镍基固溶体增初 Cr₁₃Ni₅Si₂ 合金 在含 Cl⁻ 溶液中的腐蚀行为 *

袁 蕾 王华明

(北京航空航天大学材料科学与工程学院激光材料制备与成形实验室,北京100191)

摘要 采用极化曲线、Tafel 图和电化学阻抗谱 (EIS) 技术,研究了镍基固溶体增韧 Cr₁₃Ni₅Si₂ 金属硅化物合金在不同 Cl⁻ 浓度 Na₂SO₄+NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为,并对其表面钝化膜进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析. 结果表明: 由于超高的 Cr 含量易于在表面形成以 Cr₂O₃ 为主的稳定钝化膜以及组成相 Cr₁₃Ni₅Si₂ 和 Cr₃Ni₅Si₂ 高的化学稳定性,合金在不同 Cl⁻ 浓度溶液中均具有良好的耐蚀性; 合金的开路电位、破裂电位和腐蚀电流密度等几乎不随 Cl⁻ 浓度的增加而改变,即合金对 Cl⁻ 浓度不敏感,在中性含 Cl⁻ 介质中耐蚀性优异.

关键词 金属硅化物,腐蚀,极化曲线, Cl⁻ 浓度,电化学阻抗谱 (EIS) 中图法分类号 TG174.2 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2009)11-1384-06

CORROSION BEHAVIORS OF Ni BASE SOLID SOLUTION– TOUGHENED $Cr_{13}Ni_5Si_2$ ALLOY IN Cl^- CONTAINING SOLUTIONS

YUAN Lei, WANG Huaming

Laboratory of Laser Materials Processing and Manufacturing, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191

Correspondent: WANG Huaming, professor, Tel: (010)82317102, E-mail: wanghm@buaa.edu.cn Supported by National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No.50625413), Cheung Kong Scholars and Innovative Research Team Program in University from Ministry of

Education (No.IRT0805) and Innovation Foundation of BUAA for PhD Graduates

Manuscript received 2009–04–16, in revised form 2009–07–19

ABSTRACT From the application point of view, corrosion resistance of materials in corrosive environments, especially in Cl⁻ containing medium, has great significance when used as mechanical components serving in marine and other aggressive environments. The corrosion behavior of a material is largely controlled by the presence or absence of protective surface film, which may act as a protective barrier against corrosion attacks. Therefore, the corrosion resistance of an alloy is closely related to the particular composition of the passive film and the synergistic interaction between the cations of alloy components in the passive film. In the present study, a γ -toughened Cr₁₃Ni₅Si₂ metal silicide alloy, consisting of $Cr_{13}Ni_5Si_2$, Ni base solid solution γ and $Cr_3Ni_5Si_2$ was designed and fabricated by the introduction melting and die-casting prosess. Corrosion behaviors of the alloy in a series of Na₂SO₄+NaCl solutions were investigated by anodic polarization, Tafel plot and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments. Chemical composition of the passive film and the surface of polarized samples were examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. A commercial solution treated single phase austenitic stainless steel 1Cr18Ni9Ti was selected as the reference material for all the electrochemical tests. Results showed that the metal silicide alloy exhibited high corrosion resistance in all testing solutions due to the formation of a compact and protective passive film composed mainly of Cr_2O_3 , as well as the high

收到初稿日期:2009-04-16,收到修改稿日期:2009-07-19 作者简介: 袁 蕾,女,1983年生,博士生

^{*} 国家杰出青年科学基金项目 50625413, 长江学者和创新团队发展计划项目 IRT0805 和北京航空航天大学博士研究生创新基金项目 资助

chemical stability of $Cr_{13}Ni_5Si_2$ and $Cr_3Ni_5Si_2$ phases. No evidence of localized corrosion occurred even after anodic polarization in 0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mol/L NaCl solution. Moreover, the corrosion potential, breakdown potential and anodic current density are almost invariant with increasing Cl⁻ concentration, which means the alloy has excellent corrosion resistance in neutral Cl⁻ containing solutions.

KEY WORDS metal silicide, corrosion, polarization curve, Cl⁻ concentration, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

腐蚀和磨损是机械运动副零部件经常遇到的 2 种失 效模式.在实际工作环境中,这 2 种失效形式常常产生协 同效应而加速材料的破坏或者失效,因此要求材料同时具 有良好的耐蚀性和耐磨性^[1-3].不锈钢等传统的耐蚀材 料耐磨性能较差,而传统的金属耐磨材料,如耐磨铸钢、耐 磨铸铁及硬质合金等,又缺乏足够的耐蚀能力^[4,5].因此, 开发研究新型的耐磨耐蚀材料体系,并深入研究其耐蚀耐 磨机理,无疑具有十分重要的理论和实际意义.

 $Cr_{13}Ni_5Si_2$ 是一种具有 tP30 σ 相晶体结构的三元 金属硅化物^[6],具有较宽的成分范围,其共价键为主的强 原子结合键和固有的高硬度使其具有优异的减摩及耐磨 性能. 作者所在课题组的前期研究^[7]表明, Cr₁₃Ni₅Si₂单 相材料在室温干滑动及磨粒磨损条件下均表现出优异的 耐磨损性能. 但金属间化合物的本征室温脆性, 使得单相 Cr₁₃Ni₅Si₂ 难以作为结构材料应用. 通过合金化引入高 韧性的第二相和利用复相组织增韧是提高金属硅化物合 金强度和韧性常用的 2 种方法^[8-10]. 镍基固溶体 (γ) 具有优异的强韧性与耐蚀性, 且对 Cr 和 Si 等具有很大 的固溶度,是 Cr13Ni5Si2 理想的韧化相之一. 另外,由 于 Cr₁₃Ni₅Si₂ 和 Cr₃Ni₅Si₂ 的 Cr 及 Si 含量较高,同时 Cr 和 Si 与氧的亲和力均很大,极易发生钝化,可在合金 表面生成均匀致密的钝化膜,保护合金免受腐蚀介质的侵 蚀. 因此, 镍基固溶体增韧 Cr13Ni5Si2 多相金属硅化物 合金有望成为一种兼具优良强韧性和优异耐蚀耐磨性的 新型合金材料.

作者所在课题组的前期研究^[11,12]已对不同体积分 数镍基固溶体增韧 Cr₁₃Ni₅Si₂ 合金的常温及高温耐磨损 性能进行了系统的测试,并据此优选出了具有优异耐黏着 磨损性能、耐磨料磨损性能和优良强韧性配合的最佳镍基 固溶体含量及其合金成分配比.而有关其耐腐蚀性能的研 究迄今鲜有报道.本文采用极化曲线、Tafel 图和电化学 阻抗谱 (EIS)等技术,研究该金属硅化物合金在不同 Cl⁻ 浓度的 Na₂SO₄+NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为.

1 实验方法

以 Cr, Ni 和 Si 高纯金属块材为原料,采用感应炉 熔炼并金属型铸造出镍基固溶体增韧 Cr₁₃Ni₅Si₂ 多相金 属硅化物合金铸锭. 合金的化学成分为 Cr-38Ni-12Si(原 子分数, %,下同). 采用 Olympus BX51M 光学显微镜 及 KYKY-2800 扫描电子显微镜 (SEM) 分析合金显微 组织,并借助商用定量金相分析软件测量合金各相的体积 分数. 用 RigakuD/max2200 旋转阳极 X 射线衍射仪 (XRD, Cu K_{α} , 扫描速率为 5°/min, 电压为 40 kV) 并 结合 Noran Vantage DSI 能谱仪 (EDS) 进行物相鉴定.

利用线切割从合金铸锭上切取尺寸为 10 mm× 10 mm×2 mm 的试样, 非工作面均用环氧树脂密封, 工 作面 (10 mm×10 mm) 预磨至 1000 号砂纸, 用丙酮超 声波清洗,干燥后待电化学测试使用.选取经固溶强化处 理的 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢作为对比标准材料. 电 化学测量采用三电极系统, 饱和甘汞电极 (SCE) 和大面 积 Pt 片分别作为参比电极和辅助电极, 合金为工作电 极.阳极极化曲线、Tafel 图和阻抗测试均采用 CHI660C 电化学工作站在室温大气环境中进行.极化曲线测试选取 电位扫描速度为 2 mV/s; Tafel 图选取相对开路电位 (OCP)±0.2 V 的电位范围进行测试, 从而得到合金的自 腐蚀电流; OCP 下的 EIS 测试选取交流正弦激励信号 幅值为 5 mV, 测试频率范围为 10⁵—10⁻² Hz; OCP 的选定是试样在实验介质中浸泡 30 min 后的自然腐蚀 电位. 实验用介质为未除氧分析纯试剂和蒸馏水配制的 $0.1 \text{ mol/L} \text{ Na}_2 \text{SO}_4, 0.1 \text{ mol/L} \text{ Na}_2 \text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L}$ NaCl, 0.1 mol/L Na₂SO₄ + 0.2 mol/L NaCl π 0.1 mol/LNa₂SO₄+1.0 mol/L NaCl 水溶液. 对金属硅 化物合金表面钝化膜进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分 析,研究其腐蚀行为和耐蚀机理.

2 实验结果

2.1 显微组织

图 1 为镍基固溶体增韧 Cr₁₃Ni₅Si₂ 多相金属硅化 物合金(以下简称为金属硅化物合金)的典型组织照片. 可见,组织均匀致密,由初生的树枝晶和枝晶间相组成. XRD 结果(图 2)表明,金属硅化物合金主要的组成相



图 1 金属硅化物合金的典型组织照片 Fig.1 Microstructure of the metal silicide alloy



图 2 金属硅化物合金的 XRD 谱 Fig.2 XRD spectrum of the metal silicide alloy

为 Cr₁₃Ni₅Si₂, 镍基固溶体 (γ) 和少量的 Cr₃Ni₅Si₂. 结 合 EDS 分析, 图 1 中初生树枝晶为 Cr₁₃Ni₅Si₂ (化学成 分为 Cr62–Ni27–Si11), 所占体积分数约为 58%; 枝晶间 含量较多的相为 γ , 所占体积分数为 32%, 且固溶了大量 的 Cr 和 Si(化学成分为 Cr42–Ni47–Si11); 而枝晶间另 外一相化学成分为 Cr35–Ni48–Si17 的是 Cr₃Ni₅Si₂.

2.2 电化学测试

图 3 是金属硅化物合金和 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈 钢标样在 4 种不同 Cl-浓度溶液中的阳极极化曲线. 它 们的破裂电位随 Cl- 浓度变化的曲线如图 4 所示, 由 Tafel 图测得的自腐蚀电流列于表 1. 可见, 2 种材料的 自腐蚀电流随 Cl- 浓度变化不大, 但在所有测试溶液中, 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢的自腐蚀电流均为金属硅化物 合金的2倍以上.当 Na₂SO₄ 溶液中加入 NaCl 后,金属 硅化物合金除了自腐蚀电位稍有下降之外,无论是钝化区 间长度还是整个测试过程中的腐蚀电流密度都基本保持 不变 (图 3a), 合金的破裂电位随着 Cl- 浓度的增加不 但没有急剧下降反而略有升高(图4).金属硅化物合金在 不同 Cl-浓度的 Na₂SO₄+NaCl 溶液中阳极极化曲线基 本重合在一起,说明这种金属硅化物对 Cl-浓度的增加不 敏感, 即对 Cl⁻ 有优异的抵抗性能, 这是一般合金所不具 备的特性,因此在 Cl⁻ 浓度高的严苛环境中有独特的使 用优势. 而传统耐蚀材料 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢的情 况则大不相同: 虽然在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 和 0.1 mol/L Na₂SO₄+0.1 mol/L NaCl 中, 如图 4 所示, 1Cr18Ni9Ti 较金属硅化物合金具有较高的破裂电位 (约1.33 V) 和较 长的钝化区间, 耐蚀性稍好, 但当溶液中的 Cl-浓度增加 到 0.2 mol/L 时, 不锈钢的耐蚀性急剧降低, 钝化区间大 大缩短,破裂电位只有不到 0.57 V,远低于金属硅化物合 金的 0.9 V. 当 Cl⁻ 浓度达到 1.0 mol/L 时, 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢的耐蚀性进一步下降,表明 Cl-浓度的增



图 3 金属硅化物合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在不同 Cl⁻ 浓度 溶液中的阳极极化曲线

加,使 1Cr18Ni9Ti 表面的钝化膜更易被破坏,从而大大加快了其腐蚀速度.

2 种材料在 0.1mol/L Na₂SO₄+1.0 mol/L NaCl 中极化后的表面形貌 (图 5) 表明, 金属硅化物合金表面没 有发现明显的局部腐蚀现象, 试样表面还依稀可见其制备

Fig.3 Anodic polarization curves of the metal silicide alloy (a) and 1Cr18Ni9Ti stainless steel (b) in different Cl⁻ concentration solutions (*E*—potential, *i* current density)



图 4 金属硅化物合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的破裂电位 (E_b)
 随 Cl⁻ 浓度的变化曲线

- **Fig.4** Breakdown potentials (E_b) of the metal silicide alloy and 1Cr18Ni9Ti as a function of Cl⁻ concentration
- 表1 金属硅化物合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在不同 Cl⁻ 浓度 溶液中的自腐蚀电流
- Table 1
 Corrosion current data of metal silicide alloy and 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel in different Cl⁻ concentration solutions

		(10^{-6} A)
Solution	Metal silicide	lCr18Ni9Ti
$0.1 \text{ mol/L Na}_2 SO_4$	4.06	9.37
$0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{C}_4$	l 3.52	7.99
$0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ mol/L Na}_2\text{C}_4$	l 3.87	8.69
$0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L Na}_2\text{C}_4$	4.23	9.71

过程中留下的划痕 (图 5a),表明在高 Cl⁻ 浓度的严苛 环境中,合金的钝化膜依然稳定且致密,能够有效地保护 合金基体免受有害离子的侵蚀.不锈钢试样 1Cr18Ni9Ti 在极化过程中发生了严重的点蚀,试样表面上有肉眼可 见的明显点蚀坑,蚀坑较深且呈剥蚀状,点蚀坑半径在 200 μm 以上 (图 5b).这表明,在 Cl⁻ 浓度较高的介 质中,不锈钢的钝化膜不稳定,Cl⁻ 极易吸附在其钝化膜 的薄弱处而导致钝化膜局部破损,进而造成对基体的局部 腐蚀.

由图 6a 金属硅化物合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的电化学阻抗谱可知, 2 种材 料的 EIS 均由容抗弧组成. 这表明, 在测试的频率范围内, Warburg 阻抗可以忽略, 极化过程完全由电化学反应控制, 并且容抗弧半径的大小反映了合金腐蚀过程的电荷转移电阻, 半径越大说明电荷转移电阻越大. 类似地, 2 种材料在 0.1 mol/L Na₂SO₄+1.0 mol/L NaCl 中 EIS 也由容抗弧组成, 只是容抗弧半径有所变化. 电化学阻抗谱采用 ZSimpWin 软件进行数据解析, 等效电路如图 7 所示. 其中, R_s 为溶液电阻, Q 代表常相位角元件, R_{ct} 为电荷转移电阻. 具体的拟合数据列于表 2 中. 指数因子 n 反映了固体电极的电双层电容的频响特性偏离理想电容的程度. 在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 中, 金属硅化物合金的



图 5 金属硅化物合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 0.1 mol/L Na₂SO₄+1.0 mol/L NaCl 中极化后的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of the metal silicide alloy (a) and austenitic stainless steel 1Cr18Ni9Ti (b) after anodic potentiodynamic polarization in 0.1 mol/L Na₂SO₄+1.0 mol/L NaCl solution

电荷转移电阻 R_{ct} 约为 $2.7 \times 10^6 \Omega$, 是 1Cr18Ni9Ti 不 锈钢 ($6.8 \times 10^5 \Omega$) 的 4 倍; Cl⁻ 浓度达到 1.0 mol/L 时, 金属硅化物合金的 R_{ct} 基本保持不变,而 1Cr18Ni9Ti 的 R_{ct} 下降约一半,为 $3.8 \times 10^5 \Omega$,此时金属硅化物合金的 R_{ct} 约为不锈钢的 7 倍. 阻抗测试的结果和极化曲线的结 果一致,均表明这种金属硅化物合金对 Cl⁻ 浓度的增加 不敏感,其耐蚀性不会随 Cl⁻ 浓度的增加而下降,而参比 材料 1Cr18Ni9Ti 则恰恰相反,其耐蚀性随 Cl⁻ 浓度的 增加而急剧下降.

3 讨论

综合以上电化学腐蚀的实验结果, 镍基固溶体增韧 Cr₁₃Ni₅Si₂ 多相金属硅化物合金具有十分优异的耐中性 Cl⁻ 溶液腐蚀性能, 特别是当 Cl⁻ 浓度较高时, 其电化学 参数 (自腐蚀电流密度、钝化区间长度、破裂电位和电荷 转移电阻等) 均远远优于对比试样 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不 锈钢.

众所周知, 材料的腐蚀行为很大程度上取决于材料表 面钝化膜的存在与否以及保护性如何. 对金属硅化物合金 表面钝化膜进行了 XPS 分析, 结果如图 8 所示. 从图中 可以看出, Cr 和 Si 的 2p 峰均由 2 个峰组成, 即结合能 较低的元素态和结合能较高的氧化态. 参照标准数据库可 知, 钝化膜中 Cr 元素是以 +3 价的形式存在, 没有发现



- **图 6** 金属硅化物合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 和 0.1 mol/L Na₂SO₄+1.0 mol/L NaCl 溶液中的 电化学阻抗谱
- Fig.6 Nyquist plots for the metal silicide alloy and 1Cr18Ni9Ti in 0.1 mol/L Na₂SO₄ (a) and 0.1 mol/L Na₂SO₄ + 1.0 mol/L NaCl (b) solutions (Z'—the real part of impendance, Z''—the imaginary part of impedance)



- **图 7** 金属硅化物合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 和 0.1 mol/L Na₂SO₄+1.0 mol/L NaCl 溶 液中的等效电路
- Fig.7 Equivalent circuit model used to fit the experimental impedance data of various samples in 0.1 mol/L Na₂SO₄ and 0.1 mol/L Na₂SO₄+1.0 mol/L NaCl solutions ($R_{\rm s}$ —solution resistance, Q—constant phase element, $R_{\rm ct}$ —interfacial charge teansfer resistance)

+6 价的 Cr; 而 Si 元素的价态处于 +2 和 +4 之间, 有可能是 SiO 和 SiO₂ 的混合物. Ni 2p 的结合能为 852.4 eV,表明以金属 Ni 的形式存在,即钝化膜中不存 在 Ni 的氧化物. 这是因为合金的组成元素中, Cr 和 Si 元素与氧的亲和力很大,极易发生钝化,在合金表面生成 一层均匀致密的钝化膜. 且由于合金的 Cr 含量很高 (约

50%), 因此最终在合金表面形成一层以 Cr₂O₃ 为主的保 护性钝化膜. 一方面, Cr2O3 膜在中性 Cl- 介质中十分稳 定,耐蚀性良好,可有效地保护合金免受外界侵蚀液的腐 蚀. 大量的研究 [13-15] 表明, 无论是铁基、镍基、金属间化 合物基还是非晶基合金中加入 Cr 元素, 均能提高合金的 耐蚀性,特别是在含 Cl- 溶液中的耐蚀性. 另一方面,在中 性条件下, 合金钝化膜中的 Si 的氧化物也对合金的耐蚀性 起到了有利的作用,因为Si的氧化物在中性环境中,化学 性质十分稳定^[16].其次,合金的组成相 $Cr_{13}Ni_5Si_2, \gamma$ 和 Cr₃Ni₅Si₂的组成元素相同,且化学成分相差不大,有利 于减小因相间电位差而引起的局部腐蚀. 最后, 合金中的 主要组成相是三元金属硅化物 Cr₁₃Ni₅Si₂ 和 Cr₃Ni₅Si₂, 金属硅化物所特有的强的原子键结合力和高的化学稳定 性能够有效抵抗溶液中氧化剂对其组元的氧化,从而抑制 元素脱离晶格发生阳极溶解,以离子形式进入溶液,使这 种新型金属硅化物合金获得优异的耐蚀性. 因此, 在中性 环境中, 尤其是 Cl-浓度较高时, 这种新型金属硅化物合 金表现出远高于传统耐蚀材料 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的优 异耐蚀性.

表 2 金属硅化物合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 和 0.1 mol/L Na₂SO₄+1.0 mol/L NaCl 溶液中的 电化学阻抗谱的拟合参数

Electrolytes	Material	$R_{\rm s},\Omega$	R,Ω	$Q_1, \mu \mathrm{F/cm^2}$	n_1	$R_{\rm ct},{\rm k}\Omega$	$Q_2, \mu \mathrm{F/cm^2}$	n_2
0.1 mol/L	Metal	36.75	270	1.15	0.98	2756	1.34	0.97
Na_2SO_4	silicide							
	1Cr18Ni9Ti	50.89	204.6	0.77	0.8	682	9.6	0.92
0.1 mol/L	Metal	7.23	5.43	0.53	0.97	2465	6.4	0.96
$Na_2SO_4 +$	silicide							
$1.0 \ {\rm mol/L}$	1Cr18Ni9Ti	3.14	17.03	1.58	0.8	380	14.15	0.92
NaCl								

Note: n_1 and n_2 —exponential factors





- **图 8** 金属硅化物合金的 XPS 中 Cr 2p, Ni 2p 和 Si 2p 峰的 拟合结果
- Fig.8 Fitted results of Cr 2p (a), Ni 2p (b) and Si 2p (c) in XPS of the metal silicide alloy

4 结论

(1) 镍基固溶体增韧 Cr₁₃Ni₅Si₂ 多相金属硅化物合 金在不同 Cl⁻ 浓度 Na₂SO₄+NaCl 溶液中均表现出优异 的耐蚀性; 合金的开路电位、破裂电位和腐蚀电流密度等 几乎不随 Cl⁻ 浓度的增加而改变.

(2) 由于合金超高的 Cr 含量 (约 50%) 易于 使合金表面形成以 Cr₂O₃ 为主的稳定钝化膜以及组成 相 Cr₁₃Ni₅Si₂ 和 Cr₃Ni₅Si₂ 的高的化学稳定性,合 金在高 Cl⁻ 浓度的溶液中表现出远高于传统耐蚀材料 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的优异耐蚀性.

参考文献

- Bateni M R, Szpunar J A, Wang X, Li D Y. Wear, 2006; 260: 116
- $\left[2\right]$ Batchelor A W, Stachowiak G W. Wear, 1988; 123: 281
- [3] Wang H M, Duan G. Intermetallics, 2003; 11: 755
- [4] Yuan Y, Wang H M. J Alloys Compd, 2008; 459: 148
- [5] Xia Y Q, Hu J H, Zhou F, Lin Y M, Qiao Y L, Xu T. Mater Sci Eng, 2005; A402: 135
- [6] Villars P, Prince A, Okamoto H. Handbook of Ternary Alloys Phase Diagrams. New York: ASM International, 1995: 9143
- [7] Tang H B, Fang Y L, Wang H M. Acta Mater, 2004; 52: 1773
- [8] Xu Y W, Wang H M. Acta Metall Sin, 2006; 42: 722
 (徐亚伟, 王华明. 金属学报, 2006; 42: 722)
- [9] Yeh C L, Chen W H. J Alloys Compd, 2005; 402: 118
- [10] Liu Y, Wang H M. Mater Sci Eng, 2005; A396: 240
- [11] Fang Y L, Wang H M. Acta Metall Sin, 2006; 42: 181
 (方艳丽, 王华明, 金属学报, 2006; 42: 181)
- [12] Fang Y L, Wang H M. Rare Metal Mat Eng, 2007; 36: 690
 (方艳丽, 王华明, 稀有金属材料与工程, 2007; 36: 690)
- [13] Pardo A, Otero E, Merino M C, López M D, Vázquez M, Agudo P. Corros Sci, 2002; 44: 1193
- [14] Liu G Q, Zhu Z Y, Ke W. Acta Metall Sin, 2001; 37: 272
 (刘国强,朱自勇,柯 伟. 金属学报, 2001; 37: 272)
- [15] Cai L X, Wang H M, Wang C M. Surf Coat Technol, 2004; 182: 294
- [16] Zhang Y Q, Jiang Y H, Zhou R. J Funct Mater, 2006; 37: 1891

(张玉勤, 蒋业华, 周 荣. 功能材料, 2006; 37: 1891)