

## 600 °C 高温钛合金发展现状与展望

刘莹莹, 陈子勇, 金头男, 柴丽华

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘要** 钛及钛合金具有比强度高、耐腐蚀性能和低温性能好、热强度高等优点, 是航空航天工业中重要的结构材料。同时, 相比于铝、镁轻合金, 钛合金高温性能优异, 因而在航空发动机耐高温部件中也有着相当大的应用潜力。1954 年, 美国研发出了第一种实用型高温钛合金 Ti-6Al-4V, 高温长时使用温度为 300~350 °C, 综合性能良好, 在之后的很长时间内被广泛使用。随着航空航天工业的不断发展, 尤其是航空发动机的发展, 其他各国也都相继研发出了一些使用温度更高的高温钛合金, 直至 1984 年, 英国开发出了世界上第一个使用温度达 600 °C 的高温钛合金 IMI834。IMI834 的典型特点是在原有的近  $\alpha$  型高温钛合金 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 体系中加入 0.06% C, 扩大了两相区的加工窗口, 优化了组织。在此之后, 美国于 1988 年在原有高温钛合金 Ti-6542S 的基础上通过调整一些合金元素的含量也获得了一种实用温度为 600 °C 的高温钛合金 Ti1100。1992 年, 俄罗斯在 BT18Y 的基础上用 5% 的高熔点 W 代替 1% Nb 也开发出了一种达 600 °C 的高温钛合金 BT36。而国内高温钛合金起步相对较晚, 前期以仿制为主, 后逐渐形成了以添加稀土元素为特色的高温钛合金体系, 典型的有中科院金属研究所和宝钛集团研发的 Ti60 和西北有色金属研究院自主研发的 Ti600, 它们的实际使用温度均为 600 °C, 综合性能优异。总体来说, 目前高温钛合金的使用温度很难突破 600 °C, 主要是由于使用温度高于 600 °C 时合金的热强性与热稳定性难以匹配协调, 并且合金的抗氧化性急剧下降, 表面氧化严重, 导致合金热稳定性以及疲劳性能下降, 甚至可能使航空发动机高压压气机部位的零部件存在“钛火”的风险。

本文综述了国内外 600 °C 及 600 °C 以上的高温钛合金的发展现状。重点介绍了美国的 Ti1100、英国的 IMI834、俄罗斯的 BT36、中国的 Ti60、TG6 和 Ti600(600 °C 高温钛合金)以及中国的 Ti65 和 Ti750(600 °C 以上高温钛合金)。总结了各国发展高温钛合金的思路, 指出了限制高温钛合金向更高使用温度发展的瓶颈并提出了可能的解决途径。从控制  $\alpha_2$  相大小、形态、含量以及改善热加工工艺的角度对未来高温钛合金的发展进行了展望, 以期为进一步提高高温钛合金的使用温度、优化高温钛合金性能提供指导。

**关键词** 高温钛合金 发展现状 热强性 热稳定性 加工工艺

**中图分类号**: TG146.2<sup>+</sup> **文献标识码**: A **DOI**: 10.11896/j.issn.1005-023X.2018.11.013

## Present Situation and Prospect of 600 °C High-temperature Titanium Alloys

LIU Yingying, CHEN Ziyong, JIN Tounan, CHAI Lihua

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

**Abstract** Titanium and titanium alloys which hold the advantages of high specific strength, favorable corrosion resistance and low-temperature performance, high thermal strength, etc., have become a kind of critical structural materials in aerospace industry, and moreover, have displayed considerable application potential for aeroengine heat-enduring parts owing to superior high-temperature performance compared with aluminum alloys and magnesium alloys. In 1954, the United States developed the first practical high-temperature titanium alloy Ti-6Al-4V which possesses a long-term use temperature range of 300—350 °C and a pleasurable comprehensive performance, and acquired extensive and long-lasting application. With the continuous progress of the aerospace industry, especially the advent of aeroengines, other countries successively developed some higher-working-temperature titanium alloys, among which IMI834, as the world's first 600 °C high temperature titanium alloy, was created in 1984 by the United Kingdom. The typical feature of IMI834 is the addition of 0.06% C into the existing Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si titanium alloy system, expanding the processing window and optimizing the microstructure. After that, the United States obtained a high temperature titanium alloy Ti1100 in 1988, by adjusting the amount of some alloying elements in the original high-temperature titanium alloy Ti-6542S. In 1992, Russia also established its high temperature titanium alloy BT36 by substituting 5% W (a high-melting-point element) for 1% Nb within BT18Y. China's research of high-temperature titanium alloy started relatively late, initially imitated foreign alloys, and later specialized in utilizing rare earth elements to design high-temperature titanium alloys. The Ti60 and Ti600 alloys, developed by IMR (CAS)/BaoTi Group and NIN respectively, both have the working temperature of 600 °C and favorable comprehensive performance. In general, the upper temperature limit of high-temperature titanium is difficult to exceed 600 °C at present. Sufficient studies have proved that the nearly ineliminable mismatch between thermal strength and thermal stability and the steep-oxidation-resistance-decay-induced severe surface oxidation at above 600 °C will result in the deterioration of thermal stability and fatigue properties, and even,

刘莹莹:男,1993 年生,硕士研究生,主要从事高温钛合金研究 E-mail:S201609042@emails.bjut.edu.cn 陈子勇:通信作者,男,博士,教授,主要从事轻质耐高温难变形特种结构材料研究 E-mail:czy@bjut.edu.cn

the risk of “titanium fire” for those components serving in the high-pressure compressor section of an aeroengine.

This review is concerned with the worldwide development status of 600 °C and above high-temperature titanium alloys. We give introductions for the 600 °C high-temperature titanium alloys including Ti1100 (US), IMI834 (UK), BT36 (Russia), and Ti60/TG6/Ti600 (China), as well as the 600 °C-above ones including Ti65/Ti750 (China). The major nations' design schemes of high-temperature titanium alloys and the obstacles to raising the upper temperature limit are outlined, and some possible solutions are put forward. The paper ends with a prospective discussion over the future trends of high-temperature titanium alloys, from the perspectives of controlling the size, morphology and content of  $\alpha_2$  phase and adjusting the hot working process.

**Key words** high-temperature titanium alloy, development status quo, hot strength, thermal stability, processing technology

## 0 引言

钛合金密度小、比强度高、耐腐蚀性和热强度高,是航空航天中的重要结构材料<sup>[1]</sup>,在飞机上主要用于机身骨架、蒙皮、起落架、桁条、隔热罩和壳体等的制造。同时,由于钛合金具有良好的高温性能,600 °C 以下钛合金在比强度、比蠕变强度和比疲劳强度方面较结构钢、铝合金以及镍基高温合金优势明显,以钛替代镍,可在保持同等强度的条件下,减重 70% 且服役性能良好,因此钛合金在航空发动机的耐高温部位中也有着相当大的应用潜力<sup>[2-6]</sup>。近年来,随着航空航天事业的迅猛发展,特别是航空发动机的发展,对钛合金材料的需求量也在急剧增加。为了提高航空发动机的推重比,钛合金被越来越多地应用到压气机部件的制造中,对于一台先进的发动机,高温钛合金和钛合金的用量已分别占发动机总结构质量的 55%~65% 和 25%~40%<sup>[7]</sup>。航空发动机性能的不断提升对高温钛合金的使用温度提出了更高的要求,对 600 °C 以上的高温钛合金的研发迫在眉睫<sup>[8-10]</sup>。本文综述了国内外 600 °C 及 600 °C 以上近  $\alpha$  型高温钛合金的发展现状,指出了限制高温钛合金向更高温度发展的困难并提出了可能的解决方法,重点从控制  $\alpha_2$  相析出大小、形态和含量以及改善热加工工艺的角度对高温钛合金的发展进行了展望。

## 1 国内外高温钛合金的发展现状

### 1.1 国外高温钛合金的发展现状

热强度与热稳定性是限制高温钛合金发展的一对主要矛盾<sup>[11]</sup>。经过 60 多年的不断优化,钛合金的长时使用温度已有了较大的提升<sup>[6]</sup>。早在 1954 年美国研制出了第一种实用高温钛合金 Ti6Al4V,其长期使用温度为 300~350 °C,该合金兼具  $\alpha+\beta$  两相特征,具有高的热强度、塑性、韧性、成形性、焊接性、耐腐蚀性以及良好的生物相容性,被广泛使用<sup>[1,12-14]</sup>。随后其他各国相继研究出使用温度高达 400 °C 的 IMI550、BT3-1 等合金,450~500 °C 的 IMI679、IMI685、Ti-6246 等合金,500~550 °C 的 Ti-6242S、IMI685、IMI829、BT25、BT18Y 等合金<sup>[15-19]</sup>。自 20 世纪 80 年代以来,为满足发动机用材的需求,600 °C 高温钛合金相继问世,典型的代表有英国的 IMI834、美国的 Ti1100 以及俄罗斯的 BT36 合金<sup>[7,20]</sup>。

IMI834 是由英国的 IMT 钛公司和 Rolls-Royce 公司在 1984 年联合开发的一种 600 °C 近  $\alpha$  型钛合金,它也是国际上出现的首个使用温度可达 600 °C 的高温钛合金,名义成分为 Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si-0.06C,含 0.5% 的 Mo 和 0.7% 的 Nb,这两种合金元素的加入可最大限度地提高合金的强度,且能保持较高的热稳定性<sup>[21]</sup>。0.06% C 的加

入扩大了两相区加工窗口。该合金使用的最佳组织形态为双态组织,在双态组织下,热强度与热稳定性匹配良好<sup>[22]</sup>。

Ti1100 合金是美国于 1988 年在 Ti-6542S 钛合金的基础上通过调整 Al、Sn、Mo 和 Si 的含量而研制出的一种使用温度达 600 °C 的近  $\alpha$  型高温钛合金,名义成分为 Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si,合金中 O 的质量分数低于 0.07%、Fe 的质量分数低于 0.02%<sup>[23]</sup>。高温钛合金中低的氧含量有助于提高合金的蠕变性能和热稳定性。铁在钛合金中的扩散速率很大,因此合金中铁的含量对其蠕变性能的影响较大,为避免蠕变抗力下降,应尽量降低合金中的铁含量。除此之外,Ti1100 合金还具有较高的断裂韧性和低的疲劳裂纹扩展速率<sup>[9]</sup>。据了解,Ti1100 合金现已用于制造莱康明公司的 T552-712 改型发动机的高压压气机轮盘和低压涡轮叶片等零件<sup>[23]</sup>。

BT36 合金是俄罗斯研究者于 1992 年在 BT18Y 的基础上用 5%W 代替 1%Nb 开发出来的,名义成分为 Ti-6.2Al-2Sn-3.6Zr-0.7Mo-0.1Y-5.0W-0.15Si。5%W 的加入显著提高了合金的热强度,0.1%Y 的加入细化了合金的原始晶粒,改善了合金的工艺塑性,提高了合金的热稳定性<sup>[24]</sup>。

目前,上述三种合金在发动机上均得到了实际应用,主要用作压气机盘件和机匣等<sup>[25]</sup>。总体来说,美国研发高温钛合金的思路主要是将多元合金化和组织调控相结合,通过调整合金元素的种类和含量以及热处理制度来兼顾合金高的疲劳强度和蠕变强度,使其在高温下能实现热强度与热稳定性的最佳匹配。英国的研发思路主要是依靠  $\alpha$  相的固溶强化来提高合金的蠕变强度,有别于美国<sup>[26]</sup>。而俄罗斯对高温钛合金的研究较为成熟,现已形成了一套完整的钛合金体系<sup>[25]</sup>。早期俄罗斯研发的高温钛合金中除加入合金元素 Al、Mo、Si 外,还加入有共析型  $\beta$  稳定元素 Cr、Fe 来强化  $\alpha$  和  $\beta$  相。但通过进一步研究发现,Fe 虽然是最强的  $\beta$  稳定元素之一,但它的加入会影响高温钛合金的热稳定性,且熔炼时易产生偏析,所以逐渐减少了对 Fe 的使用<sup>[27]</sup>。目前,能稳定应用于航空发动机上的钛合金的使用温度仍不超过 600 °C,若高于 600 °C,合金的蠕变抗力和高温抗氧化性则急剧下降,这成为限制钛合金向更高温度发展的两大障碍。

### 1.2 国内高温钛合金的发展现状

我国高温钛合金的研发工作起步较晚,前期以仿制为主<sup>[6]</sup>。经过长时间的摸索,终于在近年逐步形成了以添加稀土元素为特色的近  $\alpha$  型高温钛合金体系<sup>[28]</sup>。其中典型的长时使用温度达 600 °C 的高温钛合金有 Ti60、Ti600 和 TG6,600 °C 以上的有 Ti65。目前国内对 600 °C 以上的高温钛合金的研究多集中在高温短时应用方面,典型的有 Ti750 高温

钛合金。

Ti60 是中科院金属研究所和宝钛集团在 Ti55 基础上改型设计的一种添加稀土元素 Nd 的 600 ℃高温钛合金,名义成分为 Ti-5.6Al-4.8Sn-2.0Zr-1.0Mo-1.0Nd-0.35Si,相变点为 1 045 ℃<sup>[29]</sup>。为进一步提升热强性,Ti60 合金中添加了更高含量的 Al、Si、Sn 等合金元素。加入 1%的稀土元素 Nd 后,Ti60 合金组织细化且抗氧化能力提高。一方面,稀土元素的内氧化作用使合金形成富含 Nd、Sn 和 O 的稀土氧化物相,在净化基体的同时改善了合金的热稳定性。另一方面,弥散析出的稀土氧化物粒子的热膨胀系数不同于基体,冷却时易在周围形成位错环进一步强化基体<sup>[30]</sup>。目前,Ti60 可用于生产大小规格棒材、薄板、盘状锻件等半成品。对要求长寿命、高质量的 Ti60 盘锻件,推荐采用固溶时效的热处理制度,以实现热强性与热稳定性的良好匹配<sup>[31]</sup>。

Ti600 是西北有色金属研究院在 Ti1100 基础上自主研发的一种可用作航空发动机 600 ℃下零部件使用的添加稀土元素 Y 的近 α 型高温钛合金。其名义成分为 Ti-6.0Al-2.8Sn-4.0Zr-0.4Mo-0.45Si-0.1Y,相变点为 1 010~1 015 ℃。Ti600 的室温、高温力学性能与国内外其他 600 ℃的高温钛合金(IMI834、Ti1100、BT36)相当,蠕变性能较其他合金优势明显,在 600 ℃/150 MPa 应力加载条件下,合金经过 100 h 蠕变后,其残余变形量仅为 0.06%~0.10%,焊接性能良好。目前 Ti600 合金的生产已达到工业化规模,产品形式主要有棒材、板材及小规格锻件、阀门等<sup>[20,32]</sup>。

2000 年北京航空材料研究院研制开发了 TG6,与传统的近 α 型高温钛合金不同,TG6 中不含 Mo、Si 含量较 IMI834 有所提高,并添加有 1.5%的弱 β 稳定元素 Ta<sup>[33]</sup>。其名义成分为 Ti-5.8Al-4.0Sn-4.0Zr-0.4Si-0.7Nb-1.5Ta-0.06C,相变点为 1 050 ℃。Si 含量的增加进一步提高了合金的蠕变

抗力,1.5%Ta 的加入在提高合金强度的同时改善了其加工性能<sup>[34-35]</sup>。目前该合金可用于 600 ℃以下的航空发动机压气机部件<sup>[36-37]</sup>。

2007 年后,中科院金属研究所、宝钛集团和北京航空材料研究院合作开发了一种十组元短时使用温度可达 750 ℃、长时使用温度可达 650 ℃的近 α 型高温钛合金,暂定牌号为 Ti65,名义成分为 Ti-5.9Al-4Sn-3.5Zr-0.3Mo-0.3Nb-2.0Ta-0.4Si-1.0W-0.05C,相变点为 (1 050±15) ℃。相比 Ti60,Ti65 合金中 Sn、Zr 含量有所下降,Ta 和 W 的加入有效改善了合金的蠕变抗性和持久性能,0.05%C 的加入则扩大了两相区加工工艺窗口,降低了初生 α 相含量随温度的变化速率,将初生 α 相体积分数控制在 5%~25%,实现了强度、韧性、蠕变和疲劳性能的最佳匹配。与 IMI834、Ti6242、IMI829 相比,Ti65 在 650 ℃下具有更高的热强性和抗氧化性。目前该合金仍处于研发阶段,半成品主要有铸件、锻件、棒材和板材。可用于制备航空发动机的叶片和盘类零部件<sup>[30,33]</sup>。

2009 年航天三院通过改进传统钛合金得到了一种新型近 α 型高温钛合金 Ti750。该合金中含有较高含量的 α<sub>2</sub> 相,短时使用温度可达 750 ℃,是目前我国使用温度最高的高温钛合金。其名义成分为 Ti-6Al-4Sn-9Zr-1.21Nb-1.6W-0.3Si,相变点为 1 000 ℃。W 元素的加入提高了合金的高温性能,元素 Si 强化了 α 相,提高了合金的蠕变抗性,Nb 和 Zr 的加入改善了合金的加工性能,但 Ti750 中 Al 含量较高,时效或高温使用下会有一定量的有序相 Ti<sub>3</sub>X(Al、Sn 等)析出,通过调整热处理工艺来调控脆性相析出量及分布,可在保证合金良好塑性的同时提高其高温强度<sup>[38-39]</sup>。

各国典型的 600 ℃及 600 ℃以上高温钛合金汇总如表 1 所示。

表 1 各国典型的 600 ℃及 600 ℃以上高温钛合金<sup>[20,25]</sup>  
Table 1 Typical high-temperature titanium alloys used at 600 ℃ and above 600 ℃<sup>[20,25]</sup>

Alloy type	Nation	Maximum long term working temperature/℃	Research time	Nominal composition	β-transus temperature ℃	Chemical composition characteristics
Ti1100	USA	600	1988	Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si	1 015	Mo content is lower; Si content is higher; impurity element content (Fe, O) is low
IMI834	UK	600	1984	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si-0.06C	1 045	Containing 0.06%C
BT36	Russia	600	1992	Ti-6.2Al-2Sn-3.6Zr-0.7Mo-0.1Y-5.0W-0.15Si	980	Containing 5%W and 0.1%Y
Ti60	China	600	1994	Ti-5.6Al-4.8Sn-2.0Zr-1.0Mo-1.0Nd-0.35Si	1 045	Containing 1%Nd; O content is lower
Ti600	China	600	1990	Ti-6.0Al-2.8Sn-4.0Zr-0.4Mo-0.45Si-0.1Y	1 015	Containing 0.1%Y
TG6	China	600	2000	Ti-5.8Al-4.0Sn-4.0Zr-0.4Si-0.7Nb-1.5Ta-0.06C	1 050	Containing 0.06%C
Ti65	China	650	2007	Ti-5.9Al-4Sn-3.5Zr-0.3Mo-0.3Nb-2.0Ta-0.4Si-1.0W-0.05C	1 050±15	Containing 1.6%W and 0.05%C
Ti750	China	750	2009	Ti-6Al-4Sn-9Zr-1.21Nb-1.6W-0.3Si	1 000	Containing 1.6%W

各国典型的 600 ℃ 及 600 ℃ 以上高温钛合金力学性能 汇总如表 2、表 3 和表 4 所示。

表 2 国内外几种典型的 600 ℃ 高温钛合金力学性能<sup>[20,40-41]</sup>

Table 2 Mechanical properties of some typical 600 ℃ high-temperature titanium alloys<sup>[20,40-41]</sup>

Alloy type	Tensile properties at RT				Tensile properties at 600 ℃				Creep properties at 600 ℃	
	0.2%TYS/MPa	UTS/MPa	EI/%	RA/%	TYS/MPa	UTS/MPa	EI/%	RA/%	$\epsilon_r^*/\%$	$\sigma_{100}^{600}/\text{MPa}$
IMI834	960	1 070	14	20	550	680	15	50	0.1	340
Ti1100	860	960	11	18	530	630	14	30	0.1	300
BT36	—	1 080	10	15	—	640	—	—	0.2	335
Ti60	1 030	1 100	11	18	580	700	14	27	0.1	350
Ti600	1 050	1 068	11	13	615	745	16	31	0.06—0.10	350

Note: \*—600 ℃ creep test condition (600 ℃/150 MPa/100 h)

表 3 TG6 高温钛合金力学性能<sup>[20]</sup>

Table 3 Mechanical properties of TG6 high-temperature titanium alloy<sup>[20]</sup>

Test number	Tensile properties at RT				Tensile properties at 600 ℃				Creep properties at 600 ℃	
	0.2%TYS/MPa	UTS/MPa	EI/%	RA/%	TYS/MPa	UTS/MPa	EI/%	RA/%	$\epsilon_r^*/\%$	
1	942	1 043	12.4	22.8	505	644	16.8	39.6	0.151	
2	940	1 036	12.3	24.6	528	658	18.8	39.5	0.180	

Note: \*—600 ℃ creep test condition (600 ℃/160 MPa/100 h)

表 4 Ti65 高温钛合金力学性能<sup>[33]</sup>

Table 4 Mechanical properties of Ti65 high-temperature titanium alloy<sup>[33]</sup>

Test number	Tensile properties at RT				Tensile properties at 650 ℃				Creep properties at 650 ℃	
	TYS/MPa	UTS/MPa	EI/%	RA/%	TYS/MPa	UTS/MPa	EI/%	RA/%	$\epsilon_r^*/\%$	
1	997	1 086	12.0	19.0	545	660	23.5	48	0.120	
2	1 000	1 094	12.5	18.0	545	655	23.0	46.5	0.148	

Note: \*—650 ℃ creep test condition (650 ℃/100 MPa/100 h)

由表 2 和表 3 可以看出,国内自主研发的 600 ℃ 高温钛合金的性能基本与国外几种典型的高温钛合金性能相当,甚至一些性能指标高于国外合金。Ti60、Ti600 的屈服和抗拉强度均高于国外 600 ℃ 高温钛合金,且蠕变抗性良好。表 4 为直径为 30 mm 的 650 ℃ 高温钛合金 Ti65 棒材的力学性能测试结果。对比发现,650 ℃ 高温钛合金的室温抗拉、屈服强度增加了几十兆帕,塑性略微下降,高温强度相比 600 ℃ 高温钛合金有所下降。这表明了高温钛合金使用温度超过 600 ℃,热稳定性有所下降,热强性与热稳定性匹配困难。

## 2 限制高温钛合金发展的原因及可能的解决方法

航空航天工业的不断发展对高温钛合金的性能提出了越来越高的要求,既要满足高的强度指标,同时也要求钛合金在高温长时暴露下能保持良好的塑性和韧性。从最初英国的 IMT 钛公司和 Rolls-Royce 公司研发的第一个 600 ℃ 高温钛合金 IMI834 到现今近 30 多年的时间里,国际上仍未有成熟稳定的 600 ℃ 以上高温钛合金出现。其主要原因有两点:(1)600 ℃ 以上的使用温度下高温钛合金难以实现有效强化及强韧性的匹配<sup>[42-44]</sup>。传统的 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 系高温钛合金为了实现固溶强化的最大化,在合金中加入了较高含量的 Al、Sn、Zr、Si 等合金元素,这些合金元素的加入在实现强化的同时往往会带来不同程度的负面影响。Al 在钛合金中是一种强的  $\alpha$  稳定元素,在  $\alpha$  相中有着较高的溶解度,

通过形成置换固溶体可实现固溶强化,但当 Al 含量超过 8% 后,钛合金在高温长时使用过程中将更易析出  $\alpha_2$  脆性相,在塑性变形过程中,位错切过  $\alpha_2$  相将破坏原有有序结构而产生反相畴界,阻碍位错的进一步滑移,同时,析出的  $\alpha_2$  相会促进位错的平面滑移,抑制交滑移,引起塑性变形不均匀,使合金的热稳定性严重下降。而 Sn、Zr 属于中性元素,在钛合金两相中均可无限固溶,能在一定程度上起到固溶强化的作用,提高合金的热强性。但高温长时工作下,Sn 的引入也容易析出有序相  $\text{Ti}_3\text{Sn}$ ,使合金变脆。Si 在钛合金中则属于共析型  $\beta$  相稳定元素,一般以固溶态和时效析出的硅化物形式存在。高温长时热暴露过程中会析出 S1( $(\text{Ti}, \text{Zr})_5\text{Si}_3$ )和 S2( $(\text{Ti}, \text{Zr})_6\text{Si}_3$ )两种硅化物。弥散析出的硅化物可有效阻碍位错运动,提高钛合金的高温蠕变抗性,但由于硅化物本身的脆性以及硅化物的析出促进了  $\text{Ti}_3\text{X}$ (Al, Sn, Ga)脆性相的析出,从而使得合金热稳定性进一步下降。热暴露过程中,  $\alpha_2$  相与硅化物协同作用导致钛合金塑性严重下降,尤其是使用温度在 600~650 ℃ 以上时这种现象表现得更为明显。(2)600 ℃ 以上的使用温度下,合金表面将发生严重氧化,使得合金表面不稳定,性能进一步恶化。因此,传统高温钛合金的使用温度很难突破 600 ℃<sup>[20,45]</sup>。

针对上述问题,本文提出四种可能的解决途径。(1)添加新的合金元素。实践证明,除加入  $\alpha$  稳定元素外,某些具有强化作用的  $\beta$  稳定元素的加入也可以提高合金的蠕变强度,如合金元素 Bi 的加入。(2)进一步发挥稀土元素的作用。

稀土元素在钛合金中主要有以下重要作用:①与氧结合形成高熔点稀土氧化物,净化基体;②晶界上弥散析出稀土氧化物,由于其热膨胀系数不同于基体,冷却时易在弥散质点附近形成位错环,进一步强化基体;③细化晶粒,提高疲劳性能;④抑制 $\alpha_2$ 等脆性相的析出与长大,提高合金的热稳定性。因此,合理使用稀土元素可有效改善合金的力学性能。(3)改善热加工工艺。通过合理调控锻造温度、锻后冷却方式,不断优化锻造工艺来实现对组织的精确调控。将组织与性能结合起来,进一步探究温度、时间及组织之间的对应关系,以期实现合金最佳综合性能匹配。对某些要求特定方向上具有特殊性能的高温钛合金可通过合理控制其变形工艺使其形成沿某一方向的择优取向,在特定方向上改善性能。(4)抗氧化涂层的研究与应用<sup>[26,46]</sup>。

### 3 高温钛合金的展望

#### 3.1 高温抗氧化涂层的应用

热强性与热稳定性是限制高温钛合金发展的一对主要矛盾<sup>[11]</sup>。众所周知,热稳定性包括组织稳定性和表面稳定性。当使用温度超过 600 °C 时合金表面抗氧化性急剧下降,长时热暴露后易在其表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和大量钛的氧化物,钛的氧化物呈无序结构,氧原子易向合金内部和氧化物界面扩散,导致合金抗氧化性下降。因此,要使合金在 600 °C 以上稳定使用,表面必须涂防氧化涂层。所以研究开发适用于更高使用温度的高温抗氧化涂层对进一步提高高温钛合金表面抗氧化性是十分必要的<sup>[47-48]</sup>。

#### 3.2 从控制 $\alpha_2$ 相大小、形态及含量的角度提高合金组织稳定性

组织不稳定对塑性的影响主要表现在热暴露过程中硅化物的析出和 $\alpha$ 相的有序化导致合金热稳定性下降<sup>[11]</sup>。对近 $\alpha$ 型高温钛合金 Ti600 的研究表明,在 Ti600 合金热暴露过程中,硅化物和 $\alpha_2$ 相协同作用导致合金塑性降低,其中 $\alpha_2$ 相起主导作用。但由于 $\alpha_2$ 相属于长程有序相,其形成会经历有序化的过程,杂质元素以及 Al 的含量都会对其产生影响,导致不同合金中 $\alpha_2$ 相形成条件不同。同时,由于 $\alpha_2$ 相初期形成时含量较少,不易被检测,使得对 $\alpha_2$ 相形成条件的判定更加困难<sup>[49]</sup>。在钛合金中, $\alpha_2$ 相对合金力学性能的影响与 $\alpha_2$ 相尺寸、分布及含量密切相关<sup>[50]</sup>。时效或高温长时热暴露后析出的 $\alpha_2$ 相在一定程度上可提高合金的高温强度<sup>[51]</sup>,但当 $\alpha_2$ 相粒子尺寸较小时,在变形过程中,位错将切过 $\alpha_2$ 相,破坏原有有序结构,产生反相畴界,阻碍位错运动,造成合金室温塑性、韧性严重下降<sup>[52]</sup>。Gysler 等<sup>[53]</sup>在对 Ti-Al 合金中  $\text{Ti}_3\text{Al}$  的研究中指出,通过控制 $\alpha_2$ 相的尺寸,使位错运动由切过机制转为绕过机制,可有效改善合金室温塑性。所以进一步控制 $\alpha_2$ 相的形态对改善高温钛合金组织的稳定性是十分重要的。

对于给定成分的钛合金,其组织形态以及相组成主要取决于热处理制度<sup>[54]</sup>。而高温钛合金中的 $\alpha_2$ 相产生于时效或长时热暴露过程,因此, $\alpha_2$ 相的形态也与合金热处理工艺密不可分。前人在研究 Ti-Al 中的 $\alpha_2$ 相时也发现,在合金成分一定的条件下, $\alpha_2$ 相粒子的尺寸和分布主要取决于热处理制

度。相关研究表明,在时效热处理条件下,时效温度是决定高温钛合金中 $\alpha_2$ 相析出特征的主要因素,改变时效温度,合金中 $\alpha_2$ 相的形态会发生明显变化<sup>[54]</sup>。在 $\alpha_2$ 相完全析出之前, $\alpha_2$ 相粒子的尺寸随时效时间的延长而增大。所以进一步深入探究不同热处理条件下 $\alpha_2$ 相粒子的尺寸、分布、形态及含量变化,最终确定出不同成分高温钛合金中平衡热强性和热稳定性的 $\alpha_2$ 相尺寸、含量的临界转变值是今后研究高温钛合金的重点考虑方向之一。

#### 3.3 通过控制不同变形工艺改善合金蠕变抗性

高温钛合金使用温度超过 600 °C 后,其表面抗氧化性和高温蠕变抗性都急剧下降。从蠕变机理考虑,扩散和位错滑移是导致合金蠕变抗力下降的主要因素。近 $\alpha$ 型高温钛合金属于密排六方结构,扩散可以表现出高度的各向异性。Koppers 等<sup>[55-56]</sup>通过研究 $\alpha$ -Ti 中的自扩散和溶质扩散的各向异性,发现垂直于 $c$ 轴的自扩散系数是平行于 $c$ 轴的自扩散系数的两倍,这意味着基底平面内的自扩散比垂直于基底平面的自扩散快两倍,扩散在这两个方向上表现出各向异性。同时,相关研究表明,钛合金中每种溶质元素的加入都会造成不同方向上溶质扩散系数产生差异。当晶体中存在择优取向时,不同方向上就可能累积各个晶粒扩散的各向异性,最终导致在不同方向上的扩散明显不同。典型的如钛合金在两相区上部较高温度单向轧制可获得 T 型组织,T 型组织的存在会造成沿 RD(Rolling direction)和 TD(Transverse direction)方向的扩散产生显著的各向异性。当晶体 $c$ 轴方向上的 T 型组织择优取向为 TD 方向时,TD 方向上可以累积单个 $\alpha$ -Ti 晶粒中的扩散速率的各向异性,导致 RD 方向的扩散速率高于 TD 方向,蠕变抗力下降<sup>[57]</sup>。

从位错滑移的角度考虑,当合金中形成某一择优取向的组织时,不同方向上晶粒的 Schmid 因子分布不同,启动滑移系的难易程度也有差异。钛合金在形成 T 型组织后,沿 RD 方向的柱面滑移系比 TD 方向的更容易开动,蠕变抗力明显下降。因此,从变形工艺的角度考虑,通过控制不同的变形工艺使合金形成沿某一方向的择优取向的组织可有效改善其特定方向上的蠕变性能<sup>[57]</sup>。

对高温钛合金中热稳定性、蠕变抗力以及蠕变性能的协调关键在于初生 $\alpha$ 相含量的控制以及次生 $\alpha$ 相的析出。众所周知,钛合金中存在四种典型组织:等轴组织、网篮组织、魏氏组织和双态组织。等轴组织塑性好,抗缺口敏感性和热稳定性最好,高低周疲劳强度高。网篮组织蠕变强度和持久强度高,在热强性方面具有明显的优势,适合于制作长期在高温和拉应力工作下的零件,但这类组织原始 $\beta$ 晶粒粗大,容易产生“ $\beta$ 脆性”,即热稳定性较差。魏氏组织具有最高的蠕变抗力、持久强度和断裂韧性,但其原始 $\beta$ 晶粒较其他类型组织粗大,且存在连续晶界 $\alpha$ 相,导致其塑性较低,其断面收缩率远低于其他组织类型。而双态组织则包含 $\alpha$ 相的两种形态,即等轴 $\alpha$ 相和片状 $\alpha$ 相,因而兼顾了等轴组织和片状组织的优点。与片状组织相比,双态组织具有更高的屈服强度、热稳定性和疲劳强度;与等轴组织相比,双态组织又具有较高的持久强度、蠕变强度和断裂韧性以及较低的疲劳裂纹扩展速率。大量研究表明,双态组织中约等轴 $\alpha$ 含量控制在

20%左右时可获得强度-塑性-韧性-热强性的最佳综合匹配。因此,如何精确控制组织中各相比例进而实现热强性与热稳定性互相协调将是未来研究高温钛合金应重点考虑的方向之一。从合金化角度考虑,近  $\alpha$  型高温钛合金存在一个显著的缺点,即其两相区加工工艺窗口窄,尤其在两相区上部,随温度的升高,初生  $\alpha$  相的体积分数下降速率很快,温度的稍许改变就会造成初生  $\alpha$  相含量的较大变化,不利于对初生  $\alpha$  相含量的控制。为了避免这一缺陷,可在高温钛合金中加入一定含量的 C。最典型的是英国的 IMI834,加入 0.06% 的 C 有效扩大了两相区的加工工艺窗口,降低了初生  $\alpha$  相体积分数随温度的变化速率,将初生  $\alpha$  相含量控制在 10%~15% 范围内,实现了强度、塑性、韧性、疲劳性能的最佳综合匹配。从热加工工艺的角度考虑,通过合理规范锻造温度也可实现对组织的调控。采用将坯料加热到相变点以下 10~20 °C 的近  $\beta$  锻造工艺,锻后快速水冷,辅助以高温韧化和低温强化处理,可获得约含 20% 的等轴  $\alpha$ , 50%~60% 的片状  $\alpha$  构成的网篮和  $\beta$  转变基体组成的三态组织,能在不降低塑性、确保热稳定性的前提下提高材料的高温性能和使用温度<sup>[29,57-59]</sup>。

### 参考文献

- 1 李森泉,罗皎,等.钛合金精密锻造[M].北京:科学出版社,2016.
- 2 许国栋,王桂生,莫畏.钛材生产、加工与应用 500 问[M].北京:化学工业出版社,2011.
- 3 Zhu Zhishou. Recent research and development of titanium alloys for aviation application in China[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014,34(4):44(in Chinese).  
朱知寿.我国航空用钛合金技术研究现状及发展[J].航空材料学报, 2014,34(4):44.
- 4 何丹琪,石颢.钛合金在航空航天领域中的应用探讨[J].中国高新技术企业,2016(27):50.
- 5 Winstone M R, Partridge A, Brooks J W. The contribution of advanced high-temperature materials to future aero-engines[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L Journal of Materials Design & Applications, 2001,215(2):63.
- 6 Cai Jianming, Cao Chunxiao. Alloy design and application expectation of a new generation 600 °C high temperature titanium alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014,34(4):27(in Chinese).  
蔡建明,曹春晓.新一代 600 °C 高温钛合金材料的合金设计及应用展望[J].航空材料学报,2014,34(4):27.
- 7 李成功,傅恒志,于翹.航空航天材料[M].北京:国防工业出版社,2002.
- 8 Huo Dongxing, Liang Jinglong, Li Hui, et al. Progress of research and application of titanium alloy[J]. Foundry Technology, 2016(10): 2065(in Chinese).  
霍东兴,梁精龙,李慧,等.钛合金研究及应用进展[J].铸造技术,2016(10):2065.
- 9 He Chunyan, Zhang Lijun. The development and application of high temperature titanium alloy at domestic and abroad[J]. World Nonferrous Metals, 2016(1):21(in Chinese).  
何春艳,张利军.国内外高温钛合金的发展与应用[J].世界有色金属, 2016(1):21.
- 10 Leyens C, Peters M. Titanium and titanium alloys[M]// Titanium and Titanium Alloys-Fundamentals and Applications. DLR, 2003:1.
- 11 Hui Songxiao, Zhang Zhu, Xiao Jinsheng, et al. Progress of research on thermal stability of high-temperature titanium alloys—I. Metallurgical stability[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1999(2):125(in Chinese).  
惠松晓,张翥,萧今声,等.高温钛合金热稳定性研究进展—I. 组织稳定性[J].稀有金属,1999(2):125.
- 12 Lütjering G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ( $\alpha$ + $\beta$ ) titanium alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 1998,243(1-2):32.
- 13 Evans W J. Optimising mechanical properties in alpha+beta titanium alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 1998,243(1):89.
- 14 Zou Wuzhuang. Application and prospect of titanium and titanium alloy in aerospace industry[J]. China Nonferrous Metals, 2016(1):70(in Chinese).  
邹武装.钛及钛合金在航天工业的应用及展望[J].中国有色金属, 2016(1):70.
- 15 Weiss I, Semiatin S L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys—An overview[J]. Materials Science & Engineering A, 1998,243(1-2):46.
- 16 Doorbar P, Dixon M, Chatterjee A. Aero-engine titanium from alloys to composites[C]// Materials Science Forum. QLD, Australia, 2009:127.
- 17 Krishna V G, Prasad Y V R K, Birla N C, et al. Processing map for the hot working of near- $\alpha$  titanium alloy 685[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997,71(3):377.
- 18 Tuo Xiangming, Li Nan. Effect of yttrium on microstructure and properties of high temperature alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1999(2):70.
- 19 魏寿庸,贾桂孝,王鼎春,等.550 °C 高温钛合金的性能[J].钛工业进展, 2000(2):25.
- 20 Zeng Liying, Zhao Yongqing, Hong Quan, et al. Research and development of high temperature titanium alloys at 600 °C [J]. Titanium Industry Progress, 2012,29(5):1(in Chinese).  
曾立英,赵永庆,洪权,等.600 °C 高温钛合金的研发[J].钛工业进展, 2012,29(5):1.
- 21 Singh N, Singh V. Effect of temperature on tensile properties of near- $\alpha$  alloy Timetal 834 [J]. Materials Science & Engineering A, 2008,485(1):130.
- 22 Boyer R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. Materials Science & Engineering A, 1996,213(1-2):103.
- 23 Rosenberger A H, Madsen A, Ghonem H. Aging effects on the creep behavior of the near-alpha titanium alloy Ti-1100[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1995,4(2):182.
- 24 Cai Jianming, Hao Mengyi, Li Xueming, et al. Study on composition character and microstructure of bt36 high temperature Ti alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2000(2):10(in Chinese).  
蔡建明,郝孟一,李学明,等.BT36 高温钛合金的成分特点及组织研究[J].材料工程,2000(2):10.
- 25 Cai Jianming, Li Zhenxi, Ma Jimin, et al. Research and development of 600 °C high temperature titanium alloys for aeroengine[J]. Materials Review, 2005,19(1):50(in Chinese).  
蔡建明,李臻熙,马济民,等.航空发动机用 600 °C 高温钛合金的研究与发展[J].材料导报,2005,19(1):50.
- 26 Xiao Jinsheng, Xu Guodong. Several ways to improve mechanical properties of high temperature Ti based alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1997(4):97(in Chinese).  
萧今声,许国栋.提高高温钛合金性能的途径[J].中国有色金属学报,

- 1997(4):97.
- 27 赵永庆,陈永楠,张学敏.钛合金相变及热处理[M].长沙:中南大学出版社,2012.
- 28 Li G P, Liu Y Y, Li D, et al. Direct observation of the nucleation of rare-earth-rich phase particles in rapidly solidified Ti-5Al-4Sn-2Zr-1Mo-0.25Si-1Nd alloy[J].Journal of Materials Science Letters,1996,15(11):1003.
- 29 胡清熊,刘振球,魏寿庸,等.世纪之交的中国钛加工业——宝鸡有色金属加工厂钛加工的发展[C]//面向 21 世纪的科技进步与社会经济发展.杭州,1999:344.
- 30 黄旭.先进航空钛合金材料与应用[M].北京:国防工业出版社,2012.
- 31 Zhang Shangzhou, Wang Qingjiang, Li Geping, et al. Correlation between heat-treatment windows and mechanical properties of high-temperature titanium alloys Ti-60[J].Acta Metallurgica Sinica,2002,38(z1):70(in Chinese).  
张尚洲,王青江,李阁平,等.高温钛合金 Ti-60 热处理窗口与性能的关系[J].金属学报,2002,38(z1):70.
- 32 Tang Haifang. Study on microstructure and high temperature properties of Ti600 alloy[D].Shenyang: Dongbei University, 2010(in Chinese).  
汤海芳.Ti600 合金组织和高温性能的研究[D].沈阳:东北大学,2010.
- 33 Wang Qingjiang, Liu Jianrong, Yang Rui. High temperature titanium alloys: Status and perspective[J].Journal of Aeronautical Materials,2014,34(4):1(in Chinese).  
王清江,刘建荣,杨锐.高温钛合金的现状与前景[J].航空材料学报,2014,34(4):1.
- 34 Duan Rui, Cai Jianming, Li Zhenxi. Effect of primary  $\alpha$  phase volume fraction on tensile property and thermal stability of near-alpha TG6 titanium alloy[J].Journal of Aeronautical Materials,2007,27(3):17(in Chinese).  
段锐,蔡建明,李臻熙.初生  $\alpha$  相含量对近  $\alpha$  钛合金 TG6 拉伸性能和热稳定性的影响[J].航空材料学报,2007,27(3):17.
- 35 Duan Rui, Zhanghua, Cai Jianming, et al. Effect of microstructure on creep deformation behavior of near-alpha titanium alloy TG6[J].The China Journal of Nonferrous Metals,2010,20(b10):11(in Chinese).  
段锐,张华,蔡建明,等.显微组织对近  $\alpha$  型 TG6 钛合金高温蠕变行为的影响[J].中国有色金属学报,2010,20(b10):11.
- 36 Wang Tao, Guo Hongzhen, Zhao Zhanglong, et al. Microstructure evolution and properties of TG6 alloy under the isothermal deformation condition[J].Rare Metal Materials and Engineering,2010,39(10):160(in Chinese).  
王涛,郭鸿镇,赵张龙,等.TG6 合金等温变形条件下组织演变与性能的研究[J].稀有金属材料与工程,2010,39(10):160.
- 37 Wang Tao, Guo Hongzhen, Zhang Yongqiang, et al. Effects of hot forging temperature on microstructure and mechanical property of TG6 high temperature titanium alloy[J].Acta Metallurgica Sinica,2010(8):913(in Chinese).  
王涛,郭鸿镇,张永强,等.热锻温度对 TG6 高温钛合金显微组织和力学性能的影响[J].金属学报,2010(8):913.
- 38 Dai S J, Zhu Y T, Chen F. Present status and processing methods of novel  $\beta$  titanium alloys for biomedical applications[J].Journal of Chongqing University of Technology(Natural Science),2016,30(4):27(in Chinese).  
戴世娟,朱运田,陈锋.新型医用  $\beta$  钛合金研究的发展现状及加工方法[J].重庆理工大学学报(自然科学),2016,30(4):27.
- 39 Liu Jingyuan. Superplastic formability and microstructure evolution of Ti750 high temperature titanium alloy[D].Harbin: Harbin Institute of Technology,2011(in Chinese).  
刘泾源.Ti750 高温钛合金超塑成形性能及组织演变研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- 40 Zhao Yongqing. Research status of titanium alloys at domestic and abroad[J].China Metal Bulletin,2008(50):40(in Chinese).  
赵永庆.国内外钛合金研究现状[J].中国金属通报,2008(50):40.
- 41 Xu Guodong, Wang Feng'e. Development and application on high-temperature Ti-based alloys[J].China Journal of Rare Metals,2008,32(6):774(in Chinese).  
许国栋,王凤娥.高温钛合金的发展和应用[J].稀有金属,2008,32(6):774.
- 42 Tetsui T. Development of a TiAl turbocharger for passenger vehicles[J].Materials Science and Engineering A,2002,329-331(1):582.
- 43 Djanarthany S, Viala J C, Bouix J. An overview of monolithic titanium aluminides based on  $Ti_3Al$  and  $TiAl$ [J].Materials Chemistry and Physics,2001,72(3):301.
- 44 Tetsui T. Gamma Ti aluminides for non-aerospace applications[J].Current Opinion in Solid State and Materials Science,1999,4(3):243.
- 45 Cai Jianming, Huang Xu, Cao Chunxiao, et al. Microstructural evolution of near- $\alpha$  titanium alloy during long-term high temperature exposure and its influence on thermal stability[J].Journal of Aeronautical Materials,2010,30(1):11(in Chinese).  
蔡建明,黄旭,曹春晓,等.近  $\alpha$  型钛合金长时高温暴露过程中显微组织演变及其对热稳定性的影响[J].航空材料学报,2010,30(1):11.
- 46 Cui W F, Liu C M, Zhou L, et al. Characteristics of microstructures and second-phase particles in Y-bearing Ti-1100 alloy[J].Materials Science & Engineering A,2002,323(1-2):192.
- 47 Wei Baomin, Tai Limin. Progress in Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si high temperature titanium alloy[J].Special Casting&Nonferrous Alloys,2013(5):424(in Chinese).  
魏宝敏,台立民.Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 系高温钛合金的研究进展[J].特种铸造及有色合金,2013(5):424.
- 48 Xin Shewei, Hong Quan, Lu Yafeng, et al. Research on surface stability of Ti600 high-temperature titanium alloy at 600 °C [J].Rare Metal Materials and Engineering,2011,40(8):1422(in Chinese).  
辛社伟,洪权,卢亚锋,等.Ti600 高温钛合金 600 °C 下表面稳定性研究[J].稀有金属材料与工程,2011,40(8):1422.
- 49 Xin Shewei, Zhao Yongqing. Inductions and discussions of solid state phase transformation of titanium alloy(VI)—Alpha[J].Tianium Industry Progress,2013(4):1(in Chinese).  
辛社伟,赵永庆.钛合金固态相变的归纳与讨论(VI)——阿尔法[J].钛工业进展,2013(4):1.
- 50 Xin Shewei, Hong Quan, Lu Yafeng, et al. Research on microstructure stability of Ti600 high-temperature titanium alloy at 600 °C [J].Rare Metal Materials and Engineering,2010,39(11):41(in Chinese).  
辛社伟,洪权,卢亚锋,等.Ti600 高温钛合金 600 °C 下组织稳定性研究[J].稀有金属材料与工程,2010,39(11):41.
- 51 Koike J, Egashira K, Maruyama K, et al. High temperature strength of  $\alpha$ , Ti Al alloys with a locally ordered structure[J].Materials Science & Engineering A,1996,213(1):98.

(下转第 1883 页)

- velopment of Innovative Iron Aluminum Alloys. Prague, 2009.
- 9 Ziegler N A. Resistance of iron-aluminum alloys[J]. Transaction of AIME, 1932, 100: 267.
  - 10 Cahn R W, Haasen P, Kramer E J, 著. 丁道云, 等译. 材料科学与技术丛书(第8卷: 非铁合金的结构与性能)[M]. 北京: 北京科学出版社, 1999: 639.
  - 11 Jrodan J L, Deevi S C. Vacancy formation and effects in FeAl[J]. Intermetallics, 2003, 11(6): 507.
  - 12 Krachler R, Ipsen H, Sepiol B, et al. Diffusion mechanism and defect concentrations in  $\beta'$ -FeAl, an intermetallic compound with B2 structure[J]. Intermetallics, 1995, 3(1): 83.
  - 13 Zhu J H, Huang S B, Wan X J. Surface reaction of Fe<sub>3</sub>Al with water vapor and oxygen[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 32(9): 1399.
  - 14 Zhu Y F, Liu C T, Chen C H. Direct evidence of hydrogen generation from the reaction of water with FeAl[J]. Scripta Materialia, 1996, 35(12): 1435.
  - 15 Rao V S. Some observations on the hydrogen embrittlement of Fe<sub>3</sub>Al-Fe<sub>3</sub>AlC intermetallic compounds[J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39(2): 169.
  - 16 Yang H G, Zhan Q, Zhao W W, et al. Study of an iron-aluminide and alumina tritium barrier coating[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 417(1-3): 1237.
  - 17 褚武扬, 乔利杰, 李金许, 等. 氢脆和应力腐蚀: 典型体系[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 966.
  - 18 Zamanzade M, Barnoush A. An overview of the hydrogen embrittlement of iron aluminides[J]. Procedia Materials Science, 2014, 3: 2016.
  - 19 Kupka M, Stępień K, Nowak K. Studies on hydrogen diffusivity in iron aluminides using the Devanathan-Stachurski method[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2014, 75(3): 344.
  - 20 Stępień K, Kupka M. Diffusivity of hydrogen in B2 iron aluminides[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(7): 585.
  - 21 Stępień K, Kupka M. Effect of hydrogen on room-temperature hardness of B2 FeAl alloys[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(9): 999.
  - 22 Kupka M, Stępień K, Kulak K. Effect of hydrogen on room-temperature plasticity of B2 iron aluminides[J]. Scripta Materialia, 2011, 53(4): 1209.
  - 23 Yang Y, Hanada S. Absorption and desorption of hydrogen in Fe-40Al intermetallics[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 32(11): 1719.
  - 24 Gu B, Nie Y F, Gao K W, et al. In-situ TEM observation of hydrogen-induced cracking and stress corrosion cracking for Fe<sub>3</sub>Al[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(7): 709 (in Chinese).
  - 谷颢, 聂一凡, 高克玮, 等. Fe<sub>3</sub>Al 氢致开裂和应力腐蚀的 TEM 原位观察[J]. 金属学报, 1997, 33(7): 709.
  - 25 Munroe R, Baker I. Observation of  $\langle 001 \rangle$  dislocations and a mechanism for transgranular fracture on  $\langle 001 \rangle$  in FeAl[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39(5): 1011.
  - 26 Wittmann M, Wu D, Baker I, et al. The role of edge and screw dislocations on hydrogen embrittlement of Fe-40Al [J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 319-321(4): 352.
  - 27 Liu C T, George E P. Environmental embrittlement in Boron-free and Boron-doped FeAl(40 at%Al) alloys[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1990, 24(7): 1285.
  - 28 Zhang Z, Sun Y, Liu G, et al. Ductility improvement of Fe<sub>3</sub>Al-based alloy with surface coating[J]. Scripta Materialia, 1996, 35(9): 1071.
  - 29 Ren X C, Zhou Q J, Shan G B, et al. A nucleation mechanism of hydrogen blister in metals and alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(1): 87.
  - 30 Xu Z R, Mclellan R B. The thermodynamics and solubility of hydrogen in FeAl[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2000, 61: 633.
  - 31 Ruda M, Farkas D, Abriata J. Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys[J]. Physical Review B, 1996, 54: 9765.
  - 32 Hanc A, Karsy J, Dercz G, et al. Point defect structure in B2-ordered Fe-Al alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480: 84.
  - 33 Rio J D, Diego N D, Jiménez J A, et al. A positron annihilation study of two Fe-Al alloys in the B2 region[J]. Intermetallics, 2010, 18: 1306.
  - 34 Gonzalez E A, Jasen P V, Luna R, et al. The effect of interstitial hydrogen on the electronic structure of the B2 FeAl alloy[J]. Physica Status Solidi B, 2007, 244(10): 3684.
  - 35 Jasen P V, González E A, Luna R, et al. The hydrogen effect in the electronic structure and bonding of the B2 FeAl alloy with a Fe vacancy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(23): 9591.
  - 36 Zhang G K, Huang G Q, Hu M J, et al. Stability and clusterization hydrogen-vacancy complexes in B2-FeAl: Insight from hydrogen embrittlement[J]. RSC Advances, 2017, 7: 11094.
  - 37 Taha A, Sofronis P. A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2001, 68(6): 803.

(责任编辑 李 敏)

(上接第 1869 页)

- 52 Shamblen C E. Embrittlement of titanium alloys by long time, high temperature exposure[J]. Metallurgical Transactions, 1971, 2(1): 277.
- 53 Gysler A, Weissmann S. Effect of order in Ti<sub>3</sub>Al particles and of temperature on the deformation behavior of age-hardened Ti-Al alloys[J]. Materials Science & Engineering, 1977, 27(2): 181.
- 54 Peng Na. The research on the effect of  $\alpha_2$  phase critical size in high-temperature titanium alloy[D]. Shenyang: Shenyang University, 2007 (in Chinese).
- 彭娜. 高温钛合金中  $\alpha_2$  相的临界尺寸效应研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2007.
- 55 Köppers M, Herzig C, Friesel M, et al. Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in  $\alpha$ -Ti[J]. Acta Materialia, 1997, 45(10): 4181.
- 56 Köppers M. Self-diffusion and group III (Al, Ga, In) solute diffusion in hcp titanium[J]. Defect & Diffusion Forum, 1997, 143-147(1): 43.
- 57 Li Wenyuan, Chen Zhiyong, Liu Jianrong, et al. Effect of texture on anisotropy at 600 °C in a near- $\alpha$  titanium alloy Ti60 plate[J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 688: 322.
- 58 Zhao Z B, Wang Q J, Liu J R, et al. Effect of heat treatment on the crystallographic orientation evolution in a near- $\alpha$  titanium alloy Ti60 [J]. Acta Materialia, 2017, 131: 305.
- 59 Zhao Z B, Wang Q J, Liu J R, et al. Characterizations of microstructure and crystallographic orientation in a near- $\alpha$  titanium alloy billet[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 712: 179.

(责任编辑 李 敏)