

# Effect of Alloy Elements on Kinetics of Thermal Oxidation for Titanium

Ye Zhuang<sup>1</sup>, Yongning Qiu<sup>1</sup>, Dayue Wang<sup>2</sup>, Jingcai Li<sup>2</sup>, Jing Hu<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Jiangsu Hengli High Pressure Oil Cylinder Co. Ltd., Changzhou Jiangsu

<sup>2</sup>School of Materials Science and Technology, Changzhou University, Changzhou Jiangsu

Email: [421859909@qq.com](mailto:421859909@qq.com), [jinghoo@126.com](mailto:jinghoo@126.com)

Received: Aug. 27<sup>th</sup>, 2015; accepted: Sep. 15<sup>th</sup>, 2015; published: Sep. 23<sup>rd</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

TA18 titanium alloy and TA2 pure titanium were used as materials, and the thermal oxidation process was carried out in a conventional muffle furnace; the oxide layer was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), and thermal oxidation kinetics was studied by static gain weight method. The results show that the surfaces of both TA18 titanium alloy and TA2 pure titanium were oxidized, but TA18 had better thermal oxidation resistance than TA2. The oxide film formed on the surface of TA18 titanium alloy was dominated by rutile  $\text{TiO}_2$ , and a small amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . While the oxide film formed on the surface of pure titanium in TA2 was rutile  $\text{TiO}_2$  only. When the oxidation temperature was 600 and 700, the oxidation kinetics curve was followed by the parabolic law. In the same thermal oxidation temperature and time, the thermal oxidation rate of TA18 titanium alloy was slower than that of TA2 pure titanium.

## Keywords

TA18, TA2, Thermal Oxidation, XRD

# 合金元素对钛材热氧化动力学的影响

庄 晔<sup>1</sup>, 邱永宁<sup>1</sup>, 王大月<sup>2</sup>, 李景才<sup>2</sup>, 胡 静<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>江苏恒立高压油缸股份有限公司, 江苏 常州

<sup>2</sup>常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州

\*通讯作者。

Email: [421859909@qq.com](mailto:421859909@qq.com), \*[jinghoo@126.com](mailto:jinghoo@126.com)

收稿日期: 2015年8月27日; 录用日期: 2015年9月15日; 发布日期: 2015年9月23日

## 摘要

选用TA18钛合金和TA2纯钛为试验材料,在箱式电阻炉中进行热氧化处理,研究合金元素对钛材热氧化的影响。利用扫描电镜(SEM)观察热氧化后表面氧化层形貌,XRD衍射仪对表面氧化层进行相组成分析,采用静态增重法研究TA18钛合金和TA2纯钛在不同温度下的热氧化动力学。结果表明,热氧化后,TA18钛合金和TA2纯钛试样表面都形成了氧化层,但TA18抗热氧化性优于TA2。TA18钛合金表面形成的氧化膜由金红石型TiO<sub>2</sub>和少量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>构成。而TA2纯钛热氧化后表面形成的氧化膜全部为金红石型TiO<sub>2</sub>。在相同的热氧化温度和时间下,TA18钛合金的热氧化增重比TA2慢,说明合金元素有利于提高钛材的抗热氧化性。

## 关键词

TA18钛合金, TA2纯钛, 热氧化, XRD

## 1. 引言

钛及钛合金由于其高的比强度、极好的耐腐蚀性能和良好的生物相容性广泛地应用于航空航天、航海、生物医疗以及其他领域[1]-[3]。但较差的耐磨制约了钛及钛合金在很多地方的应用,改善钛及钛合金耐磨性的主要方法为:表面碳化、氮化、热氧化等[4]-[6]。

热氧化法(Thermal Oxidation)是在大气环境中,将钛及钛合金放在电阻炉中,在一定温度、保温一段时间,使其表面形成一层致密的氧化膜,从而改善钛及钛合金表面性能的热处理方法。热氧化通过在钛材表面形成钛的氧化物来提高钛表面性能,该方法绿色环保、操作简单,且显著提高其耐磨性,国内外已有很多相关研究[6]-[9]。

本文选用TA18钛合金和TA2纯钛为材料,在箱式电阻炉中进行热氧化处理。对比研究TA18钛合金和TA2纯钛热氧化,探讨合金元素对热氧化特性的影响。

## 2. 实验材料与方法

实验材料为TA18钛合金和TA2纯钛棒材,TA18名义化学成分(重量百分比)为Ti-3Al-2.5V,也称半TC4钛合金。TA2化学成分(重量百分比)为:Fe ≤ 0.30, C ≤ 0.10, N ≤ 0.05, H ≤ 0.01, O ≤ 0.25, Ti余量。

采用真空自耗电弧炉(VAR)熔炼、锻造获得直径为90 mm的TA18钛合金和TA2纯钛棒材,经线切割成规格为10 mm × 10 mm × 5 mm的小块。首先用150目和400目的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>砂纸及1~5#的SiC砂纸打磨,再用Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>抛光后用蒸馏水和无水乙醇超声波清洗,吹干,待用。

采用日产JSM-6360LA型扫描电镜(SEM)分析热氧化后氧化层表面形貌,采用日本理学D/max-2500衍射仪(XRD)对表面渗层进行相组成分析,使用Cu-Kα射线辐射(0.154 nm),扫描速度0.2°/min,步宽0.02°,2θ范围为20°~90°。

采用静态增重法研究TA18钛合金和TA2纯钛在不同温度下的热氧化动力学。氧化初期,每隔0.5 h称重一次,以后逐渐增加,后期每隔2 h称重一次,总氧化时间为16 h。所用称重电子天平为FA2004N

型，测量精度为 0.1 mg。

样品原始重量记为  $W_0$ ，将试样分别置于箱式电阻炉中依次进行 600℃、700℃和 850℃的热氧化，每隔半小时取出空冷，称量，重量记为  $W_t$ ，如此反复，根据式(1)计算试样热氧化导致的单位面积增重，并作出 TA18 钛合金和 TA2 纯钛在不同温度下的氧化动力学曲线。

$$v = \frac{W_t - W_0}{S} \text{ (g/m}^2\text{)} \quad (1)$$

式中  $W_0$  为原始重量， $W_t$  为热氧化  $t$  时间后样品的重量，单位是 g， $S$  为样品表面积。 $v$  为热氧化  $t$  时间后样品单位面积增重，单位为  $\text{g/m}^2$ 。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 表面氧化层形貌观察

图 1 为 TA18 钛合金和 TA2 纯钛试样经 700℃热氧化 210 min 后的表面氧化层形貌。可以看出，热氧化后，TA18 钛合金和 TA2 纯钛试样表面都形成了氧化层，且相同热氧化温度和时间条件下，TA18 钛合金比 TA2 纯钛表面形成的氧化物颗粒尺寸细小些，氧化程度轻些，即 TA18 抗热氧化性优于 TA2。

#### 3.2. XRD 物相分析

图 2 为 TA18 钛合金和 TA2 纯钛试样经 700℃热氧化 210 min 后的 XRD 衍射谱。可以看出，热氧化后，TA18 钛合金表面形成的氧化膜以金红石型  $\text{TiO}_2$  为主，并有少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。而 TA2 纯钛热氧化后表面形成的氧化膜全部为金红石型  $\text{TiO}_2$ 。

#### 3.3. 热氧化动力学分析

图 3 为 TA18 钛合金和 TA2 纯钛在 600℃、700℃和 850℃的热氧化动力学曲线。可以看出，TA18 钛合金和 TA2 纯钛氧化程度都随热氧化温度升高而加剧，其中 600℃和 700℃时氧化增速缓慢，氧化增重与氧化时间呈抛物线规律，850℃出现快速氧化，氧化增重与氧化时间呈直线规律。同时，任一相同热氧化温度下，TA18 钛合金的氧化速度比 TA2 纯钛平缓，增重比 TA2 慢。氧化温度为 600℃时，随着热氧化时间的增长，TA18 钛合金氧化增重十分缓慢；而 TA2 纯钛样品则在刚开始氧化 210 min 内增重较快，随后增重较慢。

氧化速率由氧和金属的扩散控制，根据抛物线规律，可表示为：

$$(\Delta m/q)^2 = Kp \cdot t \quad (2)$$

式中  $\Delta m/q$  为单位面积氧化增重， $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4}$ ； $Kp$  为抛物线速率常数， $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ； $t$  为氧化时间，h。

从图 3 获得单位面积氧化增重平方  $(\Delta m/q)^2$  与氧化时间的关系，经拟合得出 TA18 钛合金和 TA2 纯钛在 600℃和 700℃温度下氧化的抛物线速率常数分别为：

$$Kp = 0.07853 \times 10^{-2} \text{ (600}^\circ\text{C)}$$

$$Kp = 3.66128 \times 10^{-2} \text{ (700}^\circ\text{C)}$$

TA2 纯钛的抛物线速率常数分别为：

$$Kp = 1.24774 \times 10^{-2} \text{ (600}^\circ\text{C)}$$

$$Kp = 6.75902 \times 10^{-2} \text{ (700}^\circ\text{C)}$$

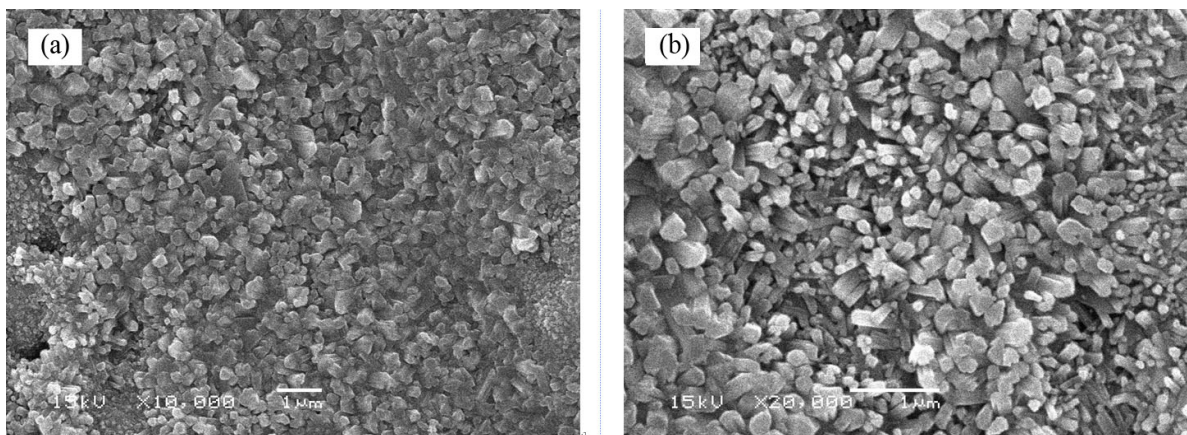


Figure 1. SEM images of surface morphology samples thermally oxidized at 700°C for 210 min: (a) TA18; (b) TA2

图 1. 试样经 700°C 热氧化 210 min 后表面形貌(SEM): (a) TA18; (b) TA2

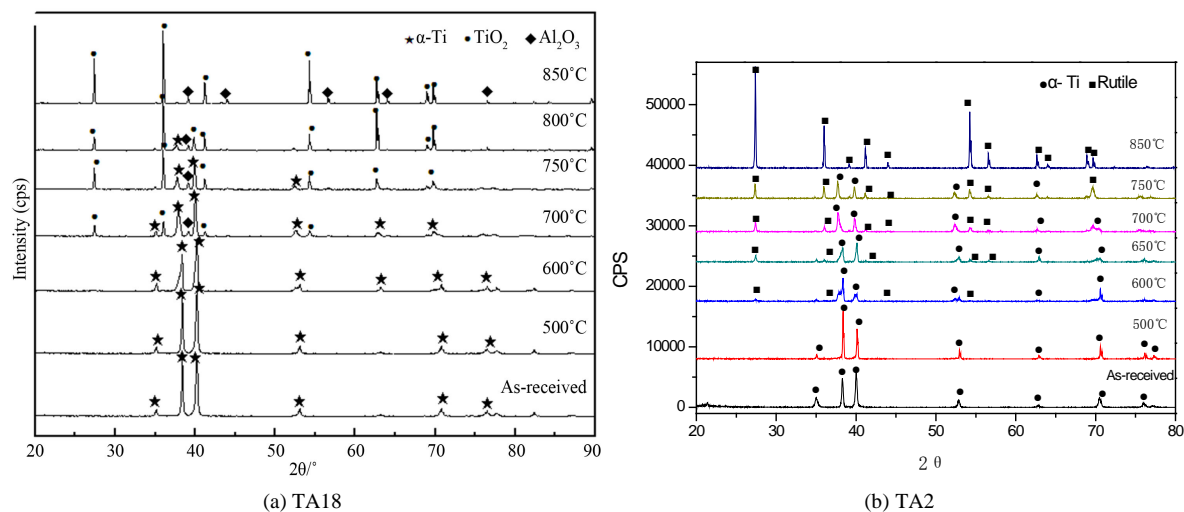


Figure 2. XRD pattern of thermally oxidized samples at 700°C for 210 min

图 2. 试样经 700°C 热氧化 210 min 热氧化后 XRD 衍射谱

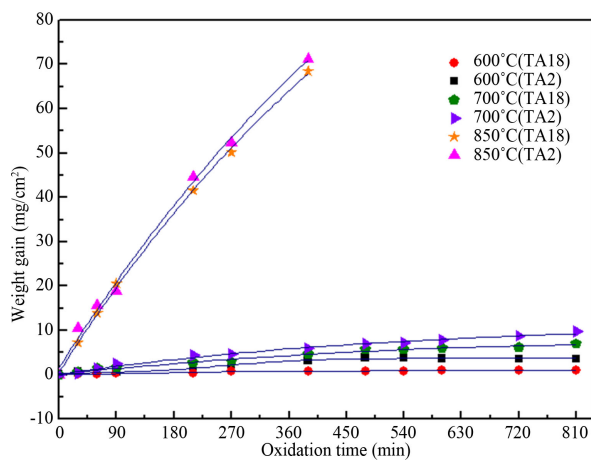


Figure 3. Oxidizing dynamic curves of TA18 and TA2 at various temperatures

图 3. TA18 和 TA2 在不同温度下的氧化动力学曲线

可见,随着氧化温度的增加抛物线速率常数随之也增加。且 600℃和 700℃时 TA18 的抛物线速率常数都比 TA2 小。

### 3.4. 分析与讨论

如上所述,TA18 钛合金热氧化抛物线速率常数比 TA2 小,原因是 TA18 钛合金和 TA2 纯钛在热氧化温度为 600℃和 700℃时,在样品表面形成的氧化膜阻止了氧的进一步渗入。特别是在 700℃热氧化时,TA18 钛合金的氧化层由 TiO<sub>2</sub> 和其外表的一薄层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所组成。在热氧化初期,TA18 钛合金表面形成 TiO<sub>2</sub> 薄膜,造成氧化膜与基体界面处贫钛,同时该处的铝浓度相对提高,从而促进内层铝向外扩散,在氧化膜的外表面形成一薄层氧化铝,它具有阻挡氧化物内层渗透的作用,从而减少合金的氧化速度。因此,TA18 钛合金的热氧化动力曲线比 TA2 纯钛的平缓,增重比 TA2 慢。

TA18 钛合金和 TA2 纯钛样品在 850℃增重的氧化动力曲线几乎呈直线规律,这是因为随着热氧化时间的延长,热氧化温度在 800℃以上时氧化膜分解,导致此时氧化物膜对基体没有保护作用。随氧化的进行,样品表面氧化皮不断形成和脱落,在脱落之后又被再氧化,再脱落,随着热氧化时间的延长不断循环。

## 4. 结论

- 1) 热氧化后,TA18 钛合金和 TA2 纯钛试样表面都形成了氧化层,但 TA18 抗热氧化性优于 TA2。
- 2) 热氧化后,TA18 钛合金表面形成的氧化膜以金红石型 TiO<sub>2</sub> 为主,并有少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。而 TA2 纯钛热氧化后表面形成的氧化膜全部为金红石型 TiO<sub>2</sub>。
- 3) TA18 钛合金和 TA2 纯钛样品在 850℃增重的曲线呈直线规律;当氧化温度为 600℃和 700℃时,两者氧化动力学曲线是遵循抛物线规律;
- 4) 在相同的热氧化温度和时间下,TA18 钛合金的热氧化动力学曲线比 TA2 纯钛的平缓,增重比 TA2 慢;TA18 的抛物线速率常数比 TA2 小。

## 基金项目

江苏省科技成果转化项目(项目编号:BA2013078)。

## 参考文献 (References)

- [1] Boyer, R.R. (1996) An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering A*, **213**, 103-114. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10233-1](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(96)10233-1)
- [2] Rack, H.J. and Qazi, J.I. (2006) Titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, **26**, 1269-1277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2005.08.032>
- [3] Orynin, I.V. (1999) Titanium alloys for marine application. *Materials Science and Engineering A*, **263**, 112-116. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01180-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01180-0)
- [4] He, L.J. and Zhang, X.N. (2006) Surface modification of pure titanium treated with B4C at high temperature. *Surface & Coatings Technology*, **200**, 3016-3020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.120>
- [5] Atar, E., Kayali, E.S. and Huseyin, C. (2008) Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy. *Surface & Coatings Technology*, **202**, 4583-4590. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.03.011>
- [6] Bloyce, A. and Qi, P.Y. (1998) Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, **107**, 125-132. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00580-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00580-5)
- [7] 朱媛媛, 王庆良 (2007) 钛合金微弧氧化层的摩擦学性能研究. *润滑与密封*, **5**, 118-121.
- [8] 严伟, 王小祥 (2010) 热氧化处理钛表面渗氧层的组织与性能研究. *稀有金属材料与工程*, **3**, 471-474.
- [9] 王燕, 倪静, 缪文成, 等 (2010) 热氧化温度对 TA2 纯钛组织与耐蚀性的影响. *金属热处理*, **4**, 55-59.