



钛合金表面 Ta-W 涂层的制备及 循环氧化行为

彭小敏¹, 夏长清², 吴安如¹, 董丽君¹, 李东锋^{1,2}, 谭季秋¹

- (1. 湖南工程学院 机械工程学院, 湘潭 411101;
2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用电弧离子镀(AIP)在 Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe(质量分数, %)钛合金表面制备 Ta-10W(质量分数, %)涂层。通过扫描电镜(SEM)与能谱(EDS)分析、透射电镜(TEM)分析、电子探针分析(EPMA), X衍射分析(XRD), 划痕及纳米压痕试验, 研究钛合金基体与 Ta-W 涂层经 900 °C 大气循环氧化前后的物相组成、组织形貌及性能, 讨论涂层/基体的氧化行为。结果表明: 沉积态 Ta-W 涂层连续、均匀、致密, 由颗粒细小(≤ 50 nm)的 α -Ta(W)堆积成 100~250 nm 的等轴晶组成, 硬度为 14.4~15 GPa, 与基体的临界载荷为 58.5 N; 经 900 °C 大气循环氧化后, 钛合金表面形成带裂隙的层状 TiO₂、Al₂O₃ 疏松混合氧化膜, 氧化膜明显脱落; Ta-W 涂层能明显提高钛合金的抗循环氧化性能, 形成以 β -Ta₂O₅ 为主的致密氧化膜; 随着氧化的进行, 氧化膜中 TiO₂、Al₂O₃ 含量增加并出现 AlTaO₄、AlWO₄ 相, 氧化膜始终保持完整; 氧化过程中, 基体中 Ti、Al 元素及涂层中 Ta、W 元素互扩散, 在界面形成 AlTa₂、Al₂Ta₃、Al₃Ti、Ti₃W_{1-x} 相, O 元素扩散并固溶于基体, 在近界面基体处形成厚度逐渐增加的富 Ta、W、Al、O、 α -Ti 固溶体(稳定)区, 涂层元素向氧化膜和基体扩散而被消耗为其失效的主要原因。

关键词: Ta-W 涂层; 钛合金; 循环氧化; 元素扩散

中图分类号: TB43

文献标志码: A

Preparation of Ta-W coating on titanium alloy and its oxidation behavior

PENG Xiao-min¹, XIA Chang-qing², WU An-ru¹, DONG Li-jun¹, LI Dong-feng^{1,2}, TAN Ji-qiu¹

- (1. School of Mechanical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411101, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ta-10W (mass fraction, %) coating was deposited on Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe (mass fraction, %) titanium alloy by arc ion plating (AIP). Scratch test, nano indentation test, SEM, EDS, TEM, EPMA and XRD analysis were carried out to study the phase composition, microstructure and properties of the substrate and coating before and after cyclic oxidation at 900 °C in air. The oxidation behavior of the coating/substrate was discussed. The results show that the as-deposited Ta-W coating is continuous, uniform and compact with fine α -Ta(W) particles (≤ 50 nm) aggregating to form 100–250 nm equiaxed grains. The coating with hardness of 14.4–15 GPa and critical load of 58.5 N is obtained from the scratch test. Laminar Al₂O₃ and TiO₂ mixed scale with fissuring is formed and desquamated obviously on the substrate after cyclic oxidation at 900 °C in air. Ta-W coating can evidently improve the cyclic oxidation resistance of the substrate. An integrity and compact scale, which is mainly made up of β -Ta₂O₅, formed on Ta-W coating. With the oxidation going on, the contents of TiO₂, Al₂O₃, AlTaO₄ and AlWO₄ in the scale increase. The coating elements (Ta and

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51101054); 湖南省自然科学基金资助项目(14JJ3132); 新金属材料国家重点实验室开放基金资助项目(2012-Z03)

收稿日期: 2014-11-17; 修订日期: 2015-04-10

通信作者: 彭小敏, 讲师, 博士; 电话: 0731-58688521; E-mail: tanfen1028@163.com

W) and substrate elements (Ti and Al) interdiffuse during the oxidation. $AlTa_2$, Al_2Ta_3 , Al_3Ti , Ti_xW_{1-x} phases form on the interface. With the diffusion of Ta, W, Ti, Al and O, α -Ti solid solution layer (stabilized layer) forms in the substrate near the interface. The degradation of Ta-W coating mainly attributes to the consumption of coating elements to form scale and dissolve in the substrate.

Key words: Ta-W coating; titanium alloy; cyclic oxidation; element diffusion

钛合金因密度小、比强度高、耐腐蚀性良好等特点在航空航天、兵器、船舶、化工等领域得到广泛应用。在航空航天、兵器等领域,对零部件减轻质量的需求日益迫切,钛及钛合金可能成为替代钢铁及超合金的理想材料而在上述领域应用^[1-3]。上述领域中,钛合金将可能应用于烧蚀气氛,如燃气轮机叶片、枪炮身管、发动起排气阀等。此类零件往往遭受高温、高压含 H_2S 、 CO 、 O_2 、 H_2 、 H_2O 、 N_2 及残留固体颗粒等侵蚀性气体的腐蚀、冲刷及热震冲击。钛合金高温下欠佳的抗氧化、耐烧蚀及耐磨损性能限制了其在上述领域的应用^[4-6]。

涂覆保护性涂层被认为是改善钛合金性能经济而有效的方法^[2-4, 7]。目前,关于电镀耐烧蚀防护 Cr 层在钢基体枪炮身管及其他高温压力容器中的应用及研究较多,并已得到工程应用^[8-11]。但电镀 Cr 层在使用初期,甚至在沉积后容易产生裂纹,导致侵蚀性气氛快速到达基体。且即使电镀 Cr 层出现小部分开裂现象,烧蚀气氛也容易进入镀层导致冲蚀失效^[12]。电镀 Cr 产生的六价 Cr 是一种公认的强致癌性环境污染物^[13]。因此, Ta、W、Ta-W、Ta-Cr、氧化物和碳化物等环境友好型高温涂层被认为是替代电镀 Cr 层的理想耐烧蚀材料^[11, 14-15]。纯 Ta 涂层具有良好的物理和化学性质,如高熔点、低热导率、良好的抗化学腐蚀能力^[16]、良好的塑性(BCC)^[14]等得到了广泛关注。LEE 等^[14-15]采用溅射沉积及电化学熔盐方法在钢基体表面制备了 15~125 μm 纯 Ta 层,分别经 1500 次及 5034 次实弹测试后,涂层仍保持完整。由于塑性较佳的(硬度为 8~12 GPa)BCC 结构 α -Ta 较脆性亚稳态四方结构 β -Ta(硬度为 18~20 GPa)具有更加优异的耐烧蚀性能^[13, 17],目前,绝大部分研究集中在溅射沉积参数对 α -Ta 及 β -Ta 相含量的影响上^[14-15, 18-19]。在纯 Ta 中添加 W 元素后, Ta 合金表现出良好的综合性能,如高熔点、高密度、高温下良好的塑性、高强度(特别是在高应变率下)^[20-21]。Ta-W 合金上述性能将有利于进一步提高纯 Ta 层在含固体残余颗粒的烧蚀气氛中的耐烧蚀性能。根据二元相图, Ta、W 和 Ti 间无脆性金属间化合物,理论上 Ta-W 涂层适合钛及其合金的耐烧蚀防护。

目前,一般采用溅射沉积的方法来制备纯 Ta 涂层^[14-15, 17-19],但存在如下问题:1) 较难获得高 α -Ta 含量的涂层^[17];2) 由于溅射层存在较大的残余应力,厚度大于 10 μm 时容易剥落;3) 较小的沉积速度及典型的柱状晶结构可为腐蚀气氛提供短程扩散通道。由于沉积过程中连续或周期性的离子轰击可有效改善涂层的结合力及显微结构^[22],电弧离子镀有可能改善上述问题,且电弧离子镀在工程应用中有较理想的沉积速度。目前,还没有关于电弧离子镀(AIP)制备 Ta-W 涂层(薄膜)及 Ta-W 涂层应用于钛合金表面的相关报道。

烧蚀性气氛往往含高温氧化性组分,若 Ta-W 涂层作为耐烧蚀性涂层应具备较好的抗氧化及抗热震性能。Ta 氧化物平衡相为 Ta_2O_5 , Ta_2O_5 有正交(β , <1593 K)和六方(δ)结构,正交晶 Ta_2O_5 可分为高温态和低温态($L-Ta_2O_5$)两种形式,在 1360 $^{\circ}C$ 发生可逆转变。致密的 Ta_2O_5 氧化膜具有较佳的抗化学腐蚀能力,可在基体表面形成钝化层^[23]。W 的氧化物形式主要为多晶型 WO_3 ,在正菱形和正四边形间转变,转变温度为 740 $^{\circ}C$ 。三氧化钨为黄色粉末,850 $^{\circ}C$ 在空气中易升华^[24]。目前,钛及钛合金的氧化行为研究较多,而关于 Ta-W 合金或 Ta-W 涂层(薄膜)氧化行为的报道较少,研究 Ta-W 涂层/钛合金体系的高温循环氧化行为对钛合金的防护及 Ta-W 涂层的应用具有较好的工程指导意义。

本文作者利用电弧离子镀在高温钛合金表面制备 Ta-W 涂层,研究沉积态 Ta-W 涂层相组成、组织形貌及性能,探讨 Ta-W 涂层对钛合金基体 900 $^{\circ}C$ 大气循环氧化行为的影响。

1 实验

1.1 材料及涂层制备

选择由宝钛集团研制的某 $\alpha+\beta$ 型高温钛合金挤压棒材作为试验基材(名义成分 Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe(质量分数, %)),试样加工成尺寸为 $d 35 mm \times 10 mm$ 的圆片。基体试样先在 500 号砂纸上磨光,去

除氧化物, 然后依次在碱液、蒸馏水中清洗, 最后在丙酮溶液中超声清洗, 干燥后置于沉积设备。

采用电弧离子镀(AIP)技术在合金基体表面沉积 Ta-10W(质量分数, %)涂层, Ta-W 靶材直径为 100 mm, 单靶静态沉积。沉积工艺参数为: 先抽真空为 5×10^{-3} Pa, 沉积前进行预溅射, 轰击偏压 700 V, 轰击电流为 100 A, 时间为 5~10 min, 涂层沉积时, 加工作偏压 50 V, 工作电流 450 A, 沉积时间 60 min。

1.2 循环氧化实验

将试样放入已烧至恒量的氧化铝坩埚中, 在大气环境中将样品从室温(23℃)加热至 900℃保温 10 min 后再取出冷却至室温, 上述过程循环 50 次, 期间每隔一定的次数称取质量以记录样品质量变化, 称取质量用天平精确度为 0.1 mg。

1.3 检测分析

采用 Rigaku D/Max 2500 型 X 射线衍射仪对氧化前后试样相组成进行分析, 试验使用 Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 射线, 波长 0.154 056 nm, 加速电压 36 kV, 电流 30 mA, 扫描速率 4 (°)/min, 步宽 0.02°; 采用 JEM-2100F 场发射高分辨率透射电镜对涂层微观形貌进行观察, 利用电子衍射确定涂层相组成, 操作电压为 200 kV。透射试样由基体侧向涂层侧减薄至 30 μm 后, 冲成 d 3 mm 圆片, 再进行离子减薄; 采用 Sirion200 场发射扫描电镜(SEM)观察氧化前后试样表面及截面微观形貌, 并使用其自带的 GENESIS60E 能谱仪(EDS)及 JAX-8230 电子探针仪(操作电压 15 kV)分析氧化前后试样元素分布情况; 采用瑞士 CSM 划痕仪检测涂层与基体结合力, 试验参数为: 速度 2 mm/min, 最大载荷 100 N, 加载速度 20 N/min, 压头圆角半径为 50 μm; 采用带 Berkovich 压头的 CSM 纳米压痕仪检测涂层硬度, 载荷为 20 mN, 压痕深度为 50 nm, 平行位置测试 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 沉积态 Ta-W 涂层

图 1 所示为沉积态 Ta-W 涂层显微组织及 XRD 谱。如图 1(a)所示, Ta-W 涂层试样表面光滑呈银白色金属光泽, 无宏观剥落。Ta-W 涂层表面致密、粗糙并存在少量大尺寸粒子(如图 1(b)中箭头所示)。电弧蒸发效应的存在, 电弧离子镀涂层往往会出现大尺寸颗粒, 单靶、静止和大功率沉积都将增加大尺寸颗粒出现的几率^[22]。通常可采用多靶、转镀和增加磁控系

统来减少涂层中大尺寸颗粒出现的几率。沉积过程中, 高能离子轰击所带来的“刻蚀”作用导致了 Ta-W 涂层的粗糙表面, 证明涂层沉积过程中高电离化金属等离子体和高能粒子的存在。如图 1(c)和(d)所示, Ta-W 涂层厚度约为 32 μm, 涂层与基体结合紧密没有明显裂纹和空洞出现。根据元素能谱分析结果(表 1 中点 2、3)可知, Ta-W 涂层与基体间存在轻微元素互扩散, 涂层与基体的冶金结合有利于提高涂层与基体的结合强度。由图 1(e)可知, 沉积态 Ta-W 涂层由纯 α -Ta (JCPDS-04-0788, $a=0.3306$ nm)组成。由元素能谱分析结果(见表 1 中的点 1、4)、X 射线衍射结果(见图 1(e))及 TEM 像(见图 1(f)和(g))可知, 涂层中 Ta、W 以 α -Ta(W)固溶体形式存在, 并具有(110)面择优取向。W 固溶于 α -Ta 中, 使得 α -Ta 衍射峰轻微向高角度偏移。由于 α -Ta 的形成相比亚稳相 β -Ta 需更多能量, 沉积过程中 α -Ta 更难于形成。动力学因素(形核和长大)对 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变起到重要作用, 外部因素(如基体温度、离子轰击和沉积负偏压等)可提高粒子的迁移能力进而促进 α -Ta 的形成^[17, 25-26]。因此, 电弧离子镀过程中持续的离子轰击、高电离化金属等离子体所带来的高粒子迁移能力、高能量离子及相对较高的沉积温度(350℃)都将促进 α -Ta 的形成。由图 1(f)涂层 TEM 明场像可知, 与传统溅射纯 Ta 涂层柱状晶组织不同^[17-18], 电弧离子镀涂层为细小致密的等轴组织。细小均匀的 Ta-W 颗粒(≤ 50 nm)堆积成 100~250 nm 较大颗粒(图 1(f)虚线所示)。涂层沉积过程中的高电流(450 A)说明沉积过程中体系维持高的离子密度, 将促进涂层细小颗粒的形成。利用纳米压痕试验检测沉积态 Ta-W 涂层硬度值沿截面在 14.4~15 GPa 范围内变化, 明显高于 LEE 等^[13]报道的溅射纯 Ta 涂层的 8~12 GPa 及 MYERS 等^[17]报道的 8~10 GPa。由于固溶强化作用, 在纯 Ta 中添加 W 元素后合金的屈服强度和加工硬化率将明显提高^[27]。ZHANG 等^[28]报道: 由于细晶强化的效果, 平均尺寸为 76.5 nm 的纯 α -Ta 薄膜硬度可达到 11.6 GPa, 认为相比 FCC 及 HCP 金属, 细晶强化对 BCC 金属效果更明显。可认为添加 W 后的固溶强化^[27]及细晶强化^[28]将导致电弧离子镀 Ta-W 涂层硬度的明显提高。在实际烧蚀气氛中(如大口径火炮), 零部件及其防护涂层往往要承受含固体残余颗粒、高压、高速气体的机械冲蚀, 并可能导致其失效^[4]。在纯 Ta 中添加 W 元素及电弧离子镀工艺形成的等轴细晶组织在不牺牲纯 Ta 涂层塑性的同时, 提高其硬度, 将改善涂层的抗冲蚀能力。划痕试验表明: Ta-W 涂层临界载荷为 58.6 N 时出现明显塑性磨损失效, 涂层/基体结合强度可满足工程应用, 且涂层具有

良好的塑性，如图 2 所示。

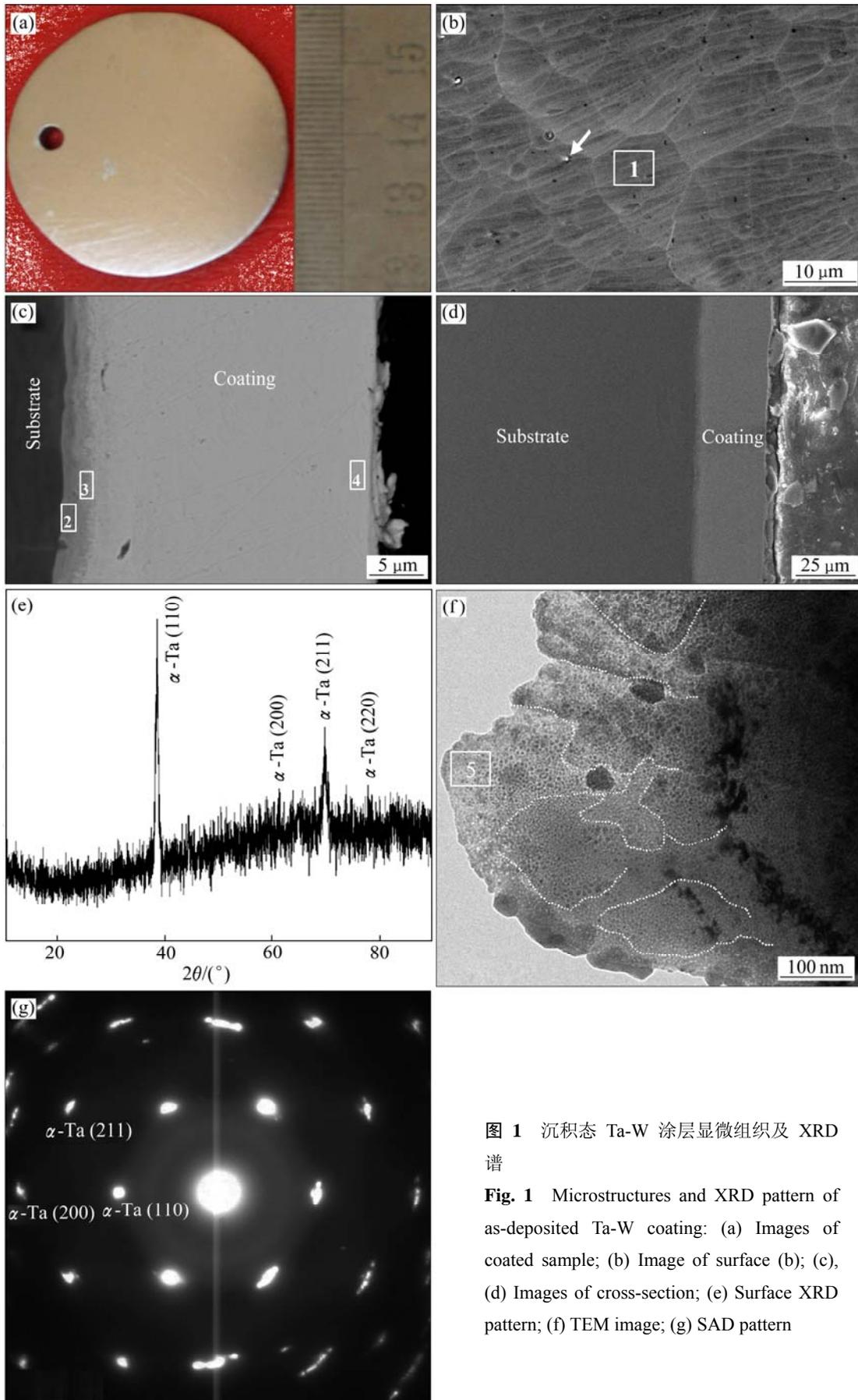


图 1 沉积态 Ta-W 涂层显微组织及 XRD 谱

Fig. 1 Microstructures and XRD pattern of as-deposited Ta-W coating: (a) Images of coated sample; (b) Image of surface (b); (c), (d) Images of cross-section; (e) Surface XRD pattern; (f) TEM image; (g) SAD pattern

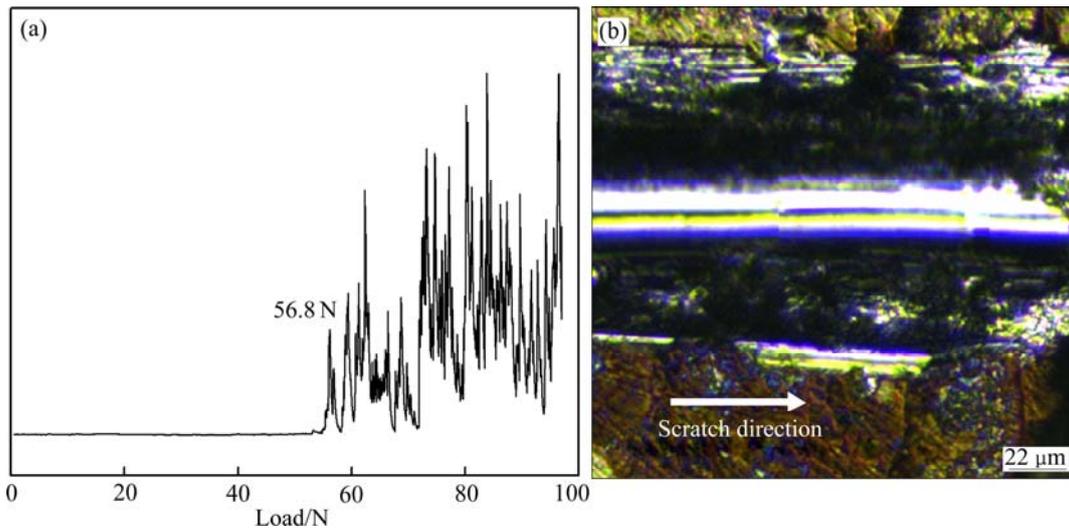


图2 沉积态 Ta-W 涂层划痕试验载荷-声发射曲线及划痕

Fig. 2 Acoustic emission signal peaks versus normal loads curve(a) and optical images of end scratch(b) of as-deposited Ta-W coating

表1 沉积态 Ta-W 涂层元素能谱分析结果

Table 1 EDX analysis results of elements of as-deposited Ta-W coating shown in Fig. 1

Position	Mass fraction/%						
	Ta	W	Ti	Al	Mo	Fe	O
1	98.540	11.460	-	-	-	-	-
2	1.105	0.018	89.752	8.519	0.474	0.133	-
3	81.290	8.788	9.537	0.264	-	0.202	-
4	87.856	12.136	-	0.008	-	-	-
5	90.20	8.70	0.90	0.20	-	-	-

2.2 氧化动力学

经 900 °C、15 次(150 min)循环后, 氧化钛合金基体表面形成深蓝色氧化膜 (氧化前呈金属光泽), 氧化膜完整; 循环氧化 16 次(160 min)后, 氧化膜有轻微的剥落现象, 剥落处形成浅黄色氧化膜; 20 次(200 min)循环后, 氧化膜大面积剥落(见图 3(c)), 氧化膜为深蓝色和浅黄色混合膜。在 900 °C、1~50 次(500 min)循环氧化过程中, 涂覆 Ta-W 涂层试样氧化膜呈黑色, 氧化膜完整, 无剥落现象(见图 3(d))。涂覆 Ta-W 涂层试样在 1~5 次循环氧化过程中, 氧化膜表面出现淡黄色氧化物(见图 3(b))。由图 3(a)可知, 在氧化初期, 由于钛合金基体表面氧化物迅速形成, 氧化质量增加明显, 之后由于氧化膜的剥落开始质量损失。钛合金基体经 20 次(200 min)循环后, 氧化膜大面积剥落, 氧化质量损失明显。经 25 次(250 min)循环氧化后, 由于裸露的

基体继续氧化, 基体试样出现轻微的氧化质量增加, 但此后的氧化中一直处于失重状态。涂覆 Ta-W 涂层试样, 在氧化初期(1~5 次), 虽可以形成完整氧化膜, 但由于 W_2O_3 在 850 °C 以上易升华^[24]而导致其轻微的氧化质量损失。经 5 次(50 min)循环氧化后, 涂覆 Ta-W 涂层试样便进入稳定的氧化质量增加期, 其质量增加不大, 维持在 0.5 mg/cm^2 以下。经 25 次(250 min)循环氧化后, 带 Ta-W 涂层试样的氧化速率有所提高, 氧化质量增加提高到 $0.7\sim 0.8 \text{ mg/cm}^2$ 。其原因可能是由于氧化时间的延长, 基体中 Ti、Al 元素向外扩散与氧结合形成氧化物, 应用于钛合金表面的其他防护涂层也可观察到类似现象^[3]。由上述分析可知, 900 °C 大气循环氧化条件下, 钛合金形成的氧化膜在循环热应力作用下易剥落并不能起到有效的防护, 而 Ta-W 涂层可形成完整的氧化膜, 对钛合金基体起到有效防护。

2.3 氧化后相组成及组织形貌

图 4 所示为 Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe 钛合金基体经 900 °C 循环氧化 50 次(500 min)后的 XRD 谱及显微组织形貌。由图 4(a)可知, 钛合金基体经 900 °C、50 次循环氧化后, 氧化膜主要由金红石型 TiO_2 (JCPDS PDF 21—1276)组成并含少量 $\alpha-Al_2O_3$ (JCPDS PDF 10—0173)。由于氧化膜明显剥落, XRD 谱中出现了大量的基体相 $\alpha-Ti$ (JCPDS PDF 44—1294)。由金红石型 TiO_2 组成的氧化膜往往呈片状结构, 片层与片层之间的过渡区域结合弱, 甚至为裂隙, 并不能对基体起到理想的防护效果^[29]。如图 4(b)所示, 基体经 900 °C、

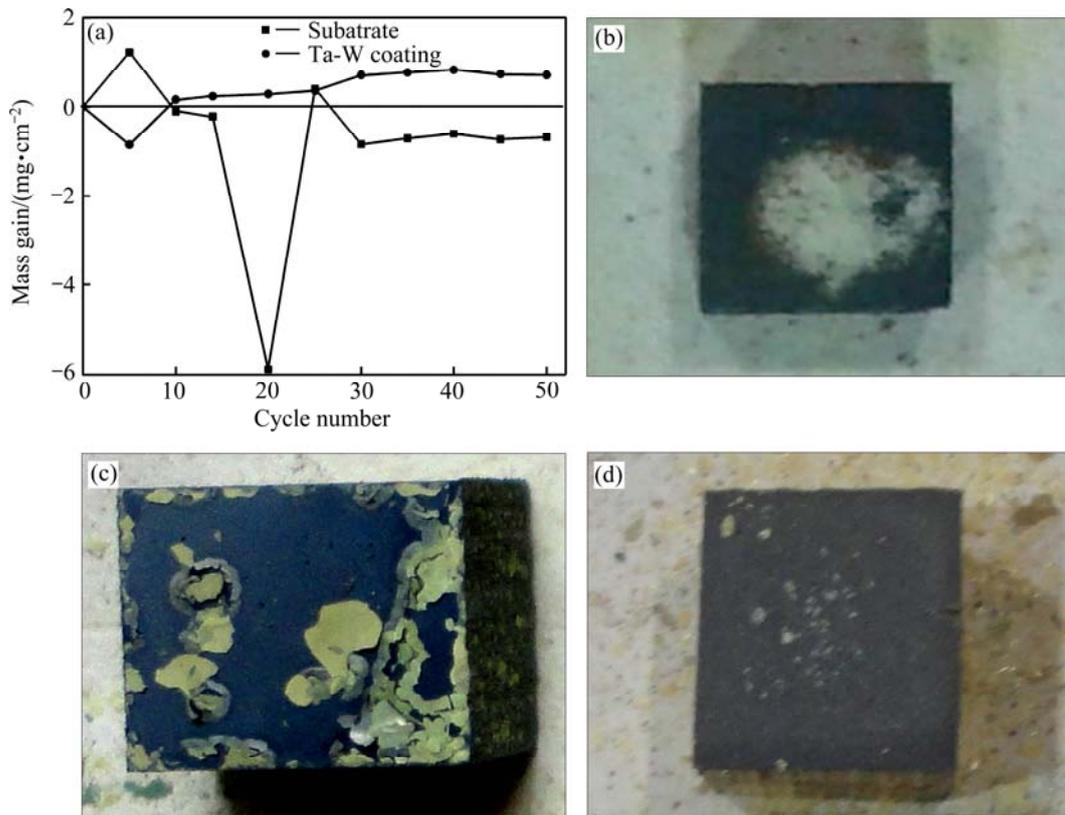


图3 钛合金基体及 Ta-W 涂层 900 °C 循环氧化动力学曲线及各阶段的形貌

Fig. 3 Cycle oxidation kinetics of substrate and Ta-W coating at 900 °C and morphologies after different cycles oxidation: (a) Images of Ta-W coated substrate; (b) 5 cycle oxidation; (c) 20 cycle oxidation; (d) 50 cycle oxidation

50 次循环氧化后, 氧化膜在热应力作用下明显剥落。氧化膜剥落后 A 区显微组织形貌如图 4(c) 所示, 为典型的块状金红石型 TiO_2 , 氧化膜疏松, 表明氧化膜剥落后在表面迅速形成 TiO_2 。图 4(d) 所示为氧化膜剥落前 B 区形貌图, 在 TiO_2 氧化膜表面出现典型的颗粒状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向外生长。钛合金氧化过程中, 首先在表面形成 TiO_2 氧化膜, Al 元素沿疏松 TiO_2 膜外扩散与氧结合成 Al_2O_3 。DU 等^[30]认为: TC4 钛合金氧化时首先形成 TiO_2 氧化膜, 随着 TiO_2 氧化膜增厚, 氧元素内扩散受阻, Al 元素向外扩散与氧结合形成 Al_2O_3 层。同理, Al_2O_3 层生长到一定厚度时, Ti 元素向外扩散与氧反应形成 TiO_2 层, 从而 TiO_2 层和 Al_2O_3 层交替出现。如图 4(e) 所示, 基体氧化后形成约 30 μm 厚氧化膜, 氧化膜成层状, 层与层之间结合弱, 且存在明显裂隙, 最外层氧化膜出现垂直于基体/氧化膜界面的裂纹。由于基体与 TiO_2 和 Al_2O_3 的线膨胀系数差别并不大(都约为 $7 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 每次循环氧化后, 在氧化膜中积累的热应力并不大。只有循环氧化一定次数后, 热应力积累到一定程度, 氧化膜才开始出现裂纹, 并最终导致剥落(见图 3(c))。由能谱分析结果(表 2 的 1~2

点)可知, 每层氧化膜为 TiO_2 与 Al_2O_3 混合物, 且 Al 含量明显高于基体含量, 基体中氧含量高达 53.80%(质量分数), 说明基体氧化过程中 Al 元素明显向氧化膜方向扩散, 氧化膜并不能有效阻挡 O 元素的内扩散。

图 5 所示为 Ta-W 涂层/钛合金基体经 900 °C 循环氧化不同次数后的 XRD 谱及显微组织结构。由图 5(a) 可知, Ta-W 涂层经 900 °C 不同次数(时间)循环氧化后仍含不同量的 $\alpha\text{-Ta}$ 相, 涂层仍保持完整有效。经 900 °C 循环氧化 5 次后, 氧化膜主要由 $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (JCPDS PDF 25-0922)、 WO_3 (JCPDS PDF 33-1378)、 $[\text{Ta}, \text{O}]$ 固溶体相(JCPDS PDF 19-1299)及少量金红石型 TiO_2 及 Al_2O_3 (JCPDS PDF 10-0173)组成, 并出现一定量的金属间化合物 AlTa_2 (JCPDS PDF 18-0064)、 Al_2Ta_3 (JCPDS PDF 14-0482)及 Al_3Ti (JCPDS PDF 26-0038)相, 此时图谱以钛合金基体相 $\alpha\text{-Ti}$ 及 $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ (JCPDF 49-1140, $a=0.3165 \text{ nm}$)为主。随着循环氧化次数(时间)增加至 25 次, 其氧化膜由 Ta_2O_5 、 WO_3 、 $[\text{Ta}, \text{O}]$ 固溶体、 TiO_2 及 Al_2O_3 相组成, 且 TiO_2 、 Al_2O_3 的含量明显增加(衍射强度明显增加), 并出现一定量的 AlWO_4

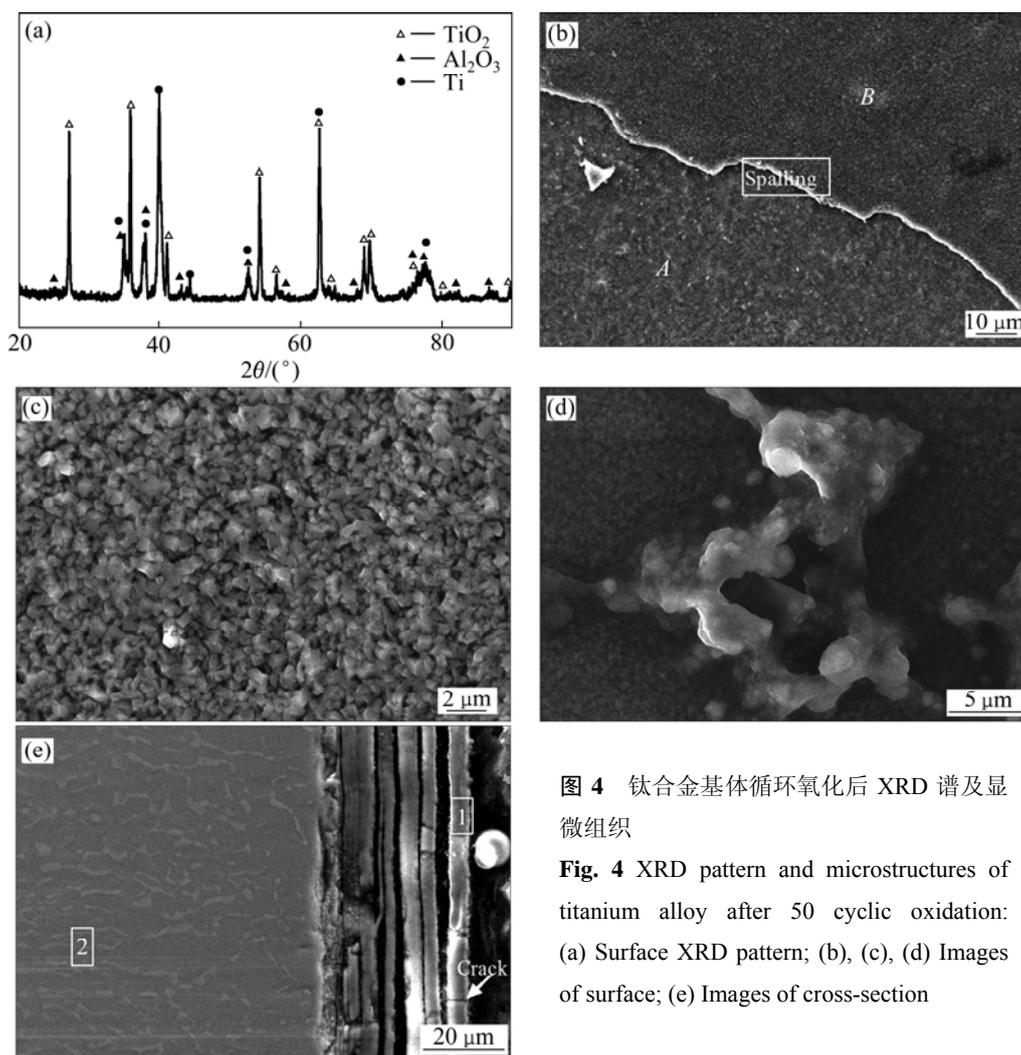


图4 钛合金基体循环氧化后 XRD 谱及显微组织

Fig. 4 XRD pattern and microstructures of titanium alloy after 50 cyclic oxidation: (a) Surface XRD pattern; (b), (c), (d) Images of surface; (e) Images of cross-section

(JCPDS PDF 29-0096)及 AlTaO_4 (JCPDS PDF 47-1796)相,未发现 AlTa_2 、 Al_2Ta_3 相, α -Ti 及 $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ 仍为主要相。经 50 次循环氧化后,氧化膜成分 TiO_2 、 Al_2O_3 、 AlTaO_4 、 AlWO_4 相含量继续增加并成为主要相, Ta_2O_5 、 WO_3 相含量减少, $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ 相含量明显减少,未发现 AlTa_2 、 Al_2Ta_3 相。由图 5(b)和(c)可知,5 次循环氧化后, Ta-W 涂层表面氧化膜完整致密与基体结合紧密(见图 5(c)),无剥落和裂纹出现,涂层元素 Ta、W 主要分布氧化膜区域,氧元素被有效阻挡在氧化膜区域(图 5(b)插图元素线分布,点 6 氧含量仅 3.56%(质量分数))。随着氧化次数(时间)的增加,至 25 次循环氧化后,涂层氧化膜仍保持完整,无明显剥落,但开始出现裂纹,在裂纹处出现富 Ti 及 Al 混合氧化膜,氧元素被有效阻挡在氧化膜区域(见图 5(d),图 5(e)插图元素线分布及点 11 氧含量仅 4.98%(质量分数))。随着循环氧化次数增加至 50 次,氧化膜表面保持完整与基

体结合紧密,无明显剥落、垂直界面裂纹出现,但出现富 Ti 及 Al 混合氧化膜裂纹沿网状分布(对比表 2 点 12、13 元素含量),并有小面积块状剥落,氧元素被有效阻挡在氧化膜区域(见图 5(f)),图 5(g)插图元素线分布及点 19 氧含量仅 4.21%(质量分数))。随着氧化时间的增加,基体 Ti、Al 元素向外扩散,并沿着氧化膜裂纹快速扩散至表面形成氧化物,正如图 3 所示涂层/基体试样 25 次循环氧化质量增加比较明显。

由于 Ta_2O_5 的生成自由能最负(Ta_2O_5 的 ΔG_{1173}^\ominus 为 -1541237 J/mol; Al_2O_3 的 ΔG_{1173}^\ominus 为 -1303739 J/mol; WO_3 的 ΔG_{1173}^\ominus 为 -545610 J/mol; TiO_2 的 ΔG_{1173}^\ominus 为 -732710 J/mol), Ta-W 涂层氧化初期优先形成 Ta_2O_5 膜。致密的 Ta_2O_5 膜能有效阻挡 O 元素向基体的扩散^[23]。Ta 属于 β -Ti 稳定元素,在 α -Ti 中的溶解度为 5%(摩尔分数),与 β -Ti 形成连续固溶体^[31],氧化过程中 Ta 元素向基体扩散并固溶于基体,从氧化膜至基体

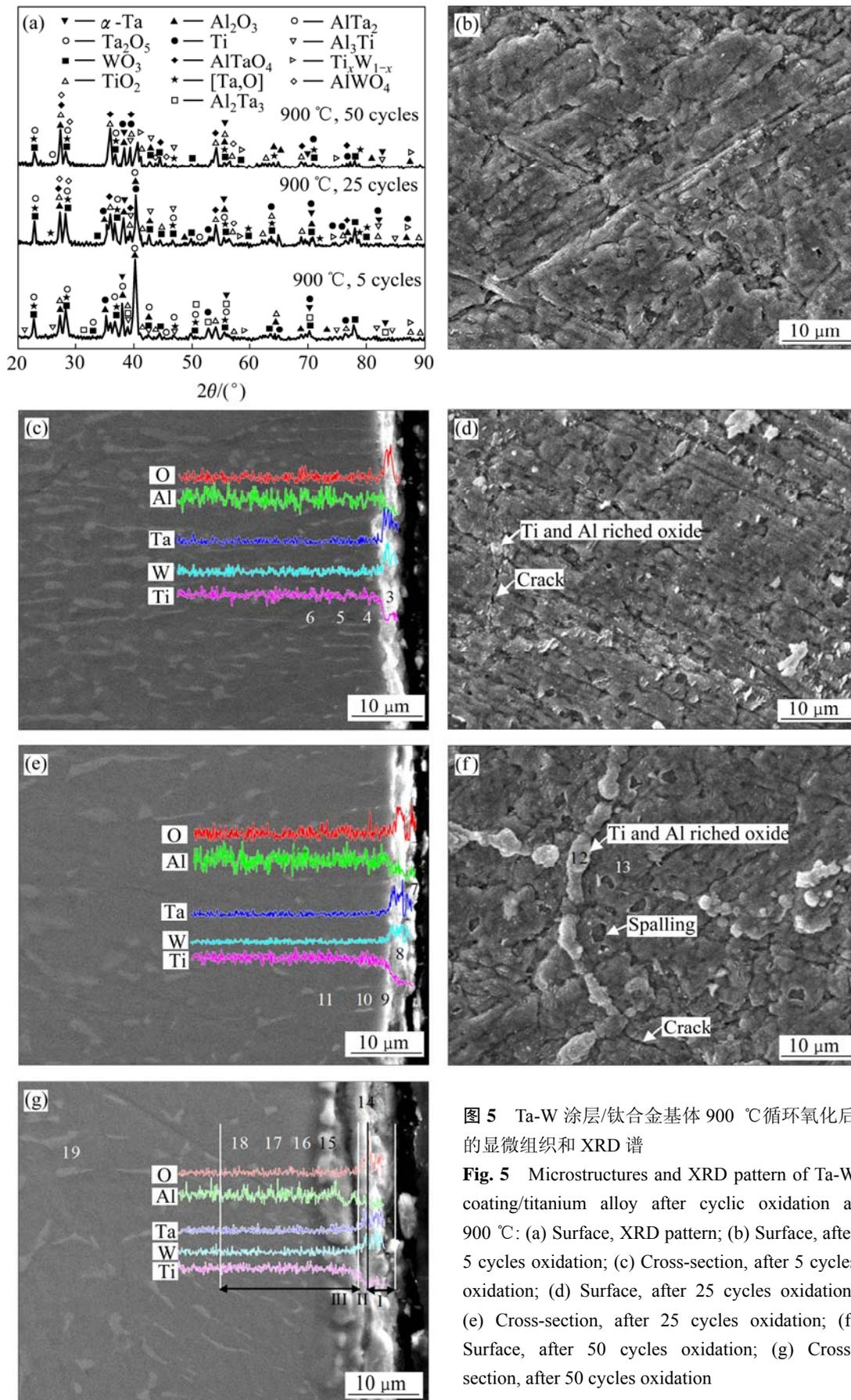


图 5 Ta-W 涂层/钛合金基体 900 °C 循环氧化后的显微组织和 XRD 谱
Fig. 5 Microstructures and XRD pattern of Ta-W coating/titanium alloy after cyclic oxidation at 900 °C: (a) Surface, XRD pattern; (b) Surface, after 5 cycles oxidation; (c) Cross-section, after 5 cycles oxidation; (d) Surface, after 25 cycles oxidation; (e) Cross-section, after 25 cycles oxidation; (f) Surface, after 50 cycles oxidation; (g) Cross-section, after 50 cycles oxidation

方向(图5(c) 3~6点、图5(e) 7~11点、图5(g) 14~18点)Ta元素含量逐渐减少。根据Ta-O相图, O在Ta中的溶解度为6%(摩尔分数)^[31], 氧化过程中O可溶解于 α -Ta形成[Ta, O]固溶体。氧化过程中, 涂层W元素部分与 α -Ta基体脱溶并扩散至氧化膜表面形成WO₃, 但空气中850℃以上时WO₃易升华^[24]导致涂层氧化物中W含量较低(图4中3、7、13、14点W含量均小于2%(质量分数))。根据Ti-W二元相图^[31-32], W属可形成快共析反应的 β -Ti稳定元素, 在 α -Ti中固溶度为0.2%(摩尔分数), 与 β -Ti形成连续固溶体。W元素在氧化过程中同时向氧化膜和基体扩散, 并有可能在界面处富集(图5(e) 9点W含量达4.24%(质量分数))。向基体扩散的W元素在900℃时与 β -Ti固溶, 试样冷却过程中发生共析反应形成 α -Ti及富W的 β -Ti固溶体Ti_xW_{1-x}区($a=0.3165$ nm, 与 β -Ti有相似的晶体结构及点阵参数, 在该区域图5(e) 9点 α -Ti稳定元素Al含量仅为0.6%(质量分数))。氧化过程中, 基体Al元素向氧化膜方向扩散, 由于氧化膜对其外扩散的阻挡作用, Al在近界面处富集(图5中点4~6、10~11、15~17的Al元素含量明显高于基体6.48%(质量分数)的含量), 而氧化膜中Al含量则相对较低(如图5中点3、7、14的Al元素含量均低于2.5%(质量分数))。随循环氧化次数(时间)的增加, 氧化膜中出现的裂纹可为Ti、Al元素的短路扩散提供条件, 导致涂层氧化膜表面形成富Ti、Al网状分布的混合氧化物。根据Ta-Al

相图^[32], Ta-Al可形成AlTa₂、AlTa、Al₂Ta及Al₃Ta等相, Ta含量在3.5%~13.5%(质量分数)区间可形成AlTa₂等低Al含量金属间化合物。氧化初期(5次循环氧化), Al元素外扩散并在界面富集形成AlTa₂, Al₂Ta₃低Al含量金属间化合物提供了动力学条件。随循环氧化次数(时间)的增加, 元素的氧化及向基体扩散使Ta、Al、W被逐渐消耗, AlTa₂、Al₂Ta₃、Ti_xW_{1-x}等相分解以提供Ta、Al、W元素, 导致25次及50次循环氧化后, 未检测到AlTa₂, Al₂Ta₃相和Ti_xW_{1-x}相含量也明显减少, 如图5(a)所示。随氧化的进行, Ti、Al元素向基体扩散并氧化, 氧化膜中TiO₂、Al₂O₃含量明显增加, 经50次循环氧化后, TiO₂、Al₂O₃成为氧化膜主要相。随着氧化膜中TiO₂、Al₂O₃含量的增加, 如下反应得以进行: Al₂O₃+Ta₂O₅→AlTaO₄, Al₂O₃+WO₃→AlWO₄。因此, 在25次循环氧化后, 氧化膜中出现AlTaO₄和AlWO₄相, 50次后, 其含量明显增加, 如图5(a)所示。

氧化过程中, O元素的扩散与分布值得注意。由图6可知, 随着循环氧化次数(时间)的增加, 近界面区基体中(图6虚线所示)深灰色相(α -Ti)含量明显增加, 浅灰色相(β -Ti)减少, 且该区域的厚度随氧化次数的增加而增加(15~50 μm)。由能谱分析可知, 该区域富含O和Al元素(图6点20~22, O元素含量大于5.0%(质量分数), Al元素含量大于7.8%(质量分数))。根据Ti-O和Ti-Al相图^[32], O在 α -Ti中的固溶度为

表2 循环氧化后钛合金基体及Ta-W涂层/钛合金基体元素能谱分析结果(见图4~6)

Table 2 Elements EDS analysis results of substrate and Ta-W coating after cyclic oxidation (shown in Figs.4~6)

Position	Mass fraction/%							Position	Mass fraction/%						
	Ta	W	Ti	Al	Mo	Fe	O		Ta	W	Ti	Al	Mo	Fe	O
1	-	-	38.92	16.36	-	-	44.72	12	4.25	1.64	46.88	8.06	0.10	0.14	38.93
2	-	-	36.10	9.69	0.23	0.18	53.80	13	42.51	1.65	30.25	3.49	0.20	0.18	21.72
3	39.73	0.74	23.20	0.95	-	-	35.38	14	34.04	1.02	23.07	1.52	-	-	40.35
4	3.95	0.75	81.32	8.89	0.10	0.16	4.83	15	7.73	1.52	66.65	8.37	0.14	0.12	15.46
5	1.96	0.68	82.48	8.10	0.12	0.10	6.56	16	1.70	1.01	80.76	7.96	0.16	0.15	8.26
6	1.92	0.55	85.73	8.03	0.09	0.12	3.56	17	2.17	1.01	80.72	7.83	0.15	0.12	8.00
7	42.53	1.42	18.15	2.27	-	-	35.63	18	1.43	1.65	80.97	7.28	0.16	0.99	7.52
8	21.16	1.11	34.56	1.86	-	-	41.31	19	1.18	0.55	86.43	7.22	0.21	0.20	4.21
9	2.08	4.24	59.25	0.60	0.08	0.13	33.62	20	2.38	0.90	82.33	8.89	0.22	0.26	5.02
10	3.28	1.48	77.96	9.43	0.11	0.14	7.60	21	1.26	1.00	83.75	8.03	0.12	0.10	5.74
11	1.26	0.98	84.50	8.03	0.15	0.10	4.98	22	2.89	1.01	80.74	7.83	0.20	0.18	7.15

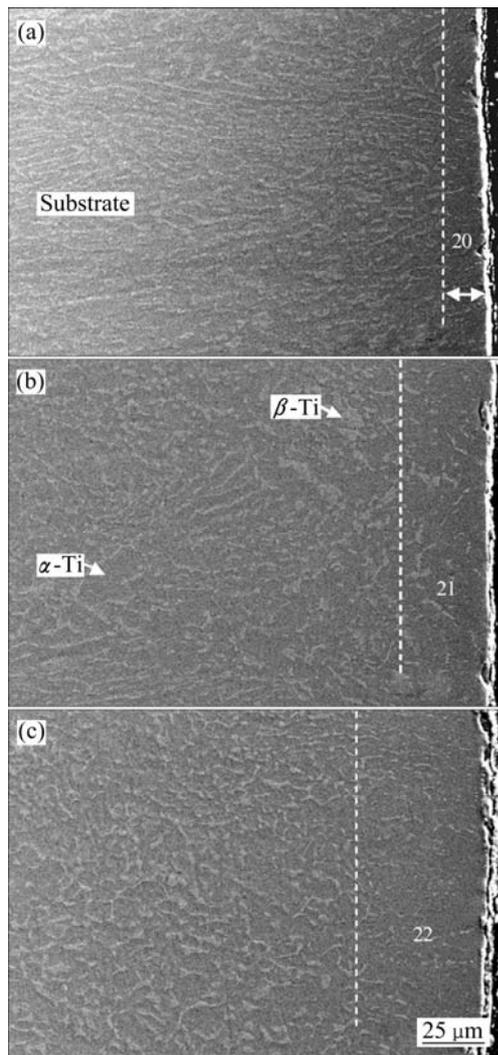


图6 Ta-W涂层/钛合金基体900℃循环氧化后截面显微组织(各点元素含量如表2所示)

Fig. 6 Cross-section of Ta-W coating/titanium alloy after cyclic oxidation at 900 °C (elements content of each points are shown in Table 2): (a) After 5 cycles oxidation; (b) After 25 cycles oxidation; (c) After 50 cycles oxidation

14.5%~15.5%(质量分数), Al在 α -Ti中的固溶度为5%~31%(质量分数), O和Al均为 α -Ti稳定元素。随着氧化的进行, O元素通过氧化膜向基体内扩散并固溶, 同时Al元素在近界面基体处富集, 从而形成了富O、Al元素的 α -Ti稳定区。

综上所述, 可把Ta-W涂层/钛合金基体50次循环氧化后沿截面大致分成3个区域(见图5(g)所示):

1) Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 TiO_2 、 AlTaO_4 、 AlWO_4 混合氧化膜区域, 该区域O、Ta、W、Ti、Al元素含量高; 2) Ta-W涂层区域, 该区域Ta、W元素含量高但O元素含量明显减少, O以 $[\text{Ta}_2\text{O}]$ 固溶体形式存在, 由于

元素的消耗涂层厚度减薄至2 μm 左右; 3) α -Ti固溶体(稳定)区, 该区域为富Ta、W、Al、O元素 α -Ti固溶体。

2.4 Ta-W涂层/钛合金基体循环氧化行为

Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe钛合金基体900℃、50次(500 min)循环氧化后形成层状 Al_2O_3 、 TiO_2 混合氧化膜, 氧化膜大面积剥落并不能有效地保护基体。Ta-W涂层在循环氧化过程中能形成以 Ta_2O_5 为主的致密混合氧化膜, 可有效提高基体的抗氧化性能。氧化初期, 基体Al元素在近界面基体区域富集, 并与涂层扩散来的Ta元素反应形成 AlTa_2 和 Al_2Ta_3 等低Al含量的金属间化合物。W元素向基体扩散与Ti元素在界面处形成 $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ 固溶体相区。随着氧化的进行, 基体Ti、Al元素逐渐扩散至氧化膜表面形成 TiO_2 、 Al_2O_3 , 由于Ta、W、Ti、Al元素的消耗, AlTa_2 、 Al_2Ta_3 、 $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ 相分解以提供所需元素。随着氧化膜中 TiO_2 、 Al_2O_3 含量的增加, Al_2O_3 与 Ta_2O_5 及 WO_3 反应, 导致氧化膜中 AlTaO_4 、 AlWO_4 含量明显增加。

根据 $\text{Oxx}^{[33]}$ 公式, 温度变化时在涂层或氧化膜中产生的应力可用下式计算: $\sigma_f = E_f \Delta T \Delta \alpha$ (式中 σ_f 为涂层或氧化膜中的应力, N/m^2 ; E_f 为涂层或氧化膜的弹性模量, N/m^2 ; ΔT 是氧化温度与冷却温度之差, K ; $\Delta \alpha$ 是涂层或氧化膜与基体在相同温度下的热膨胀系数之差, K^{-1})。Ta、Ti、 TiO_2 、 Al_2O_3 的热膨胀系数分别为 $7.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $7.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $6.8 \times 10^{-6} \sim 8.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。 Ta_2O_5 热膨胀系数较小为 $-1.5 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, TiO_2 、 Al_2O_3 、 WO_3 的添加可有效抑制 Ta_2O_5 相 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变, 提高 Ta_2O_5 的热膨胀系数, 特别是 Al_2O_3 的添加可使 Ta_2O_5 致密化、抗弯强度显著提高^[34-35]。由于Ti基体与 TiO_2 、 Al_2O_3 的热膨胀系数相差并不大, 单次冷却后在 TiO_2 、 Al_2O_3 混合氧化膜中形成的热应力并不大, 但随着氧化次数的增加, 热应力的积累, 最终氧化膜出现裂纹(图4(e)所示)并可能剥落(见图3所示, 20次循环氧化后基体氧化膜大面积剥落)。虽然 Ta_2O_5 膜与Ta-W涂层及钛合金基体的热膨胀系数有一定的差距, 但由于氧化膜中 TiO_2 、 Al_2O_3 含量随氧化次数的增加而增加, 混合氧化膜的膨胀系数也随之增加, 加之 Al_2O_3 能细化 Ta_2O_5 晶粒并提高其抗弯强度、涂层与基体元素互扩散等因素, Ta-W涂层在循环氧化过程中并没有明显剥落(见图3所示)。综合上述分析, Ta-W涂层/钛合金基体900℃大气循环氧化行为如图7所示。

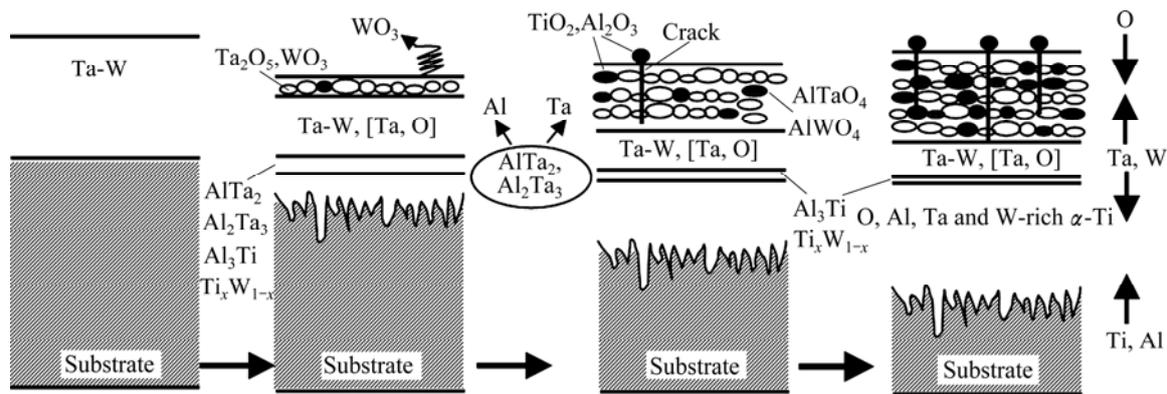


图7 Ta-W涂层/钛合金基体900℃大气循环氧化行为示意图

Fig. 7 Schematic diagram of cyclic oxidation process of Ta-W coating/titanium substrate at 900 °C in air

3 结论

1) 采用电弧离子镀技术在Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe(质量分数, %)钛合金表面制备了约32 μm纯α-Ta(W)涂层, 涂层连续、均匀、致密, 与基体结合紧密。涂层由颗粒细小的α-Ta(W) (≤50 nm)颗粒堆积而成的100~250 nm等轴晶组成。涂层硬度为14.4~15 GPa, 明显高于纯Ta涂层和基体的硬度。涂层与基体临界载荷为58.5 N, 具有良好的塑性。

2) 钛合金基体经900℃大气循环氧化, 形成层状带裂隙的Al₂O₃和TiO₂疏松混合氧化膜, 氧化膜经20次循环氧化后明显脱落, 不能有效保护基体。

3) 沉积Ta-W涂层可明显提高钛合金基体抗900℃大气循环氧化性能。氧化过程中可在涂层表面形成以β-Ta₂O₅为主的致密氧化膜, WO₃明显向大气挥发, O可固溶于涂层形成[Ta, O]相, 循环氧化次数增加, 氧化膜中TiO₂、Al₂O₃增加并出现AlTaO₄、AlWO₄相。氧化过程中, 氧化膜始终保持完整, 基体得到有效保护。

4) 循环氧化过程中, 基体Ti、Al元素向涂层方向扩散, 涂层元素向氧化膜及基体同时扩散并固溶于基体, O元素通过氧化膜及涂层扩散、固溶于基体。氧化初期在界面形成AlTa₂、Al₂Ta₃、Al₃Ti、Ti_xW_{1-x}相, 界面处形成富Ta、W、Al、O、α-Ti固溶体(稳定)区。涂层的失效主因为其元素的消耗(氧化及扩散并固溶于基体)。

REFERENCES

[1] LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys[M].

Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 297-298.

[2] 彭小敏, 夏长清, 王志辉, 黄珍, 王金惠. TiAl基合金高温氧化及防护的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1116-1130.

PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WANG Zhi-hui, HUANG Zhen, WANG Jin-hui. Development of high temperature oxidation and protection of TiAl-based alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1116-1130.

[3] 彭小敏, 夏长清, 王金惠, 刘莹颖, 刘娟. TC4钛合金沉积NiCrAlY涂层的氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 601-607.

PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WANG Jin-hui, LIU Ying-ying, LIU Juan. Oxidation behavior of TC4 titanium alloy with NiCrAlY coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 601-607.

[4] PENG X M, XIA C Q, Dai X Y, WU A R, DONG L J, LI D F, TAO Y R. Ablation behavior of NiCrAlY coating on titanium alloy muzzle brake[J]. Surface Coating and Technology, 2013, 232: 690-694.

[5] COPLAND E H, GLEESON B, YOUNG D J. Formation of Z-Ti₅₀Al₃₀O₂₀ in the sub-oxide zones of γ-TiAl based alloys during oxidation at 1000 °C[J]. Acta Materialia, 1999, 47(10): 2937-2949.

[6] FARTHING T W. Development of titanium and its alloys[C]// Institution of Metallurgists (Course Volume), Series 3. London: Institution of Metallurgists, 1983: 9-31.

[7] LEYENS C, VAN LIERE J W, PETERS M, KAYSSER W A. Magnetron-sputtered Ti-Cr-Al coatings for oxidation protection of titanium alloys[J]. Surface Coating and Technology, 1998, 108/109(1/3): 30-35.

[8] UNDERWOOD J H, VIGILANTE G N, MULLIGAN C P, TODARO M E. Thermomechanically controlled erosion in army cannons: A review[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, 2006, 128(2): 168-172.

[9] MENTHE E, RIE K T. Plasma nitriding and plasma

- nitrocarburizing of electroplated hard chromium to increase the wear and the corrosion properties[J]. *Surface Coating and Technology*, 1999, 112(1/3): 217–220.
- [10] LI Huai-xue, CHEN Guang-nan, ZHANG Kun, LUO Geng-xing, YE Zhi-jun. Degradation failure features of chromium-plated gun barrels with a laser-discrete-quenched substrate[J]. *Surface Coating and Technology*, 2007, 201(24): 9558–9564.
- [11] 彭小敏, 夏长清, 吴安如, 董丽君, 陶友瑞, 李东锋. 火炮身管烧蚀及其防护研究进展[J]. *四川兵工学报*, 2014(3): 11–17. PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WU An-ru, DONG Li-jun, TAO You-ru, LI Dong-feng. Development of the ablation behavior and protection of gun barrel[J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2014(3): 11–17.
- [12] UNDERWOOD J H, VIGILANTE G N, MULLIGAN C P. Review of thermo-mechanical cracking and wear mechanisms in large caliber guns[J]. *Wear*, 2007, 263 (7/12): 1616–1621.
- [13] LEE S L, DOXBEC M, MUELLER J, CIPOLLO M, COTE P. Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating[J]. *Surface Coatings and Technology*, 2004, 177/178: 44–51.
- [14] LEE S L, WINDOVER D, AUDINO M, MATSON D W, MCCLANAHAN E D. High-rate sputter deposited tantalum coating on steel for wear and erosion mitigation[J]. *Surface Coatings and Technology*, 2002, 149(1): 62–69.
- [15] LEE S L, CIPOLLO M, WINDOVER D, RICKARD C. Analysis of magnetron-sputtered tantalum coatings versus electrochemically deposited tantalum from molten salt[J]. *Surface Coatings and Technology*, 1999, 120/121: 44–52.
- [16] KOIVULUOTO H, VUORISTO P, NAKKI J. Structure and corrosion behavior of cold-sprayed tantalum coatings[C]// *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. United States: ASM International, 2009: 314–319.
- [17] MYERS S, LIN J L, SOUZA R M, SPROUL W D, MOORE J J. The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. *Surface Coatings and Technology*, 2014, 214: 38–45.
- [18] LEE S L, WINDOVER D. Phase, residual stress, and texture in triode-sputtered tantalum coatings on steel[J]. *Surface Coatings and Technology*, 1998, 108/109(1/3): 65–72.
- [19] MATSON D W, MCCLANAHAN E D, RICE J P. Effect of sputtering parameters on Ta coatings for gun bore applications[J]. *Surface Coatings and Technology*, 2000, 133/134: 411–416.
- [20] PEREZ-PRADO M T, HINES J A, VECCHIO K S. Microstructural evolution in adiabatic shear bands in Ta and Ta-W alloys[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49 (15): 2905–2917.
- [21] CHEN C, WANG M P, WANG S, JIA Y L, LEI R S, XIA F Z, ZOU B, YU H C. The evolution of cold-rolled deformation microstructure of $\{001\}\langle 110 \rangle$ grains in Ta-7.5wt%W alloy foils[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 513: 208–212.
- [22] MARTIN PETER M. *Handbook of deposition technologies for films and coatings*[M]. 3rd ed. Oxford: Elsevier, 2010: 297–313.
- [23] CHANELIERE C, AUTRAN J L, DEVINE R A B, BALLAND B. Tantalum pentoxide(Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications[J]. *Materials Science and Engineering R*, 1998, 22: 269–322.
- [24] SURESH TELU, PATRA A, SANKARANARAYANA M, MITRA R, PABI S K. Microstructure and cyclic oxidation behavior of W-Cr alloys prepared by sintering of mechanically alloyed nanocrystalline powders[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1998, 36(10): 1443–1450.
- [25] LIN J, MOORE J J, SPROUL W D, LEE S L, WANG J. Effect of negative substrate bias on the structure and properties of Ta coatings deposited using modulated pulse power magnetron sputtering[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, 38(11): 3071–3078.
- [26] KNEPPER R, STEVENS B, BAKER S P. Effect of oxygen on the thermomechanical behavior of tantalum thin films during the β - α Phase transformation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(12): 123508.
- [27] BRIANT C L, LASSILA D H. Effect of tungsten on the mechanical properties of tantalum[J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, *Transactions of the ASME*, 1999, 121(2): 172–177.
- [28] ZHANG M, YANG B, CHU J, NIEH T G. Hardness enhancement in nanocrystalline tantalum thin films[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(7): 1227–1230.
- [29] 李美栓. 金属的高温氧化[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. LI Mei-shuan. *High temperature oxidation of metals*[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2001.
- [30] DU H L, DATTA P K, LEWIS D B, BURNELL-GRAY J S. Air oxidation behaviour of Ti-6Al-4V alloy[J]. *Corrosion Science*, 1994, 36(4): 631–642.
- [31] SHABALIN IGOR L. *Ultra-high temperature materials I*[M]. London: Springer, 2014.
- [32] NAGASAKI S, HIRABAYASHI M. *Binary alloy phase-diagrams*[M]. Tokyo: AGNE Gijutsu, 2002.
- [33] DEADMORE D L, LOWELL C E. The effect of DT (oxidizing temperature minus cooling temperature) on oxide spallation[J]. *Oxidation of Metal*, 1977, 11: 91–107.
- [34] WU S, CHAN H M, HARMER M P. Effect of alumina additions on microstructural aspects of the β to α transformation in tantalum (V) oxide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(9): 2369–2373.
- [35] ZHOU J, ZHANG J, ZHANG X. Effect of Al₂O₃ addition on microstructure, thermal expansion and mechanical properties of Ta₂O₅ ceramics[J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 512/515: 631–634.