

## 表面强化及功能化

## TC4 合金表面微弧氧化制备抗高温氧化涂层

李洪<sup>1,2</sup>, 张津<sup>1,2</sup>, 彭力<sup>1,2</sup>, 何业东<sup>1,2</sup>

(1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083;

2. 北京科技大学 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** **目的** 寻求最佳的微弧氧化工艺参数,提高钛合金的高温抗氧化性能。**方法** 进行3因素3水平正交试验(3因素包括电压、氧化反应时间和电解液浓度),通过XRD和SEM表征微弧氧化涂层的物相和显微结构,采用650℃×100h循环氧化试验评价涂层的抗高温氧化性能,最终利用极差分析法分析各因素对涂层试样氧化增重的影响主次,并得到最优参数组合。利用回归分析建立氧化增重与试验各参数之间的数学模型,并分析模型的显著性。**结果** 不同工艺参数下制得的微弧氧化涂层表面形貌特征不同,涂层物相以金红石相和锐钛矿相二氧化钛为主。3个因素对涂层抗高温氧化性的影响由大到小依次为:电压>时间>电解液浓度。建立的氧化增重 $W$ 与各参数(电压 $V$ 、反应时间 $t$ 、电解液浓度 $E$ )间的二次函数方程模型为: $W=0.00839(V-396.6)+0.1698t-64.5E-0.000108(V-396.6)^2-0.0044t^2+700E^2+0.0017$ 。**结论** 最佳参数组合为:电压480V,时间25min,电解液浓度0.04mol/L。通过回归分析得到的氧化增重与各参数间的数学模型显著。

**关键词:** TC4钛合金;微弧氧化;正交试验;抗氧化;回归分析;数学模型

**中图分类号:** TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)10-0052-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.10.009

Preparation of Coating with Oxidation Resistance at High Temperature  
on Ti6Al4V Alloy Surface by Micro-arc Oxidation TechniqueLI Hong<sup>1,2</sup>, ZHANG Jin<sup>1,2</sup>, PENG Li<sup>1,2</sup>, HE Ye-dong<sup>1,2</sup>

(1. Institute for Advanced Materials Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Beijing Key Lab. for Corrosion, Erosion and Surface Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT: Objective** To determine the optimal MAO technological parameters and to improve the the anti-oxidation property of

收稿日期: 2015-07-06; 修订日期: 2015-08-19

Received: 2015-07-06; Revised: 2015-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(51271030)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51271030)

作者简介: 李洪(1987—),男,四川人,博士生,主要研究钛合金表面抗氧化隔热涂层。

**Biography:** LI Hong (1987—), Male, from Sichuan, Ph. D. student, Research focus: the composite coating on titanium alloy for high-temperature oxidation resistance and thermal barrier property.

通讯作者: 张津(1963—),女,重庆人,博士,教授,主要研究方向为表面科学与工程。

**Corresponding author:** ZHANG Jin (1963—), Female, from Chongqing, Ph. D., Professor, Research focus: surface science and engineering.

Ti alloy at high temperature. **Methods** The orthogonal table of  $L_9(3^3)$  was used to design the test. The coating structure and phase were characterized by SEM and XRD, respectively. Thermal cyclic oxidation at 650 °C for 100 h was carried out to evaluate the anti-oxidation property of the coating at high temperature. Range analysis was used to sort the MAO technological parameters according to their effects on the oxidation weight gain of the coating sample, obtaining the combination of optimal parameters. Mathematical model was built between the oxidation weight gain and technological parameters by regression analysis, and the significance of the model was analyzed. **Results** The surface morphology characteristics of MAO coatings prepared with different technological parameters was different, and the major phases of  $TiO_2$  in the coating were rutile and anatase phases. The effects of the three factors on the anti-oxidation property of the coating at high temperature were in the order of voltage>time>electrolyte concentration. The quadratic function equation model established between the oxidation weight gain and different parameters (voltage  $V$ , reaction time  $t$ , electrolyte concentration  $E$ ) was  $W=0.00839(V-396.6)+0.1698t-64.5E-0.000108(V-396.6)^2-0.0044t^2+700E^2+0.0017$ . **Conclusion** The optimized combination of technological parameters was: voltage 480 V, reaction time 25 min, electrolyte concentration 0.04 mol/L. The mathematical model obtained from the oxidation weight gain and different parameters through regression analysis was significant.

**KEY WORDS:** Ti6Al4V alloy; micro-arc oxidation; orthogonal test; anti-oxidation; regression analysis; mathematical model

钛合金具有高比强度和优异的抗海洋环境腐蚀的特点,在航空航天等领域得到了广泛应用,但由于高温抗氧化性能差,因此只能在低温下应用。某些军工用特殊钛合金部件需在高温下服役,但仅仅从合金基体成分方面改进的钛合金使用温度有限,通过表面涂层保护提高耐热性能是一种经济、适用的方法。钛合金表面制备抗高温氧化涂层主要是利用等离子喷涂<sup>[1-2]</sup>、磁控溅射<sup>[3-4]</sup>、激光重熔<sup>[5-7]</sup>及其他技术<sup>[8-10]</sup>制备多元复合涂层。微弧氧化技术兴起于 20 世纪 40 年代,主要是针对阀金属在其表面制备耐蚀<sup>[11-12]</sup>、耐磨涂层<sup>[13-14]</sup>。近些年来,一些研究者开始利用微弧氧化技术在阀金属表面制备功能涂层<sup>[15-17]</sup>,如耐热涂层<sup>[18]</sup>等。微弧氧化陶瓷涂层为原位生长<sup>[19]</sup>,与基体呈冶金结合,同时  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  在 1000 °C 下拥有极低的氧扩散系数<sup>[20]</sup>,因此可利用微弧氧化技术在钛合金表面制备抗氧化涂层<sup>[21-24]</sup>。

涂层质量优劣受许多因素的影响。文中通过正交试验,分析微弧氧化参数对 TC4 钛合金制备抗氧化涂层后抗氧化性能的影响,并获得最优参数,最后利用回归分析方法建立了氧化增重与各试验参数的数学模型。

1 试验

1.1 正交试验方案

选取 3 个独立因素,每个因素确定 3 个水平,依据正交设计的均衡搭配、综合比较和正交分解三大原则,选择  $L_9(3^3)$  正交表。3 个因素分别为电压、氧化

反应时间和电解液浓度。根据前期研究,确定各因素的 3 个水平见表 1。根据表 1 所列因素和水平安排正交设计试验方案,具体试验参数见表 2。

表 1 正交试验因素和水平表  
Tab.1 Table of orthogonal factors and levels

水平	因素 A	因素 B	因素 C
	电压/V	氧化时间/min	电解液浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )
1	480	15	0.03
2	420	20	0.04
3	450	25	0.05

表 2  $L_9(3^3)$  正交试验表  
Tab.2 Test parameters of orthogonal test  $L_9(3^3)$

试验号	电压	氧化时间	电解液浓度
1	1(480 V)	1(15 min)	1(0.03 mol/L)
2	1(480 V)	2(20 min)	2(0.04 mol/L)
3	1(480 V)	3(25 min)	3(0.05 mol/L)
4	2(420 V)	1(15 min)	2(0.04 mol/L)
5	2(420 V)	2(20 min)	3(0.05 mol/L)
6	2(420 V)	3(25 min)	1(0.03 mol/L)
7	3(450 V)	1(15 min)	3(0.05 mol/L)
8	3(450 V)	2(20 min)	1(0.03 mol/L)
9	3(450 V)	3(25 min)	2(0.04 mol/L)

1.2 涂层制备

选用 TC4 钛合金(Ti6Al4V,宝鸡市钛昌有色金属材料有限公司)作为基材,成分(以质量分数计)为:Al 6.3%,V 4.2%,Fe 0.11%,C 0.03%,N 0.02%,H 0.001%,O 0.15。将钛合金材料线切割成 20 mm×15 mm×2 mm 的试样,依次用 60<sup>#</sup>,240<sup>#</sup>,600<sup>#</sup>,800<sup>#</sup>,1200<sup>#</sup>,

1500#砂纸进行打磨,去除表面的氧化层,随后利用酒精进行超声波清洗,取出后用吹风机吹干,待用。

根据正交试验方案配制  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  电解液,加入适量乙酸将 pH 值调节至 9~10。微弧氧化采用博士王 GGMF 系列高频开关脉冲电源(GGMF-25/600-A,北京市宝辰新技术有限公司),微弧氧化过程中,通过冷却系统控制电解槽温度在 45℃ 以下。根据正交试验方案(频率 2000 Hz,占空比 60%)完成涂层制备后,进行超声清洗,干燥,备用。

### 1.3 组织结构分析及性能表征

采用扫描电镜(SEM,美国 FEI Quanta 250)对涂层表面显微形貌进行观测。采用日本理学 X-ray 衍射仪(DMAX-RB)对涂层进行物相分析,条件为:采用 Cu K $\alpha$  射线,扫描范围 20°~80°,步长 0.02°,管电压 40 kV,管电流 150 mA。

对裸 TC4 钛合金试样及微弧氧化试样进行高温循环氧化试验。先将称量后的试样放入经过预热达恒定质量的坩埚中,再将坩埚放入 SK2-6-18 管式加热炉(天津中环电炉试验有限公司)中,在 650℃ 下加

热 10 h,空冷至室温称量。之后又将其放入加热炉中加热 10 h,如此循环 10 次,累计氧化时间为 100 h。

### 1.4 正交分析及回归分析

采用极差分析法分析各因素对目标函数(氧化增重)影响的主次顺序,及各水平对目标函数的影响关系。根据各因素不同水平对目标函数的影响关系,建立  $W=a(V-V_s)+bT+cE+f(V-V_s)^2+jT^2+kE^2+G$  数学模型,利用回归分析对其进行求解。

## 2 结果及分析

### 2.1 涂层表面显微组织

图 1 是在不同参数条件下制备的微弧氧化陶瓷涂层表面 SEM 形貌。可以看出,各微弧氧化涂层的微观表面形貌差异较大,1 号样和 2 号样涂层凹凸不平,呈河流状,表面放电残余微孔分布均匀,且微孔尺寸分散度小。3 号、4 号、5 号和 8 号样的涂层表面较为平整,孔隙较多,其中 8 号样涂层微孔尺寸最小,表

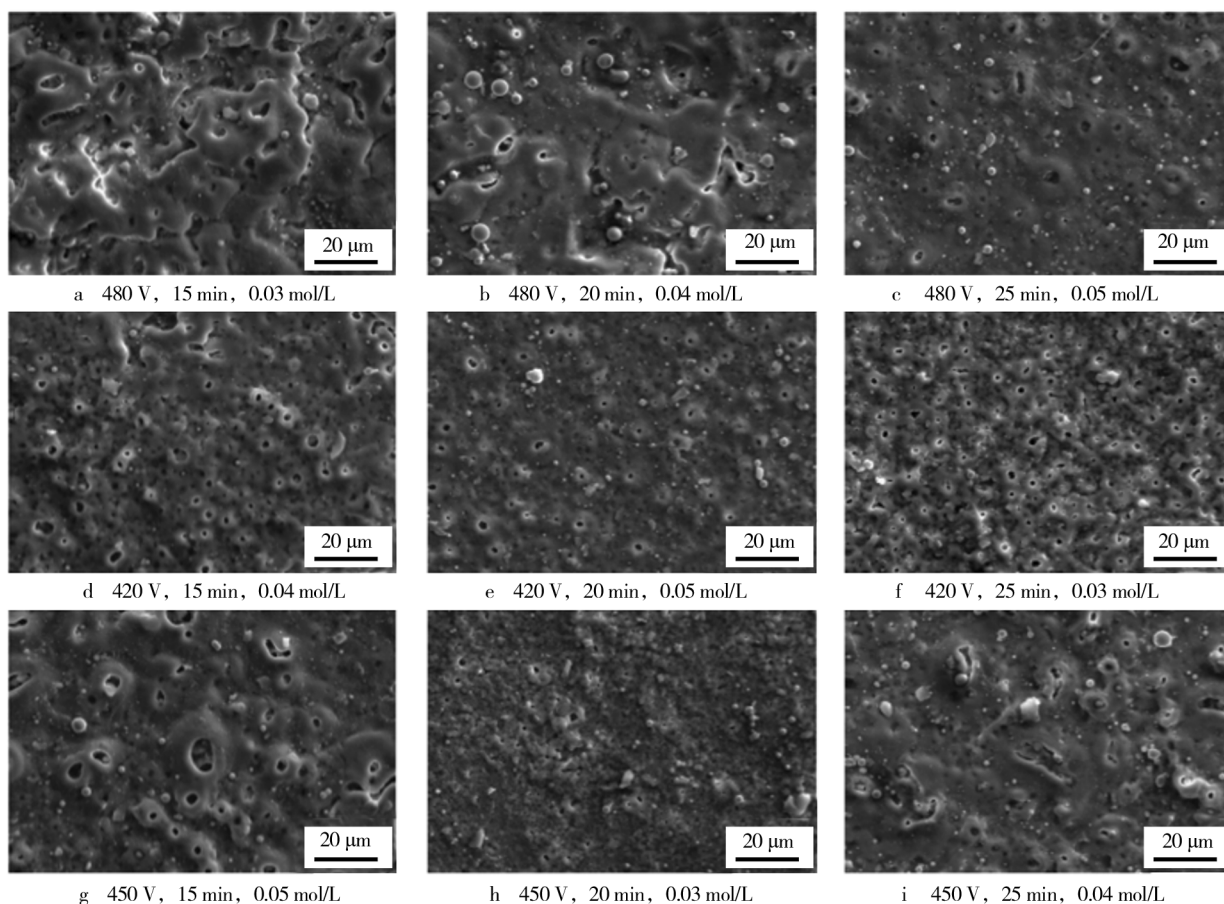


图 1 不同试验参数下微弧氧化涂层表面 SEM 形貌

Fig. 1 Surface SEM morphology of MAO coating prepared with different test parameters



面呈颗粒状结合。7号样涂层微孔尺寸最大,其中最大微孔为7  $\mu\text{m}$ 左右,并且骨架中心点呈火山口喷发孔状。9号样涂层表面颗粒状物质较多,并且除一般的微孔外,还存在一些条形孔。涂层表面的微孔可能是微弧氧化时产生的熔融态氧化物喷出的通道口,也可能是涂层的非均匀生长方式及放电过程中产生的大量氧气在高温高压作用下溢出涂层所致。陶瓷涂层表面的小孔被熔融的生成物包围,这是由于氧化生成的产物或进入通道被高温熔融的掺杂颗粒在喷发后被周围的常温电解液快速冷却所致。在微弧氧化放电状态下,以微孔为中心,生成的熔融氧化物不断喷出、快速凝固并相互重叠而增厚,随着氧化时间的延长,就形成了以微孔和凝固的熔融物为特征的微弧氧化陶瓷层。

## 2.2 涂层物相

如图2a所示,TC4钛合金基体主要物相为Ti,经过100 h热循环氧化后,Ti基本与O形成金红石型 $\text{TiO}_2$ 。由于TC4中Al含量较少,在650  $^{\circ}\text{C}$ 下, $\text{TiO}_2$ 比 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 更稳定,因此反应过程中优先形成 $\text{TiO}_2$ 。锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 向金红石 $\text{TiO}_2$ 的转变温度为600~1000  $^{\circ}\text{C}$ ,因此在650  $^{\circ}\text{C}$ 下生成了大量的金红石 $\text{TiO}_2$ 。

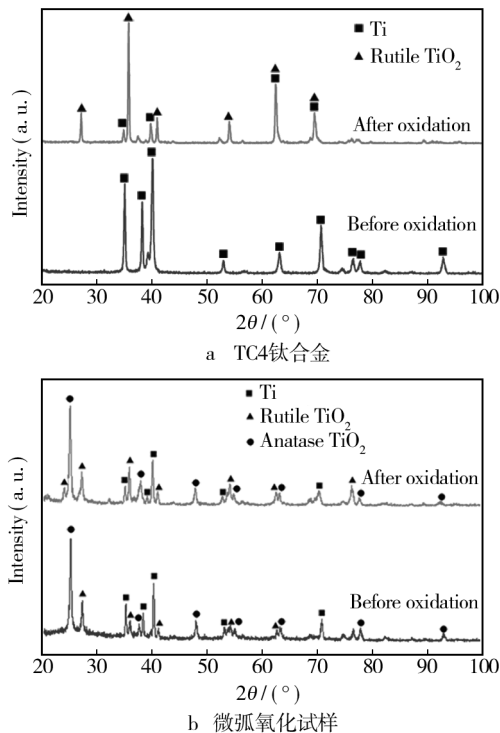


图2 TC4钛合金试样和微弧氧化试样热氧化前后的XRD衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of Ti6Al4V (a) and MAO coated sample (b) before and after thermal oxidation

如图2b所示,热循环氧化后的钛合金微弧氧化涂层中未出现新相。氧化后,在衍射角 $24^{\circ}$ 左右存在金红石型 $\text{TiO}_2$ 峰位,37°和77°左右的金红石型 $\text{TiO}_2$ 峰强值比氧化前升高,锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 峰强值比氧化前降低。由此可以看出,微弧氧化涂层热循环氧化后,金红石型 $\text{TiO}_2$ 的相对含量较氧化前提高。这一方面来源于涂层中残留的Ti被氧化成高温下更稳定的金红石型 $\text{TiO}_2$ ,另一方面来自于部分锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 在650  $^{\circ}\text{C}$ 下发生转化。

## 2.3 涂层抗氧化性能

图3是TC4钛合金和不同参数条件下制备的微弧氧化试样在650  $^{\circ}\text{C}$ 氧化100 h的氧化动力学曲线。TC4钛合金裸样在前10 h的氧化增重速度最快,随后由于形成的氧化膜的作用,氧化速度逐渐减慢。1号,5号和7号样在前50 h,氧化增重与时间呈线性关系,随后单位时间内的氧化增重有所降低,曲线趋于平缓。2号样在前40 h,氧化增重与时间呈线性关系,随后增重速率降低,曲线趋于平缓,增重速率仍与时间呈线性关系。3号样在前60 h,氧化增重与时间呈线性关系,随后试样质量趋于不变。4号样的氧化增重在前20 h较快,随后减慢,直到80 h后又加快。6号样在前30 h,氧化增重明显,与时间呈线性关系,之后变得缓慢,试样质量趋于不变。8号样在前40 h,氧化增重明显与时间呈线性关系,之后试样质量趋于不变,直至60 h后,氧化增重以很快的速率增加。9号样的氧化增重速率随时间延长而逐渐减小,并趋于平缓。比较各热循环氧化增重曲线可知,与空白样相比,微弧氧化试样的氧化增重均大大减小,说明微

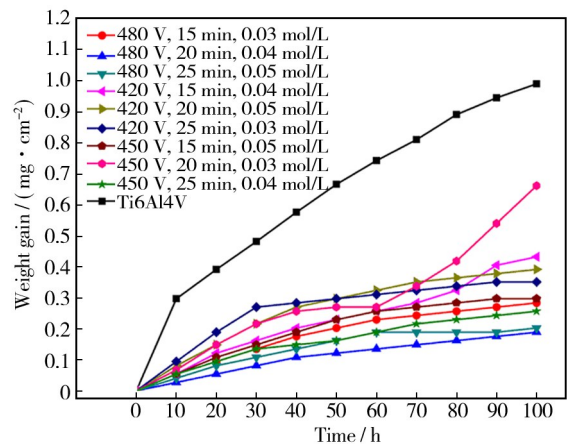


图3 TC4钛合金和微弧氧化涂层试样的循环氧化动力学曲线

Fig. 3 The oxidation kinetics curves of Ti6Al4V and the MAO coated sample

弧氧化涂层能大大提高基体钛合金的抗高温氧化能力。从最大增重和平均氧化速率来看,当试验参数为电压 480 V、氧化时间 20 min、电解液浓度 0.04 mol/L 时,制备的涂层具有最优异的抗氧化性能。

图 4 是在 480 V, 20 min, 0.04 mol/L 参数条件下制备的微弧氧化涂层试样经 650 °C 氧化 100 h 后的表面 SEM 显微形貌。可以看出,涂层结构并未发生明显改变。在高温氧化过程中,外部氧原子透过涂层,首先与涂层中残留的 Ti 原子接触并发生氧化反应。在 Ti 原子拦截和微弧氧化涂层阻氧的共同作用下,氧原子未能到达 TC4 基体表面致其发生氧化。

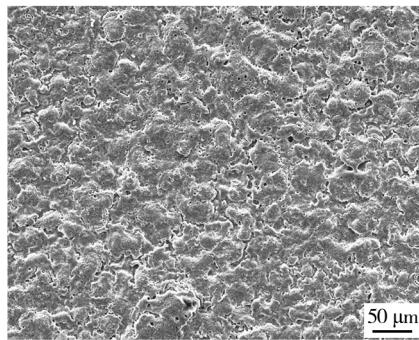


图 4 微弧氧化涂层氧化后的表面 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of MAO coated sample prepared with the parameter combination of 480 V, 20 min, 0.04 mol/L after oxidation at 650 °C for 100 h

## 2.4 正交分析

正交试验结果及相关分析数据见表 3。对比极

表 3 氧化增重极差分析

Tab. 3 Range analysis of oxidation weight gain

No.	因素 A	因素 B	因素 C	Weight gain /(mg·cm <sup>-2</sup> )
1	1	1	1	0.284
2	1	2	2	0.189
3	1	3	3	0.203
4	2	1	2	0.432
5	2	2	3	0.392
6	2	3	1	0.351
7	3	1	3	0.297
8	3	2	1	0.662
9	3	3	2	0.257
K <sub>1</sub>	0.676	1.013	1.297	0.933
K <sub>2</sub>	1.175	1.243	0.878	0.836
K <sub>3</sub>	1.216	0.811	0.892	1.297
$\bar{K}_1$	0.225	0.337	0.432	0.311
$\bar{K}_2$	0.391	0.414	0.292	0.278
$\bar{K}_3$	0.405	0.270	0.297	0.432
R	0.180	0.144	0.135	0.154

差值  $R$  可知,  $R(A) > R(B) > R(C)$ , 说明电压对试样氧化增重的影响最大, 电解液浓度对试样氧化增重的影响最小。在高温环境下服役的钛合金容易氧化而逐渐失效, 氧化增重越小越有利, 由此可知最优参数组合是 A1B3C2, 即工作电压为 480 V, 氧化时间为 25 min, 电解液浓度为 0.04 mol/L。

## 2.5 回归分析

根据正交试验极差分析中同一因素条件下不同水平值对氧化增重影响的关系, 建立函数自变量  $W$  与因变量  $V, t, E$  的函数关系 ( $W$  为氧化增重, mg/cm<sup>2</sup>;  $V$  为电压, 单位 V;  $t$  为时间, 单位 min;  $E$  为电解液浓度, 单位 mol/L), 见式 (1), 式中引入击穿电压  $V_s$  (即发生微弧氧化的临界电压), 并进行回归分析。

$$Q = a(V - V_s) + bt + cE + f(V - V_s)^2 + jt^2 + kE^2 + G \quad (1)$$

式中:  $a$  为电压系数, mg/(cm<sup>2</sup>·V);  $b$  为时间系数, mg/(cm<sup>2</sup>·min);  $c$  为浓度系数, (cm·g)/mol;  $f$  为电压系数, mg/(cm<sup>2</sup>·V<sup>2</sup>);  $j$  为时间系数, mg/(cm<sup>2</sup>·min<sup>2</sup>);  $k$  为浓度系数, 10<sup>3</sup>(g·cm<sup>4</sup>)/mol<sup>2</sup>;  $G$  为常数。

利用回归方法对公式 (1) 进行多元非线性回归分析, 从而得出:  $a = 0.0839, b = 0.1698, c = -0.0645, f = -0.0108, j = -0.0044, k = 0.0007, V_s = 39.66, G = 0.0017$ 。 $F$  值 (氧化增重) 是 1.0967, 剩余标准差为 0.14 (其值越小越好), 故该回归模型是显著的。整理得:

$$W = 0.00839(V - 396.6) + 0.1698t - 64.5E - 0.000108(V - 396.6)^2 - 0.0044t^2 + 700E^2 + 0.0017 \quad (2)$$

对  $W$  进行偏微分求取  $W$  的最小值, 得极值点  $V = 435.4, t = 19.30, E = 0.045$ , 由式 (2) 可知, 求得的  $V, t$  为极大值,  $E$  为极小值。根据二次函数知识得出在已知实验数据中, 当电压为 480 V, 氧化时间为 25 min, 电解液浓度为 0.046 mol/L 时,  $W$  值最小, 抗氧化能力最高。该结果与正交试验极差分析得出的结果基本一致, 这进一步验证了模型的显著性。

## 3 结论

1) 不同参数条件下制备的微弧氧化陶瓷涂层表面微弧孔大小和分布不同。

2) 在影响微弧氧化涂层抗氧化性能的因素中, 电压的影响最大, 反应时间其次, 电解液浓度的影响最小。在电压 480 V, 反应时间 25 min, 电解液浓度 0.04 mol/L 条件下制备的微弧氧化涂层具有最优抗

氧化性能。

3) 通过极差分析建立的氧化增重与参数间的数学模型显著。

## 参考文献

- [1] 陈飞,周海,罗维. 钛合金表面等离子喷涂热障涂层性能的研究[J]. 热加工工艺,2008,37(13):96—98.  
CHEN Fei,ZHOU Hai,LUO Wei. Study on Properties of Plasma-sprayed Thermal-barrier Ceramic Coating on Titanium Alloy Surfaces[J]. Hot Working Technology,2008,37(13):96—98.
- [2] 谢旭霞,张乐,张鑫,等. 钛合金表面热喷涂 NiCrAl 涂层和热障涂层的氧化性能[J]. 热喷涂技术,2009,1(2):58—63.  
XIE Xu-xia,ZHANG Le,ZHANG Xin, et al. Oxidation Behavior of Thermal Sprayed NiCrAl Coating and Thermal Barrier Coating on Titanium Alloy Surface[J]. Thermal Spray Technology,2009,1(2):58—63.
- [3] LEYENS C,VAN LIERE J,PETERS M, et al. Magnetron-sputtered Ti-Cr-Al Coatings for Oxidation Protection of Titanium Alloys[J]. Surface and Coatings Technology,1998,10(108):30—35.
- [4] 王宝云,李争显,严鹏,等. Ti6Al4V 表面磁控溅射 NiCo-CrAlY 涂层的组织及性能[J]. 表面技术,2010,39(1):26—29.  
WANG Bao-yun,LI Zheng-xian,YAN Peng, et al. Inoxidizability & Microstructures of Original NiCoCrAlY Coating on Ti6Al4V Alloy by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology,2010,39(1):26—29.
- [5] CHOI Byung-young,LIANG Liang,GAO Wei. Correlation of Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Plasma Sprayed NiCrAl,NiCrAlY, and TiAlO Composite Coatings on Ti-6Al-4V[J]. Metals and Materials International,2005,12(11):499—503.
- [6] IZUMI T,NISHIMOTO T,NARITA T. Formation and Oxidation Behavior of Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> Coating on Heat-resistant Ti-alloy[J]. Intermetallics,2005,13(6):615—619.
- [7] ZHOU W,ZHAO Y G,LI W, et al. Al-Si Coating Fused by Al+Si Powders Formed on Ti-6Al-4V Alloy and Its Oxidation Resistance[J]. Materials Science and Engineering: A,2006,430(1/2):142—150.
- [8] 骆瑞雪,李争显,潘晓龙. 钛合金表面熔烧铝化物涂层抗氧化性[J]. 热加工工艺,2011,40(12):124—126.  
LUO Rui-xue,LI Zheng-xian,PAN Xiao-long. Oxidation Resistance of Aluminide Coating on Ti Alloy by Fusion Sintering[J]. Hot Working Technology,2011,40(12):124—126.
- [9] HUANG C,ZHANG Y,SHEN J, et al. Thermal Stability and Oxidation Resistance of Laser Clad TiVCrAlSi High Entropy Alloy Coatings on Ti-6Al-4V Alloy[J]. Surface and Coatings Technology,2011,206(6):1389—1395.
- [10] MOSKALEWICZ T,SMEACETTO F,CZYRSKA-FILEMONOWICZ A. Microstructure, Properties and Oxidation Behavior of the Glass-Ceramic Based Coating on Near—A Titanium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology,2009,203(16):2249—2253.
- [11] SONG W,JUN Y,HAN Y, et al. Biomimetic Apatite Coatings on Micro-arc Oxidized Titania[J]. Biomaterials,2004,25(17):3341—3349.
- [12] XUE W,WANG C,CHEN R. Structure and Properties Characterization of Ceramic Coatings Produced on Ti6Al4V Alloy by Microarc Oxidation in Aluminate Solution[J]. Mater Lett,2002,52(6):435—441.
- [13] TSUNEKAWA S,AOKI Y,HABAZAKI H. Two-step Plasma Electrolytic Oxidation of Ti15V3Al3Cr3Sn for Wear-resistant and Adhesive Coating[J]. Surface and Coatings Technology,2011,205(19):4732—4740.
- [14] SUN Xue-tong,JIANG Zhao-hua,XIN Shi-gang. Composition and Mechanical Properties of Hard Ceramic Coating Containing  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Produced by Microarc Oxidation on Ti6Al4V Alloy[J]. Thin Solid Films,2005,471(1/2):194—199.
- [15] HWANG I J,SHIN K R,LEE J S. Formation of Black Ceramic Layer on Aluminum Alloy by Plasma[J]. Mater Trans,2012,53(3):559—564.
- [16] VS R,PS G,TP S. A Method for Producing an Optically Black Coatings on Valve Metals; Patent RU,2096534[P]. 1997-11-20.
- [17] YAO Z,HU B,SHEN Q, et al. Preparation of Black High Absorbance and High Emissivity Thermal Control Coating on Ti Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology,2014,8(253):166—170.
- [18] TANG Hui,SUN Qiu,XIN Tie-zhu, et al. Influence of Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> Concentration on Thermal Emissivity of Coatings Formed on Titanium Alloy by Micro-arc Oxidation[J]. Current Applied Physics,2012,12(1):284—290.
- [19] WANG Y,LEI T,JIANG B, et al. Growth, Microstructure and Mechanical Properties of Microarc Oxidation Coatings on Titanium Alloy in Phosphate-containing Solution[J]. Appl Surf Sci,2004,233(1—4):258—267.
- [20] 铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,2003.  
TIE Fan. High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003.

(下转第98页)

- 中对碳钢的缓蚀性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(3): 623—629.
- ZHAO Jing-mao. Corrosion Inhibition Performance of Carbon Steel in Brine Solution Containng  $H_2S$  and  $CO_2$  by Novel Gemini Surfactants[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2012, 28(3): 623—629.
- [14] 曾华辉, 宋永卫, 王颖, 等. 盐酸介质中松香基季铵盐 Gemini 表面活性剂对碳钢的缓蚀性能[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2011, 47(1): 44—48.
- ZENG Hua-hui, SONG Yong-wei, WANG Ying, et al. Corrosion Inhibition Effect of Bisquaternary Ammonium Salt of Rosin Group to Mild Steel in Hydrochloric Acid[J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2011, 47(1): 44—48.
- [15] 卢浩, 郭英. 羟丙基壳聚糖与表面活性剂的缓蚀协同效应[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 69—74.
- LU Hao, GUO Ying. Synergistic Inhibition Effect of Hydroxypropyl Chitosan and Surfactant for Carbon Steel[J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 69—74.
- [16] 黄琳, 徐想娥, 汪万强. 钨酸钠及其复配缓蚀剂在模拟海水中对碳钢的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 25—29.
- HUANG Lin, XU Xiang-e, WANG Wan-qiang. Corrosion Inhibition Performances of Sodium Tungstate and Its Composite for Carbon Steel in Simulated Seawater[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 25—29.
- [17] YUCE A O, MERT B D, KARDAS G, et al. Electrochemical and Quantum Chemical Studies of 2-amino-4-methyl-thiazole as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution[J]. Corrosion Science, 2014, 83: 310—316.
- [18] 王海人, 周洋, 屈钧娥, 等. 植酸在 316L 不锈钢表面的自组装及缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 83—86.
- WANG Hai-ren, ZHOU Yang, QU Jun-e, et al. Research on Self-assembly Behavior and Corrosion Inhibition Performance of Phytic Acid on 316L Stainless Steel Surface[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 83—86.
- [19] 徐群杰, 齐航, 周小晶, 等. 新型绿色缓蚀剂植酸的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(2): 75—77.
- XU Qun-jie, QI Hang, ZHOU Xiao-jing, et al. Research Progress of Phytic Acid Green Water Treatment Corrosion Inhibitor[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(2): 75—77.
- [20] LI X H, XIE X. Two Phenylpyrimidine Derivatives as New Corrosion Inhibitors for Cold Rolled Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Corrosion Science, 2014, 87: 27—39.
- [21] LATEEF H M. Inhibition of Carbon Steel Corrosion in  $CO_2$ -saturated Brine using Some Newly Surfactants Based Palm Oil; Experimental and Theoretical Investigations[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 142: 502—512.
- [22] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Introduction to the Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.

(上接第 57 页)

- [21] XU Y, YAO Z, JIA F, et al. Preparation of PEO Ceramic Coating on Ti Alloy and Its High Temperature Oxidation Resistance[J]. Current Applied Physics, 2010, 10(2): 698—702.
- [22] YAO Zhong-ping, JIANG Yan-li, JIANG Zhao-hua, et al. Preparation and Structure of Ceramic Coatings Containing Zirconium Oxide on Ti Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Mater Process Tech, 2008, 205(1/2/3): 303—307.
- [23] 郝建民, 叶育德, 陈宏, 等. TiAl 合金微弧氧化陶瓷层高温特性的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(1): 24—26.
- HAO Jian-min, YE Yu-de, CHEN Hong, et al. Anti-oxidation Ability of Micro-arc Oxidation Coating on TiAl Alloy at Elevated Temperature[J]. Materials Protection, 2005, 38(1): 24—26.
- [24] 周慧, 刘正堂, 李争显, 等. 钛合金表面微弧氧化膜及抗氧化性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11): 1835—1838.
- ZHOU Hui, LIU Zheng-tang, LI Zheng-xian, et al. Microarc Oxidation Coating and High-temperature Oxidation Resistant Property on Ti Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(11): 1835—1838.