

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: 本文以低成本、易变形 TMMW (Ti44Al3Mn-0.8(W,Mo)-(B,C)) 合金为研究对象, 研究微量稀土元素 Y 对 TMMW 合金 800°C 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 YAl₃ 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+Al₂O₃ 三层复合结构, 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 - 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:

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°C 及以上的高温抗氧化性不足, 阻碍了其广泛应用^[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^[6-28]。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。Xiang^[28,12-13] 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, 其背后的机理亦尚不明确。

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

1 实验方法

本实验采用真空感应熔炼炉制备的 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°C/0.5h/AC+850°C/3h/FC, 其中 AC 为空冷, FC 为炉冷。采用循环氧化实验对两种合金 800°C 抗氧化性进行测试评价。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 砂纸将试样六个表面打磨至 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, 随后用酒精超声清洗 10min 后将样品在空气中干燥备用。

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°C 下 1h 的氧化时间和 40min 的空冷时间, 每 10 个循环称量并记录一次增重变化, 同一合金称重三次, 每一次的称重质量记录取三次称重质量的平均值。在循环氧化实验过程中, 将每个

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金青年提升项目资助 (项目 2024A1515030091)

作者简介: 左怀超 (1998 年-), 男, 安徽蚌埠人, 汉族, 硕士生, 广东省佛山市南海区桂城街道季华实验室, 17681237455, E-mail: 1336817521@qq.com

通讯作者: 李小兵 (1988 年-), 男, 四川德阳人, 汉族, 博士研究生学历, 研究员, 主要从事 TiAl 合金材料研究, E-mail: lixb@jihualab.ac.cn

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0.01mg的XS105双量程电子天平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重量。在循环氧化实验中，为保证实验的可靠性，每种合金都需准备三个平行试样，最后的称重结果均取三个试样的平均值。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 & Ultimax65）观察氧化后合金表面的形貌和生成物，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, Cu-Ka辐射, 40kV, 40mA）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 Ultimax100 & 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。

2 实验结果

2.1 合金显微组织分析

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/α_2 片层组织和在片层边界周围分布着少量长条状的 γ 相和块状 β_0 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/α_2 近片层组织外，还观察到类 β_0/γ 珠光体组织（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组织也在我们前期工作有详细报道^[21]。基于物相成分分析及TEM-选取电子衍射花样结果可知（图2），细小颗粒状的析出相为 Y_2O_3 ，棒状析出相的为 YAl_2 。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。

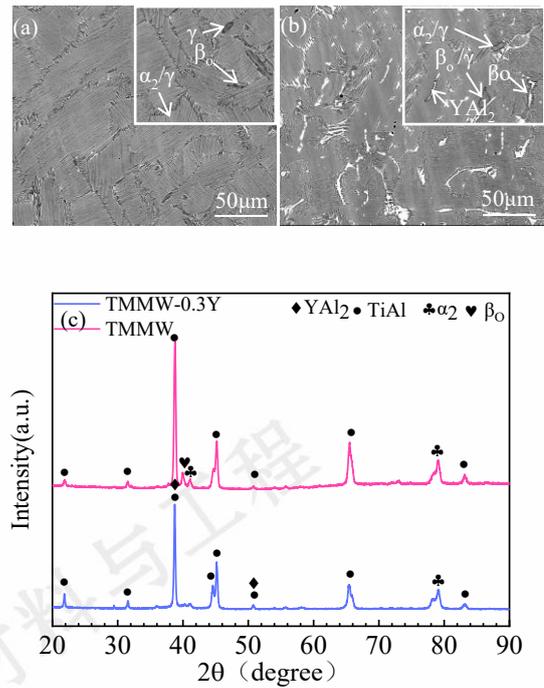


图1 合金热处理后的显微组织与XRD图谱:(a)TMMW合金的显微组织;(b)TMMW-0.3Y合金的显微组织;(c)XRD图谱

Fig. 1 Microstructure and XRD pattern after alloy heat treatment: (a) Microstructure of TMMW alloy; (b) Microstructure of TMMW-0.3Y alloy; (c) XRD pattern

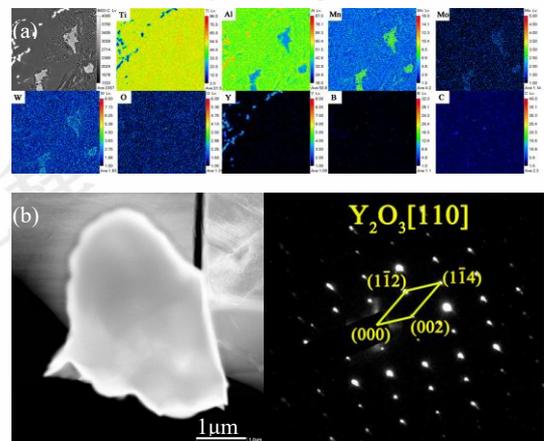


图2 TMMW-0.3Y合金EPMA元素分布图(a)和 Y_2O_3 的STEM-BF图像及SAED图案(b)

Fig. 2 Element distribution map of TMMW-0.3Y alloy by EPMA (a) and selected electron diffraction pattern (b)

2.2 循环氧化行为

图3是TMMW和TMMW-0.3Y合金在800°C循环氧化100h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3(a)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10h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3（a））和氧化膜剥落统计（图3（b））可以观察到，循环氧化结束后TMMW合金发生少量剥落，脱落重量为0.411mg/cm²，而TMMW-0.3Y合金并未发生剥落现象，氧化表面完整。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。

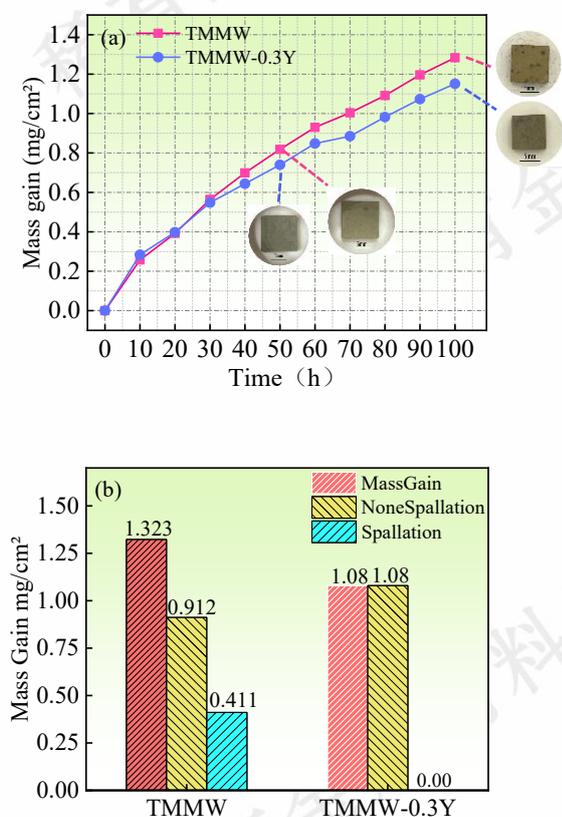


图3 两种合金在 800°C循环氧化 100 周次后合金氧化增重曲线(a)和氧化质量增重统计(b)

Fig. 3 The oxidation weight gain curves (a) and the statistics of oxidation weight gain (b) of two alloys after 100 cycles of oxidation at 800°C

为了进一步了解在氧化过程中合金的氧化动力学特征，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：

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

公式中 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下式 (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 (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。

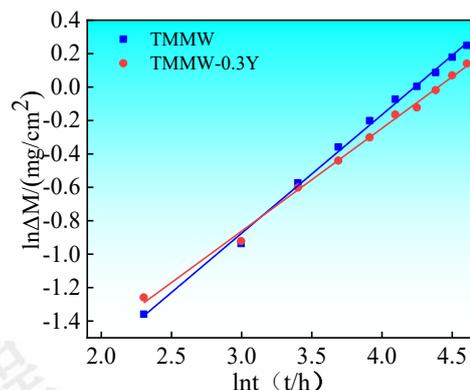


图4 两种合金在 800°C循环氧化的氧化动力学拟合曲线

Fig. 4 The fitting curves of oxidation kinetics for two alloys during cyclic 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 alloy after cyclic oxidation at 800°C

Alloys (at. %)	n	$k_p \times 10^{-3}$ (mg ⁿ / (cm ²ⁿ · h))	Time (h)
TMMW	1.41	14.51	0-100
TMMW-0.3Y	1.63	12.25	0-100

2.3 氧化膜表面物相及形貌分析

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的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100h循环氧化后的氧化膜

表面形貌图片。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点分析结果可知(见表2),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]。

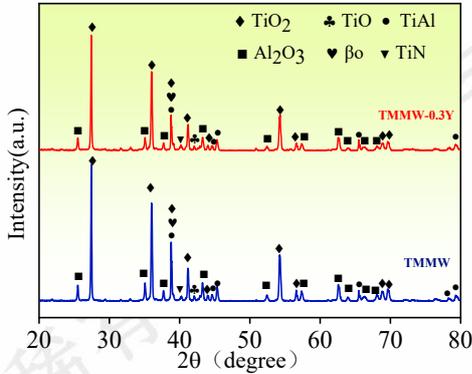
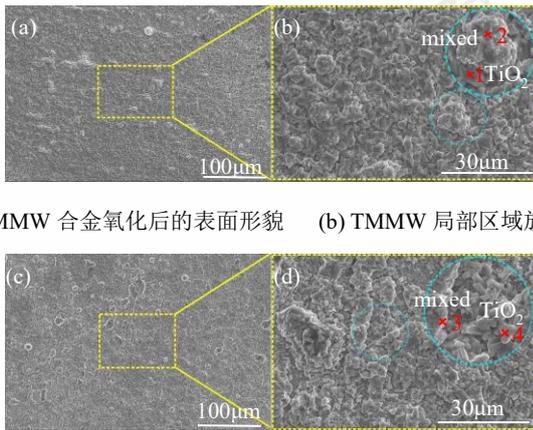


图5 两种合金在800°C循环氧化100周次后的氧化膜XRD图谱
Fig.5 XRD patterns of the oxide films of the two alloys after 100 cycles of oxidation at 800°C



(a)TMMW 合金氧化后的表面形貌 (b) TMMW 局部区域放大图
(c)TMMW-0.3Y 合金氧化后的表面形貌(d)TMMW-0.3Y 局部区域放大图
图6 合金在800°C下循环氧化100周次后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of the alloy after cyclic oxidation at 800°C for 100 hours

表2 表面氧化物EDS

Table 2 EDS of Surface Oxides

元素	打点位置	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
Ti (at. %)		27.9	12.4	24.1	25.2
Al (at. %)		0.3	12.3	12	0.5
Mn (at. %)		0.5	0.8	1.1	0.5
O (at. %)		71.3	74.6	62.8	73.8

2.4 氧化膜截面分析

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10.31μm, TMMW-0.3Y 合金的氧化膜厚度约为6.31μm。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图。循环氧化100h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β₀相的占比,在无Y合金中β₀相占比约为20%,在含Y合金中β₀相占比约为5%。由于β₀相比较强的溶氧能力,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β₀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100h后过渡层区域STEM-DF图像和相应的元素分布图以及SAED图,能够观察到过渡层以富Mn的TiMn₂-Laves相(a3)为主,局部区域穿插着少量富W和Mo的β₀相(a2)。过渡层中β₀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β₀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β₀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β₀相保留在过渡层内部。两种原因导致过渡层中β₀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]。

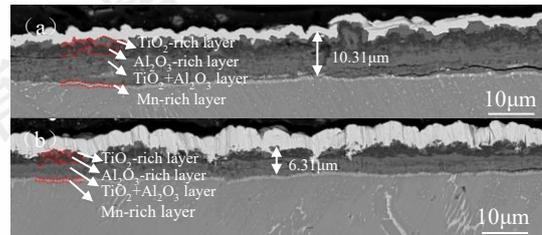


图7 合金在800°C循环氧化周次后的截面形貌:

(a)TMMW;(b)TMMW-0.3Y

Fig. 7 Cross-sectional morphology of the alloy after 800°C cyclic oxidation cycles: (a) TMMW; (b) TMMW-0.3Y

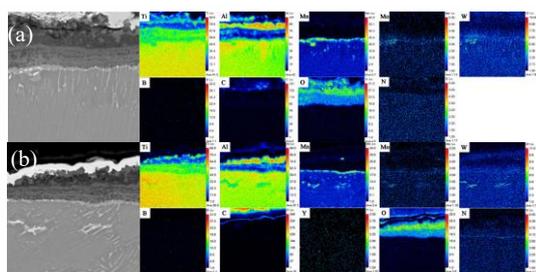


图 8 合金在 800°C 循环氧化 100 周次后的截面面扫元素分布图:(a)TMMW;(b) TMMW-0.3Y

Fig. 8 The cross-sectional element distribution map after the alloy was cyclically oxidized at 800°C for 100 cycles: (a) TMMW; (b) TMMW-0.3Y

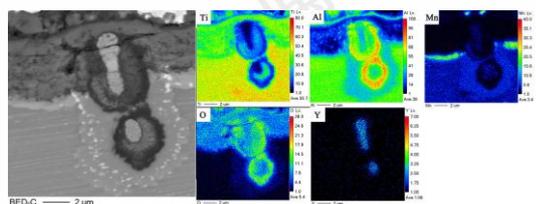


图 9 氧化层与基体界面处氧化物面扫元素分布图

Fig. 9 Distribution map of oxide surface elements at the interface between the oxide layer and the substrate

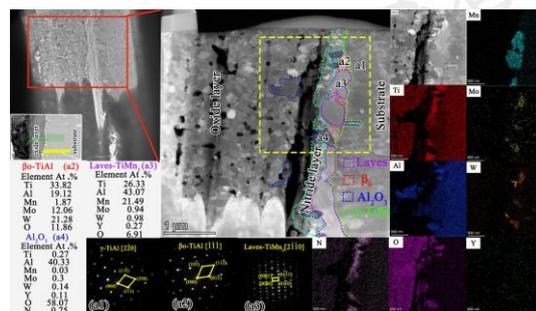


图 10 TMMW-0.3Y 合金循环氧化经 100 周次后的过渡层区域的 STEM-HAADF 图像以及相应的元素分布图和选区电子衍射图

Fig. 10 STEM-HAADF images of the transition layer area of the TMMW-0.3Y alloy after 100 cycles of oxidation, along with the corresponding element distribution maps and selected area electron diffraction patterns

3 讨论

3.1 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 Al₂O₃ 膜^[24], 由于 TMMW 合金的 Al 含量仅有 44 at. %, 在高温氧化过程中, 难以形成连续且致密的 Al₂O₃ 氧化层, 最终形成由 TiO₂ 和 Al₂O₃ 共同组成的混合氧化膜。如图 5 所示, 两种合金的表面形貌完整无开裂现象上出现了 TiO₂ 和 Al₂O₃ 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 MoO₃^[25-26] 有关, MoO₃ 挥发后会在表面

留下气孔, 在随后的氧化进程中 TiO₂ 和 Al₂O₃ 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。

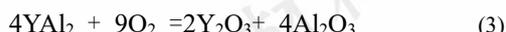
由于两种合金最外层都无法形成致密的 Al₂O₃ 层, 对阻止氧向内扩散的能力有限, 此时合金会形成 TiO₂/Al₂O₃/TiO₂+少量 Al₂O₃/富 Mn 的多层氧化膜复合结构。由于 TiO₂ 是一种快速生长的氧化物, 其 Pilling Bedworth Ratio (PBR) 为 1.73, 而 Al₂O₃ 的 PBR 仅为 1.29^[27]。在氧化期间, 由于混合层氧化膜厚度持续增加, 高的生长应力导致该层更容易出现开裂。同时, TiO₂ 和 Al₂O₃ 两者的热膨胀系数不同, 在循环经历热冲击过程中也将导致混合层出现裂痕甚至氧化皮剥落现象。因此, 趋向单一的混合层可能具有较好稳定性。在 TMMW-0.3Y 合金中出现的混合层是由更多的 TiO₂ 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 Al₂O₃ 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 的产物。如图 7 (a) 和 (b) 所示在灰色衬度 (TiMn₂) 的过渡层中局部出现了亮白色衬度 (β₀) 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 β₀ 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 β₀ 相 > α₂ 相 > γ 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 α₂ 相更易发生 α₂ → γ 的相转变, 此外, 在 α₂ → γ 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 β₀ 相热力学形核条件就会诱发 β₀ 相形成, 导致过渡层与基体间的局部组织产生了差异性。

3.2 Y 的作用机制讨论

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 Al₂O₃ 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1(b)),析出相在晶界处的富集能够减少扩散通道,阻碍氧的内扩散,从而抑制TiO₂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Y₂O₃,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α₂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],简而言之主要分为两个方面,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,TiO₂/Al₂O₃混合层的厚度的减少和物相更加单一,可以减少由于TiO₂和Al₂O₃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Mn₂O₃的吉布斯自由能要高于Al₂O₃和TiO₂,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由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β₀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β₀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。本次实验研究表明,在800°C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。

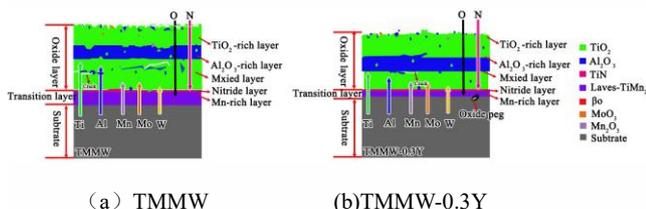


图11氧化膜生长示意图

Fig.11 Schematic diagram of oxide film growth

4 结论

通过800°C/1h 100周次循环氧化试验,研究Y添加对含锰β型γ-TiAl合金的氧化行为。其主要结论如下:

(1) TMMW合金中添加0.3 at.% 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后还有助于抑制β₀相在过渡层中生长速度,促进过渡层的完整性。

(3) Y可以通过提高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 Reference

- [1] Li D, Zhang G, 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): 1761-1766.
- [3] Bewlay B P, Nag S, Suzuki A et al. Materials at High Temperatures[J]. 2016, 33(4-5): 549-559.
- [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(01):118-125.
- [5] Tetsui T, Shindo K, Kobayashi S et al. Scripta materialia[J], 2002, 47(6): 399-403.
- [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(01):33-37.
- [7] Zhao P, Li X, Tang H et al. Oxidation of Metals[J], 2020, 93(5):1-16.
- [8] Zhao P, Ma H, Li X et al. Journal of Materials Science & Technology[J], 2024, 178: 188-200.
- [9] Yuanjiang (袁江), Zhou Dianwu(周惦武), Wei Hongwei (魏红伟), Chen Yilin (陈益林) and Wei Xiaofei(韦肖飞).Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(8):2185~2189.
- [10] Shida Y, Anada H. Oxidation of Metals[J], 1996, 45: 197-219.
- [11] Zhang G Y, Liu C M, Fang G L. Conference Series: Materials Science and Engineering [C]/IOP, 2017, 167(1): 012049.
- [12] Gong X, Chen R R, Fang H Z et al. Corrosion Science[J], 2018, 131: 376-385.
- [13] Sun T, Guo Z, 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), Zhang Yong (张勇), Chen Guoliang (陈国良). Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程) [J]. 2007, 36(5):884-887.
- [15] Sun Z, Wu W, Chen Y 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): 1586-1596.
- [17] Wu Y, Hagihara K, Umakoshi Y. Intermetallics[J], 2004, 12(5): 519-532.
- [18] Tien J K, Pettit F S. Metallurgical Transactions[J], 1972, 3: 1587-1599.
- [19] Buscail H, Courty C, Stroosnijder M F et al. Oxidation of Metals[J], 1998, 49: 561-581.
- [20] Kim J P, Jung H G, Kim K Y. Surface and Coatings Technology[J], 1999, 112(1-3): 91-97.
- [21] Quan L, Li X, Xue P et al. Journal of Iron and Steel Research International[J], 2025, 32(1): 239-248.
- [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): 1003-1012.
- [23] Dettenwanger F, Schumann E, Ruhle M et al. Oxidation of Metals[J], 1998, 50: 269-307.
- [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, Ma Y, Xing 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, Zhao L, Wang Y et al. Intermetallics[J], 2012, 276-13.
- [29] Jie L, Xiangyi X. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2016, 45(7): 1695-1699.
- [30] Qu S J, Tang S Q, Feng A H et al. Acta Materialia[J], 2018, 148: 300-310.

The influence of rare earth Y on the 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 Xiaobing^{*2}, Liu Kui²

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

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

Abstract: This study investigates the influence of trace amounts of rare earth element Y on the high-temperature oxidation resistance of a low-cost and easily deformable TMMW (Ti₄₄Al₃Mn-0.8(W,Mo)-(B,C)) alloy at 800°C. The microstructure and oxide scale formation of the alloy were systematically analyzed using EPMA, XRD, and TEM techniques, and the underlying mechanisms by which Y affects the oxidation resistance were explored in detail. Experimental results indicate that the addition of trace Y exerts a notable effect on the alloy's microstructure. 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 retains these phases but also exhibits precipitation of the YAl₂ phase at lamellar boundaries and within the matrix, with minimal formation of Y₂O₃. Cyclic oxidation kinetics tests reveal that the oxide scale formed on both alloys comprises a three-layer composite structure: TiO₂/Al₂O₃/TiO₂ + Al₂O₃, with the transition layer mainly composed of TiMn₂-Laves phase and a small quantity of Mo- and W-rich β_0 phase. The addition of 0.3 at.% Y effectively reduces oxidation weight gain, enhances spallation resistance of the oxide scale, and significantly decreases the β_0 phase content in the transition layer.

Key words: β - γ -TiAl; Microalloying; Rare earth element Y; High-temperature oxidation resistance; Transition layer

Corresponding author: Li Xiaobing, Ph. D., Professor, Ji Hua Laboratory, Foshan, Guangdong 528200, P. R. China, Tel: 15940042611, E-mail: lixb@jihualab.ac.cn