

## TiAl 基合金高温氧化及防护的研究进展

彭小敏, 夏长清, 王志辉, 黄 珍, 王金惠

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 全面综述国内外 TiAl 基合金体系高温氧化机理及其防护研究进展, 特别是 20 世纪 90 年代以来的研究情况。主要阐述 TiAl 系金属间化合物分类及其应用、TiAl 基合金高温氧化行为、氧化膜结构及其形成、氮效应、表面效应、Z 相的形成及其对氧化行为的影响, 合金化和涂层防护方法及其机理、近年来出现的新表面处理技术以及传统表面处理技术在 TiAl 基合金抗高温氧化防护方面的应用, 对各种防护方法的特点及应用范围进行对比分析, 并对该领域研究的发展趋势进行展望。

**关键词:** TiAl 基合金; 高温氧化; 合金化; 涂层

中图分类号: TB43

文献标志码: A

## Development of high temperature oxidation and protection of TiAl-based alloy

PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WANG Zhi-hui, HUANG Zhen, WANG Jin-hui

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The research progress at home and abroad of the high-temperature oxidation behavior and protection of the TiAl-based alloy, especially after 1990s, was reviewed. The classification and the applications, the high temperature oxidation behavior, the formation and structure of the oxidate layers, the formation and influence of nitrogen effect, surface effect and Z phase on oxidation behavior, the bulk and surface alloying protection and its mechanics, the coating protection and its mechanics of TiAl-based alloy, the formation and structure of the oxidation layers, the nitrogen effect, surface effect, the formation of Z phase and the effect of it on oxidation behavior, the alloying and coating protection of TiAl-based alloy, new surface treatment technologies and traditional surface treatment technologies reused to improve the high temperature oxidation resistance of the TiAl-based alloy and the future development of this area were reviewed. The characteristic and applications of the different protection ways were also discussed.

**Key words:** TiAl-based alloy; high-temperature oxidation; alloying; coating

TiAl 基合金(TiAl 基金属间化合物)与传统钛合金及高温合金相比具有其独特的综合性能,即低密度(其密度只有目前广泛应用的镍基高温合金的 1/2)、高强度(其高温力学性能与镍基合金相近)、高熔点和优良的抗蠕变性能。可广泛应用于汽车或航空发动机的高温部件如压气机叶片、排气阀和增压涡轮等,特别是在航空高温结构材料方面,TiAl 基合金是替代镍基高温合金的理想材料,是很有应用前景的轻型高温材料之一<sup>[1]</sup>。

TiAl 基合金也存在如下缺点:1) 室温延性低,成型性能差;2) 高温下耐磨性能较差;3) 高温抗氧化性能不足,当其使用温度高于 850 时,其抗氧化性能迅速降低。钛铝合金高温氧化时,表面形成不具保护作用的 TiO<sub>2</sub> 氧化膜,同时氧渗透到基体中与钛基体形成固溶体,在  $\alpha$ -Ti 中氧的固溶度高达 34%(摩尔分数),而氧含量高于 1.5%(摩尔分数)时合金的塑性明显降低<sup>[2]</sup>,严重影响合金的使用性能。因此,传统的钛铝合金在 500 以上大气环境中长时间暴露,表面便

会形成疏松的氧化物组织,同时氧化层下形成富氧 $\alpha$ 固溶体,具有强烈的“吸氧效应”<sup>[3]</sup>,使钛铝合金发生氧脆。

为克服上述问题,国内外做了大量研究。随着对合金各种强韧化措施研究的不断深入,特别是通过添加合金元素和显微组织控制等手段使TiAl基合金室温脆性化问题逐步得到解决,已基本达到实际应用对室温力学性能的要求<sup>[4]</sup>。TiAl基合金耐磨性能差及高温抗氧化性不足成为亟需解决的问题。目前,主要通过两种方式改善TiAl合金的耐磨性能和高温抗氧化性能:1)整体合金化,或者设计新的合金体系,即通过添加各种合金元素以提高TiAl基合金整体的耐磨性能和高温抗氧化性;2)TiAl合金表面改性技术,包括表面合金化和涂层技术,通过合理设计表面改性层,选择合适的表面改性技术,提高TiAl基合金表面高温氧化性能和耐磨性能。本文作者针对TiAl基合金抗高温氧化性能差这一问题,全面综述国内外该合金体系高温氧化机理及其防护研究进展,特别是20世纪90年代以来的研究情况,为以后的研究提供有益的指导。

## 1 TiAl系金属间化合物

就纯钛的合金化而言,铝是应用最广泛且有效的 $\alpha$ 稳定元素,它可以降低钛合金熔点,提高 $\beta$ 相的转变温度,在室温和高温都起到强化作用,同时提高钛合金的热稳定性能,改善其焊接性能<sup>[5]</sup>。图1所示为Ti-Al二元相图<sup>[6]</sup>。由图1可知,在Ti-Al二元相图中主要存在以下相: $\alpha$ -Ti置换式固溶体相、 $\beta$ -Ti固溶体相、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al有序固溶体相(D0<sub>19</sub>结构)、 $\gamma$ -TiAl(L1<sub>0</sub>结构)相及 $\delta$ -TiAl<sub>3</sub>(D0<sub>22</sub>结构)相。因此,Ti-Al系有多个金属间化合物,根据Al含量的高低,TiAl基合金可分为 $\gamma$ 单相合金( $x(\text{Al}) > 49\%$ )和 $\gamma+\alpha_2$ 双相合金( $x(\text{Al}) < 49\%$ ),而 $\gamma+\alpha_2$ 双相合金按组织形态又可分为4类:1)全片层组织(Full-lamellar),由较大的层片状组成;2)近片层组织(Near-lamellar),由较大的层片块及较细的 $\gamma+\alpha_2$ 等轴晶组成;3)近 $\gamma$ 组织(Near-gamma),由粗大的 $\gamma$ 等轴晶及较细的 $\gamma+\alpha_2$ 混合组成;4)双态组织(Duplex),为细小的层片块和细小的 $\gamma+\alpha_2$ 等轴晶的混合组织<sup>[7]</sup>。研究表明,一般铝含量为45%~48%(摩尔分数)<sup>[8]</sup>的TiAl基合金具有优良综合力学性能,并且在 $\gamma$ 单相合金中含有一定量的 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al相(5%~15%,体积分数)时,其室温塑性明显提高<sup>[9]</sup>。因此, $\gamma+\alpha_2$ 双相合金具有更明显的工程应用前景,被认为是最有发展前

景的高温结构材料。TiAl基合金组织形貌及组成对其抗高温氧化性有较大影响:由于 $\alpha_2$ 相中Ti的活性高、氧溶解度及氧扩散速率大,其氧化优先形成TiO<sub>2</sub>氧化膜<sup>[10]</sup>;当合金中 $\gamma$ 和 $\alpha_2$ 两相为细小层片组织时(铸态)<sup>[11-12]</sup>,易形成薄而均匀的保护性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜;当合金中两相为粗大等轴晶时(热处理态<sup>[11]</sup>和挤压态<sup>[12]</sup>),易形成TiO<sub>2</sub>基氧化膜,但由于该类型氧化膜中的应力更容易通过 $\gamma$ 相释放,使得氧化膜不容易从基体剥落<sup>[12]</sup>;TiAl基合金快速冷却,其高温残留亚稳 $\beta$ 相的存在能削弱氧化膜与基体的粘附性,促进氧化膜的剥落,对合金氧化不利<sup>[13]</sup>。

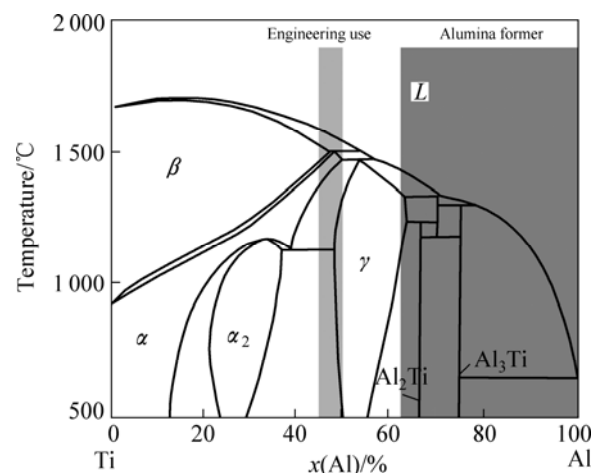


图1 Ti-Al相图<sup>[6]</sup>

Fig.1 Ti-Al phase diagram<sup>[6]</sup>

## 2 TiAl基合金的氧化行为

### 2.1 TiAl基合金的氧化行为

由Ti-O相图<sup>[14]</sup>可知:Ti-O系存在许多稳定的氧化物,且氧溶解度高,钛的氧化行为较复杂,在接近大气氧分压下,温度低于1000℃时,钛的氧化基本只有TiO<sub>2</sub>。由于钛的高氧溶解度,使得钛的氧化膜往往呈片状结构,片层与片层间的过渡区域结合弱,甚至出现裂隙,不具备防护效果。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是唯一热力学稳定的铝的氧化物,通常情况下,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜厚度只有几个微米,甚至在1 $\mu\text{m}$ 以下,其生长速度缓慢,并且氧在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜中的扩散系数小,在1200℃以下的温度具有很好的保护作用<sup>[15]</sup>。

在TiAl基合金氧化过程中,人们期望能在材料表面形成连续的保护性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜,但通常在大气条件下氧化时,由于以下原因,扩散动力学条件并不能保证合金氧化时只形成致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜:1)热力

学方面,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的形成自由能和平衡氧分压十分接近; 2) 热力学是影响 Ti-Al 系合金表面形成连续致密  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜所需 Al 含量的主要因素<sup>[16]</sup>; 3) Ti-Al 系合金中 Al 和 Ti 的活度与其成分存在严重的负偏差<sup>[17]</sup>, 如在 800 °C 时, Al 和 Ti 的活度在两项区(如  $\text{Ti}_3\text{Al}$  和 TiAl 两相区)为常数, 而在单相区(如  $\text{Ti}_3\text{Al}$  单相区)活度为成分的函数<sup>[16]</sup>; 4) Al 的内氧化行为会阻止保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜的形成<sup>[18]</sup>。因此, 在 Ti-Al 合金中要形成稳定连续的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜  $x(\text{Al}) > 50\%$ <sup>[16]</sup>, 在大气环境中  $x(\text{Al})$  不小于 64%~70%。

为掌握 TiAl 基合金的高温氧化机理, 早期人们对 Ti-Al-O 相图进行了大量基础研究。LI 等<sup>[19]</sup>利用 Ti- $\text{Al}_2\text{O}_3$  扩散偶试样及热力学计算方法研究了 Ti- $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 800~1100 °C 间的反应, 确定了 Ti-Al-O 三元系在 1100 °C 时等温界面(见图 2)。由图 2 可知, 除  $\beta$ -Ti 外,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与相图中其它所有相都可以平衡, 而  $\beta$ -Ti 与  $\alpha$ -Ti(O, Al)(为  $\alpha$ -Ti-O 固溶体)相平衡(薄膜 Ti)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  扩散偶与半无限 Ti/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  扩散偶的扩散通道分别为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})/\text{Ti}_2\text{O}$ ( $\alpha$ -Ti 氧的过饱和固溶体),  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}(\text{O})/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})/\alpha$ -Ti(O, Al)/ $\beta$ -Ti。ZHANG 等<sup>[20]</sup>也得到了相似研究结果, 并确定氧在  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  及  $\gamma$ -TiAl 中的固溶度分别为  $12\% \pm 3\%$  和  $1\% \sim 2\%$ (摩尔分数), 但也有其他文献显示氧在  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  中固溶度分别为 8.6%<sup>[21]</sup>和 7%(摩尔分数)<sup>[22]</sup>。单从 Ti-Al-O 相图来看,  $\gamma$ -TiAl 和  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  都可以与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  平衡, TiAl 基合金高温氧化能形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜, 但在工程应用中并非如此, 由于影响 TiAl 基合金氧化的因素较多<sup>[23]</sup>, 往往形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  非保护性混合氧化膜。

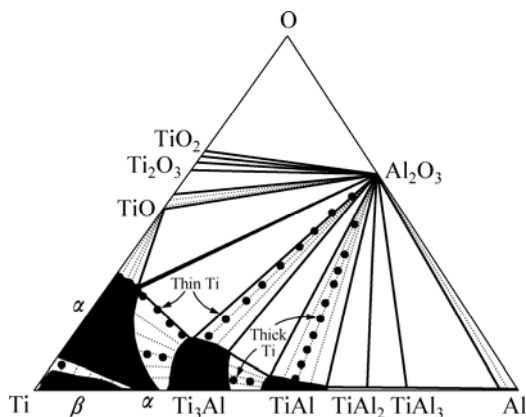


图 2 1100 °C 时实验确定 Ti-Al-O 相的等温截面<sup>[19]</sup>

Fig.2 Isothermal section of Ti-Al-O phase diagram determined by experiment at 1100 °C<sup>[19]</sup>

## 2.2 TiAl 基合金氧化膜结构

TiAl 基合金的氧化膜结构将直接影响合金的抗氧

化性能, TiAl 基合金氧化膜结构、氧化膜形成机理以及如何才能在合金表面形成连续致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜等问题的研究将对合金的高温抗氧化防护有着重要意义。总的来说, TiAl 基合金氧化膜结构与合金的成分特别是 Al 含量、氧化参数(氧化气氛、温度和时间)有着重要的联系。张亮等<sup>[24]</sup>把 Ti-(0~75%)Al 合金, 900 °C 大气环境氧化后氧化膜结构按 Al 含量的不同大致分 3 类:  $2\% < x(\text{Al}) < 25\%$  时, 为  $(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  外氧化膜/ $\text{TiO}_2$ (少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 内氧化膜结构;  $30\% < x(\text{Al}) < 55\%$  时, 为  $(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  外氧化膜/ $(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  内氧化膜结构;  $x(\text{Al}) > 65\%$  时, 为单一  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜结构。目前关于 TiAl 基合金大气环境高温氧化膜结构有较统一的观点: 由于大气环境中“氮效应”的存在及氧化过程氧化膜/基体界面 Z 相的形成, 合金在氧化过程中一般不能形成连续致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜而形成  $\text{TiO}_2$ /富  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层/ $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$  多孔细晶层/ $\text{TiN}$ /不连续  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层/ $\text{Ti}_2\text{AlN}$ /Z 相+富氧  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$ /富氧  $\gamma$ -TiAl<sup>[25-28]</sup> 结构氧化膜。外层  $\text{TiO}_2$  由填隙式 Ti 离子外扩散并氧化形成, 内层  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  氧化膜由氧通过氧离子空位向内扩散形成, 由于氧化初期  $\text{TiO}_2$  晶粒细小, 随着氧化的进行,  $\text{TiO}_2$  晶粒长大或者合并, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  氧化膜中形成孔洞, Al 元素通过多孔  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$  层由基体向外扩散氧化形成富  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层<sup>[28]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在外层  $\text{TiO}_2$  中的溶解度随着氧压的变化而变化, 导致  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在外层  $\text{TiO}_2$  中不断溶解和重析出, 这也是导致内氧化膜层孔洞产生的原因<sup>[25]</sup>。氮气的存在使合金长时间氧化后在氧化膜下层形成  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}/\text{Ti}_2\text{AlN}$  结构氮化物层, Al 的择优氧化在氧化膜/基体界面形成 Z 相和富氧  $\alpha_2$  相和  $\gamma$  相<sup>[25-26]</sup>, LANG 和 SCHÜTZE<sup>[27]</sup> 以及 LU 等<sup>[28]</sup> 利用透射电镜验证上述结构, 并确定了  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合层中两者的位向关系为  $[\bar{1}10]_{\text{Al}_2\text{O}_3} // [001]_{\text{TiO}_2}$  及  $(011)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (110)_{\text{TiO}_2}$ 。最近, MAURICE 等<sup>[29]</sup> 则更详细地研究了  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  和  $\gamma$ -TiAl 合金氧化初期氧化膜的形成机理, 其氧化过程包括 3 个阶段: 第一阶段为合金表面吸收氧原子, 氧原子溶解在次表面(Subsurface)并向基体扩散, 最终达到饱和状态时  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  和  $\gamma$ -TiAl 合金表面氧含量分别为 45% 和 5%, 次表面氧含量分别为 16% ( $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  氧固溶度) 和 2% (摩尔分数) ( $\gamma$ -TiAl 氧固溶度); 第二阶段, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成, 其自由焓比  $\text{TiO}_2$  的更负, Al 首先发生选择性氧化形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 并在氧化膜下方形成 Al 贫乏层, 同时由于 Al 空位的注入在氧化膜/基体界面形成二维或三维的界面缺陷<sup>[30]</sup>; 第三阶段, Ti 和 Al 氧化膜共同生长, 当贫 Al 层元素含量达到临界值时 ( $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  和  $\gamma$ -TiAl 合金分别

为  $Ti_{82}Al_{18}$  和  $Ti_{75}Al_{25}$  (摩尔分数), Ti 开始氧化,  $Ti^{3+}$  与  $Al^{3+}$  离子向外扩散, 在氧气/氧化膜界面,  $Ti^{3+}$  氧化成更加稳定的  $Ti^{4+}$  离子, 氧化膜晶界和纳米裂纹 (Nanocracks) 会加速上述阳离子的外扩散。另外, 研究发现 TiAl 基合金在氧化过程中氮化物层中存在亚稳  $Al_2O_3$  (如  $\kappa-Al_2O_3$ <sup>[31, 26]</sup>、 $\gamma-Al_2O_3$ <sup>[31]</sup>,  $\kappa'-Al_2O_3$ <sup>[27]</sup>) 向  $\alpha-Al_2O_3$  转变行为, 亚稳  $Al_2O_3$  相的出现及转变机理目前并不明确, 有学者认为是大气中 N、C 和 H 等元素的稳定作用<sup>[26]</sup>或亚稳  $Al_2O_3$  与 TiAl 基合金的错配度相对  $\alpha-Al_2O_3$  与 TiAl 基合金的错配度小<sup>[27]</sup>等原因。

### 2.3 氮效应

含氮气氛对 TiAl 基合金的氧化行为有明显影响, 从热力学方面考虑, TiAl 基合金在大气环境中氧化不可能形成 TiN 化合物, 因为  $TiO_2$  的标准形成自由能比 TiN 负很多<sup>[26]</sup>, 但合金氧化过程中除受热力学因素控制之外, 动力学因素也不容忽视。图 3 所示为 TiAl 基合金氧化过程中氮化物的形成<sup>[32]</sup>。由于氧化膜的形成, 从相图右上角氧化膜/氧化气氛界面处向基体方向 (左) 氧气和氮气分压逐渐减小, 从而形成  $Al_2O_3$ -TiN 平衡相区 (区),  $Al_2O_3$ - $Ti_2AlN$  相区 (区),  $Ti_2AlN$ -TiAl 相区 (区)。TiAl 基合金在含氮气氛中氧化后在氧化膜/基体界面会形成含钛氮化合物及  $Al_2O_3$  的岛状典型混合氧化物, 氧化气氛中的氮气可以通过该混合层内扩散<sup>[33]</sup>。同时, 由于氮气可能通过  $TiO_2$  晶粒和晶界以及氧化膜空隙等缺陷向内扩散, 在一定的时间内氮化物层厚度会随着氧化时间的增加而增加<sup>[26]</sup>。随着氧化的继续进行以及氧元素的内扩散, 氧化膜内生长使得氧化膜/基体界面向基体方向推移, 导致氮化物区氧压升高, 氮化物被氧化成  $TiO_2$ , 释放的  $N_2$  和从氧化气氛中扩散进来  $N_2$  将向新的氧化膜/基体界面扩散、聚集, 并重新导致氮化物的形成<sup>[26-27, 34]</sup>。最近 LU 等<sup>[31, 35]</sup>则详细研究 TiAl 基合金氧化过程中氮化物层的形成过程和相变问题, 发现合金氧化 5 min 后, N 元素开始在氧化膜下富集, 随着氧化膜/基体界面  $p_{O_2}/p_{N_2}$  的减小, TiN 相首先在界面处形成, 之后随着 Al 元素从基体外扩散大量的堆垛层错在 TiN 相中形成, 当 TiN 相中 Al 含量达到一定值时, TiN 相发生相变形成  $Ti_2AlN$ 、TiN 与  $Ti_2AlN$  的位向关系为  $(111)_{TiN} // (0001)_{Ti_2AlN}$  及  $(0\bar{1}1)_{TiN} // (1\bar{1}\bar{2}0)_{Ti_2AlN}$ , 因此, 30 min 后在氧化膜/基体界面出现含 TiN 和  $Ti_2AlN$  氮化层 (见图 4)。一般来说, 随着氮化物层的形成、溶解和再形成, TiAl 基合金氧化过程中并不能形成连续的

$Al_2O_3$  薄膜, 也有研究认为, 当合金中 Al 含量较低 (1.5%~14.0%, 摩尔分数) 时, 在氧化膜/基体界面形成的 TiN 薄层能限制氧元素的内扩散, 从而减小合金氧化速率<sup>[36]</sup>。

### 2.4 Z 相的形成及影响

除了“氮效应”外, TiAl 基合金高温氧化过程中 Z 相的形成也是阻碍合金形成保护性  $Al_2O_3$  氧化膜的重要因素。文献<sup>[37]</sup>中没有有关 Z 相的报道, 或者仅认为是脆性富氧  $\alpha_2-Ti_3Al$  层, 如 BECKER 等<sup>[25]</sup>报道氧化膜/基体界面形成的脆性  $\alpha_2-Ti_3Al$  富氧层其氧含量为 5%~20% (摩尔分数), 结果与其他人报道的  $\alpha_2-Ti_3Al$  氧溶解度相差较大。DOWLING 和 DONLON<sup>[38]</sup>最早报道 Ti-48Al-1V-0.2C (摩尔分数, %) 合金在 775 和 850 真空或大气环境热暴露后形成一种  $n(Ti):n(Al)=2:1$  的立方脆性相导致合金塑性下降。之后有研究<sup>[10]</sup>报道  $\gamma$ -TiAl 合金在不同环境下氧化后, 一种  $Ti_xAl_yO_z$  新相以连续层状存在于富  $Al_2O_3$  氧化膜下或与富氧  $\alpha_2-Ti_3Al$  共同存在于  $TiO_2+Al_2O_3$  混合氧化膜下, 该相具有简单立方结构, 晶胞参数为 0.69 nm, 属 P432 点阵群,  $n(Ti):n(Al):n(O)=5:3:2$  ( $Ti_5Al_3O_2$  或  $Ti_{50}Al_{30}O_{20}$ ), CHENG 等<sup>[39]</sup>用透射电镜证实了上述结果, SHEMET 等<sup>[40]</sup>则用粉末冶金方法制备 Ti-Al-O 体系中 Z 相, 并发现 Z 相可与  $\gamma$ -TiAl、 $\alpha_2-Ti_3Al$  及  $\alpha-Al_2O_3$  平衡。LU 等<sup>[31]</sup>利用透射电镜发现 TiAl 基合金氧化 5 min 后, 靠近氧化膜/基体界面处基体开始出现贫 Al 富 O 畸变区, 该区域原始全片层状转变为细小多晶组织, 合金的畸变会加速元素的扩散; 氧化 30 min 后, 在该区域出现 Z 相,  $\gamma$ -TiAl 和  $Ti_5Al_3O_2$  的位向关系为  $[100]_{TiAl} // [100]_{Ti_5Al_3O_2}$  (见图 4)。COPLAND 等<sup>[23]</sup>和 SHEMET 等<sup>[41]</sup>详细研究  $\gamma$ -TiAl 及  $\gamma$ -TiAl+ $\alpha_2-Ti_3Al$  合金 Z 相的形成机理, 对于  $\gamma$ -TiAl 合金来说, 由于其 Ti、Al 成分与 Z 相的相当, 且氧溶解度较小, 所以氧化初期  $\gamma$ -TiAl 直接与氧反应形成连续 Z 相层。但随着氧化的进行, 氧化膜和 Z 相的增厚, Al 元素外扩散和氧元素的内扩散量将减少, 但 Al 元素外扩散量减少得更快, 使得 Z/ $\gamma$  相界不稳定导致 Z 相转变成富氧  $\alpha_2-Ti_3Al$ 。Z 相与  $\gamma$  和  $\alpha_2$  相存在体积差异, Z/ $\gamma$  相界  $\alpha_2$  相的析出使得次表面层甚至外层  $Al_2O_3$  形成裂纹, 使 Z 相氧化成  $TiO_2+Al_2O_3$  非保护性氧化膜。对于  $\gamma+\alpha_2$  合金来说, 由于  $\alpha_2$  相的氧溶解度比  $\gamma$  相的大, 氧化初期  $\alpha_2$  相形成氧的过饱和固溶体,  $\gamma$  相转变成 Z 相, 形成富氧  $\alpha_2+Z$  相次表面层, 随着氧化的进行, Z 相分解成富氧  $\alpha_2$  和  $Al_2O_3$ 。虽然 Z 相为亚稳相, 但由于动力学原因, Z 相

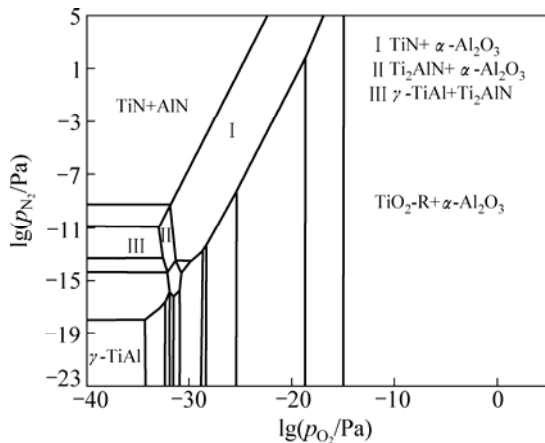


图3 900 °C时 Ti-Al-O-N 计算相图( $x(\text{Al})/x(\text{Ti})=1$ )<sup>[32]</sup>

Fig.3 Calculated Ti-Al-O-N phase diagram at 900 °C ( $x(\text{Al})/x(\text{Ti})=1$ )<sup>[32]</sup>

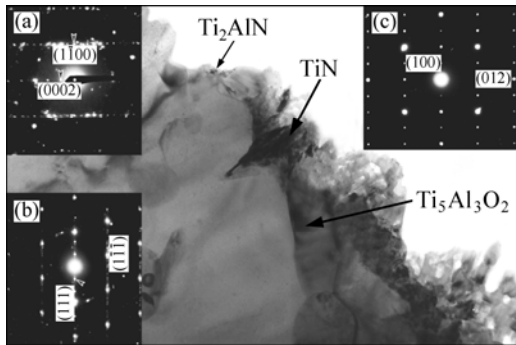


图4 Ti-46.5Al-5Nb 合金空气中经 900 °C 氧化 30 min 后 TEM 像和 SAED 谱<sup>[31]</sup>

Fig.4 TEM image of Ti-46.5Al-5Nb oxidized at 900 °C for 30 min in air and SAED patterns of corresponding phases: (a) SAED pattern,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ; (b) SAED pattern,  $\text{TiN}$ ; (c) SAED pattern,  $\text{Ti}_3\text{Al}_3\text{O}_2$ <sup>[31]</sup>

可以在氧化过程中存在于次表面中,但 Z 相最终会随着氧化膜/基体界面的推移而被消耗。氧化膜/基体界面处 Z 相的存在往往导致不具保护作用的  $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  混合氧化膜的形成,并且 Z 相为富氧相,其硬度为 2 270VHN(20 mN, 15 s) 远比单相  $\gamma\text{-TiAl}$  的 487VHN(20 mN, 15 s) 和  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  的 1470VHN(20 mN, 15 s) 要高<sup>[26]</sup>, 在高温环境下将会严重影响 TiAl 基合金的性能<sup>[34]</sup>。

## 2.5 表面效应

TiAl 基合金表面状态(Surface preparation)对其在纯氧中的氧化行为影响较明显,但在含氮气氛中由于“氮效应”阻碍连续,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜的形成而有利于  $\text{TiO}_2$  的形成,且其影响不明显<sup>[26, 42]</sup>。COPLAND 等<sup>[23]</sup>

和 DETTENWANGER 等<sup>[26]</sup>研究表面光洁度(Surface finish)分别为  $1\ \mu\text{m}$  和  $23\ \mu\text{m}$   $\gamma\text{-TiAl}$  合金纯氧和大气环境高温氧化行为,氧化初期光洁表面形成  $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  混合氧化而粗糙表面形成连续  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜并在氧化膜/基体界面形成再结晶层(Recrystallization layer),因此光洁表面合金氧化速率比粗糙表面合金快 2~3 个数量级。目前关于表面状态对 TiAl 基合金高温氧化行为的影响机制有较统一的观点:1) 氧化初期(0~5 min),粗糙表面合金近表面区域(Near surface)具有更高的畸变程度和缺陷密度有利于氧化过程中靠近氧化膜/基体界面处基体再结晶区域的形成,再结晶区域形成后晶界等缺陷的增加(> 5 min),导致元素通过短路扩散(Short-circuit diffusion)的机率大大增加,特别是 Al 元素的外扩散使得氧化后粗糙表面合金形成连续  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜<sup>[42, 26]</sup>; 2) 粗糙表面利于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形核也是粗糙表面氧化初期形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜的原因之一<sup>[23]</sup>。

TiAl 基合金高温氧化是一个复杂的过程,影响因素较多,除上述热处理、氮效应、Z 相和表面效应等因素外,氧化气氛(如含  $\text{H}_2$  气氛<sup>[43]</sup>、含  $\text{CO}_2$  气氛<sup>[44]</sup>以及含  $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽气氛<sup>[45]</sup>等)的影响也不容忽视,因为 TiAl 基合金作为结构材料在很多工作环境中都可能含有这些气氛。由于 H 和 C 元素在  $\text{TiO}_2$ (金红石)中的扩散速率比在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中快 4~5 个数量级,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  气氛会加速表面形成富  $\text{TiO}_2$  氧化膜的 TiAl 基合金的高温氧化,而对表面形成富  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜的 TiAl 基合金高温氧化过程基本没有影响<sup>[43-45]</sup>。总之, TiAl 基合金自身抗高温氧化性能十分有限,如何促进连续致密  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜的形成、抑制  $\text{TiO}_2$  的形成是提高 TiAl 基合金抗高温氧化性能的关键。

## 3 TiAl 基合金的高温氧化防护

### 3.1 合金化

添加合金元素是改善 TiAl 基合金力学性能和抗高温(> 800 °C)氧化性能简单而又有效的方法,合金元素对 TiAl 基合金性能的影响得到了广泛的研究,在此仅提及合金元素对 TiAl 基合金抗高温氧化性能的影响。根据上述 TiAl 基合金氧化特征,要通过合金化方法提高 TiAl 基合金的抗氧化能力应该遵循以下原则:1) 提高 Al 元素在合金中的扩散系数; 2) 减少氧在合金中的扩散系数及溶解度; 3) 减少或消除瞬态氧化<sup>[25]</sup>。

#### 3.1.1 整体合金化

早期 SHIDA 等<sup>[21]</sup>系统研究了添加少量合金元素

(1%~2%,质量分数)对TiAl基合金大气环境高温氧化行为的影响,大致可分为3类:1)有害元素,如Cu、Y、V、Cr和Mn;2)中性元素,如Sn、Zr、Hf、Ta、Ni和Co;3)有益元素,如W、Mo、Nb和Si(其效果依次递减)。不同元素影响TiAl基合金氧化行为的机制是不一样的。Si元素在氧化膜/基体界面富集并氧化形成SiO<sub>2</sub>阻挡层以降低氧化速率<sup>[21]</sup>,当Si含量较少时(<0.5%,摩尔分数),Si以阳离子形式溶解于氧化膜中,但由于Si在氧化膜中溶解度小在氧化过程中聚集在氧化膜内层可稳定Ti元素提高Al扩散系数促进Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜形成,Si的添加量应小于3%(摩尔分数),以避免Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相的形成<sup>[46-47]</sup>。W和Mo在靠近氧化膜/基体界面基体侧聚集形成有利于Al外扩散的富W和Mo的 $\beta$ -Ti或 $\delta$ -Ti相的生成<sup>[48]</sup>,并且添加W和Mo后,氧在TiAl基合金中的溶解度明显减少,氧化膜/基体界面处富钼 $\alpha_2$ 相部分转变成氧溶解度更小的 $\beta$ -Ti<sub>2</sub>AlMo相<sup>[49]</sup>,从而有效抑制合金的内氧化形成更具保护性的互联网状Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜<sup>[21]</sup>,高价态W<sup>6+</sup>离子可以取代Ti<sup>4+</sup>离子起到掺杂作用,降低Ti离子外扩散速率促进Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜形成<sup>[47]</sup>,也有研究<sup>[50]</sup>认为,Mo可以减小N在 $\gamma$ -TiAl中的溶解度和扩散系数,在氧化膜/基体界面形成连续Ti-N化合物阻挡层,抑制富氧 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al的内氧化,改善合金的氧化性能。Cr元素对TiAl基合金高温氧化行为的影响主要有以下几点:1)当Cr含量较低(<3%,摩尔分数)时,Cr降低贫Al层Z相稳定性、低价态Cr<sup>3+</sup>阳离子对TiO<sub>2</sub>的掺杂作用增加氧空位浓度,促进富Ti氮化物层和TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的形成,降低合金抗氧化性能<sup>[48,51]</sup>;2)Cr含量在4%~5%(摩尔分数)时,Cr在氧化初期抑制氮化物的形成,促进Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的形成<sup>[52]</sup>;3)Cr含量较高(5%~10%,摩尔分数)时,低氧渗透率Ti(Cr,Al)<sub>2</sub>Laves相的形成可有效抑制氧的内扩散以及 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al和氮化物层的形成,且Laves相(Al含量不小于39%~40%,摩尔分数)氧化后可形成保护性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜,能有效减少合金形成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜所需最低Al含量<sup>[51-52]</sup>,改善合金抗氧化性能。虽然适量的Cr可以提高TiAl基合金的抗氧化能力,但Laves相的形成会明显提高合金的脆性。Ag可能是TiAl基合金比较理想的一种添加元素,因为Ag-TiAl合金比高Cr-TiAl合金脆性低<sup>[53]</sup>。Ag元素对TiAl基合金高温氧化行为的影响机制有以下几点:1)当x(Al)=48%,x(Ag)=2%时,Ag能稳定Z相,从而抑制 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al的形成,同时避免富Ti氮化物的形成提高外层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的稳定性,显著提高合金抗氧化性能,如Ti-50%Al-2%Ag(摩尔分数)合金800℃大气中抗氧化

能力可达12000h;2)x(Ag)=5%时,长时间氧化后,Ag在贫Al层/基体界面的析出会导致混合氧化膜的形成加快氧化进程,较为理想的合金成分范围为Ti-(50%~53%)Al-(2%~3%)Ag;3)当氧化温度为880℃左右时,由于Ag与 $\gamma$ -TiAl形成低熔点共晶化合物,添加Ag对合金的氧化性能影响并不大<sup>[53]</sup>。Nb不但可以提高TiAl基合金的(高温)蠕变性能和室温韧性,而且可以明显改善TiAl基合金的高温氧化性能,是开发高温钛合金重要的添加元素。Nb改善TiAl基合金高温氧化性能的机制目前并没有绝对统一的观点,主要有以下几点:1)Nb可促进氧化膜/基体界面连续TiN层的形成,并抑制TiN氧化成TiO<sub>2</sub>,连续TiN层可有效阻挡Ti和O离子的扩散<sup>[54]</sup>;2)Nb可提高Al元素的热力学活性,促进形成稳定的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜<sup>[55]</sup>;3)Nb对金红石的掺杂作用,Nb<sup>5+</sup>离子取代金红石中1%~10%(摩尔分数)的Ti<sup>3+</sup>或Ti<sup>4+</sup>离子,可明显减少氧空位浓度从而减缓氧的内扩散,抑制TiO<sub>2</sub>生长<sup>[56]</sup>;4)Nb降低TiAl基合金中氧的溶解度抑制内氧化的发生<sup>[21]</sup>;5)在氧化过程中,Nb在氧化膜/基体界面富集并形成AlNb<sub>2</sub>相,AlNb<sub>2</sub>相能抑制Z相的形成,从而改善合金的抗氧化性能<sup>[34,31]</sup>。当TiAl基合金中Nb含量过高,在氧化膜中形成TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、AlNbO<sub>4</sub>相<sup>[56]</sup>或Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[57]</sup>,对合金氧化不利,Nb含量在1%~10%(摩尔分数)范围(10%最佳)可以明显抑制金红石的生长,其不应超过15%(摩尔分数)(Nb在金红石中的溶解度)<sup>[58]</sup>。Zr可以提高TiAl基合金的蠕变性能,少量Zr(0.2%,摩尔分数)也能够改善合金氧化初期形成的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜性质并促进Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶粒的形核从而改善TiAl基合金的抗氧化性能<sup>[59]</sup>,但Zr含量较高时(如2%<sup>[59]</sup>和3.7%<sup>[60]</sup>,摩尔分数),由于Zr元素能促进Ti<sub>2</sub>AlN和TiN脆性氮化物相在氧化膜/基体界面附近的形成,同时氧化膜中ZrO<sub>2</sub>由正方晶向单斜晶的转变(体积增加)降低氧化膜的粘附性,对TiAl基合金的抗氧化性能不利<sup>[60]</sup>。由于Hf能够改善合金氧化初期形成的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜性质,并促进Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶粒的形核<sup>[59]</sup>以及微量Hf元素的掺杂效应,即Hf<sup>4+</sup>占据TiO<sub>2</sub>间隙位置或者Hf<sup>4+</sup>取代Ti<sup>3+</sup>离子减少氧空位浓度,从而降低氧的扩散速率抑制外层TiO<sub>2</sub>的生长<sup>[61]</sup>,因此微量Hf(0.24%(质量分数)<sup>[61]</sup>,0.2%(摩尔分数)<sup>[59]</sup>)能提高TiAl基合金的抗氧化性能。微量Y(0~0.6%,摩尔分数)能改善TiAl基合金抗高温氧化性能,其机理可总结为以下几点:1)Y元素对TiAl基合金的净化作用,由于Y与O元素强烈的亲和力,使得Y优先Ti和Al元素氧化形成Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,减少合金基体中氧浓度促进Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的形成;2)氧化初期可以促进Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧

化膜的形成,并抑制  $\text{TiO}_2$  生长,使得氧化膜晶粒细小致密,提高合金抗氧化性能;3) 氧化膜/基体界面富 Y 细晶层的形成能有效阻挡 O 和 Ti 等元素的扩散并提高氧化膜与基体的粘附性,改善合金氧化性能,其中 Y 主要以  $(\text{Y}, \text{Al})_x\text{O}_y$  型氧化物存在,部分 Y 以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  或 Y 的形式在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶界或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  等氧化物界面偏析,由于 Y 和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  强烈的细晶效果使得该层氧化物(包括  $(\text{Y}, \text{Al})_x\text{O}_y$  型氧化物和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )晶粒细化,改善氧化膜与基体的粘附性<sup>[62]</sup>。

整体合金化是改善 TiAl 基合金高温氧化性能简单而有效的方法,也是开发高温 Ti 合金体系的基础。但 TiAl 基合金中添加一种或几种合金元素后,在改善合金的氧化性能的同时势必会对合金的其它性能(如力学性能等)产生影响,而且整体合金化方法提高 TiAl 基合金抗高温氧化性能也是有限的。因此, TiAl 基合金的表面改性(包括表面合金化和表面涂层技术)受到了广泛的关注。

### 3.1.2 表面合金化

表面合金化主要是利用物理或化学方法,如渗透(扩散)处理、离子注入、预氧化、硫化以及离子合金化等手段,在合金表面导入有利于改善其性能(如抗氧化性能和耐磨性能等)的一种或多种合金元素或在合金表面形成有利于改善其性能的显微组织(层),以达到改善合金性能的目的。

#### 1) 渗透(扩散)处理

渗透(扩散)处理是合金表面微合金化中经济、方便和应用最为广泛的一种方法,早期该技术广泛应用于 Ni 基超合金的表面高温防护涂层的制备<sup>[63]</sup>,随后逐渐被应用到其它合金,如钛合金<sup>[64]</sup>和镁合金<sup>[65]</sup>等。在提高 TiAl 基合金抗氧化性能方面,渗透处理主要是用来对合金表面进行渗 Al、Cr、Si 和 C 等元素以改善其抗氧化性能。

由于渗 Al 可以直接增加 TiAl 基合金表面的 Al 含量获得富铝  $\text{TiAl}_3$  层,氧化后形成连续致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化薄膜从而改善合金抗氧化性能,氧化过程中  $\text{TiAl}_3$  层与 TiAl 基合金发生 Ti、Al 元素的互扩散,  $\text{TiAl}_3$  层逐渐被消耗并被脆性  $\text{TiAl}_2$  层取代<sup>[63]</sup>。由于  $\text{TiAl}_3$ (625HV, 载荷 200 N)和  $\text{TiAl}_2$  相相对于  $\gamma$ -TiAl 相(200HV, 载荷 200 N)来说硬而脆,且三者的热膨胀系数(CET)存在差距,所以渗 Al 层在冷却和氧化过程中由于热应力等因素很容易产生裂纹影响渗 Al 层与基体的结合力及其抗氧化性能<sup>[63, 66]</sup>。为解决渗 Al 层裂纹问题,进行了大量的研究:采用合适的渗透剂(如 4% Al, 2%  $\text{AlCl}_3$ , 94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )获得  $\text{TiAl}_3/\text{TiAl}_2$  结构渗 Al 层<sup>[67]</sup>;由于 Nb 和 Cr 不但可以明显改善合金渗 Al

的动力学性能,避免渗 Al 层裂纹产生,而且还可以使  $\text{TiAl}_3$  层由  $\text{DO}_{22}$  脆性相转变为塑性立方  $\text{L}_{12}$  结构提高渗层抗循环氧化能力,因此 TiAl 基合金添加少量 Nb 和 Cr 元素<sup>[66]</sup>,采用渗 Al 和渗 Cr 方法获得  $\text{Al}_{67}\text{Ti}_{25}\text{Cr}_8/\text{TiAl}_3$  ( $\text{TiAl}_2$ )结构渗 Al 层<sup>[68]</sup>或采用渗 Cr+渗 Al 方法获得  $\text{TiAl}_2$ /富铝  $\gamma$ -TiAl/ $\gamma+\beta$ +Laves 相中间层/扩散层/基体结构渗层<sup>[69]</sup>均可缓解渗 Al 层裂纹产生,提高渗层抗氧化能力;采用物理气相沉积方法(如弧离子镀技术<sup>[70]</sup>)在 TiAl 基合金表面沉积 Al 薄膜,然后在较低温度(600 )下扩散处理获得  $\text{TiAl}_3$  扩散层,由于大大降低渗 Al 温度可获得无裂纹渗层;采用化学镀<sup>[71]</sup>(Electroless process)或电镀法<sup>[72]</sup>(Electroplating)在 TiAl 基合金表面沉积 Ni 薄膜(10~14.5  $\mu\text{m}$ )再进行渗 Al 获得的 NiAl 基渗层在室温至 900 大气环境循环氧化可持续保护长达 100 00 h。

TiAl 基合金表面渗 Si 后在其表面形成均匀致密的  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  层,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  高温氧化后形成外层  $\text{TiO}_2$ +内层非晶态  $\text{SiO}_2$  结构氧化膜<sup>[73]</sup>,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  层及  $\text{SiO}_2$  层可有效阻挡氧及金属离子的扩散明显改善合金的抗高温氧化性能<sup>[74]</sup>。由于渗 Si 的方法不同获得的渗层结构也有所不同:LIANG 等<sup>[74-75]</sup>利用不同粉末渗剂 1 250 下对 TiAl 基合金渗 Si 分别获得  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  层/富 Ti 层/基体结构渗层(渗剂:Si、Mo 和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  粉末)和富  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  层/基体结构渗层(渗剂:Si 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末)。LI 等<sup>[76]</sup>用纯 Si 粉在 900~1 000 下对 TiAl 基合金渗 Si 获得  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  层/富 Al 层/基体结构渗层;XIONG 等<sup>[77]</sup>则利用熔融 Al-10%Si(质量分数)和 Al-12.87%Si(质量分数)对 TiAl 基合金进行渗 Si 处理,分别获得了由  $\text{Ti}_5\text{Si}_3+\text{Al}_{12}\text{Si}_3\text{Ti}_5$  组成的和  $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}+\text{Ti-Si}$  化合物(如  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  等)组成的渗层,在高温氧化过程中  $\text{Al}_{12}\text{Si}_3\text{Ti}_5$  形成较连续的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜,而  $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$  则形成保护性的  $\text{SiO}_2$  基氧化膜,可明显改善合金的高温氧化性能。XIANG 等<sup>[78]</sup>在 TiAl 基合金表面同时渗 Al 和 Si 获得  $\text{Ti}_5\text{Si}_4/\text{TiAl}_3$ /扩散层结构渗层,提高合金氧化性能。SWADZBA 等<sup>[79]</sup>利用电弧物理气相沉积(Arc-PVD)在 TiAl 基合金表面沉积 Al-Si 层再进行真空扩散处理获得的 TiAlSi 扩散层可改善合金的抗氧化性能。

目前,关于 TiAl 基合金表面渗 C 以提高合金抗氧化性能的报道并不多,其方法主要有:利用固体渗碳在 TiAl 基合金表面获得由外至内  $\text{TiC}/(\text{Al}_3\text{Ti})\text{C}_{1-x}/$ 碳化物/ $(\text{Ti}_3\text{Al})\text{C}_{1-x}$ /碳化物/基体结构的渗碳层,高温氧过程中渗层稳定并在表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜明显改善合金氧化性能<sup>[80]</sup>。利用双辉光离子合金化方法(Double glow plasma alloying)在 TiAl 基合金表面获得

由 NbC 和 Nb<sub>2</sub>C 组成的 Nb-C 合金层, Nb-C 合金层可以有效阻挡氧化过程中元素的扩散改善合金的抗氧化性能<sup>[81]</sup>。

## 2) 离子注入

离子注入是利用高能离子注入合金表面以获得一定厚度(约 0.01~1 μm)合金层的一种常用的表面微合金化方法。由于离子注入具有以下优点而备受关注:合金化层薄,基体性能不受干扰;注入元素基本不受限制;处理温度低;不存在界面结合问题等<sup>[82]</sup>。为改善 TiAl 基合金的抗高温氧化性能,人们广泛研究离子注入对 TiAl 基合金氧化性能的影响,其中主要的注入元素包括卤素族元素(Cl、F 和 I 等)、Nb、Si、Mo 和 Al 等。在 TiAl 基合金中引入微量的卤素族元素特别是 Cl 元素后,由于“卤素效应”(Halogen effect),合金氧化后在表面形成致密保护性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化薄膜,可以明显提高合金的抗氧化性能<sup>[83-85]</sup>。“卤素效应”的作用机制主要有 3 点:1) 卤素离子的掺杂作用可以降低氧离子在 TiO<sub>2</sub> 中的扩散速率抑制 TiO<sub>2</sub> 膜生长<sup>[84]</sup>; 2) 氧化过程中,卤化钛的形成和挥发使得氧化膜/基体界面 Al 元素富集,促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化薄膜的形成<sup>[85]</sup>; 3) 氧化过程中卤化铝的形成并通过裂纹和空洞等缺陷优先到达氧化膜/基体界面,经氧化形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜<sup>[83]</sup>。离子注入 Nb 元素对 TiAl 基合金抗氧化性能影响机制主要有:1) Nb 离子注入层由外层 β-Ti 和内层非晶态层组成,β-Ti 层有利于 Al 元素的外扩散,同时 Nb 离子的注入有利于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形核<sup>[86]</sup>; 2) Nb 离子的注入可以对 TiO<sub>2</sub> 起到掺杂作用,降低氧离子的扩散速率,抑制 TiO<sub>2</sub> 的生长<sup>[87]</sup>。TiAl 基合金离子注入 Si 元素后,由于 Si 与 Ti 优先形成化合物从而提高 Al 元素的活性,促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的形成<sup>[88]</sup>, HORN AUER 等<sup>[89]</sup>则认为 TiAl 基合金离子注入 Si 元素后形成的富 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 层可有效阻挡氧的扩散,提高合金抗氧化性能。为了获得更加明显的微合金化效果,改善 TiAl 基合金长时间抗高温氧化性能,可以采取复合离子注入的方法,并提高离子注入温度以获得更厚的合金化层<sup>[90]</sup>,如 Al+Nb 复合离子注入<sup>[90]</sup>、C+Nb 复合离子注入<sup>[91]</sup>、Si+Nb 复合离子注入<sup>[92]</sup>以及 C+Si 复合离子注入<sup>[88]</sup>等。

## 3) 硫化

早期 YOSHIOK 等<sup>[93]</sup>报道 TiAl 基合金暴露于高温(800~900 °C)的 H<sub>2</sub>S+H<sub>2</sub> 气氛中,由于 Ti 元素优先硫化可以在合金表面形成富 Al 相 TiAl<sub>3</sub>(含 TiAl<sub>2</sub>相)层,硫化层结构具体为 TiS+Ti<sub>3</sub>S<sub>4</sub>+TiS<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiS+Ti<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/TiAl<sub>3</sub>(含 TiAl<sub>2</sub>相)/基体<sup>[94]</sup>,硫化处理后合金抗高温氧化时间可达 110 h 以上,但随着氧化的继续进行 TiAl<sub>2</sub> 向 TiAl 相转变,合金则容易发生纹孔失效抗氧化能力

下降。TiAl-(1%, 2%, 4%, 10%, 摩尔分数)Cr 合金在硫化处理后形成富 Ti 硫化物层/(Cr, Ti)Al<sub>2</sub>/TiAl<sub>3</sub>(含 TiAl<sub>2</sub>)结构硫化层可明显延长合金抗高温氧化时间(如 TiAl-10%Cr(摩尔分数)合金硫化后在 900 °C 大气环境中抗氧化能力可达 750 h 以上)<sup>[95]</sup>。IZUMI 等<sup>[96-97]</sup>研究 TiAl-2%X(摩尔分数)(X 为 V、Fe、Co、Cu、Nb、Mo、Ag、W、Si、Mn、Ni、Ge、Y、Zr、La 和 Ta)合金硫化处理后的氧化行为,把合金元素分成两组:一组包括 Fe、Nb、Mo、Mn、Zr、Ta 和 Si,含该组元素的合金硫化处理后形成 TiAl<sub>3</sub> 层有利于提高合金抗氧化性能;另一组包括 V、Co、Cu、Ag、Ni、Ge、Y 和 La,含该组元素的合金硫化处理后对合金抗氧化性能的提高并不明显甚至有害。

## 4) 预氧化

尽管 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的分解压很接近,但在低氧压气氛中 Al 元素将会优先氧化形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,因此可将 TiAl 基合金在低氧压气氛中氧化一定的时间,在其表面形成保护性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜以提高合金的抗氧化性能,即所谓的预氧化处理。为了得到理想的预氧化效果,学者们研究了在不同的低氧压环境中预氧化对 TiAl 基合金抗氧化性能的影响,并获得较佳的低氧压环境参数:如 TiO<sub>2</sub> 粉末包覆<sup>[98]</sup>、SiO<sub>2</sub> 粉末包覆<sup>[99]</sup>和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末包覆<sup>[100]</sup>气氛中在真空度为 1.3 mPa,温度为 927 °C,时间为 100 ks 时预氧化效果较好;CO-CO<sub>2</sub> 混合气氛中 p<sub>CO<sub>2</sub></sub>:p<sub>CO</sub>=3:7,温度为 975 °C,时间为 2 ks 时效果较好<sup>[101]</sup>。

## 3.2 涂层防护

除采用上述合金化方法(整体合金化和表面合金化)提高 TiAl 基合金抗高温氧化性能外,在 TiAl 基合金表面涂覆具有优良抗高温氧化性能的防护涂层也是十分有效的一种方法。目前,TiAl 基合金抗高温氧化防护用涂层主要有以下几类。

### 1) MCrAlY 涂层(M 为 Ni、Co、NiCo)

MCrAlY 涂层自 20 世纪 70 年代开发以来以其优异的抗氧化、抗热腐蚀性能及较好的韧性广泛地应用于 Ni 基高温合金的抗氧化涂层或热障涂层体系中基体与陶瓷涂层间的粘结层<sup>[102]</sup>。近年来,不少学者利用真空等离子喷涂(VPS)、电子束物理气相沉积(EBPVD)、磁控溅射和电弧离子镀(AIP)等方法在 TiAl 基合金上制备 MCrAlY 涂层以提高其抗高温氧化性能,结果表明,由于 MCrAlY 涂层高温氧化后表面形成富 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜,在 900 °C 以下可以明显提高合金的抗氧化性能,但涂层与基体之间存在明显的元素互扩散行为,并形成脆性金属间化合物层如 Ni<sub>3</sub>(Al,



Ti)、Ti<sub>2</sub>Ni、TiNi 以及 AlNi<sub>2</sub>Ti(或 AlCo<sub>2</sub>Ti)和克肯达尔空洞带(Kirkendall voids),严重影响了涂层的长时间抗高温氧化性能<sup>[102-104]</sup>。近年来,WANG等<sup>[104]</sup>在MCrAlY涂层与TiAl基合金基体之间制备了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al扩散阻挡层有效抑制元素扩散,明显提高涂层长时间抗高温氧化能力,因此选择合适的元素扩散阻挡层是抑制MCrAlY涂层与TiAl基合金基体之间的元素互扩散,使MCrAlY涂层长时间应用于TiAl基合金高温氧化防护的有效途径。

## 2) 陶瓷涂层

能有效提高合金抗氧化性能的陶瓷涂层主要有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层、搪瓷涂层或称玻璃陶瓷涂层以及ZrO<sub>2</sub>热障涂层等。在TiAl基合金表面制备Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的方法主要有反应溅射法<sup>[105]</sup>和化学气相沉积法(CVD)<sup>[106]</sup>,其厚度约为3~5 μm,在800~900 °C可明显提高合金的抗氧化性能,但由于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜脆性大,且与TiAl基合金热膨胀系数相差较大(如表1所列),在1000 °C以上,共抗氧化能力特别是抗循环氧化能力有限。单一成分的氧化物陶瓷涂层虽然能在一定程度上改善TiAl基合金的抗高温氧化性能,但都存在与基体匹配不良问题(热膨胀系数相差较大),而以氧化物为基础的搪瓷涂层(玻璃陶瓷涂层)由于其可用成分范围宽,热膨胀系数跨度大(如表1所列)且热稳定性好等优点是较理想的TiAl基合金高温氧化防护涂层材料<sup>[107]</sup>。目前,TiAl基合金高温氧化防护用搪瓷涂层主要有BaO-SiO<sub>2</sub>、MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、BaO-MgO-SiO<sub>2</sub>和ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系等。这4个体系涂层在800 °C都能明显提高合金的抗氧化能力,其中以MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>体系最佳,但经1000 °C长时间氧化后,涂层开始剥落,其防护作用有限<sup>[107]</sup>。XIONG等<sup>[108]</sup>认为成分为58.2SiO<sub>2</sub>-6.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5.3ZrO<sub>2</sub>-9.0ZnO-4.1CaO(质量分数,%)的ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>体系涂层在700~900 °C能明显提高TiAl基合金的抗氧化性能,且与合金的界面反应

轻微,是TiAl基合金长时间抗氧化涂层的理想选择。因此,优化搪瓷涂层的成分找到适合TiAl基合金使用的涂层成分点是搪瓷涂层作为TiAl基合金高温防护涂层的关键。为降低合金表面的工作温度,提高其抗氧化性能,人们在TiAl基合金表面引入ZrO<sub>2</sub>热障涂层体系,主要有Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7%,质量分数)<sup>[109-111]</sup>和CaO(4.5%,质量分数)<sup>[112]</sup>部分稳定ZrO<sub>2</sub>热障涂层,制备方法主要有大气等离子喷涂法(Atmospheric plasma spraying)<sup>[109, 112]</sup>和电子束物理气相沉积(Electron beam physical vapour deposition)<sup>[110-111]</sup>等,粘结层涂层材料有包覆渗Al层<sup>[109]</sup>、包覆渗Al层空气中预氧化层<sup>[109]</sup>、基体合金空气中预氧化层<sup>[109-111]</sup>、TiAlCr涂层低氧压预氧化层<sup>[110-111]</sup>、TiAlCrYN涂层预氧化层<sup>[110-111]</sup>和Ni-4.5%Al(质量分数)涂层<sup>[112]</sup>,其中以基体合金空气中预氧化层、TiAlCr涂层和Ni-4.5%Al(质量分数)涂层为粘结层的热障涂层体系对提高TiAl基合金抗氧化性能最为明显。

## 3) TiAl基涂层

TiAl基涂层由于与TiAl基合金同一合金体系,可以有效缓解涂层与基体存在的成分差异和热膨胀系数差异大的问题,减少涂层的开裂和脱落,改善涂层长时间抗高温氧化性能。TiAl基涂层主要包括TiAl<sub>3</sub>(涂)层、TiAl<sub>2</sub>(涂)层、Ti-Al-Cr涂层以及Ti-Al-Cr-Ag涂层等。可以通过表面渗Al、表面沉积Al薄膜+真空扩散处理、硫化处理等方法在TiAl基合表面获得TiAl<sub>3</sub>(涂)层和TiAl<sub>2</sub>(涂)层,这些方法在上文已经述及。值得注意的是有文献报道利用磁控溅射分别在TiAl合金表面制备了TiAl<sub>2</sub>涂层<sup>[113]</sup>、基体至表面Al含量逐渐增加的梯度涂层(4 μm)及基体/Ti<sub>3</sub>Al/TiAl/TiAl<sub>3</sub>结构(16 μm)的多层梯度防护涂层<sup>[114]</sup>,TiAl<sub>2</sub>涂层表面氧化形成保护性θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜在800~900 °C

可明显改善合金氧化性能<sup>[113]</sup>,梯度涂层和多层涂层体系不但能提高合金的抗氧化性能还能提高合金的抗疲劳和蠕变性能<sup>[114]</sup>。由于Laves相低氧渗透率促进连续Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的形成,并降低形成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜所需最低Al含量,Ti-Al-Cr合金(w(Cr) 8%~10%)

在1300 °C大气环境中还可形成连续的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜,因此含γ-TiAl和Laves相的Ti-Al-Cr基合金是TiAl基合金氧化防护涂层的理想材料<sup>[115]</sup>。γ-TiAl+Laves相基及L1<sub>2</sub>Ti(Cr, Al)<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>Al相基两种Ti-Al-Cr涂层高温氧化后表面都能形成保护性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜,短时间两种涂层对TiAl基合金的高温氧化防护效果基本无差别,但由于L1<sub>2</sub>Ti(Cr, Al)<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>Al基涂层可以与TiAl基合金形成抗氧化能力更好的Al-39Ti-5Cr(摩尔分数,%)扩散层,并且L1<sub>2</sub>与L1<sub>0</sub>(TiAl)晶体结构和参数都很接近<sup>[116]</sup>,

表1 部分涂层材料及相的热膨胀系数对比

Table 1 Comparison of thermal expansion coefficients of coating materials and phases

Coating	Thermal expansion coefficient/10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
CoCrAlY	19 <sup>[105]</sup>
NiCrAlY	17 <sup>[105]</sup>
TiAl <sub>3</sub>	15 <sup>[105]</sup>
TiAl	8.5-14.4 <sup>[105]</sup>
Ti-50Al-10Cr	13.5 <sup>[105]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.3 <sup>[105]</sup>
Enamel	8.8-11 <sup>[107]</sup>

因此,其长时间抗高温氧化性能较佳<sup>[117]</sup>。在TiAl基合金表面制备Ti-Al-Cr涂层的常用方法有磁控溅射<sup>[118]</sup>、等离子喷涂<sup>[119]</sup>及合金粉末包覆渗<sup>[116]</sup>等。Ti-Al-Cr合金涂层中Laves相的存在会明显提高涂层的脆性,由于Ti-Al-Ag合金的塑性比Ti-Al-Cr合金的塑性更好<sup>[51]</sup>,Ti-Al-Ag或者Ti-Al-Cr-Ag合金体系可以缓解高Cr含量Ti-Al-Cr合金的脆性问题。为此,很多研究者试图用Ag取代或部分取代Ti-Al-Cr合金系中的Cr以提高其塑性,但不影响其高温抗氧化效果,并确定Ti-(50%~53%)Al-(2%~3%)Ag(摩尔分数)是TiAl基合金880(Ag与 $\gamma$ -TiAl形成低熔点共晶化合物温度)以下理想的防护涂层材料<sup>[53]</sup>,在800~900℃时,Ti-48%Al-Ag-7%Cr(摩尔分数)涂层对TiAl基合金氧化防护效果明显<sup>[51]</sup>。

#### 4) 复合涂层

复合涂层可能不止提高基体某一方面的性能(如同时提高基体的抗氧化性能和耐磨性能等),并改善涂层与基体的兼容性和结合力(如梯度复合涂层等),因此复合涂层一直受到人们的广泛关注。在TiAl基合金高温氧化防护方面有磁控溅射沉积的基体/Ti<sub>3</sub>Al/TiAl/TiAl<sub>3</sub>结构涂层、由基体至表面Al含量逐渐增加的梯度涂层<sup>[114]</sup>、TiAlYN/CrN、TiAl/CrYN、TiAlCrYN等氮化物复合涂层不但可以提高合金抗氧化性能还可以作为元素扩散阻挡层<sup>[120]</sup>、激光熔覆法制备的Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/ $\gamma$ /TiSi复合涂层同时提高了合金的抗磨损性能和高温抗氧化能力<sup>[121]</sup>、电子束物理气相沉积技术制备的TiAl/TiAl+SiC梯度复合涂层改善了SiC涂层与TiAl基合金的兼容性<sup>[122]</sup>等。

### 3.3 其他防护方法

随着表面处理技术的发展,越来越多的新表面处理技术或者传统表面处理技术重新应用于TiAl基合金,这些技术有着简单、经济以及最小程度地降低表面处理对基体性能的影响的显著特点。目前,有文献报道将以下几种传统表面处理技术重新应用于TiAl基合金抗氧化防护并取得了理想的效果:1) 喷砂(Shot blast)处理,利用WO<sub>3</sub>粉末(直径为5~20  $\mu$ m)对TiAl基合金表面处理后,表面粘附的WO<sub>3</sub>粉末有利于合金氧化初期Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的形成显著提高合金抗循环氧化能力<sup>[123]</sup>;2) 溶胶-凝胶法(sol-gel)和浸涂法(Dip-coating),以Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>为原料利用溶胶-凝胶法和浸涂法在TiAl基合金表面制备均匀致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化薄膜(0.8  $\mu$ m)可明显提高合金抗氧化性能<sup>[124]</sup>;3) 电镀技术(Electroplating),以AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl-CrCl<sub>2</sub>熔盐<sup>[125]</sup>或Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[126]</sup>为介质在TiAl基合金表面分别制备

单质 $\gamma$ -涂层和连续Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜可明显改善合金抗氧化性能,其中Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜也是元素扩散阻挡层的理想材料;4) 阳极氧化(Anodizing),首先在TiAl基合金表面沉积Al薄膜,再利用阳极氧化使部分Al薄膜氧化成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜获得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜/Al薄膜/基体结构的元素扩散阻挡层提高涂层高温长时间抗氧化能力<sup>[127]</sup>。最近,BROU等<sup>[128]</sup>报道了一种新颖的TiAl基合金表面处理方法,即利用低浓度(0.3~0.5 mol/L)H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液处理合金表面,再在氩气气氛中加热至400℃左右获得均匀致密的TiP<sub>2</sub>O<sub>4</sub>层元素扩散阻挡层,从而提高了合金的抗氧化性能。

## 4 展望

TiAl基合金具有优良的性能特点,是理想的高温结构材料之一。为提高其使用温度范围,TiAl基合金高温的氧化机理及其防护得到了广泛的研究。随着TiAl基合金合金化及表面工程的研究,其加工性能和抗高温氧化性能大大提高,目前部分TiAl基合金已经处于应用阶段。但目前TiAl基合金使用温度极限还远没有达到要求,有诸多问题需要解决。目前主要采取合金化及表面改性两种方法来提高TiAl基合金抗高温氧化性能。其中整体合金化即新合金体系的开发随着对TiAl基合金使用条件的提高一直是研究的热点,但TiAl基合金中添加一种或几种合金元素后,在改善合金的氧化性能的同时势必会对合金的其它性能(如力学性能等)产生影响,因此合金表面合金化(也属表面改性方法)在提高TiAl基合金抗高温氧化性能方面也一直受到重视,其目的在于提高合金表面抗氧化性能的同时不影响合金的整体性能。表面改性方法主要集中在涂层的选择和涂层结构的设计及表面处理方法的选择,但表面改性的方法提高TiAl基合金表面抗氧化的同时,不可避免存在改性层与基体的匹配问题及界面反应问题。

综上所述,在TiAl基合金高温氧化及其防护方面,本文作者认为以下几点值得关注。

1) 完善TiAl基合金高温氧化机理的研究,重点是完善和优化Ti-Al-O-X(X为N、Nb、Cr、W、Mo、Si等主要合金化元素)四元相图,为研究TiAl基合金高温氧化机理和合金化提供正确而全面的指导。

2) 高温钛铝合金体系的开发与研究。高温钛铝合金的开发趋向多元体系特别是Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si-(RE)系(RE为稀土元素)、Nb-TiAl、Ti-Al(Ti<sub>3</sub>Al和TiAl)基合金及钛基复合材料(颗粒增强钛基复合材料和SiC

长纤维增强钛基复合材料)等。

3) TiAl 基合金表面处理方法的开发与研究。TiAl 基合金表面处理趋向经济性、操作方便性且尽量不影响基体的性能,如前文述及的喷砂处理<sup>[123]</sup>、电镀<sup>[125-126]</sup>、化学处理<sup>[124, 127-128]</sup>等都是经济而有效的方法。

4) TiAl 基合金表面涂层开发和结构设计。除开发新的涂层体系外,在现有研究基础上设计和制备与基体结合紧密、热膨胀系数匹配良好的复合涂层体系应该是目前 TiAl 基合金表面涂层防护的发展方向。如基体/Ti<sub>3</sub>Al/TiAl/TiAl<sub>3</sub> 结构的多层梯度保护涂层<sup>[114]</sup>、TiAl/TiAl+SiC 梯度复合涂层<sup>[122]</sup>、MCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al/TiAl 结构涂层<sup>[104]</sup>、Al-Nb-Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜/Al 薄膜/基体结构涂层<sup>[127]</sup>等。但还有较多的元素扩散阻挡层(涂层与基体过渡层)的理想材料并未在 TiAl 基合金上使用,如 Al-O-N 和 Cr-O-N 膜<sup>[129]</sup>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜<sup>[126]</sup>和 TiP<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[128]</sup>膜等。

## REFERENCES

- [1] 彭超群, 黄伯云, 贺跃辉, 王健农. TiAl 基合金的抗氧化性及其改善[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(2): 93-96.  
PENG Chao-qun, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui, WANG Jian-nong. Oxidation resistant and its improvement of the Ti-Al alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1999, 28(2): 93-96.
- [2] 马红岩, 王茂才, 冯瑞亮, 魏 政. 三种钛合金的高温渗氧行为[J]. 金属热处理, 2003, 28(7): 1-5.  
MA Hong-yan, WANG Mao-cai, FENG Rui-liang, WEI Zheng. Oxygen permeating behavior of three titanium alloys at high temperature [J]. Heat Treatment of Metals, 2003, 28(7): 1-5.
- [3] 曲恒磊, 周 廉, 魏海荣, 赵永庆. TiAl 基合金的氧化分层[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 398-403.  
QU Heng-lei, ZHOU Lian, WEI Hai-rong, ZHAO Yong-qing. Oxidation stratification of TiAl based alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 398-403.
- [4] DIMIDUK D M. Gamma titanium aluminide alloys-an assessment within the competition of aerospace structural materials [J]. Mater Sci Eng A, 1999, 263(2): 281-288.
- [5] 张喜燕. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 53.  
ZHANG Xi-yan. Titanium alloys and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 53.
- [6] KATTNER U R, LIN J C, CHANG Y A. Thermodynamic assessment and calculation of the Ti-Al system[J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23(8): 2081-2090.
- [7] 岳云龙, 吴海涛, 王志杰, 张联盟. TiAl 金属间化合物的研究进展[J]. 济南大学学报: 自然科学版, 2004, 18(1): 31-34.  
YUE Yun-long, WU Hai-cao, WANG Zhi-jie, ZHANG Lian-meng. Development of studies of TiAl intermetallics[J]. Journal of Jinan University: Science and Technology, 2004, 18(1): 31-34.
- [8] LIU C T, SCHNEIBEL J H, MAZIASZ P J, WRIGHT J L, EASTON D S. Tensile properties and fracture toughness of TiAl alloys with controlled microstructures[J]. Intermetallics, 1996, 4(11): 429-440.
- [9] HYMAN M E, MCCULLOUGH C, LEVI C G, MEHRABIAN R. Evolution of boride morphologies in TiAl-B alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22(7): 1647-1662.
- [10] ZHENG N, FISCHER W, GRUBMEIER H, SHEMET V, QUADAKKERS W J. Significance of sub-surface depletion layer composition for the oxidation behaviour of  $\gamma$ -titanium aluminides[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33(1): 47-53.
- [11] GIL A, HOVEN H, WALLURA E, QUADAKKERS W J. Effect of microstructure on the oxidation behaviour of TiAl-based intermetallics[J]. Corrosion Science, 1993, 34(4): 615-630.
- [12] PÉREZ P, JIMÉNEZ J A, FROMMEYER G, ADEVA P. The influence of the alloy microstructure on the oxidation behavior of Ti-46Al-1Cr-0.2Si alloy[J]. Oxidation of Metals, 2000, 53(1/2): 99-124.
- [13] 丁晓非, 沈 勇, 谭 毅, 王富岗. Ti-42.85Al-12.3Nb-2Cr 合金相组成对高温抗氧化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 216-222.  
DING Xiao-fei, SHENG Yong, TAN Yi, WANG Fu-gang. Effect of phase composition on oxidation resistant of Ti-42.85Al-12.3Nb-2Cr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 216-222.
- [14] 长奇诚三, 平林真. 二元合金状态图集[M]. 刘安平, 译. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 320.  
NAGASAKI S, HIRABAYASHI M. Binary alloy phase-diagrams[M]. LIU An-ping, transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 320.
- [15] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 149.  
LI Mei-shuan. High temperature oxidation of metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 149.
- [16] LUTHRA K L. Stability of protective oxide films on Ti-base alloys[J]. Oxidation of Metals, 1991, 36(5/6): 475-490.
- [17] ECKERT M, BENCZE L, KATH D, NICKEL H, HILPERT K. Thermodynamic activities in the alloys of the Ti-Al system[J]. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1996, 100(4): 418-424.
- [18] PERKINS R A, CHIANG K T, MEIER G H. Formation of alumina on Ti-Al alloys[J]. Scripta Metallurgica, 1987, 21(11): 1505-1510.
- [19] LI X L, HILLEL R, TEYSSANDIER F, CHOI S K, van LOO F J. Reactions and phase relations in the Ti-Al-O system[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1992, 40(11): 3149-3157.

- [20] ZHANG M X, HSIEH K C, DEKOCK J, CHANG Y A. Phase diagram of Ti-Al-O at 1 100 [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 27(10): 1361-1366.
- [21] SHIDA Y, ANADA H. Role of W, Mo, Nb and Si on oxidation of TiAl in air at high temperatures[J]. *Materials Transactions, JIM*, 1994, 35(9): 623-631.
- [22] DETTENWANGER F, SCHUMANN E, RAKOWSKI J, MEIER G H, RÜHLE M. Development and microstructure of the Al-depleted layer of oxidized TiAl[J]. *Materials and Corrosion*, 1997, 48(1): 23-27.
- [23] COPLAND E H, GLEESON B, YOUNG D J. Formation of Z-Ti50Al30O20 in the sub-oxide zones of  $\gamma$ -TiAl-based alloys during oxidation at 1 000 [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(10): 2937-2949.
- [24] 张亮, 肖伟豪, 姜惠仁. Ti-Al合金高温氧化膜的形态及形成[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(5): 899-903.  
ZHANG Liang, XIAO Wei-hao, JIANG Hui-ren. Morphology and formation of high-temperature oxide films of Ti-Al alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(5): 899-903.
- [25] BECKER S, RAHMEL A, SCHORR M, SCHUTZE M. Mechanism of isothermal oxidation of the intermetallic TiAl and of TiAl alloys[J]. *Oxidation of Metals*, 1992, 38(5/6): 425-464.
- [26] DETTENWANGER F, SCHUMANN E, RÜHLE M, RAKOWSKI J, MEIER G M. Microstructure study of oxidized  $\gamma$ -TiAl[J]. *Oxidation of Metals*, 1998, 50(3/4): 269-307.
- [27] LANG C, SCHÜTZE M. TEM investigations of the early stages of TiAl oxidation[J]. *Oxidation of Metals*, 1996, 46(3/4): 255-285.
- [28] LU W, CHEN C L, XI Y J, GUO C Y, WANG F H, HE L L. TEM investigation of the oxide scale of Ti-46.5Al-5Nb at 900 for 50 h[J]. *Intermetallics* 2007, 15(5/6): 824-831.
- [29] MAURICE V, DESPERT G, ZANNA S, JOSSO P, BACOS M P, MARCUS P. XPS study of the initial stages of oxidation of  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al and  $\gamma$ -TiAl intermetallic alloys[J]. *Acta Materialia* 2007, 55(10): 3315-3325.
- [30] MAURICE V, DESPERT G, ZANNA S, BACOS M P, MARCUS P. Self-assembling of atomic vacancies at an oxide/intermetallic alloy interface[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(10): 687-691.
- [31] LU W, CHEN C L, XI Y J, WANG F H, HE L L. The oxidation behavior of Ti-46.5Al-5Nb at 900 [J]. *Intermetallics*, 2007, 15(8): 989-998.
- [32] SEIFERT H J, KUSSMAUL A, ALDINGER F. Phase equilibria and diffusion paths in the Ti-Al-O-N system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 317/318: 19-25.
- [33] RAKOWSKI J M, PETTIT F S, MEIER G H, DETTENWANGER F, SCHUMANN E, RÜHLE M. Effect of nitrogen on the oxidation of  $\gamma$ -TiAl[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, 33(6): 997-1003.
- [34] LU W, CHEN C L, HE L L, WANG F H, LIN J P, CHEN G L. (S)TEM study of different stages of Ti-45Al-8Nb-0.2W-0.2B-0.02Y alloy oxidation at 900 [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(4): 978-988.
- [35] LU W, CHEN C L, WANG F H, LIN J P, CHEN G L, HE L L. Phase transformation in the nitride layer during the oxidation of TiAl-based alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(9): 773-776.
- [36] WALLACE T A, CLARK R K, WIEDEMANN K E. Oxidation of Ti-14Al-21Nb in air and oxygen from 700 to 1 000 [J]. *Oxidation of Metals*, 1994, 42(5/6): 451-464.
- [37] DU H L, DATTA P K, LEWIS D B, BURNELL-GRAY J S. Air oxidation behaviour of Ti-6Al-4V alloy between 650 and 850 [J]. *Corrosion Science*, 1994, 36(4): 631-642.
- [38] DOULING Jr W E, DONLON W T. The effect of surface film formation from thermal exposure on the ductility of Ti-48Al-1V-0.2C (at. %)[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 27(11): 1663-1668.
- [39] CHENG Y F, DETTENWANGER F, MAYER J, SCHUMANN E, RUEHLE M. Identification of a new phase formed during the oxidation of  $\gamma$ -titanium aluminum[J]. *Scripta Materialia*, 1996, 34(5): 701-711.
- [40] SHEMET V, KARDUCK P, HOVEN H, GRUSHKO B, FISCHER W, WUADAKKERS W J. Synthesis of the cubic Z-phase in the Ti-Al-O system by a powder metallurgical method[J]. *Intermetallics*, 1997, 5(4): 271-280.
- [41] SHEMET V, HOVEN H, QUADAKKERS W J. Oxygen uptake and depletion layer formation during oxidation of  $\gamma$ -TiAl-based alloys[J]. *Intermetallics*, 1997, 5(4): 311-320.
- [42] RAKOWSKI J M, MEIER G H, PETTIT F S, DETTENWANGER F, SCHUMANN E, RUEHLE M. Effect of surface preparation on the oxidation behavior of gamma TiAl-base intermetallic alloys[J]. *Scripta Materialia*, 1996, 35(12): 1417-1422.
- [43] LEGZDINA D, ROBERTSON I M, BIRNBAUM H K. Oxidation behavior of a single phase  $\gamma$ -TiAl alloy in low-pressure oxygen and hydrogen[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(3): 601-608.
- [44] LI X Y, TANIGUCHI S. Oxidation behavior of TiAl based alloys in a simulated combustion atmosphere[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(1): 11-21.
- [45] ZELLER A, DETTENWANGER F, SCHÜTZE M. Influence of water vapour on the oxidation behaviour of titanium aluminides[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(1): 59-72.
- [46] JIANG H R, WANG Z L, MA W S, FENG X R, DONG Z Q, ZHANG L, LIU Y. Effects of Nb and Si on high temperature oxidation of TiAl[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2008, 18(3): 512-517.
- [47] LEE D B, SHIM W S, SEO D Y. High temperature oxidation of Ti-(43-52%)Al-2%W-(0-0.5%)Si intermetallics[J]. *Materials Science Forum*, 2003, 426/432(3): 1819-1824.
- [48] SHIDA Y, ANADA H. The influence of ternary element addition on the oxidation behaviour of TiAl intermetallic compound in

- high temperature air[J]. Corrosion Science, 1993, 35(5/8): 945-953.
- [49] ANADA H, SHIDA Y. Effect of Mo addition on the oxidation behavior of TiAl intermetallic compound[J]. Materials Transactions, JIM, 1995, 36(4): 533-539.
- [50] PEREZ P, JIMENEZ J A, FROMMEYER G, ADEVA P. Oxidation behaviour of a Ti-46Al-1Mo-0.2Si alloy: the effect of Mo addition and alloy microstructure[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 284(1/2): 138-147.
- [51] 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.
- [52] BRADY M P, SMIALEK J L, SMITH J, HUMPHREY D L. The role of Cr in promoting protective alumina scale formation by  $\gamma$ -based Ti-Al-Cr alloys-II. Oxidation behavior in air[J]. Acta Materialia, 1997, 45(6): 2371-2368.
- [53] NIEWOLAK L, SHEMET V, THOMAS C, LERSCH P, SINGHEISER L, QUADAKKERS W J. Oxidation behaviour of Ag-containing TiAl-based intermetallics[J]. Intermetallics, 2004, 12(12): 1387-1396.
- [54] LU X, HE X B, ZHANG B, QU X H, ZHANG L, GUO Z X, TIAN J J. High-temperature oxidation behavior of TiAl-based alloys fabricated by spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478(1/2): 220-225.
- [55] SHIDA Y, ANADA H. The effect of various ternary additives on the oxidation behavior of TiAl in high-temperature air[J]. Oxidation of Metals, 1996, 45(1/2): 197-219.
- [56] JIANG H R, HIROHASI M, LU Y, IMANARI H. Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti-(0-50at.%) Al[J]. Scripta Materialia, 2002, 46(9): 639-643.
- [57] MUNGOLE M N, BALASUBRAMANIAM R, GHOSH A. Oxidation behavior of titanium aluminides of high niobium content[J]. Intermetallics, 2002, 8(7): 717-720.
- [58] ROY T K, BALASUBRAMANIAM R, GHOSH A. Effect of nitrogen on the oxidation behavior of  $Ti_3Al$ -based intermetallic alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(12): 4003-4010.
- [59] TANIGUCHI S, SHIBATA T. Influence of additional elements on the oxidation behaviour of TiAl[J]. Intermetallics, 1996, 4(1): S85-93.
- [60] LEE D B, WOO S W. High temperature oxidation of Ti-47%Al-1.7%W-3.7%Zr alloys[J]. Intermetallics, 1996, 13(2): 169-177.
- [61] TANIGUCHI S, SHIBATA T, JUSO H, KATOH N. Effect of Hf addition (0.24 w/o) on the oxidation behavior of TiAl at high temperatures[J]. Oxidation of Metals, 1994, 42(3/4): 205-222.
- [62] WU Y, HAGIHARA K, UMAKOSHI Y. Influence of Y-addition on the oxidation behavior of Al-rich  $\gamma$ -TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2004, 12(5): 519-532.
- [63] GAUTHIER V, DETTENWANGER F, SCHÜTZE M, SHEMET V, QUADAKKERS W J. Oxidation-resistant aluminide coatings on  $\gamma$ -TiAl[J]. Oxidation of Metal, 2003, 59(3/4): 233-255.
- [64] PENG X M, XIA C Q, LIU Y Y, WANG J H. Surface molybdenizing on titanium by halide-activated pack cementation[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(20/21): 306-3311.
- [65] CHAKRABORTY S P, BANERJEE S, SINGH K, SHARMA I G, GROVER A K, SURI A K J. Studies on the development of protective coating on TZM alloy and its subsequent characterization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 207(1/3): 240-247.
- [66] ZHOU C G, XU H B, GONG S K, KIM K Y. A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 341(1/2): 169-173.
- [67] XIANG Z D, ROSE S, DATTA P K. Pack deposition of coherent aluminide coatings on  $\gamma$ -TiAl for enhancing its high temperature oxidation resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161(2/3): 286-292.
- [68] ZHOU C G, XU H B, GONG S K, YANG Y, KIM K Y. A study on aluminide and Cr-modified aluminide coatings on TiAl alloys by pack cementation method[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132(2/3): 117-123.
- [69] NISHIMOTO T, IZUMI T, HAYASHI S, NARITA T. Two-step Cr and Al diffusion coating on TiAl at high temperatures[J]. Intermetallics, 2003, 11(3): 225-235.
- [70] ZHANG K, WANG Q M, SUN C, WANG F H. Preparation and oxidation resistance of a crack-free Al diffusion coating on Ti22Al26Nb[J]. Corrosion Science, 2007, 49(9): 3598-3609.
- [71] KATSMAN A, GINZBURG A, WERBER T, COHEN I, LEVIN L. Nickel-aluminide coating of TiAl by a two-stage process[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 127(2/3): 219-222.
- [72] IZUMI T, NISHIMOTO T, NARITA T. Superior long-term oxidation resistance of Ni-Al coated TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2005, 13(7): 727-732.
- [73] TANIGUCHI S, MINAMIDA T, SHIBATA T. Oxidation behaviour of  $Ti_5Si_3$  at temperatures between 1 400 and 1 700 K[J]. Materials Science Forum, 1997, 251/254(part 1): 227-234.
- [74] LIANG W, ZHAO X G. Improving the oxidation resistance of TiAl-based alloy by siliconizing[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(77): 1049-1054.
- [75] LIANG W, MA X X, ZHAO X G, ZHANG F, SHI J Y, ZHANG J. Oxidation kinetics of the pack siliconized TiAl-based alloy and microstructure evolution of the coating[J]. Intermetallics, 2007, 15(1): 1-8.
- [76] LI X Y, TANIGUCHI S, MATSUNAGA Y, NAKAGAWA K, FUJITA K. Influence of siliconizing on the oxidation behavior of a  $\gamma$ -TiAl based alloy[J]. Intermetallics, 2003, 11(2): 143-150.
- [77] XIONG H P, MAO W X, MA Y H, CHEN W L, LI Y F, LI X H, CHENG J P. Liquid-phase siliconizing by Al-Si alloys at the surface of a TiAl-based alloy and improvement in oxidation resistance[J]. Acta Materialia, 2004, 52(9): 2605-2620.

- [78] XIANG Z D, ROSE S R, DATTA P K. Codeposition of Al and Si to form oxidation-resistant coatings on  $\gamma$ -TiAl by the pack cementation process[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80(2): 482–489.
- [79] SWADZBA L, MACIEJNY A, MENDALA B, MOSKAL G, JARCZYK G. Structure and resistance to oxidation of an Al-Si diffusion coating deposited by arc-PVD on a TiAlCrNb alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 165(3): 273–280.
- [80] 贺跃辉, 黄伯云, 曲选辉, 刘业翔. 渗碳处理提高 TiAl 基合金高温抗氧化性[J]. *材料研究学报*, 1996, 10(6): 603–607.  
HE Yue-hui, HUANG Bai-yun, QU Xuan-hui, LIU Ye-xiang. Improvement of oxidation resistant of TiAl based alloy at elevated temperature by carburization[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1996, 10(6): 603–607.
- [81] GUO C L, LIU X P, BEN H F, HE Z Y. Oxidation resistance of TiAl alloy treated by plasma Nb-C alloying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(9): 1797–1801.
- [82] STROOSNIJDER M F. Ion implantation for high temperature corrosion protection[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 100/101(1/3): 196–201.
- [83] DONCHEV A, GLEESON B, SCHÜTZE M. Thermodynamic considerations of the beneficial effect of halogens on the oxidation resistance of TiAl-based alloys[J]. *Intermetallics*, 2003, 11(5): 387–398.
- [84] KUMAGAI M, SHIBUE K, MOK-SOON K, YONEMITSU M. Influence of chlorine on the oxidation behavior of TiAl-Mn intermetallic compound[J]. *Intermetallics*, 1996, 4(7): 557–566.
- [85] TANIGUCHI S. Oxidation of intermetallics — Japanese activity[J]. *Materials and Corrosion*, 1997, 48(1): 1–9.
- [86] TANIGUCHI S, ZHU Y C, FUJITA K, IWAMOTO N. TEM observations of the initial oxidation stages of nb-ion-implanted TiAl[J]. *Oxidation of Metals*, 2002, 58(3/4): 375–390.
- [87] ZHANG Y G, LI X Y, CHEN C Q, WANG W, JI V. The influence of Nb ion implantation upon oxidation behavior and hardness of a Ti-48at.% Al alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 100/101(1/3): 214–218.
- [88] LI X Y, TANIGUCHI S. Oxidation behavior of a  $\gamma$ -TiAl-based alloy implanted by silicon and/or carbon[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 398(1/2): 268–274.
- [89] HORNAUER U, RICHTER E, MATZ W, REUTHER H, MUCKLICH A, WIESER E, MOLLER W, SCHUMACHER G, SCHUTZE M. Microstructure and oxidation kinetics of intermetallic TiAl after Si- and Mo- ion implantation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 128/129: 418–422.
- [90] LI X Y, TANIGUCHI S, ZHU Y C, FUJITA K, IWAMOTO N, MATSUNAGA Y, NAKAGAWA K. Oxidation behavior of TiAl protected by Al and Nb combined ion implantation at high temperature[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, 187(2): 207–214.
- [91] LI X Y, TANIGUCHI S, ZHU Y C., FUJITA K, IWAMOTO N, MATSUNAGA Y, NAKAGAWA K. Effects of C, Nb and C+Nb combined ion implantation on the oxidation resistance of  $\gamma$ -TiAl based alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 316(1/2): 224–230.
- [92] LI X Y, TANIGUCHI S, ZHU Y C., FUJITA K, IWAMOTO N, MATSUNAGA Y, NAKAGAWA K. Oxidation behavior of TiAl protected by Si + Nb combined ion implantation[J]. *Intermetallics*, 2001, 9(5): 443–449.
- [93] YOSHIOKA T, NARITA T. Using Sulfidation to improve the oxidation resistance of TiAl intermetallic compounds[J]. *Corrosion Engineering*, 1996, 45(12): 749–754.
- [94] YOSHIOKA T, NARITA T. Process of scale formation for the TiAl alloy during high-temperature sulfidation[J]. *Corrosion Engineering*, 1999, 48(4): 220–225.
- [95] NARITA T, IZUMI T, YATAGAI M, YOSHIOKA T. Sulfidation processing and Cr addition to improve oxidation resistance of TiAl intermetallics in air at 1 173 K[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(4): 371–379.
- [96] IZUMI T, YOSHIOKA T, HAYASHI S, NARITA T. Oxidation behavior of sulfidation processed TiAl-2 at% X (X=V, Fe, Co, Cu, Nb, Mo, Ag and W) alloys at 1 173 K in air[J]. *Intermetallics*, 2001, 9(7): 547–558.
- [97] IZUMI T, YOSHIOKA T, HAYASHI S, NARITA T. Oxidation behavior of sulfidation processed TiAl-2at%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.
- [98] TANIGUEHI S, SHIBATA T, MURAKAMI A, CHIHARA K. Improvement in the oxidation resistance of TiAl by preoxidation in a TiO<sub>2</sub>-powder pack[J]. *Oxidation of Metals*, 1994, 42(1/2): 17–29.
- [99] TANIGUEHI S, SHIBATA T, MURAKAMI A. Improvement in the oxidation resistance of TiAl by preoxidation in a SiO<sub>2</sub>-powder pack[J]. *Oxidation of Metals*, 1994, 41(1/2): 103–113.
- [100] TANIGUEHI S, SHIBATA T, MURAKAMI A, CHIHARA K. Improvement in the oxidation resistance of TiAl by preoxidation in a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-powder pack[J]. *Oxidation of Metals*, 1994, 35(9): 616–622.
- [101] KIM S, LEE D, KIM I. Improvement in high temperature oxidation resistance of TiAl-Mn intermetallic compound by preoxidation in CO-CO<sub>2</sub> gas mixture[J]. *Materials Science and Technology*, 1999, 15(5): 575–582.
- [102] 彭小敏, 夏长清, 王金惠, 刘莹颖, 刘娟. TC4 钛合金沉积 NiCrAlY 涂层的氧化行为[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(4): 601–607.  
PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WANG Jin-hui, LIU Ying-ying, LIU Juan. Oxidation behavior of TC4 titanium alloy with NiCrAlY coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(4): 601–607.
- [103] PENG X M, XIA C Q, MA K, DAI X Y. Interaction of TC4 titanium alloy with NiCrAlY coating after vacuum heat treatment[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 107(1): 158–163.

- [104] WANG Q M, ZHANG K, GONG J, CUI Y Y, SUN C, WEN L S. NiCoCrAlY coatings with and without an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  interlayer on an orthorhombic  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ -based alloy: Oxidation and interdiffusion behaviors[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(4): 1427–1439.
- [105] TANG Z L, WANG F H, WU W T. The effects of several coatings on cyclic oxidation resistance of TiAl intermetallics[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 110(1/2): 57–61.
- [106] TANIGUCHI S, SHIBATA T, TAKEUCHI K. Protectiveness of a CVD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  film on TiAl intermetallic compound against high-temperature oxidation[J]. *Materials Transactions, JIM*, 1991, 32(3): 299–301.
- [107] SARKAR S, DATTA S, DAS S, BASU D. Oxidation protection of gamma-titanium aluminide using glass-ceramic coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(13): 1797–1805.
- [108] XIONG Y M, ZHU S L, WANG F H, LEE C H. Effect of vitreous enamel coating on the oxidation behavior of Ti6Al4V and TiAl alloys at high temperatures[J]. *Journal of Coatings Technology Research*, 2008, 5(1): 93–98.
- [109] GAUTHIER V, DETTENWANGER F, SCHÜTZE M. Oxidation behavior of  $\gamma$ -TiAl coated with zirconia thermal barriers[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(7): 667–674.
- [110] FRÖHLICH M, BRAUN R, LEYENS C. Oxidation resistant coatings in combination with thermal barrier coatings on  $\gamma$ -TiAl alloys for high temperature applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(7): 3911–3917.
- [111] BRAUN R, FRÖHLICH M, BRAUE W, LEYENS C. Oxidation behaviour of gamma titanium aluminides with EB-PVD thermal barrier coatings exposed to air at 900 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 202(4/7): 676–680.
- [112] HSU I C, WU S K. Oxidation improvement of Ti-48Al-2Cr-2Nb intermetallics by air plasma sprayed  $\text{ZrO}_2$ -Ni-4.5wt.%Al coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 90(1/2): 6–13.
- [113] LIU Z Y, WANG G D. Improvement of oxidation resistance of  $\gamma$ -TiAl at 800 and 900 in air by  $\text{TiAl}_2$  coatings[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 397(1/2): 50–57.
- [114] LEYENS C, PETERS M, KAYSSER W A. Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: oxidation and mechanical behavior[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 94–95(1/3): 34–40.
- [115] PERKINS R A, CHIANG K T, MEIER G H. Formation of alumina on Ti-Al alloys[J]. *Scripta Metallurgica*, 1987, 21(11): 1505–1510.
- [116] MABUCHI H, TSUDA H, KAWAKAMI T, NAKAMATSU S, MATSUI T, MORII K. Oxidation-resistant coating for gamma titanium aluminides by pack cementation[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41(5): 511–516.
- [117] LEE J K, OH M H, WEE D M. Long-term oxidation properties of Al-Ti-Cr two-phase alloys as coating materials for TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(4): 347–352.
- [118] ZHOU C G, YANG Y, GONG S G, XU H B. Effect of Ti-Al-Cr coatings on the high temperature oxidation behavior of TiAl alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 307(1/2): 182–187.
- [119] LEE J K, OH M H, LEE H K, WEE D M. Plasma-sprayed Al-21Ti-23Cr coating for oxidation protection of TiAl alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 182(2/3): 363–369.
- [120] LEYENS C, PETERS M, HOVSEPIAN P EH, LEWIS D B, LUO Q, MÜNZ W D. Novel coating systems produced by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering for environmental protection of titanium alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 15(2/3): 103–111.
- [121] LIU X B, WANG H M. Microstructure, wear and high-temperature oxidation resistance of laser clad  $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\gamma/\text{TiSi}$  composite coatings on  $\gamma$ -TiAl intermetallic alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(14/15): 4462–4470.
- [122] GONG S H, XU H B, YU Q H, ZHOU C G. Oxidation behavior of TiAl/TiAl-SiC gradient coatings on gamma titanium aluminides[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 130(1): 128–132.
- [123] KAWAURA H, NISHINO K, SAITO T. New surface treatment using shot blast for improving oxidation resistance of TiAl-base alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, 329/331: 589–595.
- [124] ZHANG X J, LI Q, ZHAO S Y, GAO C X, WANG L, ZHANG J. Improvement in the oxidation resistance of a  $\gamma$ -TiAl-based alloy by sol-gel derived  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 1860–1864.
- [125] UEDA M, SUSUKIDA D, KONDA S, OHTSUKA T. Improvement of resistance of TiAl alloy against high temperature oxidation by electroplating in  $\text{AlCl}_3$ -NaCl-KCl- $\text{CrCl}_2$  molten salt[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 176(2): 202–208.
- [126] SIAB R, BONNET G, BROSSARD J M, BALMAIN J, DINHUT J F. Effect of an electrodeposited yttrium containing thin film on the high-temperature oxidation behaviour of TA6V alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(7): 3425–3431.
- [127] KURANISHI T, HABAZAKI H, KONNO H. Oxidation-resistant multilayer coatings using an anodic alumina layer as a diffusion barrier on  $\gamma$ -TiAl substrates[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(7): 2438–2444.
- [128] BROU S Y, BONNET G, GROSSEAU-POUSSARD J L. Formation and evolution of phosphorus-containing species during high-temperature oxidation of TiAl dipped in a low-concentrated phosphoric acid solution[J]. *Surface and Coating Technology*, 2009, 203(9): 1138–1143.
- [129] WANG Q M, WU Y N, GUO M H, KE P L, GONG J, SUN C, WEN L S. Ion-plated Al-O-N and Cr-O-N films on Ni-base superalloys as diffusion barriers[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 197(1): 68–76.