

УДК 669'71 : 669.046.42.001

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

З. И. КОРНИЛОВА, Э. М. ЛАЗАРЕВ, И. И. КОРНИЛОВ,
Т. Т. НАРТОВА, С. В. ОЛЕЙНИКОВА

ОКИСЛЯЕМОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМ ТИТАН — ВОЛЬФРАМ
И ТИТАН — ВОЛЬФРАМ — АЛЮМИНИЙ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 26 XI 1973)

Литературные данные по окисляемости сплавов титана, содержащих вольфрам, разрознены и отрывочны. Это относится как к концентрациям вольфрама, так и к температурам окисления. Большинство авторов показали, что вольфрам положительно влияет на жаростойкость титана (¹⁻⁴), однако есть результаты, свидетельствующие об отрицательном влиянии его (^{5, 6}). Сплавы титана с вольфрамом и алюминием исследовались ранее лишь в работе (⁷), в которой испытания при 600°С на жаростойкость сплавов показали, что введение в двойной сплав Ti + 3% Al вольфрама в количестве 5 вес. % увеличивает жаростойкость, дальнейшее увеличение содержания вольфрама уменьшает сопротивление окислению сплава.

В данной работе изложены результаты исследования кинетики окисления и фазового состава окалины сплавов системы титан-вольфрам и двух разрезов системы титан — вольфрам — алюминий с содержанием вольфрама до 20 вес. %. Сплавы окисляли при температуре 600, 800, 900 и 1000°. В работе использовали метод периодического взвешивания образцов, помещенных в корундизовые тигли, предварительно приведенные к постоянному весу прокаливанием при температуре 1200°. Структура окалины изучалась рентгеновским и электронографическим анализом поверхности и внутреннего слоя окисной пленки (или подокалинного слоя в тех случаях, когда пленка самопроизвольно не отслаивалась).

Экспериментальные данные по окисляемости сплавов при температурах 800, 900 и 1000° представлены кривыми зависимости средней скорости окисления за 25 час. от содержания вольфрама (рис. 1).

Как для системы титан — вольфрам, так и для тройной системы титан — вольфрам — алюминий окисляемость сплавов с концентрацией вольфрама меняется не монотонно, а проходит через минимум. Впервые

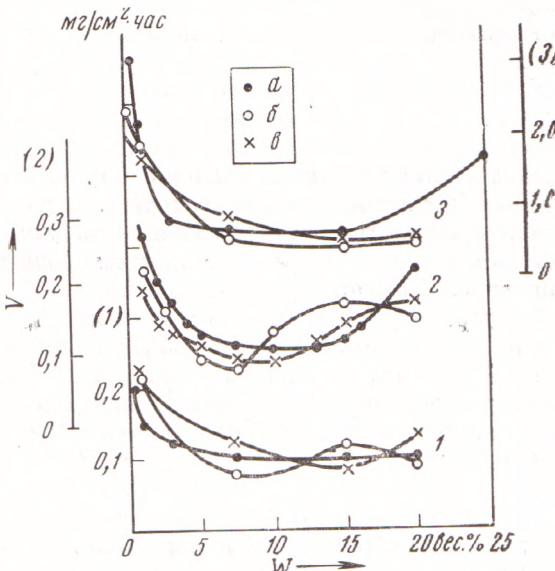


Рис. 1. Зависимость средней скорости окисления при 800 (1), 900 (2) и 1000° С (3) от содержания вольфрама в сплавах двойной системы (a), тройной системы с 3 (b) и 5% Al (c)

установлено, что максимум жаростойкости в двойной системе Ti — W относится к интервалу концентраций 5—18% W при 600°, 5—16% W при 900°, 3—15% W при 1000°. Окисляемость при 800° практически постоянна в интервале концентраций 7—25% W. В тройной системе максимум жаростойкости наблюдается в более узкой концентрационной области; начало его также можно отнести к содержанию W 5—7%. Максимальная достигнутая путем легирования вольфрамом жаростойкость при 800—900° титановых сплавов близка к жаростойкости никельхромовых сплавов (скорости окисления составляют при указанных температурах 0,04—0,08 и 0,02—0,03 мг/см² час соответственно).

Отмеченная особенность указывает на то, что для получения сплава с оптимальной жаростойкостью достаточно ввести в титан 5% W. Присутствие в сплаве даже 1% W значительно снижает скорость окисления по сравнению с нелегированным титаном или с двойным титан—алюминиевым сплавом.

Рассматривая совместное влияние алюминия и вольфрама на окисляемость титана, можно отметить, что алюминий повышает жаростойкость титана при отсутствии вольфрама в нем и при небольших содержаниях вольфрама (до 5—7%), а затем алюминий практически не влияет на окисляемость титан—вольфрамового сплава. Чем выше температура окисления, тем благотворнее влияние алюминия на жаростойкость титан—вольфрамовых сплавов, что связано с увеличением содержания в окалине окиси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который тормозит диффузию кислорода к границе сплав—окалина.

Результаты измерения микротвердости по сечению образцов после окисления их в течение 25 час. при 800° показали, что вольфрам в количестве 1% незначительно снижает проникновение кислорода в титан, тогда как сплав с 15% вольфрама характеризуется почти в 2 раза меньшей глубиной проникновения кислорода, чем иодидный титан. Следует отметить, что абсолютные значения микротвердости газонасыщенных слоев в образцах титана и сплавов титана с вольфрамом различны. Меньшее значение микротвердости измененного слоя на двойных сплавах указывает на более низкое содержание кислорода в поверхностном слое легированных вольфрамом образцов.

Электронографический анализ показал, что окалина, образовавшаяся на образцах сплавов Ti с 0,8—25% W после окисления их при 800° в течение 1—25 час., состоит из рутила, а на трехкомпонентных сплавах окалина, кроме рутила, содержит незначительное количество $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После удаления окалины с образцов, окисленных в течение 25 час. при 1000°, на поверхности образцов двух- и трехкомпонентных сплавов электронографически были обнаружены и рутил и трехокись вольфрама.

Рентгеноструктурный анализ (съемка от шлифа и по методу порошков) окалины, образующейся при 1000°, показал, что на сплаве системы Ti—W она состоит из рутина и небольшого количества WO_3 , однако в окалине сплава с 25% W трехокись вольфрама значительно больше; такой же состав подокалина на этих образцах. Образцы из трехкомпонентных сплавов после окисления в течение 25 час. при 1000° покрываются окалиной, состоящей из TiO_2 (в основном) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, причем чем больше вольфрама в сплаве, тем более слабые отражения от фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После удаления окалины фазовый состав подокалины изменяется в зависимости от количественного содержания вольфрама в сплаве: до 15 и 20% появляется δ -фаза, а окисел WO_3 (в незначительных количествах) обнаруживается на образцах, содержащих W в количестве 20%. В подокалине сплавов всех составов трехкомпонентной системы присутствует фаза TiO , причем чем большее содержание вольфрама в сплаве, тем больше этого окисла в подокалине.

Полученные результаты исследования окисления сплавов двойной системы Ti—W и сплавов тройной системы Ti—W—Al при 800 и 1000°

показали, что введение в титан вольфрама и вольфрама с алюминием увеличивает жаростойкость титана. Из данных по микротвердости следует, что глубина проникновения кислорода в сплав, содержащий до 1 вес. % вольфрама, почти равна глубине проникновения кислорода в нелегированный титан, что является следствием того, что вольфрам, растворяясь в α -Ti, практически не влияет на величину периода решетки α -Ti⁽⁸⁾. Объяснить повышение жаростойкости сплавов титана с небольшим количеством вольфрама пока не представляется возможным.

Увеличение жаростойкости сплавов с повышенным содержанием вольфрама от 3 до 25 вес. % мы связываем с увеличением содержания твердого раствора на основе вольфрама в структуре сплава, растворимость кислорода в котором, как и в вольфраме, незначительна⁽⁸⁾, поэтому чем больше вольфрама в сплаве, тем меньше проникновение кислорода в сплав (что мы наблюдали при измерении микротвердости сплавов). Факт ускоренного окисления сплава Ti - 25 % W при 1000° можно объяснить наличием большего количества трехокиси вольфрама в окалине, которая, имея большой молекулярный объем, будет способствовать увеличению количества пор и трещин в окалине.

Образование окисла вольфрама в виде WO_3 под окалиной объясняется тем, что термодинамическая активность его значительно меньше активности титана⁽⁹⁾. Окисная пленка на образцах из сплавов системы Ti - W состоит преимущественно из рутила, через который сравнительно легко осуществляется диффузия кислорода, как это было показано раньше при исследовании кинетики окисления титана. Поэтому кислород, проникая через пленку из TiO_2 , вступает в реакцию с вольфрамом, находящимся в избытке в слое, примыкающем к окалине.

Устойчивое во времени защитное влияние WO_3 на титан в широком интервале концентраций вольфрама и температур окисления указывает на то, что данные о высокой летучести окисла вольфрама нельзя считать бесспорными. Свойство WO_3 возгоняться, особенно сильно проявляющееся при окислении чистого W на воздухе при давлениях ниже атмосферного, в высокой степени зависит от условий: давления, среды, перемешивания воздуха и пр. В данном случае, в условиях атмосферного давления, спокойного воздуха и в смеси с рутилом, образующаяся пленка WO_3 в подокалинном слое образцов оказывается достаточно устойчивой.

Таким образом, настоящее исследование показывает, что вольфрам значительно повышает жаростойкость титана и его сплавов и делает возможным их применение при рабочих температурах 800-900°.

Институт metallurgии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Pfeiffer, K. Hauffe, Zs. Metallkunde, B. 43, 364 (1952). ² H. Maynor, K. Swift, Corrosion, v. 12, 6, 49 (1956). ³ Д. И. Лайнер, Е. Н. Слесарева, Физ. мет. и металловед., т. 14, 3, 400 (1962). ⁴ R. Kieffer, F. Binder, H. Bach, Werkstoffe und Korrosion, v. 19, 2, 114 (1968). ⁵ A. E. Jenkins, J. Inst. Metals, v. 84, 1 (1955). ⁶ И. Н. Францевич, Р. Ф. Войтович, Сборн. Механизм взаимодействия металлов с газами, «Наука», 1964, стр. 135; Физ. мет. и металловед., т. 10 (6), 857 (1960). ⁷ Н. Т. Гудцов, И. П. Панченко, Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 139 (1957). ⁸ Е. К. Молчанов, Атлас диаграмм состояния титановых сплавов, М., 1964, стр. 392. ⁹ П. Кофстад, Высокотемпературное окисление металлов, М., 1969, стр. 302.