

钛合金表面电弧离子镀 CrN/Cr 涂层抗氧化性能研究

迟百成, 卢旭东, 郭策安, 车龙, 孙慧贤

(沈阳理工大学 装备工程学院, 沈阳 110159)

摘要: 为提升钛合金的抗氧化性能, 延长其在高温环境下的服役寿命, 采用电弧离子镀技术在钛合金表面制备 CrN/Cr 涂层, 研究钛合金及 CrN/Cr 涂层在 600、800、900 °C 下的高温氧化行为。实验结果表明: 钛合金经高温氧化后在其表面生成了 TiO_2 和 Al_2O_3 混合氧化物膜, 随温度升高, Al 元素沿合金晶界和氧化物颗粒间隙向外扩散能力增强, 钛合金表面氧化物含量增多, 混合氧化物膜厚度增大; CrN/Cr 涂层经高温氧化后, 其中的 CrN 与 O_2 反应生成了 Cr_2O_3 氧化膜, 对钛合金基体起到保护作用, 反应温度越高, 氧化越充分, 形成的氧化物颗粒更均匀, 氧化膜更致密, 涂层的抗氧化性能更好。

关键词: 钛合金; 电弧离子镀; CrN/Cr 涂层; 高温氧化

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2025.02.009

Research on Oxidation Resistance of CrN/Cr Coating on Titanium Alloy Surface by Arc Ion Plating

CHI Baicheng, LU Xudong, GUO Cean, CHE Long, SUN Huixian

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: To enhance the oxidation resistance of titanium alloys and prolong their service life in high-temperature environments, CrN/Cr coatings were deposited on the surface of titanium alloys using arc ion plating (AIP) technology. The high-temperature oxidation behavior of titanium alloys and CrN/Cr coatings at 600, 800 and 900 °C was investigated. The experimental results indicate that during the high-temperature oxidation process of titanium alloys, the primary elements Ti and Al reacted with O_2 to produce TiO_2 and Al_2O_3 mixed oxide films, which coat the surface of the alloy. As the temperature rises, the ability of Al element to diffuse outward along the alloy's grain boundaries and oxide particle gaps is enhanced. Consequently, the surface oxide content of the titanium alloy has increased, and the thickness of the mixed oxide films also have escalated. After high-temperature oxidation, the CrN/Cr coating reacts with O_2 to form a Cr_2O_3 oxide film, which protects the titanium alloy substrate. The higher the reaction temperature, the more complete the oxidation, resulting in more uniform oxide particles, denser oxide film, and better oxidation resistance of the coating.

Key words: titanium alloy; arc ion plating; CrN/Cr coating; high-temperature oxidation

钛合金具有比强度高、密度小、无毒无磁、导热系数低、耐腐蚀等优异性能,广泛应用于医疗、航空航天、舰船等领域^[1-5]。钛合金是实现海洋装备及其零部件轻量化的理想材料^[6],但海洋服役环境常为高温、高盐状态,对材料的抗高温氧化性能要求较高,且材料表面要具有一定的强度。单一钛合金已不能满足实际应用需求,在钛合金表面施加防护涂层成为提高其表面硬度和抗高温氧化性能的有效方式之一^[7]。

已有研究^[8-9]表明,金属 Cr 具有优良的耐高温氧化性能,且耐磨损、耐腐蚀、经济性好,可用于海洋服役环境中的钛合金表面强化改性。此外,Cr 的氮化物 CrN 较纯 Cr 氧化速率常数低,具有更好的抗氧化性能,且具有更高的硬度^[10]。王志伟等^[11]研究了 Ti62421s 钛合金表面沉积 CrN 涂层的高温氧化性能,实验结果显示,温度超过 800 °C 时 CrN 才会与 O₂ 发生反应,生成的 Cr₂O₃ 对涂层具有高温防护作用。但单一的 Cr 涂层或 CrN 涂层更容易出现应力集中现象,而梯度涂层结构能显著改善涂层的抗腐蚀和抗氧化性能,有效降低应力集中程度,防止涂层氧化期间发生裂纹扩展。

近年来,随着真空技术的快速发展、电源稳定性的不断增强,电弧离子镀的生产效率得到了有效提高,该方法制备的涂层更加致密均匀、与基体的结合力更强,且不易产生裂纹、无废物污染更环保^[12]。因此,本文采用电弧离子镀技术在钛合金表面沉积 CrN/Cr 梯度涂层,并研究钛合金与 CrN/Cr 梯度涂层的抗高温氧化性能,为延长海洋环境中钛合金材料的服役寿命、提升装备整体稳定性与可靠性提供实验和理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

钛合金化学成分如表 1 所示。采用线切割技术将钛合金切割成 2 cm × 2 cm × 0.3 cm 的片状试样,用 240#、2000# 砂纸依次将其打磨至表面光滑,再用粒度为 2.5 μm 的金刚石研磨膏抛光,清洗吹干备用。

表 1 钛合金化学成分

| Table 1 Chemical composition of titanium alloys | | | | | | |
|---|-------|------|------|------|------|------|
| 元素 | Ti | Al | Mo | Zr | Si | C |
| 质量分数/% | 89.01 | 6.96 | 0.36 | 1.60 | 0.29 | 1.78 |

1.2 实验方法

采用 DH-5 型电弧离子镀设备(沈阳优必达真空设备有限公司)在钛合金试样表面沉积 CrN/Cr 梯度涂层。主要工艺参数为:腔室真空度 3×10^{-3} Pa,温度 120 °C,电弧电流 20 A,偏置电压 80 V。通入流量为 150 mL/min 的氩气,沉积 Cr 层,沉积时间 1 h;保持电流不变,减小氩气流量至 50 mL/min,同时通入流量为 100 mL/min 的氮气,沉积 CrN 层,沉积时间 1 h。

将钛合金及 CrN/Cr 梯度涂层试样放置在 SX2-12-10 型马弗加热炉(中国科学院上海光学精密机械研究所)中进行高温循环氧化实验,分别在 600、800、900 °C 保温 10 min,然后将试样取出,空冷至室温,此为一个循环,共循环 12 次。

使用 X'Pert3 MRD XL 型 X 射线衍射仪(XRD,荷兰帕纳科公司)对试样表面氧化产物进行物相分析,辐射源为 Cu K α (波长 0.154 nm),扫描速度 3(°)/min,步长 0.05°,扫描范围 10°~90°;采用 Gemini-360 型扫描电镜(SEM/EDS,德国蔡司公司)对试样表面及纵截面形貌进行观察,并分析其元素组成。

2 实验结果

2.1 合金和涂层试样原始形貌

钛合金表面原始形貌如图 1 所示。由图 1 可见,钛合金表面平滑,呈现出两种不同的颜色。对图中箭头 A 所示较亮区域进行 EDS 分析可知,该区域富含 Ti 元素和 Mo 元素,含量分别为 81.12% 和 7.93%;对图中箭头 B 所示较暗区域进行 EDS 分析可知,该区域富含 Ti 元素和 Al 元素,含量分别为 90.02% 和 7.28%。

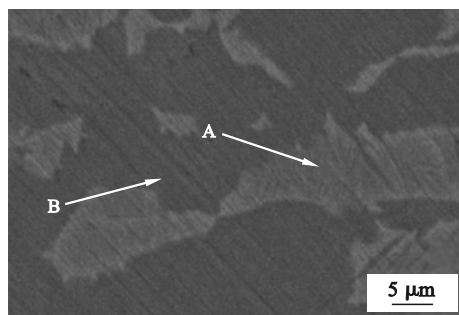
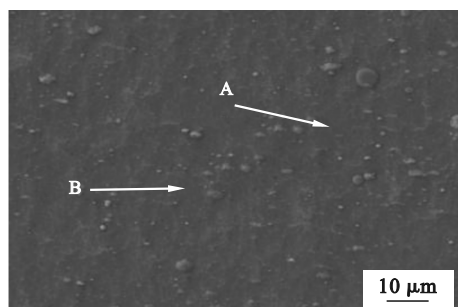


图 1 钛合金表面原始形貌

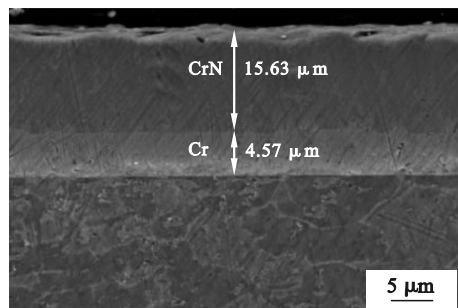
Fig. 1 Morphology of the surface titanium alloys

图 2 所示为 CrN/Cr 梯度涂层试样表面和纵截面原始形貌。由图 2(a)可以看出:涂层表面大

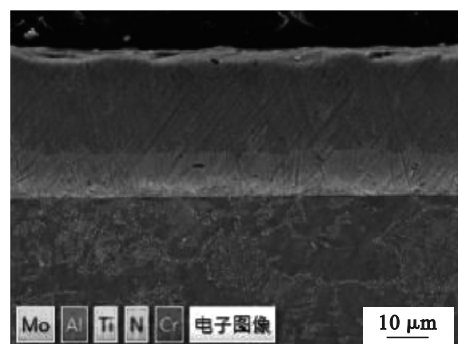
部分比较平滑,无明显裂纹,如图中箭头 A 所示区域;局部存在尺寸不一的颗粒物,如图中箭头 B 所示区域。经 EDS 分析可知:A 区域涂层中 Cr 元素的质量分数为 88.97%,N 元素的质量分数为 11.03%;B 区域涂层中 Cr 元素的质量分数为 85.64%,N 元素的质量分数为 14.36%。由图 2(b)可见:涂层纵截面组织结构致密均匀,无明显缝隙、裂纹等缺陷,与钛合金基体结合紧密;涂层中 CrN/Cr 梯度结构明显,靠近钛合金基体的涂层为 Cr 层,厚度 4.57 μm ,Cr 层之上靠近涂层表面的是 CrN 层,厚度 15.63 μm 。Cr 层、CrN 层及钛合金基体各相邻层间交界区域无明显元素相互渗透的现象,如图 2(c)所示。



(a) 表面原始形貌



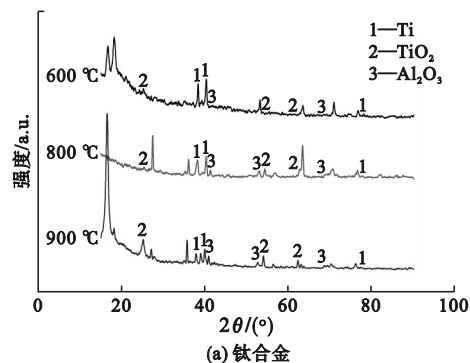
(b) 纵截面原始形貌



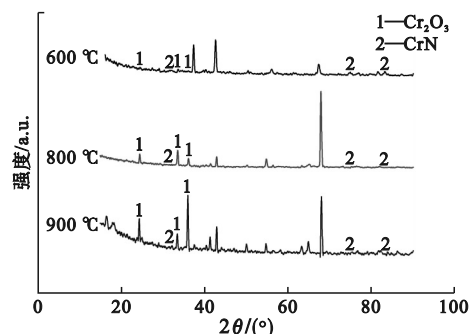
(c) 纵截面扫描能谱分析

2.2 合金和涂层试样表面氧化膜 XRD 分析

图 3 为钛合金和 CrN/Cr 梯度涂层经 600、800、900 $^{\circ}\text{C}$ 循环氧化 12 次后表面氧化膜的 XRD 衍射图谱。



(a) 钛合金



(b) CrN/Cr 梯度涂层

图 3 钛合金和 CrN/Cr 梯度涂层经不同温度氧化后的表面氧化膜 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of titanium alloys and CrN/Cr gradient coating after oxidation at different temperatures

由图 3(a)可以看出,钛合金经高温氧化后,表面生成 TiO_2 和 Al_2O_3 混合物氧化膜,随温度升高, TiO_2 的含量增加。由图 3(b)可以看出,涂层经高温氧化后,表面生成 Cr_2O_3 氧化物膜,且随着温度升高, Cr_2O_3 衍射峰强度增强,其含量增多。

2.3 合金和涂层试样氧化后表面形貌

2.3.1 钛合金

图 4 为钛合金经 600、800、900 $^{\circ}\text{C}$ 循环氧化 12 次后的表面形貌,其中右侧图形是左侧图形中方框区域的放大图。

由图 4(a)可以看出:600 $^{\circ}\text{C}$ 氧化时钛合金表面已经形成完整的氧化膜,无明显缺陷,但不同区域氧化膜的形貌略有不同,总体可分为两种形貌;箭头 A 所示区域氧化膜表面平坦、颜色发暗、无明显凸起,仅在局部区域有少量堆积状、尺寸不一的氧化物颗粒,如箭头 C 所示;箭头 B 所示区域氧化膜颜色发白,表面被凹凸不平的氧化物颗粒覆盖。经 EDS 分析得到 A、B、C 三个区域氧化膜的元素组成,如表 2 所示。

图 2 CrN/Cr 梯度涂层表面和纵截面原始形貌

Fig. 2 Surface topography and longitudinal-section topography of the CrN/Cr gradient coating

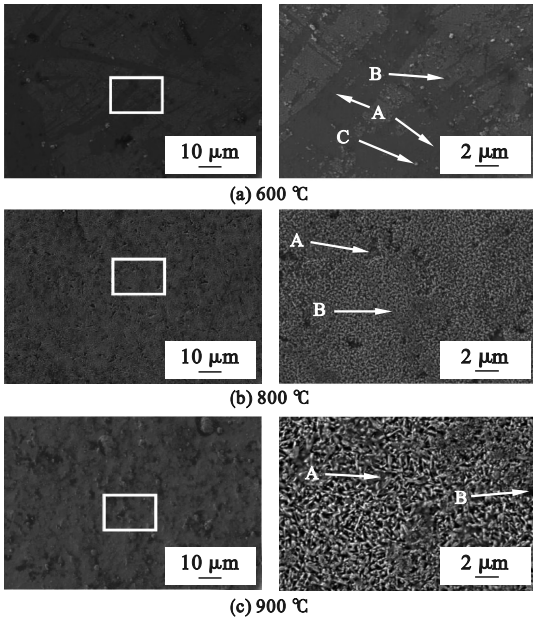


图4 钛合金表面氧化后的形貌

Fig. 4 Morphology of the titanium alloys after surface oxidation

表2 钛合金经 600 °C 氧化后不同区域氧化膜的元素组成

Table 2 Elemental content of different regions of titanium alloys after oxidation at 600 °C

| 区域 | 主要元素组成(质量分数)/% | | |
|----|----------------|------|-------|
| | Ti | Al | O |
| A | 78.46 | 6.14 | 13.47 |
| B | 71.98 | 4.08 | 15.88 |
| C | 77.83 | 6.30 | 14.32 |

由图4(b)可以看出,800 °C氧化时钛合金表面完全被氧化膜覆盖,个别区域存在少量大小不一的凹坑,如箭头A所示,大部分区域形成的氧化膜表面平坦,均匀覆盖在合金表面,如箭头B所示。经EDS分析得到A、B两个区域氧化膜的元素组成,如表3所示。

表3 钛合金经 800 °C 氧化后不同区域氧化膜的元素组成

Table 3 Elemental content of different regions of titanium alloys after oxidation at 800 °C

| 区域 | 主要元素组成(质量分数)/% | | |
|----|----------------|------|-------|
| | Ti | Al | O |
| A | 60.82 | 3.74 | 20.54 |
| B | 30.48 | 6.61 | 38.43 |

由图4(c)可见:900 °C氧化时钛合金表面生成完整连续的氧化膜,覆盖均匀;氧化膜由大量片

状的氧化物组成,如箭头A所示;氧化物间存在狭小的缝隙,如箭头B所示。经EDS分析得到A、B两个区域氧化膜的元素组成,如表4所示。

表4 钛合金经 900 °C 氧化后不同区域氧化膜的元素组成

Table 4 Elemental content of different regions of titanium alloys after oxidation at 900 °C

| 区域 | 主要元素组成(质量分数)/% | | |
|----|----------------|-------|-------|
| | Ti | Al | O |
| A | 57.84 | 11.38 | 30.48 |
| B | 81.01 | 3.13 | 8.26 |

2.3.2 CrN/Cr 梯度涂层

图5为CrN/Cr梯度涂层经600、800、900 °C循环氧化12次后的表面形貌。

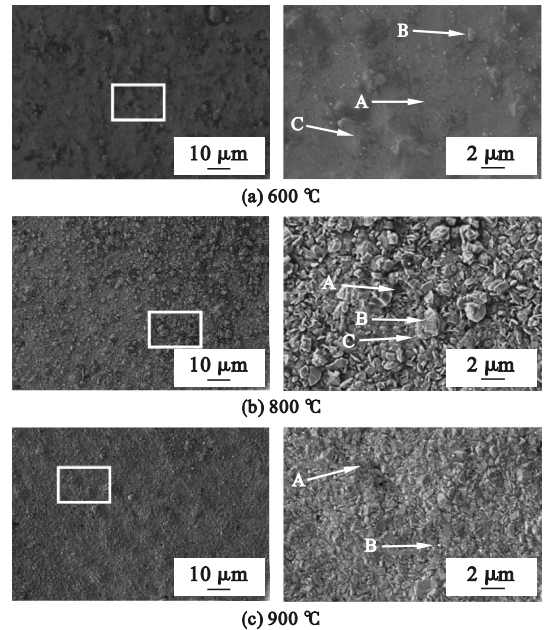


图5 CrN/Cr 梯度涂层表面氧化后的形貌

Fig. 5 Morphology of CrN/Cr gradient coated specimen after surface oxidation

由图5(a)可以看出,600 °C氧化后涂层表面形貌与未氧化前基本一致(如图2(a)所示),以平坦氧化膜形貌为主,如箭头A所示,局部依然存在少量尺寸不一的颗粒物,如箭头B所示,箭头C所示区域呈现隆起的特征。经EDS分析可知,A、B、C三个区域均发生了明显氧化,且在B、C区域检测出涂层中的N元素,分析结果见表5。涂层氧化膜中N元素组成明显小于原始涂层中N元素组成,表明600 °C循环氧化12次后涂层表面发生了CrN的氧化分解,但生成的氧化物膜层较薄。

表 5 CrN/Cr 梯度涂层经 600 °C 氧化后不同区域氧化膜的元素组成

Table 5 Elemental content of different regions of the CrN/Cr gradient coating after oxidation at 600 °C

| 区域 | 主要元素组成(质量分数)/% | | |
|----|----------------|------|------|
| | Cr | N | O |
| A | 96.78 | 0.00 | 3.22 |
| B | 86.70 | 6.99 | 6.32 |
| C | 94.15 | 1.79 | 4.05 |

由图 5(b)可以看出,800 °C 时涂层表面发生明显氧化,形成的氧化膜高低不平,表面依然存在颗粒状物质,且颗粒尺寸较 600 °C 氧化时增大,如箭头 A、B 所示,表明原始涂层表面的颗粒物也发生了氧化,同时在大颗粒物下方有初生的小颗粒氧化物,如箭头 C 所示区域。经 EDS 分析可知,A、B、C 三个区域均发生了氧化反应,且未检测出 N 元素,分析结果如表 6 所示,表明涂层表面氧化膜的厚度随温度升高而增加。

表 6 CrN/Cr 梯度涂层经 800 °C 氧化后不同区域氧化膜的元素组成

Table 6 Elemental content of different regions of the CrN/Cr gradient coating after oxidation at 800 °C

| 区域 | 主要元素组成(质量分数)/% | | |
|----|----------------|------|-------|
| | Cr | N | O |
| A | 66.54 | 0.00 | 33.46 |
| B | 74.93 | 0.00 | 25.07 |
| C | 69.89 | 0.00 | 30.11 |

由图 5(c)可以看出,900 °C 氧化时涂层表面生成连续的氧化膜,且致密程度较 600 °C 和 800 °C 氧化时明显增强,仅有少量的凸起和初生的小颗粒,如箭头 A 和 B 所示,表明随氧化温度进一步升高,氧化膜厚度也进一步增加,更好地覆盖了涂层中的颗粒物质。经 EDS 分析可知,A 和 B 两个区域完全为氧化物覆盖,分析结果见表 7。

表 7 CrN/Cr 梯度涂层经 900 °C 氧化后不同区域氧化膜的元素组成

Table 7 Elemental content of different regions of the CrN/Cr gradient coating after oxidation at 900 °C

| 区域 | 主要元素组成(质量分数)/% | | |
|----|----------------|------|-------|
| | Cr | N | O |
| A | 69.55 | 0.00 | 30.45 |
| B | 73.75 | 0.00 | 26.25 |

3 讨论

已有研究^[13-14]表明,合金的氧化行为与热力学及动力学因素有关。热力学理论认为^[13],合金元素是否发生氧化与其对应氧化物的标准摩尔生成吉布斯自由能有关。计算得到 Al_2O_3 和 TiO_2 在不同温度下的标准摩尔生成吉布斯自由能^[15]如表 8 所示。可见:600、800、900 °C 下 Al_2O_3 和 TiO_2 的标准摩尔生成吉布斯自由能均小于零,说明钛合金中的 Al、Ti 元素在 600、800、900 °C 均能发生氧化反应;各温度下 Al_2O_3 的标准摩尔生成吉布斯自由能均小于 TiO_2 ,说明 Al 元素发生氧化反应的趋势优于 Ti 元素。

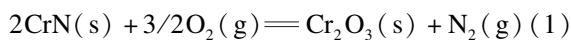
表 8 不同温度下 Al_2O_3 和 TiO_2 的标准摩尔生成吉布斯自由能

Table 8 Standard molar gibbs free energy of the formation of Al_2O_3 and TiO_2 at different temperature

| 氧化物 | 标准摩尔生成吉布斯自由能/(kJ·mol ⁻¹) | | |
|-------------------------|--------------------------------------|----------|----------|
| | 600 °C | 800 °C | 900 °C |
| Al_2O_3 | -1 401.7 | -1 343.4 | -1 295.6 |
| TiO_2 | -1 295.6 | -750.5 | -732.7 |

钛合金基体富含 89.01% 的 Ti 元素、6.96% 的 Al 元素,氧化反应初期元素 Ti、Al 发生选择性氧化,合金表面生成 Al_2O_3 和 TiO_2 混合氧化物膜;随着氧化温度升高, Al_2O_3 和 TiO_2 晶粒逐渐长大,氧化膜的厚度增加;由于 Al 元素的热力学活性较高,更易与空气中的 O_2 发生反应,且温度升高利于 Al 元素沿合金晶界和氧化物颗粒间隙向外扩散,故 900 °C 时氧化膜中 Al 元素含量高于 600 °C 和 800 °C 时的氧化膜,这与 EDS 分析结果一致。

涂层结构可分为上下两层(如图 2(b)所示),上层为 CrN 层,直接与空气接触,高温条件下 CrN 可与空气中的 O_2 发生反应生成 Cr_2O_3 ^[10],同时以 N_2 形式释放出 N 元素,反应方程式如下。



经热力学计算^[15]得到,600 °C 时 CrN、 Cr_2O_3 的标准摩尔生成吉布斯自由能分别为 -49.5 kJ/mol 和 -894.2 kJ/mol,进一步计算得到上述反应的标准摩尔反应吉布斯自由能为 -795.2 kJ/mol,该值小于零,表明 600 °C 时上述反应可以发生。但此时表面仍能检出 N 元素(如表 5 所示),说明循环氧化 12 次所用时间较短,涂

层表面的 CrN 未能完全与空气中的 O_2 发生反应,仅生成少量的 Cr_2O_3 覆盖在涂层表面。氧化温度升高至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,涂层表面氧化膜中未检测到 N 元素(如表 6 和表 7 所示),说明涂层表面的 CrN 与空气中的 O_2 反应且被完全消耗。此外,随氧化温度升高,涂层中的 Cr 元素氧化活性增强,不断生成的 Cr_2O_3 填补了已生成且逐渐长大的 Cr_2O_3 颗粒间孔隙,涂层表面氧化膜变得更加致密,有效阻挡了空气中 O_2 向涂层内渗透,对钛合金基体具有保护作用。

4 结论

1) 钛合金在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 均发生了高温氧化反应,表面生成 Al_2O_3 和 TiO_2 混合氧化物膜,随着温度升高,氧化膜中的 Al 元素含量增加。

2) 钛合金表面电弧离子镀 CrN/Cr 涂层在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 即可发生高温氧化反应,生成 Cr_2O_3 氧化物膜;随着温度升高, Cr_2O_3 膜更加致密,有效阻挡了空气中 O_2 向涂层内渗透,对钛合金基体具有保护作用。

参考文献(References):

- [1] NAJAFIZADEH M, YAZDI S, BOZORG M, et al. Classification and applications of titanium and its alloys; a review[J]. Journal of Alloys and Compounds Communications, 2024, 3: 100019.
- [2] MARIN E, LANZUTTI A. Biomedical applications of titanium alloys; a comprehensive review[J]. Materials, 2023, 17(1): 114.
- [3] SARRAF M, REZVANI GHOMI E, ALIPOUR S, et al. A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications[J]. Bio-Design and Manufacturing, 2022, 5(2): 371–395.
- [4] ZHAO Q Y, SUN Q Y, XIN S W, et al. High-strength titanium alloys for aerospace engineering applications; a review on melting-forging process[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 845: 143260.
- [5] 王梓骄, 贾雷, 苗庆东, 等. 舰船用钛合金制备技术的研究进展[J]. 中国冶金, 2024, 34(6): 14–25.
WANG Z J, JIA L, MIAO Q D, et al. Research progress on preparation technology of marine titanium alloy[J]. China Metallurgy, 2024, 34(6): 14–25. (in Chinese)
- [6] 陈京生, 孙葆森, 安康. 钛合金在兵器装备上的应用[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(12): 14–20.
CHEN J S, SUN B S, AN K. Titanium alloys for ordnance e-

- quipment applications[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2020, 41(12): 14–20. (in Chinese)
- [7] 贾倩倩, 张楠楠, 李德元, 等. 钛表面改性 Al/NiCu 组合涂层反应机理及抗氧化性能[J]. 钛工业进展, 2021, 38(1): 30–36.
JIA Q Q, ZHANG N N, LI D Y, et al. Reaction mechanism and oxidation resistance of modified Al/NiCu composite coating on Ti[J]. Titanium Industry Progress, 2021, 38(1): 30–36. (in Chinese)
- [8] 李硕, 李希超, 赵经香, 等. 基于涂层改性炮管寿命的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44(2): 295–302.
LI S, LI X C, ZHAO J X, et al. Research progress on life-extension of gun barrel based on coating modification[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2024, 44(2): 295–302. (in Chinese)
- [9] 张凡凡, 张利峰, 李欧, 等. 身管内膛镀铬性能检测研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(7): 18–25.
ZHANG F F, ZHANG L F, LI O, et al. Performance test of chromium plating in body bore[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(7): 18–25. (in Chinese)
- [10] 徐帅, 周艳文, 李金龙, 等. 钛合金表面 CrN 涂层高温氧化及力学性能[J]. 辽宁科技大学学报, 2023, 46(3): 187–195.
XU S, ZHOU Y W, LI J L, et al. High temperature oxidation and mechanical properties of CrN coatings on titanium alloy surface[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2023, 46(3): 187–195. (in Chinese)
- [11] 王志伟, 夏长清, 雷攀, 等. Ti62421s 钛合金基体/离子镀 CrN 涂层的微观表征与高温氧化行为[J]. 中国体视学与图像分析, 2010, 15(4): 405–410.
WANG Z W, XIA C Q, LEI P, et al. Characterization and high-temperature oxidation behavior of arc-ion-plating CrN coating on Ti62421s alloy[J]. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis, 2010, 15(4): 405–410. (in Chinese)
- [12] 毛保全, 赵其进, 白向华, 等. 火炮身管延寿技术研究现状与展望[J]. 兵工学报, 2023, 44(3): 638–655.
MAO B Q, ZHAO Q J, BAI X H, et al. Review and prospect of life extension technology for gun barrels[J]. Acta Armamentarii, 2023, 44(3): 638–655. (in Chinese)
- [13] 卢旭东, 陈涛. 一种镍基合金在 900 和 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温氧化行为[J]. 功能材料, 2015, 46(4): 4025–4030.
LU X D, CHEN T. Isothermal oxidation behaviour of a Ni-base superalloy at 900 and $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(4): 4025–4030. (in Chinese)
- [14] 卢旭东, 郭策安, 阎明, 等. 一种含 Ti 镍基合金在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温氧化行为[J]. 沈阳理工大学学报, 2011, 30(5): 72–75, 90.
LU X D, GUO C A, YAN M, et al. Isothermal oxidation behaviour of a Ni-base alloy containing titanium at $950\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2011, 30(5): 72–75, 90. (in Chinese)
- [15] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.

(责任编辑: 宋颖韬)