

稀土Y对含锰 β 凝固 γ -TiAl合金高温氧化行为影响

左怀超^{1,2}, 郝俊杰², 薛鹏², 陈波², 王建军¹, 李小兵², 刘奎²

(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)

摘要: 以低成本、易变形Ti44Al3Mn0.4W0.4Mo0.1B0.1C(TMMW)合金为研究对象, 分析微量稀土元素Y对TMMW合金800℃高温抗氧化能力的影响。采用EPMA、XRD和TEM等分析手段对合金显微组织和氧化膜进行了系统表征, 同时分析了Y对合金高温抗氧化性影响的内在机理。结果表明, 微量Y添加会对合金显微组织产生一定影响, 采用相同热处理制度后, 无Y合金主要由 γ 、 α_2 、 β_0 三相组成, 而含Y合金不仅含有 γ 、 α_2 、 β_0 相, 在片层边界和内部另外析出YAl₂相和较少的Y₂O₃。循环氧化动力学实验表明, 两种合金表面氧化膜结构均为TiO₂/Al₂O₃/TiO₂+Al₂O₃3层复合结构, 过渡层主要为TiMn₂-Laves和少量富含Mo和W元素的 β_0 相。0.3at%Y的加入可以减少TMMW合金氧化增重并提高氧化皮的抗剥落能力, 同时明显减少过渡层中 β_0 相含量。

关键词: β 凝固 γ -TiAl; 微合金化; 稀土元素Y; 高温氧化性; 过渡层

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)10-2590-09

1 引言

TiAl基合金具有低密度、高的比强度和比刚度以及高温服役条件下优异的抗蠕变性能, 有望成为部分替代传统镍基高温合金的轻质材料^[1-3]。其中含锰 β 凝固 γ -TiAl合金由于兼具低的原料成本、良好的热加工性和耐磨性, 成为近年变形TiAl合金重要的发展方向^[4]。然而, 这类合金由于锰的添加导致其在800℃及以上的高温抗氧化性不足, 阻碍了广泛应用^[5]。

合金化是提高TiAl合金抗氧化性最常用的方法之一。例如, 通过掺杂Nb、Mo、W等元素可以显著提高TiAl合金的高温抗氧化性能^[6-9]。目前, 也有一些工作致力于研究稀土元素Y对TiAl合金高温抗氧化性的作用, 但不同TiAl合金体系研究结果并不完全一致。Shida^[10]等人早期在二元Ti-48Al合金中指出, Y不会对合金高温抗氧化性产生影响。另外也有一些研究发现Y会对TiAl合金高温抗氧化性产生有益作用, 但是其是否具有改善作用还会与Y的添加量有关。例如, Zhang^[11]等人采用第一性原理方法计算发现, Y在 γ -TiAl表面偏析会降低氧的吸附能, 抑制氧化膜生长。Gong^[12-14]等人的研究结果表明, 在合金中添加适量的稀土元素Y不仅有利于提高氧化膜与基体间的结合力而且能够改善合金的抗氧化性能。然而, 添加过量的Y会导致晶格缺陷的增加, 危害合金抗氧化性。Zhao等人^[15-17]研究结果中指出添加0.3at%Y

可以提高TiAl合金的抗氧化性能, 过低或过高不利于合金高温抗氧化性的改善。尽管稀土元素Y或其氧化物弥散相的添加对一些TiAl合金的高温抗氧化性能有一定影响^[18-20], 但它的改善作用还与合金成分有着明显的依赖关系, 而且稀土元素Y对含锰 β 凝固 γ -TiAl合金抗氧化性能影响的研究较少, 其背后的机理尚不明确。

因此, 本实验以Ti44Al3Mn0.4W0.4Mo0.1B0.1C(TMMW)合金为研究对象, 研究0.3at%Y添加对合金热处理后显微组织和800℃抗氧化性的影响, 采用EPMA、XRD、TEM等分析手段研究Y添加对合金高温抗氧化性的作用机理。

2 实验

本实验采用真空感应熔炼炉制备TMMW和TMMW-0.3Y两种合金铸锭。随后对两种合金进行了热处理, 处理制度为1270℃/0.5h/空冷(air colling, AC)+850℃/3h/炉冷(furnace cooling, FC), 采用循环氧化实验对两种合金800℃抗氧化性进行测试。通过电火花线切割设备从热处理合金上切取尺寸为10mm×10mm×5mm的试样。然后用SiC砂纸将试样6个表面打磨至2000#, 使用精度为0.01mm的数显卡尺测量样品的尺寸用于计算样品的表面积, 随后用乙醇超声清洗10min后将样品在空气中干燥备用。

收稿日期: 2025-10-18

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)

作者简介: 左怀超, 男, 1998年生, 硕士生, 季华实验室材料科学与技术研究部, 广东 佛山 528200, E-mail: 1336817521@qq.com

循环氧化实验在 KSL-1200X 型马弗炉空气条件下进行,共 100 个循环,每个循环包括 800 ℃ 下 1 h 的氧化时间和 40 min 的空冷时间,每 10 个循环称量并记录一次增重变化,同一合金称重 3 次,取 3 次称重质量的平均值。在循环氧化实验过程中,将每个试样分别放入带有盖子的刚玉坩埚中,以保证氧化过程中脱落的氧化皮能够完全保留在坩埚中。采用灵敏度为 0.01 mg 的 XS105 双量程电子天平定时测量氧化样品的质量变化。待氧化试验结束后,取出氧化试样并称量脱落的氧化皮质量。在循环氧化实验中,为保证实验的可靠性,每种合金都需准备 3 个平行试样,最后的称重结果均取 3 个试样的平均值。最后,根据收集到的氧化数据对合金的高温抗氧化性能进行评估。

为进一步分析和表征氧化皮特征,从每组氧化试样中选择质量增加量最接近平均值的试样,在本工作中,观察氧化截面时需提前对试样进行化学镀镍以稳固氧化层,同一合金的所有表征均在同一样品上进行。采用钨灯丝扫描电镜(Prisma E & Ultimex65)观察氧化后合金的表面形貌和生成物,采用场发射电子探针(EPMA-BSE, JXA-IHP200F)在背散射模式下对氧化前试样的微观组织形貌以及氧化后的截面形貌进行研究,采用高通量 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE 达芬奇, CuKα 辐射, 40 kV, 40 mA)对氧化膜进行物相分析,扫描范围为 20°~90°,扫描速度为 8°/min。采用超高端聚焦离子束双束电子显微镜(FIB, HELOS 5UX Ultimex100 & Symetry)对镀镍后合金过渡层中指定区域进行剪切以制备透射样品。并通过高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-F200)对过渡层中的物相进行分析。

3 结果与分析

3.1 合金显微组织

图 1 是热处理后 TMMW 和 TMMW-0.3Y 合金的显微组织和物相组成分析结果。未添加 Y 的 TMMW 合金热处理后的组织为近片层组织,即主要由 γ/α₂ 片层组织

和在片层边界周围分布着的少量长条状 γ 相和块状 β₀ 相组成。与 TMMW 合金不同,添加 0.3at% 的 Y 后,合金组织发生了显著的变化,合金由原先的近片层组织转化为多种复杂的混合组织,即除了 γ/α₂ 近片层组织外,还观察到类 β₀/γ 珠光体组织(pearlitic microstructures, PMs)和弥散分布在晶界和晶内位置的颗粒状和棒状亮白色衬度析出相,其中 PMs 组织也在前期工作有详细报道^[21]。基于物相成分面分析及 TEM-选取电子衍射花样结果(图 2)可知,细小颗粒状的析出相为 Y₂O₃,棒状析出相为 YAl₂。上述微观组织变化表明,0.3at% Y 的添加,已经使得 TMMW 合金的相变机制和相稳定性发生了变化,导致了更复杂的相组成和微观结构特征。

3.2 循环氧化行为

图 3 是 TMMW 和 TMMW-0.3Y 合金在 800 ℃ 循环氧化 100 h 后的氧化增重统计、各样品的宏观形貌照片和氧化膜剥落质量统计。从图 3a 中氧化增重曲线可知,Y 的加入有助于降低合金的氧化增重。在 0~100 周次的循环氧化中,两种合金的氧化时间与氧化增重均呈现出正相关的关系。两种合金在氧化初期的增重接近直线规律,而 10 h 后两种合金皆由直线转变为伪抛物线规律,且 TMMW-0.3Y 合金的氧化速率较 TMMW 合金有所降低。

在氧化初期阶段,由于合金与空气中的氧气能够得到充分接触,导致合金表面被快速氧化。随着氧化时间的延长,氧化物逐渐覆盖整个表面,这些在表面快速生成的 Ti 和 Al 的氧化物能阻碍氧气向内扩散的速度,进而降低合金的氧化速率。在 100 周次的循环氧化后 TMMW-0.3Y 合金的氧化增重小于 TMMW 合金,在后期这种趋势变得更加明显。从合金表面宏观形貌(图 3a)和氧化膜剥落统计(图 3b)可以观察到,循环氧化结束后 TMMW 合金发生少量剥落,脱落量为 0.411 mg/cm²,而 TMMW-0.3Y 合金并未发生剥落现象,氧化表面完整。结果表明,Y 的加入能够提高氧化膜与基体之间的结合力,提高氧化皮的抗剥落性能。

为了进一步了解在氧化过程中合金的氧化动力学特

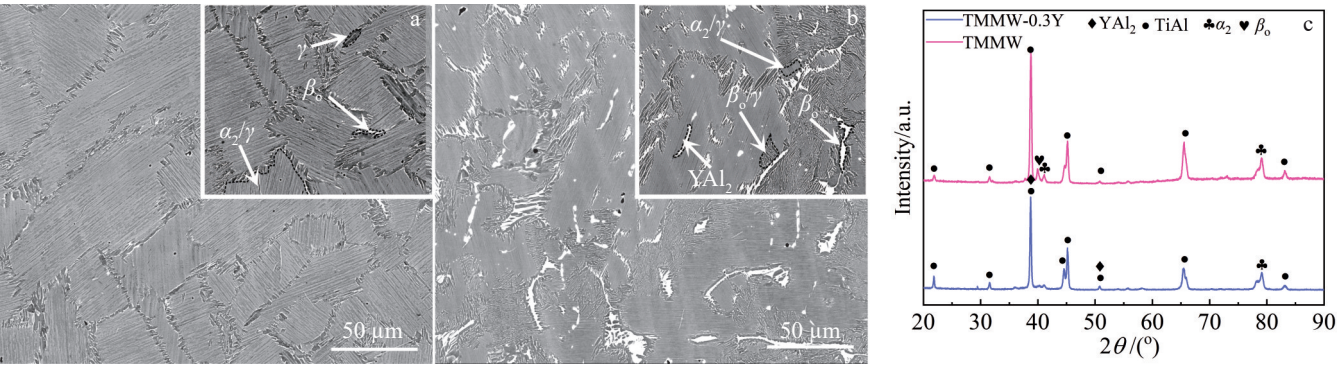


图1 TMMW(0.3Y)合金热处理后的显微组织与XRD图谱
Fig.1 Microstructures (a-b) and XRD patterns (c) of alloys after heat treatment: (a) TMMW alloy; (b) TMMW-0.3Y alloy

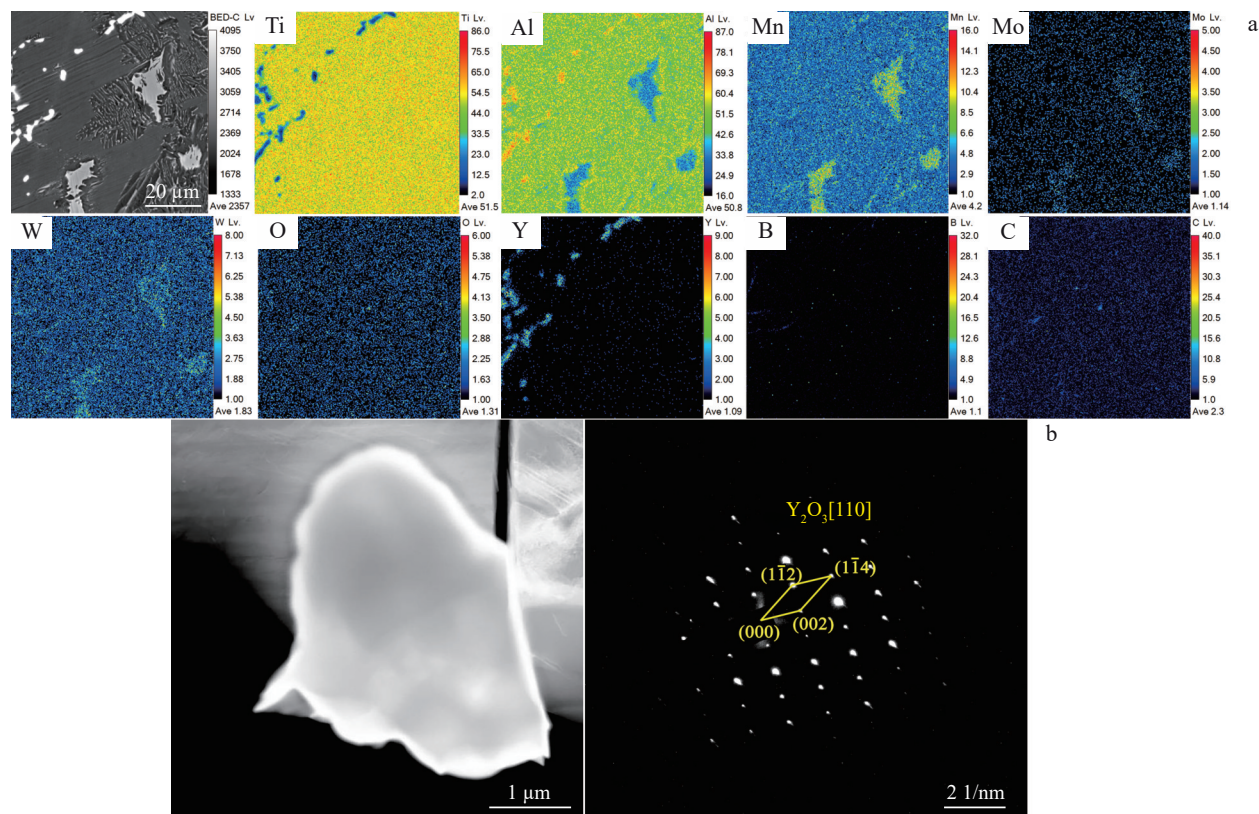


图2 TMMW-0.3Y 合金 EPMA 元素分布和 Y₂O₃ 的 STEM-BF 图像及其 SAED 斑点
Fig.2 Element mappings of TMMW-0.3Y alloy obtained by EPMA (a) and SAED pattern (b)

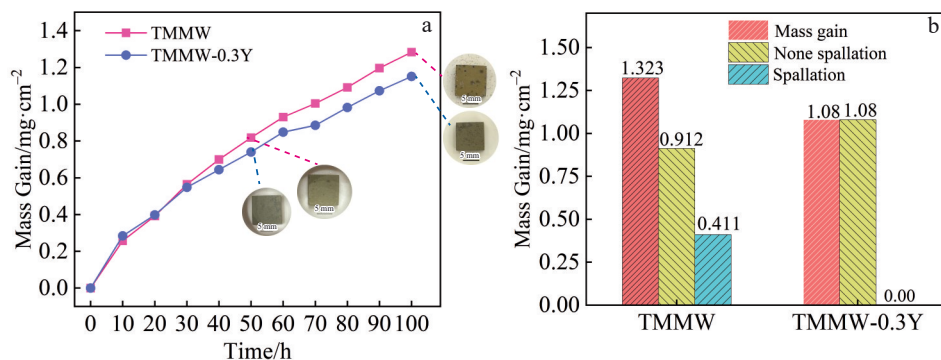


图3 两种合金在 800 °C 循环氧化 100 周次后增重曲线和增重统计
Fig.3 Mass gain curves (a) and the statistics of mass gain (b) of two alloys after 100 cycles of oxidation at 800 °C

征,对 TMMW 和 TMMW-0.3Y 合金在 800 °C 下循环氧化后的质量增重与时间之间的关系采用下述方程进行线性拟合:

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

式中, ΔM 为氧化过程中单位面积的氧化增重 (mg·cm⁻²); k_p 为氧化反应速率常数 (mgⁿ/(cm²ⁿ·h)); n 为氧化反应幂指数; t 为氧化时间 (h)。对式(1)两边同时取自然对数换算可得式(2):

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

将合金循环氧化数据带入公式(2),利用 Origin 软件

线性拟合,如图4所示,图中各合金的增重曲线均基于拟合得到的方程参数进行绘制。根据拟合结果可得到氧化过程中的氧化速率常数 k_p 和反应幂指数 n 见表1。

通常情况下,当氧化反应幂指数 n 接近 1 时,氧化动力学曲线呈现出线性规律,表明合金氧化速度快;而当 n 接近 2 时,氧化动力学曲线则遵循伪抛物线规律^[12], n 越接近 2 合金的抗氧化性越好。如表 1 所示,两种合金均遵循伪抛物线规律, TMMW-0.3Y 合金的 n 值更接近 2 且氧化速率更低,这表明 TMMW-0.3Y 合金的抗氧化性能更优。

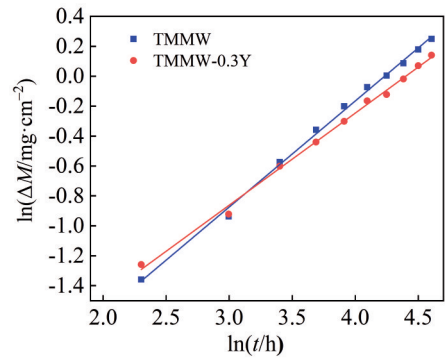


图 4 两种合金在 800 °C 循环氧化动力学拟合曲线

Fig.4 Fitting curves of oxidation kinetics for two alloys during cyclic oxidation at 800 °C

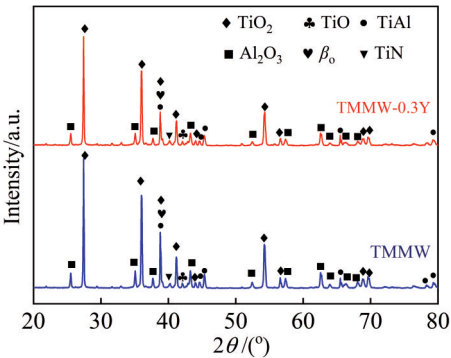


图 5 两种合金在 800 °C 循环氧化 100 周次后的氧化膜 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the oxide films on the two alloys after 100 cycles of oxidation at 800 °C

表 1 合金在 800 °C 循环氧化后的氧化动力学方程参数

Table 1 Parameters of the oxidation kinetics equation for the alloys after cyclic oxidation at 800 °C

Alloy	<i>n</i>	<i>k_p</i> /×10 ⁻³ mg ^{<i>n</i>} ·(cm ^{2<i>n</i>} ·h) ⁻¹	Time/h
TMMW	1.41	14.51	0–100
TMMW-0.3Y	1.63	12.25	0–100

3.3 氧化膜表面物相及形貌

为了研究氧化膜中的物相组成,对氧化后的合金表面成分和物相构成进行表征,结果如图 5 所示,氧化后合金的氧化膜均主要由 TiO₂ 和 Al₂O₃ 两种物相组成,由于两种合金在氧化期间生成的氧化膜较薄,导致其下方的 γ-TiAl 基体衍射峰也能够被检测到。TMMW-0.3Y 未检测到富 Y 相对应的峰,表明 Y 并未明显扩散进入氧化膜。

图 6 为两种合金在 800 °C 经 100 h 循环氧化后的氧化膜表面形貌。从形貌图中可见,两种合金表面氧化膜

均表现较好的完整性,此外,在两种合金表面均形成了团簇状的结节物。这种团簇状的结节经 EDS 点分析结果(见表 2)可知,主要由 TiO₂ 和 Al₂O₃ 组成的混合物,由于两者生长动力学相似,形成了 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合物^[12]。

3.4 氧化膜截面物相及形貌

从图 7 的氧化截面可以观察到两种合金的氧化膜厚度存在明显差异。TMMW 合金的平均氧化膜厚度约为 10.31 μm,TMMW-0.3Y 合金的氧化膜厚度约为 6.31 μm。相比之下,氧化膜厚度较原始的 TMMW 合金降低约 38.8%,表明 Y 的加入可以起到改善合金氧化性的效果。图 8 为两种合金在循环氧化后氧化膜截面元素面扫描分析。循环氧化 100 h 后,两种合金均呈现出典型的多层氧化膜结构。此外,基体和混合层之间存在着由富含 Mn 元素的灰色衬度和少量富含 Mo 和 W 元素的白色衬度相组成的过渡层区域,该区域的形成归因于合金在氧化的

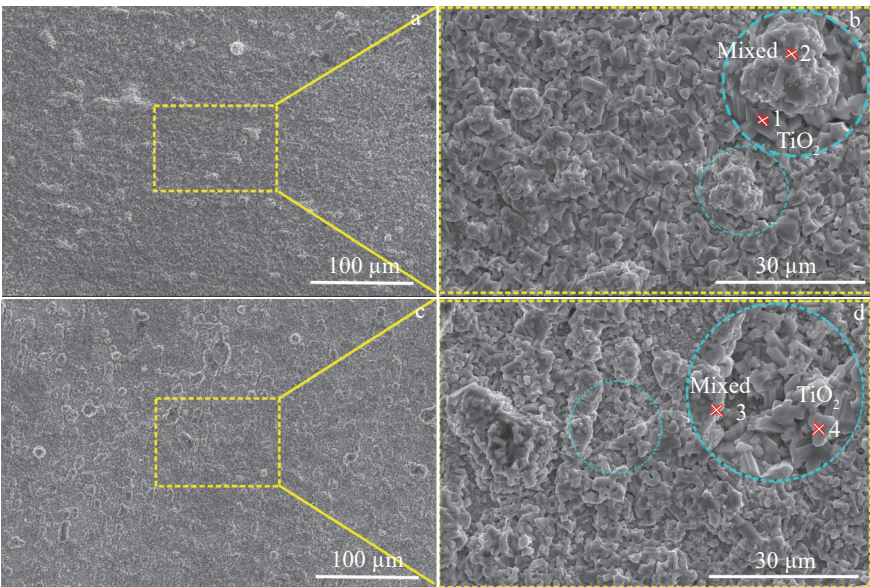


图 6 两种合金在 800 °C 下循环氧化 100 周次后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of the two alloys after cyclic oxidation at 800 °C for 100 h: (a–b) TMMW; (c–d) TMMW-0.3Y

表 2 图 6 中各点表面氧化物 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of surface oxides of points in Fig.6

Element	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
Ti	27.9	12.4	24.1	25.2
Al	0.3	12.3	12	0.5
Mn	0.5	0.8	1.1	0.5
O	71.3	74.6	62.8	73.8

过程中基体中 Ti、Al 向外扩散而引起局部区域成分变化。值得注意的是,加入 Y 后过渡层发生了微妙的变化,含 Y 合金的过渡层中亮白色衬度相数量减少,通过选取 4 张相同倍数的照片在图像分析工具 Image J 软件中统计过渡层中 β_0 相的占比,在无 Y 合金中 β_0 相占比约为 20%,在含 Y 合金中 β_0 相占比约为 5%。由于 β_0 相较强的溶氧能力,氧化过程中会提高氧的扩散能力,加速合金的氧化进程,过渡层中 β_0 含量的减少有助于降低氧向内部扩散^[22]。此外,在过渡层与基体界面处出现富 Y 钉状氧化物(图 9)。为了对过渡层中各相进行鉴定以进一步明确 Y 的作用机制,选取了 TMMW-0.3Y 合金,通过 FIB 手段在过渡层区域切取透射样品以进行 STEM 分析。

图 10 为 TMMW-0.3Y 合金循环氧化 100 h 后过渡层区域 STEM-DF 图像和相应的元素分布以及 SAED 图,能够观察到过渡层以富 Mn 的 TiMn_2 -Laves 相(a_3 区域)为主,局部区域穿插着少量富 W 和 Mo 的 β_0 相(a_2 区域)。过渡层中 β_0 相存在的原因有两个:(1)在氧化外层形成致密的富 Al 层后,Ti 向外扩散速度降低,使内部 Ti 浓度升高,满足 β_0 相所需的浓度。(2)由于合金中 β 相稳定元素 Mo、W 的存在能降低 β_0 相形核能,增强其稳定性,在氧化过程中,氧化膜向内部推进过程中,导致部分未分解的 β_0 相保留在过渡层内部。两种原因导致过渡层中 β_0 相的存在。此外,在氧化层和过渡层之间还可以发现氮化层,这是因为该位置的氧分压足够低,内部扩散的 N 可能与合金中的 Ti 和 Al 反应生成氮化物^[23]。

4 讨论

4.1 氧化膜形成机制

TiAl 合金中只有当 Al 含量高达 59at%才可能在表面形成致密 Al_2O_3 膜^[24],由于 TMMW 合金的 Al 含量仅有 44at%,在高温氧化过程中,难以形成连续且致密的 Al_2O_3 氧化层,最终形成由 TiO_2 和 Al_2O_3 共同组成的混合氧化膜。如图 6 所示,两种合金的表面形貌完整无开裂,其上出现了 TiO_2 和 Al_2O_3 的团簇物。Gong^[12]等人认为其形成原因归结于 V 氧化物的蒸发,本研究中可能与 Mo 被氧化生成易挥发性的 MoO_3 ^[25-26]有关, MoO_3 挥发后会在表面留下气孔,在随后的氧化进程中 TiO_2 和 Al_2O_3 竞争生长导致团簇物在合金表面形成,氧化物团簇的生成会降低合金的抗剥落性。

由于两种合金最外层都无法形成致密的 Al_2O_3 层,对阻止氧向内扩散的能力有限,此时合金会形成 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ +少量 Al_2O_3 /富 Mn 的多层氧化膜复合结构。由于 TiO_2 是一种快速生长的氧化物,其 PB 比(Pilling Bedworth ratio, PBR)为 1.73,而 Al_2O_3 的 PBR 仅为 1.29^[27]。在氧化期间,由于混合层氧化膜厚度持续增加,高的生长应力导致该层更容易出现开裂。同时, TiO_2 和 Al_2O_3 两者的热膨胀系数不同,在循环经历热冲击过程中也将导致混合层出现裂痕甚至氧化皮剥落现象。因此,趋向单一的混合层可能具有较好稳定性。在 TMMW-0.3Y 合金中出现的混合层是由更多的 TiO_2 组成,由于 Y 添加,促进了 Al 的氧化,在氧化期间氧化外层形成了足够多 Al_2O_3 抑制了 Ti 向外扩散,导致大量的 Ti 停留在富 Al 层下方。该类型混合层由于更加单一,在氧化过程中可以降低因膨胀系数差异带来的危害,能够提高氧化膜的抗剥落性能。

此外,在氧化期间由于 Ti、Al 元素和 Mn、W、Mo 元素扩散速率存在差异,扩散速率较快的 Ti、Al 原子会优先向外扩散。基体元素外扩散会对合金表层组织产生两个方面的影响:一方面,在过渡层下方出现了 Mn、W、Mo

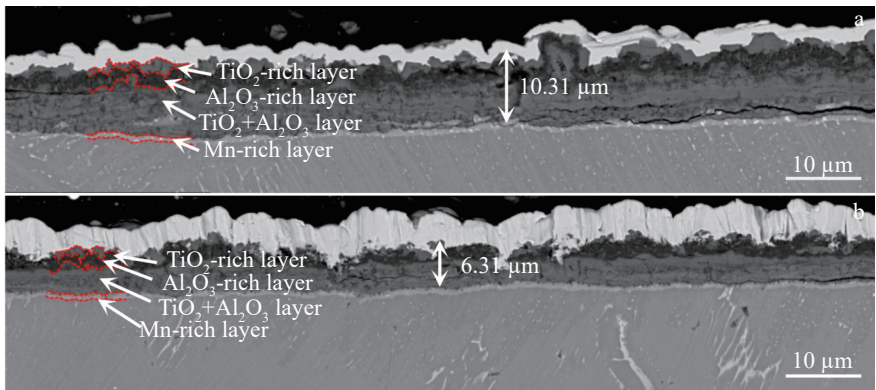


图 7 两种合金在 800 °C 循环氧化后的截面形貌

Fig.7 Cross-sectional morphologies of the two alloys after 800 °C cyclic oxidation: (a) TMMW; (b) TMMW-0.3Y

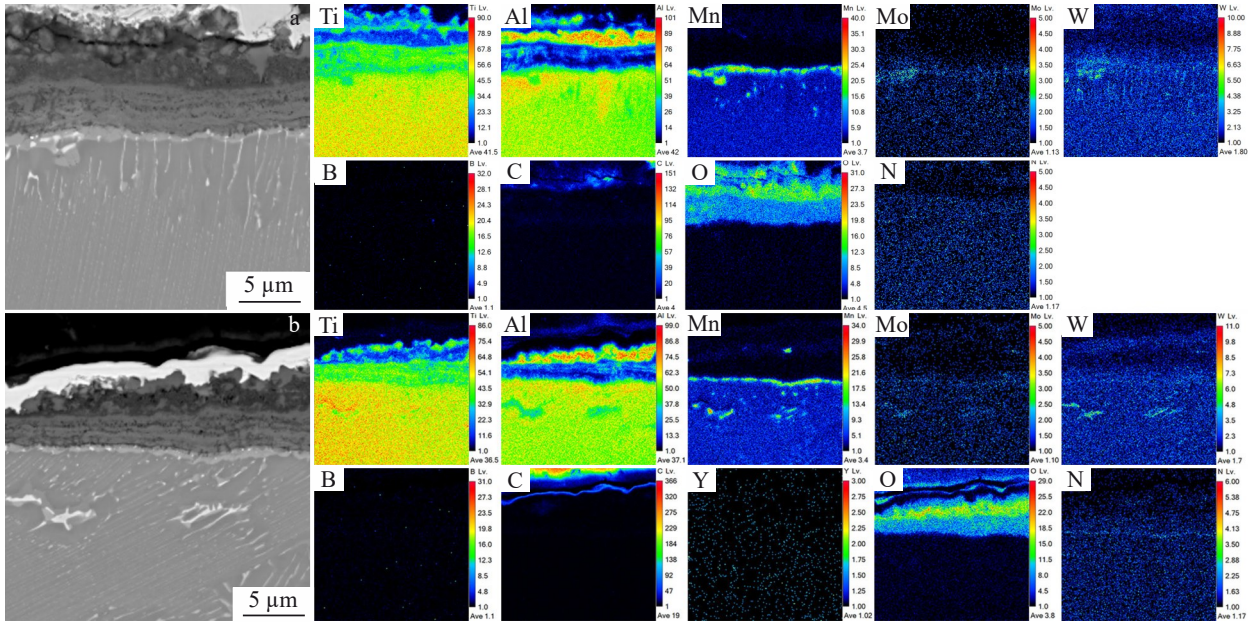


图 8 两种合金在 800 °C 循环氧化 100 周次后的截面元素面分布

Fig.8 Cross-sectional element mappings of the two alloys cyclically oxidized at 800 °C for 100 cycles: (a) TMMW; (b) TMMW-0.3Y

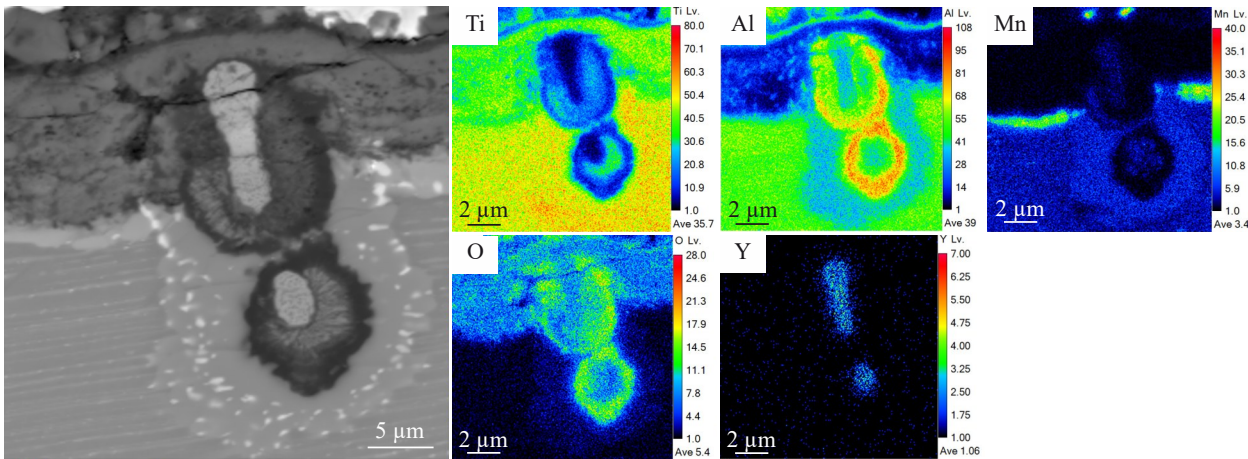


图 9 TMMW-0.3Y 合金氧化层与基体界面处氧化物元素面分布

Fig.9 Element mappings of oxides at the interface between oxide layer and substrate of TMMW-0.3Y alloy

的产物。如图 7a 和 7b 所示在灰色衬度(TiMn_2)的过渡层中局部出现了亮白色衬度(β_0)的相。这是由于 Mn、Mo、W 三者的扩散速率相对于 Ti 和 Al 较慢,大部分 Mn、Mo 和 W 不会随 Al 和 Ti 向外扩散,而是停留在基体中。这使得过渡层存在 Mn 的富集和少量 Mo 和 W 的富集,最终形成了由富锰的 Laves 相和 β_0 相构成的过渡层。另一方面,靠近过渡层的基体一侧由于各相中的 Ti、Al 原子向外扩散引起相转变形成成分微变化区。由于各相之间 Al 含量差异,低 Al 含量的相更倾向被氧化,通常认为 TiAl 合金内部各相优先氧化能力为 β_0 相 $> \alpha_2$ 相 $> \gamma$ 相^[15]。由于 Ti 向外扩散的速度更快会导致该区域内原片层组织中的亚稳富 Ti 的 α_2 相更易发生 $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ 的相转变,此外,

在 $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ 相变过程中会不断释放出 β 相稳定元素,并在扩散区进行富集,当达到 β_0 相热力学形核条件就会诱发 β_0 相形成,导致过渡层与基体间的局部组织产生了差异性。

4.2 Y 的作用机制

在本工作中对比了含 Y (0.3at%) 合金和无 Y 合金在 800 °C 下氧化性能。综合以上实验结果可以发现,Y 元素的添加会对 TMMW 合金的抗氧化性能发挥积极作用。Y 元素加入合金后可以影响环境中的氧分压,导致了 Al 的选择性氧化^[13],使合金表面更易生成致密且具有保护性 Al_2O_3 氧化膜薄层。Y 对 TiAl 合金氧化性的影响可从以下两个方面来进行解释。首先,添加 Y 后在合金晶界和晶团内部位置会析出富 Y 相(图 1b),析出相在晶

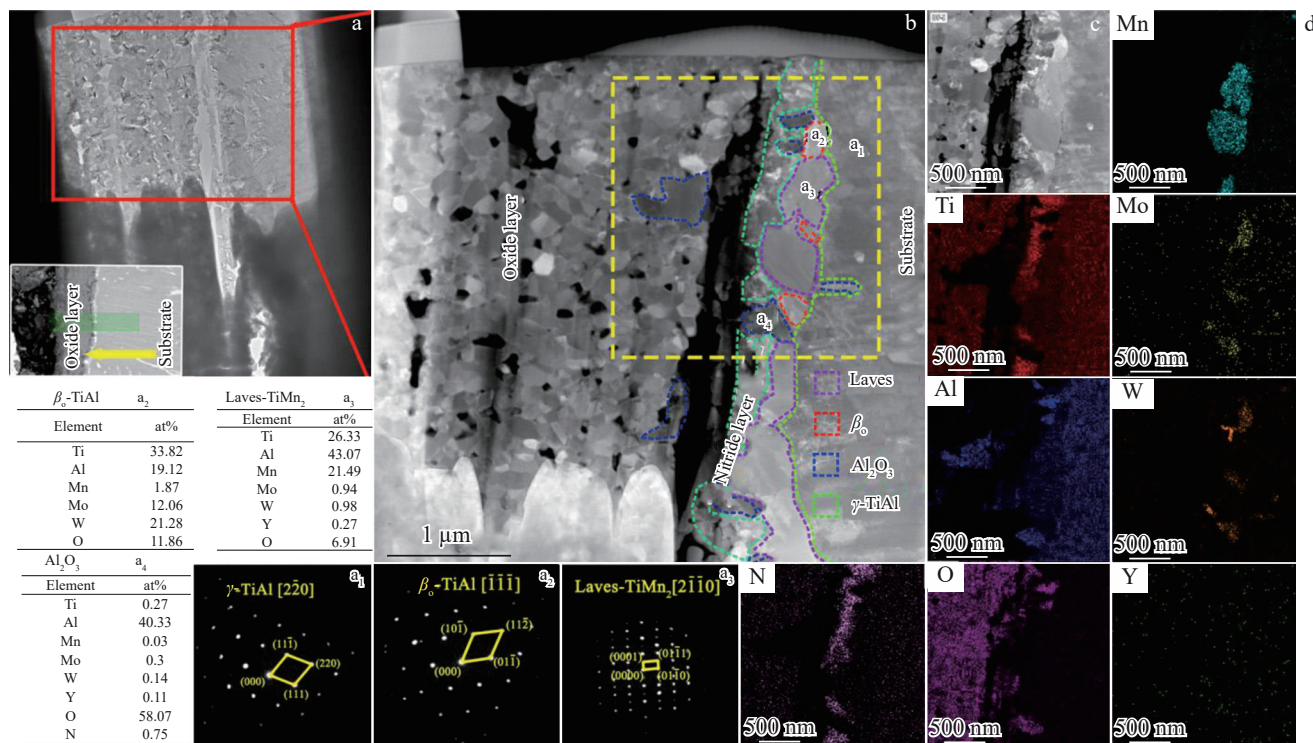


图 10 TMMW-0.3Y 合金循环氧化 100 周次后的过渡层 STEM-HAADF 图像及元素分布和 SAED 花样

Fig.10 STEM-HAADF images and SAED patterns (a – c) of the transition layer of the TMMW-0.3Y alloy after 100 cycles of oxidation; corresponding element mappings (d)

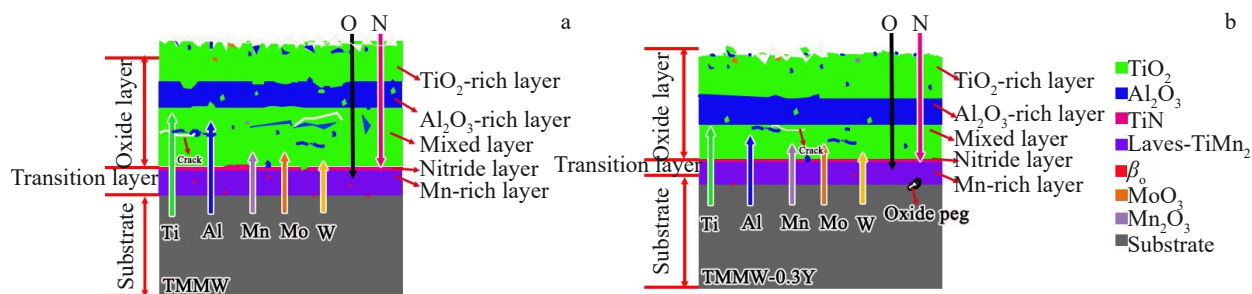


图 11 氧化膜生长示意图

Fig.11 Schematic diagram of oxide film growth: (a) TMMW; (b) TMMW-0.3Y

界处的富集能够减少扩散通道,阻碍氧的内扩散,从而抑制 TiO_2 的生成^[2,12]。此外,析出相的出现还可以细化晶粒,提高氧化膜的抗剥落性。其次,由于 Y 与 O 的亲合力较强,在合金熔炼过程中, Y 能够与残余氧反应生成 Y_2O_3 ,从而减少间隙氧。在氧化期间, Ti 的大量外扩散导致 Al 在扩散层中局部富集,片层团中 Ti/Al 比约为 3:1 的富氧 α_2 相因浓度变化发生分解并释放出溶解氧,晶界处富 Y 相与氧发生反应^[12]:



根据 Wagner 理论,合金中溶解氧的减少有助于强化 Al 的氧化^[24]。上述几种因素致使合金抗氧化性得到改

善。在众多关于 Y 报道中均指出适量的 Y 能够提高氧化膜与基体间的粘附^[13,15,28-29],简要说来主要分为两个方面,一方面,添加 Y 后氧化层界面处会生成富 Y 的钉状氧化物(图 9),其出现能够增加氧化膜与基体间的接触面积。另一方面, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合层的厚度的减少和物相更加单一,可以减少由于 TiO_2 和 Al_2O_3 膨胀系数差异导致的应力开裂。在本工作中合金抗剥落能力的提高可以归因为上述两种因素共同作用的结果。

在氧化期间,由于 Mn_2O_3 的吉布斯自由能要高于 Al_2O_3 和 TiO_2 ,大部分 Mn 不会随着 Al 和 Ti 一起向外扩散和氧化,而是会留在基体中,这导致了过渡层中富 Mn 的

TiMn₂-Laves相的形成。从图7中可以看出加Y元素后,基体与氧化层间的过渡层中主要有灰色衬度和少量颗粒状白色衬度像,对比TMMW可以看出添加Y后过渡层中 β_0 数量显著减少,加入Y后在晶界和晶团内部的析出相YAl₂相可能起到延缓Mo、W等大原子半径元素的晶界扩散,延缓 β_0 相的形成,从而使得过渡层中Laves具有更好的完整性。有研究发现,如果能在过渡层中形成连续且致密的Laves相有助于阻碍氧气进一步进入合金基体,有望提高合金的抗氧化性能^[30]。此外,单一的物相层与基体间的结合更好并且能够降低热应力和多相存在带来的合金开裂和脆化风险。本研究表明,在800℃循环氧化条件下,添加0.3at%的Y可以改善TiAl合金的整体氧化速率,同时提高氧化膜与基体之间的结合力。

5 结论

1) TMMW合金中添加0.3at%Y后,晶界处和晶团内部析出YAl₂和少量细小的Y₂O₃,其存在可以减少晶界处氧的扩散通道,抑制氧的内扩散,从而提高合金的高温抗氧化性能。

2) 添加0.3at%Y,提高了合金氧化膜的抗剥落性能,其氧化膜厚度较无Y合金降低约38.8%。此外,添加Y后还减少了 β_0 相的含量,促进过渡层的完整性。

3) Y可以通过影响Al的选择性氧化,促进外层保护性氧化膜的形成,进而抑制Ti向外扩散的能力,影响TMMW合金氧化膜的生长机制。

参考文献 References

- [1] Li D X, Zhang G Y, Lu G et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 177: 108971
- [2] Christensen R J, Tolpygo V K, Clarke D R. *Acta Materialia*[J], 1997, 45(4): 1761
- [3] Bewlay B P, Nag S, Suzuki A et al. *Materials at High Temperatures*[J], 2016, 33(4-5): 549
- [4] Yang Xinyue(杨心月), Li Xiaobing(李小兵), Xue Peng(薛鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(1): 118
- [5] Tetsui T, Shindo K, Kobayashi S et al. *Scripta Materialia*[J], 2002, 47(6): 399
- [6] Zhang Tiebang(张铁邦), Ding Hao(丁浩), Deng Zhihai(邓志海) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 33
- [7] Zhao P X, Li X B, Tang H J et al. *Oxidation of Metals*[J], 2020, 93: 433
- [8] Zhao P X, Ma H, Li X B et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 178: 188
- [9] Yuan Jiang(袁江), Zhou Dianwu(周惦武), Wei Hongwei(魏红伟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(8): 2185
- [10] Shida Y, Anada H. *Oxidation of Metals*[J], 1996, 45: 197
- [11] Zhang G Y, Liu C M, Fang G L. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2017, 167(1): 012049
- [12] Gong X, Chen R R, Fang H Z et al. *Corrosion Science*[J], 2018, 131: 376
- [13] Sun T L, Guo Z C, Cao J et al. *Corrosion Science*[J], 2023, 213: 110980
- [14] Zhang Ning(张宁), Lin Junpin(林均品), Wang Yanli(王艳丽) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 884
- [15] Sun Z P, Wu W Q, Chen Y N et al. *Corrosion Science*[J], 2021, 185: 109399
- [16] Zhao L L, Li G Y, Zhang L Q et al. *Intermetallics*[J], 2010, 18(8): 1586
- [17] Wu Y, Hagihara K, Umakoshi Y. *Intermetallics*[J], 2004, 12(5): 519
- [18] Tien J K, Pettit F S. *Metallurgical Transactions*[J], 1972, 3: 1587
- [19] Buscail H, Courty C, Stroosnijder M F et al. *Oxidation of Metals*[J], 1998, 49: 561
- [20] Kim J P, Jung H G, Kim K Y. *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 112(1-3): 91
- [21] Quan L, Li X B, Xue P et al. *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2024, 32: 239
- [22] Liu Renci(刘仁慈), Wang Peng(王鹏), Cao Ruxin(曹如心) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2022, 58(8): 1003
- [23] Dettenwanger F, Schumann E, Ruhle M et al. *Oxidation of Metals*[J], 1998, 50: 269
- [24] Wagner C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1956, 103(11): 627
- [25] Neelam N S, Banumathy S, Bhattacharjee A et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 163: 108300
- [26] Zhao P X, Ma Y C, Xing W W et al. *Corrosion Science*[J], 2024, 239: 112409
- [27] Neelam N S, Banumathy S, Bhattacharjee A et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 163: 108300
- [28] Xiang L L, Zhao L L, Wang Y L et al. *Intermetallics*[J], 2012, 27: 6
- [29] Liu J, Xue X Y. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(7): 1695
- [30] Qu S J, Tang S Q, Feng A H et al. *Acta Materialia*[J], 2018, 148: 300

Influence of Rare Earth Y on High-Temperature Oxidation Behavior of Mn-Containing β -Solidified γ -TiAl Alloys

Zuo Huichao^{1,2}, Hao Junjie², Xue Peng², Chen Bo², Wang Jianjun¹, Li Xiaobing², Liu Kui²

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Materials Science and Technology Research Department, Ji Hua Laboratory, Foshan 528200, China)

Abstract: The influence of trace amounts of rare earth element Y on the high-temperature oxidation resistance was investigated for low-cost and easily deformable Ti44Al3Mn0.4W0.4Mo0.1B0.1C(TMMW) alloy at 800 °C. The microstructure and oxide film of the alloy were analyzed using EPMA, XRD, and TEM, and the underlying mechanisms of element Y affecting the high-temperature oxidation resistance of the alloy were explored. Results indicate that the addition of a trace amount of Y exerts a certain impact on the microstructure of the alloy. After identical heat treatment, the Y-free alloy primarily consists of γ , α_2 , and β_0 phases, whereas the Y-containing alloy not only contains these phases but also exhibits precipitation of the YAl_2 phase at lamellar boundaries and within the matrix, with minimal formation of Y_2O_3 . Cyclic oxidation kinetics tests reveal that the oxide film formed on both alloys comprises a three-layer composite structure: $TiO_2/Al_2O_3/TiO_2+Al_2O_3$, with the transition layer mainly composed of $TiMn_2$ -Laves phase and a small quantity of Mo- and W-rich β_0 phase. The addition of 0.3at% Y effectively reduces oxidation mass gain, enhances spallation resistance of the oxide scale, and significantly decreases the β_0 phase content in the transition layer.

Key words: β -solidified γ -TiAl; microalloying; rare earth element Y; high-temperature oxidation resistance; transition layer

Corresponding author: Li Xiaobing, Ph. D., Professor, Ji Hua Laboratory, Foshan 528200, P. R. China, E-mail: lixb@jihualab.ac.cn