

Ta-Ti-Al-W 合金 1000 °C 氧化行为研究

李佳欣^{1,2}, 陈宇红^{1,2}, 白掌军⁴, 李宁^{1,3}, 程越伟⁴

- (1. 北方民族大学 材料科学与工程学院, 宁夏 银川 750021)
- (2. 省部共建粉体材料与特种陶瓷重点实验室, 宁夏 银川 750021)
- (3. 工业废弃物循环利用及先进材料国际科技合作基地, 宁夏 银川 750021)
- (4. 中色(宁夏)东方集团有限公司, 宁夏 石嘴山 753000)

摘要: 研究了一种 Ta-Ti-Al-W 合金在 1000 °C 下的氧化行为。利用真空悬浮熔炼法制备 Ta-25Ti-18Al-6.5W 合金, 用 XRD、SEM 和 EDS 等方法对合金氧化前和氧化后物相组成和微观形貌进行分析。结果表明, 合金在氧化初期符合抛物线规律, 随着氧化时间的延长, 氧化动力学趋于直线规律。在氧化过程中, Ta 优先氧化, 但 Ti 和 Al 的扩散速率较大, 在表面形成了富集。在氧化初期, 合金的氧化由合金元素的外扩散所控制, 氧化产物为含有 Ta₂O₅、TiO₂、Al₂O₃、WO₃ 的固溶体 (Ta₂O_{5ss}) 和 TiO₂。在氧化后期, 合金中出现氧的内扩散, 氧化层出现 TiO₂, Al₂O₃ 富集的最外层, Ta₂O_{5ss} 的氧化内层, 还有氧含量较少的过渡层, 从而控制合金的氧化。

关键词: Ta-25Ti-18Al-6.5W 合金; 显微组织; 氧化行为

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0195-06

随着航空航天技术的高度发展, 许多高温结构件均需要能在 1000 °C 以上具有良好的抗氧化性及可加工的材料。目前很多高温合金的使用温度已接近极限高温^[1-5]。Ta-10W 合金是一种高密度、高熔点、高强度 (它的强度高于纯钽) 的稀有金属合金, 具有很高的强度、良好的延展性、可焊性和优良的耐腐蚀性能, 适用于高温、高压、耐腐蚀等工作环境, 是广泛应用的工程和功能材料^[6]。Ta-10W 合金的抗腐蚀性能与钽相似, 具有非常好的室温与高温力学性能^[7]。但作为组成元素, 钨的抗氧化性能也较差。在低温度下, 纯钨发生氧化缓慢, 当温度高于 500 °C, 氧化速率由内部控制渗透速率的氧气和氧化增重曲线遵循线性规律^[8]。Ta-W 合金的高温抗氧化性能相对较差, 在 723 K 时, Ta-W 合金会出现“Pest”氧化现象, 最后完全粉化。严重制约了 Ta-W 合金的应用。目前国内外对于钽合金抗氧化的研究主要集中在与合金相匹配的各类表面抗氧化涂层的研究^[7,9-11], 然而, 通过 Ta-W 合金中添加抗氧化合金元素以提高抗氧化性的研究报道较少。

Al, Ti 作为抗氧化合金元素被普遍运用, 在钽中同时添加 Ti, Al 以提高其氧化能力, 取得了较好的效果^[12], 但在 Ta-W 合金中添加 Ti 和 Al 的研究鲜见报道。由于钽和钨同处于 VB 族, 性质类似并且前期实验结果

表明, 热压烧结制备的 Ta-6.5W-25Ti-18Al 合金在 900 °C 下进行氧化, 氧化增重明显少于 Ta-6.5W 的氧化增重, 抗氧化性得到明显的提高, 但是合金中出现很明显的晶界, 且晶界处有明显的 Ti-Al-O 的富集; 通过 SEM 和 EDS 观察分析氧化表面和氧化截面形貌可得到, 合金氧化时从晶界处开始, 而且在氧化表面形成了连续混合的氧化物层作为氧的扩散屏障; 但是由于氧化时在晶界的 Ti-Al-O 的富集处发生凸起, 导致氧化层被破坏, 氧化增重增加, 降低了热压烧结合金的抗氧化性能^[13]。真空悬浮熔炼技术是在真空感应熔炼技术的基础上, 利用电磁悬浮力, 使金属熔池在坩埚中呈悬浮或准悬浮状态, 排除了熔池与坩埚的相互作用, 并且合金在高频中能被激烈地搅拌, 使合金成分均匀, 防止了偏析。它的工作温度范围从几百度到 3000 °C 以上, 可很方便地制备不同熔点的金属样品, 相对于电弧炉熔炼有一定的优越性^[14-16]。为了改善合金在晶界处优先氧化的氧化现象, 拟采用悬浮熔炼法制备合金, 并对其在 1000 °C 下的氧化行为进行研究。

1 实验

本实验采用真空悬浮熔炼法制备名义成分为 Ta-25Ti-18Al-6.5W (原子分数, %, 记为合金 TWTA) 合金。采用的原料为海绵钽 (99.9%)、高纯铝锭

收稿日期: 2020-02-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51464001); 北方民族大学研究生创新项目 (YCX19097)

作者简介: 李佳欣, 女, 1994 年生, 硕士生, 北方民族大学材料科学与工程学院, 宁夏 银川 750021, E-mail: jx_li_an@163.com

(99.9%) 和电子束熔炼的 Ta-6.5W (原子分数, %) 合金块体 (氧含量 0.003%)。采用电火花线切割为 8 mm×4 mm×4 mm 的块状氧化试样, 试样经过 180#, 240#, 400#, 800# 和 1200# SiC 砂纸打磨, 然后用无水乙醇超声清洗 20 min 后干燥备用。

在 KJ-V1700-1C 型马弗炉中进行循环氧化实验。在 1000 °C 下空气中进行循环氧化, 循环氧化为 0~1 h 时, 每 0.5 h 取样一次; 1~10 h 时, 每 1 h 取样一次; 10~100 h 时, 每 10 h 取样一次; 出炉空冷 15 min。利用 X 射线衍射仪 (XRD-6000, 日本岛津) 对合金前后的物相进行检测, 测试条件为: Cu K α 射线, 扫描范围为 10°~80°, 扫描步长为 0.2°, 扫描速度为 2°/min, 工作电流为 40 mA, 工作电压为 30 kV。利用扫描电子显微镜 (JSM-6301, SEM, 德国蔡司) 和能谱 (EDS, 牛津) 对合金氧化后的氧化表面和氧化截面进行微观形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 合金物相组成

合金物相检测的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。从图中可以看出, 在 XRD 图谱中没有出现合金元素 Ti、Al 和 W 的衍射峰, 而是出现了单一的 bcc 相的 Ta 的衍射峰, 虽然衍射峰位置很相似, 但通过 PDF 卡片比对可以看出, 出现了明显的偏移, 说明利用悬浮熔炼法制备的 TWTA 合金形成了单一的 bcc-Ta 的固溶体。

2.2 氧化动力学分析

从相关文献中得出, 采用真空电弧熔炼制备的 Nb-15Ti-11Al, Nb-30Ti-15Al 和 Nb-35Ti-6Al 合金在 1000 °C 下氧化 10 h 后的单位面积增重分别为 50, 85 和 40 mg·cm⁻² [12], 而本研究中采用悬浮熔炼法制备的合金在 1000 °C 下氧化 10 和 100 h 的氧化增重分别为 3.2 和 19 mg·cm⁻²。由此可知, TWTA 合金具有低的单位

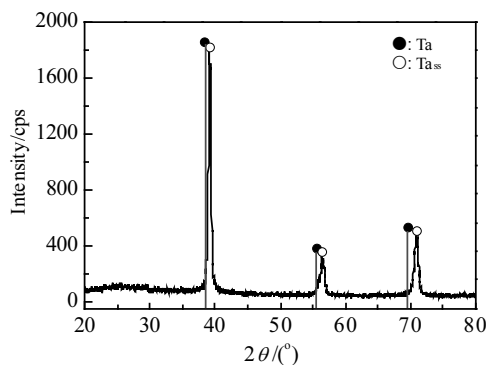


图 1 TWTA 合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of TWTA alloy

面积增重。合金在 1000 °C 下氧化 100 h 的氧化动力学曲线如图 2 所示。

在氧化过程中, 氧化膜表面一直保持较完整, 没有出现氧化膜剥落现象。通过计算机拟合处理, 得出了合金在不同阶段的氧化动力学方程:

$$\Delta m_1 = 0.7337t^{0.6196} \quad 0 \sim 10 \text{ h} \quad (1)$$

$$\Delta m_2 = 0.2594t^{0.9250} \quad 10 \sim 100 \text{ h} \quad (2)$$

式中, Δm_1 、 Δm_2 为单位面积增重, t 为氧化时间。

根据 Wagner 理论, 通过氧化膜厚度与氧化时间的关系式来判断合金的氧化动力学规律。氧化膜厚度可以通过以下公式和氧化增重换算得到 [17]:

$$y = \frac{\Delta m \cdot M_{O_2}}{M_{Ox} \cdot \rho_{O_2}} \quad (3)$$

式中, y 为氧化膜厚度, μm ; Δm 为单位面积氧化增重, $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$; M_{Ox} 为氧化物摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; M_{O_2} 为氧的摩尔质量, $32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ρ_{Ox} 为氧化物密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

经查, $M_{Ta_2O_5}$, M_{TiO_2} , $M_{Al_2O_3}$, M_{WO_3} , M_{Ta} , M_{Ti} , M_{Al} , M_W 分别为 442, 80, 102, 232, 181, 48, 27 和 $184 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $\rho_{Ta_2O_5}$, ρ_{TiO_2} , $\rho_{Al_2O_3}$, ρ_{WO_3} 分别为 8.2, 4.2, 3.8 和 $7.16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

假设合金中, Ta、Ti、Al、W 元素按各自配比全部转化为高价氧化物, 构成混合氧化膜, 合金中各元素的质量分数为: Ta 76.0%, Ti 10.0%, Al 4.0%, W 10.0%, 即 Ta、Ti、Al、W 元素的质量分数分别

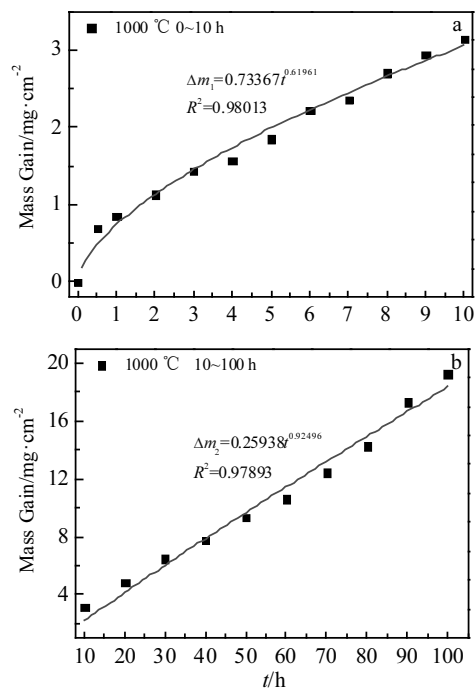


图 2 TWTA 合金在 1000 °C 氧化增重曲线

Fig.2 Mass gain curves of TWTA alloy oxidized at 1000 °C for 0~10 h (a) and 10~100 h (b)

按 76%、10%、4%、10% 计算, 则 Ta-25Ti-18Al-6.5W 合金氧化膜厚度计算结果如下:

$$M_{O_2} = \frac{76 \times \frac{442}{181} + 10 \times \frac{80}{48} + 4 \times \frac{102}{27} + 10 \times \frac{232}{184}}{\frac{76}{181} + \frac{10}{48} + \frac{4}{27} + \frac{10}{184}} = 276.8417 \quad (4)$$

$$\rho_{O_2} = 76\% \times 8.2 + 10\% \times 4.2 + 4\% \times 3.8 + 10\% \times 7.16 = 7.520 \quad (5)$$

将式(4)、(5)代入式(3)得

$$y = \frac{\Delta m \times 276.8417}{32 \times 7.520} = 1.15044 \Delta m (10^{-5} \text{ m}) = 11.5044 \Delta m (\mu\text{m}) \quad (6)$$

将式(1) 和(2)代入式(6)可得:

$$y = 8.4408 t^{0.6169} \quad 0 \sim 10 \text{ h} \quad (7)$$

$$y = 2.9842 t^{0.9250} \quad 10 \sim 100 \text{ h} \quad (8)$$

可以看出, 合金在 0~10 h 期间服从 Wagner 理论中的近抛物线规律, 而在 10 h 后的氧化为近直线规律。通过上述氧化动力学方程可以对合金的抗氧化寿命进行初步预测。

2.3 氧化膜形貌及物相组成

在 1000 °C 下氧化 4 h 后合金表面的物相组成如图 3 所示。从图中可以看出, 合金在氧化初期的物相为 Ta₂O₅ 和少量的 TiO₂。同时, 在 XRD 图谱中看到 Ta₂O₅ 的衍射峰出现轻微的偏移。

图 4 为合金在 1000 °C 下氧化 4 h 后的氧化截面 EDS 能谱。从图中可以看出, 在氧化初期, 合金的最外层出现少量 Ti 和 O 的富集, 在氧化层中元素均匀分布。由此可知, 在氧化初期, 合金的氧化可能是由于合金元素不断向外扩散导致的。

通过 Factsage 计算合金元素生成氧化物的吉布斯自由能与温度的关系得出, 在 1000 °C 下, Ta₂O₅、WO₃、TiO₂、Al₂O₃ 的吉布斯自由能分别-1490、-520、-715、-1270 kJ/mol。从此计算结果可以得出, 合金 TWTA 中的合金元素在氧化时, Ta 最容易发生氧化, 其他依

次是 Al、Ti 和 W。因此, 合金在氧化时会优先形成 Ta₂O₅, 使得合金表面的 Ta 含量减少, 从而使得其他合金元素充分地暴露在空气中与 O 发生反应, 形成 TiO₂、Al₂O₃ 和 WO₃。WO₃、Al₂O₃ 和 TiO₂ 在 Ta₂O₅ 中的固溶度分别为 26.7 mol%、6.0 mol%、13.0 mol%^[18-20]。结合合金氧化 4 h 后 XRD 结果, 根据布拉格定律, 我们可以推断在初期, WO₃^[21]、Al₂O₃ 和 TiO₂ 固溶进入 Ta₂O₅^[22]中, 这是衍射峰发生偏移的原因, 因此氧化初期在氧化层中物相组成为 WO₃、Al₂O₃、TiO₂ 和 Ta₂O₅ 的连续固溶体和少量的 TiO₂。从图中可以看出合金氧化 4 h 后的氧化层厚度约 20 μm, 而利用合金氧化初期氧化膜厚度公式(7)计算得到的结果为 19.9 μm, 实验结果与方程计算结果相符, 表明合金在氧化初期符合 Wagner 理论中的规律。

随着氧化时间的延长, 合金的氧化不断深入, 合金氧化 20 h 后的氧化截面的 EDS 能谱分析结果如图 5 所示。从图中可看出, 随着氧化时间的延长, 合金元素 Ti、Al 和 O 不断在氧化外层富集, 与此同时在氧化层中也出现 Ti 和 Al 的富集。由于合金元素 Ti 和 Al 的原子半径小于 Ta 和 W, 在氧化过程中, 合金元素不断向氧化外层扩散, 半径相对较小的 Ti 和 Al 扩散速率较快, 从而出现了元素的富集, 这可能是在合金氧化层中观察到 Ti 和 Al 富集的原因。当延长氧化时间至 20 h 时, 氧化层厚度也增加至约 45 μm, 与式(8)的计算值 47.7 μm 接近, 符合 Wagner 理论规律。

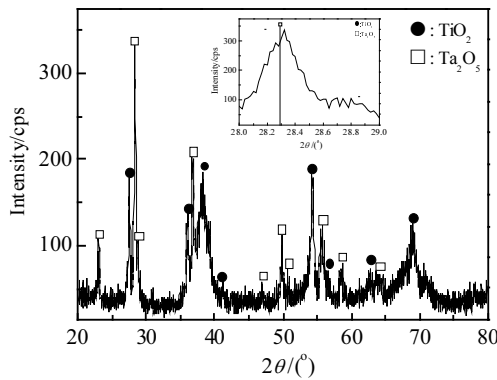


图 3 TWTA 合金氧化 4 h 后 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of TWTA alloy oxidized at 1000 °C for 4 h

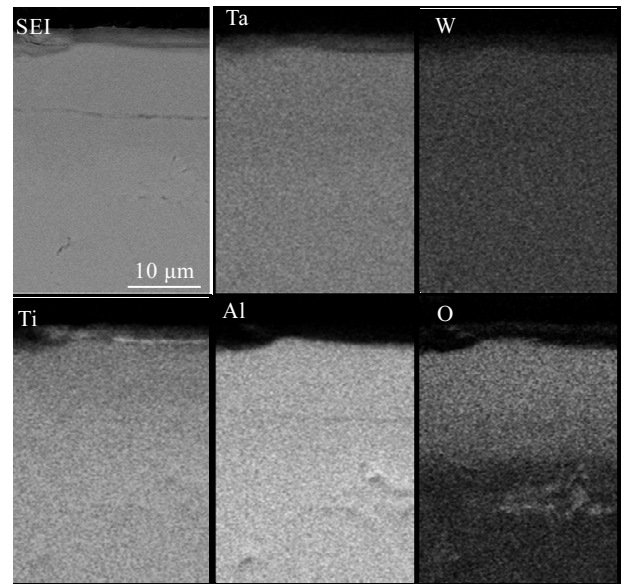


图 4 TWTA 合金氧化 4 h 后氧化截面的 EDS 元素面扫描

Fig.4 SEI and EDS elements mapping of cross section of TWTA alloy oxidized for 4 h

当延长氧化时间至 100 h 时，对氧化后合金表面进行物相检测，其结果如图 6 所示。TWTA 合金样品在 1000 °C 下氧化 100 h 后的氧化产物主要为 TiO₂、Ta₂O₅ 和少量的 Al₂O₃。随着氧化时间的延长，氧化产物的不断生成，与此同时由于氧化物溶解度的不同，TiO₂ 和 Al₂O₃ 在 Ta₂O₅ 中的固溶逐渐达到饱和并析出，WO₃ 也在 Ta₂O₅ 中的不断溶解，这可能导致了 Ta₂O₅ 的衍射峰向大角度发生偏移。使得合金在氧化后的氧化产物为 TiO₂、Ta₂O₅ 和少量的 Al₂O₃。

图 7 为合金 TWTA 氧化 100 h 后的扫描电镜氧化表面形貌。从图中看出，氧化在表面均匀发生，并未出现某个区域的优先氧化。合金经 100 h 氧化后的氧化形貌图中出现针状、颗粒状和少量片状夹杂的氧化物，并且没有出现氧化膜剥落。从前期实验可知^[13]，针状物质为 Al₂O₃，氧化物颗粒为 TiO₂，片状氧化物 Ta₂O₅。

当延长氧化时间至 100 h 时，TWTA 合金的氧化截面 EDS 能谱如图 8 所示。从合金氧化截面图可以看出，合金氧化层中出现了约 25 μm 的过渡层，此现象在氧化初期并未发现。在过渡层中可以看到氧含量的明显降低。氧化截面 EDS 结果显示，在氧化层中除了出现一定量的 Ti 和 Al 的富集，整体上合金元素和 O 元素均匀分布。结合氧化产物 XRD 结果表明，氧化外层为 Ta₂O₅ 的固溶体、Al₂O₃ 和 TiO₂。在氧化层中可能为 Ta₂O₅、WO₃、Al₂O₃、TiO₂ 的固溶体。氧化截面 EDS 结果还表明在基体中也存在少量的氧，说明随着

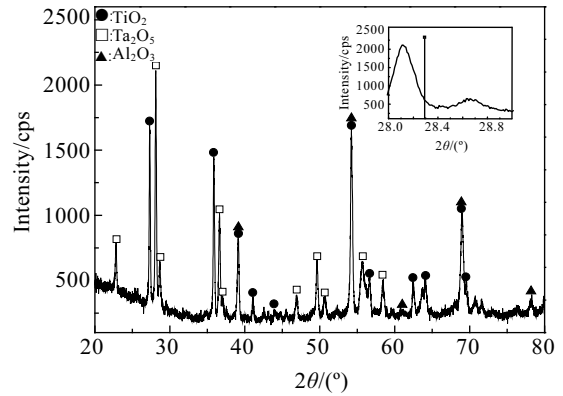


图 6 TWTA 合金氧化 100 h 后 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of TWTA alloy oxidized for 100 h

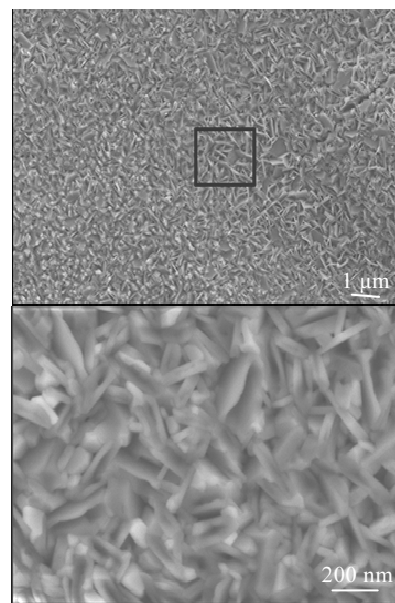


图 7 TWTA 合金氧化 100 h 的氧化膜 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphologies of surface of TWTA alloy oxidized for 100 h

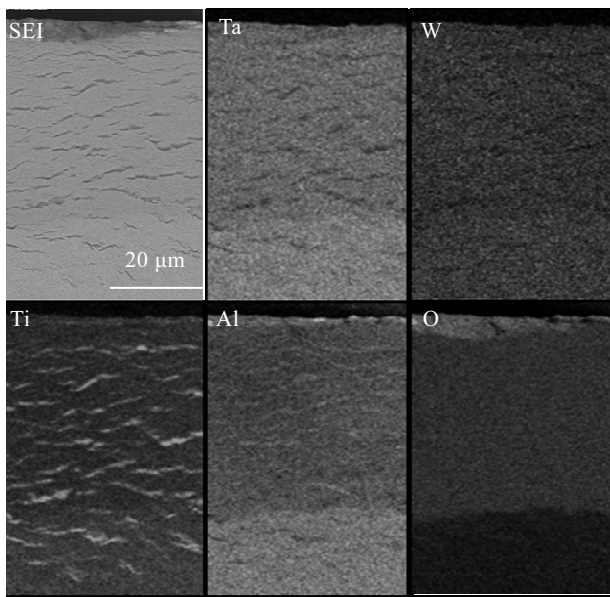


图 5 TWTA 合金氧化 20 h 的氧化截面的 EDS 元素面扫描

Fig.5 SEI and EDS elements mapping of cross section of TWTA alloy oxidized for 20 h

氧化时间的延长，氧不断向基体内扩散，使得合金中出现氧的内扩散层。当氧化时间至 100 h 时，氧化层和过渡层厚度共约 120 μm，与计算方程 (8) 的计算值 211.3 μm 相差甚远，这可能是在氧化后期的氧化机制发生变化。氧的内扩散为主要氧化机制，出现内扩散层，减缓了合金的氧化，从而使得实验值与计算值有较大偏差。

综合实验结果可以认为，在氧化前期，氧化外层为含 Ta₂O₅、WO₃、Al₂O₃、TiO₂ 的连续固溶体和少量的 TiO₂。随着氧化时间的延长，合金元素不断向外扩散，而由于 Ti 和 Al 快的扩散速率，使得 TiO₂ 和 Al₂O₃ 生成的量大于 WO₃ 和 Ta₂O₅，从而使得在 Ta₂O₅ 中快速

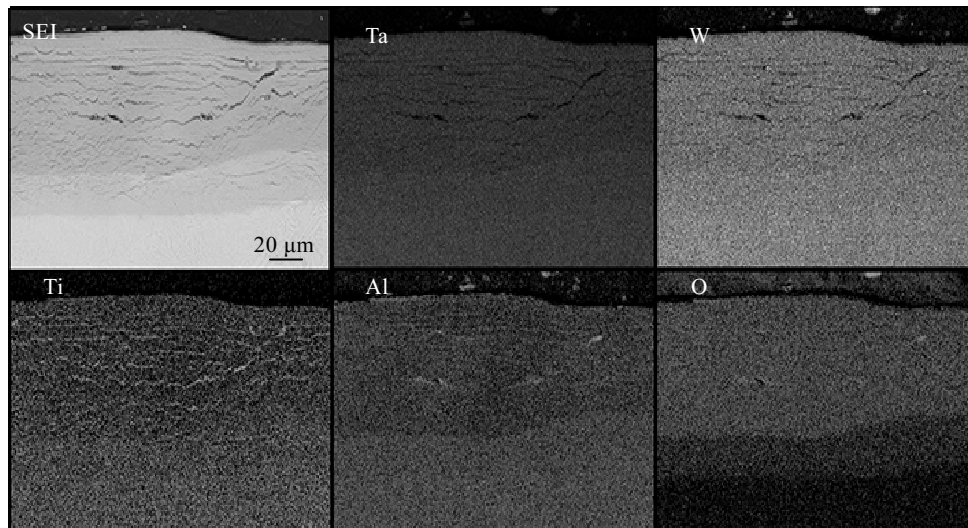


图8 TWTA 合金氧化 100 h 的氧化截面的 EDS 元素面扫描

Fig.8 SEI and EDS elements mapping of cross section of TWTA alloy oxidized for 100 h

达到饱和,因此在氧化外层中出现 TiO_2 和 Al_2O_3 的富集。根据相关文献中合金元素的氧化物与形成该氧化物消耗的金属的体积比(pilling-bedworth ratio, $\text{PBR}^{[23]}$)值可以得知, $\text{PBR}_{\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}}=2.27$, $\text{PBR}_{\text{WO}_3/\text{W}}=3.30$, $\text{PBR}_{\text{TiO}_2/\text{Ti}}=1.73$, $\text{PBR}_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}}=1.28$ ^[24,25],合金在氧化时优先形成的 Ta_2O_5 不具有保护作用。然而,合金在氧化初期过程中,表面形成了连续混合氧化层,并且由于 Ti 和 Al 快的扩散速率,在合金表面形成了 Ti 和 Al 的富集层和连续混合氧化层有效地阻挡了合金元素 Ta 的外扩散,与此同时也阻挡了氧的扩散。与氧的内扩散相比,基体和氧化物中的氧离子迁移率较低,因此 TWTA 合金的氧化是通过基体中氧的溶解和在金属/氧化物界面上饱和氧的金属直接转化成氧化物进行的。

随着氧化时间的延长,在合金的氧化截面中观察到有氧扩散层的存在,表明氧化是由金属/氧化物界面的氧扩散控制的。相比而言,合金中的金属元素的扩散比氧扩散慢很多,因此金属在高价氧化物/金属界面上直接从金属的氧饱和转化为氧化物。与氧在 Al_2O_3 中的扩散相比, TiO_2 是氧向金属基体扩散的良好通道,在氧化层中 Ti 元素含量会降低氧化膜的保护作用^[26]。并且 TiO_2 的 PBR 值约为 1.7,减小了在 TWTA 合金四元氧化物固溶体的 PBR 值,进一步降低了合金氧化层的内应力。导致氧化后期的氧化动力学由抛物线转化为直线规律。

3 结论

1) TWTA 合金在 1000 °C 下的高温氧化氧化动力学在 0~10 h 趋近于抛物线规律,氧化膜厚度与氧化时

间的关系可表示为: $y=8.4408 t^{0.6169}$; 在 10~100 h 满足直线规律,氧化膜厚度与氧化时间的关系可表示为: $y=2.9842 t^{0.9250}$ 。

2) 在氧化初期,合金 TWTA 氧化外层中为连续的混合固溶体和少量 TiO_2 ,混合固溶体的形成阻碍了合金元素的外扩散,且在氧化初期合金的氧化主要是合金元素的外扩散导致的。

3) 在氧化后期,合金的氧化外层为连续的混合固溶体和少量 TiO_2 、 Al_2O_3 。在氧化后期,氧化受氧向金属/氧化物界面的扩散所控制。

参考文献 References

- [1] Park C, Hong S H, Lee C S. *Materials Science and Engineering*[J], 2011, 528(3): 1154
- [2] Grubbs M E. *Applied Physics Letters*[J], 2010, 97(22): 223 505
- [3] Lin Z. *Acta Mater*[J], 1999, 47(4): 1181
- [4] Jr A D R, Cieslak M J. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1986, 5(3): 299
- [5] Sandim H R Z, Jr F S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1996, 14(4): 257
- [6] Wu Menghai(吴孟海), Li Shuqing(李树清), Xu Demei(许德美) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(S2): 64
- [7] Wang Rong(王蓉), Zhou Xiaojun(周小军), Yu Yongxiang(于永祥) et al. *Silicon Valley*(硅谷)[J], 2012(15): 118
- [8] Zhang Qixiu(张启修), Zhao Qinsheng(赵秦生). *Tungsten Molybdenum Metallurgy*(钨钼冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 12

- [9] Tang Yong(唐 勇), Du Jihong(杜继红), Li Zhengxian(李争显) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 610
- [10] Wang Yu(王 禹), Hu Xingfang(胡行方). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2001(10): 3, 38
- [11] Tang Yong(唐 勇), Du Jihong(杜继红), Li Zhengxian(李争显) *et al. Journal of Materials Engineering*(表面技术)[J], 2013, 46(6): 59
- [12] Xu Liangliang(许谅亮), Zhang Xia(张 霞), Xiao Lairong(肖来荣) *et al. Rare Metal and Cemented Carbide*(稀有金属与硬质合金)[J], 2006, 34(4): 6
- [13] Li Jiabin, Chen Yuhong, Bai Zhangjun *et al. Rare Metals*[J], 2020(1): 1
- [14] Li Bei(李 磊), Zhang Sen(张 森), Yuan Shaoyong(元少勇) *et al. Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2016, 36(4): 435
- [15] Huang Shumei(黄淑梅), Han Mingchen(韩明臣). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 38(S1): 334
- [16] Yang Chengyu(杨澄宇), Li Yuguang(李玉光). *Rare Metals*(稀有金属)[J], 1982(5): 66
- [17] Yu Zhentao(于振涛), Li Dong(李 东), Wu Weilu(吴玮璐) *et al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2004, 25(5): 69
- [18] Schmid S, Withers R L, Thompson J G. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1992, 99(2): 226
- [19] Bhandari A, Kandari A S, Agarwal M K *et al. Ferroelectrics Letters Section*[J], 2010, 37(3): 43
- [20] Murphy D T, Fung V, Schmid S. *Aperiodic Crystals*[J], 2013(1): 187
- [21] Kuzmin A, Purans J. *Journal of Physics Condensed Matter*[J], 1993(5): 2333
- [22] Hollerweger R, Holec D, Paulitsch J *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 83: 276
- [23] Li Tiefan(李铁藩). *High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals*(金属高温氧化和热腐蚀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 61
- [24] Kubaschewski O K, Hopkins B E. *Oxidation of Metals and Alloys London: Butterworths*[J], 1962(1): 8
- [25] Hancock P, Hurst R C. *Advances in Corrosion Science and Technology*[J], 1974(4): 1
- [26] Vojtěch D, Popela T. *Key Engineering Materials*[J], 2011, 465: 227

Oxidation Behavior of Ta-Ti-Al-W Alloy at 1000 °C

Li Jiabin^{1,2}, Chen Yuhong^{1,2}, Bai Zhangjun⁴, Li Ning^{1,3}, Cheng Yuewei⁴

(1. School of Materials Science & Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021 China)

(2. Key Lab of Powder Material & Advanced Ceramics, Yinchuan 750021, China)

(3. International Scientific & Technological Cooperation Base of Industrial Waste Recycling and Advanced Materials, Yinchuan 750021, China)

(4. CNMC Ningxia Orient Group Co., Ltd, Shizuishan 753000, China)

Abstract: The Ta-25Ti-18Al-6.5W alloy was prepared by vacuum suspension melting method to investigate the oxidation behavior of Ta-Ti-Al-W alloy at 1000 °C. The phase composition and microstructure of as-sintered and oxidized specimens were characterized by XRD, SEM, and EDS. Results show that the oxidation kinetics of the alloy follows the parabolic law at first, and then changes into the linear law. During the oxidation process, Ta can be oxidized preferentially, and the enrichment areas of TiO₂ and Al₂O₃ are observed in the surface of oxide scale, because of the higher diffusion rates of Ti and Al. In the initial stage, the oxidation is controlled by external diffusion of alloying elements. The oxidation layer is mainly composed of the TiO₂ and solid solution of Ta₂O₅, WO₃, TiO₂, Al₂O₃. With increasing the oxidation duration, the oxides scale which controls the oxidation process shows different layer structures: an outer layer mainly composed of TiO₂ and Al₂O₃, a Ta₂O₅ss solid solution inner layer and a transition layer with less oxygen content.

Key words: Ta-25Ti-18Al-6.5W alloy; microstructure; oxidation behavior

Corresponding author: Chen Yuhong, Ph. D., Professor, Key Lab of Powder Material & Advanced Ceramics, School of Materials Science & Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, P. R. China, E-mail: lychen@163.com