

激光增材制造 Ti60A 钛合金的氧化行为

刘金^{1,2,3,4,5}, 王薇茜^{1,2,3,4,5}, 程序^{1,2,3,4,5*}, 汤海波^{1,2,3,4,5}

¹北京航空航天大学大型金属构件增材制造国家工程实验室, 北京 100191;

²北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191;

³国防科技工业激光增材制造技术研究应用中心, 北京 100191;

⁴大型整体金属构件激光直接制造教育部工程研究中心, 北京 100191;

⁵大型关键金属构件激光直接制造北京市工程技术研究中心, 北京 100191

摘要 利用激光增材制造技术制备了沉积态和锻态 Ti60A 钛合金,并在 600~800 °C 温度下进行了氧化实验,研究了不同氧化条件下试样的增重量及显微硬度的变化规律。结果表明,沉积态和锻态 Ti60A 合金的表面氧化产物主要由 TiO₂ 和 Al₂O₃ 构成,氧化层的生成是由氧向基体内扩散与 Al 和 Ti 元素向外扩散的共同作用所致;在相同的实验条件下,与锻态的相比,沉积态 Ti60A 合金氧化增重量更小,表面氧化层更致密,厚度更小,氧元素的扩散深度更小,高温抗氧化性能更好。

关键词 激光技术; 激光增材制造; 氧化温度; 氧化性能; Ti60A

中图分类号 TG113.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0702007

Oxidation Behaviors of Ti60A Titanium Alloy Processed by Laser Additive Manufacturing

Liu Jin^{1,2,3,4,5}, Wang Weixi^{1,2,3,4,5}, Cheng Xu^{1,2,3,4,5}, Tang Haibo^{1,2,3,4,5}

¹National Engineering Laboratory of Additive Manufacturing for Large Metallic Components, Beihang University, Beijing 100191, China;

²School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

³Research and Application Center of Laser Additive Manufacturing for Defense Industries, Beijing 100191, China;

⁴Engineering Research Center of Ministry of Education on Laser Direct Manufacturing for Large Metallic Components, Beijing 100191, China;

⁵Beijing Engineering Technological Research Center on Laser Direct Manufacturing for Large Critical Metallic Components, Beijing 100191, China

Abstract The as-deposited and as-forged Ti60A titanium alloys are fabricated by the laser additive manufacturing technique, and the oxidation experiment under the temperature of 600-800 °C is conducted. The change laws of the weight increase and the microhardnesses of samples under different oxidation conditions are investigated. The results show that, the surface oxidation products of the as-deposited and as-forged Ti60A alloys mainly consist of TiO₂ and Al₂O₃. The formation of the oxidation layers is caused by the combined action of the inward diffusion of the oxygen into the matrix and the outward diffusion of Al and Ti elements. Under the same experimental conditions, compared with those of the as-forged alloy, the weight increase of the as-deposited Ti60A alloy is smaller, the surface oxidation layer is thinner and denser, the diffusion depth of oxygen element is smaller, and the high-temperature oxidation resistance property is much better.

Key words laser technique; laser additive manufacturing; oxidation temperature; oxidation performance; Ti60A

OCIS codes 140.3390; 350.3390; 160.3900

收稿日期: 2018-01-05; 收到修改稿日期: 2018-02-13

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB1100401)、青年人才托举计划(2015QRC001)、博士后创新人才支持计划(BX201600010)

作者简介: 刘金(1993—),女,硕士研究生,主要从事激光材料加工制造方面的研究。E-mail: jinliu201501@163.com

* 通信联系人。E-mail: chengxu@buaa.edu.cn

1 引 言

高温钛合金具有比强度高、耐腐蚀性能优异等优点,被广泛用于制作航空发动机高压压气机轮盘、叶片、整体叶盘、机匣等部件,以减轻发动机重量,提高推重比^[1-3]。其中,已研发出的高温钛合金有 IMI834、Ti-1100、Ti60A 等^[4-7]。然而,当钛合金在 600 °C 以上环境中长时间暴露时,其表面抗氧化性能大幅降低^[8-9],钛合金表面会形成一层硬度高、脆性大的区域,在拉伸过程中该区域会发生开裂,从而降低钛合金的塑性和韧性^[10]。

钛合金的高温氧化行为与其显微组织相关。Leyens 等^[11-12]发现,在 600~800 °C 条件下,片层组织的 IMI834 合金比双态及等轴组织的钛合金具有更优异的抗氧化性能。Zhang 等^[13]发现,片层组织的 Ti-5.6Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.7Nd 钛合金的抗氧化性能比双态钛合金的优异。此外,钛合金的抗氧化性能与制备工艺相关。Zhou 等^[14]等研究发现,利用选区激光熔化方法制备的钛合金的抗氧化性能优于铸造钛合金的。

激光增材制造技术通过激光熔覆的方法将快速凝固的金属材料逐层沉积,利用零件计算机辅助设计(CAD)模型直接完成高性能复杂金属零件的快速成形制造^[15-17]。在激光增材制造过程中,受工艺参数以及后续沉积过程中热循环的影响,激光增材制造钛合金的显微组织与传统钛合金的不同^[11,18-20],其氧化性能发生改变。本文研究了激光增材制造 Ti60A 在 600~800 °C 温度条件下的氧化行为,对比分析了沉积态和锻态 Ti60A 的显微组织、氧化增重曲线、表面氧化膜形貌和横截面的化学成分,研究了不同状态合金的氧化机理,为激光增材制造高温钛合金的应用提供了参考。

2 实验方法

采用 Ti60A 近 α 高温钛合金粉末为原材料,其化学成分见表 1。采用激光熔化沉积方法制备 Ti60A 板材,以轧制纯钛板为基材,利用自主研发的激光直接制造系统制备了 300 mm×200 mm×40 mm 的厚壁板材。激光增材制造设备成型腔内充有高纯 Ar 气, O_2 的体积分数小于 7×10^{-5} 。整个试样全部沉积结束后立刻进行 650 °C 保温 4 h 去应力退火。锻态 Ti60A 由钛合金坯料在 $(\alpha + \beta)$ 相区锻造而成。

表 1 Ti60A 钛合金的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of Ti60A alloys (mass fraction, %)

Element	Al	Sn	Zr	Mo	Si	Ti
Content	5.54	3.88	3.34	0.37	0.46	Bal.

利用电火花线切割技术将激光增材制造 Ti60A 钛合金(简称“沉积态”)及锻态 Ti60A 钛合金(简称“锻态”)制备成尺寸为 20 mm×10 mm×2 mm 的片状氧化试样。试样的取样方式如图 1 所示,其中 OZ 为沉积方向,OY 为扫描方向,OX 为激光移动方向。

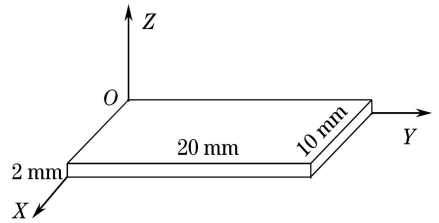


图 1 试样的取样方式

Fig. 1 Sampling methods of samples

试样表面经打磨后放入无水乙醇中超声波清洗 10 min。将试样用吹风机吹干后在烘干箱内静置 1 h,利用螺旋测微仪测量试样尺寸并计算表面积。采用瓷坩埚盛装氧化试样,氧化实验开始前将坩埚在 850 °C 的炉内焙烧 3 h 后取出冷却至室温,在干燥环境中静置 1 h 后称重,照此重复,直至相邻两次的称重差值不超过 0.2 mg,则认为坩埚达到恒重,记录其质量,放入烘干箱内备用。将氧化试样放入焙烧合格的坩埚内,在感量为 0.1 mg 的电子天平上进行配对称重,记录其原始质量 m_0 。

采用箱式电阻炉在恒温静态空气下进行氧化实验,当炉温上升到实验温度时,将试样与配对的坩埚放入炉腔中央,关闭炉门。当炉温回升至实验温度时,即为实验开始时间。氧化温度分别设定为 600, 700, 800 °C,沉积态及锻态 Ti60A 在每个温度下分别准备 5 组实验,每组有 3 个试样,采用不连续氧化的实验方法,5 组实验在电阻炉中分别氧化 20, 40, 60, 80, 100 h 后取出,冷却至室温后试样连同坩埚在电子天平上称重,记录其质量 m 。通过计算单位面积氧化增重,绘制两种试样在不同温度下的氧化动力学曲线。

利用扫描电子显微镜观察试样氧化层表面和横截面形貌。利用能谱仪(EDS)分析合金元素在氧化层的分布及含量。采用 X 射线衍射仪(XRD)检测试样的相组成。利用显微维氏硬度计测试试样的显

微硬度,加载载荷为 10 g,保载时间为 15 s,取 3 次测量数据的平均值作为最终显微硬度值。

3 实验结果

3.1 高温氧化对显微组织的影响

Ti60A 钛合金的显微组织如图 2 所示。可以看出,沉积态的显微组织为片层网篮组织,而锻态的显微组织为等轴组织。

不同温度下氧化 100 h 后 Ti60A 钛合金的表面形貌如图 3 所示。可以看出,随着氧化温度的升高,沉积态和锻态的表面氧化产物颗粒迅速增大。在

600 °C 下氧化 100 h 后,沉积态和锻态的表面氧化产物颗粒减小,表面氧化层较致密。这是因为晶界处是氧扩散的快速通道,试样在晶界处氧化较严重,在图 3(b)中可以清晰地看到锻态的晶粒形貌。在 700 °C 下氧化 100 h 后,氧化产物颗粒增大,沉积态的表面氧化层较致密,锻态的表层氧化产物颗粒的尺寸与沉积态的相近,但局部出现凸起并伴有破裂的现象。在 800 °C 下氧化 100 h 后,氧化产物颗粒迅速增大,沉积态的表面氧化层依旧致密,没有产生空洞和裂纹;而锻态的表面氧化层在凸起处出现明显的裂纹。实验过程中锻态和沉积态均没有发生氧化层脱落的现象。

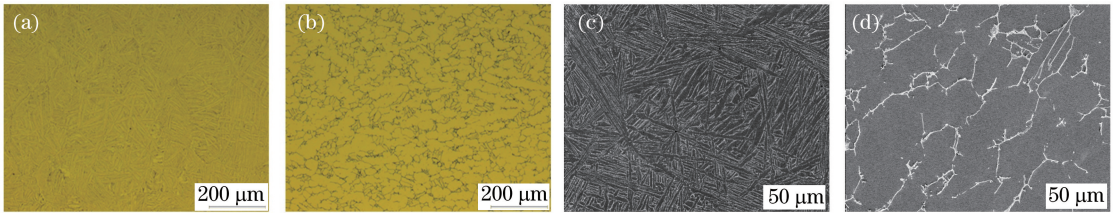


图 2 不同放大倍数下 Ti60A 钛合金的显微组织。(a)(c)沉积态;(b)(d)锻态

Fig. 2 Microstructures of Ti60A alloys under different amplification factors. (a)(c) As-deposited; (b)(d) as-forged

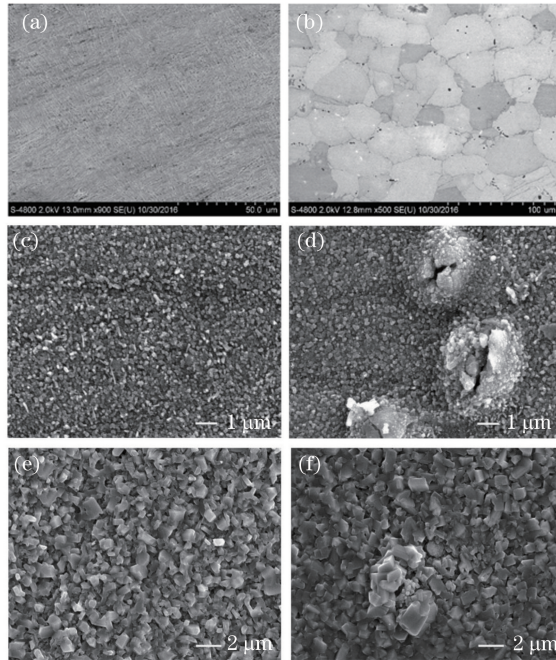


图 3 不同温度下氧化 100 h 后 Ti60A 钛合金的表面形貌。(a)沉积态,600 °C;

(b)锻态,600 °C;(c)沉积态,700 °C;(d)锻态,700 °C;(e)沉积态,800 °C;(f)锻态,800 °C

Fig. 3 Surface morphologies of Ti60A alloys after 100 h continuous oxidation under different temperatures.

(a) As-deposited, 600 °C; (b) as-forged, 600 °C; (c) as-deposited, 700 °C; (d) as-forged, 700 °C;

(e) as-deposited, 800 °C; (f) as-forged, 800 °C

3.2 氧化增重及成分分析

不同温度下 Ti60A 钛合金的氧化增重曲线如图 4 所示。可以看到,随着氧化温度的升高,沉积

态和锻态的质量增大。当氧化温度为 600 °C 和 700 °C 时,沉积态和锻态的质量增重量随着时间的增大而变化较小,但锻态的增重量略大于沉积态

的。当氧化温度为 800 °C 时,沉积态和锻态的抗氧化性能减弱,氧化增重量变化明显;在相同氧化时间下,沉积态和锻态的氧化增重量约为 700 °C 时的一倍,且锻态的氧化增重量明显大于沉积态的,当氧化时间大于 80 h 时,锻态的氧化增重量迅速增大。

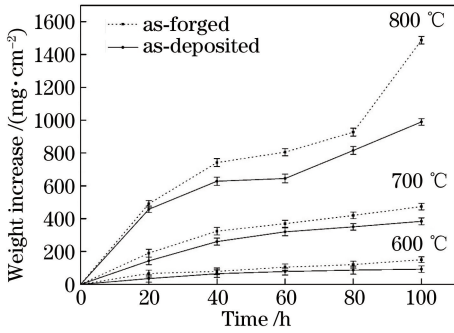


图 4 不同温度下 Ti60A 钛合金的氧化增重曲线

Fig. 4 Oxidation weight increase curves of Ti60A alloys under different temperatures

不同氧化条件下 Ti60A 钛合金表面的 XRD 分析结果如图 5 所示。可以看出,沉积态均由 α 相和 β 相组成,但沉积态为由 $\alpha + \beta$ 组成的网篮组织,而锻态的晶界为 β 相,晶内为均一的 α 相。Ti60A 钛合金为近 α 合金, β 相含量很小,在没有氧化的沉积态和锻态的表面上仅检测到基体 α -Ti。在氧化后的沉积态和锻态的表面上检测到的衍射峰相似,表面氧化产物主要由 Al_2O_3 及 TiO_2 组成。经过 600 °C 氧化 100 h 后,沉积态和锻态的表面的衍射峰主要是基体 α -Ti 的,无氧化产物出现,图谱中的衍射峰强度明显小于没有氧化的沉积态和锻态的,且探测到的基体 α -Ti 的含量显著减小,这可能是因为在 600 °C 氧化时温度较低,Ti60A 表面氧化速度较小,生成的氧化层厚度较小。经过 700 °C 氧化 100 h 后,沉积态和锻态表面的 TiO_2 衍射峰较多,基体 α -Ti 的衍射峰基本消失。经过 800 °C 氧化 100 h 后,沉积态和锻态的表面出现了强度较小的 Al_2O_3 衍射峰, TiO_2 的衍射峰强度增大。

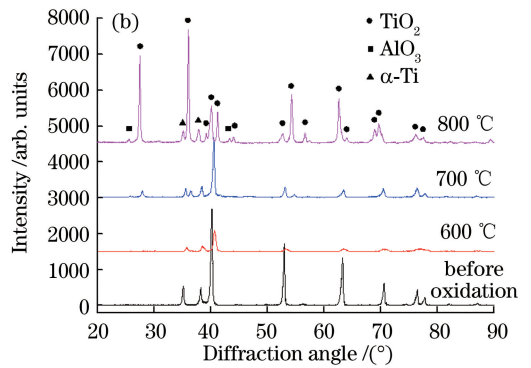
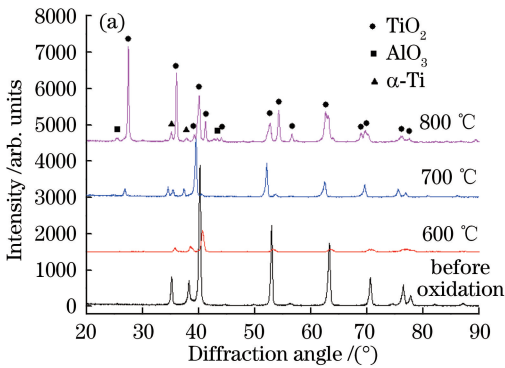


图 5 Ti60A 钛合金表面的 XRD 结果。(a) 沉积态;(b) 锻态

Fig. 5 XRD results of Ti60A alloy surfaces. (a) As-deposited; (b) as-forged

不同温度下氧化 100 h 后 Ti60A 钛合金氧化层的横截面形貌如图 6 所示。可以看出,随着氧化温度的升高,沉积态和锻态的氧化层的厚度增大。在相同氧化温度下,沉积态的氧化层厚度小于锻态的。当试样在 600 °C 和 700 °C 下氧化 100 h 后,沉积态和锻态的氧化层厚度非常小。经过 800 °C 氧化 100 h 后,沉积态和锻态的表面均出现了明显的氧化层,锻态的氧化层厚度略大于沉积态的,且氧化层和基体之间存在明显缝隙;锻态的表面氧化层分为两层,且氧化层与基体间缝隙较大。

Ti60A 钛合金 800 °C 氧化 100 h 后的氧化层 EDS 面扫描结果如图 7 所示。可以看出,沉积态和锻态的氧化层主要含有 Ti、Al、O 三种元素,其他元素含量较小,其元素含量见表 2。结合图 5 可知,沉积态和

锻态在 800 °C 氧化后生成的产物为 TiO_2 和 Al_2O_3 。

表 2 Ti60A 钛合金 800 °C 氧化 100 h 后的氧化层元素含量(原子数分数,%)

Table 2 Element compositions of oxidation layers of Ti60A alloys after 100 h continuous oxidation at 800 °C (atomic fraction, %)

Sample	C	O	Al	Ti
As-forged	22.5	32.9	12.4	112.2
As-deposited	81.6	46.3	21.1	82.2

Ti60A 钛合金在 800 °C 氧化 100 h 后的氧化层 EDS 线扫描如图 8 所示。可以看到,沉积态的氧化层外侧 Al 元素的含量较大,Ti 元素的含量较小;在氧化层内侧,Al 元素的含量显著减小,Ti 元素的含量增大。在靠近基体与氧化层界面处,基体中 Al 元素的含量略有增大,Ti 元素的含量减小,随着氧

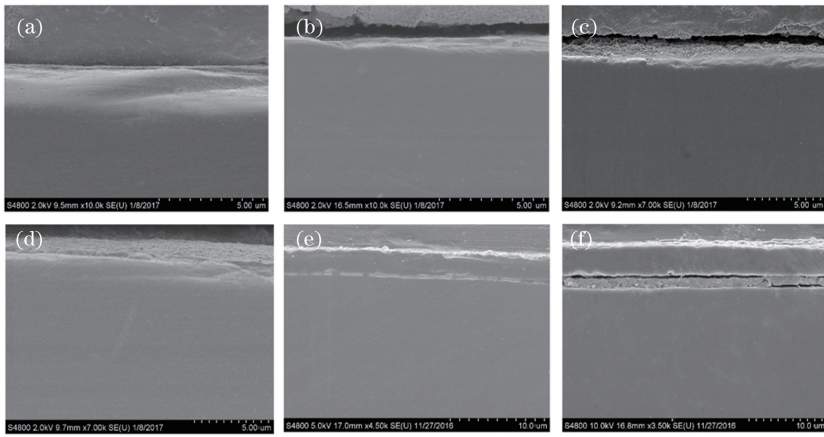


图 6 不同温度下氧化 100 h 后 Ti60A 钛合金氧化层的横截面形貌。(a)沉积态, 600 °C ; (b)锻态, 600 °C ;(c)沉积态, 700 °C ;(d)锻态, 700 °C ;(e)沉积态, 800 °C ;(f)锻态, 800 °C

Fig. 6 Cross-sectional morphologies of oxidation layers of Ti60A alloys after 100 h continuous oxidation under different temperatures. (a) As-deposited, 600 °C ; (b) as-forged, 600 °C ; (c) as-deposited, 700 °C ; (d) as-forged, 700 °C ; (e) as-deposited, 800 °C ; (f) as-forged, 800 °C

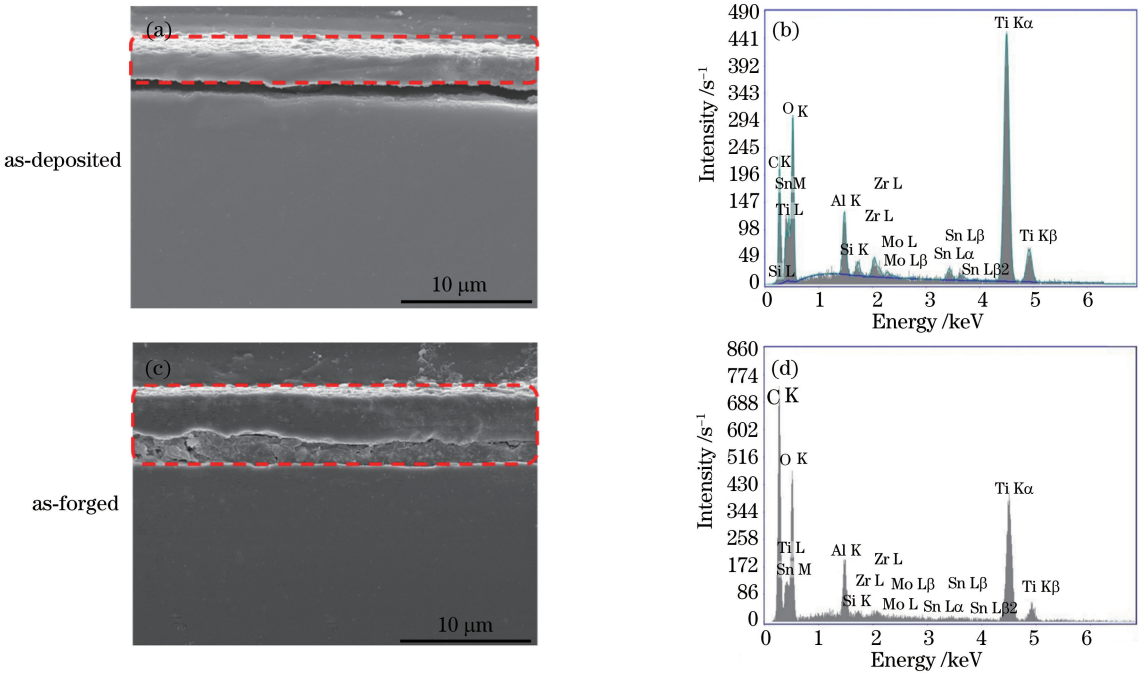


图 7 Ti60A 钛合金 800 °C 氧化 100 h 后的氧化层 EDS 面扫描。(a)(c)扫描位置;(b)(d)扫描结果

Fig. 7 EDS area scanning of oxidation layers of Ti60A alloys after 100 h continuous oxidation at 800 °C .

(a)(c) Scanning positions; (b)(d) scanning results

化层与界面处距离的增大, Al 元素的含量先减小后增大, Ti 元素的含量增大, 并逐渐趋于稳定。锻态的第一层氧化层线扫描结果显示, 其外侧 Al 元素的含量较大, Ti 元素的含量较小, 内侧 Al 元素的含量显著减小, Ti 元素的含量增大; 第二层氧化层元素含量的变化趋势与第一层氧化层类似, 外侧 Al 元素的含量增大, 但是小于第一层氧化层外侧 Al 元素的含量, Ti 元素的含量减小, 内侧 Al 元素的含

量减小, Ti 元素的含量增大。结合图 5 可以推测, 在 800 °C 氧化 100 h 后, 沉积态的氧化层结构为 Al_2O_3/TiO_2 /基体, 锻态的氧化层结构为 $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3 + TiO_2/TiO_2$ /基体。

3.3 硬度测试

不同温度下氧化 100 h 后 Ti60A 钛合金的显微硬度如图 9 所示。当氧化温度为 600 °C 时, 沉积态和锻态表面附近的硬度略有增大, 其他位置的无明

显变化,与基体硬度相当;当氧化温度为 700 °C 时,沉积态和锻态的表面硬度明显增大,锻态的硬度在距离表面 100 μm 处稳定,沉积态的硬度在距离表面 70 μm 左右处稳定,表明锻态内氧的扩散深度大于沉积态的;当氧化温度为 800 °C 时,在距离试样表

面相同距离处,锻态的硬度大于沉积态的,表明锻态的扩散区中氧元素的含量更大、扩散深度更大。在相同氧化条件下,锻态的氧化层厚度大于沉积态的,这可能是因为锻态的组织中 α 相含量较大,所以锻态的硬度更大、渗层更深。

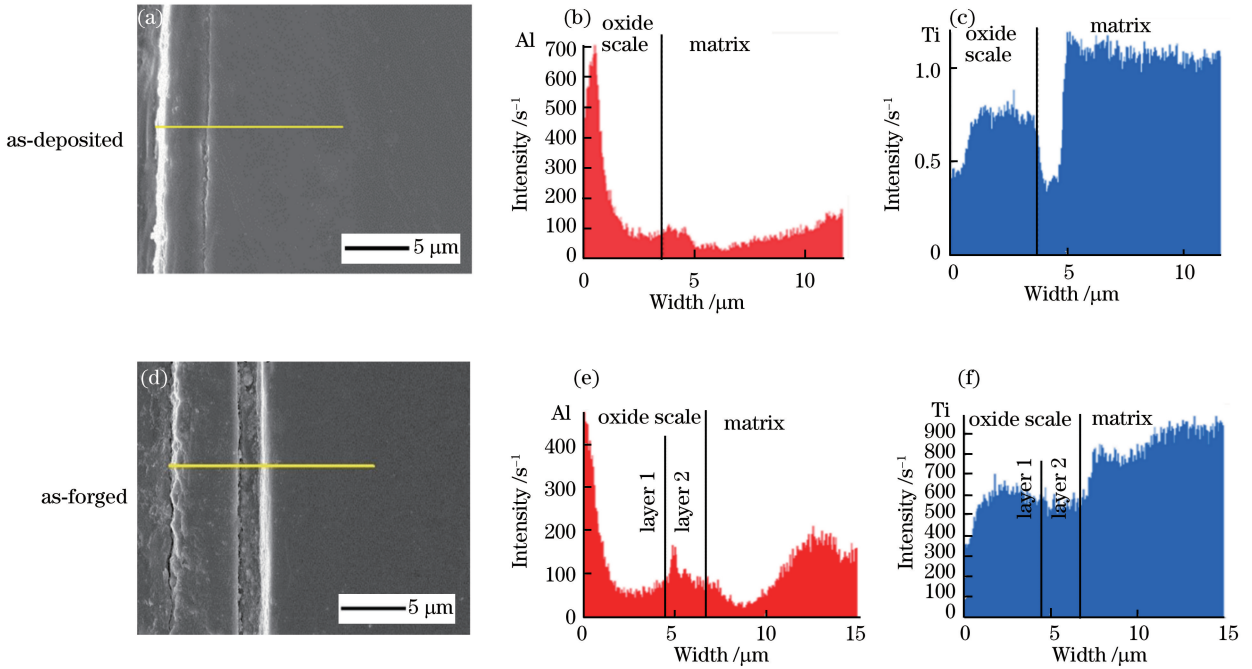


图 8 Ti60A 钛合金在 800 °C 下氧化 100 h 后的氧化层 EDS 线扫描。

(a)(d)扫描位置;(b)(e) Al 的扫描结果;(c)(f) Ti 的扫描结果

Fig. 8 EDS line scanning of oxidation layers of Ti60A alloys after 100 h continuous oxidation at 800 °C .

(a)(d) Scanning positions; (b)(e) scanning results of Al; (c)(f) scanning results of Ti

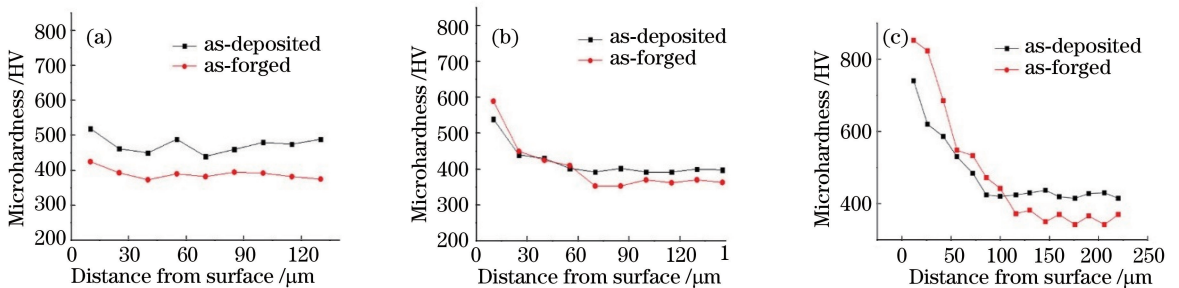


图 9 不同温度下氧化 100 h 后 Ti60A 钛合金的显微硬度。(a) 600 °C ;(b) 700 °C ;(c) 800 °C

Fig. 9 Microhardness of Ti60A alloys after 100 h continuous oxidation under different temperatures.

(a) 600 °C ; (b) 700 °C ; (c) 800 °C

4 讨 论

XRD 和 EDS 分析结果表明,当氧化温度为 600~800 °C 时,沉积态和锻态的氧化层由 Al₂O₃ 和金红石型的 TiO₂ 组成。当温度为 550~800 °C 时,形成 Al₂O₃ 和 TiO₂ 所需要的 Al 和 Ti 的最小活度的比值约为 10³[21]。根据文献[22]报道,在 800 °C

下 Ti60A 合金中 Al 的活度远低于 Ti 的活度,可以推断 Ti60A 钛合金在 800 °C 氧化时其表面优先形成 TiO₂。TiO₂ 氧化层一旦形成,合金基体就会与氧环境分离。随着氧化的进行,Al 元素与 Ti 元素同时从基体向空气/氧化层界面处扩散。锻态在 800 °C 下氧化 100 h 的氧化机理如图 10 所示。可以看到,在空气/氧化层界面处优先生成 TiO₂;同时,

氧气通过刚生成的氧化层不断向基体扩散,并且该扩散为 TiO₂ 氧化物主要的扩散方式,氧气在氧化层/基体界面处不断与 Ti 元素反应生成 TiO₂,而只有 Al 元素向外扩散至空气/氧化层界面形成 Al₂O₃ 氧化层;当 TiO₂ 与 Al₂O₃ 两层氧化层形成之后,氧

化层与基体性能差异会造成氧化层/基体界面处应力增大,导致界面开裂,使得 Al 元素与 Ti 元素难以向外扩散,而氧元素在开裂处与新裸露的基体发生反应,形成新的 Al₂O₃ 与 TiO₂ 氧化层,因此出现了交替的 TiO₂ 与 Al₂O₃ 氧化层。

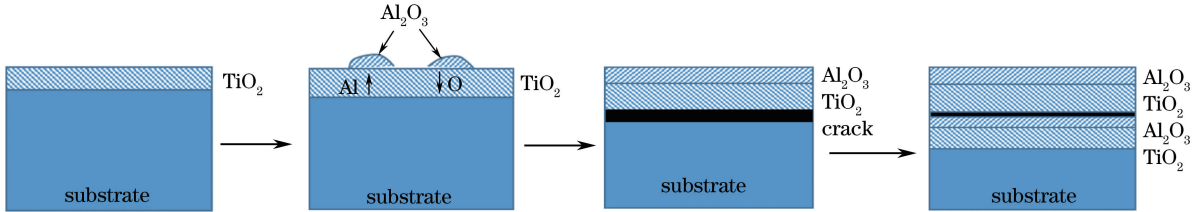


图 10 锻态 Ti60A 钛合金在 800 °C 下氧化 100 h 的氧化机理示意图

Fig. 10 Schematic of oxidation mechanism of Ti60A alloys after 100 h continuous oxidation at 800 °C

沉积态和锻态的成分相同,但内部显微组织明显不同,这使得锻态的氧化程度大于沉积态的,表现为锻态的单位面积氧化增重量更大,氧化层厚度更大,氧原子扩散距离更远,并且氧扩散区的氧含量更大。沉积态的抗氧化性能优于锻态的,原因如下。

3) 沉积态的氧化层结构为 Al₂O₃/TiO₂/基体,锻态的氧化层结构为 Al₂O₃/TiO₂/(TiO₂Al₂O₃+)/TiO₂/基体。沉积态的抗氧化性能优于锻态的。

1) 锻态的晶界为 β 相,沉积态的晶界为 α 相,氧原子在体心立方的 β 相中的间隙扩散速率比在密排六方的 α 相中的要快^[23],故氧在 Ti60A 钛合金的晶界中扩散得更快,氧的扩散深度更深。2) 氧是 α 相稳定元素,在相同的温度下氧在 α 相中的溶解度大于在 β 相中的;在 882 °C 以下,氧在 β 相中的溶解度为 0,而在 α 相中的最大原子数分数可达到 34%^[22],故在实验温度下,氧在 α 相中的含量远大于在 β 相中的;锻态的晶粒内部为单一的 α 相,沉积态的晶粒内部 α 相板条之间分布着 β 相,故锻态的晶粒内部溶解氧的能力大于沉积态的。3) 锻态的氧化较为严重,氧化层表面出现孔洞,加速了氧的渗入,氧化层和基体中氧含量变大,氧化程度加剧,而沉积态在氧化过程中并没有出现氧化层开裂的现象,故通过氧化层从空气中扩散到合金基体中的氧含量小于锻态的,故其抗氧化性能更加优异。

参 考 文 献

5 结 论

通过激光增材制造技术制备了沉积态和锻态 Ti60A 钛合金,研究分析了不同氧化条件下试样的增重量及显微硬度变化规律,得到以下结论。

[1] Boyer R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. Materials Science & Engineering A, 1996, 213(1/2): 103-114.

[2] Wei S Y, He Y, Wang Q J, et al. Development of the aero-engine heat-resisting titanium alloys in Russia[J]. Aeroengine, 2005, 31(1): 52-58. 魏寿庸, 何瑜, 王青江, 等. 俄航空发动机用高温钛合金发展综述[J]. 航空发动机, 2005, 31(1): 52-58.

[3] Xu G D, Wang F E. Development and application of high-temperature Ti-based alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(6): 774-780. 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): 774-780.

[4] Williams J. Thermo-mechanical processing of high-performance Ti alloys: Recent progress and future needs[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 370-373.

[5] Poorganji B, Yamaguchi M, Itsumi Y, et al. Microstructure evolution during deformation of a near-α titanium alloy with different initial structures in the two-phase region[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(4): 419-422.

[6] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology [J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 844-879.

[7] Liu Z W, Cheng X, Li J, et al. Heat-processing technology for laser additive manufacturing of 05Cr15Ni5Cu4Nb precipitation-hardening stainless

- 1) 沉积态和锻态在 600~800 °C 下生成的氧化产物为 Al₂O₃ 和 TiO₂。
- 2) 经过 800 °C 氧化 100 h 后,沉积态只有一层氧化层,锻态的氧化层为两层,且两层氧化层之间存在缝隙。

- steels[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(6): 0602010.
- 刘正武, 程序, 李佳, 等. 激光增材制造 05Cr15Ni5Cu4Nb 沉淀硬化不锈钢的热处理工艺[J]. 中国激光, 2017, 44(6): 0602010.
- [8] Mitoraj M, Godlewska E, Heintz O, *et al.* Scale composition and oxidation mechanism of the Ti-46Al-8Nb alloy in air at 700 and 800 °C [J]. Intermetallics, 2011, 19(1): 39-47.
- [9] Copland E H, Young D J, Gleeson B. Formation of Z-Ti50Al30O20 in the sub-oxide zones of γ -TiAl-based alloys during oxidation at 1000 °C [J]. Acta Materialia, 1999, 47(10): 2937-2949.
- [10] Gurrappa I. An oxidation model for predicting the life of titanium alloy components in gas turbine engines[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389(1/2): 190-197.
- [11] Leyens C, Peters M, Kaysser W A. Influence of microstructure on oxidation behaviour of near- α titanium alloys[J]. Materials Science and Technology, 1996, 12(3): 213-218.
- [12] Sai Srinadh K V, Singh V. Oxidation behaviour of the near α -titanium alloy IMI 834[J]. Bull in Material Science, 2004, 27(4): 347-354.
- [13] Zhang S Z, Zhou B, Liu N, *et al.* Effects of microstructure and rare-earth constituent on the oxidation behavior of Ti-5.6Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.7Nd titanium alloy [J]. Oxidation of Metals, 2014, 81(3/4): 373-382.
- [14] Zhou Y, Wen S F, Song B, *et al.* A novel titanium alloy manufactured by selective laser melting: Microstructure, high temperature oxidation resistance [J]. Materials & Design, 2016, 89: 1199-1204.
- [15] Wang H M, Zhang S Q, Wang X M. Progress and challenges of laser direct manufacturing of large titanium structural components[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(12): 3204-3209.
- 王华明, 张述泉, 王向明. 大型钛合金结构件激光直接制造的进展与挑战[J]. 中国激光, 2009, 36(12): 3204-3209.
- [16] Qin L Y, Pang S, Yang G, *et al.* Microstructure and mechanical property analysis of ZL114A aluminum alloy repaired by laser deposition[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(12): 1202009.
- 钦兰云, 庞爽, 杨光, 等. 激光沉积修复 ZL114A 铝合金组织和力学性能分析[J]. 中国激光, 2016, 43(12): 1202009.
- [17] Wang H M, Zhang L Y, Li A, *et al.* Progress on rapid solidification laser processing for advanced materials and components[J]. World Science-Technology Research & Development, 2004, 26(3): 27-31.
- 王华明, 张凌云, 李安, 等. 先进材料与高性能零件快速凝固激光加工研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2004, 26(3): 27-31.
- [18] Liu C M, Tian X J, Tang H B, *et al.* Microstructural characterization of laser melting deposited Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe near β titanium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 572: 17-24.
- [19] Zhu Y Y, Liu D, Tian X J, *et al.* Characterization of microstructure and mechanical properties of laser melting deposited Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si titanium alloy [J]. Materials & Design, 2014, 56: 445-453.
- [20] Wang T, Zhu Y Y, Zhang S Q, *et al.* Grain morphology evolution behavior of titanium alloy components during laser melting deposition additive manufacturing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 632: 505-513.
- [21] Du H L, Datta P K, Lewis D B, *et al.* Air oxidation behaviour of Ti6Al4V alloy between 650 and 850 °C [J]. Corrosion Science, 1994, 36(4): 631-42.
- [22] Luthra K L. Stability of protective oxide films on Ti-base alloys[J]. Oxidation of Metals, 1991, 36(5): 475-90.
- [23] Liu Z, Welsch G. Communication: Literature survey on diffusivities of oxygen, aluminum, and vanadium in alpha titanium, beta titanium, and in rutile [J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22(4): 946-948.