# TiAl 合金中的氧扩散及恒温氧化研究现状

### 赵瑞峰 吴泽恩 吴 珺 张铁邦 李金山

(西北工业大学,凝固技术国家重点实验室,西安 710072)

文 摘 TiAl 合金由于高比强度和优异的高温力学性能,是一种极具应用潜力的轻质高温结构材料,但存 在脆性大、室温塑性差以及800℃以上抗氧化能力不足是其工程应用的最大障碍。本文对TiAl 合金的恒温氧 化行为、氧扩散以及氧化后力学性能变化规律进行了总结。基于服役环境条件下合金中的氧扩散规律及受控 机制,对改善合金高温抗氧化性能的表面处理和合金化研究现状进行了归纳。分析了TiAl 合金高温抗氧化行 为研究及其控制技术在今后一段时期的发展趋势。

**关键词** TiAl 合金,氧化,氧扩散,力学性能,研究现状 中图分类号:TG146 DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.03.003

## Recent Progress on Oxygen Diffusion and Isothermal Oxidation of TiAl-Based Alloys

ZHAO Ruifeng WU Ze'en WU Jun ZHANG Tiebang LI Jinshan (State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** TiAl-based alloys with high specific strength and excellent mechanical properties at elevated temperatures have been regarded as candidates for high-temperature structural applications in the aircraft and aerospace. However, low plasticity and oxidation resistance at temperatures above 800°C are main obstacles for their practical applications. In this paper, oxidation behavior, oxygen diffusion and their effect on mechanical properties of TiAl-based alloys have been summarized. Considering oxygen diffusion behavior and its determining factors in the environment of practical applications, recent progress of surface treatment and alloying technique to improve the oxidation resistance of TiAl alloys has been also reviewed. Meanwhile, the possible near future developing directions of the oxidation resistance and its controlling techniques for TiAl-based alloys are forecasted.

Key words TiAl-based alloys, Oxidation, Oxygen diffusion, Mechanical property, Research statys

#### 0 引言

随着发动机在我国航空航天领域中核心地位的 不断凸显,其综合性能的提高日益成为科学研究及商 业应用的热点问题。更高的推重比和较低的燃料消 耗率是提高发动机性能的关键所在,而重要措施之一 便是通过提高高温结构材料的性能来减轻发动机自 重和提高燃烧室温度。现役的航空航天发动机结构 材料,以传统的镍基高温合金和高温钛合金为主。然 而,镍基高温合金较高的密度不利于发动机推重比的 提高<sup>[1]</sup>。钛合金虽然具有较低的密度,但其抗氧化 性和高温蠕变性能上的局限依然阻碍了使用温度的 进一步提高<sup>[2]</sup>。因此,发展新一代高温结构材料便 成为了迫切的需要。TiAl 合金由于其密度低、比强度 高、熔点高、良好的高温抗氧化性能和抗蠕变性能等 优点,成为了在航空航天和汽车工业领域具有广阔应 用前景的轻质高温结构材料<sup>[3-4]</sup>。目前 TiAl 合金已 投入应用的领域包括航空发动机涡轮叶片、排气阀和 活塞等苛刻服役条件,零件在服役过程中要承受高 温、剧烈的空气摩擦、以及循环氧化。钛铝合金的发 展主要受到应用温度范围、应力水平和使用寿命的制 约,服役温度范围取决于蠕变和抗氧化能力,应力水 平和使用寿命取决于疲劳特性和断裂韧性,因此对于 氧化抗力及氧元素扩散行为的研究是推动 TiAl 合金 发展不可或缺的内容。

收稿日期:2017-04-21;修回日期:2017-05-18

第一作者简介:赵瑞峰,1976年出生,研究员,主要从事航天先进制造技术与工艺装备的研究。E-mail;chinazrf@126.com

#### 1 TiAl 合金的恒温氧化及氧扩散行为

#### 1.1 TiAl 合金的恒温氧化行为

TiAl 合金的氧化动力学通常采用氧化动力学曲线 进行表征,根据单位面积质量变化与时间的关系判断 抗氧化性的好坏 抗氧化性较好的符合抛物线规则 抗 氧化性较差的符合直线规则,氧化产物一般为金红石 型 TiO<sub>2</sub>和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5]</sup>。TiAl 合金的氧化层具有多层结 构,根据氧原子以及合金元素扩散行为的不同,氧化层 可能含有纯 TiO, 层、纯 Al, O, 层、混合氧化物层, 在基体 内部还可能存在 Al 的富集层,氧化层的形貌会随表层 氧化物成分而产生变化[6].通常期望得到的是致密、细 小的氧化物颗粒从而减少氧扩散通道。BECKER 等<sup>[7]</sup> 早在 1992 年就对 Al 含量较低(35at.%~36at.%)的钛 铝合金在700~900℃下氧化作过系统的研究,发现氧 化层主要由外层 TiO,和内层的细小 TiO,+Al,O,构成, 进一步靠近基体处有更低价态的(Ti, Al),0,和(Ti, Al)O。Al 在空气和氧气中的优先氧化导致脆性富 O 相 α,层的形成;空气中形成的氧化层下会有氮化物存 在,虽然氮化物能够降低 Ti 的活度,但同时会加剧基 体的氧化。LEGZDINA 等<sup>[8]</sup>对比了低氧分压下氧化后 退火和氧化后在氢气中退火后单相 TiAl 的表面组织。 在氢气中退火后,表面氧化层结构会发生变化,外层为 TiO<sub>2</sub>,内层为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。MAURICE 等<sup>[9]</sup>对 TiAl 的(111) 面氧化进行了研究:对于 Al\_O\_膜层,更慢的生长速率 和更高的有序度可减少氧化膜中的离子扩散通道,避 免合金基体中 Al 的流失并且可使 Ti 浓度保持在一个 临界值以下。BROSSMANN 等<sup>[10]</sup> 对热挤压后  $\gamma$  相多 晶体高温内摩擦研究发现,在超过1400K挤压后,降 温至1300K时会表现出强烈的最大松弛;高的松弛强 度和内摩擦的滞后与晶界及位错间的交互作用,以及 沉淀相在1350 K 以上溶解并在1200 K 以下析出有 关。对于不同相组成的 TiAl 合金, COPLAND 等<sup>[11]</sup>的 研究发现,  $\gamma$ 相合金与  $\gamma+\alpha$ , 相合金的氧化行为存在较 大的差异,目氧化层的成分受表面粗糙度的影响。

#### 1.2 TiAl 合金中的氧扩散

目前对氧化层的表征,主要集中在其本身形貌上, 且大部分是经过某一特定时长的截面形貌像。然而 TiAl 合金高温氧化现象的本质是氧原子在合金表面及 亚表面的吸附及扩散行为。在氧化的第一阶段,氧分 子首先吸附在合金表面,引起表面再构,之后与 Ti 或 者 Al 进行电荷交换,形成氧化物;第二阶段也就是氧 化层的生长过程受影响因素较多,主要包括 O 与 O 之 间、O 与 Ti 之间、O 与 Al 之间结合键的键强,反应温 度,氧化层与基体的取向关系,以及 O 原子的扩散系 数<sup>[12]</sup>。对于氧的吸附行为,KULKOVA 等<sup>[13]</sup>计算出了 它在 TiAl 的低指数面,如(001)、(110)、(100)、(111) 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2017 年 第 3 期 的可能占位以及不同位置之间理论上所需的迁移能。因此,可以借助氧原子的吸附行为,结合合金原子对化学键的影响以及合金化对氧化膜生长的影响来研究 TiAl 合金的氧化行为。就目前而言,研究还主要集中于对某一特定晶面上的氧吸附行为。

由于氧在富 Ti 和富 Al 条件下时在不同晶面有 着不同的化学位以及表面能,由此可以利用密度泛函 理论计算出的表面相图进而进行氧化机理的研 究<sup>[14]</sup>。刘贵立等<sup>[15]</sup>通过将第一性原理赝势平面波 方法(CASTEP)与递归法结合,发现氧与钛在高温下 首先形成 TiO,之后进一步氧化成更稳定的 TiO<sub>2</sub>,氧 化初期,钛的氧化物和铝的氧化物同时形成,而 Al 在 TiO<sub>2</sub>中有较大固溶度,随后 Al 将 Ti 置换形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。 因此,氧化的过程实质上是介质与合金界面的物质传 输过程,其中包括 Al 向基体的扩散、Al 替换掉 TiO<sub>2</sub> 中的 Ti、Ti 向外扩散、氧向基体内的扩散<sup>[16]</sup>。

由于 TiAl 合金氧化产物中的化学键主要是离子 键和共价键,加上氧原子在金属晶格中具有固溶强化 作用,从表面到机体内部的硬度逐渐减小,利用这一特 征能够测定氧原子在 TiAl 合金中的扩散系数,对单相 合金而言,可直接利用菲克定律进行计算,而对于两相 合金,通常假设两相是相互独立的扩散通道<sup>[17]</sup>。 DRAPER 等<sup>[18]</sup>利用局部电极原子探针(LEAP)表征出 了氧化层中不同深度处的各元素分布情况,并计算出 了氧在 α2 及 γ 两相中的扩散系数,另外他们还提出,F 离子注入只能缓解但不能完全消除 TiAl 合金的氧脆。 KARUNARATNE 等<sup>[19]</sup>的研究提供了另一种可用于测 氧扩散系数的波兹曼-曼达诺(Boltzmann-matano)方 法。迄今,大多数研究主要集中于 TiAl 合金中氧元素 扩散行为的单独表征。

#### 2 TiAl 合金氧化后的力学性能

TiAl 合金的室温塑性较低、断裂韧性差、抗损伤 能力及成形加工困难是其实用化的最大障碍,在相当 长的一段时间严重阻碍其作为结构材料在航空航天 等重要领域的应用。除本征脆性以外,TiAl 合金的环 境脆性对其性能也存在极大的影响。对 TiAl 合金而 言,作为一类新型高温结构材料,其使用环境决定其 在服役过程中不可避免同氧接触,因氧引起的 TiAl 合金塑性降低、脆性增加等力学性能劣化现象同样引 起人们的关注。LIPSITT 等<sup>[20]</sup>在上世纪 80 年代就发 现,单相 TiAl 合金的脆性,会随温度的升高而增强, 弹性模量、屈服强度、断裂强度也呈现明显的下降。 WU 等<sup>[21]</sup>通过对比不作处理、700℃氧化 2 h、氧化后 喷丸处理或去除氧化层后的力学性能发现,去除富氧 层之后,合金的力学性能可被显著恢复。对于氧化后 TiAl 性能的下降程度而言,BACOS 等<sup>[22]</sup>研究后发

— 11 —

现,高温氧化对 TiAl 合金力学性能的危害甚至比盐 溶液中热腐蚀还要严重。

TiAl 氧化后力学性能的下降,和热暴露后的组织 稳定性 氧化层 断口特征及裂纹源形成存在着紧密的 关系。HUANG 等<sup>[23]</sup>研究发现 TiAl 合金在 700℃ 的空 气中热暴露 10 000 h 后发现合金的室温延伸率分别降 了 4/5 和 2/3.经分析发现热暴露过程中少量氧由 α。 分解后进入到 γ 片层中形成氧化析出物,从而导致合 金塑性降低、脆性增加。DRAPER 等<sup>[24]</sup> 通过对不同温 度及气氛下热暴露后 TiAl 合金的拉伸性能的研究发 现,断口形貌呈现出明显的脆断特征,拉伸性能的下降 与合金中氧含量的增加及氧元素在合金表面的扩散有 直接关系,环境中氧含量越高,合金的塑性下降越明 显。氧化层的存在不仅会直接影响 TiAl 合金的力学 性能,对其受力过程中的裂纹形成也会产生作用。氧 化后在试样表面会产生垂直于拉伸方向的裂纹,这些 裂纹总是在氧化层处形成,并垂直于拉伸方向扩展,多 数最后终止于 α 片层处<sup>[21]</sup>。因此导致脆性的原因主 要是富氧区形成的内应力和氧化层本身作为裂纹源。 高温服役时钛铝合金还存在裂纹恢复的现象.MARTIN 等[25]对两种钛铝合金进行了恒定应变速率的高温拉 伸实验后发现,氧化层断裂时的临界应变 $\varepsilon$ 和裂纹恢 复的临界应变速率可以利用定量模型描述并评价,拉 伸过程中开裂与恢复始终在同时进行,且裂纹的恢复 强烈依赖于TiO。的生长,只有在临界应变速率以下才 能保证氧化层的完整。

#### 3 TiAl 合金的抗氧化研究

为了提高 TiAl 合金的抗氧化性能,国内外学者从多 个途径进行了研究,主要包括基体合金化及表面改性。

#### 3.1 TiAl 合金的合金化

TiAl 合金的脆性分为本征和环境脆性,为解决由 于对称性低、滑移系少、共价键电子数在总价电子数比 例高等因素造成的 TiAl 合金的本征脆性问题,近来在 人们开展了诸多研究工作。借助合金化和工艺控制等 可以实现部分改善 TiAl 合金塑性、韧性的目的。研究 结果表明,通过第三组元添加所带来的固溶或沉淀强 化、控制组织形态和晶粒大小等通常能改善 TiAl 合金 的力学性能。各国研究人员围绕成分设计、组织控制 及合金的构效关系等方面做了许多卓有成效的工作, 使 TiAl 合金的部分力学性能得到明显提高<sup>[26-27]</sup>。

Nb 元素是公认有望将 TiAl 合金的使用温度提 高到 800℃以上的合金元素。SHEN 等<sup>[5]</sup>对比了单相  $\gamma$ -TiAl、双相  $\gamma$ -TiAl+ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al、双相  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al+Nb<sub>2</sub> Al、三相  $\gamma$ -TiAl+ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al+ Nb<sub>2</sub>Al 在 1 000℃ 的氧化 行为,Ti-Al-Nb 三元合金的抗氧化性优于 Ti-Nb 二 元合金,且 Ti-Al-Nb 三元合金中, $\gamma$ + $\alpha_2$ 双相合金的 - 12 - 抗氧化性能最好。北京科技大学陈国良院士团队开 发了成分为Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.02Y的高 Nb-TiAl 合金,并对其成分、性能及二者的关系做了 系统研究。对该合金进行了长时氧化研究发现,通过 长期执循环实验 其稳定性与同温度和时间下的执暴 露截然不同,主要体现在界面上缺陷的迁移和晶界的 迁移。在900℃时,由于α,与γ相的热膨胀系数及弹 性模量的不同,在相界面产生较大热应力,为不连续 粗化提供了驱动力。在1000℃下热循环后,Al偏析 处会形成大量 γ 晶粒,其体积分数严重偏离平衡态, 形成以 $\gamma$ 为基体的( $\alpha_{2}+\gamma$ )组织<sup>[28]</sup>。此外,通过调节 Al 原子分数后发现,合金的显微组织、力学性能以及 相变点强烈的依赖于 Al 含量,因此在生产过程中要 严格控制 Al 含量的偏差<sup>[29]</sup>。MAURICE 等<sup>[30]</sup>对不 同 Nb 剂量的 α,-Ti,Al 合金分别在纯 O,和 O,/N,混 合物中氧化,结合光电子能谱(XPS)与显微硬度分 析.认为 Nb 元素的存在可以有效地降低氧元素的渗 透能力,从而减轻合金的表面脆化现象。由于 Nb 能 够提高 TiAl 合金的高温力学性能, TIAN 等<sup>[31]</sup>对铸态 近片层组织高铌钛铝在 800℃的蠕变行为研究发现. 当施加应力为 200 MPa 时,铸态高铌钛铝的蠕变寿 命为147h,蠕变激活能为432kJ/mol,变形机制主要 为位错在 γ/α,内滑移为主,部分位错可能分解后构 成堆垛层错。

对 TiAl 合金而言,Nb 元素的添加能够显著改善合金的抗氧化性<sup>[32]</sup>和抗蠕变性能<sup>[33]</sup>,其原因在于Nb 能够降低元素的扩散速率<sup>[34]</sup>,使合金熔点升高并稳定  $\beta$  相<sup>[35]</sup>。Y 的适量加入有利于提高高温长期抗氧化性、促进保护性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的形成,并起到细化晶粒的作用,但是过量的 Y 会形成 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其偏聚在晶界处为氧提供扩散通道,加重合金的内氧化<sup>[36]</sup>,而W、B 会使基体发生内氧化,不利于抗氧化性的提高。

#### 3.2 TiAl 合金的表面处理

表面处理是目前公认有望将 γ-TiAl 的使用温度 提高到 1 000<sup>°</sup>C 以上的保护方法,这种方法主要有三 种保护类型,分别是:镀层保护、扩散层保护和卤素离 子注入。梁伟等<sup>[37]</sup>对在 1 250<sup>°</sup>C 下渗硅后 Ti-48Al 在 900<sup>°</sup>C 的抗氧化性进行了评定,渗层主要由 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Al<sub>3</sub>Ti、TiSi<sub>2</sub>、Si 构成,其抗高温循环氧化能力 显著提高。XIONG 等<sup>[38]</sup>利用液相 Al-Si 合金对钛铝 合金渗硅结合不同的渗硅条件,改善了抗氧化性;同 时,他们还探索出了对基体及渗硅层最有利的渗硅条 件。YANG 等<sup>[39]</sup>发现,在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中阳极镀膜可以提 高 Ti-50Al 的抗高温循环氧化能力,并且这种积极影 响与阳极镀膜电压的升高呈正相关,阳极膜能够减少 金红石型 TiO<sub>2</sub>和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形成,磷离子在 TiO<sub>2</sub>中的 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2017年 第 3 期 掺杂效应对抗氧化性的提高有很大贡献。另外,通过 在基体上热喷涂一定厚度以下的 AI 薄膜,再结合随 后与基体的高温扩散,其抗循环及等温氧化能力有明 显提高<sup>[40</sup>。表面处理的核心目的是在合金表面形成 氧原子扩散的屏障,因此对氧扩散机制的研究能够为 研制氧扩散屏障提供理论支持。

#### 4 结语

TiAI 合金由于比强度高、熔点高、密度低, 是一种 极具应用潜力的轻质高温结构材料。有望应用于航空 航天领域以取代传统的镍基高温合金。与传统高温合 金以及钛合金相比, TiAl 合金在综合力学性能上具有 很大的优势,然而由于它的脆性大、室温塑性和成型能 力差,以及800℃以上抗氧化能力不足,导致应用方面 受到阻碍。由于 TiAl 合金作为有序金属间化合物,其 存在本征脆性的问题, 室温塑性难以提高, 但保证一个 最低值对于加工、安装和防止局部应力居中至关重要。 提高 TiAI 合金抗氧化性的方法包括表面处理和合金 化,表面处理的本质是为服役条件下的合金提供氧原 子扩散的屏障,但是要保证保护层与基体间良好的附 着性和相似的热膨胀系数,否则在工作中一旦保护层 脱落,将会导致灾难性的后果,研究氧扩散机制可以为 表面处理的发展提供理论支持。适量 Nb 元素的添加 有望将 TiAl 合金的使用温度提高到 800℃以上,大多 数研究集中于对 TiAl 合金中氧元素扩散行为的单独 表征,对力学性能的影响机制探讨不足,对于氧扩散行 为对力学性能的影响规律及作用机制认识等还有待进 一步深入,从实际应用角度探究氧扩散行为与力学性 能的关系在今后一段时期内还需关注。

#### 参考文献

[1] LASALMONIE A.Intermetallics:Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines [J].Intermetallics, 2006, 14:1123-1129.

[2] KIM Y W.Ordered intermetallic alloys, part III: Gamma titanium aluminides[J].JOM, 1994, 46:30-39.

[3] 杨锐.钛铝金属间化合物的进展与挑战[J].金属学报,2015,51:129-147.

[4] WU Z, HU R, ZHANG T, et al. Understanding the role of carbon atoms on microstructure and phase transformation of high Nb containing TiAl alloys[J]. Mater Charact, 2017, 124:1-7.

[5] SHEN Y, DING X, WANG F, et al. High temperature oxidation behavior of Ti-Al-Nb ternary alloys[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39:6583-6589.

[6] QU X H, GUO Z X, TIAN J J, et al. High-temperature oxidation behavior of TiAl-based alloys fabricated by spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 478:220–225.

[7] BECKER S, RAHMEL A, SCHORR M, et al. Mechanism of isothermal oxidation of the intel-metallic TiAl and of TiAl alloys [J].Oxidation of Metals, 1992, 38;425–464.

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2017 年 第3期

[8] 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;601-608.

[9] MAURICE V, DESPERT G, ZANNA S, et al. The growth of protective ultra-thin alumina layers on  $\gamma$ -TiAl(111) intermetallic single-crystal surfaces[J].Surface Science, 2005, 596;61–73.

 $[\,10\,]\,$  BROSSMANN U, HIRSCHER M, KRONMüLLER H. Internal friction in  $\gamma$  –TiAl at high temperatures  $[\,J\,]$ .Acta Materia-lia, 1999, 47:2401–2408.

 $[\ 11\ ]$  COPLAND E.H, GLEESON B, YOUNG D J.Formation of Z-Ti\_{50}Al\_{30}O\_{20} in the sub-oxide zones of  $\gamma$ -TiAl-based alloys during oxidation at 1000°C [J].Acta Materialia, 1999, 47:2937–2949.

[12] 普鲁顿.表面物理学[M].长沙:中南工业大学出版 社, 1987.

[13] KULKOVA S E, BAKULIN A V, HU Q M, et al. Adsorption and diffusion of oxygen on  $\gamma$ -TiAl(001) and (100) surfaces[J].Computational Materials Science, 2015, 97:55–63.

[14] WANG L, SHANG J X, WANG F H, et al. Oxygen adsorption on  $\gamma$ -TiAl surfaces and the related surface phase diagrams: A density-functional theory study [J]. Acta Materialia, 2013,61:1726-1738.

[15] 刘贵立,李勇.钛铝合金高温氧化机理电子理论研 究[J].物理学报,2012,61:177101-177101.

[16] MAURICE V, DESPERT G, ZANNA S, et al. XPS study of the initial stages of oxidation of  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al and  $\gamma$ -TiAl intermetallic alloys[J].Acta Materialia,2007,55:3315-3325.

[17] GöBEL M, HAANAPPEL V A C, STROOSNIJDER M F.On the determination of diffusion coefficients of oxygen in one-phase Ti ( $\alpha$ -Ti) and two-phase Ti - 4Nb ( $\alpha$ - and  $\beta$ -Ti) by micro-hardness measurements [J].Oxidation of Metals, 2001, 55: 137–151.

[18] DRAPER S L, ISHEIM D.Environmental embrittlement of a third generation  $\gamma$  TiAl alloy[J].Intermetallics, 2012, 22:77–83.

[19] KARUNARATNE M S A, CARTER P, REED R C.On the diffusion of aluminium and titanium in the Ni-rich Ni - Al -Ti system between 900 and 1200°C [J].Acta Materialia,2001,49: 861–875.

[20] LIPSITT H A, DAN S, SCHAFRIK R E. The deformation and fracture of TiAl at elevated temperatures [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 1980(6):1991-1996.

[21] WU X, HUANG A, HU D, et al. Oxidation-induced embrittlement of TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2009, 17:540–552.

[22] BACOS M P, MOREL A, NAVEOS S, et al. The effect of long term exposure in oxidising and corroding environments on the tensile properties of two gamma-TiAl alloys[J].Intermetallics, 2006,14:102-113.

[23] HUANG Z W, CONG T. Microstructural instability and embrittlement behaviour of an Al-lean, high–Nb  $\gamma$ –TiAl-based alloy subjected to a long-term thermal exposure in air[J]. Intermetallics, 2010, 18:161–172.

验对正交分析结果进行了验证。得出以下几点结论。

(1)F检验结果表明,在99%置信度水平下,补 片厚度及铺层顺序对修复效果的影响显著,而在所选 范围内的补片长度对修复效果影响不明显,因此在修 复设计时要着重考虑补片厚度及铺层顺序;

(2)通过贡献率分析表明,补片铺层顺序对修复 效果的影响要大于补片厚度的影响,补片铺层顺序及 补片厚度的贡献率分别为 $\rho_c = 68.77\% \rho_B = 29.59\%$ 。 且在整个分析过程中,误差贡献率仅为 1.12%,误差 得到了有效控制,结论较为可靠;

(3)综合分析选用 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>和 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>两种补片对 铝合金裂纹板进行修复。静拉伸试验结果表明,采用 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>补片修复后静强度为未修复裂纹板的 1.31 倍,恢复至完好板的 96.6%。采用 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>补片修复 后静强度为未修复裂纹板的 1.32 倍,恢复至完好板 的 97.2%。二者的延伸率相同,均为未修复裂纹板的 2.24 倍,均恢复至完好板的 50.7%。因此,二者的修 复效果均较好,且补片厚度从 0.8 增至 1.2 mm 后修 补效果提升不明显,正交分析得出的结论可靠。

#### 参考文献

[1] 穆志韬.海军飞机结构腐蚀损伤规律及使用寿命研 究[D].北京航空航天大学,北京:2001.

[2] 穆志韬,曾本银,等.直升机结构疲劳[M].北京:国防

(上接第13页)

[24] DRAPER S L, LERCH B A, LOCCI I E, et al.Effect of exposure on the mechanical properties of Gamma MET PX[J].Intermetallics, 2005, 13:1014–1019.

[25] SCHMITZ-NIEDERAU M, SCHUTZE M.Cracking and healing of oxide scales on Ti-Al alloys at 900°C [J].Oxidation of Metals, 1999, 52:241–276.

[26] ZHANG YANQING, YANG HUIMIN, LIANGSHUN. As-cast structure refinement of Ti-46Al alloy by hafnium and boron additions[J].China Foundry,2009(6):115-118.

[27] HU D, YANG C, HUANG A, et al. Grain refinement in beta-solidifying Ti44Al8Nb1B[J].Intermetallics, 2012, 23:49–56.

[28] 方璐,丁贤飞,张来启,等.长期热循环条件下全片 层高 Nb-TiAl 合金显微组织稳定性[J].金属学报,2013,49: 1416-1422.

[29] XU X, LIN J, HAN D. Effect of Al on Microstructures and Properties of Ti-45Al-8.5Nb-0.2B-0.2W Alloy[C].中国材 料大会 2012 第 15 分会场: TiAl 合金及先进结构金属间化合 物材料论文集, 2012:44-49.

[30] MAURICE V, NOUMET A G, ZANNA S, et al. Dual surface and bulk control by Nb of the penetration of environmental elements in TiAl intermetallic alloys [J]. Acta Materialia, 2008, 56:3963-3968.

[31] TIAN S, WANG Q, YU H, et al. Microstructure and creep behaviors of a high Nb–TiAl intermetallic compound based alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 614:338–346. 工业出版社,2009:14-15.

[3] 苏维国,穆志韬,朱做涛,等.金属裂纹板复合材料单面胶接修补结构应力分析[J].复合材料学报,2014,31(3):

[4] 苏维国,穆志韬,王朔.金属裂纹板复合材料胶接修补结构裂纹扩展行为研究[J].沈阳航空航天大学学报,2014, 31(1):37-40.

[5] SANDOW F A, CANNON R K. Composite repair of cracked aluminum alloy aircraft structure [R].AD-A 190 514.

[6] 刘艳红,徐建新,孙智强,等.复合材料补片胶接修补结构的有限元分析[J].中国民航学院学报,2000,18(6):13-16.

[7]代永朝.基于有限元法的飞机蒙皮裂纹加强补片优化设计[J].新技术新工艺,2014(11):34-36.

[8] 吕胜利,程起有,等.损伤复合材料层合板胶接修理的优化设计[J].机械强度.2007.29(4).598-600.

[9] 陈礼威,章向明,苏意驹.复合材料修复含孔洞钢板 有限元分析[J].船舶工程,2008,37(3):14-17.

[10] 陈礼威,章向明.含孔洞钢板复合材料修复疲劳寿 命数值分析[J].海军工程大学学报,2008,20(3):36-39.

[11] 候成莉.基于剩余寿命的金属板/复合材料胶接修补优化设计[D].南京航空航天大学,南京:2011.

[12] ALBEDAH A, BACHIR B, BOUIADJRA AMINALLAH L, et al.Numerical analysis of the effect of thermal residual stresses on the performances of bonded composite repairs in aircraft structures[J].Composites:Part B. 2011,42:511-516.

[32] CHEN G, SUN Z, ZHOU X. Oxidation and mechanical behavior of intermetallic alloys in the Ti-Nb-Al ternary system [J]. Materials Science & Engineering A, 1992, 153:597-601.

[33] 陈国良.有序金属间化合物结构材料物理金属学基础[M].北京:冶金工业出版社,1999.

[34] ZHANG W J, CHEN G L, APPEL F, et al. A preliminary study on the creep behavior of Ti - 45Al - 10Nb alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2001, 315:250-253.

[35] CHEN G L, XU X J, TENG Z K, et al. Microsegregation in high Nb containing TiAl alloy ingots beyond laboratory scale [J].Intermetallics, 2007, 15:625–631.

[36] 李光燕,赵丽利,张来启,等.Y 含量对高 Nb-TiAl 合 金循环氧化行为的影响[J].稀有金属材料与工程,2011,40: 1000-1004.

[37] 梁伟,石巨岩,马晓霞,等.钛铝基合金渗硅层结构 及抗高温氧化性能初探[J].材料热处理学报,2003,24:16-19.

[38] XIONG H P, MAO W, XIE Y H, et al. Liquid-phase siliconizing by Al – Si alloys at the surface of a TiAl-based alloy and improvement in oxidation resistance [J]. Acta Materialia, 2004, 52:2605–2620.

[39] YANG M R, WU S K. The improvement of high-temperature oxidation of Ti - 50Al by anodic coating in the phosphoric acid[J]. Acta Materialia, 2002, 50:691–701.

[40] CHU M S, WU S K. The improvement of high temperature oxidation of Ti - 50Al by sputtering Al film and subsequent interdiffusion treatment[J]. Acta Materialia, 2003, 51:3109-3120.