending on oxygen diffusion rate at certain heating temperature and independent of heating time. Moreover, vanadium was found readily being enriched within oxide- rich layer.

Key words: titanium alloy; TC4; oxidation behavior; internal oxidation

0 引言

TC4是目前应用最为广泛的钛合金, 它的热加工与钢材一样, 需要将铸锭经过高温加热才能进行后续加工如开坯、锻造、轧制、挤压等过程。有时, 还需要对产品进行适当的热处理以获得与应用相适应的性能。钛合金热加工过程中加热炉内气氛、加热曲线、加热温度、加热时间等参数直接影响钛合金的氧化皮厚度、脆化层深度[1]。

尽管对钛合金的总体氧化特性已经做了很多研究[2-4], 但 TC4在热加工温度范围内的氧化行为却鲜有报道, 因此, 有必要进行研究, 掌握其氧化规律和氧化特征, 以指导消除由于氧化而产生的热加工缺陷。为此, 笔者以 TC4为研究对象, 探讨其在热加工温度范围内的氧化行为。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验用材料取自经开坯锻造的 TC4合金块状坯料, 经能谱分析, 含 5.85% Al, 4.39% V, 根据成分

收稿日期: 2010- 06- 09

及各元素对相变点的影响估算[5], 试验用合金 β相变点接近 1 000 ℃。块状样加工成尺寸为 20 mm × 20 mm × 2 mm 的试样。

1.2　试验方法

加热试验在实验室用电阻炉中进行, 试样加热前进行除油去污以及表面光洁处理, 加热过程中加热炉不采用气体保护, 在大气中加热。试验过程中, 选择的加热温度分别为 850、950、1 000、1 050 ℃, 设定对应每个温度的加热氧化时间分别为 180、240、270、300 min, 在试样加热时间达到预定值后, 将试样取出进行空冷。

加热前后的试样用光学分析天平分别称重, 用 DM 6000金相显微镜进行金相观察, 用 JSM - 5600LV 及 JSM - 7001扫描电镜及附带的 INCA 能谱仪进行氧化层形貌观察及成分分析。

2　试验结果与讨论

2.1　氧化层表面形貌与氧化增重

TC4合金加热后的表面形貌如图 1所示。由图 1可以看出, 在不同的加热温度下, 钛合金 TC4氧化皮均出现脱落现象, 但脱落层形貌及厚度明显不同。

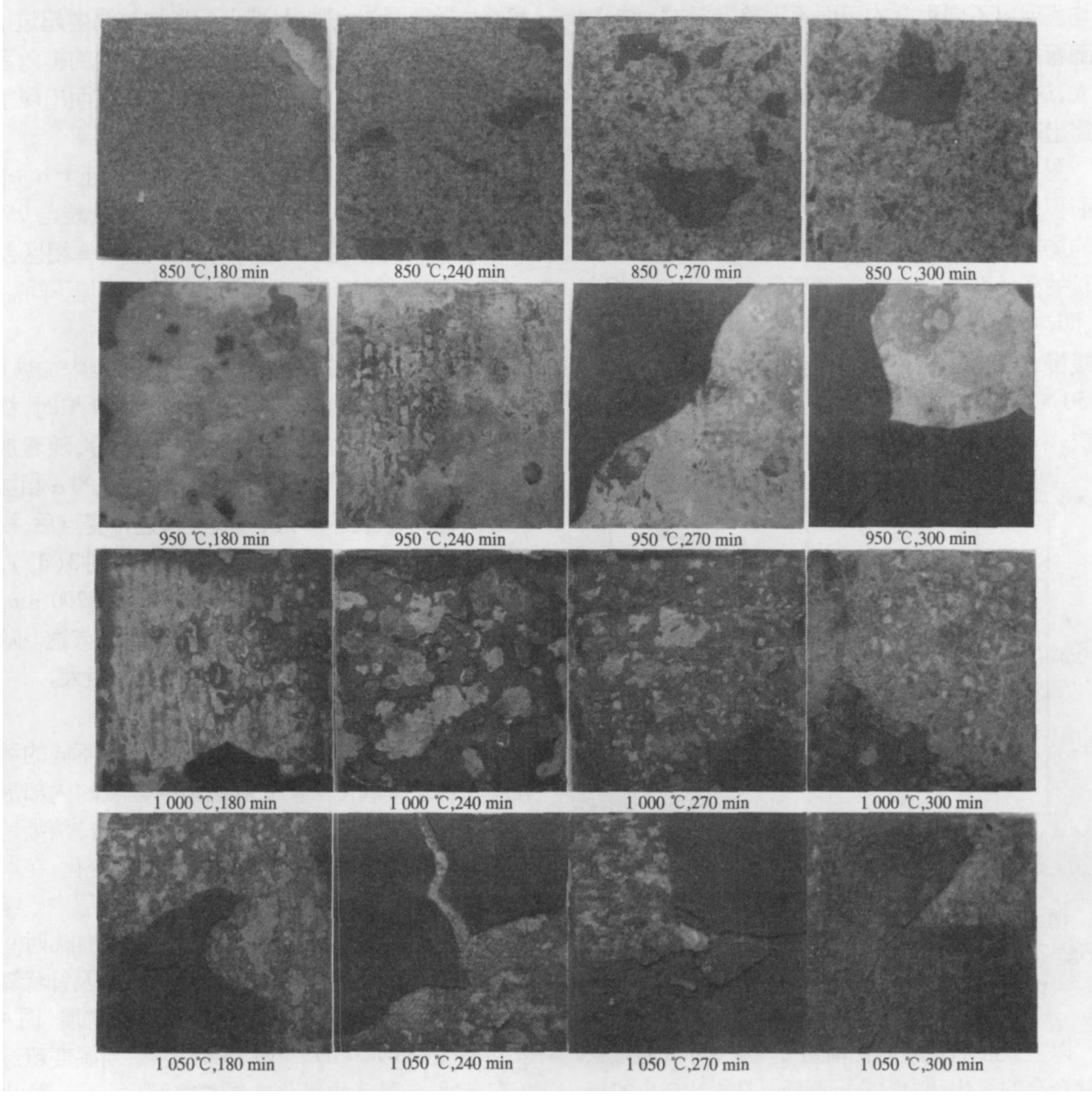


图 1　TC4合金加热氧化表面形貌

Fig 1　Morphology of oxidation appearances of TC4 alloy

加热温度为 850 ℃时, 表面脱落层很薄, 仅约 50 μm, 氧化脱落层外表面呈灰褐色, 与基体接触的内表面呈灰白色, 且脱落层易碎, 呈粉末状。当加热温度提高到 950 ℃时, 氧化皮脱落层外表面呈黑褐色, 与基体接触的内表面呈灰白色。加热温度继续上升到 1 000 ℃时, 氧化皮脱落层外表面呈黑色, 而与基体接触的内表面呈褐色; 1 050 ℃温度下氧化皮形貌与 1 000 ℃没有明显差异, 经测量, 脱落氧化皮厚度约 300 μm。950、1 000、1 050 ℃三种加热温度下, 氧化脱落层均形成块状, 与基体有一定的粘接力, 轻敲后可除去。

在所有加热温度下, 表面氧化皮脱落后, 基体表面均表现出不同程度的表面不平整, 或称“凸起”, 且随着温度由 850 ℃逐步升高, “凸起”的幅度越来越大, 这一未脱落氧化层具有极强的黏附力, 均没有暴露出基体金属表面。

图 2给出 TC4试样加热温度、加热时间与单位表面积增重之间的关系。从图 2可以看出, 在所研究的加热制度下, 氧化增重随加热时间延长呈线性增长关系。不过, 当加热温度低于 TC4合金 β相变点, 即在 850 ℃或 950 ℃温度下加热时, 氧化增重上升缓慢, 当温度超过 β相变点, 即在 1 000 ℃或 1 050 ℃温度下加热保温时, 由于氧扩散速度大大加快, 单位面积氧化增重快速上升。

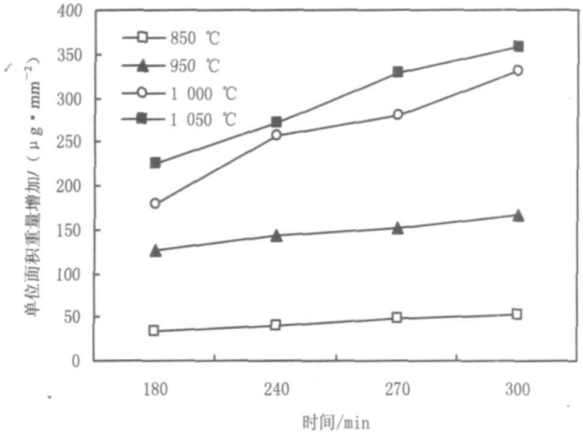


图 2　TC4在不同温度下氧化增重与时间的关系

Fig. 2　Relationships of oxidation weight addition per unit surface area and oxidation time

以上表面形貌与氧化增重等现象, 可以通过钛及钛合金的氧化动力学分析解释。TC4钛合金的氧化主要有两个结果: ①形成氧化皮; ②氧元素溶解进入到合金的表面层以下区域。在氧化初期, 合金表面会形成 TiO 和其它形式的钛氧化物, 并存在 Al_2O_3。但是 Al_2O_3 与 TiO 的稳定性非常相似, 同时 TC4合金中 6%左右的铝含量太低, 阻碍了 Al发生局部氧化形成防护性的 Al_2O_3 膜层。此外, 研究认为 V会降低传统钛合金的抗氧化性[6], 两者共同作用加速钛基金属发生氧化。在本研究的温度下, 合金偏离理想晶格结构, 由于在晶格结构中存在强烈的无序性, 导致氧化初期形成的钛氧化物迅速生产, 不会形成防护性的氧化皮[6]。随着加热时间的延长, 氧继续向 Ti基体内部渗透, 氧化趋势增强, 出现疏松、裂纹而破碎剥落。另外, 随着加热温度的升高, 氧通过微观 /宏观裂纹和孔隙传输、晶界扩散及提交扩散能力随之加强, 特别是当加热温度超过 β相变点温度后, 氧在体心立方的 β- Ti中的扩散系数比在密排六方 α- Ti快几个数量级, 从而出现加热温度越高, 氧化皮越厚, 氧化增重越明显。

值得一提的是, TC4合金在 950 ℃已处于 α+β两相区, 因此, 850 ℃ α单相区加热的氧化皮与 950 ℃下 α+β两相区、1 000 ℃下接近 β单相区及 1 050 ℃下完全 β单相区的氧化皮特征明显不同。

2 2　富氧层光学组织

图 3给出了 TC4合金在研究温度范围内加热 6 h后氧化层光学观察结果。当温度在 850 ℃时, 横截面未出现明显的明亮区域带 (图 3(a)), 随着加热温度的提高, O扩散速率加快, 粗大浅色的 α相层片越来越明显 (图 3(b)), 当温度超过相变点后, 横截面出现明显的明亮区域带 (图 3(c)与图 3(d)), 即出现所谓的“α脆化层”, 厚度约在 150~ 200 μm, 并且还可观察到明亮针状组织向基体内部渗透。随着温度的升高, α脆化层中的 α相也变得粗大。

2 3　氧化层内部形貌

采用 SEM对 TC4钛合金试样在经历不同的氧化后观察分析氧化层及受氧化影响区域的内部形貌, 见图 4。氧浓度曲线 (图 4(a)、图 4(b))清晰地显示出距离试样表面不同位置氧含量的变化, 在本研究中, 当试样在 850 ℃加热 3 h后, 氧化层内已经出现一些孔隙, 发生局部增加的氧化, 随着加热时间的延长, 孔隙数量增加, 形成大量疏松孔洞及针状氧化物, 即所谓的内氧化[4], 并向基体内部扩展 (图 4(c))。图 4(b)、(d)、(g)、(h)显示, 当温度超过相变点后, 未脱落的氧化皮层与富氧层 (或 α脆化层)存在明显的分界, 两者之间的氧浓度存在显著差异。

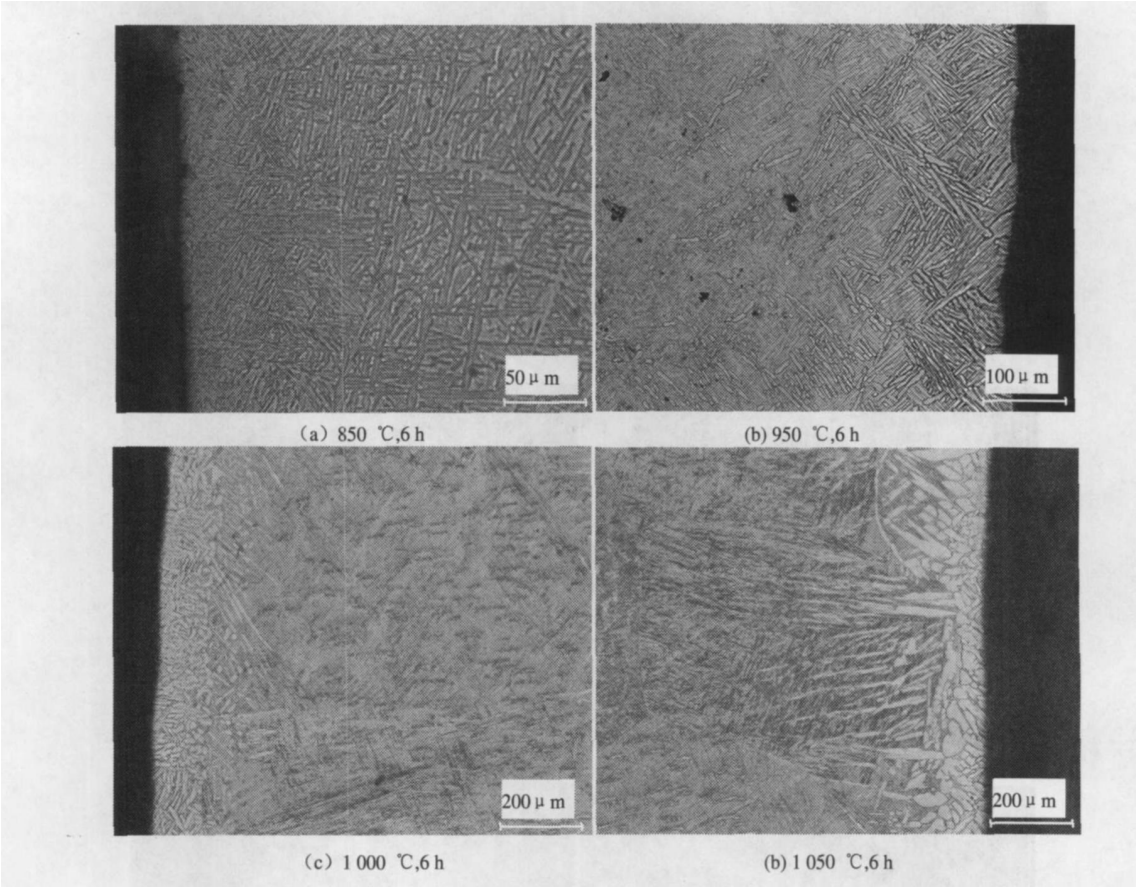


图 3　TC4合金加热样光学观察结果

Fig 3　OM observation results of oxidation layers of TC4 alby at various heating temperature

不过,应该看到,未脱落氧化皮与富氧层结合紧密,表明其有极强的黏附力,在实际生产过程中难以通过机械方式去除。在氧化皮及富氧层中均发现裂纹存在,裂纹可以从未脱落氧化皮扩展到富氧层中,也可在富氧层中单独出现。

由此可预见,在加热过程中形成的这种脆性富氧层与 Ti基体结合紧密,可能会在后续的热加工过程使 TC4加工材出现表面裂纹,严重影响表面质量并降低材料的收得率。

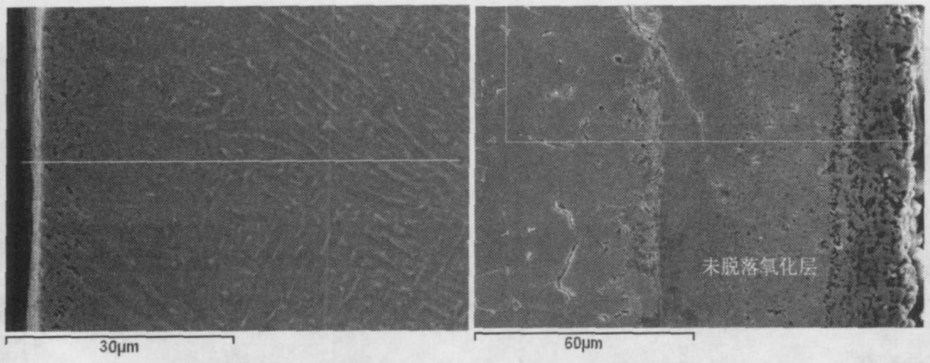
综合分析图 4发现, TC4样在低于相变点的 850 ℃下加热,富氧层中内氧化层平均厚度约为 8 μm,加热温度升高到 1 000 ℃,内氧化层平均厚度约为 20 μm,但温度继续升高到 1 050 ℃,内氧化层平均厚度反而减少到 10 μm。此外,在同一温度下,无论加热时间 3 h或 6 h,这一层厚度相对稳定。这说明在本研究加热制度范围内, TC4加热氧化样氧化皮层下的内氧化层厚度与加热温度有关、而与加热时间无关。

可能的解释是,内氧化层是氧化皮与氧影响区之间的过渡层,这一层处于金属完全氧化与没有被氧化的中间状态,随着氧的扩散,氧化过程不断进行,原来没有被完全氧化的内氧化层被完全氧化,变成氧化皮,而受氧影响区逐步被氧化,变成新的内氧化区域。但是,在不同温度下氧扩散速度的不同是造成内氧化层平均厚度差异的主要因素。

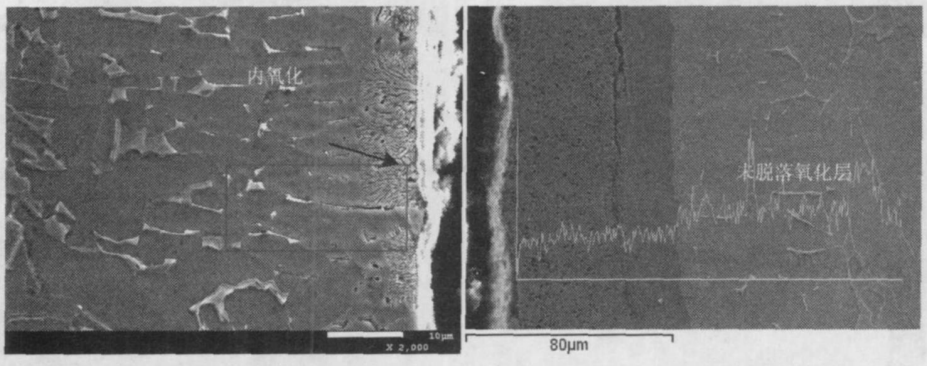
对富氧层进行 SEM 谱图分析发现,富氧层中存在钒的强烈偏聚现象 (图 4(e)与图 4(f)),表明钒容易在孔隙或晶界处析出,造成氧化物 – 金属基体过渡区内局部贫钒,导致富氧层以单相 α组织为主。

3　结论

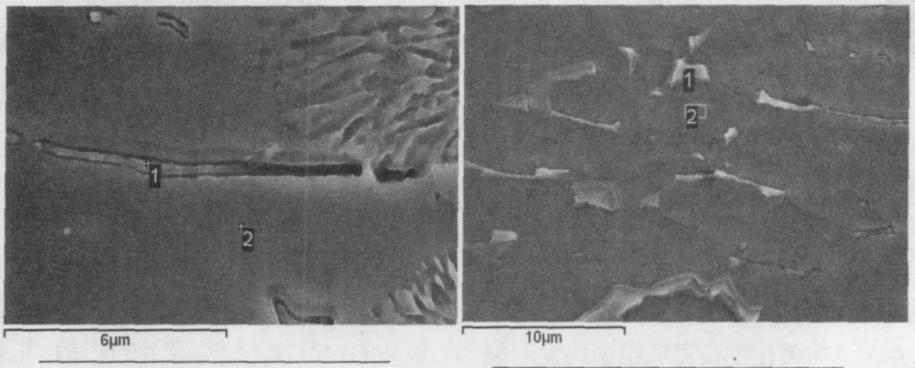
1)在研究温度与加热时间范围内, TC4合金氧化增重随温度增加和时间延长呈线性增长的规律; 850 ℃温度 (α单相区)加热的氧化皮形貌与 950 ℃ (α+ β两相区)、1 000 ℃ (接近 β单相区)、1 050 ℃ (完全 β单相区)的氧化皮特征明显不同。



(a) 850 ℃,3 h　　(b) 1 050 ℃,3 h



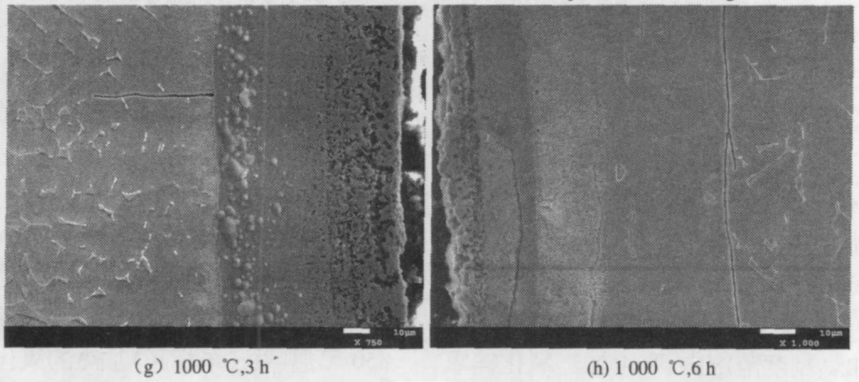
(c) 850 ℃,6 h　　(d) 1 050 ℃,6 h



谱图	Al	Ti	V	总的
1	4.73	71.74	23.53	100.00
2	5.10	91.43	3.47	100.00

谱图	Al	Ti	V	总的
1	5.48	74.37	20.15	100.00
2	5.10	91.06	3.83	100.00

(e) (f) 850 ℃,6 h 试样局部 SEM 观察　Local SEM obsearvations of specimen after heating at 850 ℃for 6 h



(g) 1000 ℃,3 h　　(h) 1 000 ℃,6 h

图 4　TC4合金在不同加热状态下氧化层内部形貌

Fig 4　Internal characteristics of oxidation layers of TC4 alloy at various heating conditions

2)TC4合金未脱落氧化皮与基体结合紧密, 具有极强的黏附性, 加工过程中难以通过机械方式去除。

3) TC4合金富氧层内发现 V 的强烈富集现象。

4) TC4合金加热过程中出现了内氧化层, 其平均厚度与特定加热温度的氧扩散速率有关, 与加热时间无关。

参考文献

[1] Zhang Xiyan, Zhao Yongqing, Bai Chenguang. Titanium alloys & applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 187.
(张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 187.)

[2] Zhang Hanmin. Technology of titanium heat tinting[J]. Plating and Finishing, 1992, 14 (4): 14-17.
(张汉民. 钛氧化着色技术 [J]. 电镀与精饰, 1992, 14(4): 14-17.)

[3] Welsch G, Kahveci A I. Oxidation behavior of titanium aluminide alloys[J]. Oxidation of High-Temperature Intermetallics, 1988: 207-218.

[4] Jin Tailai, Wei Jianfeng, Gu Zhaolin, *et al*. Research on exitreme high temperature oxidation behavior of commercial pure titanium[J]. Rear Metal Materials and Engineering, 2005, 34(12): 1998-2001.
(金泰来, 魏建峰, 顾兆林, 等. 工业纯钛在特高温度下的氧化行为研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(12): 1998-2001.)

[5] Tang Pufang. Phase transformation temperature and its measurement of titanium and titanium alloys[J]. Titanium Industry Progress, 1999(3): 34-37.
(唐普放. 钛及钛合金相变温度与测量 [J]. 钛工业进展, 1999(3): 34-37.)

[6] Christoph Leyens and Manfred Peters. Titanium and titanium alloys[M]. Chen Zhenhua. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 259.
(莱因斯 C, 皮特尔斯 M. 钛与钛合金 [M]. 陈振华. 北京: 化学工业出版社, 2005: 259.)

编辑　杨冬梅

(上接第 15页)

[5] Zhu Miaoyong. Modern metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 58-64.
(朱苗勇. 现代冶金学 (钢铁冶金卷) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 58-64.)

[6] Huang Xihu. Principles of iron and steel metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 282-291.
(黄希祜. 钢铁冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 282-291.)

[7] Zhu Shaobin, Shi Shengtao. Reduction of ilmenite in panzhihua[J]. Chemical Metallurgy, 1980, 12(2): 58-70.
(储绍彬, 石笙陶. 攀枝花精矿粉的还原过程 [J]. 化工冶金, 1980, 12(2): 58-70.)

[8] Lan Yaozhong, Liu Chunpeng. Kinetics of reduction process of titaniferous magnetite concentrate[J]. Nonferrous Metals, 1992, 44(2): 59-63.
(兰饶中, 刘纯鹏. 钛磁铁矿还原动力学 [J]. 有色金属, 1992, 44(2): 59-63.)

[9] Wang Xingqing, Zhong Junhua. Research on preparation of superfine iron powder by reduction at low temperature[J]. Powder Metallurgy Industry, 2007, 17(6): 14-18.
(王兴庆, 钟军华. 低温还原制取超细铁粉 [J]. 粉末冶金工业, 2007, 17(6): 14-18.)

编辑　余文华