

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2026.5279

# W 元素添加对含 Mn $\beta$ 凝固 $\gamma$ -TiAl 合金高温抗氧化性影响

刘佳聪<sup>1,2</sup>, 郝俊杰<sup>2</sup>, 李卫臣<sup>2</sup>, 张智鑫<sup>3</sup>, 薛鹏<sup>2</sup>, 王建军<sup>1</sup>, 李小兵<sup>2</sup>

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819 2. 季华实验室材料科学与技术研究部, 广东佛山 528200 3. 西安宝钛新材料科技有限公司, 陕西西安 710072)

**摘要:**  $\beta$  凝固  $\gamma$ -TiAl 合金因含 Mn 等  $\beta$  相稳定元素兼具低成本、良好热加工性与耐磨性。但 Mn 会在高温氧化时发生选择性氧化, 损害氧化膜致密性, 恶化其抗氧化能力。因此, 以铸态 Ti43Al1.5Mn3Nb 及 Ti43Al1.5Mn3Nb-0.4W 合金(简称 TMN 与 TMNW)为对象, 探究其 850 °C 下循环氧化、恒温氧化行为。循环氧化后, TMN 氧化增重(1.34 mg/cm<sup>2</sup>)与氧化膜厚(11.12  $\mu$ m)均大于 TMNW(0.98 mg/cm<sup>2</sup>, 8.12  $\mu$ m), 二者均无氧化膜脱落。恒温氧化后, 二者氧化膜均脱落, TMN 氧化增重(3.33 mg/cm<sup>2</sup>)与脱落量(6.71 mg/cm<sup>2</sup>)均大于 TMNW(2.98 mg/cm<sup>2</sup>, 4.05 mg/cm<sup>2</sup>)。分析发现, 两种合金氧化膜结构均为 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-富 Mn/Nb/N 四层结构。氧化膜与基体间的过渡层从外到内依次是 TiN、Ti<sub>2</sub>AlN、Laves-(Ti, Nb)(Mn, Al)<sub>2</sub>。0.4%(原子分数)W 的加入可促进致密氧化膜形成, 维持过渡层稳定, 提高氧化膜的抗剥落性能。  
**关键词:** TiAl 合金; 合金化; 元素 W; 高温氧化性; 过渡层

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2026)03-0259-13

## Effect of the W Element Addition on the High-temperature Oxidation Resistance of Mn-containing $\beta$ -solidifying $\gamma$ -TiAl Alloys

LIU Jiacong<sup>1,2</sup>, HAO Junjie<sup>2</sup>, LI Weichen<sup>2</sup>, ZHANG Zhixin<sup>3</sup>, XUE Peng<sup>2</sup>,  
WANG Jianjun<sup>1</sup>, LI Xiaobing<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Department of Materials Science and Technology, Ji Hua Laboratory, Foshan 528200, China; 3. Xi'an Baoti New Material Technology Co., Ltd., Baoji 710072, China)

**Abstract:**  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl alloys contain  $\beta$ -phase stabilizing elements such as Mn, exhibiting low cost, excellent hot workability and wear resistance. However, the selective oxidation of Mn during high-temperature oxidation impairs the compactness of the oxide film and deteriorates the oxidation resistance. On this basis, as-cast TMN (Ti43Al1.5Mn3Nb) and TMNW (Ti43Al1.5Mn3Nb-0.4W) alloys were taken as research objects to investigate their oxidation behavior at 850 °C and the effect of W addition on oxidation behavior. After cyclic oxidation, the oxidation weight gain (1.34 mg/cm<sup>2</sup>) and oxide film thickness (11.12  $\mu$ m) of the TMN alloy are both higher than those of the TMNW alloy (0.98 mg/cm<sup>2</sup>, 8.12  $\mu$ m), with no oxide film spallation observed. After isothermal oxidation, oxide film spallation occurs in both alloys, and the oxidation weight gain (3.33 mg/cm<sup>2</sup>) and spalling mass (6.71 mg/cm<sup>2</sup>) of TMN are higher than those of TMNW (2.98 mg/cm<sup>2</sup> and 4.05 mg/cm<sup>2</sup>, respectively). The oxide films of both alloys present a four-layer structure: TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn/Nb/N-enriched the layer. The transition layer between the oxide film and matrix consisted of TiN, Ti<sub>2</sub>AlN and Laves-(Ti, Nb)(Mn, Al)<sub>2</sub> from outside to the inside. The addition of 0.4 at.% W promotes the formation of a compact oxide film, maintaining the stability of the transition layer and improving the spall resistance of the oxide film.

**Key words:** TiAl alloy; alloying; W element; high-temperature oxidation resistance; transition layer

收稿日期: 2025-12-17

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金青年提升项目(2024A1515030091); 广东特支计划“青年拔尖人才项目”(2024TQ08C789); 陕西省自然科学基金面上项目(2025JC-YBMS-494)

作者简介: 刘佳聪, 2000 年生, 硕士生. 研究方向为 TiAl 合金材料. Email: 2794530569@qq.com

通信作者: 李小兵, 1988 年生, 博士, 研究员. 研究方向为 TiAl 合金材料. Email: lixb@jihualab.ac.cn

引用格式: 刘佳聪, 郝俊杰, 李卫臣, 张智鑫, 薛鹏, 王建军, 李小兵. W 元素添加对含 Mn  $\beta$  凝固  $\gamma$ -TiAl 合金高温抗氧化性影响[J]. 铸造技术, 2026, 47(3): 259-271.

LIU J C, HAO J J, LI W C, ZHANG Z X, XUE P, WANG J J, LI X B. Effect of the W element addition on the high-temperature oxidation resistance of Mn-containing  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl alloys[J]. Foundry Technology, 2026, 47(3): 259-271.

TiAl 合金因其低密度、高比强度及良好的高温力学性能,在航空发动机和燃气轮机等高温部件领域展现出广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>。我国自主研制的 C919 大型飞机用钛量为 9%左右,美国 F-22 钛合金用量已达 40%<sup>[5]</sup>。其中  $\beta$  凝固  $\gamma$ -TiAl 合金因其独特的热加工优势成为当前研究重点。这类合金具备  $\beta$  单相区的凝固路径,避免了包晶反应,显著提升了热成形性能<sup>[6-7]</sup>,然而,在 750 °C 及以上温度的抗氧化性不足,阻碍了 TiAl 基合金的进一步广泛应用<sup>[8-11]</sup>。特别是温度超过 800 °C 时,TiAl 合金表面易形成以  $\text{TiO}_2$  为主的非保护性氧化膜,导致合金快速氧化和氧化层剥落,严重影响材料的服役寿命和可靠性<sup>[6-7]</sup>。

相较于传统  $\gamma$ -TiAl 合金, $\beta$  凝固  $\gamma$ -TiAl 合金通过添加 Mn 等  $\beta$  相稳定元素,原料成本低、热加工性和耐磨性良好,成为近年变形 TiAl 合金重要的发展方向。然而,Mn 元素的存在使合金耐高温能力有了明显降低。研究发现,高温氧化过程中,Ti-Al-Mn 系合金中 Mn 会发生选择性氧化,在所形成的氧化层最外层(即  $\text{TiO}_2$  层)中穿插形成大尺寸颗粒状分布的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,这将严重损害氧化膜的致密性,进而显著恶化合金的高温抗氧化能力<sup>[12]</sup>。

提升 TiAl 合金在高温环境的服役寿命有多种方法。其中镀层是解决 TiAl 合金抗氧化性能不足的常见方法<sup>[8]</sup>。彭晓等<sup>[13]</sup>采用 Ni 与  $\text{La}_2\text{O}_3$  微粒共电沉积的方法,在  $\gamma$ -TiAl 金属间化合物表面制备了一种 Ni- $\text{La}_2\text{O}_3$  抗氧化性功能复合镀层。该镀层不仅显著降低了合金的氧化速率,还通过增强氧化皮粘附性抑制了  $\text{TiO}_2$  氧化物的生长,并促进了两层连续的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层分别在复合镀层的氧化层下及接近基体的区域形成。此外,Malecka<sup>[14]</sup>也研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层在 900 和 950 °C 下对氧化的影响。恒温氧化试验表明,涂层抑制了剥落过程,减缓了氧化增重,对降低  $\gamma$ -TiAl 的氧化速率极其有效。此外,Chang 等<sup>[15]</sup>通过调控孪晶等微观结构的方式改善了合金抵抗氢元素腐蚀的能力。

合金化是另一种从合金成分设计角度解决 TiAl 合金抗氧化性能不足的方法。例如,通过添加 Nb、Mo、W 等元素可以显著提高 TiAl 合金的高温抗氧化性能<sup>[12,16-19]</sup>。在这些元素中,Nb 被认为是提高 TiAl 合金抗氧化性的更有效元素。 $\text{Nb}^{5+}$  离子可取代  $\text{Ti}^{4+}$  离子,降低  $\text{TiO}_2$  的空位浓度,从而抑制  $\text{TiO}_2$  的形成<sup>[20]</sup>。但当 Nb 含量较高时,如 Nb 含量大于 4%(原子分数)时,Nb 将固溶于  $\beta$  相,形成有序的  $\beta_0$  相,进而转变为六方结构的  $\omega$  相,最终转变为有序的  $\omega_0$  相( $\text{Ti}_4\text{Al}_3\text{Nb}$ )<sup>[21]</sup>。 $\omega_0$  相的存在会降低 TiAl 合金的室

温塑性,因此需要严格控制 Nb 的含量。此外,W 的添加可促使合金表面优先形成连续致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护层,这种选择性氧化机制显著降低了氧元素的渗透速率<sup>[12]</sup>。能谱分析证实,含 W 合金的氧化过渡层主要由单一 Laves 相构成,而非传统合金中常见的 Z 相与 Laves 相混合结构,这种微观结构特征进一步提升了材料的抗氧化能力<sup>[18]</sup>。值得注意的是,W 元素的添加量需要精确控制,过量引入反而会损害合金的抗蠕变性能<sup>[22]</sup>。在实际工程应用中,通常将 W 与其他  $\beta$  稳定元素配合使用,通过多元合金化协同效应实现材料综合性能的优化提升。舒磊等<sup>[23]</sup>研究表明,0.1%~0.5%W(原子分数)的添加可扩大含 Nb、Mn 的  $\beta$  凝固  $\gamma$ -TiAl 合金的高温  $\beta$  相区,提升合金的热加工性,但 W 的添加对含 Nb、Mn 的  $\beta$  凝固  $\gamma$ -TiAl 合金抗氧化性能的影响机理尚不明确。

因此,本文以本团队开发的铸态  $\text{Ti43Al1.5Mn3Nb}$  及  $\text{Ti43Al1.5Mn3Nb-0.4W}$  合金(简称 TMN 与 TMNW)为对象,研究了两种合金在 850 °C 下的氧化行为特征,揭示了 W 合金化对合金氧化过程的关键控制环节及其转变规律。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 样品制备

利用海绵钛(99.97%,质量分数,下同)、工业纯铝(99.97%)、提纯锰(99.95%)、高纯硅(99.90%)、高纯碳(99.90%)、 $\text{TiB}_2$  粉末、铝钨中间合金、铝钼中间合金、铝铌中间合金、高纯锆(99.90%)等原材料,采用真空感应熔炼炉(vacuum induction melting, VIM)熔炼 TMN 与 TMNW 两种 TiAl 合金(真空度 1 Pa,抽至真空后通入 Ar 气作为保护气氛),后采用重力浇注方式获得炮弹锭(上直径 80 mm,下直径 60 mm,长 100 mm,锭重约 2.5 kg)。按 GB/T 36244-2018 检测合金中 Ti、Al、Mn 和 Nb 含量,仪器型号为 iCAP PRO 电感耦合等离子体发射光谱仪。合金实际成分如表 1 所示,与名义成分基本一致。

表1 TMN与TMNW合金的实际成分  
Tab.1 Actual compositions of TMN and TMNW alloys

Alloy	Content	Element				
		Ti	Al	Mn	Nb	W
TMN	Mass fraction/%	62.37	28.69	2.23	6.70	-
	Atom fraction/%	52.55	42.90	1.64	2.91	-
TMNW	Mass fraction/%	60.91	28.66	2.17	6.45	1.8
	Atom fraction/%	51.86	43.30	1.61	2.83	0.4

### 1.2 实验方法

对 TMN 与 TMNW 合金铸态组织在 850 °C 分别进行 100 h 循环氧化和 500 h 长期恒温氧化实验。

采用电火花线切割工艺,从铸锭中心区域切取规格为10 mm×10 mm×5 mm的样品,依次采用240#、400#、1200#、2000#砂纸打磨。打磨完成后,将试样置于盛有酒精的烧杯中,放入超声清洗仪内进行超声清洗;清洗后将试样移入坩埚并完成称重,该坩埚已提前置于850 ℃的KSL-1200X型箱式电阻炉中焙烧一周,充分去除坩埚内水分,避免对后续称重精度造成影响。随后将装样坩埚放入同型号850 ℃箱式电阻炉中,分别开展100 h循环氧化与500 h长期恒温氧化实验,其中循环氧化实验的操作工艺为:试样每保温1 h后取出,置于空气中冷却30 min(空气温度25 ℃,湿度40%),再继续进行氧化保温。每循环10次后进行称重,长期恒温氧化样品在氧化前与氧化后进行称重,分析天平型号为FSPOOB-DGMA1,精度为0.01 mg。

### 1.3 组织表征

采用型号为JXA-iHP200F的场发射电子探针显微分析仪(EPMA),在背散射电子模式(BSE)下对TMN与TMNW合金的显微组织进行观察。具体操作流程如下:使用电火花线切割机将样品切割成10 mm×10 mm×5 mm的小块,随后使用环氧树脂镶嵌,再依次在240#、400#、1200#、2000#金相砂纸上打磨。随后将试样放置在抛光机上进行抛光,先用金刚石抛光膏抛光10 min,再用二氧化硅悬浮抛光液抛光3 min至镜面状态。抛光完成后,把试样放在装有水的烧杯中,将烧杯放在超声清洗仪中清洗20 min,去除表面残留的抛光膏与抛光液,随后用电吹风将试样吹干,使用EPMA-BSE模式对样品表面的显微组织进行观察。本文涉及的所有图像,均在加速电压为15 kV电流为10 nA下拍摄得到。

为了确定循环氧化与长期恒温氧化后样品表面氧化物的物相组成,对氧化后的样品表面进行X射线衍射分析(XRD)。实验条件设定如下:采用Cu-K $\alpha$ 射线源,工作电压为40 kV,电流为40 mA;扫描角度 $2\theta$ 的范围从20°~90°,扫描速度设定为8 (°)/min。

实验结束后,用Jade 6软件分析处理所获得的实验数据。

观察循环氧化和长期恒温氧化后样品的宏观与微观形貌,采用赛默飞钨灯丝扫描电镜(Prisma E)并通过能谱(EDS)对表面氧化物特征区域进行打点成分分析。

使用场发射透射电子显微镜(TEM,型号为JEM-F200)对TMN与TMNW合金的铸态微观组织结构进行分析。先使用电火花线切割将样品切成厚度为0.5 mm的金属箔,随后用不同规格砂纸打磨金属箔,直至厚度达到约65  $\mu$ m,并使用冲孔设备将打磨后的薄片加工成直径为3 mm的标准规格薄片。使用电解双喷减薄设备对透射试样进行减薄处理,将标准薄片置于由体积分数分别为60%乙醇、30%正丁醇、10%高氯酸组成的混合溶液中,在-25 ℃的环境下进行电化学减薄处理,电压为60 V,电流为20 mA。

对于循环氧化的样品,采用聚焦离子束(FIB-SEM)制作透射样品。先对循环氧化后的样品进行化学镀镍处理以保护氧化膜,避免其在后续处理中开裂、脱落。完成镀镍后,使用环氧树脂对样品进行热镶嵌,镶嵌之后,按照金相制备的步骤对样品进行处理,通过抛光使样品表面达到镜面效果。用蒸馏水对样品进行超声清洗,清洗完毕后将样品吹干。最后,借助Helios 5 Hydra CX多气体源聚焦等离子束电子束双束电镜,在SED模式下选取合适位置,对样品进行TEM样品的截取,并进一步开展减薄操作。

## 2 实验结果

### 2.1 循环氧化行为

图1为TMN与TMNW合金铸态组织。TMN与TMNW合金铸态组织均由 $\alpha_2/\gamma$ 片层和其界面处的 $\beta_2/\gamma$ 混合组织构成。图1a显示,未加W时,合金片层为长条状,但无Ti-42Al-5Mn合金的魏氏组织形貌<sup>[24]</sup>,说明合理调控Al、Mn含量并添加Nb、B、C、Si等元素,能明显细化合金片层结构。图1b可以看

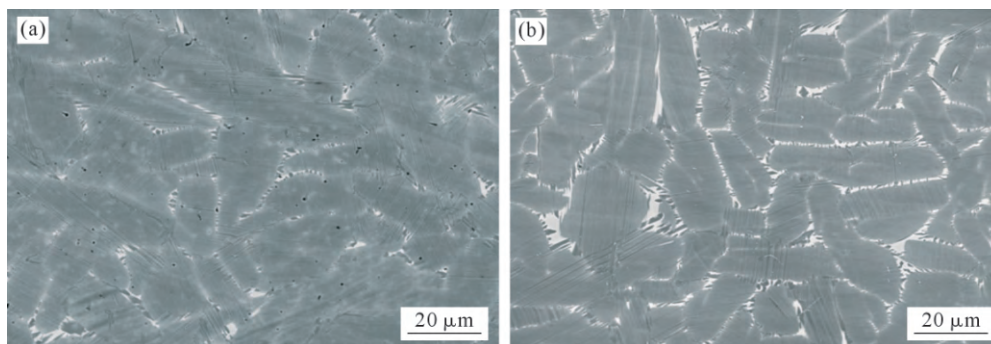


图1 TMN与TMNW合金铸态组织:(a) TMN;(b) TMNW

Fig.1 As-cast microstructures of the TMN and TMNW alloys: (a) TMN; (b) TMNW

出,由于 W 元素对 β 相的稳定作用,添加 0.4 W 后的 TMNW 合金铸态组织中 β<sub>0</sub> 相含量明显增多。

图 2 为 TMN 与 TMNW 合金铸态组织在 850 °C 循环氧化 100 h 后的氧化增重曲线。从曲线可知, TMN 合金的氧化增重为 1.34 mg/cm<sup>2</sup>, TMNW 合金为 0.98 mg/cm<sup>2</sup>, 较 TMN 合金降低了约 27.1%。由此可见, W 合金化可以提升该体系合金的抗氧化性。此外, TMN 与 TMNW 合金的氧化增重曲线均表现出随时间增加而斜率逐渐降低的趋势。原因在于氧化初期的合金会在表面快速形成一层氧化膜, 此时的氧化增重速度较快; 而当氧化膜趋于致密后, 会减少氧气与基体间发生的反应, 氧化增重速率将随时间逐渐减缓。根据实际曲线斜率将氧化过程分为斜率  $k > 0.025$  (初期)、 $0.0125 < k \leq 0.025$  (中期)、 $k \leq 0.0125$  (后期) 3 个阶段, 以用于表征氧化速率的改变。对于 TMN 合金, 氧化时间  $\leq 20$  h 时处于氧化初期, 此时的氧化增重速率较高;  $20 \text{ h} < \text{氧化时间} \leq 100$  h 时处于氧化中期, 此时氧化膜逐渐致密增厚, 氧化增重速率下降。对于 TMNW 合金, 氧化时间  $\leq 10$  h 时处于氧化初期, 保持较高的增重速率;  $10 \text{ h} < \text{氧化时间} \leq 40$  h 时处于氧化中期, 氧化速率开始下降;  $40 \text{ h} < \text{氧化时间} \leq 100$  h 时处于氧化后期, 此时的氧化增重速率更低。对比两条曲线可知, TMN 合金并没有氧化后期, TMNW 合金的氧化增重速度始终低于同时间的 TMN 合金, 增重速率减缓的趋势也更加明显。

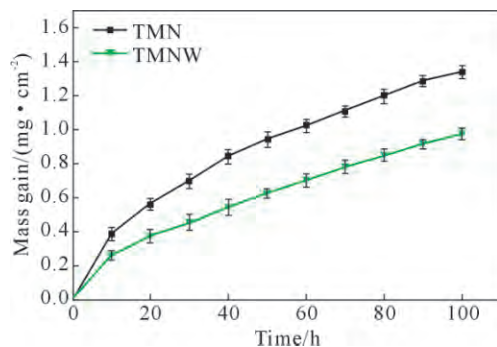


图 2 TMN 与 TMNW 合金铸态组织的氧化增重曲线  
Fig.2 Oxidation weight gain curves of the as-cast structure in the TMN and TMNW alloys

对 TMN 与 TMNW 合金的氧化增重行为开展了动力学上的关系拟合, TiAl 合金氧化拟合满足公式<sup>[25]</sup>:

$$(\Delta M)^n = k_p t \quad (1)$$

式中,  $\Delta M$  为氧化过程中单位面积的增重, mg/cm<sup>2</sup>;  $n$  为氧化反应幂指数;  $t$  为氧化时间, h;  $k_p$  为氧化反应速率常数, mg<sup>n</sup> · cm<sup>-2n</sup> · h<sup>-1</sup>。对式(1)进行对数换算可得:

$$\ln(\Delta M) = -\frac{1}{n} \ln k_p - \frac{1}{n} \ln t \quad (2)$$

将 TMN 与 TMNW 合金的相应实验数据代入式(2), 并对数据进行线性回归拟合, 结果如图 3 所示。

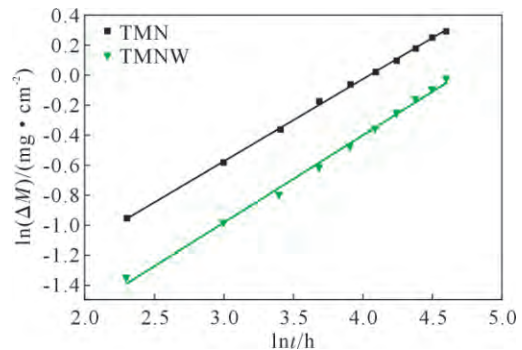


图 3 TMN 与 TMNW 合金氧化动力学拟合曲线  
Fig.3 Oxidation kinetic fitting curves of the as-cast microstructure in the TMN and TMNW alloys

由上述拟合得到的 TMN 与 TMNW 合金氧化动力学参数  $k_p$  和反应幂指数  $n$  列于表 2。其中, TMN 与 TMNW 的  $n$  值依次为 1.84、1.71,  $k_p$  值依次为 0.017 4 mg<sup>n</sup> · cm<sup>-2n</sup> · h<sup>-1</sup>、0.009 2 mg<sup>n</sup> · cm<sup>-2n</sup> · h<sup>-1</sup>。氧化反应幂指数  $n$  的数值特征与合金抗氧化性密切相关:  $n$  与 1 差值的绝对值越小, 氧化增重与时间的关联性越接近线性, 代表了合金越差的抗氧化性能。  $n$  与 2 差值的绝对值越小, 氧化增重曲线越贴近抛物线规律, 代表合金具备更优异的抗氧化性。在本实验中, TMN 合金的氧化反应速率常数  $k_p$  显著高于 TMNW 合金, 这一结果证实了 W 合金化可改善合金的抗氧化性能。此外, 将本实验结果与 Zhao 等<sup>[12]</sup>报道的 Ti42Al5Mn 合金在 800 °C 循环氧化 100 h 的  $n$ 、 $k_p$  拟合数据对比可见, TMN 合金在更高温度下的抗氧化性仍优于 Ti42Al5Mn 合金在较低温度的表现。

表 2 TMN、TMNW 合金及 Ti42Al5Mn 合金循环氧化 100 h 的动力学参数

Tab.2 Kinetic parameters of the TMN, TMNW and the Ti42Al5Mn alloy after 100 h cyclic oxidation

Alloy	Temperature/°C	Structure	$n$	$k_p/(mg^n \cdot cm^{-2n} \cdot h^{-1})$
TMN	850	As-cast	1.84	0.017 4
TMN+0.4W	850	As-cast	1.71	0.009 2
Ti42Al5Mn <sup>[12]</sup>	800	As-cast	1.24	0.030 0

图 4 呈现了 TMN 与 TMNW 合金在 850 °C-100 h 循环氧化后, 对合金表面进行 XRD 分析所得到的图谱。结果表明, TMN 与 TMNW 合金具有相同的物相, 说明 W 合金化并没有对氧化膜的基本构成起到改变效果。TMN 与 TMNW 合金在氧化后存在如 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物位于表面。此外, 还发现有一定量的基体相  $\gamma$ -TiAl、Laves-(Ti, Nb)(Mn, Al)<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>AlN、

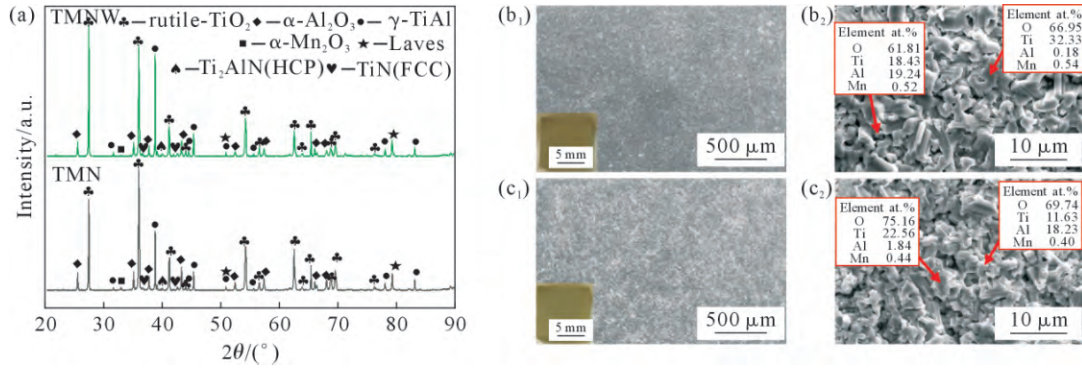


图4 TMN与TMNW合金循环氧化后表面XRD图谱及表面特征:(a) XRD;(b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) TMN的表面特征;(c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) TMNW的表面特征

Fig.4 XRD patterns and surface characteristics of the TMN alloy and TMNW alloy after cyclic oxidation: (a) XRD; (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) surface characteristics of the TMN; (c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) surface characteristics of the TMNW

TiN以及Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。对比TMN与TMNW合金XRD分析中Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的峰,可以发现TMN合金的Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>峰值高于TMNW合金。

图4b<sub>1</sub>和c<sub>1</sub>为TMN与TMNW合金的表面特征。宏观形貌观察表明,在850℃-100h循环氧化后,所有试样表面均形成连续完整的黄绿色氧化膜,其中TMN合金的氧化层颜色较TMNW合金更深暗。值得注意的是,在整个氧化实验过程中,两种状态的氧化膜均保持完整,未观察到明显的剥落或开裂现象。

为了进一步揭示氧化膜的微观结构特征,对氧化后的试样进行SEM观察,图4b<sub>2</sub>和c<sub>2</sub>分别对应TMN和TMNW样品的氧化膜表面微观形貌。观察结果表明,氧化产物主要呈现两种典型形貌:一种是条状TiO<sub>2</sub>,另一种是颗粒状Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。两种氧化物在空间上相互交织,未呈现明显的分层或分域特征,说明氧化过程中Ti和Al的氧化反应并非完全独立,而是协同形成了结构复杂的复合氧化膜。EDS

结果显示,在不同区域采集的谱图中均能同时检测到Ti和Al的存在,证实了氧化层的混合特征。

通过对比不同组织状态下氧化膜的微观结构,可以看出氧化膜的致密程度随组织状态的不同而发生变化。TMNW表面氧化膜的致密性明显优于TMN,说明W元素的添加可以使TMNW合金在氧化过程中生成的氧化膜更为致密,从而减缓了氧气从外界向合金基体的扩散,进而提高了TMNW合金在高温条件下的抗氧化性能。

图5为两种合金循环氧化后的截面形貌图,分析两种表面特征可见,两种组织的氧化膜表现出了相似的结构特征,均观察到了清晰可见的多层结构。结合XRD(图4)和面扫描分析(图6)的结果可知,截面表现出的氧化膜结构由外到内依次为TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合层,富Mn、Nb、N的过渡区。关于氧化膜厚度,两种合金分别表现为TMN约9.79 $\mu$ m, TMNW约8.12 $\mu$ m。

图6是TMN与TMNW合金氧化膜截面的面

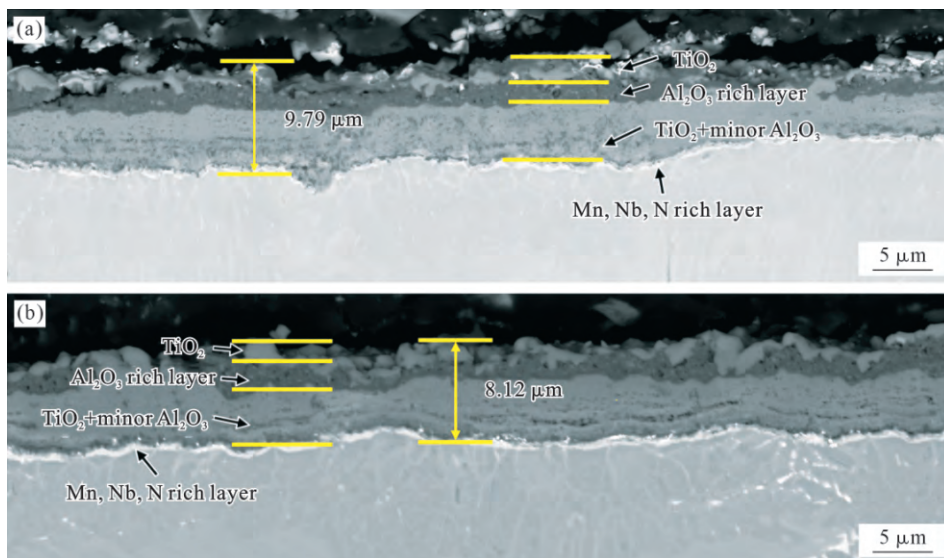


图5 TMN与TMNW合金循环氧化后氧化膜结构特征:(a) TMN;(b) TMNW

Fig.5 Structural characteristics of oxide films of TMN and TMNW alloys after cyclic oxidation: (a) TMN; (b) TMNW

分析结果。从 Mn 元素的面扫描结果可以看出, Mn 元素主要分布在基体, 同时也存在部分 Mn 元素均匀分布在氧化膜表面, 根据图 4a 与 Zhao 等<sup>[17]</sup>的研究可以判断出 Mn 元素是以  $Mn_2O_3$  的形式存在。从结果中可以看出, Mn 的选择性氧化无法被 Nb 元素完全抑制, 这与 Zhao 等<sup>[26]</sup>的工作相符合, 在其研究中表示

Nb 与 Mn 之间形成  $Ti(Ti, Al)_2$  的键能为 0.064 eV, 这说明了 Nb 元素与 Mn 元素之间无法产生吸引, 因此无法对 Mn 的扩散并进一步氧化物无法起到限制作用。根据图 6i<sub>1</sub> 和 i<sub>2</sub> 结果也可知, TMN 合金表面的含 Mn 氧化物数量更大, 这或许与分析位置的随机选取有关。W 的添加明显使得 TMNW 的氧化膜

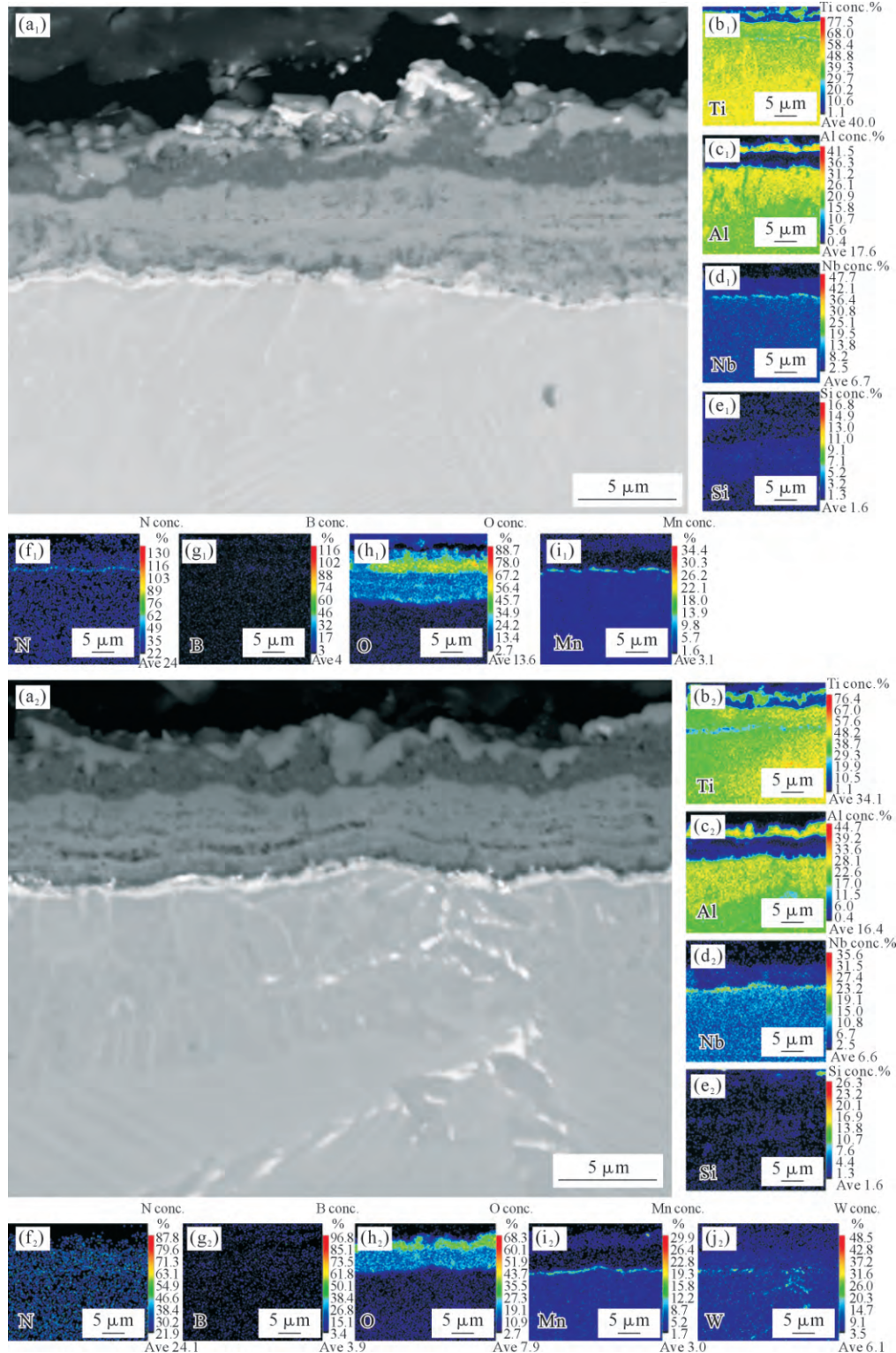


图 6 TMN 与 TMNW 合金氧化膜 EPMA 面分析: (a<sub>1</sub>) TMN 的 BSE 像; (b<sub>1</sub>~i<sub>1</sub>) TMN 元素分布; (a<sub>2</sub>) TMNW 的 BSE 像; (b<sub>2</sub>~j<sub>2</sub>) TMNW 元素分布

Fig.6 Analysis of EPMA surfaces of as-cast oxide films of TMN and TMNW alloys: (a<sub>1</sub>) BSE image of TMN; (b<sub>1</sub>~i<sub>1</sub>) TMN element distribution; (a<sub>2</sub>) BSE image of TMNW; (b<sub>2</sub>~j<sub>2</sub>) TMNW element distribution

更薄,即抗氧化性更好。根据两种组织氧化膜面扫描分析的结果还可以看出,在添加W元素之后的过渡层相较于TMN的过渡层则更为连续,而过渡层也可以在一定程度上阻止氧向内扩散和合金元素向外扩散,这也是添加W元素可以提高TMNW合金抗氧化性的一个原因。

对TMNW合金循环氧化后的过渡层进行TEM分析,结果如图7所示。从TEM结果可以观察到合金过渡层结构从外到内依次为块状的TiN,块状与板条状的Ti<sub>2</sub>AlN,最后是板条状Laves相。观察TMN和TMNW合金的整个氧化行为可以发现,此过程中除了涉及Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物的形成,N元素也会由外向内进行扩散,同时与基体中的Ti、Al元素发生反应,进而形成TiN与Ti<sub>2</sub>AlN等氮化物。Detenwanger等<sup>[27]</sup>在其研究中提到,氮化物的类型与氧分压(pO<sub>2</sub>)存在密切关系。其中,TiN往往在较低的pO<sub>2</sub>下形成,这是由于pO<sub>2</sub>较高时TiN会发生氧化,成为TiO<sub>2</sub>。由于距离基体越近pO<sub>2</sub>越低,而Ti<sub>2</sub>AlN形成时对pO<sub>2</sub>要求更低,所以TiN一般在Ti<sub>2</sub>AlN的外侧形成。N元素与位于基体中的Ti元素和Al元素通常发生如式(3)与(4)的化学反应<sup>[28]</sup>:



在上述式子的生成物中,Al元素一般会在氮化物的下方聚集,随着反应的不进行,在氮化物的下方会出现一个富Al层,这一结论与图6中的EDS结果相一致。

观察图6d<sub>1</sub>与d<sub>2</sub>的EDS结果可知,Nb元素在整个氧化行为中同样向外进行了扩散,在由TiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成的混合层中亦有观察到Nb元素的存在,但在混合层中并没有观察到Nb元素与O元素的反应产物,这说明了Nb元素在其它组成相中的存在方式为固溶。由图7中可知,Nb元素与Mn元素的富集行为高度相似,即过渡层中的Laves相为Nb元素的主要富集处,根据Liang等<sup>[29]</sup>的研究可知,在Laves相中Nb元素将大比例替换Ti元素,因此,可将(Ti,Nb)Mn<sub>2</sub>作为Laves相的化学成分。此外,Tang等<sup>[30]</sup>的研究表示,Laves相中同样存在Al的固溶,并替换其中的Mn。结合图7中的EDS结果,本研究中Laves相可表达为(Ti,Nb)(Mn,Al)<sub>2</sub>。结合图6可知,在TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合层中Al与Nb含量占比通常为反比,即Al含量高时Nb含量则低,分析认为Nb的分布形式为主要存在于TiO<sub>2</sub>中,Lin等<sup>[20]</sup>的成果表示,Nb会替换TiO<sub>2</sub>中的Ti,形成(Ti,Nb)O<sub>2</sub>,而具有更均匀致密的特性,即Nb元素有利于氧化膜的致密,且Nb的添加还有利于在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层形成过程中降低

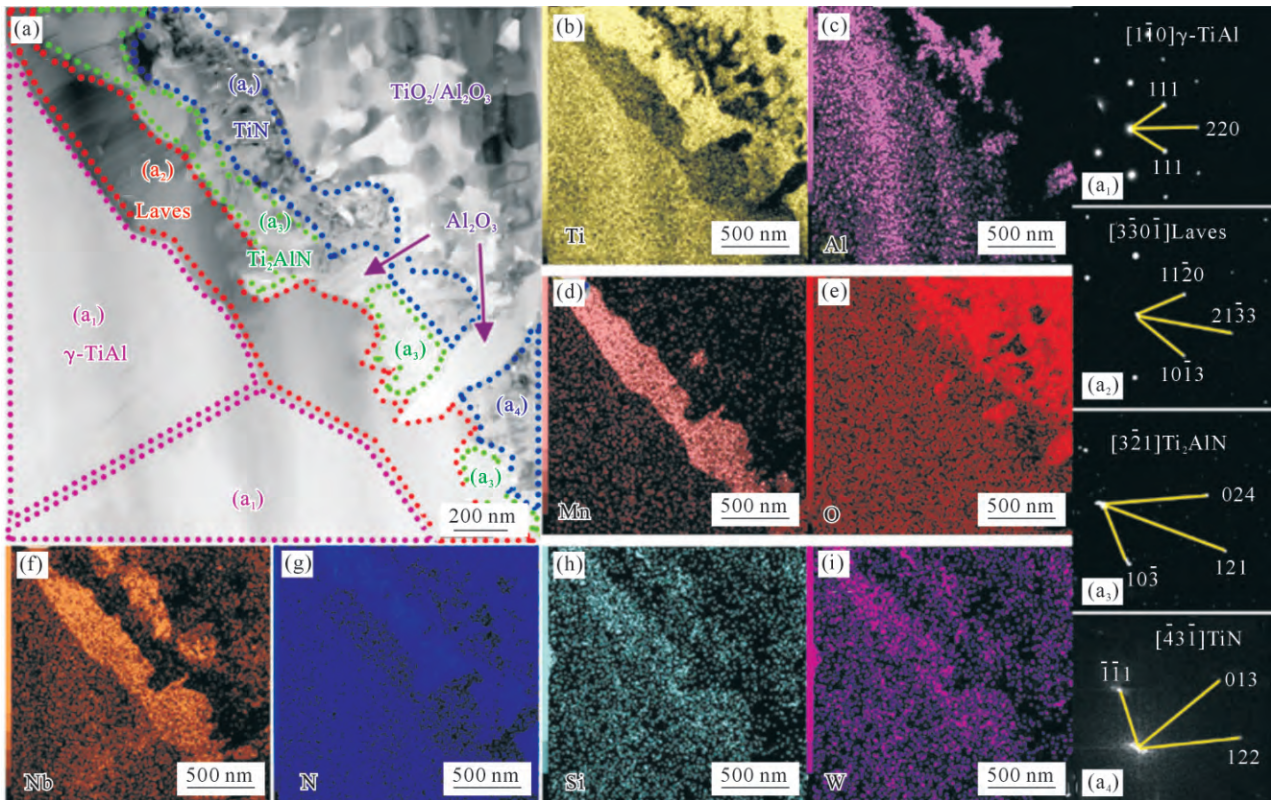


图7 TMNW合金循环氧化后过渡层TEM分析:(a)明场像;(b~i)元素分布;(a<sub>1</sub>~a<sub>4</sub>)SAED花样  
Fig.7 TEM analysis of the transition layer in the TMNW alloy after cyclic oxidation: (a) BF image; (b~i) element distribution; (a<sub>1</sub>~a<sub>4</sub>) SAED patterns

Al 含量的阈值,使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的形成更加容易,从而在 TiAl 合金的氧化行为中更好地起到保护作用。

### 2.2 恒温氧化行为

对 TMN 与 TMNW 合金在 850 °C 进行了 500 h 长期恒温氧化。氧化增重与氧化皮脱落情况表现为: TMN 样品的氧化增重较多,为 3.33 mg/cm<sup>2</sup>,氧化皮脱落量 6.71 mg/cm<sup>2</sup>;TMNW 样品氧化增重较少,为 2.98 mg/cm<sup>2</sup>,氧化皮脱落量为 4.05 mg/cm<sup>2</sup>。所有样品的氧化皮脱落量均超过其氧化增重。TMNW 的氧化增重与 TMN 接近,但是其氧化脱落量远低于 TMN,说明 W 的添加之后 TMNW 合金氧化膜与基体的结合更为紧密。上述结果表明,W 合金化提升了 TMNW 合金的抗氧化性能。分析表明,W 元素的添加可通过抑制 Ti 的外扩散,有效降低了 TiO<sub>2</sub> 层的生长速率。TMNW 样品在长期恒温氧化过程中形成了更稳定的氧化膜/基体界面,从而将氧化皮脱落量降低。

图 8 展示了 TMN 与 TMNW 合金在 850 °C 保温 500 h 后的 XRD 物相分析结果。物相鉴定表明,两种组织氧化后均以 γ 相为主,其衍射峰强度显著高于其他相。除基体 γ 相外,主要检测到 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰,同时还发现了 TiN、Ti<sub>2</sub>AlN、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiN 和 Ti<sub>2</sub>AlN 的峰值相较于循环氧化均有所增加。分析原因如下,氧化皮脱落使更多的 TiN 和 Ti<sub>2</sub>AlN 暴露于表面,因此其 XRD 峰值相较于循环氧化有所增加;而 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 易导致氧化膜开裂脱落,在长期恒温氧化过程中,较多 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会随氧化皮脱落而流失,因此两种合金表面残留的 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量降低,其 XRD 峰值也随之降低。

图 8b<sub>1</sub>~c<sub>2</sub> 为 TMN 与 TMNW 合金在 850 °C /500 h 长期恒温氧化后的表面形貌特征,从宏观图可以看出氧化膜大面积剥落,未剥落区域呈现黄色

氧化膜,剥落区则表现为黑白交错的形貌特征。从图中可以看出,TMNW 合金经 500 h 的恒温氧化后,表面黄色部分面积的占比大于 TMN 合金,这进一步表明 TMNW 合金的氧化膜抗剥落性更优。

图 9 为 TMN 与 TMNW 合金在 850 °C 进行 500 h 长期恒温氧化后氧化膜的截面形貌与元素面扫描分析。从图 9a<sub>1</sub> 中可见氧化膜最外层为 TiO<sub>2</sub> 层,这种结构特征表明 Ti 元素的外向扩散主导了外层氧化物的生长动力学。紧邻 TiO<sub>2</sub> 层的下方形成了均匀致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中间层。然后是由 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两相组成的混合层,两相呈现相互交织的网状分布形貌,这种结构或源于氧化过程中 Ti 和 Al 元素的竞争扩散。特别值得注意的是,在混合层与合金基体的界面处观察到一个明显的元素富集带,其中 Mn、N 和 Nb 元素的浓度显著升高。通过元素面分布分析发现,Mn 元素在基体相中呈现均匀分布特征,同时在氧化膜表层以离散的颗粒状形态存在。结合 XRD 物相分析和循环氧化实验结果,可以确认这些表面 Mn 元素以 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在。这种多层氧化膜结构的形成机制可以解释为:在高温氧化环境下,Ti 元素通过快速的向外扩散形成表层的 TiO<sub>2</sub>;同时 Al 元素通过较慢的扩散过程形成中间的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层;而 Mn 和 Nb 元素的协同偏聚行为则在界面处形成了独特的过渡区,这一区域对氧化膜的结合强度和抗剥落性能具有重要影响。此外,从图 9a<sub>2</sub> 可以看出,W 合金化后形成的氧化层结构与 TMN 类似,呈现出典型的四层结构特征,在氧化膜靠近基体侧也存在一个显著的 Mn、Nb、N 元素富集区。值得注意的是,W 元素在氧化膜与基体界面处呈现点状富集特征,但其富集程度显著低于 Mn 和 Nb 元素。这种独特的元素分布特征表明,W 元素的添加虽然对氧化膜的整体相组成和结构影响有限,但其在界面区域

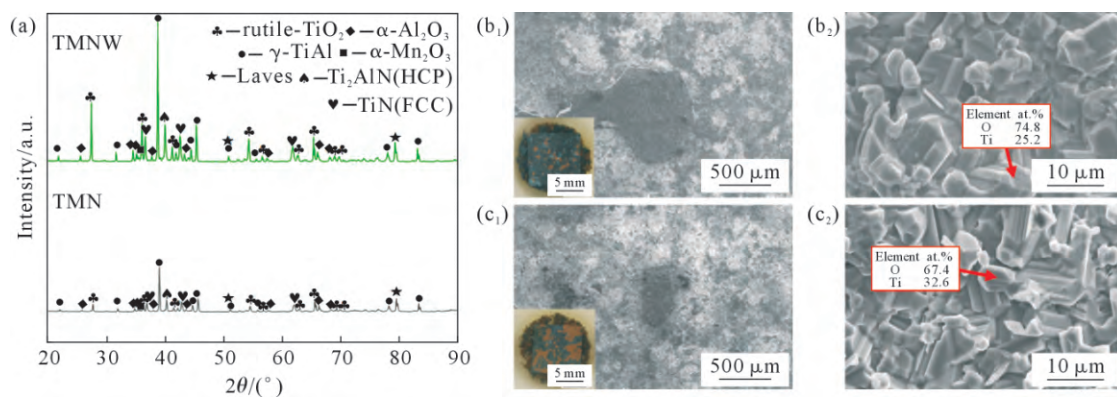


图 8 TMN 与 TMNW 合金在 850 °C/500 h 恒温氧化后的 XRD 物相分析及表面形貌:(a) XRD;(b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) TMN 的表面特征;(c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) TMNW 的表面特征

Fig.8 XRD phase analysis and surface morphology of TMN and TMNW alloys after 500 h of aging at 850 °C: (a) XRD; (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) surface characteristics of TMN; (c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) surface characteristics of TMNW

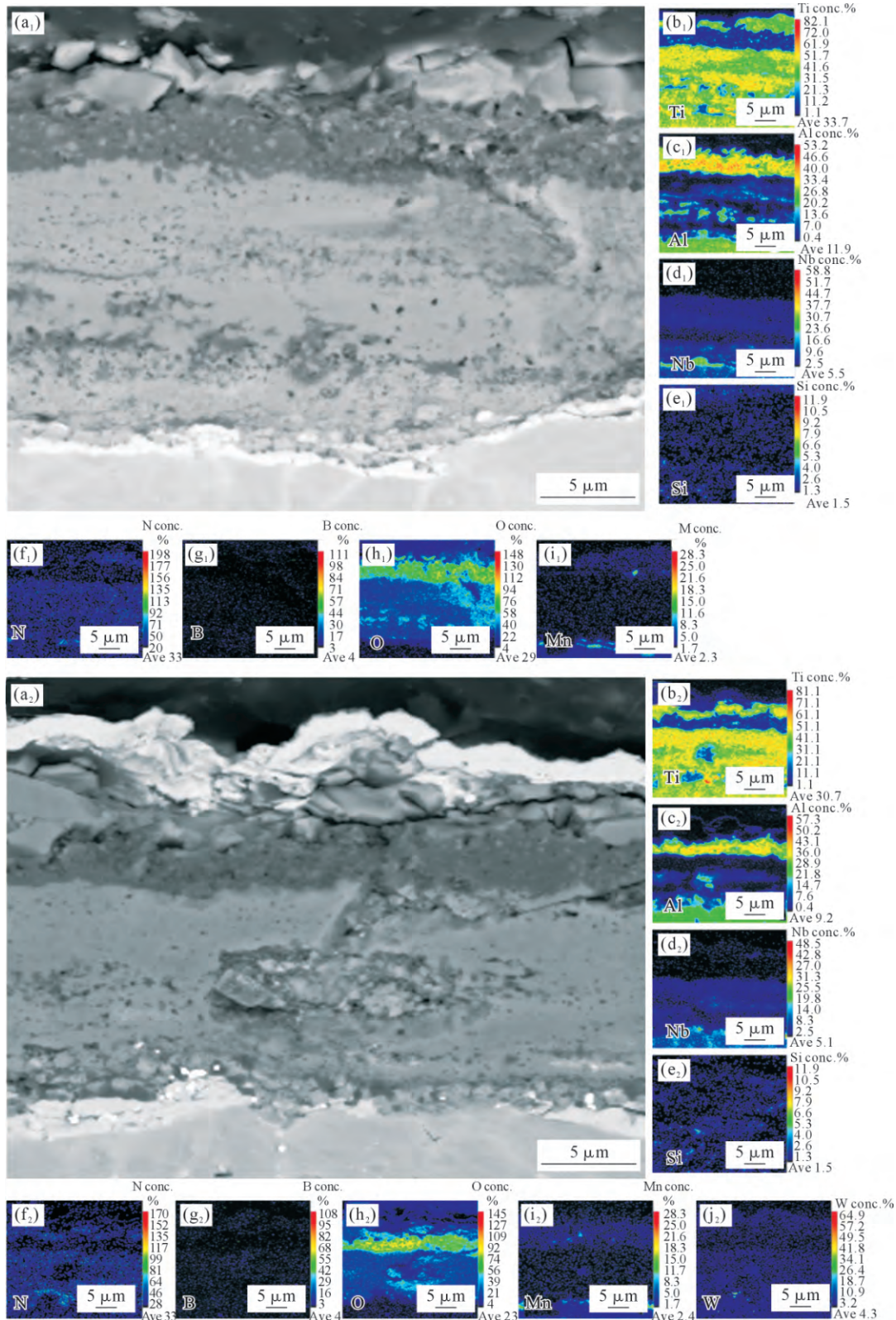


图9 TMN与TMNW合金在850 °C/500 h恒温氧化后的氧化膜截面EPMA面分析:(a<sub>1</sub>) TMN的BSE像;(b<sub>1</sub>~i<sub>1</sub>) TMN元素分布;(a<sub>2</sub>) TMNW的BSE像;(b<sub>2</sub>~j<sub>2</sub>) TMNW元素分布  
 Fig.9 EPMA elemental mapping of cross-sectional oxide film on TMN and TMNW alloys after 850 °C/500 h: (a<sub>1</sub>) BSE image of TMN; (b<sub>1</sub>~i<sub>1</sub>) TMN element distribution; (a<sub>2</sub>) BSE image of TMNW; (b<sub>2</sub>~j<sub>2</sub>) TMNW element distribution

的微量偏聚可能通过改变界面处的原子结合状态,从而对氧化膜与基体之间的结合性能起到关键调控作用。W的偏聚可调控界面处的应力状态,进而优化氧化膜的黏附性,提高合金的抗氧化性。

### 3 讨论

#### 3.1 氧化膜与过渡层形成机制

TiAl合金中,只有当Al含量高达59%(原子分

数)时,才可能在表面形成致密的  $Al_2O_3$  膜<sup>[31]</sup>。而 TMN 合金的 Al 含量仅为 43.0%(原子分数),在高温氧化过程中难以形成连续且致密的  $Al_2O_3$  氧化层,因此最终形成由  $TiO_2$  和  $Al_2O_3$  共同组成的混合氧化膜。

图 10 为两种合金的氧化膜生长示意图。TiAl 合金的氧化进程是元素扩散与化学反应共同作用的结果。一方面,合金内部的元素如 Al, Ti 等从内向外迁移;另一方面,外部的  $O_2$ 、 $N_2$  等气体介质则从外向内渗透,最终在合金基体与氧化层的界面处,形成如 TiN、 $Mn_2O_3$  等氧、氮化物两类产物。结合图 4 发现, TMN 与 TMNW 合金在循环氧化后均未观察到氧化皮脱落,氧化膜均为 4 层结构: $TiO_2$ - $Al_2O_3$ - $TiO_2/Al_2O_3$ -富 Mn/Nb/N,这说明了合金的氧化膜可以很好的与基体结合在一起。此外,比对两种合金的氧化膜可见, TMNW 合金的氧化膜薄于 TMN 合金(图 5)。同时,有少量  $Mn_2O_3$  颗粒存在于两种合金最外层氧化膜的表面,但在氧化膜内则没有发现(图 4 和 6),正如 Zhao 等<sup>[12]</sup>的研究所示,在氧化的初期阶段存在 Mn 参与氧化。

由 TMNW 合金循环氧化后过渡层 TEM 分析结果(图 7)可知, TMNW 合金循环氧化后存在一个位于氧化膜与基体之间的过渡层,但与 Zhao 等<sup>[17,22,24,26]</sup>的研究不同,该过渡层的结构为 TiN(外)、 $Ti_2AlN$ (中)、Laves-(Ti, Nb)(Mn, Al)<sub>2</sub>(内)。二者对比说明了合金中元素组成及比例的差异对氧化膜的结构不会造成明显改变,但会导致过渡层发生明显变化,而过渡层是一道屏障,用以阻碍氧气氮气侵蚀基体,其结构对合金氧化行为过程中的保护作用有显著影响。例如, Ti-42Al-5Mn 在 W 合金化后的氧化增重在相同条件下仅为合金化前的 44.76%<sup>[17]</sup>, W 合金化后的过渡层为 Z 相( $Ti_3Al_3O_2$ )与 Laves 相组成的混合相,而 W 合金化前的过渡层为纯 Laves 相,这种过渡层物相构成的不同亦是导致合金抗氧化性差异的原因之

一。这也解释了为什么 3 种合金的抗氧化性表现为在更高温度的 850 °C 下的 TMN 与 TMNW 合金优于在较低温度的 800 °C 下的 Ti42Al5Mn 合金。

### 3.2 W 提升抗氧化性机制

本研究对比了 TMN 和 TMNW 合金在 850 °C 下氧化性能,综合以上实验结果可以发现, W 元素的添加会对合金的抗氧化性能发挥积极作用。

首先,两种氧化膜均保持完整,未观察到明显的剥落或开裂现象。但 W 元素的添加使 TMNW 合金在循环氧化过程中形成了更加致密的氧化膜,减缓了氧气从外界向合金基体的扩散,进而提高了 TMNW 合金在高温条件下的抗氧化性能,这一结论可由氧化增重、氧化层厚度等特征参数得以验证。作为一种在 TiAl 合金中广泛用于提升抗氧化性能的元素, W 的作用机制普遍被认为是通过掺杂效应抑制  $TiO_2$  的生长,进而促进合金中致密  $Al_2O_3$  层的生成<sup>[32-33]</sup>。在 Zhao 等<sup>[12]</sup>对 Ti-42Al-5Mn 合金的研究中,第一性原理计算的结果同样证实了这一观点,并将 W、Nb 和 Mo 元素对  $TiO_2$  临界形核功的影响进行了量化对比,计算结果显示,3 种元素的抑制效果顺序为:  $W > Nb > Mo$ 。因此,可以得出结论: W 元素通过抑制  $TiO_2$  的形核与生长,促进了致密  $Al_2O_3$  层的生成,有效抑制了氧的内扩散,并消除了混合氧化层,以此提高了合金的高温抗氧化性能。

图 9 中元素分布行为表明 W 元素的添加虽然对氧化膜的整体相组成和结构影响有限,但其在界面区域的微量偏聚可能通过改变界面处的原子结合状态,从而对氧化膜与基体之间的结合性能起到关键调控作用。W 的偏聚可能影响界面处应力状态,从而提升氧化膜的黏附性,从而提高合金的抗氧化性。结合 TMN 和 TMNW 合金 850 °C-500 h 恒温氧化后的氧化增重与氧化皮脱落情况与图 10 可以看出, TMNW 合金在长期恒温氧化过程中形成了更稳

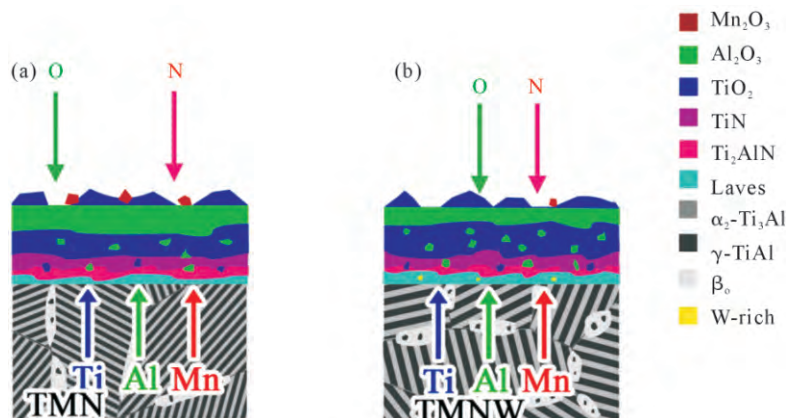


图 10 氧化膜生长示意图:(a) TMN; (b) TMNW

Fig.10 Schematic diagram of the oxidation process: (a) TMN; (b) TMNW

定的氧化膜/基体界面,W的添加使合金氧化膜与基体的结合更为紧密,从而将氧化皮脱落量降低。

此外,W元素的加入显著影响了合金过渡层中的相组成。在添加W元素之后的过渡层相较于TMN的过渡层更为连续,而过渡层可以在一定程度上阻止氧向内扩散和合金元素向外扩散,是影响合金抗氧化性能的另一个关键因素。前文提到,由于稳定元素W的添加,TMNW的铸态组织中 $\beta_0$ 相增多,且W的添加会减少基体中 $\beta_0$ 相形成所需的Mn含量<sup>[34]</sup>。因此,随着氧化过程的进行,更多的Mn会在靠近氧化层的基体侧过渡区(或扩散区)中保留并富集。当该区域Mn原子分数达到形成Laves相的临界含量(16%~17%,原子分数)时,将在过渡层形成更为连续的Laves相<sup>[35]</sup>。Zhao等<sup>[12]</sup>的理论计算结果表明,W与Laves相中的Mn之间存在相互吸引,表明W可以在一定程度上抑制过渡层中Mn的外扩散和氧化,有助于稳定过渡层的结构。在长时间氧化的过程中,含W合金中Mn元素在基体中的分布比在TMN合金中更为均匀,这使得过渡层在氧化过程中可持续从基体中获得Mn元素的补充,从而使Laves相层持续增厚。根据文献报道<sup>[36-37]</sup>,连续的Laves相层能更有效地阻碍氧的内扩散,因此在TMNW合金的过渡层中生成更厚的Laves相层对提高合金的抗氧化性能起到了积极作用。Izumi等<sup>[38]</sup>的早期研究也指出,在过渡层形成富Al相比形成富Ti相更有助于提高合金的抗氧化性能。这一发现与本实验观察到的现象相吻合:当合金的过渡层转为更富Al的Laves相后,其抗氧化性能得到了显著提升。关于过渡层在长期氧化后仍能保留大量Laves相层的原因,可以从以下两个方面进行分析。

恒温氧化过程中,TMN合金的氧化皮脱落量较多,为6.71 mg/cm<sup>2</sup>,TMNW合金的较少,为4.05 mg/cm<sup>2</sup>。氧化膜是否容易开裂受到氧化物与形成该氧化物所消耗的金属的体积比(pilling-bedworth ratio, PBR)的影响。PBR通常为1~2,当PBR远离该范围时,氧化膜可能会受应力而裂<sup>[39]</sup>。由于TiO<sub>2</sub>的PBR小于Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,所以存在Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时氧化膜更可能发生破裂。而经过W合金化后,Mn主要富集在氧化膜与基体之间的过渡层中,与外界O反应的量更少,更不容易形成Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。因此,W合金化可显著降低氧化膜开裂与脱落的概率,提高了合金的抗氧化性。

## 4 结论

(1)W合金化可以促进含Mn、Nb的 $\beta$ 凝固 $\gamma$ -TiAl合金更好的抵抗氧化。在850℃-100h循环

氧化后,TMN与TMNW合金的氧化膜厚度依次约为11.12与8.12  $\mu$ m且未发生脱落,单位面积增重依次约为1.34与0.98 mg/cm<sup>2</sup>。

(2)TMN与TMNW合金在850℃保温500h后,氧化膜均出现严重脱落的现象,保温500h后的氧化增重为:TMN(3.33 mg/cm<sup>2</sup>)>TMNW(2.98 mg/cm<sup>2</sup>),氧化皮脱落量为:TMN(6.71 mg/cm<sup>2</sup>)>TMNW(4.05 mg/cm<sup>2</sup>)。W元素的添加提高了TMNW合金氧化膜的抗剥落性。

(3)TMN与TMNW合金在循环氧化和长期恒温氧化之后,表面的氧化膜结构均为TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-富Mn/Nb/N四层结构。存在一个过渡层于氧化膜与基体间,过渡层结构为TiN(外)、Ti<sub>2</sub>AlN(中)、Laves-(Ti,Nb)(Mn,Al)<sub>2</sub>(内)。

(4)W的加入促进了氧化膜中致密Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的生成,有效抑制了氧的内扩散;同时,W与Mn之间较强的结合能促进了Mn在过渡层Laves相中的固溶,有效维持了过渡层的组织稳定,使其始终以大量Laves相为主。W的添加还通过降低氧化膜中Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形成,提高了氧化膜的抗剥落性能。

## 参考文献:

- [1] DJANARTHANY S, VIALA J C, BOUIX J. An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti<sub>3</sub>Al and TiAl[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 72(3): 301-319.
- [2] 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.
- [3] 邵启航, 楚玉东, 陈晓飞, 卫贝贝, 马彪, 唐斌. Ti-43Al-0.5Re-xCr合金高温变形过程的动态再结晶行为[J]. 铸造技术, 2025, 46(4): 316-324.  
SHAO Q H, CHU Y D, CHEN X F, WEI B B, MA B, TANG B. Dynamic recrystallization behavior during thermal deformation of Ti-43Al-0.5Re-xCr alloy [J]. Foundry Technology, 2025, 46(4): 316-324.
- [4] 卫贝贝, 马彪, 陈晓飞, 张翔, 唐斌. Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.2B合金多道次热轧后冷却速率对其组织演化及性能的影响[J]. 铸造技术, 2025, 46(4): 307-315.  
WEI B B, MA B, CHEN X F, ZHANG X, TANG B. Effect of the cooling rate on the microstructure evolution and properties of Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.2B alloy after multiple pass hot rolling [J]. Foundry Technology, 2025, 46(4): 307-315.
- [5] 毕威卿, 李广志, 苏驰, 李巍, 蒲思洪, 李龙. 航空航天用钛及钛铝合金熔模铸造技术研究进展[J]. 铸造技术, 2025, 46(10): 1014-1018.  
BI W Q, LI G Z, SU C, LI W, PU S H, LI L. Research progress in investment casting technology of Ti and TiAl alloys for aerospace applications [J]. Foundry Technology, 2025, 46(10): 1014-1018.
- [6] MAYER S, ERDELY P, FISCHER F D, HOLEC D, KASTENHU-

- BER M, KLEIN T, CLEMENS H. Intermetallic  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl based alloys - from fundamental research to application[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2017, 19(4): 1600735.
- [7] CLEMENS H, MAYER S. Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications processing, microstructure and properties [J]. *Materials at High Temperatures*, 2016, 33(4-5): 560-570.
- [8] PFLUMM R, FRIEDLE S, SCHÜTZE M. Oxidation protection of  $\gamma$ -TiAl-based alloys - A review[J]. *Intermetallics*, 2015, 56: 1-14.
- [9] PING F P, HU Q M, BAKULIN A V, KULKOVA S E, YANG R. Alloying effects on properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  in connection with oxidation resistance of TiAl[J]. *Intermetallics*, 2016, 68: 57-62.
- [10] LIU H X, ZHANG X W, JIANG Y H, ZHOU R. Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized TiN/Ti<sub>3</sub>Al intermetallic composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 670: 268-274.
- [11] CHEN M H, LI W B, SHEN M L, ZHU S L, WANG F H. Glass-ceramic coatings on titanium alloys for high temperature oxidation protection: Oxidation kinetics and microstructure [J]. *Corrosion Science*, 2013; 74: 178-186.
- [12] ZHAO P X, LI X B, TANG H J, MA Y C, CHEN B, XING W W, LIU K, YU J. Improved high-temperature oxidation properties for Mn-containing beta-gamma TiAl with W addition[J]. *Oxidation of Metals*, 2020, 93: 433-448.
- [13] 彭晓, 唐兆麟, 李铁藩, 吴维斐. Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层对  $\gamma$ -TiAl 抗氧化性能的影响[J]. *金属学报*, 1998(3): 319-324.  
PENG X, TANG Z L, LI T F, WU W T. Effect of electrodeposited Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite film on oxidation resistance of  $\gamma$ -TiAl[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1998(3): 319-324.
- [14] MALECKA J. Effect of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating on the oxidation process of a  $\gamma$ -TiAl phase based alloy[J]. *Corrosion Science*, 2012, 63: 287-292.
- [15] CHANG Y, PAN Z M, LUO H, ZHAO Q C, SUN M L, DJUKIC M B, CHENG J. Defeating hydrogen induced embrittlement via introducing deformation twins and microbands in nickel-based alloys [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2026, 186: 110461.
- [16] 张铁邦, 丁浩, 邓志海, 钟宏, 胡锐, 薛祥义, 李金山. Nb, Mo 对 TiAl 基金属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.  
ZHANG T B, DING H, DENG Z H, ZHONG H, HU R, XUE X Y, LI J S. Synergistic effect of Nb and Mo on oxidation behavior of TiAl-based alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(1): 33-37.
- [17] ZHAO P X, MA H, LI X B, GAO M, MA Y C, LIU K. Insights into the role of W/B alloying on high-temperature oxidation behavior of Ti42Al5Mn alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 178: 188-200.
- [18] 袁江, 周恬武, 魏红伟, 陈益林, 韦肖飞. W 合金化对 RuAl 抗氧化性能影响的计算研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(8): 2185-2189.  
YUAN J, ZHOU D W, WEI H W, CHEN Y L, WEI X F. Calculation of the effect of W alloying on oxidation resistance of RuAl[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(8): 2185-2189.
- [19] 周潼, 程军, 王克鲁, 鲁世强, 李鑫, 刘杰. Ti<sub>2</sub>AlNb 基热变形行为及热加工图研究[J]. *中国机械工程*, 2025, 36(11): 2757-2765.  
ZHOU T, CHENG J, WANG K L, LU S Q, LI X, LIU J. Hot deformation behavior and processing maps of Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloys[J]. *China Mechanical Engineering*, 2025, 36(11): 2757-2765.
- [20] LIN J P, ZHAO L L, LI G Y, ZHANG L Q, SONG X P, YE F, CHEN G L. Effect of Nb on oxidation behavior of high Nb containing TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(2): 131-136.
- [21] HUANG L, LIAW P K, LIU C T. Microstructural control of Ti-Al-Nb-W-B alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38: 2290-2297.
- [22] HODGE A M, HSIUNG L M, NIEH T G. Creep of nearly lamellar TiAl alloy containing W[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(5): 411-415.
- [23] 舒磊, 李小兵, 陈波, 潜坤, 张孟殊, 薛鹏, 刘奎. 钨添加对含锰  $\beta$  凝固  $\gamma$ -TiAl 合金热加工性的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(6): 2212-2219.  
SHU L, LI X B, CHEN B, QIAN K, ZHANG M S, XUE P, LIU K. Effect of tungsten addition on the hot workability of Mn-containing  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2023, 52(6): 2212-2219.
- [24] TANG H J, LI X B, XING W W, MA Y C, CHEN B, LIU K, XIA Y H, LIN K. Effect of carbon on the microstructure and element distribution in Ti42Al5Mn alloy[J]. *Materials Science and Technology*, 2020, 36(17): 1883-1892.
- [25] ZHAO L L, LI G Y, ZHANG L Q, LIN J P, SONG X P, YE F, CHEN G L. Influence of Y addition on the long-term oxidation behaviors of high Nb containing TiAl alloys at 900 °C[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(8): 1586-1596.
- [26] ZHAO P X, MA Y C, XING W W, MA H, LIU K. Comparative study on the effect of Nb/Mo alloying on the oxidation behavior of Ti42Al5Mn alloy[J]. *Corrosion Science*, 2024, 239: 112409.
- [27] DETTENWANGER F, SCHUMANN E, RUHLE M, RAKOWSKI J, MEIER G H. Microstructural study of oxidized  $\gamma$ -TiAl[J]. *Oxidation of Metals*, 1998, 50: 269-307.
- [28] ZHANG K, XIN L, LU Y L, CHENG Y X, WANG X L, ZHU S L, WANG F H. Improving oxidation resistance of  $\gamma$ -TiAl based alloy by depositing TiAlSiN coating: Effects of silicon[J]. *Corrosion Science*, 2021, 179: 109151.
- [29] LIANG H, XUE P, FU X L, LIN K, HAO J J, LI X B, ZHONG J Y, CHEN B, LIU K. Mechanism of Nb enhancing oxidation resistance of Mn-containing  $\gamma$ -TiAl alloy during cyclic oxidation at 800 °C [J]. *Materials Letters*, 2025, 390: 138437.
- [30] TANG H J, LI X B, MA Y C, CHEN B, XING W W, ZHAO P X, SHU L, ZHANG M S, LIU K. Multistep evolution of  $\beta_0$  phase during isothermal annealing of Ti-42Al-5Mn alloy: Formation of Laves phase[J]. *Intermetallics*, 2020, 126: 106932.
- [31] WAGNER C. Formation of composite scales consisting of oxides of different metals [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1956, 103(11): 627.
- [32] SUN T L, GUO Z C, CAO J, LIANG Y F, LIN J P. Isothermal oxidation behavior of high-Nb containing TiAl alloys doped with W, B, Y, and C/Si[J]. *Corrosion Science*, 2023, 213: 110980.
- [33] DONCHEV A, MENGIS L, COURET A, COURET A, MAYER S,

- CLEMENS H, GALETZ M. Effects of tungsten alloying and fluorination on the oxidation behavior of intermetallic titanium aluminides for aerospace applications [J]. *Intermetallics*, 2021, 139: 107270.
- [34] HAO J J, XUE P, SHU L, ZHANG M S, CHEN B, LI X B, LIU K. Formation kinetics of C14 laves phase in an intermetallic Ti<sub>42</sub>Al<sub>5</sub>Mn<sub>x</sub>W( $x=0, 0.5, 0.8, 1.0$ ) alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1039: 183005.
- [35] GRAF G, SEYFFERTITZ M, SPOERK-ERDELY P, CLEMENS H, STARK A, HATZENBICHLER L, HOLEC D, BURTSCHER M, KIENER D, LI X B, LIU K. On the stability of Ti(Mn, Al)<sub>2</sub> C14 Laves phase in an intermetallic Ti-42Al-5Mn alloy [J]. *Intermetallics*, 2023, 161: 107962.
- [36] TANG Z, SHEMET V, NIEWOLAK L, SINGHEISER L, QUADAKKERS W J. Effect of Cr addition on oxidation behavior of Ti-48Al-2Ag alloys[J]. *Intermetallics*, 2003, 11(1): 1-8.
- [37] QU S J, TANG S Q, FENG A H, FENG C, SHEN J, CHEN D L. Microstructural evolution and high-temperature oxidation mechanisms of a titanium aluminide based alloy [J]. *Acta Materialia*, 2018, 148: 300-310.
- [38] IZUMI T, YOSHIOKA T, HAYASHI S, NARITA T. Oxidation behavior of sulfidation processed TiAl-2 at.%X (X=Si, Mn, Ni, Ge, Y, Zr, La, and Ta) alloys at 1 173 K in air [J]. *Intermetallics*, 2005, 13(7): 694-703.
- [39] 李美栓, 钱余海, 辛丽. 合金上氧化物的体积比的分析[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1999, 11(5): 284-289.
- LI M S, QIAN Y H, XIN L. Volume ratio of an oxide to the metal [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1999, 11(5): 284-289.

(责任编辑:杨浩雪)