

# 液相渗 Si 提高 TiAl 基合金的高温抗氧化性 \*

熊华平 毛唯 马文利 陈云峰 李建平 李晓红

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘要** 使用液相 Al-Si 合金对 TiAl 基合金进行表面渗 Si 处理, 可明显增强 TiAl 基合金的高温抗氧化性。经 1273 K, 100 h 的恒温氧化后, 不同的表面涂层使合金在 40—100 h 之间的氧化速率降低了 2 个数量级, 恒温氧化 100 h 后的最终氧化皮脱落量也减少 3 个数量级。液相渗 Si 使 TiAl 基合金表面高温抗氧化性能得到大幅度改善, 其根本原因是 Si 与 TiAl 中的元素 Ti 结合, 降低了 Ti 的活度, 相对增强了涂层中元素 Al 的活度, 而且涂层中 Al 的绝对含量也得到明显提高, 这些均抑制了高温氧化过程中  $TiO_2$  的生成, 涂层最外层形成了致密的  $Al_2O_3$  氧化膜。

**关键词** TiAl 基合金, 液相渗 Si, 活度, 抗氧化性

**中图法分类号** TG142.2

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2003)07-0744-05

## IMPROVEMENT OF HIGH TEMPERATURE OXIDATION RESISTANCE OF TiAl-BASED ALLOY BY LIQUID PHASE SILICONIZATION

XIONG Huaping, MAO Wei, MA Wenli, CHEN Yunfeng, LI Jianping, LI Xiaohong  
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095

*Correspondent:* XIONG Huaping, senior engineer, Tel: (010)62458113(O),  
E-mail: huaping.xiong@biam.ac.cn

*Supported by Aeronautical Science Foundation of China (No.99H21013)*  
Manuscript received 2002-08-29, in revised form 2002-12-06

**ABSTRACT** The high temperature oxidation resistance of the TiAl-based alloy can be obviously improved by liquid phase siliconization through the Al-Si alloy. Compared with the bare TiAl-based alloy, the oxidation rate for the duration from 40 h to 100 h of the coated TiAl alloys is decreased for 2 order of magnitude, and the amount of the dropped oxides is also reduced for 3 order of magnitude. The main reason of the improvement of the oxidation resistance is the combination of Si in the Al-Si alloy with Ti in the TiAl alloy, resulting in the decrease of the activity of Ti, and therefore relatively, the increase of the activity of Al in the surface layer of the TiAl alloy. Furthermore, the concentration of element Al in the coating is remarkably increased. Therefore, during the isothermal oxidation of the coated TiAl alloy, the formation of  $TiO_2$  is inhibited, and the compacted oxide film of  $Al_2O_3$  is preferentially formed on the coating surface of the TiAl alloy.

**KEY WORDS** TiAl-based alloy, liquid phase siliconization, activity, oxidation resistance

通过表面改性提高 TiAl 基合金的高温抗氧化性能一直是国内外研究的热点问题之一。目前已经采用不同方法进行了施加不同体系涂层的尝试, 其中有的难以获得满意结果, 有的虽然效果较好, 但在方法上还值得进一步探索和改进。如  $Al_2O_3$ <sup>[1]</sup>,  $Si_3N_4$ <sup>[2]</sup> 等陶瓷涂层, 渗 Al 涂层,  $MCrAl(Y)$  包覆涂层等<sup>[3]</sup> 都难以满足实际使用要求<sup>[4]</sup>。采用磁控溅射技术在 TiAl 化合物表面涂上 Ti-50Al-

10Cr<sup>[3]</sup> 或 Al-21Ti-23Cr<sup>[5]</sup>(原子分数) 的涂层, 都明显提高基体在 1273 K 的抗循环氧化性能; 在 TiAl 的表面化学预沉积一薄层 Ni, 而后进行 Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共沉积, 该复合镀层明显提高了基体在 1173—1273 K 的抗氧化能力<sup>[6]</sup>; 在 TiAl 表面先涂覆碳粉, 后利用激光器进行表面合金化, 在表面制得了以 TiC 为增强相的复合改性层<sup>[7]</sup>, 也有望改善基体的抗氧化性能, 但处理工艺为 1193 K, 6 h, 因此处理过程所需温度高, 而效率不高。近年来国际上也有关于离子注入法对 TiAl 进行表面改性的报道, 表面注入的合金元素包括 Si<sup>[8]</sup>, Mo<sup>[9]</sup>, Fe<sup>[10]</sup>, Si+Nb<sup>[11]</sup> 或 Al+Y<sup>[12]</sup> 等。采用上述这些方法对形状复杂的工件进行表面改性时, 往往需要通过特殊的设备对不

\* 航空基础科学基金资助项目 99H21013

收到初稿日期: 2002-08-29, 收到修改稿日期: 2002-12-06

作者简介: 熊华平, 男, 1969 年生, 高级工程师, 博士

同表面先后分别进行处理, 有时甚至在操作上还存在一定的困难。因此设计一种易制备并能提高 TiAl 基合金高温抗氧化性能的涂层, 研究它对氧化行为的影响, 具有重要的实际意义。

文献 [13, 14] 表明, 向 TiAl 中加入合金元素 Si 可明显改善其高温抗氧化性。本文作者曾使用 Al-Si 合金钎料连接 TiAl 材料, 发现在 Al-Si 合金与 TiAl 材料间的连接界面可以发生良好的冶金结合, 且元素 Si 强烈地向 TiAl 表面扩散和富集<sup>[15]</sup>。综合考虑上述因素, 本文作者提出使用液相 AlSi 合金作为反应介质对 TiAl 基合金表面进行渗 Si 处理, 从而在合金基体表面涂覆一层富 Si 多元化合物, 以改善 TiAl 基合金的高温抗氧化性能。文献 [16—18] 的实验结果表明, 该工艺简便可行, 并能明显改善 TiAl 合金在 1173 K 下的恒温抗氧化性。此外液相渗 Si 工艺容易对形状复杂的工件实施表面改性, 所需设备为普通的空气加热炉, 因此具有较强的实际性。本文报道了该工作后续部分实验结果, 分析了相关机理。

## 1 实验方法

所用基材为 Ti-47Al-2Cr-1Nb(原子分数, %) 合金, 设为 A0 合金。用电火花线切割获得 20 mm×10 mm×1.5 mm 试样。各试样表面经不同粒度砂纸依次打磨, 再用 800 号细砂纸磨光, 于丙酮中经超声清洗后吹干备用。实验中将 TiAl 基合金浸入到预定温度的 Al-Si 合金熔体中, 在空气加热炉中进行表面渗 Si 处理。

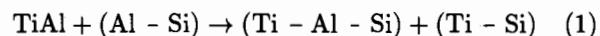
对 TiAl 基合金进行渗 Si 处理使用了两种 Al-Si 合金, 即 Al-12.87Si 和 Al-10Si (均为质量分数 (%), 下同) 合金, 分别设为 A1 和 A2 合金。选择的与之对应的渗 Si 处理工艺参数分别为: 983 K, 3 min, 设为 T1 工艺; 1053 K, 20 min + 953 K, 20 min, 设为 T2 工艺。这样的处理温度均不会对 TiAl 合金基体的组织和性能产生影响。实验表明, 使用液相 AlSi 合金可以实现对 TiAl 基合金表面的渗 Si 处理, 并且随着渗 Si 处理温度的不同, TiAl 基合金表面反应层厚度及组织形态均发生了显著的变化。

通过 X 射线衍射 (XRD) 确定经过液相渗 Si 处理的试样表面产物。制备金相试样, 通过 JSM-5600 LV 型扫描电镜 (SEM) 分析 TiAl 表层组织形貌, 并通过 LINK ISIS 300 型能谱仪 (EDXS) 对界面微区进行成分分析。对渗 Si 处理后的 TiAl 基合金先进行必要的表面清理, 以去除表面残留的 Al-Si 合金及杂质, 再放入预先灼烧恒重的氧化铝坩埚中, 在马氟炉中进行 1273 K, 100 h 的恒温氧化实验, 分别氧化 10, 20, 40, 60, 80, 100 h 时, 连同坩埚称取氧化前后的重量, 并在氧化 100 h 后称取各试样的氧化皮脱落量。对未加涂层合金 (A0) 也作了对比实验。实验中使用的天平感量为 0.1 mg。通过 SEM 及 EDXS 分析氧化后 TiAl 表层组织形貌, 并测定微区成分。

## 2 实验结果与分析

图 1a, b 分别给出了对应于不同渗 Si 处理工艺参数及 Al-Si 合金熔体试样典型的界面背散射电子像 (TiAl 试片从 Al-Si 合金熔体中取出后, 其表面会残留一层 Al-Si 合金)。从图可见, TiAl 合金与 Al-Si 合金发生了一定程度的界面反应。经测定, 试样界面反应层的厚度分别为 70 和 27 μm(图 1a 和图 1b), TiAl 合金表面反应层以灰白色基体上分布条状或小块状黑色相为组织特征。能谱分析结果 (表 1) 表明, 表层中灰白色基体及不同形状的黑色相均是以 Si, Ti 和 Al 元素为主的多元相, 只是成分比例有所不同。XRD 的分析进一步证实, 使用 A1 合金熔体进行 T1 工艺处理获得的表面渗 Si 产物主要是  $Ti_7Al_5Si_{12}$ , 同时也含有 Ti-Si 二元化合物 (图 2); 而通过透射电镜 (TEM) 分析可以确定, 使用 A2 合金经 T2 工艺渗 Si 处理获得的主要产物则为  $Al_{12}Si_3Ti_5$ (这部分详细结果将另文报道)。

TiAl 表层渗 Si 反应可用以下化学反应描述



可见, 通过液相 Al-Si 合金的浸渍反应可以实现对

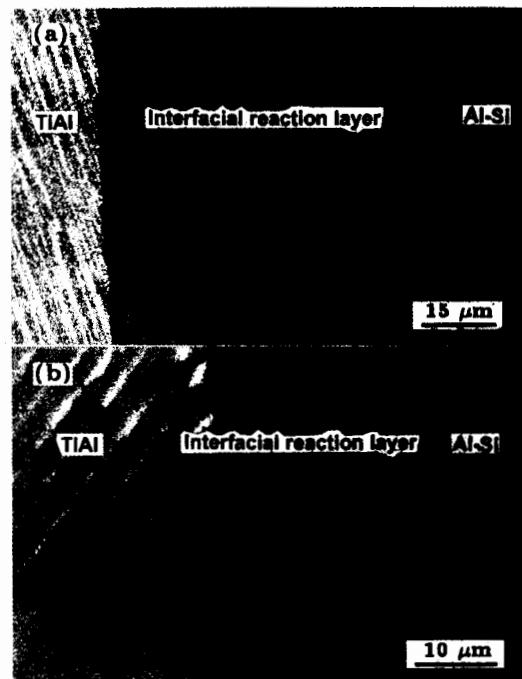


图 1 不同渗 Si 处理条件下 Al-Si 合金熔体 /TiAl 合金界面的背散射电子像

Fig.1 Back-scattered electron images of the interface between the Al-Si alloy and the TiAl-based alloy for different siliconizing conditions

(a) siliconized with A1 alloy (Al-12.87Si) and T1 (983 K, 3 min) treatment condition

(b) siliconized with A2 alloy (Al-10Si) and T2 (1053 K, 20 min + 953 K, 20 min) treatment condition

表 1 TiAl 基合金表面反应层组织中不同区域成分分析结果

Table 1 EDXS results of different zones compositions in surface reaction layer of TiAl-based alloys show in Fig.1

Alloy No.	Siliconized condition	Micro- zone	Composition (mass fraction, %)				
			Al	Si	Ti	Nb	Cr
A1(Al-12.87Si)	T1(983 K, 3 min)	Gray matrix in Fig.1a	17.64	57.91	23.62	0.83	-
		Black phase in Fig.1a	21.75	55.90	21.68	0.67	-
A2(Al-10Si)	T2(1053 K, 20 min + 953 K, 20 min)	Gray matrix in Fig.1b	59.70	20.31	19.01	0.71	0.27
		Black phase in Fig.1b	69.48	13.09	16.51	0.73	0.19

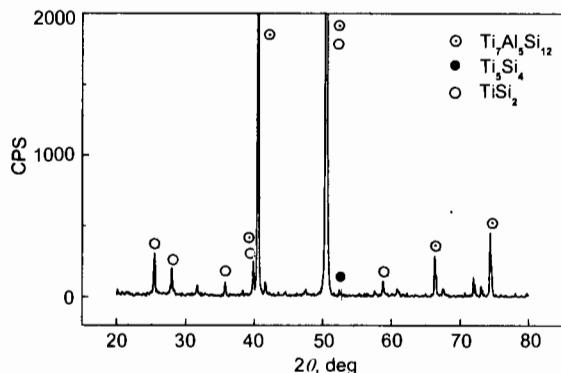


图 2 采用 A1 合金经 T1 条件液相渗 Si 处理后 TiAl 基合金表面的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD pattern of the surface of the TiAl-based alloy siliconized with A1 alloy and T1 condition

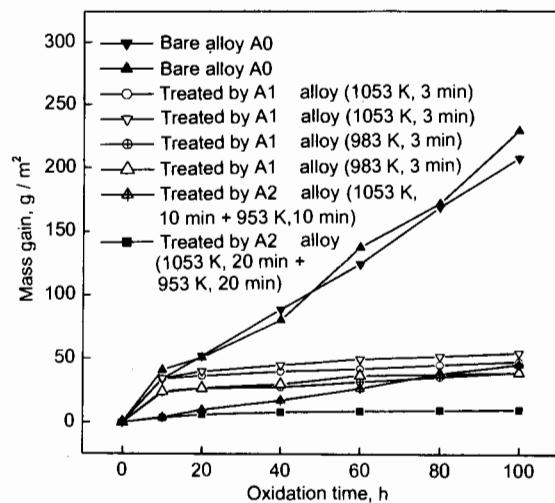


图 3 渗 Si 处理前、后 TiAl 基合金的恒温氧化动力学曲线

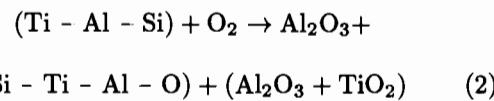
Fig.3 Isothermal oxidation kinetics at 1273 K for 100 h for the bare alloy A0 and the TiAl-based alloys siliconized with A1 and A2 alloys

TiAl 基合金表面的渗 Si 处理, 但表面反应层厚度、组织形态和主要渗 Si 反应产物 TiAl-Si 的成分比例随着反应条件的不同而发生变化。值得注意的是, 尽管使用的两种 Al-Si 合金中 Si 的成分变化不大, 但在表层形成的富 Si 层中 Al 和 Si 含量彼此相差很大(见表 1), 特别是采用 Si 成分稍高的 A1 合金, 即使在 983 K 渗 Si 且反应时间很短(3 min), 仍然形成了厚度为 70 μm 的涂层, 明显厚于采用 A2 合金经 T2 工艺处理后的情况。所以, Al-Si 合金中 Si 元素的成分对渗 Si 反应起着重要的作用, 但具体的作用机理还有待更深入的探讨。

图 3 给出了使用不同 Al-Si 合金熔体, 经不同渗 Si 工艺对 TiAl 基合金表面进行处理后, 试样于 1273 K, 100 h 恒温氧化实验后的结果, 亦给出无涂层合金 A0 的实验结果以进行对比。从图可见, 经液相渗 Si 处理后试样的抗氧化性能都得到明显改善。

经 1273 K, 100 h 恒温氧化后几种试样的表层组织形貌见图 4。无涂层合金 A0(图 4a) 经 1273 K, 100 h 恒温氧化后, 表面为疏松的 TiO<sub>2</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 的混合层, 氧化过程中由于与基体粘附性差而不断脱落, 造成氧化速率快, 经 100 h 恒温氧化后, 样品总的增重达 200 g/m<sup>2</sup> 以上, 氧化皮脱落量高达 500 g/m<sup>2</sup>。使用 Al-Si 合金熔体对 TiAl 表面进行处理后, 表面主要为 Al-Ti-Si 三元化合物相, 这种物相相对于 TiAl 基体在成分上的变化是 Al 含量增加而 Ti 含量降低, 尤其是采用 A2 合金

经 T2 渗 Si 处理的试样, 其表层形成的 Al-Ti-Si 相中 Al 含量(质量分数)高达 59%—69%, 而 Ti 含量(质量分数)降至 16%—19% (见表 1)。在其外表面形成了一层以元素 Al 和 O 为主、厚度为 2—4 μm 的准连续氧化膜(图 4b 中“5”处), 具体成分见表 2, 可以认为这是致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 它有效地保护了内层 Al-Ti-Si 相(图 4b 中表层基体组织“2”处)。这表明经过渗 Si 处理以后, Si 与 TiAl 中的元素 Ti 结合, 降低了 Ti 的活度, 使得高温氧化过程中元素 Al 的活性相对得到增强, 最终导致试样最外层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成。紧靠 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的表层仅有断续的 Si-Ti-Al-O 氧化物生成(图 4b 中“4-I”及“4-II”处)。此外, 表层中只在局部区域发生氧化, 根据表 2 EDXS 分析结果推断, 此处有混合物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 生成(图 4b 中“6”处)。可见, 涂层的外层在 1273 K 恒温氧化过程中发生了部分氧化反应。这可大体表述为



从表 2 可知, 在涂层的外表面生成的这种 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 混合物中, 由于 Ti 含量比 Al 含量低很多, 因此混

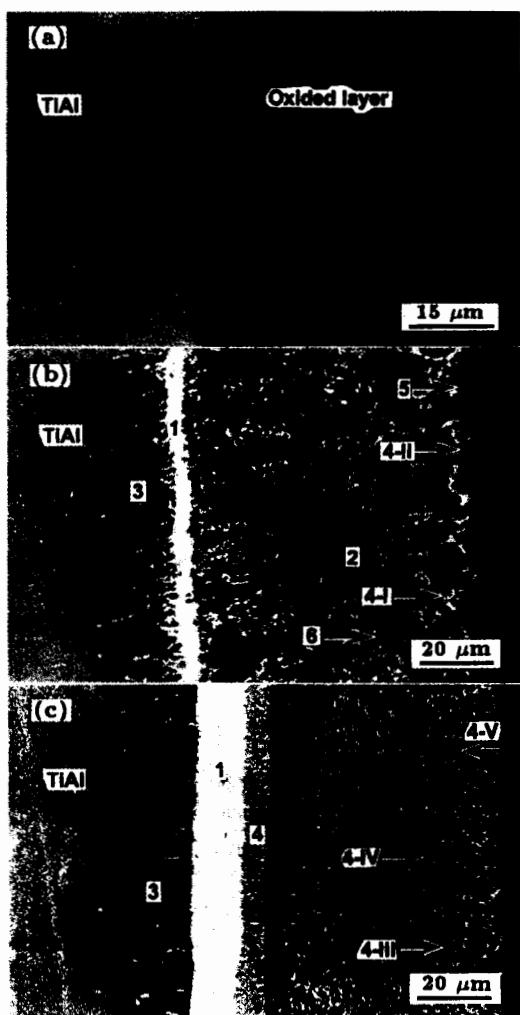
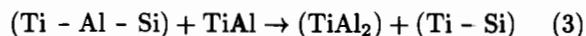


图 4 经 1273 K, 100 h 氧化后 TiAl 基合金表层横截面组织形貌

Fig.4 Cross sectional microstructures of the TiAl bare alloy A0 (a) and TiAl-based alloys siliconized with A2 (b) and A1 (c) after 100 h oxidation at 1273 K (1—Ti-Si compound, 2—Al-Ti-Si, 3—Ti-Al compound, 4—Si-Ti-Al-O, 5—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>)

合物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量比例也会明显比 TiO<sub>2</sub> 高, 即这种混合物也是以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的混合物。而涂层的内层均得到了有效保护, 它们没有继续发生氧化。

表 2 还表明, 在涂层与 TiAl 基体间分别形成两层扩散反应层, 即 Ti-Si 化合物层(图 4b 中“1”处)及 Ti-Al 反应层(图 4b 中“3”处), 而且 Ti-Al 反应层的成分接近 TiAl<sub>2</sub> 相。它们是在恒温氧化过程中涂层与 Ti-Al 基体之间相互扩散反应而形成的, 可用下式描述



根据文献 [19] 的 TEM 分析结果可知, TiAl 基合金经渗 Si 处理后, TiAl 与 Al-Si 合金之间就已经形成了厚度为 30—80 nm 的 Ti-Si 反应层, 该反应层在高温氧化过程中, 通过 Al-Si-Ti 涂层与 TiAl 的再次反应而进一步生长, 本工作经实测, Ti-Si 反应层经 1273 K, 100 h 恒温氧化后宽度约增至 4 μm, 同时形成 TiAl<sub>2</sub> 反应层。从图 4b 可清楚地看到: TiAl 合金基体与反应层 TiAl<sub>2</sub>(图 4b 中“3”处), Ti-Si(图 4b 中“1”处)以及 Al-Ti-Si(图 4b 中“2”处)之间冶金结合良好, 未见微裂纹等缺陷。

实验结果表明, 采用 A2 合金经 T2 渗 Si 处理的试样, 其表层结构有效防止了 TiAl 基体在 1273 K 温度下的继续氧化。其在 40—100 h 之间的氧化速率为 0.04 g/(m<sup>2</sup>·h), 比无涂层合金 A0 的氧化速率(2.0—2.5 g/(m<sup>2</sup>·h))下降了 2 个数量级; 其恒温氧化 100 h 后的最终氧化皮脱落量为 0.58 g/m<sup>2</sup>, 比无涂层合金 A0 的最终氧化皮脱落量(500 g/m<sup>2</sup>)降低了 3 个数量级。

氧化后试样部分横截面的低倍形貌如图 5 所示。从图可见, 氧化后涂层本身保持了很好的完整性, 它与氧化过程中形成的反应层以及反应层与 TiAl 合金基体之间界面结合良好。氧化试样最外层准连续 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成对提高抗氧化性起到重要作用。

表 2 Ti-Al 基合金氧化层微区成分分析(EDXS)结果

Table 2 EDXS results of zones marked in Fig.4

Fig. No.	Micro-zone No.	Composition (atomic fraction, %)							Phase
		O	Al	Ti	Si	Cr	Nb	Total	
4b	1	—	5.53	43.98	43.26	5.44	1.79	100.00	Ti-Si compound
	2	—	65.08	26.87	6.23	0.53	1.28	100.00	Al-Ti-Si
	3	—	64.26	33.44	—	1.11	1.20	100.00	Ti-Al compound
	4-I	7.27	21.61	24.30	30.08	0.28	2.42	85.97	Si-Ti-Al-O
	4-II	15.26	6.02	27.54	33.99	0.19	2.30	85.29	Si-Ti-Al-O
	5	62.24	24.60	1.57	2.82	—	0.05	91.28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6	63.76	22.16	7.48	1.07	—	0.57	95.04	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>
4c	4-III	23.24	1.50	21.63	43.87	—	0.72	90.96	Si-Ti-Al-O
	4-IV	19.69	3.87	22.72	49.59	—	0.79	96.66	Si-Ti-Al-O
	4-V	50.07	7.48	12.02	27.33	—	0.42	97.32	Si-Ti-Al-O
	1	—	1.34	37.87	59.40	—	1.39	100.00	Ti-Si compound

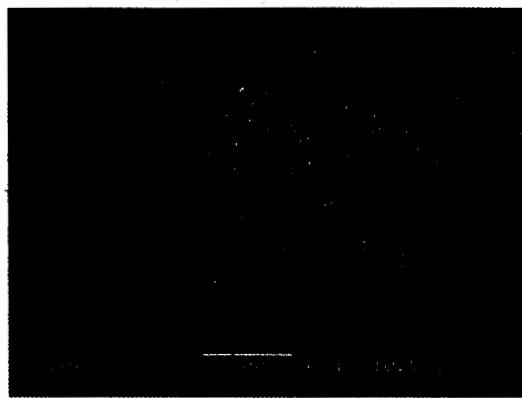


图 5 采用 A2 合金经 T2 工艺液相渗 Si 处理, 于 1273 K 100 h 恒温氧化后试样的横截面形貌

Fig.5 Cross sectional morphology of the sample silycized with A2 alloy and T2 condition after 100 h isothermal oxidation at 1273 K

采用 A1 合金经 T1 渗 Si 处理后, 试样表层生成了高 Si 含量的 Si-Ti-Al 三元相, 除在涂层与基体之间的界面上仍形成 Ti-Si(图 4c 中“1”处)及 TiAl<sub>2</sub> 反应区(图 4c 中“3”处)外, 涂层本身基本上全部转变成氧化物 Si-Ti-Al-O, 它们的致密性高于无涂层 TiAl 氧化后表面生成的 TiO<sub>2</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>。此外, 其与基体的粘附性也较强, 因而也提高了基体的抗氧化性能。具体表现为: 其在 1273 K 温度下 40—100 h 之间的氧化速率及 100 h 后的氧化皮脱落量相对于无涂层 TiAl 基合金也都降低了 1 个数量级。但相对而言, 其对基体抗氧化性的改善程度不如采用 A2 合金经 T2 工艺处理的试样。主要原因是: 采用 A1 合金经 T1 工艺处理的试样渗 Si 处理后形成的涂层中 Si 含量很高而 Al 含量不高, 不能达到既提高涂层中 Al 的活度同时又提高涂层中 Al 的绝对含量的双重效果, 因此缺乏使涂层外表面生成准连续的致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的保护机制。

### 3 结论

(1) 通过 Al-Si 合金的液相渗 Si 处理, 在 TiAl 基合金表面生成了成分不同的 Ti-Al-Si 化合物, 但表面反应层的厚度、组织形态及反应物种类随着反应条件的不同而发生显著的变化。

(2) 使用 Al-10Si 合金, 1053 K, 20 min+953 K, 20 min 为最佳渗 Si 工艺。渗 Si 试样经过 1273 K, 100 h 恒温氧化, 相对于无涂层的 TiAl 基体, 其在 40—100 h 之间的氧化速率降低了 2 个数量级, 恒温氧化 100 h 后的最终氧化皮脱落量降低了 3 个数量级。

(3) 经 Al-10Si 合金渗 Si 处理后, Si 与 TiAl 中的 Ti 结合, 降低了 Ti 的活度, 抑制了恒温氧化过程中 TiO<sub>2</sub> 的生成, 既提高了涂层中 Al 的活度又提高了涂层中 Al 的含量。涂层外表面生成了准连续致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧

化膜, 它有效地保护了内部组织。这是使 TiAl 基合金高温抗氧化性能得到大幅度改善的根本原因。

### 参考文献

- [1] Tang Z L, Wang F H, Wu W T. *Chin J Mater Res*, 1997; 11: 507  
(唐兆麟, 王福会, 吴维炎. 材料研究学报, 1997; 11: 507)
- [2] Xu D, Zhu H, Tang L J, Yang Y J, Zheng Z H, Liu X H. *Acta Metall Sin*, 1995; 31: B164  
(徐东, 朱宏, 汤丽娟, 杨云洁, 郑志宏, 柳襄怀. 金属学报, 1995; 31: B164)
- [3] Tang Z L, Wang F H, Wu W T. *Trans Nonferrous Met Chin*, 1998; 8 (1): 56  
(唐兆麟, 王福会, 吴维炎. 中国有色金属学报, 1998; 8 (1): 56)
- [4] Wang F H, Tang Z L, et al. *Chin J Mater Res*, 1998; 12: 337  
(王福会, 唐兆麟. 材料研究学报, 1998; 12: 337)
- [5] Lee J K, Lee H N, Lee H K, Oh M H, Wee D M. *Surf Coat Technol*, 2002; 155: 59
- [6] Peng X, Tang Z L, Wu W T. *Acta Metall Sin*, 1998, 34: 319  
(彭晓, 唐兆麟, 吴维炎. 金属学报, 1998; 34: 319)
- [7] He X L, Wang H M, Zheng Q G, Xu D S. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 983  
(何秀丽, 王华明, 郑启光, 许德胜. 金属学报, 1998; 34: 983)
- [8] Taniguchi S, Kuwayama T, Zhu Y C, Matsumoto Y, Shibata T. *Mater Sci Eng*, 2000; 277A: 229
- [9] Taniguchi S, Uesaki K, Zhu Y C, Matsumoto Y, Shibata T. *Mater Sci Eng*, 1999; 266A: 267
- [10] Zhu Y C, Li X Y, Fugita K, Iwamoto N, Matsunaga Y, Nakagawa K, Taniguchi S. *Surf Coat Technol*, 2002; 158-159: 503
- [11] Li X Y, Taniguchi S, Zhu Y C, Fujita K, Iwamoto N, Matsunaga Y, Nakagawa K. *Intermetallics*, 2001; 9: 443
- [12] Kim J P, Jung H G, Kim K Y. *Surf Coat Technol*, 1999; 112: 91
- [13] Kim B G, Kim G M, Kim C J. *Scr Metall Mater*, 1995; 33: 1117
- [14] Maki K, Shioda M, Sayashi M. *Mater Sci Eng*, 1992; 153A: 591
- [15] Xiong H P, Zhang L M, Shen Q, Li J G, Yuan R Z. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 1053  
(熊华平, 张联盟, 沈强, 李俊国, 袁润章. 金属学报, 1999; 35: 1053)
- [16] Xiong H P, Ma W L, Mao W, Cheng Y Y, Guo W L, Li X H. *Mater Sci Technol*, 2001; 9(Suppl.): 793  
(熊华平, 马文利, 毛唯, 程耀永, 郭万林, 李晓红. 材料科学与工艺, 2001; 9(增刊): 793)
- [17] Xiong H P, Li X H, Mao W, Li J P, Ma W L, Cheng Y Y. *J Mater Eng*, 2002; (3): 17  
(熊华平, 李晓红, 毛唯, 李建平, 马文利, 程耀永. 材料工程, 2002; (3): 17)
- [18] Xiong H P, Li X H, Mao W, Li J P, Ma W L, Cheng Y Y. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 66  
(熊华平, 李晓红, 毛唯, 李建平, 马文利, 程耀永. 金属学报, 2003; 39: 66)
- [19] Xiong H P, Xie Y H, Mao W, Cheng Y Y. *Scr Mater*, 2003, in press