

TiAl-Nb 基合金高温抗氧化研究进展

贾平平

(渭南师范学院 数理学院, 陕西 渭南 714000)

摘 要: TiAl-Nb 基合金具有优异的综合性能, 在先进飞行器及武器等耐高温部件中有巨大的应用潜力, 但其高温抗氧化性能无法满足实际使用需求。综述了 TiAl-Nb 基合金高温抗氧化防护方面的研究进展, 包括 TiAl-Nb 基合金的多元合金化、表面合金化、抗氧化涂层及其抗氧化机理, 通过分析不同氧化防护措施的特性, 展望了 TiAl-Nb 基合金高温抗氧化防护的发展趋势。国内外研究结果显示, 通过多元合金化方法改善合金组织, 并在氧化过程中促进形成保护性 Al_2O_3 而抑制形成 TiO_2 , 是提高 TiAl-Nb 基合金高温抗氧化性能的有效手段。利用表面合金化对合金表面的显微组织和成分进行改善, 氧化时促进抗氧化性能优良的 Al_2O_3 或 SiO_2 保护膜形成, 显著提高了 TiAl-Nb 基合金的抗氧化性能。但高温下合金化层与基体之间的 Al、Si、Ti 等元素的互扩散会加剧合金化层的退化, 进行表面多元合金化, 特别是添加微量活性元素, 对促进保护性氧化膜的形成及抑制互扩散有良好效果。通过制备表面抗氧化涂层, 在氧化时生成保护性氧化膜, 阻碍 O 的内扩散, 能够起到良好的高温抗氧化作用, 但需要解决涂层/基体合金的结合力较差和反应扩散等问题, 制备复合涂层或扩散阻挡层是解决上述问题的有效途径。

关键词: TiAl-Nb 基合金; 合金化; 表面合金化; 高温抗氧化涂层; 抗氧化机理

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)03-0224-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.03.036

High-temperature Antioxidation of TiAl-Nb Based Alloys

JIA Ping-ping

(School of Mathematics and Physics, Weinan Normal University, Weinan 714000, China)

ABSTRACT: TiAl-Nb based alloys have great application potential in high temperature components of advanced aircrafts and weapons due to excellent overall performance. However, high-temperature oxidation resistance of these alloys could not meet requirements of actual service. Research progress on high-temperature antioxidation protection of TiAl-Nb based alloys was reviewed, covering multi-alloying, surface alloying, oxidation resistant coatings and high-temperature antioxidation mechanisms. Meanwhile, characteristics of different oxidation protection measures were analyzed, and development trend of high-temperature antioxidation protection of TiAl-Nb based alloys were prospected. Domestic and foreign studies showed that multi-alloying was an effective way to promote the high-temperature oxidation resistance of TiAl-Nb based alloys by improving microstructures and/or promoting formation of protective Al_2O_3 scale while suppressing formation of TiO_2 during oxidation. Surface alloying could significantly promote oxidation resistance of TiAl-Nb based alloys by improving microstructures and

收稿日期: 2017-09-26; 修订日期: 2017-10-27

Received: 2017-09-26; Revised: 2017-10-27

基金项目: 陕西省军民融合基金研究项目 (16JMR04); 渭南师范学院重点科研项目 (17YKF05)

Fund: Supported by the Shaanxi Military and Civilian Integration Project (16JMR04) and the Key Research Project of Weinan Normal University (17YKF05)

作者简介: 贾平平 (1980—), 男, 硕士, 讲师, 从事轻合金先进制备技术及表面防护研究。

Biography: JIA Ping-ping (1980—), Male, Master, Lecturer, Research focus: advanced preparation and surface protection technologies of light alloys.

constituents of alloy surface, and promoting formation of Al_2O_3 or SiO_2 protective films during oxidation. However, inter-diffusion of Al, Si and Ti etc. between alloying layer and the substrates would exacerbate degradation of the alloying layer. Surface multi-alloying especially addition of minor reactive elements had good effects on promoting formation of protective oxide films and suppressing inter-diffusion. Preparing oxidation resistant coatings which formed protective oxide film and suppressed internal diffusion of O during oxidation was also an effective way to achieve excellent high-temperature oxidation resistance of the alloys. However, poor bonding strength and reaction-diffusion between the coatings and substrates should be solved carefully, and preparing composite coatings or diffusion impervious layers is proved to be effective in resolving above problems.

KEY WORDS: TiAl-Nb based alloy; alloying; surface alloying; high-temperature oxidation resistant coatings; antioxidation mechanisms

TiAl-Nb 基合金较普通 TiAl 合金具有更优异的高温抗氧化性能、高温强度和抗蠕变性能,同时兼具 TiAl 合金低密度、晶体结构简单及显微组织易于控制等优点。随着该系列合金制备和加工技术的日趋成熟,其在大型飞机、先进作战飞机及地面燃气轮机等耐高温部件中的实际应用也被逐渐提上日程^[1-4]。

但 TiAl-Nb 基合金的高温抗氧化性能无法满足实际使用需求,该系列合金的理想使用温度需达 1000 °C 甚至更高,并且服役环境异常苛刻,但其实际抗氧化性能在温度高于 900 °C 后会迅速变差^[5-7]。进行多元合金化及表面处理,如表面合金化和制备表面抗氧化涂层,是进一步提高 TiAl-Nb 基合金高温抗氧化性能的有效手段。对此,国内外的科研工作者进行了大量研究,并取得了卓有成效的进展。本文将综述近年来 TiAl-Nb 基合金多元合金化、表面抗氧化涂层及其抗氧化机理方面的研究进展,为今后的相关研究提供参考。

1 多元合金化和微合金化

多元合金化是改善合金高温抗氧化性能的有效途径。由于 TiO_2 和 Al_2O_3 的标准生成吉布斯自由能(如图 1 所示,采用 Chemistry 6.1 计算获得)非常接近,导致 TiAl 合金的氧化产物主要由 TiO_2 和 Al_2O_3 混合组成,而 TiO_2 疏松多孔的结构特征削弱了其高温防护效果^[8]。因此添加合金化元素来促进氧化过程中形成 Al_2O_3 并抑制形成 TiO_2 , 成为提高 TiAl-Nb 基合金高温抗氧化性能的重要手段,在此基础上改善氧化膜的粘附性能能够进一步提高其抗氧化性能^[9-11]。常用的多元合金化元素主要有 Mo^[12-13]、W^[12,14]、Si^[15-16]、Cr^[17]、Ta^[18]以及微量的活性元素(如 Zr^[19]、Y^[20-22])等,添加上述元素对 TiAl-Nb 基合金高温抗氧化性能的作用及作用机制如表 1 所示。可见,所添加的合金化元素均具有促进形成 Al_2O_3 氧化膜的作用,并且微量的稀土元素(如 Zr、Y 等)还具有改善

氧化膜粘附性的效果。因此,少量多元合金化成为目前提高 TiAl-Nb 基合金抗氧化性能的趋势。如北京科技大学发展的 Ti-(42~45)Al-(0~4)(Cr,Mn,V)-(5~10)(Nb,Ta,Mo)-(0~1)(W,Si,C,B)合金系表现出了优异的高温抗氧化性能,能够在 900 °C 空气中长期使用^[14]。但目前关于多种合金化元素对提高 TiAl-Nb 基合金抗氧化性能的协同作用机理方面的研究还比较少。

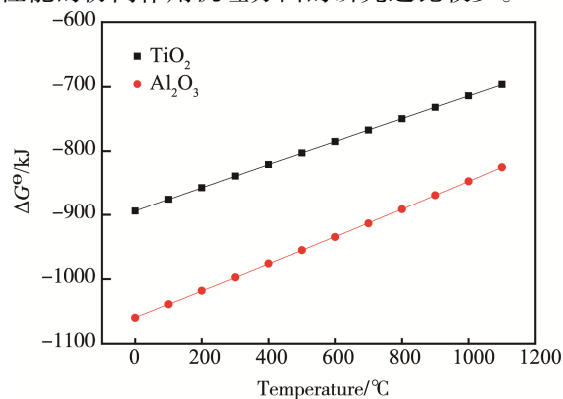


图 1 不同温度下 TiO_2 和 Al_2O_3 标准形成吉布斯自由能
Fig.1 Calculated Gibbs free energy for formation of 1mol TiO_2 and Al_2O_3 at different temperature (calculated by using software Chemistry 6.1)

虽然经过多元合金化后, TiAl-Nb 基合金的高温抗氧化性能有明显提高,但为改善高温抗氧化性能而进行的合金化往往会对合金的其他性能(如综合力学性能)带来不利影响。例如, TiAl 合金中的 Si 含量超过 3%后会明显增加合金的脆性^[16];添加高含量的 Cr ($\geq 7\%$) 会在合金中形成脆性的 Laves 相,对合金的韧性有明显削弱,而 Cr 的添加量低于 4%时又无法起到改善高温抗氧化性能的效果^[17]。因此,采用单纯多元合金化方法来改善合金的高温抗氧化性能存在局限性,进行表面处理(如表面合金化和制备表面涂层)是改善 TiAl-Nb 基合金高温抗氧化性能有效且必要的手段,该方法的突出优势在于能够大幅提高合金的高温抗氧化性能,而不会明显损害合金的综合力学性能。

表 1 合金化元素对 TiAl-Nb 基合金抗氧化性能的作用^[12-22]
Tab.1 Effects of alloying elements on oxidation resistance of TiAl-Nb based alloy^[12-22]

| 合金化元素 | 对TiAl-Nb基合金高温抗氧化性能的改善作用 |
|-------|---|
| Mo、W | 降低合金中O的溶解度，抑制合金的内氧化；降低Ti的扩散速率，抑制TiO ₂ 生长并促进Al ₂ O ₃ 膜的形成 ^[12] ；与Nb协同形成连续致密且与基体结合良好的氧化膜 ^[13-14] 。 |
| Si | 形成SiO ₂ 阻挡层，阻碍O的内扩散，降低氧化速率；提高Al的扩散系数，促进保护性Al ₂ O ₃ 氧化膜的形成，但Si的有益效果会随Nb含量的增加而略有降低 ^[15-16] 。 |
| Cr | 较高含量的Cr（≥7%）促进氧化膜次表层Ti(Cr,Al) ₂ Laves相的形成，进而氧化形成具有保护性的Al ₂ O ₃ 膜；较低含量的Cr（≤4%）会促进非保护性TiO ₂ 层的形成，对合金的抗氧化性不利 ^[17] 。 |
| Ta | 增加氧化膜的粘附性，促进氧化膜/基体界面形成连续的Ti-N化合物阻挡层，抑制合金的内氧化 ^[18] 。 |
| Zr | 细化合金的组织结构；氧化时促进Al ₂ O ₃ 晶粒的形核；与Nb协同作用，抑制O在氧化膜中的扩散；在氧化膜/基体间形成“Peg”效应，增加氧化膜的粘附性 ^[19] 。 |
| Y | 优先与合金中的O反应形成Y ₂ O ₃ ，减少合金中的O浓度，净化和细化合金/氧化膜组织；促进形成Al ₂ O ₃ 氧化膜并抑制TiO ₂ 生长；偏聚于氧化膜的晶界和氧化膜/基体界面，抑制O和Ti等元素的扩散；与Nb协同作用，提高氧化膜/基体的粘附性 ^[20-22] 。 |

2 表面处理

2.1 表面合金化

用于 TiAl-Nb 基合金表面的合金化元素有 Al、Si、C、N、Y 以及卤素族元素（如 F、Cl、I 等），常用的表面合金化方法有离子注入^[23-26]、表面扩散渗^[27-39]、表面化学处理^[40]等。

2.1.1 离子注入

北京师范大学李向阳等^[23-25]比较系统地研究了 TiAl 合金表面同时离子注入 Nb+Al、Nb+C 或 Nb+Si 等元素对其高温抗氧化性能的作用，充分利用 Nb 和其他元素的协同作用，获得了比单一注入 Nb 更优的高温抗氧化性能。唐光泽等^[26]研究了离子注入不同剂量的氟对 TiAl-Nb 基合金高温抗氧化性能的影响，发现注入氟离子能够促进合金表面生成 Al₂O₃ 富集区，降低了高温氧化速率。Gurrappa 等^[27]对比研究了表面离子注入 N 对普通 TiAl、TiAlNb 和 TiAlNbMo 合金高温抗氧化性能的作用，发现渗 N 处理对上述 3 种合金的高温抗氧化性能均有明显改善，尤其是对 TiAlNbMo 合金的改善效果最显著。但是离子注入方法普遍存在注入量和注入深度有限（约 0.01~1 μm）、合金化层在高温下容易发生退化等问题，因此长时间的防护效果有限。

2.1.2 扩散渗

扩散渗是 TiAl-Nb 基合金常用的表面合金化方式，可以进行 Al、Si 以及多种元素的复合共渗。

扩散渗 Al 是 TiAl-Nb 基合金比较理想的表面合金化方式，所制备的 TiAl₃ 或 TiAl₂ 层能够在氧化时形成致密的保护性 Al₂O₃ 膜^[28-29]。但 TiAl₃ 或 TiAl₂ 层的脆性很高，容易开裂，并且铝化物层在高温氧化

过程中与基体合金之间存在严重的互扩散，导致合金化层迅速失效。值得一提的是，Nb 能使合金表面的 TiAl₃ 层由 DO₂₂ 脆性相转变为塑性的立方 L1₂ 结构，缓解铝化物层与基体合金之间热膨胀系数差异所导致的内应力，从而在一定程度上避免了裂纹的产生^[28]。降低扩散处理温度也是避免铝化物层产生裂纹的有效方式。Zhang 等^[29]采用先离子沉积 Al 膜再低温扩散（600 ℃）的方法，在 Ti-22Al-26Nb 合金表面制备了渗铝层，有效降低了涂层基体合金之间的应力，避免了裂纹产生，800 ℃空气中恒温 and 循环氧化实验结果表明，所制备的(Ti,Nb)Al₃ 层在高温下，表面迅速形成了保护性的 α-Al₂O₃ 膜，并且在氧化过程中逐渐转变为(Ti,Nb)Al₂，具有优良的高温抗氧化性能。但是，扩散渗 Al 层在高温氧化过程中普遍存在合金化层/基体之间 Al、Ti 等元素的互扩散现象，由于 Ti-Al 合金中的 Al 含量需要超过 50%才能形成连续稳定的 Al₂O₃，因此合金化层/基体之间的元素互扩散会导致渗 Al 层迅速退化而失去保护效果^[30]。

硅化物的硬度高、密度低，在高温下能够形成具有自愈能力的保护性 SiO₂ 膜，是 TiAl 合金常用的表面合金化元素之一^[31]。与渗 Al 涂层相比，渗 Si 层的抗退化能力更优，Ti-Si 二元合金中 Si 含量超过 37.5%就能在氧化时形成稳定的 SiO₂ 保护膜^[32]，即氧化过程中 Si 的扩散消耗对渗 Si 层抗氧化性能的影响较渗 Al 涂层更小。因此近年来有学者^[31]尝试在 TiAl-Nb 基合金表面制备渗硅层，以提高该合金的高温抗氧化性能，并获得了良好的效果。实验结果表明，不同扩散渗条件下，TiAl-Nb 基合金和普通 TiAl 合金表面形成的渗硅层具有相似的组织结构，但 TiAl-Nb 基合金表面渗硅层的高温抗氧化性能明显更优：经 1000 ℃氧化 500 h 后，TiAl-Nb 基合金表面渗硅层的增重较 TiAl 合金表面渗硅层低约 2 个数量级，如图 2 所示。

上述结果说明 Nb 对渗硅层的高温抗氧化性能有显著的改善作用,但其作用机制尚需进一步明确。值得注意的是,单一的硅化物也存在脆性较高、易开裂和剥落等问题^[33]。因此在渗 Si 层中添加其他元素进行改性成为近年来的研究热点^[34-39]。西北工业大学李涌泉等采用扩散共渗方法在 TiAl-Nb 基合金表面制备了 Y 改性^[34-35]和 Al-Y 协同改性^[36-37]的渗硅层,比较系统地研究了渗层的组织结构和高温抗氧化性能,取得了良好进展:添加微量 Y 能够显著细化渗层组织,并在氧化过程中促进保护性氧化膜的形成,氧化后渗层表面形成了由 TiO₂ 外层和 TiO₂+Al₂O₃+SiO₂ 内层组成的致密氧化膜;Al-Y 协同改性渗硅层在 1000 °C 空气中氧化 100 h 后,渗层表面形成了由 TiO₂ 外层和 SiO₂-Al₂O₃ 次外层组成的致密氧化膜,氧化增重约 1.15 mg/cm²,且添加 Y 明显增强了氧化膜的粘附性。但是,目前活性元素改性机制方面的研究主要集中在氧化时形成 Al₂O₃/Cr₂O₃ 的涂层或合金体系,而活性元素对硅化物涂层组织结构和抗氧化性能方面的影响研究还处于宏观性能的影响规律阶段,对于添加活性元素对硅化物涂层晶粒细化、晶粒取向及高温抗氧化性能等的作用机制还没有明确的共识。

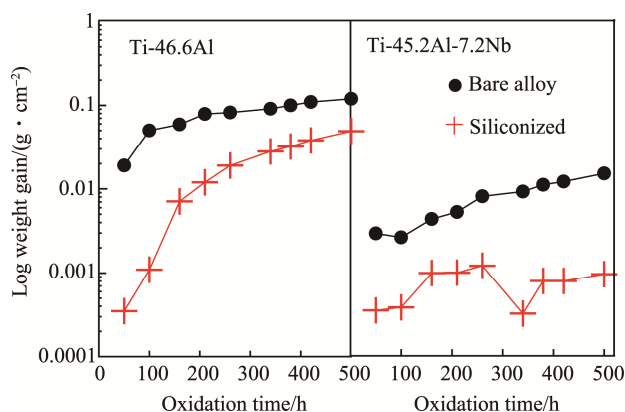


图 2 TiAl 和 TiAl-Nb 基合金及其渗硅层在 1000 °C 空气中的氧化增重^[31]

Fig.2 Oxidation weight increase of Ti-Al and TiAl-Nb based alloys as well as silicide coatings in 1000°C air (for a total time of 500 h)^[31]

表面渗碳也能用于改善 TiAl-Nb 基合金的高温抗氧化性能^[38-40]。Yao 等^[39]在 TiAl-Nb 基合金表面进行了渗碳处理,制备出了厚约 7.4 μm 且由 Ti₂AlC、Ti₃AlC 和 Al₂Nb₃C 混合组成的碳化物层。该碳化物层在 950 °C 空气中对基体合金的保护效果优良,主要归因于:Ti 与 C 的强烈结合作用抑制了氧化过程中 TiO₂ 的形成,且渗层中 Nb 的掺杂提高了 Al 的活性,促进了保护性 Al₂O₃ 膜的形成;渗碳层自身有效阻挡了 O、N 向内扩散,抑制了氧化和 N 效应。但是,表面渗碳也存在渗碳层厚度较薄、高温氧化过程中碳内扩散严重等问题。

2.1.3 表面化学处理

表面化学处理(如磷化或硫化)也能改善 TiAl-Nb 合金的高温抗氧化性能。Izumi 等^[40]系统地研究了 TiAl-2%X (2%为摩尔分数, X 为 V、Fe、Co、Cu、Nb、Mo、Ag、W、Si、Mn、Ni、Ge、Y、Zr、La 和 Ta) 合金表面硫化处理后的氧化行为,发现合金在硫化后表现出了非常优异的高温抗氧化性能,无论是在氧化初期,还是长时间氧化后,其表面氧化膜均未发生剥落,而未硫化合金出现了明显的氧化膜剥落。

2.2 表面抗氧化涂层

近年来,许多传统的高温抗氧化涂层体系,如 M-CrAlY (M 代表 Ni、Co、NiCo) 涂层、TiAl 基涂层、陶瓷涂层等,逐渐用于 TiAl-Nb 基合金,并取得了良好效果,一些新工艺和新型复合涂层体系的研究也在有序开展。

2.2.1 M-CrAlY 涂层

M-CrAlY 涂层体系(M 代表 Ni、Co 和 NiCo 等)开发于 20 世纪 70 年代,主要用于 Ni 基高温合金的抗氧化防护或热障涂层体系中基体与陶瓷涂层间的粘结,具有优异的抗氧化和热腐蚀性能。但在高温氧化过程中,该系列涂层与 TiAl-Nb 基合金之间普遍存在反应扩散行为,会导致涂层迅速退化和失效^[41]。Wang 等^[42]研究了 Al₂O₃/Al 扩散阻挡层对 TiAl-Nb 基合金表面 NiCoCrAlY 涂层高温抗氧化性能的影响,发现: NiCoCrAlY 涂层虽然能够明显提高 Ti-22Al-26Nb 合金在 800 °C 时的抗氧化性能,但基体合金/涂层在高温下产生了严重的 Ti、Al 等元素互扩散,导致涂层迅速退化;制备 Al₂O₃/Al 扩散阻挡层后,表面形成了较薄、与基体结合紧密的保护性 α-Al₂O₃ 氧化膜,其抗氧化性能获得明显改善。

2.2.2 TiAl 基涂层

TiAl 基涂层包括 TiAl₃、TiAl₂、Al-Si 及 Al-Ni 等,制备方式有扩散渗、表面化学处理及表面喷涂等。表面喷涂是比较经济且方便的表面涂层制备工艺。Cizek 等^[43]通过低压冷喷涂方法在 Ti-46Al-7Nb 合金表面制备了富 Al 的 TiAl₃ 涂层,发现该涂层的高温抗氧化性能优异,在 950 °C 空气中氧化 500 h 后的增重只有约 1.37 mg/cm²,而未制备涂层的合金在 900 °C 氧化 50 h 后的增重已达 1.21 mg/cm²。郭明虎等^[44]采用爆炸喷涂技术在 Ti-22Al-26Nb 合金表面制备了 Ni-Al 涂层,该涂层经退火处理后与基体合金结合紧密,主要由 β-NiAl 和少量 Al₃Ti、Al₃Nb 组成;800 °C 空气中恒温氧化结果表明,涂层表面形成了致密的 α-Al₂O₃ 氧化膜,使合金的氧化动力学曲线由线性转变为抛物线规律,抗氧化性能得到明显提高。与扩散方法制备的涂层相比,表面喷涂能够方便地制备出较

厚的表面防护涂层,但涂层/基体合金的结合强度有待进一步提高。

2.2.3 陶瓷涂层

陶瓷体系涂层主要包括 Al_2O_3 涂层、搪瓷涂层和 ZrO_2 热障涂层等,此类涂层的优点是具有较高的热稳定性和较好的涂层/基体结合力,因此被大量应用于高温合金的表面抗氧化防护^[45]。Malecka 等^[46]采用磁控溅射技术在 TiAl-Nb 基合金表面制备了 Al_2O_3 涂层,900 °C 和 950 °C 空气中的氧化实验结果表明,所制备的涂层在氧化时能够抑制 O 向内扩散并促进 Al 的选择性氧化,提高了合金的高温抗氧化性能,但是该涂层在氧化 24 h 后局部发生了氧化膜破碎和剥落。Wang 等^[47-48]采用微弧氧化方法在 TiAl-Nb 基合金表面制备了由 Al_2TiO_5 、 R-TiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Nb_2O_5 混合组成的陶瓷涂层,该涂层在 800 °C 空气中氧化 100 h 后,表面形成了富 Al/富 Nb 氧化物交替组成的氧化产物层,能够为基体合金提供优良的抗氧化防护。

熊玉明等^[49-50]对比研究了 TiAl-Nb 基合金表面 NiCrAlY、TiAlCr 及搪瓷涂层在 800 °C 和 900 °C 时的抗氧化性能,发现上述 3 种涂层虽然都在一定程度上提高了基体合金的高温抗氧化性能,但涂层/基体合金之间均出现了不同程度的反应和互扩散: NiCrAlY 涂层氧化时,涂层/基体界面存在严重的 Ti、Al、Nb、Ni(Co)和 Cr 等元素的互扩散,导致界面间产生大量的 Kirkendall 孔洞并形成脆性的金属间化合物层,严重削弱了涂层的长时间抗高温氧化性能; TiAlCr 涂层表面形成了连续保护性的 Al_2O_3 ,抗氧化性能相对较好,但在涂层/基体合金界面处形成了 Nb 和 Cr 的互扩散带,对涂层寿命及基体合金的力学性能会产生不利影响;搪瓷在氧化过程中与基体合金之间形成了一定厚度的反应层,导致涂层/合金界面的结合力下降。可见,无论是 NiCrAlY、TiAlCr,还是搪瓷涂层自身,均存在缺陷,在 TiAl-Nb 基合金上还未实现真正的应用。

2.2.4 复合涂层

为解决传统抗氧化涂层所存在的涂层/基体合金结合强度不高、互扩散严重及热膨胀系数不匹配等问题,科研工作者采用复杂工艺制备出了一些新型复合涂层,获得了更优的高温抗氧化性能。Yao 等^[51]采用新型循环超声喷雾热解法,在 TiAl-Nb 合金表面制备了具有多层循环结构 ($(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3)/\text{YSZ}\times 3\text{-TiAl}$) 的复合涂层。该复合涂层在 1000 °C 空气中循环氧化 200 h 后依旧保持完整,无明显的开裂和剥落。这归因于其合理的成分分布和独特的组织结构:经超声喷雾热解后,制备的复合涂层组织致密且涂层各层之间、涂层/基体合金之间具有优良的界面结合强度;氧化后

涂层表面形成了致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 氧化膜,有效抑制了 O 向内扩散;YSZ 与 TiAl-Nb 基合金的热膨胀系数差异较小,有效降低了循环氧化过程中的热应力;涂层的复合结构特征有效抑制了其内部裂纹的扩展,赋予了涂层较高的断裂韧性。

3 展望

目前关于 TiAl-Nb 基合金表面涂层/氧化膜的形成和生长机制、基体/涂层界面反应特征、合金化元素对合金/涂层组织和抗氧化性能的作用机理等方面的报道较少。同时,受制备技术或涂层自身性能的限制,目前采取的防护手段普遍存在或严重影响基体合金的组织 and 力学性能,或长期氧化后产生退化,或与基体结合力差,或制备工艺复杂、成本高昂等缺陷,因此还未见哪种涂层在 TiAl-Nb 基合金上实现真正的应用^[52]。未来在 TiAl-Nb 基合金抗氧化防护研究领域在以下几个方面值得关注:

- 1) 深入分析合金化元素,特别是多种合金元素,对 TiAl-Nb 基合金高温抗氧化性能的协同作用机制。
- 2) 优化表面处理技术,获得更加致密、稳定的保护层,如制备多元共渗涂层、扩散阻挡层、复合防护涂层等。
- 3) 深入研究防护涂层氧化过程中涂层、基体/涂层界面区域元素的扩散行为和反应机制,研究不同元素,特别是 Nb 及活性元素(如 Zr、Y),对氧化膜生长、退化的作用和机理。
- 4) 在控制成本和简化工艺的基础上,降低防护工艺对基体合金组织结构和综合性能的影响,为防护措施的工程化应用奠定基础。

参考文献:

- [1] KIM S W, HONG J K, NA Y S, et al. Development of TiAl Alloys with Excellent Mechanical Properties and Oxidation Resistance[J]. Mater Design, 2014, 54(2): 814-819.
- [2] LIN J P, ZHAO L L, LI G Y, et al. Effect of Nb on Oxidation Behavior of High Nb Containing TiAl Alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(2): 131-136.
- [3] TIAN S G, WANG Q, YU H C, et al. Microstructure and Creep Behaviors of a High Nb-TiAl Intermetallic Compound Based Alloy[J]. Mat Sci Eng A, 2014, 614(22): 338-346.
- [4] WU Z, HU R, ZHANG T B, et al. Microstructure Determined Fracture Behavior of a High Nb Containing TiAl Alloy[J]. Mat Sci Eng A, 2016, 666(1): 297-304.
- [5] 陈国良, 张卫军, 孙祖庆, 等. 铌钛铝系金属间化合物耐热高温材料: 中国, ZL91111952.3[P]. 1993-03-10. CHEN Guo-liang, ZHANG Wei-jun, SUN Zu-qing, et

- al. Nb-Ti-Al Intermetallics for High Temperature Use: China, ZL91111952.3[P]. 1993-03-10.
- [6] PFLUMM R, FRIEDLE S, SCHÜTZE M. Oxidation Protection of γ -TiAl-based Alloys (A Review)[J]. Intermetallics, 2015, 56(1): 1-14.
- [7] 刘杰, 薛祥义, 杨劫人. 全片层组织 TiAl-Nb 合金的高温氧化行为及氧化层结构表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(7): 1942-1947.
LIU Jie, XUE Xiang-yi, YANG Jie-ren. Oxidation Behavior and Oxide Scale Characteristics of TiAl-Nb Alloy with Full Lamellar Microstructure at High Temperature[J]. Rare Metal Mat Eng, 2015, 44(7): 1942-1947.
- [8] MUNGOLE M N, BALASUBRAMANIAM R, GHOSH A. Oxidation Behavior of Titanium Aluminides of High Niobium Content[J]. Intermetallics, 2000, 8(7): 717-720.
- [9] BROTZU A, FELLI F, PILONE D. Effect of Alloying Elements on the Behavior of TiAl-based Alloys[J]. Intermetallics, 2014, 54(6): 176-180.
- [10] LU W, CHEN C, HE L, et al. Effect of Niobium on the Oxidation Behavior of TiAl[J]. J Mater Res, 2011, 22(6): 1486-1490.
- [11] 黄旭, 李臻熙, 黄浩. 高推重比航空发动机用新型高温钛合金研究进展 [J]. 中国材料进展, 2011, 31(1): 21-27
HUANG Xu, LI Zhen-xi, HUANG Hao. Recent Development of New High-temperature Titanium Alloys for High Thrust-weight Ratio Aero-engines[J]. Mater China, 2011, 31(1): 21-27.
- [12] SHIDA Y, ANADA H. Role of W, Mo, Nb and Si on Oxidation of TiAl in Air at High Temperatures[J]. Mater Trans, 1994, 35(9): 623-631.
- [13] ZHANG T B, DING H, DENG Z H, et al. Synergistic Effect of Nb and Mo on High Temperature Oxidation Behavior of TiAl-based Alloys[J]. Rare Metal Mat Eng, 2012, 41(1): 33-37.
- [14] LU W, CHEN C L, HE L L, et al. (S)TEM Study of Different Stages of Ti-45Al-8Nb-0.2W-0.2B-0.02Y Alloy Oxidation at 900 °C[J]. Corros Sci, 2008, 50(4): 978-988.
- [15] DONG L M, CUI Y, YANG R, et al. Effects of Element Si on Oxidation Resistance of TiAl Alloys[J]. Acta Metal Sin-engl, 2004, 40(4): 383-387.
- [16] YANG L, CHAI L H, WANG Y L, et al. Precipitates in High-Nb TiAl Alloyed with Si[J]. Mater Lett, 2015, 154: 8-11.
- [17] PILONE D, FELLI F, BROTZU A. High Temperature Oxidation Behavior of TiAl-Cr-Nb-Mo Alloys[J]. Intermetallics, 2013, 43: 131-137.
- [18] MITORAJ M, GOLDSLEWSKA E M. Oxidation of Ti-46Al-8Ta in Air at 700 °C and 800 °C Under Thermal Cycling Conditions [J]. Intermetallics, 2013, 34: 112-121.
- [19] HUANG Z W. Thermal Stability of Ti-44Al-4Nb-4Zr-0.2Si-1B Alloy[J]. Intermetallics, 2013, 42(11): 170-179.
- [20] ZHAO L L, LI G Y, ZHANG L Q, et al. Influence of Y Addition on the Long Time Oxidation Behaviors of High Nb Containing TiAl Alloys at 900 °C[J]. Intermetallics, 2010, 18(8): 1586-1596.
- [21] 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(SI): 6-13.
- [22] DING X F, LIN J P, ZHANG L Q, et al. Effects of Heat Treatment on Microstructure of Directionally Solidified Ti-45Al-8Nb-(W,B,Y) Alloy[J]. T Nonferr Metal Soc, 2011, 21(1): 26-31.
- [23] LI X Y, TANIGUCHI S, ZHU Y C, et al. Oxidation Behavior of TiAl Protected by Al and Nb Combined Ion Implantation at High Temperature[J]. Nucl Instrum Meth B, 2002, 187(2): 207-214.
- [24] LI X Y, TANIGUCHI S, ZHU Y C, et al. Effects of C, Nb and C+Nb Combined Ion Implantation on the Oxidation Resistance of γ -TiAl Based Alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 316(1/2): 224-230.
- [25] LI X Y, TANIGUCHI S, ZHU Y C, et al. Oxidation Behavior of TiAl Protected by Si+Nb Combined Ion Implantation[J]. Intermetallics, 2001, 9(5): 443-449.
- [26] 唐光泽, 孙科文. 氟离子注入对 TiAlNb 合金高温氧化性能的影响[J]. 金属热处理. 2009, 34(7): 13-15.
TANG Guang-ze, SUN Ke-wen. Effects of Fluorine Ions Implantation on High-temperature Oxidation Resistance of TiAlNb Alloy[J]. Heat Treat Met, 2009, 34(7): 13-15.
- [27] GURRAPP A I, MANOVA D, GERLACH J W, et al. Influence of Nitrogen Implantation on the High Temperature Oxidation of Titanium-base Alloys[J]. Surf Coat Tech, 2006, 201(6): 3536-3546.
- [28] ZHOU C G, XU H B, GONG S K, et al. A Study of Aluminide Coatings on TiAl Alloys by the Pack Cementation Method [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 341(1/2): 169-173.
- [29] ZHANG K, WANG Q M, SUN C, et al. Preparation and Oxidation Resistance of a Crack-free Al Diffusion Coating on Ti22Al26Nb[J]. Corros Sci, 2007, 49(9): 3598-3609.
- [30] BECKER S, RAHMEL A, SCHORR M, et al. Mechanism of Isothermal Oxidation of the Intel-metallic TiAl and of TiAl Alloys[J]. Oxid Met, 1992, 38(5): 425-464.
- [31] POPELA T, VOJTĚCH D, VOGT J B, et al. Department. Structural, Mechanical and Oxidation Characteristics of Siliconized Ti-Al-X (X=Nb, Ta) Alloys [J]. Appl Surf Sci, 2014, 307: 579588.
- [32] ABBA A, GALERIE A, CAILLET M. High-temperature Oxidation of Titanium Silicide Coatings on Titanium[J]. Oxid Met, 1982, 17(1): 43-54.
- [33] COCKERAM B V, RAPP R A. Oxidation-resistant Boron-and Germanium-doped Silicide Coatings for Refractory Metals at High Temperature[J]. Mater Sci

- Eng A, 1995, 192: 980-986.
- [34] LI Y Q, XIE F Q, WU X Q. Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Si-Y Co-deposition Coatings Prepared on a TiAl Alloy by Pack Cementation Process[J]. T Nonferr Metal Soc, 2015, 25 (3): 803-810.
- [35] 李涌泉, 杜晓娟, 蒋亮, 等. 活性元素 Y 对高 Nb-TiAl 合金表面硅化物渗层组织的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 28-33.
- LI Yong-quan, DU Xiao-juan, JIANG Liang, et al. Effects of Active Element Y on Formation of Silicide Co-deposition Coatings on High Nb-TiAl Alloy[J]. Surf Technol, 2016, 45(10): 28-33.
- [36] 李涌泉, 谢发勤, 吴向清, 等. TiAl 合金表面 Si-Al-Y 共渗层的组织及高温抗氧化性能[J]. 无机材料学报, 2013, 12(28): 1369-1375.
- LI Yong-quan, XIE Fa-qin, WU Xiang-qing, et al. Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Si-Al-Y Co-deposition Coatings Prepared on TiAl Alloy by Pack Cementation Process[J]. J Inorg Mater, 2013, 12(28): 1369-1375.
- [37] 李涌泉, 谢发勤, 吴向清, 等. 温度对 TiAl 合金表面 Si-Al-Y 共渗层组织结构的影响[J]. 材料工程, 2014 (6): 22-27.
- LI Yong-quan, XIE Fa-qin, WU Xiang-qing, et al. Effects of Temperature on Microstructures of Si-Al-Y Co-deposition Coatings on TiAl Alloy[J]. J Mater Eng, 2014(6): 22-27.
- [38] 贺跃辉, 黄伯云, 曲造辉, 等. 渗碳处理提高 TiAl 基合金高温抗氧化性[J]. 材料研究学报, 2009, 10(6): 603-607.
- HE Yue-hui, HUANG Bo-yun, QU Zao-hui, et al. Improve the High Temperature Oxidation Resistance of TiAl-based Alloys by Carburizing Treatment[J]. Chin J Mater Res, 2009, 10(6): 603-607.
- [39] YAO T, LIU Y, LIU B, et al. Influence of Carburization on Oxidation Behavior of High Nb Contained TiAl Alloy[J]. Surf Coat Tech, 2015, 277(15): 210-215.
- [40] IZUM T, YOSHIOKA T, HAYASHI S, et al. Oxidation Behavior of Sulfidation Processed TiAl-2at.% X (X=V, Fe, Co, Cu, Nb, Mo, Ag and W) Alloys at 1173 K in Air[J]. Intermetallics, 2001, 9(7): 547-558.
- [41] KIM D J, SEO D Y, HUANG X, et al. Cyclic Oxidation Behavior of a Beta Gamma Powder Metallurgy TiAl-4Nb-3Mn Alloy Coated with a NiCrAlY Coating[J]. Surf Coat Tech, 2012, 206(13): 3048-3054.
- [42] WANG Q M, ZHANG K, GONG J, et al. NiCoCrAlY Coatings with and without an Al₂O₃/Al Interlayer on an Orthorhombic Ti₂AlNb-based Alloy: Oxidation and Interdiffusion Behaviors[J]. Acta Mater, 2007, 55(4): 1427-1439.
- [43] CIZEK J, MAN O, ROUPCOVA P, et al. Oxidation Performance of Cold Spray Ti-Al Barrier Coated γ -TiAl Intermetallic Substrates[J]. Surf Coat Tech, 2015, 268: 85-89.
- [44] 郭明虎, 王启民, 柯培玲, 等. Ni-Al 涂层对 Ti-22Al-26Nb 合金抗氧化性能的影响[J]. 金属学报, 2005, 41(3): 312-316.
- GUO Ming-hu, WANG Qi-min, KE Pei-ling, et al. Effect of Ni-Al Coating on High Temperature Oxidation Behaviors of Ti-22Al-26Nb Alloy[J]. Acta Metall Sin, 2005, 41(3): 312-316.
- [45] ZHANG X J, LI Q, ZHAO S Y, et al. Improvement in the Oxidation Resistance of a γ -TiAl-based Alloy by Sol-Gel Derived Al₂O₃ Film[J]. Appl Surf Sci, 2008, 255(5): 1860-1864.
- [46] MALECKA J. Effect of an Al₂O₃ Coating on the Oxidation Process of a γ -TiAl Phase Based Alloy[J]. Corros Sci, 2012, 63: 287-292.
- [47] WANG Y H, LIU Z G, OUYANG J H, et al. Preparation and High Temperature Oxidation Resistance of Microarc Oxidation Ceramic Coatings Formed on Ti₂AlNb Alloy[J]. Appl Surf Sci, 2012, 258(22): 8946-8952.
- [48] WANG Y H, LIU Z G, OUYANG J H, et al. Influence of Electrolyte Compositions on Structure and High-temperature Oxidation Resistance of Microarc Oxidation Coatings Formed on Ti₂AlNb Alloy[J]. J Alloy Compd, 2015, 647(25): 431-437.
- [49] 熊玉明, 朱圣龙, 王福会. 带涂层的 TiAlNb 合金高温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(2): 213-216.
- XIONG Yu-ming, ZHU Sheng-long, WANG Fu-hui. Oxidation Behaviors of TiAlNb with Coatings at 800 °C and 900 °C Respectively[J]. Rare Metal Mat Eng, 2006, 35(2): 213-216.
- [50] XIONG Y M, ZHU S L, WANG F H. The Oxidation Behavior of TiAlNb Intermetallics with Coatings at 800 °C[J]. Surf Coat Tech, 2005, 197(2-3): 322-326.
- [51] YAO J, HE Y, WANG D, et al. High-temperature Oxidation Resistance of (Al₂O₃-Y₂O₃)/(Y₂O₃-stabilized ZrO₂) Laminated Coating on 8Nb-TiAl Alloy Prepared by a Novel Spray Pyrolysis [J]. Corros Sci, 2014, 80: 19-27.
- [52] 林均品, 张来启, 宋西平, 等. 轻质 γ -TiAl 金属间化合物的研究进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(2): 1-8.
- LIN Jun-ping, ZHANG Lai-qi, SONG Xi-ping, et al. Status of Research and Development of Light-weight γ -TiAl Intermetallic Based Compounds [J]. Mater China, 2010, 29(2): 1-8.