

磷酸表面处理复合 SiO_2 涂层对 Ti-6Al-4V 合金抗氧化性能的影响

Effect of SiO_2 Coating Combined with Chemical Treatment by Phosphoric Acid on Oxidation Resistance of Ti-6Al-4V Alloy

任保轶¹, 刘子孺², 高艳慧¹, 张学军¹

(1 沈阳化工大学 应用化学学院, 沈阳 110142;

2 通用哈电风能(沈阳)有限公司, 沈阳 110168)

REN Bao-yi¹, LIU Zi-ru², GAO Yan-hui¹, ZHANG Xue-jun¹

(1 College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2 GE-HE Wind Energy (Shenyang) Co., Ltd., Shenyang 110168, China)

摘要: 研究磷酸表面处理和复合 SiO_2 涂层对 Ti-6Al-4V 合金 600℃ 下空气中抗氧化性能的影响。结果表明: 600℃ 氧化 24h 后, 磷酸表面处理使 Ti-6Al-4V 合金平均氧化速率下降了近 75%, 复合非晶 SiO_2 涂层样品 600℃ 等温氧化 100h 后, 平均氧化速率比空白样品降低一个数量级, 抗氧化性能与单独的磷酸处理比较进一步提高。磷酸表面处理和复合 SiO_2 涂层样品的氧化膜致密性增强且与基体的黏附性良好, 二者氧化膜中 TiO_2 的体积分数均低于空白样品。磷酸表面处理形成的 TiP_2O_7 层与 SiO_2 涂层共同抑制了 O 的内扩散和 Ti 的外扩散。

关键词: 磷酸处理; SiO_2 涂层; 等温氧化; Ti-6Al-4V 合金

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.05.013

中图分类号: U177.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)05-0062-05

Abstract: The effects of phosphoric acid chemical treatment and composite SiO_2 coating on oxidation resistance of Ti-6Al-4V alloy were investigated. Results show that, the average oxidation rate of the Ti-6Al-4V alloy treated by phosphoric acid decreases nearly by 75% in comparison with the blank samples at 600℃ after 24h oxidation in air. The oxidation rate of composite SiO_2 coating sample reduces one order of magnitude in comparison with the blank sample oxidation for 100h at the same condition. The composite SiO_2 coating has better anti-oxidation ability than phosphoric acid treatment. The compactness of the oxide scale of the composite SiO_2 coating and the phosphoric acid treatment samples increases, and a good adhesion with the substrate is shown, the volume fractions of TiO_2 in oxidation films reduce both phosphoric acid chemical treatment and composite SiO_2 coating samples. The in-diffusion of O and out-diffusion of Ti are restrained because of the formation of TiP_2O_7 phase and deposit SiO_2 coating.

Key words: phosphoric acid chemical treatment; SiO_2 coating; isothermal oxidation; Ti-6Al-4V alloy

钛合金以其低密度、高比强度和硬度、较好的抗氧化性能和高温下优良的抗蠕变能力等优点成为航空航天、能源和化学工业首选的结构材料。但其较差的抗高温氧化能力限制了它在航空发动机叶片等高温部件的应用。20 世纪 50 年代, 美国首先开发了能够在 350℃ 环境下使用的 $\alpha+\beta$ 相 Ti-6Al-4V 合金, 目前其用量已占到商业钛合金总量的 50% 以上。 β 相稳定元

素 V 的添加使合金具有较好的室温塑性, 但对 Ti-6Al-4V 合金的热稳定性和抗高温氧化能力是有害的^[1,2]。表面预处理和施加防护涂层能够抑制钛合金的高温氧脆现象, 这些防护手段有希望进一步提高 Ti-6Al-4V 合金的使用温度。Ti-6Al-4V 合金表面预沉积 Au 和 Pt 后在 600℃ 下氧化实验表明: 氧化膜的形成加速, Ti 的外扩散被抑制, 并限制了扩散区的脆

化^[3]。Ti-6Al-4V 合金表面经 He 离子注入^[4], 550℃ 下空气静态氧化后, 氧化膜由锐钛矿和金红石的混合物组成。双辉等离子渗 Nb^[5] 处理的 Ti-6Al-4V 合金表面形成与 Ti-45Nb 相近的合金层, 在 600, 700℃ 下的抗氧化能力得到一定程度的提高。另外, 搪瓷涂层^[2]、NiCrAlY 涂层^[6]、TiAlN 涂层^[7]、Ni 基梯度涂层^[8]等防护涂层在实验过程中同样提高了 Ti-6Al-4V 合金的抗氧化性能。但以上表面处理和涂层制备方法多需要贵金属材料、高的处理温度和真空度以及昂贵的设备。

溶胶-凝胶技术通过湿化学方法可在金属和合金表面低温制备 SiO₂, Al₂O₃ 和 CeO₂ 等防护性氧化物薄膜^[9-11], 溶胶-凝胶涂层制备过程具有环境友好、涂层均匀、纳米尺度控制涂层结构以及可大面积、异型成膜等优点^[12]。但是, 简便易行的浸涂或旋涂成膜方式和低的热处理温度也造成涂层较薄、与基材黏附力弱等问题, 使涂层的防护能力下降。

磷酸浸涂处理的 γ-TiAl 合金在高温氧化过程中可快速形成稳定的 TiP₂O₇ 层, 合金的氧化速率明显下降; 且 TiP₂O₇ 层在合金表面原位生成, 与基材的黏附性较好^[13]。因此, 将 Ti-6Al-4V 合金表面进行磷酸处理后复合溶胶-凝胶涂层是一种低成本、易行的提高合金抗氧化性能的方法。

本工作对 Ti-6Al-4V 合金进行表面磷酸预处理后复合溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 涂层, 通过等温氧化实验分别考察磷酸处理及其复合硅涂层对合金抗氧化性能的影响, 为 Ti-6Al-4V 合金的高温应用提供依据。

1 实验

表面磷酸处理: 市售 Ti-6Al-4V 合金以电火花线切割成尺寸为 15.0mm×10.0mm×2.0mm 的试片, 试片用 800~1200 目 SiC 砂纸水磨后, 分别于丙酮和无水乙醇中超声波清洗 15min, 去离子水冲洗后吹干备用。将试片在丙酮稀释至浓度 30% (质量分数, 下同) 的磷酸中浸渍 1min, 用提拉机匀速提出, 静置 24h。采用丙酮稀释磷酸的目的在于利用其易挥发的特点使基材表面得到均一的化学处理。浸渍过的样品放入管式炉内, 在氩气保护下以 10℃/min 的速率升温至 800℃ 保温 5min, 随炉冷却。

改性 SiO₂ 溶胶和复合涂层的制备: 制备 SiO₂ 涂层的原料是平均粒度在 9nm 左右的商品硅溶胶。溶胶经稀释, 加入聚乙烯醇(PVA)调节黏度, 以确保涂覆的厚度并避免涂层在干燥过程中出现开裂。改性硅溶胶的最终组成为 H₂O-10% SiO₂-2% PVA。

将经磷酸表面处理的试片浸入 SiO₂ 溶胶后, 以 1cm/min 速率提出液面, 室温空气中干燥 20min, 然后在 75℃ 的真空干燥箱中干燥 40min。试片浸涂 5 次后, 在管式炉中氩气保护下进行热处理。以 5℃/min 的速率升温到 150℃, 保温 1h; 再以相同速率升温到 350℃, 保温 1h; 最终将温度升至 550℃ 保温 1h, 样品随炉冷却。上述步骤为 1 次成膜过程, 试片经过 3 次成膜处理后得到复合 SiO₂ 涂层样品。

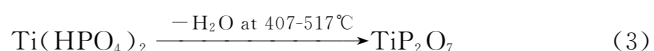
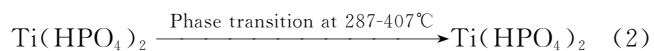
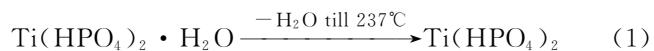
等温氧化实验: 空白样品和复合 SiO₂ 涂层样品分别置于 Al₂O₃ 坩埚中, 在 600℃ 箱式电阻炉中进行等温氧化实验, 每隔 2~10h 取出样品, 空冷 30min 后, 用精度为 10⁻⁵g 的电子天平称量各样品的质量变化。为确定磷酸处理对 Ti-6Al-4V 合金抗氧化性能的影响, 采用热重分析仪进行空白样品和磷酸处理样品 600℃ 空气中等温氧化实验。

氧化前后样品的表面形貌和元素组成通过 SEM/EDS 表征, 样品氧化膜的物相组成由 X 射线衍射仪分析(CuK_α 辐射)。

2 结果与讨论

2.1 复合涂层的表面形貌与物相组成

通过 SEM 观察磷酸处理的样品和涂层样品的表面形貌, 如图 1 所示。磷酸处理样品表面除砂纸纹外均匀平整, 无局部过度酸蚀造成的坑洞。由文献[14]可知其表面的物相组成主要为 TiP₂O₇, 磷酸浸渍后表面生成的磷酸盐经热处理转变为 TiP₂O₇ 的反应过程如下:



涂层样品的外表面呈现均匀、多层交联的网状结构, “网孔”中可以观察到下面的涂层。由于涂层的制备过程为 5 次涂覆后 1 次热处理烧结, 重复 3 个过程制得。所以, 前期的“网孔”会被后面涂覆的溶胶填充, 在下次烧结后涂层被致密化。SiO₂ 凝胶在涂层热处理温度下烧结后, XRD 分析其物相组成, 无 SiO₂ 晶体衍射峰, 说明涂层由非晶态 SiO₂ 组成。

图 2 为磷酸浸涂样品热处理后的 XRD 谱图。浸涂时所用磷酸为经丙酮稀释至浓度为 30% 的磷酸溶液。氩气保护的目的是避免合金与氧发生氧化反应, 磷酸浸涂后, 合金表面发生磷酸盐化反应, 在热处理过程中转化为焦磷酸钛相。实验的热处理温度参考文献[13]的温度和升温速率。研究^[13]表明: TiAl 基合金

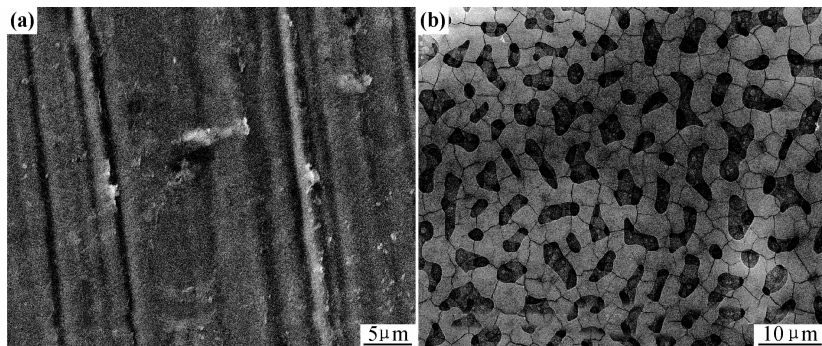


图 1 磷酸处理(a)及复合 SiO₂ 涂层(b)后样品的表面 SEM 形貌

Fig. 1 The surface SEM morphologies of phosphated sample (a) and phosphated one with SiO₂ coating (b)

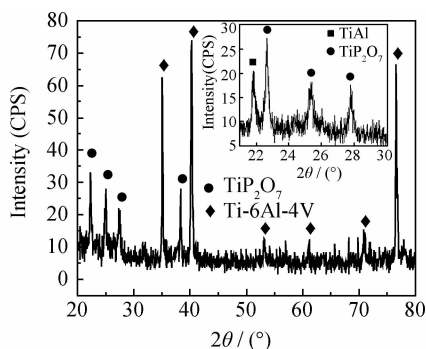


图 2 磷酸浸涂样品在氩气保护下以 10℃/min 升温至 800℃ 保温 5min 后的 XRD 谱图(插图为文献[13]中 TiAl 经磷酸浸涂后在相同热处理条件下的 XRD 谱图)

Fig. 2 XRD pattern of dipped Ti-6Al-4V after heating to 800℃ at 10℃/min for 5min under an argon gas atmosphere (XRD pattern under the same conditions in reference [13])

在磷酸浸涂后,加热至 400℃ 表面即有 TiP₂O₇ 相生成,随温度升高,直至 800℃ 时 TiP₂O₇ 相衍射峰强度达到最大。

2.2 等温氧化动力学曲线

为明确磷酸处理及其复合硅涂层对 Ti-6Al-4V 合金等温氧化行为的影响,分别将空白样品与磷酸处理样品、磷酸处理复合硅涂层样品对照进行等温氧化实验。图 3 为空白样品和磷酸处理样品在 600℃ 下静态空气中的等温氧化动力学曲线。氧化过程中,空白样品的单位面积氧化增重呈快速的的增长,而磷酸处理样品的氧化动力学曲线在 0~16h 内氧化增重极小,16h 后氧化增重与前期比较有升高的趋势,但在 24h 的氧化过程中其单位面积增重明显低于空白样品。空白样品平均氧化速率为 $0.32\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,而磷酸处理样品为 $0.077\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。磷酸处理样品平均氧化速率比空白样品下降了近 75%,合金的抗氧化性能明显提高。

图 4 为空白样品和磷酸处理后复合 SiO₂ 涂层样品在 600℃ 下静态空气中的等温氧化动力学曲线。空

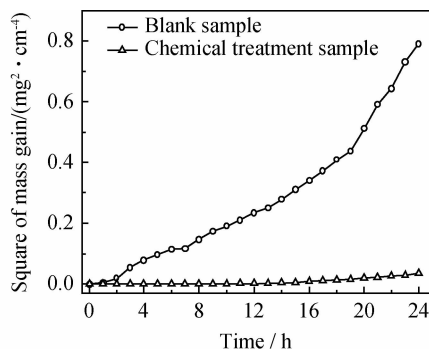


图 3 磷酸处理样品和空白样品 600℃ 的等温氧化动力学曲线

Fig. 3 Isothermal oxidation kinetics curves of blank sample and chemical treatment sample by phosphoric acid at 600℃ in air

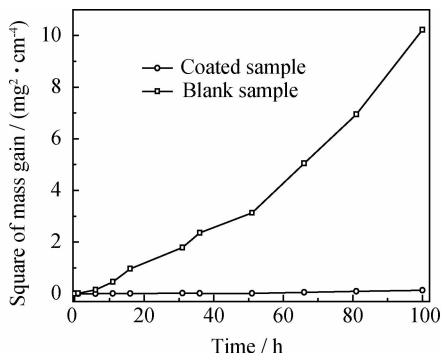


图 4 空白样品和复合 SiO₂ 涂层样品 600℃ 的等温氧化动力学曲线

Fig. 4 Isothermal oxidation kinetics curves of blank and coated samples at 600℃ in air

白样品的氧化动力学曲线与图 3 相似,在氧化初期(8~20h)氧化动力学曲线近似抛物线规律,随氧化时间延长逐渐呈线性,这与 Du 等^[15]的研究结果相似。由图 4 数据拟合得到空白样品的平均氧化速率为 $0.30\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,与图 3 使用热重分析仪进行的等温氧化实验结果基本一致,而复合 SiO₂ 涂层样品的平

均氧化速率为 $0.030\text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 平均氧化速率与空白样品比较降低一个数量级, 抗氧化性能优于单独的磷酸处理。

用 Origin 8.0 软件曲线拟合功能分别对图 3 和图 4 的曲线进行拟合^[16], 方程形式为 $Y^2 = A + BX$, 其中 Y 为单位面积氧化增重, X 代表氧化时间, B 为抛物线速率常数, 拟合结果见表 1。

表 1 Ti-6Al-4V 合金 600℃ 等温氧化平均氧化速率和曲线拟合方程

Table 1 Fitted equations of isothermal oxidation kinetics curves and average rates of Ti-6Al-4V alloy at 600℃

Sample	Average oxidation rate/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	Fitted equation
Blank sample (fig. 2)	0.320	$Y^2 = -0.07485 + 0.0299X$
Blank sample (fig. 3)	0.300	$Y^2 = -0.6195 + 0.09495X$
Chemical treatment sample	0.077	$Y^2 = -0.0070 + 0.00126X$
Coated sample	0.030	$Y^2 = -0.01396 + 0.00117X$

2.3 氧化膜的物相组成

采用 XRD 对比分析了空白样品与磷酸处理、复合 SiO₂ 涂层样品氧化膜的物相组成。图 5 为空白样品与磷酸处理样品的氧化膜物相组成。由图 5 可见经磷酸处理的样品在 600℃ 经过 24h 的等温氧化后, 氧化膜中仍有 TiP₂O₇ 相存在, 同时 TiO₂ 衍射峰强度明显低于空白样品, 而 Al₂O₃ 衍射峰强度比空白样品增强。以上结果归结为经磷酸处理后热稳定良好的 TiP₂O₇ 相对氧化过程中 O 的内扩散和 Ti 的外扩散起到了抑制作用。研究证明在 800℃ 空气中经过 100h 的氧化实验, TiP₂O₇ 防护层仍能够对 γ-TiAl 基合金起到高温防护作用^[17], 说明 TiP₂O₇ 层起到了提高钛合金抗高温氧化性能的作用。由于 Ti-6Al-4V 合金中 Ti 的含量高于 γ-TiAl 基合金, 在相同浓度磷酸处理

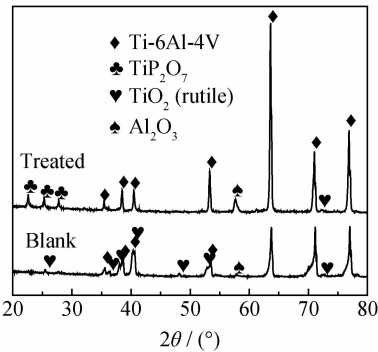


图 5 空白样品和磷酸处理样品的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of blank and chemical treatment samples oxidized in air at 600℃

下, Ti-6Al-4V 合金表面 TiP₂O₇ 含量应高于 γ-TiAl, 所以磷酸处理更有助于 Ti-6Al-4V 合金抗氧化能力的提高。Ti-6Al-4V 合金表面的 TiO₂/Al₂O₃ 混合物氧化膜不能对基材起到防护作用, 原因在于 Ti-6Al-4V 合金中 Al 元素含量远低于生成连续的 α-Al₂O₃ 膜所需的临界浓度 50%, 因此氧化膜中主要是不具保护性的金红石型 TiO₂。

图 6 为空白样品和复合 SiO₂ 涂层样品的氧化膜物相组成。两个样品的氧化膜主要由金红石型 TiO₂ 组成, 并含有少量的 α-Al₂O₃。涂层样品中出现了 SiO₂ 相, 并有 TiP₂O₇ 衍射峰存在, 说明在 100h 的氧化时间内, TiP₂O₇ 保持了与硅涂层相近的热稳定性。与图 5 结果相似, 涂层样品 TiO₂ 衍射峰强度与空白样品比较下降明显。由于 Ti 和 Al 与氧的亲势相近, 并且合金中 Al 含量低, 在无表面防护状态下氧化膜中主要是 TiO₂, 无法形成连续、与基材黏附性好的 Al₂O₃ 层。合金表面磷酸处理后复合 SiO₂ 涂层能够进一步降低基材表面氧扩散区的深度和氧浓度, 抑制合金的高温氧脆现象。

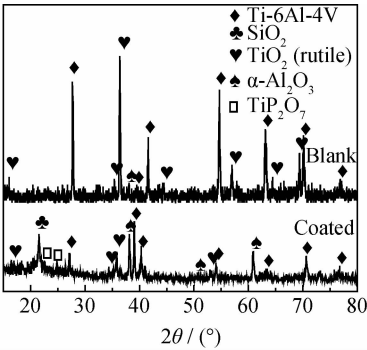


图 6 空白样品和复合 SiO₂ 涂层样品的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD patterns of blank and coated samples oxidized in air at 600℃

2.4 氧化膜的形貌

图 7 为空白样品、磷酸处理样品和复合 SiO₂ 涂层样品的表面形貌。空白样品表面是等轴的立方晶型 TiO₂(金红石型), 氧化物颗粒较大, 氧化膜疏松有孔隙。而磷酸处理样品的氧化膜表面致密、完整, EDS 分析结果显示除 Ti, O 元素外, 氧化膜中含有较高比例的 P 元素, 结合 XRD 证明了 TiP₂O₇ 的存在。复合 SiO₂ 涂层样品表面未出现剥落和开裂现象, 说明复合涂层与基材保持良好的黏附性能。硅涂层基本保持完好, 局部有少量氧化物出现, 氧化物颗粒较小, 氧化膜致密。文献^[18]阐明了 SiO₂ 涂层的高温防护作用机制: 溶胶-凝胶法在纯 Ni 表面制备 SiO₂ 后, 在 800℃ 空气中氧化 400h 后氧化膜中出现了连续的、细晶粒的富

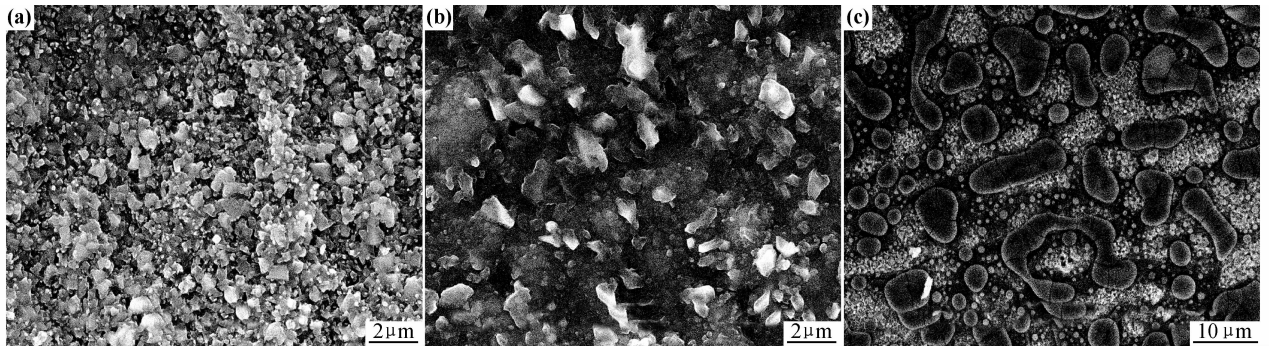


图 7 试样氧化膜的表面形貌 (a)空白样品;(b)磷酸处理样品;(c)复合 SiO_2 涂层样品

Fig. 7 Surface morphologies of samples (a)blank sample;(b)phosphated sample;(c)coated sample

Si 层,提高了 Ni 的抗高温氧化能力。值得注意的是磷酸处理样品氧化膜中 TiP_2O_7 的存在也使氧化膜中各物相晶粒细化,氧化膜致密性明显增强,如图 7(b)所示。形貌分析表明:磷酸处理后表面形成的 TiP_2O_7 和复合的 SiO_2 对基材起到双重的保护作用,共同增强了合金的抗氧化性能。

3 结论

(1)600℃等温氧化 24h 后,表面磷酸化学处理的 Ti-6Al-4V 合金平均氧化速率较空白样品下降了近 75%,合金的抗氧化性能明显提高。

(2)化学处理后复合非晶态 SiO_2 涂层样品 600℃等温氧化 100h 后,平均氧化速率与空白样品比较降低一个数量级,抗氧化性能优于单独的磷酸处理。

(3)磷酸处理和复合 SiO_2 涂层样品的氧化膜致密性增强且与基体的黏附性良好,氧化膜中 TiO_2 的体积分数下降。磷酸处理后形成的 TiP_2O_7 在氧化膜中稳定存在, TiP_2O_7 层与 SiO_2 涂层共同抑制了 O 的内扩散和 Ti 的外扩散。

参考文献

- [1] 陈玉勇,杨非,孔凡涛,等. V/Nb 对 Ti-45Al-9(V,Nb,Y)合金抗氧化性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(3): 429—432.
CHEN Y Y, YANG F, KONG F T, et al. Effect of V/Nb on the oxidation resistance of Ti-45Al-9(V,Nb,Y) alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(3): 429—432.
- [2] XIONG Y M, ZHU S L, WANG F H. The oxidation behavior and mechanical performance of Ti60 alloy with enamel coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190(2—3): 195—199.
- [3] ZHANG Z X, DONG H, BELL T, et al. The effect of gold pre-deposition on the oxidation behavior of CPTi and Ti6Al4V alloy [J]. Oxidation of Metals, 2006, 66(1—2): 91—106.
- [4] VICKRIDGE I C, JOHNSON P B, GILBERD P W, et al. High dose He implantation in two Ti alloys: effects on structure and thermal oxidation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, 136—138(5): 1068—1073.
- [5] 王振霞,王文波,贺志勇,等. 钛(TA2)及钛合金(TC4)表面等离子渗 Nb 研究[J]. 热加工工艺, 2005, 28(9):1—2.
WANG Z X, WANG W B, HE Z Y, et al. Study of plasma niobium surface alloying on titanium(TA2) and titanium alloys(TC4) [J]. Hot Working Technology, 2005, 28(9):1—2.
- [6] 李佳,夏长清,古一,等. 真空热处理对 Ti6Al4V 基体/NiCrAlY 涂层体系组织结构及元素扩散行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(11): 1889—1894.
LI J, XIA C Q, GU Y, et al. Effect of vacuum heat treatment on microstructure and elements diffusion behavior of NiCrAlY coating on Ti6Al4V [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(11): 1889—1894.
- [7] 潘晓龙,李争显,黄春良,等. 钛合金表面熔结 AlSiCrTi 涂层的高温性能[J]. 热加工工艺, 2007, 36(24): 68—73.
PAN X L, LI Z X, HUANG C L, et al. High-temperature properties of AlSiCrTi coating on Ti alloy surface prepared by slurry roasting process [J]. Hot Working Technology, 2007, 36(24): 68—73.
- [8] 梁城,高万振,潘邻,等. 钛合金表面激光熔覆 Ni 基梯度涂层的研究[J]. 材料保护, 2006, 39(11):32—34.
LIANG C, GAO W Z, PAN L, et al. Microstructure and micro-hardness of laser cladding nickel-based gradient coating on Ti6Al4V alloy [J]. Materials Protection, 2006, 39(11):32—34.
- [9] YU Cun-zhen, ZHU Sheng-long, WEI De-zhou, et al. Amorphous sol-gel SiO_2 film for protection of Ti6Al4V alloy against high temperature oxidation [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(12): 5967—5972.
- [10] ZHU Ming, LI Mei-shuan, LI Ya-li, et al. Influence of sol-gel derived Al_2O_3 film on the oxidation behavior of a Ti_3Al based alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 415(1—2): 177—183.
- [11] HAUGSRUD R. On the influence of sol-gel derived CeO_2 coatings on high-temperature oxidation of Co, Ni and Cu [J]. Corrosion Science, 2002, 44(7): 1569—1583.
- [12] KLEININ L C. Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes [M]. New York: Noyes Publications, 1986. 17.

- [2] BELLENGER F, MAZILLE H, IDRISSE H. Use of acoustic emission technique for the early detection of aluminum alloys ex-foliation corrosion[J]. *NDT & E International*, 2002, 35(6): 385—392.
- [3] KORDATOS E Z, AGGELIS D G, MATIKAS T E. Monitoring mechanical damage in structural materials using complimentary NDE techniques based on thermography and acoustic emission[J]. *Composites; Part B*, 2012, 43(6):2676—2686.
- [4] MUKHOPADHYAY C K, JAYAKUMAR T, BALDEV R, et al. The influence of notch on the acoustic emission generated during tensile testing of nuclear grade AISI type 304 stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 276(1—2): 83—90.
- [5] ROY H, PARIDA N, SIVAPRASAD S, et al. Acoustic emissions during fracture toughness tests of steels exhibiting varying ductility[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 486(1—2):562—571.
- [6] MUKHOPADHYAY C K, JAYAKUMAR T, RAJ B, et al. Acoustic emission-stress intensity factor relations for tensile deformation of notched specimens of AISI type 304 stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 293(1—2): 137—145.
- [7] CHOI N S, TAKAHASHI K, HOSHINO K. Characteristics of acoustic emission during the damage process in notched short-fibre-reinforced thermoplastics[J]. *NDT & E International*, 1992, 25(6):271—278.
- [8] YANG L, ZHOU Y C, MAO W G, et al. Real-time acoustic emission testing based on wavelet transform for the failure process of thermal barrier coatings[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(23): 231906—231911.
- [9] BOIRCHAK M, FARROW I R, BOND I P, et al. Acoustic emission energy as a fatigue damage parameter for CFRP composites[J]. *International Journal of Fatigue*, 2007, 29(3): 457—

(上接第 66 页)

- [13] BROU S Y, SIAB R, BONNET G, et al. On dipping of γ -TiAl in low-concentration phosphoric acid solution and consecutive oxidation resistance at 800°C [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(6): 517—520.
- [14] ANDERSEN K A M, NORBY P, HANSON J C, et al. Preparation and characterization of a new 3-dimensional zirconium hydrogen phosphate, τ -Zr(HPO₄)₂ determination of the complete crystal structure combining synchrotron X-ray single-crystal diffraction and neutron powder diffraction [J]. *Inorganic Chemistry*, 1998, 37(5): 876—881.
- [15] DU H L, DATTA P K, LEWIS D B, et al. Air oxidation behaviour of Ti6Al4V alloy between 650 and 850°C [J]. *Corrosion Science*, 1994, 36(4): 631—642.
- [16] 徐仰涛, 夏天东, 闫健强, 等. 合金元素对 Co-Al-W 合金高温氧化行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(11): 110—117.
- XU Y T, XIA T D, YAN J Q, et al. Effect of alloying elements on oxidation behavior of Co-Al-W alloys at high temperature

470.

- [10] GB/T18182—2000, 金属压力容器声发射检测及结果评价方法[S].
- [11] 耿荣生, 沈功田, 刘时风. 基于波形分析的声发射信号处理技术[J]. *无损检测*, 2002, 24(6):257—261.
- GENG Rong-sheng, SHEN Gong-tian, LIU Shi-feng. Acoustic emission signal processing technique based on waveform analysis[J]. *Nondestructive Testing*, 2002, 24(6):257—261.
- [12] 李光海, 刘时风. 基于小波分析的声发射源定位技术[J]. *机械工程学报*, 2004, 40(7):136—140.
- LI Guang-hai, LIU Shi-feng. Technique of acoustic emission source locating based on wavelet analysis[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2004, 40(7): 136—140.
- [13] 陈仲生. 基于 Matlab 7.0 的统计信息处理[M]. 长沙:湖南科学技术出版社, 2005. 195—207.
- [14] PIOTRKOWSKI R, ENRIQUE C, ANTOLINO G. Wavelet power, entropy and bispectrum applied to AE signals for damage identification and evaluation of corroded galvanized steel[J]. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2009, 23(2): 432—445.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51175113);国际合作基金资助项目(2007DFR70070)

收稿日期:2012-07-09;**修订日期:**2013-01-15

作者简介:朱荣华(1981—),男,在读博士,主要从事声发射方面研究工作,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号哈尔滨工业大学材料学院(150001),E-mail: ronghua810@yahoo.cn

通讯作者:刚铁(1952—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事无损检测方面的科研和教学工作,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号哈尔滨工业大学材料学院(150001),E-mail: gangt@hit.edu.cn

[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(11): 110—117.

- [17] BROU S Y, BONNET G, GROSSEAU-POUSSARD J L. Formation and evolution of phosphorus-containing species during high-temperature oxidation of TiAl dipped in a low-concentrated phosphoric acid solution [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(9): 1138—1143.
- [18] HAUGSRUD R, GUNNAES A E, SIMON C R. Effects of sol-gel-derived silica coatings on high-temperature oxidation of Ni [J]. *Oxidation of Metals*, 2001, 56(5—6): 453—465.

基金项目:辽宁省教育厅科学研究项目(L2011062)

收稿日期:2012-03-05;**修订日期:**2012-06-21

作者简介:任保铁(1976—),男,博士,讲师,主要从事金属腐蚀与防护、溶胶-凝胶功能薄膜的研究工作,联系地址:辽宁省沈阳市经济技术开发区 11 号街沈阳化工大学应用化学学院(110142),E-mail: baoyir@126.com