TC4合金在月球水原位提取过程中的反应研究

刘天培1,李健楠2,张雅楠2,刘子恒2,贺怀宇2,李 晖1

¹北京工业大学材料科学与工程学院,北京 ²中国科学院地质与地球物理研究所,北京

收稿日期: 2025年4月14日; 录用日期: 2025年5月22日; 发布日期: 2025年5月30日

摘要

月球水原位探测是当今月球探测的热点,各国探测几乎都提出将钻取或表取月壤进行加热的方案来提取 其中的水。TC4合金具有良好的材料性能被广泛应用于航天结构材料中,对含水量较低的月壤进行水探 测,则要求其取样加热单元材料具有高度的稳定性。本文研究了TC4合金在200℃、400℃低压条件下与 微量水蒸气短时间热氧化反应。本研究中发现TC4合金与在此研究实验条件下其氧化产物主要为纳米级 的α-Al₂O₃,且通过后续的实验研究表明TC4合金在200℃低压条件下可用作含水量较低的月壤水探测材 料。并且本文通过重复叠加氧化方法探索到TC4合金在400℃低压条件下α-Al₂O₃的厚度极限值,极大减 少与外部含水氛围发生热氧化反应,从而更进一步提高该材料用于探测含水量较低的月壤中水的可行性。

关键词

TC4合金,水蒸气,表面氧化,Al₂O₃,航天材料

Reaction Study of TC4 Alloy during *In-Situ* **Extraction of Lunar Water**

Tianpei Liu¹, Jiannan Li², Yanan Zhang², Ziheng Liu², Huaiyu He², Hui Li¹

¹College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing ²Institute of Geology and Geophysicss, Chinese Academy of Sciences, Beijing

Received: Apr. 14th, 2025; accepted: May 22nd, 2025; published: May 30th, 2025

Abstract

Lunar water *in-situ* detection has emerged as a focal point in contemporary lunar exploration, with most international missions proposing heating strategies (via drilling or surface sampling) to extract water from lunar regolith. TC4 alloy, renowned for its superior material properties, has been extensively utilized in aerospace structural applications. For water detection in low-moisture lunar

regolith, the sampling and heating unit materials must exhibit exceptional stability. This study investigates the short-term thermal oxidation reactions between TC4 alloy and trace water vapor under low-pressure conditions at 200°C and 400°C. Our findings reveal that the primary oxidation product under these experimental conditions is nano-sized α -Al₂O₃. Subsequent experimental analyses demonstrate that TC4 alloy exhibits sufficient stability for low-moisture lunar regolith water detection at 200°C under low-pressure environments. Furthermore, through a repeated superposition oxidation methodology, we have identified the thickness limit of α -Al₂O₃ formation on TC4 alloy at 400°C under low-pressure conditions. This critical discovery significantly suppresses further thermal oxidation reactions with external water-bearing environments, thereby substantially enhancing the material's feasibility for detecting trace water content in lunar regolith.

Keywords

TC4 Alloy, Water Vapor, Surface Oxidation, Al₂O₃, Aerospace Materials

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

水是生命之源,是建立月球基地的关键资源,人类对月球水资源的探索跌宕起伏,月球采样返回的 实验室样品分析以及遥感观测数据为月球有水提供了证据[1]-[4],但水的含量具有不确定性,而且还从未 有过对于月壤水的原位探测。月球极区(>80°)的温度常年在 110 K 以下[5], 永久阴影区的温度甚至低至 40 K [6],使得极区极有可能存在近地表水资源[7],但月面探测活动和样品采集大多数分布在月球的中低 纬度地区,而对存在永久阴影区的极区却从未进行过无人或载人月面科学探测。因而极区的水探测成为 各航天大国的研究热点。为此美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA) 计划于 2024 年发射"挥发物调查极区探索巡视器"(Volatiles Investigating Polar Exploration Rover, VIPER) 于月球南极 Nobile 撞击坑(85.2°S 53.5°E)着陆,进行水冰的分布和物理状态等探测任务。同年,还将对月 球南极进行人探测的"阿尔忒弥斯"(Artemis)任务[8]。欧洲航天局(European Space Agency, ESA)将与俄 罗斯联邦航天局(Roscosmos)合作发射 Luna 27 任务,探测月球南极地区的水冰[9]。各航天大国均提出过 通过加热的方式来提取行星表壤中的水,如 Vendiola 等人[10]提出通过加热双壁取芯螺旋钻的内壁来进 行行星土壤中水冰的提取, Yao 等人[11]提出利用太阳能加热钻杆从而提取地外土壤内部水蒸气等挥发 物。但由于月球极区具有低温、低重力、无光照等复杂环境因素,实现这一目标仍有极大的挑战性。如 今,我们国家航天事业蓬勃发展,2024年五月成功发射嫦娥六号到月球背面南极-艾特肯盆地实现自动 采样返回。嫦娥七号其主要科学目标为在月球南极极区探寻水资源,水作为挥发分中的重要组成部分[12]-[14],获取方法也是通过加热的方式进行提取,在 400 K 温度下水冰物质可从月壤颗粒中解吸释放出来 [15] [16],这就要求盛放月壤的金属零部件材料在对月壤中挥发分的加热提取过程中具有高度的稳定性, 否则会影响对月壤挥发分成分以及含量的判别。

钛及钛合金由于具有密度低、比强度高、抗蠕变性能好、优异的耐腐蚀性、生物相容性以及耐高温 等综合性能,因此被广泛应用于化工、海洋、航空航天以及生物医学等行业[17]-[20]。钛合金由于微观组 织不同,大体上可以分为三类: α型、α + β型和β型钛合金[21],其中 Ti-6Al-4V 合金(TC4 合金)就是 α +β型钛合金的典型代表,被广泛应用于航空航天领域中的结构材料[22]。钛合金在 700℃以下有着很好 的抗氧化性,但当使用温度高于 850℃,其抗蠕变与抗氧化特性就会严重下降[23]-[25]。水的加入会使加 剧钛合金的氧化,在前人的研究中,大量有关钛合金在含水氛围中高温条件下被长时间氧化的研究[26]-[29],其研究表明,钛合金中 Ti 与 Al 元素为主要被氧化元素,其热氧化生成物主要为 TiO₂ 与 Al₂O₃ 夹层 状氧化物。如 Cai 等人[25]研究三种不同钛铝合金在 900℃下与水蒸气和空气混合气体经过 100 h 热氧化 结果表明,在三种不同合金中的氧化物层中都发现了 TiO₂和 Al₂O₃ 夹层状氧化物层。不仅如此,在热氧 化过程中温度是影响钛铝合金热氧化速率的重要因素,也是影响氧化物厚度的一个关键因素,如 Wang 等 人[30]发现 TC4 合金在控制相同氧化条件下若只改变热氧化温度,其氧化层厚度会随着热氧化温度的升 高而增加,且氧化物主要为 TiO₂。以往大多数研究者对有关钛合金与水蒸气热氧化反应的研究,其研究 条件具有反应温度高、热氧化氛围中含水量高、氧化时间长的特点。但是对于低压条件下热氧化温度低、 氛围含水量低、热氧化时间短的 TC4 合金热氧化行为的研究较少。

结合前文所提到的水冰从月壤颗粒解吸的温度值,因此,本文开展 TC4 合金在 200℃、400℃低压条 件下与微量水蒸气短时间热氧化反应研究。根据 200℃低压热氧化处理的实验结果,为提升热氧化速率, 本研究工作将热氧化温度提升至 400℃,并对 TC4 合金进行重复叠加热氧化,不仅探究了在该条件下所 生成的氧化产物,还探究了氧化产物在该条件下所能达到的厚度极限值并对其热氧化反应的内在机理进 行分析。本研究不仅弥补 TC4 合金在低温低压条件下与微量水蒸气短时间内热氧化反应研究的空缺,还 可以为用于月壤水原位探测取样加热的航天材料选择上作参考,因此具有科学研究及工程应用价值。

2. 实验材料和方法

实验选取 GB/T2965-2007 的 Ti-6Al-4V 钛合金棒(以下简称 TC4 合金),加工成尺寸为 24 mm×24 mm× 0.2 mm 的试验片材,其成分如表 1 所示。然后依次使用 600、800、1200、2000 目的 SiC 砂纸进行打磨,随后用 0.5 W 的油溶性抛光膏进行抛光处理,最后用丙酮、无水乙醇分别进行 5 分钟超声清洗并吹干。试验所用到的水蒸气由氢氧化铜粉末加热释放来提供,其加热分解温度在 80℃,该氢氧化铜粉末来自于天津市大茂化学试剂厂,纯度为 99%分析纯。每次在手套箱内用电子天平,其精度为±0.00001g,称量 4.1 mg (±0.1 mg)的氢氧化铜粉末,加热所释放水蒸气量约 4.2 × 10⁻⁵ mol。

Table 1. Chemical composition of TC4 alloy 表 1. TC4 合金化学成分

合金	Ti 基	Al	V	Fe	С	0	Ν	Н
含量(wt%)	余量	5.88	4.02	0.13	0.05	0.16	0.007	0.015

将处理好的 TC4 合金片材装入烘干的石英管中,石英管体积为 320 cm³,随后加入称量后的 4.1 mg 氢氧化铜粉末。然后使用机械泵先对盛放样品和氢氧化铜粉末的石英管进行预抽真空至 0 Pa,在使用分 子泵将真空抽低压至 1×10⁻³ Pa,随后关闭手阀 2,然后将石英管放入管式炉中,热氧化处理温度在 200℃、 400℃下进行,升温速率为 10℃/min,升到指定温度后保温 10 min,最后空冷至室温取出。其热氧化实验 设备装置图如图 1 所示。

采用场发射环境扫描电镜(FEESEM, FEI Quanta 600 FEG)和能量色散 X 射线能谱仪(EDS, OXFORD INCA X-MAX80)对被氧化试样截面进行观察和元素分布分析,电压为 20 kV, spot size 为 5 nm。X 射线 光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测量是在 K-Alpha (Thermo Scientific)上进行的, X 射线 源为 1486.6 eV 铝靶,光斑大小 400 μm,功率为 72 W (12 kV × 6 mA),通能为 50 eV 和 0.1 eV 的光谱分 辨率,测试在高压室中进行,压力为 10⁻⁵ Pa。



Figure 1. Thermal oxidation equipment device diagram 图 1. 热氧化设备装置图

3. 实验结果与分析

3.1. 200℃低压条件下热氧化 10 min

图 2 为 TC4 合金未进行热氧化处理的样品截面图及其局部元素分布能谱图,从图中可以看出未进行 热处理的 TC4 合金样品截面元素分布均匀,未在样品上表面处发现元素聚集的情况。但对于该合金来说, 钛的 4s 和 3d 电子层的标准电势较小,容易失去电子,因此当接触空气后会立刻生成几纳米厚的钝化层 [31]-[33],该钝化层主要为 TiO₂,由于该扫面电镜的分辨率有限,因此未发现明显的钛元素在样品表面 聚集情况。



Figure 2. Cross-sectional microstructure and local EDS diagram of untreated samples of TC4 alloy 图 2. TC4 合金未处理样品截面微观结构和局部 EDS 图

图 3 为 TC4 钛合金样品在 200℃低压条件下干烧 10 min 后样品的微观结构和局部元素分布能谱图, 从图中可以看出经过 200℃干烧 10 min 后 TC4 钛合金元素分布依旧很均匀,未出现因温度升高而造成的 化学元素偏析现象,说明 TC4 钛合金在 200℃下化学元素稳定。元素偏析现象通常与温度与时间有关, 由于本实验的热氧化温度以及保温时间的特殊性,且 TC4 钛合金发生元素偏析现象一般出现的温度较 高,尤其出现在冷却速度较慢或局部过热情况下,在 200℃下不会出现此情况。





图 4 为 TC4 合金样品在 200℃低压条件下被微量水蒸气热氧化 10 min 后的样品截面图及其局部元素 分布能谱图,从图中可以看出 Al 元素在样品截面上区域聚集,经测量厚度约为 0.26 μm, Ti、V 和 O 元 素未发现有明显的元素聚集现象。由此可以看出在 200℃低压、理想水蒸气分压为 516.3 Pa、短时间内 TC4 合金会与微量水蒸气发生热氧化反应,且生成物为主要为富 Al 化合物。与前人研究 TC4 合金在含 水蒸气氛围中被氧化所生成的主要热氧化产物 TiO₂有所不同[30][34],没有发现 Ti 元素在样品截面上区 域的明显聚集现象。反应前后对 TC4 合金进行了重量测量,反应后重量增加约 0.07 mg,样品面积为 1171.2 mm²,则在此条件下净质量变化约为 6.0×10⁻³ μg/cm²,质量变化可认为主要是由于 TC4 合金与水蒸气发 生的热氧化反应,热氧化后的质量增量约占所生成的水蒸气质量的 9.2%。因此该材料若是被用于行星载 荷有关水分子项目取样单元材料虽然会有一定的风险性,但 TC4 合金在 200℃低压条件下与水蒸气发生 的热氧化反应 10 min 内所消耗的水蒸气量少,可用于原位行星探测水资源的取样加热材料。图 3 的实验 结果带给我们一定的启发性,若该富 Al 层化合物为 Al₂O₃,可以利用 Al₂O₃致密稳定的特性使基体与外 部气体氛围隔绝,形成一层钝化保护膜,减少 TC4 合金材料在此条件下被外部气体氛围氧化,从而更进 一步增加原位行星探测水资源含量的准确度。



Figure 4. Cross-sectional microstructure and local EDS diagram of TC4 alloy after reacting with trace water vapor at low pressure at 200°C for 10 min

图 4. TC4 合金在 200℃低压条件下与微量水蒸气反应 10 min 后样品截面微观结构及其局部 EDS 图

3.2. 400℃低压条件下热氧化 10 min

图 5 为该样品在 400℃下第一、二次被同样微量水蒸气热氧化 10 min 后样品截面图及其局部元素分 布能谱图,此时理想水蒸气分压为 734.5 Pa。从图 5(a)中可以看出富 Al 层相较于 200℃热氧化条件下增 厚,经测量得知在此条件下第一次富 Al 层厚度约为 0.56 μm,相较于 200℃下的富 Al 层厚度增加约 0.30 μm。从图 5(b)中也能看出此时富 Al 层相较于该条件下第一次热氧化结果增厚,经测量得知经过第二次 重复热氧化处理后富 Al 层厚度约为 0.67 μm,增厚约 0.11 μm。其中 Ti、V 和 O 元素均未发现明显富集 现象。此结果表明,随着热氧化次数的增加,富 Al 层的厚度增量逐步下降。因此可以推测,热氧化造成 的富 Al 层可能有一个极限厚度的存在。



Figure 5. Cross-sectional diagram of TC4 alloy after reacting with trace water vapor at low pressure at 400°C for 10 min and its local EDS diagram: (a) the first thermal oxidation at 400°C; (b) Second thermal oxidation at 400°C

图 5. TC4 合金在 400℃低压条件下与微量水蒸气反应 10 min 后样品截面图及其局部 EDS 图: (a) 400℃第一次热氧化; (b) 400℃第二次热氧化

随后进行了在该条件下的第三、四、五和六次重复叠热氧化加试验,如图 6 所示。图 6(a)为在该条件下第三次氧化后样品截面图及其局部区域的元素分布能谱图,从该图中可以看出富 Al 层相较于前两次 其厚度明显增加,经测量得知第三次富 Al 层厚度约为 0.80 µm,相较于第二次厚度增加约 0.13 µm。此时 Ti 与 V 元素未发现明显富集现象,值得注意的是 O 元素开始在样品表面也就是截面上区域出现明显富 集现象,与在此之前观察到 O 元素在样品截面上区域未出现富集的情况不同,之前是由于 O 元素原子质 量分数较小且富 Al 层较薄因此在电镜下观测到 O 元素聚集不是很明显。这个现象在图 6(b)、图 6(c)、图 6(d)中也出现类似情况,且随着氧化次数的增多,O 元素富集层变得愈发明显,厚度也在逐渐增加,之前 预测该富 Al 层应为 Al₂O₃ 的想法得到进一步肯定。在第六次氧化截面元素分布能谱图中,也就是图 6(d) 中还发现了 V 元素的部分区域富集现象,这种现象在前人的研究中[35] [36]解释为 TC4 合金材料在制造 过程中进行热处理时,随着 Al 元素偏析到 a 相或 a'相中, V 元素就会发生富集,属于正常现象,与微量 水蒸气热氧化反应无关,因此不在这里过多赘述。

随后对 TC4 合金在 400℃低压条件下多次与微量水蒸气发生热氧化反应所生成的富 Al 层厚度进行 统计,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出随着重复叠加热氧化实验的进行,富 Al 层厚度在不断地增 加,在前三次的热氧化中其富 Al 层厚度增加较快,呈线性增长,意味着此时富 Al 层厚度还没达到极限 状态,氧与合金基体发生热氧化反应占据优先地位。在第三次热氧化之后,富 Al 层厚度的增加速率显著 下降,此时生成的富 Al 化合物快接近厚度极限值,且能够阻挡一定的氧与基体继续发生热氧化反应。第 五次与第六次富 Al 层厚度接近,快要达到在该条件下富 Al 层厚度极限值,经测量得知约为 0.87 µm,此 时所形成的富 Al 化合物层能够将基体与外界氛围隔开,保护基体减少与外界氛围中水蒸气反生热氧化反应。



Figure 6. Cross-sectional diagram of TC4 alloy after 10 min reaction with trace water vapor at low pressure at 400° C and its local EDS diagram: (a) the third oxidation at 400° C; (b) 4th oxidation at 400° C; (c) 5th oxidation at 400° C; (d) Sixth oxidation at 400° C

图 6. TC4 合金在 400℃低压条件下与微量水蒸气反应 10 min 后的样品截面图及其局部 EDS 图: (a) 400℃第 三次氧化; (b) 400℃第四次氧化; (c) 400℃第五次氧化; (d) 400℃第六次氧化



Figure 7. Thickness statistics of the Al-rich layer of TC4 alloy after multiple reactions with trace water vapor at low pressure at 400°C

图 7. TC4 合金在 400℃低压条件下与微量水蒸气多次反应后富 A1 层的厚度统计

为确保 TC4 合金在此条件下所形成的富 Al 层厚度极限值约为 0.87 µm,又进行了第七次重复叠加热氧化实验,如图 8 所示。从图中可以看出 Al 元素富集的位置同样也出现了 O 元素富集现象,但 Ti 与 V 元素未出现偏聚现象,分布比较均匀。经测量得知富 Al 层厚度约为 0.8756 µm,与第六次厚度相近,由此可认为在该条件下通过七次重复叠加热氧化的方式使 TC4 合金外层的富 Al 层达到厚度极限值,约为 0.87 µm,该富 Al 化合物层能够有很好的保护基体的作用。



Figure 8. Cross-section and local EDS diagram of TC4 alloy after the seventh thermal oxidation for 10 min at 400°C low pressure



Exp. Envelope Al2p α-Al₂O₃ Exp. Envelope Ti2p_{3/2} TiO₂ Ti2p_{1/2} TiO₂ Exp. Envelope Hydroxyl group TiO₂ Bk. Satellite Bk ntensity (a.u.) ntensity (a.u.) ntensity (a.u.) 470 460 545 535 530 b а с Binding Energy (eV) Binding Energy (eV) Binding Energy (eV)

Figure 9. XPS analysis of Ti-6Al-4V sample: (a) Al2p; (b) Ti2p; (c) O1s 图 9. Ti-6Al-4V 样品表面 XPS 分析图: (a) Al2p; (b) Ti2p; (c) O1s

为探究表面氧化层成分,对样品的表面做了 XPS 分析,利用 Cls(284.8 eV)进行电荷校正,其 Al2p、 Ti2p、Ols 的特征光谱结果如图 9 所示。在图 9(a)中 Al2p 仅有一个特征峰,位于 74.56 eV,说明表面存 在 α-Al₂O₃ 物质,与前人研究结果近似[37]-[39]。高对称性 α-Al₂O₃ 晶胞具有密排六方结构或菱形结构, 属于 R 3c 空间群,晶体结构由紧密排列的氧原子按照六方阵列组成,占据了三分之二的八面体间隙位置。 氧层的堆垛顺序为 ABABAB,每个氧原子以扭曲的 sp3 排列与四个 Al 原子成键,Al 原子与最近的六个 氧原子成键[40]。根据 Wu 等人[41]所拟合 κ-Al₂O₃ 与 α-Al₂O₃ 的 Gibbs 自由能随温度变化曲线可以看出, 在低于 630 K 时 α-Al₂O₃ 的稳定性更高,因此被热氧化时更倾向于生成 α-Al₂O₃。此结论与本人所得到的 结果一致。图 9(b)为 Ti2p 的精细光谱,其中 Ti2p_{3/2}峰值为 458.83 eV, Ti2p_{1/2}峰值为 464.55 eV,这两个

DOI: 10.12677/app.2025.155057

3.3. XPS 分析

峰形对称且峰值之间的差值为 5.72 eV,对应于金属钛的氧化物 TiO₂,此自旋分裂峰差值与前人研究一致 [42]。根据前人有关 TiO₂的研究中[43]-[46],也能观察到类似峰值的结果。根据 Ti2p 的 XPS 精细光谱结 果来看,表层的氧化物中除了 α-Al₂O₃之外还有少量的 TiO₂氧化物,但此结果未在 SEM 中的元素能谱分 布图中观察到,可以认为该 Ti 的氧化物生成量少且在扫描电镜下分辨不出,所以未能在 EDS 图谱中发 现 Ti 元素在样品表面的明显聚集情况。图 9(c)为 O1s 的精细光谱,从图中可以看出 O1s 出现了两个谱 峰,较宽的谱峰旁边有一个肩峰,两个峰的峰值分别为 532.43 eV、530.39 eV,由前人研究得知[47]-[50], 峰值为 530.39 eV 的峰对应于 TiO₂,峰值为 532.43 eV 的峰对应于羟基。根据 XPS 分析结果可以得知, 在样品表面与水蒸气发生热氧化反应所生成的物质中不仅包含 α-Al₂O₃ 和少量的 TiO₂,还吸附了一些水 分解的羟基。

3.4. α-Al₂O₃的形成与用于月壤水取样加热材料分析

由以上的实验结果可知 TC4 合金在 200℃低压条件下短时间热氧化的氧化产物主要为 α-Al₂O₃,但热 氧化反应消耗的水占加热所释放出的水的量小于 10%,因此认为 TC4 合金可用于月壤原位水资源探测的 取样加热材料。当热氧化温度升至 400℃其余条件不变时,通过叠加氧化的方法探索在该条件下 α-Al₂O₃ 层厚度极限值约为 0.87 μm。

TC4 合金中铝元素在 400℃低压条件下与微量水蒸气发生热氧化反应时可用下式来表示:

$$2\mathrm{Al}^{3+} + 3\mathrm{O}^{2-} \rightarrow \alpha - \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 \tag{1}$$

所形成的氧化物 α-Al₂O₃中的氧绝大部分可认为是由氢氧化铜粉末加热所释放出来的水蒸气所提供, TC4 合金表面积为 1171.2 mm²,从图 6 中可以看出在此条件下的热氧化层厚度极限值约为 0.87 μm,可 利用下式求出热氧化反应所生成的 α-Al₂O₃ 的物质的量:

$$n = \frac{\rho \cdot v}{M} \tag{2}$$

其中 n 为 α -Al₂O₃ 的物质的量(mol), ρ 为 α -Al₂O₃ 的密度(3.96 g/cm³), v 为 α -Al₂O₃ 的体积(cm³), M 为 α -Al₂O₃ 的摩尔质量(102 g/mol)。考虑到测量存在的误差以及其他等因素,取氧化层厚度为 0.8 μ m,则理想 状态下生成的 α -Al₂O₃ 物质的量为 3.6 × 10⁻⁵ mol,消耗热氧化氛围中水蒸气的量约为所生成的 α -Al₂O₃ 物质的量的三倍,也就是 10.8 × 10⁻⁵ mol,则此水蒸气的消耗量占理论总生成水蒸气物质的量的 36.7%。此 外,根据阿伦尼乌斯方程[51]可知:

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \tag{3}$$

其中 k 为反应速率常数, A 为指前因子, R 为摩尔气体常数(8.314 J/mol·K), T 为绝对温度(K), E_a为活化 能(J/mol)。热氧化反应速率主要与温度有关, E_a在热氧化温度 200℃和 400℃下变化相对微小,可认定为 常数,且呈现指数型关系,因此可由热氧化温度为 400℃条件下水蒸气消耗量推测热氧化温度为 200℃下 TC4 合金热氧化水蒸气消耗量,经计算得知 200℃低压条件下与微量水蒸气热氧化 10 min 后水蒸气消耗量 量应小于 10%,这与上文 TC4 合金在该条件下与水蒸气热氧化 10 min 前后所消耗的水蒸气含量占比相 吻合。

对形成的氧化物来看,与前人研究钛合金与水蒸气反应生成微米级的 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合氧化物相 比,低温低压条件下 TC4 合金与微量水蒸气反应主要生成物为纳米级的 α-Al₂O₃ 和少量的 TiO₂。钛与铝 元素分别与水进行热氧化反应时,可通过下式计算吉布斯自由能变:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \tag{4}$$

其中 Δ*G* 为吉布斯自由能变, Δ*G*⁰ 为标准吉布斯自由能, *R* 为摩尔气体常数(8.314 J/mol·K), *T* 为绝对温度(K), *Q* 为反应商。则在 200°C下,消耗同样水蒸气含量时,所生成 *α*-Al₂O₃ 的吉布斯自由能变为-896 kJ/mol,生成 TiO₂ 的吉布斯自由能变为-432 kJ/mol。当温度为 400°C时,生成 *α*-Al₂O₃ 的吉布斯自由能变为-896 kJ/mol,生成 TiO₂ 的吉布斯自由能变为-376 kJ/mol,温度升高造成氧化物稳定性降低,因此相较于 200°C吉布斯自由能变增加。由此可见在两种反应温度下通过热氧化反应生成 *α*-Al₂O₃ 都比生成 TiO₂ 具有更低的吉布斯自由能变。且外部氧可以通过 TC4 合金的晶格间隙、空位以及 *α* 和 *β* 相晶界处向内扩散,合金内部铝由于温度升高热扩散作用增强,通过钛空位加速进行向外扩散,与氧发生热氧化反应,因此优先形成 *α*-Al₂O₃ 而 TiO₂ 含量较少。当 *α*-Al₂O₃ 厚度达到一定值时,因其铝离子与氧离子通过离子键紧密结合,使膜结构致密,极大降低离子迁移速率,就会阻碍氧的进一步内扩散,从而达到保护基体大幅减少与外部氛围继续反应。在该条件下所形成的表面氧化物形成过程模拟图如图 10 所示。



Figure 10. Cross-sectional simulation of thermal oxidation reaction between TC4 alloy and trace water vapor at low temperature and low pressure 图 10. TC4 合金在低温低压下与微量水蒸气发生热氧化反应截面模拟图

不仅如此,本研究还可以从以下两个方面来考虑造成此结果的不同性:

(1) 热氧化温度和热氧化时间。与前人的加热温度相比本文的热氧化温度较低,热氧化时间也短,如 Wang 等人[30]研究 TC4 合金热氧化温度在 600℃~800℃之间,热氧化时间为4h、Ashrafizadeh 等人[34] 研究 Ti-6Al-4V 合金在 500℃~800℃下进行 1h 热氧化试验等,因为本文主要研究该材料应用于行星表壤 中水资源探测,考虑到载荷功率分配以及月壤中水冰加热完全释放的温度等原因,200℃加热 10 min 完 全可以使月壤中水冰物质完全释放出来。至于 TC4 合金在该温度以及热氧化条件下氧化物主要为α-Al₂O₃ 除上面所提到的解释外,还因为 Al 的电负性要比 Ti 低,在该条件下 TC4 合金中 Al 先被水蒸气热氧化,而 Ti 被水蒸气热氧化速度相较于 Al 慢,因此在该条件下氧化产物主要为α-Al₂O₃。

(2) 水蒸气含量。本实验结果与 Shaanban 等人[52]研究 TNM 合金热氧化行为不同,他在含水蒸气氛围中发现该材料外层氧化产物主要为钛的氧化物,而在不含水蒸气氛围中该材料外层氧化物主要为铝的氧化物。本研究认为造成这样不同的结果主要因为热氧化温度和氧化氛围的中水蒸气的含量不同造成的。

本实验氧化氛围中水蒸气的含量要比前人所通的水含量少很多,因为载荷一般取行星表层土壤,深度在 15 cm 以内,取样单元每次取样质量约为 200 mg 左右月壤,且行星表层土壤含水量预计不会太高[53][54],因此本人取约 4.1 mg 氢氧化铜粉末模拟 200 mg 月壤所含水量的材料,该材料加热完全释放的含水量约为 4.2 × 10⁻⁵ mol。

从图 4 的实验结果来看, TC4 合金材料若应用于月壤中水资源探测可能会存在有一定的风险, 但从 TC4 合金在 200℃下热氧化后净质量增量所消耗的水蒸气的占比 9.2%与从 400℃热氧化温度下水蒸气消 耗占比 36.7%的推测来看,在 200℃下 TC4 合金用于月壤中水资源探测的取样加热单元材料是可行的。 从图 6 以及图 9 的实验结果分析来看,该氧化层能够阻碍外部水蒸气氧化 TC4 合金基体,从图 7 中第五 次氧化层厚度与第六次氧化层厚度统计以及图 8 第八次热氧化层厚度也可以看出,此时氧化层厚度变化 几乎可以忽略不计,说明此时 a-Al₂O₃ 层厚度在此条件下达到极限值,可以阻碍绝大多数外部氧向内扩散 氧化合金基体。若氧化物主要为 TiO₂,可能会对月壤中水资源探测造成非常大的影响。首先,TiO₂不是 致密的保护层,外部氧可以通过其晶格缺陷持续向内扩散,阻止不了外部水蒸气氛围与合金基体的氧化 反应,这就可能大量消耗通过加热月壤所释放出来的微量水蒸气,从而增加检测月壤水资源的难度。其 次,Lu 等人[55]研究多晶钛在超低压、不同温度下与水蒸气的氧化反应表明,随着氧化温度的升高,原 本被氧化的钛在 850 K 以上时会被逐渐还原成 Ti⁰。上述研究表明 TiO2 在高温高真空条件下可能会发生 热还原,这就会对行星表壤中的挥发分物质原位加热分析造成一定的影响。因此若是在地面对 TC4 合金 进行预氧化处理,不可使用过高氧化温度以及氧化氛围中不能含过多的水蒸气,否则生成的氧化物中 TiO2 含量会增加,从而对行星表壤中挥发分的探测分析造成一定的不利影响。考虑到这一点,因此本文建议 采取在 400℃低压条件下用微量水蒸气对 TC4 合金进行重复叠加氧化反应的方法进行地面预处理,使其 形成主要以 α-Al₂O₃ 为主的氧化层,从而极大减少 TC4 合金在进行原位月壤水资源探测时与水发生热氧 化反应,更进一步增加水资源探测的成功率和准确度。此为还需要特别指出的是,上述预处理过程产生 的 α-Al₂O₃ 的氧化层厚度不超过 1 μm,因此对 TC4 材料的力学性能的影响可以忽略不计。这一点对于航 天工程应用也具有重要意义。

4. 结论

本文研究了 Ti-6Al-4V 合金在 200℃、400℃低压条件下与微量水蒸气短时间内氧化反应,探究了表面氧化物的组成、分布以及对在该条件下氧化物厚度极限值和内在反应机理。发现 Ti-6Al-4V 合金在 200℃ 低压条件下与微量水蒸气会发生反应,且生成物主要为 α-Al₂O₃ 与微量的 TiO₂,但热氧化反应所消耗的 水蒸气含量为 9.2%,小于 10%,可用作含低剂量水的月壤原位取样加热材料。在 400℃低压条件下,TC4 合金通过重复叠加氧化反应的方法与微量水蒸气热氧化反应所生成的 α-Al₂O₃ 厚度极限值约为 0.87 μm,在此条件下形成致密的 α-Al₂O₃ 钝化膜,能够保护基体减少与外部水蒸气继续反应,可通过此方法在地面 对 TC4 合金进行预处理,进而提高对含水量较低的月壤中水探测的成功率和准确度。

参考文献

- Saal, A.E., Hauri, E.H., Cascio, M.L., Van Orman, J.A., Rutherford, M.C. and Cooper, R.F. (2008) Volatile Content of Lunar Volcanic Glasses and the Presence of Water in the Moon's Interior. *Nature*, 454, 192-195. https://doi.org/10.1038/nature07047
- [2] Xu, Y., Tian, H., Zhang, C., Chaussidon, M., Lin, Y., Hao, J., et al. (2022) High Abundance of Solar Wind-Derived Water in Lunar Soils from the Middle Latitude. Proceedings of the National Academy of Sciences, 119, e2214395119. <u>https://doi.org/10.1073/pnas.2214395119</u>
- [3] Pieters, C.M., Goswami, J.N., Clark, R.N., Annadurai, M., Boardman, J., Buratti, B., et al. (2009) Character and Spatial Distribution of OH/H₂O on the Surface of the Moon Seen by M³ on Chandrayaan-1. Science, 326, 568-572.

https://doi.org/10.1126/science.1178658

- [4] Lin, H., Li, S., Xu, R., Liu, Y., Wu, X., Yang, W., et al. (2022) In Situ Detection of Water on the Moon by the Chang'e-5 Lander. Science Advances, 8, eabl9174. <u>https://doi.org/10.1126/sciadv.abl9174</u>
- [5] Williams, J.-., Greenhagen, B.T., Paige, D.A., Schorghofer, N., Sefton-Nash, E., Hayne, P.O., et al. (2019) Seasonal Polar Temperatures on the Moon. *Journal of Geophysical Research: Planets*, **124**, 2505-2521. https://doi.org/10.1029/2019je006028
- [6] Carruba, V. and Coradini, A. (1999) Lunar Cold Traps: Effects of Double Shielding. *Icarus*, 142, 402-413. https://doi.org/10.1006/icar.1999.6192
- Pollock, T.M. (2016) Alloy Design for Aircraft Engines. Nature Materials, 15, 809-815. https://doi.org/10.1038/nmat4709
- [8] Smith, M., Craig, D., Herrmann, N., Mahoney, E., Krezel, J., McIntyre, N., et al. (2020). The Artemis Program: An Overview of Nasa's Activities to Return Humans to the Moon. 2020 IEEE Aerospace Conference, Big Sky, 7-14 March 2020, 1-10. <u>https://doi.org/10.1109/aero47225.2020.9172323</u>
- [9] 李雄耀,魏广飞,曾小家,等. 极区月壤和水冰形成演化机制及物理特性研究[J]. 深空探测学报(中英文), 2022, 9(2):123-133.
- [10] Vendiola, V., Zacny, K., Morrison, P., Wang, A., Yaggi, B., Hattori, A., et al. (2018). Testing of the Planetary Volatiles Extractor (PVEx). In: 16th Biennial International Conference on Engineering, Science, Construction, and Operations in Challenging Environments, American Society of Civil Engineers, 467-480. https://doi.org/10.1061/9780784481899.045
- [11] 王超, 张晓静, 姚伟. 月球极区水冰资源原位开发利用研究进展[J]. 深空探测学报(中英文), 2020, 7(3): 241-247.
- [12] Lucey, P.G., Petro, N., Hurley, D.M., Farrell, W.M., Prem, P., Costello, E.S., et al. (2022) Volatile Interactions with the Lunar Surface. Geochemistry, 82, Article ID: 125858. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemer.2021.125858</u>
- [13] Liu, Z., He, H., Li, J., Hao, J., Tang, J., Zhang, Z., et al. (2023) Measurement and Uncertainty Analysis of Lunar Soil Water Content via Heating Flux Method. Aerospace, 10, Article No. 657. <u>https://doi.org/10.3390/aerospace10070657</u>
- [14] Biswas, J., Sheridan, S., Pitcher, C., Richter, L., Reganaz, M., Barber, S.J., et al. (2020) Searching for Potential Ice-Rich Mining Sites on the Moon with the Lunar Volatiles Scout. *Planetary and Space Science*, 181, Article ID: 104826. <u>https://doi.org/10.1016/j.pss.2019.104826</u>
- [15] Dyar, M.D., Hibbitts, C.A. and Orlando, T.M. (2010) Mechanisms for Incorporation of Hydrogen in and on Terrestrial Planetary Surfaces. *Icarus*, 208, 425-437. <u>https://doi.org/10.1016/j.icarus.2010.02.014</u>
- [16] Hibbitts, C.A., Grieves, G.A., Poston, M.J., Dyar, M.D., Alexandrov, A.B., Johnson, M.A., et al. (2011) Thermal Stability of Water and Hydroxyl on the Surface of the Moon from Temperature-Programmed Desorption Measurements of Lunar Analog Materials. *Icarus*, 213, 64-72. <u>https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.02.015</u>
- [17] 任抒琪, 刘翠秀, 齐悦童, 等. 亚稳 β 型 Ti-Nb-(Zr)合金的力学性能与微观结构研究[J]. 电子显微学报, 2023, 42(3): 291-298.
- [18] 王秀群, 韩卫忠, 单智伟. β 钛合金表面渗氧强化机理研究[J]. 电子显微学报, 2022, 41(5): 515-519.
- [19] Schütze, M. (2016) Single-Crystal Performance Boost. Nature Materials, 15, 823-824. https://doi.org/10.1038/nmat4712
- [20] Liu, S., Ding, H., Zhang, H., Chen, R., Guo, J. and Fu, H. (2018) High-Density Deformation Nanotwin Induced Significant Improvement in the Plasticity of Polycrystalline γ-Tial-Based Intermetallic Alloys. *Nanoscale*, 10, 11365-11374. https://doi.org/10.1039/c8nr01659c
- [21] Veiga, C., Davim, J.P. and Loureiro, A.J.R. (2012) Properties and Applications of Titanium Alloys: A Brief Review. *Reviews on Advanced Materials Science*, **32**, 133-148.
- [22] 刘世锋, 宋玺, 薛彤, 等. 钛合金及钛基复合材料在航空航天的应用和发展[J]. 航空材料学报, 2020, 40(3): 77-94.
- [23] Fergus, J.W. (2002) Review of the Effect of Alloy Composition on the Growth Rates of Scales Formed during Oxidation of Gamma Titanium Aluminide Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 338, 108-125. <u>https://doi.org/10.1016/s0921-5093(02)00064-3</u>
- [24] Chen, Z., Cai, Z., Jiang, X., Chen, S., Huang, Z. and Sun, H. (2020) Microstructure Evolution of Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.02Y Alloy during Long-Term Thermal Exposure. *Materials*, 13, Article No. 1638. https://doi.org/10.3390/ma13071638
- [25] Cai, Z., Guo, Q., Jiang, M., Jiang, X., Chen, S. and Sun, H. (2021) Influence of Water Vapour on the Oxidation Behaviour of Tial Based Multielement Alloys. *Intermetallics*, 135, Article ID: 107229. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107229
- [26] Öztürk, B., Mengis, L., Dickes, D., Glatzel, U. and Galetz, M.C. (2021) Influence of Water Vapor and Temperature on the Oxide Scale Growth and Alpha-Case Formation in Ti-6Al-4V Alloy. Oxidation of Metals, 97, 241-260. <u>https://doi.org/10.1007/s11085-021-10088-x</u>

- [27] Taniguchi, S., Hongawara, N. and Shibata, T. (2001) Influence of Water Vapour on the Isothermal Oxidation Behaviour of Tial at High Temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, **307**, 107-112. https://doi.org/10.1016/s0921-5093(00)01967-5
- [28] Zeller, A., Dettenwanger, F. and Schütze, M. (2002) Influence of Water Vapour on the Oxidation Behaviour of Titanium Aluminides. *Intermetallics*, 10, 59-72. <u>https://doi.org/10.1016/s0966-9795(01)00104-2</u>
- [29] Wang, S., Liao, Z., Liu, Y. and Liu, W. (2015) Influence of Thermal Oxidation Duration on the Microstructure and Fretting Wear Behavior of Ti6Al4V Alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 159, 139-151. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.063
- [30] Wang, S., Liao, Z., Liu, Y. and Liu, W. (2014) Influence of Thermal Oxidation Temperature on the Microstructural and Tribological Behavior of Ti6Al4V Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 240, 470-477. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.004
- [31] Sun, Z., He, G., Meng, Q., Li, Y. and Tian, X. (2020) Corrosion Mechanism Investigation of TiN/Ti Coating and TC4 Alloy for Aircraft Compressor Application. *Chinese Journal of Aeronautics*, 33, 1824-1835. https://doi.org/10.1016/j.cja.2019.08.015
- [32] Ask, M., Lausmaa, J. and Kasemo, B. (1989) Preparation and Surface Spectroscopic Characterization of Oxide Films on Ti6Al4V. *Applied Surface Science*, 35, 283-301. <u>https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90013-5</u>
- [33] Pham, M.T., Zyganow, I., Matz, W., Reuther, H., Oswald, S., Richter, E., *et al.* (1997) Corrosion Behavior and Microstructure of Titanium Implanted with α and β Stabilizing Elements. *Thin Solid Films*, **310**, 251-259. https://doi.org/10.1016/s0040-6090(97)00330-1
- [34] Ashrafizadeh, A. and Ashrafizadeh, F. (2009) Structural Features and Corrosion Analysis of Thermally Oxidized Titanium. Journal of Alloys and Compounds, 480, 849-852. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.079</u>
- [35] Xu, W., Lui, E.W., Pateras, A., Qian, M. and Brandt, M. (2017) In Situ Tailoring Microstructure in Additively Manufactured Ti-6Al-4V for Superior Mechanical Performance. Acta Materialia, 125, 390-400. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.027
- [36] Matsumoto, H., Yoneda, H., Sato, K., Kurosu, S., Maire, E., Fabregue, D., *et al.* (2011) Room-Temperature Ductility of Ti-6Al-4V Alloy with α' Martensite Microstructure. *Materials Science and Engineering: A*, **528**, 1512-1520. https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.070
- [37] Cui, K., Xu, F., Tian, B., Liu, M., Yao, Y., Li, H., et al. (2024) Optimal Lubricating Protection and Interfacial Behavior for Titanium Alloy Surface from Phosphorus-Based Ionic Liquids. *Tribology International*, **199**, Article ID: 109933. <u>https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.109933</u>
- [38] Xu, Y., Zhu, C., Fu, K., Liu, K., Sun, K. and Yao, L. (2024) Controllable Tribological Behavior of PNIPAM-Graphene Oxide Nanocomposites at Titanium Alloy Interface. *Wear*, 556, Article ID: 205521. https://doi.org/10.1016/j.wear.2024.205521
- [39] Kovács, K., Perczel, I.V., Josepovits, V.K., Kiss, G., Réti, F. and Deák, P. (2002) *In Situ* Surface Analytical Investigation of the Thermal Oxidation of Ti-Al Intermetallics up to 1000 °C. *Applied Surface Science*, 200, 185-195. <u>https://doi.org/10.1016/s0169-4332(02)00875-9</u>
- [40] Mousavi, S.J., Hosseini, S.M., Abolhassani, M.R., *et al.* (2008) Calculation of the Structural, Electrical, and Optical Properties of κ-Al₂O₃ by Density Functional Theory. *Chinese Journal of Physics*, 46, 170-180.
- [41] Wu, G.D., Cui, G.R., Qu, S.J., Feng, A.H., Cao, G.J., Ge, B.H., et al. (2019) High-Temperature Oxidation Mechanisms of Nano-/Submicro-Scale Lamellar Structures in an Intermetallic Alloy. Scripta Materialia, 171, 102-107. <u>https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.06.028</u>
- [42] Greczynski, G. and Hultman, L. (2020) X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing. *Progress in Materials Science*, **107**, Article ID: 100591. <u>https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591</u>
- [43] Xiao, G., Zhang, Y., Zhu, B., Gao, H., Huang, Y. and Zhou, K. (2023) Wear Behavior of Alumina Abrasive Belt and Its Effect on Surface Integrity of Titanium Alloy during Conventional and Creep-Feed Grinding. *Wear*, **514**, Article ID: 204581. <u>https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204581</u>
- [44] Güzelçimen, F., Tanören, B., Çetinkaya, Ç., Kaya, M.D., Efkere, H.İ., Özen, Y., et al. (2020) The Effect of Thickness on Surface Structure of Rf Sputtered TiO₂ Thin Films by XPS, SEM/EDS, AFM and Sam. Vacuum, 182, Article ID: 109766. <u>https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109766</u>
- [45] Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R. and Smart, R.S.C. (2011) Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257, 2717-2730. <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051</u>
- [46] Braic, M., Balaceanu, M., Vladescu, A., Kiss, A., Braic, V., Epurescu, G., et al. (2007) Preparation and Characterization of Titanium Oxy-Nitride Thin Films. Applied Surface Science, 253, 8210-8214. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.179

- [47] Huerta-Murillo, D., García-Girón, A., Romano, J.M., Cardoso, J.T., Cordovilla, F., Walker, M., et al. (2019) Wettability Modification of Laser-Fabricated Hierarchical Surface Structures in Ti-6Al-4V Titanium Alloy. Applied Surface Science, 463, 838-846. <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.012</u>
- [48] Bertóti, I., Mohai, M., Sullivan, J.L. and Saied, S.O. (1995) Surface Characterisation of Plasma-Nitrided Titanium: An XPS Study. Applied Surface Science, 84, 357-371. <u>https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00545-1</u>
- [49] Vasylyev, M.A., Chenakin, S.P. and Yatsenko, L.F. (2016) Ultrasonic Impact Treatment Induced Oxidation of Ti6Al4V Alloy. Acta Materialia, 103, 761-774. <u>https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.041</u>
- [50] Guillot, J., Jouaiti, A., Imhoff, L., Domenichini, B., Heintz, O., Zerkout, S., et al. (2002) Nitrogen Plasma Pressure Influence on the Composition of TiN_xO_y Sputtered Films. Surface and Interface Analysis, 33, 577-582. https://doi.org/10.1002/sia.1423
- [51] Mehrer, H. (2007) Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Springer Science & Business Media.
- [52] Shaaban, A., Hayashi, S. and Takeyama, M. (2019) Effects of Water Vapor and Nitrogen on Oxidation of TNM Alloy at 650 °C. Corrosion Science, 158, Article ID: 108080. <u>https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.07.006</u>
- [53] Zhou, C., Tang, H., Li, X., Zeng, X., Mo, B., Yu, W., et al. (2022) Chang'e-5 Samples Reveal High Water Content in Lunar Minerals. Nature Communications, 13, Article No. 5336. <u>https://doi.org/10.1038/s41467-022-33095-1</u>
- [54] Wilk, K.A., Mustard, J.F., Milliken, R.E. and Pieters, C.M. (2024) Variations in Surface Adsorbed H₂O on Lunar Soils and Relevant Minerals. *Icarus*, 411, Article ID: 115945. <u>https://doi.org/10.1016/j.icarus.2024.115945</u>
- [55] Lu, G., Bernasek, S.L. and Schwartz, J. (2000) Oxidation of a Polycrystalline Titanium Surface by Oxygen and Water. Surface Science, 458, 80-90. <u>https://doi.org/10.1016/s0039-6028(00)00420-9</u>