

TC4 合金的抗高温氧化性能研究

赵城铭, 林雪健, 刘浩楠, 胡德建, 郑博文, 袁晓光, 黄宏军

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870)

摘要: 以TC4合金为研究对象, 采用高温氧化试验对TC4合金在氧化温度为500 °C、氧化时间为0~100 h的高温抗氧化行为进行了研究。结果表明, TC4合金在500 °C氧化100 h对应的氧化动力学曲线分为初期较快速增重和后期较缓慢增重两个阶段, 氧化速率随氧化时间的增加而降低。氧化产物主要为TiO₂和Al₂O₃。氧化反应的过程中钛、铝元素与氧元素发生氧化反应, 形成了主要由TiO₂和Al₂O₃组成的氧化膜。不同氧化时间下所生成的表面氧化物种类相同。随着氧化时间的增加, 表面氧化物颗粒尺寸和数量增加, 氧化膜截面厚度增加, 氧化膜形态由平直转变为波浪状且分层现象更加明显。氧化过程基于氧原子的内扩散和基体内部钛、铝元素的外扩散完成。

关键词: TC4合金; 氧化动力学; 氧化形貌; 成分分析

钛合金以其高比强度、低密度、优良的耐腐蚀性能和稳定的中温性能在航空航天、军事、运动装备和化学工程等领域得到广泛应用^[1-3], 航空航天领域的应用条件决定了部分钛合金需要在较高的温度下使用^[4-5]。然而在高温工况下, 钛合金表面易与氧元素发生化学反应, 诱发多重不利影响。随着环境温度的持续升高, 材料表层氧化膜的厚度呈现递增趋势; 当温度突破临界阈值时, 氧化膜内部将萌生微观裂纹, 同时基体与内层氧化膜间的界面结合强度显著衰减, 最终导致局部氧化层发生剥落失效^[6-9]。此外, 基体表面还会形成有序相及脆性层, 引发晶格畸变现象, 致使材料力学性能退化, 进而造成零部件服役寿命的显著缩短^[10-11]。钛合金一般使用温度区间为350~500 °C, 超过500 °C后其抗氧化性能会明显下降, 进而影响其强度和塑性^[12-14]。

因此, 钛合金的抗氧化性能仍是目前研究的重点。本研究对TC4合金在500 °C和不同氧化时间下进行高温氧化试验, 对氧化后TC4合金的表面和截面形貌, 高温氧化动力学行为及其元素扩散行为进行了讨论。通过研究高温氧化过程, 明确影响氧化速率和氧化膜结构的因素, 为钛合金氧化行为的研究提供理论支撑。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验原材料为TC4钛合金, 化学成分见表1。氧化试样尺寸为5 mm × 5 mm × 5 mm, 氧化试验前试样表面经砂纸打磨, 去除表面氧化膜, 并采用丙酮和乙醇清洗后烘干处理备用。

表1 TC4合金成分质量分数
Tab. 1 Mass fraction of components of TC4 alloy w_B /%

Al	V	O	C	Ti
6.12	4.08	0.02	0.024	余量

1.2 高温氧化试验

氧化试验采用温度为500 °C, 氧化时间分别为5 h、20 h、60 h和100 h。每

作者简介:

赵城铭(2005-), 男, 本科生, 研究方向为铸造合金及新材料。E-mail: z18242626099@163.com

通信作者:

林雪健, 男, 讲师, 硕士生导师。E-mail: linxuejian@sut.edu.cn

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)11-1476-05

收稿日期:

2025-08-26 收到初稿,
2025-09-23 收到修订稿。

个试验条件准备4个重复试样并放在陶瓷坩埚中，每10 h进行一次试样称重。氧化前后增重测量采用精度达 $\pm 0.1\text{mg}$ 的电子分析天平，通过X射线衍射（XRD）和扫描电子显微镜（SEM）分析氧化膜的相组成及形貌特征。

2 试验结果与讨论

2.1 氧化动力学曲线

图1为TC4合金在500 °C不同氧化时间下对应的氧化动力学曲线，可知氧化增重分为前期较快速增重和后期缓慢增重两个阶段。在0~5 h氧化前期质量增加较为迅速，在5 h以后氧化后期质量增加速度逐渐减缓。这是由于初始氧化过程（0~5 h）较快，经过5 h高温氧化之后，动力学曲线渐渐进入稳定阶段，试样表面形成了连续又致密的氧化层，氧化层的形成有效降低了氧化速率。

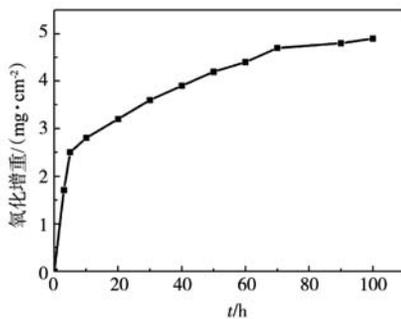


图1 TC4合金在500 °C的氧化动力学曲线
Fig. 1 Oxidation kinetic curve of TC4 alloy at 500 °C

氧化增重与时间动力学规律可为^[15-17]:

$$\Delta M^n = k_p t \quad (1)$$

式中： ΔM 是氧化增重（ g/m^2 ）； n 是幂指数； k_p 是氧化速率常数（ $\text{g}^n \cdot \text{m}^{-2n} \cdot \text{s}^{-1}$ ）； t 是氧化时间（h）。对上式取对数：

$$n \ln \Delta M = \ln k_p + \ln t \quad (2)$$

从式（2）可知， n 可表示合金氧化速率， n 值越大说明合金对应的氧化速率越慢。不同氧化时间下TC4合金幂指数 n 值变化情况如图2所示。可发现TC4合金在氧化初期（0~10 h）时对应的 n 值较小，数值低于2，表明对应的氧化增重随时间变化规律介于直线和抛物线之间，此时对应的氧化速率较快。而随着氧化时间的增加， n 值有所增大，说明氧化速率有所降低，在试样外表面生成了存在一定保护性的氧化膜，可一定程度上减缓进一步氧化，对应的氧化性能有所改善。

2.2 表面氧化产物分析

图3为TC4合金在500 °C高温氧化5 h、20 h、60 h和100 h后的XRD物相分析图。从图3可以看出500 °C氧化

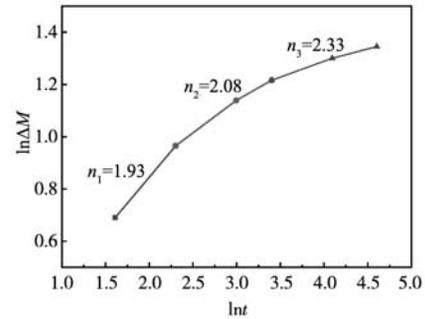


图2 TC4合金不同氧化时间下幂指数变化情况
Fig. 2 Changes in the power index of TC4 alloy under different oxidation times

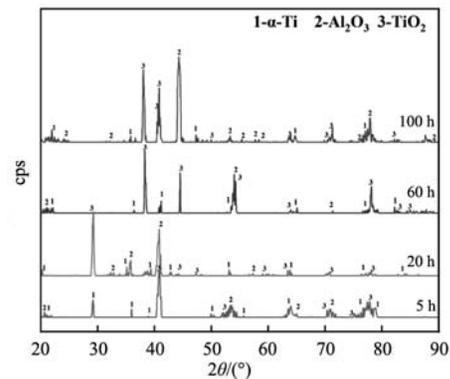


图3 500 °C不同氧化时间TC4合金试样XRD物相分析
Fig. 3 XRD phase analysis of TC4 alloy samples at 500 °C with different oxidation times

5 h时其氧化产物主要为 Al_2O_3 、 TiO_2 和基体 α -Ti相。氧化60 h后如图3所示， TiO_2 峰稳定，基体峰 α -Ti仍存在，再到100 h时已无明显变化。根据XRD图谱检测的物相中， TiO_2 峰形尖锐，强度高，表明结晶度良好，为氧化膜主要成分， Al_2O_3 峰强度较弱。

2.3 氧化膜表面形貌分析

图4为500 °C不同氧化时间段的TC4合金的表面形貌。可以发现氧化5 h时表面仅有轻微氧化，仅显示零星分布的颗粒且尺寸较小，在金属试样表面依然可以看到样品制备时的纵向划痕，但随着氧化时间的增加，氧化产物以细小颗粒为主。氧化20 h时已经看不到划痕的存在，氧化物颗粒数量和体积较5 h有所增加，可见未完全覆盖的基体区域。氧化100 h时氧化物颗粒逐渐变大，局部可见层状堆叠结构，氧化物的数量和体积随着氧化时间的增大而变大且分布较为均匀。

2.4 氧化层截面形貌及成分分析

图5展示了TC4合金500 °C条件下不同氧化时长对应的氧化截面显微结构的演变特性。图5（a）是氧化了5 h的截面形貌，从中可以看出此时表面形成了薄而

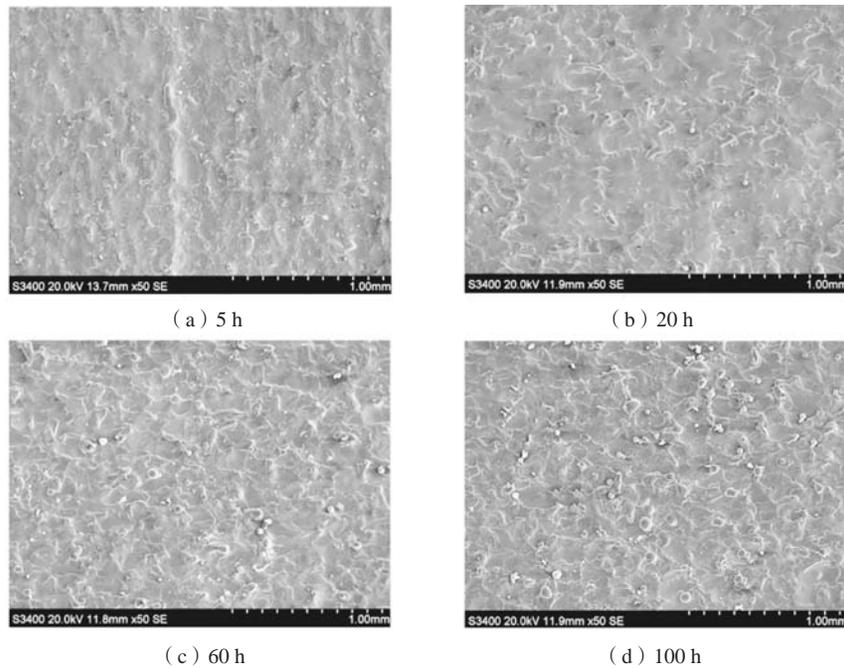


图4 500 °C不同氧化时间TC4合金的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of TC4 alloy at 500 °C with different oxidation times

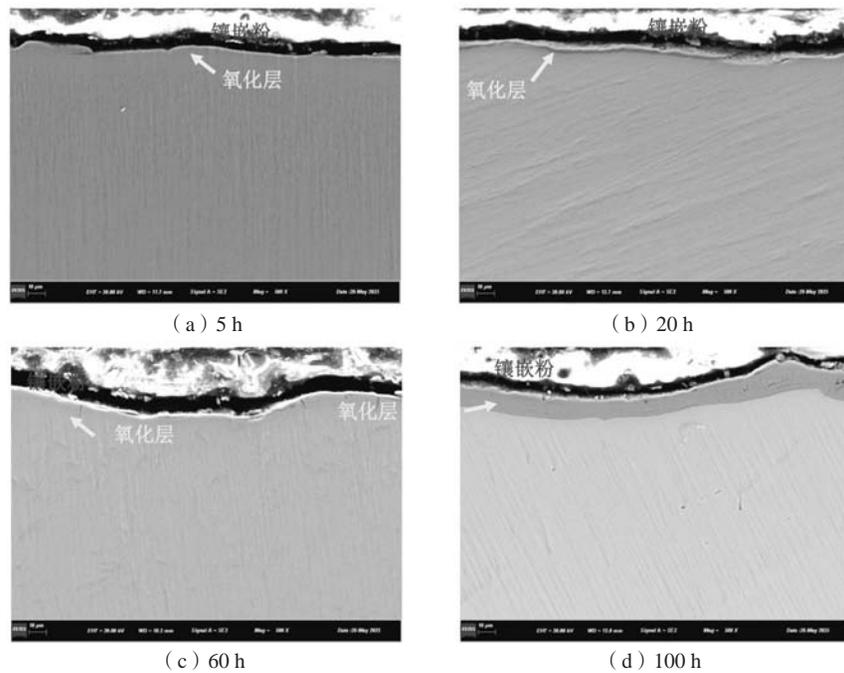


图5 500 °C不同氧化时间的截面形貌

Fig. 5 Cross-sectional morphologies at 500 °C with different oxidation times

致密的连续氧化膜，界面较为平整，无明显裂纹和孔洞。氧化了20 h时如图5 (b) 所示，此时氧化层厚度增加，内层较为致密，外层开始出现少量微孔，原因是O元素扩散速度加快，氧化膜体积膨胀导致的微小缺陷。氧化了60 h时如图5 (c) 所示，氧化层的厚度再次增加，内层出现局部剥落。氧化到100 h时如图5 (d) 所示，分层现象显著，氧化膜厚度大幅增加，界面形

态由平直转变为波浪状。

图6为TC4合金在氧化温度500 °C且氧化时间60 h对应的氧化膜截面的元素分布。由图6可知，氧化后Ti元素主要分布在氧化膜的外层以及基体区域，Al元素则集中于氧化膜的内层，形成了富含 Al_2O_3 的保护层，O元素则均匀分布在氧化膜中，表明氧化反应持续进行。Ti、Al和O三种元素的分布呈现出更加明显的分层

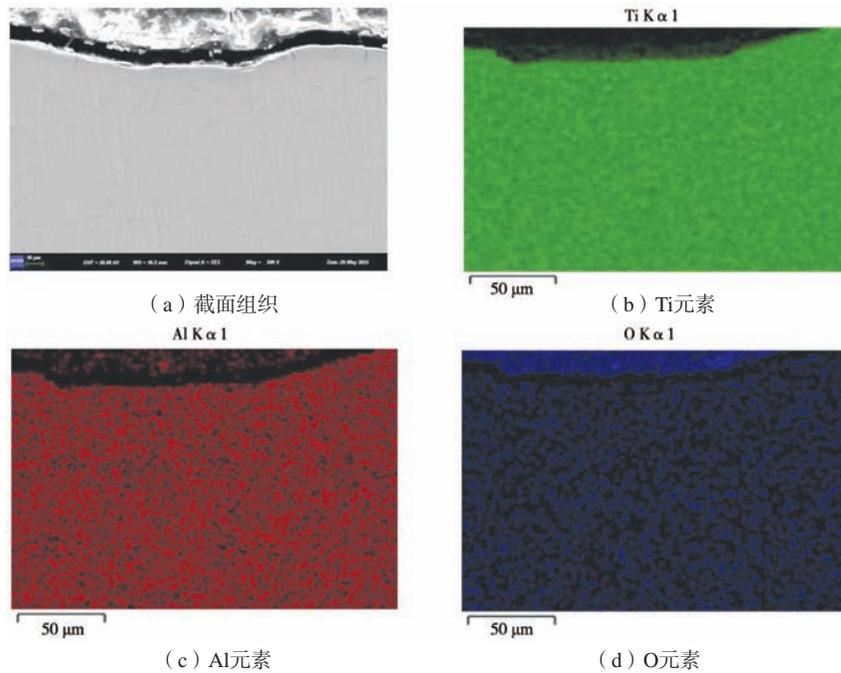


图6 氧化膜截面的元素分布 (500 °C/60 h)

Fig. 6 Element distribution in the cross-section of the oxide film (500 °C/60 h)

现象, Ti元素在外层占据主导, Al元素在内层保持高浓度。

图7是氧化膜截面在氧化温度500 °C、氧化时间60 h时氧化截面对应的线扫描结果。由图7可知, 氧化截面中的Ti元素在外层有较高的浓度, 而Al元素主要集中在内层, 形成了明显的分层现象, O元素则在整个氧

化膜中均有分布其分布较为均匀, O元素集中分布于氧化膜及合金基体外层位置, 没有向基体内部扩散, 表明合金在此温度下对应着较好的氧化性能。整个氧化过程基于氧原子的内扩散和合金基体内部钛、铝元素的外扩散完成。

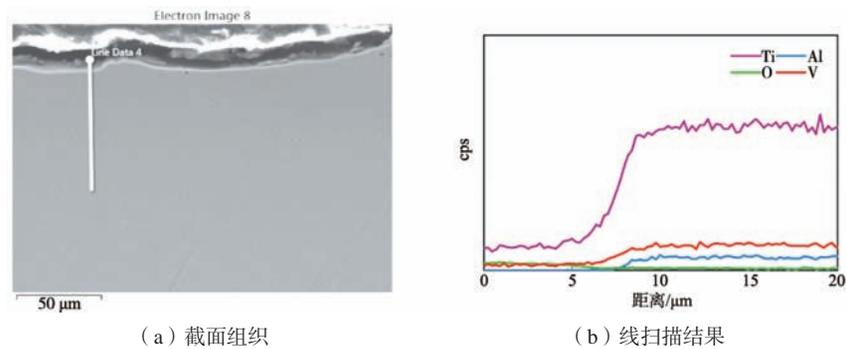


图7 氧化膜截面的线扫描结果 (500 °C/60 h)

Fig. 7 Line scanning results of the oxide film cross-section (500 °C/60 h)

3 结论

本文研究了TC4合金在氧化温度为500 °C、不同氧化时间下的氧化性能, 从氧化动力学、物相组成、微观组织形貌以及截面成分分析角度来分析氧化形貌和成分的变化, 主要结论如下。

(1) 由高温氧化前后质量变化得到氧化动力学曲线, 表明氧化增重分为氧化时间小于5 h时的前期较快速增重和氧化5 h以后较缓慢增重两个阶段。经过5 h氧化后表面形成的氧化膜有效降低了氧化速率。

(2) 氧化生成的氧化物主要为 TiO_2 和 Al_2O_3 。不同氧化时间对应的氧化物种类相同。氧化物形状主要为颗粒状且分布较为均匀, 随着氧化时间的增加, 氧化颗粒数量和体积有所增大。

(3) 随着氧化时间的增加, 氧化膜截面厚度增加, 氧化膜形态由平直转变为波浪状且分层现象更加明显。整个氧化过程基于氧原子的内扩散和合金基体内部钛、铝元素的外扩散完成氧化过程。

参考文献:

- [1] 张术钱, 马英杰, 王倩, 等. 热处理调控 $\alpha + \beta$ 两相钛合金板材的力学及导电性能 [J]. 金属学报, 2024, 60 (12): 1622-1636.
- [2] 陈凤林, 侯春明. 焊接顺序对TC4钛合金TIG焊T型接头残余应力和变形的影响 [J]. 机械工程材料, 2023, 47 (12): 75-81.
- [3] 李重阳, 刘时兵, 徐凯, 等. 大尺寸钛合金阀体石墨型铸造工艺研究 [J]. 铸造, 2023, 72 (2): 188-192.
- [4] LI W D, SHI X N. Influence of surface layer slurry temperature on surface cracks and holes of ZTC4 titanium alloy by investment casting [J]. China Foundry, 2025, 22 (1): 90-98.
- [5] LI C, ZHANG D, XU Y, et al. Effect of plate thickness on microstructure and mechanical properties of diffusion bonded TC4 titanium alloy after hot bending [J]. Materials Today Communications, 2025, 44: 112195.
- [6] 兰欣悦, 王平, 龚泽宇, 等. 植酸修饰改性对TC4钛合金微弧氧化膜层性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2024, 53 (4): 954-962.
- [7] 龚云柏, 王平, 杨彪, 等. 热输入对TC4钛合金微弧氧化膜层性能的影响 [J]. 表面技术, 2022, 51 (12): 159-168.
- [8] 常海, 郭雪刚, 文磊, 等. SiC纳米颗粒对TC4钛合金微弧氧化涂层组织结构及耐蚀性能的影响 [J]. 材料工程, 2019, 47 (3): 7-11.
- [9] GAO Y, CHEN Y, REN B, et al. Effect of AC/DC mixed current waveform on surface oxidation, microstructure and mechanical properties of TIG welded TC4 titanium alloy [J]. Materials Science & Technology, 2025, 41 (2): 138-147.
- [10] YAO J, WANG Y, WU G, et al. Growth characteristics and properties of micro-arc oxidation coating on SLM-produced TC4 alloy for biomedical applications [J]. Applied Surface Science, 2019, 479 (15): 727-737.
- [11] YANG X, WANG W L, WEN M A, et al. Corrosion and wear properties of micro-arc oxidation treated Ti6Al4V alloy prepared by selective electron beam melting [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30 (8): 2132-2142.
- [12] CHEN Z, WANG B, WU X, et al. High-temperature oxidation behavior of the Ti-6Al-4V alloy manufactured by selective laser melting [J]. Materials Letters, 2025, 385: 138101.
- [13] 潘仁静, 张洋, 张显程, 等. 高温氧化后Ti6Al4V合金渗氧层的微观结构和力学性能 [J]. 机械工程材料, 2016, 40 (11): 71-74.
- [14] WEI D B, ZHANG P Z, YAO Z J, et al. Oxidation of double-glow plasma chromising coating on TC4 titanium alloys [J]. Corrosion Science, 2013, 66 (1): 43-50.
- [15] SHOJI T, LU Z, MURAKAMI H. Formulating stress corrosion cracking growth rates by combination of crack tip mechanics and crack tip oxidation kinetics [J]. Corrosion Science, 2010, 52 (3): 769-779.
- [16] SALEH H, WELING T, SEIDEL J, et al. An XPS study of native oxide and isothermal oxidation kinetics at 300 °C of AZ31 twin roll cast magnesium alloy [J]. Oxidation of Metals, 2014, 81 (6): 529-548.
- [17] RICE K P, HAN J, CAMPBELL I P, et al. In situ absorbance spectroscopy for characterizing the low temperature oxidation kinetics of sputtered copper films [J]. Oxidation of Metals, 2015, 83 (2): 89-99.

Study on High Temperature Oxidation Resistance of TC4 Alloy

ZHAO Cheng-ming, LIN Xue-jian, LIU Hao-nan, HU De-jian, ZHENG Bo-wen, HUANG Hong-jun
(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China)

Abstract:

Taking TC4 alloy as the research object, this study investigated the high temperature oxidation resistance behavior of TC4 alloy under an oxidation temperature of 500 °C and an oxidation time range of 0-100 h via high-temperature oxidation experiments. The results showed that the oxidation kinetics curve of TC4 alloy at 500 °C for 100 h was divided into two stages: rapid weight gain in the early stage and slow weight gain in the later stage. The oxidation rate decreased with the increase of oxidation time. The oxidation products were mainly TiO_2 and Al_2O_3 . In the process of oxidation reaction, titanium and aluminum elements react with oxygen elements to form an oxide film mainly composed of TiO_2 and Al_2O_3 . The types of surface oxides formed under different oxidation time were the same. With the increase of oxidation time, the size and number of surface oxide particles increase, the thickness of the oxide film cross-section increased, and the morphology of the oxide film changes from straight to wavy and the stratification phenomenon was more obvious. The oxidation process was based on the internal diffusion of oxygen atoms and the external diffusion of titanium and aluminum elements inside the matrix.

Key words:

TC4 alloy; oxidation kinetics; oxidation morphology; component analysis