

文章编号: 1674-9669(2023)06-0850-12 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjckx.2023.06.013

引文格式: 张宏伟. TiAl基合金微合金化技术的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(6): 850-861.

TiAl基合金微合金化技术的研究进展

张宏伟*

(北京佰能电气技术有限公司, 北京 100096)

摘要: TiAl基合金具有质轻、高强、优异的抗高温氧化及抗蠕变性能等特点, 在航空航天、汽车制造等领域具有重要的应用价值。在TiAl基合金的发展过程中, 微合金化技术一直是研究的核心和关键。为此, 本文综述近年来关于合金化元素对TiAl基合金显微组织、力学性能和高温抗氧化性能的影响及作用机理的研究进展, 并对进一步的研究工作提出建议。

关键词: TiAl基合金; 显微组织; 力学性能; 高温抗氧化性能

中图分类号: TG146.23 **文献标志码:** A

Research progress on the microalloyed technology of TiAl-based alloys

ZHANG Hongwei*

(Beijing Baineng Electrical Technology Co., Ltd., Beijing 100096, China)

Abstract: TiAl-based alloys have important application value in the fields of aerospace and automotive manufacturing due to their lightness, high specific strength, and excellent resistance to oxidation and creep at high temperatures. During their development process, microalloyed technology has always been the key to the research. Thus, this paper presented the effects of alloying elements on the microstructure, mechanical properties, and high temperature oxidation resistance of TiAl-based alloys in recent years, and put forward some suggestions for further research.

Keywords: TiAl-based alloys; microstructure; mechanical properties; high temperature oxidation resistance

TiAl基合金因具有轻质、高强、优异的抗高温氧化及抗蠕变性能等优良特性, 成为一类介于镍基、钴基高温合金和高级陶瓷材料之间的理想高温结构材料。与Ti基合金、Ti₃Al基合金相比, TiAl基合金具有更高的弹性模量、蠕变极限和抗氧化极限; 与镍基高温合金相比, 在高温性能相近的情况下, TiAl基合金的密度仅为其1/2^[1-3]。近30年来, 研究者对TiAl基合金展开了系统研究, TiAl基合金在应用方面取得了可观的进步, 其中, 美国、德国、英国、奥地利、日本等国家都成功地将TiAl基合金应用于航空和汽车工业等领域。在航空发动机领域, TiAl基合金主要应用

于航空发动机高压压气机叶片和低压涡轮叶片, 如美国GE公司已成功将Ti-48Al-2Cr-2Nb合金用于制造GENx发动机的最后两级低压涡轮压片^[4], 实现减重72.5 kg, 目前TiAl基合金低压涡轮叶片已成功应用于波音787飞机, 并于2011年进一步应用于波音747-8民航客机; 中国科学院金属研究所采用离心精密铸造法成功制备出高质量TiAl基合金低压涡轮叶片, 并在R-R公司的Trent XWB发动机上完成覆盖一个大修周期的1750次模拟飞行循环考核试验^[5]。在汽车工业领域, 已经有多家公司报道成功将TiAl基合金零部件应用在汽车发动机上, 如通用汽车公

收稿日期: 2023-01-16; 修回日期: 2023-03-23

通信作者: 张宏伟(1978—), 工程师, 主要从事冶金工程方面的研究。E-mail: 13911217998@126.com

司、福特汽车公司、尼桑汽车公司等。除将 TiAl 基合金用于汽车增压器涡轮外,还将其用于排气阀、连杆等高温部件。TiAl 基合金在航空领域及汽车

工业领域的部分应用实例如图 1 所示^[4-5]。随着 TiAl 基合金的进一步发展,其应用领域将不断扩大^[6-7]。



图 1 TiAl 基合金部分应用实例^[4-5]: (a) 波音 787 使用的 GEnx-1B 发动机整机; (b) 波音 787 使用的 GEnx-1B 发动机叶片; (c) γ -TiAl 基合金低压涡轮叶片; (d) γ -TiAl 基合金汽车发动机排气阀; (e) γ -TiAl 基合金汽车发动机活塞; (f) γ -TiAl 基合金汽车发动机连杆

Fig.1 Part of TiAl-based alloy products^[4-5]: (a) The complete engine of GEnx-1B engine used by Boeing 787; (b) The turbine wheel part of GEnx-1B engine used by Boeing 787; (c) γ -TiAl low pressure turbine blade; (d) γ -TiAl car engine valves; (e) γ -TiAl car engine pistons; (f) γ -TiAl car engine connection rod

然而 TiAl 基合金也存在较多问题限制其工业化应用,例如,合金的室温塑性低、加工性能差,尤其在热加工过程中,组织晶粒极易长大而导致合金脆化;合金在 850 °C 以上的高温抗氧化性能、抗蠕变性能较差,难以达到服役要求;存在断裂韧性低、塑性加工困难及制备成本高等缺点。针对以上问题,目前的改进方法主要包括增加防护涂层、表面改性和基体合金化等^[8]。但是,防护涂层技术存在许多问题亟待解决,例如,涂层附着力的控制、涂层失效机理的研究、涂层使用寿命延长等。同样以表面预氧化、热渗镀以及离子注入等方法为主的表面改性技术,也存在一系列难以解决的问题,例如,预氧化法的抗氧化作用时间有限、热渗镀法部分机理尚未明确、离子注入法易损伤材料表面且需要退火与再扩散等复杂工艺。因此,基体合金化技术无疑成为了改善合金性能最有效的技术手段。

本文总结近年来有关 TiAl 基合金微合金化的研究工作,重点论述合金化元素对 TiAl 基合金显微组织、力学性能和高温抗氧化性能的影响规律及作用机理,为推进新一代轻质高温结构材料的发展与应用提供参考。

1 合金化元素对 TiAl 基合金显微组织的影响及作用机理

TiAl 基合金的发展历程是以合金的成分设计为主导,TiAl 基合金成分的通式可以表示为:Ti-(42~48)Al-(0~10)X-(0~1)Y-(0~0.5)RE,其中,Al 作为合金主元素,对合金的凝固路径和最终的凝固组织有重要影响。研究表明,当 Al 元素含量小于 45% (若无特殊说明则均表示原子比)时,合金的相变凝固路径为 β 型凝固,凝固路径为 $L \rightarrow L+\beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha+\beta \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \alpha_2+\gamma$;当 Al 元素含量大于 45% 时,合金的相变凝固路径转变为包晶 α 型凝固,凝固路径为 $L \rightarrow L+\beta \rightarrow \alpha+\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \alpha_2+\gamma$ 。另外,通式中 X 代表 Mn、Mo、Cr、Nb、Zr、W、V 等过渡族元素,Y 代表 O、Si、B、C 等非金属的间隙元素,RE 代表 Y、Ce、Nd、La 等稀土元素,这些元素的添加通常也会影响 TiAl 基合金的凝固路径及凝固组织。借鉴于钢中碳当量的计算方法,为方便多元 TiAl 合金凝固行为预测,研究者依据元素含量对合金的影响规律,将 Al 当量概念引入 TiAl 基合金。为推进 TiAl 基合金微合金化技术的研究进

展,本节将对不同种类元素对合金组织的作用规律进行综述。

一般而言,在TiAl基合金的4种显微组织结构中,双相组织的TiAl基合金室温塑性较优,但其断裂韧性和蠕变抗力较差,导致其应用受限;近片层组织强度较高,但塑性不足,限制其应用;近 γ 组织的综合力学性能都较差,全片层组织因晶粒粗大导致强度和塑性较差,但断裂韧性和蠕变抗力较佳。对于全片层组织,晶粒粗大,滑移系缺乏,在受力过程中通常因孪晶较差的可动性而沿着界面开裂,这是导致合金室温力学性能较差的主要原因。因此,细化合金显微组织可以有效提高TiAl基合金的综合力学性能。合金化元素的添加可以有效控制晶粒尺寸,是改善材料性能的一种重要方法。目前研究中细化作用较为显著的主要是B、C间隙元素。

对于B元素,TiAl基合金凝固时,随着B添加量的变化,一般会形成2种硼化物TiB和TiB₂,Al含量小于46%时,通常形成TiB。TiB一般呈针状或棒状分布,TiB₂除这2种形态外还具有块状及薄片状等。在TiAl基合金中通常希望得到弥散分布的颗粒、棒状或者小尺寸块状硼化物,以改善基体合金的组织性能,尽可能避免形成针状形态的硼化物。对于不同凝固路径的TiAl基合金,B元素的细化机制不同。对于不经过包晶反应区的TiAl基合金,B能够在 β 相转变为 α 相的过程中促进 α 相形核,通过细化 α 相以细化TiAl基合金的片层组织;对于经过包晶反应区的TiAl基合金,凝固时B会在枝晶根部发生富集至断裂,导致枝晶尺寸减小,并且凝固过程及共晶反应形成的硼化物可作为形核质点促进形核,起到抑制晶粒长大、细化显微组织的作用^[9-11]。李建波等^[12]研究证实了微量B元素的加入对铸态Ti-43Al-4Nb-1.4W合金组织具有显著的细化效果,其中,B含量为0.6%时组织晶粒最为细小,主要原因是B元素的添加满足成分过冷的条件,在固液界面可以形成新的晶核,起到细化组织的作用。此外,肖树龙等^[13]研究发现加入的B元素会与铸造Ti-45Al-2Nb合金基体形成TiB₂,可对晶界扩散产生明显的钉扎作用,并且其自身也可作为形核质点,起到细化晶粒和减小层片间距的作用。HAN等^[14]发现Ti-48Al合金凝固片层组织随TiB₂含量的增加而不断细化,当含量达到0.9%(质量比)时,初生TiB₂呈块状析出,次生的TiB₂不仅可细化 β 相,还消除了 β 偏析,促使柱状晶向等轴晶转变。适量的B元素可以有效细化TiAl基合金组织,但若B元素过量,则会形成大量的针状硼化物。由于硼化物与TiAl基合金基体的弹性模量相差

较大,容易在两者界面处产生应力集中,在受力时产生大量裂纹源,导致合金提前断裂失效。在TiAl基合金中,硼化物的尺寸是其能否成为裂纹源的关键因素,当硼化物尺寸大于裂纹临界尺寸时,容易在应力作用下发展成为裂纹源,裂纹不断扩展直至断裂,硼化物在裂纹扩展中的作用如图2所示。据报道,当B元素含量为0.8%时,合金性能较优,并且最大添加量不宜超过1%^[15-16]。对于C元素,WU等^[17]研究表明,在Ti-46Al-8Nb合金中添加4.8%的C时,凝固组织晶粒明显细化,主要是因为形成的Ti₂AlC化合物促进了 α 相的形核,并且阻碍了固态相变时的晶界迁移。SCHWAIGHOFER等^[18]发现,在后续固态相变中,Ti₂AlC化合物的存在明显提升了TNM(Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B)合金的非均匀形核率,细化了组织晶粒。CEGAN等^[19]发现,随着Ti₂AlC含量增加,Ti-47Al合金中片层团尺寸逐渐减小,其细化原因主要是合金的凝固路径由包晶凝固转变为 α 凝固,而Ti₂AlC可以为 α 非均匀形核提供形核质点,进而细化组织晶粒。MA等^[20]以氧化石墨烯为原料,利用其与TiAl基合金的原位反应研究了烧结过程中的组织演变。随着温度升高,石墨烯溶解于TiAl基合金基体,在较高畸变能作用下C原子优先在晶界及相界面处扩散,形成的Ti₂AlC颗粒也在此位置析出,阻碍晶界运动,在两相区温度之间基体组织呈等轴状。随着温度升高进入 α 单相区,TiAl基体转变为 $\alpha_2+\gamma$ 全片层组织,并且Ti₂AlC颗粒相均匀分布于两相界面处,烧结过程中的组织演变过程如图3所示。

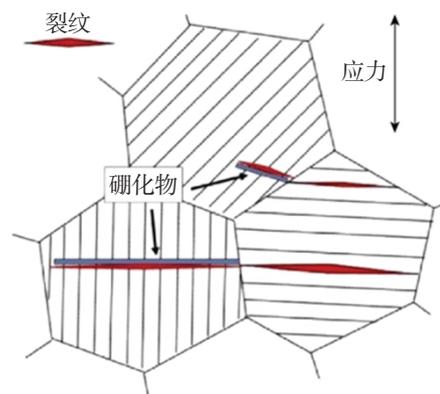


图2 硼化物在裂纹扩展阶段的作用示意^[14]

Fig.2 Schematic diagram of boride action in the crack growth stage^[14]

除细化组织外,合金化元素还可以改善合金凝固组织均匀性,改变基体相组成或改变主要相分布状态,达到改善合金显微组织目的。作为主要添加元素,B、C元素的联合添加可以显著优化合金组织

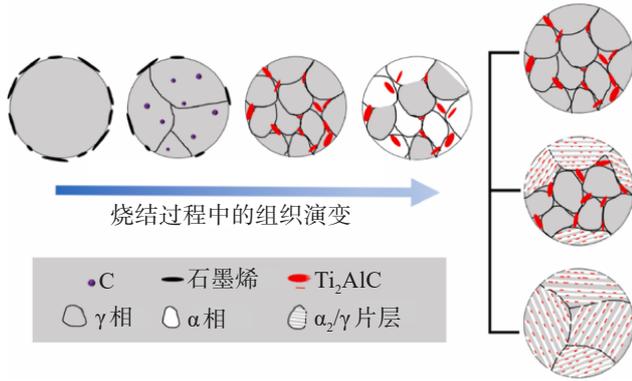


图3 石墨烯制备TiAl复合材料机理示意^[20]

Fig.3 Schematic diagram of the synthesis mechanism of TiAl composites fabricated by graphene^[20]

均匀性,杜立华等^[21]研究证实了TiB和TiC同时存在可优化铸态Ti-46Al-7Nb合金组织,原因在于TiC的

存在使β相形态由沿晶界分布的粗大柱状晶转变为分散于晶粒内部的块状或条状。

Nb、Mo、Fe、Co等过渡族元素和La、Ce、Y等稀土元素的适量添加可影响合金相组成或形成化合物,进而改变合金显微组织。其中,添加Nb元素可以促进α₂相稳定,抑制γ相形成,从而细化α₂+γ两相晶粒尺寸^[22]。Mo元素的添加可以在组织晶界处形成钼化物,阻碍α晶粒长大,从而细化合金片层组织^[23]。Fe元素和Mo元素的添加都可通过稳定β相延缓晶粒生长速率,起到细化晶粒作用^[24]。Co元素的添加可以改变TiAl基合金的平衡凝固路线,使晶界处形成B2相,并抑制晶粒长大,起到细化晶粒和减小片层间距的作用,不同Co含量下Ti-45Al-8Nb-0.3Y合金的显微组织形态如图4所示^[25]。Sn元素的添加则会固溶于γ相中,使得γ相晶格膨胀而改变合金显微组织^[26]。

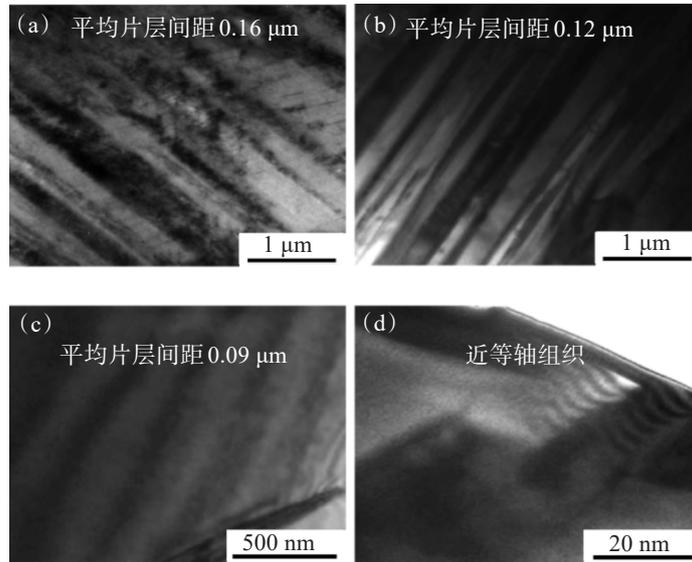


图4 Ti-45Al-8Nb-0.3Y-xCo合金的典型片层组织^[25]: (a) Ti-45Al-8Nb-0.3Y合金; (b) Ti-45Al-8Nb-0.3Y-0.5Co合金; (c) Ti-45Al-8Nb-0.3Y-1Co合金; (d) Ti-45Al-8Nb-0.3Y-2Co合金

Fig.4 Typical lamellar microstructures of Ti-45Al-8Nb-0.3Y-xCo alloys^[25]: (a) Ti-45Al-8Nb-0.3Y alloy; (b) Ti-45Al-8Nb-0.3Y-0.5Co alloy; (c) Ti-45Al-8Nb-0.3Y-1Co alloy; (d) Ti-45Al-8Nb-0.3Y-2Co alloy

马志坤^[27]研究了稀土元素对铸态Ti-44Al-6Nb合金显微组织的影响,表明La的添加可以在合金晶粒间隙及缺陷处形成含La相,阻碍晶粒长大,减小枝晶长度,并且使结晶前沿出现成分过冷,增加形核动力及形核率,从而起到细化组织的作用;Ce的添加可在合金中形成CeO等含Ce相,抑制枝晶长大速度而细化组织,而不是作为异质核心影响结晶过程。与La元素相似,Ce也会在结晶前沿产生成分过冷,增加形核动力,加速形核过程。陈玉勇等^[28]研究表明Y元素的添加可以降低锻造TiAl合金晶粒尺寸和层片间距,一方面,由于Y元素在Ti或Al中的偏析系数较

大,可抑制晶粒长大,细化晶粒;另一方面,Y元素在提高γ相形核率的同时会阻碍γ相和α₂相厚度的增加,细化片层间距。

研究者对多元合金化技术进行了深入研究,添加的多元元素可能会相互促进,综合提高材料的力学性能,也可能会相互抵消,降低材料的力学性能,因此,多元合金化元素的选择至关重要^[29]。杨亮等^[30]向Ti-45Al-8Nb-0.4B合金中分别加入2% Cr、2% Mn和1% Cr-1% Mn,发现Cr元素与Mn元素的联合添加有相互促进作用,有利于β相稳定,促进由(γ+B2)相组成的新型β-γ高Nb-TiAl基合金的形成,具有优

异的高温性能。在已知某些元素作用效果的基础上,如何使多元合金化发挥最大的效果,是目前的研究重点。王艳晶等^[31]利用B元素可以细化TiAl基合金晶粒、Hf元素可以提高TiAl基合金高温强度和应力持久寿命、Y元素可以改善TiAl基合金室温力学性能和高温抗氧化性能的特性,联合添加B、Hf、Y元素至高Nb-TiAl基合金中,2种合金的铸态组织如图5所示。添加B、Hf及Y元素后的合金组织明显细化,其细化机理可以解释为:①Y元素可以降低液态金属表面张力,增加结晶核心,并与O形成 Y_2O_3 ,抑制 β 相晶核长大且增多 β 相形核数量;②Hf元素的加入在凝固过程中可与基体形成富Hf原子团,或者促进B元素形成 TiB_2 和 HfB_2 ,进而促进形核;③B元素会与基体中的Ti形成 TiB_2 ,抑制晶粒长大。王艳

晶等^[32]还将2种合金在 $1\ 260\ ^\circ\text{C}/20\ \text{h}+900\ ^\circ\text{C}/30\ \text{min}/\text{AC}$ 的条件下进行热处理,添加合金化元素的高Nb-TiAl基合金组织晶粒实现了进一步细化,如图6所示。其细化机理可以解释为:①当温度为 $1\ 260\ ^\circ\text{C}$ 时,合金处于 $\alpha+\gamma$ 两相区,发生 $\alpha_2+\gamma\rightarrow\alpha$ 的转变以及 γ 相的形核长大,且组织中的各种缺陷能量较高,起到了促进形核的作用;②存在的 Y_2O_3 和硼化物可以成为形核的核心,同样促进了形核;③ α 和 γ 两相在晶粒长大中相互制约,导致组织晶粒细化;④ $900\ ^\circ\text{C}$ 保温时,发生 $\alpha\rightarrow\alpha_2+\gamma$ 相变形成 α_2/γ 层片团,且 TiB_2 和 Y_2O_3 在相变过程中促进 γ 相的形核率,从而形成 γ 相和 α_2/γ 层片团的双态组织,使晶粒更为细小。在进一步的研究中发现Hf含量(0.1%~0.5%)的继续添加会形成 YAl_2 相,致使层片团进一步细化。

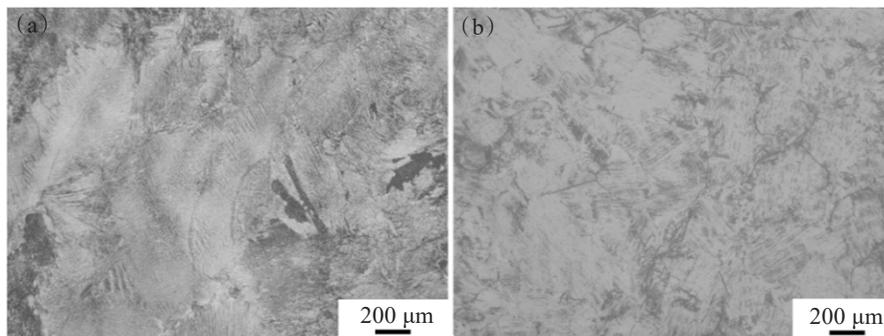


图5 不同TiAl基合金的显微组织^[31]: (a) Ti-45Al-8Nb合金; (b) Ti-45Al-8Nb-0.2B-0.5Hf-0.1Y合金

Fig.5 Microstructure of different TiAl-based alloys^[31]: (a) Ti-45Al-8Nb alloy; (b) Ti-45Al-8Nb-0.2B-0.5Hf-0.1Y alloy

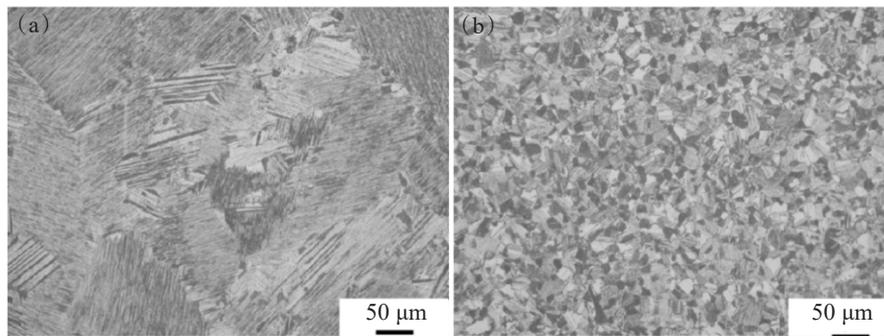


图6 热处理后不同TiAl基合金的显微组织^[32]: (a) Ti-45Al-8Nb合金; (b) Ti-45Al-8Nb-0.2B-0.5Hf-0.1Y合金

Fig.6 Microstructure of different TiAl-based alloys after heat treatment^[32]:

(a) Ti-45Al-8Nb alloy; (b) Ti-45Al-8Nb-0.2B-0.5Hf-0.1Y alloy

2 合金化元素对TiAl基合金力学性能的影响及作用机理

TiAl基合金的力学性能与组织晶粒尺寸密切相关,晶粒尺寸越小,合金强度与塑性越高。间隙非金属元素C、N和B均对合金片层团具有细化作用,在

此重点介绍C元素。C间隙元素可以在TiAl基合金中生成 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC 、 Ti_3AlC_2 等增强相,这些增强相可作为异质形核质点促进形核,抑制片层的长大,从而起到晶粒细化作用。同时,C元素固溶到合金中会产生晶格畸变,又能起到固溶强化作用,从而有效提高TiAl基合金的力学性能。宗波等^[33]研究发现添加C元素后,TiAl基合金由原本较为粗大的柱状晶转变

为等轴晶,并且随着C元素添加量增加,合金组织晶粒发生明显细化,当C含量为0.6%时,合金的力学性能较优。C元素添加量增加也提高了合金的显微硬度,当其达到固溶极限后,合金硬度趋于稳定,这主要归因于C元素的固溶强化作用,而与 Ti_2AlC 等增强相的产生关系不大。此外,C元素还会提高合金的强度和蠕变抗力^[34],LAPIN^[35]等发现采用离心铸造法制备的Ti-46.4Al-5.1Nb-1C-0.2B合金的显微组织呈 $(\alpha_2+\gamma)$ 两相层片交错分布,并在枝晶中形成了均匀分布的颗粒状 Ti_2AlC 增强相,并且C元素的加入细化了片层组织,在C元素的固溶强化和 Ti_2AlC 沉淀强化的共同作用下,有效提高了合金的力学性能。与Ti-46.4Al-5.1Nb-0.2C-0.2B合金相比,Ti-46.4Al-5.1Nb-1C-0.2B合金因生成更多的 Ti_2AlC 增强相,对

位错运动的阻碍作用更加显著,从而改善了合金的抗蠕变性能。李书江等^[36]的研究也证实了 Ti_2AlC 沉淀相的形成可以提高TiAl-Nb合金全片层组织的蠕变抗力。此外,DAI等^[37]还发现C元素的添加会稳定 β 相,改善Ti-45Al-3Fe-2Mo合金的蠕变抗性。IMAYEV等^[38]发现在Ti-45Al-8Nb合金中添加0.2%的C元素可以得到细小的组织结构,该合金在850~1050℃范围内具有超塑性,如图7所示。但是,现有报道中关于C元素对TiAl基合金的强化机理还没有统一解释,PARK等^[39]提出2种解释:①C元素可以降低合金的片层厚度,增多片层数目,从而对位错滑移和晶界滑移起到阻碍作用;②碳化物的形成会阻碍位错运动,促进沉淀强化。WORTH等^[40]认可C元素的添加对位错滑移有阻碍作用。

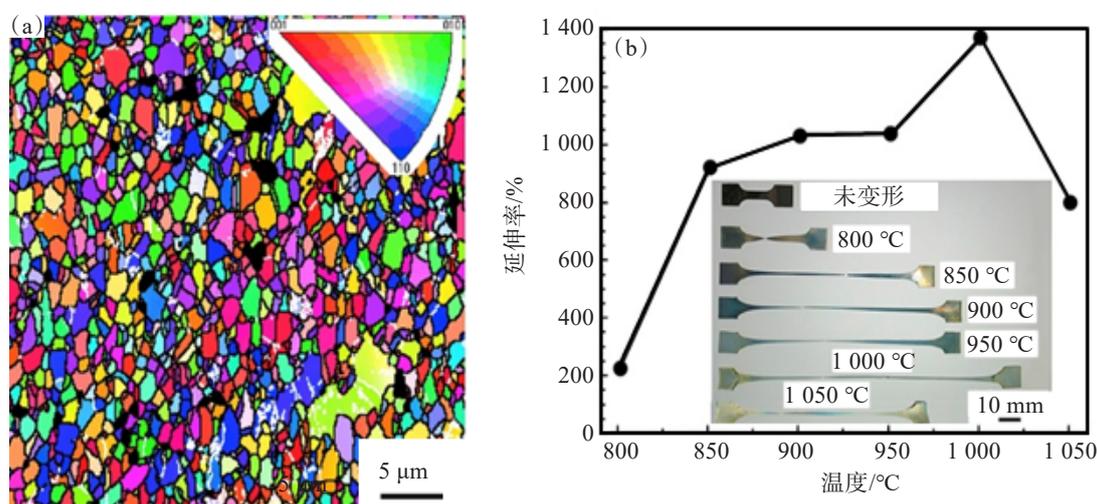


图7 Ti-45Al-8Nb-0.2C合金在挤压、热锻、时效后的EBSD取向(a)及典型试样超塑性变形后的宏观形貌(b)^[38]

Fig.7 EBSD orientation map for the Ti-45Al-8Nb-0.2C alloy after extrusion and hot forging followed by ageing (a) and the macromorphologies of some typical tensile specimens after superplastic deformation (b)^[38]

除C元素外,Sn、Nb、W、Mo、Mn等过渡族元素对合金的力学性能也有一定的改善作用。Nb元素的添加可显著提高合金的力学强度,但其塑性降低^[41]。添加少量的W元素可以提高TiAl基合金强度以及脆韧转变温度,同时减缓强度随温度下降的速率,但对合金的室温塑性影响甚微^[42]。Mo含量的增加会促使枝晶间的微偏析和沿晶界形成 β 相,进而导致合金屈服强度减小,而塑性提升^[43]。Mn的添加会使合金晶粒细化,减少位错在晶内的塞积长度,缓解形成裂纹所需的应力集中,并抑制裂纹在晶间扩展,允许合金在断裂前承受更大变形量,从而改善合金塑性^[44]。潘宇等^[26]研究发现,添加微量Sn元素后,Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.02Y合金的力学性能显著改善,Sn元素固溶于 γ 相中,与Al原子发生置换固溶效应,

改变 γ 相的晶格常数,使其 c/a 轴比值更接近1,有利于改善基体塑性。

La、Y、Er等稀土元素也可通过细化晶粒或净化基体等效应有效提升合金的力学性能。洪雨等^[45]在研究La对Ti-44.7Al合金性能的影响时发现,合金的强度随La含量的增加而增大,当La含量为0.5%时,强度达到峰值,随后强度随La含量增加而下降,这是因为当La元素加入过多时会在基体中产生孔隙或生成尺寸较大的第二相,使合金性能下降;KE等^[46]研究了添加0.7%Y元素对铸造Ti-16Al-27Nb合金组织及力学性能的影响,结果表明,添加微量的Y虽对合金相组成影响甚微,但是能够显著细化合金组织晶粒,从而改善合金力学性能。WANG等^[47]研究了Er掺杂对定向凝固Ti-47Al-2Nb-2Cr合金组织及性能的影响

响,结果表明,Er添加后可在基体中形成含Er氧化物颗粒,降低合金中的氧含量,提升合金的塑性。此外,SUN等^[48]研究了碱土金属Mg含量对TiAl基合金组织性能的影响规律,结果表明,添加微量的Mg元素可以细化晶粒。相比于纯TiAl基合金,添加0.5% Mg后,合金在室温和高温下的抗拉强度和屈服强度均有所提升,这可归结于Mg的细晶强化和固溶强化效应;但是,当Mg含量增加至1%时,在晶界处形成富Mg颗粒,导致合金的力学性能降低。Mg添加量为0.5%和1%的合金在800 °C/240 MPa的测试条件下的蠕变寿命分别为45.3 h和35.5 h,均高于纯TiAl基合金的25.3 h。

在粉末冶金领域,合金化元素粉末的添加对烧结活性低的TiAl基合金粉末具有显著的强化烧结提升致密度的作用。XIA等^[49]针对TiAl基合金无压烧结致密化困难问题,研究了添加微量Ni元素对Ti-45Al-5Nb-0.2C-0.2B合金烧结致密化行为及组织性能的影响规律,结果表明,Ni元素在烧结过程中形成了含Ni瞬时液相,起到了降低烧结温度、促进烧结致密化的作用,合金的致密度可提升至99%以上;Ni添加量为1.25%的TiAl基合金具有良好的压缩性能,其压缩强度达到(2 200±50) MPa,屈服强度达到(750±20) MPa,压缩率达到28%±0.5%。此外,SOYAMA等^[50]的研究也表明中性元素Zr可以有效降低TiAl基合金的烧结致密化温度,最佳烧结温度随Zr含量增加而降低,Zr含量为5%的TiAl基合金在1 430 °C下的烧结致密度可达到99%以上,烧结致密化温度较TiAl基合金降低100 °C左右,但在合金晶界处会形成富Zr的 β 相,而经1 380 °C/6 h退火处理后,偏析现象得到改善。

3 合金化元素对TiAl基合金高温抗氧化性能的影响及作用机理

TiAl基合金作为新一代高温结构材料展现出替代传统镍基高温合金的巨大潜力,但其在850 °C以上较差的抗氧化能力严重限制了应用进程。通常情况下,含Al元素的高温合金在氧化时趋向于形成致密的 Al_2O_3 保护膜,可有效降低O元素在合金中的扩散速率,从而防止合金的内部氧化。然而,对于TiAl基合金,热力学上生成 TiO_2 和 Al_2O_3 所需的自由能十分相近,导致 TiO_2 和 Al_2O_3 存在竞争交替生长行为,最终生成了既包含 Al_2O_3 又包含 TiO_2 的复杂混合层。由于 TiO_2 结构较为疏松,在氧化过程中会为O原子提供快速扩散通道,溶氧量较高的混合层与基体的

结合较弱,易产生裂纹和孔洞等缺陷,造成TiAl基合金高温抗氧化性能不足^[51]。目前的研究表明,对TiAl基合金进行表面处理(如表面化学处理、表面离子注入及扩散渗等)及元素合金化可以有效改善其抗氧化性能,并且后者因成本低、可行性高等优势成为了研究热点。

促进形成连续致密的 Al_2O_3 保护膜,抑制 TiO_2 等不利氧化物的形成是利用微合金化技术提高TiAl基合金高温抗氧化性能的主要依据。研究发现,通过添加适量Nb、Si、Mo、W、Sn、Co、Y等元素可以有效改善TiAl基合金的高温抗氧化性能。陈国良等^[51]研发的高Nb-TiAl已被广泛认为是发展高温性能钛铝合金的首例,对提高TiAl基合金的抗氧化能力和使用温度方面具有“里程碑”意义。此外,该研究组还系统研究了Nb元素对TiAl基合金高温抗氧化性能的影响机理,表明添加的Nb元素以 Nb^{5+} 存在形式取代了 TiO_2 中 Ti^{4+} 位置,减小了阴离子空位,实现 TiO_2 的生长控制,并促使形成连续致密的 Al_2O_3 保护膜,从而显著提高了TiAl基合金的高温抗氧化性能。欧阳思慧等^[52]研究发现Nb含量的增多可促进 Al_2O_3 的生长,致密的 Al_2O_3 膜阻碍了Ti元素向外扩散,并提高氧化膜对基体的黏附性,从而减缓了合金的氧化速率。有研究者利用TiAl基合金化层改善传统钛合金的高温抗氧化性能,如戴景杰等^[53]以激光表面合金化技术在TC4钛合金表面制备了不同Nb含量掺杂的Ti-Al合金化层,结果表明,Nb掺杂的表面层在800 °C等温氧化100 h后的氧化增重显著低于基体,抗氧化性能优异,并且随着Nb含量增多,合金化层的高温抗氧化性能逐渐增强。然而,当TiAl基合金中的Nb添加量过高时,合金中会存在富Nb相,反而会降低材料的高温抗氧化性能。YOSHIHARA等^[54]证实TiAl基合金中最有效的Nb添加量为10%~15%,过量Nb会导致氧化膜中形成 TiNb_2O_7 和 AlNbO_4 相,降低TiAl基合金的高温抗氧化性能。此外,程晓英等^[55]认为高温氧化过程中TiN相的形成是降低基体氧化速率的主要原因,而Nb元素可以稳定TiN相,降低其向 TiO_2 转变的速率,阻碍O元素的内扩散,进而提高合金的高温抗氧化性。

与Nb元素类似,添加适量Si间隙元素也会起到促进致密 Al_2O_3 层的生成和抑制 TiO_2 生长的目的。肖伟豪等^[56]发现Si元素与Ti元素的亲和力极佳,可以有效降低Ti元素活性,相对提高了Al元素活性,进而促进致密 Al_2O_3 膜的形成。DALIBOR等^[57]研究表明,Si元素的增加可以减小氧化膜厚度且提高氧化

膜中 Al_2O_3 的含量,当 Si 含量为 10% 时, TiAl 基合金表面形成了连续致密的 Al_2O_3 膜,显著改善合金的抗氧化性能。董利民等^[58]的研究表明,当合金中 Nb 含量较低时, Si 元素的添加对于合金高温抗氧化性能的改善效果更为有效。

过渡族元素 Mo 的添加主要通过形成氧溶解度较小的 Ti_2AlMo 相降低合金表面氧含量,促进形成致密 Al_2O_3 膜,同时, Mo 元素可能嵌于 TiO_2 晶格中,降低其生长速度,提高合金高温抗氧化性能^[59]。W 元素的添加则主要通过抑制合金内部氧化,改善合金的抗氧化性能^[60]。另有研究表明, Sn 元素在 TiAl 基合金中具有显著的固溶强化作用,而 PAN 等^[61]另辟蹊径地研究了 Sn 元素对 TiAl 基合金高温抗氧化性能的作用规律,以 Ti-45Al-8.5Nb 合金为原料,研究了不同 Sn 掺杂量对于该合金在 1 000 °C 下氧化行为的影响,结果表明, Sn 元素的加入可以在 TiAl 基合金中形成一层连续的 Ti_3Sn 保护层,减少环境中 O 元素的向内扩散,提高了合金的抗氧化能力, TiAl-0Sn 合金

和 TiAl-3Sn 合金在 1 000 °C 等温氧化 100 h 的机理如图 8 所示。PAIV 等^[62]还发现 Co 元素也能在合金基体和氧化膜之间形成富 Co 层,以及沿晶界分布的富 Co 相网络结构,有效阻碍氧向内扩散和 Ti、Al 元素向外扩散,抑制氧化膜生长,缓解氧化膜中的应力状态,增强合金氧化膜的抗剥落能力,从而提高 TiAl 基高温抗氧化能, TiAl-0Co 合金和 TiAl-3Co 合金在 900 °C 等温氧化 100 h 的机理如图 9 所示。

稀土元素 Y 也可通过改善合金显微组织提升 TiAl 基合金的高温抗氧化性能。张宁等^[63]研究发现, Y 元素的细化晶粒作用会在氧化过程中促使外层形成晶粒细小的氧化膜,增强了氧化膜与基体的黏附性,从而提高 TiAl 基合金的高温抗氧化性能。WU 等^[64]研究了添加 Y 对 Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo-0.3C 合金抗氧化性能的影响,结果表明, Y 的加入使得氧化皮的微观结构发生了变化,如图 10 所示,富 Y 层的形成可以有效阻碍环境中的 O 向内扩散,从而提高合金的抗氧化性。

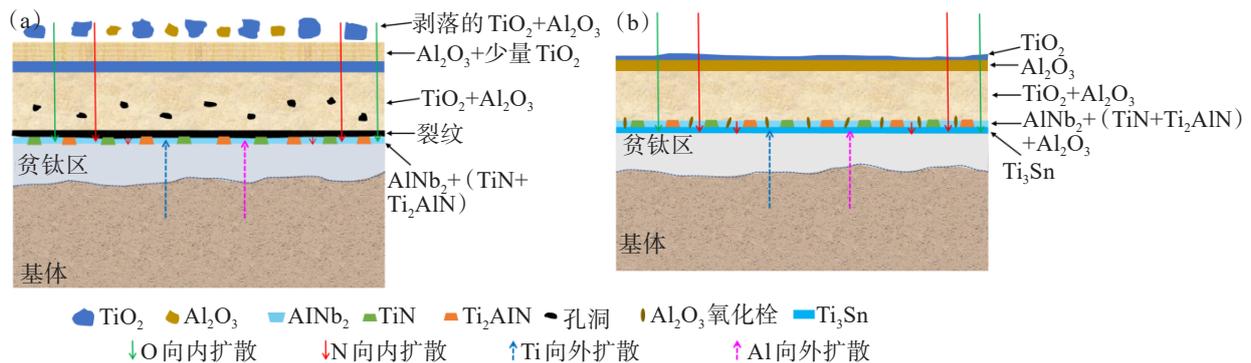


图 8 2 种合金在 1 000 °C 下等温氧化 100 h 后的氧化机理示意^[61];

(a) TiAl-0Sn 合金; (b) TiAl-3Sn 合金

Fig.8 Schematic diagram of the oxidation mechanism for two alloys after isothermal oxidation at 1 000 °C for 100 h^[61];

(a) TiAl-0Sn alloy; (b) TiAl-3Sn alloy

除了实验中观察到合金化元素可促进 TiAl 基合金中形成连续致密保护膜,提升合金的高温抗氧化性能外, PING 等^[65]在利用第一性原理系统计算合金元素对合金抗氧化性能的影响时发现,合金元素的 2 种效应通常可以增强 TiAl 基合金的抗氧化性能,即降低 Al_2O_3 对 TiO_2 的相对稳定性和提高氧的空位形成能。合金元素 Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Re 可降低 Al_2O_3 对 TiO_2 的相对稳定性,增加 TiO_2 中空位位的形成能,理论计算的这 2 种效应与实验结果都证明这些元素可以提高 TiAl 基合金的抗氧化性。但是,计算结果表明 V 和 Pt 元素也降低了 Al_2O_3 对 TiO_2 的相对稳定性,实验结果却发现这 2 种元素对合金抗氧化性

能没有益处。原因在于, Ti 本身在 Al_2O_3 有较高的溶解度,即使不加合金化元素, Ti 也可以降低 Al_2O_3 对 TiO_2 的相对稳定性,而 V 和 Pt 元素对 2 种氧化物相对稳定性的降低程度低于 Ti 元素,所以两者并不能有效提高合金的高温抗氧化性能。

区别于其他元素,添加 Cr 元素对提高 TiAl 基合金的高温抗氧化性能有双重作用:当 Cr 含量低于 4% 时,并不能促进连续致密 Al_2O_3 膜的形成;当 Cr 含量高于 7% 时,可使合金中形成连续的 Laves 相,氧化后形成致密的 Al_2O_3 膜,提高合金高温抗氧化性能,但是脆性的 Laves 会对 TiAl 基合金的塑性造成不利影响^[60]。

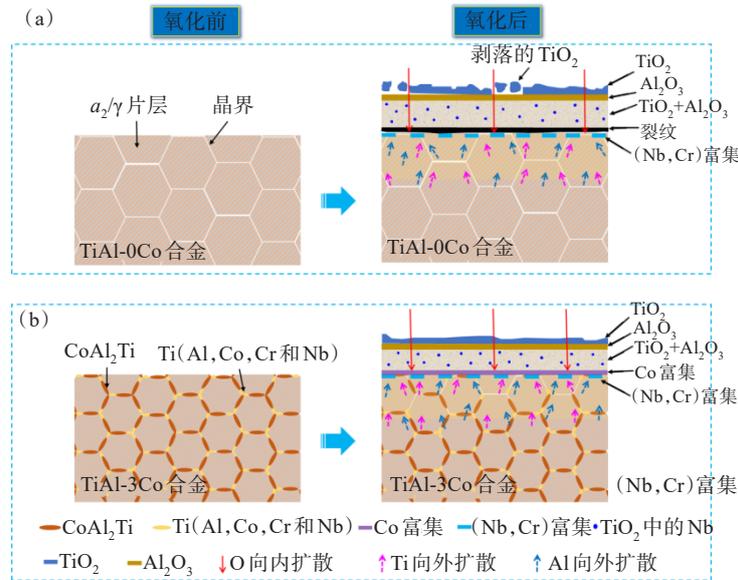


图9 2种合金在900 °C下等温氧化100 h后的氧化机理示意^[62];

(a) TiAl-0Co合金; (b) TiAl-3Co合金

Fig.9 Schematic diagram of the oxidation mechanism for two alloys after isothermal oxidation at 900 °C for 100 h^[62];

(a) TiAl-0Co alloy; (b) TiAl-3Co alloy

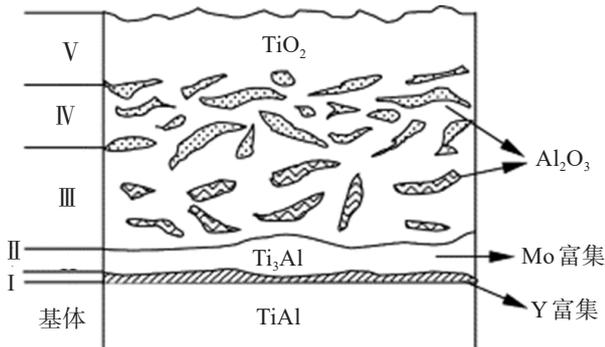


图10 Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo-0.3C-0.6Y合金在800 °C空气中等温氧化350 h后形成的氧化物横截面微观结构示意图^[64]

Fig.10 Schematic diagram of the cross-sectional microstructure of the oxide formed in the Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo-0.3C-0.6Y alloy after isothermal exposure in air at 800 °C for 350 h^[64]

单一的合金元素添加对于TiAl基合金性能的改善效果有限,多元合金化是一种有效的改进措施。XIANG等^[66]研究发现,随着Nb含量增加,高铌TiAl基合金的高温抗氧化性逐渐增强,但其长期抗氧化性能仍然较差。配合添加Y元素可以改善该缺陷,但只有Y元素在最佳添加量时,在Y和Nb元素的协同作用下,合金才具有最佳的抗氧化性。此外,随着Nb含量的增加,最佳Y含量呈下降趋势,当Nb含量从6%增加到9%时,Y的最佳添加量从0.4%下降至0.2%。张铁邦等^[67]的研究表明,Nb和Mo元素的联

合添加可有效改善合金高温抗氧化性能,并且作用效果强于单一的Nb元素或Mo元素。JIANG等^[68]研究发现,Nb(5%~10%)和Si(1%~5%)的联合添加,对合金的高温抗氧化性能有明显的增强效果。王艳晶等^[69]研究发现,B和Y元素的联合添加可以改善高铌TiAl基合金的氧化膜结构,促进形成致密的Al₂O₃层,显著提高合金的高温长期抗氧化性能;而W和Y元素的联合添加虽可促进Al₂O₃层的形成,但同时也促进了TiO₂的形成,破坏了致密的Al₂O₃层,不利于合金的高温长期抗氧化性能;此外还研究了W、B和Y 3种元素同时添加对基体的作用,然而改善效果甚微,与Ti-45Al-8Nb基体的氧化程度相当。王艳晶等^[69]还发现Hf元素与Y元素的联合添加可形成致密的Al₂O₃膜,并可增强保护膜与基体的黏附性,尤其Nb/Hf比值较小时,高温抗氧化性能更好。此外,Mo和W元素的添加可以降低氧的溶解度,抑制内氧化的同时促进Al₂O₃的形成,使得合金表面形成连续致密且与基体结合良好的氧化膜,进而提高合金的高温抗氧化性能。但是,并不可将合金随意组合添加,否则可能恶合金性能。丁晓非等^[70]研究发现,W、Cr的联合添加导致合金高温抗氧化性能下降,原因在于W的添加导致β相增多,削弱了Nb的抗氧化作用,而Cr的添加导致氧化膜与基体黏附性变差,综合作用下导致合金高温抗氧化性能下降。

4 结语与展望

目前, TiAl基合金主要用于航空航天和汽车制造领域, 而随着现代技术的快速发展, 对综合性能优异的新型TiAl基合金的需求越来越迫切。现阶段合金力学性能的改善还存在较多问题, 虽然通过添加合金化元素可以明显改善合金的强度、塑性或是高温性能中的某一项指标, 但是通常会引起合金其他性能降低。因此, 如何提高TiAl基合金的综合性能是推动其应用水平的关键。元素微合金化是TiAl基合金研究中最重要的手段, 可以从以下3个方面继续推进研究工作:

1) 在单一元素微合金化机理研究方面, 继续加大微合金化元素对TiAl基合金组织性能等作用机制的研究力度, 并针对不同TiAl基合金成分建立微合金元素种类-元素含量-组织-性能等的关联机制。

2) 在多元素微合金化机理研究方面, 深入分析多元素对显微组织、力学性能以及高温抗氧化性能的协同作用关系, 制定面向TiAl基合金应用需求的微合金化定量添加制度。

3) 在材料设计方面, 避免传统“炒菜式”的创新方式, 可以利用机器学习等数据分析手段深度挖掘合金化元素对TiAl基合金显微组织、力学性能以及高温抗氧化性能等影响规律的内在关系, 建立合适的模型, 加速材料的研发进程。

参考文献:

[1] DIMIDUK D M. Gamma titanium aluminide alloys-an assessment within the competition of aerospace structural materials[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 263(2): 281-288.

[2] CHEN G, PENG Y B, ZHENG G, et al. Polysynthetic twinned TiAl single crystals for high-temperature applications[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(8): 876-881.

[3] 史振学, 刘世忠. Al含量对镍基单晶高温合金组织和持久性能的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2019, 10(2): 77-82.

[4] APPEL F, PAUL J D H, OEHRING M. Gamma titanium aluminide alloys: science and technology[M]. Hoboken: Wiley, 2011.

[5] 杨锐. 钛铝金属间化合物的进展与挑战[J]. *金属学报*, 2015, 51(2): 129-147.

[6] 李金山, 张铁邦, 常辉, 等. TiAl基金属间化合物的研究现状与发展趋势[J]. *中国材料进展*, 2010, 29(3): 1-5.

[7] 孔凡涛, 陈玉勇, 田竞, 等. TiAl基金属间化合物研究进展[J]. *材料科学与工艺*, 2003, 11(4): 441-444.

[8] 刘程程. Sn微合金化高Nb-TiAl合金性能及注射成形工艺研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.

[9] 王艳晶, 柳乐, 宋玫锦, 等. W、B、Y微合金化高铌TiAl合金高温抗氧化性研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(8): 1871-1875.

[10] HU D, YANG C, HUANG A, et al. Grain refinement in beta-solidifying $Ti_{44}Al_8Nb_1B$ [J]. *Intermetallics*, 2012, 23: 49-56.

[11] YANG C, HU D, HUANG A, et al. Solidification and grain refinement in $Ti_{45}Al_2Mn_2Nb_1B$ subjected to fast cooling[J]. *Intermetallics*, 2013, 32: 64-71.

[12] 李建波, 刘咏, 王岩, 等. 微量B对铸态TiAl基合金显微组织及热变形行为的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2012, 17(4): 414-422.

[13] 肖树龙, 荆科, 徐丽娟, 等. TiB_2 对TiAl基合金显微组织、力学性能及抗氧化性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(12): 2530-2536.

[14] HAN J C, XIAO S L, TIAN J, et al. Grain refinement by trace TiB_2 addition in conventional cast Ti Al-based alloy[J]. *Materials Characterization*, 2015, 106: 112-122.

[15] HU D W. Role of boron in Ti Al alloy development: a review[J]. *Rare Metals*, 2016, 35(1): 1-14.

[16] KARTAVYKH A V, GORSHENKOV M V, TCHERDYNTSEV V V, et al. On the state of boride precipitates in grain refined TiAl-based alloys with high Nb content[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586: S153-S158.

[17] WU Z E, HU R, ZHANG T B, et al. Understanding the role of carbon atoms on microstructure and phase transformation of high Nb containing TiAl alloys[J]. *Materials Characterization*, 2017, 124: 1-7.

[18] SCHWAIGHOFER E, RASHKOVA B, CLEMENS H, et al. Effect of carbon addition on solidification behavior, phase evolution and creep properties of an intermetallic β -stabilized γ -TiAl based alloy[J]. *Intermetallics*, 2014, 46: 173-184.

[19] CEGAN T, CAGALA M, KURSA M, et al. Effect of Ti_2AlC particles on the microstructure and elevated-temperature deformation properties of γ -TiAl alloys[J]. *Materials and Technologies*, 2014, 48(6): 831-835.

[20] MA T F, LI Q Y, WANG Y P, et al. Microstructure and mechanical properties of micro-nano Ti_2AlC -reinforced TiAl composites[J]. *Intermetallics*, 2022, 146: 107563.

[21] 杜立华, 王立强, 王敏敏, 等. TiB 和 TiC 对TiAl基金属间化合物显微组织和拉伸性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2012, 36(12): 45-48.

[22] 方春梅, 徐勇, 许斌, 等. TiAl-Nb合金相平衡转变及显微组织结构研究[J]. *山东科学*, 2018, 31(1): 48-54.

[23] 王艳晶, 谷艳鹏, 高恩志, 等. Mo对高Nb-TiAl基合金微

- 观组织的影响[J]. 沈阳航空航天大学学报, 2016, 33(3): 47-51.
- [24] QIU C Z, LIU Y, HUANG L, et al. Effect of Fe and Mo additions on microstructure and mechanical properties of TiAl intermetallics [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(3): 521-527.
- [25] 谢小青, 李轩, 吕威, 等. Co对Ti45Al-8Nb-0.3Y合金组织结构和高温抗氧化性能的影响[J]. 材料工程, 2022, 50(1): 101-108.
- [26] 潘宇, 路新, 刘程程, 等. Sn对TiAl基金属烧结致密化与力学性能的影响[J]. 金属学报, 2018, 54(1): 93-99.
- [27] 马志坤. B和La及Ce对Ti₄₄Al₁₆Nb合金组织和力学性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [28] 陈玉勇, 孔凡涛. TiAl合金显微组织细化[J]. 金属学报, 2008, 44(5): 551-556.
- [29] 钟灵强, 汪志刚, 陈荣春, 等. 稀土在汽车用先进高强钢中的研究现状[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(6): 114-123.
- [30] 杨亮, 辛景景, 张有为, 等. Cr和Mn元素掺杂对高Nb-TiAl合金组织转变及拉伸性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(10): 3005-3010.
- [31] 王艳晶, 宋玫锦, 王继杰, 等. 多组元微合金化高镍TiAl基金属微观组织的研究[J]. 沈阳航空航天大学学报, 2013, 30(1): 66-70.
- [32] 王艳晶, 李菲, 谷艳鹏, 等. Ti-45Al-7Nb-0.2B-0.1Hf-0.1Y合金显微组织[J]. 沈阳航空航天大学学报, 2015, 32(1): 55-60.
- [33] 宗波, 董恒平, 冯冲. C元素含量对TiAl合金显微组织与力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(16): 104-107.
- [34] 韩建超, 王旭东, 张建林, 等. 间隙原子C在 γ -TiAl基金属中的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9): 1765-1774.
- [35] LAPIN J, KAMYSHNYKOVA K. Processing, microstructure and mechanical properties of in situ Ti₃Al+TiAl matrix composite reinforced with Ti₂AlC particles prepared by centrifugal casting [J]. Intermetallics, 2018, 98: 34-44.
- [36] 李书江, 王艳丽, 林均品, 等. 微量C, B对高镍TiAl合金显微组织与力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(2): 144-148.
- [37] DAI J J, ZHU J Y, CHEN C Z, et al. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: a review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 784-798.
- [38] IMAYEV V, GAISIN R, RUDSKOY A, et al. Extraordinary superplastic properties of hot worked Ti-45Al-8Nb-0.2C alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 217-224.
- [39] PARK H S, HWANG S K, LEE C M, et al. Microstructural refinement and mechanical properties improvement of elemental powder metallurgy processed Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo alloy by carbon addition[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(2): 251-259.
- [40] WORTH B D, JONES J W, ALLISON J E. Creep deformation in near- γ TiAl: II. influence of carbon on creep deformation in Ti-48Al-1V-0.3C[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26(11): 2961-2972.
- [41] 李海昭, 韩波, 胡海涛, 等. Nb含量对铸造高铝TiAl合金室温拉伸性能的影响[J]. 稀有金属, 2016, 40(6): 540-545.
- [42] 刘自成, 林均品, 陈国良. 添加W对高镍TiAl合金组织和力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2001, 22(1): 7-13.
- [43] XU W C, HUANG K, WU S F, et al. Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of β -containing TiAl alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(4): 820-828.
- [44] 曲选辉, 孔祥炎, 黄伯云, 等. Mn对L₁₀-TiAl金属间化合物延性的改善作用[J]. 中南矿冶学院学报, 1990, 21(2): 191-197.
- [45] 洪雨, 吴玉程, 李云, 等. 添加钨和稀土元素对TiAl合金性能的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2009, 32(11): 1707-1710.
- [46] KE Y B, DUAN H P, SUN Y R. Effect of yttrium and erbium on the microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Nb alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 528(1): 220-225.
- [47] WANG Q, DING H S, ZHANG H L, et al. Microstructure and compressive properties of directionally solidified Er-bearing TiAl alloy using cold crucible[J]. Materials & Design, 2016, 99: 10-20.
- [48] SUN F S, FROES F H. Effect of Mg on the microstructure and properties of TiAl alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 345(1/2): 255-261.
- [49] XIA Y, SCHAFFER G B, QIAN M. The effect of a small addition of nickel on the sintering, sintered microstructure, and mechanical properties of Ti-45Al-5Nb-0.2C-0.2B alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 578: 195-201.
- [50] SOYAMA J, OEHRING M, LIMBERG W, et al. The effect of zirconium addition on sintering behaviour, microstructure and creep resistance of the powder metallurgy processed alloy Ti-45Al-5Nb-0.2B-0.2C[J]. Materials & Design, 2015, 84(5): 87-94.
- [51] 陈国良, 林均品. 有序金属间化合物结构材料物理金属学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [52] 欧阳思慧, 刘彬, 李建波, 等. Nb元素对粉末冶金TiAl基金属高温氧化行为的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(4): 616-622.
- [53] 戴景杰, 张丰云, 王阿敏, 等. Nb掺杂对Ti-Al合金化层抗高温氧化性能的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(2): 24-31.

- [54] YOSHIHARA M, MIURA K. Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl[J]. *Intermetallics*, 1995, 3(5): 357-363.
- [55] 程晓英, 万晓景, 沈嘉年. 合金元素 Nb 在 TiAl 高温氧化行为中的作用[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002, 22(2): 69-71.
- [56] 肖伟豪, 张亮, 姜惠仁. Si 对 TiAl 合金高温抗氧化性能的影响[J]. *北京航空航天大学学报*, 2006, 32(3): 365-368.
- [57] DALIBOR V, HANA Č, JUREK K, et al. Influence of silicon on high-temperature cyclic oxidation behaviour of titanium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 394: 240-249.
- [58] 董利民, 崔玉友, 杨锐, 等. 元素 Si 对 TiAl 合金抗氧化性能的影响[J]. *金属学报*, 2004, 40(4): 383-387.
- [59] 汤守巧, 曲寿江, 冯艾寒, 等. TiAl 基合金高温抗氧化研究进展[J]. *稀有金属*, 2017, 41(1): 81-93.
- [60] 安世武, 王芬. TiAl 金属间化合物的强韧化及高温抗氧化分析[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2005, 23(5): 137-140.
- [61] PAN Y, LU X, HAYAT M D, et al. Effect of Sn addition on the high-temperature oxidation behavior of high Nb-containing TiAl alloys[J]. *Corrosion Science*, 2020, 166: 108449.
- [62] PAN Y, LU X, HUI T L, et al. High-temperature oxidation behaviour of TiAl alloys with Co addition[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(1): 815-827.
- [63] 张宁, 林均品, 王艳丽, 等. 合金元素 Y 对高铌 TiAl 高温合金长期抗氧化性的影响[J]. *航空材料学报*, 2006, 26(6): 42-45.
- [64] WU Y, HWANG S K, NAM S W, et al. The effect of yttrium addition on the oxidation resistance of EPM TiAl-based intermetallics[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48(12): 1655-1660.
- [65] PING F P, HU Q M, BAKULIN A V, et al. Alloying effects on properties of Al_2O_3 and TiO_2 in connection with oxidation resistance of TiAl[J]. *Intermetallics*, 2016, 68: 57-62.
- [66] XIANG L L, ZHAO L L, WANG Y L, et al. Synergistic effect of Y and Nb on the high temperature oxidation resistance of high Nb containing TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 2012, 27: 6-13.
- [67] 张铁邦, 丁浩, 邓志海, 等. Nb、Mo 对 TiAl 基合金高温氧化行为的协同效应研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(1): 33-37.
- [68] JIANG H R, WANG Z L, MA W S, et al. . Effects of Nb and Si on high temperature oxidation of TiAl[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(3): 512-517.
- [69] 王艳晶, 李菲, 谷艳鹏, 等. Ti-45Al-8(Nb, Hf, Y)-0.2B 合金的高温抗氧化性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(1): 132-136.
- [70] 丁晓非, 沈勇, 王秀敏, 等. W, Cr 对高铌 γ -TiAl 基合金高温抗氧化性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(5): 543-547.

(责任编辑:赵中波)