

钛表面改性 Al/NiCu 组合涂层反应机理及抗氧化性能

贾倩倩¹, 张楠楠², 李德元², 李斌², 赵文珍³

(1. 辽宁轨道交通职业学院, 辽宁 沈阳 110023)

(2. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

(3. 沈阳工业大学 机械工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘要: 采用等离子结合电弧喷涂的工艺方法在工业纯钛表面制备了 Al/NiCu 组合涂层, 在 700 °C 的大气环境下对 Al/NiCu/Ti 试件进行加热处理, 使得 Al、NiCu 复合涂层之间发生扩散反应并原位生成具有一定抗高温氧化性能的 Ni-Al 金属间化合物涂层。对加热改性处理前后涂层的微观组织及 Ni-Al 金属间化合物的形成机理进行了研究, 并对经加热和打磨处理后的 Al/NiCu/Ti 试件及无防护涂层的 Ti 块进行了 800 °C/100 h 的高温氧化试验。研究结果显示, Ti 基体表面 Al/NiCu 涂层经 700 °C 炉中加热改性处理后, Al、NiCu 涂层间可发生扩散反应并原位生成 NiAl₃、CuAl₂、Ni₂Al₃ 及含有一定 Cu 元素的 NiAl 金属间化合物, 但只有高熔点的 NiAl 金属间化合物能够始终稳定地存在, 且此金属间化合物对 Ti 基体起到了较好的高温防护作用。

关键词: 电弧喷涂; 等离子喷涂; 改性反应; 原位生成; Ni-Al 金属间化合物; 高温氧化

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)01-030-07

Reaction Mechanism and Oxidation Resistance of Modified Al/NiCu Composite Coating on Ti

Jia Qianqian¹, Zhang Nannan², Li Deyuan², Li Bin², Zhao Wenzhen³

(1. Guidao Jiaotong Polytechnic Institute, Shenyang 110023, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

(3. School of Mechanical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: The Al/NiCu composite coatings were deposited on the surface of a pure Ti substrate by plasma spray technology and arc spray technology, and then the sprayed Al/NiCu/Ti specimen was then heated in the furnace at 700 °C. A Ni-Al intermetallic compound protective coating with oxidation resistance formed through in-situ reaction between Al and NiCu composite coatings. The microstructure of the coatings before and after heat modification treatment and the formation mechanism of Ni-Al intermetallic compounds were studied. In addition, the oxidation tests of the Al/NiCu/Ti specimen (after heating and polishing treatment) and the uncoated Ti at 800 °C for 100 h were conducted. The results show that, by modifying Al/NiCu spray coatings on Ti substrate with furnace heating treatment at 700 °C, NiAl₃, CuAl₂, Ni₂Al₃ and NiAl intermetallic compounds with certain Cu elements form through in-situ reaction between Al/NiCu composite coatings. However, only the NiAl intermetallic compound with high melting point can stay stable, and this intermetallic compound can protect Ti substrate under high temperature.

Key words: arc spray; plasma spray; modified reaction; in situ reaction; Ni-Al intermetallics; high temperature oxidation

随着航空航天工业的迅速发展, 对于飞机用发动机性能方面的要求也随之提高, 而钛及钛合金作为飞机发动机零部件的首选材料^[1-4], 如何进一步

提高其使用温度及高温稳定性成为了现阶段学者们的研究热点。目前, 最常用的方法是在钛材表面制备出一层具有较好抗高温氧化性能的防护涂层^[5-10]。

金属间化合物通常具有较高的熔点及良好的抗腐蚀性能, 因此, 金属间化合物通常被用来作为钛基体表面的防护涂层^[11,12]。目前, 常见的用来制备

金属间化合物涂层的工艺方法有电子束熔融法及磁控溅射法, 但电子束熔融法制备金属间化合物涂层的效率往往较低, 而磁控溅射法制备金属间化合物涂层不仅成本高, 且制得的涂层通常较薄。虽然, 还可以采用热喷涂的工艺方法在钛基体表面直接制备出金属间化合物涂层, 但由于热喷涂焰流温度很高, 在喷涂过程中喷涂粒子极易被严重氧化, 从而影响到涂层的组织及性能。

因此, 首先采用等离子结合电弧喷涂的工艺方法在钛基体表面制备出 Al/NiCu 复合涂层, 随后对喷涂态 Al/NiCu 复合涂层进行炉中加热处理, 使得 Al、NiCu 涂层之间发生改性反应并原位生成 Ni-Al 金属间化合物, 以此得到具有一定高温防护性能的金属间化合物涂层。此方法成本低, 效率高, 操作方便。本文还研究了炉中加热改性处理前后涂层的组织形貌变化及反应改性机理, 并对经炉中加热改性处理后的 Al/NiCu/Ti 试件进行了 800 °C/100 h 的高温氧化试验, 以期能为钛合金在高温环境下的应用提供参考。

1 实验

1.1 试件制备

将线切割所得 30 mm × 30 mm × 10 mm 的钛块(工业纯钛)作为试验的基体材料。为了提高涂层与基体间的结合强度, 喷涂前需对钛块表面进行除油、去污及毛化处理。

热喷涂设备为等离子喷涂设备(型号 Praxair3710)及电弧喷涂设备(型号 XDP-5), 所使用的喷涂材料为粒度为 300 目(48 μm)的 NiCu 合金粉及工业纯铝焊丝(直径 2 mm, 纯度 >99.8%)。首先采用等离子喷涂的工艺方法在经处理后的钛基体表面制备出约 200 μm 厚的 NiCu 涂层作为中间层, 再采用电弧喷涂的工艺方法在 NiCu 层上方制备出约 300 μm 厚的纯 Al 涂层作为表面层。随后将制备好的 Al/NiCu/Ti 试件放置在氧化瓷舟中, 在箱式电阻炉中(大气环境下)进行 700 °C/1 h、700 °C/5 h、700 °C/10 h 及 700 °C/15 h 的加热处理。等离子喷涂 NiCu 涂层的工艺参数见表 1, 电弧喷涂纯 Al 涂层的工艺参数见表 2, NiCu 粉末的化学成分见表 3。

1.2 测试分析

用扫描电镜(SEM)对炉中加热改性处理前后 Al/NiCu/Ti 界面的组织形貌变化进行分析; 用能谱

表 1 等离子喷涂工艺参数

Table 1 Processing parameters of plasma spraying

Voltage/V	Current/A	Feeding powder amount/g·min ⁻¹	Spray distance/mm
41	580	8	100

表 2 电弧喷涂工艺参数

Table 2 Processing parameters of arc-spraying

Voltage/V	Current/A	Pressure of compressed air/MPa	Spray distance/mm
31	180	0.6	150

表 3 NiCu 粉末化学成分(w/%)

Table 3 Chemical composition of NiCu powders

Ni	Cu	Fe	Mn	Si
Bal.	30.00	0.03	0.02	0.02

仪(EDS)对 Al、NiCu 扩散反应区的元素组成进行分析; 用能谱仪面扫描对氧化试验后 Al、NiCu 扩散反应区及钛基体中各种元素的分布情况进行分析; 用 X 射线衍射仪(XRD)对 Al、NiCu 涂层原位反应过程中所形成的金属间化合物进行判定。

用 500# 水磨砂纸对经炉中加热改性处理后的 Al/NiCu/Ti 试件的表面进行打磨处理, 以去除其表面的氧化物及尚未发生反应的剩余涂层, 进而露出连续单一的 Ni-Al 金属间化合物层。将经打磨处理后的试件置于已烧至恒重的氧化铝瓷舟中, 进行 800 °C/100 h 的氧化试验, 每 10 h 取出试样, 空冷至室温。为了进行对比, 对无保护涂层的钛块试样于相同条件下进行氧化试验。用精度为 0.1 mg 的电子天平对每个周期 Al/NiCu/Ti 试件及 Ti 对比试件的质量进行称量, 计算氧化增重数据并绘制氧化动力学曲线。

2 结果与讨论

2.1 喷涂态涂层的微观组织形貌

喷涂态 Al/NiCu 涂层的组织形貌如图 1a 所示。由图 1a 可以看出, 电弧喷涂所得的表层深灰色 Al 涂层及等离子喷涂所得的位于 Al 涂层下方的浅灰色 NiCu 涂层中均存有一定的孔隙。通常, 热喷涂涂层的孔隙率会随着喷涂粒子温度、速度的提升而减少^[13]。图 1b 为图 1a 中 I 区域的放大, 图 1b 中 A、B 两点的能谱分析结果如图 1c、1d 所示。根据 A、B 点能谱分析结果可做出以下判断, 图 1b 中 A 点所

示的深灰色物质应为 Cu 的氧化物及 Ni 的氧化物, 而 B 点所代表的浅灰色物质则主要由未被氧化的 Ni、Cu 元素组成。即 NiCu 喷涂粒子离开喷嘴后会与卷入焰流中的氧发生反应, 氧化物开始在喷涂粒子表面形成, 随后, 被氧化物包裹着的喷涂粒子在与基体的撞击过程中发生形变, 以扁平化粒子的形态堆叠在钛基体表面。

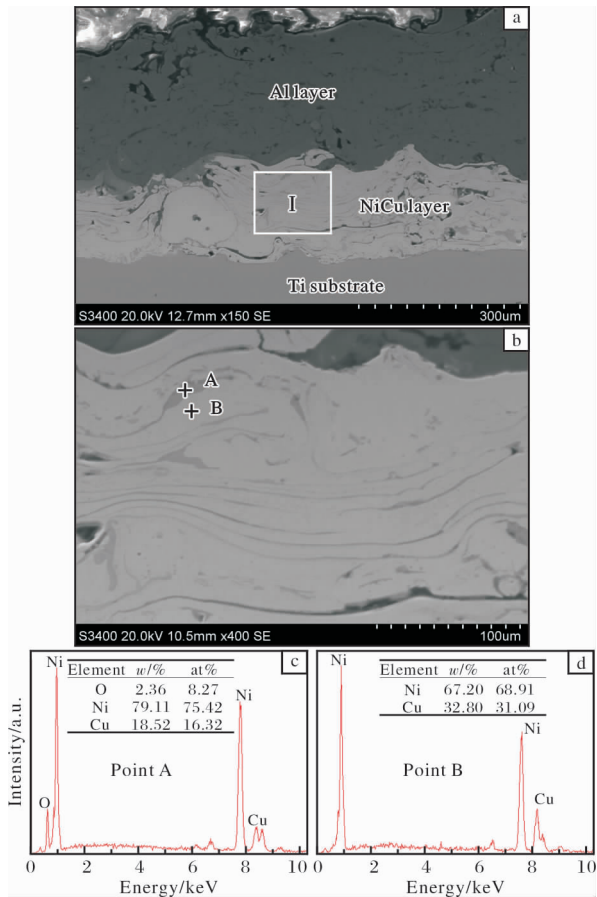


图1 喷涂态 Al/NiCu 涂层界面的组织形貌及能谱结果

Fig. 1 Cross-sectional SEM image (a) and expanded view of region I in Fig. 1a(b) for Al/NiCu coating without heating; EDS results of point A (c) and point B (d) in Fig. 1b

2.2 改性 Al/NiCu 涂层组织形貌及反应机理分析

图 2a 为经 700 °C/1 h 炉中加热改性处理后, Al/NiCu/Ti 试件的微观组织形貌。由图 2a 可以看出, Al、NiCu 涂层之间发生了原位反应并形成了一定厚度的扩散反应区。另外, 试件表面存在有一定厚度的尚未发生反应的深灰色 Al 涂层。

图 2b、2c 为图 2a 中 A、B 两点的能谱分析结果。根据 Ni-Al 二元相图^[14]可知, 形成 Ni₂Al₃ 金属间化合物的 Al 原子分数为 58% ~ 63%, 而形成 NiAl 金属间化合物的 Al 原子分数范围则更宽 (41% ~

55%), 结合图 2b、2c 中 A、B 点能谱分析结果可推测, A 点所代表的颜色较浅且厚度较薄的物相应为 NiAl 金属间化合物, 其中还含有一定量的 Cu 元素; B 点所代表的颜色较深且厚度较厚的物相则为 Ni₂Al₃ 金属间化合物。

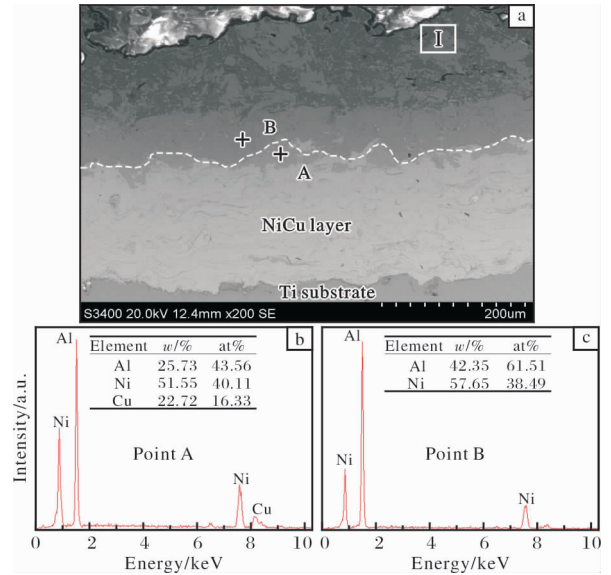


图2 经 700 °C/1 h 炉中加热改性处理后 Al/NiCu/Ti 试件界面的组织形貌及能谱分析结果

Fig. 2 Cross-sectional SEM image (a) and EDS results of point A (b) and point B (c) in Fig. 2a for Al/NiCu coating after heating at 700 °C for 1 h

图 2a 中 I 区域的放大如图 3a 所示, 图 3b 为图 3a 中 A、B、C、D 各点的能谱分析结果。结合能谱分析结果及 Ni-Al 二元相图^[14]、Cu-Al 二元相图^[15]可推测, 图 3a 中 A 点所代表的面积较大的块状物质应为 Ni₂Al₃ 金属间化合物, B 点所代表的面积稍小的块状物质应为 NiAl₃ 金属间化合物, C 点所代表的细小片状物质应为 CuAl₂ 金属间化合物, 其中还含有一定量的 Ni 元素, 而 D 点所代表的物质则为 CuAl₂ 金属间化合物。

为了验证上述推测结果, 对经 700 °C/1 h 炉中加热改性处理后的 Al/NiCu/Ti 试件表面进行了 XRD 物相分析, 以便对 Al、NiCu 涂层在原位反应过程中所形成的金属间化合物进行进一步判定, 其结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 谱图中存在有 NiAl₃、Ni₂Al₃ 及 CuAl₂ 相的衍射峰, 即 700 °C 下经 1 h 炉中加热改性处理后, Al、NiCu 涂层之间发生了改性反应并原位生成了 NiAl₃、Ni₂Al₃ 及 CuAl₂ 金属间化合物, 这与上文中对各生成物相的判断结果相一致。

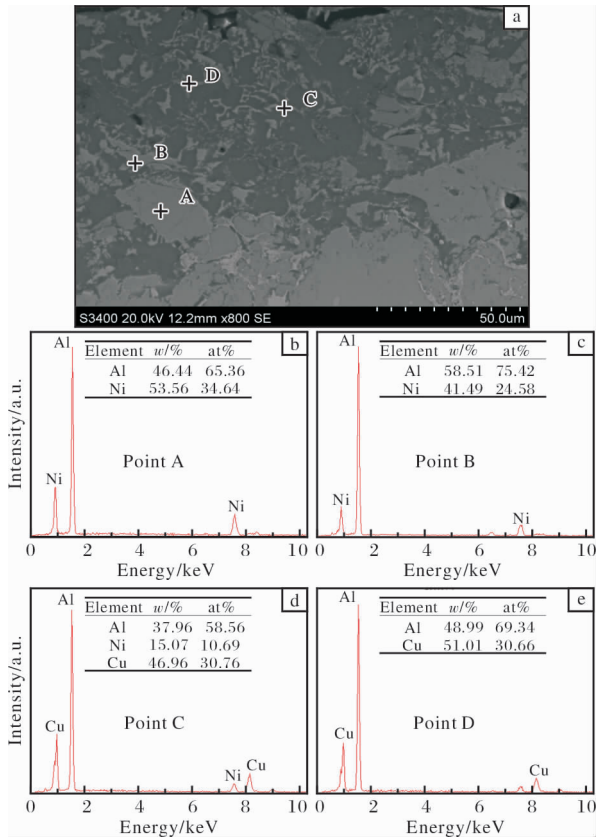


图 3 图 2a 中 I 区域的放大照片及能谱分析结果
Fig. 3 Expanded view of region I in Fig. 2a(a); EDS results of point A (b), point B (c), point C (d) and point D (e) in Fig. 3a

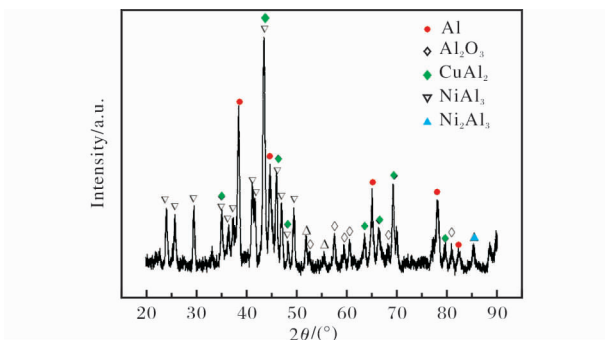


图 4 700 °C/1 h 炉中加热改性处理后 Al/NiCu/Ti 试件的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD pattern of Al/NiCu/Ti specimen after heating at 700 °C for 1 h

由图 4 还可以看出，XRD 谱图中亦存在有 Al 及 Al₂O₃ 的衍射峰，这表明经 700 °C/1 h 加热处理后，试件表面有尚未参加反应的 Al 涂层存在。另外，Al 涂层在与 NiCu 涂层发生原位反应的同时还会与空气中的氧发生反应并生成 Al₂O₃ 氧化物。谱图中并没有

发现 NiAl 金属间化合物的存在，这可能是由于位于 NiAl 金属间化合物层上方的 Ni₂Al₃ 层及尚未发生反应的 Al 层较厚，而 X 射线的穿透能力有限所造成的。

Al/NiCu/Ti 试件经 700 °C/1 h 炉中加热改性处理后，Al 涂层熔化，在 Al 的浓度梯度的作用下，以液态形式存在的 Al 扩散渗入到 NiCu 层中并与之发生了改性反应，随着 Al 元素含量的降低及 Ni 元素含量的升高，Al、NiCu 扩散反应区依次有富 Al 的 NiAl₃、CuAl₂、Ni₂Al₃ 及相对富 Ni 的 NiAl 金属间化合物生成。

结合图 2a 及图 3a 可以看出，NiAl₃ 及 CuAl₂ 金属间化合物一经生成，便溶解在 Al 液中，Ni₂Al₃ 金属间化合物虽形成了一定的厚度，但同样会在加热处理过程中不断溶解到液态 Al 层中，只有 NiAl 金属间化合物能够始终稳定地存在。这是由于试验是在较高的温度下进行的，另外，Ni + 3Al = NiAl₃、2Ni + 3Al = Ni₂Al₃ 的反应均为放热反应，这使得反应生成的低熔点 NiAl₃ (854 °C)、Ni₂Al₃ (1133 °C)、CuAl₂ (567 °C) 难以稳定地存在。

图 5a 为经 700 °C/5 h 加热改性处理后 Al/NiCu/Ti 试件的微观组织形貌，图 5b 为图 5a 的 EDS 线扫

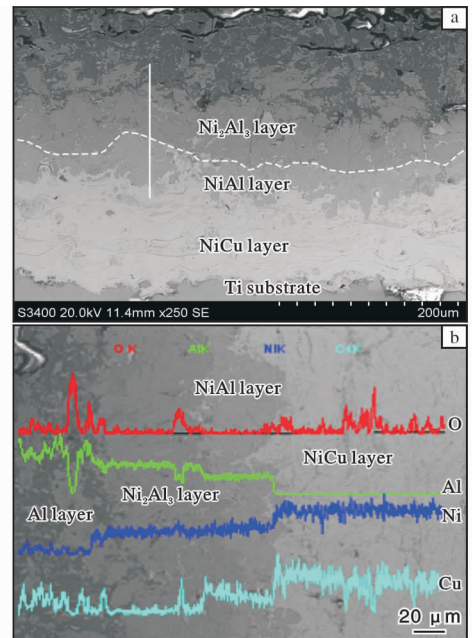


图 5 经 700 °C/5 h 加热改性处理后 Al/NiCu/Ti 试件界面的组织形貌及 EDS 线扫描
Fig. 5 Cross-sectional SEM image (a) and EDS element line scanning (b) along marked line for Al/NiCu coating after heating at 700 °C for 5 h

描。从图 5 可以看出, Al、NiCu 改性反应区中呈现出两段较为明显的平台区, 这再次表明, 经炉中加热改性处理后, 随着 Al 元素含量的降低及 Ni 元素含量的升高, Al、NiCu 扩散反应区依次有单一的 Ni_2Al_3 金属间化合物及含有一定 Cu 元素的 NiAl 金属间化合物生成。另外, 由图 5b 还可以看出, 在试件表面剩余 Al 涂层中, Al、O、Cu、Ni 等元素的强度有着较大的波动, 这是由于有 CuAl_2 、 NiAl_3 、 Ni_2Al_3 等金属间化合物溶解在 Al 层中所造成的。

图 6a、6b 分别为经 700 °C/10 h、700 °C/15 h 炉中加热改性处理后, Al/NiCu/Ti 试件的微观组织形貌。由图 6 可以看出, 随着加热时间的延长, 试件表面剩余 Al 涂层不断减少, 最终 Al 元素全部扩散渗入到 NiCu 层中。另外, 结合图 6a、6b 还可以看出, Al、NiCu 改性反应区中 Ni_2Al_3 金属间化合物层并没有随着加热时间的延长而增厚, 反而呈现出减薄的趋势。一方面, 这是由于随着试件表面 Al 元素含量的不断减少, 富 Al 的 Ni_2Al_3 相的生成变得越来越困难; 另一方面, 低熔点的 Ni_2Al_3 金属间化合物并不能稳定地存在, 其会不断溶解在液态 Al 层中, 并随着 Al 液向基体方向的扩散而逐渐从试件表面剥落。而含有一定量 Cu 元素的 NiAl 金属间化合物层厚度却呈现出增长的趋势, 这是由于 NiAl 层与

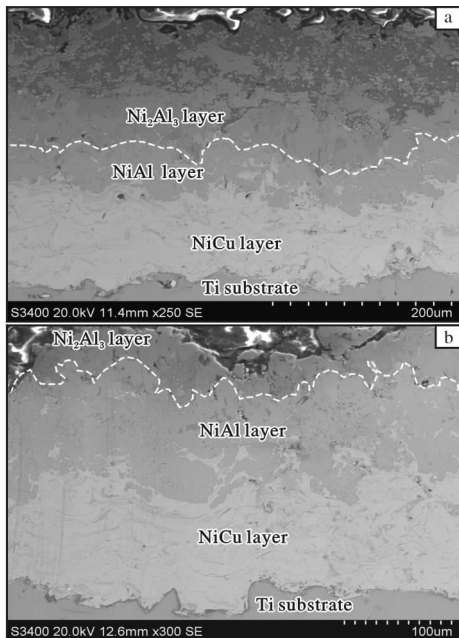


图 6 炉中加热改性处理后 Al/NiCu/Ti 试件界面的微观组织形貌

Fig. 6 Cross-sectional SEM images of Al/NiCu coating after heating: (a) 700 °C/10 h; (b) 700 °C/15 h

Al 层及 Ni_2Al_3 层间始终存在着 Al 的浓度梯度, 在 Al 的浓度梯度的作用下, 相对富 Ni 的 NiAl 金属间化合物较易生成。另外, 高熔点的 NiAl 金属间化合物能够稳定地存在。

图 7 为经 700 °C/15 h 炉中加热改性处理后 Al/NiCu/Ti 试件表面的 X 射线衍射谱图。由图 7 可以看出, XRD 谱图中有 Al_2O_3 衍射峰存在, 即在加热处理过程中, 涂层中 Al 元素除了不断向 NiCu 涂层扩散, 还会与空气中的氧发生反应并生成 Al_2O_3 氧化物。另外, XRD 谱图中还存在有 NiAl 及 Ni_2Al_3 相的衍射峰, 这再次证明在炉中加热改性处理的过程中, Al/NiCu 组合涂层间可发生改性反应并生成了相应的 NiAl、 Ni_2Al_3 金属间化合物。但谱图中并未发现明显的 NiAl_3 相及 CuAl_2 金属间化合物的衍射峰, 这是因为随着加热时间的延长, Al 涂层不断被氧化, 与 Al 涂层混合在一起的低熔点 NiAl_3 及 CuAl_2 金属间化合物会随着 Al_2O_3 的碎裂而剥落。

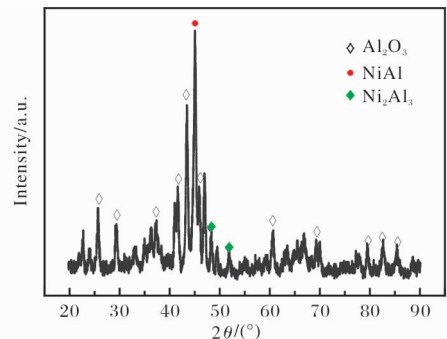


图 7 700 °C/15 h 炉中加热改性处理后 Al/NiCu/Ti 试件的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD pattern of the Al/NiCu/Ti specimen after heating at 700 °C for 15 h

2.3 改性 Al/NiCu 涂层抗氧化性能测试

由上述试验结果可知, 经炉中加热处理后, Al/NiCu/Ti 试件中的 Al 涂层扩散渗入到 NiCu 涂层中并与其反应, 生成了富 Al 的 Ni_2Al_3 及相对富 Ni 的 NiAl 金属间化合物, 其中 NiAl 金属间化合物中含有一定量的 Cu 元素, 在 2 种 Ni-Al 金属化合物中, 只有高熔点的 NiAl 金属间化合物能够稳定地存在。

图 8 为打磨处理后的 Al/NiCu/Ti 试件经 800 °C/100 h 氧化试验后其界面的组织形貌。由图 8 可以看出, 经过氧化试验后, NiAl 金属间化合物层的厚度并没有明显减薄, 这说明高温环境下, 含有一定量 Cu 元素的 NiAl 金属间化合物有着较好的高温稳定性。

对图 8 中 Al、Ni、Cu、Ti、O 元素进行 EDS 面扫描分析，结果如图 9 所示。由图 9 可以看出，凡是有 NiAl 金属间化合物生成的区域，O 元素的含量明显较低，说明含有一定量 Cu 元素的 NiAl 金属间化合物有效地抑制了 O 元素的扩散渗入。在尚未发生反应的 NiCu 层中同样存在有一定量的氧元素，这是由于热喷涂的焰流温度较高，在等离子喷涂 NiCu 涂层过程中，NiCu 喷涂粒子会与空气中的氧反应生成相应的 Ni、Cu 氧化物。另外，由图 9 还可以看出，经 800 °C/100 h 氧化试验后，钛基体中没有发现明显的 O 元素，这说明经改性及打磨处理后的 Al/NiCu 涂层具有较好的抗高温氧化性能。

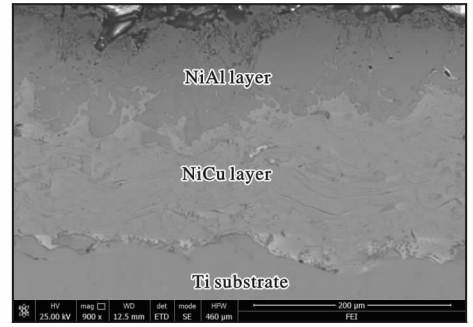


图 8 氧化试验后 Al/NiCu/Ti 试件界面的组织形貌

Fig. 8 Cross-sectional SEM image of Al/NiCu/Ti specimen after oxidation test

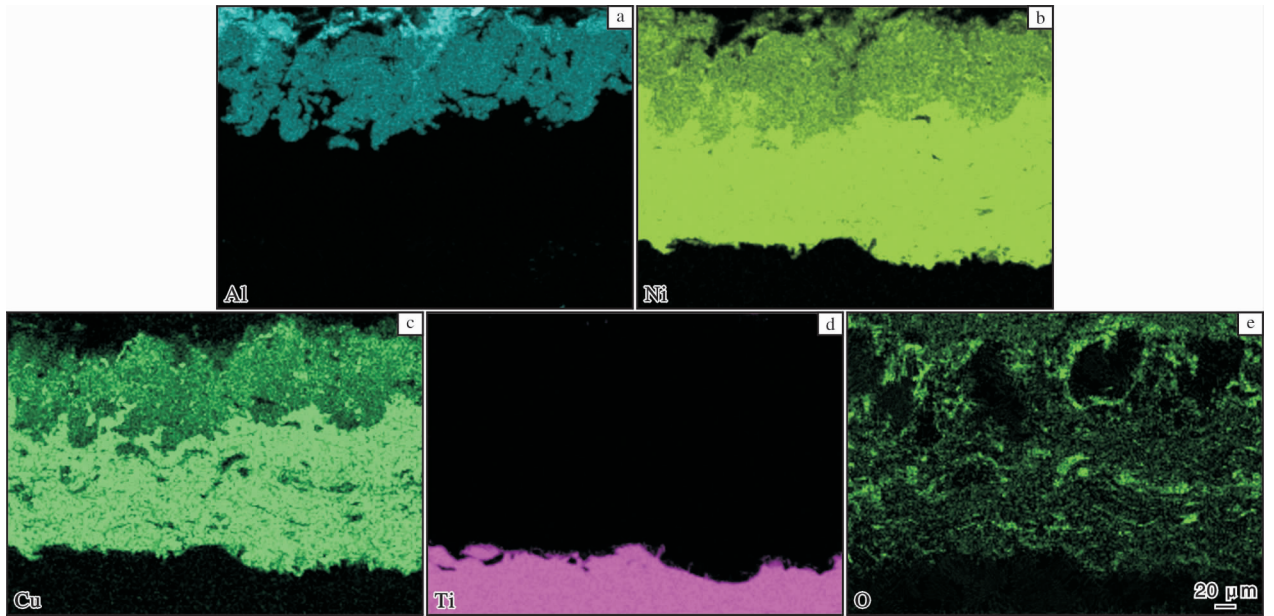


图 9 Al/NiCu/Ti 试件界面 EDS 面扫描元素分布图

Fig. 9 Distribution of elements by EDS analysis on the cross-section of Al/NiCr/Ti specimen: (a) Al; (b) Ni; (c) Cu; (d) Ti; (e) O

图 10 为无防护涂层的钛块及经打磨处理后的 Al/NiCu/Ti 试件的氧化动力学曲线。由图 10 可以看出，在整个氧化试验过程中，无防护涂层的钛块始终有着较大的氧化增重，其增重曲线近似于直线。这是因为 800 °C 下无防护涂层的钛块较易与空气中的氧发生反应并生成 TiO₂，金红石结构的 TiO₂ 极易破碎，这使得 TiO₂ 一经生成便从钛基体表面脱落，暴露的钛基体将被再次氧化。

经打磨处理后的 Al/NiCu/Ti 试件仅在氧化初期的增重量快速增加，随着氧化时间的进一步延长，其增重趋于平稳。这是由于含有一定 Cu 元素的 NiAl 金属间化合物中 Al 含量较高，氧化初期，NiAl 相中的 Al 不断与空气中的氧反应生成 Al₂O₃，而随着氧

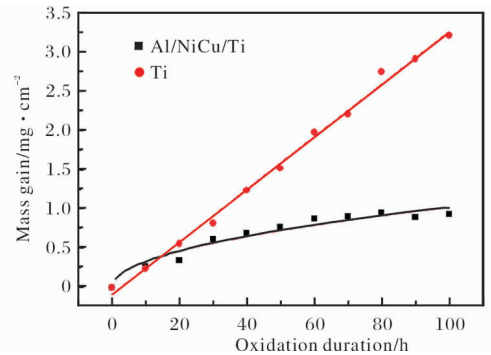


图 10 无防护涂层的 Ti 块及 Al/NiCu/Ti 试件在 800 °C 下氧化 100 h 的氧化动力学曲线

Fig. 10 Oxidation kinetics curves of uncoated Ti and Al/NiCu/Ti specimen at 800 °C for 100 h

化时间的延长, 试件表面被越来越多的 Al_2O_3 氧化物所覆盖, Al_2O_3 的存在有效抑制了氧的进一步扩散渗入。

由图 10 还可以看出, 经 $800\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ h}$ 氧化试验后, 无防护涂层的 Ti 块共增重 $3.2\text{ mg}/\text{cm}^2$, 而经处理后的 Al/NiCu/Ti 试件仅增重 $0.9\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。这表明改性 Al/NiCu 涂层对高温下 Ti 基体的使用起到了很好的保护作用。

3 结论

(1) Ti 基体表面 Al/NiCu 涂层经 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 炉中加热改性处理后, Al、NiCu 涂层间可发生扩散反应并原位生成 NiAl_3 、 CuAl_2 、 Ni_2Al_3 及含有一定 Cu 元素的 NiAl 金属间化合物。

(2) 在加热改性处理过程中, 低熔点的 NiAl_3 及 CuAl_2 金属间化合物一经生成便熔化在 Al 液中, 熔点相对较低的 Ni_2Al_3 金属间化合物同样会不断熔化到液态 Al 中, 只有高熔点的 NiAl 金属间化合物能够始终稳定地存在。

(3) Ti 表面 Al/NiCu 涂层经改性处理后所得的含有一定量 Cu 元素的 NiAl 金属间化合物层对 Ti 基体起到了较好的高温防护作用。

参考文献 References

- [1] Riedl H, Koller C M, Munnik F, et al. Influence of oxygen impurities on growth morphology, structure and mechanical properties of Ti-Al-N thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 603: 39–49.
- [2] Cui H Z, Ma L, Cao L L, et al. Effect of NiAl content on phases and microstructures of TiC-TiB₂-NiAl composites fabricated by reaction synthesis[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(2): 346–353.
- [3] Sina H, Surreddi K B, Iyenga S. Phase evolution during the reactive sintering of ternary Al-Ni-Ti powder compacts[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 661: 294–305.
- [4] Vera M L, Colaccio Á, Rosenberger M R, et al. Influence of the electrolyte concentration on the smooth TiO₂ anodic coatings on Ti-6Al-4V[J]. *Coatings*, 2017, 7(3): 39.
- [5] Zhang M M, Shen M L, Xin L, et al. High vacuum arc ion

plating TiAl coatings for protecting titanium alloy against oxidation at medium high temperatures[J]. *Corrosion Science*, 2016, 112: 36–43.

- [6] Ebach-Stahl A, Eilers C, Laska N, et al. Cyclic oxidation behaviour of the titanium alloys Ti-6242 and Ti-17 with Ti-Al-Cr-Y coatings at 600 and 700 °C in air[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 223(25): 24–31.
- [7] 汝强, 胡社军, 陈俊芳, 等. TC11 钛合金表面电弧离子镀 TiAlN 涂层防护性能的研究[J]. *金属热处理*, 2006, 31(7): 33–36.
- [8] Hornauer U, Richter E, Wieser E, et al. Improvement of the high temperature oxidation resistance of Ti50Al via ion-implantation[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1999, 148(1/4): 858–862.
- [9] Mitsuo A, Uchida S, Nihira N, et al. Improvement of high-temperature oxidation resistance of titanium nitride and titanium carbide films by aluminum ion implantation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 103: 98–103.
- [10] Anghel E M, Marcu M, Banu A, et al. Microstructure and oxidation resistance of a NiCrAlY/Al₂O₃-sprayed coating on Ti-19Al-10Nb-V alloy[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(10): 12148–12155.
- [11] Pettit F S. Oxidation mechanisms for nickel-aluminum alloys at temperatures between 900 °C and 1300 °C [J]. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1967, 239: 1296–1305.
- [12] Lazurenko D V, Bataev I A, Laptev I S, et al. Formation of Ti-Al intermetallics on a surface of titanium by non-vacuum electron beam treatment [J]. *Materials Characterization*, 2017, 134: 202–212.
- [13] Moon J H, Han J G, Kim Y J. Performance of an atmospheric plasma torch with various inlet angles[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 193(1/3): 94–100.
- [14] Biswas A, Roy S K, Gurumurthy K R, et al. A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(4): 757–773.
- [15] 洪蕾, 吴钢. 激光制造技术基础[M]. 北京: 人民交通出版社, 2008.