

# 合金元素复合化对 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金高温抗氧化性能影响

Effect of compound alloying on high  
temperature oxidation resistance  
property of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy

张明达\*, 刘英飒, 郑 真, 曹京霞, 黄 旭  
(中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)  
ZHANG Mingda\*, LIU Yingsa, ZHENG Zhen,  
CAO Jingxia, HUANG Xu  
(AECC Beijing Institute of Aeronautical  
Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:**  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金具有良好的工艺性能、综合力学性能和较低的密度等性能优势, 是新型航空发动机的重要选材之一。为拓宽  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的应用范围, 需对传统  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金进行合金成分优化和工艺组织调控以进一步增强其高温抗氧化性能。本研究在传统 Ti-Al-Nb 三元合金体系基础上, 综合设计 Mo, Zr, W 等合金复合化的方法提高  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的抗氧化能力, 通过对新型  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金在 750 °C 和 850 °C 的氧化增重行为分析、氧化层特征结构分析、表面氧化物种类和合金成分过渡分布分析等, 发现 Mo 合金元素引起  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金在 750 °C 上升至 850 °C 时抗氧化性能的明显下降, Zr 合金元素则始终保持着  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金良好的高温抗氧化能力; 更为深入的截面试样 SEM 表征可将氧化层结构细分为氧化物层、富氧扩散层和组织演变层, Zr 和 W 合金元素对 850 °C 高温氧化过程中不同氧化层结构具有协同抑制作用, 因此提出通过 Zr 和 W 合金元素复合的方法作为新型  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金抗氧化合金成分优化方向。

**关键词:**  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金; 高温氧化; 氧化层; 复合作用

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000458

**中图分类号:** TG146.2<sup>+</sup>3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2022)01-0093-08

**Abstract:** As one of the important materials for new generation aeroengines,  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy has many good properties, including good processability, great comprehensive mechanical properties and low density. In order to widen the application field of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy, the optimization of alloy composition and the control of process and microstructure need to be carried out to further enhance the oxidation resistance property of traditional  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy. In this study, the compound method of Mo, Zr, W alloys on traditional Ti-Al-Nb alloy was designed to improve the oxidation resistance property of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy. The oxidation mass gain behaviour, the oxide layer structure, surface oxides and the alloy composition distribution of these  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloys during the high temperature oxidation process at 750 °C and 850 °C were analyzed and compared. It is found that the oxidation resistance of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy with Mo alloying element decreases obviously when temperature increases from 750 °C to 850 °C, while the oxidation resistance of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy with Zr alloying element still keeps excellent; the oxide scale microstructure of these  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloys is made up of oxidation layer, oxygen enrich layer and interstitial affected layer according to the SEM morphology analysis of these cross-sections samples. It is believed that Zr and W alloying elements have the coordination repression effects on the formation of different oxide layers during the oxidation process at 850 °C. Therefore, the kind of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy with both Zr and W alloying elements was recommended as the promising anti-oxidation  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy.

**Key words:**  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy; high temperature oxidation; oxidation layer; combined effect

Ti<sub>2</sub>AlNb 合金是在 Ti<sub>3</sub>Al 合金研究的基础上发展起来的一类 Ti-Al-Nb 基金属间化合物。1988 年, Banerjee 等在对 Ti-25Al-12.5Nb 合金进行 β 相区淬火+时效处理时发现具有正交结构的 Orthorhombic 相(O 相),通过对 O 相形成和演变规律及其对力学性能影响的系统研究,发现含有 O 相的中等 Nb 含量(α<sub>2</sub>+O+B2)三相 Ti<sub>3</sub>Al 合金以及高 Nb 含量的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金具有良好的综合力学性能。Ti<sub>2</sub>AlNb 合金密度约为 5.0~5.5 g/cm<sup>3</sup>,长时使用温度可达 650~700 ℃,由于其所具有的良好工艺性能、高屈服强度和高温蠕变抗力等特点,是目前新型航空发动机的优选高温结构材料之一。Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的应用将对减轻航空飞行器质量、提高燃油效率并提高安全服役性能产生明显作用。

现阶段关于 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的研究工作主要涉及合金成分设计、微观组织调控、综合力学性能优化和服役条件评估预测等方面,通过包括合金成分优化<sup>[1-5]</sup>、制备工艺设计<sup>[6-8]</sup>、微观组织调控<sup>[9-11]</sup>等方面的系统研究,Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的综合力学性能得到进一步发展和优化。通过对大量 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的综合性能数据分析发现,目前限制 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金广泛应用的主要因素包括其高温抗氧化性能有待优化和高温抗蠕变性能有待进一步提升。已有研究显示,现有 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金中较高的 Nb 含量引起 700 ℃ 以上抗氧化性能存在不足<sup>[12-13]</sup>。因此,在进一步推进含有较高 Nb 含量的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的实际应用的过程中,如何保持合金良好力学性能的同时提升其高温抗氧化性能十分重要。卢斌等<sup>[14]</sup>深入分析了 Si 元素对 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金高温抗氧化性能,认为添加 Si 元素可以增大表面氧化膜 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的致密度,进而提高 O 相合金的抗氧化性能。钱余海等<sup>[15-16]</sup>也得到类似的结论。Dang 等<sup>[17-18]</sup>对比了不同 Nb 和 Zr 含量 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金抗氧化性能,结果显示 Zr 合金元素明显提高 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的抗氧化性能。Ralison 等<sup>[19]</sup>系统研究了 O 相合金在 550~1000 ℃ 范围的氧化行为,从氧化增重、近表面硬度、氧化物结构等角度讨论 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金高温氧化行为规律及其内在机制。已有研究成果中关于 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的抗氧化研究工作更多涉及主要合金体系配合其他少量合金元素的抗氧化性能优化,分别对 Nb,Zr,Si 等合金元素对抗氧化性能影响进行系统评估,目前围绕 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金多元合金化及其对抗氧化性能影响的研究工作相对较少,需要在综合考虑强度、塑性、密度等性能的基础上,开展多元合金化合金元素对抗氧化性能的系统评价研究工作。

本工作结合 Ti<sub>2</sub>AlNb 已有合金成分优化高温抗

氧化性能的研究工作,在 Ti-Al-Nb 合金体系中采用多种合金元素复合的方法,讨论 Zr,Mo 和 W 合金元素的协同作用对 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金氧化行为影响,探索提高抗氧化性能和综合力学性能的新型 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金成分设计和优化方法。

1 实验材料与方法

本工作所用材料在 Ti-(20~22)Al-(20~23)Nb (原子分数/%,下同)合金基础上,设计 0%~2% 范围不同 Mo,Zr,W 含量的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金铸锭,分为中高 Nb 23%和中 Nb 20%两个合金系列,共 13 个成分规格。铸锭通过小规格电子束真空熔炼炉制备,冶炼前准备主要原材料包括海绵钛、海绵锆、含铌合金、含钨合金、含钼合金、纯铝箔等,通过关键合金元素中间合金的添加量控制目标合金成分含量,制备纽扣锭的质量约为 150~200 g,能谱测试实测成分如表 1 所示。显微组织为铸态树枝晶状组织,根据铸锭实际形状,选取组织和成分均匀区域 1/2 半径且 1/2 高度位置线切割 20 mm × 10 mm × 1.5 mm 片状氧化实验试样,进行表面机械打磨处理,表面粗糙度 R<sub>a</sub> 按照 0.63~1.25 μm 控制。氧化实验前进行丙酮超声波清洗去除表面油污和杂质。

表 1 Ti<sub>2</sub>AlNb 材料合金成分能谱测试结果  
Table 1 Composition EDS test results of experimental Ti<sub>2</sub>AlNb alloys

| Sample          | Atom fraction/% |      |      |      |      |     |
|-----------------|-----------------|------|------|------|------|-----|
|                 | Al              | Nb   | Mo   | Zr   | W    | Ti  |
| 1 <sup>#</sup>  | 20.8            | 23.1 | 0.00 | 1.13 | 0.38 | Bal |
| 2 <sup>#</sup>  | 20.6            | 23.6 | 0.70 | 1.18 | 0.52 | Bal |
| 3 <sup>#</sup>  | 21.1            | 23.2 | 0.00 | 1.06 | 0.08 | Bal |
| 4 <sup>#</sup>  | 21.4            | 23.3 | 1.98 | 0.99 | 0.11 | Bal |
| 5 <sup>#</sup>  | 21.2            | 23.5 | 0.13 | 0.08 | 0.11 | Bal |
| 6 <sup>#</sup>  | 21.4            | 23.4 | 0.07 | 0.54 | 0.08 | Bal |
| 7 <sup>#</sup>  | 21.1            | 23.6 | 0.10 | 1.65 | 0.21 | Bal |
| 8 <sup>#</sup>  | 21.2            | 19.8 | 0.00 | 0.00 | 1.18 | Bal |
| 9 <sup>#</sup>  | 21.1            | 20.0 | 0.00 | 0.00 | 2.16 | Bal |
| 10 <sup>#</sup> | 20.9            | 20.0 | 0.00 | 1.35 | 2.07 | Bal |
| 11 <sup>#</sup> | 21.0            | 20.4 | 0.00 | 1.20 | 1.10 | Bal |
| 12 <sup>#</sup> | 21.1            | 20.2 | 0.00 | 1.08 | 0.59 | Bal |
| 13 <sup>#</sup> | 21.0            | 19.8 | 0.00 | 1.07 | 0.23 | Bal |

高温氧化实验使用箱式热处理炉,提前对氧化铝坩埚进行超过氧化实验温度的预热处理使其达到恒重要求,预先称量并记录坩埚和样品的原始质量。对两个批次 13 个成分规格的试片分别进行 750 ℃ 和 850 ℃ 不同时间的氧化实验,分别在氧化累计时间达到

1,4,7,10,20,30,40,50,75 h 和 100 h 时取出并连同坩埚称取总质量,得到氧化增重数据并绘制曲线。氧化实验后的试片制备微观组织剖面试样并进行 Kroll 试剂(2%HF 和 10%HNO<sub>3</sub> 水溶液,体积分数)腐蚀形貌特征,使用光学显微镜(OM)、X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)和能谱(EDAX)等分析氧化层显微结构特征、合金成分分布、氧化物种类等。

2 实验结果

2.1 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金高温氧化增重行为

在 750 ℃ 和 850 ℃ 高温氧化实验过程中,试片表面发生氧化颜色逐步转变现象,出现由初始白亮金属

光泽向淡蓝色、铜褐色、暗灰色逐渐过渡转变过程,少量样品部分表面出现易脱落灰白色粉末状氧化物。850 ℃ 高温氧化比 750 ℃ 更快发生颜色演变过程。图 1 所示为不同 Mo 和 W 合金元素含量试片的氧化增重曲线。氧化增重结果显示,含有少量 W 合金元素时,0.70% 的 Mo 含量可引起 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金氧化增重的少量降低,起到较弱提升抗氧化性作用,如图 1(a) 所示。而对于几乎不含 W 合金元素条件下,1.98% 的 Mo 含量引起 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金在 850 ℃ 氧化增重的急剧增加,显示出高 Mo 含量对抗氧化性能在高温条件下的不利影响,如图 1(b) 所示。横向对比不同 W 含量试片的氧化增重结果,W 表现出较弱的促进氧化行为。

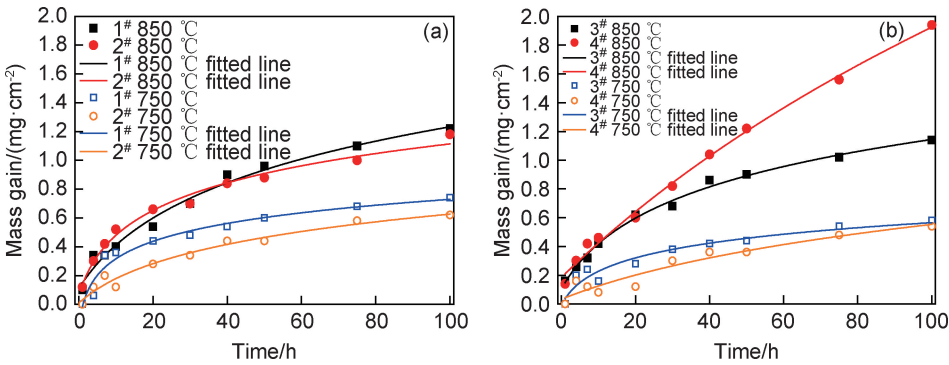


图 1 不同 Mo 和 W 含量 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金 750 ℃ 和 850 ℃ 氧化增重曲线  
(a) 相似 W 含量不同 Mo 含量 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 对比; (b) 几乎不含 W 不同 Mo 含量 3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 对比

Fig. 1 Mass gain vs time curves for isothermal oxidation of Ti<sub>2</sub>AlNb alloy with different Mo and W contents at 750 ℃ and 850 ℃  
(a) different Mo contents with similar W content: 1<sup>#</sup> and 2<sup>#</sup>; (b) different Mo contents with almost no W: 3<sup>#</sup> and 4<sup>#</sup>

图 2 所示为不同 Zr 和 W 合金元素含量试片的氧化增重曲线,几乎不含 W 不同 Zr 含量试片的氧化增重结果显示,不同 Zr 含量试片在 750 ℃ 的氧化增重程度相近,850 ℃ 时较高的 Zr 含量明显抑制高温氧化行为,如图 2(a) 所示。图 2(b) 为不同 W 含量氧化增重

对比示意图,850 ℃ 氧化过程中,不含 Zr 合金元素时,W 含量由 1.18% 增加至 2.16% 引起氧化增重的增加;在约 1.1% Zr 的作用下,不同 W 含量引起氧化增重行为的差别被缩小,并且 W 和 Zr 同时存在时 W 未表现出对抗氧化性能的不利影响。

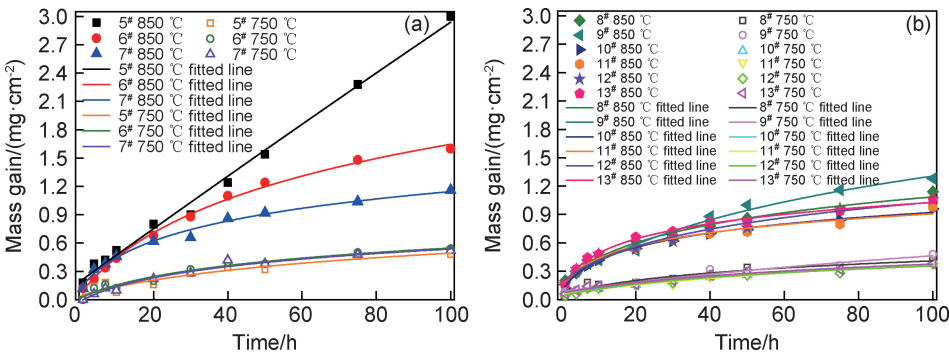


图 2 不同 Zr 和 W 含量 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金 750 ℃ 和 850 ℃ 氧化增重曲线  
(a) 几乎不含 W 不同 Zr 含量 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup> 和 7<sup>#</sup> 对比; (b) 不含 Zr 和含 Zr 不同 W 含量 8<sup>#</sup>, 9<sup>#</sup>, 10<sup>#</sup>, 11<sup>#</sup>, 12<sup>#</sup> 和 13<sup>#</sup> 对比

Fig. 2 Mass gain vs time curves for isothermal oxidation of Ti<sub>2</sub>AlNb alloy with different Zr and W contents at 750 ℃ and 850 ℃  
(a) different Zr contents with almost no W: 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup> and 7<sup>#</sup>; (b) different W contents with and without Zr: 8<sup>#</sup>, 9<sup>#</sup>, 10<sup>#</sup>, 11<sup>#</sup>, 12<sup>#</sup> and 13<sup>#</sup>



氧化增重实验结果显示本研究设计的大部分  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金在  $750\text{ }^\circ\text{C}$  均具有良好的抗氧化性能,氧化增重程度较低, $850\text{ }^\circ\text{C}$  由于合金成分的差别其氧化增重程度差别较大。

2.2  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金氧化层特征形貌

经过  $750\text{ }^\circ\text{C}$  和  $850\text{ }^\circ\text{C}$  氧化 100 h 后试片的剖面可见层状氧化层结构特征, $750\text{ }^\circ\text{C}$  氧化层结构(以 10# 样品为例)如图 3(a)所示, $850\text{ }^\circ\text{C}$  氧化层结构(以 8# 样品为例)如图 3(b)所示。分析结果显示, $750\text{ }^\circ\text{C}$  氧化实验形成氧化层较薄,氧化层总厚度一般为数微米, $850\text{ }^\circ\text{C}$  氧化层厚度则明显增加。层状氧化层结构根据其扫描电镜下的形貌特征差别可细分为氧化物层、富氧扩散层和组织演变层, $850\text{ }^\circ\text{C}$  氧化实验引起氧化层

特征明显,各氧化特征层厚度尺寸在数微米到十余微米。 $750\text{ }^\circ\text{C}$  下氧化层总厚度较小,但其氧化层结构种类和排列次序与  $850\text{ }^\circ\text{C}$  高温氧化时一致。图 3(b)更清晰显示出  $850\text{ }^\circ\text{C}$  氧化试样氧化层最外侧结构为疏松的氧化物层,二次电子成像显示外表面薄层高亮度,内部多孔隙且存在大小不均匀白色点状物,部分存在层状结构特征。氧化物层内侧连接致密的富氧扩散层,在腐蚀剂腐蚀后仍呈现较为均匀平整的表面状态,内部模糊可见基体特征组织。富氧扩散层内侧连接产生明显微观组织重构的组织演变层,组织演变层与原始基体组织存在明显差别,呈现粗化的层片状多相组织,显示出自富氧扩散层界面处引发的微观组织重构特征,在靠近基体前沿显示出波浪状侵入形貌。

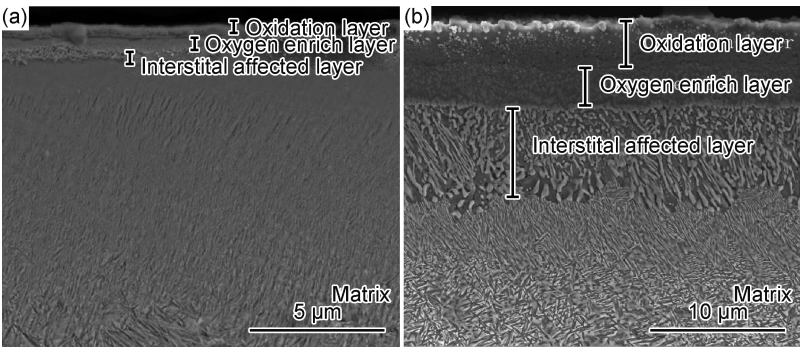


图 3  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金氧化层截面 SEM 形貌 (a) $750\text{ }^\circ\text{C}$ , 10#; (b) $850\text{ }^\circ\text{C}$ , 8#

Fig. 3 SEM morphology of cross-sections of oxide scales for  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy (a) $750\text{ }^\circ\text{C}$ , 10#; (b) $850\text{ }^\circ\text{C}$ , 8#

2.3  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金氧化层氧化物种类分析

经过  $750\text{ }^\circ\text{C}$  和  $850\text{ }^\circ\text{C}$  条件下 100 h 氧化实验后试片的表面 XRD 测试结果如图 4 所示,不超过 2% 范围 Mo, Zr, W 合金元素含量对  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的高温氧化物种类影响未见明显差别。 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金高温氧化产物主要为钛和铌的氧化物,钛的氧化物包括  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$ ( $\text{Ti}_6\text{O}$ )等,铌的氧化物包括  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{NbO}$  等。此外,氧化物中还存在复合氧化物  $\text{TiNbO}_4$  和铝的氧

化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。由于部分氧化物的 XRD 曲线特征峰存在相邻和重叠,准确判断氧化物种类存在较大难度。 $750\text{ }^\circ\text{C}$  高温氧化 XRD 曲线对应  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$ ( $\text{Ti}_6\text{O}$ ),  $\text{NbO}_2$  和  $\text{NbO}$  的特征峰特征较为明显,根据峰值高度判断主要氧化物包括  $\text{TiO}_2$  和  $\text{NbO}$ ;  $850\text{ }^\circ\text{C}$  高温氧化 XRD 曲线对应  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$ ( $\text{Ti}_6\text{O}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NbO}$  的特征峰特征较为明显,根据峰值高度判断主要氧化物包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NbO}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$ ( $\text{Ti}_6\text{O}$ )。

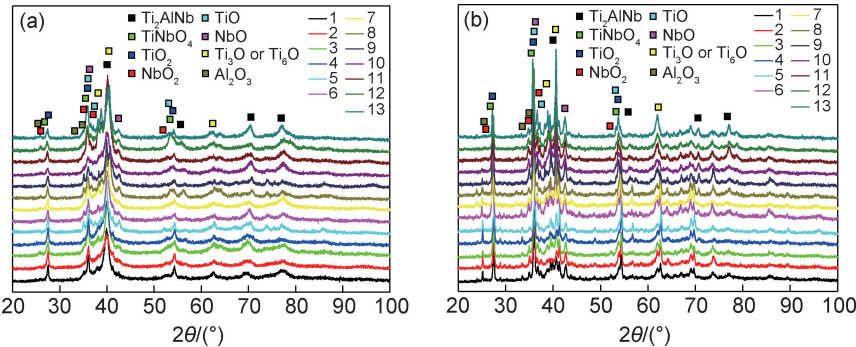


图 4  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金经不同温度高温氧化后表面氧化物 X 射线衍射谱 (a) $750\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) $850\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 4 XRD spectra of surface oxides of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy after high temperature oxidation process at different temperatures (a) $750\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) $850\text{ }^\circ\text{C}$



2.4 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金氧化层成分分布分析

经过 750 ℃ 和 850 ℃ 下 100 h 氧化实验后试片的氧化层剖面合金成分分布如图 5 所示,主要合金元素中,Ti,Nb,Zr,Mo 4 种合金元素含量自表面向基体显示为逐渐增加的规律变化。在不同氧化层结构界面处

和组织演变层出现一定幅度的合金元素含量波动变化,前者由界面处存在氧化物向微观组织结构的转变引起,后者由于粗大微观组织中不同相组成的成分差别引起。远离氧化层的基体区域不同合金元素含量保持相对均匀和稳定分布。

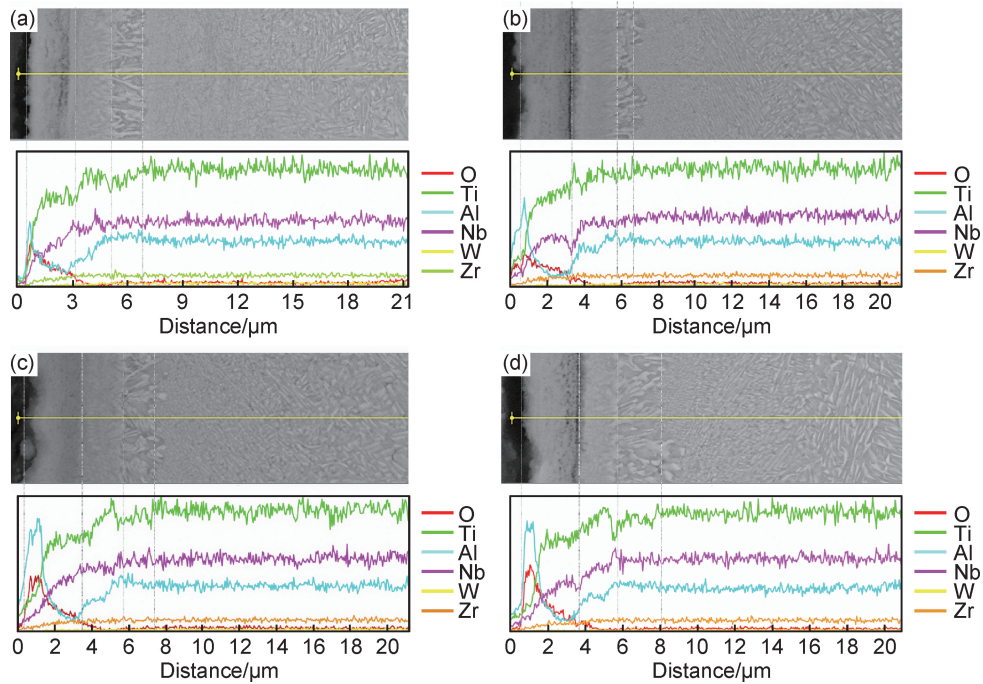


图 5 相似 Zr 含量不同 W 含量 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金 850 ℃ 氧化层 SEM 形貌及能谱线扫描结果 (a)10<sup>#</sup> ;(b)11<sup>#</sup> ;(c)12<sup>#</sup> ;(d)13<sup>#</sup>  
Fig. 5 SEM images and EDS line scan results of the oxide layer for Ti<sub>2</sub>AlNb alloys with similar Zr contents and different W contents isothermally oxidized at 850 ℃ (a)10<sup>#</sup> ;(b)11<sup>#</sup> ;(c)12<sup>#</sup> ;(d)13<sup>#</sup>

氧化层剖面中 Al 元素和 O 元素的分布存在特殊的分布特征。氧化物层外侧表面存在 Al 含量的较高峰值,在氧化物层内部急剧降低,并形成较大范围的贫 Al 区域,在靠近富氧扩散层和组织演变层附近再次升高,并在组织演变层和临近基体附近形成较宽的富 Al 区域,随着远离试样表面逐渐趋于稳定值。O 元素在氧化物层浓度最高,在富氧扩散层呈现单调下降变化,并在达到组织演变层前降至最低值。

结合氧化物分析结果显示,氧化层中外表面薄层富 Al 层应为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而氧化层中内侧较厚的贫 Al 带一般主要由 TiO<sub>2</sub>,NbO<sub>2</sub>,TiO,NbO 和 TiNbO<sub>4</sub> 等氧化物组成。富氧扩散层内没有氧化物形成特征,显示为模糊可见 Ti<sub>2</sub>AlNb 的基体特征组织,富氧扩散层中 Al 元素和 O 元素存在自表面向内部的单调增加和降低变化,这表明在高温氧化过程中这两种合金元素在 Ti<sub>2</sub>AlNb 基体存在扩散和渗入行为。O 元素浓度在组织演变层附近达到与基体相同的最低值。

3 分析与讨论

Ti<sub>2</sub>AlNb 合金在 750 ℃ 和 850 ℃ 高温氧化增重行为 and 氧化层结构分析结果显示,在 750 ℃ 和 850 ℃ 时合金均保持良好的抗氧化性能,大部分 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金符合标准 HB 5258—2000 中完全抗氧化性能评级。两个温度条件下的氧化增重变化曲线均为近似抛物线增长,在高温氧化实验初期氧化增重幅度较大,随着氧化实验时间的增加,氧化增重程度逐渐减弱。不同于 750 ℃ 相对缓慢并且相似的氧化增重变化和薄层氧化层结构,850 ℃ 高温氧化时,不同合金成分的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的氧化增重差别明显,部分合金成分 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金氧化增重变化幅度和氧化层结构尺寸明显增大,在 100 h 内显示出接近线性的快速增长变化趋势。

研究结果显示 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的抗氧化性能与合金在高温条件下的 Al 元素和 O 元素扩散行为密切相关。高温条件下,O 元素通过表面向材料内部基体渗入扩散,与合金基体的 Ti,Nb,Al 等合金元素形成氧化物。Ti,Nb 等合金元素未显示出明显的扩散迁移

行为,在原位与氧结合形成包括  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{NbO}$  和  $\text{TiNbO}_4$  等氧化物。Al 合金元素显示出明显的扩散和聚集行为,以氧化物层和氧渗入层界面附近为中心分别向氧化物层外表面和组织转变层内部富集;表面富铝层与氧结合易形成致密含铝氧化物层,可以有效阻碍后续氧元素向基体的渗入扩散,进而提高  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的抗氧化性能;组织转变层中的 Al 元素富集形成局部 Al 合金元素成分起伏,同时伴随微观组织的转变和粗化过程,易成为 O 元素的渗入扩散通道,对  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的抗氧化性能可能产生不利影响。因此,提高  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金中的 Al 含量使其在合金表面富集形成致密氧化膜可以有效地阻碍 O 元素的渗入扩散,进而提高抗氧化性能。此外,减弱 Al 合金元素向内部的扩散行为并减弱组织演变层的形成有助于进一步降低已扩散进入基体的 O 元素含量,进而延缓氧化物的进一步形成,有助于提高抗氧化性能。其他合金元素对抗氧化性能的影响主要通过后者发挥作用,即控制 Al 元素和 O 元素的扩散行为,来影响  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的抗氧化能力,其影响作用的程度和差别可以通过氧化层结构的表面厚度体现出来。

不同温度高温氧化层结构分布相同,均由氧化物层、富氧扩散层和组织演变层组成,由于不同合金成分试片的氧化程度不同,各氧化层及总氧化层厚度有所差别。不同合金成分  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金 850 °C 高温氧化 100 h 氧化层的各特征层厚度(5 个测量数据平均值)结果如图 6 所示。图 6(a),(b)结果显示含 W 时 Mo 合金元素主要引起氧化物层增厚,而几乎不含 W 时,高含量 Mo 合金元素引起包括氧化物层、富氧扩散层和组织演变层的同时增厚行为。显示出 W 合金元素对高温氧化过程中富氧扩散层和组织演变层形成的抑制作用,Mo 合金元素的增加同时促进  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金中多种氧化层结构的形成。图 6(c)结果显示几乎不含 W 条件下,Zr 合金元素含量增加引起氧化物层厚度明显减小,同时富氧扩散层和组织演变层也表现出厚度减小或稳定趋势,显示出 Zr 合金元素对氧化物层和组织演变层的明显抑制作用。在约 1.1%Zr 的作用下,随着 W 含量增加,氧化物层、富氧扩散层和组织演变层厚度均小幅降低,仅在 W 含量超过 1.5%时氧化物层重新出现增加的变化。不同 Zr 含量约 0.6%W 和 1.1%W 的氧化物层、富氧扩散层和组织演变层厚

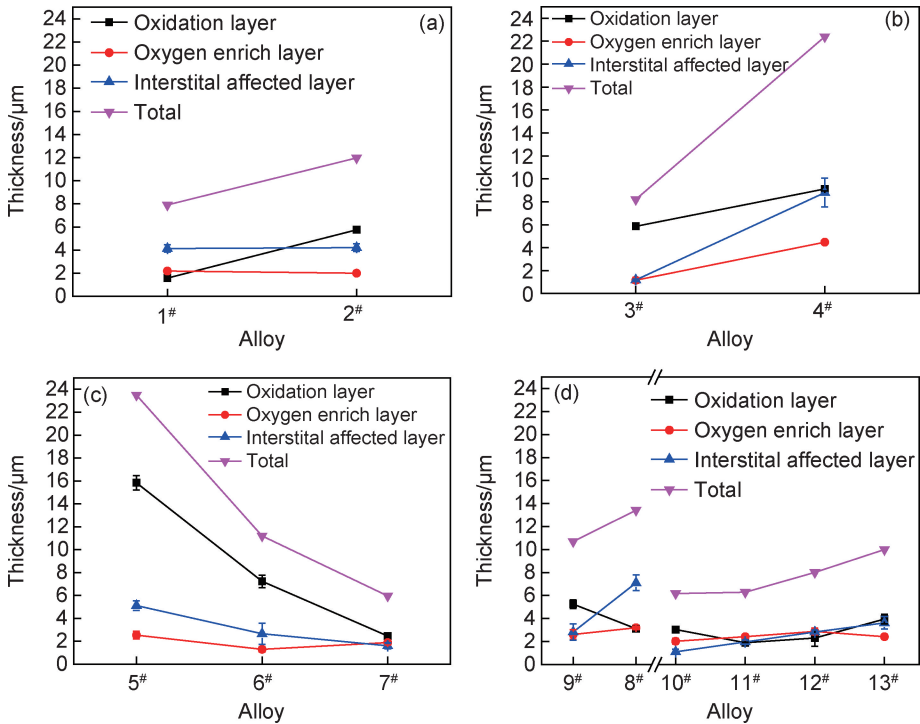


图 6 不同 Mo,Zr 和 W 含量  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金 850 °C 氧化层(氧化物层、富氧扩散层、组织演变层和总计)厚度变化示意图  
(a)含 W 不同 Mo 含量 1# 和 2#;(b)几乎不含 W 不同 Mo 含量 3# 和 4#;(c)几乎不含 W 不同 Zr 含量 5# , 6# 和 7# ;  
(d)不含 Zr 和含 Zr 不同 W 含量 8# , 9# , 10# , 11# , 12# 和 13#

Fig. 6 Variation of layer thickness (oxidation layer,oxygen enrich layer,interstitial affected layer and total) for  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloys with different Mo,Zr and W contents isothermally oxidized at 850 °C  
(a)different Mo contents with similar W content;1# and 2#;(b)different Mo contents with almost no W;3# and 4#;(c)different Zr contents with almost no W;5# ,6# and 7# ;(d)different W contents with and without Zr;8# ,9# ,10# ,11# ,12# and 13#

度变化一致,如图 6(d)中  $9^\# \rightarrow 8^\#$  和  $10^\# \rightarrow 11^\#$  所示,两者的变化幅度对比说明 Zr 合金元素可以有效降低 W 合金元素含量引起高温氧化行为的差别。

不同合金元素及其组合对抗氧化性能的影响有所差别,主要通过对不同氧化特征层的抑制作用影响抗氧化性能。Mo 合金元素在  $750^\circ\text{C}$  显示出较弱的提高抗氧化性作用,但是在  $850^\circ\text{C}$  更高温度时高 Mo 含量明显降低  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的抗氧化性能。Mo 和 W 组合时,W 合金元素对整体抗氧化性能表现出较弱促进作用,同时仅表现出对富氧扩散层和组织演变层形成的较弱抑制作用。Zr 合金元素始终显示出显著提高合金抗氧化性能, $750^\circ\text{C}$  未显示出抗氧化性的明显差别, $850^\circ\text{C}$  时随着 Zr 含量的增加,其抗氧化性明显增强,氧化层厚度结果显示 Zr 合金元素主要抑制氧化物层和组织演变层的形成。较高含量 W 合金元素引起氧化物层厚度的增加,引起  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金氧化增重的增加。Zr 和 W 组合时,不同 W 合金元素含量整体表现为对组织演变层形成的抑制作用较为明显,高含量 W 合金元素对抗氧化性能的促进作用也被充分抑制。从  $850^\circ\text{C}$  氧化实验的氧化层结构的演变规律可得,Mo 合金元素未显示出对氧化物层、富氧扩散层和组织演变层的抑制作用,Zr 合金元素主要抑制氧化物层和组织演变层的形成,而 W 合金元素主要体现在对富氧扩散层和组织演变层形成的抑制作用。Zr 和 W 合金元素同时存在时的补充和叠加作用可以同时抑制  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金高温氧化过程中的氧化物层、富氧扩散层和组织演变层。从提高  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金在  $750^\circ\text{C}$  以上的高温抗氧化性能的设计角度,新型  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金在 Ti-Al-Nb-Mn-Zr-W 合金体系中应适当降低 Mo 含量,同时使用 Zr 和 W 合金元素组合的方法进行合金成分设计,可以充分发挥不同合金元素对抗氧化性能的机制作用。

## 4 结论

(1)  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金氧化增重结果显示,不同于  $750^\circ\text{C}$  下的较弱氧化增重现象及其较小差别,在  $850^\circ\text{C}$  下不同合金元素成分的抗氧化性能差别明显。Mo 合金元素仅在  $750^\circ\text{C}$  表现出弱的抗氧化行为,在  $850^\circ\text{C}$  时高含量 Mo 合金元素明显降低  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的抗氧化性能;Zr 合金元素在  $750^\circ\text{C}$  未显示出抗氧化性能的明显差别,在更高温度  $850^\circ\text{C}$  时,高含量 Zr 合金元素明显提高  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的抗氧化性能;W 合金元素在  $850^\circ\text{C}$  时对  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的抗氧化性能有较弱的不良影响。

(2) 高温氧化过程中,试样表面自外向内依次形成氧化物层、富氧扩散层和组织演变层等多种特征结构;氧化物分析结果显示  $\text{TiO}_2$  和 NbO 为主要的高温氧化物;合金成分分布结果显示 Al 合金元素在氧化物层外表面的富集和组织演变层的起伏,O 元素显示出氧化物层的高浓度特征和富氧扩散层的由外向内的浓度单调降低变化规律。 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的高温氧化行为与合金的 Al 元素和 O 元素高温扩散行为密切相关。

(3) Zr, Mo 和 W 等合金元素主要通过影响 Al 元素和 O 元素的扩散行为对  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的抗氧化性能发挥作用。Mo 合金元素仅在  $750^\circ\text{C}$  显示出较弱的提高抗氧化性作用,在更高温度  $850^\circ\text{C}$  未显示出对氧化物层、富氧扩散层和组织演变层的明显抑制作用,Zr 合金元素主要抑制氧化物层和组织演变层的形成,而 W 合金元素主要体现在对富氧扩散层和组织演变层形成的抑制作用。Zr 和 W 合金元素同时存在时的补充和叠加作用可以抑制  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金高温氧化过程中的氧化物层、富氧扩散层和组织演变层的形成。

(4) 对不同 Mo, Zr 和 W 合金元素含量  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金抗氧化行为的研究结果显示,由于不同合金元素对抗氧化影响的作用机理和差异,可以通过复合化多种合金元素的方法优化  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金的抗氧化性能。适当减少 Mo 合金元素并进行特定比例的 Zr 和 W 合金元素添加进行含有 Mo, Zr 和 W 合金元素新型  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金体系成分设计有助于优化其抗氧化性能。

## 参考文献

- [1] LU B, YANG R, CUI Y Y, et al. A comparison study of microstructure and mechanical properties of Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo with and without Si[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(9):2205-2217.
- [2] COWEN C J, BOEHLERT C J. Comparison of the microstructure, tensile, and creep behavior for Ti-22Al-26Nb (At. Pct) and Ti-22Al-26Nb-5B (At. Pct) [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007, 38(1):26-34.
- [3] QUAST J P, BOEHLERT C J. Comparison of the microstructure, tensile, and creep behavior for Ti-24Al-17Nb-0.66Mo (atomic percent) and Ti-24Al-17Nb-2.3Mo (atomic percent) alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007, 38(3):529-536.
- [4] TANG F, NAKAZAWA S, HAGIWARA M. Effect of boron microalloying on microstructure, tensile properties and creep behavior of Ti-22Al-20Nb-2W alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 315(1/2):147-152.
- [5] KE Y, DUAN H, SUN Y. Effect of yttrium and erbium on the microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Nb alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 528(1):220-225.
- [6] SUN Y, ZENG W, MA X, et al. A hybrid approach for process-



- ing parameters optimization of Ti-22Al-25Nb alloy during hot deformation using artificial neural network and genetic algorithm[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(7):1014-1019.
- [7] XUE C, ZENG W, XU B, et al. B2 grain growth and particle pinning effect of Ti-22Al-25Nb orthorhombic intermetallic alloy during heating process[J]. *Intermetallics*, 2012, 29:41-47.
- [8] CHENG Y J, LI S Q, LIANG X B, et al. Effect of deformed microstructure on mechanical properties of Ti-22Al-25 Nb alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2006, 16:2058-2061.
- [9] 曹京霞, 许剑伟. ( $\alpha_2$ +O+B2)三相 Ti<sub>3</sub>Al 基合金的微观组织与力学性能[J]. *钛工业进展*, 2008, 25(5):20-24.  
CAO J X, XU J W. Microstructure and mechanical properties of ( $\alpha_2$ +O+B2) three-phase Ti<sub>3</sub>Al based alloy[J]. *Titanium Industry Progress*, 2008, 25(5):20-24.
- [10] JIAO X Y, LIU G, WANG D J, et al. Creep behavior and effects of heat treatment on creep resistance of Ti-22Al-24Nb-0.5Mo alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 680: 182-189.
- [11] WANG W, ZENG W D, XUE C, et al. Designed bimodal size lamellar O microstructures in Ti<sub>2</sub>AlNb based alloy: microstructural evolution, tensile and creep properties[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 618:288-294.
- [12] 王力, 梁文萍, 缪强, 等. Ti<sub>2</sub>AlNb 合金不同温度下的高温氧化行为[J]. *金属热处理*, 2015, 40(3):52-57.  
WANG L, LIANG W P, MIAO Q, et al. High temperature oxidation behaviors of Ti<sub>2</sub>AlNb alloy at different temperatures[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2015, 40(3):52-57.
- [13] 朱慧萍, 曲寿江, 祁广源, 等. Ti<sub>2</sub>AlNb 基金属轧板高温抗氧化性能研究[J]. *稀有金属*, 2016, 40(2):104-109.  
ZHU H P, QU S J, QI G Y, et al. High temperature oxidation behavior of as-rolled Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(2):104-109.
- [14] 卢斌, 杨锐, 崔玉友, 等. 合金元素 Nb 和 Si 对 O 相合金抗氧化性能的影响[J]. *金属学报*, 2002, 38(增刊 1):55-57.  
LU B, YANG R, CUI Y Y, et al. Influence of Nb and Si on the oxidation behavior of orthorhombic titanium aluminide alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(Suppl 1):55-57.
- [15] 钱余海, 李美栓, 张亚明. Ti<sub>3</sub>Al 基合金在 700~850 °C 空气中的循环氧化行为[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(9):1609-1614.  
QIAN Y H, LI M S, ZHANG Y M. Cyclic oxidation behaviors of Ti<sub>3</sub>Al-based alloys at 700-850 °C in air[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(9):1609-1614.
- [16] 钱余海, 李美栓, 张亚明. 外加拉应力对 Ti<sub>3</sub>Al 基合金 500-700 °C 下选择性氧化的影响[J]. *金属学报*, 2003, 39(9):989-994.  
QIAN Y H, LI M S, ZHANG Y M. Effect of external stress on the selective oxidation of Ti<sub>3</sub>Al base alloy at 500-700 °C[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(9):989-994.
- [17] DANG W, LI J S, ZHANG T B, et al. High-temperature oxidation behavior of Ti-22Al-27(Nb, Zr) alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(2):261-266.
- [18] DANG W, LI J S, ZHANG T B, et al. Oxidation behavior of Zr-containing Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloy at 800 °C[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(3):783-790.
- [19] RALISON A, DETTENWANGER F, SCHÜTZE M. Oxidation of orthorhombic Ti<sub>2</sub>AlNb alloys in the temperature range 550-1000 °C in air[J]. *Materials at High Temperature Technology*, 2014, 20(4):607-629.

收稿日期:2020-05-24;修订日期:2020-08-13

通讯作者:张明达(1987—),男,工程师,博士,研究方向为高温钛合金,联系地址:北京市 81 信箱 15 分箱(100095),E-mail:15901022010@139.com

(本文责编:齐书涵)