TA15 合金富氧 α 层扩散分析及厚度预测

刘吉琛 刘 伟 李保永 廖子颖 丁科迪 何慧敏 (北京航星机器制造有限公司,北京 100013)

摘要:在钛合金产品高温成形过程中,表面会吸附大气氛围中的氧、氮、氢,形成包括富氧α层、氧化层以 及防护涂料在内的污染层。污染层会降低材料的抗拉强度、断后伸长率等力学性能,缩短产品的使用寿命。本文 利用菲克第二定律对 TA15 合金在 860~950℃下的富氧α层厚度进行研究,并利用恒定温度下求解方法,解得氧 元素在 TA15 合金内扩散的激活能 Q 为 211897.4J/mol,并求得其扩散曲线。最后,提出利用面积求解 TA15 合金 在工艺状态下富氧α层厚度的方法,为后续研究提供思路。

关键词: TA15; 钛合金; 富氧α层; 菲克第二定律; 变温扩散 中图分类号: TG111.6; V250.2 文献标识码: A

Diffusion Analysis and Thickness Prediction for TA15 Alloy Oxygen Rich α Layer

Liu Jichen Liu Wei Li Baoyong Liao Ziying Ding Kedi He Huimin (Beijing Hangxing Machine Manufacturing Co., Ltd., Beijing 100013)

Abstract: During the high-temperature forming process of titanium alloy products, the surface will adsorb oxygen, nitrogen, and hydrogen from the atmosphere, forming rich oxygen α contamination layers including layers, oxide layers, and protective coatings. The pollution layer will reduce the tensile strength, elongation after fracture, and other mechanical properties of the material, shortening the service life of the product. This article utilizes Fick's second law to investigate the oxygen rich α layer of TA15 titanium alloy at 860~950°C. By solving at constant temperature, the activation energy of oxygen diffusion was determined to be 211897.4J/mol, and the diffusion curve was obtained. Finally, this article proposes to use area to solve the oxygen enrichment problem of TA15 titanium alloy in the process state. This method was suposed to provide ideas for subsequent research.

Key words: TA15; titanium alloy; oxygen enrichment α layer; Fick's second law; temperature dependent diffusion

1 引言

钛合金经高温氧化会形成氧化皮及富氧层,该污染层的形成会诱发材料表面产生微裂纹,并影响材料加工性能及使用寿命。目前已知的钛合金,在没有氧化防护的条件下,可在 800 ℃下短时间使用^[1]。在此温度范围内,合金成分不同,其抵抗高温气体腐蚀的能力不同,腐蚀产物和腐蚀机理也有所差异^[2~5]。

在高温成形过程中,氧元素会通过扩散作用进入 钛合金内部,当氧化温度超过氧在钛合金中固溶扩散 的温度时,在钛合金内部便会生成氧的固溶体。氧元 素是钛合金 α 相的稳定元素,过多的氧元素固溶在钛 合金内部会提高 β 相转变温度^[6]。因此,在氧元素的 作用下,钛合金高温成形件表面的 α 相并未发生 β 相 转变,而是进一步长大。在钛合金冷却后,其表面 α 相大多是粗大的、连成片的组织,该组织即为富氧 α 层。富氧 α 层会提高钛合金表面硬度以及脆性,使钛 合金表面容易产生裂纹,严重缩短其使用寿命。本文 以 TA15 合金为研究对象,利用菲克第二定律,对其 860~950℃时富氧 α 层的厚度进行预测。

2 氧化试验方案

本试验所用 TA15 合金,厚度为 6mm。试样尺寸 为 10mm×10mm×6mm。所用的热处理设备 SX2-20-12 型箱式马弗炉,额定温度为1200℃,额定功率为 20kW。

在科研生产中,TA15 合金的超塑成型/扩散连接温度为(900±20)℃。为形成对照,采用的氧化温度为860~950℃。

所处理的试样需在温度达到试验温度后入炉进行 保温,试样冷却方式为空冷。表1为富氧α层测厚试 样氧化试验工艺参数。

序号	加热温度/℃	保温时间/h	序号	加热温度/℃	保温时间/h	
1	860	1	17	920	1	
2	860	2	18	920	2	
3	860	3	19	920	3	
4	860	4	20	920	4	
5	860	5	21	920	5	
6	860	6	22	920	6	
7	860	7	23	920	7	
8	860	8	24	920	8	
9	890	1	25	950	1	
10	890	2	26	950	2	
11	890	3	27	950	3	
12	890	4	28	950	4	
13	890	5	29	950	5	
14	890	6	30	950	6	
15	890	7	31	950	7	
16	890	8	32	950	8	

表	1 TA	15 话	计样氨	化试验	L	艺参	こ粉
N.	1 17	115 12	マドー 手い			02	-22

为研究 TA15 合金在不同热处理条件下富氧层厚 度,利用金相显微镜及扫描电镜进行观察分析试样的显 微组织特征。对试样进行镶嵌后,进行砂纸粗磨、细磨 以及机械抛光,利用 HF:HNO₃:H₂O 为 1:3:7(体积比) 的腐蚀剂进行浸蚀,用金相显微镜观察不同热处理后 TA15 合金的富氧 α 层厚度,并按照试样编号记录检测 结果。

3 TA15 富氧 α 层厚度

本次试验测得不同工艺下,无保护时TA15合金氧 化后的金相图。图1是较为经典且直观的TA15合金氧化 富氧层图片。950℃保温8h时生成的较为明显的富氧α 层组织,加热升温超过950℃后,颗粒粗化严重,α相 晶界开始消失,与颗粒几乎融在一体。图2为TA15合 金富氧层测厚结果曲线。



图1 TA15合金氧化富氧层金相图



图2 TA15合金富氧层测厚结果

4 扩散机理

4.1 间隙固溶体的扩散系数

在 TA15 合金中,氧元素通过扩散作用进入钛合金的六面体(八面体)间隙中,形成间隙固溶体^[7]。从原子的角度考虑,在氧元素发生间隙扩散时,其原子从一个钛合金中的六面体(八面体)间隙位置迁移到另一个间隙位置,则它的扩散系数可表示为^[8]:

$$D = D_0 e^{\wedge} \left(\frac{-\Delta U}{kT}\right) = D_0 e^{\wedge} \left(\frac{-Q}{RT}\right) \tag{1}$$

其中, D_0 ——扩散常数, $D_0=Pd^2vze^{(\Delta S)}$, R——

普适气体常数,R=kNA; Q——1mol 氧原子发生跃迁的激活能, $Q=\Delta UN$ 。

4.2 菲克第二定律在氧元素扩散中的应用

在氧元素进入 TA15 钛合金内部的过程中,钛合金 表面接触大气氛围的一端的氧元素的质量浓度可以认 为始终保持不变,为 ρ_1 ;同时,假设 TA15 钛合金足 够厚,芯部不受扩散影响,因此氧元素的质量浓度在 钛合金芯部保持在 ρ_0 。 由此可得出,氧元素通过扩散作用进入 TA15 钛合 金的初始条件为:

$$t > 0 \ \forall , \ \begin{cases} x = 0, \rho = \rho_1 \\ x = \infty, \rho = \rho_0 \end{cases}$$
(3)

该条件符合一端成分不受扩散影响的扩散体模型, 根据该模型,菲克第二定律的解为^[8]:

$$\rho(x,t) = \rho_1 - \left(\rho_1 - \rho_0\right) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{4}$$

从式 (4) 中可知, 当给定 x 位置浓度 $\rho(x,t)$ 以及 x的数值, 可通过误差函数求得达到该浓度的时间 t; 同 理当给定 t 时间浓度 $\rho(x,t)$ 以及 t 的数值, 可通过误差 函数求得该浓度下 x 的数值。当给出氧元素渗入深度 的判定浓度 ρ 后, 扩散深度 x 与扩散时间 t 有以下关系:

 $x = A\sqrt{Dt} \tag{5}$

式(1)和式(5)是进行钛合金富氧层预测的基础。当进行恒温扩散时,扩散系数 D 为定值,扩散深度随时间呈抛物线的趋势;但在实际工况中,往往进行的是变温扩散,此时扩散系数 D 是温度的函数,影响扩散的因素较复杂,需要根据实际工艺进行计算。

5 恒温扩散

综合式(1)和式(5)可得出式(6)。根据此公 式,有两种针对氧原子扩散距离(富氧层厚度)*x*的解 法,一是在恒定温度下求解,二是在恒定时间下求解。 本文将分别用这两种方法对富氧层厚度进行求解,讨 论每种方法的优劣并选用最佳方法进行拟合。

$$x = AD_0^{0.5} t^{0.5} e^{A} \left(-\frac{Q}{2RT} \right)$$
(6)

5.1 恒定温度下求解

当温度为定值时,氧原子在钛合金中的扩散深度 *x* 与保温时间的平方根 *t*^{0.5}之间,近似呈正比例关系,即:

$$x = k_T t^{0.5}$$
 (7)

其中, k_T——保温温度 T 时, 富氧层增厚的曲线 斜率。

将式 (7) 代入式 (6), 得到:

$$k_T = AD_0^{0.5} e^{A} \left(-\frac{Q}{2RT} \right) \tag{8}$$

富氧层厚度 x 与保温时间的平方根 $t^{0.5}$ 的曲线关系 见图 3。从图中可出,不同加热温度下,曲线斜率分别 为 $k_{860}=2.6211 \times 10^{-5}$ 、 $k_{890}=3.5008 \times 10^{-5}$ 、 $k_{920}=4.483 \times 10^{-5}$ 、

 $k_{950}=5.8392 \times 10^{-5}$ 。将斜率值代入式(8),两两联立求 解,可求得到激活能 Q值的不同的解,分别为 218098.6J/mol、196603.2J/mol和220990.3J/mol。理论 上氧原子发生扩散的激活能为定值,但由于测量富氧 层厚度的过程中存在误差,因此为了减小误差,取 Q的平均值作为氧原子在 TA15 钛合金内发生扩散的激 活能,其值为 $Q_0=211897.4$ J/mol。



为了求得富氧层增厚的动力学方程,还需求得 $AD_0^{0.5}$ 的值。将已经求得激活能Q的值以及不同温度下的曲线斜率代入式中,两两联立后,可求得 $AD_0^{0.5}$ 不同的解为 2.0209、2.0191、1.9627 和 1.9669。为减小测量中的误差取平均值,则取 $AD_0^{0.5}$ =1.99。

将求得的*AD*^{0.5}和*Q*代入式中,可得到以恒定温度 求得的 TA15 合金富氧层增厚动力学方程:

$$x=1.99t^{0.5}\,\mathrm{e}^{\wedge}\left(-\frac{12749.54}{T}\right) \tag{9}$$

将上式所得关于 *t* 和 *x* 的曲线,与实际测得的样本 点绘制到一幅曲线图上进行对比,如图 4 所示。发现 通过计算得到的曲线可较好的拟合所测得的样本点。 因此,该式可作为 TA15 合金在 860~950℃温度范围 内富氧层增厚的动力学模型,通过该方法求得的激活 能 *Q* 为 211897.4J/mol。



图 4 TA15 富氧层厚度理论值与实测值

5.2 恒定时间下求解

在此条件下,所考虑的是一定时间 *t* 下, O 原子扩 散距离(富氧层厚度)*x* 与温度 *T* 的关系,因此

$$x = AD_0^{0.5} t^{0.5} e^{A} \left(-\frac{Q}{2RT} \right)$$
(10)

可改写为:

$$x = B \cdot e^{\wedge} \left(-\frac{Q}{2RT} \right) \tag{11}$$

对两侧取对数,可得到:
$$\ln x = \ln B - \frac{Q}{2RT}$$
(12)

在式(12)中,富氧层厚度的对数 lnx 与温度的倒数 1/T 成正比,其斜率为-Q/2R。

将测得的 TA15 合金在不同热处理下的富氧层的 厚度和温度的关系同样进行处理,写为 lnx 与 1/T 的关

系,如图 5 所示。加热时间 2h、4h、6h 和 8h 对应的 曲线斜率为 k₂=-11242.11、k₄=-12287.41、k₆=-11981.63 和 k₈=-12717.54。由此可解得激活能 *Q* 的几个不同的 解,分别为 186842.04J/mol、204216.75J/mol、 199134.69J/mol 和 211365.51J/mol。同样,取这四个值 的平均值作为氧原子在 TA15 钛合金内发生扩散的激 活能,其值为 *Q*=200389.8J/mol。



而曲线与纵坐标的截距即为 $\ln B$ 的值,即 $\ln(AD_0^{0.5})$ +t0.5lnt。不间以及在该时间下的截距值为 4.447、5.097、5.047 和 5.327,将其带入上式中求得 $AD_0^{0.5}$ 的值为 1.006、1.362、1.059、1.213,取这四个值的平 均值,其值为 $AD_0^{0.5}$ =1.16。

将求得的*λD*₀^{0.5}和*Q*代入式中,可得到以恒定时间的方式求得的TA15 钛合金富氧层增厚动力学方程:

$$x=1.16t^{0.5}e^{-12057\cdot\frac{15}{T}}$$
(13)

同样的,将上式所得到的关于 t 和 x 的曲线,与实际测得的样本点绘制到一副曲线图上进行对比,如图 6 所示。该计算得到的曲线可较好地拟合所测得的样本点,通过此方法求得的激活能 Q 为 200389.8J/mol。通过对比发现,两种方法求得的氧元素在 TA15 合金内扩散的动力学曲线虽然存在一定的差异,但都可较好地拟合所测的试验点,由于通过恒定时间的方法求解所采集的试验点较少,虽然二者计算出的激活能相差不大,但其中可能存在较大的误差。因此采用恒定温度下的求解结果,近似认为氧元素在 TA15 合金内扩散的激活能 Q 为 211897.4J/mol。



图 6 TA15 富氧层厚度理论值与实测值

6 变温扩散

上述两种对 TA15 合金等温扩散富氧层厚度的求 解,是基于扩散系数 D 与浓度无关,近似为常数的假 设。然而在实际工艺过程中,温度变化往往是复杂的, 扩散系数也随着温度的变化,处于动态变化中。因此 需要从如式所示的菲克第二定律物理概念进行考虑。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) \tag{14}$$

在实际工艺中,扩散系数仅随着温度的变化而发 生改变,是时间 *t* 的函数。因此,上式可写成:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \tag{15}$$

从式中可看出,在变温扩散过程中,影响扩散物质 浓度随时间的变化率的因素是在扩散系数的影响下,沿 扩散方向上物质浓度梯度随扩散距离的变化率。它的通 解也可通过下式进行表示。

$$p = A_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\beta) + A_2 \tag{16}$$

钛合金的变温扩散中,由于扩散系数 D 是温度 T 的函数,在不同的工艺水平下其温度的变化程度通常 比较复杂,因此其富氧层的增厚曲线会有所区别。根 据高温成形工艺的不同,加热过程可分为以下三种: 匀速升温、保温以及匀速降温过程。由于假设扩散系 数 D 与浓度无关,因此在整个变温扩散的过程中富氧 层的厚度为各个加热过程富氧层增厚的累加。

在本文 TA15 合金扩散中,均采用一端成分不受扩 散影响的扩散体模型进行计算,因此对于氧元素扩散 距离 x,均可采用 $x = A\sqrt{Dt}$ 进行计算。但是在匀速升 温及匀速降温过程中由于扩散系数 D 是随时间变化, 所以采用上式计算是不准确的。考虑到扩散系数 D 与 浓度无关,在整个变温扩散的过程中富氧层的厚度为 各个加热过程富氧层增厚的累加,因此本节采用微分 的方式对匀速升温及匀速降温过程进行求解。

对已经求得的富氧层增厚函数进行微分可得:

$$dx = 1.99 dt^{0.5} \cdot de^{-12749} \cdot \frac{54}{T(t)}$$
(17)

假设在微小的时间 dt^{0.5}内,扩散系数 D 保持不变,则上式可写成:

$$x = 0.995t^{-0.5}e^{$$

对于试验中所用的试验设备,升温速率为 30℃/h, 降温速率为 50℃/h, 因此本次试验的富氧层增厚的温度函数为:

$$T = \begin{cases} 873+30t & 0 < t \le 10\\ 1173 & 10 < t \le 20\\ 1173-50t & 20 < t \le 26 \end{cases}$$
(19)

因此,在升温过程中 dx 与 dt 的关系为:

$$dx = 0.995t^{-0.5} e\left(\frac{-12749.54}{873 - \frac{30}{3600}t}\right) dt$$
(20)

考虑到上式无法利用公式进行积分计算,因此利用 origin 软件对其函数图像面积求解,令

$$f(t) = 0.995 \cdot t^{-0.5} \cdot e^{(\frac{-12749.54}{873 + \frac{30}{3600}t})}$$

则其求解方式如图7所示。



通过软件计算得到,在升温过程的0~36000s内, 富氧层增厚了13.51µm的厚度。

在保温的 36001~72000s 内,富氧层的厚度可通 过下式进行计算,

 $x=1.99(t-34728.11)^{0.5} e^{-12749.54}$

在保温完成时,即 *t*=72000s 时,富氧层的厚度为 73.13μm。

而在降温时,

$$dx = 0.995(t + 72000)^{-0.5} e^{\left(\frac{-12749.54}{1173 - \frac{50}{3600}t}\right)} dt$$

$$g(t) = 0.995(t + 72000)^{-0.5} \cdot e^{-12749.54} \left(\frac{-12749.54}{1173 - \frac{50}{3600}t} \right)$$

则其求解方式如图 8 所示。



图 8 面积法求解降温过程中富氧层厚度

利用软件计算得到, 在降温过程的 72001s 到降温 结束后, 富氧层增厚了 4.46µm 的厚度。因此, 通过计 算得到, 在经历整个温度循环后大约生成了 91.1µm 富 氧层。为了验证计算结果的准确性, 将三块试样进行随 炉氧化后, 利用金相法测定其富氧层厚度, 结果如图 9 所示。







图 9 随炉氧化下富氧层试样

从结果中可知,随炉氧化下试样的富氧层厚度大 约在 100μm 左右,说明通过理论计算富氧层厚度具有 一定的准确性。试验结果出现偏差的原因是氧元素在 TA15 合金内扩散时,其边界并不是一条直线,而是一 条连续的曲线,在同一试样的不同位置以及不同试样 之间都会有所差别。因此引入安全系数 k 对富氧层厚 度进行修正,修正后的富氧层厚度 X 为:

X=kx (21) 其中,X——修正后的富氧层厚度;k——安全系 数,取值范围为1.5~2;x——计算所得的富氧层厚度。

7 结束语

本文通过对氧元素在 TA15 合金内的扩散机理进 行分析,并对恒温扩散以及工艺条件下的变温扩散进 行求解,得出了以下结论:

a. 以一端成分不受扩散影响的扩散体作为扩散模型进行计算,TA15 合金扩散深度随时间呈抛物线的趋势,且在长时间扩散作用下,温度对扩散深度的影响较为明显;

b. 根据菲克第二定律,并利用恒定温度下求解的 方法,解得氧元素在 TA15 合金内扩散的激活能 Q 为 211897.4J/mol。在试验的 1133~1223K 的范围内,氧 元素扩散深度的曲线为:

$$x=1.99t^{0.5}e\left(-12749\cdot\frac{54}{T}\right)$$

c. 在升温速率为 30℃/h,降温速率为 50℃/h 的条
 件下,从 600℃开始经过 10h 升温、10h 保温以及 6h
 降温后,氧元素的扩散深度为 91.1μm。

- 参考文献
- 隋欣梦,胡记,张林,等. 钛合金表面抗高温氧化涂层的研究进展[J]. 表面技术,2020,49(10):21~38
- 2 莱茵斯 C,皮特尔斯 M. 钛与钛合金[M].陈振华,译.北京:化学工 业出版社,2005
- 3 Wanjara P, Jahazi M, Monajati H, et al. Hot working behavior of near- α alloy IMI834[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 396(1/2): 50 \sim 60
- 4 陈磊,王富岗.抗高温氧化合金的研究进展[J]. 材料导报,2002,16(5): 27~29
- 5 黄定辉,洪权,卢亚峰,等. 钛合金的高温抗氧化性及其影响因素分析 [J]. 钛工业进展, 2012, 29(3): 1~5
- 6 Sai S K V, Vakil S. Oxidation behavior of the near α-titanium alloy IMI834[J]. Bulletin of Materials Science, 2004, 27(4): 347~354
- 7 农智升, 雷雨浓, 朱景川. 钛合金中 α 相对富氧层演化的影响[J]. 中国有
 色金属学报:英文版, 2019, 29(3): 12
- 8 胡赓祥, 蔡珣, 戎咏华. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2010