

γ -TiAl 表面双辉等离子 W-Mo 合金化对其氧化行为的影响

张李波, 魏东博, 张平则, 陈小虎, 丁丰

(南京航空航天大学, 南京 211106)

摘要: **目的** 研究 W-Mo 表面合金化对 γ -TiAl 合金抗高温氧化性能的影响。**方法** 采用双层辉光等离子合金化技术在 γ -TiAl 合金表面进行 W-Mo 合金化, 通过恒温氧化试验评价改性层的抗氧化性能, 并通过扫描电子显微镜与 X 射线衍射仪对氧化膜表面及截面形貌和相组成进行分析。**结果** 使用双层辉光等离子合金化技术可以在 γ -TiAl 表面制备出 W-Mo 改性层, 改性层厚度为 9 μm , 最外层为厚约 6 μm 的 W-Mo 沉积层, 而在沉积层与基体之间存在厚约 3 μm 的扩散层。W-Mo 改性层均匀、致密, 基体与改性层之间没有裂纹、孔洞等明显缺陷, 扩散层中的元素含量呈梯度分布。在 750 $^{\circ}\text{C}$ 恒温氧化 100 h 后, γ -TiAl 基体的氧化增重为 5.306 mg/cm^2 , W-Mo 改性层的氧化增重为 2.578 mg/cm^2 , 仅为 γ -TiAl 基体的 48.6%。在氧化 10、20、50 h 后, 改性层表面无明显变化, 氧化膜层均匀、致密、无缺陷, 几乎没有出现剥落现象; 氧化 100 h 后, 改性层中 Mo 与 W 的原子比由 3:1 降低到了 1:2。**结论** 通过双层辉光等离子合金化技术制备 W-Mo 改性层, 能够改善 γ -TiAl 合金在 750 $^{\circ}\text{C}$ 下的抗高温氧化性能。W-Mo 改性层在经过氧化后所形成的氧化膜连续、致密, 可以阻碍氧原子向基体内的扩散。但在氧化 100 h 后, Mo 元素的蒸发会破坏氧化膜的完整性, 使抗氧化性能有所降低。

关键词: γ -TiAl 合金; 表面合金化; W-Mo 改性层; 双层辉光等离子合金化技术; 恒温氧化; 氧化行为

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0017-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.003

Effect of W-Mo Alloying of Double Glow Plasma on γ -TiAl Surface on Oxidation Behavior

ZHANG Li-bo, WEI Dong-bo, ZHANG Ping-ze, CHEN Xiao-hu, DING Feng

(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of W-Mo surface alloying on the high temperature oxidation resistance of γ -TiAl alloy. W-Mo alloying on the surface of γ -TiAl alloy was prepared by double glow plasma surface alloying technology.

收稿日期: 2017-09-02; 修订日期: 2017-11-15

Received: 2017-09-02; Revised: 2017-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51371097); 江苏省基础 Research 计划 (自然科学基金)-青年基金项目 (BK20140819); 航空科学基金项目 (2016ZF52056); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (NS2015059)

Fund: Supported by National Science Foundation of China (51371097), Natural Science Foundation for Young Scientists of Jiangsu Province, China (BK20140819), the Fundamental Research Funds for the Central Universities and the Aeronautical Science Foundation of China (2016ZF52056), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (NS2015059).

作者简介: 张李波 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为等离子表面合金化。

Biography: ZHANG Li-bo (1994—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 魏东博 (1982—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属材料表面工程。

Corresponding author: WEI Dong-bo (1982—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: remanufacturing engineering.

The oxidation resistance of modified layers was evaluated by isothermal oxidation test. The surface, morphology of cross section and phase composition of oxidation film were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and an X-ray diffractometer (XRD). W-Mo modified layer could be prepared on the surface of γ -TiAl by double glow plasma surface alloying technology. The modified layer was 9 μm and the outer layer was 6 μm W-Mo deposition layer. 3 μm diffusion layer was between the deposition layer and the substrate. The W-Mo modified layer was even and dense and the substrate and the modified later had no obvious defects like crack, hole, etc. The content of elements in diffusion layer was distributed in gradient. After isothermal oxidation of 100 h at 750 $^{\circ}\text{C}$, the oxidation mass gain of γ -TiAl reached 5.306 mg/cm^2 and that of modified layer increased to 2.578 mg/cm^2 . The mass gain of W-Mo modified layer was only 48.6% of that of γ -TiAl substrate. The modified layer was uniform, dense and free from defects and peeling after oxidation for 10 h, 20 h and 50 h. After oxidation for 100h, the atomic percentage of Mo and W in modified layer decreased to 1:2 from 3:1. The W-Mo modified layer prepared by double glow plasma surface alloying technology can improve the high-temperature oxidation resistance of γ -TiAl alloy at 750 $^{\circ}\text{C}$. The oxide film of W-Mo modified layer is continuous and tight after oxidation and can prevent the diffusion of oxygen. But after oxidation of 100 h, the evaporation of Mo will destroy the integrity of the oxide film and decrease the oxidation resistance.

KEY WORDS: γ -TiAl alloys; surface alloying; W-Mo modified layer; double glow plasma surface alloying technology; isothermal oxidation; oxidation behavior

近年来, γ -TiAl合金已广泛应用于航空航天工业。作为最有潜力的合金, γ -TiAl合金具有密度低、比强度和比模量较高的优点。然而, γ -TiAl合金在700 $^{\circ}\text{C}$ 以上抗氧化性不足,这限制了其在高温航空航天业的适用性^[1-5]。

在温度高于700 $^{\circ}\text{C}$ 时, γ -TiAl合金表面主要形成松散的 TiO_2 和 Al_2O_3 混合氧化膜而非致密的保护性 Al_2O_3 膜,从而导致耐高温氧化性能不足。原因是:钛氧化物和铝氧化物具有相似的热力学稳定性,在高温下,二氧化钛的相变导致体积膨胀,使氧化膜变得疏松,因此在 γ -TiAl合金表面形成的是无保护性的 TiO_2 和 Al_2O_3 氧化物薄膜,当达到其临界应力水平时,氧化膜容易发生脱落^[6-9]。

为了有效地提高 γ -TiAl基体的抗高温氧化性能,越来越多的学者利用等离子体表面改性技术制备具有优良抗氧化性能的涂层^[10]。双层辉光等离子表面合金化技术是在离子渗氮技术的基础上发展起来的一种金属表面改性技术。在双辉技术中, W和Mo元素常用作溅射靶材元素。Shida和Anada认为Nb、W元素的加入能显著提高TiAl基合金高温抗氧化性能,当Ti-50Al合金中添加0.2wt%钨元素后,其在900 $^{\circ}\text{C}$ 氧化100 h的氧化增重只有基体的1/4^[11]。刘晓平等研究了等离子喷涂Mo涂层对TiAl合金高温抗氧化性能的影响,结果表明,涂层由 Ti_2MoAl 和TiAl相组成,具有杰出的抗氧化性能^[12]。此外, W-Mo合金具有比 γ -TiAl合金更高的熔点和热稳定性,当其作为双辉技术中的靶材元素时,可以显著改善基体的高温抗氧化性能^[13-16]。

本文主要研究双辉等离子表面合金化技术制备的钨钼涂层在750 $^{\circ}\text{C}$ 下的氧化行为,并与 γ -TiAl基体

进行对比。

1 试验

1.1 试样制备

以 γ -TiAl合金为基体材料,具体化学成分见表1。试样尺寸为15 mm \times 15 mm \times 4 mm。W-Mo合金靶(ϕ 100 mm \times 4 mm)采用粉末冶金工艺制备,作为源极提供W-Mo元素,其化学成分为W20-Mo80(wt%)。试验前,对基体试样进行SiC砂纸打磨和抛光,至表面粗糙度 R_a 小于0.1 μm ,然后用乙醇超声洗涤并干燥。

表 1 γ -TiAl 合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of γ -TiAl alloys							wt%
Ti	Al	V	Nb	Cr	N	C	O
Bal.	46.5	≤ 1.5	≤ 1	≤ 0.2	≤ 0.05	≤ 0.1	≤ 0.01

双辉装置的原理如图1所示。在真空室中有三个电极,分别为阳极壳体及源极(W-Mo合金靶材)与工件极(γ -TiAl试样)两个阴极。源极与阳极以及工件极与阳极之间分别设置直流电源。将真空室抽到真空后,向真空室内通入适量氩气,接通电源并施加一定的电压后,源极与工件极会分别产生辉光放电,即“双层辉光放电现象”。电离出的氩离子在电场作用下,一方面高速轰击靶材,使合金元素溅射出来;另一方面,氩离子轰击工件可以使工件表面活化产生晶体缺陷并加热升温,工件表面的活化以及高温状态有利于靶材元素向基体内部扩散,形成表面改性层。通过调节电压、气压和保温时间等工艺参数,可以控制合金层的厚度及成分。试验的具体参数如表2所示^[17-18]。

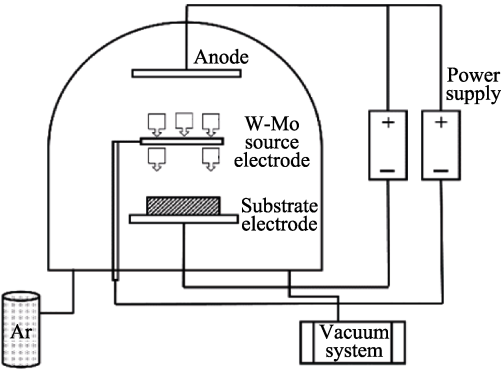


图 1 双层辉光等离子表面冶金技术原理
Fig.1 Principle of double-glow plasma surface metallurgy technology

表 2 双层辉光等离子合金化工艺参数
Tab.2 Process parameters of double-glow plasma surface alloying treatment

Items	Glow discharge sputtering
Processing temperature/℃	900~1050
Processing time/h	3.5
Work-piece pressure/Pa	35
Distance between the source and substrate/mm	20
Voltage of the source/V	950~1000
Voltage of the substrate/V	450~500

双辉技术不仅能提高金属或合金的抗氧化性能，而且能实现多组分的渗透改性。双辉技术制备的涂层与基体结合良好^[19-23]。通过双辉技术可以在基体表面形成表面改性层，改性层能够对基体提供足够的保护以防止氧化，因为氧化通常源自于表面^[24]。

1.2 涂层结构表征

通过扫描电子显微镜（SEM）与X射线能谱仪（EDS）检测W-Mo改性层氧化前后的形貌及成分组成；利用X射线衍射（XRD）测定W-Mo改性层氧化前后的物相组成，管压为50 kV，管电流为40 mA，扫描范围为10°~90°，使用Cu-K α 作为射线源，采用阶梯扫描模式，步长0.02°，每步8 s。

1.3 恒温氧化试验

对 γ -TiAl基体与W-Mo改性层试样分别进行恒温氧化试验。试验在SRJX-8-13箱式电阻炉中进行，温度设置为750 ℃，时间100 h。试验开始之前，先将坩埚烧灼至恒重，再将试样置于坩埚内。恒温氧化试验过程中，每隔10 h用0.1 mg精度的电子天平测定试样的增重，根据增重数据得到恒温氧化动力学曲线。

2 结果及分析

2.1 改性层组织形貌与成分分析

图2为改性层的表面形貌和化学成分组成。从图

2a可以看出，改性层表面呈致密但粗糙的结构，表现出优良的胞状结构。图2b为EDS分析的结果，表面W-Mo改性层中W的质量分数为41.07%，而Mo的质量分数为58.93%。这与靶材中的W-Mo成分比例存在明显的偏差，主要是由于W和Mo的溅射能不同，所以溅射速率也不同。此外，W和Mo在 γ -TiAl中的扩散系数有所不同，也会影响改性层中的成分比例。

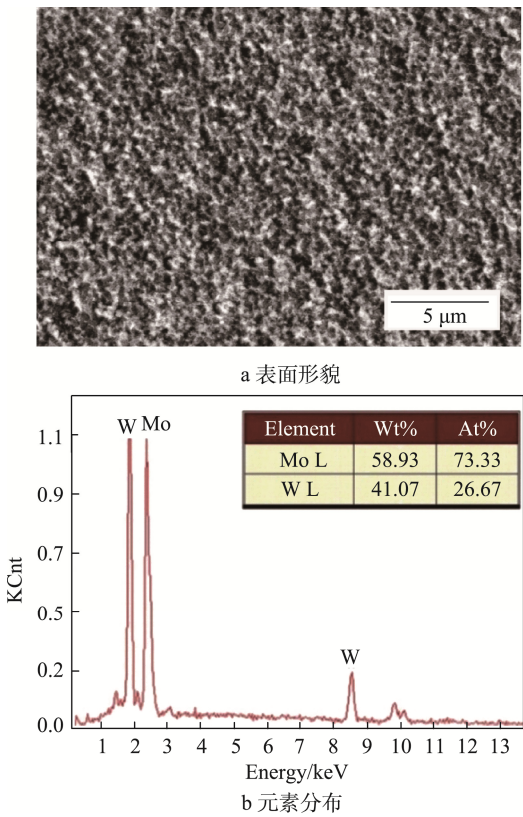


图 2 W-Mo 改性层表面 SEM 形貌及 EDS 分析
Fig.2 Surface SEM morphology and EDS analysis of W-Mo modified layer

W-Mo改性层的表面均匀地分布着不规则的棱锥形状的颗粒。当W和Mo元素被溅射并沉积在合金表面时，原子择优聚集生长，同时改性层表面不断受到等离子轰击，部分附着力较差的区域发生剥落，结合良好的其他区域则不断沉积生长，导致表面形成不规则的颗粒形貌。

由改性层截面形貌（图3a）与线扫描元素分布图（图3b）可以看出，W-Mo改性层连续紧凑，与基体结合处无明显的裂纹和空洞。改性层厚度为9 μm，最外层为厚约6 μm的W-Mo沉积层，而在沉积层与基体之间存在厚约3 μm的扩散层。扩散层中W-Mo元素的含量随着距表面距离的增加而降低，呈梯度分布。W-Mo沉积层与 γ -TiAl基体之间扩散层的存在，表明改性层与基体之间呈冶金结合，不会发生剥落，可以起到良好的支撑过渡作用。

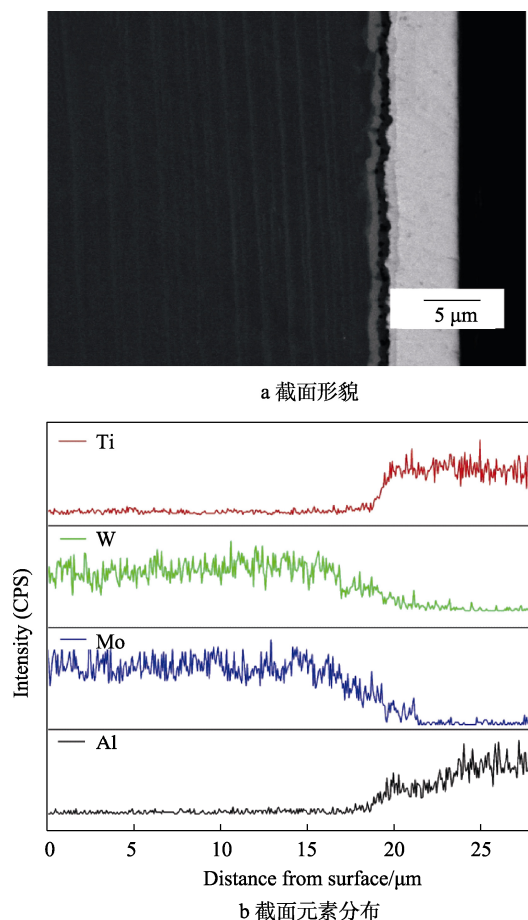


图3 W-Mo改性层截面SEM形貌及线扫描分析
Fig.3 Cross-section SEM morphology and line scanning analysis of W-Mo modified layer

图4为W-Mo改性层的X射线衍射图谱。从图中可以发现，W-Mo改性层的衍射峰与纯W及纯Mo的衍射峰极为接近，这是由于W与Mo元素与Ti元素具有相近的晶格结构、原子半径和电负性，能够相互无限固溶。(110)方向的衍射峰强度最高，表明改性层主要沿(110)面密排堆积，与面心立方晶体的最密排面一致。

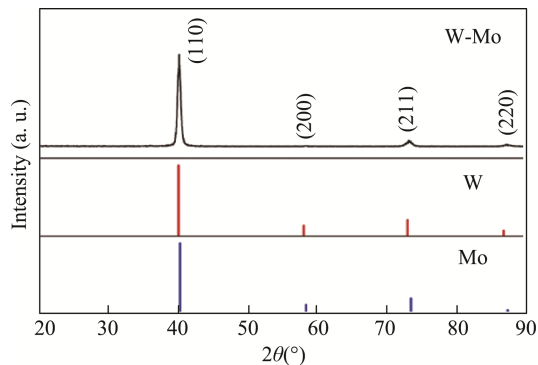


图4 W-Mo改性层XRD图谱
Fig.4 X-ray diffraction pattern of W-Mo modified layer

2.2 恒温氧化试验

图5为W-Mo改性层试样与γ-TiAl基体试样在

750℃静止空气中氧化100h的氧化动力学曲线。由图中可以看出，在氧化初期，W-Mo改性层试样的氧化增重明显增加但低于基体。当氧化时间超过20h时，W-Mo改性层试样的氧化增重率较基体明显减慢；当氧化时间超过50h时，氧化增重率相对稳定。改性层的氧化动力学曲线接近抛物线型。90h后仅略有增加，曲线接近水平。氧化100h后，γ-TiAl基体的氧化增重为5.306 mg/cm²，较改性层的2.578 mg/cm²高得多，W-Mo改性层试样的氧化增重仅为基体的48.6%。总的来说，在经过双辉技术处理之后，制备的W-Mo改性层在750℃下的氧化速率明显低于γ-TiAl，使得γ-TiAl基体的氧化性能有了显著的改善。

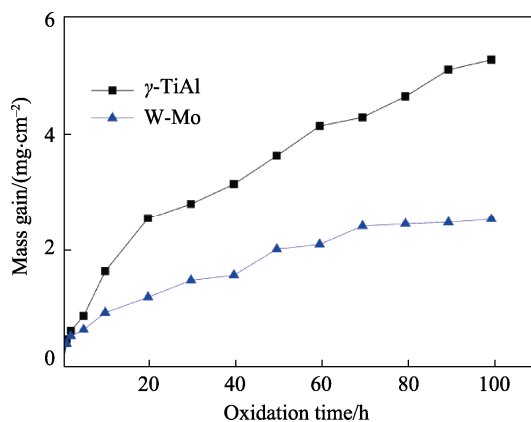


图5 W-Mo改性层与基体在750℃空气中恒温氧化100h的氧化动力学曲线
Fig.5 Oxidation power curves of W-Mo modified layer and substrate after isothermal oxidation for 100h at 750℃

通过XRD测试技术分析γ-TiAl基体和W-Mo改性层试样在750℃高温氧化100h后的氧化膜相组成，结果如图6所示。从图6a可以看出，γ-TiAl试样表面的氧化产物主要为Al₂O₃和TiO₂。由于氧化过程中TiO₂的形成速度高于Al₂O₃的形成速度，而TiO₂的结构疏松，不能形成致密的氧化膜，所以γ-TiAl的抗高温氧化性能较差。从图6b可以看出，W-Mo改性层的表面氧化膜主要由MoO₂、MoO₃、WO₃、TiO₂和Al₂O₃组成，其中TiO₂和Al₂O₃的衍射峰强度很低，远远低于基体。同时，MoO₂的存在说明氧化膜内部未完全被氧化。W-Mo改性层可以有效抑制氧的扩散，明显提高了γ-TiAl基体的抗高温氧化性能。

图7为W-Mo改性层试样在750℃下分别氧化10、20、50h后的表面形貌。从图中可以看出，在氧化10、20、50h后，改性层表面无明显变化，氧化膜层均匀、致密、无缺陷，几乎没有出现剥落现象。在经过10h氧化后，氧化膜的形态主要为颗粒状。随着氧化时间的延长，改性层表面发生团聚现象，氧化膜由絮状颗粒组成，但仍然保持完整，能够保护基体防止氧化。

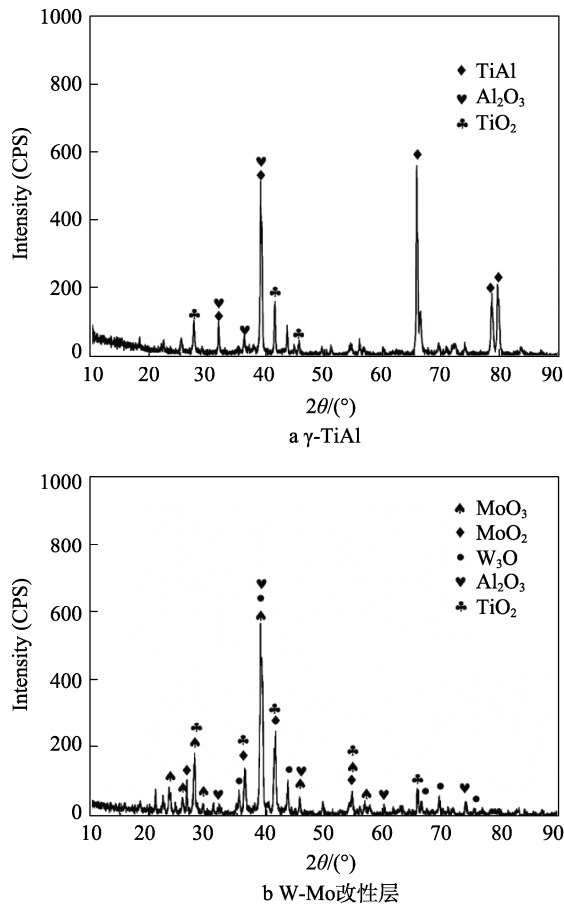


图 6 γ -TiAl 基体与 W-Mo 改性层在 750 °C 氧化 100 h 后的 XRD 图谱

Fig.6 X-ray diffraction pattern of γ -TiAl (a) and W-Mo modified layer (b) after oxidation for 100h at 750 °C

图8a、b为 γ -TiAl基体试样在750 °C氧化100 h后的表面形貌,可以看出,基体表面的氧化膜结构主要表现为柱状晶。根据图6中的X射线衍射结果可知, γ -TiAl基体的氧化产物主要为金红石型 TiO_2 和刚玉。由于柱状二氧化钛结构疏松,混合氧化膜附着力差,容易产生剥离, γ -TiAl合金表现出较差的抗高温氧化性能。

图8c、d为W-Mo改性层试样在750 °C氧化100 h后的表面形貌,可以看出,氧化膜表面均匀地分布着许多细小的颗粒,氧化膜与基体结合紧密,无剥落。改性层颗粒堆积致密,尺寸较小,存在向外生长的短棒状晶粒,内部组织连续。然而, MoO_3 在高温下会发生蒸发现象。如图8d中所示,在经过100 h的氧化后,氧化膜表面出现许多的凹坑,破坏了氧化膜的完整性。结合图9可以看出,Mo元素的含量明显减少。在经过100 h氧化后,改性层中Mo元素与W元素的原子比由3:1降低到了1:2。这是由Mo的氧化物在750 °C发生蒸发现象引起的^[25]。

图10为 γ -TiAl基体试样与W-Mo改性层试样在750 °C氧化100 h后的横截面显微结构。 γ -TiAl基体在氧化后,表面为 TiO_2 和 Al_2O_3 所组成的混合膜,基体与氧化膜之间存在明显的分界,结合性较差,氧化膜容易脱落。而W-Mo改性层的氧化物薄膜连续、致密,无裂纹和孔洞存在,氧化膜与 γ -TiAl基体紧密相连,没有剥落发生。氧化膜兼具Mo氧化物的韧性与W氧化物的脆性,在高温下表现出良好的抗氧化性。

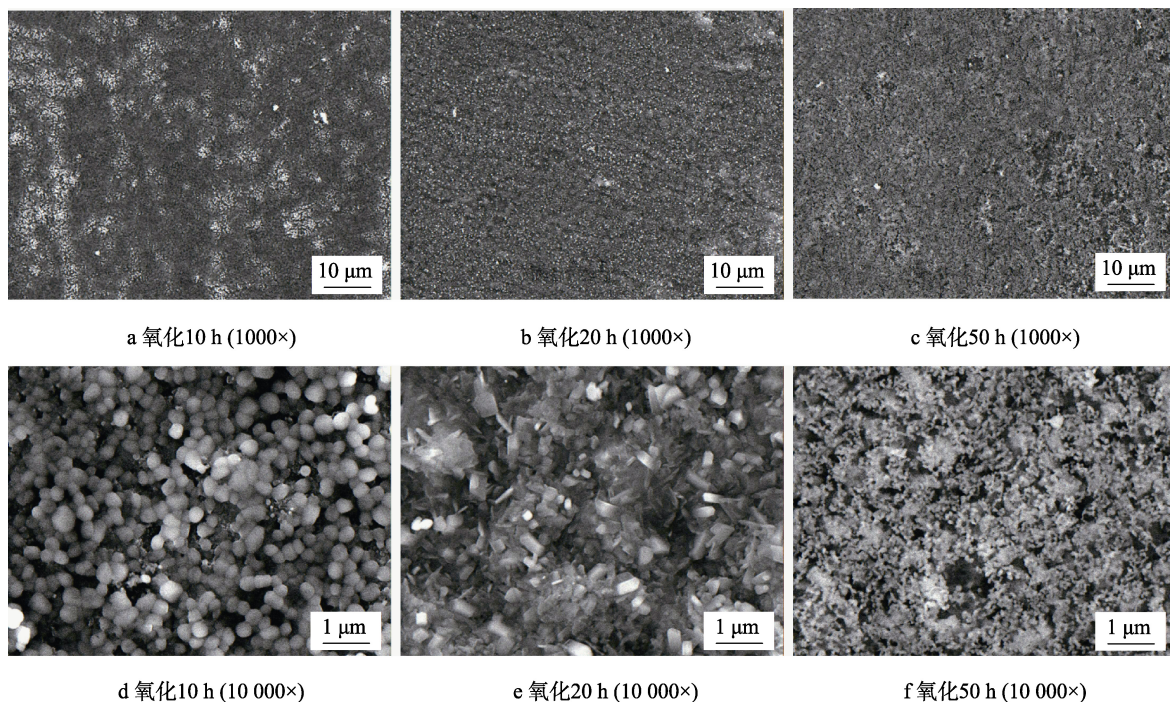


图 7 W-Mo 改性层试样在 750 °C 氧化后的 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphology of W-Mo modified layer sample after oxidation at 750 °C

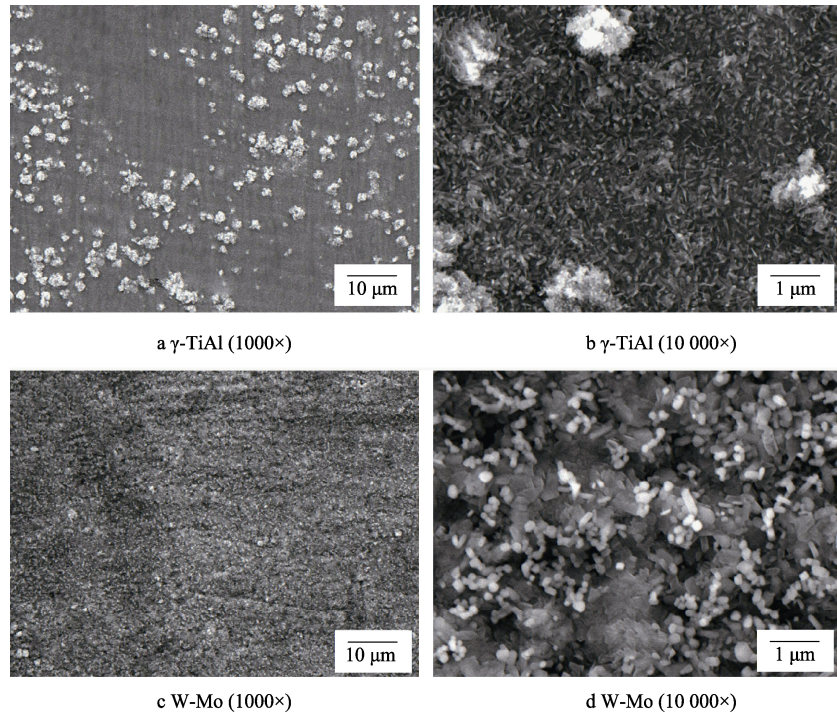
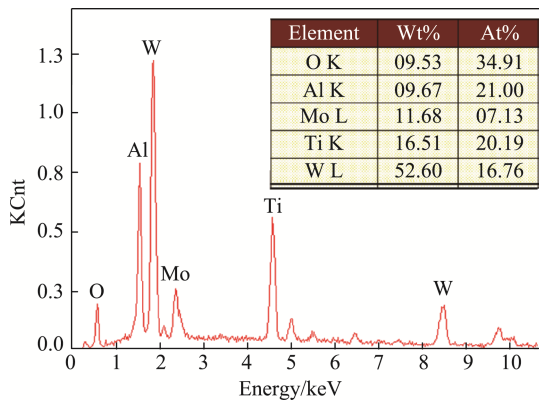
图 8 γ -TiAl 基体与 W-Mo 改性层试样在 750 °C 氧化 100 h 后的 SEM 形貌Fig.8 SEM morphology of γ -TiAl substrate and W-Mo modified layer samples after oxidation for 100h at 750 °C

图 9 改性层氧化膜 EDS 分析

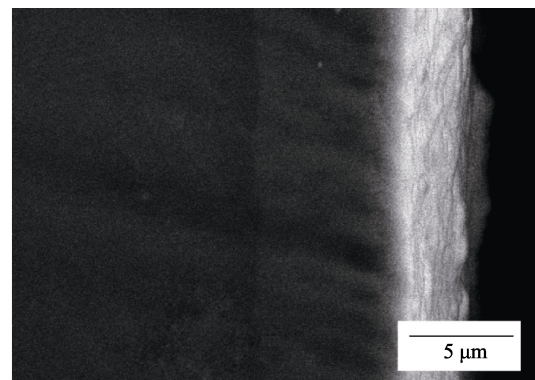
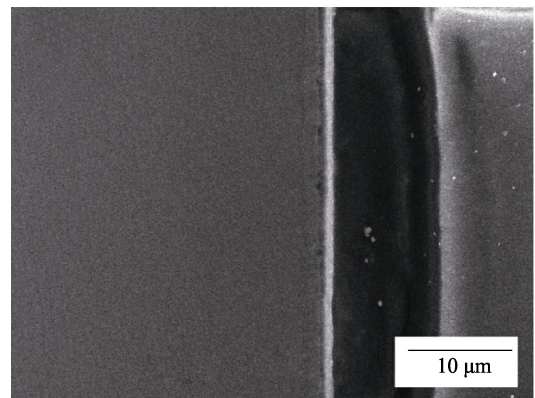
Fig.9 EDS analysis of the oxide film of modified layer

3 结论

1) 使用双层辉光等离子合金化技术可以在 γ -TiAl 表面制备出 W-Mo 改性层, 改性层包括沉积层、扩散层与热影响区三部分, 与基体之间呈冶金结合。

2) W-Mo 改性层均匀、致密, 基体与改性层之间没有裂纹、孔洞等明显缺陷, 扩散层中元素含量呈梯度分布。

3) 750 °C 恒温氧化试验结果表明: W-Mo 改性层的存在能够改善 γ -TiAl 合金在 750 °C 下的抗高温氧化性能。W-Mo 改性层在经过氧化后, 所形成的氧化膜连续、致密, 与基体结合紧密, 可以阻碍氧原子向基体内的扩散。

a γ -TiAl 氧化膜

b W-Mo 改性层氧化膜

图 10 γ -TiAl 基体与 W-Mo 改性层试样的氧化膜 SEM 截面形貌Fig.10 Cross-section SEM morphology of oxide film of γ -TiAl substrate and W-Mo modified layer samples

4) 在 750 °C 高温氧化 100 h 后, 改性层中的 Mo 元素会发生蒸发现象, 从而破坏氧化膜的完整性。

参考文献:

- [1] YOSHIHARA M, KIM Y W. Oxidation Behavior of Gamma Alloys Designed for High Temperature Applications[J]. *Intermetallics*, 2005, 13: 952-958.
- [2] EBACH-STAHl A, FRÖHLICH M. Oxidation Study of Pt-Al Based Coatings on γ -TiAl at 950 °C[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 287: 20-24.
- [3] LORIA E A. Gamma Titanium Aluminides as Prospective Structural Materials[J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 1339-1345.
- [4] THONGTEM S, THONGTEM T, MCNALLAN M J, et al. High-temperature Nitridation of the Intermetallic Compound TiAl at 1000-1200 K[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1999, 28: 61-64.
- [5] 魏东博, 张平则, 姚正军, 等. TC4 合金双辉等离子渗 Cr 高温氧化行为[J]. *材料热处理学报*, 2011, 32(10): 146-150.
WEI Dong-bo, ZHANG Ping-ze, YAO Zheng-jun, et al. Effect of Double Glow Plasma Surface Chromizing on High-temperature Oxidation Resistance of TC4 Titanium Alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2011, 32(10): 146-150.
- [6] SOPUNNA Kittichai, THONGTEM Titipun, MCNALLAN Michael, et al. Surface Modification of the γ -TiAl Alloys by the Nitridation[J]. *Surface Science*, 2004, 566: 810-815.
- [7] KIM Y W. Intermetallic Alloys Based on Gamma Titanium Aluminide[J]. *Journal of Metals*, 1989, 41: 24-30.
- [8] KURANISHI T, HABAZAKI H, KONNO H. Oxidation-resistant Multilayer Coatings Using an Anodic Alumina Layer as a Diffusion Barrier on γ -TiAl Substrates[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200: 2438-2444.
- [9] RAKOWSKI J M, PETTIT F S, MEIER G H, et al. The Effect of Surface Preparation on the Oxidation Behavior of Gamma TiAl-base Intermetallic Alloys[J]. *Scripta Materialia*, 1996, 35: 1417-1422.
- [10] WEI D B, ZHANG P Z, YAO Z J, et al. Cyclic Oxidation Behavior of Plasma Surface Chromising Coating on Titanium Alloy Ti-6Al-4V[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 800-806.
- [11] SHIDA Y, ANADA H. Role of W, Mo, Nb and Si on Oxidation of TiAl in Air at High Temperatures[J]. *Materials Transactions, JIM*, 1994, 35(9): 623-631.
- [12] LIU X P, YOU K, WANG Z X, et al. Effect of Mo-alloyed Layer on Oxidation Behavior of TiAl-based Alloy[J]. *Vacuum*, 2013, 89: 209-214.
- [13] HUANG J, ZHANG P Z, WU H Y, et al. Investigation of W-Mo Alloyed Layer Synthesized by Double Glow Plasma Surface Metallurgy[J]. *Surface Engineering*, 2011, 27: 113-117.
- [14] ZHANG Y, LUO X, HE F. Preparation of W-Mo Cope-netrated Layer on Ti6Al4V Titanium Alloy Surface by Double Glow Discharge Technique and Its Corro-sive-wear Properties[J]. *Rare Metal Materials and Engi-neering*, 2013, 42: 205-210.
- [15] KLEIN Thomas, SCHACHERMAYER Michael, HOLEC David, et al. Impact of Mo on the ω_0 Phase in β - solidify-ing TiAl Alloys: An Experimental and Computational Approach[J]. *Intermetallics*, 2017, 85: 26-33.
- [16] SONG J, ZHANG P Z, WEI D B, et al. Isothermal Oxida-tion Behavior and Microstructure of Plasma Surface Ta Coating on γ -TiAl[J]. *Materials Characterization*, 2014, 98: 54-59.
- [17] QIU Zhongkai, ZHANG Pingze, WEI Dongbo, et al. A Study on Tribological Behavior of Double-glow Plasma Surface Alloying W-Mo Coating on Gear Steel[J]. *Sur-face and Coatings Technology*, 2015, 278: 92-98.
- [18] XU Z, LIU X, ZHANG P, et al. Double Glow Plasma Surface Alloying and Plasma Nitriding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(9-11): 4822-4825.
- [19] XU J, GAO Y, XIANG J, et al. Cr-Mo Diffusion Layer Made by Double Glow Plasma Surface Metallurgy[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2007, 14: 156-160.
- [20] LI X, TANG B, YE J. Fabrication of Zr and Zr-N Surface Alloying Layers and Hardness Improvement of Ti-6Al-4V Alloy by Plasma Surface Alloying Techni-que[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 1981-1984.
- [21] ZHANG P, XU Z, ZHANG G, et al. Surface Plasma Chromized Burn-resistant Titanium Alloy[J]. *Surface and Coating Technology*, 2007, 201: 4884-4887.
- [22] WEI Dong-bo, ZHANG Ping-ze, YAO Zheng-jun, et al. Preparation and High-temperature Oxidation Behavior of Plasma Cr-Ni Alloying on Ti6Al4V Alloy Based on Double Glow Plasma Surface Metallurgy Technology[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 388: 571-578.
- [23] WEI Dong-bo, ZHANG Ping-ze, YAO Zheng-jun, et al. Double Glow Plasma Chromizing of Ti6Al4V Alloys: Impact of Working Time, Substrate-target Distance, Ar-gon Pressure and Surface Temperature of Substrate[J]. *Vacuum*, 2015, 121: 81-87.
- [24] CABRERA N, MOTT N F. Theory of the Oxidation of Metals[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1949, 12: 163.
- [25] ZAITSEV A A, KOROTHOV N A, LAZAREV E M. Oxidation of Molybdenum and Molybdenum-Tungsten Alloys[J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1976, 18: 873-876.