

钛铝合金高温腐蚀防护研究进展

叶鑫宇, 伍廉奎, 曹发和

(中山大学 材料学院, 广东 深圳 518107)

摘要: 钛铝合金因其低密度、高强度以及优异的抗蠕变性能等特点, 被视为航空航天及其他高温应用领域极具潜力的材料。然而, 在750℃以上环境中抗氧化性能不足限制了其广泛应用。本文综述了钛铝合金的分类、发展历程以及高温氧化行为, 包括氧化膜的形成机制和结构演变, 重点讨论了21世纪以来钛铝合金的制备技术、整体合金化、增强相技术和表面改性技术在提高合金抗高温氧化性能方面的研究进展, 以及理论计算在研究合金氧化机制过程中的应用, 并对该领域的发展趋势进行展望。

关键词: 钛铝合金; 高温氧化; 合金化; 表面改性; 理论计算

中图法分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)03-0803-15

1 引言

随着服役环境的日益严峻和复杂化, 航空发动机的发展正遭遇前所未有的技术挑战。在这一背景下, 研发新型轻质高温结构材料以实现航空发动机轻量化, 并同步增强其推重比的需求日益迫切, 已成为当前航空发动机领域的研究重点^[1-4]。钛铝基金属间化合物(TiAl合金)因其低密度、高比强度以及出色的高温抗蠕变能力等特点而受到广泛关注, 在600~1000℃的温度区间内极具竞争力。TiAl合金的出现弥补了钛合金和镍基高温合金在该温度范围内抗氧化性不足和密度高的缺点, 是一种新型高温结构材料^[5-6]。然而其室温强度低以及在750℃以上高温环境中抗氧化能力不足是限制其应用的主要原因^[7]。

TiAl合金的发展经历了4个阶段, 每一阶段均紧密关联于其塑性、韧性、可加工性等性能的提升: (1)初始探索阶段, 20世纪50年代, 美国科学家率先涉足二元TiAl合金领域, 揭示了其卓越的抗氧化性能和高温力学性能潜力。然而, 由于其存在室温下塑性差(<1%)及断裂韧性不足的问题, 因此研究遭遇了瓶颈, 进展陷于停滞^[8]。(2)第I代TiAl合金, 1975~1985年, 美国P&W实验室从近百种成分变体中筛选出Ti-48Al-1V-0.3C(原子比), 这一合金以其出色的综合性能脱颖而出, 标志着第1代TiAl合金的诞生, 其室温塑性提升至2%, 为后续发展奠定基础^[9]。(3)第II代TiAl合金, 以合金化为策略, 通过引入多种元素(如Cr和Nb)并采用固溶强化等手段, 显著增强了TiAl合金的力学性能。代表合金为美国GE公司

研发的Ti-48Al-2Cr-2Nb合金, 该合金不仅室温塑性、强度及抗氧化性超越第I代, 更实现了在CF6-80C发动机低压涡轮叶片上的实际应用, 展现了其工程价值^[5]。(4)第III代TiAl合金, 进一步添加元素生成新的相优化组织结构, Kim等^[10]报告在合金组织结构为全片层组织、 α_2/γ 相比比例为0.05~0.3、晶粒尺寸40~300 μm 、片层间距1~1.5 μm 时TiAl合金力学性能最优。元素添加对性能的影响如表1所示^[11]。不同阶段TiAl合金代表材料及部分性能如表2所示^[12-18]。

根据合金组织结构划分, TiAl合金已形成3类体系: (1) γ -TiAl合金, 相组成主要为 α_2 (Ti₃Al)和 γ 相; (2)高Nb- γ -TiAl合金, 相组成主要为 α_2 、 γ 和少量B2(Ti₂AlX, X为相稳定元素)相; (3) β - γ -TiAl合金, 相组成主要为 α_2 、 γ 和B2相。其典型的组织结构包括: (1)全片层组织, 由 γ/α_2 片层团组成, 晶粒较大、室温强度低, 塑性差(~1%)但抗蠕变性能和断裂韧性较好(断裂韧度 $K_{IC}=20\sim30\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 高温力学性能较好。然而由于其在片层晶界和板条相界等位置存在较多的原子扩散通道, 大量的氧可进入基体并发生氧化反应, 同时其粗大的晶粒难以形成致密的氧化膜, 因此全片层组织的抗高温氧化性能较弱^[7,19]。(2)近片层组织, 由 γ/α_2 片层团和间隙的等轴 γ 晶粒组成, 这种组织强度最高(屈服强度YS=510 MPa, 极限抗拉强度UTS=700 MPa)而其他性能较为一般, 综合力学性能较为平衡。相对全片层组织, 近片层组织的晶粒尺寸较小, 形成的氧化膜尺寸更为致密, 同时由于 γ 相和 α_2 相尺寸的差异会形成不同结构的氧化膜, 减少元素扩散通道, 因

收稿日期: 2024-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(52271084, 51971205); 广东省基础与应用基础研究基金(2021B1515020056)

作者简介: 叶鑫宇, 男, 1999年生, 博士生, 中山大学材料学院, 广东 深圳 518107, E-mail: yexy85@mail2.sysu.edu.cn

表1 添加不同元素的 TiAl 合金力学性能

Table 1 Mechanical properties of TiAl alloys with addition of different elements^[11]

Alloying element	Effect
V, Mn, Cr, Mo, B, Re, Sn, Ni, Si	Improve the plasticity
Si, Er, Nb, W, TA, C, N, O	Improve the creep resistance
Nb, Mo, W, B, C, N	Improve the strength
Cr, C, N	Improve the fracture toughness
W, Si, Nb	Improve the organizational stability
W, C, N	Improve the microhardness
Si, B, C, N, Ni, Fe, P	Improve the casting performance

此近片层组织相对全片层组织抗氧化性能较好^[20-21]。

(3) 近 γ 组织, 由 γ 等轴晶及分布在 γ 晶粒间的 α_2 相颗粒混合组成, 断裂韧性和高温性能较低, 综合性能较差。近 γ 组织存在较多的细小 γ 晶粒, 组织结构中原子扩散通道

较少, 抗氧化性能较强^[22]。(4) 双态组织, 由 γ/α_2 片层团和 γ 等轴晶组成, 这种组织对应合金具有较高的拉伸塑性 (2%~4%) 中等的室温力学性能 (YS=420~460 MPa, UTS=550~660 MPa), 但合金的断裂韧性低 ($K_{IC}=10\sim16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)、高温性能差, 抗氧化方面, 双态组织与近 γ 组织的组织结构较为类似, 但其组织结构更为均匀, 整体抗氧化性能最佳^[21,23]。不同组织结构如图 1 所示^[24-25]。现有的 TiAl 合金已能初步满足应用对强度、韧性等力学性能需求, 但其在抗高温氧化性能方面, 尤其是在 750 °C 及以上环境中的抗氧化性能不足, 限制了其应用。

TiAl 合金的高温氧化过程可大致分为以下 3 个阶段^[26-27], 第 1 阶段: 在氧化初期, 由于 Al_2O_3 和 TiO_2 的形成自由能和平衡氧分压相近, 因此 Al_2O_3 和 TiO_2 几乎同时生成。这意味着在氧化膜形成的早期阶段, 合金表面会同时形成 Al_2O_3 和 TiO_2 的氧化层。第 2 阶段: 随着氧化的进行, 由于 TiO_2 具有更低的生长活化能, 其生长速率远高于 Al_2O_3 。因此, 氧化膜的外层主要由 TiO_2 构成, 而内

表2 TiAl 合金发展历程

Table 2 Development of TiAl alloys

Development	Component	Ductility/%	Yield strength	High temperature oxidation resistance
The first generation	Ti-48Al-1V-0.3C	2.0 ^[12]	815 °C, 282 MPa ^[13]	-
The second generation	4822 (Ti-48Al-2Cr-2Nb)	2.0 ^[14]	760 °C, 300 MPa ^[14]	700 °C, 100 h, 0.21 mg/cm ² ^[15]
The third generation	TNM (Ti-(43-44)Al-4Nb-1Mo-0.1B)	0.5 ^[16]	800 °C, 400 MPa ^[16]	700 °C, 100 h, 0.94 mg/cm ² ^[17]
	45XD (Ti-45Al-2Mn-2Nb-0.8TiB ₂)	1.3 ^[14]	700 °C, 480 MPa ^[18]	700 °C, 100 h, 0.13 mg/cm ² ^[15]

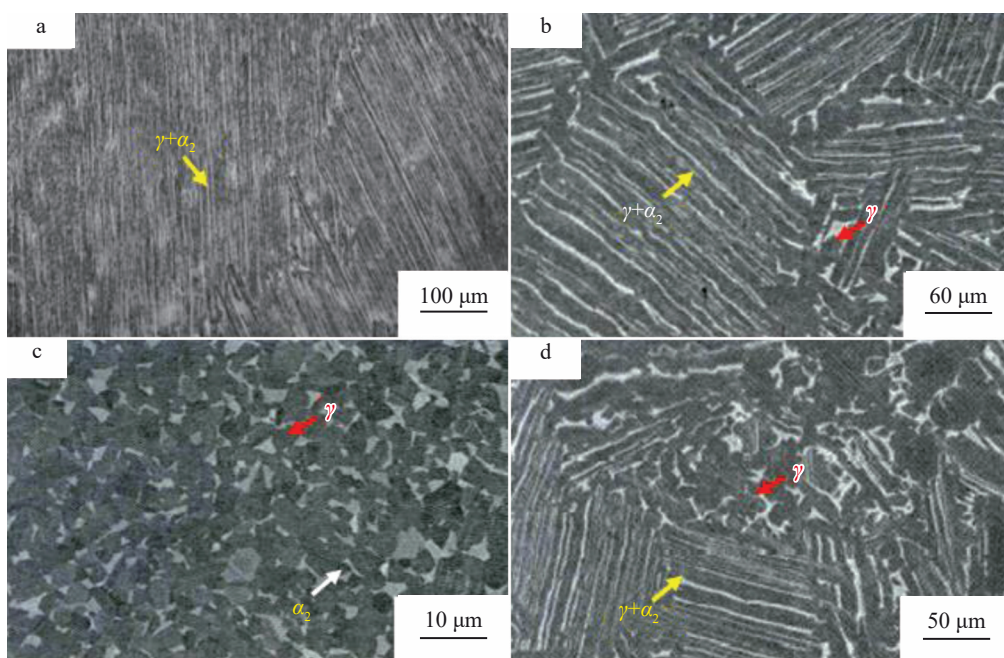


图1 TiAl 合金的显微组织

Fig.1 Microstructures of TiAl alloy: (a) full lamellar structure, (b) near lamellar structure, (c) near- γ structure, and (d) duplex structure^[24-25]

层则是 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合层。该混合层具有多孔结构,且与基体的结合力较差,容易开裂和剥落。这可能是由于 TiO_2 和 Al_2O_3 之间的热膨胀系数和晶体结构差异所导致的。在这一阶段中,还可能受到“氮效应”的影响,即在氧化膜的内侧产生 TiN 和 Ti_2AlN ,这些产物会阻止连续 Al_2O_3 氧化膜的生成。同时,氧化膜下方会形成由 Z 相 ($\text{Ti}_5\text{Al}_3\text{O}_2$) 和 α - Ti_3Al 间隙固溶体组成的贫铝层。第3阶段:随着氧化的进一步进行,外层 TiO_2 逐渐增厚。内层则由于 Al_2O_3 不断溶解和脱溶析出,形成层片状膜结构。这些析出的 Al_2O_3 以不连续的岛状或颗粒形式存在,无法起到有效的扩散阻挡层作用。同时,氧在基体中的溶解提高了基体的硬度,从而增强其脆性。这可能导致材料在高温下的力学性能和抗氧化性能下降^[28]。

2 TiAl 合金的制备工艺

随着科技的进步,TiAl 合金的制备工艺在不断发展,对其抗高温氧化性能有着显著的影响。目前 TiAl 合金通常采用熔炼(如真空电弧熔炼、感应熔炼等)结合铸造/锻造的方法^[29-30]以及粉末冶金技术(如放电等离子烧结、无压烧结等)制备^[31-32]。Lin 等^[33]采用真空电弧熔炼和铸造法制备了 Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr-0.2Zr 合金,该合金在 900 °C 下氧化 100 h 后表面的氧化物主要为 TiO_2 和 Al_2O_3 ,氧化增重为 0.9 mg/cm^2 。Lu 等^[31]采用放电等离子烧结技术制备了 Ti-47.5Al-2.0V-1.0Cr 和 Ti-45Al-8.5Nb-0.2B-0.2W-0.1Y 合金,并研究了它们在 1000 °C 空气中的高温氧化行为。结果表明,Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr 合金的氧化层外层由 TiO_2 ,内层由 Al_2O_3 + TiO_2 组成,而 Ti-45Al-

8.5Nb-0.2B-0.2W-0.1Y 的氧化层外层由 TiO_2 ,内层由 TiO_2 和少量 TiN 组成,此外,在氧化层与基体界面处发现了 Nb 富集。2 种合金的氧化增重分别为 51.06 和 2.27 mg/cm^2 ,Nb 的添加促进了氧化层中 TiN 的形成以及在氧化层与基体之间的富 Nb 扩散层的形成,有效地阻碍了 Ti 和 O 的扩散。

增材制造是一种新兴的 TiAl 合金制备技术,采用材料逐渐累加的方法制造实体零件,可避免 TiAl 合金在加工过程中出现的室温塑性低、高温变形能力差等问题,提高成品率和材料利用率,其独特的组织结构也有利于改善 TiAl 合金的抗高温氧化性能。Narayana 等^[34]通过电子束熔炼技术(electron beam melting, EBM)成功制备了 TNM-B1 合金,该合金为均匀的细晶组织和纳米尺度的片层结构,平均片层厚度为 20~40 nm(如图 2 所示)。该合金在 800 °C 恒温氧化 100 h 后,其增重为 0.7 mg/cm^2 ,展现出优异的抗高温氧化性能。这一结果归因于 TNM-B1 合金中晶粒的细化,这种细化不仅有利于形成细小致密的保护膜,从而增强合金的抗氧化能力,而且有利于合金在氧化过程中应力释放,并促进微钉扎的形成,进一步增强合金的结构稳定性。Liang 等^[35]采用电子束选区熔炼技术(electron beam selective melting, SEBM)制备了 Ti-45Al-8Nb 合金,并借助热处理对合金的组织结构进行调控,进而深入研究组织结构对合金抗高温氧化性能的影响。实验结果表明,未经热处理的 SEBM 制备的 Ti-45Al-8Nb 合金展现出近 γ 组织的特征,在温度 850 和 900 °C 的条件下,经过 100 h 的循环氧化后合金的增重分

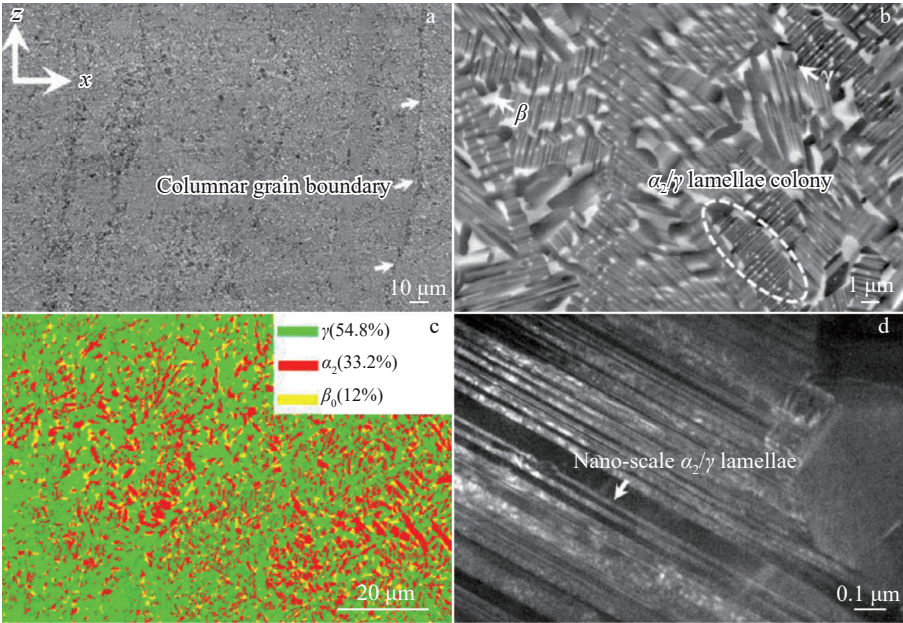


图2 EBM 制备 TNM-B1 合金的显微组织

Fig.2 Microstructures of EBM processed TNM-B1 alloy: (a) lower magnification, (b) high magnification, (c) EBSD image, and (d) TEM bright-field image^[34]

别为 0.72 和 3.20 mg/cm²。热处理后合金的组织结构转变为双态组织,且孪晶界的数量显著增加,取代了原本随机分布的大角度晶界。这种组织结构的变化显著减少了氧向内扩散的通道,进而提升了合金的抗高温氧化性能。热处理后的合金在相同的氧化条件下,氧化增重分别降低至 0.57 和 2.35 mg/cm²。Xiao 等^[36]采用选区激光熔化技术(selective laser melting, SLM)制备了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金,并研究了其在 800 和 850 °C 下外加应力对合金蠕变行为和氧化行为的影响。研究表明,外加应力可抑制 TiO₂ 的生长,降低合金的氧化速率,但随着蠕变过程中合金基体发生颈缩,导致氧化膜中逐渐形成裂纹,这些裂纹不仅破坏氧化膜的完整性,还可能成为氧向内扩散的通道,进而对合金的抗高温氧化性能产生不利影响。Swadźba 等^[37]对比了 EBM 和铸造 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的组织结构以及抗高温氧化性能。在组织结构上,发现 EBM 制备的合金呈现出片层与双态的混合组织,而铸造合金则完全为片层组织。研究表明,在氧化温度较低(760 °C)时,这些组织结构上对合金的高温氧化行为影响较小;但当温度升到 815 °C 及更高时,相较于等轴结构,片层结构更容易促进 TiO₂ 的生长。Gurugubelli 等^[38]采用激光直接能量沉积技术(laser directed energy deposition, LDED)制备了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金,该合金在 850 和 950 °C 下的氧化速率常数分别为 0.984 和 2.09 mg²/(cm⁴·h),抗氧化性能比常规加工的 TiAl 合金差。

不同方法制备的 TiAl 合金在抗高温氧化性能方面展现出显著的差异性,这种差异主要体现在组织结构上。如前文所述,近 γ 组织或双态组织的抗氧化性能较好,相比之下,全片层组织在此方面表现欠佳。此外,晶粒尺寸作为关键因素之一,对 TiAl 合金的抗氧化能力有较大的影响。当晶粒尺寸得到细化时,合金表面形成的氧化膜会更为致密,这有效地减少了氧化过程中元素的扩散通道,从而提高合金的抗氧化能力。因此,可采用诸如热处理和热轧等后处理工艺,以精准调控合金的组织结构,包括促进有利组织的形成(如近 γ 组织和双态组织)以及细化晶粒尺寸,进而提高 TiAl 合金的抗高温氧化性能。

3 TiAl 合金整体合金化技术

在增强 TiAl 合金抗高温氧化能力方面,学者们通常采用整体合金化和表面改性 2 种方法。整体合金化是通过向 TiAl 合金中添加一种或多种合金元素,来调整其化学成分和内部组织结构,从而实现对合金性能的优化。迄今为止,已有文献报道添加 Nb^[39-44]、Si^[39,40,45]、Y^[41,45]、V^[42]、Cr^[46]、Sn^[47-48]、B^[45,49]、Ta^[50-51]、W^[45,52]、Co^[53]、Gd^[54]、C^[45] 和 Mo^[44] 等元素以及 La 和 Er^[55] 等稀土元素在提升 TiAl 合金抗高温氧化性能方面发挥积极作用。其中,由

于 Nb 的价态(+5)高于 Ti 的价态(+4),可使 TiO₂ 晶格中负责氧扩散的空位浓度降低,降低 TiO₂ 的缺陷浓度,抑制了 TiO₂ 的生长,并促进 Al₂O₃ 的生长,从而提高 TiAl 合金的抗高温氧化性能^[39,41]。此外, Ta 和 W 的价态分别为 +5 价和 +6 价,也被证明对 TiO₂ 的生长有较好的抑制作用^[50,52]。相对而言,其他添加元素虽然也能与 TiO₂ 形成固溶体,但效果并不显著。这些添加元素通常通过生成新的相以及抑制氧化膜的开裂来提高材料的抗氧化性能。例如, Si 和 Sn 的添加会导致组织中形成 Ti₅Si₃ 和 Ti₃Sn 保护层来减少向内的氧扩散,从而提高 TiAl 合金的抗高温氧化性能^[40,47]。Mo 的添加可以通过促进靠近基体的内层形成 Al₂O₃ 和 Ti₂AlMo 来抑制内氧化,通常与其他合金元素复合添加^[44]。Co 和 Gd 的添加导致晶界处形成富 Co 相和富 Gd 相,阻碍氧的内扩散和 Ti、Al 的外扩散,从而抑制氧化膜的生长^[53]。Cr、B、Y、C 的添加可 TiAl 合金的晶粒尺寸减小,并使其由全片层组织转变为近片层组织,细小的片层组织有利于降低氧化过程中的热应力,从而延缓氧化膜的开裂,同时,生成的氧化钉提高了氧化膜与基体之间的结合强度以及氧化膜的抗剥落性^[45-46]。添加低含量的 La 和 Er(如 0.1at%)可以降低氧的扩散速率。然而,与 Ti(+4)相比,由于这些元素的价态(+3)较低,添加较高含量的 La 和 Er(如 0.2at%)会导致阴离子扩散增加,降低 TiAl 合金的抗高温氧化性能^[55]。

4 TiAl 合金增强相技术

除了元素的添加,增强相的引入同样是提升 TiAl 合金性能的关键手段,常被用于改善其力学性能,如 TiB、Al₂O₃、TiC、SiC 等^[56]。Guo 等^[57]研究了纳米 Y₂O₃ 对 Ti-48Al-2Cr-2Nb 和 Ti-48Al-6Nb 组织结构和拉伸性能的影响。结果表明,随着纳米 Y₂O₃ 的加入, Ti-48Al-2Cr-2Nb 和 Ti-48Al-6Nb 合金的 γ 相含量增加,平均晶粒尺寸分别由 590 和 260 μm 减小到 275 和 170 μm 。由于细晶强化和第二相强化,2 种合金的抗拉强度和伸长率分别为 561 MPa、1.49% 和 611 MPa、0.79%。马腾飞等^[58]采用放电等离子烧结技术分别制备了微米级氧化石墨烯(GO)、SiC、BN 增强 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金,并对其组织结构、室温压缩性能和摩擦磨损性能进行研究。研究表明,添加 GO 能在 α_2 和 γ 界面析出微纳米级 Ti₂AlC,添加 SiC 则生成微米级 Ti₅Si₃ 及微纳米级 Ti₂AlC,而 BN 添加则在晶界处构建纳米级 TiB₂ 和 Ti₂AlN 的核壳结构,复合添加 GO 与 BN 则兼具析出 Ti₂AlC 与形成核壳结构的作用。4 种颗粒增强的 TiAl 基复合材料的室温压缩性能和摩擦磨损性能均得到有效提高,其中,复合添加 GO 和 BN 可获得优异的室温力学性能(屈服压应力和压应变分别为 1850 MPa 和 0.24,磨损率为 $(1.20 \pm 0.016) \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$)。除力学性能外,学者们也尝试通过在 TiAl 合金中添加增强相以改善

其抗高温氧化性能。Li等^[59]将 Al_2O_3 颗粒掺入TiAl基体中,发现 Al_2O_3 颗粒的添加能降低基体的热膨胀系数,同时形成局部的三维网状结构,能够容纳氧化膜,从而抑制氧化膜中微裂纹的扩展。Chen等^[60]在Ti-48Al-2Cr-2Nb合金中添加GO、SiC和BN陶瓷颗粒增强相,发现GO和SiC的添加提高了TiAl合金的抗高温氧化性能,而BN的添加却起到负面作用。这些增强相对TiAl合金氧化机制的影响主要归因于陶瓷颗粒的添加抑制了氧扩散和降低了氮化敏感性。Wang等^[61]研究了 Ti_2AlC 颗粒对Ti-48Al-2Cr-2Nb合金抗氧化性能的影响,报道了 Ti_2AlC 颗粒阻碍了氧的扩散,抑制了 α_2 - Ti_3Al 氧化物的生长,从而降低氧化速率和氧化膜厚度。此外, Ti_2AlC 颗粒的低氮化敏感性稳定了富Al氧化层,促进了致密 Al_2O_3 层的形成。类似的,TiC的添加也能起到相近的强化作用^[62]。

尽管TiAl合金已经过整体合金化或增强相处理,但在实际服役之前,仍需经过表面改性以进一步增强其抗高温氧化的能力。针对这一目的,通常采取表面合金化和防护涂层2种处理方法,能够有效提升TiAl合金在高温环境下的稳定性和耐久性。

5 TiAl合金表面改性技术

5.1 表面合金化技术

表面合金化技术是采用物理或化学渗透方法在金属表面引入改性层,以改善合金的综合性能^[63]。目前应用在TiAl合金的表面合金化技术通常有离子注入、化学注入和阳极氧化等方法。Hornauer和Neve等^[64-65]在TiAl合金表面通过离子注入技术,分别引入了Cl离子和F离子,以探究卤素对合金抗高温氧化性能的影响。研究表明,合金中Al元素与卤族元素在氧化物/合金界面处优先发生反应,促进了稳定 Al_2O_3 层的形成与生长,这一现象被称为卤素效应。最近,本课题组提出一种在含F电解液中通过阳极氧化提高TiAl合金抗氧化性的新策略。如在离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BmimPF_6)中阳极氧化后,Ti-50Al表面形成了含氟化钛和氟化铝的氧化膜层,在高温环境中氟化钛发生升华,而氟化铝形成新的 Al_2O_3 保护层,这一新形成的 Al_2O_3 层与通过阳极氧化形成的 Al_2O_3 层发生协同作用,有效地限制了Al的双向扩散,在1000℃环境中恒温氧化100h后氧化层无明显裂纹以及剥落,具有优异的抗高温氧化性能,氧化增重仅为 0.54 mg/cm^2 ^[66-68]。而在含 NH_4F 的乙二醇溶液中进行阳极氧化处理后,阳极氧化膜中存在一些小孔和微裂纹,但是其能在1000℃的氧化过程中自我修复,形成由 Al_2O_3 层和贫Al层组成的双层结构的氧化膜,氧化100h后Ti-50Al合金的氧化增重为 0.81 mg/cm^2 。优异的抗高温氧化性能归因于生成的 Al_2O_3 氧化膜和卤素效应。然而对比在含其他卤素离子电解液进行阳极氧

化的TiAl合金,发现只有F离子可以提高抗高温氧化性能,其他卤素离子如Br离子和Cl离子对提高抗高温氧化性能影响较小^[69-71]。进一步的,还通过喷砂研究了表面粗糙度对TiAl合金在含 NH_4F 的乙二醇溶液中进行阳极氧化的影响,发现表面的粗糙结构在阳极氧化后仍然存在,并且粗糙结构有利于提高合金的抗高温氧化性能。这是由于喷砂产生晶粒细小的变形层,促进 α - Al_2O_3 的形核。在阳极氧化以及1000℃高温氧化100h后,高表面粗糙度的TiAl的氧化速率明显低于光滑表面的TiAl合金,其氧化增重为 0.74 mg/cm^2 ^[72]。

除此之外,也有其它方法被用于改善TiAl合金的抗高温氧化性能。Wei等^[73]采用双辉等离子表面冶金技术在TiAl合金表面制备了Ta改性层,与整体合金化中Ta的作用类似,Ta元素促进了 Al_2O_3 以及 Ta_2O_5 的形成,阻止了氧的内扩散,有助于提高抗高温氧化性能。Sun等^[74]对Ti-47Al-2Nb-2Cr-0.2Si进行氮化处理,但由于生成氮化物的高温热稳定性较差,合金的氧化速率提高。Brou等^[75-76]在Ti-54Al进行磷酸化处理,反应生成的 TiP_2O_7 有效提高了合金的抗高温氧化性能。Pilone等^[77]在此基础上进一步研究,认为P离子也通过掺杂效应减少氧空位并阻碍离子在整个氧化膜中的扩散,从而改善合金的抗高温氧化性能。

目前,针对TiAl合金表面改性以提高其抗高温氧化性能的研究主要聚焦于卤素效应的应用。通过引入卤素元素,与TiAl合金生成卤化物,并利用其独特的物化性质(如氟化钛的低沸点),在合金表面形成具有保护性的 Al_2O_3 保护层,从而显著提升合金在高温环境下的抗氧化能力。其中,注入法具有高度的工艺灵活性,可以精确控制注入元素的种类、浓度和分布,不仅适用于TiAl合金,还可以应用于其他多种金属和合金的表面改性,但是其工艺相对比较复杂,成本相对较高,并且高能离子可能会对基体材料造成一定的损伤,如晶格畸变、空位和间隙原子等。阳极氧化法在保证提高TiAl合金抗高温氧化性能的基础上,对设备精度的要求较低,更易于工业化大规模生产。相对卤素效应的研究而言,其它表面改性技术在提高TiAl合金抗高温氧化性能方面研究较少,但仍是改善TiAl合金抗高温氧化性能的重要手段。其中,双辉等离子冶金技术与离子注入技术的作用相近,在未来的研究中,可以拓展在TiAl合金中的材料体系,并与离子注入技术进行对比,分析其差异性。氮化处理在提高TiAl合金力学性能方面有着重要的研究前景,但由于氮化物的高温热稳定性较差,可能不利于抗高温氧化性能的提升,如何避免或者改善这一点将是未来的研究方向之一。磷酸化处理技术属于溶液浸泡技术,其工艺相对简单,成本也较低,是提高TiAl合金抗高温氧化性能有效的方法,但是其对溶液的成分、浓度、处理温度和时间

等参数都需要精确控制,在前期研究中需要进行大量研究以确定合适的工艺参数。

5.2 防护涂层技术

防护涂层技术可以在不改变合金本体力学性能的前提下显著提升其抗高温氧化性能,因此受到广泛关注。这种方法通过在合金表面形成一层或多层保护性的涂层,能有效地隔离合金与高温氧化环境的直接接触,减少氧化反应的发生,从而显著提高合金在高温环境下的耐久性和稳定性^[78-79]。高温防护涂层技术的核心在于构筑一层致密且连续的氧化膜,作为有效的隔绝屏障,用以防止氧气向基体材料的深层渗透,进而显著提升材料的抗高温氧化性能。经过长期的理论及实验研究,学者们从金属及其氧化物的熔点、体积比(PBR)、晶体结构、自扩散系数等多个方面综合分析,确认通过形成以 α - Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 SiO_2 为主的致密氧化膜可有效地降低氧在氧化膜中的扩散系数,增强涂层的防护性能^[80-82]。目前常见的防护涂层有金属涂层、陶瓷涂层、玻璃涂层、复合涂层以及包含中间层的多层涂层。

5.2.1 金属涂层

金属涂层由于其与基体化学成分相近,通常与基体有较高的结合强度,并且通过调控涂层的成分可以有效地改善其抗高温氧化性能,从而对基体进行保护,是应用最为广泛的抗高温氧化涂层^[83-84]。Xiang^[85]、Li^[86]、Varlese^[87]和 Pilone 等^[88]分别采用包埋法、氩离子束辅助沉积、电弧物理气相沉积和热浸法制备了 TiAl_3 涂层,在氧化过程中表面形成连续、稳定、附着力好的 Al_2O_3 膜,对合金基体起着良好的保护作用。Han 等^[89]采用真空等离

子喷涂技术在 Ti-45Al-8Nb 表面制备了 TiAlCrY 涂层,其在 1100 和 1200 °C 的氧化速率常数分别为 1.02×10^{-13} 和 $1.15 \times 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$,与用于镍基高温合金的 MCrAlY 类涂层相当。Swadźba 等^[90]利用闭式空心阴极物理气相沉积技术在 Ti-48Al-2Cr-2Nb 表面制备了 TiAlCrYSi 涂层,并在 850 °C 环境中等温氧化 288 h。研究结果表明,其质量增长为 $0.35 \text{ mg}/\text{cm}^2$,比基体低约 5 倍($1.84 \text{ mg}/\text{cm}^2$)。通过对氧化后的组织结构表征发现,其氧化层由纳米氧化钛层、等轴状 $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ 和柱状 Al_2O_3 组成(如图 3 所示), Y_2O_3 则偏聚到 Al_2O_3 的晶界上,多层氧化膜为合金基体的高温氧化提供卓越的保护。含 Si 的金属涂层通常有较好的抗高温氧化性能。Zhang 等^[91-92]采用电弧离子镀技术在 Ti-48Al-2Cr-2Nb 表面制备了 TiAlSiN 涂层, Si 促进了 Al 的选择性氧化,并在氧化膜中形成了连续的 Al_2O_3 顶层,此外薄膜/基体界面处形成的 Ti_5Si_3 扩散阻挡层抑制了涂层与基体之间的互扩散,尤其是氮在合金中的向内扩散,能有助于涂层保持长期抗氧化性能。

高熵合金涂层是一种新型的金属涂层,其存在的高熵效应、扩散效应、晶格畸变效应和鸡尾酒效应使它有望成为抗高温氧化涂层的理想材料^[93-94]。Sun 等^[95]利用双辉等离子表面冶金技术在 Ti-46.5Al-1Cr-0.6V 表面制备了 NiCoCrAl 高熵合金涂层,在 900 °C 恒温氧化 150 h 后发现, NiCoCrAl 涂层试样在氧化 100 h 的增重为 $1.42 \text{ mg}/\text{cm}^2$,显著低于基体($13.46 \text{ mg}/\text{cm}^2$),表明涂层对基体具有良好的保护作用,而产生的 TiO_2 和 NiCr_2O_4 的非保护性氧化膜在长时间氧化后(>100 h)会导致涂层失效。此外, $\text{CoCrFeNiAl}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$ ^[96]、 AlCoCrCuFeNi ^[97]和 $\text{CoCrFeNiMo}_{0.2}$ ^[98]

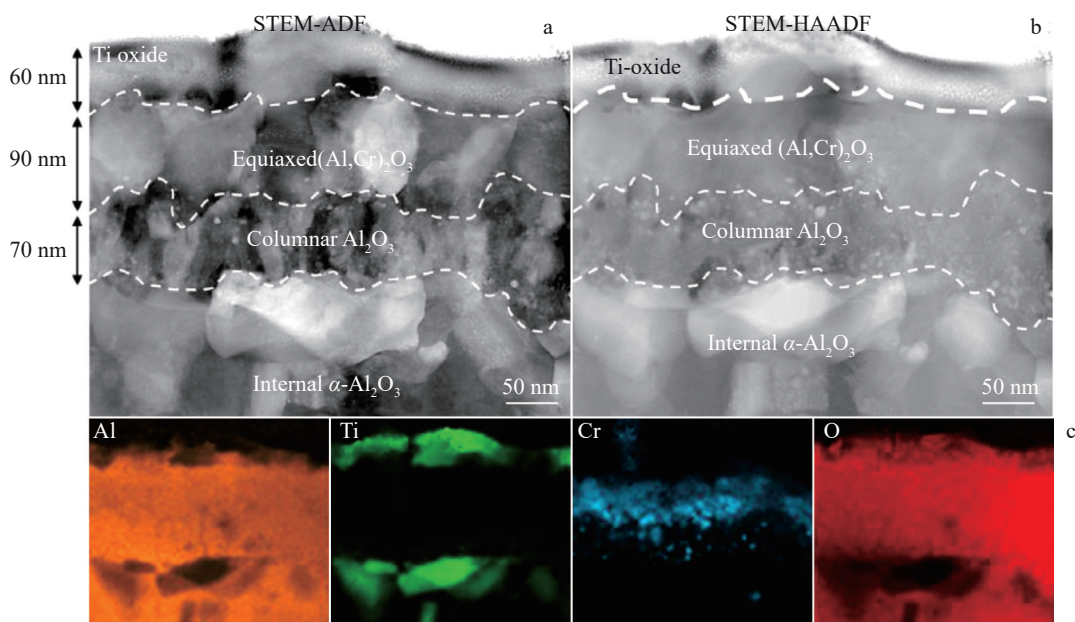


图3 TiAlCrYSi涂层在 850 °C 下氧化 288 h 形成的外氧化层截面 STEM-ADF 和 STEM-HAADF 图像以及 EDS 元素面分布

Fig.3 Cross-sectional STEM-ADF image (a), STEM-HAADF image (b), and EDS element mappings (c) of the outer oxide scale formed on the TiAlCrYSi coating oxidized at 850 °C for 288 h^[90]

等高熵合金也被证明有较好的抗高温氧化性能。然而目前关于高熵合金抗高温氧化性能的研究较为初步,大多从其鸡尾酒效应所产生的多层氧化膜来解释其优异的抗氧化性能,缺少关于高熵效应、扩散效应和晶格畸变效应等角度进行深入分析。

5.2.2 玻璃涂层

玻璃涂层具有良好的润湿性、氧阻挡效果以及相对较低的成本,可有效地防止氧气对基体的侵蚀^[99-100]。Teng等^[101]采用溶胶凝胶法在Ti-48Al表面制备了SiO₂涂层,处理后在TiAl基金属上形成由外向内依次为SiO₂、Al₂O₃和Ti₅Si₃的复合涂层,在900℃循环氧化336h的增重为0.81 mg/cm²。本课题组采用电沉积技术在Ti-50Al^[102]和Ti-45Al-8.5Nb^[103]表面制备了SiO₂涂层,在高温氧化过程中,电沉积的SiO₂膜将被烧结并与γ-TiAl反应生成玻璃状保护性氧化层,在Ti-50Al的氧化过程中,由外到内分别为SiO₂、α-Al₂O₃、Ti₅Si₃、Ti₃Al和Ti₅Al₃O₂(如图4所示),从而阻止空气中的氧气向膜/合金界面扩散,在900℃恒温氧化100h后,涂层没有发生剥落且增重仅为0.16 mg/cm²,而裸露的基体几乎完全氧化,增重为30.64 mg·cm⁻²;在Ti-45Al-8.5Nb的氧化过程中,形成了由SiO₂、(Ti,Nb)O₂、Ti₅Si₃+Al₂O₃组成的3层氧化层,在900℃恒温氧化100h后增重为0.42 mg·cm⁻²,在该研究中,本课题组分析了SiO₂涂层厚度对抗氧化性能

的影响,发现在当SiO₂涂层厚度低于5 μm时, SiO₂涂层的流动性可使涂层中的裂纹在等温氧化过程中自我修复,但当SiO₂涂层厚度超过5 μm时,涂层的自我修复变得困难,无法形成致密的SiO₂涂层,从而限制了其抗氧化的能力。此外,本课题组设计制备了SiOC涂层,其Si-O(C)-Si网络结构显著阻碍了氧的内扩散和Ti的外扩散,在800℃恒温氧化100h增重仅为0.06 mg/cm²,具有卓越的保护作用^[104-105]。类似的网状结构在Bik等^[106]通过溶胶凝胶法制备的SiAlOC涂层中也被发现。为改善SiO₂涂层在更高温度的抗氧化性能,在Ti-50Al表面先进行包埋渗铝处理,后采用电沉积技术制备SiO₂涂层,在1000℃恒温氧化100h后发现涂层呈现外层SiO₂+Al,内层Ti₅Si₃+Al₂O₃的双层氧化膜结构,能够有效阻止氧气的渗透,减少氧在基体中的溶解^[107]。

5.2.3 陶瓷涂层

陶瓷材料由于其良好的高温稳定性、化学稳定性、隔热性等优点,是抗高温氧化涂层常用的材料之一^[108-109]。Wang等^[110]采用阴极等离子体电解沉积技术在Ti-47.5Al-1.7V-1.1Cr合金表面制备了Al₂O₃涂层,结果表明,涂层由α-Al₂O₃、γ-Al₂O₃和微量的非晶态Al(OH)₃组成,在850和950℃循环氧化100h的氧化增重分别约为0.55和1.32 mg/cm²。Yang等^[111]采用真空电弧挥发技术在Ti-44Al-2Cr-2Nb表面制备了AlN涂层,并在900℃恒温

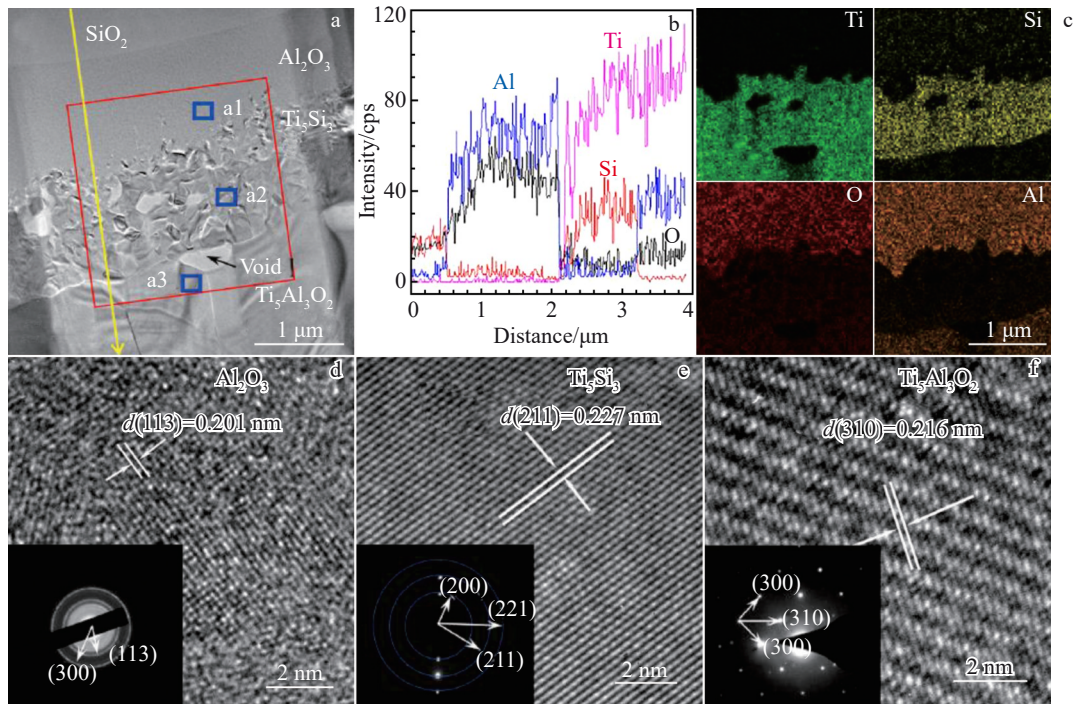


图4 电沉积SiO₂涂层在900℃氧化100h后涂层/基体界面的TEM照片;EDS元素线扫描和EDS元素面分布;图4a中Al₂O₃、Ti₅Si₃和Ti₅Al₃O₂的高分辨TEM照片和SAED图谱

Fig.4 TEM image (a), EDS element line scanning (b), and EDS element mappings (c) of the coating/substrate interface of electrodeposited SiO₂ coating after oxidation at 900 °C for 100 h; high-resolution TEM images and SAED patterns of the marked areas of a1, a2, and a3 of Al₂O₃ (d), Ti₅Si₃ (e), and Ti₅Al₃O₂ (f) in Fig.4a, respectively^[102-103]

氧化 100 h, 结果表明涂层在氧化 100 h 后外层形成不含 AlN 的 Al_2O_3 保护层, 内部分别为 $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Ti}_2\text{AlN}/\text{Ti}_3\text{Al}$ 层, 氧化增重为 0.33 mg/cm^2 。然而由于涂层与基体之间存在较大的性能差异, 陶瓷涂层难以直接与基体产生结合, 并且在服役过程中容易由于热膨胀系数不匹配等原因与基体产生较大的应力, 可能导致涂层开裂、剥落, 从而影响涂层的性能和使用寿命^[112]。因此陶瓷涂层通常与中间层一起, 作为多层涂层应用。

5.2.4 MAX 相涂层

MAX 相材料由于其独特的结构, 可兼具金属和陶瓷的性能, 作为高温应用的涂层材料越来越引起学者们的关注^[113-114]。Wang 等^[115]采用共溅射技术在 Ti-Al-V-Mo 表面制备了 5~6 μm 厚度的 Cr_2AlC -MAX 相涂层, 在 700 和 800 $^\circ\text{C}$ 的热暴露条件下, Cr_2AlC 涂层表面生成一层富含 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的氧化物层, 该层作为有效的扩散屏障, 有效阻止 O_2 的渗透。即便在氧化过程中涂层主要的 MAX 相被完全消耗, 但 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合层仍能抑制 O_2 的传输, 并且由于涂层的热膨胀系数 ($13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 与基体相近 ($14.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 涂层与基体之间的结合情况始终较好。然而, 由于沉积工艺限制, 部分区域 (如边缘、角落或孔洞附近) 的涂层厚度较正常区域薄, 导致这些区域的涂层迅速耗尽, 进而导致基体的内部氧化。尽管如此, Cr_2AlC 涂层在 700 $^\circ\text{C}$ 下为基体提供了长达 400 h 的稳定抗氧化保护, 而在 800 $^\circ\text{C}$ 下也保持了约 100 h 的优异性能。Mengis 等^[116]采用磁控溅射技术在 Ti-48Al-2Cr-2Nb 表面制备了 Cr_2AlC -MAX 相涂层, 涂层在 800 $^\circ\text{C}$ 环境中恒温氧化 300 h 仍保持完整性, 在涂层顶部并形成 $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ 的保护层, 内部未发现明显的氧化 (如图 5 所示), 具有优异的抗高温氧化性能, 其氧化增重为 0.69 mg/cm^2 , 同时由于 Cr_2AlC -MAX 相涂层优越的力学性能, 合金整体的力学性能也得到提升。相比而言, Ti_2AlC -MAX 相涂层虽然结构类似, 但是其在长期氧化后生成 TiO_2 和 Al_2O_3

混合层, 因此抗长期高温氧化性能不佳^[117]。

5.2.5 复合涂层

复合涂层技术通过在涂层中添加一种或多种组分, 不仅能增强涂层的稳定性和耐久性, 还能进一步抑制元素的扩散^[118-119]。本课题组对电沉积 SiO_2 涂层与基体界面处的应力进行分析后发现, 由于 SiO_2 涂层与 TiAl 基体的热膨胀系数差异过大, 电沉积 SiO_2 涂层在边缘处最外层裂劣化, 同时内部也会出现纵向开裂的趋势, 最终导致涂层失效^[120]。为了解决这些问题, 在 SiO_2 涂层中添加了 Ni 元素。Ni 的掺入强化了 SiO_2 涂层的结构, 承受了 SiO_2 涂层的应力变化, 并且氧化过程中形成的 NiO 阻碍了裂纹的产生, 使涂层更加稳定, 相比于纯 SiO_2 涂层, 在 900 $^\circ\text{C}$ 环境中氧化 100 h 后, 添加 5% Ni 含量的复合涂层的增重由 0.31 mg/cm^2 降低至 0.19 mg/cm^2 , 而添加 1% Ni 含量的复合涂层的增重则降低至 0.16 mg/cm^2 ^[121]。Kim 等^[122]采用电子束物理气相沉积技术在 TiAl-2.8Nb 表面制备了 Al+Y 复合涂层, 在氧化过程中该涂层形成内层 Al_2O_3 , 外层 Y_2O_3 和 Al_2O_3 混合的双层氧化膜, 具有较好的稳定性。Bauer 等^[123]采用磁控溅射技术在 TNB-V2 合金表面制备了 Al-18Si 复合涂层, 在 850 $^\circ\text{C}$ 环境中氧化 300 h 后发现, 涂层表面形成一层热生长的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层, 提供了优异的抗氧化性能, 而 Si 作为 Ti 的吸收剂, 可有效防止 TiO_2 的形成。此外, 形成的 Ti_3Si_3 相降低了 Al 向基体的扩散, 并防止涂层中 Al 的快速消耗。类似的结论也在其他 Al-Si、Y-Si 等复合涂层中报道^[124-127]。

5.2.6 含中间层涂层

中间层涂层首先在基体表面制备一层与其物化性能相近的中间层, 随后在该中间层上制备陶瓷层或其他涂层。这一设计不仅有效提升涂层与基体的结合力, 而且中间层能够减少氧化过程中元素的消耗, 从而增强长期的抗高温氧化性能^[128-129]。Tian 等^[130]分析了超音速火焰喷涂 NiCoCrAlY 中间层与 Ti-44Al-4Nb-1.5Mo-0.1B-0.1Y 基体在 950 $^\circ\text{C}$ 恒温氧化过程中的结构转变以及其裂纹形成机制。结果表明, 在氧化 100 h 前, 粘结层厚度呈线性下降, 随着氧化时间的增加, 粘结层的消耗速率减慢。通过逐层相组成分析发现, 互扩散区依次形成 3 层: NiAl 和 $\text{Al}(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{Ti}$ 层, $\text{AlNi}_2\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Mo})$ 和 Ti_3Al 层以及 Al_3NiTi_2 和 TiAl 层。 $\text{AlNi}_2\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Mo})$ 和 Ti_3Al 层表现出严重的硬化现象, 此外, TiN 相和 Y 元素富集在 β 相和 γ 相之间的相界处, 导致微裂纹的产生。Lin 等^[131]采用磁控溅射技术在 Ti-46.5Al-Cr-Nb-0.6V 表面制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Al-Y}$ 多层涂层, 其中 Al-Y 层为中间层。在 950 $^\circ\text{C}$ 氧化 100 h 后, 样品的质量增加率为 0.34%, 这一优异表现归因于 Al-Y 中间层能够有效补偿氧化过程中陶瓷层的元素消耗, 同时 Al_3Ti 扩散层则显著抑制了 Ti 元素的外扩散。Ostrovskaya 等^[132]利用磁控溅射技术分别在 Ti-47Al-2Cr-8Nb、

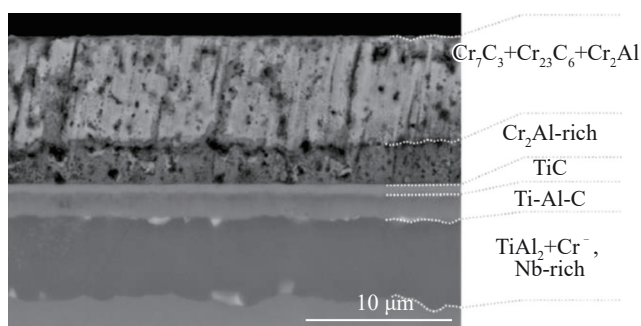


图5 Cr_2AlC -MAX 相涂层 Ti4822 合金在 800 $^\circ\text{C}$ 下氧化 300 h 后的 BSE 照片 (涂层顶部极薄的氧化层为 $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$)

Fig.5 BSE image of the Cr_2AlC -MAX phase coating on Ti4822 alloy after oxidation at 800 $^\circ\text{C}$ for 300 h (the extremely thin oxidation layer on top of the coatings are $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ layer)^[116]

Ti-43.5Al-4Nb-1Mo 和 Ti-48Al-2Nb-0.7Cr-0.3Si 表面制备了 TiAlN/TiAl 涂层,在最高 1000 °C 的循环氧化测试 200 次后发现,涂层对 Ti-47Al-2Cr-8Nb 和 Ti-43.5Al-4Nb-1Mo 合金有着较好的保护,而对于 Ti-48Al-2Nb-0.7Cr-0.3Si 的保护性较差,这是由于涂层和基体之间的扩散现象导致相组成结构的转变。Li 等^[133]采用磁控溅射技术在 Ti-45Al-2Nb-2Mn+0.8TiB₂ (体积分数,%) 合金表面制备了 NiCrAlY/Cr₂AlC 涂层,并在 900 °C 空气中循环氧化 1000 h。结果表明,Cr₂AlC 中间层以及 NiCrAlY 氧化过程中形成的 Cr₇C₃、 α -Cr 和 TiC 对 Ti 的扩散有明显的阻碍作用,抑制了涂层中 TiO₂ 的生成,因此,Al₂O₃ 氧化膜的稳定性和抗剥落性增强,氧化增重为 1.48 mg/cm²。Zhang 等^[134]采用大气等离子喷涂技术在 Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.02Y 表面制备了 Al₂O₃-13%TiO₂/NiCoCrAlY (质量分数) 涂层,在 800 和 900 °C 下进行 100 h 的氧化实验结果表明,该涂层可以有效地保护高 TiAl 合金免受氧化,其氧化增重分别为 0.75 和 0.90 mg/cm²。本课题组在 Ti-50Al 表面制备了由电沉积 SiO₂ 中间层和玻璃陶瓷 K₂O-3SiO₂ 涂层组成的多层涂层,并在 1000 °C 下进行 100 h 的氧化测试。结果表明,在高温氧化过程中,SiO₂ 中间层溶解到玻璃陶瓷涂层中,强化了涂层结构,促进致密涂层的形成,有效抑制了氧的向内扩散,并降低了涂层/基体界面处的氧分压,使得 Al 选择性氧化为 Al₂O₃。此外,SiO₂ 中间层不仅阻止了氧和 Al、Ti 的扩散,还增强了涂层与 TiAl 基体之间的粘附性,并防止涂层/基体界面处氮化物的形成,从而显著提高合金的抗氧化性能,涂层在氧化测试中未发生剥落,而且增重仅为 1.16 mg/cm²^[135]。本课题组还尝试在 Ti-45Al-8.5Nb 表面制备了 Zr/SiO₂ 多层涂层,发现 Zr 元素在氧化过程中氧化为 ZrO₂,填补了 SiO₂ 涂层在烧结时产生的裂纹和孔洞等缺陷,并为 SiO₂ 涂层与合金基体的热膨胀系数失配提供了缓冲,其在 900 °C 环境中氧化 100 h 后的氧化增重为 0.26 mg/cm²^[79]。

6 理论计算

6.1 热力学计算

热力学计算在 TiAl 合金高温氧化的研究中具有重要的研究价值,通过热力学计算,可以分析 TiAl 合金在高温环境下与氧气反应的热力学参数,如吉布斯自由能、焓变等,从而模拟氧化过程中可能形成的产物及其稳定性。Seifert 等^[136]计算了 Ti-Al-O 体系在 1173 K 的热力学三元相图(如图 6a 所示),hcp-Ti 和 α -Ti₃Al 相中氧的溶解度较大,而在 γ -TiAl 中溶解的氧较少。除了体心立方(bcc)Ti 外, α -Al₂O₃ 与其他所有相在此温度下均处于平衡状态。进一步的,作者考虑空气氧化过程中氮的扩散,计算了 Ti-Al-O-N 四元相图(如图 6b 所示),在 Ti/Al 原子比为 1 的条件下,使用 O 和 N 的化学势作为坐标轴,以此来解释实验过程中实验发现的氧化物和氮化物的生成。区域 1 表示 TiN+ α -Al₂O₃ 的平衡,区域 2 表示 Ti₂AlN+ α -Al₂O₃ 的平衡,区域 3 表示 γ -TiAl+Ti₂AlN 的平衡。此外,关于元素添加以生成不同相的热力学计算也有较多的研究^[47,137-138]。

6.2 氧化理论

目前大家公认的金属高温氧化理论是 Wagner^[139]在 1952 年提出的氧化理论,又被称为高温氧化膜抛物线生长理论。该理论在一系列假设的基础上,将金属的高温氧化视为一个电化学过程,从化学势和电势梯度出发进行严格的推导,指出金属氧化速率受控于离子(包括金属阳离子和氧阴离子)通过氧化膜迁移的速率。氧化膜的生长既要求电子的迁移,也要求阳离子或阴离子穿过膜的迁移,如图 7 所示^[140]。进一步的,Wagner 理论揭示了氧化膜厚度与氧化时间之间遵循抛物线型增长规律,氧化膜的厚度(x)与氧化时间(t)之间呈现出抛物线型关系,即 $x^2=kt$,其中 k 称为抛物线速度常数,它与氧化物种类、性质、氧化物中的点缺陷含量以及氧分压等因素之间存在定量关系。大量学者进行实验研究证明 Wagner 理

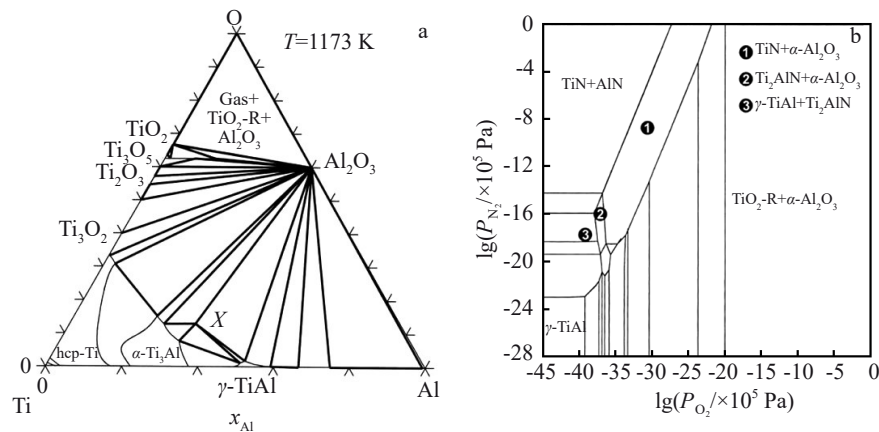


图6 1173 K 的 Ti-Al-O 相图以及 Ti-Al-O-N 相图
Fig.6 Phase diagrams of Ti-Al-O (a) and Ti-Al-O-N system (b) at 1173 K^[136]

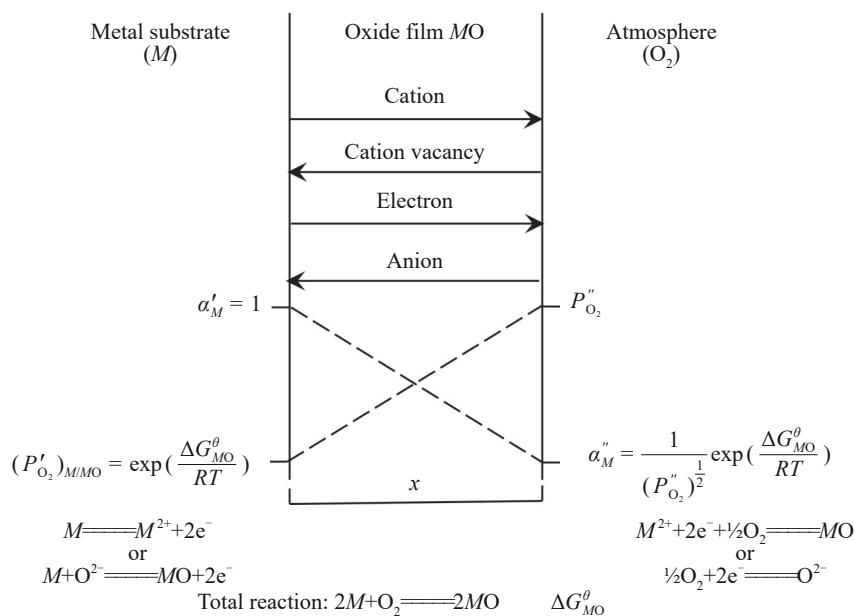


图7 Wagner模型形成氧化膜的示意图

Fig.7 Schematic diagram of the oxide film formed by the Wagner model^[140]

论的准确性,同时也拓宽该理论在不同材料中的应用^[81]。而后,Wagner在1959年提出了合金由内氧化向外氧化转变的理论,为合金氧化理论的发展奠定基础。后续研究在此基础上不断深化,提出更多关于合金氧化行为的解释和预测模型。Couet等^[141]提出一种耦合电流电荷补偿模型,基于氧化物中被氧化的合金元素对空间电荷的补偿,提供了一个框架来解释在Zr合金氧化中观察到的不同氧化动力学。Wang等^[142]对建立了氧化相场模型来预测Al-Ni-O多元合金在高温氧化过程中的氧化物生长动力学,重点关注内氧化(非保护性)及其向外氧化(保护性)的转变。迄今为止,TiAl合金相关的氧化模型研究较少。

6.3 第一性原理计算

第一性原理计算作为一种不依赖经验参数的定量分析方法,可以为材料的各种性能提供原子尺度的精确解析,对理解并优化TiAl合金起着推动作用^[143]。在本节中主要介绍第一性原理中的密度泛函理论(DFT)在合金氧化过程中的应用。DFT在金属氧化过程的应用主要体现在2个方面:(1)O原子在金属表面的吸附:当O₂分子在外界条件下存在时,与金属表面发生碰撞,在金属表面发生物理吸附,一些吸附原子被化学吸附在金属表面以上的位点上。(2)O原子在金属内部的扩散:随着吸附O原子的增加,氧的浓度或温度的不均匀会引起O原子在晶格间隙位上的扩散^[144]。关于氧在金属表面的吸附过程,Erikat等^[145]报道了与O₂的分子吸附相比,解离吸附在能量上更容易发生。Wang等^[146]采用DFT的广义梯度近似(GGA)方法研究了 γ -TiAl合金(100)、(110)和(001)晶面对O原子的吸附位点以及多晶 γ -TiAl的选择性氧化行为。

在 γ -TiAl(110)、(110)和(001)3个晶面上,O原子倾向于吸附在Ti原子上,且O-Ti相互作用比O-Al相互作用更强,O原子吸附可以诱导Ti原子的偏析,因此,在 γ -TiAl合金的氧化初期,可能会导致Ti的选择性氧化,并在表面形成一层钛氧化物。而对于多晶 γ -TiAl,这取决于晶体中Ti和Al的相对含量。在富Ti条件下,O原子可诱导Ti原子表面偏析,而在富Al条件下,O原子可诱导Al原子表面偏析。整体而言,在多晶 γ -TiAl的初始氧化阶段,Ti先于Al氧化,随后两者同时氧化。Guo等^[147]通过GGA方法研究了不同氧覆盖浓度对O₂分子在Al(111)晶面对吸附行为的影响。结果表明不同覆盖浓度的O₂分子之间存在相互作用,其解离后形成不同的表面几何结构,证明O₂分子的解离既与其吸附位点有关,也与O₂分子之间的相互作用有关,这在一定程度上也可解释氧分压对合金氧化行为的影响。Li等^[148]计算了氧在Ti₂AlNb表面的偏态密度(PDOS)和差分电荷密度,观察到O_p、Nb_d和Ti_d轨道之间的杂化,表明电荷从Ti和Nb原子转移到吸附的氧上。金属表面的缺陷对氧的吸附也有着重要的影响,Cherbal等^[149]研究了空位对O原子在Ni表面吸附的影响(如图8所示),报道当Ni(111)表面存在空位时,O原子在吸附过程中的能量增益为0.22 eV,而当Ni(100)和(110)表面存在空位时,其能量增益为0.1 eV,表明表面空位利于O原子的吸附。除空位缺陷外,Cr、Mo等原子在金属表面的置换也被证明可以强化O原子的吸附^[150-151]。

除了理解氧在金属表面的吸附行为,其在内部的扩散行为也同样重要。Kulkova等^[152]计算了O原子吸附在 γ -TiAl合金(001)表面后进入合金内部的扩散行为,发现

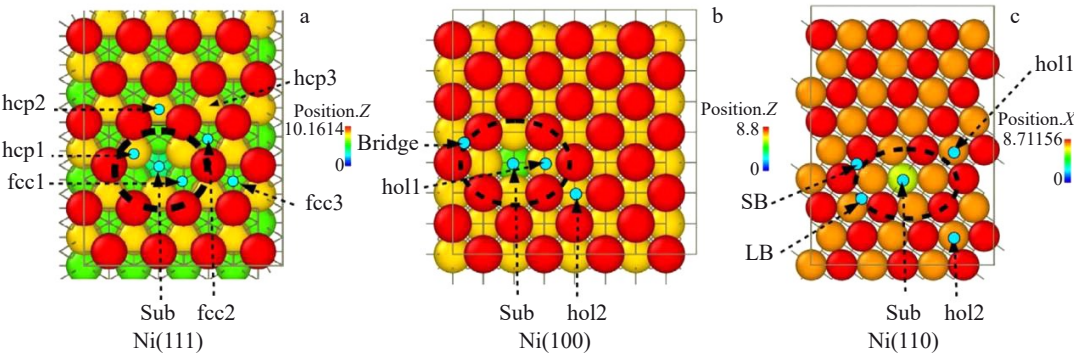


图8 Ni(111)、(100)、(110)表面空位示意图

Fig.8 Schematic diagrams of the monovacancy on Ni(111) (a), (100) (b) and (110) (c) surface^[149]

吸附在Al终止TiAl(001)表面的O原子从表面到次表层区域的最小扩散势垒最小,表明在该情况下O原子穿过Al层比穿过Ti层更容易,而Ti终止的(001)表面的扩散势垒较高,扩散较为困难。Shang等^[153]和Fang等^[154]计算了空位对O原子在bcc-Fe和Ni晶格中扩散的影响,发现在bcc-Fe晶格中,空位使O扩散的迁移激活能障碍急剧增加,能抑制O原子在bcc-Fe中的扩散,然而Ni晶格中的

空位对O原子存在较强的吸引作用,会促进O原子的扩散。Zhang等^[48]分析了Sn添加对 γ -TiAl合金氧化过程中的影响,通过形成能计算,Sn元素有限占据TiAl合金中的Al位,在此基础上建立了不同Sn添加的TiAl合金模型。随着Sn含量的增加,O在TiAl中的扩散势垒增加(如图9所示),Al-O键强度增加,Ti-O键强度降低,这表明Sn的添加有助于抗氧化性能的提高。类似的,如Cr、

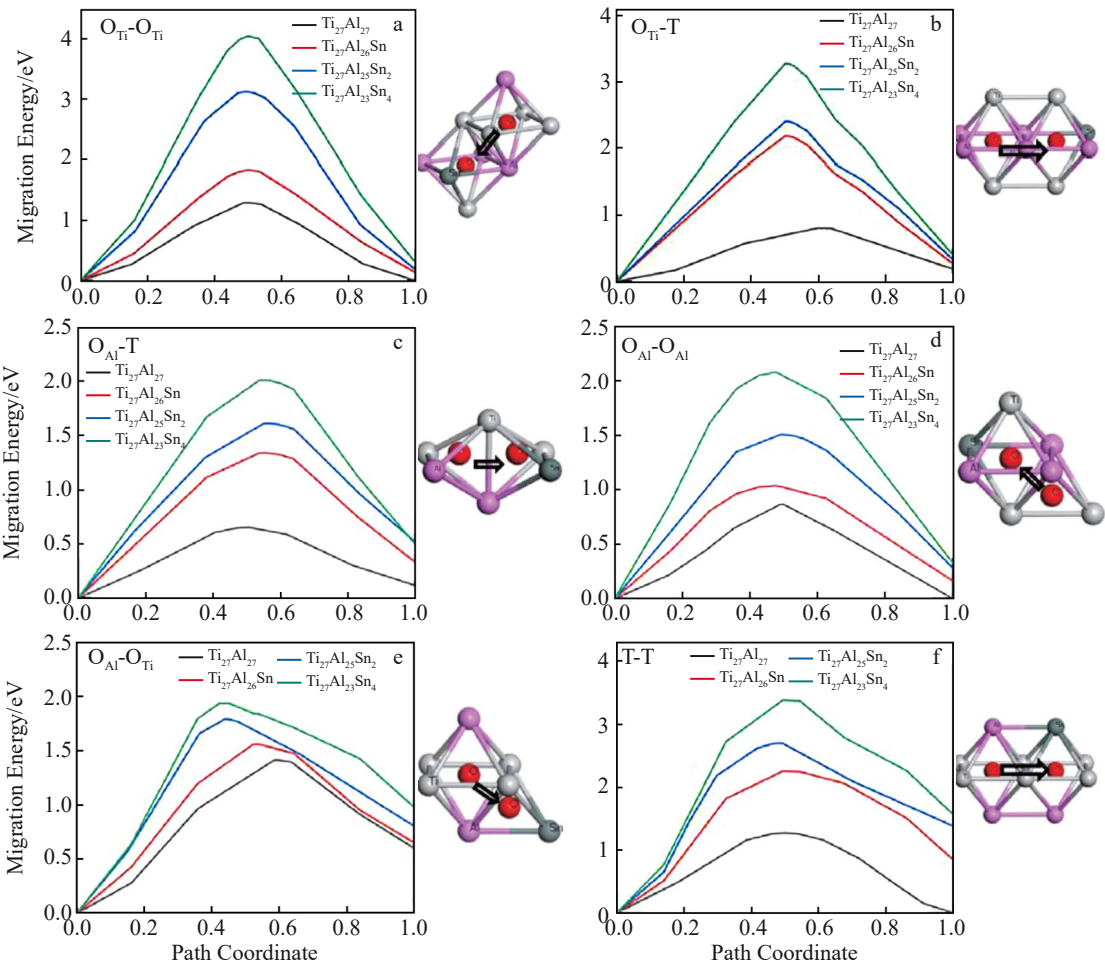


图9 Sn在不同O扩散路径中对扩散势垒的影响

Fig.9 Influences of Sn on the diffusion barrier in the different O diffusion paths: (a) $O_{Ti}-O_{Ti}$, (b) $O_{Ti}-T$, (c) $O_{Al}-T$, (d) $O_{Al}-O_{Al}$, (e) $O_{Al}-O_{Ti}$, and (f) $T-T$ ^[48]

Nb、Y 等元素的添加也可采用该方法进行计算。

7 结果与展望

TiAl 合金因其轻质、高强以及优异的抗蠕变性能等特点,在航空航天及其他高温应用具有广泛的应用前景。本文从 TiAl 合金的制备技术、整体合金化、防护涂层以及理论计算几个方面总结了在抗高温氧化的研究现状,具体如下:

1)制备技术:现阶段 TiAl 合金的制备技术以铸造、锻造和粉末冶金为主,具有微米级别的板条状片层组织以及等轴 γ 组织,抗高温氧化性能较为局限。增材制造是一种新型的 TiAl 合金制备技术,与铸造、锻造、粉末冶金的区别主要体现在组织结构上,其中电子束熔炼技术所制备的纳米尺度的片层结构具有良好的抗高温氧化性能。然而,目前组织结构与抗高温氧化性能的构效关系仍不明确,如晶粒尺寸如何影响材料的抗高温氧化性能、氧化过程中组织结构的变化等。

2)整体合金化:整体合金化可改善 TiAl 合金的抗高温氧化性能,其中 Nb、W、Ta 等元素具有高于 Ti 的价态,它们的添加能有效抑制 Ti 离子的扩散;Si、Sn、Mo、Co、Gd 等元素主要通过形成新的相来抑制氧化;Cr、B、Y、C 等元素的添加可使 TiAl 合金的晶粒尺寸减小,有利于延缓氧化膜的开裂。然而整体合金化对 TiAl 合金抗高温氧化性能的提升有限,因此需要采用表面改性技术进行进一步强化。

3)防护涂层:防护涂层目的为在材料表面构建致密且稳定的氧化膜,防护涂层包括金属涂层、玻璃涂层、陶瓷涂层以及复合涂层。金属涂层由于其与基体化学成分相近,与基体有较高的结合强度,并且涂层成分易于调控,应用最为广泛。玻璃涂层和陶瓷涂层具有卓越的抗高温氧化性能,但其与基体热膨胀系数差异过大,在长期高温环境服役时易发生剥落等问题。复合涂层在基体表面先制备属性相近的连接层,再在连接层上制备玻璃涂层或者陶瓷涂层,具有卓越的长期抗高温氧化性能。

4)理论计算:理论计算通过模拟和预测材料的微观结构和性质,在 TiAl 合金/涂层成分设计以及解释高温氧化机理有着重要的研究价值。目前相图和第一性原理计算在 TiAl 合金的高温氧化方面应用较为广泛,如 Ti-Al-O 和 Ti-Al-O-N 体系已有较多的相图研究,第一性原理计算则主要集中在氧在 TiAl 合金表面的吸附以及内部的扩散,但 TiAl 合金的氧化理论研究较少。

目前, TiAl 合金的高温氧化防护已取得丰富的进展与突破,但仍存在上述问题。为进一步推动该领域的发展,认为以下几点值得关注:

1)TiAl 合金氧化机制研究:重点研究合金组织结构和相结构与抗高温氧化性能的联系,并以此为基础改进

现有制备技术以及开发新技术来调控合金的组织结构和相结构。

2)TiAl 合金表面涂层开发和结构设计:注重涂层的材料设计、性能优化以及制备。结合第一性原理等计算辅助技术,从涂层本身的抗高温氧化性能以及与基体的性能差异两方面进行考虑,设计开发长效、高性能涂层,通过纳米技术、激光熔覆技术、热喷涂等先进手段来维持或者改善涂层本身的性能以及与基体的结合。此外,复合涂层和梯度涂层等新型涂层结构也需得到更多的关注和研究。

3)TiAl 合金高温氧化理论研究:通过理论计算预测合金元素和涂层的抗氧化效果,为实验研究提供指导,尤其是氧化模型的研究。未来的发展可通过相图、氧化模型和第一性原理等多尺度进行氧化预测并指导实验。

参考文献

References

- [1] Leyens C, Peters M, Kaysser W A. *Advanced Engineering Materials*[J], 2000, 2(5): 265
- [2] Zhang Shunke(张顺科), Tian Guisu(田素贵), Tian Ning(田宁) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals Society of China* (中国有色金属学报)[J], 2022, 32(2): 456
- [3] Li Zhexuan(李哲轩), Liang Junyue(梁君岳), Li Xinqi(李鑫奇) et al. *Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2022, 16(6): 896
- [4] Sun Zhongwu(孙忠武), Ma Jiayan(马佳艳), Chu Xin(褚欣) et al. *Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2024, 18(4): 649
- [5] Loria E A. *Intermetallics*[J], 2000, 8(9): 1339
- [6] Liu Yanming(刘艳明), Jia Xinlu(贾新禄), Zhang Yicai(张依偲). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2023, 42(9): 699
- [7] Peng Xiaomin, Xia Changqing, Wang Zhihui et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(6): 1116
- [8] You Ruyue(油如月), Wang Qiang(王强), Zhao Chunling(赵春玲) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2023, 42(8): 669
- [9] Fan Jianglei(樊江磊), Tian Shuxia(田淑侠), Wang Shengyong(王胜永). *Journal of Light Industry*(轻工学报)[J], 2015, 30(1): 71
- [10] Kim Y W. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 1999, 9(S1): 298
- [11] Zhang Deming(章德铭), Chen Guiqing(陈贵清), Han Jiecai(韩杰才) et al. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2005 (S2): 163
- [12] Kim Y W. *JOM*[J], 1995, 47: 38
- [13] Worth B D, Jones J W, Allison J E. *Metall Mater Trans A*[J], 1995, 26(11): 2961
- [14] Wang Zite(王子特), Zheng Gong(郑功), Qi Zhixiang(祁志祥) et al. *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2023, 68(25): 3259
- [15] Zhou Zhichun(周志春), Liu Renci(刘仁慈), Zhang Jianda(张建达) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2024 (priority publication)
- [16] Liu Xianfeng(刘先锋), Liu Dong(刘冬), Liu Renci(刘仁慈) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(7): 979

- [17] Di Shixiong(邸士雄), Ou Baiyu(欧白羽), Li Wei(李 维) *et al.* *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2024, 46(10): 1826
- [18] Hu Wei(胡 伟), Huang Zewen(黄泽文). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2015, 40(2): 69
- [19] Liu Jie(刘 杰), Xue Xiangyi(薛祥义), Yang Jieren(杨劫人). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(8): 1942
- [20] Wu Junqin(吴军琴), Li Siying(李思颖), Wang Yupeng(王玉鹏) *et al.* *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2024, 41(1): 25
- [21] He Peng(何 鹏), Feng Jicai(冯吉才), Han Jiecai(韩杰才) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2002(4): 84
- [22] Wang Zite(王子特), Zheng Gong(郑 功), Qi Zhixiang(祁志祥) *et al.* *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2023, 68(25): 3259
- [23] Liu Jie(刘 杰), Xue Xiangyi(薛祥义), Yang Jieren(杨劫人) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3031
- [24] Yan Mengjie(闫梦婕). *Preparation, Microstructure and Properties of Powder Metallurgy TiAl Intermetallic Compounds*(粉末冶金TiAl金属间化合物的制备与组织性能研究)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023
- [25] Zhang Zidan(张子丹). *Study on Composition Optimization of TiAl-4822 Alloy for Investment Casting*(精铸用TiAl-4822合金成分优化研究)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2023
- [26] Rahmel A, Schütze M, Quadackers W J. *Materials Corrosion*[J], 1995, 46(5): 271
- [27] Qu S J, Tang S Q, Feng A H *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 148: 300
- [28] Wu L K, Wu J J, Wu W Y *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2020, 55(15): 6330
- [29] Pilone D, Felli F, Brotzu A. *Intermetallics*[J], 2013, 43: 131
- [30] Haanappel V A C, Clemens H, Stroosnijder M F. *Intermetallics*[J], 2002, 10(3): 293
- [31] Lu X, He X B, Zhang B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 478(1–2): 220
- [32] Garip Y. *Intermetallics*[J], 2020, 127: 106985
- [33] Lin X J, Huang H J, Yuan X G *et al.* *China Foundry*[J], 2022, 19(5): 41230
- [34] Narayana P L, Kim J H, Yun D W *et al.* *Intermetallics*[J], 2022, 141: 107424
- [35] Liang Z Q, Xiao S L, Yue H Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2023, 220: 111287
- [36] Xiao S L, Liang Z Q, Yue H Y *et al.* *Intermetallics*[J], 2024, 168: 108267
- [37] Swadźba R, Mendala B, Swadźba L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2024, 227: 111701
- [38] Gurugubelli R C, Balla V K, Rajasekaran B *et al.* *Materials Letters*[J], 2024, 361: 136078
- [39] Vojtěch D, Čížkovský J, Novák P *et al.* *Intermetallics*[J], 2008, 16(7): 896
- [40] Jiang H R, Wang Z L, Ma W S *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18(3): 512
- [41] Xiang L L, Zhao L L, Wang Y L *et al.* *Intermetallics*[J], 2012, 27: 6
- [42] Naveed M, Renteria A F, Weiß S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 691: 489
- [43] Zhao P X, Li X B, Xing W W *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2023, 33(1): 128
- [44] Feng L H, Li B, Li Q *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2024, 316: 129148
- [45] Sun T L, Guo Z C, Cao J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2023, 213: 110980
- [46] Jiang Z H, Zhao C Z, Yu J J *et al.* *China Foundry*[J], 2018, 15(1): 17
- [47] Pan Y, Lu X, Hayat M D *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 166: 108449
- [48] Zhang C, Zhang S H, Pan Y *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 21: 3666
- [49] Li D X, Zhang G Y, Lu G *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 177: 108971
- [50] Cobbinah P V, Matizamhuka W, Machaka R *et al.* *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2020, 106(7–8): 3203
- [51] Gao Z T, Hu R, Zou H *et al.* *Materials & Design*[J], 2024, 241: 112941
- [52] Zhao P X, Li X B, Tang H J *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2020, 93(5–6): 433
- [53] Pan Y, Lu X, Hui T L *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2020, 56(1): 815
- [54] Guo Q Q, Sun H L, Cai Z K *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2022, 97(3–4): 323
- [55] Hadi M, Bayat O, Meratian M *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2018, 90(3–4): 421
- [56] Godfrey T M T, Goodwin P S, Ward-Close C M. *Advanced Engineering Materials*[J], 2000, 2(3): 85
- [57] Guo Y F, Chen Y Y, Xiao S L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 794: 139803
- [58] Ma Tengfei(马腾飞), Wang Yupeng(王玉鹏), Rong Guangfei(荣光飞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1877
- [59] Li Z W, Gao W, Zhang D L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2004, 46(8): 1997
- [60] Chen Z X, Liu J S, Wang Y P *et al.* *Ceramics International*[J], 2024, 50(1): 2233
- [61] Wang Y P, Liu C Z, Ma T F *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 208: 110639
- [62] Ma C L, Gu D D, Dai D H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 375: 534
- [63] Zhang M, Zhu L, Wang J F. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 24: 3423
- [64] Hornauer U, Günzel R, Reuther H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 125(1): 89
- [65] Neve S, Masset P J, Yankov R A *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2010, 268(21): 3381
- [66] Mo M H, Wu L K, Cao H Z *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 307: 190
- [67] Mo M H, Wu L K, Cao H Z *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 286: 215

- [68] Wu L K, Xia J J, Cao H Z *et al. Oxidation of Metals*[J], 2018, 90(5–6): 617
- [69] Mo M H, Wu L K, Cao H Z *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 407: 246
- [70] Wu L K, Xia J J, Jiang M Y *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 166: 108447
- [71] Li Z X, Yan H J, Li X R *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 199: 110200
- [72] Wu L K, Bao Y T, Jiang M Y *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 207: 110571
- [73] Wei D B, Zhang P Z, Yan Y Q *et al. Oxidation of Metals*[J], 2019, 92(3–4): 337
- [74] Sun J, Wu J S, Zhao B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 329–331: 713
- [75] Brou S Y, Bonnet G, Grosseau-Poussard J L. *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203(9): 1138
- [76] Brou Y S, Bonnet G, Grosseau-Poussard J L. *Intermetallics*[J], 2011, 19(7): 887
- [77] Pilone D, Brotzu A, Felli F. *Procedia Structural Integrity*[J], 2016, 2: 2291
- [78] Yang Haiyun(杨海云), Liu Chunquan(刘春泉), Xiong Fen(熊芬) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2024, 44(4): 847
- [79] Wu Liangliang(吴亮亮), Yin Ruozhan(殷若展), Chen Chaoxu(陈朝旭) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2024, 44(6): 1423
- [80] Li Meishuan(李美栓), Qian Yuhai(钱余海), Xin Li(辛丽). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1999, 11(5): 284
- [81] Birks N, Meier G H, Pettit F. *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*[M]. Cambridge University Press, 2006
- [82] Zhou C, Yang Y, Gong S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 307(1): 182
- [83] Jiang Xudong(江旭东), Zhou Zhiwen(周治文), Xu Zhengbing(许征兵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3225
- [84] Lai M L, Guo L F, Ge L Q *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(11): 3691
- [85] Xiang Z D, Rose S, Datta P K. *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 161(2): 286
- [86] Li X Y, Zhu Y C, Fujita K *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 136(1): 276
- [87] Varlese F A, Tului M, Sabbadini S *et al. Intermetallics*[J], 2013, 37: 76
- [88] Pilone D, Mondal A, Zortea L. *Oxidation of Metals*[J], 2022, 98(5–6): 529
- [89] Han D J, Pan Y Y, Niu Y R *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 208: 110664
- [90] Swadźba R, Bauer P P. *Applied Surface Science*[J], 2021, 562: 150191
- [91] Zhang K, Xin L, Lu Y L *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 179: 109151
- [92] Zhang K, Xin L, Ma T Y *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 204: 110394
- [93] Wang Kai(王凯), Li Chenpei(李晨沛), Lu Jinling(卢金玲) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2023, 43(5): 1079
- [94] Moniri S, Yang Y, Ding J *et al. Nature*[J], 2023, 624(7992): 564
- [95] Sun Y Y, Miao Q, Liang W P *et al. Metals and Materials International*[J], 2024, 30(1): 89
- [96] Döleker K M, Özgürlük Y, Gokcekaya O *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 470: 129856
- [97] Tong Z P, Zhang Y Z, Liu H L *et al. Corrosion Science*[J], 2024, 226: 111667
- [98] Zhang S L, Sun Y N, Cheng W J *et al. Materials Today Communications*[J], 2024, 39: 108639
- [99] Chen L, Li J H, Wang G Q *et al. Corrosion Communications*[J], 2022, 8: 9
- [100] Wang M, Cheng X, Jiang W *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 213: 111000
- [101] Teng S J, Liang W, Li Z L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 464(1–2): 452
- [102] Wu L K, Wu W Y, Song J L *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 140: 388
- [103] Wu L L, Yan H J, Fan T *et al. npj Materials Degradation*[J], 2024, 8(1): 96
- [104] Yan H J, Li Y Y, Yin R Z *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 224: 111491
- [105] Li Y Y, Yan H J, Wu L K *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 2882
- [106] Bik M, Galetz M, Mengis L *et al. Applied Surface Science*[J], 2023, 632: 157601
- [107] Wu L K, Wu J J, Wu W Y *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 146: 18
- [108] Gauthier V, Dettenwanger F, Schütze M. *Intermetallics*[J], 2002, 10(7): 667
- [109] Yu Bo(宇波), Li Zhang(李彰), Zhou Kaixuan(周凯旋) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2023, 43(4): 812
- [110] Wang S Q, Xie F Q, Wu X Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 828: 154271
- [111] Yang L L, Gao F Y, Zhou Z H *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 211: 110891
- [112] Zhang Ergeng(张而耕), Chen Qiang(陈强), Huang Biao(黄彪) *et al. Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 2016, 37(1): 5
- [113] Hajas D E, To Baben M, Hallstedt B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 206(4): 591
- [114] Wang Q M, Flores Renteria A, Schroeter O *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(15): 2343
- [115] Wang Q M, Mykhaylonka R, Flores R A *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(11): 3793
- [116] Mengis L, Oskay C, Laska N *et al. Intermetallics*[J], 2023, 163: 108039
- [117] Laska N, Swadźba R, Nellesen P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 480: 130601
- [118] Tian Y X, Xiao H Q, You C C *et al. Transactions of Nonferrous*

- Metals Society of China*[J], 2023, 33(6): 1779
- [119] Zhao X, Geng S, Chen G *et al. Corrosion Communications*[J], 2023, 12: 76.
- [120] Yan Haojie(严豪杰), Yin Ruozhan(殷若展), Wang Wenjun(汪文君) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2025, 45(1): 81
- [121] Yan H J, Meng X Z, Zhuang Z T *et al. Applied Surface Science*[J], 2023, 638: 158054
- [122] Kim J P, Jung H G, Kim K Y. *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 112(1): 91
- [123] Bauer P P, Laska N, Swadźba R. *Intermetallics*[J], 2021, 133: 107177
- [124] Wang J Q, Kong L Y, Li T F *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(4): 1155
- [125] Huang J, Zhao F, Cui X Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2022, 582: 152444
- [126] Zhao F, Huang J, Cui X Y *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2024, 33(9): 4447
- [127] Swadźba R, Swadźba L, Mendala B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126361
- [128] Wang Z, Zhang Y, Zhou S *et al. Corrosion Communications*[J], 2024, 14: 49
- [129] Qiao Y, Chen T, Guo X. *Corrosion Communications*[J], 2021, 4: 45
- [130] Tian S W, Zhang Y F, He A R *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 444: 128687
- [131] Lin H, Liang W P, Miao Q *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 522: 146439
- [132] Ostrovskaya O, Badini C, Deambrosis S M *et al. Materials & Design*[J], 2021, 208: 109905
- [133] Li Y, Ma K, Xu J J *et al. Corrosion Science*[J], 2024, 226: 111696
- [134] Zhang K, Zhang T B, Song L. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2018, 27(6): 999
- [135] Wu J J, Yan H J, Cao F H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 422: 127495
- [136] Seifert H J, Kussmaul A, Aldinger F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 317–318: 19
- [137] Chen L Y, Qiu A T, Liu L J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(5): 1936
- [138] Shaaban A, Nakashima H, Ueda M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 918: 165716
- [139] Wagner C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1952, 99(10): 369
- [140] Li Meishuan(李美栓). *High Temperature Corrosion of Metals* (金属的高温腐蚀)[M]. Beijing: Beihang University Press, 2001: 85
- [141] Couet A, Motta A T, Ambard A. *Corrosion Science*[J], 2015, 100: 73
- [142] Wang R, Ji Y z, Cheng T L *et al. Acta Materialia*[J], 2023, 248: 118776
- [143] Ouadah O, Merad G, Saidi F *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 242: 122455
- [144] Xing H R, Hu P, Li S L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 62: 180
- [145] Erikat I A, Hamad B A, Khalifeh J M. *Chemical Physics*[J], 2011, 385(1): 35
- [146] Wang L, Shang J X, Wang F H *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(5): 1726
- [147] Guo J X, Wei L J, Ge D Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 264: 247
- [148] Li Y, Dai J, Song Y *et al. Computational Materials Science*[J], 2017, 139: 412.
- [149] Cherbal N, Megchiche E H, Zenia H *et al. Surface Science*[J], 2017, 663: 62
- [150] Das N K, Shoji T. *Applied Surface Science*[J], 2011, 258(1): 442
- [151] Samin A J, Taylor C D. *Corrosion Science*[J], 2018, 134: 103
- [152] Kulkova S E, Bakulin A V, Hu Q M *et al. Computational Materials Science*[J], 2015, 97: 55
- [153] Shang S L, Fang H Z, Wang J *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 83: 94
- [154] Fang H Z, Shang S L, Wang Y *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2014, 115(4): 043501

Research Progress on High-Temperature Oxidation Protection of TiAl Alloys

Ye Xinyu, Wu Liankui, Cao Fahe

(School of Materials, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China)

Abstract: The TiAl alloy is considered a promising material for aerospace and other high temperature applications due to its low density, high strength and excellent creep resistance. However, its application is currently limited by its poor oxidation resistance above 750 °C. In this paper, the classification, development, and high temperature oxidation behavior of TiAl alloys were reviewed. The formation mechanism and structural evolution of oxide films were discussed. The research progress of the preparation processing, bulk alloying, reinforcing phase and surface modification technologies aimed at improving the high temperature oxidation resistance of TiAl alloys since the 21st century were summarized. Furthermore, the application of theoretical calculation in oxidation process was discussed and the development trend of this field was prospected.

Key words: TiAl alloy; high temperature oxidation; alloying; surface modification; theoretical calculation

Corresponding author: Wu Liankui, Ph. D., Professor, School of Materials, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, P. R. China, E-mail: wulk5@mail.sysu.edu.cn