

钛基体预敷硅粉氩弧堆焊层的高温氧化行为

刘红¹, 洪贺², 范珺³, 任振安⁴

(1. 吉林大学 口腔医学院, 长春 130021; 2. 南京航空航天大学, 南京 211100;
3. 中国科学院 长春应用化学研究所, 长春 130022; 4. 吉林大学 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130025)

摘要: 利用预敷硅粉氩弧堆焊方法, 在纯钛基体表面制备出含有 Ti_5Si_3 相的堆焊层, 在温度为 800 和 900 °C 条件下对基体和堆焊层试样进行循环氧化试验. 结果表明, 不同组织堆焊层的高温抗氧化性能均比纯钛基体有明显提高. 氧化试验温度低于钛的固态相变点时, 堆焊层抗氧化性能按照亚共晶→共晶→过共晶的组织组成顺序提高. 氧化试验温度为 900 °C 时, 三种组织组成的堆焊层的抗氧化性能与 800 °C 时顺序相反, 这主要是多次加热冷却导致相变应力积累, 以及钛固溶体与 Ti_5Si_3 相的线膨胀系数不同引起热应力, 堆焊层出现内部裂纹使氧化面积增加造成的.

关键词: 纯钛; 氩弧堆焊; 堆焊层; 循环氧化试验

中图分类号: TG455 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2011)09-0101-04



刘红

0 序 言

纯钛具有良好的力学性能、耐蚀性和生物相容性, 在航空航天、化工、电力、冶金、船舶、医疗等领域有重要的应用^[1]. 但纯钛容易氧化, 其使用温度一般不高于 350 °C, 普通钛合金的工作温度超过 600 °C 时, 氧化将对其性能产生明显的破坏作用^[2]. 考虑到 Ti_5Si_3 相熔点高、密度低, 具有很强的耐高温抗氧化能力, 是新一代高温结构材料之一^[3]. 因此, 在钛及其合金中加入一定量的 Si 元素, 有助于形成 Ti_5Si_3 相而改善其耐热性, 例如, 在 650 ~ 850 °C, 对名义成分为 $TiSi_2$ 和 $TiSi_8$ 的两种钛硅合金进行空气中的高温氧化, 发现 Si 元素有助于增强钛硅合金的抗氧化性, 极大地降低了高温氧化速率^[4]. 此外, 可以对钛及钛合金进行表面激光或电弧熔覆处理, 制备含有 Ti_5Si_3 相的表面层, 不仅可以改善其耐磨性^[5,6], 还有望提高抗高温氧化性能, 在高温烤瓷等加工过程中获得更好的效果. 但是, 钛有两种同素异构体, 即 α -Ti 和 β -Ti, 其固态相变点为 882 °C, 纯钛与钛合金中的钛固溶体在固态相变点以上加热冷却时, 将导致固态相变, 从而对其抗高温氧化性能产生影响. 文中在 800 和 900 °C 温度下, 对工业纯钛基体上氩弧堆焊 Ti-Si 合金堆焊层试样进行循环氧化试验, 对比了纯钛基体及具有不同组织组成的堆

焊层的抗氧化性能差别, 并分析了原因.

1 试验方法

试验材料为工业纯钛 TA2 (99.6% Ti, 质量分数), 经线切割制备成 100 mm × 30 mm × 8 mm 的长方体, 经过表面磨平、丙酮清洗后, 将粒度为 100 μ m 的纯硅粉用水玻璃调匀, 涂敷在纯钛基体表面上, 控制其厚度为 0.5 mm, 晾干 24 h 后放入烘箱, 在 150 °C 烘干 1 h. 采用 WP-300 型 TIG 焊机进行氩弧堆焊, 保护气体为氩气, 气体流量 10 L/min, 焊枪行走速度用自动行走系统控制为 5 mm/s, 焊接电流/电弧电压分别为 130 A/18.6 V, 150 A/19.2 V 和 180 A/19.8 V, 每道搭接量约为 30%, 要求堆焊层宽度大于 10 mm.

氩弧堆焊后制备堆焊层金相试样, 观察组织组成. 由于不同焊接电流获得的堆焊层厚度均在 2 mm 以上, 可以将氩弧堆焊试样的上表面经线切割制成 10 mm × 10 mm × 2 mm 的堆焊层片状试样, 再将 TA2 基体切割为相同尺寸, 经磨平、抛光后, 用螺旋测微器测量试样尺寸, 用感量 0.1 mg 的分析天平 (AEU-210) 称重后, 将试样放入箱式热处理炉中进行循环氧化试验, 氧化温度分别为 800 和 900 °C, 首次加热 1 h, 出炉冷却 20 min 后称重. 然后每加热 2 h 出炉冷却称重, 循环氧化试验时间为 15 h 后, 每次加热 5 h 出炉冷却称重. 每次称重后计算单位面

积的增重量 Δm (mg/cm^2). 试样表面氧化层脱落或到达预定循环氧化最长时间 60 h, 停止该试样的循环氧化试验.

用扫描电镜 (AMARY-1000B) 观察堆焊层的微观组织及循环氧化试样表面及截面的微观形貌, 用能谱仪 (Oxford) 测定元素及其分布特征, 用 X 射线衍射仪 (D/max2500Pc) 分析循环氧化前后的相组成变化.

2 试验结果及分析

2.1 堆焊层的微观组织及氧化动力学曲线

在氩弧堆焊试验条件下, 表面预敷硅粉层熔化良好, 可以获得不同成分与组织的 Ti-Si 合金堆焊层^[6]. 焊接电流较小时, 纯钛基体熔化量较少, 使堆焊层的 Ti-Si 二元合金成分位于过共晶区域. Ti_5Si_3 相以一次 Ti_5Si_3 和共晶 Ti_5Si_3 两种形式存在. 焊接电流增加到 150 A 时, 堆焊层成分在共晶点附近, 冷却后为共晶组织, Ti_5Si_3 相以共晶 Ti_5Si_3 形式存在. 继续增加电流到 180 A 时, 纯钛基体熔化量较多, 初生相为 β -Ti, 冷却后为 α -Ti 枝晶 + 细小共晶物的亚共晶组织, 少量 Ti_5Si_3 相也以共晶 Ti_5Si_3 形式存在. 典型试样的 X 射线衍射结果表明, 氩弧堆焊层由 α -Ti 和 Ti_5Si_3 相组成, 见图 1 的氧化试验前的 XRD 结果. 而纯钛基体为晶粒粗大的 α -Ti 固溶体, 不含有 Ti_5Si_3 相.

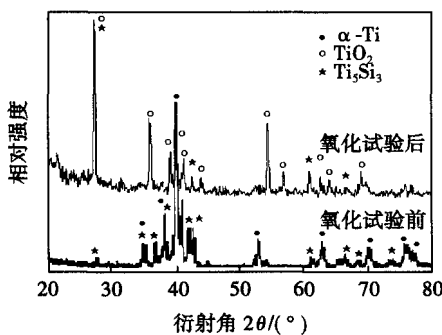


图 1 过共晶堆焊层 800 °C 循环氧化前后 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra of hypereutectic layer before and after cyclic oxidation at 800 °C

TA2 基体及不同组织组成的氩弧堆焊层试样在 800 和 900 °C 的氧化动力学曲线如图 2 所示. 由图 2a 可见, TA2 基体在 800 °C 的循环氧化可分为两个阶段. 在氧化试验初期的 15 h 之内, 氧化增重大致遵循抛物线规律, 说明在氧化初期原始氧化膜对基体有一定的保护作用. 氧化时间超过 15 h 后, 氧

化增重表现为直线规律^[7], 原始氧化膜被破坏, 氧沿着开裂的氧化膜快速向基体内部渗透, 氧化反应趋势加强, 直至 35 h 表面氧化膜脱落. 由图 2b 可见, 温度为 900 °C 时, 尽管增重量不大, 但仅 3 h, TA2 基体表面外层氧化膜严重脱落. 这是因为处于高温下的钛表面形成的氧化膜比较疏松^[2], 空气中的氧容易扩散穿过氧化层继续氧化钛基体, 在短时间内形成较厚的氧化层而与基体表面剥离.

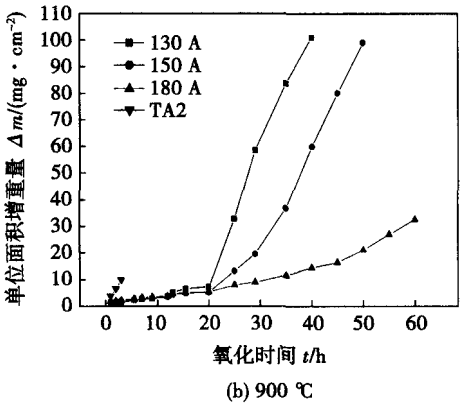
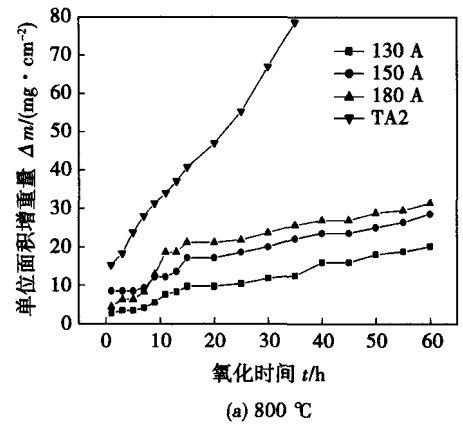


图 2 纯钛基体与堆焊层试样的循环氧化动力学曲线
Fig. 2 Cyclic oxidation kinetic curves of pure titanium substrate and surfacing layer samples

与纯钛基体相比, 所有氩弧堆焊层试样的氧化增重均较小, 说明在纯钛基体表面预敷硅粉获得的氩弧堆焊层具有良好的抗氧化性能, 对基体有保护作用. 尤其是 800 °C 时, 堆焊层氧化增重趋近于抛物线变化规律, 说明在此温度下, 堆焊层中的 Ti_5Si_3 相可以很好的保护 α -Ti 固溶体基体, 有效的减缓氧化进程, 见图 2a. 比较三种组织组成的氩弧堆焊层可知, 抗氧化性能是按照亚共晶 \rightarrow 共晶 \rightarrow 过共晶的顺序增加的. 可见, 提高氩弧堆焊层的含硅量有利于改善抗氧化性能, 从图 1 的过共晶堆焊层的 XRD 结果可知, 氧化试验后仍可以检测到表面的 Ti_5Si_3 相. 但是, 氧化温度为 900 °C 时, 在 20 h 之前, 氩弧

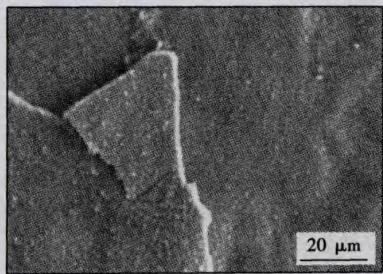
堆焊层的抗氧化性能都很好. 超过 20 h 后, 氩弧堆焊层增重明显, 而且三种组织组成的堆焊层的抗氧化性能顺序与 800 °C 时顺序相反. 这主要是由于氧化试验温度超过了 α -Ti 和 β -Ti 的固态相变点(882 °C), 在加热及冷却过程中, 多次固态相变导致了应力集中而引发裂纹, 加速氧化膜的破坏和脱落. 另外, 纯钛的线膨胀系数为 $7.35 \times 10^{-6}/K^{[8]}$, Ti_5Si_3 相的线膨胀系数为 $5.058 \times 10^{-6}/K^{[9]}$, 在多次加热冷却循环后, 在钛固溶体和 Ti_5Si_3 相的界面也会由于热应力导致裂纹, 高温下氧沿着破损的氧化层和裂纹渗入基体, 导致更高的氧化增重量.

2.2 氧化试样微观分析

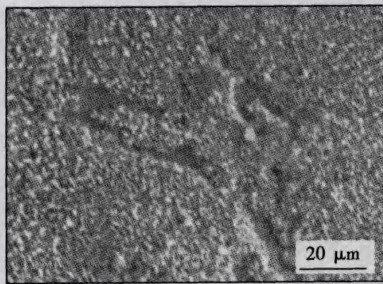
图 3 给出了 800 °C 循环氧化后纯钛基体与堆焊

层试样的表面微观形貌及能谱分析(EDS)对比, TA2 试样经过 35 h 的氧化有明显掉块现象, 氧化后表面只有 Ti 和 O 元素, 而氩弧堆焊层经过 60 h 的氧化后完好无缺, 焊接电流为 130 A 试件的外表面没有被氧化物完全覆盖, 有大块初生 Ti_5Si_3 相的位置仍保留着氧化前的轮廓, EDS 可见 Ti, O 和 Si 元素.

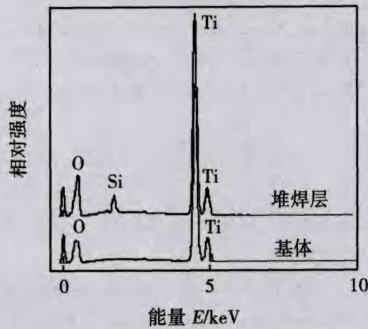
图 4a 给出了基体试样 800 °C 循环氧化 35 h 后, 表面氧化层保持完好位置的断面形貌及元素线



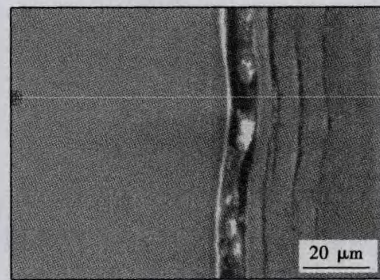
(a) 纯钛基体表面微观形貌



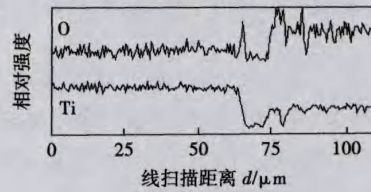
(b) 堆焊层表面微观形貌



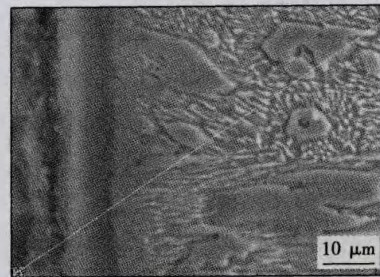
(c) 纯钛基体与氩弧堆焊层表面能谱



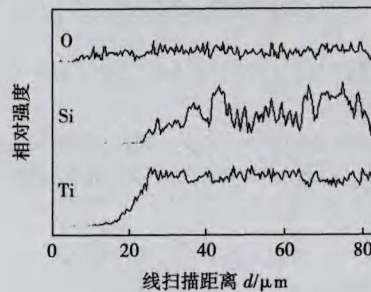
(a) 纯钛基体断面形貌



(b) 纯钛基体元素分布



(c) 氩弧堆焊层断面形貌



(d) 氩弧堆焊层元素分布

图 3 纯钛基体与堆焊层试样 800 °C 循环氧化后表面形貌及 EDS

Fig. 3 SEM photographs and EDS of pure titanium substrate and surfacing layer after cyclic oxidation at 800 °C

图 4 纯钛基体与堆焊层试样 800 °C 循环氧化后截面形貌及元素线分布

Fig. 4 Cross sectional morphologies and elemental line distribution of substrate and surfacing layer after cyclic oxidation at 800 °C

分布。可以看到,TA2 基体试样的氧化过程属于分层氧化,氧从表面向内扩散,生成一层 TiO_2 后,氧化层与基体界面的氧浓度降低,氧从外部向内继续扩散,又达到生成 TiO_2 的浓度要求后,形成新的 TiO_2 层,氧化层总厚度大于 $50 \mu\text{m}$ 。此外,多次加热冷却也促进形成层状结构的表面氧化层。尽管较厚的表面氧化层尚未与基体剥离,但与基体表面的氧化层已经分离。

图 4b 给出了 130 A 氩弧堆焊层试样 800°C 氧化 60 h 后断面形貌及元素线分布。可以看到,堆焊层试样表面氧化层很薄(约 $10 \mu\text{m}$)且与基体结合良好,氧化层外侧主要为钛的氧化物,内侧有硅的氧化物出现。由于氧化试验温度低于钛的固态相变点,内部组织基本不变,为初生的 Ti_5Si_3 相和共晶物的过共晶组织。尽管经过 17 次加热与冷却循环,受到纯钛与 Ti_5Si_3 相线膨胀系数差别造成的热应力的影响,以及试样外表面与内部金属加热膨胀,冷却收缩不均匀造成的热应力的影响,但堆焊层内未发现裂纹。

在 900°C 氧化条件下,经过 40 h 的循环氧化试验,相同堆焊层试样的内部组织已难以分辨,而且出现了很多内部裂纹,见图 5。因此,在高于钛的固态相变点进行氧化试验时,初生 Ti_5Si_3 相会恶化氩弧堆焊层的抗氧化性能。

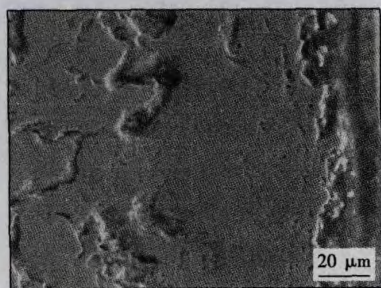


图 5 堆焊层试样($I=130 \text{ A}$) 900°C 循环氧化 40 h 后截面形貌

Fig. 5 Cross sectional morphology of the surfacing layer after cyclic oxidation for 40 h at 900°C

3 结 论

(1) 在纯钛基体表面预敷纯硅粉后进行氩弧堆焊,改变焊接电流可以获得具有过共晶、共晶和亚共晶组织的堆焊层, Ti_5Si_3 相以一次 Ti_5Si_3 和共晶 Ti_5Si_3 两种形式存在,不同组织堆焊层的高温抗氧化性能均比纯钛基体有明显提高。

(2) 氧化试验温度低于钛的固态相变点时,堆

焊层中的 Ti_5Si_3 相可以很好的保护 $\alpha\text{-Ti}$ 固溶体基体,有效的减缓氧化进程,抗氧化性能按照亚共晶 \rightarrow 共晶 \rightarrow 过共晶的顺序提高。

(3) 氧化试验温度高于钛的固态相变点时,超过 20 h 后,氩弧堆焊层增重明显,而且三种组织组成的堆焊层的抗氧化性能与 800°C 时顺序相反。这主要是多次加热冷却循环导致相变应力积累,堆焊层出现内部裂纹使氧化面积增加造成的。

参考文献:

- [1] 周 廉. 美国、日本和中国钛工业发展评述[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(8): 577-584.
Zhou Lian. Review of titanium industry progress in America, Japan and China[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(8): 577-584.
- [2] 贾新云, 刘培英, 陶 冶, 等. 钛合金的高温氧化及防护[J]. 航空工程与维修, 2000(4): 19-21.
Jia Xinyun, Liu Peiying, Tao Ye, et al. High temperature oxidation and protection of titanium alloys[J]. Aviation Maintenance and Engineering, 2000(4): 19-21.
- [3] Tang Zhihong, Andrew J T, Mufit A. Role of nitrogen on the oxidative stability of Ti_5Si_3 based alloys at elevated temperature[J]. Intermetallics, 2006, 14(5): 537-543.
- [4] Dalibor V, Barbora B, Tomáš K. High temperature oxidation of titanium-silicon alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 361(1-2): 50-57.
- [5] 蒋 平, 张继娟, 余利根, 等. Ti-6Al-4V 合金激光表面合金化制备 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ 耐磨复合材料涂层研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 29(4): 269-272.
Jiang Ping, Zhang Jijuan, Yu Ligen, et al. Wear-resistant $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}$ composite coatings made by laser surface alloying[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 29(4): 269-272.
- [6] 任振安, 赵继圆, 范 珺, 等. 电弧熔覆 Ti-Si 金属间化合物表面层的组织与性能[J]. 焊接学报, 2008, 29(11): 1-4.
Ren Zhen'an, Zhao Jiyuan, Fan Jun, et al. Microstructures and properties of Ti-Si intermetallic compound layers by arc cladding[J]. Transactions of The China Welding Institution, 2008, 29(11): 1-4.
- [7] 谭树松. 有色金属材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
- [8] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] Zhang Lanting, Wu Jiansheng. Thermal expansion and elastic moduli of the silicide based intermetallic alloys $\text{Ti}_5\text{Si}_3(X)$ and Nb_5Si_3 [J]. Scripta Materialia, 1998, 38(2): 307-313.

作者简介: 刘 红,女,1967 年出生,口腔医学硕士,副教授,硕士生导师。主要从事口腔修复学的医疗、教学和科研工作。发表论文 30 余篇。Email: jdliahong@163.com

通讯作者: 任振安,男,教授。Email: renza@jlu.edu.cn