

引用格式: 梁君岳, 陈俊熹, 杨涛, 等. 钛铝合金在富氧环境下的高温氧化行为[J]. 中国材料进展, 2026, 45(8): 713-722.

LIANG J Y, CHEN J X, YANG T, *et al.* Oxidation Behavior of Titanium Aluminum Alloys in Oxygen-Enriched Environment[J]. Materials China, 2026, 45(8): 713-722.

特约专栏

钛铝合金在富氧环境下的高温氧化行为

梁君岳, 陈俊熹, 杨涛, 黄旭杰, 曹发和, 伍廉奎

(中山大学材料学院, 广东 深圳 518107)

摘要: TiAl 合金在航空发动机高温部件中具有重要的应用前景。同时, 为提升初期火焰生长速率以及后续燃烧效率, 飞行器常采用富氧(O_2 体积分数大于 30%)进气技术。研究表明, 富氧环境下发动机燃烧效率将急剧提升, 但同时体系稳定程度也将下降, 于服役合金而言, 可能造成严重内氧化和氧化层剥落等。为此, 在前期研究溶剂热氟化处理的基础上, 引入磁控溅射镀铝层与预氧化复合改性策略, 以期弥补 TiAl 合金单一氟化的防护不足。系统研究了镀铝和预氧化对 TiAl 合金在 900 °C 下 N_2 -40% O_2 (体积分数) 气氛下氧化行为的影响, 采用 XRD、SEM/EDS 及 TEM 表征氧化膜物相、形貌与界面结构。结果表明: 纯氧预氧化可形成高纯致密 Al_2O_3 初始层, 有效抑制 Ti 外扩散; 镀铝层作为 Al 源, 在长期氧化中持续供 Al, 显著延缓基体贫铝层形成与扩展。其中, 镀铝+纯氧预氧化试样性能最优, 氧化 200 h 未发生剥落, 氧化层 Ti 含量低于 2.4% (原子数分数), 且 Ti_3Al 贫铝过渡层最终仅约 5 nm 厚。该复合改性策略为富氧燃烧工况下 TiAl 合金的高温结构防护提供了新思路。

关键词: TiAl 合金; 富氧服役环境; 溶剂热氟化处理; 磁控溅射镀膜; 预氧化

中图分类号: TG174.4; TG146.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2026)08-0713-10

Oxidation Behavior of Titanium Aluminum Alloys in Oxygen-Enriched Environment

LIANG Junyue, CHEN Junxi, YANG Tao, HUANG Xujie, CAO Fahe, WU Liankui
(School of Materials, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China)

Abstract: TiAl alloys exhibit good potential for application in high-temperature aero-engine components. To enhance initial flame growth rates and subsequent combustion efficiency, oxygen-enriched intake technology is commonly adopted in aircraft. Research indicates that when O_2 exceeds 30vol%, combustion efficiency increases dramatically. However, system stability decreases, potentially leading to severe internal oxidation and oxide scale spallation in service alloys. Therefore, building upon previous investigations into solvothermal fluorination, the present study introduces a combined modification strategy that involves magnetron sputtering of an aluminum coating followed by pre-oxidation, aiming to overcome the protection limitations of single fluorination in TiAl alloys. The effects of aluminum coating and pre-oxidation on the oxidation behavior were systematically investigated at 900 °C in a N_2 -40vol% O_2 atmosphere. The phase composition, morphology and interfacial structure of the oxide scales were characterized using XRD, SEM/EDS and TEM. The results demonstrate that pure O_2 pre-oxidation enables the formation of a highly pure and dense initial Al_2O_3 layer, effectively suppressing outward diffusion of Ti. The aluminum coating serves as an “Al reservoir”, continuously supplying Al during prolonged oxidation and significantly delaying the initiation and propagation of the Al-depleted layer in the substrate. Among the four conditions, the aluminized sample with pure O_2 pre-oxidation exhibits optimal performance; no spallation occurs after 200 h of oxidation, the Ti content in the oxide scale remains below 2.4at%, and the Al-depleted Ti_3Al transition layer ultimately reaches a thickness of only approximately 5 nm. This combined modification strategy provides a novel approach for the high-temperature structural protection of TiAl alloys under oxygen-enriched combustion conditions.

Key words: TiAl alloy; oxygen-enriched service environment; solvothermal fluorination treatment; magnetron sputtering coating; pre-oxidation

收稿日期: 2026-05-10 修回日期: 2026-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(52271084)

第一作者: 梁君岳, 男, 2001 年生, 硕士研究生

通讯作者: 伍廉奎, 男, 1986 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wulk5@mail.sysu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202605008

1 前言

TiAl 合金因具有密度低(约 $3.9\sim 4.2\text{ g/cm}^3$)、比强度高、抗蠕变性能优良等特点,已成为航空发动机低压涡轮叶片、高压压气机盘等热端部件中极具应用潜力的轻质高温结构材料^[1-7]。然而,当服役温度超过 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TiAl 合金的抗高温氧化性能急剧下降。这主要是由于 TiO_2 与 Al_2O_3 的吉布斯生成能较为接近,而 TiO_2 的早期生长速率又远高于 Al_2O_3 ,导致合金表面易形成 TiO_2 与 Al_2O_3 交替堆垛的疏松混合氧化层,难以有效阻挡氧的内扩散,导致氧化层剥落、基体持续损耗,制约了其应用^[8-13]。

为提升 TiAl 合金的高温抗氧化性能,国内外学者开展了大量研究,主要集中于合金化设计^[14-17]、表面涂层防护^[18-22]以及表面改性^[23-25]等方向。其中,卤素处理(特别是氟化处理)作为一种表面微合金化策略,近年来受到广泛关注。研究表明,在 TiAl 合金表面引入微量 F 元素,可在高温氧化过程中诱导保护性 Al_2O_3 层的优先形成,从而显著改善合金的抗氧化性能^[26-30]。作者团队在前期的研究中已经发展了溶剂热氟化处理方法,成功在 TiAl 合金表面构建了非晶氟化层,显著提高了合金在空气氛围下的抗氧化性能^[31]。

同时,值得注意的是,为提升燃烧效率、增强高海拔动力输出并降低碳排放,部分航天发动机的研发与设计开始采用富氧进气技术,使燃烧室及涡轮前端等热端部件处于氧体积分数高达 $30\%\sim 40\%$ 的富氧环境中,燃烧效率会随着氧浓度的增大而增加。然而有研究指出,当氧浓度过高时,反应体系将趋于不稳定化,各类反应也将会加剧。而氟化效应所引入的纳米级氟化层在高温下可能难以有效应对更加复杂的反应环境^[32-34]。因此,本研究针对 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 N_2 -40% O_2 (体积分数)的富氧条件,提出一种复合表面改性策略:在溶剂热氟化处理的基础上,引入磁控溅射镀铝层和预氧化处理。磁控溅射镀铝层经真空热处理后形成富 Al 的 $\text{TiAl}_3/\text{TiAl}_2$ 相,可作为合金高温氧化过程中的有效“铝源”,持续向外供给铝元素,弥补基体铝消耗;预氧化处理则旨在使合金服役前预先形成一层致密的 Al_2O_3 初始屏障,直接阻挡氧的内扩散。本研究系统比较了未镀铝/镀铝和预氧化气氛对 TiAl 合金试样在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的 N_2 -40% O_2 气氛中氧化时的氧化动力学行为、物相组成、表面/截面微观形貌及界面精细结构的影响,阐明复合改性层的协同防护机制。研究结果可为 TiAl 合金在富氧进气等工况下的表面防护设计提供理论依据和技术支撑。

2 实验

本研究使用的合金基体为定向熔炼线切割加工成指

定尺寸($15\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 1.2\text{ mm}$)的 Ti50Al 合金。首先采用 60#砂纸均匀打磨除去合金表面氧化层,选取一部分试样采用磁控溅射法通过 Discovery-635 型设备(美国丹顿真空公司)制备 Al 涂层,并置于 OTF-1200X 型管式炉中进行真空($<10^{-2}\text{ Pa}$)热处理,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 10 h 。随后,将所有经过预处理的试样置入水热反应釜中进行溶剂热氟化处理,工艺条件采用作者团队前期探索的最佳工艺参数: NH_4F 浓度为 $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶剂热反应温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶剂热反应时间为 5 h ^[31]。

将上述经氟化处理后的试样置于刚玉坩埚内,在同型号真空管式炉中进行预氧化。预氧化气氛选用空气和纯氧,炉内压力保持为常压,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 20 h ^[35]。保温结束后,试样随炉冷却至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下再取出置于干燥器中备用。

在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下,在真空管式炉中于 N_2 -40% O_2 氧化氛围下,对所有完成表面改性的试样(根据工艺类型进行命名,镀铝后经空气或纯氧预氧化试样命名为 MF-A 和 MF-O,不镀铝经空气或纯氧预氧化试样命名为 F-A 和 F-O)进行氧化测试,每完成一个氧化周期,待炉膛自然冷却至室温,取出石英舟及试样。采用感量为 0.01 mg 的电子分析天平对试样进行称量,记录氧化增重数据。称量完毕后,将试样迅速放回管式炉中,并重复上述通气及加热流程,进入下一个氧化周期。累计氧化时间达到 200 h 后,终止实验。实验过程中记录各时间点试样质量,结合试样初始表面积,计算单位面积氧化质量变化($\Delta W/A$, $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$),绘制氧化动力学曲线。基于氧化动力学曲线的变化趋势,定量评价不同气氛环境下试样的抗高温氧化性能。经过高温氧化后的 TiAl 合金试样,采用 XRD(D8 ADVANCE, Bruker AXS)分析表面物相组成;采用 SEM(XL, Phenom)及其配套的 EDS 观察氧化前后试样的表面形貌演变、氧化后试样的截面微观形貌及元素分布特征;采用 TEM(JEM-F200, JEOL)对典型试样的氧化膜微观界面结构进行精细表征对比。

3 结果

3.1 TiAl 合金表面镀铝涂层及其氟化后微观结构表征

图 1a~1c 分别给出了磁控溅射镀铝涂层的光学照片、表面/截面形貌以及元素分布。由图 1a 左下的宏观光学照片可见,经真空热处理后,涂层表面平整,呈深灰黑色,无明显宏观缺陷。图 1a 微观照片显示,涂层表面由较为致密的均匀颗粒状组织构成,未见明显孔洞或微裂纹。局部区域存在少量细微起伏,这可能与溅射沉积过程中 Al 原子的择优生长行为有关。图 1b 截面 BSE 照片显示,铝涂层厚度约为 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$,与基体结合界面清晰、连续,无

明显的界面剥离或裂纹。XRD 图谱表明(图 1c), 涂层主要由 TiAl_3 相和少量 TiAl_2 相组成。 TiAl_3 相的形成归因于磁控溅射沉积的纯 Al 层在热处理过程中与基体 TiAl 合金发生充分的元素互扩散。此外, 较弱 Al_2O_3 相的检出可能与试样转移过程中的表面轻微氧化有关。

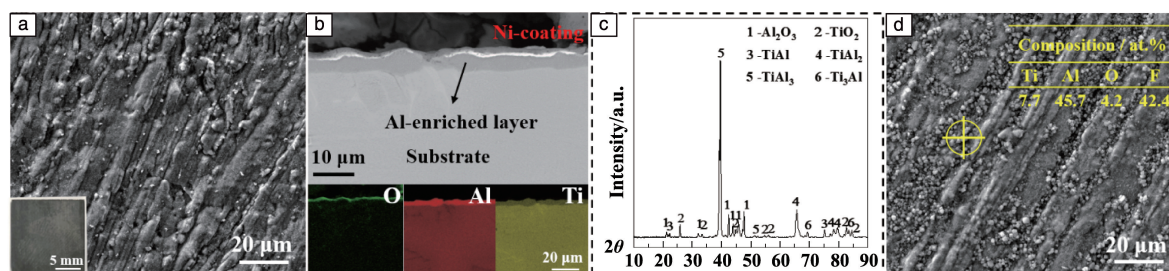


图 1 磁控溅射镀铝涂层的光学照片和表面形貌(a)、截面形貌和元素分布(b)、XRD 图谱(c)及氟化后表面形貌(d)

Fig. 1 Optical image and surface morphology (a), cross-sectional morphology and element distribution (b), XRD pattern (c) of the magnetron sputtered aluminum coating, and surface morphology after fluorination (d)

3.2 溶剂热氟化 TiAl 合金预氧化膜成分与微观结构表征

图 2 为 4 种改性 TiAl 合金试样经 900 °C 预氧化 20 h 后的 XRD 图谱, 可以看出镀铝对试样的表面物相组成有重要影响。对仅氟化处理的试样 F-A 和 F-O 而言, 其基体 TiAl 衍射峰较强, 同时伴有 Al_2O_3 和少量 TiO_2 衍射峰以及 $\text{Ti}_5\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 相(Z 相)和 Ti_3Al 相两种贫铝相衍射峰, 说明未镀铝试样的预氧化层较薄, 同时由于铝的选择性氧化在氧化层下方形成部分贫铝层。需要指出的是, F-O 试样中 TiO_2 衍射峰的相对强度略低, 即纯氧环境预氧化更利于保护性 Al_2O_3 膜的形成。

磁控溅射镀铝试样预氧化后的 MF-A 和 MF-O 表面物相组成发生显著变化。两组试样的组成均以 Al_2O_3 和 TiAl_3 相为主, TiO_2 的衍射峰相对强度明显减弱, 表明镀铝层的引入有效抑制了初期 TiO_2 的生成。两组试样几乎未检出基体 TiAl 相以及贫铝相, 说明镀铝试样氧化后氧化层更厚, 有效阻挡了 X 射线的穿透。

图 3 为上述 TiAl 合金试样预氧化后的光学照片、表面、截面微观形貌以及对应的元素 EDS 分析结果。光学照片表明, 4 种试样预氧化层宏观结构完整, 未见剥落。对 F-A 试样(图 3a), 其表面为被氧化物覆盖不完全的溶剂热氟化多孔结构^[31], 结合截面观察可知(图 3b 和 3c), 该试样氧化层厚度不足 0.5 μm , 下方为约 1.9 μm 的贫铝层, 且 F 元素已经完全消失(图 3d)。F-O 试样表面覆盖有显著粗化的褶皱状粗大氧化物颗粒(图 3e), 说明纯氧预氧化加剧了氧化过程, 促进了氧化膜形核长大。经截面观察可知(图 3f 和 3g), 该试样氧化层厚度与 F-A 试样相当($\sim 0.5 \mu\text{m}$), 而贫铝层厚度更大, 约为 2.5 μm ,

氟化处理后原本明显的富 Al 颗粒(图 1a)被氟化腐蚀溶解(图 1d), 并生成了分布连续的富 Al 氟化物, 如图 1d 中的 EDS 分析所示。氟化层整体覆盖均匀, 宏观上无明显剥落或裂纹区域, 表明成功在镀铝层表面引入相对含量可观的 F 元素。

且氧化层 Ti 含量相比 F-A 试样更低, 表明纯氧环境促进了基体铝的外扩散。MF-A 试样的表面由均匀氧化物颗粒组成(图 3i), 截面形貌(图 3j 和 3k)则表明其氧化层厚度约为 6.4 μm , 部分位置存在细微小孔, 氧化膜下方有约 5.9 μm 的明显贫铝层, 层间 Ti 含量处于 F-A 与 F-O 试样之间(图 3l)。MF-O 试样表面氧化膜存在裂纹(图 3m)。从截面形貌来看(图 3n 和 3o), 其氧化层平均厚度约为 2.2 μm 。同时, 根据图 3p 的 EDS 分析结果可知, 试样的氧化层 Ti 含量明显最低, 平均含量不足 0.5% (原子数分数)。同时, 该试样贫铝区几乎无法观察到贫铝层, 说明镀铝层在纯氧预氧化过程中能够持续提供铝源。

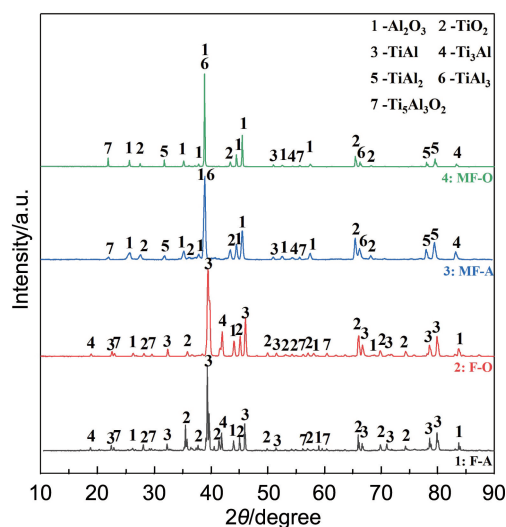


图 2 不同 TiAl 合金试样经 900 °C 预氧化 20 h 后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of TiAl alloy samples after pre-oxidation at 900 °C for 20 h

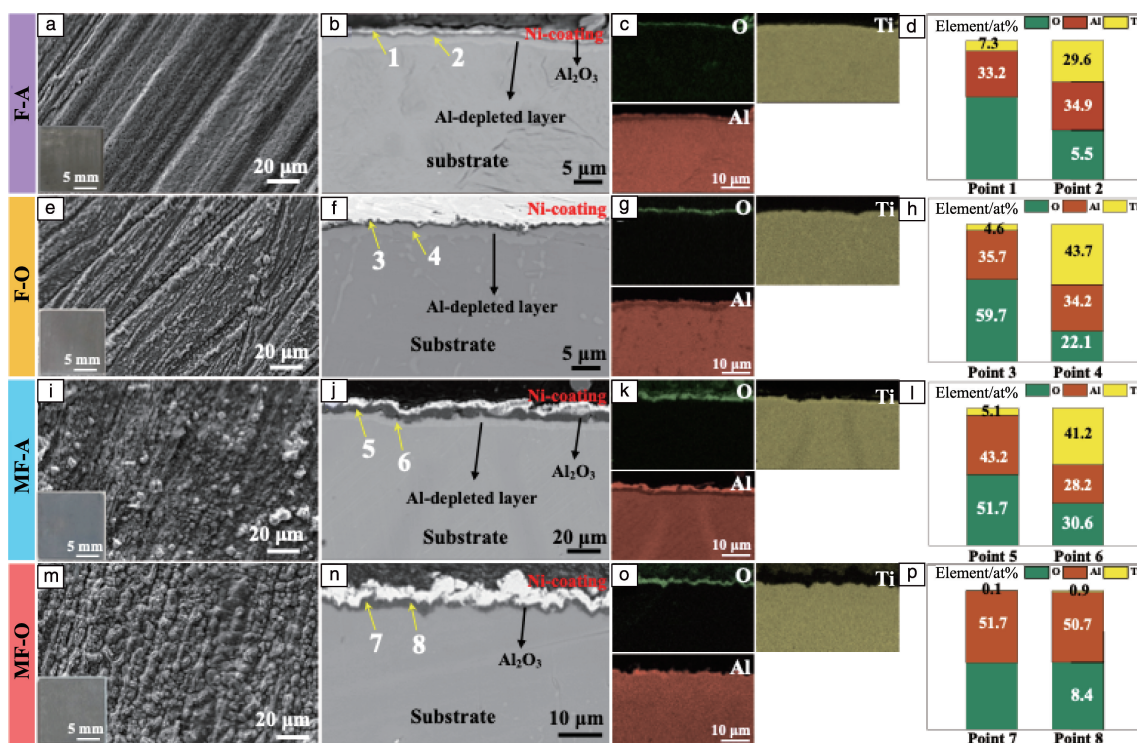


图 3 TiAl 合金试样经 900 °C 预氧化 20 h 后的光学照片、表面 SEM 照片、截面 BSE 照片以及元素 EDS 面分析结果和点分析结果: (a~d) F-A, (e~h) F-O, (i~l) MF-A, (m~p) MF-O

Fig. 3 Optical images and surface SEM images, cross-sectional BSE images and EDS mapping distribution as well as point results of TiAl alloy samples after pre-oxidation at 900 °C for 20 h: (a~d) F-A, (e~h) F-O, (i~l) MF-A, (m~p) MF-O

3.3 表面改性 TiAl 合金在 N_2 -40% O_2 环境中的高温氧化动力学行为及表面成分

图 4a 为不同表面改性 TiAl 合金试样在 N_2 -40% O_2 气氛中 900 °C 氧化 200 h 的氧化动力学曲线及各试样的光学照片。由图可见, 在氧化初期, 镀铝试样即发生快速氧化, 且在整个氧化过程中的氧化增重均高于未镀铝试样。空气中预氧化的 F-A 和 MF-A 试样在 180 h 时发生明显的质量下降, 综合其表面光学照片可知, 氧化膜发生了剥落。由图 4a 中曲线 2 和曲线 4 可知, 纯氧环境预氧化的 F-O 和 MF-O 试样在氧化后期的增重趋势几乎平行, 展现出相似的高温氧化行为, 且始终保持较为平稳的氧化增重趋势, 最终 200 h 时二者氧化净增重分别约 0.31 和 0.48 $mg \cdot cm^{-2}$ (F-A 和 MF-A 试样因发生剥落故不比较氧化增重)。从光学照片来看, F-A 试样表面中心位置生长了部分淡黄色氧化物颗粒; F-O 试样中部区域也有明显失效迹象, 氧化层开始发白, 伴随淡黄色氧化物颗粒生长; 对于镀 Al 试样而言, MF-A 试样的剥落主要发生在试样侧面边缘, MF-O 则保持了较为完整的淡灰色氧化层形貌。

XRD 图谱(图 4b)显示, 与预氧化后的物相组成(图 2)相比, F-A(曲线 1)和 F-O(曲线 2)试样中 TiO_2 与贫铝相

Z 相、 Ti_3Al 相峰强度明显增强, 即在长期氧化服役过程中, 不断有基体 Al 元素扩散到表面被氧化, 导致基体中的 Al 元素不断贫化。相比而言, MF-A(曲线 3)和 MF-O(曲线 4)试样中富 Al 相 $TiAl_3$ 和 $TiAl_2$ 衍射峰强度降低, 即服役过程中 Al 源会不断退化。同时, 两组试样中 TiO_2 和 Al_2O_3 的衍射峰都有一定程度的增强, 且 MF-A 试样的 TiO_2 衍射峰增强幅度要大于 MF-O 试样, 而 Al_2O_3 衍射峰增强幅度次之。整体看来, 纯氧预氧化组试样相较于空气预氧化组试样, 更好地抑制了 Ti 氧化物的生长。

3.4 表面改性 TiAl 合金在 N_2 -40% O_2 中高温氧化后的氧化层形貌与结构

图 5 为上述试样氧化 200 h 后的表面 SEM 照片及对应截面 BSE 照片。F-A 试样(图 5a)表面覆盖有明显的褶皱状氧化物颗粒。同时, 氧化层平均厚度增加至约 1.2 μm , 靠近基体侧贫铝层厚度则平均增加至约 2.4 μm (图 5b), 表明长期氧化过程中不断有基体 Al 元素向外扩散。结合 XRD 结果(图 4b)及 EDS 分析(图 5c 和 5d)表明, 尽管氧化层中 Ti 元素含量增长至约 11.4%(原子数分数), 但整体仍为单一 Al_2O_3 层。对于 F-O 试样(图 5e), 表面的褶皱状氧化物尺寸以及表面起伏相较预氧化时显著增大, 其氧化层平均厚度增至约 1.3 μm , 贫铝层扩展至约 3.6~

3.8 μm (图 5f)。结合 XRD 结果(图 4b)及 EDS 分析(图 5g 和 5h)可知, 该试样氧化膜由 Ti 含量更低的单一 Al_2O_3 组成。MF-A 试样(图 5i)的氧化物颗粒在长期氧化过程中不断长大, 最终相互挤压破裂, 显示出与 MF-O 预氧化态(图 3m)相似的表面形貌。同时, 其氧化层显著增厚至约 9.4 μm , 层间有少量孔洞, 而贫铝层厚度则增至约 7.0 μm (图 5j), 表明有部分基体中 Al 元素参与扩散

氧化促进外氧化层进一步生长。同时, 根据图 5j 中点 6 以及图 5k 中的面元素分布, 可发现部分岛状 Al_2O_3 颗粒析出并沉积于贫铝层中, 这可能来源于该层中 Z 相的不完全分解^[36]。结合图 4b 的 XRD 图谱, 可确定 MF-A 试样的氧化层也基本为单一 Al_2O_3 层。MF-O 试样(图 5m)相互挤裂的大颗粒氧化物继续生长, 产生更大的沟壑状氧化层, 其氧化层厚度略微增厚至约 3.1 μm 。同时, 该

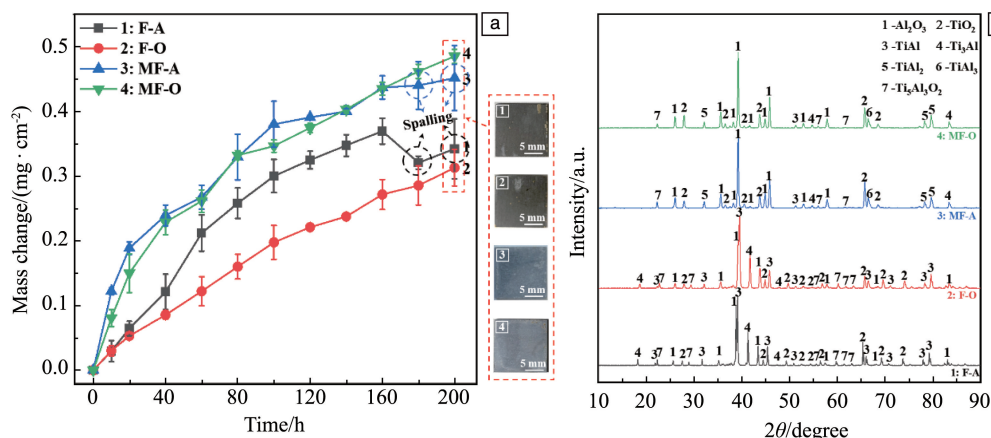


图 4 预氧化的 F-A、F-O、MF-A 和 MF-O 试样在 N_2 -40% O_2 中经 900 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 200 h 的氧化动力学曲线及光学照片(a)及 XRD 图谱(b)

Fig. 4 Oxidation kinetic curves and macroscopic optical photographs (a) and XRD patterns (b) of pre-oxidized F-A, F-O, MF-A and MF-O samples during oxidation in N_2 -40vol% O_2 at 900 $^{\circ}\text{C}$ for 200 h

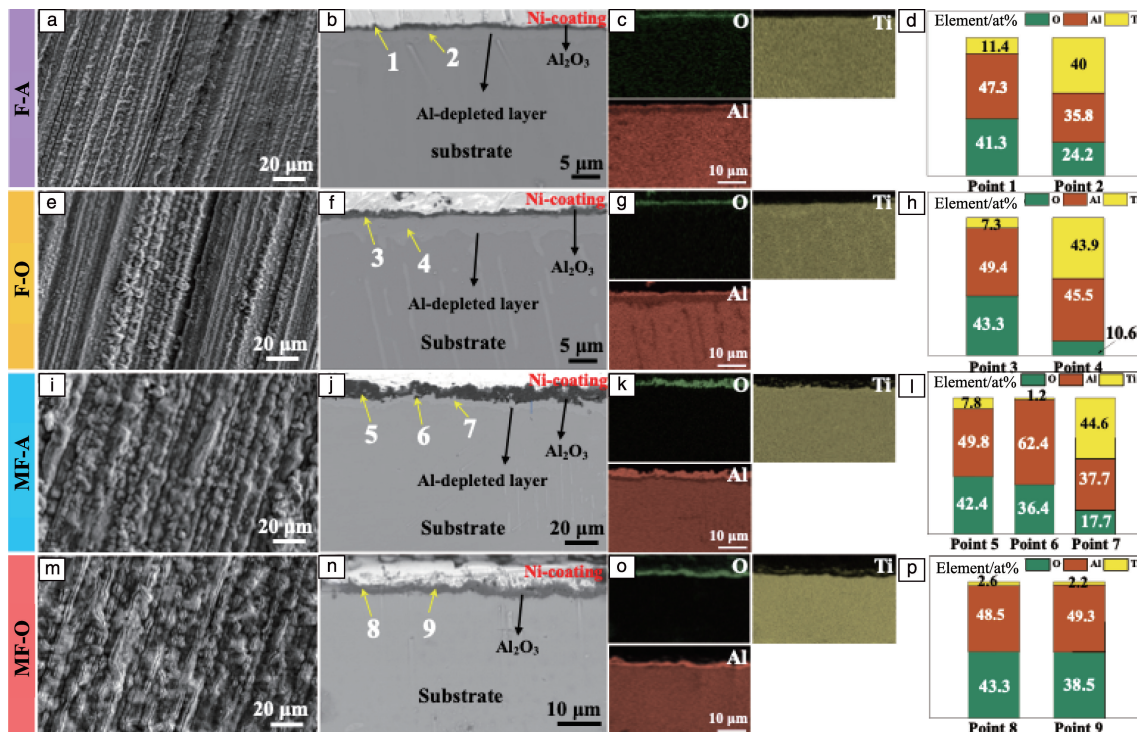


图 5 预氧化的 F-A(a~d)、F-O(e~h)、MF-A(i~l)和 MF-O(m~p)试样在 N_2 -40% O_2 中经 900 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 200 h 后的表面 SEM 照片、截面 BSE 照片以及元素 EDS 面能谱分析结果和点能谱分析结果

Fig. 5 Surface SEM images, cross-sectional BSE images, and EDS mapping distribution as well as point results of the pre-oxidized F-A (a~d), F-O (e~h), MF-A (i~l) and MF-O (m~p) samples after oxidation in N_2 -40vol% O_2 at 900 $^{\circ}\text{C}$ for 200 h

试样氧化层下方仍未观察到明显的贫铝层(图 5n), 镀铝层在长期氧化过程中仍在持续提供铝源, 维持了近表层结构中的铝浓度。同时, EDS 点能谱分析(图 5p)显示, 其氧化层中 Ti 含量仍然显著低于前 3 组试样, 平均不足约 2.4%(原子数分数), 说明 MF-O 试样中钛氧化物的生长得到了有效抑制。综合分析可知, 纯氧预氧化的镀铝试样具有更优异的抗氧化性能。

4 讨论

4.1 磁控镀铝工艺对溶剂热氟化 TiAl 合金氧化层微观界面的影响

图 4 表明, 在 900 °C、 N_2 -40% O_2 中氧化 200 h 后, 空气预氧化试样(F-A 和 MF-A)后期发生氧化层剥落, 防护性能失效; 而纯氧预氧化试样(F-O 和 MF-O)表现出更优异的长期服役能力。尽管同属纯氧预氧化, F-O 试样氧化净增重最低, 但表面已有钛氧化物颗粒, 然而 MF-O 试样表面基本未检测到 Ti 元素且界面 Al 浓度稳定, 但

增重略高。SEM/EDS 已初步揭示了两者在氧化层厚度、均匀性及元素分布方面的差异, 但受分辨率限制, 对界面的精细结构缺乏深入认识。为此, 进一步利用 TEM 对 F-O 和 MF-O 试样氧化层进行表征。

如图 6a 所示, 高角环形暗场 TEM 像清晰呈现出 F-O 试样表面、亚表面与基体 3 层结构。对图 6a 中 b 和 c 两处标记进行高分辨透射电子显微镜分析, 结果如图 6b 和 6c 所示, 可见 F-O 试样的氧化层、贫铝层与基体之间连续清晰的界面。对图 6b 中标注区域 d1 进行傅里叶变换与反傅里叶分析, 如图 6d1 和 6d2 所示, 氧化层与贫铝层之间的相界面平直、清晰, 呈原子级锐利结合, 界面处未见裂纹、孔洞等结构缺陷。氧化层主要由 Al_2O_3 构成, 其晶面间距分别为 0.255 和 0.238 nm, 对应于沿 $[441]$ 晶带轴方向的 (104) 和 (110) 晶面(图 6e)。靠近 Al_2O_3 层的贫铝层主要为 $Ti_5Al_3O_2$, 晶面间距为 0.229 和 0.307 nm, 分别与沿 $[001]$ 晶带轴方向的 (100) 和 (210) 晶面相吻合(图 6f)。上述结果表明, F-O 试样在严苛环境中氧化后,

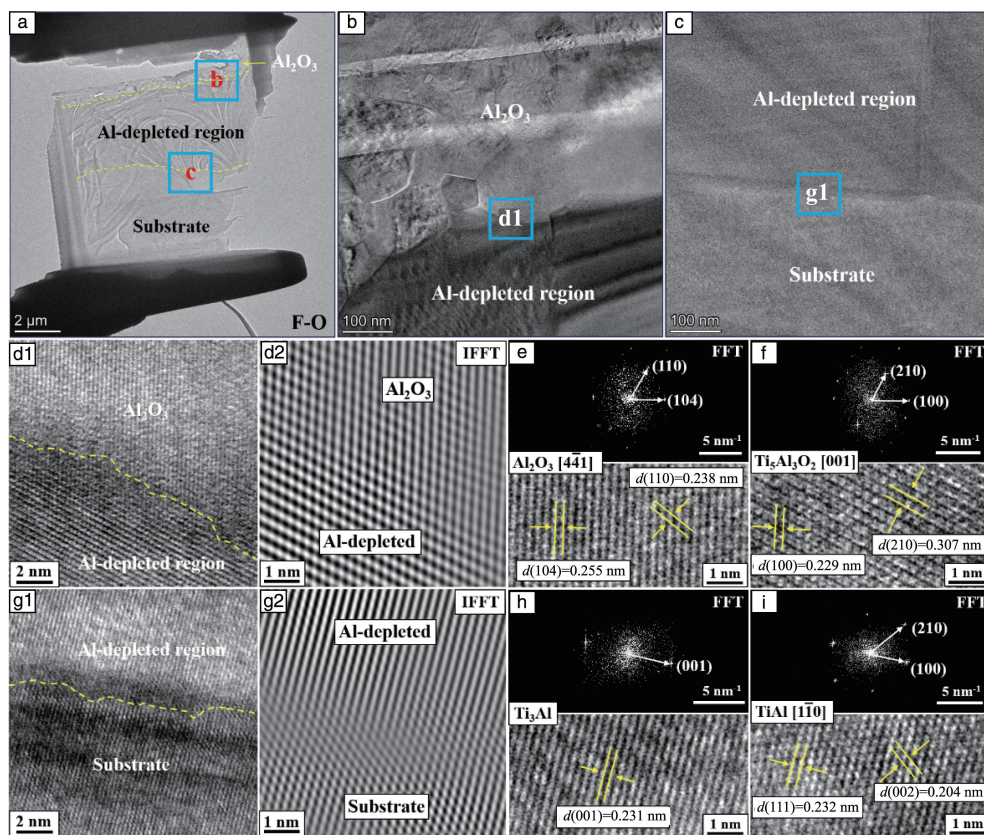


图 6 预氧化 F-O 试样在 N_2 -40% O_2 于 900 °C 氧化 200 h 后的氧化层/贫铝区/基体界面的 TEM 分析: (a) 试样的高角环形暗场 TEM 像, (b, c) 图 6a 中标记区域的局部高分辨 TEM 照片, (d1, g1) 图 6b 和 6c 中标记区域的局部放大 TEM 照片, (d2, g2) 图 6d1 和 6g1 的反傅里叶分析, (e, f, h, i) 图 6d1 和 6g1 各相的快速傅里叶变换以及局部放大图片

Fig. 6 TEM analysis of the oxide scale/Al-depleted region/substrate interface in the pre-oxidized F-O sample after oxidation in N_2 -40vol% O_2 at 900 °C for 200 h: (a) HAADF-STEM image, (b, c) HRTEM images of the b and c regions marked in Fig. 6a, (d1, g1) enlarged TEM images of the regions marked in Fig. 6b and 6c, (d2, g2) inverse FFT analysis of Fig. 6d1 and 6g1, (e, f, h, i) FFT patterns and enlarged views of the phases indicated in Fig. 6d1 and 6g1

氧化层仍能与贫铝层之间形成结构完整、结合良好的异质界面,体现了氧化层稳定附着的结构保障。对图 6c 中标注区域 g1 进行傅里叶变换与反傅里叶分析,如图 6g1 和 6g2 所示,进一步对贫铝层与 TiAl 基体之间的界面进行高分辨分析。在贫铝层靠近基体一侧,0.231 nm 的晶面间距对应 Ti_3Al 相的(001)晶面。 TiAl 基体相沿 $[\bar{1}10]$ 晶带轴方向的(111)和(002)晶面间距分别为 0.232 和 0.204 nm。由图 6g2 中界面区域的局部放大反傅里叶变换分析可知, Ti_3Al 层的(001)晶面与下层 TiAl 基体的(111)晶面呈直接结合,形成 $\text{Ti}_3\text{Al}(001)//\text{TiAl}(111)$ 的界面取向关系,该界面构型已被证实为 TiAl 合金常见最稳定结合方式^[37],且界面处未见明显位错或结构畸变。这一结果表明,F-O 试样的贫铝层是通过 TiAl 基体中元素向外扩散形成的原位生长层,与基体之间保持了良好的晶体学连续性。这种高质量的界面结合为试样的高温服役可靠性提供了关键支撑。

为深入探究镀铝对氟化 TiAl 合金在严苛环境中服役

后微观组织演变的影响,对 MF-O 试样进行了高角环形暗场像观察,结果如图 7a 所示。由图 7b 可以看出, Al_2O_3 层与基体之间的相界面处存在一条分界线,进一步放大后(图 7c)可确认基体与氧化层之间形成约为 5 nm 厚的过渡相。选取包含基体、过渡相及氧化层 3 相的区域(图 7c 中标记区域)进行局部放大的反傅里叶变换分析, TiAl 基体与过渡相、过渡相与氧化层之间的界面均平直清晰,未观察到裂纹、孔洞等结构缺陷。在晶体学特征方面, TiAl 基体中 0.231 nm 的晶面间距对应于(111)晶面(图 7d 和 7e)。过渡相的主要物相为 Ti_3Al ,其晶格条纹间距分别为 0.339 和 0.249 nm,与沿 $[010]$ 晶带轴方向的(101)和(100)晶面相吻合(图 7d 和 7f)。值得注意的是,在 Ti_3Al 相下方存在一疑似另一物相的区域。为进一步确认其物相组成,对该区域进行傅里叶变换分析,测得两组晶面间距分别为 0.341 和 0.249 nm,两晶面夹角约为 39.6° (图 7d 和 7g)。将该区域的晶面夹角与过渡相中 Ti_3Al 的实测夹角(40.3°)进行比较,同时

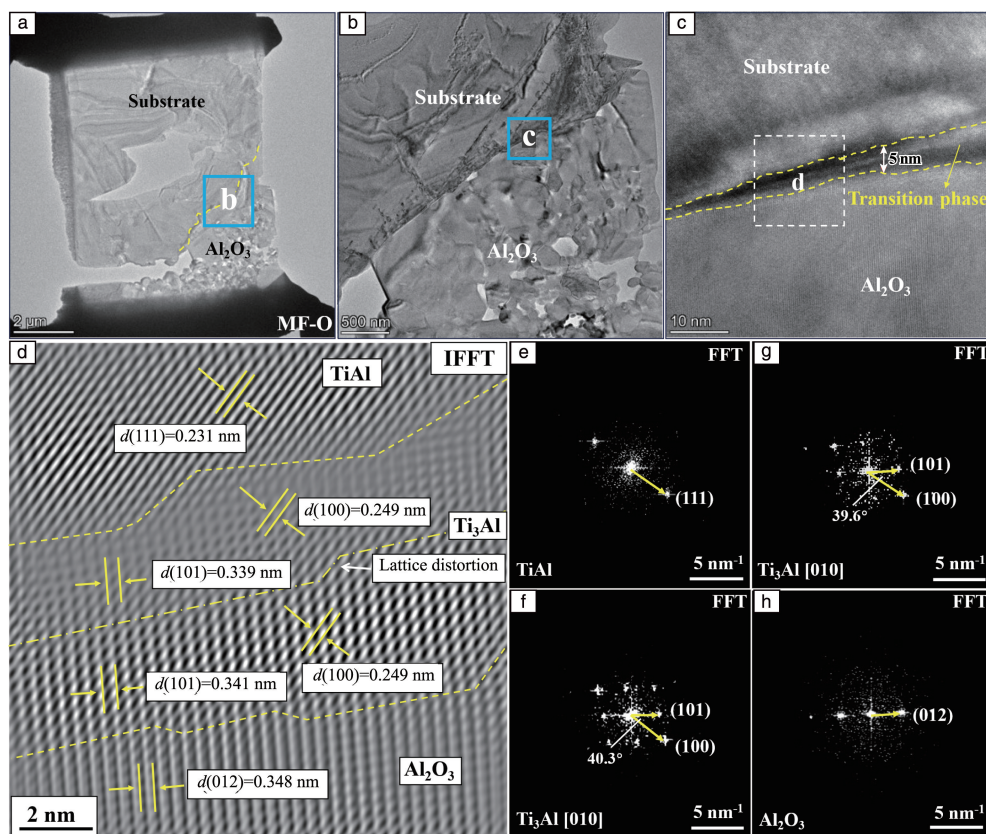


图 7 预氧化后 MF-O 试样在 N_2 -40% O_2 于 900°C 氧化 200 h 后的氧化层/贫铝区/基体界面的 TEM 分析: (a) 试样的高角环形暗场 TEM 像, (b) 图 7a 中标记区域的局部高分辨 TEM 照片, (c) 图 7b 中标记区域的局部高分辨 TEM 照片, (d) 图 7c 中标记区域局部放大的反傅里叶分析, (e~h) 图 7d 中所描述 3 相的快速傅里叶变换图片

Fig. 7 TEM analysis of the oxide scale/Al-depleted region/substrate interface in the pre-oxidized MF-O sample after oxidation in N_2 -40vol% O_2 at 900°C for 200 h: (a) HAADF-STEM image of the sample, (b) HRTEM image of the region marked in Fig. 7a, (c) HRTEM image of the region marked in Fig. 7b, (d) inverse FFT analysis of the enlarged region marked in Fig. 7c, (e~h) series of FFT patterns corresponding to the three phases indicated in Fig. 7d

两组晶面间距基本一致,可判定该区域仍为 Ti_3Al 相,其晶面同样对应于沿 $[010]$ 晶带轴方向的 (101) 和 (100) 晶面,表明过渡相由单一的 Ti_3Al 相构成,成分与结构均匀。MF-O 试样的氧化膜主要由 Al_2O_3 组成,其晶面间距为 0.348 nm ,对应于 (012) 晶面(图 7d 和 7h)。上述分析表明,经长期严苛环境服役后, MF-O 试样中仅存在平均厚度约 5 nm 的贫铝层,这说明镀铝层在长期氧化过程中持续提供 Al 源,有效维持了氧化铝生长所需的铝含量。同时, MF-O 试样的氧化层、贫铝层与基体之间形成了结构完整、界面结合良好的多层结构,为氧化层的长期稳定性提供了结构保障。

4.2 表面改性对 TiAl 合金在 N_2 -40% O_2 高温环境服役性能的影响机制

前文已经系统研究了 F-A、F-O、MF-A 和 MF-O 这 4 种表面改性 TiAl 合金试样在 N_2 -40% O_2 中的氧化行为。结果表明,不同改性工艺导致的 Al 源供给能力差异以及预氧化环境的选择,是决定试样抗氧化性能的关键因素。本节将从氧化动力学、氧化膜结构演变及界面稳定性 3 个方面阐明其内在影响机制,机理如图 8 所示。

(1) 铝源供给机制与氧化动力学: 图 8a 和 8b 分别展

示了未镀铝与镀铝试样在预氧化及长期氧化中的铝源供给模式。未镀铝的 F-A 和 F-O 试样(图 8a), 铝源仅来自 TiAl 基体。预氧化阶段, 基体铝的外扩散形成薄 Al_2O_3 层。在 N_2 -40% O_2 环境中长期氧化时, 因无额外铝补充, 氧化层生长完全依赖基体铝的长程扩散。随时间延长, 界面处 Al 持续消耗, 贫铝层逐步增厚。由于 Al 扩散通量有限, 氧化层生长缓慢, 最终厚度仅增加约 1 倍。这种“自限制”模式使氧化动力学较慢, 但抗侵蚀能力薄弱, 其中 F-A 试样因氧化层更松散而发生剥落。相比之下, 镀铝的 MF-A 和 MF-O 试样(图 8b) 构建了“基体+涂层”双重铝源(主要为 TiAl_3)。预氧化阶段, MF-O 因纯氧环境加速铝选择性氧化, Al_2O_3 层快速致密化, 下方无明显贫铝层。长期氧化中, 富铝层持续分解供铝, 使 MF-O 长期无显著贫铝相生成。而 MF-A 因空气预氧化形成的氧化层致密性较差(存在气孔), 铝消耗较快, 长期氧化后贫铝层显著增厚, 由于氧化层更厚而产生较大层间应力, 导致剥落。

(2) 预氧化环境对氧化层早期生长的影响: 图 8c 对比了空气与纯氧预氧化对氧化膜及钛元素氧化行为的影响。对仅氟化处理的试样, 纯氧预氧化(F-O)与空气预氧

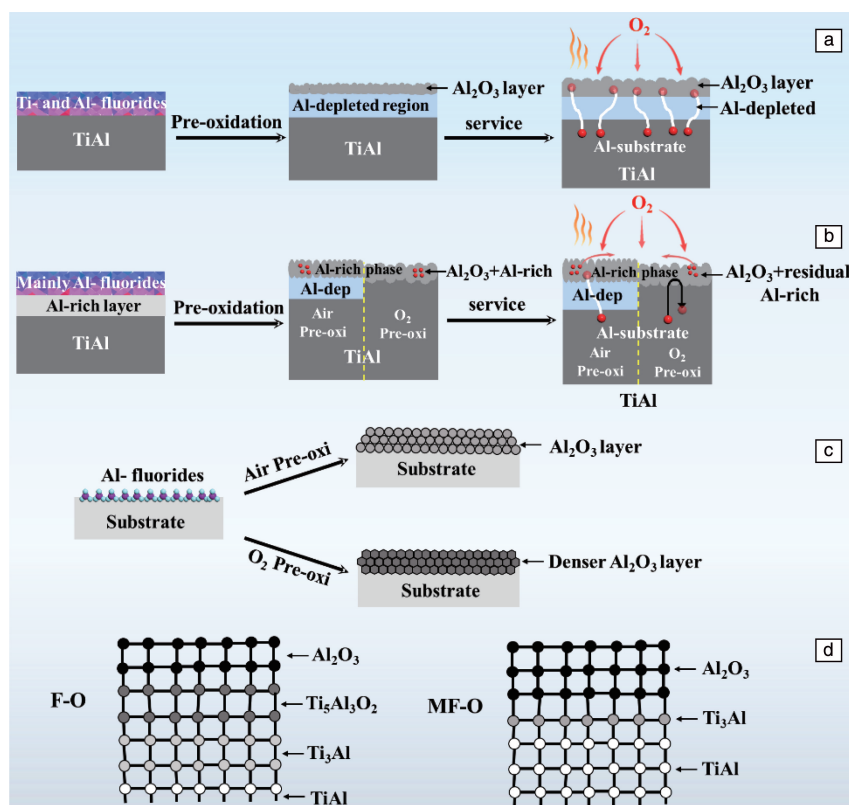


图 8 复合改性方法对 TiAl 合金严苛环境服役性能的影响机制: (a, b) Al 源供给机制与氧化动力学, (c) 预氧化环境对氧化层早期生长的影响, (d) 界面结构与长期稳定性

Fig. 8 Oxidation mechanism of the surface modified TiAl alloy under harsh environments: (a, b) Al source supply mechanism and oxidation kinetics, (c) effect of pre-oxidation atmosphere on the initial growth of oxide scale, (d) interface structure and long-term stability

化(F-A)相比,可形成钛含量更低、更致密的初始 Al_2O_3 层,并在长期氧化中持续抑制钛外扩散,使 F-O 氧化层中钛含量始终低于 F-A,延缓了 TiO_2 生成。对镀铝试样,预氧化环境影响更显著:空气预氧化(MF-A)因氧分压低,形成的 Al_2O_3 层致密性稍逊,部分钛外扩散并成为氧内扩散的快速通道,导致长期氧化后表面钛氧化物升高并最终导致剥落;而纯氧预氧化(MF-O)则强烈促进铝的优先氧化,迅速形成致密 Al_2O_3 层,有效阻挡氧内扩散和钛外扩散,使 MF-O 在 4 组试样中形成了防护效果最佳的 Al_2O_3 层。

(3)界面结构与长期稳定性:图 8d 展示了不同界面结构对氧化层长期稳定性的影响。F-O 试样形成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{Al}_3\text{O}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ 多层结构,各界面原子级锐利结合,力学稳定且附着力良好,该结构是其厚度薄但仍能长期抗剥落的关键。MF-O 试样则形成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ 结构,其中 Ti_3Al 为纳米级贫铝过渡层,证明了镀铝层能够持续提供铝源,氧化主要消耗涂层铝而非基体铝,保持了基体成分稳定和界面完整。因此, MF-O 在拥有较厚氧化层的同时,仍具备优异的界面结合力与结构稳定性。

综上所述, MF-O 试样氧化增重略高于 F-O 试样是因为其氧化层更厚,但得益于更致密的 Al_2O_3 膜和优异的界面结合,其长期防护性能仍为 4 组中最优。

5 结 论

本研究针对 TiAl 合金在 N_2 -40% O_2 (体积分数) 严苛环境下的高温氧化问题,提出了磁控溅射镀铝和氟化结合预氧化处理的复合表面改性策略,获得以下主要结论。

(1)复合表面改性能显著提升了 TiAl 合金在 N_2 -40% O_2 下的抗氧化性能,其中镀铝纯氧预氧化(MF-O)试样表现出最优防护能力,200 h 氧化后仍保持结构完整。

(2)镀铝层与纯氧预氧化的协同作用是实现优异防护性能的关键:镀铝层作为铝储库提供持续铝源,有效抑制基体贫铝层形成(仅 5 nm);纯氧预氧化促进高纯度、高致密性初始 Al_2O_3 膜生成,显著抑制 Ti 外扩散;同时,三者形成了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ 的高质量原子级锐利界面冶金结合,确保了氧化层在严苛环境下的持续稳定附着。

参考文献 References

- [1] 杨锐. 金属学报[J], 2015, 51(2): 129-147.
YANG R. Acta Metallurgica Sinica[J], 2015, 51(2): 129-147.
- [2] 贾平平. 表面技术[J], 2018, 47(3): 224-230.
JIA P P. Surface Technology[J], 2018, 47(3): 224-230.
- [3] 王银晨, 常云峰, 秦志伟, 等. 材料导报[J], 2025, 39(21): 155-169.
- [4] WANG Y C, CHANG Y F, QIN Z W, *et al.* Materials Reports[J], 2025, 39(21): 155-169.
- [5] GENC O, UNAL R. Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 929: 167262.
- [6] LI Y Q, KOU H C, WANG Y R, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2024, 202: 16-26.
- [7] SUN C H, LI H R, LI L Y, *et al.* Corrosion Communications[J], 2024, 16: 35-42.
- [8] MU Y X, LIANG Y F, SHENG J Q, *et al.* Acta Materialia[J], 2025, 283: 120500.
- [9] SIERADZKI K, NEWMAN R C. Journal of Physics Chemistry of Solids[J], 1987, 48(11): 1101-1113.
- [10] BECKER S, RAHMEL A, SCHORR M, *et al.* Oxidation of Metals[J], 1992, 38: 425-464.
- [11] DU H L, DATTA P K, KLUSEK Z, *et al.* Oxidation of Metals[J], 2004, 62: 175-193.
- [12] ZHENG G M, TANG B, ZHAO S K, *et al.* Materials Characterization[J], 2023, 203: 113110.
- [13] DONG Z C, FENG A H, WANG H, *et al.* Metals[J], 2023, 13: 485.
- [14] 宫子琪, 张慧星, 孙伟, 等. 材料科学与工程学报[J], 2023, 41(2): 315-322.
- [15] GONG Z Q, ZHANG H X, SUN W, *et al.* Journal of Materials Science and Engineering[J], 2023, 41(2): 315-322.
- [16] FENG L H, LI B, LI Q, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2024, 316: 129148.
- [17] IMAYEV V M, TROFIMOV D M, IMAYEV R M. Journal of Alloys and Compounds[J], 2025, 1046: 184864.
- [18] WANG Q, DU H, XU W, *et al.* Intermetallics[J], 2025, 181: 108732.
- [19] ZHANG X L, ZHANG Z H, LIU T S, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 2026, 352: 119307.
- [20] SUN Y Y, MIAO Q, LIANG W P, *et al.* Applied Surface Science[J], 2025, 689: 162501.
- [21] JIA Z H, SONG X L, SU Z T, *et al.* Applied Surface Science[J], 2025, 692: 162717.
- [22] TIAN J L, WANG C X, SONG P, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2025, 60(5): 2224-2251.
- [23] 严豪杰, 伍廉奎, 曹发和. 中国材料进展[J], 2022, 41(5): 345-353.
- [24] YAN H J, WU L K, CAO F H. Materials China[J], 2022, 41(5): 345-353.
- [25] LI Y Y, WANG W J, CHEN Z X, *et al.* Corrosion Communications[J/OL], 2026. (2026-03-05) [2026-06-06]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667266926000253>
- [26] FRIEDLE S, LASKA N, BRAUN R, *et al.* Corrosion Science[J], 2015, 92: 280-286.
- [27] SU Y, KONG F T, WANG Z B, *et al.* Corrosion Science[J], 2019, 159: 108146.
- [28] LI Z X, YAN H J, LI X R, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 199:

- 110200.
- [26] 庄钊涛, 严豪杰, 谢冰, 等. 中国腐蚀与防护学报[J], 2025, 45(6): 1517–1527.
- ZHUANG Z T, YAN H J, XIE B, *et al.* Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection[J], 2025, 45(6): 1517–1527.
- [27] DONCHEV A, MENGIS L, COURET A, *et al.* Intermetallics[J], 2021, 139: 107270.
- [28] YANG H T, XU S H, LAN J J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2025, 1010: 178087.
- [29] ZHAO F, CUI X Y, XIONG T Y, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2025, 35: 6211–6225.
- [30] BROWN S, BERGERON F, LOQUAI S, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2022, 439: 128283.
- [31] LIANG J Y, YAN H J, YE X Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2025, 253: 113017.
- [32] YANG D F, CAO L A, LIU Y, *et al.* Journal of Mechanical Science and Technology[J], 2019, 33(10): 5061–5072.
- [33] GONG C M, LI J B, PENG L G, *et al.* Fuel[J], 2019, 253: 1406–1413.
- [34] AUGUSTO F M, NICHOLAS G, VINCENT W, *et al.* AIAA Journal[J], 2021, 59(11): 4556–4568.
- [35] LI Z X, LIU Y H, LIU H J, *et al.* Materials Today Communications[J], 2023, 36: 106524.
- [36] QU S J, TANG S Q, FENG A H, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 148: 300–310.
- [37] YE X Y, FAN T, MENG X Z, *et al.* Corrosion Science[J], 2025, 257: 113279.