

元素 Ta 对 Ti-60A 钛合金抗氧化性能的影响

朱绍祥, 王清江, 刘建荣, 刘羽寅, 杨锐

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 对不同 Ta 含量的 Ti-60A 合金在 700、750 和 800^{°C} 时的高温氧化行为进行测试, 并运用 X 射线、扫描电镜等对 Ta 的作用进行分析和讨论。结果表明: Ta 的加入显著改善合金的高温抗氧化性能, 主要表现为 Ta 促使合金表层氧化物更致密细小, 减小氧化膜的厚度, 增加氧化膜与基体界面的粘附性, 提高表面的稳定性; 随 Ta 含量的增加, Ti-60A 合金的氧化速率逐渐降低; Ti-60A 合金的氧化动力学服从线性规律, 在 700 和 750^{°C} 氧化时, 氧化近似为抛物线型规律; 在 800^{°C} 时, 氧化近似服从直线规律。

关键词: Ti-60A 钛合金; Ta 合金化; 高温氧化

中图分类号: TG 146.2

文献标志码: A

Effect of Ta on oxidation resistance behavior of Ti-60A titanium alloys

ZHU Shao-xiang, WANG Qing-jiang, LIU Jian-rong, LIU Yu-yin, YANG Rui

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The effects of alloying element Ta on high temperature oxidation resistance of near-alpha high temperature titanium alloy Ti-60A were investigated. The high temperature oxidation behaviors of Ti-60A alloy with different Ta contents were tested by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the addition of Ta can improve the oxidation resistance of the alloy. The improvement of oxidation resistance by Ta is mainly attributed to promote the formation of homogeneous and fine oxidation products on the surface, increase the adhesion between the oxide scale and the matrix alloys, and improve the surface stability of alloys. The oxidation kinetics of the alloys can be described as a parabolic law at 700 and 750^{°C} and a linear law at 800^{°C}. In addition, the more the Ta content of the alloy is, the lower the oxidation rate is.

Key words: Ti-60A titanium alloys; Ta alloying; high temperature oxidation

Ti-60A 合金是中国科学院金属研究所和宝钛集团研制的拟在 600^{°C} 下长时使用的近 α 型高温钛合金, 该合金的综合性能不低于国外 IMI834 合金的, 拟用于我国新型发动机叶片、轮盘等部位, 提高航空发动机的推重比。

目前, 限制高温钛合金发展的原因主要是由于近 α 高温钛合金在 600^{°C} 或更高温度空气中长时间热暴露时, 表面形成不具有保护性的金红石结构的 TiO_2

膜和富氧层, 严重影响钛合金的热稳定性^[1]。关于近 α 高温钛合金的高温氧化行为已经进行许多研究^[2-4], 为提高钛合金高温的抗氧化性能, 也采取许多外加涂层的方法, 但外加涂层与基体的膨胀系数不匹配或之间的化学反应常使涂层失效^[5-6]。

合金化是改善钛合金抗氧化性能较好的一种方法。常用的可提高钛合金抗氧化性能最多的是 Nb 和 Si^[3, 7-9]。大多数工作都研究 Nb 和 Si 对 $TiAl$ 和 Ti_3Al

合金的抗氧化性能的影响, 而对传统的近 α 高温钛合金研究的却很少。

元素 Ta 作为一种抗氧化、抗腐蚀能力很强的元素, 在高温钛合金中的应用并不太多。有研究表明, 在 TiAl 合金中添加 2%Ta 可明显提高抗氧化性能^[10]。但是, Ta 对近 α 高温钛合金抗氧化性能的作用还缺乏广泛的研究。本文作者以 Ti-60A 高温钛合金为基础, 就不同 Ta 含量对近 α 高温钛合金抗氧化性能的影响进行系统的实验研究。

1 实验

采用真空自耗电弧炉 3 次熔炼合金制成铸锭。铸锭经开坯、锻造, 最后在两相区轧制成的 $d=22\text{ mm}$ 棒材。试验合金的具体成分见表 1。合金经($\theta_{\beta}=30^\circ$), 2 h, AC+700 $^\circ\text{C}$, 2 h, AC 制度热处理后, 加工成 $d=20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的氧化试样。试样在预磨机上磨至 2000#SiC 砂纸, 用丙酮和酒精清洗干净, 放入预先加热除气体的陶瓷坩埚中, 然后放入箱式电阻炉中进行加热。试样在设定的时间加热氧化后放入空气中冷却, 在精确度为 10^{-4} g 的电子天平上称质量, 然后放入炉中继续氧化, 重复同样的过程来获得随时间变化的氧化质量增加曲线。采用 D/max 2400pc X 射线衍射仪(XRD)分析氧化后试样表面氧化膜的相组成, 在 JSEM-6301F 扫描电子显微镜(SEM)和 Axiovert 200 MA 金相显微镜上进行氧化样品表面和截面组织形貌观察。

表 1 试验合金的名义成分

Table 1 Nominal compositions of experimental alloys

Alloy	Mass fraction/%							
	Al	Sn	Zr	Mo	Si	Nb	Ta	Ti
A-1	5.8	4.0	3.5	0.4	0.4	0.4	0	Bal.
A-2	5.8	4.0	3.5	0.4	0.4	0.4	0.4	Bal.
A-3	5.8	4.0	3.5	0.4	0.4	0.4	1.0	Bal.
A-4	5.8	4.0	3.5	0.4	0.4	0.4	2.5	Bal.
A-5	5.8	4.0	3.5	0.4	0.4	0.4	4.5	Bal.

2 结果与分析

2.1 氧化动力学

不同 Ta 含量的合金经 700 $^\circ\text{C}$ 氧化 200 h、750 $^\circ\text{C}$ 氧化 100 h 和 800 $^\circ\text{C}$ 氧化 80 h 后的氧化质量增加曲线

如图 1 所示。由图 1 可看出, 合金的氧化质量增加曲线都近似呈线性关系, 700 $^\circ\text{C}$ 和 750 $^\circ\text{C}$ 时, 近似为抛物线型; 800 $^\circ\text{C}$ 时, 近似为直线型。这表明在 700 $^\circ\text{C}$ 氧化时, 氧化初期形成的氧化膜对氧的扩散起到一定阻碍作用。由于 800 $^\circ\text{C}$ 氧化时的氧化温度比 700 $^\circ\text{C}$ 时的高, 氧化初期形成的氧化膜没有对氧起到阻碍作用, 所以氧化质量增加曲线近似呈直线型。由此可见, 温

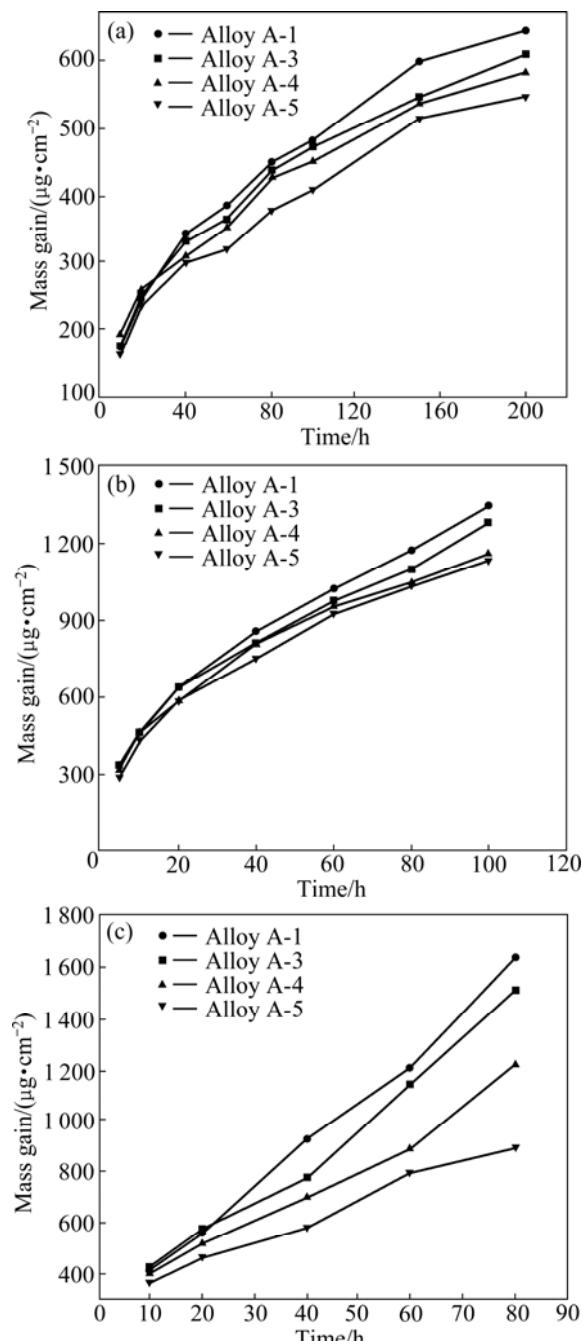


图 1 不同条件下氧化后试验合金的氧化质量增加曲线

Fig.1 Oxidation mass gain curves of experimental alloys oxidized under different conditions: (a) 700 $^\circ\text{C}$, 200 h; (b) 750 $^\circ\text{C}$, 100 h; (c) 800 $^\circ\text{C}$, 80 h

度越高，氧化质量增加越大，氧化速度就越快。随着 Ta 含量的增加，合金氧化质量的增加明显减小，氧化速率不断下降。由此可以看出，Ta 的添加明显提高 Ti-60A 合金的高温抗氧化性能。

2.2 氧化膜形貌与结构

图 2 所示为不同 Ta 含量的合金在 750^oC 氧化 100 h 后的表面宏观形貌。由图 2 可看出，经相同条件氧化后，不含 Ta 含量的合金表面氧化膜已经脱落，氧化严重；当 Ta 含量增加到 0.4% 时，合金表面氧化膜无脱落，但表面氧化色不均匀，部分已经氧化略严重；当 Ta 含量超过 2% 时，氧化膜比较均匀、致密。由此可以看出，Ta 含量越高，合金表面越致密，氧化膜越稳定。

图 3 所示为不同 Ta 含量合金经 700^oC 氧化 200 h 后表面形貌。由图 3 可看出，经过 700^oC 氧化 200 h 后，合金表面的氧化膜比较完整，没有脱落，氧化膜由细小的晶粒组成，晶粒大小为 100~500 nm 的亚微米级。随着 Ta 含量的增加，氧化膜的表面形貌并没有

太大差别。这主要是因为氧化温度较低(700^oC)，氧化不明显造成的。仔细观察发现，随 Ta 含量的增加，氧化膜晶粒平均尺寸逐渐变小。

图 4 所示为不同 Ta 含量合金经 800^oC 氧化 80 h 后的表面形貌。由图 4 可看出，经过 800^oC 氧化 80 h 后，合金表面氧化膜依然没有脱落。随 Ta 含量的增加，表面氧化膜形貌发生了很大的变化。Ta 元素的增加明显细化氧化膜晶粒。不含 Ta 的合金 A-1 表面生成非常粗大的典型金红石结构的晶粒，相邻晶粒之间边界明显，层次感很强，形成的氧化膜不连续；当含 Ta 量增加到 2.5% 时，氧化膜晶粒层次感已不明显，相邻晶粒之间边界也不明显，形成比较致密的氧化膜。由此可以看出，Ta 的加入促使合金表层氧化物更致密均匀细小，增加氧化膜晶粒之间的粘附性，提高表面的稳定性。

为了更深入研究 Ta 对高温钛合金氧化膜的形成及其结构的影响，图 5 所示为合金在 800^oC 氧化 80 h 后表面氧化膜的 XRD 谱。由于 5 种合金的 XRD 谱非常相似，因此只给出合金 A-1、A-3 和 A-4 合金的

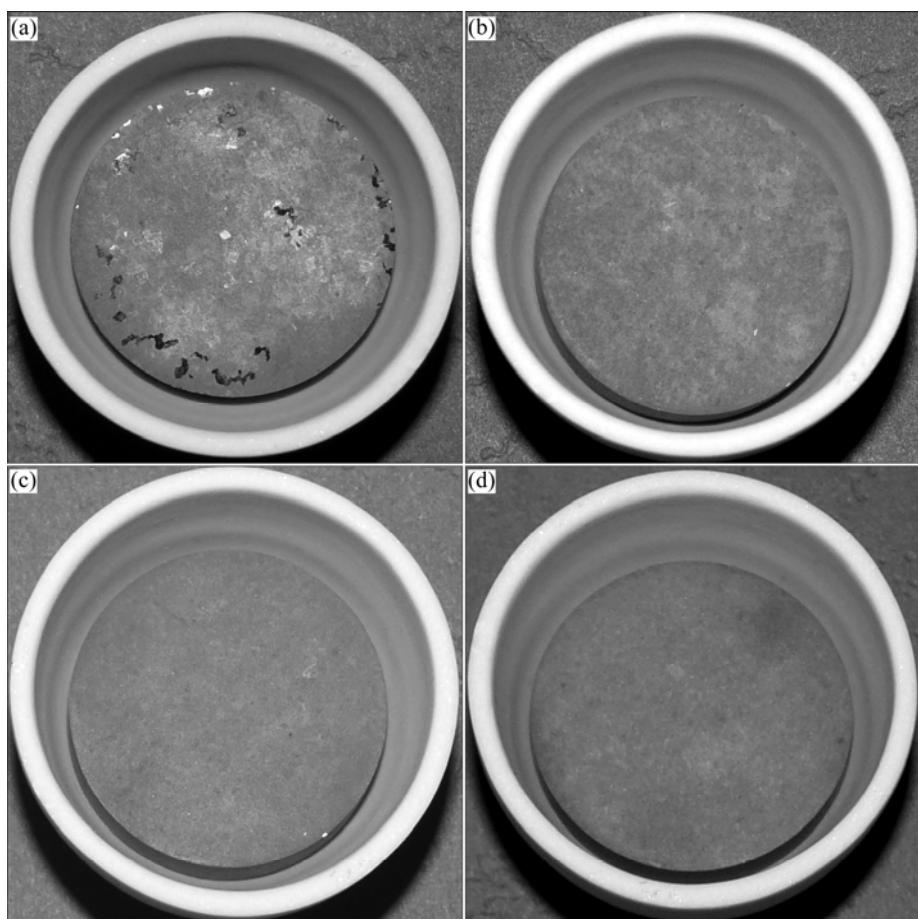


图 2 不同 Ta 含量合金经 750^oC 氧化 100 h 后的表面宏观形貌

Fig.2 Surface macro morphologies of alloys with different Ta contents after oxidized at 750^oC for 100 h in air: (a) Alloy A-1; (b) Alloy A-3; (c) Alloy A-4; (d) Alloy A-5

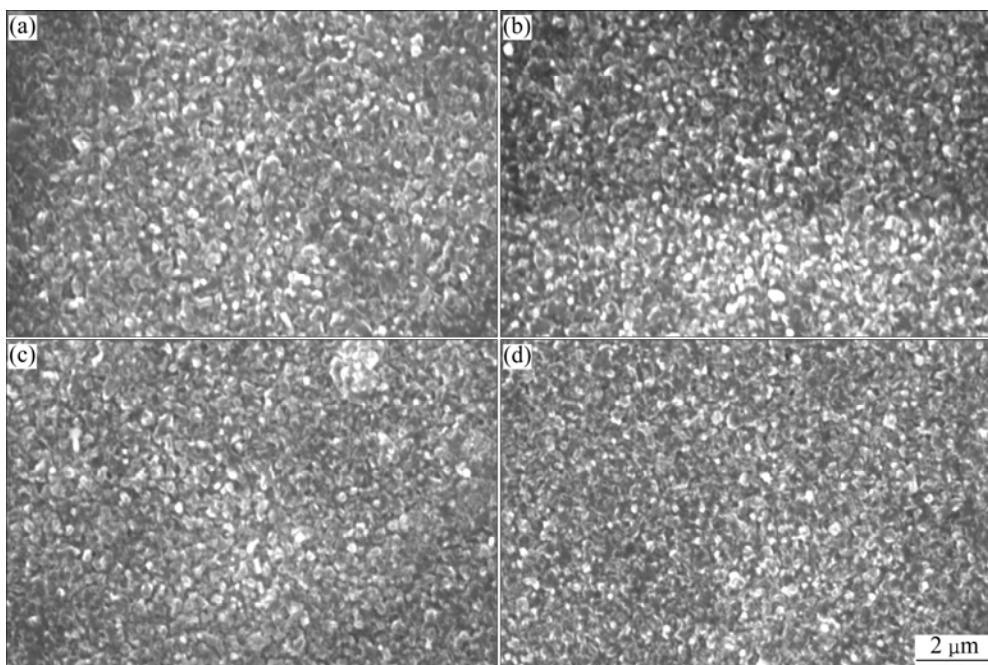


图3 不同 Ta 含量合金 700 °C 氧化 200 h 后的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of alloys with different Ta contents after oxidized at 700 °C for 200 h in air: (a) Alloy A-1; (b) Alloy A-2; (c) Alloy A-3; (d) Alloy A-4

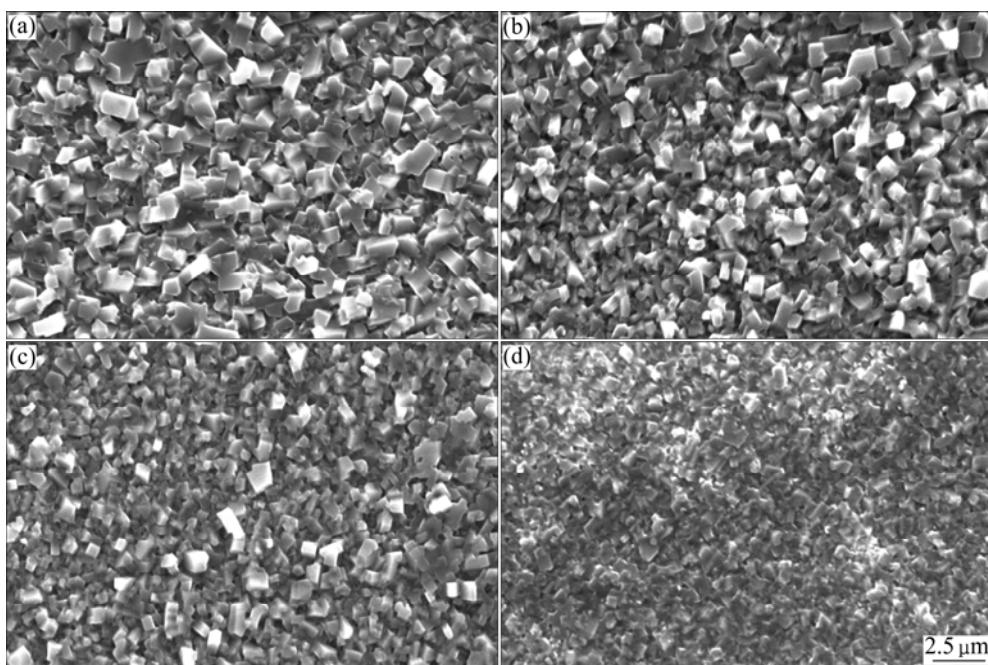


图4 不同 Ta 含量合金经 800 °C 氧化 80 h 后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of alloys with different Ta contents after oxidized at 800 °C for 80 h in air: (a) Alloy A-1; (b) Alloy A-2; (c) Alloy A-3; (d) Alloy A-4

XRD 谱。由图 5 可以看出, 以上合金表面氧化膜的 XRD 谱非常相似, 各个衍射峰对应的 2θ 是完全相同的, 只是强度有些差异。 2θ 完全相同说明表面氧化膜的相结构是一样的, Ta 的加入并没有改变氧化膜的相

组成。所有合金表面氧化膜绝大部分是由 TiO_2 组成, 另外还有少量 $\alpha\text{-Ti}$ 相和极少量的 SnO_2 。由于 Al 的含量很少, 可能超出 X 射线的探测精度, 所以在 XRD 谱上未能出现 Al_2O_3 的衍射峰。根据 X 射线测得的各

相强度的相对值可以看出, TiO_2 峰的强度随 Ta 含量的增加逐渐降低, 表明 TiO_2 的含量逐渐减少; 而 $\alpha\text{-Ti}$ 峰的强度随 Ta 含量的增加逐渐升高, 说明基体越来越

多。由此可以推断, 由于 Ta 的加入使合金表面氧化层变薄, 截面氧化层的形貌也证实了这一点。

图 6 所示为不同 Ta 含量合金 800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 80 h 后横

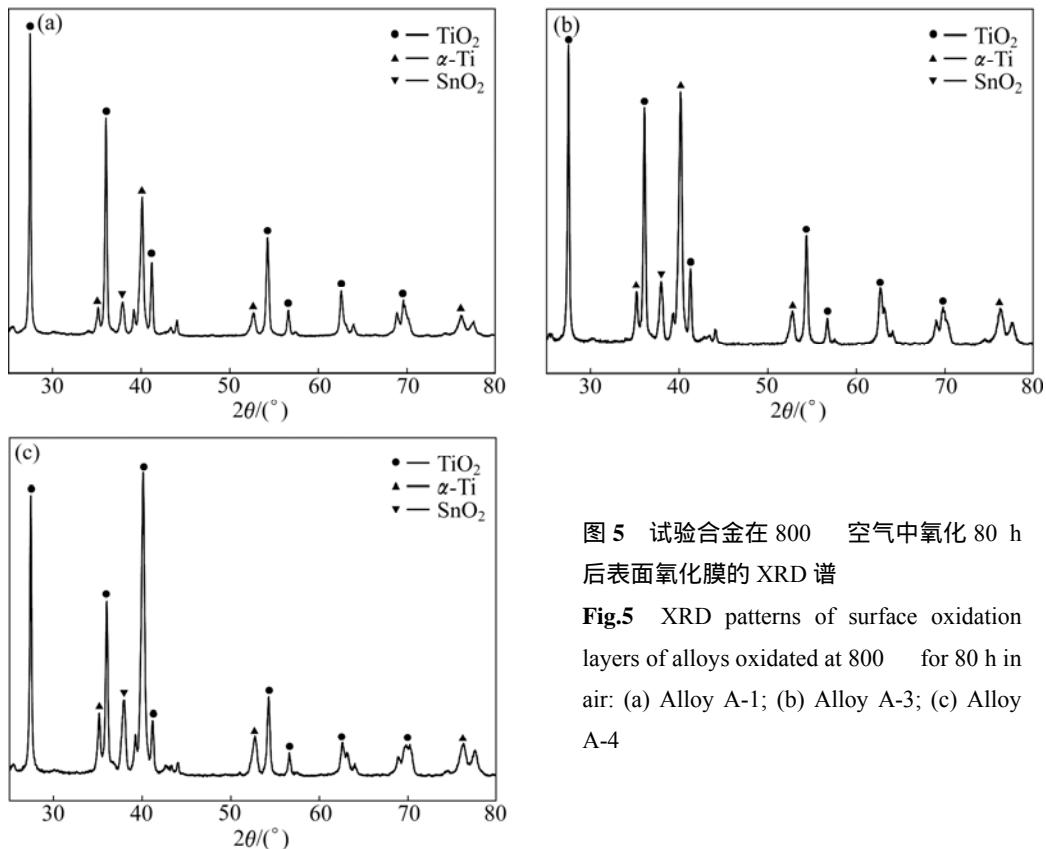


图 5 试验合金在 800 $^{\circ}\text{C}$ 空气中氧化 80 h 后表面氧化膜的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of surface oxidation layers of alloys oxidized at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 80 h in air: (a) Alloy A-1; (b) Alloy A-3; (c) Alloy A-4

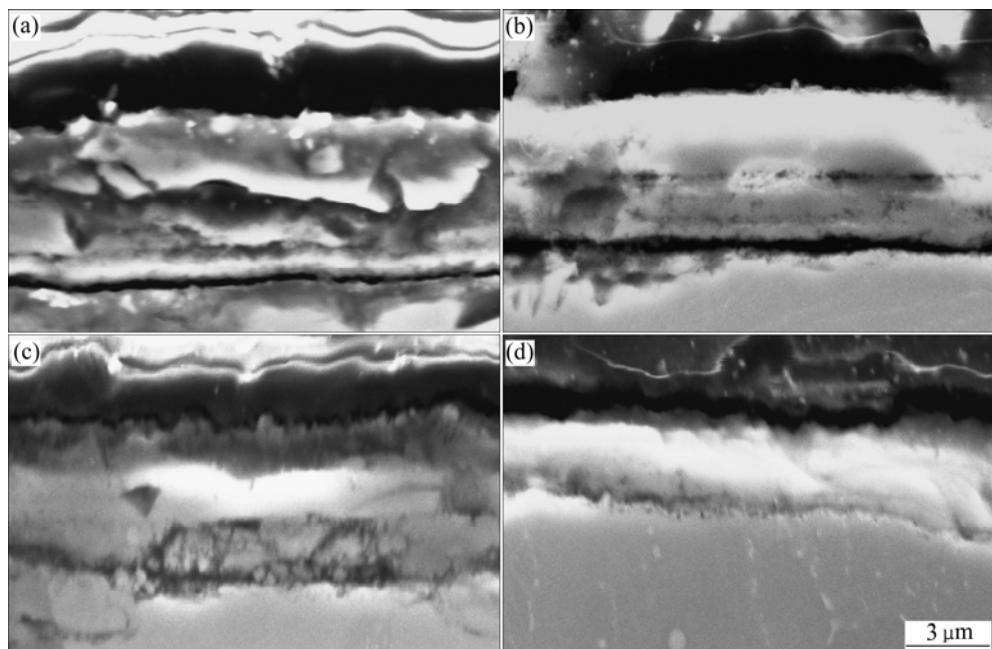


图 6 不同 Ta 含量合金 800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 80 h 后横截面氧化层形貌

Fig.6 Morphologies of cross-sectional oxidation layers of alloys with different Ta contents after oxidized at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 80 h in air: (a) Alloy A-1; (b) Alloy A-2; (c) Alloy A-3; (d) Alloy A-4

截面氧化层形貌。

2.3 氧化机理讨论

根据表面氧化膜的 XRD 分析测试结果, 氧化产物主要是由 TiO_2 组成, 合金元素 Ta 的添加没有促使优先形成 Al_2O_3 或其他新相。因此可以认为, 添加元素 Ta 提高 Ti-60A 合金高温抗氧化性能的作用主要是体现在从动力学上降低反应元素通过氧化层的扩散。

按照 Wagner 氧化动力学理论, TiO_2 膜的生长以氧化膜中 Ti 的化学势为驱动力, 这就使 Ti 离子不断经过 TiO_2 膜向外扩散与 O 结合, 从而在氧化膜和基体之间形成一层贫 Ti 的过渡区。由于 TiO_2 膜本身不够致密, 氧离子很容易通过它向基体扩散, 形成富氧扩散层。随着 Ti 离子不断向外扩散和氧离子不断向内扩散, Ti-60A 合金氧化膜的厚度不断增加。

TiO_2 氧化膜都属于“金属过剩”的 n 型半导体, 如果固溶进比基体更高价的金属离子, 则会降低氧化膜中离子缺陷的浓度。合金元素 Ta 的外层电子数为 5, 而基体 Ti 的外层电子数为 4, 当 Ta 以高价离子状态存在于氧化膜中时, 会降低膜中的离子缺陷浓度, 因此使氧化过程变慢, 有利于改善合金的抗氧化性能。

3 结论

1) Ta 元素显著提高 Ti-60A 合金的高温抗氧化性能; 随着 Ta 含量增加, Ti-60A 的抗氧化能力逐渐增加。

2) Ta 元素对 Ti-60A 合金抗氧化性能的影响主要表现为 Ta 促使合金表层氧化物更致密细小, 减小氧化膜的厚度, 增加氧化膜与基体界面的粘附性, 提高表面的稳定性。

REFERENCES

- [1] 贾蔚菊, 曾卫东, 王宝善, 王青江, 余汉清, 魏寿庸, 周义刚. 热暴露对 Ti60 合金拉伸性能及断口形貌的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(3): 374–377.
JIA Wei-ju, ZENG Wei-dong, WANG Bao-shan, WANG Qing-jiang, YU Han-qing, WEI Shou-yong, ZHOU Yi-gang. Effect of thermal exposure on the tensile properties and fracture of ti60 alloy [J]. Rare metal Materials and Engineering, 2008, 37(3): 374–377.
- [2] 蔡伯成, 刘培英, 陶冶, 张绍勇. Ti60 合金高温连续氧化行为[J]. 材料工程, 2000, 8: 34–36.
CAI Bo-cheng, LIU pei-ying, TAO Ye, ZHANG Shao-yong. The isothermal oxidation behavior of Ti60 alloy at elevated temperature [J]. Materials Engineering, 2000, 8: 34–36.
- [3] 崔文芳, 魏海荣, 罗国珍, 洪权, 周廉. IMI834 和 Ti-1100 在 550–750 高温下的氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(2): 31–35.
CUI Wen-fang, WEI Hai-rong, LUO Guo-zhen, HONG Quan, ZHOU Lian. Oxidation behaviour of IMI834 and Ti-1100 alloys at high temperature of 550–750 [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1997, 26(2): 31–35.
- [4] 贾新云, 刘培英, 陶冶. Ti60 合金在 650–750 高温下的氧化行为[J]. 材料工程, 2003, 6: 18–22.
JIA Xin-yun, LIU Pei-ying, TAO Ye. Oxidation behavior of Ti60 alloy at 650–750 [J]. Materials Engineering, 2003, 6: 18–22.
- [5] 张亚明, 周龙江, 华为刚, 王卫林, 李铁藩. 渗铝对钛合金抗高温氧化性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17: 502–507.
ZHANG Ya-ming, ZHOU Long-jiang, HUA Wei-gang, WANG wei-lin, LI Tie-fan. Effect of aluminizing on high temperature oxidation resistance of titanium alloys [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1997, 17: 502–507.
- [6] 刘海平, 汪晓红, 郝彬彬, 冯自修, 郝孟一. Ti60 合金在空气中的高温氧化行为及涂层防护[J]. 材料工程, 1998, 7: 18–20.
LIU Hai-ping, WANG Xiao-hong, HAO Bin-bin, FENG Zi-xiu, HAO Meng-yi. Oxidation of Ti60 alloy and its protection by NiCrAlY coating [J]. Materials Engineering, 1998, 7: 18–20.
- [7] 程晓英, 万晓景, 沈嘉年. 合金元素 Nb 在 TiAl 高温氧化行为中的作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 22(2): 69–71.
CHENG Xiao-ying, WAN Xiao-jing, SHEN Jia-nian. The effect of Nb on the oxidation behavior of TiAl alloy at high temperature [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2001, 22(2): 69–71.
- [8] JIANG Hui-ren, HIROHASI M, LU Yun, IMARRARI H. Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti-(0–50at.%)Al [J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 639–643.
- [9] 董利民, 崔玉友, 杨锐, 王福会. 元素 Si 对 TiAl 合金抗氧化性能的影响[J]. 金属学报, 2004, 40(4): 383–387.
DONG Li-min, CUI Yu-you, YANG Rui, WANG Fu-hui. Effect of element Si on oxidation resistance of TiAl alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(4): 383–387.
- [10] IZUMI T, YOSHIOKA T, HAYASHI S, NARITA T. Oxidation behavior of sulfidation processed TiAl-2at.%X (X=Si, Mn, Ni, Ge, Y, Zr, La, and Ta) alloys at 1 173 K in air [J]. Intermetallics, 2005, 13: 694–703.

(编辑 李艳红)