

# 搅拌摩擦焊搭接法制备 TC4 钛合金表面 Al 涂层 及其高温氧化行为 \*

骆 蕾 沈以赴 李 博

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 211100)

胡伟叶

(中国航天科工集团南京晨光集团公司工艺研究所, 南京 210012)

**摘要** 采用多道搅拌摩擦焊搭接的固态加工方法, 并借助焊后表面铣削加工处理, 在 TC4 钛合金表面制备了厚度约为  $500 \mu\text{m}$  的 Al 涂层, 并对基板试样和涂层试样在  $700^\circ\text{C}$  大气环境下进行了高温氧化实验。用扫描电镜、能谱分析和 X 射线衍射分析等手段研究了涂层和界面的微观组织结构, 并讨论了界面中间层在高温氧化过程中的相结构演变。结果表明, 经过搅拌摩擦焊搭接加工, 涂层/基体的界面为富 Ti 的条带状结构, 界面中间层厚度达  $60 \mu\text{m}$ 。在表层富 Al 组织发生高温氧化及熔化现象的同时, 足够厚度的 Al 涂层可对 O 的内扩散起到一定阻碍作用, 而中间层的 Ti 和 Al 二元扩散行为促进了 Ti-Al 相在界面稀氧环境下的形成, 最终起到对基体抗氧化的主要防护作用。高温氧化后表面相组成主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$  和  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , 而界面中间层的 Ti-Al 相结构呈显著的梯度分布特征。

**关键词** 钛合金, 搅拌摩擦焊, 涂层, 高温氧化

中图法分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2013)08-0996-07

## PREPARATION AND OXIDATION BEHAVIOR OF ALUMINIZED COATING ON TC4 TITANIUM ALLOY VIA FRICTION STIR LAP WELDING METHOD

LUO Lei, SHEN Yifu, LI Bo

College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100

HU Weiyie

Technology Research Institute of Nanjing Chengguang Group Co., Ltd., China Aerospace Science and Industry Corporation, Nanjing 210012

Correspondent: SHEN Yifu, professor, Tel: (025)84895940, E-mail: yifushen@nuaa.edu.cn

Manuscript received 2013-05-07

**ABSTRACT** The poor oxidation resistance of titanium and its alloys limits their use at elevated temperature. To solve this problem, a large amount of surface engineering techniques to produce anti-oxidation coatings on titanium alloys were utilized. In the present research, a solid-state processing method of friction stir lap welding (FSLW) was used to fabricate Al cladding or coating on the surface of TC4 titanium alloy, with lower cost and simpler operation which are still desirable for the coating preparation on titanium alloys. The lap joint structure was smartly transformed into an interface structure of coating. In this work, the Al coating with a thickness of  $500 \mu\text{m}$  was fabricated via multi-pass FSLW process using a slight plunge depth of tool-pin. The mechanical milling was used as a post-treatment for a suitable coating thickness. The oxidation testing was conducted at  $700^\circ\text{C}$  under air atmosphere. The microstructure, chemical composition analysis and phase determinations were performed using SEM, EDS and XRD methods. The evolutions of interlayer under the high-temperature oxidation procedure were detailed. It was found that the Ti-rich interlayer, with a thickness of  $60 \mu\text{m}$ , had a typical structure of mixed layers. The sufficient Al coating thickness played an important role in preventing the inter diffusion of oxygen, while the oxidation and melting phenomenon of Al coating

收稿日期: 2013-05-07

作者简介: 骆 蕾, 男, 1988 年生, 硕士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2013.00253

occurred. The abundant Al content in the Al coating upper the interlayer, with a significant thickness, also benefited to the anti-oxidation performance and forming of the beneath Ti/Al interlayer at a rare oxygen environment due to the obstacle effect of the Al layer to oxygen diffusion, which exerted a main role in oxidation prevention for titanium alloy. As a result, the phases of outer surface were mainly  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$  and  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . The gradient distribution characteristic of Ti/Al interface structure occurred after the oxidation testing.

**KEY WORDS** titanium alloy, friction stir welding, coating, high-temperature oxidation

钛合金因具有比强度高、屈强比大和耐蚀性好等优异的性能, 在航空领域的应用比重日益增加<sup>[1-4]</sup>。然而, 当使用温度超过 600 ℃时, 其较弱的高温抗氧化性能会严重影响钛合金基体的力学性能<sup>[5,6]</sup>。通过在钛合金表面制备具有抗高温氧化性能的防护涂层, 是在不牺牲钛基体优异性能的前提下实现抗氧化的优选途径<sup>[7,8]</sup>。目前, 以提高钛合金抗高温氧化性为目标的涂层制备方法主要为镀层法<sup>[9]</sup>、渗层法<sup>[10-12]</sup>、熔结法<sup>[13,14]</sup>和表面预氧化法<sup>[15]</sup>等。上述方法在生产应用方面均取得了一定成功, 但仍存在涂层与基体界面结合力不高、涂层厚度较薄、制备过程中伴随着高温加工和需要特殊的设备等局限性, 有待进一步研究和改善。

搅拌摩擦焊 (friction stir welding, FSW) 技术是近年来兴起的金属材料先进固态加工技术, 具有低成本、高效率和生产“绿色”化等优点, 在材料连接与表面改性方面已获得成功应用<sup>[16-18]</sup>。近年来, 关于 Ti/Al 异种搅拌摩擦焊接的研究也有报道<sup>[19,20]</sup>。Chen 等<sup>[19]</sup>研究了钛合金和铝合金异种金属搅拌摩擦焊搭接 (friction stir lap welding, FSLW) 的界面行为, 获得了焊缝成形良好、无孔洞裂纹缺陷的搭接接头, 界面处铝合金和钛合金充分混合。Chen 和 Nakata<sup>[20]</sup>的研究表明, 经过 FSLW 后获得的 Ti/Al 搭接接头, 抗拉强度达到铝合金母材的 62%。

对于异种金属材料 FSLW 连接界面的组织结构演变行为而言, 其不仅包括异种金属组织的机械混合, 而且也涉及到二元或多元元素的扩散或反应现象。因此, FSLW 方法不仅可用于异种金属的连接, 而且, 如能将搭接界面的结构转换为金属基或金属间化合物涂覆层结构, 则有望通过固态加工的方法制备出具有一定性能的、厚度可控且界面结合力强的金属表面涂覆层。

本工作提出一种基于搅拌摩擦焊技术的固态加工方法, 可在钛合金表面制备 Al 涂层, 有效增加 Al 的厚度并提高涂层加工可控性, 通过搅拌摩擦焊的连接机制, 有效提高钛合金与 Al 涂层之间的界面结合力和 Ti/Al 互溶区宽度, 并且该方法工艺简便, 加工成本低, 可为制备钛合金表面抗高温氧化涂层的研究提供新的思路, 并丰富金属表面改性的技术内涵。

## 1 实验材料及方法

实验基板采用退火态 TC4 钛合金板材, 呈  $\alpha + \beta$

双相等轴组织, 其主要合金元素成分(质量分数, %)为: Al 6.01, V 3.84, Fe 0.3, C 0.1, Ti 余量, 试板尺寸为 200 mm×200 mm×2 mm, 上层搭接试板为相同尺寸的纯度为 99.986% 的 Al 板材。实验前将试板在 10 g/L 丙酮溶液中超声清洗, 以除去表面油污, 并用化学酸洗的方法去除板材表面氧化膜。利用改装型搅拌摩擦焊接设备, 通过多道搅拌摩擦焊搭接法制备出最初的表面覆盖结构。图 1 为多道搅拌摩擦焊搭接法在 TC4 钛合金基体表面制备 Al 涂层的工艺示意图, 其基本工艺原理是通过由搅拌轴肩提供的下压力, 以及轴肩与其接触金属的摩擦产热使材料发生剧烈热塑性变形, 而搅拌针在搭接界面处的搅拌行为是形成具有一定厚度的 Ti/Al 界面层结构的关键因素。为防止加工过程中钛合金基体及 Ti/Al 界面的氧化, 实验在特制的保护气氛装置中进行, 保护气氛为纯度为 99.9% 的 Ar 气。选用的搅拌头轴肩材料为镍基高温合金, 直径 15 mm, 搅拌针采用圆柱形“旋转锉”铣削式结构, 表面为平行排列的 12 条纵向铣削刃, 材料为 WC-13%Co(质量分数), 直径 6 mm, 长度 2 mm。该组合式搅拌头在铝钢搅拌摩擦焊搭接工艺中可发挥特殊的作用<sup>[21]</sup>。

在马弗炉中对通过多道搅拌摩擦焊搭接法制备的试样进行 60 h(12 cyc) 的循环氧化实验, 氧化温度为 700 ℃。

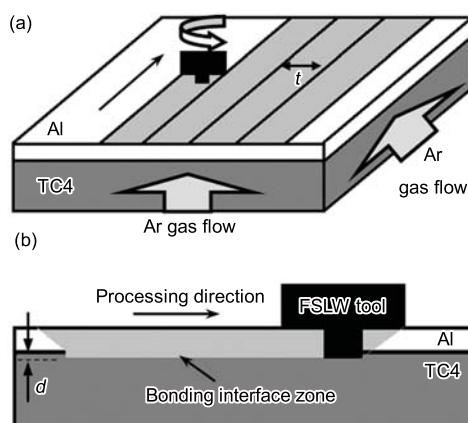


图 1 多道搅拌摩擦焊搭接法在 TC4 钛合金表面制备 Al 涂层的工艺示意图

**Fig.1** Vertical (a) and lateral (b) view of schematic diagram of multi-pass friction stir lap welding (FSLW) method for preparing Al coating on TC4 titanium alloy substrate ( $d$ —plunge depth,  $t$ —overlap length)

所采用循环制度为炉中保留 50 min, 空冷 10 min, 并用精度为 0.1 mg 的电子天平记录每个周期试样的氧化增重。利用 QUANTA 200 型扫描电镜 (SEM) 分析基体和涂层的微观形貌, 借助能量色散谱 (EDS) 分析微区化学元素分布, 用 BRUKER D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析相组成及氧化产物 ( $\text{Cu}K_{\alpha}$ , 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围  $30^{\circ}$ — $80^{\circ}$ , 扫描速率  $2^{\circ}/\text{min}$ )。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 成形机制与搭接界面结构分析

图 2 为多道搅拌摩擦焊搭接后试样表面的宏观形貌, 可以看到连续加工环纹。通过机械铣削处理将 Al 涂层加工至厚度  $500 \mu\text{m}$ , 用于微观结构检测和高温氧化实验。

从加工原理上来讲, 有效的 Ti/Al 搭接界面形成机制来源于搅拌针的热-机械作用<sup>[22]</sup>。一方面, 有益于 Ti/Al 中间层结构形成的热源主要来自: (1) 搭接过程中轴肩与上层纯 Al 板的摩擦热输入; (2) 搅拌针的下端面与界面处下层钛合金基体的摩擦产热; (3) 加工区材料释放的塑性变形潜热。另一方面, 搅拌针的高速旋转运动不仅可使得搭接界面处上下 2 层材料发生机械混合和相互迁移, 由于材料的晶粒细化及剧烈塑性变形所产生的大量晶体缺陷, 缩短了 Ti/Al 原子的内扩散距离, 增加了原子扩散通道数量。同时, 界面处搅拌针加工区域的下方不断产生大量新鲜的 Ti 表面与上方的 Al 紧密接触、扩散甚至发生冶金反应。因此, 这种热-机械作用更有利于搭接界面处元素的互溶和扩散, 实现冶金结合。

从工艺角度上来看, 影响 Ti/Al 搭接界面层结构的工艺参数主要包括道次间距  $t(\text{mm})$ , 搅拌针扎入基板的深度  $d(\text{mm})$ , 搅拌头转速  $n(\text{r}/\text{min})$  和行走速度  $v(\text{mm}/\text{min})$ 。不同的加工参数下所获得的 Ti/Al 搭接界面结构特征如图 3 所示。当  $d$  为 0 时, 尽管由于轴肩的挤压效应, Ti/Al 之间界面结合紧密, 但几乎没有中间层生成 (图 3a); 当  $d$

为 0.05 mm 时, 在 Ti/Al 中间层下方存在明显的搅拌区,  $\alpha+\beta$  双相钛合金基体组织的晶粒被拉长 (图 3b); 当  $d$  为 0.1 mm 时, Ti/Al 中间层的厚度、致密度及材料的机械混合均匀程度均有明显提升, 中间层组织呈条带形结构 (图 3c); 当  $d$  为 0.1 mm,  $n$  值不变, 而增加搅拌头行走速度, 即降低了搅拌针单位行走距离的热-机械作用时间, Ti/Al 上下层异种材料的混合搅拌不足, 则中间层呈更明显的分层结构 (图 3d), 大大降低了中间层的材料致密性和连续性。

经过工艺参数优化实验, 选取参数  $n=1200 \text{ r}/\text{min}$ ,  $v=60 \text{ mm}/\text{min}$ ,  $d=0.1 \text{ mm}$  和  $t=10 \text{ mm}$ , 所制备的试样的截面形貌如图 4a 所示, Ti/Al 中间层厚度约为  $60 \mu\text{m}$ , 结构致密, 与上下层板材结合良好。在搅拌针的高速旋转作用下, 搭接界面附近的上层 Al 板中随机分布着一定量的细小“切削”颗粒, EDS 分析显示, 颗粒主要成分为 Ti, 且其中的 Al 含量明显超过 TC4 母材的 Al 含量, 说明“切削”颗粒内部也发生了 Ti 和 Al 的机械混合或元素互溶。图 4b 为图 4a 中箭头方向上 EDS 线扫描元素分布曲线, 结果表明, 上层 Al 板与中间层、中间层与下层钛合金板之间都出现了因元素互扩散所形成的成分梯度, 2 者的二元扩散层厚度分别约  $15$  和  $5 \mu\text{m}$ 。而在 Ti/Al 中间层的芯部, 其主要成分为 Ti, Al 的含量约为 20% (原子分数, 下同)。表 1 为 Ti/Al 中间层芯部上侧 (图 4a 标注区域 I) 和下侧 (图 4a 标注区域 II) 的区域扫描结果。相比而言, 由于与上层 Al 板互扩散作用的原因, 中间层上侧的 Al 含量略高于下侧。因此, 根据上述 EDS 的分析结果, 搭接界面的 Ti/Al 中间层主要为成分富 Ti 的“机械混合 + 二元互扩散”微观结构, 并且 Al 的分布表现出一定的梯度特征。同时, Ti/Al 中间层芯部的富 Ti 成分特点 (Ti 含量约 80%) 及扩散层特征也证明该中间层并非是单一的 Ti/Al 金属间化合物脆性相结构。

### 2.2 高温氧化

图 5 为 TC4 基板试样和有 Al 涂层试样在  $700^{\circ}\text{C}$  的氧化增重曲线。可见, 涂层试样明显表现出更好的抗高温氧化能力。在最初的 20 h, 涂层试样的氧化增重主要由表面 Al 的氧化反应提供, 在此之后, 涂层试样的氧化增重呈现类抛物线规律。同时, 氧化 60 h 后, 在基板试样坩埚中发现更多的氧化剥落物, 且试样表面展现出 Ti 氧化后典型的土黄色, 涂层试样表面呈银灰色, 涂层无剥落、开裂及明显翘曲, 试样周围未观察到明显的氧化剥落物。

图 6 为氧化实验前后的涂层试样上表面的 XRD 谱。氧化前涂层主要物相为  $\alpha\text{-Al}$  或  $\alpha\text{-Al(Ti)}$  固溶体, 且无搅拌头轴肩材料的磨损污染。经 60 h 高温氧化后, 涂层表面物相主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$  和  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , 并未发现明显的 Ti 氧化物和  $\alpha\text{-Al}$  衍射峰, 表明高温氧化后涂层表面的  $\alpha\text{-Al}$  已完全参与反应生成新的物相, 并且 Ti 的外扩

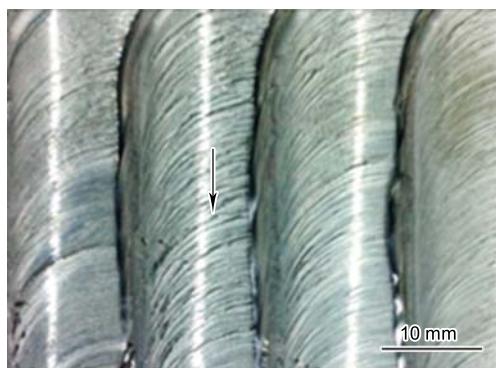


图 2 多道搅拌摩擦焊搭接加工后 TC4 钛合金表面形貌

Fig.2 Surface morphology of aluminized TC4 titanium alloy fabricated via multi-pass FSLW (The arrow marks the continuous fabrication ring)

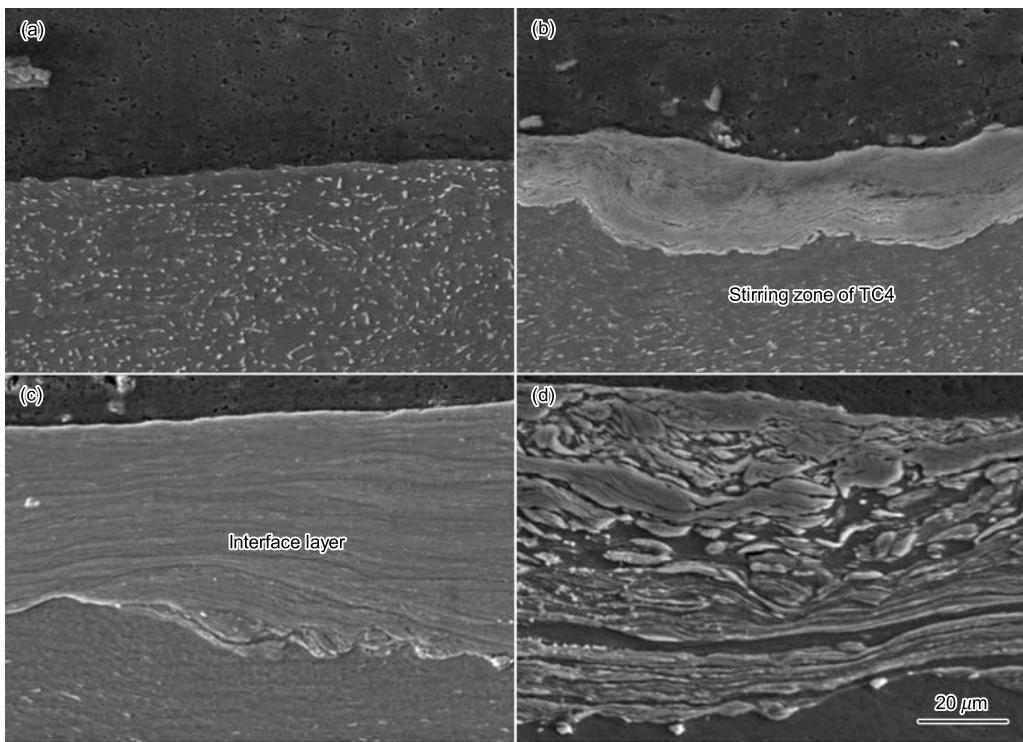


图3 不同工艺参数下Ti/Al中间层的SEM像

**Fig.3** SEM images of Ti/Al interlayer using different processing parameters ( $n$ —tool rotation speed,  $v$ —welding speed)

- (a)  $n=1200$  r/min,  $v=60$  mm/min,  $d=0$  mm
- (b)  $n=1200$  r/min,  $v=60$  mm/min,  $d=0.05$  mm
- (c)  $n=1200$  r/min,  $v=60$  mm/min,  $d=0.1$  mm
- (d)  $n=1200$  r/min,  $v=120$  mm/min,  $d=0.1$  mm

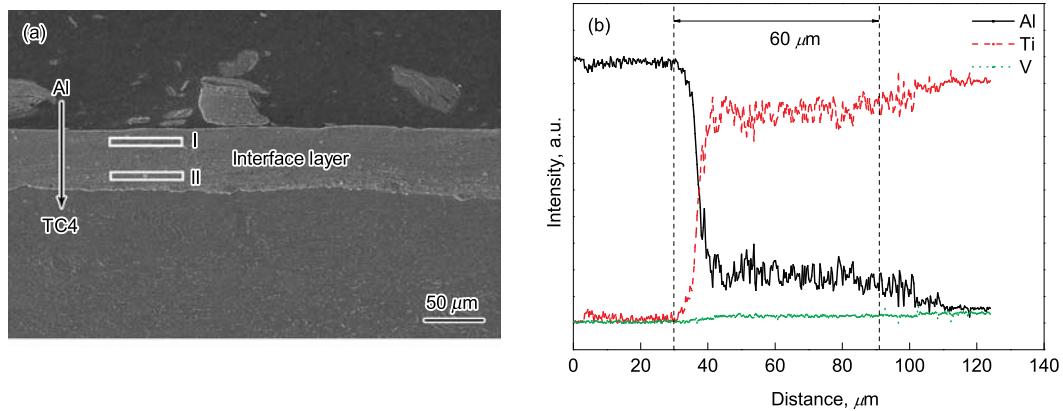


图4 Ti/Al中间层的截面SEM像和EDS谱

**Fig.4** SEM image of cross-section of Ti/Al interlayer (a) and EDS result of element scanning along the arrow in Fig.4a (b)

表1 高温氧化前Ti/Al中间层的EDS成分分析

**Table 1** EDS results of Ti/Al interlayer before oxidation test corresponding to areas I and II in Fig.4a

Area	Mass fraction, %			Atomic fraction, %		
	Al	Ti	V	Al	Ti	V
I	12.07	84.68	3.25	19.63	77.57	2.80
II	7.70	89.66	2.63	12.92	84.74	2.34

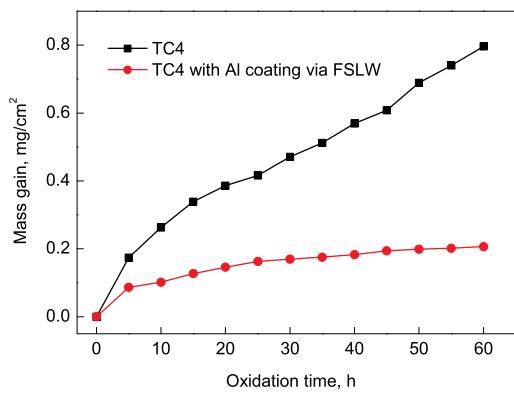


图 5 TC4 基材试样和含有 Al 涂层的 TC4 试样的氧化动力学曲线

Fig.5 Oxidation kinetics curves of TC4 titanium alloy with and without coating

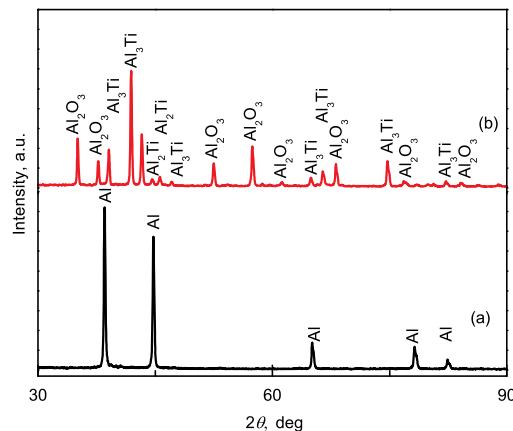
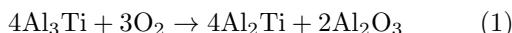


图 6 700 °C 氧化 60 h 前后 TC4 表面 Al 涂层的 XRD 谱

Fig.6 XRD spectra of Al coating on TC4 titanium alloy before (a) and after (b) oxidation test for 60 h at 700 °C

散效应明显,这是由于在高温条件下 Ti 的扩散活度较高。高温氧化后表面  $\text{Al}_2\text{Ti}$  和  $\text{Al}_3\text{Ti}$  物相形成的 Ti 来源可能包括以下 3 种途径: (1) 氧化条件下基板或界面处 Ti 的扩散; (2) 搅拌加工过程在上层 Al 板中混合固溶的 Ti 元素; (3) 由于铣削式搅拌针的铣削作用而在 Al 层靠近界面位置随机分布的 Ti 颗粒。此外,根据反应式<sup>[23]</sup>:



部分  $\text{Al}_2\text{Ti}$  也可能由  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和  $\text{O}_2$  反应生成。另外,比较 XRD 谱中 3 种主要产物的峰强度,可以发现  $\text{Al}_2\text{Ti}$  的含量明显少于  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 。

图 7a 为涂层试样氧化 60 h 后的表面形貌,可以看出涂层表面为典型的致密细晶  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 7b) 和亚稳态针状  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 7c)。

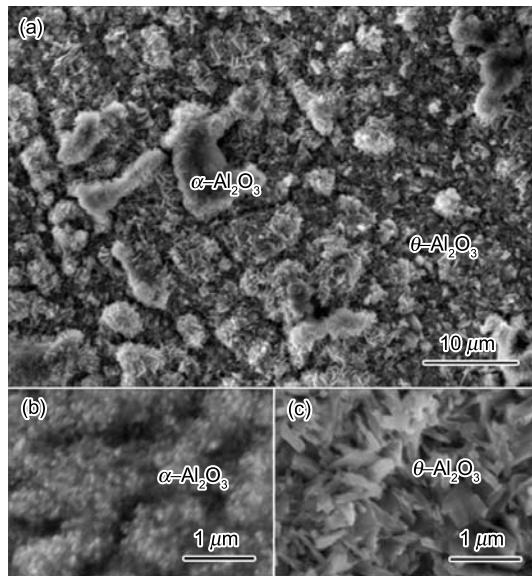


图 7 700 °C 氧化 60 h 后 TC4 钛合金表面 Al 涂层的 SEM 像

Fig.7 SEM images of Al coating on TC4 titanium alloy after oxidation for 60 h at 700 °C in air  
(a) co-existence of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$   
(b)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in enlarged view  
(c)  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  in enlarged view

### 2.3 高温氧化对界面组织结构的影响

图 8a 为  $\text{Ti}/\text{Al}$  中间层氧化 60 h 后的组织形貌, Al 涂层结构致密且界面处未发现裂纹。图 8b 为图 8a 的局部放大图,表 2 为图 8b 中区域 I—IV 的 EDS 分析结果。中间层分为 3 层,如图 8a 所示,分别定义为 Layer-A, Layer-B 和 Layer-C。其中,Layer-A 为含有由于扩散导致的疏松孔洞的近表面铝化物层,主要成分为  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和  $\text{Al}_2\text{Ti}$ ,并含有部分未参与反应的富 Al 相; Layer-B 和 Layer-C 为  $\text{Ti}/\text{Al}$  扩散反应层组织结构,厚度分别达到约 90 和 25  $\mu\text{m}$ 。Layer-B 主要由  $\text{Al}_{80}\text{Ti}_{20}$ (属于  $\text{Al}_3\text{Ti}$  物相结构)组成; Layer-C 主要由  $\text{Al}_2\text{Ti}$  和  $\text{AlTi}_3$  组成,且结构致密,呈现成分梯度分布特征。根据 EDS 检测结果,在 Layer-B 和 Layer-C 中并未发现 O 元素,说明该位置的中间层并未明显氧化。

$\text{Al}_2\text{Ti}$  薄层主要通过  $\text{Ti}/\text{Al}$  之间的内扩散或下层的  $\text{AlTi}_3$  与上层的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  反应产生,反应式为<sup>[23]</sup>:



在长时间高温氧化过程中,靠近上表层区域出现由于  $\text{Ti}$  和  $\text{Al}$  之间反应和扩散造成的疏松孔洞,而近表层大量  $\text{Al}$  可为中间层铝化物的形成提供充足的  $\text{Al}$  来源。表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的形成也起到了阻碍 O 内扩散到基体的第一道防线,这确保了在钛合金基体上方  $\text{Ti}/\text{Al}$  反应及扩散行为可在稀氧环境中进行,且高温氧化后在界面中间层处并未

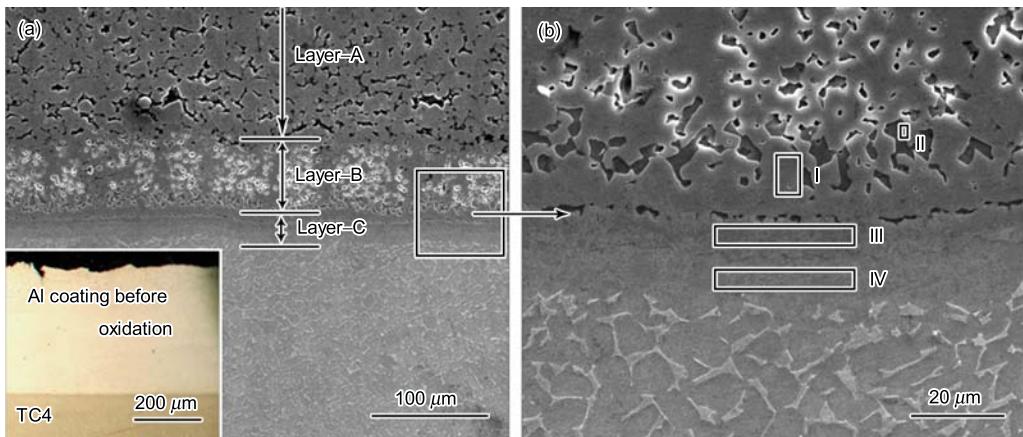


图8 高温氧化后Ti/Al中间层形貌

**Fig.8** Ti/Al interlayer after oxidation (Inset in Fig.8a shows Al coating before oxidation)  
 (a) cross-section microstructure  
 (b) localized magnification of Al coating corresponding to the rectangle in Fig.8a after oxidation for 60 h at 700 °C

**表2** 高温氧化后Ti/Al中间层EDS成分分析  
**Table 2** EDS results of Ti/Al interlayer after oxidation corresponding to areas I—IV in Fig.8b

Area	Mass fraction, %		Atomic fraction, %	
	Al	Ti	Al	Ti
I	69.53	30.47	80.20	19.80
II	64.05	35.95	75.98	24.02
III	53.77	46.23	67.37	32.63
IV	16.77	83.23	26.35	73.65

发现裂纹。根据EDS结果，在中间层并未发现O元素，随着高温氧化时间的延长，即使近表层的铝化物由于出现孔洞或者剥落导致失效，但Ti/Al中间层依旧能够很好地阻碍O与TC4基体表面的接触，以起到防氧化效果。

需要说明的是，在本实验中经过搅拌摩擦焊搭接加工之后，并未对试样进行退火处理。因此，在高温氧化过程中，Ti/Al中间层在高温条件下的扩散反应行为伴随着上层近表面α-Al及铝化物的氧化过程，二者同时进行。

### 3 结论

(1) 采用多道搅拌摩擦焊搭接法在TC4钛合金表面制备了Al涂层，所获得的Ti/Al中间层由富Ti的条带状组织构成，厚度超过60μm。铣削式搅拌针在Ti/Al界面处发生热-机械作用，并促使中间层的形成。

(2) 在700℃氧化60h后，涂层试样的氧化增重明显低于基板试样。经氧化测试后试样未发现剥落和开裂。

(3) 涂层提供的大量Al有利于致密的中间层在高温

氧化过程中形成，中间层相结构和成分分布具有梯度特征。伴随高温氧化过程，Ti/Al中间层的扩散反应与表面氧化同时进行。表面生成的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>Ti和Al<sub>3</sub>Ti阻碍了O的内扩散，并保障中间层的扩散反应行为能够在稀氧环境下进行，表面致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜阻挡了大部分的O原子向内扩散，扩散进入的部分O原子又与TiAl<sub>3</sub>或TiAl<sub>2</sub>发生反应生成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜，进一步保证基体免于氧化。

### 参考文献

- [1] Leng C Y, Zhou R, Zhang X, Lu D H, Liu H X. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 764  
 (冷崇燕, 周荣, 张旭, 卢德宏, 刘洪喜. 金属学报, 2009; 45: 764)
- [2] Xiong Y M, Zhu S L, Wang F H. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 768  
 (熊玉明, 朱圣龙, 王福会. 金属学报, 2004; 40: 768)
- [3] Gurappa I. *Oxid Met*, 2003; 59: 321
- [4] Das D K, Trivedi S P. *Mater Sci Eng*, 2004; A367: 225
- [5] Astar E, Kayali E S, Cimenoglu H. *Surf Coat Technol*, 2008; 202: 4583
- [6] Li T F. *High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 258  
 (李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 2004: 258)
- [7] Guleryuz H, Cimenoglu H. *J Alloys Compd*, 2009; 472: 241
- [8] Xiao J S, Xu G D. *Chin J Nonferrous Met*, 1997; 7: 97  
 (萧今声, 许国栋. 中国有色金属学报, 1997; 7: 97)
- [9] Chu M S, Wu S K. *Acta Mater*, 2003; 51: 3109
- [10] Xiong H P, Li X H, Mao W, Li J P, Ma W L, Chen 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)
- [11] Xi Y J, Lu J B, Wang Z X, He L L, Wang F H. *Trans Nonferrous Met Soc*, 2006; 16: 511
- [12] Xiong Y M, Zhu S L, Wang F H. *Corros Sci*, 2008; 50: 15
- [13] Das S, Datta S, Basu D, Das G C. *Ceram Int*, 2009; 35: 1403
- [14] Tian Y S, Chen C Z, Li S T, Huo Q H. *Appl Surf Sci*, 2005; 242: 177
- [15] Yang M R, Wu S K. *Acta Mater*, 2002; 50: 691
- [16] Charit I, Mishra R S. *Mater Sci Eng*, 2003; A359: 290
- [17] Liu F C, Ma Z Y. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 319
- (刘峰超, 马宗义. 金属学报, 2008; 44: 319)
- [18] Jolu T L, Morgeneyer T F, Lorenzon A F G. *Sci Technol Weld Join*, 2010; 15: 694
- [19] Chen Y H, Ni Q, Ke L. *Trans Nonferrous Met Soc*, 2012; 22: 299
- [20] Chen Y C, Nakata K. *Mater Des*, 2009; 30: 469
- [21] Xiong J T, Li J L, Qian J W, Zhang F S, Huang W D. *Sci Technol Weld Join*, 2012; 17: 196
- [22] Chen Y H, Ni Q. *Trans China Weld Inst*, 2011; 32: 73  
(陈玉华, 倪 泉. 焊接学报, 2011; 32: 73)
- [23] Schuster J C, Palm M. *J Phase Equilib Diff*, 2006; 27: 255

(责任编辑: 罗艳芬)