

钛合金表面抗高温氧化涂层的研究进展

隋欣梦, 胡记, 张林, 肇威, 张维平

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 钛合金在制造航空航天发动机等关键部件方面具有重要的应用价值, 但高温性能不稳定是制约其发展前景的主要原因。采用激光熔覆技术在钛合金表面制备耐高温涂层, 是在不改变钛合金材料整体性能的前提下赋予材料表面特殊性能的重要途径。首先介绍了钛合金的氧化行为, 并简要分析了钛合金在氧化过程中的氧化特点及失效形式, 指明其改善途径。随后总结分析了目前常用的镍基高温涂层、TiAl 系高温涂层和高熵合金高温涂层的研究现状, 其中镍基合金涂层具有较高的结合强度、良好的耐磨性和优异的耐蚀性, 但由于涂层与基体中元素的扩散速率不同导致的差异, 造成柯肯达尔空洞的产生, 涂层变得不稳定, 涂层与基体的结合强度降低。TiAl 基合金的高温性能与镍基高温合金相近, 且密度小, 有代替镍基合金的发展趋势, 其涂层表面可以生成均匀致密的 Al_2O_3 氧化膜, 并且与钛合金基体间的化学成分差异小, 基本不发生互扩散现象。但二元 TiAl 系涂层对于 Al 的用量有严格的要求, 当其使用温度超过 850 °C 时, 抗氧化性能也会严重降低。因此 Ti-Al-X 系涂层中 X 元素 (例如 Cr、Si、Ni 等元素) 的添加, 可以适当地降低 Al 含量, 促进均匀致密的 Al_2O_3 氧化膜的形成, 有效地阻止氧元素向基体的扩散, 并且比二元 TiAl 涂层的脆性要低、塑性更好。高熵合金高温涂层具有许多优异的性能, 调整其中某一种或者某几种元素的含量都可以进一步优化性能, 因此应用前景极为广阔, 但其还处于实验室研究阶段, 元素配比的不合理, 基体元素对熔覆层的反作用, 都会使高熵合金的脆性和力学性能达不到理论效果, 不能进入真正的应用阶段。最后展望了激光熔覆技术在钛合金表面制备高温涂层的发展趋势。

关键词: 钛合金; 镍基高温涂层; TiAl 系高温涂层; 高熵合金高温涂层; 氧化性能; 氧化机制

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0021-18

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.003

Research Progress of High Temperature Oxidation Resistance Coating on Titanium Alloy

SUI Xin-meng, HU Ji, ZHANG Lin, ZHAO Wei, ZHANG Wei-ping

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

ABSTRACT: Titanium alloy has important application value in the manufacture of aerospace engines and other key

收稿日期: 2020-08-15; 修订日期: 2020-10-09

Received: 2020-08-15; Revised: 2020-10-09

作者简介: 隋欣梦 (1989—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为激光表面改性及金属基复合材料制备。

Biography: SUI Xin-meng (1989—), Female, Doctoral candidate, Research focus: surface modification by laser and preparation of metal base composite materials.

通讯作者: 张维平 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料表面激光改性、金属基复合材料制备、电火花材料表面加工。
邮箱: zhangwp@dlut.edu.cn

Corresponding author: ZHANG Wei-ping (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metallic material surface modification by laser, preparation of metal base composite materials and surface machining by electric spark. E-mail: zhangwp@dlut.edu.cn

引文格式: 隋欣梦, 胡记, 张林, 等. 钛合金表面抗高温氧化涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 21-38.

SUI Xin-meng, HU Ji, ZHANG Lin, et al. Research progress of high temperature oxidation resistance coating on titanium alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 21-38.

components, but the unstable high-temperature performance is the main reason that restricts its development prospects. Laser cladding technology used to prepare high temperature resistant coatings on the surface of titanium alloy is an important way to give special properties to the surface of the material without changing the overall performance of the titanium alloy material. Firstly, the oxidation behavior of titanium alloy was introduced, and the oxidation characteristics and failure modes of titanium alloy in the oxidation process were briefly analyzed, and the ways for improvement were pointed out. Subsequently, the current research status of commonly used nickel-based high-temperature coatings, TiAl-based high-temperature coatings and high-entropy alloy high-temperature coatings were summarized and analyzed. Nickel-based alloy coatings had high bonding strength, good wear resistance and excellent corrosion resistance, but due to the difference between the diffusion rate of the elements in the coating and the substrate, the Kirkendall voids were generated, the coating became unstable, and the bonding strength between the coating and the substrate decreased. The high-temperature properties of TiAl-based alloys were similar to those of nickel-based superalloys, and the density was small, so it had a tendency to replace nickel-based alloys. A uniform and dense Al_2O_3 oxide film could be formed on the coating surface of TiAl-based alloys, with small chemical composition difference from the titanium alloy substrate, and there was basically no mutual diffusion phenomenon between the coating and the substrate. However, the binary TiAl coating had strict requirements on the amount of Al. When the service temperature exceeds $850\text{ }^\circ\text{C}$, the oxidation resistance was seriously reduced. Therefore, the addition of X elements (such as Cr, Si, Ni, etc.) in Ti-Al-X coatings could appropriately reduce the Al content, promote the formation of uniform and compact Al_2O_3 oxide film and effectively prevent oxygen from diffusing into the substrate and the Ti-Al-X coatings had lower brittleness and better plasticity than binary TiAl coatings. The high-entropy alloy high-temperature coating had many excellent properties and adjusting the content of one or several elements could further optimize the performance, so the application prospects are extremely broad. is the coatings were still in the laboratory research stage, because he unreasonable ratio and the negative reaction of the matrix to the cladding layer made the brittleness and mechanical properties of the high-entropy alloy fail to reach the theoretical effect and enter the real application stage. Finally, the development trend of laser cladding technology for preparing high-temperature coatings on the surface of titanium alloys is prospected.

KEY WORDS: titanium alloy; nickel-based high-temperature coating; TiAl-based high-temperature coating; high-entropy alloy high-temperature coating; oxidation performance; oxidation mechanism

随着我国经济的持续高速发展, 航空航天事业科学技术水平不断提升, 开发综合性能高、资源消耗少、环境负荷低、竞争优势强的新型结构材料及其表面保护涂层, 是近年来新材料开发领域备受关注的问题。与此同时, 节能降耗技术的开发和应用也成为各国技术发展的主流方向。钛及钛合金因具有高比强度、低密度 (4.51 g/cm^3)、良好的生物相容性等特点, 被广泛应用于航空航天、石油化工、航海、冶金、汽车工业等领域的零部件中, 例如航天发动机部件、船舶内燃机的零部件等^[1]。伴随着科学技术的发展, 钛合金材料的研发和应用也进入了新阶段。相比当今在航空领域应用的镍基高温合金, 钛合金具有更低的密度, 若能够对钛合金进行研发, 使之满足发动机部件的性能需求 (如抗氧化、耐高温、阻燃等), 并替换现在所使用的镍基高温合金, 这将大大地提高发动机推重比, 使钛合金在航天航空领域的应用范围进一步扩大^[2-3]。但是作为制造航空航天发动机等关键部件的结构材料, 钛合金在常温干摩擦条件下会发生严重的磨料磨损^[4], 尤其在实际工况中, 零部件由于运转摩擦会产生较高的温度, 这会使钛合金的耐磨性在高温高压的条件下急剧降低, 进而快速氧化并发生氧化剥落, 致使钛合金的硬度低, 耐磨性差, 摩擦系数高且

不稳定, 易产生的“钛火”等缺点更加明显地暴露出来, 严重限制了其优异性能的发挥^[5-6]。因此提高钛合金的高温性能成为钛合金扩大应用范围的关键问题^[7]。

高温氧化行为主要发生在钛合金表面, 采用表面改性技术在零部件表面制备耐高温涂层, 是在不改变材料整体性能的前提下, 赋予材料表面特殊性能的重要途径。常用的材料表面改性技术主要有离子注入、气相沉积、等离子喷涂、激光熔覆技术等。其中激光熔覆技术是在工件表面加入熔覆粉末材料, 通过高密度激光束加热, 使熔覆材料和基体表面薄层迅速熔化, 并通过工件自身导热快速凝固, 与之构成冶金结合的一种表面处理技术^[8-10]。该技术具有能量高、工件变形小、熔覆层厚度可控及冶金结合良好等优点, 并且通用性强、热源干净无污染、操作简单、效率高, 可以获得具有各种特性的熔覆层, 广泛地应用于航空航天零部件表面制备防护涂层^[11-14]。激光熔覆技术不仅可以用于复杂零部件的快速制造, 还可以用于修复具有高附加值的重要零件, 或者在低价基体表面制备具有超强耐磨、耐腐蚀、耐高温氧化等功能的涂层^[15-20]。对比以表面修复为目的的增材制造技术, 激光熔覆技术产生的变形量和稀释率最低, 且精度和完

整性最好,是表面技术的最佳手段之一。而在激光熔覆高温涂层服役过程中,涂层独特的微观组织结构对服役性能和使用寿命有着重要影响,此外,不同成分制备的涂层组织的差异性会导致涂层的增强机制及强韧机制的不同,也会对涂层服役性能的稳定性产生至关重要的影响。本文从钛合金氧化机制进行分析,综述了目前常用镍基高温涂层、TiAl 系高温涂层和高熵合金高温涂层及其三个方面的研究现状,最后对其发展趋势进行了总结和展望。

1 钛合金的高温氧化行为

钛是一种化学性质比较活泼的元素,在氧气存在的环境中,钛会与氧元素发生氧化反应,在其表面生成一层结合良好且致密的氧化膜,从而防止钛合金被氧化。因此,研究钛合金的高温氧化行为,对于钛合金抵抗高温氧化是十分必要的。钛及钛合金的氧化反应如式(1)所示:



图 1 为纯钛在不同温度下的氧化示意图。由图可知,在 500 °C 以下,氧迅速将钛表面氧化,此时氧

固溶进入钛的速度小于氧化速度。因此,在钛合金表面会形成一层紧密且连续的氧化膜,这层氧化膜会保护钛合金基体,并抑制氧继续向钛内部扩散的趋势。但是当加热温度升高时,氧化膜变得疏松多孔,逐渐分解。当温度在 750~950 °C 范围内时,钛合金氧化膜的最外层为 TiO_2 ,内部的氧原子由于温度的升高,其扩散运动进一步加快,又会与基体之间生成 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 等氧化产物,由于氧化产物的多样性,氧化膜变得不稳定,并开始分裂,甚至剥落。当温度超过 950 °C,表面的氧化膜已经溶解,不能阻止氧原子向基体内部的快速扩散,并且钛原子也会向表面扩散,二者在高温下发生的互扩散现象加快了氧化反应进程^[21]。随着钛氧化物中 Ti 价态的逐渐升高,密度反而会依次降低。在较低温度下发生氧化时,钛会迅速地与氧发生反应,在合金表面生成一层致密的氧化膜。当氧化温度逐渐升高时,钛合金会发生内氧化,即氧会扩散到合金中,并引起钛氧化物在钛合金表面析出。氧在合金表面离解,并向内部扩散。内氧化不仅影响钛合金的腐蚀过程,生成的高价态钛的氧化物还会让氧化膜变得疏松,使钛迅速发生氧化,对其力学、磁学性能造成影响^[22-23]。

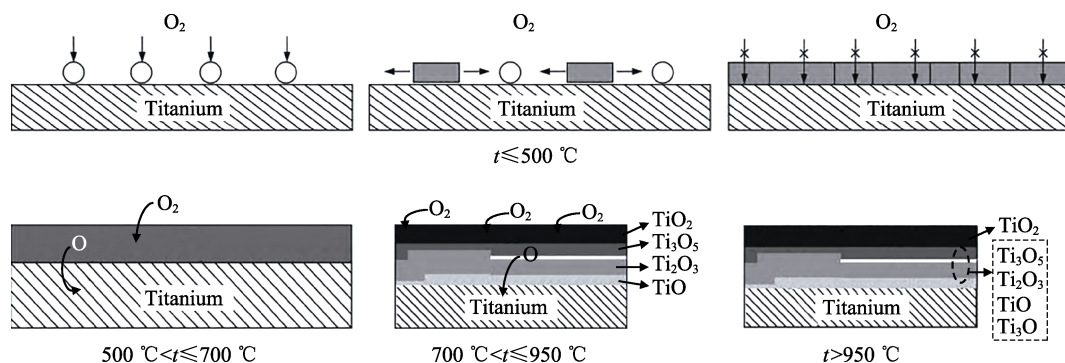


图 1 钛在不同温度下的氧化行为^[21]

Fig.1 Oxidation behavior of titanium at different temperature^[21]

钛合金在大致 10^5 Pa 氧气中发生的氧化行为如图 2 所示。钛合金氧化的动力学规律还被其他因素(如预处理、金属纯度、表面制备等)影响。钛合金在 10^5 Pa 氧气中发生氧化反应,温度区间为 400~1000 °C,其氧化增重与时间的双对数曲线如图 3 所示。在 400 °C 以下,氧化曲线服从对数规律;400~600 °C 时,先满足对数规律,后转变为抛物线或立方规律;达到 600~700 °C 以上,呈现抛物线规律;大于 900~1000 °C,氧化行为按照线性规律发生,随后氧化速度下降。钛有两个显著的氧化特点:第一,在 600~1000 °C,钛容易因为时间的延长,出现氧化失稳的现象,增重的曲线由抛物线变成直线;第二,钛一般形成片层状结构的氧化膜,片层的过渡区有较弱的结合强度,甚至会存在裂隙,这种结构形成的主要原因是由于钛和氧的亲合力较强,钛的氧化物里含氧量高,氧化行为的迅速发生使得内应力在氧化层中

不能得到及时释放,导致氧化膜和基体发生分离。最后钛合金表面发生溶解和氧化,氧化膜变成片层状结构^[24]。梁锡梅等人^[25]研究了 TA32 钛合金的高温连续氧化行为,发现在 750~850 °C 温度范围内的氧化规律基本符合抛物线-直线规律。在 750 °C 和 800 °C 时,氧化速率较慢;在 850 °C 时,氧化速率较快。除温度的影响之外,保温时间也会对 TA32 钛合金的氧化性能造成一定的影响。在 750 °C 下保温 6 h 时,氧化膜的主要成分为 TiO_2 和 Ti_3Al ;保温至 144 h,氧化膜的主要成分为 TiO_2 、 Ti_3Al 和 Al_2O_3 ;当保温时间延长至 240 h 时,氧化物的主要成分为 TiO_2 和 Al_2O_3 。当 TA32 钛合金在 850 °C 下氧化 240 h 时,表面氧化膜完全剥落。曾尚武^[26]等人研究了 TC4 钛合金在 650~800 °C 的氧化动力学行为,氧化动力学曲线随着温度的升高分别为抛物线、抛物线-直线、直线、抛物线关系。氧化膜主要由薄而致密的 Al_2O_3 外层和厚

而疏松的 TiO_2 内层组成。在 650 °C 下, 钛合金表面的氧化膜致密且完整, 有效地阻止氧气向内部的扩散; 而在 750、850 °C 下, 氧化膜则出现大面积剥落的现象, 失去防护基体的作用。宋有朋等人^[27]对在 550、650、750 °C 三种不同温度下氧化 100 h 的 TA19 钛合金的氧化动力学进行了研究。发现在 550 °C 和 650 °C 温度下的氧化规律符合直线-抛物线规律, 氧

化增重分别为 1.212 mg/cm^2 和 2.624 mg/cm^2 , 而在 750 °C 下的氧化增重为 7.478 mg/cm^2 , 符合双直线规律。并且, 随着加热温度和保持时间的增加, TA19 表面生成的氧化物由颗粒状变为短棒状, 使氧元素向基体内部扩散速率加快, 造成氧化膜疏松多孔、脱落, 甚至出现 Ti_3Al 脆性相, 对内部金属力学性能不利, 最终失去高温抗氧化能力。

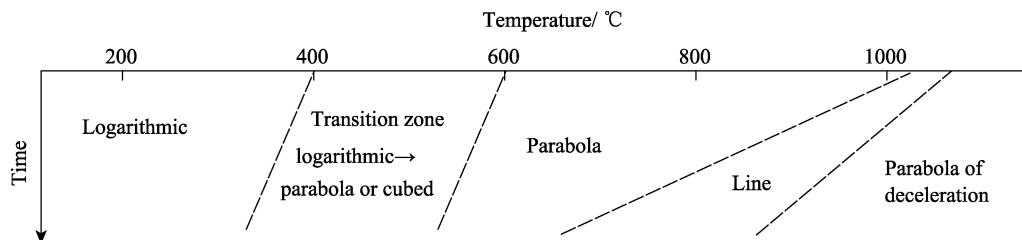


图2 钛的氧化动力学规律随着温度和时间变化^[19]

Fig.2 Changes of the oxidation kinetics of titanium with temperature and time^[19]

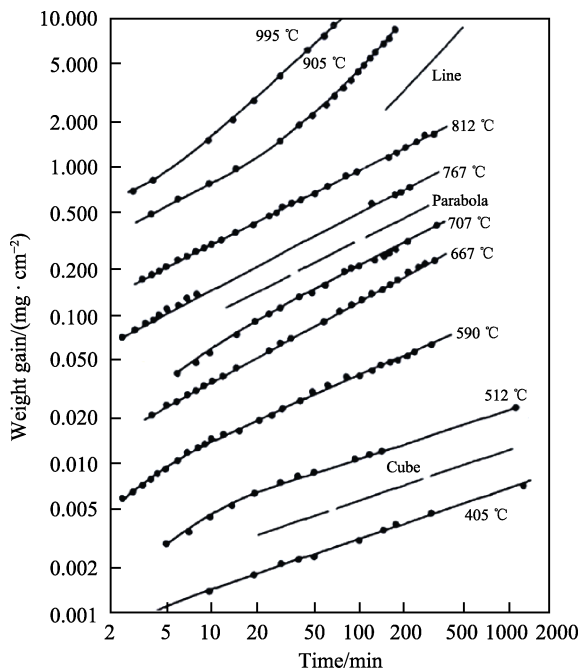


图3 钛在 400~1000 °C 下增重和时间的双对数曲线^[24]

Fig.3 Double of logarithmic curve of weight gain and time for titanium at 400~1000 °C^[24]

为了改善钛合金的高温抗氧化性能, 可以采用合金化和表面改性技术来达到目的。合金化的方法主要是通过调整钛合金的化学成分, 来改变钛合金的微观组织和氧化膜形态, 进而改善高温抗氧化能力。但是控制合金元素的含量十分关键, 当添加的合金元素量较小时, 起到的抗氧化作用十分有限, 只有加入的合金元素量很高时, 才能起到所需要的作用。然而过量地添加合金元素时, 会严重地降低基体的力学性能, 无法满足要求。因此, 通过激光熔覆技术在保持钛合金基体自身力学性能的情况下, 在钛合金表面制备高温防护涂层来提高其高温抗氧化能力, 可以达到在更高温度下高温钛合金的使用要求。

2 镍基高温涂层

镍基高温合金在高温合金领域中占据着非常重要的一部分且应用范围十分广阔, 主要用于航空航天、国防军事和能源化工等领域, 其工作温度大约为 650~1000 °C。镍基高温合金的综合力学性能良好, 特别是其具有非常优异的高温抗氧化性能、耐腐蚀性和热疲劳性能^[28-29]。之外, 镍基合金涂层也具有较广阔的前景^[30]。

目前, NiCrAlY 和 NiCoCrAlY 系镍基涂层因其优良的结合强度在高温合金部件中比较常用, 是非常优异的抗氧化性能材料^[31-35]。涂层中含有 Al、Cr、Co 等元素。其中 Al 元素会形成有利于高温抗氧化性能的 Al_2O_3 , 使氧化速率明显降低, 还会使 Cr 元素向基体内部扩散; Cr 元素也可促进 Al_2O_3 保护膜的形成, 进一步提高高温合金抗氧化性能, 并可起到固溶强化的作用; Co 元素也具有较高硬度和良好的抗高温氧化性能; 此外, 加入的 Y 元素不仅可以起到钉扎、细化晶粒的作用, 更能达到提高与基体之间结合强度的效果。因此, 该涂层在高温下能够起到很好的保护基体的作用^[36-38]。崔文芳等人^[39]使用磁控溅射技术在 Ti-1100 高温钛合金表面制备 NiCrAlY 涂层, 涂层在 600~800 °C 范围内显示出有良好的抗氧化性, 但温度为 800 °C 时, 涂层中的 Ni 与基体中的 Ti 产生互相不均匀扩散现象, 导致在二者结合处出现空洞, 并且在涂层表面生成 TiO_2 , 降低涂层的抗氧化能力。因此镍基涂层在一定温度范围内可提高高温抗氧化性, 但是也会暴露一些不足: 由于元素的扩散速率不同, 导致柯肯达尔空洞的产生, 降低了涂层与基体的结合强度。任雪茹等人^[40]利用多弧离子镀技术在 Ti-6Al-4V 表面沉积 NiCrAlY/Al 复合涂层, 并对比研究了基体与涂层在 500 °C 保持 30 h 条件下的高温性能, 发现所制备的涂层较为均匀、致密, 但在涂层内

部存在少量微裂纹,涂层主要由 γ' -Ni₃Al 强化相、 γ -Ni 固溶体、 α -Cr 固溶体和少量 Al 相组成,如图 4 所示。在基体与涂层之间形成 Al 层,可以抑制二者的相互扩散,并补充 Al 元素。高温试验后,基体合金出现了高温腐蚀的现象,并出现大量裂纹,而 NiCrAlY/Al 复合涂层表面生成了由 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 组成的致密且连续的双层氧化膜结构,如图 5 所示。Gong 等人^[41]通过空气喷雾方法在钛合金表面分别制备了 Al 涂层和 Al/NiCrAlY 涂层,并比较二者在循环氧化实验下的高温抗氧化性能。在实验初期,Al 涂层表面形成的 Al₂O₃ 氧化层呈现山脊状,容易脱落,有裂纹存在,并且促进了 TiO₂ 的生成。Al/NiCrAlY 双层涂层表面生成的氧化膜完整且致密,并生成了 NiAl₂O₄ (如图 6 所示),可阻止 Ti 原子的向外扩散。结果表明,Al 涂层生成的氧化物主要由 Al₂O₃ 和 TiO₂ 组成,但是由于氧化层的不断脱落和形成,增重从原来的 1.39 mg/cm² 逐渐下降,而 Al/NiCrAlY 双层涂层的增重比较平稳,最后达到 1.51 mg/cm²。两种涂层的氧化动力学曲线如图 7 所示,由于抑制 Al 的向内扩散和 Ti 的向外扩散,涂层与基体有良好的结合性,并有效地提高了基体的高温抗氧化性能。

大量研究人员在此基础上添加了不同种类的硬质相颗粒,从而进一步满足不同服役条件下的需求。韦子运等人^[42]向 NiCoCrAlY 涂层中添加适量纳米 SiC,得到了更为致密的氧化层,氧化层的抗脱落能力显著提升,从而进一步提高了涂层在高温下的抗氧

化能力。刘安民等^[43]通过向 NiCoCrAlY 合金粉末中加入纳米 Al₂O₃ 颗粒,来改善涂层的抗氧化性能,研究发现,当 Al₂O₃ 含量较少时,涂层的抗氧化性能提升并不明显,而过量的 Al₂O₃ 又会造成纳米 Al₂O₃ 颗粒偏聚而降低改善的效果。因此适量纳米 Al₂O₃ 的加入,可以抑制 Cr₂O 的挥发,促进生成致密的氧化膜。

镍基高温涂层具有较高的结合强度、良好的耐磨性和优异的耐蚀性,可在一定温度范围内提高基体的高温抗氧化性,但也存在一些问题,主要是由于涂层与基体中元素的扩散速率不同导致的差异,会造成柯肯达尔空洞的产生,使涂层变得不稳定,降低涂层与基体的结合强度,需通过额外加入 Al 阻挡层来改善。

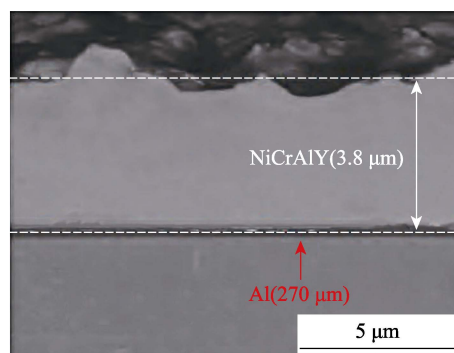


图 4 NiCrAlY/Al 复合涂层的界面 SEM 形貌图^[41]
Fig.4 SEM morphology diagram of NiCrAlY/Al composite coating^[41]

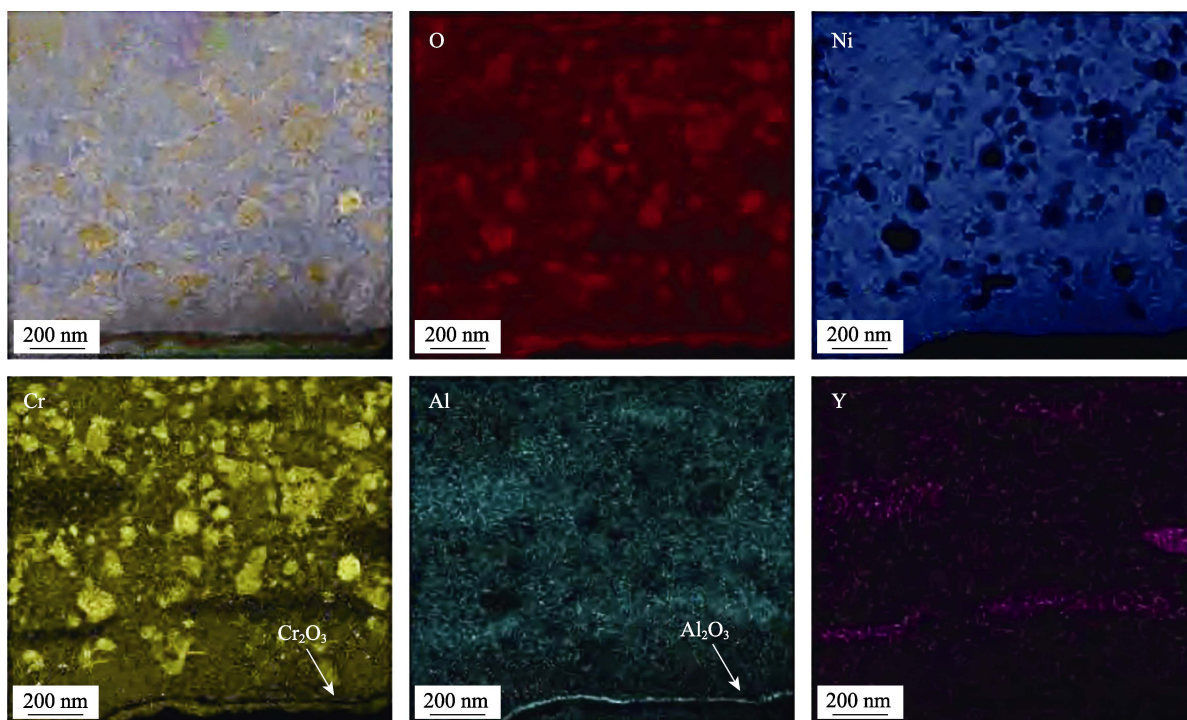
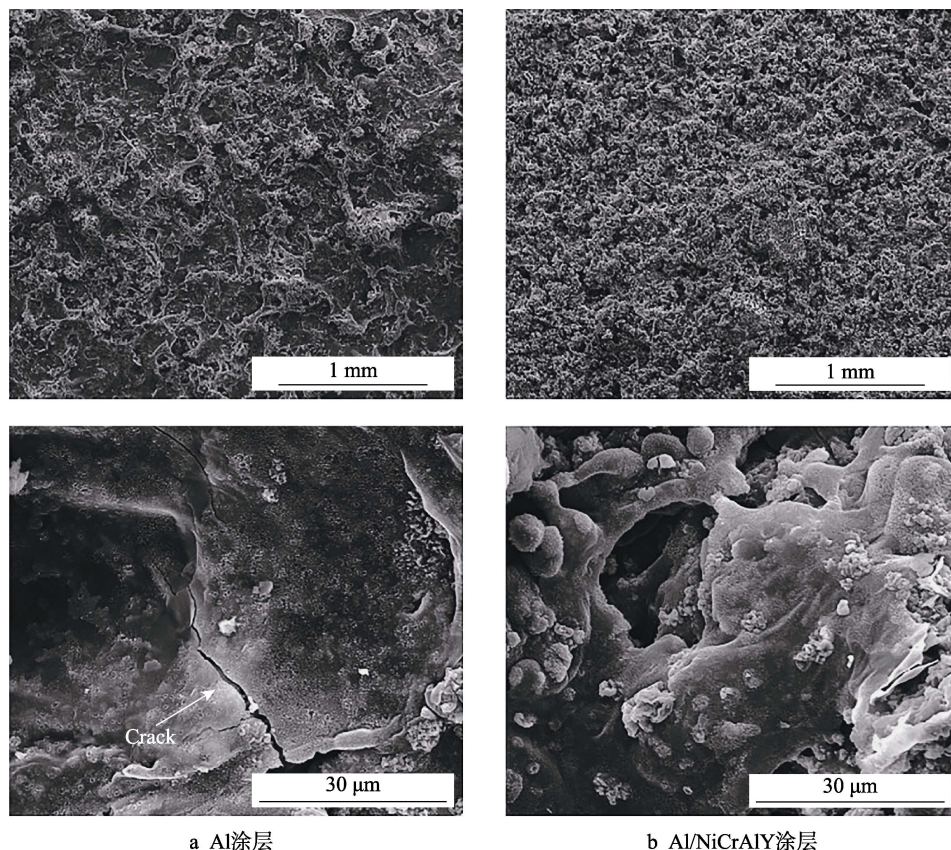
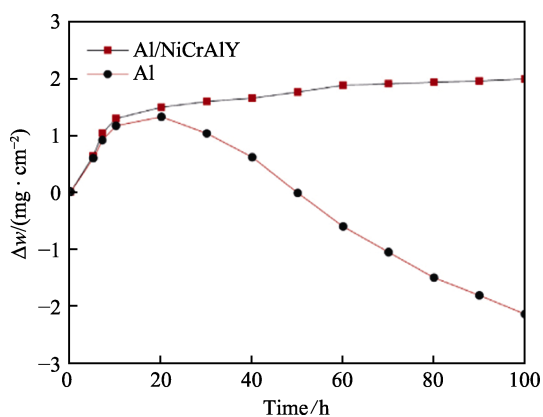


图 5 500 °C 下高温腐蚀 30 h 后 NiCrAlY/Al 复合涂层的截面 TEM 图及 EDS 面扫图^[41]
Fig.5 TEM and EDS surface sweep of NiCrAlY/Al composite coating after corrosion for 30 h at 500 °C^[41]



a Al涂层

b Al/NiCrAlY涂层

图6 800 °C循环氧化10 h后涂层的表面形貌^[41]Fig.6 Surface morphology of the coating after oxidation at 800 °C for 10 cycles^[41]: a) Al coating; b) Al/NiCrAlY coating图7 Al涂层和Al/NiCrAlY涂层的氧化动力学曲线^[41]Fig.7 Oxidation kinetics curves of Al coatings and Al/NiCrAlY coatings^[41]

3 TiAl 系高温涂层

近些年来, TiAl 金属间化合物作为一种新兴的高温结构金属材料迅速发展, 由于其内部含有足够的 Al 元素, 在一定温度下可以被氧化, 生成致密的 Al_2O_3 氧化膜, 有效保护基体。并且 TiAl 系涂层与钛合金基体间的化学成分差异小, 在高温下, 涂层与基体间的互扩散程度大为减小。因此相比于其他涂层, 两元系 TiAl 涂层和三元系 Ti-Al-X 涂层是以后钛合金表

面高温抗氧化涂层重要的研发方向。在 TiAl 金属间化合物中, Al 元素对于纯钛的合金化来说, 占据着非常重要的地位, 是应用非常广泛的 α 稳定元素, 可以降低钛合金的熔点, 并且提高 β 相的转变温度, 起到细晶强化的作用, 同时可以提高钛合金的热稳定性^[44-45]。

3.1 TiAl 高温涂层

TiAl 金属间化合物合金与传统的钛合金和高温合金相比, 有其自身独特的特点, 即比强度、比模量、比刚度高, 高温抗蠕变性能良好等, 受到了人们的广泛关注, 被认为是未来航空航天、汽车发动机及发电机等工业领域中很有潜力的新型替代高温结构材料之一。当 TiAl 金属间化合物作为结构材料使用时, 主要有 δ -TiAl₃、 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 三种, 其力学性能参见表 1^[46]。由表 1 可见, 除塑性之外, TiAl 金属间化合物的各方面性能均优于钛合金, 并且 γ -TiAl 合金的高温力学性能与镍基合金比较接近。此外, γ -TiAl 的密度最小, 不到镍基合金的一半, 这对于代替镍基合金有着十分重要的意义。

由于 TiAl 金属间化合物存在金属键和共价键, 同时提供材料的韧性和陶瓷的高温性能, 除此之外, 铝在高温下被氧化成 Al_2O_3 , 高温稳定性强, 其氧化膜致密并与基体结合性良好, 生长速度缓慢; 因而适

表 1 钛合金、TiAl 系金属间化合物及镍基合金的力学性能^[46]

Tab.1 Mechanical properties of titanium alloys, TiAl inter-metallic compounds and nickel-based alloys^[46]

Simples	Titanium alloys	TiAl intermetallic compounds	Nickel-based alloys
Structure	hcp/bcc	L10	DO19
Density/(g·cm ⁻³)	4.5	3.7~3.9	4.1~4.7
Modulus/GPa	95~115	160~180	100~145
Yield strength/MPa	380~1150	350~600	700~990
Tensile strength/MPa	480~1200	440~700	800~1140
Room temperature plasticity/%	10~25	1~4	2~10
High temperature plasticity/%	12~50	10~60	10~20
Creep limit/℃	600	1000	760
Oxidation temperature/℃	600	900	650

当地提高 Al 含量，可以在高温环境下生成高含量的 Al₂O₃ 氧化膜，防止基体进一步被氧化，可起到保护基体的作用^[47-50]。Maliutina 等人^[51]使用激光熔覆技术在近 α 型钛合金 TA6Zr4DE 表面制备了 γ -TiAl 金属间化合物涂层。通过 TEM 和 SEM 图像（图 8）发现，涂层中存在由 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 组成的板条状组织。通过 XRD 图谱（图 9）发现，基体在 800、900 ℃

产生的氧化膜大部分由 TiO₂ 组成，小部分由 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 组成，这种多样化的氧化层结构倾向于破裂，会使基体的力学性能下降。经过激光熔覆处理后，氧化膜主要由 TiO₂ 和 Al₂O₃ 组成，氧化速率是基体的 1/10 左右（图 10）。基体表面产生的氧化膜较为疏松，容易剥落（图 11）；而涂层表面产生的氧化膜致密性高，并且涂层与氧化膜之间还生成了有利于提高抗氧化性的富 Nb 和富 Cr 层，显著地提高了钛合金的高温抗氧化性能和其适用温度的范围。

Burkov 等人^[52]在 Ti6Al4V 表面使用电火花颗粒沉积技术将五种不同含量（24%~88%）的 Ti 和 Al 颗粒混合，制备出五种不同 Al 含量（19%~68%）的 Ti-Al 金属间化合物涂层。随着 Al 含量在颗粒混合物中的增加，涂层的相组成从 α -Ti 到富 Ti 相（Ti₃Al）和 TiAl 相，再到富 Al 相（TiAl₃）（见图 12）。带有涂层的样品和基体在经过 900 ℃+100 h 的处理后，由于 Al 含量的增加，Al₂O₃ 的含量也增加，从而提高了样品的高温抗氧化能力。当 Al 的含量最高时，涂层具有最好的抗氧化性能。在此基础上，基体的硬度、耐磨性和耐腐蚀性也得到相应地提高。此外，文献资料^[53]显示，TiAl 梯度涂层表面也能形成富 Al 相，从而得到类似的结果。

在钛合金表面制备 TiAl 金属间化合物涂层，涂

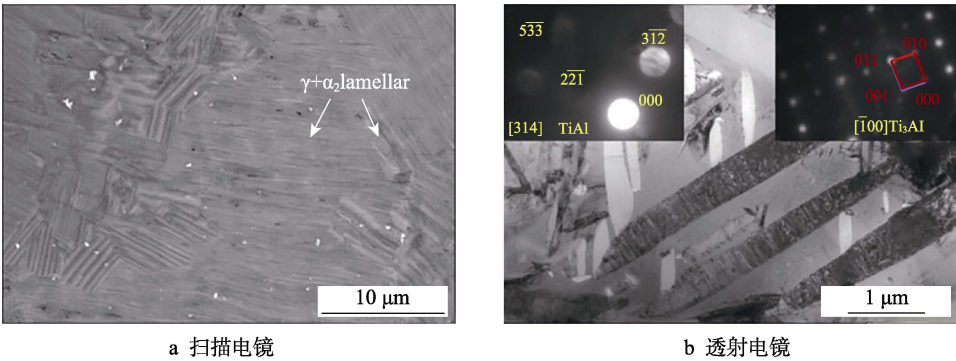


图 8 涂层的微观结构图像^[51]
Fig.8 Microstructure of coating^[51]: a) scanning electron microscope; b) transmission electron microscope

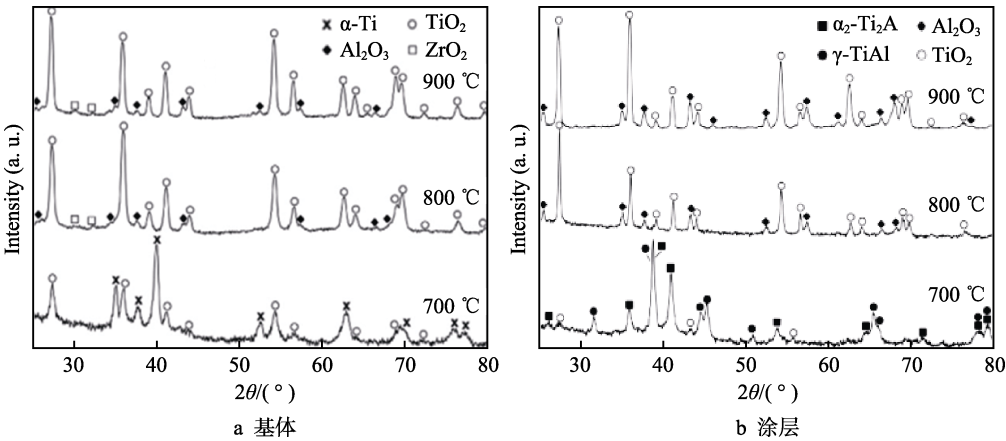
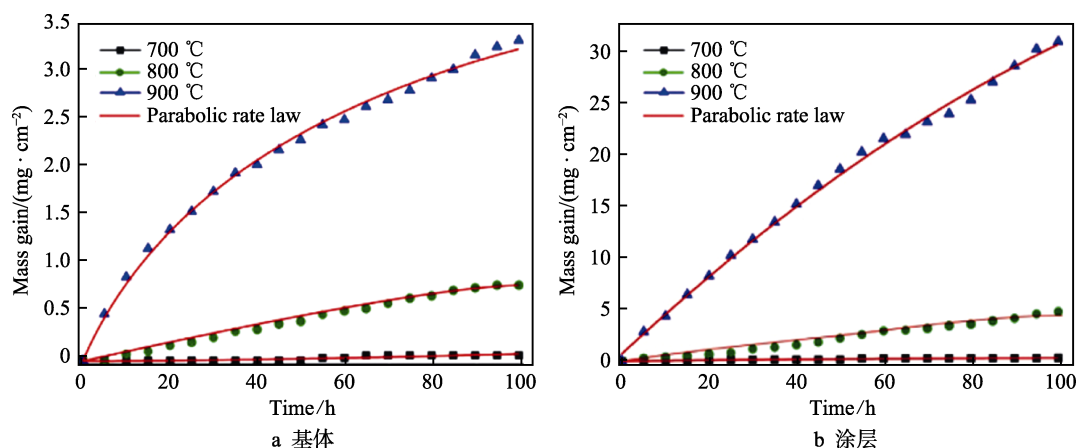
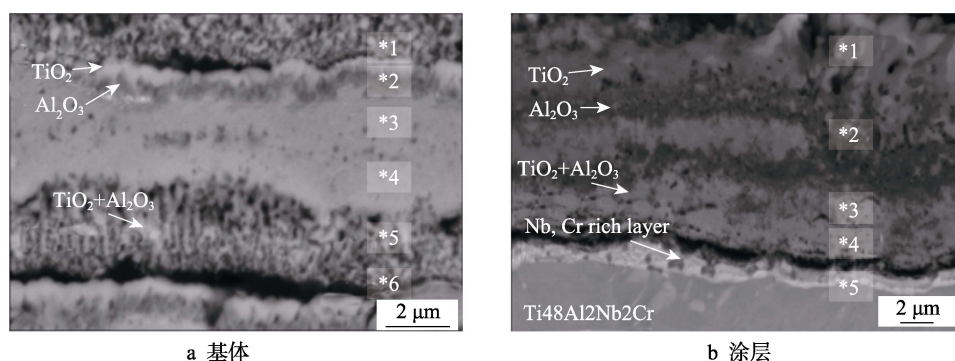
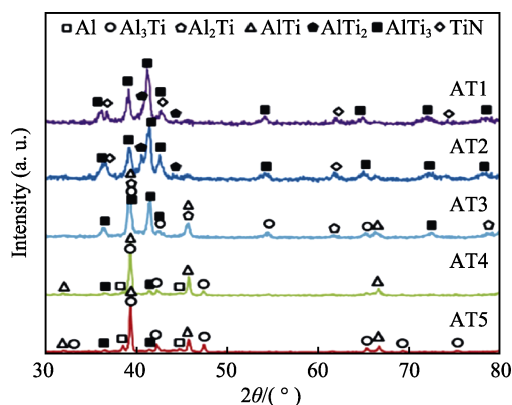


图 9 基体和涂层的 X 射线衍射谱^[51]
Fig.9 X-ray diffraction spectra of substrate and coating^[51]: a) substrate; b) coating

图 10 基体和涂层在不同温度下的氧化动力学曲线^[51]Fig.10 Oxidation kinetics curves of substrate and coating at different temperature^[51]: a) substrate; b) coating图 11 900 °C 氧化 100 h 后形成的氧化膜的横截面 SEM 微观图像^[51]Fig.11 SEM microscopic images of the oxidation film cross section formed after oxidation at 900 °C for 100 h^[51]: a) substrate; b) coating图 12 五种不同 Al 含量的 TiAl 涂层的 X 射线衍射谱^[52]Fig.12 X-ray diffraction spectra of TiAl coatings with five different Al concentrations^[52]

层与钛合金相容性较好且结合紧密,在高温下生成氧化膜,防止基体进一步被氧化,促使钛合金的高温抗氧化性能进一步提升,有利于保护基体材料。然而, TiAl 涂层在高温环境下不能长时间地保护钛合金,主要原因是在高温条件下,由于高的氧溶解度和扩散速度, TiAl 涂层中 Al 的扩散速度较低,并且其中的 Al 含量比需要的 Al 含量 (59%) 少,不能形成足够的 Al₂O₃ 保护膜。但是当提高 Al 含量时,钛合金中容易出现许多脆性较大的 TiAl₃ 相,会降低钛合金基体的

力学性能^[54]。此外,由于 TiO₂ 与 Al₂O₃ 的自由能较为相近,会导致在高温环境下 TiAl 涂层表面不能生成以 Al₂O₃ 为主的连续致密氧化膜,而是形成以 TiO₂ 为主的氧化膜,而且氧化膜与基体合金结合性较差,不能起到更好的保护作用^[55]。

总之, TiAl 高温涂层具有优异的高温性能,但高温抗氧化性能还有待提高。因此如何在 TiAl 基涂层表面形成连续致密的 Al₂O₃ 氧化膜,对于钛合金的高温抗氧化保护有着十分重要的意义,这也对于 TiAl 金属间化合物作为涂层来提高钛合金的高温抗氧化性能有深刻的影响。因此,向 TiAl 系涂层添加第三种合金元素的设计方案,成为开发新型高温防护涂层的重点研究方向。

3.2 Ti-Al-X 涂层

近些年来发展的新型抗氧化 Ti-Al-X 系防护涂层 (Nb^[56]、Si^[57]、Cr^[58]等) 与钛合金基体之间有良好的相容性,并且各种附加元素“X”通过增大 Al 原子在涂层中的扩散速率,从而使 Al₂O₃ 相优先在涂层表面成核。此外,涂层还提供了优异的高温抗氧化性能和力学性能,比常规钛合金在更高的温度下具有更好的性能。所以 Ti-Al-X 系涂层可以更好地保护钛合金。同时 Ti-Al-X 涂层比 TiAl 金属间化合物涂层的脆

性要低, 塑性要好^[59]。Shahzad 等人^[60]经过研究也发现, 通过对 TiAl 涂层添加其他元素 (不需要添加过多的 Al 元素), 就能够提高钛合金的高温抗氧化性能。

Cr 元素的加入能够促进致密 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 氧化膜的生长, 并且能够抑制 Ti 元素向金红石结构 TiO_2 的转化, 从而提高其高温性能。唐兆麒等人^[61]在 TiAl 金属间化合物上制备了 Ti-50Al-10Cr 涂层, 发现 Cr 的加入能够减少表面 TiO_2 的含量, Cr 几乎不向基体内部扩散, 因此 TiAlCr 涂层很好地提高了 TiAl 合金的高温抗氧化性能, 并保持了涂层和基体的相容性。

除了 Cr 元素之外, 刘洪喜等人^[62]研究了 Si 元素对于 TiAl 涂层的影响, 利用激光熔覆技术在 TC4 表面制备了原子百分比为 Ti : Al : Si=41 : 41 : 18 (涂层 A) 和 Ti : Al : Si=35 : 35 : 30 (涂层 B) 的两种涂层。通过 XRD 衍射谱 (图 13) 发现, 两种涂层的相组成基本相同, 都是由陶瓷硬质相 Ti_5Si_3 、 $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ 和二元金属间化合物 Ti_3Al 、TiAl 和 TiAl_3 组成。两种涂层均与基体保持良好的冶金结合, 且涂层组织均匀致密。在 $800\text{ }^\circ\text{C} \times 24\text{ h} \times 5$ 次循环氧化条件下, 从氧化动力学曲线 (图 14) 可知, 基体单位面积的氧化增重约为 35.1 mg/cm^2 , 涂层 A 为 2.8 mg/cm^2 , 涂层

B 为 3.3 mg/cm^2 , 涂层高温抗氧化性能比基材分别提高了 12.5 倍和 10.6 倍。

针对氧化后的产物进行分析, 如图 15 所示, TC4 基体表面氧化层包含了大量的 TiO_2 和少量的 Al_2O_3 。通过氧化层表面形貌 (图 16) 可以看出, 钛基体的氧化层较为疏松, 而涂层 A 和涂层 B 的氧化层均匀致密, 所含相为 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 , Al_2O_3 含量增多。 Al_2O_3 和 SiO_2 相对于 TiO_2 更加致密, 有更好的抗氧化性能。这说明 Ti-Al-Si 涂层能够提高 TC4 基体的高温抗氧化性能。Si 元素的加入能够增加 Al 的活性, 使 TiO_2 的生长受到抑制, 从而增加 Al_2O_3 氧化膜的致密度, 增加氧化膜的粘附性。

Nb 元素促进 Al_2O_3 氧化膜生长的机理与 Si 类似。戴景杰等人^[63]利用激光熔覆技术在 Ti-6Al-4V 表面分别制备了 Ti-Al 和 Ti-Al-xNb ($x=10、20、30、40、50$) 涂层, 经研究发现, $800\text{ }^\circ\text{C} \times 1000\text{ h}$ 氧化后, 基体表面基本上覆盖了 TiO_2 , 只有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在, 涂层表面覆盖了 R- TiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 如图 17 所示, 且随着 Nb 含量的增加, Al_2O_3 也增加, 说明 Nb 的添加促进了 Al_2O_3 的形成。测定其氧化动力学曲线 (图 18) 发现, 基体的氧化增重为 260.17 mg/cm^2 , 涂层的氧化增重范围为 $17.32\sim 42.2\text{ mg/cm}^2$, 是基体的 $1/15\sim 1/6$ 。但是 Nb 的过量添加 ($x=50$) 会降低耐高

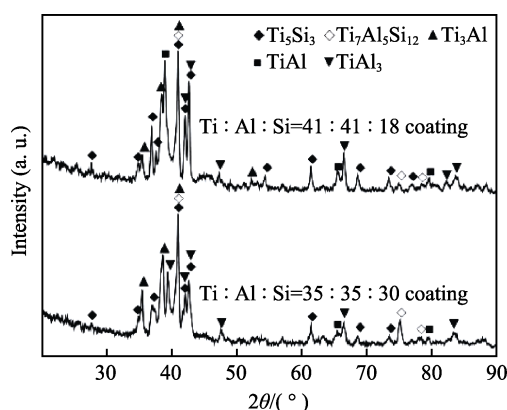


图 13 Ti-Al-Si 涂层的 X 射线衍射谱^[62]

Fig.13 X-ray diffraction spectra of Ti-Al-Si coating^[62]

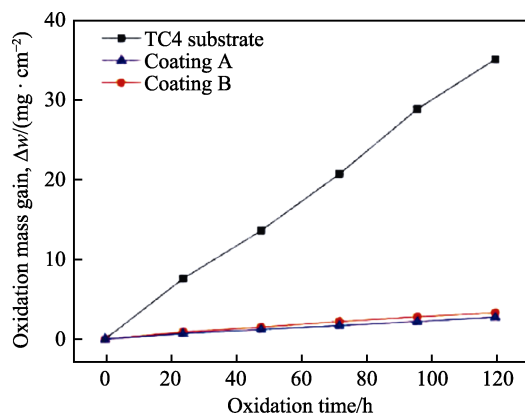


图 14 Ti-Al-Si 涂层和 TC4 基体在 $800\text{ }^\circ\text{C} \times 24\text{ h} \times 5$ 次循环氧化条件下测得的氧化动力学曲线^[62]

Fig.14 Oxidation kinetics curves of Ti-Al-Si coating and TC4 substrate under oxidation conditions of $800\text{ }^\circ\text{C} \times 24\text{ h} \times 5$ ^[62]

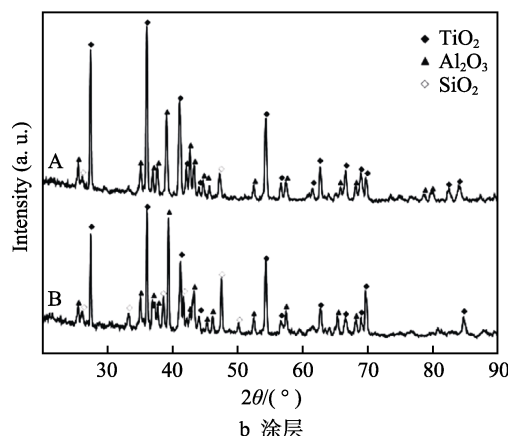
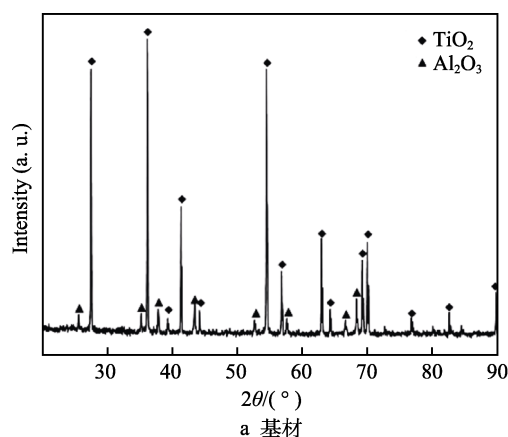
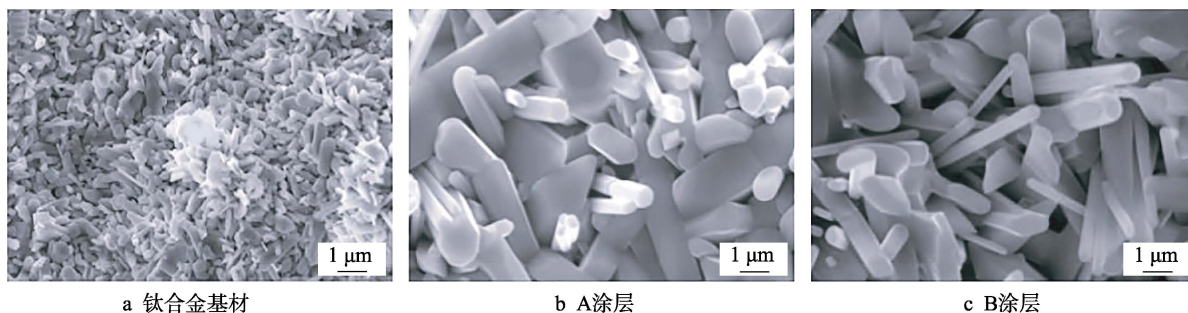


图 15 循环氧化后基材和涂层的 X 射线衍射谱^[62]

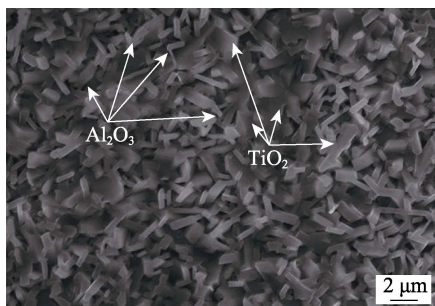
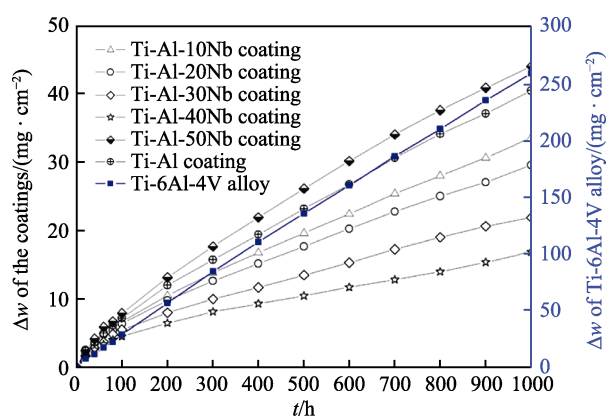
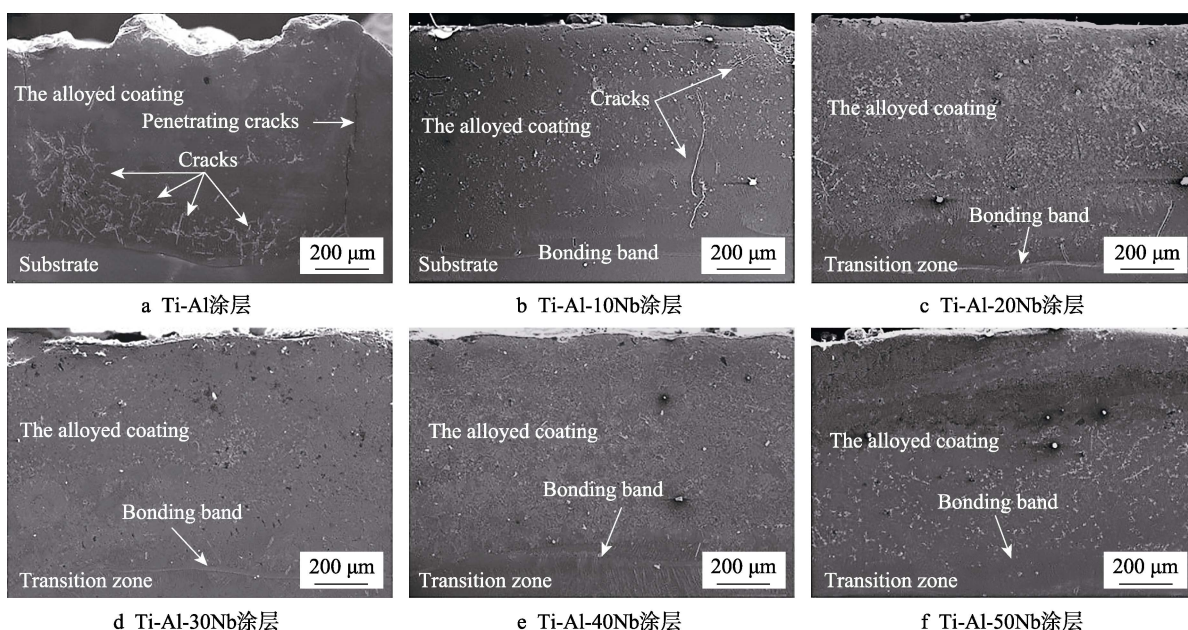
Fig.15 X-ray diffraction spectra of substrate (a) and coatings (b) after cyclic oxidation^[62]

图 16 氧化层的表面形貌^[62]Fig.16 Surface morphology of oxide layer^[62]: a) titanium alloy substrate; b) A coating; c) B coating

温氧化性能。此外, 研究还发现 Nb 元素可以降低 Ti-Al-xNb 涂层的开裂趋势。如图 19 所示, 随着 Nb 含量的增加, 涂层中存在的裂纹越来越少, 甚至消失, 与基体的结合越来越紧密。

Ti-Al-X 涂层的化学成分与钛基体更加具有相似性, 涂层与基体之间不易发生互扩散反应。在高温氧化过程中, X 元素的增加可以更加快速地促进表面生

成 Al_2O_3 保护膜, 生成的保护膜也与涂层具有较好的粘附性, 提高了 TiAl 金属间化合物的高温抗氧化性能, 从而使钛合金在更高的温度下使用。

图 17 Ti-Al-40Nb 涂层在 800 °C × 1000 h 氧化后的表面形貌^[63]Fig.17 Surface morphology of Ti-Al-40NB coating after oxidation at 800 °C × 1000 h^[63]图 18 基体及其 Ti-Al-xNb ($x=10, 20, 30, 40, 50$) 涂层在 800 °C × 1000 h 条件下的氧化动力学曲线^[63]Fig.18 Oxidation kinetics curve of substrate and Ti-Al-xNb ($x=10, 20, 30, 40, 50$) coating under conditions of 800 °C × 1000 h^[63]图 19 涂层截面的 SEM 宏观形貌^[63]Fig.19 SEM macroscopic morphology of the coating section^[63]: a) Ti-Al coating; b) Ti-Al-10NB coating; c) Ti-Al-20NB coating; d) Ti-Al-30NB coating; e) Ti-Al-40NB coating; f) Ti-Al-50NB coating

TiAl 基合金密度小, 且其高温性能与镍基高温合金相近, 有代替镍基合金的发展趋势。其涂层表面可以生成均匀致密的 Al_2O_3 氧化膜, 并且与钛合金基体间的化学成分差异小, 涂层与基体之间基本上不发生互扩散现象。热力学分析表明, 在 Ti-Al 系金属间化合物体系 (TiAl 、 Ti_3Al 和 TiAl_3) 中, 由于 Ti 和 Al 的氧亲和性相似, 只有 TiAl_3 可以发生选择性氧化, 生成均匀致密的 Al_2O_3 氧化膜, 但二元 TiAl 系涂层对于 Al 的用量有严格的要求, 当其使用温度超过 850°C 时, 抗氧化性能就会严重降低^[55]。因此 Ti-Al-X 系涂层中 X 元素 (例如 Cr、Si、Ni 等元素) 的添加, 可以适当地降低 Al 的含量, 促进 Al_2O_3 氧化膜的形成, 且氧化膜均匀致密, 可有效地阻止氧元素向基体扩散, 比二元 TiAl 涂层的脆性低、塑性好。

4 高熵合金涂层

高熵合金由 5 种或 5 种以上的元素构成, 其中各元素的摩尔分数为 5%~35%, 是一种合金化而形成的新型合金体系^[60]。由于其具有特殊的高熵效应、晶格畸变效应、扩散迟缓效应和性能上的鸡尾酒效应, 使其呈现出许多微观和宏观上的特性。高熵合金通常由简单固溶体 fcc、bcc 或 fcc+bcc 构成, 且兼具良好的物理化学性能和力学性能^[64-71]。

高熵合金由于具有高熵效应和迟滞扩散效应, 因此更偏向于获得热稳定性高的固溶体组织^[64,72]。当高熵合金中某些元素形成致密氧化膜后, 便进一步提高了高熵合金在高温下的抗氧化性能。因此在钛合金表面激光熔覆高熵合金来提高抗高温氧化性能变成了可能^[66,73]。周方等人^[74]研究了 Si、Al 对激光熔覆 MoFeCrTiW 高熵合金涂层抗高温氧化性能的影响, 在氧化初始阶段, 氧分子将有选择性地优先与涂层中的元素形成对应的氧化物, 当氧化层覆盖整个试样表面时, 由于氧化层的阻隔作用, 氧化过程如果需要进行, 就必须依靠离子的扩散。因此, 材料表面氧化膜的连续性与完整性是影响离子扩散的主要因素, 可以用氧化后氧化物的体积与形成该氧化物所消耗的金属的体积之比 (PBR), 作为判断氧化膜完整性的一个重要判据。合金系中 Ti、Al、Si 等形成的氧化物的 PBR 值均低于 2, Fe、Cr 形成的氧化物的 PBR 值略高于 2, 这将有利于在合金涂层表面形成致密连续的氧化膜。MoFeCrTiW 高熵合金涂层在 800°C 的抗氧化性较高, Si、Al 的添加则可使涂层的高温抗氧化性进一步提高。图 20 为 MoFeCrTiW、MoFeCrTiWSi、MoFeCrTiWAl 和 MoFeCrTiWSiAl 高熵合金涂层在 800°C 氧化 40 h 的氧化动力学曲线, 研究发现四种高熵合金涂层的恒温氧化动力学曲线基本呈抛物线型, 在最初的 15 h 内, 氧化增重速度较快, 之后曲线趋于平缓, 在 800°C 恒温氧化 40 h 后, 四种涂层的氧化增重分别达 0.617、0.408、0.348、0.305 mg/cm^2 ,

且随着 Al、Si 的添加, 涂层抗氧化性能也得到进一步提高, MoFeCrTiWSi、MoFeCrTiWAl 和 MoFeCrTiWSiAl 涂层的氧化增重量分别为 MoFeCrTiW 涂层的 66%、56% 和 49%。

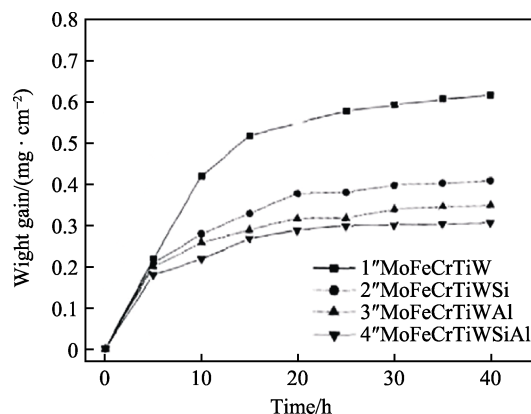
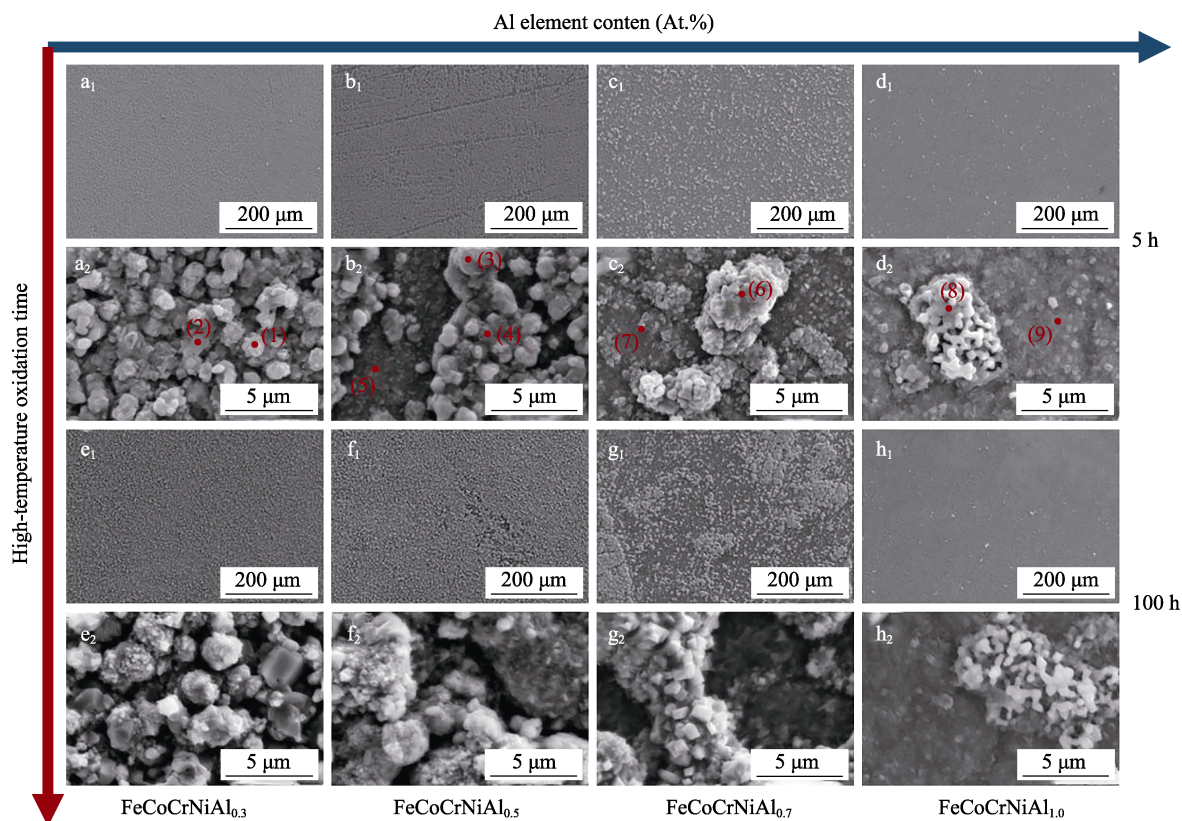
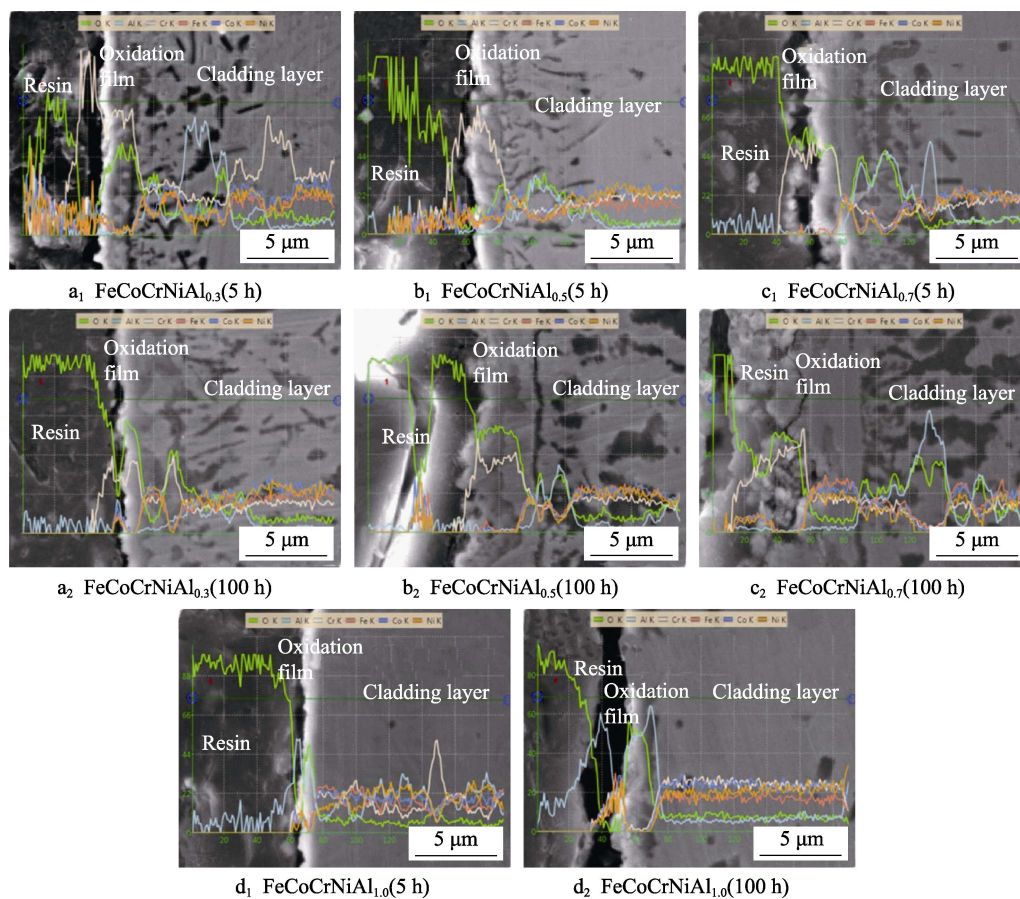


图 20 激光熔覆高熵合金涂层的氧化动力学曲线^[74]
Fig.20 Oxidation kinetics curve of laser cladding high-entropy alloy coating^[74]

Cai 等人^[75]研究了 FeCoCrNiAl_x 高熵合金涂层的高温抗氧化性能, 发现 Al 元素的添加会促使合金晶体结构从 fcc 向 bcc 转变, 并促使在晶界处产生 bcc 固溶体, 提高合金热稳定性, 同时由于 Al 的添加, 在高温下形成致密的 Al_2O_3 , 阻止氧化的继续进行, 从而显著提高了合金的抗高温氧化性能。 FeCoCrNiAl_x 涂层的氧化膜可分为两个主要部分, 即表面氧化膜和底部氧化膜, 如图 21 a₁—d₁ 和 a₂—d₂ 所示。在快速氧化阶段 (5 h), 表面氧化膜的含量与 Al 元素的含量成反比。当 Al 元素的含量为 1.0 mol 时, 出现底部氧化膜, 表面氧化膜零星分布在表面。当高温氧化试验 (100 h) 结束时, $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 和 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.5}$ 涂层的氧化膜的低倍率形态相似。 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.7}$ 涂层的表面氧化膜含量增加, 而 $\text{FeCoCrNiAl}_{1.0}$ 涂层的表面氧化膜含量保持不变。图 21 e₂—h₂ 显示了 FeCoCrNiAl_x 涂层的氧化膜的高倍放大形态。在 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.3}$ 涂层的表面氧化膜上发现了多边形氧化物和团簇氧化物。在 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.5}$ 涂层的表面氧化物膜的间隙中可以观察到一些底部氧化物。 $\text{FeCoCrNiAl}_{0.7}$ 涂层的氧化膜仅由簇状氧化物和底部氧化物组成。 $\text{FeCoCrNiAl}_{1.0}$ 涂层的氧化膜主要由底部氧化物和少量簇状氧化物组成。从图 21 和图 22 可以看出, 底部氧化膜 (Cr_2O_3 、 $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$) 的密度高于表面氧化膜 (Al_2O_3 和 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$) 的密度。在高温条件下, 底部氧化膜可以有效地防止涂层被氧化介质氧化。因此添加 Al 元素可以有效提高合金对高温氧化的抵抗力。

Chang 等人^[76]通过激光熔覆 $\text{FeCr}_x\text{CoNiB}$ 高熵合金涂层, 探索其热稳定性和抗氧化性, 研究发现 $\text{FeCr}_x\text{CoNiB}$ 涂层由简单的面心立方 (fcc) 相和硼化物组成。Cr 有助于抑制硼化物的粗大化, 并增强涂

图 21 高温氧化测试后的 FeCoCrNiAl_x 涂层的氧化膜的微观结构^[75]Fig.21 Microstructure of FeCoCrNiAl_x coating after high temperature oxidation test^[75]图 22 高温氧化试验后氧化膜横截面的 EDS 线扫描^[75]Fig.22 EDS line scan of the cross section of oxide film after high temperature oxidation test^[75]

层对高温软化的抵抗力。 $\text{FeCr}_x\text{CoNiB}$ 涂层的氧化动力学曲线基本上遵循氧化动力学的抛物线定律。随着 Cr 含量的增加, $\text{FeCr}_x\text{CoNiB}$ 涂层的选择性氧化从 Fe 的氧化变为 Cr 的氧化, 最终形成连续的 Cr_2O_3 膜。 $\text{FeCr}_x\text{CoNiB}$ 涂层的高温抗氧化性随着涂层中 B 的添加而降低, 但随着 Cr 的含量增加而变强。当 $\text{FeCr}_x\text{CoNiB}$ 涂层的 $x \geq 2$ (33.3%) 时, 其具有更好的高温抗氧化性。Kai 等人^[77-78]研究了高熵合金 FeCoNiCrSi_x 氧化性能, 发现 Si 的添加可以提高其高温抗氧化性能, 氧化动力学曲线符合抛物线法则, 其氧化机理涉及阳离子的向外扩散。Kai 还研究了 Al 和 Mn 对高熵合金高温氧化性能的影响, 发现 Al 可以提高其抗氧化性能, 而 Mn 则降低其性能。Gorr 等人^[79]对一些难熔的高熵合金 (Mo-Nb-Cr-Al-Ti 、 Mo-Ta-Ti-Cr-Al 和 Mo-W-Ti-Cr-Al 等) 的高温抗氧化性能进行了研究, 发现通过形成富 Cr 和富 Al 的氧化物, 可以影响氧化膜厚度, 进而提高其高温抗氧化性能。Butler 等人^[80]在 1050 °C 下对 AlCoCrNiFe 高熵合金的高温抗氧化性能进行了一系列实验, 发现其氧化行为与 Ni-Al-Cr 的氧化有很大联系, 氧化程度受 Al/Cr 比的影响。

高熵合金由于其独特的组织性能, 不仅具有抗高温氧化性能, 还具有较高的硬度、良好的耐磨性以及优秀的抗腐蚀性能, 受到了国内外学者的大量关注。Huang 等人^[81]采用激光熔覆技术在 Ti64 合金表面制备了近似等摩尔比的 AlCrNiSiTi-MPEA 涂层。涂层组织由 $(\text{Ti,Cr})_3\text{Si}_3$ 和 NiAl 相组成。 AlCrNiSiTi 涂层的硬度和耐磨性均优于 Ti64 钛合金。 AlCrNiSiTi 涂层的主要磨损机制为由轻微的粘着磨损逐渐转为磨粒磨损和氧化磨损。局部开裂导致混合层出现少量碎裂和剥落, 但在整个磨损过程中没有发生严重的剥落和分层。图 23 显示了沿 AlCrNiSiTi-MPEA 涂层截面的维氏硬度变化。 AlCrNiSiTi 涂层比基体材料 (Ti64) 硬度高 3 倍左右, 这归因于金属间化合物相的形成。在大多数情况下, 硬度较高的材料具有优异的耐磨性。

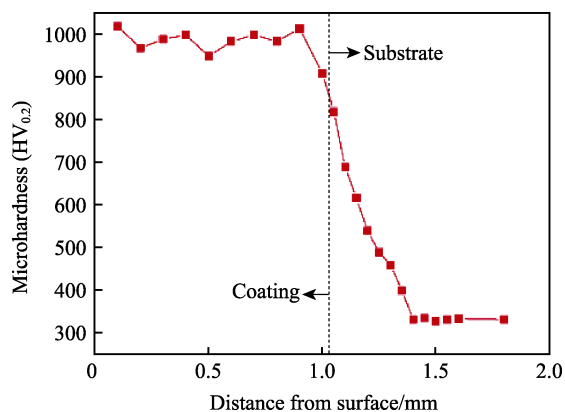


图 23 Ti-6Al-4V 基体激光熔覆 AlCrNiSiTi 涂层横截面的显微硬度分布^[81]

Fig.23 Microhardness profile along cross section of laser cladding AlCrNiSiTi coating on Ti-6Al-4V substrate^[81]

AlCrNiSiTi-MPEA 涂层和基体材料在不同频率下的磨损体积损失 (WVL) 如图 24 所示。随着频率的增加, 每个样品的磨损量都会上升。在所采用的频率下, Ti64 基体材料的磨损量均大于 AlCrNiSiTi-MPEA 涂层, 且基体材料的磨损量比 AlCrNiSiTi 涂层的磨损量增长更快。比磨损率 (SWR) 可根据图 24 中的数据计算得出。在不同频率下, AlCrNiSiTi 涂层和基底材料的 SWR 如图 25 所示。结果表明, 随着频率的增加, AlCrNiSiTi 涂层的 SWR 降低, 而 Ti64 基体材料的 SWR 增大。在每种频率下, AlCrNiSiTi 涂层的 SWR 均小于基体材料。

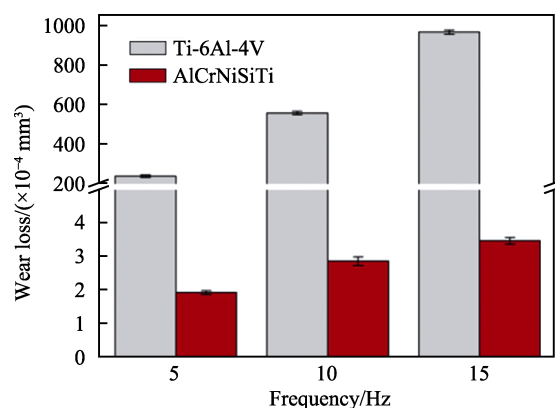


图 24 不同频率下 Ti-6Al-4V 基体和激光熔覆 AlCrNiSiTi 涂层干滑动磨损试验后的磨损量^[81]

Fig.24 Wear loss of Ti-6Al-4V substrate and laser cladding AlCrNiSiTi coating after dry sliding wear test under different frequencies^[81]

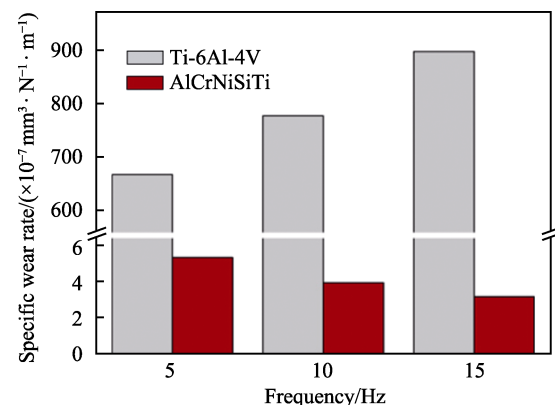


图 25 不同频率下 Ti-6Al-4V 基体和激光熔覆 AlCrNiSiTi 涂层干滑动磨损试验后的比磨损率^[81]

Fig.25 Specific wear rate of Ti-6Al-4V substrate and laser cladding AlCrNiSiTi coating after dry sliding wear test under different frequencies^[81]

Qiu 等人^[82]对高熵合金涂层的耐腐蚀性能进行了相关研究。其采用激光熔覆法在 Q235 钢表面制备了 $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNi}$ 高熵合金涂层。用扫描电子显微镜 (SEM/EDS) 对其微观结构进行了表征, 并采用电化学工作站测试了 $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNi}$ 高熵合金涂层和 Q235 钢在 H_2SO_4 和 HCl 溶液中的耐蚀性。实验结果表明, 涂层与基体结合良好。熔覆区主要由等轴晶

和分布在基体晶粒中的“猫脚状”、“雪花状”晶粒组成。由于热应力作用,涂层出现裂纹。 $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNi}$ 涂层在 H_2SO_4 和 HCl 溶液中具有优异的耐蚀性,这与 Co 元素的可成形性、合金表面形成的钝化膜和合金的显微组织有关。随着 Co 含量的增加,高熵合金镀层在 0.5 mol/L HCl 溶液中的耐蚀性提高。循环极化曲线显示, $\text{Co}_{2.0}$ 高熵合金涂层在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中无点蚀,而 $\text{Co}_{0.5}$ 高熵合金涂层在 0.5 mol/L HCl 溶液中由于介质中的 Cl^- 离子而轻微点蚀。图 26 显示了高熵合金、304 不锈钢和 Q235 钢在盐酸溶液中的动态电位极化曲线。可以看出,与 304 不锈钢相比, $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_{0.5}\text{CuNi}$ 和 $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_{1.0}\text{CuNiTi}$ 涂层的高熵合金电流密度降低了三个数量级。增加钴元素可提高高熵合金涂层在 0.5 mol/L HCl 溶液中的耐蚀性,在高腐蚀电位的高熵合金中,Co 元素有利于在涂层表面形成 CoO 钝化膜。 CoO 在腐蚀性液体中电解并与 H_2O 反应生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$,其附着在涂层表面防止 O^- 离子和 Cl^- 离子的浸入,起到保护作用,提高了耐腐蚀性。

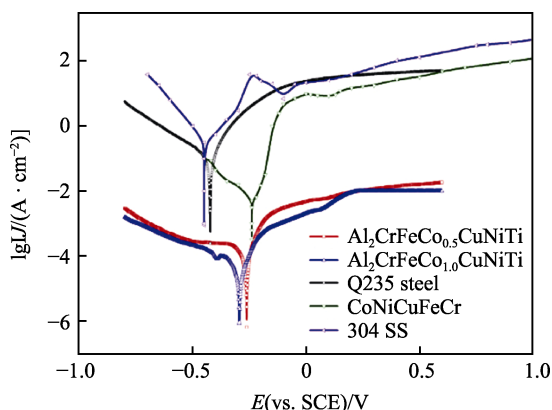


图 26 高熵合金、304 不锈钢和 Q235 钢在 HCl 溶液中的动态电位极化曲线^[82]

Fig.26 Corrosion performance in HCl solutions of high-entropy alloy, 304 SS and Q235 steel^[82]

高熵合金是一个全新的合金体系,它不再是传统合金的设计理念,具有许多优异的性能,调整其中某一种或者某几种元素的含量都可以进一步优化性能,因此其应用前景极为广阔。国内高熵合金的研究也有了将近二十年的历史,但相关数据都还处于实验室阶段,元素配比的不合理、基体对熔覆层的反作用,都会使高熵合金的脆性和力学性能达不到理论中的效果,致使实验数据并不可靠,不能进入真正的应用阶段。若某一具体的高熵合金能够获得稳定、可靠、具有工业参考价值的实验数据,将真正、快速地推动高熵合金的研究和应用。

5 总结与展望

采用激光熔覆技术在钛合金表面制备高温抗氧

化涂层是解决钛合金高温性能不稳定的有效途径,明显地提高了钛合金在高温工况下的使用性能和服役寿命,这对于其在航天航空等领域的应用具有重大意义。随着科学技术的不断发展,其研究会不断深入,但由于激光技术手段、涂层设计变量多、工艺参数选择等问题,对其研究仍然任重而道远。以下关于激光熔覆技术制备高温抗氧化涂层的发展值得重点关注:

1) 覆层的质量问题与激光熔覆工艺参数以及熔覆材料的性质息息相关。最佳激光熔覆工艺参数(例如激光功率、扫描速度等)的设计仍然有许多自身的局限性与问题存在,需要研究人员不断地去优化。

2) 熔覆材料体系尚未建立完全,限制了其发展。因此在满足熔覆层质量的基础上,应从经济使用的角度建立新的熔覆材料体系。为进一步保证熔覆质量,需要将原位分析等技术应用于熔覆涂层制备过程中。

3) 对比分析当前研究最广泛的三种合金涂层,镍基合金涂层由于涂层与基体中元素的扩散速率不同导致的差异,造成柯肯达尔空洞的产生,涂层变得不稳定,涂层与基体的结合强度降低。高熵合金涂层虽然潜力较大,但是还处于实验室研究阶段。相比之下, TiAl 高温合金涂层具有更好的工程应用前景。

4) 激光熔覆技术与计算机数值模拟互相结合,已经成为优化工艺参数,从而得到高品质熔覆层的重要手段,可以减少不必要的浪费,提高经济效益,拓宽其在工业制造中的应用范围。

参考文献:

- [1] 刘世锋, 宋玺, 薛彤, 等. 钛合金及钛基复合材料在航空航天的应用和发展[J]. 航空材料学报, 2020, 40(3): 77-94.
LIU Shi-feng, SONG Xi, XUE Tong, et al. Application and development of titanium alloy and titanium-based composite materials in aerospace[J]. Journal of aeronautical materials, 2020, 40(3): 77-94.
- [2] 蔡建明, 曹春晓. 新一代 600 °C 高温钛合金材料的合金设计及应用展望[J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 27-36.
CAI Jian-ming, CAO Chun-xiao. Alloy design and application expectation of a new generation 600 °C high temperature titanium alloy[J]. Journal of aeronautical materials, 2014, 34(4): 27-36.
- [3] 史小波, 王三军. 钛合金抗高温氧化研究之发展[J]. 中国金属通报, 2018(2): 243-244.
SHI Xiao-bo, WANG San-jun. Development of studies on high temperature oxidation resistance of titanium alloys[J]. China metal bulletin, 2018(2): 243-244.
- [4] DAS M, BHATTACHARYA K, DITTRICK S A, et al. In situ synthesized TiB-TiN reinforced Ti6Al4V alloy composite coatings: Microstructure, tribological and in-vitro biocompatibility[J]. Journal of the mechanical behavior of

- biomedical materials, 2014, 29: 259-271.
- [5] WENG F, CHEN C, YU H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review[J]. Materials & design, 2014, 58(6): 412-425.
- [6] WU Wan-liang, LI Xue-wei. Research progresses on laser cladding of titanium alloys[J]. Rare metal materials and engineering, 2006, 35(6): 850.
- [7] YANG Y, ZHANG D, YAN W, et al. Microstructure and wear properties of TiCN/Ti coatings on titanium alloy by laser cladding[J]. Optics and laser in engineering, 2010, 48(1): 119-124.
- [8] 赵晖, 王宝婷, 杜春燕, 等. TC4 钛合金表面改性技术研究进展[J]. 沈阳理工大学学报, 2017, 36(2): 74-77.
ZHAO Hui, WANG Bao-ting, DU Chun-yan, et al. Research progress of surface modification technology of TC4 titanium alloy[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2017, 36(2): 74-77.
- [9] 杨锐. 钛铝金属间化合物的进展与挑战[J]. 金属学报, 2015, 51(2): 129-147.
YANG Rui. Advances and challenges of TiAl base alloys [J]. Acta metallurgica sinica, 2015, 51(2): 129-147.
- [10] 张维平, 赵玉兰, 李廷举. 钛合金表面激光熔覆的研究进展[J]. 表面技术, 2007, 36(5): 68-70.
ZHANG Wei-ping, ZHAO Yu-lan, LI Ting-ju. The development of laser cladding on titanium alloy[J]. Surface technology, 2007, 36(5): 68-70.
- [11] 曾立英, 赵永庆, 洪权, 等. 600 °C高温钛合金的研发[J]. 钛工业进展, 2012(5): 1-6.
ZENG Li-ying, ZHAO Yong-qing, HONG Quan, et al. Research and development of high temperature titanium alloys at 600 °C[J]. Titanium industry progress, 2012(5): 1-6.
- [12] 郭桂芳, 陈芙蓉, 李林贺. 激光熔覆技术在钛合金表面改性中的应用[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 66-69.
GUO Gui-fang, CHEN Fu-rong, LI Lin-he. Application of laser cladding in surface modification of titanium alloy[J]. Surface technology, 2006, 35(1): 66-69.
- [13] SUI Xin-meng, LU Jian, HU Ji, et al. Effect of specific energy on microstructure and properties of laser clad TiN/Ti₃AlN-Ti₃Al composite coating[J]. Optics and laser in technology, 2020, 131: 106428.
- [14] SUI Xin-meng, LU Jian, HU Ji, et al. Morphology, microstructure and improved mechanical properties of TiB₂/TiB/TiN reinforced Ti₃Al matrix composite coating with ZrO₂ addition[J]. Journal of thermal spray technology, 2020, 29: 510-519.
- [15] 雷靖峰, 祁文军, 谢亚东, 等. U71Mn 钢表面激光熔覆 Ni60-25%WC 涂层工艺参数优化的研究[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 66-71.
LEI Jing-feng, QI Wen-jun, XIE Ya-dong, et al. Optimization of process parameters of laser cladding Ni60-25%WC coating on U71Mn steel[J]. Surface technology, 2018, 47(3): 66-71.
- [16] 蔡建明, 李榛熙, 马济民, 等. 航空发动机用 600 °C 高温钛合金的研究与发展[J]. 材料导报, 2005, 19(1): 50-55.
CAI Jian-ming, LI Zhen-xi, MA Ji-min, et al. Research and development of 600 °C high temperature titanium alloys for aeroengine[J]. Materials review, 2005, 19(1): 50-55.
- [17] YANG Y, ZHANG D, YAN W, et al. Microstructure and wear properties of TiCN/Ti coatings on titanium alloy by laser cladding[J]. Optics and laser in engineering, 2010, 48(1): 119-124.
- [18] 贺志勇, 刘小萍, 王振霞, 等. γ -TiAl 金属间化合物表面改性技术研究现状[J]. 材料报导, 2007, 21(2): 83-86.
HE Zhi-yong, LIU Xiao-ping, WANG Zhen-xia, et al. Current status of surface modifications on γ -TiAl intermetallics[J]. Materials review, 2007, 21(2): 83-86.
- [19] 李金山, 张铁邦, 常辉, 等. TiAl 基金属间化合物的研究现状与发展趋势[J]. 材料报导, 2007, 21(2): 83-86.
LI Jin-shan, ZHANG Tie-bang, CHANG Hui, et al. Recent achievements and future directions of TiAl-based intermetallic compounds[J]. Materials review, 2007, 21(2): 83-86.
- [20] WU X H. Review of alloy and process development of TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2006, 14(10-11): 1114-1122.
- [21] 李旭升, 辛社伟, 毛小南, 等. 钛合金氧化行为研究进展[J]. 钛工业进展, 2014, 31(3): 7-13.
LI Xu-sheng, XIN She-wei, MAO Xiao-nan, et al. Progress in research on oxidation behavior of titanium alloy[J]. Titanium industry progress, 2014, 31(3): 7-13.
- [22] 伯克斯, 迈尔, 佩蒂特, 等. 金属高温氧化导论[M]. 辛丽, 王文, 译. 北京: 高等教育出版社, 2010.
BURKS N, MEYER G H, PETTIT F S. Introduction to high temperature oxidation of metals[M]. XIN Li, WANG Wen, translated. Beijing: Higher Education Press, 2010.
- [23] 史小波, 王三军. 钛合金抗高温氧化研究之发展[J]. 中国金属通报, 2018(2): 243-244.
SHI Xiao-bo, WANG San-jun. Development of studies on high temperature oxidation resistance of titanium alloys[J]. China metal bulletin, 2018(2): 243-244.
- [24] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
LI Mei-shuan. High temperature corrosion of metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [25] 梁锡梅, 陈明和, 苏楠, 等. TA32 钛合金高温连续氧化行为研究[J]. 钛工业进展, 2019, 36(2): 12-19.
LIANG Xi-mei, CHEN Ming-he, SU Nan, et al. The isothermal oxidation behavior of TA32 titanium alloy at elevated temperature[J]. Titanium industry progress, 2019, 36(2): 12-19.
- [26] 曾尚武, 江海涛, 赵爱民. TC4 钛合金高温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(11): 2812-2816.
ZENG Shang-wu, JIANG Hai-tao, ZHAO Ai-min. High temperature oxidation behavior of TC4 alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2015, 44(11): 2812-2816.
- [27] 宋有朋, 梁文萍, 缪强, 等. TA19 钛合金氧化行为研究[J].

- 热处理, 2017, 32(2): 10-14.
- SONG You-peng, LIANG Wen-ping, MIAO Qiang, et al. Study on oxidation behavior of TA19 titanium alloy[J]. Heat treatment, 2017, 32(2): 10-14.
- [28] 姚进军, 高联科, 邓斌. 镍基高温合金的技术进展[J]. 新材料产业, 2015(12): 43-46.
- YAO Jin-jun, GAO Lian-ke, DENG bin. Technical progress of nickel-based superalloys[J]. Advanced materials industry, 2015(12): 43-46.
- [29] 王会阳, 安云岐, 李承宇, 等. 镍基高温合金材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(S2): 482-486.
- WANG Hui-yang, AN Yun-qi, LI Cheng-yu, et al. Research progress of Ni-based superalloys[J]. Materials review, 2011, 25(S2): 482-486.
- [30] 平学龙, 符寒光, 孙淑婷. 激光熔覆制备硬质颗粒增强镍基合金复合涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(9): 1535-1540.
- PING Xue-long, FU Han-guang, SUN Shu-ting. Progress in preparation of hard phase reinforced Ni-based alloy composite coating by laser cladding[J]. Materials review, 2019, 33(9): 1535-1540.
- [31] 张静, 王丽娜, 彭玉涛, 等. 镍基高温合金表面激光熔覆 CoCrAlYSiHf_x 涂层组织性能分析[J]. 真空科学与技术学报, 2020, 40(3): 203-206.
- ZHANG Jing, WANG Li-na, PENG Yu-tao, et al. Characterization of Hf-doped CoCrAlYSi coatings synthesized by laser cladding on Ni-based GH586 alloy[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2020, 40(3): 203-206.
- [32] 张新格, 邓畅光, 邓春明, 等. NiCrAlY 涂层抗氧化性及氧化过程中的微观结构演变[J]. 航空材料学报, 2015, 35(5): 21-26.
- ZHANG Xin-ge, DENG Chang-guang, DENG Chun-ming, et al. Oxidation resistance of NiCrAlY coating and evolution of microstructures during oxidation[J]. Journal of aeronautical materials, 2015, 35(5): 21-26.
- [33] 王长亮, 崔永静, 汤智慧, 等. 超级爆炸喷涂镍基钴基涂层高温氧化及摩擦磨损性能[J]. 装备环境工程, 2020, 17(1): 90-96.
- WANG Chang-liang, CUI Yong-jing, TANG Zhi-hui, et al. High temperature oxidation and friction behavior of nickel based and cobalt based coating deposited by super detonationspray[J]. Equipment environmental engineering, 2020, 17(1): 90-96.
- [34] KHAKZADIAN J, HOSSEINI S H, ZANGENEH M K. Cathodic arc deposition of NiCrAlY coating: Oxidation behaviour and thermodynamic[J]. Surface engineering, 2019, 35(8): 1-6.
- [35] PEREIRA J C, ZAMBRANO J C, RAYÓN E, et al. Mechanical and microstructural characterization of MCrAlY coatings produced by laser cladding: The influence of the Ni, Co and Al content[J]. Surface and coatings technology, 2018, 338: 22-31.
- [36] 郭新政. 钛合金表面激光熔覆 Ti-Al-Cr 涂层的组织及其高温抗氧化性能[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- GUO Xin-zheng. Microstructure and high temperature oxidation resistance of laser cladding Ti-Al-Cr coating on titanium alloy surface[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [37] PENG Bin, LI Hai-qing, ZHANG Quan, et al. High-temperature thermal stability and oxidation resistance of Cr and Ta co-alloyed Ti-Al-N coatings deposited by cathodic arc evaporation[J]. Corrosion science, 2020, 167: 108490.
- [38] 王航, 武美萍, 陆佩佩, 等. 激光功率对钴基/GO 复合涂层力学性能影响[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 66(9): 134.
- WANG Hang, WU Mei-ping, LU Pei-pei, et al. Effect of laser power on the mechanical properties of the Cobalt-based/GO composite coatings[J]. Laser & optoelectronics progress, 2020, 66(9): 134.
- [39] 崔文芳, 罗国珍, 周廉, 等. 高温钛合金溅射 NiCrAlY 涂层氧化行为的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1998(6): 348-351.
- CUI Wen-fang, LUO Guo-zhen, ZHOU Lian, et al. Oxidation behaviors of a sputtered NiCrAlY coating on the surface of a high temperature titanium alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 1998(6): 348-351.
- [40] 任雪茹, 石磊, 毛金明, 等. Ti-6Al-4V 合金表面 NiCrAlY/Al 复合涂层的抗高温腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2019(1): 45-52.
- REN Xue-ru, SHI Lei, MAO Jin-ming, et al. High temperature corrosion resistance of NiCrAlY/Al composite coatings on surface of Ti-6Al-4V alloy[J]. China surface engineering, 2019(1): 45-52.
- [41] GONG Xue, CHEN Rui-run, WANG Qi, et al. Cyclic oxidation behavior and oxide scale adhesion of Al/NiCrAlY coating on pure titanium alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 729: 679-687.
- [42] 韦子运, 汪新衡, 刘安民. 纳米 SiC 颗粒增强 Ni 基激光熔覆涂层高温抗氧化性能的研究[J]. 湖南农机, 2014, 41(7): 94-96.
- WEI Zi-yun, WANG Xin-heng, LIU An-min. A nanometer SiC particles reinforced Ni based high temperature oxidation resistance of laser cladding coating[J]. Hunan agricultural machinery, 2014, 41(7): 94-96.
- [43] 刘安民, 汪新衡, 邓斌, 等. 纳米 Al_2O_3 颗粒增强 Ni 基合金激光熔覆涂层高温抗氧化性能的研究[J]. 材料导报, 2014, 28(S2): 20-23.
- LIU An-min, WANG Xin-heng, DENG Bin, et al. Study on high temperature oxidation resistance of nano- Al_2O_3 particle reinforced Ni-based alloy coating prepared by laser cladding[J]. Materials review, 2014, 28(S2): 20-23.
- [44] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 53.
- ZHANG Xi-yan, ZHAO Yong-qing, BAI Chen-guang. Titanium alloy and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 53.

- [45] LI Chong-gui, ZENG Ming, LIU Chuan-ming, et al. Microstructure and tribological behavior of laser cladding TiAlSi composite coatings reinforced by alumina-titania ceramics on Ti-6Al-4V alloys[J]. *Materials chemistry and physics*, 2020, 240: 122271.
- [46] 刘轶, 侍新琳. TiAl 金属间化合物研究[J]. *沈阳航空工业学院学报*, 2001(1): 27-29.
LIU Yi, SHI Xin-lin. A study on intermetallic compound TiAl[J]. *Journal of Shenyang Institute of Aeronautical Engineering*, 2001(1): 27-29.
- [47] 戴景杰. 钛合金激光表面 Ti-Al-X 多元合金化层的组织和性能[D]. 济南: 山东大学, 2017.
DAI Jing-jie. Microstructure and properties of Ti-Al-X multicomponent alloying layer on laser surface of titanium alloy[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [48] ZHANG Ming-ming, SHEN Ming-li, LI Xin, 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.
- [49] LIU Yang, LIU Wen-sheng, MA Yun-zhu, et al. Microstructure and wear resistance of compositionally graded TiAl intermetallic coating on Ti6Al4V alloy fabricated by laser powder deposition[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 353: 32-40.
- [50] TLOTLENG M, MASINA B, PITAYANA S. Characteristics of laser in-situ alloyed titanium aluminides coatings[J]. *Procedia manufacturing*, 2017, 7: 39-45.
- [51] MALIUTINA I N, MOHAND H S, SIJOBERT J, et al. Structure and oxidation behavior of γ -TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 319: 136-144.
- [52] BURKOV A A, CHIGRIN P G. Synthesis of Ti-Al intermetallic coatings via electrospark deposition in a mixture of Ti and Al granules technique[J]. *Surface & coatings technology*, 2020, 387: 125550.
- [53] LEYENS C, PETERS M, KAYSSER W A. Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: oxidation and mechanical behavior[J]. *Surface and coatings technology*, 1997(94-95): 34-40.
- [54] LEYENS C, PETERS M. *Titanium and titanium alloys*[M]. New York: John Wiley and Sons, 2005.
- [55] 王晶. 激光熔覆 TiAl 金属间化合物/陶瓷复合涂层的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008.
WANG Jing. Preparation and properties of laser cladding TiAl metallized intermetallic compound/ceramic composite coating[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2008.
- [56] DAI J, ZHANG H, SUN C, et al. The effect of Nb and Si on the hot corrosion behaviors of TiAl coatings on a Ti-6Al-4V alloy[J]. *Corrosion science*, 2020, 168: 108578.
- [57] LI X T, HUANG L J, JIANG S, et al. Microstructure and super oxidation resistance of the network structured Ti-Al-Si coating[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 807: 151679.
- [58] NADINE Laska, REINHOLD Braun, STÉPHANE Knittel. Oxidation behavior of protective Ti-Al-Cr based coatings applied on the γ -TiAl alloys Ti-48-2-2 and TNM-B1[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 349: 347-356.
- [59] MOSKALEWICZ T, WENDLER B, SMEACETTO F, et al. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of the TiAl(Si,Ag) coating on near- α titanium alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2008, 202(24): 5876-5881.
- [60] SHAHZAD A, ZADOROZHNYI V Y, PAVLOV M D, et al. Deposition of the Ti-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 731: 1295-1302.
- [61] 唐兆麟, 王福会, 吴维. TiAlCr 涂层对 TiAl 金属间化合物抗高温氧化性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1998(1): 37-42.
TANG Zhao-lin, WANG Fu-hui, WU Wei. Effect of TiAlCr coating on oxidation resistance of TiAl intermetallics[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1998(1): 37-42.
- [62] 刘洪喜, 赵艳爽, 张晓伟, 等. 激光熔覆原位自生 Ti-Al-Si 复合涂层的微观组织和高温抗氧化性能[J]. *光学精密工程*, 2019, 27(2): 316-325.
LIU Hong-xi, ZHAO Yan-shuang, ZHANG Xiao-wei, et al. Microstructure and high-temperature oxidation resistance of laser cladding in-situ synthesis Ti-Al-Si composite coatings[J]. *Optics and precision engineering*, 2019, 27(2): 316-325.
- [63] DAI Jing-jie, LI Shou-ying, ZHANG Hong-xia, et al. Microstructure and high-temperature oxidation resistance of Ti-Al-Nb coatings on a Ti-6Al-4V alloy fabricated by laser surface alloying[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 344: 479-488.
- [64] ZHANG G J, TIAN Q W, YIN K X, et al. Effect of Fe on microstructure and properties of $\text{AlCoCrFe}_x\text{Ni}$ ($x=1.5, 2.5$) high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. *Intermetallics*, 2020, 119: 106722.
- [65] 赵海朝, 梁秀兵, 乔玉林, 等. 激光熔覆高熵合金涂层的研究进展[J]. *材料工程*, 2019, 47(10): 33-43.
ZHAO Hai-chao, LIANG Xiu-bing, QIAO Yu-lin, et al. Research progress in high-entropy alloy coatings by laser cladding[J]. *Journal of materials engineering*, 2019, 47(10): 33-43.
- [66] CHANG Y, YEH A. The evolution of microstructures and high temperature properties of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}$ high entropy alloys[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 653: 379-385.
- [67] JIANG H, HAN K, LI D, et al. Synthesis and characterization of AlCoCrFeNiNb_x high-entropy alloy coatings by laser cladding[J]. *Crystals*, 2019, 9(1): 56.
- [68] LIANG H, YAO H, QIAO D, et al. Microstructures and wear resistance of $\text{AlCrFeNi}_2\text{W}_{0.2}\text{Nb}_x$ high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. *Journal of thermal*

- spray technology, 2019, 28(6): 1318-1329.
- [69] NIE Q, LIANG H, QIAO D, et al. Microstructures and mechanical properties of multi-component $\text{Al}_x\text{CrFe}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_{0.2}$ high-entropy alloys[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2020, 33: 1135.
- [70] CAI Z, CUI X, LIU Z, et al. Microstructure and wear resistance of laser clad Ni-Cr-Co-Ti-V high-entropy alloy coating after laser remelting processing[J]. *Optics & laser technology*, 2018, 99: 276-281.
- [71] LIU H, LIU J, CHEN P, et al. Microstructure and high temperature wear behaviour of in-situ TiC reinforced AlCoCrFeNi-based high-entropy alloy composite coatings fabricated by laser cladding[J]. *Optics & laser technology*, 2019, 118: 140-150.
- [72] XUELONG P, HANGUANG F, SHUTING S, et al. Effect of Nb addition on microstructure and properties of laser cladding NiCrBSi coatings[J]. *Transactions of the IMF*, 2018, 96(6): 304-312.
- [73] XIANG K, CHEN L, CHAI L, et al. Microstructural characteristics and properties of CoCrFeNiNb_x high-entropy alloy coatings on pure titanium substrate by pulsed laser cladding[J]. *Applied surface science*, 2020, 517: 146214.
- [74] 周芳, 刘其斌, 郑波. Si,Al 对激光熔覆 MoFeCrTiW 高熵合金涂层组织性能的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2015, 27(11): 272-277.
- ZHOU Fang, LIU Qi-bin, ZHENG Bo. Effect of silicon and aluminum on microstructure and properties of laser cladding MoFeCrTiW high-entropy alloy coating[J]. *High power laser and particle beams*, 2015, 27(11): 272-277.
- [75] CAI Y, ZHU L, CUI Y, et al. High-temperature oxidation behavior of FeCoCrNiAl_x high-entropy alloy coatings[J]. *Materials research express*, 2019, 6(12): 126552.
- [76] CHANG F, CAI B, ZHANG C, et al. Thermal stability and oxidation resistance of FeCr_xCoNiB high-entropy alloys coatings by laser cladding[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 359: 132-140.
- [77] KAI W, CHENG F P, LIAO C Y, et al. The oxidation behavior of the quinary FeCoNiCrSi_x high-entropy alloys[J]. *Materials chemistry and physics*, 2018, 210: 362-369.
- [78] KAI W, LI C C, CHENG F P, et al. Air-oxidation of FeCoNiCr-based quinary high-entropy alloys at 700~900 °C[J]. *Corrosion science*, 2017, 121: 116-125.
- [79] GORR B, MÜLLER F, AZIM M, et al. High-temperature oxidation behavior of refractory high-entropy alloys: Effect of alloy composition[J]. *Oxidation of metals*, 2017, 88(3-4): 339-349.
- [80] BUTLER T M, ALFANO J P, MARTENS R L, et al. High-temperature oxidation behavior of Al-Co-Cr-Ni-(Fe or Si) multicomponent high-entropy alloys[J]. *JOM*, 2015, 67(1): 246-259.
- [81] HUANG C, TANG Y, ZHANG Y, et al. Microstructure and dry sliding wear behavior of laser clad AlCrNiSiTi multi-principal element alloy coatings[J]. *Rare metals*, 2017, 36(7): 562.
- [82] QIU X, WU M, LIU C, et al. Corrosion performance of Al₂CrFeCo_xCuNiTi high-entropy alloy coatings in acid liquids[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 708: 353.

(上接第 20 页)

- [58] NIEDERHAUSER S, KARLSSON B. Fatigue behaviour of Co-Cr laser clad steel plates for railway applications[J]. *Wear*, 2005, 258: 1156-1164.
- [59] LEWIS S, GOODWIN P, FRETWELL-SMITH S, et al. Full-scale testing of laser clad railway track; case study-testing for wear, bend fatigue and insulated block joint lipping integrity[J]. *Wear*, 2017, s376-377: 1930-1937.
- [60] RAHMAN-RASHID R A, BARR C J, PALANISAMY S, et al. Effect of clad orientation on the mechanical properties of laser-clad repaired ultra-high strength 300 M steel[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 380: 125090.
- [61] ROY T, PARADOWSKA A, ABRAHAMS R, et al. Residual stress in laser clad heavy-haul rails investigated by neutron diffraction[J]. *Journal of materials processing technology*, 2019, 278: 116511.
- [62] ROY T, LAI Q, ABRAHAMS R, et al. Effect of deposition material and heat treatment on wear and rolling contact fatigue of laser clad rails[J]. *Wear*, 2018, 412: 69-81.
- [63] SCHOPPHOVEN T, GASSER A, WISENBACH K, et al. Investigations on ultra-high-speed laser material deposition as alternative for hard chrome plating and thermal spraying[J]. *Journal of laser applications*, 2016, 28(2): 022501.
- [64] 李俐群, 申发明, 周远东, 等. 超高速激光熔覆与常规激光熔覆 431 不锈钢涂层微观组织和耐蚀性的对比[J]. *中国激光*, 2019, 46(10): 174-183.
- LI Li-qun, SHEN Fa-ming, ZHOU Yuan-dong, et al. Comparison of microstructure and corrosion resistance of 431 stainless steel coatings prepared by extreme high-speed laser cladding and conventional laser cladding[J]. *Chinese journal of lasers*, 2019, 46(10): 174-183.
- [65] 廖文和, 田威, 曾超, 等. 激光熔覆再制造产品热损伤与寿命评估[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- LIAO Wen-he, TIAN Wei, ZENG Chao, et al. Thermal damage and the consequent fatigue life prediction for laser-cladding remanufactured products[M]. Beijing: Science Press, 2017.