

## 钛及钛铝合金的高温氧化行为与防护

刘艳明<sup>1,2</sup>, 贾新碌<sup>1,2</sup>, 张依偲<sup>1,2</sup>, 赵兴兴<sup>1,2</sup>, 汪欣<sup>3</sup>

(1. 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

(2. 西安市高性能油气田材料重点实验室, 陕西 西安 710065)

(3. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 钛及钛铝合金在航空航天领域应用广泛, 但抗高温氧化性能不足是制约其发展的主要原因之一。基于几种典型钛合金(工业纯钛、近  $\alpha$ -Ti 合金、 $\alpha+\beta$  钛合金、 $\beta$  钛合金)和钛铝合金( $\gamma$ -TiAl、Ti<sub>3</sub>Al)的高温氧化行为、氧化特点及失效机制, 回顾了改善钛及钛铝合金抗高温氧化性能的主要途径, 即合金化及表面改性。合金化需优化合金成分及含量, 对钛及钛铝合金的抗高温氧化性能改善有限。表面改性包括涂覆高温防护涂层、表面合金化及表面强化, 介绍了钛及钛铝合金表面 9 种防护涂层的发展现状, 即 Al 涂层、Al-X 涂层、Ti-Al-X 涂层、MCrAlY 涂层、准晶涂层、高熵合金涂层、惰性氧化物陶瓷涂层、搪瓷涂层及氮化物陶瓷涂层, 总结了这些涂层的制备方法、高温防护机理、改性手段、失效机制及应用局限。此外, 介绍了 4 种表面合金化技术(热扩散、离子注入、预氧化及激光表面合金化)及表面强化技术在钛及钛铝合金高温防护中的应用现状。现阶段, 结合计算机模拟、机器学习等先进手段, 设计制备新型高温钛合金结构材料, 同时设计和发展具有优异综合性能的高温防护涂层及相应的高效制备方法, 是促进钛及钛铝合金高温应用的发展方向。

**关键词:** 钛合金; 高温氧化; 合金化; 高温防护涂层; 失效机理

**中图分类号:** TG146.23; TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)09-0699-23

**引用格式:** 刘艳明, 贾新碌, 张依偲, 等. 钛及钛铝合金的高温氧化行为与防护[J]. 中国材料进展, 2023, 42(9): 699-721.

LIU Y M, JIA X L, ZHANG Y C, *et al.* High Temperature Oxidation Behaviors and Protection of Ti-Based and TiAl-Based Alloys[J]. Materials China, 2023, 42(9): 699-721.

## High Temperature Oxidation Behaviors and Protection of Ti-Based and TiAl-Based Alloys

LIU Yanming<sup>1,2</sup>, JIA Xinlu<sup>1,2</sup>, ZHANG Yicai<sup>1,2</sup>, ZHAO Xingxing<sup>1,2</sup>, WANG Xin<sup>3</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(2. Xi'an Key Laboratory of High Performance Oil and Gas Field Materials, Xi'an 710065, China)

(3. Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** Titanium and titanium aluminides alloys have been widely used in the aerospace industry, but the lack of high temperature oxidation resistance is one of the main reasons that restrict their development. Based on the high temperature oxidation behavior, oxidation characteristics and failure mechanisms of several typical Ti-based alloys (industrial pure titanium, near  $\alpha$ -Ti,  $\alpha+\beta$ -Ti,  $\beta$ -Ti) and TiAl-based alloys ( $\gamma$ -TiAl, Ti<sub>3</sub>Al), the main ways (*i.e.*, alloying and surface modification) to improve their high temperature oxidation resistance are reviewed. Optimizing the composition and content of the alloy element is necessary for alloying, which has limited effect on improving the high temperature oxidation resistance of Ti-based alloys and TiAl-based alloys. Surface modification includes applying high temperature protective coating, surface alloying and surface strengthening. Here, the development status of the nine typical high temperature protective coating systems for the Ti-based and TiAl-based alloys is reviewed, including Al

收稿日期: 2022-04-06 修回日期: 2022-11-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51701157, 52071274); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2022JM-261); 陕西省创新人才推动计划-青年科技新星项目(2020KJXX-062); 西安石油大学研究生创新项目(YCS21111018); 陕西省大学生创新创业训练项目(S202110705065)

第一作者: 刘艳明, 女, 1988 年生, 副教授, 硕士生导师

通讯作者: 汪欣, 男, 1987 年生, 教授级高级工程师, 硕士生导师, Email: wangx@alum.imr.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202204007

coatings, Al-X coatings, Ti-Al-X coatings, MCrAlY coatings, quasicrystalline coatings, high-entropy alloy coatings, inert oxide ceramic coatings, enamel coating and nitride ceramic coatings. Furthermore, their processing methods, high temperature protection mechanisms, modification methods, failure mechanisms and application limitations are summarized. In addition, the application status of surface alloying technologies namely thermal diffusion, ion implantation, pre-oxidation and laser surface alloying as well as the surface strengthening technology in the high temperature protection of Ti-based and TiAl-based alloys are introduced. At this stage, advanced methods such as computer simulation and machine learning can be combined to design and prepare new high-temperature Ti-based structural materials. At the same time, developing the high-temperature protective coatings with excellent comprehensive properties and the corresponding efficient preparation methods is the key to promote the high-temperature application of Ti-based and TiAl-based alloys.

**Key words:** titanium alloys; high temperature oxidation; alloying; high temperature protection coatings; failure mechanisms

## 1 前言

钛及钛铝合金具有高的比强度、弹性模量、高温蠕变强度、低密度及优良的耐腐蚀性能等优点,在航空航天、能源化工、军事和运动装备等领域得到了广泛应用<sup>[1-4]</sup>。尤其对航空工业而言,钛及钛铝合金在高温下的高比强度使之成为提高发动机推重比的重要材料。目前,钛及钛铝合金的质量约占飞机发动机的 1/3,仅次于镍基高温合金。如需进一步提高发动机推重比,则应该提高钛及钛铝合金在发动机中的质量占比。然而,在高温氧化环境下,钛与氧的亲势较高,钛及钛铝合金表面极易生成结合力较弱的氧化膜和溶氧致脆层,从而严重影响钛合金的力学性能、高温热稳定性、使用温度及服役寿命<sup>[5-8]</sup>,进而限制了它们作为高温部件的广泛应用。不同合金的服役温度很大程度上取决于其高温氧化行为,如 Ti6Al4V 合金抗高温氧化性能较差,最高使用温度约为 350 °C,因此仅适用于制造飞机发动机的风扇叶片<sup>[9]</sup>。为了提高钛及钛铝合金的抗高温氧化性能,研究人员开发了各种改性处理技术。

本文总结了几种典型钛及钛铝合金的高温氧化行为、氧化特点及失效机制,综述了近几年提高钛及钛铝合金抗高温氧化性能的研究进展,并对钛及钛铝合金的高温防护进行了展望。

## 2 钛合金的高温氧化

### 2.1 工业纯钛及近 $\alpha$ 钛合金

工业纯钛是含有少量碳、氮、氧、铁和其他杂质的  $\alpha$ -Ti(密排六方(hexagonal close packed, hcp)结构)合金,其强度不高,塑性较好,易于加工成形。Gemelli 等<sup>[10]</sup>发现工业纯钛在 400 °C 以下氧化 48 h 的动力学曲线呈反对数规律,在 650~750 °C 下呈抛物线规律;随着温度升高,工业纯钛表面依次生成钝化膜(276 °C)和氧化膜(276~457 °C),且氧化膜中锐钛矿逐渐向金红石转变。李旭等<sup>[7]</sup>证明工业纯钛在 600~800 °C 氧化 48 h 后的硬化层由氧化膜和溶氧层组成,主要物相为  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}$ 、

$\text{Ti}_3\text{O}$  和  $\text{Ti}_6\text{O}$ 。在 800 °C 氧化 6 h 后,氧化膜因氧化反应加剧和自身分解而开始脱落并出现分层现象,氧化反应在低温下受扩散控制,在高温下转变为受界面反应控制<sup>[11]</sup>。总体而言,由于氧化层的阻氧能力较差,工业纯钛只能在低温短时服役。

近  $\alpha$  钛合金(hcp 结构)主要含有  $\alpha$  稳定元素 Al, Sn, Zr, Si 等和少量  $\beta$  稳定元素 Mo, V, Mn, Nb 等,兼具  $\alpha$  钛合金优异的抗蠕变性能和两相钛合金的强度,因此在航空航天领域得到广泛关注,并应用于制造发动机的重要部件<sup>[12]</sup>。Ti-1100 和 IMI834 是目前国际上发展较为成熟的两种近  $\alpha$  高温钛合金<sup>[13]</sup>,这两种钛合金在 600~750 °C 的氧化动力学曲线符合抛物线规律,氧化层( $\text{TiO}_2$ +表面薄层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层)致密且与基体附着良好<sup>[14]</sup>。不同的是,IMI834 中的少量 Nb(0.71%,质量分数)可降低 Ti 活度、增加 Al 活度,有利于形成连续致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜,使得 IMI834 在 650 °C 以上的抗高温氧化性能优于 Ti-1100。除合金成分外,合金初始结构也显著影响其抗高温氧化性能。郭建忠等<sup>[15]</sup>证明具有片状  $\alpha$  组织的铸态 IMI834 钛合金经热处理后晶粒细化,形成了以棒状  $\alpha$  相为主的纵横交错的网状组织,使合金的高温综合性能提高。

Ti60 和 Ti600 合金是由我国自主研发的两种典型近  $\alpha$  钛合金,是航空发动机压气机高温部件的候选材料。Ti60 合金中添加的 Zr, Si 和 Nd 有利于致密  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜的生成,使之在 650~700 °C 具有优异的抗氧化性能<sup>[11, 16]</sup>。但在 800 °C 时,富 Sn 和 Nd 相的析出诱导氧化膜剥离,导致合金抗氧化性能下降<sup>[11]</sup>。Ti600 合金在 700 °C 以下具有较好的抗氧化性能,氧化动力学曲线基本符合抛物线规律<sup>[17]</sup>;但在 750 °C 以上时氧化动力学曲线近似符合抛物线-直线规律,合金表面形成了易剥落的多层氧化膜,氧化层下方的溶氧层厚度和氧溶解度也随温度升高和时间延长而增加<sup>[18]</sup>,不同温度下 Ti600 合金的氧化激活能如表 1 所示。

### 2.2 $\alpha+\beta$ 钛合金

$\alpha+\beta$  钛合金是一种双相钛合金,在平衡相状态下,体心立方(body center cubic, bcc)相增多,从而使得该类

钛合金在较高温度下不仅具有较高强度,而且具有一定韧性。其中, Ti-6Al-4V (TC4) 是一种典型的  $\alpha+\beta$  型两相钛合金, 是当前使用最久、应用范围最大和产量最多的钛合金<sup>[19]</sup>。

Guleryuz 等<sup>[20]</sup>证实 TC4 合金在 600~700 °C 氧化 72 h 的动力学曲线近似符合抛物线规律, 且氧化膜致密并与合金结合良好, 氧化激活能为 276 kJ/mol; 超过 700 °C 的氧化动力学曲线符合直线规律, 且形成了多孔多层氧化膜, 氧化激活能为 191 kJ/mol; 通过对溶氧层深度及硬度的测试, 获得氧的扩散激活能为 202 kJ/mol。Dong 等<sup>[21]</sup>研究了 TC4 合金在 850~1100 °C 高温氧化 0.5~3 h 的氧化行为, 在高温短时氧化条件下其氧化动力学曲线近似符合抛物线规律, 在高于和低于  $\beta$  相转变温度 ( $T_\beta$ ) 时其氧化激活能分别为 199 和 281 kJ/mol; 氧化过程由 Ti, Al 和 V 的外扩散以及 O 的内扩散控制, 氧化膜由外部弥散分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和内部的  $\text{TiO}_2$  及  $\text{TiVO}_4$  组成, 氧化膜与基体黏附良好无明显剥落; 氧化层下方的  $\alpha$  相区深度不仅受扩散过程控制, 还受晶界和晶核取向的影响。对比发现, TC4 的抗高温氧化性能低于上述几种高温近  $\alpha$ -Ti 合金。

### 2.3 $\beta$ 钛合金

$\beta$  型钛合金 (bcc 结构) 是  $\beta$  相固溶体组成的单相合金, 该合金未经热处理即具有较高的强度, 淬火、时效后合金可得到进一步强化, 但热稳定性较差。高温下可使用的典型  $\beta$  型钛合金为 Ti-V-Cr 系 (美国的 Alloy C、中国的 Ti40 以及英国的 Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C) 和 Ti-Al-Cu 系 (俄罗斯的 BTT-1/BTT-3 和中国的 Ti14) 阻燃钛合金, 该合金可以解决“钛火”故障并满足高推重比的需求, 可用于航空航天零部件, 相比而言 Ti-V-Cr 系合金综合性能更好<sup>[22]</sup>。我国以 Alloy C 合金 (50Ti-35V-15Cr) 为基础, 研制了可在 500 和 550 °C 长期使用的 Ti40 阻燃钛合金<sup>[23]</sup>。从热力学出发, 钛合金的燃烧和高温氧化无本质区别, 因此, 较多研究者从研究 Ti40 的高温、超高温氧化行为着手揭示其燃烧机制。

Zhao 等<sup>[24]</sup>研究了 Ti40 合金在 600~1050 °C 的恒温氧化行为, 在 600 °C 时该合金的氧化物为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 在 700 °C 以上时  $\text{V}_2\text{O}_5$  挥发使氧化膜疏松多孔; 当高于 800 °C 时, 氧化膜中存在  $\text{SiO}$  化合物, 且  $\text{SiO}$  化合物含量随着温度上升而增多; 继续升高温度, 较大的内应力使氧化膜剥离; 剥落后的氧化层分布有不连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜。冉隆城等<sup>[25]</sup>运用气固反应动力学模型研究了 Ti40 合金在 500~1000 °C 的恒温氧化行为, 结果表明, 该合金在 500~600 °C 时的氧化主要受 O 内扩散控制, 活化能为 262.20 kJ/mol; 在 700~1000 °C 时的氧化主要受界面反应

控制, 活化能为 155.67 kJ/mol。李旭升等<sup>[26]</sup>证明 Ti40 合金在 1000~1500 °C 超高温氧化时, 氧化表层分别经历了  $\text{V}_2\text{O}_5$  的熔化蒸发、 $\text{TiO}_2$  晶粒的长大以及表面氧化层的剥落, 氧化层剥落后的合金受表面  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  混和致密氧化膜以及 V 和 Cr 富集层的双重保护, 可有效阻止 O 的内扩散, 为 Ti40 合金的抗超高温氧化提供了良好保障。由此可见, Ti40 合金中  $\text{V}_2\text{O}_5$  的挥发会显著影响氧化层的保护性能。

### 2.4 TiAl 合金

相比于常规钛合金, TiAl 合金具有高熔点、低密度、高弹性模量、优异高温蠕变性能和阻燃性等优点, 是理想的高温结构材料。钛铝基合金有多种金属间化合物, 主要有 Al 含量较多的  $\gamma$ -TiAl 和 Al 含量较少的  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 。刘俊等<sup>[27]</sup>发现  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金 (Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo) 在 700 °C 氧化时具有良好的抗氧化性, 氧化层主要由颗粒状  $\text{TiO}_2$  和针状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成, 但在 800 和 900 °C 时因氧化层疏松且部分剥落导致合金抗氧化性能大幅降低; 随着温度的升高, 合金氧化激活能从 205 降到 119 kJ/mol。Qian 等<sup>[28]</sup>证明  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金 (Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo-0.3Si) 在 700~1000 °C 空气中氧化 16 h 的氧化动力学曲线均近似符合抛物线规律, 但当温度高于 900 °C 时合金的抗氧化性变差, 氧化激活能为 241.32 kJ/mol。对比这两种  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金可以发现, 虽然它们成分相近, 但氧化激活能数值差别较大, 这是由两种基体合金的组织不同导致的。

$\gamma$ -TiAl 的 Al 含量一般在 45% (原子数分数) 左右。Park 等<sup>[29]</sup>证明  $\gamma$ -TiAl 合金在 700 °C 下恒温氧化 2000 h 时, 在由  $\text{TiO}_2$  外层和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内层组成的氧化膜上形成了  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶须; 在 900 和 1000 °C 恒温或循环氧化 100 h 后的氧化膜由外到内分布为  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  混合层; Al, Nb, W, Si 等合金元素可有效抑制  $\text{TiO}_2$  生成, 并促进  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成, 使  $\gamma$ -TiAl 合金呈现优异的抗氧化性能。除合金元素外, 微观组织也显著影响合金的抗氧化性能。刘杰等<sup>[30]</sup>通过热处理获得了近片层和全片层两种显微组织的  $\gamma$ -TiAl 合金, 二者在 800 °C 下氧化 100 h 的氧化动力学曲线均符合近抛物线规律, 但近片层组织中的氧化物尺寸更小, 表现出较高的抗氧化性。总体而言, 虽然  $\gamma$ -TiAl 中 Al 含量较高, 但由于 O 与 Ti, Al 的亲合势接近, 在高温氧化过程中依然无法获得单一的保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化层。

表 1 列出了上述几种典型钛及钛铝合金在不同温度下的氧化动力学规律、氧化产物及氧化激活能。氧化激活能在一定程度上可以反映合金的氧化机制, 其数值大小与合金成分及组织密切相关。对于钛合金而言, 氧化膜的致密完整性及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量是影响其抗高温氧化性

表 1 几种典型钛及钛铝合金的高温氧化行为  
Table 1 High temperature oxidation behavior of several Ti-based and TiAl-based alloys

Type	Typical alloy	Oxidation kinetic curves			Rule	Oxidation products	Oxidation activation energy/(kJ/mol)
		Oxidizing condition		t/h			
		T/°C					
Pure titanium	Pure Ti <sup>[7, 10]</sup>	300, 400	48	Antilogarithm law	TiO <sub>2</sub> 、Ti <sub>2</sub> O、Ti <sub>3</sub> O、Ti <sub>6</sub> O	—	
		650~750	48	Parabolic law		—	
Near- $\alpha$ titanium alloy	IMI834 <sup>[14]</sup>	600~750	100	Parabolic law	Rutile TiO <sub>2</sub> , less Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	267	
	Ti-1100 <sup>[14]</sup>	600~750	100	Parabolic law		225	
	Ti600 <sup>[17]</sup>	600, 700	200	Parabolic law		263.3	
		750	200	Parabolic-linear law			
	Ti600 <sup>[18]</sup>	700~900	100	Parabolic-linear law		224	
$\alpha+\beta$ titanium alloy	TC4 <sup>[20]</sup>	600~700	72	Parabolic law	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	276	
		>700	—	Linear law		191	
	TC4 <sup>[21]</sup>	850~ $T_{\beta}$	3	Parabolic law	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> +TiVO <sub>4</sub>	281	
		$T_{\beta}$ ~1100	3	Parabolic law		199	
$\beta$ titanium alloy	Ti40 <sup>[25]</sup>	500~600	10	—	TiO <sub>2</sub> +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	262.20	
		700	10	—	TiO <sub>2</sub>	155.67	
		700~1000	10	—	TiO <sub>2</sub> +SiO+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Titanium aluminum alloy	Ti <sub>3</sub> Al <sup>[27]</sup>	700, 800	100	Parabolic law	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	205	
		900	100	—		119	
	Ti <sub>3</sub> Al <sup>[28]</sup>	700~1000	16	Parabolic law		241.32	
	$\gamma$ -TiAl <sup>[30]</sup>	800	100	Parabolic law		—	

能的主要因素，低温下的氧化一般受扩散过程控制，而高温下的氧化则受界面反应控制。对于 TiAl 合金而言，虽然其抗氧化性能较一般钛合金有所提高，但不不管是 Ti<sub>3</sub>Al 还是  $\gamma$ -TiAl 合金，其表面氧化层均不是致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜，而是 TiO<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合物，因此 TiAl 合金抗高温氧化能力有限。

### 3 钛合金的高温防护

改善钛合金的抗高温氧化性能，可以采用合金化及表面改性技术实现，表面改性包括涂覆高温防护涂层、表面合金化及表面强化。

#### 3.1 合金化

合金化是通过调控合金中的化学成分，形成固溶体或者化合物，从而改变钛合金的微观组织和氧化膜形态，达到提高其抗氧化能力的目的。常见的合金元素有 Al 及第三元素(除 Al 以外的其他合金元素)<sup>[31]</sup>。

众所周知，Al 是提高钛及钛铝合金抗高温氧化性能最有效的元素。随着 Al 含量增加，氧化膜中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例增加；高浓度 Al 可以选择性地氧化成单一氧化铝膜，

有效阻止 Ti 和 O 的扩散，从而提高合金的抗高温氧化性能。此外，Al 的加入可以降低合金密度，增加固溶体的原子键合力，提高合金的高温强度<sup>[9, 32, 33]</sup>。

通常，第三元素通过控制化合价促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成、形成扩散障碍氧和基体元素互扩散、改变初始氧化物使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优先生成这 3 种方法来提高钛及钛铝合金的抗高温氧化性能<sup>[34]</sup>。Si 不仅可以细化 TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸，还可以促进 Al 的扩散、抑制 Ti<sup>4+</sup> 的外扩散及 TiO<sub>2</sub> 的生成<sup>[35]</sup>。此外，Si<sup>4+</sup> 可溶解于 TiO<sub>2</sub> 晶格间隙位置，通过减少氧空位数量来抑制氧在氧化膜中的扩散。加入 1% (质量分数) 的 Si 使 Ti-6Al-4V 合金在 637~937 °C 氧化 518.4 ks 的氧化增重显著降低，抛物线规律区扩大，同时合金的塑性降低、抗拉强度提高<sup>[36]</sup>。

Nb 对于提高钛及钛铝合金的抗高温氧化性能发挥着重要作用。Nb 和 Ti 具有相同的价电子结构和离子半径，因此 Nb<sup>5+</sup> 可置换 TiO<sub>2</sub> 中的 Ti<sup>4+</sup>，导致 O<sup>2-</sup> 空位减少，进而降低氧化层中氧和金属离子的扩散速率并抑制 TiO<sub>2</sub> 的生成；此外，钛合金在氧化时表面有可能生成 Ti<sub>x</sub>N，它可有效阻碍氧离子扩散到基体内部，而 Nb 对 Ti<sub>x</sub>N 具有

很好的稳定作用。在这两种作用下, Xu 等<sup>[37]</sup>发现 Nb 和 Si 改性的工业纯钛(Ti-0.5Nb-0.5Si)在 850 °C 氧化 100 h 的氧化增重仅为工业纯钛的 12.7%。Song 等<sup>[38]</sup>研究了添加不同质量分数 Nb 元素(0.5%, 1.0%, 1.5% 和 2.0%)的 Ti-1100 合金在 650 °C 下氧化 100 h 的循环氧化行为。结果表明, 随着 Nb 含量增加, 该系列合金的平均增重先减小后增大, 氧化动力学曲线符合抛物线规律, 其中 Ti-1100-1.0Nb 合金的抗氧化性能最好。这是因为 Nb 不仅可以阻碍氧离子扩散, 还提高了 Al 的活性, 促进了氧化层中致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的生成; 同时 Nb 降低了氧在  $\alpha$ -Ti 中的溶解度, 削弱了溶氧脆性层的危害。但是, 当 Nb 含量较高时, 会促进 Zr, Si 及  $\alpha$ -Ti 在氧化膜/基体的界面富集, 生成的(TiZr)<sub>6</sub>Si<sub>3</sub> 可能导致 TiO<sub>2</sub> 膜开裂剥落。李虹等<sup>[39]</sup>采用第一性原理计算研究了 Nb 掺杂对  $\gamma$ -TiAl 抗氧化能力的影响, 发现 Nb 掺杂既能显著降低氧的溶解和扩散, 又可以减弱 Ti 和 Al 空位的形成能力, 从而阻碍表面氧扩散到  $\gamma$ -TiAl 基体内部进行氧化, 进而减慢内部金属原子外扩散到表面发生氧化的速率。此外, Nb 掺杂可降低杂质含量, 是一种存在明显局域性的近程作用。但合金中 Nb 含量过高会破坏  $\gamma$ -TiAl 相的稳定性, 因此 Nb 对  $\gamma$ -TiAl 合金的作用与其含量和分布有关。Jiang 等<sup>[40]</sup>指出, 当 Nb 固溶于 TiO<sub>2</sub> 中时, Nb 的添加可通过阻碍 TiO<sub>2</sub> 的传质来提高  $\gamma$ -TiAl 合金的抗氧化性能, 这与 Roy 等<sup>[41]</sup>研究的 Nb 对提高 Ti<sub>3</sub>Al 合金抗氧化性能的作用机理一致; 但当 Nb 含量过高(TiAl-30%Nb)时, TiAl 合金除生成 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物外, 还有不利于形成致密氧化膜的 AlNbO<sub>4</sub> 及 TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 生成。

Cr 对于钛及钛铝合金的抗高温氧化性能具有双重效应。一方面, 当 Cr 含量较低不足以使涂层形成保护性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜时, 内氧化层中存在大量 Cr 掺杂, 低价 Cr 阳离子通过掺杂作用增加氧空穴浓度, 从而加速 TiO<sub>2</sub> 的生长, 不利于钛及钛铝合金抗氧化性能的提升<sup>[9]</sup>。另一方面, Cr 可以降低合金中生成保护性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所需的临界 Al 含量, 促使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成, 同时 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以阻碍离子传输, 综合作用使 TiAl 合金的抗高温氧化性能提高<sup>[42]</sup>。Jiang 等<sup>[43]</sup>研究了 Cr 对 TiAl-Nb 合金在 800 °C 氧化 200 h 的氧化行为的影响, 发现随着 Cr 含量增加, 合金的氧化增重增加, 但是在前 100 h 氧化时, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与松散的 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜结合, 提高了氧化膜的致密性, 使合金后 100 h 的氧化速率降低。

单独添加 Mo 元素对钛铝合金抗氧化性能的改善作用有限, 因此往往需要与其他合金元素复合添加到合金中<sup>[44, 45]</sup>。Neelam 等<sup>[44]</sup>对比研究了 2%Cr、2%Mo 单独掺杂及 1%Cr+1%Mo(原子数分数)共掺杂对  $\gamma$ -Ti-46.5Al-

5Nb-0.3B 合金在 900 °C 的高温氧化行为的影响。结果表明, 所有合金均表现为抛物线氧化, 氧化速率接近, 但循环氧化特性不同。含 Mo 合金可形成更多的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 但较高的压应力和应变导致氧化层在循环氧化条件下剥落; 而富 Cr 合金则相反。宋庆功等<sup>[46]</sup>采用第一性原理计算了 Mo 含量对  $\gamma$ -TiAl 合金性能的影响, 发现当 Mo 含量为 4.0%~7.4%(原子数分数)时, 其阻碍间隙 O 原子扩散的势垒增大, 提高了 Al 空位扩散能力、抑制了 Ti 空位扩散能力, 这对在  $\gamma$ -TiAl 基体表面生成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 连续致密氧化膜有重要作用。

Zr 是一种中性元素, 可以通过强化  $\alpha$  相达到提高钛合金抗蠕变性能的目的。少量 Zr 可以促进氧化物的晶粒形核, 改善氧化初期形成的氧化层特性, 细化氧化物颗粒, 抑制氧的扩散, 从而改善钛及钛铝合金的高温氧化性能<sup>[47]</sup>。

W 在一定程度上也可以提高钛铝合金的抗高温氧化性能。Xu 等<sup>[48]</sup>发现高 W 含量(4%, 质量分数)可以增加氧化激活能, 使 Ti-6.5Al-2Sn-4Hf-2Nb 合金表面形成更均匀致密的复合氧化物, 从而显著提高合金的抗氧化性能。

B 也是提高钛及钛铝合金抗高温氧化性能的重要元素。Brice 等<sup>[49]</sup>发现 B 改性的 Ti-6Al-4V-1B 合金在 650~950 °C 下具有优异的抗高温氧化性能, 他们认为 B 使氧化膜变薄、裂纹减少且与基体黏附力增强, 从而可以通过“关闭”氧源(如氧化裂纹)来减少 O 的进入及随后的分解; 其次, B 可能会影响空位浓度, 进而限制 O 在氧化层或基体中的扩散, 具体的抗氧化机理尚不明晰。但是, Boehlert 等<sup>[50]</sup>证实了在 TC4 合金中加入 1%(质量分数)的 B 会生成 TiB 金属间化合物, 在低于整体屈服应力时 TiB 晶须开裂成为裂纹源, 降低了钛合金的断裂韧性和疲劳性能。

近年来, 稀土元素被广泛应用于提高钛及钛铝合金的抗高温氧化性能。稀土元素的主要作用如下<sup>[51-54]</sup>: 促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形核并抑制 TiO<sub>2</sub> 生长, 细化氧化膜晶粒尺寸, 提高氧化膜和基体的结合力; 稀土元素与氧亲和性较强, 通过内氧化生成 Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来降低氧分压进而净化基体; 此外, 可以增加 Al 活度并降低临界 Al 含量, 促进 Al 的选择性氧化及致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的生成。如 Luan 等<sup>[55]</sup>制备了 B(0.02%, 质量分数)和 Y(0.02%~1.0%, 质量分数)共改性的 Ti-6Al-4V 钛合金, B 不仅可以细化晶粒, 还可以增强晶界, 提高合金韧性; 而 Y 则可以通过减缓氧化动力学来提高合金的抗氧化能力。但是, Dai 等<sup>[9]</sup>证实过量的稀土元素可以和铝形成第二相并在晶界偏析, 导致合金氧化层开裂、抗高温氧化性能下降。

上述研究表明, 合金化元素的种类及含量显著影响钛及钛铝合金的抗高温氧化性能。在实际应用中, 往往

采用多元素合金化来提高钛合金的高温综合性能。为使共同添加的多种合金化元素能够合理匹配,并确保高温钛合金的结构稳定性,人们提出多种合金设计方法用于指导多元高温钛合金的成分设计,包括 Al 当量法、 $d$  电子合金理论、BP 神经网络法及电子浓度  $e/a$  控制法<sup>[56]</sup>。此外,车晋达等<sup>[56]</sup>基于固溶体合金中的“团簇加连接原子”模型对 Ti1100 的成分进行了解析,其团簇成分式为  $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.3})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Mo}_{0.03}\text{Si}_{0.12})$ 。在此基础上,采用相似元素替代原则设计了添加微量元素 Hf, Ta 和 Nb 的系列合金成分,即  $[\text{Al}-(\text{Ti}_{13.7}\text{Zr}_{0.15}\text{Hf}_{0.15})](\text{Al}_{0.69}\text{Sn}_{0.18}\text{Si}_{0.1}-(\text{Mo}/\text{Ta}/\text{Nb})_{0.03})$ , 结果发现,在 800 °C 氧化 100 h 后,添加 Hf, Ta 和 Nb 微量元素的合金抗氧化性能明显优于 Ti-1100 合金,这是因为 Hf 元素可强烈阻碍 O 原子扩散, Ta 和 Nb 促使合金表面生成薄且致密的  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化层。王丽杰<sup>[57]</sup>基于密度泛函理论的第一性原理方法,从原子平均形成能、间隙 O 原子的形成能、Ti 空位和 Al 空位的形成能等方面研究了 Si, Y 和 Ta 替位双掺杂对  $\gamma$ -TiAl 基金属抗氧化性的影响。结果显示,控制双掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系的制备条件,使杂质原子同时替位 Ti 原子,可提高 Al 空位的活性,从而促进合金表面生成致密的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

实现钛合金的工业化应用需要大量的实验基础数据,但实验花费昂贵且耗时,如氧化过程涉及多个参数(温度、时间、气氛、合金成分等)。通过总结钛合金的高温氧化实验数据, Bhattacharya 等<sup>[58]</sup>建立了机器学习数据库,通过统计(机器)学习模型来预测钛合金高温氧化的抛物线速率常数( $k_p$ ),以 Nb 改性的 Ti-1100 合金为例,发现其模拟计算的抛物线速率常数与实验值一致。由此可见,机械学习模型可用于设计具有优异抗高温氧化性能的新型钛合金,并加快钛合金的实际应用。

综上所述,合金化可以在一定程度上改善钛及钛铝合金的抗高温氧化性能。表 2 总结了以上常用合金化元素的主要作用和缺点,表 3 总结了各国研制的高温钛合金的化学成分和最高使用温度<sup>[9]</sup>。可以看出,随着最高使用温度的升高,合金成分体系更加复杂,合金元素含量也更高。然而,合金化元素含量需精确控制,当合金元素添加量较小时,对钛合金高温性能的提升效果不明显;但添加量过大时又会严重降低钛合金的力学性能,因此合金化对钛合金高温性能的改善作用有限。为了协调钛合金的抗高温氧化性、抗蠕变性和组织稳定性无法兼顾的矛盾,一般要求合金中的铝含量和铝当量分别不

表 2 常见合金化元素及其作用  
Table 2 The role of some common alloying elements

Element	Advantage	Disadvantage
Al	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hinder the diffusion of Ti and O by dense <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> <li>• Reduce the alloy density</li> <li>• Increase the bonding force of the solid solution</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduce the alloy strength by excessive Al</li> </ul>
Nb	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inhibit the formation of <math>\text{TiO}_2</math></li> <li>• Reduce the critical Al content forming the protective <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> film</li> <li>• Stabilize <math>\text{TiN}_x</math></li> </ul>	Excessive Nb: <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>(\text{TiZr})_6\text{Si}_3</math> leading to cracking and spalling of <math>\text{TiO}_2</math> film</li> <li>• <math>\text{AlNbO}_4</math> and <math>\text{TiNb}_2\text{O}_7</math> decrease the performance of the oxide film</li> </ul>
Cr	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduce the critical Al content forming the protective <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> film</li> <li>• <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> can block the ion transport path</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Promote the formation of oxygen vacancies with less amount of Cr</li> </ul>
Si	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Refine the grain size of <math>\text{TiO}_2</math></li> <li>• Improve the diffusion of Al</li> <li>• Inhibit the diffusion of <math>\text{Ti}^{4+}</math> and O</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduce the mechanical properties of the alloy by excessive Si</li> </ul>
B	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Increase the adhesion of the oxide film</li> <li>• Inhibit the diffusion of O</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduce the fracture toughness and fatigue properties of titanium alloy</li> </ul>
Mo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Promote the formation of <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> <li>• Inhibit the formation of <math>\text{TiO}_2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• The modification effect of single W element is not obvious</li> </ul>
W	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Promote the formation of the dense oxide film by increasing the oxidation activation energy</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• —</li> </ul>
Zr	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Promote the grain nucleation rate of oxide, refine the oxide particles and inhibit O diffusion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduce the strength and plasticity of the alloy</li> </ul>
Rare earth elements	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Promote the selective oxidation of Al</li> <li>• Improve the adhesion of oxide film</li> <li>• Refine the grain size of the oxide film</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• The second phase results in cracking of the oxide layer</li> </ul>

表3 高温钛合金的化学成分和最高使用温度<sup>[9]</sup>Table 3 The chemical composition and maximum service temperature of the high temperature titanium alloys<sup>[9]</sup>

Maximum service temperature/°C	Alloy grade	Nominal composition/wt%	Country
300~400	TC4	Ti-6Al-4V	U. S. A.
	BT6	Ti-6Al-4.5V	Russia
400~450	Ti17	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	U. S. A.
	Ti811	Ti-8Al-1Mo-1V	U. S. A.
	Ti6246	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	U. S. A.
	Ti6242	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	U. S. A.
	BT3-1	Ti-6.5Al-2.5Mo-0.3Si-1.5Cr-0.5Fe	Russia
	TC6	Ti-6Al-2.5Mo-0.3Si-1.5Cr-0.5Fe	China
	BT8M-1	Ti-5.5Al-1Sn-1Zr-4Mo-0.16Si	Russia
	IMI550	Ti-4Al-2Sn-4Mo-0.5Si	U. K.
	IMI679	Ti-2.25Al-11Sn-5Zr-1Mo-0.25Si	U. K.
	450~500	BT8	Ti-6.5Al-3.5Zr-0.2Nb-0.16Si
TC9		Ti-6.5Al-2.5Sn-3.5Mo-0.3Si	China
TC11		Ti-6.5Al-1.5Zr-3.5Mo-0.3Si	China
IMI685		Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si	U. K.
500~550	Ti6242S	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	U. S. A.
	Ti5621S	Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.25Si	U. S. A.
	IMI829	Ti-5Al-3.5Sn-3Zr-0.27Mo-0.3Si-1Nb	U. K.
	BT9	Ti-6.5Al-2Sn-3.5Mo-0.3Si	Russia
	BT25	Ti-6.8Al-2Sn-1.7Zr-2Mo-0.2Si	Russia
	BT25Y	Ti-6.5Al-2Sn-4Zr-4Mo-0.2Si-1W	Russia
	Ti55	Ti-5Al-4Sn-2Zr-1Mo-0.25Si-1Nd	China
	Ti633G	Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-0.3Mo-0.3Si-1Nb-0.2Gd	China
	Ti53311S	Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Mo-0.3Si-1Nb	China
	TA12	Ti-5.5Al-4.5Sn-2Zr-1Mo-0.3Si-1Nd	China
550~600	IMI834	Ti-5.5Al-4Sn-4Zr-0.3Mo-0.5Si-1Nb-0.06C	U. K.
	BT36	Ti-6.2Al-2Sn-3.6Zr-0.7Mo-0.15Si-5W	Russia
	Ti60	Ti-5.8Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.85Nd	China
	Ti600	Ti-6Al-2.8Sn-4Zr-0.5Mo-0.4Si-0.1Y	China
	Ti1100	Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si	U. S. A.
500~650	Ti65	Ti-5.9Al-4Sn-3.5Zr-0.3Mo-0.4Si-0.3Nb-2Ta-1W-0.05C	China

超过6%和9%(质量分数),且高温钛合金只能在略高于600℃的温度下使用。若要进一步通过合金化来提高钛及钛铝合金的抗高温氧化性能,未来可结合计算机模拟、机器学习等先进手段,通过合金化设计实现综合性能高、资源消耗少、竞争优势强的新型抗高温钛合金结构材料的高效制备。

### 3.2 表面改性

#### 3.2.1 涂覆高温防护涂层

在钛合金表面设计制备高温防护涂层,既可以保证钛合金的力学性能,又可以使钛合金兼具优异的抗高温氧化性能和腐蚀性能,是对钛合金进行高温防护最有效的方法。针对钛合金的高温氧化失效问题,已发展出了

多种体系的高温防护涂层,按照涂层性质可以分为金属基涂层和陶瓷涂层两大类。

### 3.2.1.1 金属涂层

金属基高温防护涂层主要包括 Al 涂层、Al-X 涂层、Ti-Al-X 涂层、MCrAlY 热障涂层、准晶涂层及高熵合金涂层。

#### 1) Al 涂层

Al 是提高钛合金涂层抗氧化性能最重要的元素,它是通过生成致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜来提高钛合金的抗高温氧化性能。磁控溅射<sup>[59]</sup>、粉末包埋渗<sup>[60]</sup>、电弧离子镀<sup>[61]</sup>、喷涂<sup>[62]</sup>等方法是在钛合金表面制备 Al 涂层的常用方法。在高温氧化过程中,涂层表面除了生成保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层之外,由于钛合金中 Al 含量远低于生成致密  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜的临界含量,使得基体和 Al 涂层之间发生元素互扩散,随着氧化温度的升高及氧化时间的延长,氧化层下出现贫铝层而加速非保护性  $\text{TiO}_2$  膜的生成,且 Al 涂层和基体元素扩散容易生成  $\text{TiAl}_3$  脆性相而削弱基体力学性能<sup>[44, 45, 60]</sup>。为减缓 Al 涂层的退化, Xu 等<sup>[63]</sup>通过磁控溅射在  $\gamma$ -TiAl 合金上沉积了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合涂层,在 1000 °C 恒温氧化 100 h 后,涂层没有开裂和剥落,其抗氧化性能显著提高。如图 1 所示,在氧化过程中,层间 Al 一方面为表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成提供充足 Al 源,另一方面与基体中的 Ti 生成  $\text{TiAl}_3$ ,有效抑制 Ti 的外扩散。氧化 100 h 后,由于 Al 的内扩散和外扩散,Al 层被消耗,形成 Ti-Al 互扩散区,有利于提高涂层与基体的结合力。此外,  $\text{SiO}_2/\text{Al}$  复合涂层<sup>[64]</sup>也可降低 Al 层的退化。在 900 °C 氧化 100 h 后,表面电沉积  $\text{SiO}_2$  层可降低 O 的内扩散,而磁控溅射 Al 中间层与基体发生反应,生成多层氧化膜 ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ),使复合涂层抗氧化性能优于单一 Al 涂层和  $\text{SiO}_2$  涂层。

由此可见,通过在 Al 涂层表面设计惰性氧化物层可以有效延迟 Al 涂层的退化。但长时间氧化后,Al 层依然可被消耗完,导致复合涂层寿命较短。

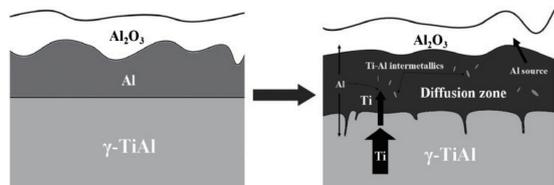


图 1  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  涂层在 1000 °C 恒温氧化机理图<sup>[63]</sup>

Fig. 1 Oxidation mechanism of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  coating at 1000 °C<sup>[63]</sup>

#### 2) Al-X 涂层

Al-X 涂层主要包含 Al-Si、Al-Cr 和 Al-Pt 涂层等。Al-X 涂层具有高铝含量和优异的热稳定性,可改善涂层

的力学性能和抗高温氧化性能。

Swadzba 等<sup>[65]</sup>通过粉末包埋渗方法在  $\gamma$ -TiAl 合金上分别制备了 Al-80Si 和 Al-90Si 涂层(质量分数),发现 Si 元素可以提高 Al 的活性从而增加涂层厚度,两种涂层由外及内主要由较厚的  $\text{TiAl}_3$  层和较薄的  $\text{TiAl}_2$  层组成,层内均分布有大量细小的  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  相。在 850 °C 下循环氧化 3013 h (131 次)后,氧化增重仅为 0.7~0.8 mg/cm<sup>2</sup>。氧化层形貌如图 2 所示,虽然金属基体界面上生成了  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  扩散障,但由于 Al 在其中的溶解度较低,使氧化层依然生成薄而连续的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  层,同时含有少量  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,没有  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  生成。随着 Al 的消耗, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  层下的低氧分压促使  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  的生成。不同的是,Al-80Si 比 Al-90Si 涂层具有更高的化学稳定性,循环氧化之后依然保留较高含量的 Al。但是,固体粉末包埋渗制备 Al-Si 涂层存在气相传输过程,有可能污染涂层进而影响其防护性能。为解决此问题,发展了机械合金化、热浸镀、冷喷涂等涂层制备工艺。Nouri 等<sup>[66]</sup>将含 Al 粉和 Si 粉的浆料涂覆在  $\gamma$ -TiAl 基体上后,在 1000 °C 的 Ar 气氛中进行了 6 h 的扩散处理,获得了明显的三重区域结构:外层为  $\text{TiAl}_3$  层和分散在其中的  $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$  晶粒,中间层包含  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  化合物,内层为  $\text{TiAl}_2$ ,涂层在 1000 °C 氧化 200 h 后的氧化增重仅为基体的 1/10。Chen 等<sup>[67]</sup>采用机械合金化方法在 Ti-6Al-4V 合金上制备了 Al-Si 涂层,涂层由外层 Ti-Al-Si、内层  $\text{TiAl}_3$ 、界面  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  层和 Al 扩散层组成,使钛合金在 850 °C 的抗氧化性能提升。近年来,冷喷涂也被广泛用于各种涂层的制备。Huang 等<sup>[68]</sup>通过冷喷涂及热处理(600 °C + 2 h)的方法在  $\gamma$ -TiAl 合金上制备了 Al-40Si 涂层。该涂层主要由  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Si})_3$  组成,在 950 °C 氧化 1000 h 后,在扩散涂层内部原位生成了具有网状结构的  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  相,可阻止基体和涂层元素之间的互扩散,显著提高涂层寿命。

研究表明<sup>[69]</sup>,Al-Cr 涂层可以在钛合金表面形成具有一定塑性的  $\text{TiAlCr}$  相,提高涂层力学性能的同时,使涂层在高温氧化过程中优先形成保护性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜。Chen 等<sup>[70]</sup>通过机械合金化方法在纯 Ti 基体上制备了 Al-Cr 涂层,发现 Al 含量及球磨时间显著影响涂层厚度及致密度,当 Cr 和 Al 的质量比为 70:30、球磨时间为 5~7 h 时,涂层抗氧化性能最佳,在 850 °C 氧化 100 h 后涂层表面生成了致密的  $\alpha$ - $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$ ,并在涂层内部生成  $\text{AlCr}_2$ ,二者综合作用可阻止 O 的快速扩散,从而显著提高纯 Ti 的抗高温氧化性能。由于 Cr 和 Si 元素都能改善涂层的抗高温氧化性能,Chen 等<sup>[71]</sup>采用相同方法在 Ti-6Al-4V 合金上制备了 Al-Cr/Al-Si 双层涂层和 Al-Cr-Si 单层涂层,发现双层涂层在 850 °C 氧化时形成连续的

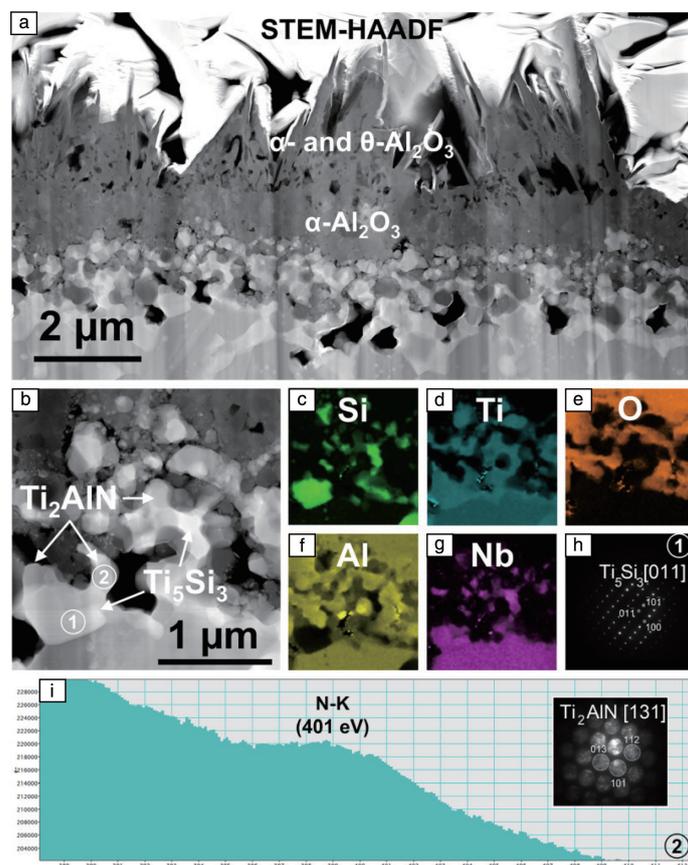


图2  $\gamma$ -TiAl 基体上 Al-90Si 涂层在 850 °C 循环氧化后的氧化层截面 STEM-HAADF 照片(a, b)以及 Si(c), Ti(d), O(e), Al(f) 和 Nb(g)元素分布图, 图 2b 位置 1 处  $Ti_5Si_3$  的电子衍射花样(h), 图 2b 位置 2 处  $Ti_2AlN$  的电子衍射花样和 EELS 图谱 (证实存在 N 元素)(i) [65]

Fig. 2 Cross-sectional STEM-HAADF images of the oxide scale formed on the Al-90Si coating on  $\gamma$ -TiAl (a, b) along with elemental distribution of Si (c), Ti (d), O (e), Al (f) and Nb (g) after the cyclic oxidation test at 850 °C, as well as electron diffraction patterns for  $Ti_5Si_3$ (marked as 1) (h) and  $Ti_2AlN$  along with corresponding EELS spectrum demonstrating the presence of nitrogen in the area marked as 2 (i) [65]

TiAl<sub>3</sub> 层, 在高温下可有效保护基体; 但单层涂层在该温度下氧化严重并形成了多孔氧化膜。因此, 通过优化涂层成分及结构设计、制备工艺参数, 可有望进一步提高 Al-X 涂层的抗高温氧化性能。

Al-Pt 涂层具有良好的力学性能及抗氧化性能, 在钛合金的表面高温防护方面也有广泛的研究和应用。Al-Pt 涂层一般的制备工艺是: 电镀 Pt—真空扩散提高结合力—扩散渗 Al—退火 [72]。在钛合金上制备的 Pt-Al 涂层结构特征为: 外层为富 Pt 相 PtAl<sub>2</sub>, 中间为 TiAl<sub>3</sub> 层, 内层为互扩散区。为了降低 Al-Pt 涂层在制备过程中高温退火对钛合金基体组织及力学性能的影响, Delmas 等 [73] 采用金属有机化学气相沉积 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 方法, 通过计算流体动力学优化沉积参数, 选择不同的前驱体在 Ti6242 合金上先镀 Pt 后镀 Al, 实现了 Al-Pt 涂层的低温 (573 ~ 623 K) 制备, 该

涂层在 600 °C 氧化 90 h 后生成了由  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的氧化层, 提高了基体的抗氧化能力 [74]。但 Al-Pt 涂层的高成本限制了其广泛应用。

### 3) Ti-Al-X 涂层

在 Ti-Al 系涂层中, TiAl 涂层的 Al 含量较少不足以生成足够的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 且 Al 的扩散速率较低。提高 Al 含量虽然可以使涂层中生成具有优异抗氧化性的 TiAl<sub>3</sub> 相, 但 TiAl<sub>3</sub> 的本征脆性及它与钛合金基体的热失配使涂层容易开裂剥落, 导致局部灾难性氧化。因此, 向 Ti-Al 系涂层中添加第三种元素, 提高 Al 的扩散速率、改善涂层与基体的相容性及热失配, 是提高 Ti-Al-X 涂层抗氧化性能的重要思路。目前, 向 Ti-Al 涂层中加入的第三种元素主要有 Si, Cr 和 Nb 等。

Dai 等 [75] 采用激光表面合金化技术在 TC4 合金上制备了不同 Si 含量的 Ti-Al-Si 涂层, Ti-Al 涂层由于较大的

脆性及与基体的热膨胀系数差异使其内部出现大量裂纹,而 Ti-Al-Si 涂层完整致密;由于  $Ti_5Si_3$  的弥散强化作用, Ti-Al-Si 涂层硬度显著增加;掺 Si 还细化了涂层晶粒,并且 Si 元素的加入可增加 Al 的活度,抑制  $TiO_2$  的生成,从而促进致密  $Al_2O_3$  氧化膜的生成。因此,在 Al 和 Si 元素的协同作用下,具有相同 Al 含量的 Ti-Al-Si 涂层抗高温氧化能力优于 Ti-Al 涂层,这和刘洪喜等<sup>[76]</sup>的研究结果一致。Hu 等<sup>[77]</sup>采用热浸镀法在 TC4 合金上实现了原位自生 Si 梯度变化 Ti-Al-Si 涂层的制备,在 800 °C 高温氧化过程中,涂层和基体反应生成了  $Ti_3Al/TiAl/TiAl_3 + Ti_5Si_3$  结构层,该结构层可防止裂纹向基体扩展,从而阻

止氧原子通过裂纹向基体扩散。为进一步降低涂层氧化过程中的开裂倾向, Li 等<sup>[78]</sup>对具有网络结构的 TiB 晶须增强 Ti6Al4V 合金进行了热浸镀硅及后续热处理,进而制备出具有网络结构的 Ti-Al-Si 涂层(图 3),涂层外层由分布有  $\tau_2-Ti(Si_{1-x}Al_x)_2$  相的较厚  $Ti(Al, Si)_3$  层组成,内层为较薄的  $\tau_2-Ti(Si_{1-x}Al_x)_2$ 。在氧化过程中, Si 既可促进  $Al_2O_3$  生成,又可抑制  $TiO_2$  生成,同时界面反应产物  $Ti_5Si_4$  层可阻止基体和涂层之间的互扩散,且特殊的网络结构使涂层在氧化过程中没有开裂,综合作用提高了基体的抗高温氧化性能。

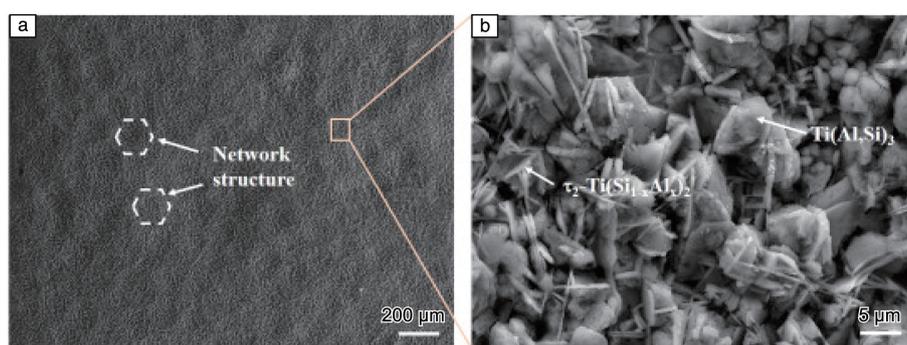


图 3 TiB<sub>w</sub>/Ti6Al4V 复合材料表面 Ti-Al-Si 涂层表面形貌<sup>[78]</sup>

Fig. 3 The surface morphology of the Ti-Al-Si coating on TiB<sub>w</sub>/Ti6Al4V composites<sup>[78]</sup>

Cr 元素也能改变涂层中 Al 的活性,它对涂层抗氧化性能的影响与其含量密切相关。闫伟等<sup>[79]</sup>采用电弧离子镀膜技术在 Ti60 基体上制备了 Ti-48Al-5Cr 和 Ti-48Al-12Cr 两种涂层,发现涂层中 Cr 含量较低时,表面氧化膜中氧离子的空位浓度增加,可促进  $TiO_2$  的生成,在相同条件下生成的氧化层较厚;而 Cr 含量增加,降低了热力学和动力学上形成  $Al_2O_3$  膜所需要的最低 Al 含量,促进了保护性  $Al_2O_3$  膜的形成,但 Cr 含量过高时涂层脆性增加。也有研究表明<sup>[80]</sup>,涂层中 Laves 相  $Ti(Cr, Al)_2$  具有低氧渗透率,可促进  $Al_2O_3$  的生成;但在高温长时暴露时,涂层中的 Al 和 Cr 不断被消耗,随之  $Ti(Cr, Al)_2$  发生溶解,且  $\gamma$  相转变为  $\alpha_2-Ti_3Al$ ,导致涂层氧化失效。

Dai 等<sup>[81]</sup>采用激光表面合金化技术在 TC4 合金上制备了不同 Nb 含量的  $Ti-Al_{1-x}Nb_x$  涂层, Nb 降低了  $Ti-Al_{1-x}Nb_x$  涂层的开裂倾向。Ti-Al 和  $Ti-Al_{1-x}Nb_x$  涂层在 800 °C 氧化时,表面氧化层主要为  $TiO_2$  和  $Al_2O_3$ ,两种涂层的氧化增重分别为基体的 1/5.9 和 1/15。随着 Nb 含量增加,氧化层中  $Al_2O_3$  含量增加。另外, Nb 可提高氧化层与涂层间的结合力,进一步提高了涂层的抗高温氧化性能。

为进一步改善三元 Ti-Al-X 涂层的抗氧化性能,可加入多种元素形成 Ti-Al-X 基多元涂层。如微量 Y 的添加

可以改善 Ti-Al-Cr 涂层的抗高温氧化性能, Y 具有钉扎效应,通过在氧化物和基体界面偏聚而阻碍氧化物的晶粒生长<sup>[82]</sup>。TC4 合金表面激光熔覆 Ti48Al2Cr2Nb 涂层在 800 °C 的抗氧化能力比 TC4 基体提高 10 倍<sup>[83]</sup>。Dai 等<sup>[6]</sup>对 TC4 表面的 Ti-Al 涂层进行激光表面合金化得到不同 Nb 和 Si 含量的 Ti-Al-(10~30)Nb-(10~20)Si 涂层,涂层主要由  $TiAl_x$  和  $Ti_5Si_3$  组成。如图 4 所示,该涂层在 800 °C 氧化 1000 h 后的氧化增重远小于 TC4 基体和 Ti-Al 涂层。Nb 和 Si 共同作用使 Ti-Al 涂层的氧化机理由反应和扩散共同控制转化为单一的扩散控制,促进了 Al 的外扩散,阻止了 Ti 向氧化层/涂层界面的外扩散,使 Nb 和 Si 含量较高的  $TiAl_{20}Nb_{20}Si$  涂层的氧化膜由较多保护性  $Al_2O_3$  和少量  $TiO_2$  组成。此外, Nb 和 Si 细化了氧化膜晶粒尺寸,降低了氧化膜生长应力、增加了氧化膜和涂层结合力,使氧化膜在整个氧化过程中没有剥落,且在 800 °C 的 75% $Na_2SO_4$ +25% $NaCl$ (质量分数)熔盐介质中呈现优异的抗腐蚀能力<sup>[84]</sup>。Laska 等<sup>[85]</sup>采用磁控溅射方法分别在两种  $\gamma-TiAl$  合金 Ti-48-2-2 (Ti-48Al-2Cr-2Nb, GENx™ 喷气发动机材料)和 TNM-B1 (Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B, PW1100G™ 齿轮传动涡扇发动机材料)上沉积了 Y 和 Zr 改性的  $TiAlCr$  涂层,相同基体上两种涂层的抗高温氧化

性能均大于单一的 TiAlCr 涂层，但掺 Y 涂层的抗开裂能力较高，且 Ti-48-2-2 基体中含有 2%Cr(原子数分数)可减缓涂层中 Cr 的退化，因此该基体上的涂层抗氧化性能更加优异。由此可见，涂层抗高温氧化性能与其涂层基体密切相关。

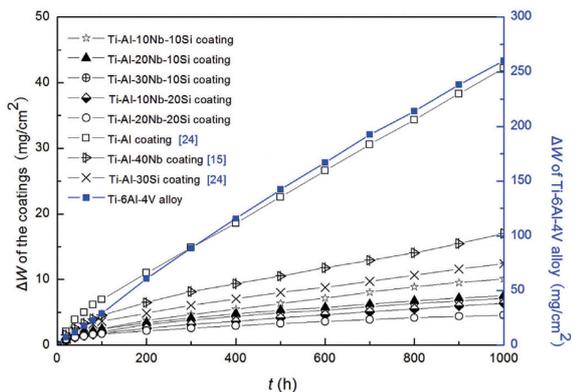


图 4 TC4 合金、Ti-Al 涂层和 TiAl<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>Si 涂层在 800 °C 氧化 1000 h 的氧化动力学曲线<sup>[6]</sup>

Fig. 4 Oxidation kinetics curves of the samples (TC4 alloy, Ti-Al and TiAl<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>Si coatings) oxidized at 800 °C for 1000 h<sup>[6]</sup>

除上述四元涂层，Swadzba 等<sup>[86]</sup>采用物理气相沉积法在  $\gamma$ -TiAl 合金 Ti-48-2-2 表面沉积了 TiAlCrYSi 五元涂层，涂层由包含非晶和结晶相的柱状结构组成。在 850 °C 氧化初期，涂层发生晶化，部分 Laves TiCr<sub>2</sub> 相转变为  $\gamma$ -TiAl 相；氧化 288 h 后，表面形成由 TiO<sub>2</sub>、等轴晶 (Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和柱状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的致密氧化层(图 5)，且 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶界偏聚，综合作用使涂层呈现优异的抗氧化性能。

综上，Ti-Al-X 基涂层的化学成分与钛及钛铝合金相近，涂层与基体之间不易发生高温互扩散反应。在高温氧化过程中，X 元素的增加可以提高 Al 的活性，促进表面生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜，且保护膜与涂层结合良好，可有效提高钛及钛铝合金的使用温度。

#### 4) MCrAlY 涂层

MCrAlY 涂层由于具有良好的抗高温氧化和热腐蚀性，作为热障涂层最早被用于高温合金的表面防护，之后在钛合金表面进行了涂层包覆尝试。MCrAlY 涂层中的 M 为 Ni、Co 或 NiCo，是涂层的基体元素；Al 元素是为了在高温氧化过程中形成具有保护性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜，并促进 Cr 向基体的扩散；Cr 既可以通过第三元素效应促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成，又具有固溶强化效应，同时本身可以提高涂层的抗热腐蚀性能；Y 的活性元素效应可以有效提高氧化膜与基体的黏附性，又具有钉扎、细化晶粒作用。研究表明， $\gamma$ -TiAl 合金表面 NiCrAlY<sup>[87]</sup>、NiCoCrAlY<sup>[88]</sup> 涂层，在氧化期间可生成单一 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜，有效保护钛合金。但由于涂层和基体的成分差异，导致氧化过程中涂层和基体发生严重的元素互扩散，随着氧化温度升高，扩散加剧，伴随着 Kirkendall 空洞和脆性相的生成，严重恶化了基体力学性能和涂层高温防护性能。因此，单纯的 MCrAlY 涂层并不能作为钛合金的有效防护涂层。

为进一步解决 MCrAlY 涂层在钛合金表面高温防护性能不佳的问题，人们设计出了 MCrAlY 基多元复合及多层复合涂层。Gong 等<sup>[89]</sup>发现 Mo 元素使 NiCoCrAlY 涂层的氧化膜和基体界面生成“钩状”Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，可提高涂层和基体的结合力，并且 MoO<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可有效阻碍涂层/

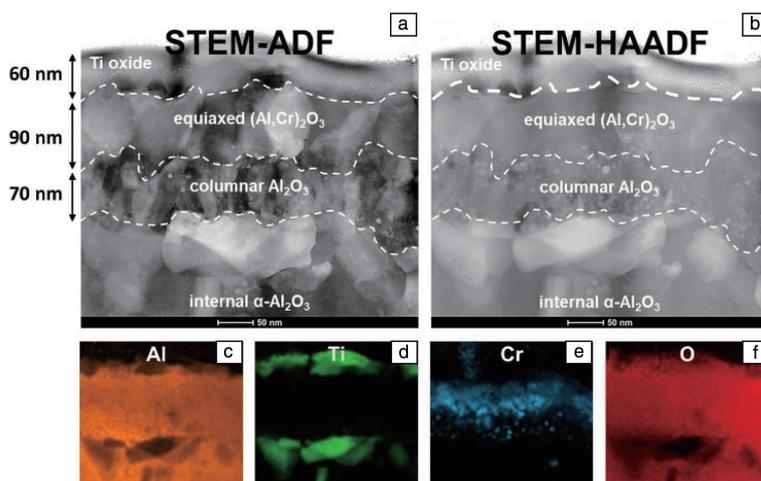


图 5 TiAlCrYSi 涂层在 850 °C 氧化 288 h 形成的外层氧化膜截面 STEM-ADF(a) 和 STEM-HAADF(b) 照片及 Al(c)，Ti(d)，Cr(e)，O(f) 元素分布<sup>[86]</sup>

Fig. 5 Cross-sectional STEM-ADF (a) and STEM-HAADF (b) images of the outer oxide scale formed on the TiAlCrYSi coating oxidized at 850 °C for 288 h along with elemental distribution of Al (c), Ti (d), Cr (e) and O (f)<sup>[86]</sup>

合金的界面扩散, 但  $\text{MoO}_3$  高温蒸发后会导致氧化膜的剥落并造成严重的内氧化。研究表明<sup>[90]</sup>,  $\text{ZrO}_2$  具有高熔点、低导热性、相和化学组分高温稳定等特点,  $\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$  多层复合涂层可进一步提高钛及钛铝合金的抗高温氧化性能。纯钛表面等离子喷涂 Al 和 Al/NiCrAlY 涂层<sup>[91]</sup> 在 800 °C 循环氧化 100 次后, Al 涂层的氧化产物为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ , 且出现严重的氧化层剥落及膜/基元素互扩散引起的 Kirkendall 空洞。但施加 NiCrAlY 层之后, 其氧化产物为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、NiO 及少量  $\text{TiO}_2$ , NiCrAlY 层可有效抑制 Ti 的外扩散及 Al 的内扩散, 减少空洞的形成, 提高了氧化层和 Al 层结合力。此外, NiCrAlY 亚层中生成的  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相可有效降低 Al 涂层和 Ti 合金的热失配, 抑制涂层中的裂纹扩展; 稀土氧化物  $\text{YAlO}_3$  倾向于在晶界偏聚, 可进一步抑制短路扩散。电镀 Ni-Re 扩散障涂层可以推迟  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金及 NiCoCrAlY 涂层之间的元素互扩散, 提高涂层的抗高温氧化性能<sup>[92]</sup>。稀土氧化物颗粒在一定程度上也可以提高 MCrAlY 涂层的抗高温氧化性能, 如质量分数为 3% 的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  颗粒可细化激光熔覆 NiCoCrAlY 涂层的氧化膜晶粒尺寸, 进而降低涂层表面裂纹敏感性, 并促进  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变, 从而降低涂层的内氧化和氧化膜的生长速率; Sm 偏聚于晶界附近可阻止 Ti 的外扩散<sup>[53]</sup>。此外, Yang 等<sup>[93]</sup> 通过磁控溅射在  $\gamma\text{-TiAl}$  合金上沉积了氮化物改性的 MCrAlY 涂层, 即  $\text{Ni+CrAlYHfSiN}$ , 可以有效降低涂层和基体间的热失配, 减少涂层在氧化过程中的开裂倾向。

总之, MCrAlY 涂层在一定温度范围内可提高钛合金的抗高温氧化性, 但涂层与基体元素的扩散会降低涂层稳定性及膜/基结合强度, 如何抑制或减缓涂层/基体间的高温互扩散是需要解决的重点问题。因此, 通过联合多种表面改性技术对 MCrAlY 涂层进行成分和结构优化, 是提高 MCrAlY 涂层高温防护性能的重要思路。

### 5) 准晶涂层

准晶涂层具有抗氧化、耐腐蚀、耐磨损及表面能低等优良特性, 作为新型涂层材料得到广泛关注, 但目前尚未投入实际应用。Moskalewicz 等<sup>[94]</sup> 采用磁控溅射法在 TIMETAL834 钛合金基体上分别沉积了 Al-Cu-Fe、Al-Cu-Fe-Cr 多组分涂层, 涂层与基体相容性好, 在 750 °C 下氧化 300 h 后, 合金基体发生了氧化皮剥落现象, 而被准晶涂层包覆的合金表面生成了保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 无任何脱落趋势, 合金抗高温氧化性能显著提高。但磁控溅射工艺制备的准晶涂层厚度较薄, 因此高温服役寿命有限。此外, 等离子喷涂<sup>[95]</sup> 和激光熔覆<sup>[96]</sup> 等工艺也可用于准晶涂层的制备, 但这两种工艺制备的涂层致密性较差, 严重影响涂层的质量及高温防护性能。

### 6) 高熵合金涂层

高熵合金是一种由 5 种及以上元素构成、各元素原子数分数为 5%~35% 的新型合金<sup>[97]</sup>。高熵合金大多由面心立方 (face center cubic, fcc)、bcc 或 fcc+bcc 等简单固溶体组成, 具有远超传统合金的力学性能和物理化学性能。另外, 高熵合金具有许多独特的效应: 如结构上的晶格畸变效应、热力学上的高熵效应、动力学上的迟滞扩散效应以及性能上的“鸡尾酒”效应, 使之呈现出较多微观和宏观特性, 在硬质耐磨层、扩散阻挡层和耐蚀保护层等领域具有较大的应用潜力。高熵合金因其高熵效应和迟滞扩散效应, 更倾向于获得热稳定性高的固溶体组织<sup>[98]</sup>。当高熵合金中某些元素形成致密氧化膜后, 便可进一步提升高熵合金的抗高温氧化性能。因此, 在钛合金表面制备高熵合金涂层有望提高基体的抗高温氧化性能<sup>[99]</sup>。

Huang 等<sup>[100]</sup> 采用激光熔覆法在 TC4 基体上制备了 TiVCrAlSi 高熵合金涂层, 涂层由  $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{Si}_3$  和 bcc 固溶体组成, 在 800 °C 氧化 50 h 后, 较小的  $\text{Si}^{4+}$  倾向进入  $\text{TiO}_2$  的晶格间隙从而降低氧空位浓度, 同时弥散分布于  $\text{TiO}_2$  层中的细小  $\text{SiO}_2$  可有效抑制  $\text{TiO}_2$  的再结晶及分层, 使得涂层表面生成了由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和少量  $\text{V}_2\text{O}_5$  组成的致密氧化层, 从而显著减少了原子通过氧化层的扩散, 提高了 TC4 基体的抗高温氧化性能。为提高钛合金的抗高温氧化和耐烧蚀性能, Lou 等<sup>[98]</sup> 采用高速激光熔覆技术在 TC4 合金表面制备了 Ti-Cu-NiCoCrAl-TaY 高熵合金涂层, 涂层由  $\text{Cu}_{3.8}\text{Ni}$ 、Cu 和  $\gamma\text{-Ni}$  组成, 在 800 °C 氧化 50 h 后, 涂层表面生成了双层氧化物结构, 该结构最外层由以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为主的混合氧化物组成, 内层以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主, 使涂层氧化增重仅为基体的 0.38 倍。此外, 涂层因较高的散热率、较低的氧扩散率以及 Ti-Cu 共晶转变区的存在, 可使燃烧过程延迟, 从而提高 TC4 基体的阻燃性能, 机理如图 6 所示。Zhao 等<sup>[101]</sup> 采用激光熔覆技术在 TC4 合金上制备了  $\text{AlNbTaZr}_x$  ( $x = 0.2 \sim 1.0$ ) 难熔高熵合金涂层, 涂层由  $\text{hcp-}\alpha'(\text{Ti})$  和  $\text{bcc-}\beta(\text{Ti})$  两种固溶体组成; Zr 具有强的固溶强化效应, 随着 Zr 含量增加, 涂层硬度增加, 磨损机理由微切削向微切削+氧化、微切削+氧化+脆性剥离转变; 在 1000 °C 氧化 50 h 的涂层氧化增重仅为基体的 24%, 氧化膜由致密的混合氧化物组成, 且涂层的抗高温氧化性能随着 Zr 含量增加而提升, 当涂层应用于高温摩擦环境中时,  $\text{AlNbTaZr}_{0.8}$  表现出优异的综合性能。除此之外, 激光熔覆  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$  高熵合金涂层也可用于 TC4 合金的高温表面防护<sup>[102]</sup>, 在 600~800 °C 氧化时, 涂层表面生成连续致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜。另外, 采用机械合金化技术制备的  $\text{Al-CrMnFeCoMoW}$  高熵合金涂层也可有效保护 TC4 合金<sup>[103]</sup>。

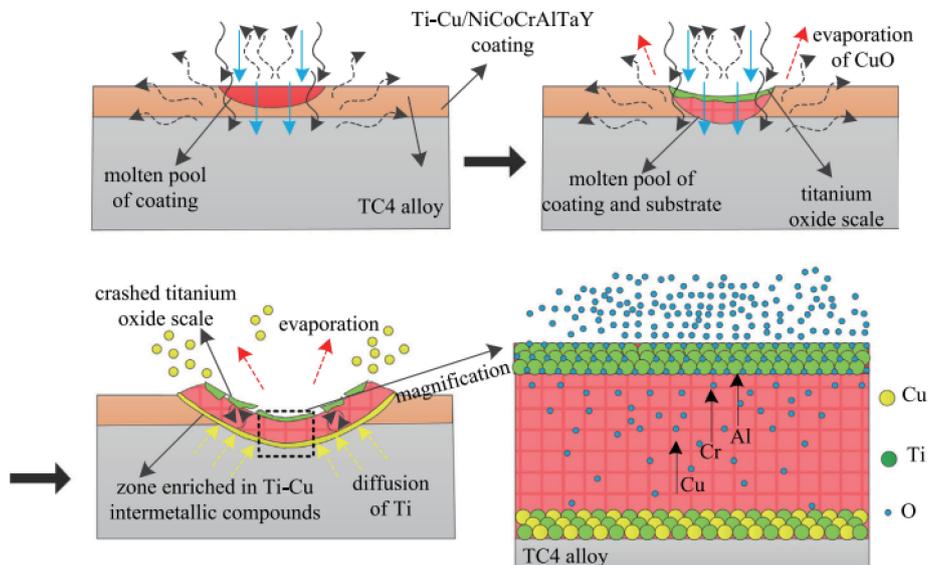


图 6 Ti-Cu-NiCoCrAlTaY 高熵合金涂层阻燃机理示意图<sup>[98]</sup>

Fig. 6 Schematic illustration of flame-retardant mechanism of Ti-Cu-NiCoCrAlTaY coated alloy<sup>[98]</sup>

除涂层成分，涂层结构也影响着高熵合金涂层的抗高温氧化性能。Li 等<sup>[104]</sup>发现非晶结构有助于提高 TC4 合金表面 TiNiSiCrCoAl 涂层在 800 °C 的抗高温氧化性能，其氧化过程如图 7 所示。富 Ti, Al 和 Ni 的  $\sigma$  相优先于非晶相发生氧化，生成  $NiAl_2O_4$ 、 $Al_2O_3$  和  $TiO_2$ ，但  $TiO_2$  的存在使氧化凸起结构疏松，成为 O 的快速扩散通道，加速涂层氧化。但非晶相中含有大量 Si 和 Cr，氧化产物  $Cr_2O_3$  具有优异的抗氧化性，而  $SiO_2$  具有高温流动性从而可填充氧化层中的空隙，降低氧化速率。因此，增加非晶相含量可提高涂层抗氧化性能，但目前难以通过激光熔覆技术使涂层全部非晶化。

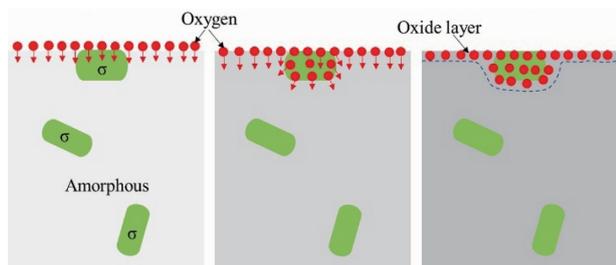


图 7 含非晶相的 TiNiSiCrCoAl 高熵合金涂层氧化机理示意图<sup>[104]</sup>

Fig. 7 Schematic of the oxidation process of the TiNiSiCrCoAl high entropy alloy coating with some amorphous phases<sup>[104]</sup>

综上，目前报道的可用于钛合金高温服役的高熵合金体系主要有两种：一种主要由三维过渡金属 (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V) 组成；另一种为难熔高熵合金，该体系通常由 3 种以上难熔元素 (Mo, Nb, Ta, V, W, Ti, Zr, Hf, Cr) 组成，有时还会加入一些非难熔金属 (Al, Si, Co, Ni)，其中 Al 和 Si 可进一步提高涂层的

抗高温氧化性。相对而言，难熔高熵合金表现出更优异的耐磨性、高温力学性能和抗高温氧化性能，但成本相对较高。此外，对高熵合金涂层结构进行调控也可以改善涂层的抗氧化性能。尽管如此，目前报道的高熵合金涂层种类繁多，通过改变涂层中一种或几种元素的含量即可调控涂层性能，也被用于钢、高温合金等其他金属的表面防护，但相关数据还处于实验阶段，元素配比的不合理、基体与熔覆层的相互作用，可能使高熵合金涂层的力学性能难以达到理想效果。

### 3.2.1.2 陶瓷涂层

陶瓷涂层具有致密的结构、优异的高温稳定性、耐磨性和抗氧化性，被认为是最有前景的高温防护涂层。可用于钛合金高温防护的陶瓷涂层主要有惰性氧化物涂层、搪瓷涂层和氮化物涂层等。

#### 1) 惰性氧化物涂层

在钛及钛铝合金中常见的惰性氧化物陶瓷涂层主要包括  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  和  $Cr_2O_3$ 。Samélor 等<sup>[105]</sup>采用 MOCVD 法在 Ti6242S 合金上制备了一层 400 nm 厚的致密非晶  $Al_2O_3$  涂层，涂层在短期内的恒温氧化增重比基体低两个数量级，长期恒温氧化增重比基体低一个数量级。Tang 等<sup>[106]</sup>采用反应磁控溅射技术在  $\gamma$ -TiAl 表面沉积了非晶态  $Al_2O_3$  涂层，非晶态  $Al_2O_3$  经过晶化处理后转变成  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ，从而提高了基体的抗高温氧化性能。但涂层在晶化过程中形成较多微裂纹，在 900 °C 循环氧化时涂层容易剥落。除 MOCVD、磁控溅射、喷涂等传统制备方法外，阴极等离子体电解沉积 (cathode plasma electrolysis deposition, CPED) 是一种在金属基体上制备陶瓷

涂层的先进表面改性技术,能够显著提高涂层和基体的结合力,使涂层具有较高的硬度和抗腐蚀能力。Jiang 等<sup>[107]</sup>利用 CPED 技术在 Ti-45Al-8.5Nb 合金上制备出  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层,通过优化沉积工艺,发现当沉积电压和占空比分别为 130 V 和 60% 时,制备的涂层致密连续,厚度高达 23.5  $\mu\text{m}$ ,使基体在 900  $^\circ\text{C}$  的抗氧化性能显著提高。但 CPED 法制备的涂层内部往往存在一些孔洞

(图 8a),进而限制了涂层的抗氧化能力<sup>[108]</sup>。Wang 等<sup>[109]</sup>在溶液中添加聚乙二醇,使涂层孔洞数量和尺寸显著降低。此外,金属掺杂可提高陶瓷涂层的导电性,进而有效降低陶瓷涂层的孔隙率(图 8b),同时可改善  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的本征脆性<sup>[108]</sup>。因此,Au<sup>[110]</sup>、Pt<sup>[108]</sup>及 Ni<sup>[111]</sup>掺杂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层表现出更加优异的抗氧化性能。

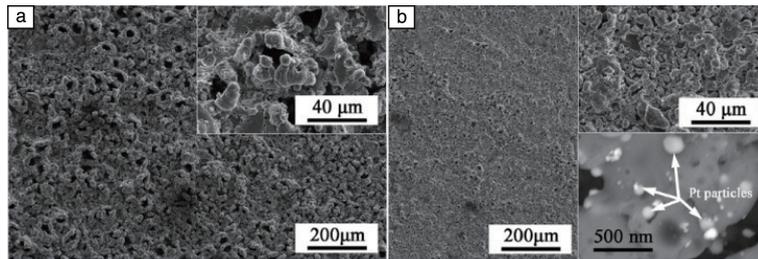


图 8 阴极等离子体电解沉积(CPED)法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层(a)和 Pt- $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层(b)的表面形貌<sup>[108]</sup>

Fig. 8 Surface morphologies of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating (a) and Pt- $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating (b) prepared by CPED method<sup>[108]</sup>

$\text{SiO}_2$  由于具有良好的热稳定性和较低的氧扩散系数,可被用于提高 Ti 合金的抗高温氧化性能。采用溶胶-凝胶<sup>[112]</sup>、磁控溅射<sup>[113]</sup>等方法在 TiAl 合金上制备的  $\text{SiO}_2$  涂层均可有效抑制合金的氧化,但涂层厚度薄使得其使用寿命低。为进一步提高  $\text{SiO}_2$  涂层的厚度,Wu 等采用阴极电沉积法在  $\gamma$ -TiAl<sup>[114]</sup> 和 TC4 合金<sup>[115]</sup> 上沉积了厚度可控、结合力优异且抗氧化性能良好的  $\text{SiO}_2$  涂层,在 700~900  $^\circ\text{C}$  氧化时,涂层和基体反应形成富含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和硅的玻璃状氧化层,阻止了 O 向涂层及基体的内扩散,显著降低了合金的氧化速率。Xu 等<sup>[116]</sup> 采用相同方法在  $\beta$  钛合金 Ti-5553 上制备出厚度高达 5.5  $\mu\text{m}$  的致密  $\text{SiO}_2$  涂层。

如图 9 所示,在 800  $^\circ\text{C}$  氧化时,涂层与基体生成了保护性  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  层,但氧化过程中生成的 Kirkendall 空洞和裂纹为 O 的内扩散提供快速通道,使涂层抗氧化性能降低。由此可见, $\text{SiO}_2$  涂层和 Ti 合金基体的界面反应行为决定涂层的高温防护性能。为进一步改善  $\text{SiO}_2$  涂层的抗氧化性能,Wu 等<sup>[117]</sup> 在  $\gamma$ -TiAl 基体上先包埋渗 Al 后电沉积  $\text{SiO}_2$  得到的复合涂层比单独的铝化物涂层和  $\text{SiO}_2$  涂层具有更优异的抗氧化性能,该复合涂层在 1000  $^\circ\text{C}$  氧化 100 h 后,外层为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{SiO}_2$  致密氧化膜,内层为 TiAl 层,中间层为含有 Kirkendall 空洞的  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ + $\text{Al}_2\text{O}_3$  层,该中间层恶化了涂层的长期抗高温氧化性能。

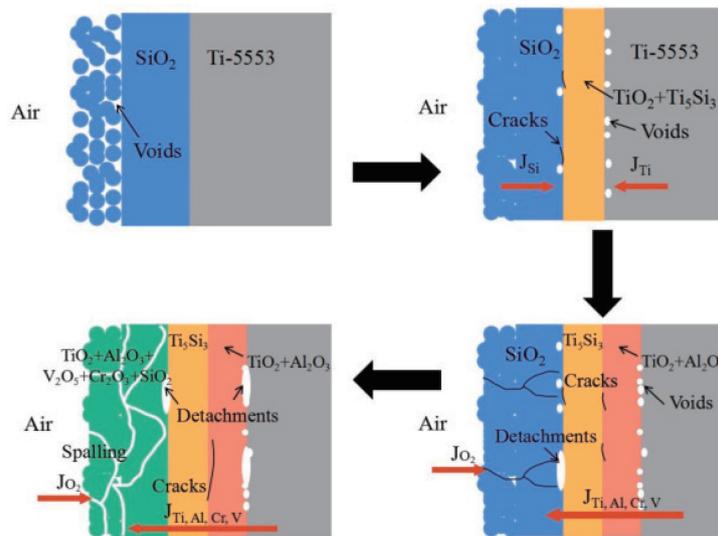


图 9 Ti-5553 合金表面电沉积  $\text{SiO}_2$  涂层的高温氧化示意图<sup>[116]</sup>

Fig. 9 Schematic illustration of the oxidation process of the Ti-5553 alloy coated by  $\text{SiO}_2$  film<sup>[116]</sup>

程玉贤等<sup>[118]</sup>采用多弧离子镀在 TiAl 合金上制备了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层, 在 900 °C 氧化时, TiAl/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面处的低氧压促进了 Al 的选择性氧化, 在基体一侧生成了富 Al 氧化物, 从而阻止了基体中 Ti 的外扩散, 进而有效抑制了 TiO<sub>2</sub> 的生长。

总体而言, 单纯的氧化物涂层与基体力学性能相差较大, 存在一定的热失配, 在热循环过程中很容易开裂剥落, 且物理气相沉积制备的氧化物涂层厚度较薄, 因此使用寿命较短。

### 2) 搪瓷涂层

搪瓷涂层是一种以氧化物为主的复合涂层, 具有较高的化学和高温稳定性, 不存在晶界等短路扩散通道, 结构致密, 对氧的阻挡作用极强。相比于氧化物涂层, 搪瓷涂层与钛合金基体结合良好, 热膨胀系数相差较小, 具有一定的韧性和强度, 在高温下裂纹由于玻璃相的软化流动具有自愈合特性。同时, 搪瓷涂层制备工艺简单, 适用于形状复杂工件, 成本低廉。因此, 搪瓷涂层在钛合金表面防护领域具有广阔的应用前景。

Li 等<sup>[119]</sup>在 TC4 合金上制备了 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基玻璃涂层, 提高了基体在 800 和 900 °C 的抗氧化能力, 涂层/基体界面生成了 Ti<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>/Ti<sub>3</sub>Al 双层结构, 且在 900 °C 氧化时在涂层下方形成了较薄的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层。Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃涂层也被证实可以提高工业纯钛 TA1 在 800 °C 的抗高温氧化能力<sup>[120]</sup>。为进一步提高 TiAl 合金表面玻璃-陶瓷涂层的抗高温氧化性能, Wu 等<sup>[121]</sup>采用电沉积和空气喷涂两步法, 在 γ-TiAl 合金基体上得到了玻璃-陶瓷/SiO<sub>2</sub> 双层复合涂层, 在 1000 °C 氧化 100 h 后, 复合涂层依然没有剥落, 氧化增重仅为 1.16 mg/cm<sup>2</sup>。在氧化过程中, 复合涂层可有效阻止 O 的内扩散, 降低涂层/基体界面氧分压, 促进基体中 Al 的选择性氧化, 使界面处生成致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护层。此外, 电沉积 SiO<sub>2</sub> 层一方面可溶解到玻璃陶瓷涂层中, 增加涂层粘度, 强化涂层结构; 另一方面, 可阻止 O 及 N 的内扩散和 Al 及 Ti 的外扩散, 阻止界面氮化物生成, 显著提高复合涂层的结合力及抗高温氧化性能。

但纯玻璃涂层具有本征脆性和裂纹敏感性, 且高温软化温度较低使其服役温度受限, 因此可采用添加陶瓷颗粒 (YSZ<sup>[122]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[123]</sup>、MoO<sub>3</sub><sup>[124]</sup>、ZrB<sub>2</sub><sup>[125]</sup> 等) 或者金属颗粒 (Ni<sup>[126]</sup> 和 Al<sup>[127]</sup>、Fe<sup>[125]</sup> 等) 的方法对玻璃涂层进行改性。Liao 等<sup>[125]</sup>在 Ti-45Al-2Mn-2Nb 合金上分别制备了 Ni、Fe 和 ZrB<sub>2</sub> 纳米颗粒 (质量分数均为 10%) 增强的玻璃基涂层, 玻璃涂层和 3 种改性涂层的软化温度分别为 715, 728, 650 和 740 °C。如图 10 所示, 3 种改性涂层在 800 °C 到室温热震条件下呈现出较高的抗开裂特

性及裂纹自愈合能力, 对于含 Ni 和 ZrB<sub>2</sub> 颗粒的涂层, 借助于玻璃的高温流动, 被纳米颗粒桥接的两个裂纹表面优先愈合, 而对于含 Fe 的玻璃涂层, 纳米粒子在烧结过程中即溶解到搪瓷基体中, 软化温度明显降低, 流动性增加, 虽有利于裂纹愈合, 但不能较好地保护钛合金基体。此外, 对 3 种搪瓷涂层在 700 °C 到室温下进行热震时, 只有加入 ZrB<sub>2</sub> 的玻璃涂层具有裂纹自愈性。这是因为 ZrB<sub>2</sub> 的氧化产物 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以增加玻璃的粘性流动, 然后与纳米颗粒 ZrB<sub>2</sub> 和氧化产物 ZrO<sub>2</sub> 结合, 可确保裂纹在低于涂层软化温度下自愈合。Liao 等<sup>[126]</sup>也证明, 一旦涂层破裂, 最初镶嵌于玻璃中的纳米颗粒 Ni 就会暴露在高温空气被氧化, 导致裂纹表面体积膨胀约 65%。因此, 一旦涂层开裂, 如果加入的纳米颗粒 Ni 和玻璃涂层中的 [SiO<sub>4</sub>] 四面体化学相容, 这些颗粒就会桥接并氧化填充两个裂纹表面, 结合玻璃的高温粘弹性使裂纹全部愈合而防止涂层热震剥落。

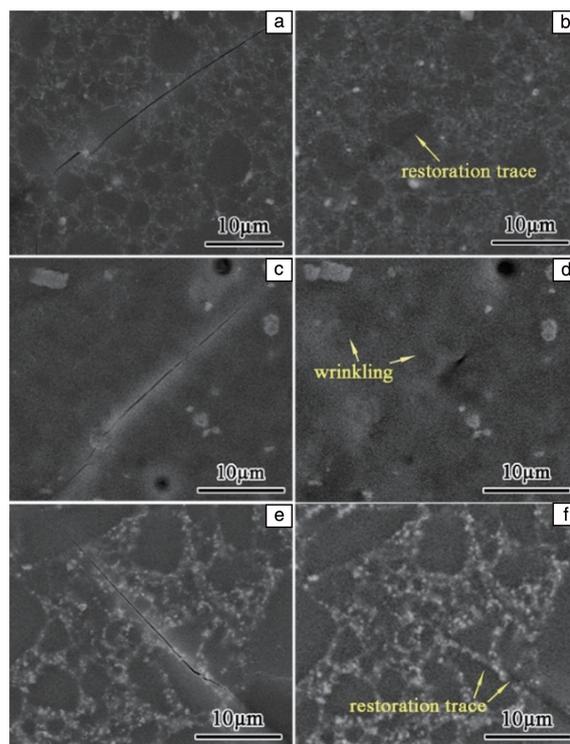


图 10 添加 10%Ni (a, b), 10%Fe (c, d) 和 10%ZrB<sub>2</sub> (e, f) 纳米颗粒增强的玻璃基复合材料表面裂纹在 800 °C 加热 5 min 的裂纹自愈合行为<sup>[125]</sup>

Fig. 10 Cracks healing behavior of the enamel composite bulks reinforced with 10wt% Ni (a, b), 10wt% Fe (c, d) and 10wt% ZrB<sub>2</sub> (e, f) nanoparticles after insulating at 800 °C for 5 min<sup>[125]</sup>

### 3) 氮化物涂层

氮化物涂层具有良好的化学稳定性和阻氧扩散能力, 与基体的互扩散系数较低、高的微观硬度和优异的耐磨

性, 可用于钛合金的表面防护。

目前, 物理气相沉积是在钛合金表面制备氮化物涂层的主要方法, 而  $\text{TiAlXN}$  ( $X = \text{Cr}, \text{Y}, \text{Si}$  等) 基涂层抗高温氧化性能最为突出, 其中  $\text{Cr}$  元素可促进  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成, 并形成  $(\text{Cr}_x\text{Al}_y)\text{O}_3$  氧化膜<sup>[128]</sup>;  $\text{Y}$  元素可细化涂层晶粒, 且  $\text{Y}$  在氧化物晶界的钉扎效应可阻碍元素的快速扩散, 提高涂层的高温稳定性及抗氧化能力<sup>[129]</sup>。但当氧化温度较高时, 涂层氧化速率增加,  $\text{N}$  的内扩散导致涂层严重降解, 涂层的抗氧化能力减弱<sup>[130, 131]</sup>。为降低  $\text{N}$  的内扩散, Zhang 等<sup>[132]</sup> 采用电弧离子镀技术在  $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{12}\text{Cr}_{2}\text{Nb}$  合金上制备了  $\text{Si}$  掺杂  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.1}\text{N}$  涂层, 高温氧化过程中  $\text{Si}$  促进了  $\text{Al}$  的选择性氧化并形成连续的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护层, 并且在涂层/合金界面处形成了  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  扩

散阻挡层, 可抑制涂层和合金之间的互扩散, 尤其是  $\text{N}$  的内扩散, 提高了基体在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  的抗氧化能力。 $\text{Si}$  元素除了具有以上作用外, Zhang 等<sup>[133]</sup> 发现  $\gamma\text{-TiAl}$  合金表面  $\text{TiAlSiN}$  涂层在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  循环氧化 1000 次(累计 1000 h)时, 如图 11 所示, 在氧化膜/涂层界面生成  $\text{SiO}_2$ , 同时  $\text{SiO}_2$  在富锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  层和涂层表面的晶界附近偏聚, 有效阻止了  $\text{O}$  的内扩散和  $\text{Si}$  的外扩散, 显著降低氧化速率。但  $\text{TiAlSiN}$  涂层的抗氧化性能与  $\text{Al}$  和  $\text{Si}$  的含量密切相关<sup>[134]</sup>, 当  $(\text{Al}+\text{Si})/(\text{Ti}+\text{Al}+\text{Si})$  原子比较高时, 可生成致密  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜。除  $\text{Cr}, \text{Y}$  和  $\text{Si}$  常用改性元素外, Shugurov 等<sup>[131]</sup> 证实含适量  $\text{Ta}$  元素的  $\text{TiAlTaN}$  涂层可降低  $\text{O}$  的内扩散, 提高工业纯钛在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  的抗氧化性能, 但涂层在高温下的失稳分解难以避免。

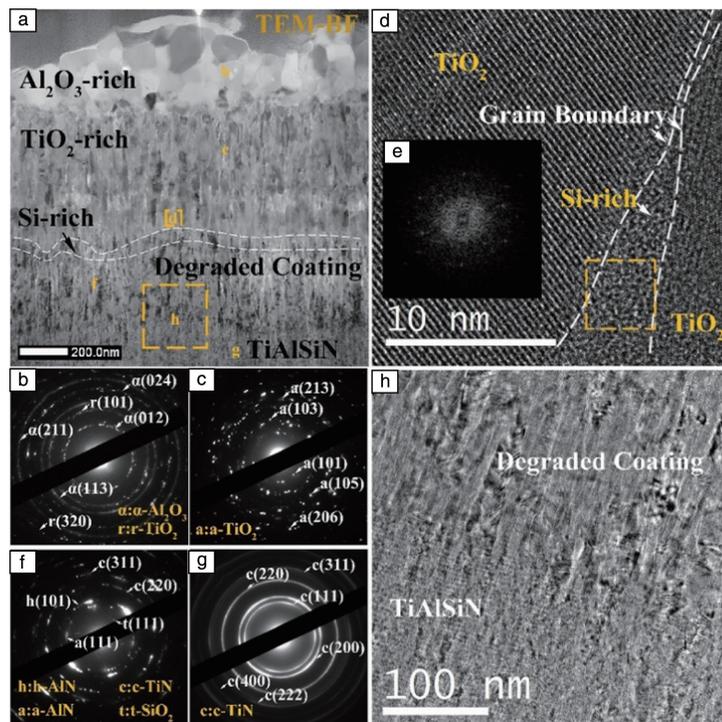


图 11 在  $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{12}\text{Cr}_{2}\text{Nb}$  基体上沉积的  $\text{TiAlSiN}$  涂层在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  氧化循环 1000 次的截面 TEM-BF 照片(a); 图 11a 中 b(b)、c(c)、f(f) 和 g(g) 区域的 SAED 图谱; 图 11a 中 d 区域的 HRTEM 照片(d), 图 11d 中内嵌方框标注区域的 FFT 花样(e); 图 11a 中 h 区域的高倍照片(h)<sup>[133]</sup>

Fig. 11 Cross-sectional TEM-BF image (a); SAED patterns taken at regions b(b), c(c), f (f) and g (g) in Fig. 11a; HRTEM image taken at region d in Fig. 11a (d), FFT pattern of region marked by square in Fig. 11d (e); enlarged view of area h in Fig. 11a (h) for the  $\text{TiAlSiN}$  coated  $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{12}\text{Cr}_{2}\text{Nb}$  after oxidation for 1000 cycles at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[133]</sup>

单一的物理气相沉积氮化物涂层体系往往因其柱状结构为扩散元素提供贯穿性通道, 加速  $\text{O}$  的内扩散及基体元素的外扩散, 造成基体局部氧化严重; 内应力较大, 涂层易开裂剥落。因此可通过优化涂层工艺或改善结构设计来降低残余应力、减少纵向扩散通道, 提高涂层的抗氧化能力。氮化物多层涂层, 如磁控溅射  $\text{TiAl/}$

$\text{TiAlN}$ <sup>[135]</sup>、电弧离子镀  $\text{Ti/TiAlN}$ <sup>[130]</sup>、高功率脉冲磁控溅射  $\text{CrAlYN/CrN}$ <sup>[136]</sup> 等多层涂层, 通过交替沉积软质层/硬质层减小涂层内应力, 调控涂层调制周期和调制比使涂层结构更加致密, 且多层涂层界面可阻止裂纹的贯穿扩展, 从而有效提高钛及钛铝合金的抗高温氧化性能。

整体而言, 物理气相沉积法制备氮化物陶瓷涂层沉

积速率低, 涂层厚度较薄, 且成本较高, 因此难以满足大规模及形状复杂工件的制备要求。

### 3.2.2 表面合金化

表面合金化是在金属表面通过一定方法加入合金元素, 改变基体表面组织成分, 以获得耐磨损、抗腐蚀等性能, 可用于解决强烈的化学介质侵蚀及高温氧化问题。相比于整体合金化, 表面合金化对基体材料的力学性能影响较小, 且可节省贵重结构材料。目前, 钛合金表面合金化的方法主要有热扩散、离子注入、预氧化和激光表面合金化等。

#### 1) 热扩散

热扩散法制备工艺简单、成本较低, 是目前应用最广泛的表面合金化方法之一。该方法通过加热作用将合金元素渗入基体表面, 使涂层和基体之间形成良好的冶金结合, 不易剥落。根据工作温度下渗剂的种类不同, 热扩散可分为固体热扩散、液体热扩散、气体热扩散、等离子体热扩散和复合热扩散。常见的热扩散合金元素有金属元素 Al, Cr, Nb 等以及非金属元素 Si, C, S 等。如 3.2.1 节所述, 粉末包埋渗 Al<sup>[60]</sup>、Al-Si<sup>[65]</sup>、热浸镀 Ti-Al-Si<sup>[77]</sup> 等涂层可以提高钛及钛铝合金的抗高温氧化性能。双辉光等离子体表面合金化(double glow plasma surface alloying, DGPSA)是一种新型表面处理技术, 具有渗入速度快、表面合金层成分可控且与基体冶金结合等优点。Xu 等<sup>[137]</sup>采用 DGPSA 技术在  $\gamma$ -TiAl 合金表面制备了 MoSiAlY 合金层, 在 900 °C 氧化时, MoSi<sub>2</sub> 和 AlMo<sub>3</sub> 氧化生成 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 导致体积膨胀, 可实现 MoSiAlY 涂层氧化缺陷的自修复; 同时 MoSiAlY 涂层有效抑制了 Ti 的外扩散, 显著提高了 TiAl 合金在 900 °C 的抗氧化性能。除此之外, 表面碳化、硫化也可以提高钛铝合金的抗高温氧化性能。Yao 等<sup>[138]</sup>对 Ti-45Al-7Nb-0.3W 合金进行了固体渗碳处理, 在合金表面形成了一层由纳米 Ti<sub>2</sub>AlC、Ti<sub>3</sub>AlC 和 Al<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>C 组成的致密、均匀碳化层, 在 950 °C 下氧化 100 h 后, 该碳化层可有效阻止 O 和 N 的内扩散, 提高了氧化层中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例, 使氧化增重减小 50%。Narita 等<sup>[139]</sup>将 TiAl-xCr 系合金在高温 H<sub>2</sub>S+H<sub>2</sub> 气氛中进行了硫化处理, 由于 Ti 的选择性硫化, 制备出了富钛硫化层/(Cr, Ti)Al<sub>2</sub>/TiAl<sub>3</sub> 合金涂层, 在 900 °C 氧化时, 经硫化处理的 TiAl-10Cr 合金在富含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化层和基体之间形成了连续的 Ti(CrAl)<sub>2</sub> Laves 相, 显著提高了合金的抗氧化性能。此外, Takeshi 等<sup>[140]</sup>研究表明, 硫化处理的 TiAl-X 合金在 900 °C 的抗氧化性能取决于 X 元素, 当 X 为 Fe, Nb, Zr, Mn, Si, Ta 或 Mo 时, 硫化处理可以提高合金的抗氧化性能; 但当 X 为 Cu, Ge, Co, V 或 Ag 时, 硫化涂层对提高 TiAl-X 合金的抗高温氧化性无明显作用。

热扩散方法虽然应用广泛, 但也存在一些问题。如固体粉末包埋渗制备 Al-Si 涂层存在气相传输过程, 有可能污染涂层进而影响其防护性能; 等离子体热扩散因真空环境而价格昂贵且使工件尺寸受限; 气体热扩散如合金表面硫化会造成环境污染。此外, 热扩散层随着氧化时间延长, 由于生成保护性氧化膜的同时部分元素向基体扩散, 使有益元素逐渐贫化而退化失效。

#### 2) 离子注入

离子注入是在真空条件下将离子在电场中加速并注入到材料表面的一种真空加工技术。几乎所有的元素都可以注入到任何材料表面, 包括金属离子, 如 Al, Nb, Mo 和 Si 等; 非金属离子, 如 C, Cl, F 和 I 等。离子注入是一个低温过程, 可以避免由于高温扩散和工件变形引起的热缺陷, 且不涉及黏附力问题。

Gurrappa 等<sup>[141]</sup>应用等离子体浸没离子注入与沉积技术, 在 IMI834 合金上先沉积 Al 后离子注入, 可优先促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的生成从而提高合金在 800 °C 的抗循环氧化性能。然而在长期氧化时, 由于环境/涂层/基体间元素的互扩散, 使 Al 不断向基体扩散, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 重复生成和剥落导致保护层贫 Al, 破坏了保护性氧化层的连续生成。Schütze 等<sup>[142]</sup>通过离子注入技术在 TiAl 合金基体表面注入了卤素元素(Br, Cl, F 和 I), 研究了“卤素微合金化效应”对钛合金高温氧化行为的影响, 发现在基体/氧化膜界面, 卤素优先与 Al 结合生成卤化铝, 可改变膜基界面氧分压, 促进基体中 Al 的选择性氧化及致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜的生成, 从而使合金的抗高温氧化性能明显提高。

离子注入虽然可以提高钛合金的抗高温氧化性能, 但由于在真空环境下工作, 设备昂贵成本较高; 此外, 对大尺寸及复杂形状钛合金部件难以处理; 由于离子注入层较薄, 对钛合金抗氧化性能的改善效果有限。

#### 3) 预氧化

大量钛合金的高温氧化结果表明, 在常压下 Ti, Al 与 O 的亲势相差较小, 使得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不能优先形成, 但热力学计算表明在低氧压条件下, 钛合金可通过选择性氧化优先生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜。因此, 预氧化是将 Ti 合金或 TiAl 合金暴露在服役环境前生成保护性氧化膜的一种方法, 保护性氧化膜由致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 组成。

赵宇光等<sup>[143]</sup>在低氧压(纯度为 99.999%的氩气保护气氛)下将 TC4 合金加热到 1000 °C 保温 4 h 进行预氧化处理, 合金表面生成由 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlTi<sub>3</sub> 相组成的均匀连续氧化膜, 有效降低了 O, Ti 和 Al 原子的扩散速率, 使得预氧化钛合金在 600 °C 氧化 50 h 的氧化动力学曲线遵循抛物线规律。此外, 预氧化还改变了 TC4 合金的氧化机制, 合金由高温氧化时 O 向内部扩散为主转变

为 Ti 原子向外扩散为主, 且氧化膜与基体的黏附力增强。Swadźba 等<sup>[144]</sup>在不同比例 O<sub>2</sub> 和 Ar 的混合气氛中, 在 900 °C 下对  $\gamma$ -TiAl 合金进行预氧化处理 2 h, 发现在纯氧气中预氧化后的合金表面生成了厚度约为 200~300 nm 的致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜, 氧化层下是富氧亚层, 该亚层主要由  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al(O) 相和  $z$  相 (Ti<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) 晶粒组成,  $z$  相的含量随气氛中 O 含量的增加而增加。在 900 °C 氧化后, 形成的表层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可有效保护  $\gamma$ -TiAl 合金大约 300 h, 之后与未处理的 TiAl 合金氧化水平一致。这种保护性能的丧失与 Ti 通过晶界的外扩散以及 O 和 N 通过氧化层的内扩散有关, 导致 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非保护性混合氧化物的形成以及基体合金的氮化。

由此可见, 由于预氧化形成的保护性氧化膜较薄, 且合金基体中的 Al 含量远低于临界含量, 不能提供足够的 Al 原子来形成连续致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 因此预氧化对在高温长时服役的钛合金不能提供有效保护。

#### 4) 激光表面合金化

激光表面合金化是指在极短的时间内, 利用高能定向激光束将预先沉积层或同时添加的合金元素/化合物与底体部分熔化, 形成一个新的表面合金区。制备的涂层具有组织致密、与基体冶金结合良好、厚度可控等优点, 已成为钛合金和钛铝基金属表面改性的研究热点。如前文所述, 激光表面合金化 Ti-Al-Si<sup>[75]</sup>、Ti-Al-Nb<sup>[81]</sup>、Ti-Al-Nb-Si<sup>[6]</sup> 涂层均可提高 TC4 合金的抗高温氧化性能。但是, 激光表面合金化过程中残留的保护气体或反应产生的气体由于快速凝固而无法从熔池中逸出, 造成涂层中形成气孔; 同时, 由于高的加热和冷却速率以及合金涂层与基体的热膨胀系数不匹配, 使涂层容易产生大的残余应力。因此, 气孔和裂纹是激光表面合金化涂层亟待解决的问题, 可从优化涂层成分设计和工艺参数入手。

#### 3.2.3 表面强化

涂覆高温防护涂层和表面合金化是提高钛及钛铝合金抗高温氧化性能的主要方法, 主要通过控制成分来促使保护性氧化膜的生成。众所周知, 材料的性能不仅取决于成分, 也与组织结构密切相关。近几年, 人们发现调控材料组织结构也可以提高钛合金的抗氧化性能。如喷砂/喷丸强化、激光冲击强化 (laser shock peening, LSP) 通过改变合金的表面状态、晶粒尺寸、应力状态、缺陷数量等, 促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的形成, 提高钛合金抗氧化性能。

##### 1) 喷砂/喷丸强化

作为一种常规的表面预处理工艺, 喷砂或喷丸强化已经被用于提高高温合金的抗氧化性。Kawaura 等<sup>[145]</sup>首次尝试通过喷砂来提高 TiAl 合金的抗循环氧化性能。结果表明, 残留在基体上的 WO<sub>3</sub> 促进了 Al 的选择性氧化, 在热氧化过程中形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护层。Huang 等<sup>[146]</sup>证明, 经  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 颗粒喷丸的 Ti45Al2Nb2Mn1B 合金在高温氧化过程中, 表面纳米晶促进了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成, 使保护层由单一 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而非 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合层组成。需要注意的是, 喷砂或喷丸不仅导致材料发生塑性变形, 产生大量晶界和位错, 促进 Al 的选择性氧化, 而且还增加了合金表面粗糙度。研究表明<sup>[147]</sup>, 对于粗糙表面的 TiAl 合金, 合金中 Al 元素的扩散速率降低, 这会使得形成保护性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的临界 Al 含量降低, 从而促进再结晶及连续 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的形成。Wu 等<sup>[148]</sup>研究了基体预处理对阳极氧化 F 化处理的 TiAl 合金抗高温氧化性能的影响。结果表明, 喷砂产生的变形区及粗糙表面上的隆起可促使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形核及连续生长, 调控表面粗糙度是提高阳极氧化 TiAl 合金抗氧化性能的关键。如图 12 所示, 对于表面粗糙的 TiAl 合金, 喷砂样品氧化速率明显低于表面光滑样品 (2000#砂纸研磨)。

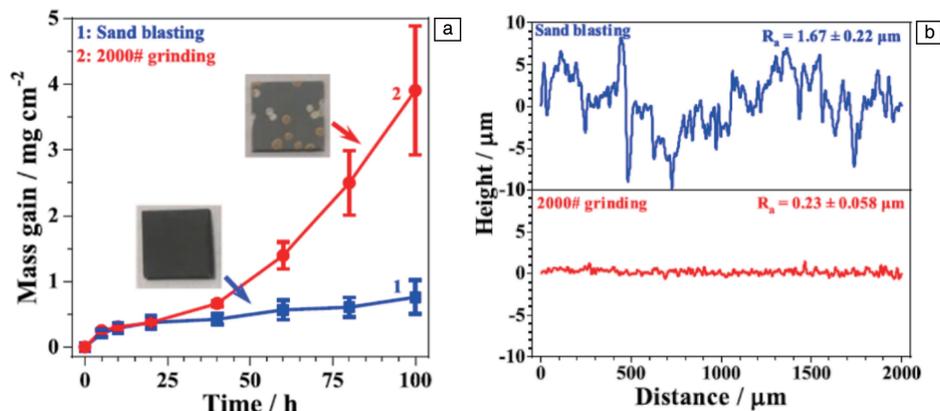


图 12 经喷砂处理的阳极氧化 AS-TiAl (1) 和经 2000#砂纸研磨的阳极氧化 2000#-AG-TiAl (2) 合金在 1000 °C 的氧化动力学曲线 (插图是样品氧化 100 h 的光学照片) (a), 样品氧化 100 h 后的表面粗糙度曲线 (b)<sup>[148]</sup>

Fig. 12 Isothermal oxidation kinetic curves of the AS-TiAl (1) and 2000#-AG-TiAl (2) during exposure at 1000 °C (insets are the optical images of the samples after oxidation for 100 h) (a), the surface profiles of the samples after oxidation for 100 h (b)<sup>[148]</sup>

## 2) 激光冲击强化

激光冲击强化技术具有功率密度高、脉冲短 (ns)、应变率高的特点, 利用强激光束产生的等离子冲击波使金属材料表面发生强烈的塑性变形, 在材料表面诱发位错增殖和晶粒细化效应, 并形成一定深度的残余压应力层, 从而提高金属材料的疲劳、抗氧化及耐腐蚀性能<sup>[149, 150]</sup>。He 等<sup>[151]</sup>证实, 经激光冲击强化处理后的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金表层形成了高密度位错、细小晶粒以及残余压应力, 可促进氧化层中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成并抑制氧化裂纹的形成及扩展, 表现出优异的抗氧化性能。Kanjer 等<sup>[152]</sup>发现, 经激光冲击强化处理后的纯钛内部生成了高密度孪晶, 导致 Ti 基体在 700 °C 氧化 100 h 出现再结晶, 且激光冲击强化氧化样品保留了初始的轧制织构。这些效应促使纯钛在氧化过程中生成致密金红石层, 并加速了氮的扩散, 在氧化层和溶氧脆性层之间形成了一个连续的富氮层, 从而显著降低了氧的扩散速率, 使激光冲击强化合金在 700 °C 氧化 3000 h 时的增重比未处理的样品低 4 倍, 且溶氧脆性层厚度大为降低。此外, 电弧离子镀技术广泛应用于钛合金表面防护涂层的制备, 但它存在表面大颗粒及微观裂纹等缺陷, 有可能造成局部应力及氧化膜的剥落。Yang 等<sup>[153]</sup>采用激光冲击强化技术对 GH4169 合金表面电弧离子镀 NiCoCrAlY 涂层进行处理, 发现激光冲击强化可显著消除涂层表面的大颗粒团簇, 有利于形成均匀平整的热生长氧化物 (thermally grown oxide, TGO), 降低 TGO 凸起位置的开裂风险; 经激光冲击强化处理后的涂层内部生成很多位错、孪晶及层错等缺陷 (图 13), 为初始阶段 Al 的选择性氧化提供更多通道, 促进了均匀致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的生成; 涂层内的残余压应力可以抵消部分氧化膜的生长应力, 进而提高 TGO 的结合力, 氧化 150 h 后, 未经激光冲击强化处理样品的氧化膜已大面积开裂和剥落, 而激光冲击强化处理后的涂层氧化膜依然与涂层结合良好, 且后者表现出更低的氧化速率。此研究虽然针对高温合金基体表面涂层, 但激光冲击强化技术的优异特性, 也有望提高钛及钛铝合金表面涂层的高温防护性能。

## 4 结 语

钛及钛铝合金在高温服役过程中, 保护性差 (疏松多孔或层状) 的氧化层以及溶氧致脆层的生成是导致其高温氧化失效的主要原因。合金化及表面改性技术在一定程度上均可提高钛及钛铝合金的抗高温氧化性能, 但仍存在较多问题需要解决, 可从以下几方面进行深入研究:

(1) 优化合金化设计方法及元素配方, 开发新型高

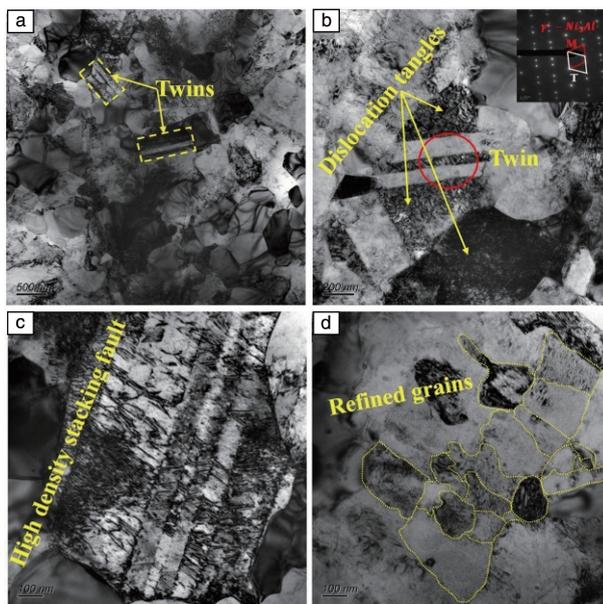


图 13 经激光冲击强化处理的 NiCoCrAlY 涂层的 TEM 照片<sup>[153]</sup>

Fig. 13 TEM images of the NiCoCrAlY coating after laser shock peening (LSP) technology<sup>[153]</sup>

温钛合金结构材料。利用计算机模拟、机器学习等先进手段, 减少资源消耗, 高效、经济、合理地设计新型高温钛合金体系, 实现其抗高温氧化性能与力学性能的良好匹配。

(2) 优化高温防护涂层体系, 提高涂层结合力及长期稳定性。金属基防护涂层在使用过程中, 由于氧化膜不断生长以及涂层与基体元素间的互扩散, 一方面引发涂层中抗氧化元素含量下降, 导致涂层退化; 另一方面扩散到基体的部分元素会恶化基体力学性能, 从而使整体防护效果下降。而陶瓷基涂层与基体之间的热失配易造成涂层剥落失效。因此, 从涂层设计角度出发, 控制涂层与合金基体之间的高温扩散并降低二者的热失配是发展高温防护涂层的主要思路。

(3) 综合利用多种改性方法、先进制备技术及复合涂层结构设计理念, 提高钛及钛铝合金的抗高温氧化性能。如电弧离子镀涂层与喷丸强化技术复合使用可降低涂层表面粗糙度, 提高位错密度并促进 Al 的选择性氧化; 电沉积 SiO<sub>2</sub> 涂层/热扩散 Al 涂层可有效降低 Al 层退化。因此, 采用复合改性方法及复合涂层是提高钛及钛铝合金抗高温氧化性能的有效方法。

(4) 开发抗氧化、耐磨损、抗疲劳的钛合金表面高温防护涂层。钛合金在高温服役环境下, 不仅会遭受高温氧化和腐蚀, 还面临高温磨损和机械疲劳问题, 通过开发新技术、新涂层, 确保钛及钛铝合金在航空航天领域中的可靠服役。

## 参考文献 References

- [1] 刘世锋, 宋玺, 薛彤, 等. 航空材料学报[J], 2020, 40(3): 77-94.  
LIU S F, SONG X, XUE T, *et al.* Journal of Aeronautical Materials [J], 2020, 40(3): 77-94.
- [2] WANG S X, LIU X, YIN X L, *et al.* Surface and Coatings Technology [J], 2020, 404: 126473.
- [3] GUO W, WANG H, PENG P, *et al.* Corrosion Science[J], 2020, 170: 108655.
- [4] PAN Y, LU X, HUI T L, *et al.* Journal of Materials Science [J], 2021, 56(1): 815-827.
- [5] WEI D B, ZHANG P Z, YAO Z J, *et al.* Corrosion Science [J], 2013, 66: 43-50.
- [6] DAI J J, ZHANG N L, WANG A M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 765: 46-57.
- [7] 李旭, 彭小燕, 段雨露, 等. 中国有色金属学报[J], 2013, 23(8): 2190-2199.  
LI X, PENG X Y, DUAN Y L, *et al.* Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2013, 23(8): 2190-2199.
- [8] 刘艳明, 赵兴兴, 汪欣, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2022, 51(4): 1332-1340.  
LIU Y M, ZHAO X X, WANG X, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(4): 1332-1340.
- [9] DAI J J, ZHU J Y, CHEN C Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 685: 784-798.
- [10] GEMELLI E, CAMARGO N H A. *Materia*[J], 2007, 12(3): 525-531.
- [11] 向午渊, 江海涛, 田世伟. 金属功能材料[J], 2020, 27(3): 33-39.  
XIANG W Y, JIANG H T, TIAN S W. *Metallic Functional Materials* [J], 2020, 27(3): 33-39.
- [12] 黄德明. 钢铁钒钛[J], 2010, 31(1): 11-16.  
HUANG D M. *Iron Steel Vanadium Titanium*[J], 2010, 31(1): 11-16.
- [13] WANG X, LI S Q, LIU J N. *Materials Science Forum*[J], 2016, 849: 347-352.
- [14] 崔文芳, 魏海荣, 罗国珍, 等. 稀有金属材料与工程[J], 1997, 2: 31-35.  
CUI W F, WEI H R, LUO G Z, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 1997, 2: 31-35.
- [15] 郭建忠, 刘小花, 刘娣, 等. 世界有色金属[J], 2019, 18: 1-3.  
GUO J Z, LIU X H, LIU D, *et al.* *World Nonferrous Metals* [J], 2019, 18: 1-3.
- [16] 贾新云, 刘培英, 陶冶. 材料工程[J], 2003, 6: 18-22.  
JIA X Y, LIU P Y, TAO Y. *Journal of Materials Engineering* [J], 2003, 6: 18-22.
- [17] 汤海芳, 赵永庆, 洪权, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2012, 41(7): 1226-1230.  
TANG H F, ZHAO Y Q, HONG Q, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(7): 1226-1230.
- [18] 周红伟, 何宜柱, 张文学, 等. 材料研究学报[J], 2011, 25(3): 295-302.  
ZHOU H W, HE Y Z, ZHANG W X, *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*[J], 2011, 25(3): 295-302.
- [19] 杨佩, 康聪, 李维. 湖南有色金属[J], 2020, 36(1): 45-47+60.  
YANG P, KANG C, LI W. *Hunan Nonferrous Metals*[J], 2020, 36(1): 45-47+60.
- [20] GULERYUZ H, CIMENOGLU H. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 472(1): 241-246.
- [21] DONG E, YU W, CAI Q, *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2017, 88(5/6): 719-732.
- [22] 陈永楠, 杨雯清, 杨泽慧, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2019, 48(11): 3608-3614.  
CHEN Y N, YAN W Q, YANG Z H, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(11): 3608-3614.
- [23] ZHANG Z, WANG J N, SHAO A H, *et al.* *Science China Materials* [J], 2020, 63(12): 2443-2455.
- [24] ZHAO Y Q, QU H L, ZHU K Y, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2001, 316(1/2): 211-216.
- [25] 冉隆城, 杨峰, 刘静, 等. 材料保护[J], 2018, 51(5): 48-53.  
RAN L C, YANG F, LIU J, *et al.* *Materials Protection*[J], 2018, 51(5): 48-53.
- [26] 李旭升, 毛小南, 辛社伟, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2017, 46(8): 2313-2317.  
LI X S, MAO X N, XIN S W, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(8): 2313-2317.
- [27] 刘俊, 刘艳, 徐春梅, 等. 硅酸盐通报[J], 2011, 30(4): 982-987.  
LIU J, LIU Y, XU C M, *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*[J], 2011, 30(4): 982-987.
- [28] QIAN Y H, LI M S, LU B. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(3): 525-529.
- [29] PARK S Y, SEO D Y, KIM S W, *et al.* *Intermetallics*[J], 2016, 74: 8-14.
- [30] 刘杰, 薛祥义, 杨劫人, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2014, 43(12): 3031-3036.  
LIU J, XUE X Y, YANG J R, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(12): 3031-3036.
- [31] WEN P C, YUAN L J, TAO R, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2022, 604: 154535.
- [32] 汪欣, 李争显, 杜继红. 钛工业进展[J], 2017, 34(6): 1-8.  
WANG X, LI Z X, DU J H. *Titanium Industry Progress*[J], 2017, 34(6): 1-8.
- [33] 王孟光, 陈志强, 包淑娟. 材料开发与应用[J], 2011, 26(6): 22-24.  
WANG M G, CHEN Z Q, BAO S J. *Development and Application of Materials*[J], 2011, 26(6): 22-24.
- [34] BROTZU A, FELLI F, PILONE D. *Intermetallics* [J], 2014, 54: 176-180.

- [35] JIANG H R, WANG Z L, MA W S, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2008, 18(3): 512–517.
- [36] MAEDA K, SUZUKI S, UEDA K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 776: 519–528.
- [37] XU J Y, SHI Z Z, ZHANG Z B, *et al.* Corrosion Science[J], 2020, 166: 108430.
- [38] SONG Y J, FU B G, DONG T S, *et al.* Materials[J], 2020, 13(5): 1082.
- [39] 李虹, 王绍青, 叶恒强. 物理学报[J], 2009, 58(S1): 224–229.  
LI H, WANG S Q, YE H Q. Acta Physica Sinica[J], 2009, 58(S1): 224–229.
- [40] JIANG H, HIROHASI M, LU Y, *et al.* Scripta Materialia[J], 2002, 46(9): 639–643.
- [41] ROY T K, BALASUBRAMANIAM R, GHOSH A. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 1996, 27(12): 3993–4002.
- [42] ZHOU C G, VANG Y, GONG S K, *et al.* Acta Aeronautica et Astronautica Sinica[J], 2001, 22(1): 73–77.
- [43] JIANG Z H, ZHAO C Z, YU J J, *et al.* China Foundry[J], 2018, 15(1): 17–22.
- [44] NEELAM N S, BANUMATHY S, BHATTACHARJEE A, *et al.* Corrosion Science[J], 2020, 163: 108300.
- [45] PFLUMM R, DONCHEV A, MAYER S, *et al.* Intermetallics[J], 2014, 53: 45–55.
- [46] 宋庆功, 董珊珊, 胡焯, 等. 材料导报[J], 2021, 35(2): 2057–2063.  
SONG Q G, DONG S S, HU Y, *et al.* Materials Reports[J], 2021, 35(2): 2057–2063.
- [47] GADDAM R, SEFER B, PEDERSON R, *et al.* Materials Characterization[J], 2015, 99: 166–174.
- [48] XU Y Q, FU Y, LI J, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 93: 147–156.
- [49] BRICE D A, SAMIMI P, GHAMARIAN I, *et al.* Corrosion Science[J], 2016, 112: 338–346.
- [50] BOEHLERT C J, COWEN C J, TAMIRISAKANDALA S, *et al.* Scripta Materialia[J], 2006, 55(5): 465–468.
- [51] 王斌. 稀土添加对粉末冶金钛合金组织与性能影响研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.  
WANG B. Effect of Rare Earth Addition on Microstructure and Properties of Powder Metallurgy Titanium Alloy[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [52] 赖旭平, 李天方, 刘瑞, 等. 材料导报[J], 2021, 35(S1): 374–377.  
LAI X P, LI T F, LIU R, *et al.* Materials Reports[J], 2021, 35(S1): 374–377.
- [53] GONG X, CHEN R R, WANG Y, *et al.* Frontiers in Materials[J], 2021, 8: 710431.
- [54] WU Y, HAGIHARA K, UMAKOSHI Y. Intermetallics[J], 2004, 12(5): 519–532.
- [55] LUAN J H, JIAO Z, CHEN G, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 602: 235–240.
- [56] 车晋达, 姜贝贝, 王清, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2018, 47(5): 1471–1477.  
CHE J D, JIANG B B, WANG Q, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2018, 47(5): 1471–1477.
- [57] 王丽杰. 硅钪钽双掺杂对  $\gamma$ -TiAl 基合金抗氧化性和延性的影响[D]. 天津: 中国民航大学, 2019.  
WANG L J. Effect of Double Doping on Oxidation Resistance and Ductility of  $\gamma$ -TiAl-Based Alloys[D]. Tianjin: Civil Aviation University of China, 2019.
- [58] BHATTACHARYA S K, SAHARA R, NARUSHIMA T. Oxidation of Metals[J], 2020, 94(3): 205–218.
- [59] XU Y, LIANG W, MIAO Q, *et al.* Heat Treatment of Metals[J], 2013, 38(8): 21–25.
- [60] MENGIS L, OSKAY C, DONCHEV A, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2021, 406: 126646.
- [61] WEI X F. Transactions of Materials and Heat Treatment[J], 2013, 34: 139–143.
- [62] SASAKI T, YAGI T, WATANABE T, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2011, 205(13): 3900–3904.
- [63] XU Y, LIANG W, MIAO Q, *et al.* Surface Engineering[J], 2015, 31(5): 354–360.
- [64] WANG Q, WU W Y, JIANG M Y, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2020, 381: 125126.
- [65] SWADZBA R, SWADABA L, MENDALA B, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2020, 403: 126361.
- [66] NOURI S, RASTEGARI S, MIRDAMADI S, *et al.* Surface Engineering[J], 2015, 31(12): 930–933.
- [67] CHEN C, FENG X M, SHEN Y F. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 701: 27–36.
- [68] HUANG J, ZHAO F, CUI X Y, *et al.* Applied Surface Science[J], 2022, 582: 152444.
- [69] ZHOU C, XU H, GONG S, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2000, 132(2): 117–123.
- [70] CHEN C, ZHANG J P, DUAN C Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 660: 208–219.
- [71] CHEN C, FENG X M, SHEN Y F. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 708: 639–651.
- [72] TRIVEDI S P, DAS D K. Intermetallics[J], 2005, 13(10): 1122–1133.
- [73] DELMAS M, UCAR M, RESSIER L, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2004, 188(11): 49–54.
- [74] DELMAS M, POQUILLON D, KIHN Y, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2005, 200(5): 1413–1417.
- [75] DAI J J, ZHANG F Y, WANG A M, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 309: 805–813.
- [76] 刘洪喜, 赵艳爽, 张晓伟, 等. 光学精密工程[J], 2019, 27(2): 316–325.  
LIU H X, ZHAO Y S, ZHANG X W, *et al.* Optics and Precision En-

- gineering[J], 2019, 27(2): 316-325.
- [77] HU X, LI F, SHI D, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 830: 154670.
- [78] LI X T, HUANG L J, JIANG S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 807: 151679.
- [79] 闫伟, 孙凤久, 刘建荣, 等. 东北大学学报(自然科学版)[J], 2010, 31(3): 411-414.  
YAN W, SUN F J, LIU J R, *et al.* Journal of Northeastern University (Natural Science)[J], 2010, 31(3): 411-414.
- [80] BRADY M P, SMIALEK J L, HUMPHREY D L. MRS Online Proceedings Library[J], 2011, 364: 1309.
- [81] DAI J J, LI S Y, ZHANG H X, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2018, 344: 479-488.
- [82] EBACH-STAHL A, EILERS C, LASKA N, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2013, 223: 24-31.
- [83] ZAMBRANO C, JENNY C, PEREIRA F, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2019, 358: 114-124.
- [84] DAI J J, ZHANG H X, SUN C X, *et al.* Corrosion Science[J], 2020, 168: 108578.
- [85] LASKA N, BRAUN R, KNITTEL S. Surface and Coatings Technology[J], 2018, 349: 347-356.
- [86] SWADZBA R, BAUER P P. Applied Surface Science[J], 2021, 562: 150191.
- [87] 周鹏, 张平则, 魏东博, 等. 机械工程材料[J], 2014, 38(2): 63-67.  
ZHOU P, ZHANG P Z, WEI D B, *et al.* Materials for Mechanical Engineering[J], 2014, 38(2): 63-67.
- [88] TIAN S W, ZHANG Y F, HE A R, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2022, 444: 128687.
- [89] GONG X, CHEN R R, YANG Y H, *et al.* Applied Surface Science[J], 2018, 431: 81-92.
- [90] DING Z, MIAO Q, LIANG W, *et al.* Materials Research Express[J], 2018, 5(6): 066524.
- [91] GONG X, CHEN R R, WANG Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 729: 679-687.
- [92] SHI J, LI H Q, WAN M Q, *et al.* Corrosion Science[J], 2016, 102: 200-208.
- [93] YANG Y F, XIAO Q, REN P, *et al.* Corrosion Science[J], 2021, 187: 109510.
- [94] MOSKALEWICZ T, DUBIEL B, WENDLER B. Materials Characterization[J], 2013, 83: 161-169.
- [95] KONG J, ZHOU C, GONG S, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2003, 165(3): 281-285.
- [96] FU Y, KANG N, LIAO H, *et al.* Intermetallics[J], 2017, 86: 51-58.
- [97] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2004, 6(5): 299-303.
- [98] LOU L Y, ZHANG Y, JIA Y J, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2020, 392: 125697.
- [99] CUI W, LI W, CHEN W T, *et al.* Crystals[J], 2020, 10(8): 638.
- [100] HUANG C, ZHANG Y Z, SHEN J Y, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2011, 206(6): 1389-1395.
- [101] ZHAO P, LI J, ZHANG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 862: 158405.
- [102] ZENG X, LIU Z Y, WU G G, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2021, 418: 127243.
- [103] TIAN Y, SHEN Y F, LU C Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 779: 456-465.
- [104] LI S, YAMAGUCHI T. Surface and Coatings Technology[J], 2022, 433: 128123.
- [105] SAMÉLOR D, BAGGETTO L, LALOO R, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2020, 55(11): 4883-4895.
- [106] TANG Z, WANG F, WU W. Materials Science and Engineering: A[J], 2000, 276(1): 70-75.
- [107] JIANG Z P, YANG X, LIANG Y F, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2018, 333: 187-194.
- [108] WANG P, HE Y D, ZHANG J. Materials Chemistry and Physics[J], 2016, 184: 1-4.
- [109] WANG P, DENG S J, HE Y D, *et al.* Ceramics International[J], 2016, 42(7): 8229-8233.
- [110] MA X X, HE Y D, WANG D R. Applied Surface Science[J], 2011, 257(23): 10273-10281.
- [111] YANG X, JIANG Z P, HAO G J, *et al.* Applied Surface Science[J], 2018, 455: 144-152.
- [112] ZHANG X J, GAO Y H, REN B Y, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2010, 45(6): 1622-1628.
- [113] ZHU Y C, ZHANG Y, LI X Y, *et al.* Materials Transactions JIM[J], 2000, 41(9): 1118-1120.
- [114] WU L K, WU W Y, SONG J L, *et al.* Corrosion Science[J], 2018, 140: 388-401.
- [115] YAN H J, TAI Z F, WU L K, *et al.* Corrosion Communications[J], 2021, 3: 34-44.
- [116] XU S H, LU T T, SHEN K J, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2022, 275: 125306.
- [117] WU L K, WU J J, WU W Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2019, 146: 18-27.
- [118] 程玉贤, 王文, 朱圣龙, 等. 腐蚀科学与防护技术[J], 2009, 21(3): 266-268.  
CHENG Y X, WANG W, ZHU S L, *et al.* Corrosion Science and Protection Technology[J], 2009, 21(3): 266-268.
- [119] LI W, ZHU S, WANG C, *et al.* Corrosion Science[J], 2013, 74: 367-378.
- [120] XIAO Z, TAN F, WANG W, *et al.* Ceramics International[J], 2015, 41(1): 325-331.
- [121] WU J J, YAN H J, CAO F H, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2021, 422: 127495.
- [122] WANG X, ZHU S, GU Z, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2017, 37(3): 1013-1022.

- [123] SHEN M L, ZHU S L, CHEN M H, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2011, 94(8): 2436–2441.
- [124] YU F, GU D, ZHENG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2017, 729: 453–462.
- [125] LIAO Y M, CHEN M H, FENG M, *et al.* Corrosion Science[J], 2021, 191: 109747.
- [126] LIAO Y M, ZHANG B, CHEN M H, *et al.* Corrosion Science[J], 2020, 167: 108526.
- [127] KRSTIC V V, NICHOLSON P S, HOAGLAND R G. Journal of the American Ceramic Society[J], 1981, 64(9): 499–504.
- [128] ALHAFIAN M R, CHEMIN J B, VALLE N, *et al.* Corrosion Science [J], 2022, 201: 110226.
- [129] MOSER M, MARHOFER P H, CLEMENS H. Intermetallics [J], 2008, 16(10): 1206–1211.
- [130] ZHANG M M, CHENG Y X, XIN L, *et al.* Corrosion Science[J], 2020, 166: 108476.
- [131] SHUGUROV A, PANIN A, KASTEROV A. Surface and Coatings Technology[J], 2021, 421: 127488.
- [132] ZHANG K, XIN L, LU Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2021, 179: 109151.
- [133] ZHANG K, XIN L, MA T Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 204: 110394.
- [134] CHANG Y Y, YANG S M. Thin Solid Films[J], 2010, 518(21): S34–S37.
- [135] OSTROVSKAYA O, BADINI C, DEAMBROSIO S M, *et al.* Materials & Design[J], 2021, 208: 109905.
- [136] HOVSEPIAN P E, EHIASARIAN A P, BRAUN R, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2010, 204(16): 2702–2708.
- [137] XU Y, SHI P P, QIU J, *et al.* Vacuum[J], 2019, 165: 148–156.
- [138] YAO T H, LIU Y, LIU B, *et al.* Surface and Coatings Technology [J], 2015, 277: 210–215.
- [139] NARITA T, IZUMI T, YATAGAI M, *et al.* Intermetallics[J], 2000, 8(4): 371–379.
- [140] TAKESHI I, TAKAYUKI Y, SHIGENARI H, *et al.* Intermetallics [J], 2005, 13(7): 694–703.
- [141] GURRAPP A I, MANOVA D, GERLACH J W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2006, 426(1): 375–383.
- [142] SCHÜTZE M, SCHUMACHER G, DETTENWANGER F, *et al.* Corrosion Science[J], 2002, 44(2): 303–318.
- [143] 赵宇光, 周伟, 秦庆东, 等. 特种铸造及有色合金[J], 2004(3): 34–36+74–75.
- ZHAO Y G, ZHOU W, QIN Q D, *et al.* Special Casting & Nonferrous Alloys[J], 2004(3): 34–36+74–75.
- [144] SWADŹBA R, LASKA N, BAUER P P, *et al.* Corrosion Science [J], 2020, 177: 108985.
- [145] KAWAURA H, KAWAHARA H, NISHINO K, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2002, 329–331: 589–595.
- [146] HUANG Y, PENG X, DONG Z, *et al.* Corrosion Science[J], 2018, 143: 76–83.
- [147] RAKOWSKI J M, MEIER G H, PETTIT F S, *et al.* Scripta Materialia[J], 1996, 35(12): 1417–1422.
- [148] WU L K, BAO Y T, JIANG M Y, *et al.* Corrosion Science [J], 2022, 207: 110571.
- [149] CAO J D. Applied Surface Science[J], 2019, 493: 729–739.
- [150] WU L J, LUO K Y, LIU Y, *et al.* Applied Surface Science[J], 2018, 431: 122–134.
- [151] HE D S, LI L H, GUO W, *et al.* Corrosion Science[J], 2021, 184: 109364.
- [152] KANJER A, LAVISSE L, OPTASANU V, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 326: 146–155.
- [153] YANG H, HUANG X, GUO J S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 911: 164708.

(编辑 吴锐)