

Ti40 合金的高温氧化动力学研究

冉隆城¹, 杨峰^{1,2}, 刘静¹, 李宏¹

(1. 贵州师范大学材料与建筑工程学院, 贵州 贵阳 550001; 2. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

[摘要] 为了准确预测外界环境对 Ti40 合金氧化反应的影响规律, 利用一种新的气固反应动力学模型对阻燃钛合金 Ti40 合金在 773~1 273 K 范围内的恒温氧化行为进行研究。发现 Ti40 合金在 773~873 K 时的氧化主要受内扩散控制, 活化能为 262.20 kJ/mol; 在 973~1 273 K 时的氧化主要受界面反应控速, 其活化能为 155.67 kJ/mol。另外, 通过模型预测了各因素(氧气分压、温度、目标氧化厚度等)对其氧化反应分数 ξ 、特征时间 t_c 和转化率 $d\xi/dt$ 的影响规律。

[关键词] Ti40 合金; 恒温氧化; 动力学; 模型; 预测

[中图分类号] TG172.82 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2018)05-0048-06

DOI:10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2018.05.010

Study on High Temperature Oxidation Kinetics of Ti40 Alloy

RAN Long-cheng¹, YANG Feng^{1,2}, LIU Jing¹, LI Hong¹

(1. School of Materials and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: For predicting the influence rule of external environment on the oxidation reaction of Ti40 alloy, a new gas-solid reaction kinetics model was used to study the isothermal oxidation behavior of Ti40 flame-retarded alloy in the range of 773-873 K. It was found that the oxidation of Ti40 alloy in the range of 773-1 273 K was mainly controlled by internal diffusion, and the activation energy was 262.20 kJ/mol. In the range of 973-1 273 K, the oxidation process was mainly controlled by the interface reaction, and the activation energy was 155.67 kJ/mol. In addition, the reaction fraction ξ , characteristic reaction time t_c and conversion rate $d\xi/dt$ under various parameters (pressure, temperature and target oxidation thickness) were predicted by the model.

Key words: Ti40 alloy; isothermal oxidation; kinetics; model; predict

0 前言

我国钛资源丰富, 钛及钛合金密度小、比强度高、耐腐蚀性能良好以及生物相容性优异, 广泛应用于诸多领域^[1-3]。但钛合金具有导热系数低、氧化生成热和燃烧热高等物理特性, 使其容易发生钛火。国内外对阻燃钛合金进行了广泛研究^[4-7]。为减少研究工作量, 很多学者提出运用模型模拟来确定相关参数。刘洋等^[8]提出了颗粒状气固反应模型扩散过程对气固反应影响的模型研究。黄志荣等^[9]研究了预测金属非等温氧化动力学的数值模型。毛浩恩等^[10]对无模拉拔成形过程中的金属氧化动力学模型进行了研究。周浪^[11]对金属高温氧化进行了计算模拟研究。但这些模型存在运算复杂、一些参数难以定量分析、不具普适性等问题。本课题组在前人研究工作基础上提出了一种准

确、简洁、适用的气固反应动力学模型^[12], 通过该模型公式, 可求解活化能 ΔE 、特征反应时间 t_c 等重要参数; 并能预报不同温度、氧化深度、氧气分压等条件下的反应分数 ξ 、转化率 $d\xi/dt$ 以及特征反应时间 t_c 的变化规律。本工作在该气固反应动力学模型基础上, 对具有自主知识产权的阻燃 Ti40 合金(Ti-25.0V-15.0Cr-0.2Si)^[13] 在 773~1 273 K 的氧化动力学行为进行分析。通过理论预测, 判断外界环境对 Ti40 合金氧化反应的影响规律, 以为合金实际应用提供理论参考, 并进一步验证模型的正确性和普适性。

1 氧化动力学模型

1.1 内扩散控速模型

氧原子在金属内扩散控速环节的反应分数 ξ_d 与时

[收稿日期] 2017-11-26

[基金项目] 国家自然科学基金(51574096, 51464008); 贵州省科学技术基金(黔科合基础[2017]1118; 黔科合平台人才[2016]5607)资助

[通信作者] 杨峰(1985-), 讲师, 主要从事金属材料的表面强化及防护相关机理和试验研究工作, 电话: 18585833286, E-mail: 474820562@qq.com

间 t 关系见式(1):

$$\xi_d = \frac{\chi}{\delta_0} = \frac{\sqrt{K_d^0 \cdot 2P^{0.5} \left(\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P^\theta}} - \exp\left(\frac{\Delta H}{2RT} - \frac{\Delta S}{2R}\right) \right) \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{RT}\right) \cdot t}{\delta_0} \quad (1)$$

式中: ξ_d 表示内扩散控制下氧化反应过程的反应分数; K_d^0 表示内扩散控制下综合反应系数; P_{O_2} 表示氧气分压; P^θ 表示标准大气压; ΔH 和 ΔS 分别表示主要反应物质转变过程中的反应焓变与熵变; R 表示理想气体常数; ΔE_d 表示内扩散控制下氧化反应表观活化能; T 表示反应温度; t 表示反应时间; δ_0 表示试样反应层目标氧化深度,其意义是氧化反应最终达到或期望达到的深度,当反应层达到 δ_0 时,反应分数 ξ_d 达到 1。

内扩散控速环节特征时间 $t_c(d)$ 的模型公式见式(2):

$$t_c(d) = \frac{\delta_0^2}{K_d^0 \cdot 2P^{0.5} \left(\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P^\theta}} - \exp\left(\frac{\Delta H}{2RT} - \frac{\Delta S}{2R}\right) \right) \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{RT}\right)} \quad (2)$$

内扩散控制环节宏观氧化转化速率 $d\xi_d/dt$ 的表达式见式(3):

$$\frac{d\xi_d}{dt} = \frac{P^{0.5} \left(\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P^\theta}} - \exp\left(\frac{\Delta H}{2RT} - \frac{\Delta S}{2R}\right) \right) \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{RT}\right)}{\sqrt{K_d^0} \cdot 2\delta_0^2 t} \quad (3)$$

1.2 界面反应控速模型

界面反应控速环节氧化反应分数 ξ_r 与时间 t 的关系见式(4)。式中: ξ_r 表示控制氧化反应过程的反应分数; K_r^0 表示界面反应控制综合系数; ΔE_r 表示界面反应控制氧化反应的表观活化能。

$$\xi_r = \frac{K_r^0 P^{0.5} \left(\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P^\theta}} - \exp\left(\frac{\Delta H}{2RT} - \frac{\Delta S}{2R}\right) \right) \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{RT}\right) \cdot t}{\delta_0} \quad (4)$$

界面反应控速环节特征时间 $t_c(r)$ 的模型见式(5)。

$$t_c(r) = \frac{\delta_0^2}{K_r^0 \cdot P^{0.5} \left(\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P^\theta}} - \exp\left(\frac{\Delta H}{2RT} - \frac{\Delta S}{2R}\right) \right) \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{RT}\right)} \cdot t \quad (5)$$

在一定温度下,界面反应控制环节宏观氧化转化速率 $d\xi/dt$ 的表达式如下:

$$\frac{d\xi_r}{dt} = \frac{K_r^0}{\delta_0} \cdot P^{0.5} \left(\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P^\theta}} - \exp\left(\frac{\Delta H}{2RT} - \frac{\Delta S}{2R}\right) \right) \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{RT}\right) \quad (6)$$

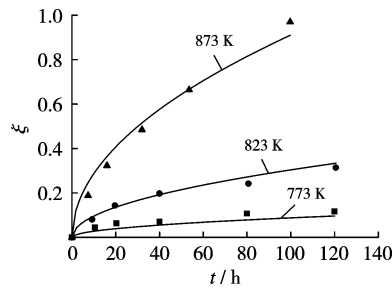
对于某一特定的固体板材或块体,可通过上述模型及试验数据判断氧化、氢化、氮化等气固反应的控速机理,求解活化能,还可预测不同温度、压力及目标氧化深度等条件下的动力学数据。这些参数和关系规律的获取对于试验研究、生产工艺制定和高温部件寿命预测等具有指导意义。

2 动力学模型的应用与数据分析

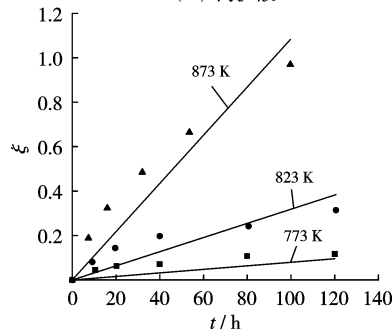
对 Ti40 合金在 773~1 273 K 的恒温氧化动力学试验数据^[13]进行采集。由于 Ti40 中的元素名义含量为 Ti-25.0V-15.0Cr-0.2Si,氧化产物 V_2O_5 的熔点为 943 K,造成在一定氧化范围内氧化增重变化非常大,所以对其分成 773~873 K 和 973~1 273 K 2 个温度段分别进行数据采集和分析。

2.1 试验数据拟合与反应机理分析

Ti40 合金在 773~873 K 和 973~1 273 K 的氧化数据分别见图 1 和图 2。通过对文献分析可知 873 K 时的氧化深度约为 6 μm ,以此为该温度区间的氧化目标深度,氧化产物主要为 V_2O_5 。通过数据库查到氧化物 V_2O_5 的标准热力学参数 $\Delta H = -1 550.00 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 130 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ^[14]。将对应的参数代入模型公式(1)和(4)中,通过 origin 软件中的 Non-linear Curve Fit 对动力学曲线进行拟合,分别得到图 1 中的曲线和表 1 的拟合结果。对比可知,Ti40 合金在 773~873 K 的氧化数据采用扩散控速模型拟合后得到的相关系数平方 R^2 达到 0.987 9,远高于界面反应模型的拟合结果,说明在该温度段合金的氧化过程主要是受内扩散所控制,其表观活化能 ΔE_d 为 262.20 kJ/mol。1 273 K 时氧化层厚度大约为 500 μm ,以此为该温度区间的氧化目标深度。主要产物为 TiO_2 ,其标准热力学参数为 $\Delta H = -944.75 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 50.333 52 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ^[15]。通过上面的拟合方法得到拟合曲线和相关数据,对比可知,Ti40 合金在 973~1 273 K 的氧化数据采用界面反应控速模型拟合后得到相关系数的平方 R^2 为 0.982 4,远高于内扩散控速模型,说明 Ti40 合金在该温度段的氧化过程主要是受界面反应所控制,其表观活化能 $\Delta E_r = 155.67 \text{ kJ/mol}$ 。

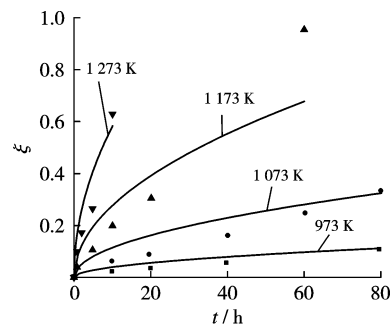


(a) 内扩散

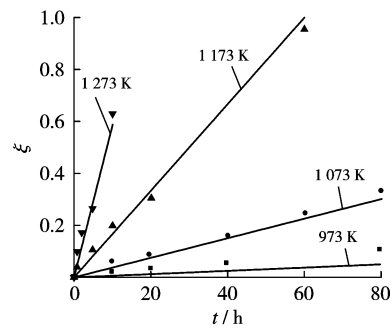


(b) 界面反应控速

图1 773~873 K 氧化动力学数据拟合



(a) 内扩散



(b) 界面反应控速

图2 973~1 273 K 氧化动力学数据拟合

表1 扩散与渗透拟合参数

T/K	控速环节	R ²	ΔE/(kJ·mol ⁻¹)
773~873	界面反应控速	0.911 5	146.48
	扩散控速	0.987 9	262.20
973~1 273	界面反应控速	0.982 4	155.67
	扩散控速	0.864 6	184.36

2.2 反应分数 ξ 与时间 t 的关系预测

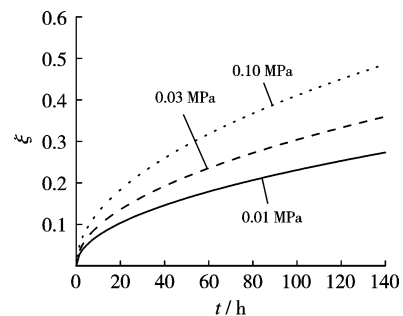
从上面的拟合可知 Ti40 在 773~873 K 时氧化过

程主要受内扩散所控制,并得到表观活化能 ΔE_d 和 K_d⁰ 等参数,将这些参数代入到公式(4)中,并代入不同目标氧化深度 δ₀(3,6,10 μm) 及不同氧气分压 P_{O₂}(0.01, 0.03,0.10 MPa) 等条件,可得 ξ_d 与 t 的关系方程式,见式(7),其中氧气分压 P_{O₂} 为 0.03 MPa,目标氧化深度为 6 μm,由该公式对 Ti40 在 773~873 K 时氧化过程反应分数 ξ_d 与反应时间 t 的关系进行预测,结果见图3。

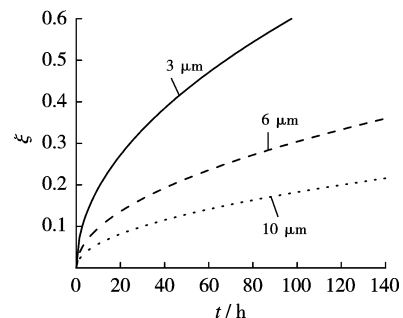
$$\xi_d = \frac{1}{6} \times$$

$$\left\{ (4.2107 \times 10^{15} \times 2 \times (0.1)^{\frac{1}{2}}) \times \left[((0.03)^{\frac{1}{2}} - e^{\left(\frac{-1550000}{2 \times 8.314 \times 823}\right) - \frac{130}{16.628}}) \right] \times e^{\left(\frac{-262202}{8.314 \times 823}\right)} \times t \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

图3a 是在 823 K 及目标氧化深度为 6 μm 的情况下不同氧气分压的氧化动力学。由图可知,随着压力的增加,在相同时间下氧化反应分数逐渐增加,但总体而言压力的影响较小。图3b 是在 823 K 及氧气压力为 0.03 MPa 的情况下不同目标氧化深度的氧化动力学。由图可知,随着目标氧化深度的增加,在相同时间下氧化反应分数逐渐增加,其影响较大。结合图1a 可知,温度对氧化过程的影响较大,氧气分压影响较小。



(a) 不同氧气分压, δ₀=6 μm

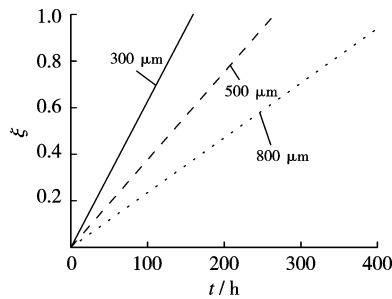


(b) 不同目标深度, P_{O₂}=0.03 MPa

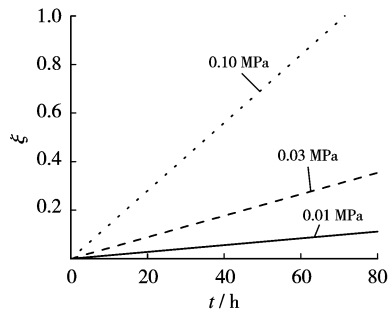
图3 823 K 反应分数 ξ_d 与时间 t 的曲线关系

从上面的拟合结果可知 Ti40 在 973~1 273 K 时氧化过程主要受界面反应所控制,并得到表观活化能 ΔE_r 和 K_r⁰ 等参数,将这些参数代入到公式(1)中,再代入不同目标氧化深度 δ₀(300,500,800 μm) 及不同氧气分压 P_{O₂}(0.01,0.03,0.10 MPa) 等条件,可对 Ti40 在 973~

1 273 K 时氧化过程反应分数 ξ_r 与反应时间 t 的关系进行预测 结果见图 4。

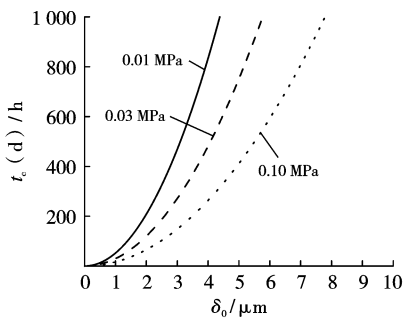


(a) 不同目标氧化深度, $P_{O_2}=0.03$ MPa

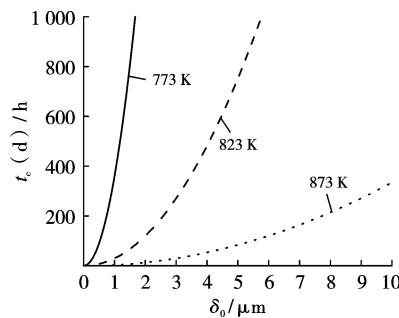


(b) 不同氧气分压, $\delta_0=300$ μm

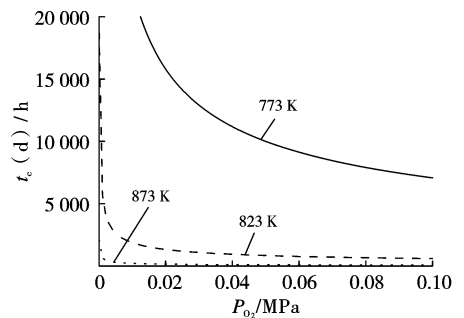
图 4 1 073 K 反应分数 ξ_r 与时间 t 的曲线关系



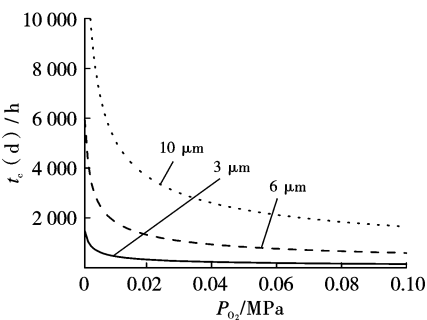
(a) 不同氧气分压下的 t_c - δ_0 关系, $T=823$ K



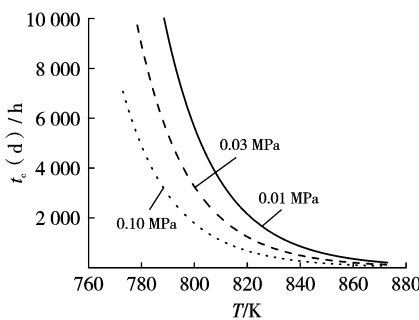
(b) 不同温度下的 t_c - δ_0 关系, $P_{O_2}=0.03$ MPa



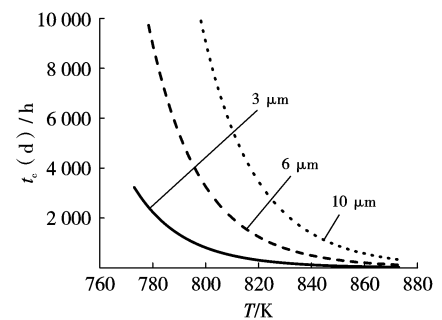
(c) 不同温度下的 t_c - P_{O_2} 关系, $\delta_0=6$ μm



(d) 不同目标氧化深度下的 t_c - P_{O_2} 关系, $T=823$ K



(e) 不同氧气分压下的 t_c - T 关系, $\delta_0=6$ μm



(f) 不同目标氧化深度下的 t_c - T 关系, $P_{O_2}=0.03$ MPa

图 5 内扩散控速环节特征反应时间 t_c 与目标氧化深度 δ_0 、温度 T 和氧气分压 P_{O_2} 的关系

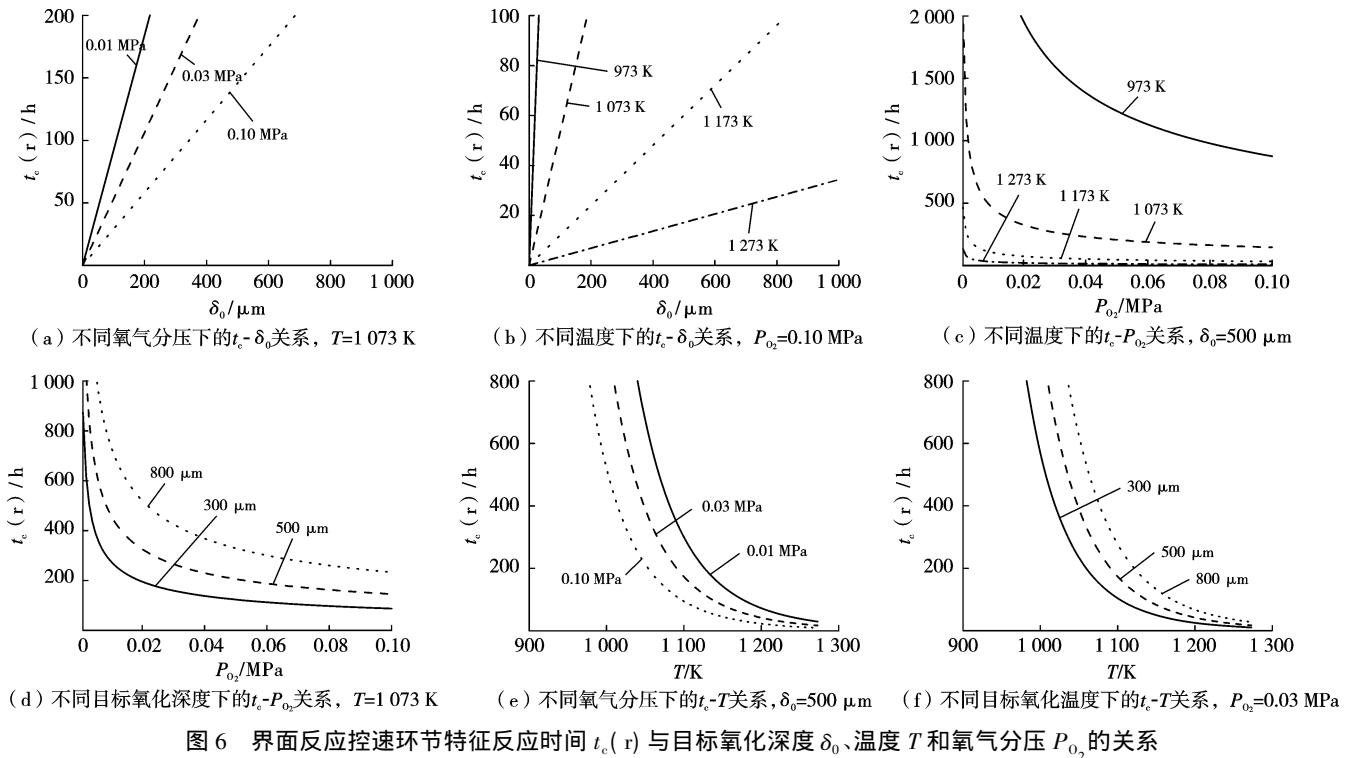
将 973~1 273 K 下拟合得到的各参数代入式(5)中,可以得到 Ti40 在 973~1 273 K 时特征反应时间 $t_c(r)$ 与目标氧化深度 δ_0 、氧气分压 P_{O_2} 以及温度 T 的关系曲线,具体结果见图 6。需要指出的是,在此温度区间,目标氧化深度比 773~873 K 温度区间的提高了近 2 个数量级,所以其对应的特征时间的影响与低温段的

在其他条件一定时,反应分数与时间成线性关系,由前文的氧化数据可知:在该温度区间氧化层厚度远远高于 773~873 K 温度区间,说明该温度范围内氧化膜失去了保护作用,而反应过程也不受原子扩散所控制,所以该温度区间氧化过程取决于氧与金属的界面化学反应^[15],因此可通过控制使用温度低于 873 K 来减缓 Ti40 的氧化速率和防止钛火、适当降低氧气分压也有一定效果。

2.3 特征时间 t_c 与温度 T 、目标氧化厚度 δ_0 和氧气分压 P_{O_2} 的关系预测

将 773~873 K 下拟合得到的各参数代入式(2)中,可得到 Ti40 在 773~873 K 时特征反应时间 $t_c(d)$ 与目标氧化深度 δ_0 、氧气分压 P_{O_2} 以及温度 T 的关系曲线,结果见图 5。可以看出,反应所需的特征时间随目标氧化深度的增加而增大,随氧分压增大而迅速减小,随温度的增加而迅速减少。总体而言,特征时间在低压区受到的影响明显强于高压区,而温度在 773~873 K 范围对特征时间均有较强影响。

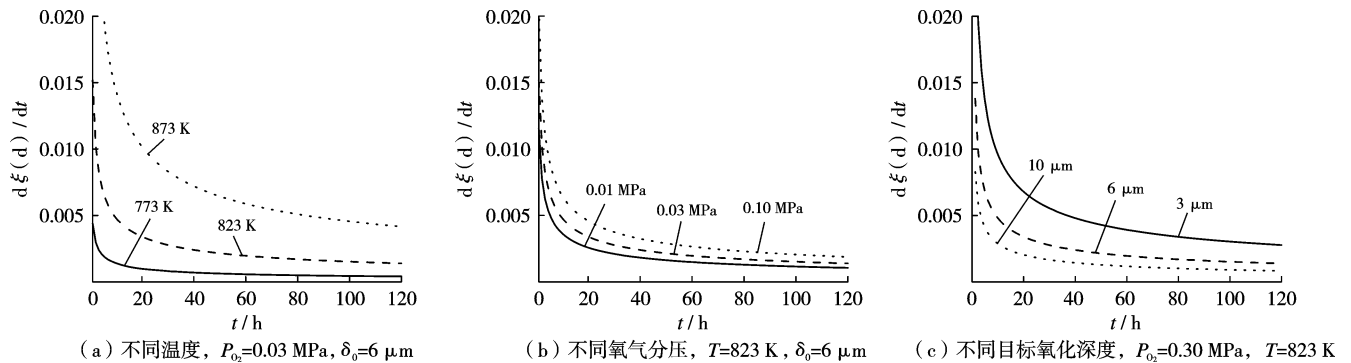
不具有可比性,从前面的分析也可以看出,在高温区间氧化反应的机理也发生了根本的改变。从图 6 可以看出,反应所需的特征时间随目标氧化深度的增加而线性增大,随氧气分压和温度的变化趋势与低温段相近。总体而言,温度对特征反应时间的影响要大于氧气分压。



2.4 773~873 K 下氧化转化速率 $d\xi(d)/dt$ 与时间 t 的关系

将773~873 K下拟合得到的动力学数据代入式(3)中,并考虑不同目标氧化深度 δ_0 、反应温度 T 和氧气分压 P_{O_2} 的影响,可得到Ti40合金在该温度区间氧化转化速率 $d\xi(d)/dt$ 与时间 t 的关系曲线,结果见图7。由图

7可以看出,在不同温度、氧气分压和目标氧化厚度条件下氧化转化速率均随时间的延长而减小,开始阶段转化速率较快,在前20 h内速率下降较快,达到0.002附近后趋于平缓,说明在该温度区间氧化膜具有较强的保护作用。从图中还可看出,随温度的增加、压强的增大以及目标氧化深度的减小,氧化转化速率均增加。



2.5 973~1273 K 下氧化速率 $d\xi(r)/dt$ 与温度 T 、目标氧化深度 δ_0 、氧气分压 P_{O_2} 的关系预测

对氧化反应界面控速而言,反应分数随时间呈线性增加,也即是转化速率不随时间变化。将973~1273 K下拟合得到的动力学数据代入式(6)中,考虑不同目标氧化深度 δ_0 、反应温度 T 和氧气分压 P_{O_2} 的影响,可得到在973~1273 K下转化速率 $d\xi(r)/dt$ 与目标氧化深度的关系曲线见图8。由图8可以看出:随目标氧化深度的增加转化速率逐渐下降,当目标氧化深度小于

200 μm 时变化幅度较大,之后趋于平缓,而在一定的目标氧化深度时温度和压强的增加转化速率也有所增大;随温度的增加转化速率加快,1200 K以后呈快速增加态势;随氧气分压的增加氧化速率增大。总体而言温度的影响最为剧烈。

综上所述,通过不同模型公式可得到一系列预测曲线和分析数据,能够直观获取任意条件下Ti40合金的氧化反应动力学情况,这些结果对合金的实际应用和服役寿命预测有一定指导意义。

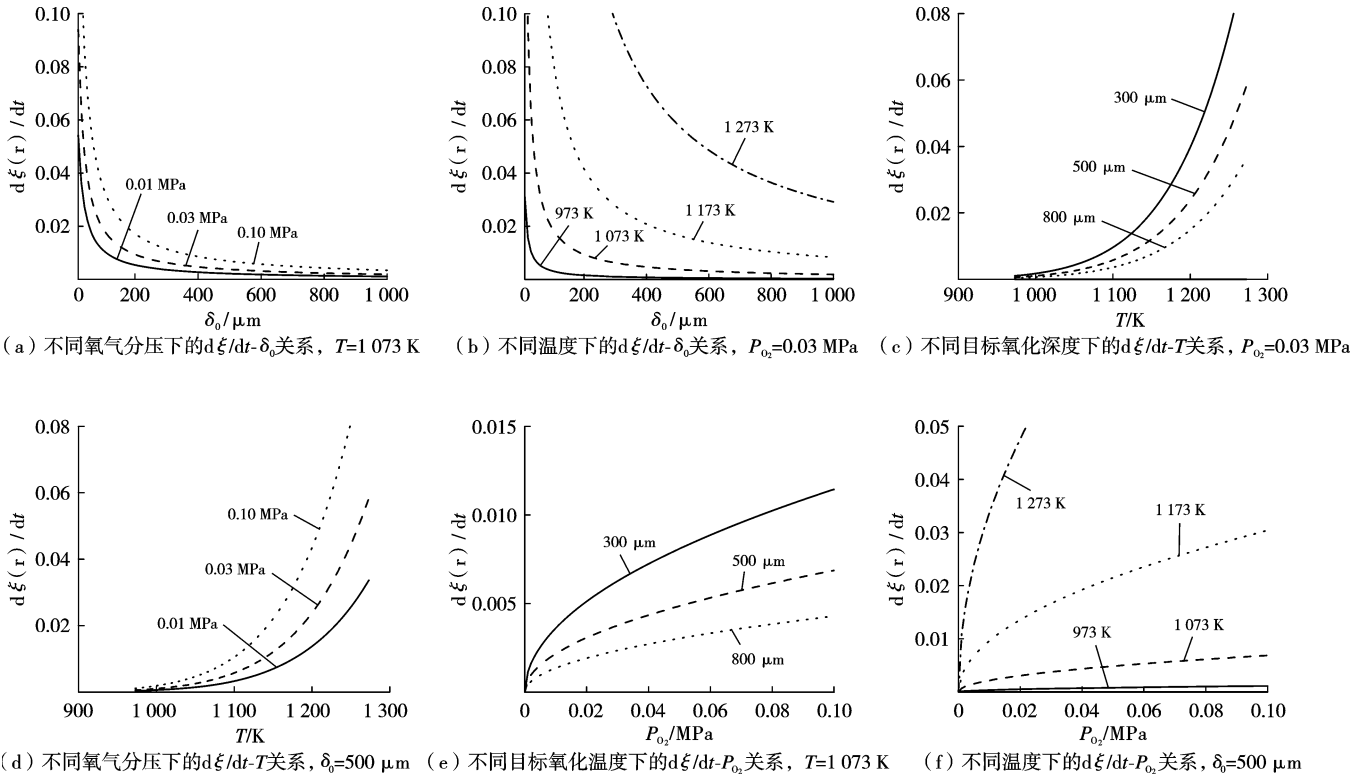


图 8 界面反应控速环节转化速率 $d\xi(r)/dt$ 与温度 T 、氧气分压 P_{O_2} 和目标氧化深度 δ_0 的关系

3 结论

(1) 通过模型拟合得出: Ti40 合金在 773~873 K 的氧化主要受内扩散控制,其活化能为 262.20 kJ/mol。在 973~1 273 K 的氧化主要受界面反应控速,其活化能为 155.67 kJ/mol。

(2) 在 873 K 以下时 Ti40 合金的氧化膜具有很好的抗氧化性,随温度的增加氧化速率加快,1 200 K 以后呈快速增长态势。反应所需的特征时间随目标氧化深度的增加而增大,随氧气分压和温度的增加而降低。总体而言,温度对特征反应时间的影响大于氧气分压。

(3) 通过该模型可直观获取任意条件下 Ti40 合金的氧化反应动力学情况,这些结果与文献中的试验结果基本吻合,验证了模型的适用性,同时对合金的实际应用和服役寿命预测有一定指导意义。

[参 考 文 献]

[1] BOYER R R. An Overview on the Use of Titanium in the Aerospace Industry[J]. Materials Science and Engineering: A, 1996, 213: 103-114.
 [2] RACK H J, QAZI J I. Titanium Alloys for Biomedical Applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2006, 26: 1 269-1 277.
 [3] 金和喜,魏克湘,李建明,等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015 25(2): 280-292.

[4] 秦建峰,王馨舶,邹娟娟,等. 热氧化提高钛及钛合金表面性能的研究进展[J]. 表面技术, 2017(1): 1-8.
 [5] 蔡建明,弭光宝,高帆,等. 航空发动机用先进高温钛合金材料技术研究与发展[J]. 材料工程, 2016(8): 1-10.
 [6] KNEIS G. High-strength titanium resists ignition[J]. Advances Materials & Process, 1993(9): 58-62.
 [7] 赖运金,张平祥,辛社伟,等. 国内阻燃钛合金工程化技术研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2015(8): 2 067-2 073.
 [8] 刘洋,杨勇平. 扩散过程对气固反应影响的模型研究[J]. 华北电力大学学报(自然科学版), 2015(4): 58-63.
 [9] 黄志荣,李培宁. 预测金属非等温氧化动力学的数值模型[J]. 郑州大学学报(工学版), 2003(1): 76-78.
 [10] 毛浩恩,刘雪峰,秦芳,等. 无模拉拔成形过程中金属氧化动力学模型[J]. 塑性工程学报, 2010, 17(5): 76-81.
 [11] 周浪. 金属高温氧化的计算模拟研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005(1): 54-58.
 [12] 刘静,杨峰. 一种适用于薄板或块状固体的宏观气固反应动力学模型: 201610262343.4[P]. 2016-04-27.
 [13] 黄明月,辛社伟,赵永庆,等. Ti40 合金在 500~1 000 °C 的恒温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2015(5): 1 163-1 168.
 [14] 齐济. 钒氧化物及其复合玻璃的制备与性质研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 24.
 [15] 陈世海,张洪芝. 金属高温氧化原理[M]. 沈阳: 东北理工大学出版社, 1988: 23.

[编校: 严 灿]