

特邀综述

耐空蚀涂层及其研究进展

李雪寒, 李家乐, 秦真波, 吴忠, 胡文彬

(天津大学 材料科学与工程学院 天津市材料复合与功能化重点实验室, 天津 300350)

摘 要: 螺旋桨、水轮机和水泵等过流部件在高速运转过程中会因空泡腐蚀而损坏, 严重时会造成部件提前失效, 引发安全事故。所谓空泡腐蚀, 是指过流部件附近液体因局部压力下降而引起气泡的形核与长大, 当气泡流向高压区时发生溃灭, 所产生微射流与冲击波对部件表面造成损伤。目前, 在表面制备防护性涂层是部件抵御空蚀损伤较为经济且行之有效的方法。总结了多种国内外用于空蚀防护的涂层材料, 并根据抗空蚀原理将其分为两种, 一是为通过自身较高的硬度来抵御空泡冲击的高硬度涂层, 如大多数的金属、陶瓷材料以及基体的直接硬化改性处理。其中金属涂层及表面硬化改性处理会在抗空蚀领域广泛应用, 但仍需要解决腐蚀对空蚀的加剧作用; 至于金属陶瓷涂层, 热喷涂工艺下的颗粒难以完全熔化, 制备的涂层呈现较高的孔隙率, 且由于陶瓷颗粒与金属非冶金结合, 因此在空蚀的作用下容易剥落。改善金属陶瓷涂层的硬度与韧性, 增强涂层与基体间的结合力, 降低涂层的孔隙率是未来的研究方向。另外一种是具有良好韧塑性的高弹性涂层, 通过吸收空蚀冲击波与微射流的机械冲击能量来延长空蚀孕育期, 降低空蚀破坏, 如形状记忆合金和聚合物有机涂层。其中有机涂层极大地降低了腐蚀的作用, 是未来抗空蚀涂层的研究热点。然而, 有机涂层的耐磨蚀性能较差, 与金属基体的结合力也较低, 在空泡机械力的频繁击打下容易脱落, 成为限制该涂层应用的一大障碍。同时, 结合作者近年来在空蚀表面防护领域所做的工作, 文章对每种耐空蚀涂层的特点、性能、应用现状及损伤机制进行了举例说明, 分析了各自的优缺点。最后, 展望了耐空蚀涂层的发展趋势, 指出高强韧的金属涂层依旧是现阶段实际工程中空蚀防护的主要涂层, 高弹性的有机涂层是涂层的研发方向, 但需解决与工件表面结合力低的问题。

关键词: 空泡腐蚀; 涂层; 高硬度涂层; 表面改性层; 高弹性涂层

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)01-0001-15

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.01.001

Research Progress of Cavitation Corrosion Resistant Coatings

LI Xue-han, LI Jia-le, QIN Zhen-bo, WU Zhong, HU Wen-bin

(Tianjin Key Laboratory of Composite and Functional Materials, School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

收稿日期: 2021-12-02; 修订日期: 2022-01-13

Received: 2021-12-02; Revised: 2022-01-13

基金项目: 国家自然科学基金 (52031007, 52001226, 51971155)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (52031007, 52001226, 51971155)

作者简介: 李雪寒 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为空泡腐蚀。

Biography: LI Xue-han (1997—), Female, Postgraduate, Research focus: cavitation corrosion.

通讯作者: 吴忠 (1984—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Corresponding author: WU Zhong (1984—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: metal corrosion and protection.

引文格式: 李雪寒, 李家乐, 秦真波, 等. 耐空蚀涂层及其研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 1-15.

LI Xue-han, LI Jia-le, QIN Zhen-bo, et al. Research Progress of Cavitation Corrosion Resistant Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 1-15.

ABSTRACT: In the process of high-speed rotation, propeller, water turbine and pumps are damaged by cavitation corrosion, which will lead to premature failure and result in safety accidents. Cavitation corrosion refers to the destruction of workpiece surface caused by bubble collapse. When the local pressure of the liquid drops, it will cause the nucleation and growth of bubbles. As the bubble flows to the high-pressure region, it collapses and produces micro-jet and shock wave, resulting in the deformation and mass loss of the adjacent workpiece consequently. At present, it is an economical and effective method to reduce cavitation damage by preparing anti-cavitation coatings on the surface of flowing parts. This paper summarized a variety of coating materials used for cavitation protection, which was divided into two kinds according to the principle of cavitation resistance: one is the high hardness coating, which resists cavitation impact with high mechanical strength, such as most of the metal materials, ceramic materials and surface hardening treatment. In this field, metal materials coating and surface hardening treatment are widely used in cavitation resistance, but the aggravation of cavitation by corrosion of metal still needs to be solved. As for cermet coating, particles under thermal spraying process are difficult to melt completely, resulting in a high porosity of the coating, and the ceramic particles are easy to peel off under cavitation erosion, due to the poor binding force. Improving the hardness and toughness of cermet coating and enhancing the bonding force between the coating and substrate, as well as reducing the porosity of coatings, is the research focus and direction in the future. The other is the high elasticity coating with good toughness and plasticity, which can prolong the incubation period of cavitation and absorb shock wave and microjet. Furthermore, cavitation damage can be reduced. Such coatings include shape memory alloy and polymer organic materials coatings. Among them, organic coating is the development trend of anti-cavitation coating in the future, because it can reduce the effect of corrosion significantly. However, the organic coating has poor abrasion resistance and low binding force with metal matrix. It is easy to fall off under the frequent impact of periodic alternating cavitation mechanical force, which has become a major obstacle to the application of this coating. Therefore, the research and development of organic coating is mainly to improve the binding force with the matrix on the basis at the present. In this paper, the characteristics, performance, application status and damage mechanism of each corrosion resistant coating in recent years were illustrated, and their advantages and disadvantages were analyzed in detail. Finally, the development trend of corrosion resistant coating was prospected. It is pointed out that the metal coating with high strength and toughness is still the main method for cavitation corrosion protection in practical engineering at present. And the organic coating with high elasticity is the direction of coating research and development in the future. In addition, how to improve the binding force between organic coating and substrate should be considered.

KEY WORDS: cavitation corrosion; coatings; high hardness coating; surface modification layer; high elasticity coating

空泡腐蚀, 简称为空蚀, 普遍存在于与液体高速运动有关的工程中, 如舰船工程中的螺旋桨、水利工程中的泄水建筑物以及机电工程中的水轮机与水泵等。它是指高速流动的腐蚀性液体局部压力下降时, 液体发生汽化而形成气泡, 气泡随液流进入高压区域时溃灭而产生高速的微射流和冲击波, 反复击打在过流部件表面而产生的破坏^[1]。空蚀是一种包含了力学作用、化学作用和热效应等一系列复杂的过程^[2]。水轮机、螺旋桨等相关过流部件会因局部空蚀而导致运行效率降低, 严重时会造成部件提前失效, 从而引发安全事故, 造成巨大的财产损失。随着舰船、水泵和水轮机等装备向着大型化和高速化方向发展, 空蚀问题变得愈来愈突出, 这对材料的抗空蚀性能提出了更高的要求。

目前, 解决过流部件的空蚀问题主要从 3 个方面开展^[3]: 一是通过优化部件的外形来减少空泡的产生, 以降低空蚀的影响^[4]; 二是开发抗空蚀性能更优异的材料; 三是借助表面处理技术, 在基体材料表面制备抗空蚀性能更好的涂层或改性层, 可有效降低空

蚀损伤^[5]。由于过流部件趋于高速化运转, 通过优化外形尺寸的方法无法避免空蚀空泡的产生。同时, 抗空蚀材料的开发不仅要满足易铸造、方便机加工的特点, 还要满足所替代材料本身所具备的机械性能, 其应用在一定程度上有所限制。相比于前面两种方法, 通过制备表面耐空蚀涂层的方法不仅可以节省材料, 降低成本, 还不会改变工件基体的力学性能, 是一种较为经济、有效的方法。这其中用作抗空蚀涂层的材料主要包括“以硬制硬”的高硬度涂层(如硬度较高的金属、陶瓷等)以及“以软制硬”的高弹性涂层(如高韧合金、有机材料等)。

1 高硬度涂层

大部分金属材料、陶瓷材料和金属陶瓷材料, 主要通过提高硬度的“以硬制硬”方式来提高耐空蚀性能。例如在部件表面制备高硬度的镍铝青铜涂层、不锈钢涂层、硬质合金涂层、高熵合金涂层和金属陶瓷材料涂层等, 或者直接对工件表面进行改质处理, 获

得高硬度表层组织。

1.1 镍铝青铜涂层

镍铝青铜合金 (NAB) 是在铜中添加了铝、镍、铁、锰等元素所形成的多元合金, 其熔体有较好的流动性, 不易产生枝晶偏析, 因此在工业上常常采用铸造成型。铸态的镍铝青铜组织包括作为基体的 α 相、残余 β 相 (或称 β' 相) 以及 κ 相。 κ 相的弥散分布提高了合金的硬度和抗拉强度, 使其具备优异的综合力学性能^[6-8]。此外, 它在海水中会快速生成一层腐蚀产物膜以阻止反应继续进行, 降低了腐蚀反应速率^[9]。因此, 该合金具有良好的耐空泡腐蚀性能, 广泛应用在海洋工程领域, 例如螺旋桨、水泵和阀门等部件。通过热喷涂、摩擦堆焊等方式, 在过流部件表面制备一层 NAB 合金涂层, 可有效降低空蚀损伤, 提高工件的使用寿命。

R. C. Barik 等人^[10]通过超音速火焰喷涂 (HVOF) 在 BS 4360 钢基体上沉积了一层 NAB 涂层, 相较于不锈钢基体, 该涂层的硬度提高了 1.5 倍, 耐腐蚀性能和耐冲刷腐蚀性能提高了 4~5 倍。摩擦堆焊 (FS) 也能够起到类似的效果, 该方法所制备出的 NAB 涂层的耐空蚀性能明显高于铸态 NAB 合金基体^[11]。图 1 为摩擦堆焊 NAB 涂层与铸态 NAB 合金基体空蚀量的对比, 可见涂层的空蚀量仅为基体的 1/2, 并且空

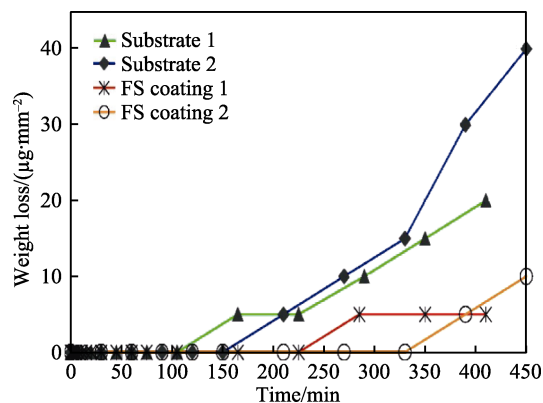


图 1 摩擦堆焊涂层单位面积空蚀量与空蚀时间的关系^[11]
Fig.1 Relationship between weight loss per unit area and cavitation time of friction surfacing coating^[11]

蚀孕育期也更长。

图 2 为摩擦堆焊 NAB 涂层与铸态 NAB 合金基体空蚀 180 min 后的形貌对比图。由此可见, 空蚀后, 两种材料都产生了肉眼可见的破损。基底 α 区域出现明显的破坏和质量损失, 表面裸露出大量的析出相。这些析出相不仅可能促进裂纹萌生, 还可能在后期干扰裂纹扩展。而所制备的涂层材料因具有更高的延展性和抗腐蚀性, 耐空蚀性能良好, 因而未出现类似基体严重的空蚀形貌。

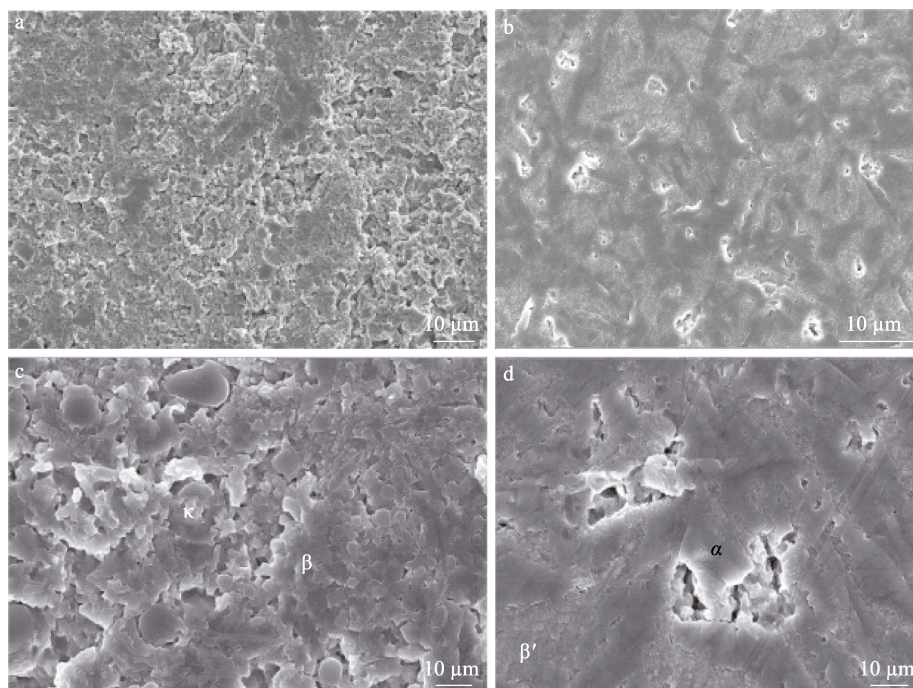


图 2 基体 (a、c) 和镍铝青铜涂层 (b、d) 空蚀 180 min 后的形貌^[11]
Fig.2 Morphology of substrate (a, c) and nickel-aluminum bronze coating (b, d) after 180 min cavitation^[11]

1.2 不锈钢涂层

不锈钢具有良好的力学性能及耐腐蚀性, 在漫长的发展历史中一直有着广泛而多样的应用。传统不锈

钢包括铁素体不锈钢、马氏体不锈钢、奥氏体不锈钢和双相不锈钢^[12-15]。目前, 常采用堆焊、热喷涂、冷喷涂等方式制备不锈钢涂层。

不锈钢涂层的耐空蚀性能主要取决于所制备涂层的组织和合金元素。采用堆焊所制备的双相不锈钢涂层的耐空蚀性能,主要取决于组织中铁素体和奥氏体对空蚀冲击能量的吸收能力,同时也受涂层内析出相的种类和数量的影响^[16]。添加合金元素的不锈钢涂层的抗空蚀性能会发生变化,如添加 Co 后,涂层的耐空蚀性能提高,且随着 Co 含量的提高,空蚀孕育期变长,抗空蚀性能提高更明显^[17]。此外,不锈钢涂层中的晶粒大小也会对空蚀行为产生明显的影响。Xiujuan Jiang 等人^[18]发现通过冷喷涂方法所制备的

316 不锈钢涂层晶粒得到了明显细化,相比于铸造 316 基体的空蚀行为发生了显著变化。两者经过 77 min 空蚀测试后,表面形貌对比如图 3 所示。可以看出,两种材料表面都遍布了侵蚀坑和空洞,但基体不锈钢材料的宏观照片能明显看到较大的孔洞。在 SEM 下放大观察,可知两者的空蚀损伤机制相似,都是由于塑性变形所导致的裂纹萌生与扩展而造成材料的脱落与质量损失。但冷喷涂制备的不锈钢涂层的质量损失约为母材的 50%,研究人员将这种结果归因于冷喷涂后细化的晶粒、较高的硬度和均匀化的组织^[18]。

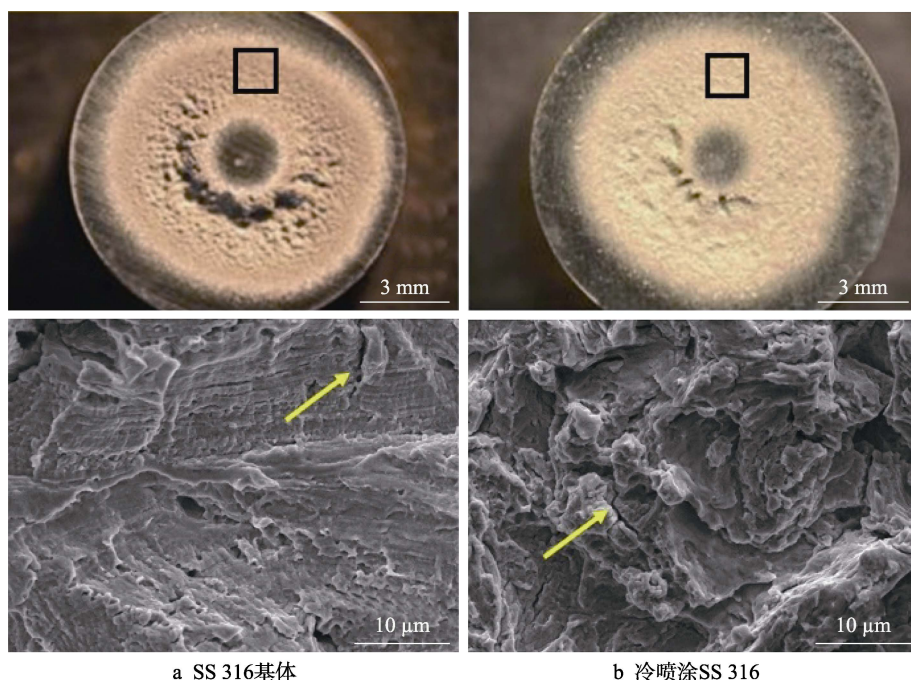


图3 不锈钢表面冷喷涂涂层空蚀后的形貌和塑性变形区局部微结构(黄色箭头表示裂纹)^[18]

Fig.3 Morphology of cold spray coating on stainless steel after cavitation and local microstructure obtained in plastic deformation zone (yellow arrow indicates cracks)^[18]: (a) base metal SS 316; (b) cold sprayed SS 316

1.3 硬质合金涂层

硬质合金是通过微米级难熔的硬质金属化合物粉末和 Co、Mo、Ni 等粘合剂在高温高压下烧制而成的合金,具有较高的耐磨性能和优异的红硬性。在材料表面制备硬质合金涂层,大大提高了金属材料的硬度,进而提高材料表面的抗空蚀性能。

1.3.1 钴基合金涂层

钴基合金的主要元素为钴,另外还有大量的铬、钨和少量的钼、铌、钽、钛、钨等合金元素,是一种耐磨损、耐腐蚀以及耐高温氧化的硬质合金。合金中的铬(Cr)能提高合金的耐蚀性,碳化物可以提高合金的强度。钼(Mo)和钨(W)是固溶硬化元素,通过形成碳化物和 Co(Mo,W)等金属间相的析出硬化作用,增强合金的强度。Stellite 系列合金是 Hayness 于 1907 年发明的钴铬钨钼合金^[19],其中 Stellite-6 合金的抗空蚀、耐磨损和耐腐蚀性能均比较优异^[20-23],

目前在表面耐空蚀涂层中具有极大的发展潜力。现已发展了多种涂层技术用于表面沉积钨铬钴合金,包括 HVOF、激光熔覆(LC)、堆焊、冷喷涂(CS)和超音速激光沉积(SLD)等^[24]。

Raghuvir Singh 等人^[25]通过激光熔覆技术在 13Cr-4Ni 不锈钢表面制备了 Stellite-6 合金涂层,并研究了合金的抗空蚀性能。从图 4 可以看出,激光熔覆钴基合金后的样品空蚀失重率和失重总量显著低于未经表面处理的不锈钢样品,且在空蚀过程中的累计失重曲线呈现出均匀的线性增长(图 4a),即所制备的 Stellite-6 合金涂层在空蚀过程中以恒定的速度破损(图 4b)。分析认为,涂层优异的抗空蚀性能归因于材料更好的表面弹性恢复率,能够吸收更多的空泡溃灭时的机械冲击能量。此外,Haazoor Singh Sidhu 等人^[26]通过 HVOF 制备了组织细小均匀的 Stellite-6 层状涂层组织,经处理后的样品的空蚀量降为钢基体的三分之一。

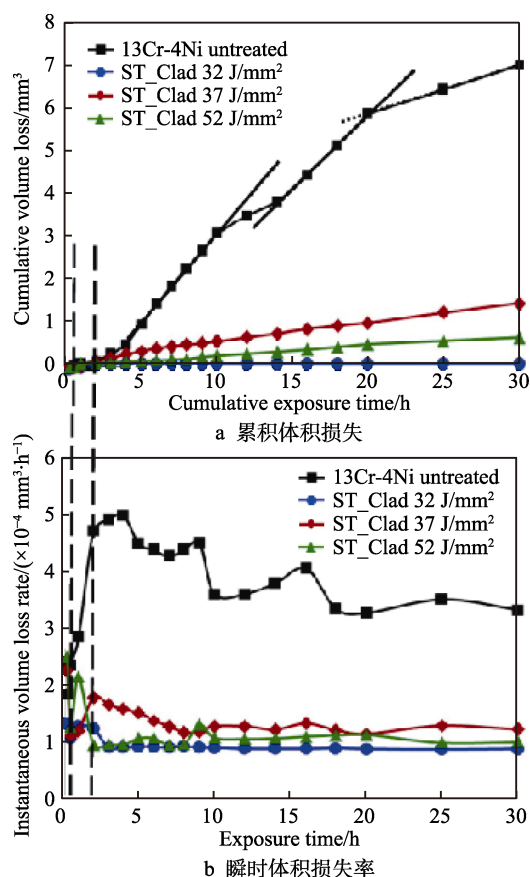


图 4 未经处理的 13Cr-4Ni 和钴基合金涂层的累积体积损失和瞬时体积损失率^[25]
Fig.4 Cumulative volume loss (a) and instantaneous volume loss (b) of untreated 13Cr-4Ni and Co balt-based alloy coatings^[25]

Stellite-6 合金涂层的空蚀破坏机制主要以空洞破坏以及层状表面剥离为主^[27]。图 5 为超音速激光沉积 Stellite-6 合金涂层的空蚀形貌。空蚀 7 h 后, 涂层表面出现一些孔洞 (图 5a), 较大的直径达 18 μm , 而大部分表面仍保留原始的抛光表面 (图 5b)。这些

孔洞大小的分布与原始粉末粒度的分布相同, 说明孔洞是因空泡所造成的颗粒脱离而形成的。空蚀 14 h 后, 涂层表面出现更多的孔洞, 这是因为空蚀孔洞成为空泡形成的起始点, 进而加剧了空蚀损伤和材料剥离, 使得孔洞逐渐变得更深更大 (图 5f)。

1.3.2 镍基合金涂层

由于镍基合金具有较高的硬度和良好的耐腐蚀性能, 因此常被用于材料表面的防护涂层。其中, NiCrWMoCuCBFe 涂层属于常用的镍基涂层。W 和 Mo 元素的固溶强化不仅能进一步提高涂层的力学性能, 还能提高涂层的耐腐蚀和耐高温性能^[28-29]。C、B 和 Fe 不仅使涂层具有较高的硬度和显著的耐磨性, 而且提高了涂层的抗蠕变性能, 延长了涂层的使用寿命。主元素 (Ni、Cr 元素) 的富集使涂层具有良好的热稳定性, 空蚀产生的瞬时热效应不会使涂层发生化学反应, 而且在高温下也具有足够的力学性能^[30-31]。

NiCrWMoCuCBFe 涂层在制备过程中往往会产生一些缺陷, 成为空蚀裂纹的扩展源, 但该涂层较高的硬度往往使其耐空蚀性能远高于不锈钢^[32-33]。这主要是因为力学作用在空蚀过程中起主导作用, 涂层能够承受空泡冲击波与微射流长时间的反复击打。NiCrWMoCuCBFe 涂层在空蚀过程中的失效演化机制如图 6 所示。由图 6a 可知, 空蚀 2 h 后, 试样表面出现肉眼可见的损伤区域, 经 SEM 放大后, 仍有未破损的涂层表面。此外, 空蚀过程中, 空泡溃灭产生的高能微射流直接作用在合金表面, 使涂层产生了明显的塑性变形。随着时间延长至 8 h, 涂层表面受空蚀区域几乎被完全破坏, 出现表面光滑、片状结构的半熔融颗粒 (图 6b 箭头所示)。随着空蚀时间的延长, 到 14 h 后, 宏观形貌与空蚀 8 h 的相比变化不大, 但在空蚀区可以观察到一些直径约为 10 μm 的凹坑和孔穴 (图 6c)。空蚀 20 h 后, 空蚀坑直径显著扩大

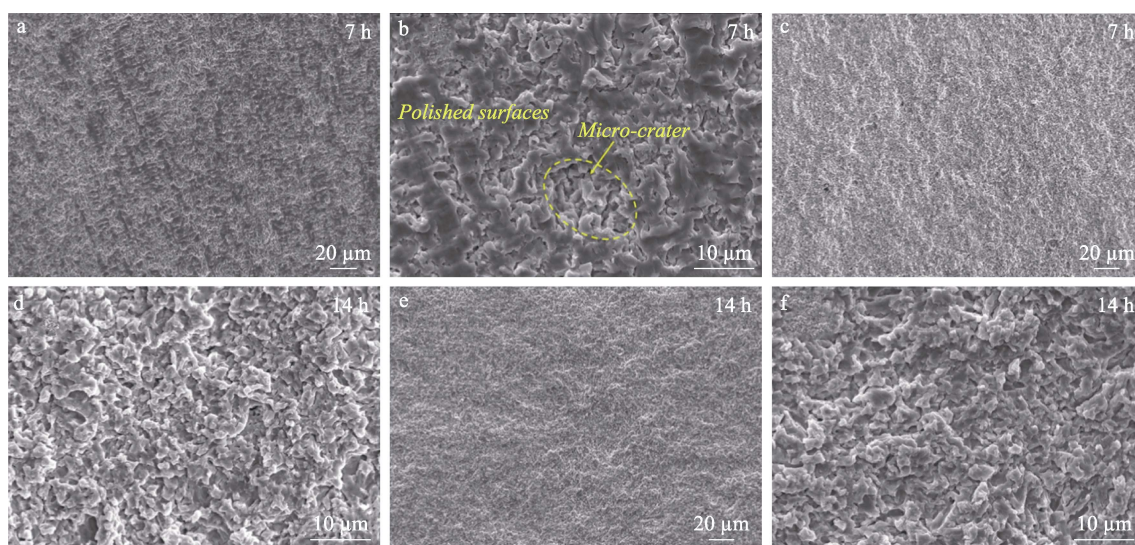
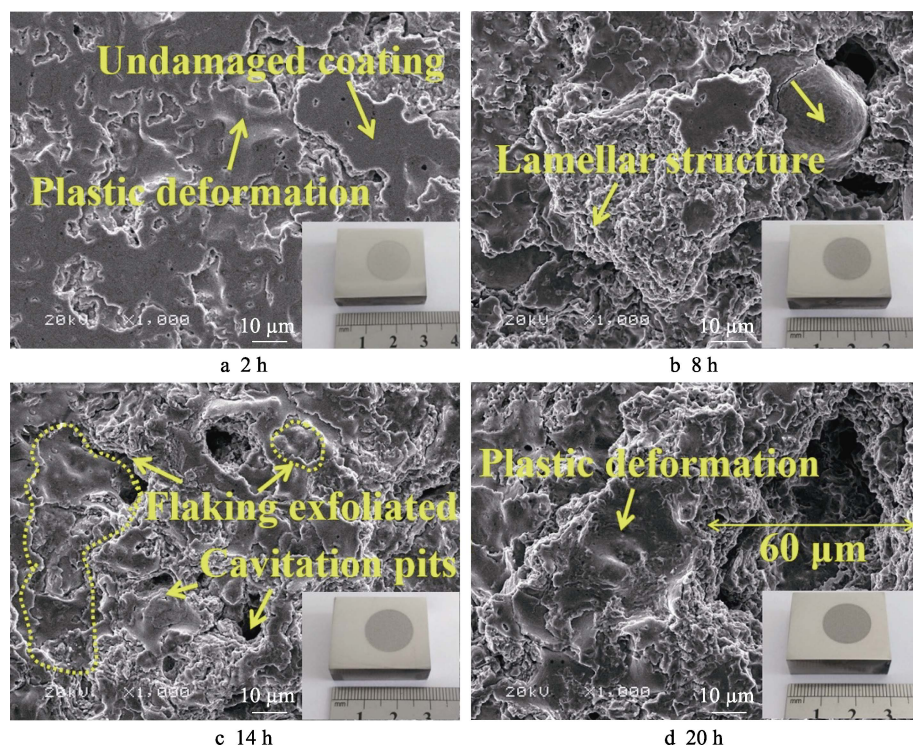


图 5 不同空蚀时间下 Stellite-6 合金涂层的 SEM 图^[27]

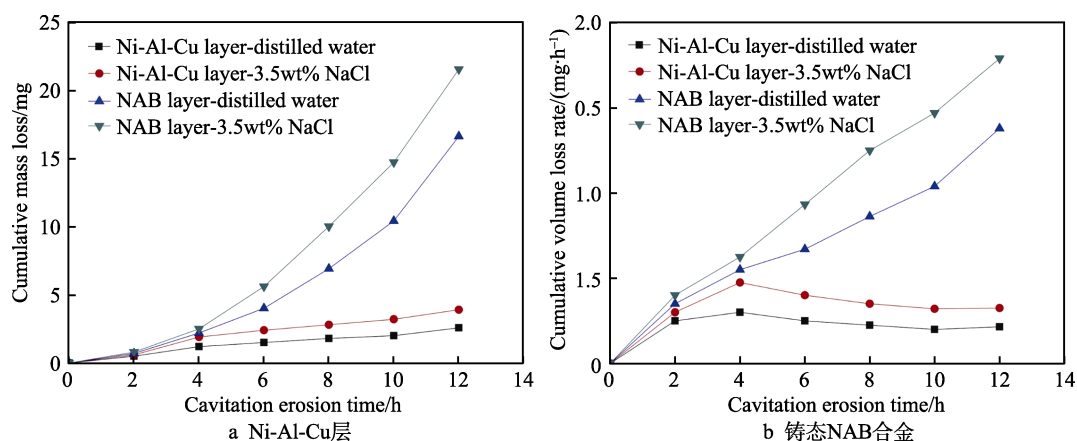
Fig.5 SEM images of the corroded surface for Stellite-6 coatings under different cavitation time: (a, b, c) 7 h; (d, e, f) 14 h^[27]

图6 NiCrWMoCuCBFe涂层空蚀的SEM图和宏观表面形貌^[32-33]Fig.6 SEM and macroscopic surface morphology of NiCrWMoCuCBFe coating by cavitation erosion^[32-33]

至 60 μm ，涂层表面塑性变形更加明显，表明空蚀区已遭到严重破坏（图 6d）。

笔者^[34]曾通过表面热扩渗的方法，在螺旋桨叶片表面制备镍基合金，来提高工件的耐腐蚀和耐空蚀性能。首先通过电镀镍的方法在镍铝青铜表面制备厚度可控的镍层，然后采用热扩散的方式实现镀镍层与集体层之间的元素互扩散。通过调节热处理的工艺参数，获得 Ni-Cu 层或 Ni-Al-Cu 层。研究表明，Ni-Cu

层的硬度较低，抗机械冲击性能较差，在纯水中空蚀 2 h 后就已完全被破坏；而 Ni-Al-Cu 层的力学强度较高，耐蚀性能优异，在模拟海水中空蚀 12 h 后的质量损失仅为 3.5 mg，远低于铸态镍铝青铜（图 7a）。这表明用热扩渗方法在镍铝青铜表面构建富镍层的思路确实能够实现螺旋桨叶片耐空蚀防护的效果。由于该方法工艺简单，成本较低，给实际工程中海洋舰船螺旋桨叶片的表面处理提出了一种可行的途径。

图7 在 3.5%NaCl 溶液中空泡 12 h 后的截面形貌^[34]Fig.7 Section morphology after 12 h hollow bubble in 3.5%NaCl solution: (a) Ni-Al-Cu layer; (b) as-cast NAB alloy^[34]

1.4 高熵合金涂层

对于高熵合金（HEA）的概念，叶均蔚等人^[35]给出了一种根据合金成分的定义，即合金至少包含 5

种成分且每种元素的原子分数为 5%~35%。体心立方（BCC）的高熵合金表现为高强高硬和低塑性，面心立方（FCC）的高熵合金则相反，表现为低强度和高塑性。与传统金属材料相比，高熵合金除了具有高

强硬度和高塑性外，还有良好的耐磨性、热稳定性、高温强度、加工硬化性和耐蚀性等性能^[36]。基于高熵合金的特殊性能，越来越多的研究学者将其应用于耐空蚀涂层领域。

激光表面处理技术是制备高熵合金耐空蚀涂层常用的方法。伊俊振等人^[36]采用激光表面合金化方法制备出了与基材结合良好的 CoCrAlNiTi 高熵合金涂层。该涂层具有较高的硬度，有效避免了由于塑性变形所导致的应力集中和位错塞积的发生，一定程度上抑制了空蚀源的产生。此外，该高熵合金涂层的组织相对均匀，不会产生微区相间的电偶腐蚀，有利于提高涂层的抗空蚀性能。涂层空蚀后的表面粗糙度仅为 304 不锈钢的 1/10，表现出优异的耐空蚀性能。Zhang 等人^[37]也采用激光表面合金化方法，制备了具有单相体心立方固溶体组织的 FeCoCrAlNi 高熵合金涂层，空蚀测试数据如图 8 所示。其中，图 8a 表示累积空

蚀量对比图，该高熵合金涂层具有较长的空蚀孕育期，前 5 h 内没有发生明显的空蚀损伤，未能记录到平均空蚀深度（MDE）的数值，之后随空蚀时间的延长，涂层的累积 MDE 开始缓慢增加。而对于没有涂层防护的 304 不锈钢，空蚀孕育期较短，随后 MDE 值开始急剧上升，这意味着更严重的空蚀破损。将单位时间产生的 MDE 取倒数，得到材料的抗空蚀系数 Re ，见图 8b。可清楚地看出，FeCoCrAlNi 涂层的抗空蚀性能显著高于 304 不锈钢基体，前者是后者的 7.6 倍。通过扫描电镜每 5 h 记录该高熵合金涂层的空蚀破坏过程，如图 9 所示。涂层空蚀 5 h 后，表面比较平滑，没有明显的塑性变形，仅出现一些麻点（图 9a）。随着时间的增加，涂层表面出现少量尺度较小的坑洞，晶界处损伤较为明显（图 9b）。空蚀 15 h 后，坑洞的数量和大小略微增加，晶界处损伤加剧，而晶粒内部依旧没有出现明显的塑性变形（图 9c）。

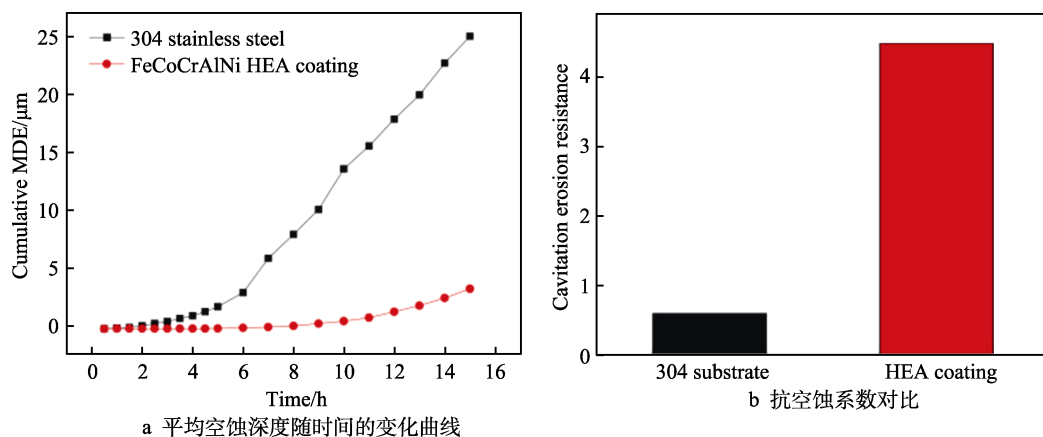


图 8 高熵合金涂层与不锈钢基体的平均空蚀深度随时间的变化曲线以及抗空蚀系数对比^[37]

Fig.8 Curves of cumulative average cavitation depth with time (a) and cavitation resistance coefficient (b) for the high entropy alloy coating and stainless steel substrate^[37]

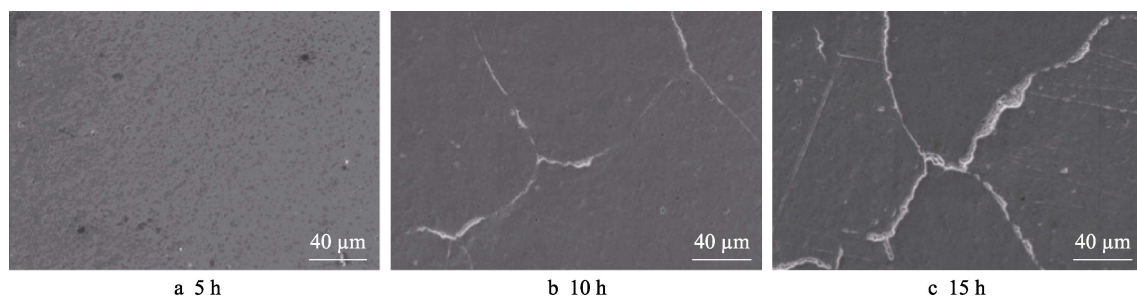


图 9 不同空蚀时间后高熵合金涂层的表面形貌^[37]

Fig.9 Surface morphology of high entropy alloy coating after different cavitation time^[37]

对于超音速火焰喷涂 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层，涂层由面心立方（FCC）的贫铝相和体心立方（BCC）的富铝相组成，空蚀损伤则表现出另外一种形式与机理。图 10 为该涂层在 3.5% NaCl 溶液中空蚀破坏机理的示意图^[38]。图 10a 表示涂层在制备过程中产生的缺陷，如孔洞、层间界面等。在空泡微射流的冲击下，涂层表面发生塑性变形，加上相间电偶腐

蚀的作用，裂纹孔洞、层间界面产生并扩展，导致腐蚀产物堆积层脱落，如图 10b 所示。没有了腐蚀产物堆积层的保护，涂层表面形成腐蚀坑，造成应力集中，加速垂直于片层的裂纹扩展，电偶腐蚀进一步加剧 FCC 相与 BCC 相界面的腐蚀破坏，如图 10c 所示。随着空蚀的进行，涂层表面变得粗糙，涂层表面完整性遭到破坏，涂层与腐蚀溶液接触的面积增大。同时，

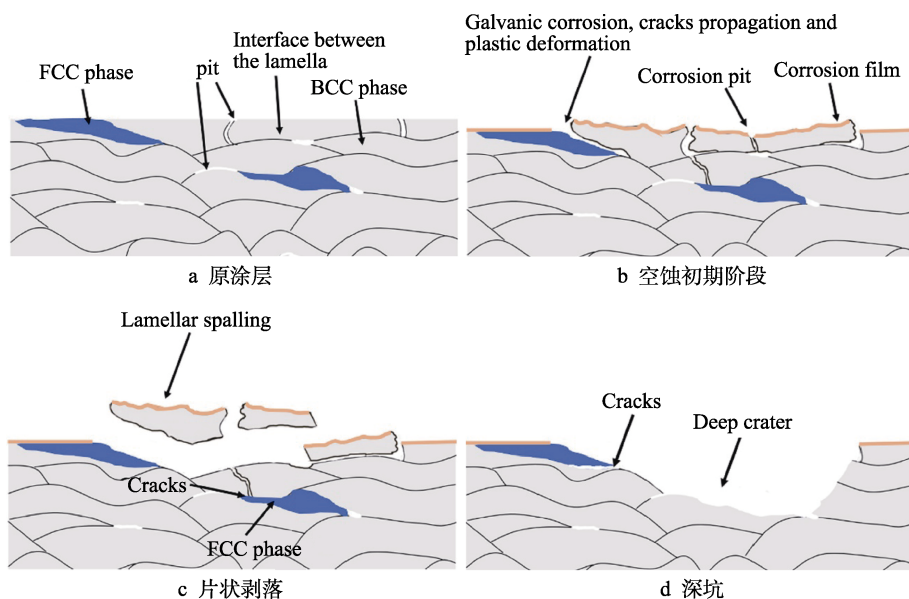


图 10 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中的空蚀机理示意图^[38]

Fig.10 Schematic diagram of cavitation erosion mechanism of AlCoCrFeNi HEA coating in 3.5wt% NaCl solution: (a) original coating; (b) early stage of cavitation erosion; (c) lamellar spalling; (d) a deep crater^[38]

微射流提高了腐蚀介质的流速。这些因素导致空蚀过程中的腐蚀损伤比静态腐蚀严重得多。腐蚀损伤和空泡侵蚀损伤相互强化,导致涂层表面出现较大的深坑,如图 10d 所示。因此,超音速火焰喷涂 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层的主要空蚀机制是片层剥落。

1.5 WC 基金属陶瓷涂层

金属陶瓷作为一种复合材料,兼具金属和陶瓷的高硬度、高耐磨以及不易脆裂等优点。利用激光熔覆或者热喷涂等方式,在金属基体上制备一层气密性好、熔点高的涂层,可以有效保护内部金属,抑制其内部腐蚀反应,提高耐空蚀性能。WC 基金属陶瓷是近年来表面涂层研究的重点材料,具有低孔隙率、高硬度、出色的耐磨性和抗氧化性等特性。特别是碳化钨-钴铬合金涂层,由于硬质相碳化钨的高硬度和粘结相钴铬合金的高韧性相结合,具有优异的抗空蚀性能,已得到广泛应用^[39-42]。

超音速火焰喷涂(HVOF)目前是制备 WC 基涂层最常用手段。丁翔等人^[43]通过 HVOF 制备了多尺度微纳米 WC-CoCr 涂层,并对其性能及空蚀行为进行了研究。结果表明,相较于气体燃料超音速火焰喷涂(HVOGF),液体燃料超音速火焰喷涂(HVOLF)制备的涂层中, W_2C 含量更少,较好地保留了粉末中的 WC,避免产生更严重的脱碳现象。除此之外, HVOLF 工艺制备的 WC-10Co4Cr 涂层结构也更致密。WC 材料的强度和硬度随着热喷涂颗粒直径的下降而上升,使用更小直径的颗粒制备的涂层孔隙率更低,涂层更致密,耐腐蚀和空蚀的性能更好^[44]。根据该课题组另一个研究成果^[45],纳米结构 WC-12Co 涂层的平均显微硬度值超过 1500HV_{0.2},比常规涂层高 50%,且涂

层表现出较高的断裂韧性,这使得微裂纹的形成和扩展更加困难,涂层具有优异的耐空蚀性能。

Xiao-bin Liu 等人^[46]通过超音速火焰喷涂的方法,在 35CrMo 钢基体上分别制备了具有常规结构和纳米-微米双峰结构的 WC-10Co4Cr 陶瓷涂层,并研究了其空蚀行为。图 11a、b 为常规和双峰两种碳化钨涂层的截面形态,显示了 HVOF 喷涂的 WC-10Co4Cr 涂层与基体间良好的冶金结合状态。图 11c、d 可以看出,在双峰涂层中,纳米碳化钨颗粒分散在微米碳化钨间隙中,或者部分团聚在粘结剂相中。与常规涂层相比,双峰涂层具有更低的孔隙率和粗糙度,以及更高的显微硬度。这是因为在 HVOF 喷涂过程中,平均粒度较小的双峰粉末在到达基底之前具有较高的动能和熔。因此,双峰涂层在喷涂时对基底的冲击更强,熔融颗粒可以在基底上完全变平,从而产生更致密的涂层。两种涂层的硬度值都比基体高 3 倍以上,且双峰涂层的硬度更高,从而大大提高了基体材料的抗空蚀性能。

图 12 展示了 WC 基金属陶瓷涂层在空蚀过程中的表面形貌演变。由此可见,空蚀裂纹的产生与扩展所导致的涂层剥落是涂层失效的主要原因^[46]。在空蚀过程中,空泡破裂所产生的周期性交变载荷不断施加到涂层表面,致使在涂层孔隙等缺陷处发生塑性变形。硬质相(WC)和粘结相(Co-Cr)的晶体结构不同,界面处的不均匀变形产生了局部高应力场。当累积应力达到一定水平时,孔隙等缺陷处出现微裂纹,进而在交变应力反复循环作用下,形成空蚀源并沿晶界脆性结构扩展。当不同方向的裂纹连接在一起时,会导致涂层剥落。因此,孔隙率较低的双峰涂层减少了空蚀源的数量,并提高了涂层的抗空蚀性。

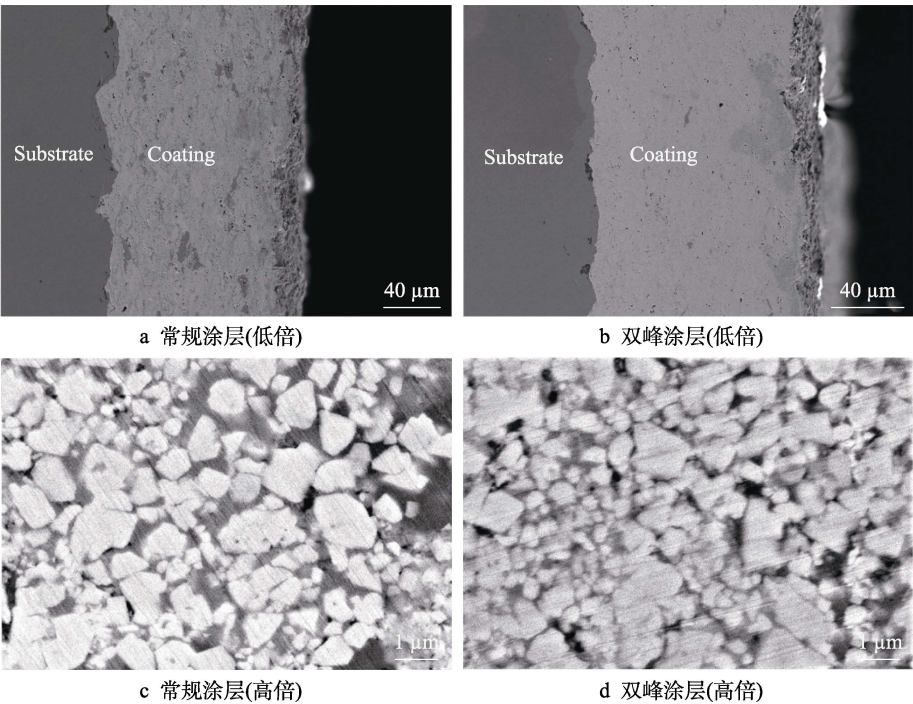


图 11 HVOF 喷涂 WC-10Co4Cr 涂层截面的 SEM 图像^[46]

Fig.11 SEM image of the cross section of HVOF sprayed WC-10Co4Cr coating: (a, c) conventional coating; (b, d) bimodal coating^[46]

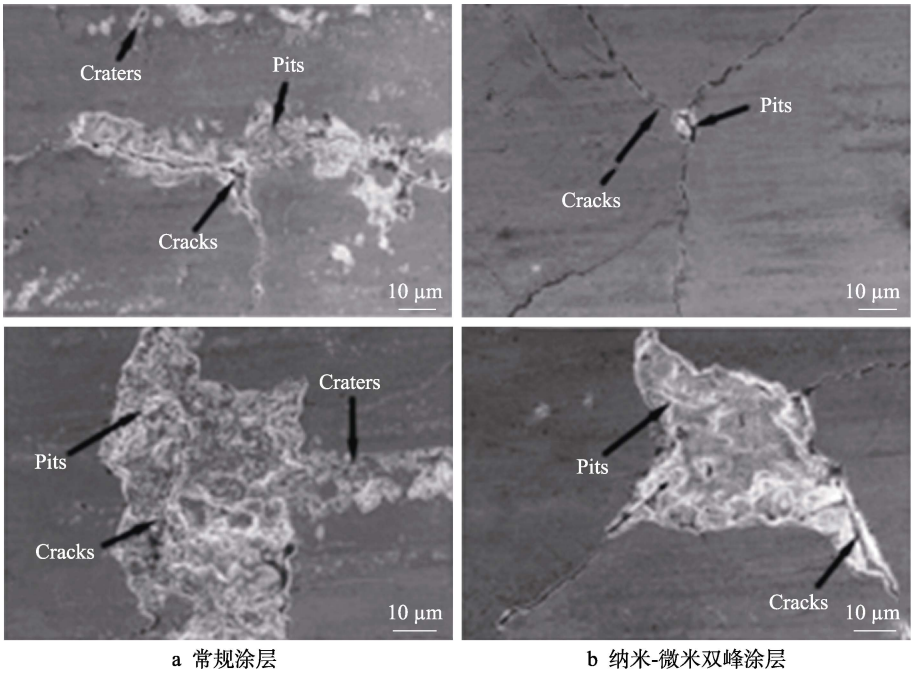


图 12 涂层在模拟海水中空蚀 4 h 后的 SEM 图像^[46]

Fig.12 SEM images of the coating after simulated seawater hollow etching for 4 h: (a) conventional coating (b) nano-micron bimodal coating^[46]

1.6 基体材料的表面改性

除以上通过涂镀方法获得硬质涂层外,还可以通过直接对基体材料进行硬化处理,来获得高硬度的表面改性层。采用激光淬火和搅拌摩擦加工等技术对金属材料的表面进行处理,可以提高基体材料表面的机械性能和抗腐蚀性能。与表面沉积相比,进行表面改

性不需要考虑结合力问题,且不改变工件的原有尺寸。笔者所在课题组长期致力于空蚀机理与防护的研究,以船用螺旋桨常用材料——镍铝青铜(NAB)合金为研究对象,开展了一系列表面改性研究工作^[47-48]。由于螺旋桨叶片通常采用近终型铸造方式制备,铸态镍铝青铜的复杂多相组织在海水中容易发生相的选择性腐蚀,即残余β相(或称为β'相)和靠近κ相的

α 相最先发生腐蚀, 产生局部性的孔洞, 导致部件表层结构强度降低。在空蚀机械力的作用下, 加速了叶片的破坏进程。在对镍铝青铜合金进行 1030 °C 固溶处理后, 合金微观组织变为单一的 β 相, 经淬火处理后, 该组织被保留下来, 镍、铝固溶在铜中形成过饱和固溶体, 具有较高的硬度和较低的腐蚀速率。因此, 采用激光淬火技术在镍铝青铜合金表面制备了该过饱和固溶体组织, 所获得的改性层深度为 200~400 μm , 晶粒细小。通过 30 d 的静态腐蚀浸泡实验来对比改性前后合金的耐腐蚀性能, 去除表层腐蚀产物后的形貌见图 13。可以看出, 铸态 NAB 腐蚀明显且各相的腐蚀程度不同, β' 相的腐蚀比 α 相更严重; 而激光淬火后的样品腐蚀形态均匀, 晶界处未发现局

部腐蚀, 表明腐蚀在整个表面以相同的腐蚀速率进行。这是因为激光淬火消除了微观组织中的成分偏析, 浸泡过程中相间电偶腐蚀减弱, 因此铸态 NAB 合金表面的选相腐蚀转变为均匀腐蚀。经激光处理后, 镍和铝元素均匀地固溶在晶粒内部, 使得生成的腐蚀产物膜更加致密, 对内部合金的保护性更强。将激光淬火前后的 NAB 合金进行 10 h 的连续空蚀试验, 通过 SEM 观察截面形貌, 可以直观地对比二者的破坏程度, 如图 14 所示。铸态 NAB 合金表面经空蚀后变得凹凸不平, 而激光淬火后的工件表面保持平整, 没有明显的空蚀坑出现。这是因为激光淬火后的样品具有较高的硬度, 加上其对于选相腐蚀的抑制作用, 使得改性后的合金获得了优异的耐空蚀性能。

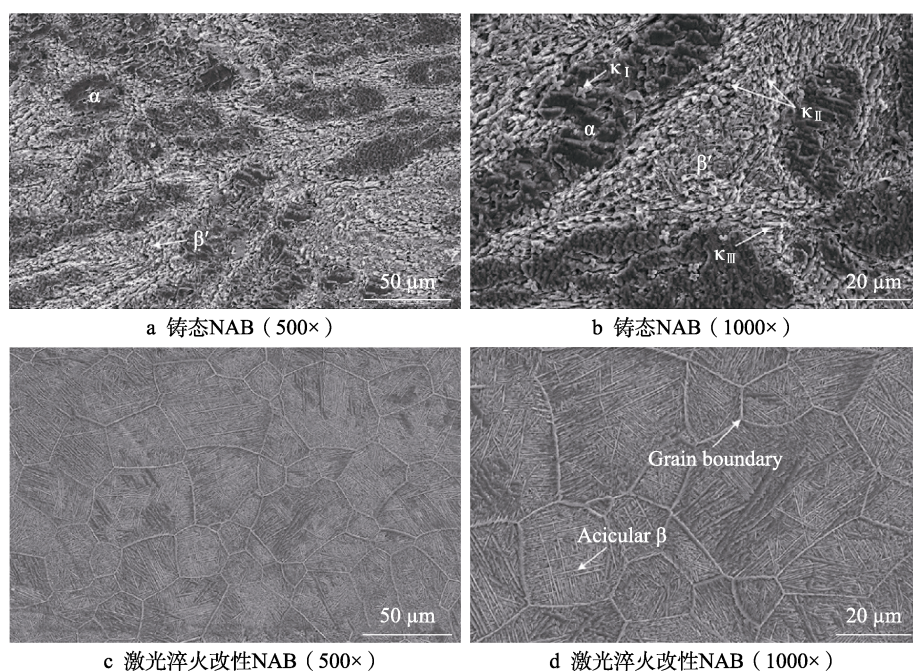


图 13 浸泡腐蚀 30 d 后铸态 NAB 与激光淬火改性 NAB 合金的腐蚀形貌对比^[47]

Fig.13 Comparison of corroded morphology of as-cast NAB (a, b) and laser quenching modified NAB (c, d) alloy^[47]

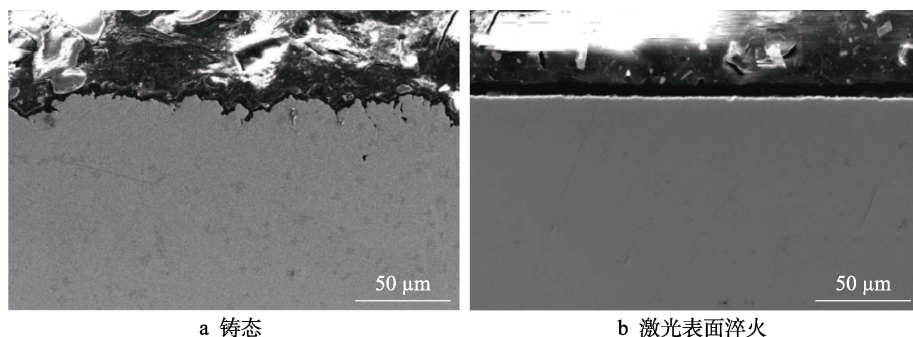


图 14 铸态与激光表面淬火 NAB 合金在 NaCl 溶液中空蚀 10 h 后的截面形貌^[48]

Fig.14 Section morphology of as-cast (a) and laser-surface-hardened (b) NAB alloys after 10 h cavitation in NaCl solution^[48]

此外, 通过搅拌摩擦加工能够将铸态 NAB 合金表层的粗大组织细化, 在加工过程中晶粒被破碎细化且发生动态再结晶, 生成较多高密度位错区和孪晶马氏体。搅拌摩擦加工后的组织一般较为复杂, 对 NAB

合金的耐腐蚀行为不利。因此, 吕玉廷等人^[49]通过改进搅拌针的形状与尺寸, 获得了改性层的微观组织, 低倍率下的金相照片如图 15 所示。可见搅拌摩擦加工区的组织可分为 A、B、C 3 个区域, 对其进一步

的组织分析见图 16。在 A 区，微观结构由 α 和 β 相组成（图 16a），B 区微观结构和 A 区相似，但 α 相呈现带状形态。在搅拌区底部，即 C 区，观察到液流状 α 相和 β 相（图 16e）。液流状 α 相的方向与搅拌摩擦加工刀尖旋转方向平行。A、B、C 3 个区域的放大图像清楚地显示，搅拌摩擦加工过程中也形成了细化的 κ 晶粒（图 16b、d、f）。值得注意的是，在 3 个区域中，B 区域包含最多的 κ 相，而 C 区域包含一些较粗的 κ 相。上述结果表明，NAB 合金经过搅拌

摩擦加工后，各区经历了不同的热机械演化过程，从而产生了从上表面到下表面的不均匀组织。Yang Li 等人^[50]以同样的方法制备了镍铝青铜改性层，并研究了改性后的 NAB 合金分别在蒸馏水和 3.5%NaCl 溶液中的空蚀行为。搅拌摩擦处理能够使铸态 NAB 合金晶粒细化，组织更加均匀，力学性能变好，在蒸馏水中的耐空蚀能力显著增强。而在 NaCl 溶液中，由于腐蚀的影响，搅拌摩擦焊后的合金相界面处容易产生空蚀损伤，但其空蚀失重率依旧远低于铸态合金。

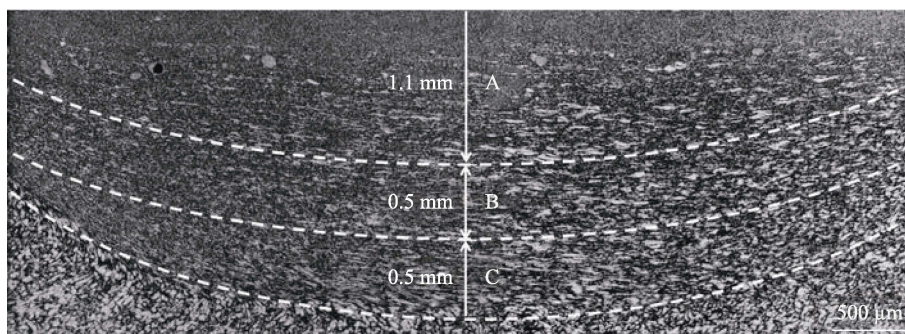


图 15 搅拌摩擦加工镍铝青铜合金的宏观显微组织^[49]

Fig.15 Microstructures of Ni-Al bronze alloy processed by friction stir^[49]

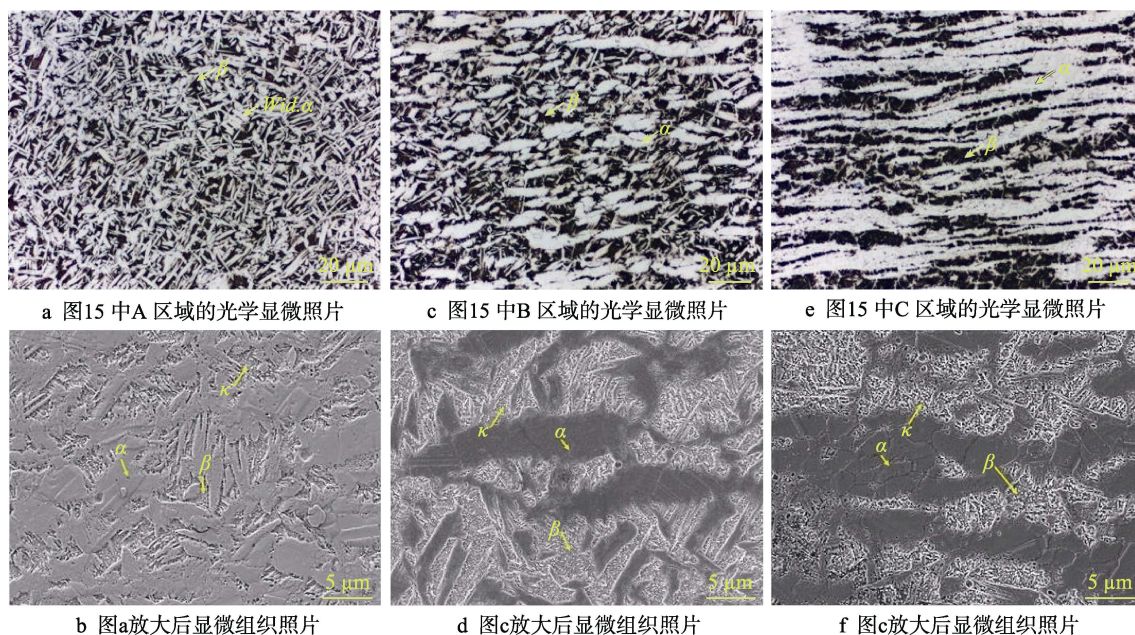


图 16 搅拌摩擦加工镍铝青铜合金显微组织的光学和扫描电镜照片^[49]

Fig.16 The optical and scanning electron microscope images of the microstructure of the Ni-Al-bronze alloy processed by friction stir: (a) optical micrograph of area A in fig.15, (b) magnification of a, (c) optical micrograph of area B in fig.15, (d) magnification of c, (e) optical micrograph of area C in fig.15, (f) magnification of e^[49]

2 高弹性耐空蚀涂层

有一定韧性的材料相对于刚性材料更适合作抗空蚀材料。刚性材料在空蚀作用下易产生脆性破坏，而有一定韧性的材料，在空蚀作用下会发生弹性形变来吸收冲击所带来的能量，进而减轻空泡破裂所带来的破坏。因此，具有高弹性的涂层也常用作空蚀防护

涂层，常见的有 TiNi 形状记忆合金以及聚合物涂层等。

2.1 TiNi 形状记忆合金涂层

TiNi 形状记忆合金是一种近等原子比的金属间化合物，密度较小，抗拉强度高。其优异的抗空蚀性能主要来自材料的高韧性、形状记忆效应与超弹性。正因为这些特性，在空蚀过程中，TiNi 合金可以通过

吸收更多的机械冲击能量来减少空蚀所带来的损害,具有很长的空蚀孕育期,在空蚀开始的很长一段时间内,材料的空蚀失重率很小或可以忽略不计^[51-55]。

研究发现, TiNi 形状记忆合金涂层的耐空蚀性能远大于不锈钢和镍铝青铜^[56]。通过将 TiNi 形状记忆合金的力学强度和空蚀行为与 304 不锈钢和镍基自熔合金进行对比,可发现该合金耐空蚀性能高的原因:虽然 TiNi 合金与 304 不锈钢的硬度相近,约为 180~

280HV, 镍基自熔合金的硬度为 920HV, 但 TiNi 合金却比其他两种合金表现出更低的空蚀量^[55]。图 17 为 3 种合金空蚀不同时间后的空蚀量累积曲线。从图 17 可以看出, 304 不锈钢和镍基自熔合金的空蚀失重速率都比较大, 而 TiNi 合金即使在空蚀时间达到 300 min 时, 空蚀量依旧非常小。空蚀 300 min 后, 304 不锈钢与镍基自熔合金的空蚀量分别是 TiNi 合金的 45 倍和 15 倍。

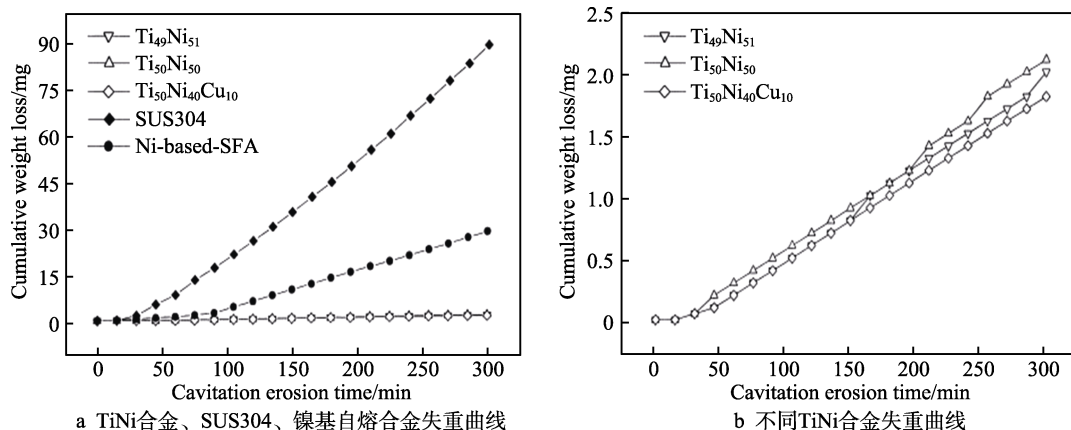


图 17 不同合金空蚀量随时间的变化曲线^[55]

Fig.17 Diagram of void erosion loss weight with time of different alloys: (a) weight loss curves of TiNi alloy, SUS304 and nickel-based self-fusion alloy; (b) weight loss curves of different TiNi alloys^[55]

在涂层中适量添加其他耐蚀元素,可以进一步提升 Ti-Ni 合金的耐蚀性能。如 Xinlong Wei^[57]在 Ti-Ni 合金中添加少量的 Co 元素,可降低 TiNi 基涂层中的气孔、微裂纹等缺陷,获得致密的微观组织,涂层的显微硬度也略有提高, TiNi 基涂层的抗空蚀性能也随之提升。

2.2 聚合物涂层

与前面所述的金属涂层相比,聚合物涂层能够极大地降低因腐蚀所造成的材料表面破坏,而且具有韧性高、成本低的优点,吸引着越来越多空蚀研究者的关注。目前主要研究的抗空蚀聚合物涂层包括聚氨酯弹性体涂层和聚脲弹性体涂层等。聚氨酯(PUs)材料由异氰酸酯和扩链剂构成的硬段和由聚醚或聚酯多元醇构成的软段构成,相互镶嵌的柔性段和刚性段使聚氨酯同时兼具高强度和良好柔韧性两大特性^[58-59]。除此之外,聚氨酯有较高的强度和耐腐蚀性,抗冲击性、耐磨性、附着力优异,在石油、化工、纺织、建材等领域应用广泛^[60]。目前在聚氨酯基础上发展形成的聚脲作为一种新型环保材料而被广泛研究,特别是聚天冬氨酸酯聚脲更是其发展的最新成果^[61]。

代青华等人^[62]在不锈钢和铝板上制备了附着性良好的聚氨酯弹性体涂层,涂层表现出优异的耐空蚀性能。此外,聚氨酯弹性体涂层的厚度对其抗空蚀性能具有非常大的影响。陶立业等人^[63]在研究中发现厚

度为 1167 μm 的涂层空蚀 160 h 后依旧完好,而且涂层越厚,其抗空蚀性能越好。分析认为,空蚀交变力的作用下,弹性体涂层发生形变时,内部分子的摩擦抵消了外力并将其转化为热能。较薄的涂层吸收与转化能量的能力较弱,因此抗空蚀性能较差;较厚的有机弹性涂层不仅能吸收更多的空蚀冲击能量,而且能在能量传递过程中继续消耗能量,有效减弱了空蚀对基体的冲击破坏作用。而在 Pauline Marlin^[64]的研究中表明,在短时间的空蚀过程中,较薄的聚脲涂层更能抵抗空泡腐蚀。聚脲涂层的温度会由于空泡效应而显著升高,热量的积聚最终会导致涂层失效。与金属或陶瓷材料不同,失效的聚脲不会从试样上脱落剥离,而是在施加载荷的边缘被挤出。

Xingnian Qiao 等人^[65]通过缩聚反应制备了疏水性聚二甲基硅氧烷基(H-PDMS)聚氨酯(Si-PUx),发现随着 H-PDMS 含量的增加,硅-聚氨酯涂层的抗空蚀性能不断提高。如图 18 所示,空蚀初期,涂层质量损失率缓慢增加,而当空蚀时间到达 40 h 后,涂层质量损失急剧增加。这一过程的变化与聚氨酯弹性体的强度和回弹性有关。聚氨酯涂层具有一定的弹性,可以通过涂层的弹性变形来吸收大部分液泡和微射流带来的冲击能量,而在反复的长期冲击下,涂层的机械强度会有一定程度的下降。当涂层老化时,分子链段将部分断裂,进而导致涂层质量轻微损失。硅-聚氨酯弹性体涂层的优异抗空蚀性能可概括为 3 个

原因: 一是通过弹性变形耗散冲击能量; 二是通过分子链之间的摩擦, 以热能的形式耗散能量; 三是突破分子链来耗散能量。

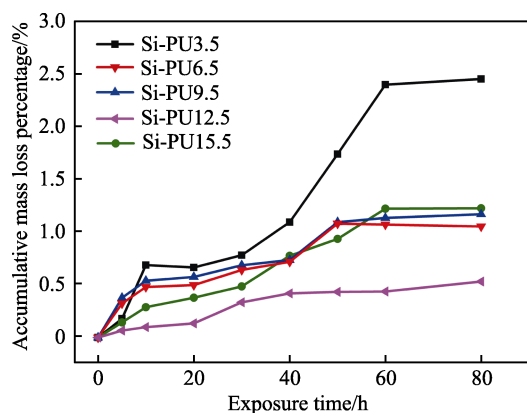


图 18 聚氨酯涂层的累积失重率^[65]

Fig.18 Cumulative weight loss of Si-PUX coatings^[65]

3 结语

本文主要归纳了常见的几种抗空蚀涂层材料, 并根据抗空蚀原理将其分为高硬度涂层与高弹性涂层两种。除本文所述涂层之外, 还有金属玻璃涂层^[66]、类金刚石涂层^[67]和复合涂层^[68]等。例如陶瓷-有机复合涂层可以克服单一涂层的不足, 实现对基体材料的协同防护^[69]。但这些涂层用于耐空蚀防护目前大多处于实验研究阶段, 由于工艺与成本等方面的制约, 还没有实现工程应用。在本文中列举的涂层材料相对而言已有较多的理论研究, 但许多涂层同样因各种原因依旧缺乏实际应用。未来对于耐空蚀涂层的研究趋势主要集中在以下几个方面:

1) 高硬度涂层在今后一段时间内仍是空蚀防护的主要方式。其中, 金属涂层及表面硬化改性处理会在抗空蚀领域发挥着越来越重要的作用, 但仍需要解决腐蚀对空蚀的加剧作用; 至于金属陶瓷涂层, 热喷涂工艺下的颗粒难以完全熔化, 制备的涂层呈现较高的孔隙率, 且由于陶瓷颗粒与金属非冶金结合, 因此在空蚀的作用下容易剥落。改善金属陶瓷涂层的硬度与韧性, 增强涂层与基体间的结合力, 降低涂层的孔隙率是未来的研究方向。

2) 高弹性涂层是未来抗空蚀涂层的研究热点, 有机涂层因极大地降低了腐蚀的作用, 是未来抗空蚀涂层的发展趋势。然而, 有机涂层的耐磨蚀性能较差, 与金属基体的结合力也较低, 在空泡机械力的频繁击打下容易脱落, 成为限制该涂层应用的一大障碍, 因此有机涂层的研发主要在目前的基础上提高与基体的结合力。

3) 空蚀过程极为复杂, 尚未建立一个较为完整的理论模型以揭示空蚀的发生过程与破坏机制。因

此, 在耐空蚀涂层的制备过程中要综合考虑的因素也比较多。涂层的组织结构和力学性能对其抗空蚀性能有着直接的影响, 例如金属涂层的硬度和耐空蚀性能呈现明显的正相关性^[70], 金属材料的晶粒大小和各相的分布情况等也影响着空蚀行为^[71], 有机材料的厚度越大越有利于吸收空蚀机械冲击所带来的能量^[63]。因此, 在实际空蚀防护中, 不仅要选择合适的空蚀涂层材料, 还要严格把控涂层的制备工艺, 从而取得更好的抗空蚀效果。

参考文献:

- [1] 黄继汤. 空化与空蚀的原理及应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 1991.
HUANG Ji-tang. Principle and Application of Cavitation and Cavitation Erosion[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1991.
- [2] 汤大友. 浅谈金属材料的空蚀研究进展分析[J]. 科技创新与应用, 2014(18): 76.
TANG Da-you. Analysis of Cavitation Erosion Research Progress of Metal Materials[J]. Technology Innovation and Application, 2014(18): 76.
- [3] 黄加强, 代青华, 汪洋, 等. 抗空泡腐蚀涂层的研究进展[J]. 上海涂料, 2016, 54(4): 29-33.
HUANG Jia-qiang, DAI Qing-hua, WANG Yang, et al. The Research Progress of Cavitation Erosion Resistant Coating[J]. Shanghai Coatings, 2016, 54(4): 29-33.
- [4] 王燕燕, 赵伟国, 韩向东, 等. 基于叶片包角和出口安放角对叶轮的改进设计[J]. 排灌机械工程学报, 2019, 37(7): 574-579.
WANG Yan-yan, ZHAO Wei-guo, HAN Xiang-dong, et al. Improved Centrifugal Pump Impeller Design in Terms of Blade Wrap and Exit Angles[J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2019, 37(7): 574-579.
- [5] LUO Qin, WU Zhong, QIN Zhen-bo, et al. Surface Modification of Nickel-Aluminum Bronze Alloy with Gradient Ni-Cu Solid Solution Coating via Thermal Diffusion[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 106-113.
- [6] AHMAD A, LI Hui-jun, PAN Zeng-xi, et al. Feasibility Study of Low Force Robotic Friction Stir Process and Its Effect on Cavitation Erosion and Electrochemical Corrosion for Ni Al Bronze Alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45(6): 2291-2298.
- [7] LUO Qin, ZHANG Qi, QIN Zhen-bo, et al. The Synergistic Effect of Cavitation Erosion and Corrosion of Nickel-Aluminum Copper Surface Layer on Nickel-Aluminum Bronze Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 747: 861-868.
- [8] LV Yu-ting, WANG Li-qiang, HAN Yuan-fei, et al. Investigation of Microstructure and Mechanical Properties of Hot Worked NiAl Bronze Alloy with Different Deformation Degree[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 643: 17-24.
- [9] CAO Li-fang. Effect of Passive Film on Cavitation Cor-

- osion Behavior of 316L Stainless Steel[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 35: 628-638.
- [10] BARIK R C, WHARTON J A, WOOD R J K, et al. Erosion and Erosion-Corrosion Performance of Cast and Thermally Sprayed Nickel-Aluminium Bronze[J]. Wear, 2005, 259(1-6): 230-242.
- [11] HANKE S, FISCHER A, BEYER M, et al. Cavitation Erosion of NiAl-Bronze Layers Generated by Friction Surfacing[J]. Wear, 2011, 273(1): 32-37.
- [12] HEMMASIAN ETTEFAGH A, GUO Sheng-min, RAUSH J. Corrosion Performance of Additively Manufactured Stainless Steel Parts: A Review[J]. Additive Manufacturing, 2021, 37: 101689.
- [13] ALAM M K, MEHDI M, URBANIC R J, et al. Mechanical Behavior of Additive Manufactured AISI 420 Martensitic Stainless Steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 773: 138815.
- [14] OLSSON C O A, LANDOLT D. Passive Films on Stainless Steels—Chemistry, Structure and Growth[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(9): 1093-1104.
- [15] SEDRIKS A J. Corrosion of Stainless Steels[M]. Amsterdam: Elsevier, 2001: 1707-1708.
- [16] 王子睿, 包晔峰. 双相不锈钢堆焊层金属的空化腐蚀行为及影响因素研究进展[J]. 电焊机, 2020, 50(9): 161-169.
- WANG Zi-rui, BAO Ye-feng. Research Progress on the Cavitation Erosion Behavior of Duplex Stainless Steel Surfacing Layers and Influence Factors[J]. Electric Welding Machine, 2020, 50(9): 161-169.
- [17] SANTA J F, BLANCO J A, GIRALDO J E, et al. Cavitation Erosion of Martensitic and Austenitic Stainless Steel Welded Coatings[J]. Wear, 2011, 271(9-10): 1445-1453.
- [18] JIANG Xiu-juan, OVERMAN N, SMITH C, et al. Microstructure, Hardness and Cavitation Erosion Resistance of Different Cold Spray Coatings on Stainless Steel 316 for Hydropower Applications[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101305.
- [19] MADADI F, ASHRAFIZADEH F, SHAMANIAN M. Optimization of Pulsed TIG Cladding Process of Stellite Alloy on Carbon Steel Using RSM[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 510(1): 71-77.
- [20] LIU R, YAO J H, ZHANG Q L, et al. Sliding Wear and Solid-Particle Erosion Resistance of a Novel High-Tungsten Stellite Alloy[J]. Wear, 2015, 322-323: 41-50.
- [21] LIN W C, CHEN C. Characteristics of Thin Surface Layers of Cobalt-Based Alloys Deposited by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(14-15): 4557-4563.
- [22] LIU Rong, WU X J, KAPOOR S, et al. Effects of Temperature on the Hardness and Wear Resistance of High-Tungsten Stellite Alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(2): 587-599.
- [23] VENKATESH B, SRIKER K, PRABHAKAR V S V. Wear Characteristics of Hardfacing Alloys: State-of-the-Art[J]. Procedia Materials Science, 2015, 10: 527-532.
- [24] 刘志强, 张智嘉, 魏浩. 材料表面抗空蚀涂层的研究进展[J]. 功能材料, 2021, 52(4): 4038-4045, 4053.
- LIU Zhi-qiang, ZHANG Zhi-jia, WEI Hao. Research Progress on Cavitation Erosion Resistance Coatings of Material Surfaces[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(4): 4038-4045, 4053.
- [25] SINGH R, KUMAR D, MISHRA S K, et al. Laser Cladding of Stellite 6 on Stainless Steel to Enhance Solid Particle Erosion and Cavitation Resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251: 87-97.
- [26] SIDHU H S, SIDHU B S, PRAKASH S. Solid Particle Erosion of HVOF Sprayed NiCr and Stellite-6 Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(2): 232-238.
- [27] ZHANG Qun-li, WU Li-juan, ZOU Hong-sen, et al. Correlation between Microstructural Characteristics and Cavitation Resistance of Stellite-6 Coatings on 17-4 pH Stainless Steel Prepared with Supersonic Laser Deposition and Laser Cladding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 860: 158417.
- [28] LIU J, YU J J, YANG Y H, et al. Effects of Mo on the Evolution of Microstructures and Mechanical Properties in Co-Al-W Base Superalloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 745: 404-410.
- [29] YAMAMOTO K, INTHIDECH S, SASAGURI N, et al. Influence of Mo and W on High Temperature Hardness of M_7C_3 Carbide in High Chromium White Cast Iron[J]. Materials Transactions, 2014, 55(4): 684-689.
- [30] XIAO Jin-kun, TAN Hong, CHEN Juan, et al. Effect of Carbon Content on Microstructure, Hardness and Wear Resistance of $CoCrFeMnNiC_x$ High-Entropy Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 847: 156533.
- [31] TUISSI A, VILLA E, ZAMBONI M. Microstructure and Thermal Oxidation of Cude Textured NiCrW Metallic Substrated for HTS Coated Conductors [J]. International Journal of Modern Physics B, 2003, 17.953-959.
- [32] WANG Yi-jing, HAO En-kang, AN Yu-long, et al. Effects of Microstructure and Mechanical Properties on Cavitation Erosion Resistance of NiCrWMoCuCBFe Coatings[J]. Applied Surface Science, 2021, 547: 149125.
- [33] WANG Yi-jing, HAO En-kang, AN Yu-long, et al. The Interaction Mechanism of Cavitation Erosion and Corrosion on HVOF Sprayed NiCrWMoCuCBFe Coating in Artificial Seawater[J]. Applied Surface Science, 2020, 525: 146499.
- [34] LUO Qin, ZHANG Qi, QIN Zhen-bo, et al. The Synergistic Effect of Cavitation Erosion and Corrosion of Nickel-Aluminum Copper Surface Layer on Nickel-Aluminum Bronze Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 747: 861-868.
- [35] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [36] 伊俊振. 激光高熵合金化涂层的制备及磨蚀性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2015.
- YI Jun-zhen. Preparation and Abrasion Properties of Laser

- High-Entropy Alloying Coatings[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2015.
- [37] ZHANG S, WU C L, ZHANG C H, et al. Laser Surface Alloying of FeCoCrAlNi High-Entropy Alloy on 304 Stainless Steel to Enhance Corrosion and Cavitation Erosion Resistance[J]. Optics & Laser Technology, 2016, 84: 23-31.
- [38] WEI Zheng, WU Yu-ping, HONG Sheng, et al. Ultrasonic Cavitation Erosion Behaviors of High-Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) Sprayed AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy Coating in Different Solutions[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 409: 126899.
- [39] 石璵, 丁翔, 胡一鸣, 等. WC 基涂层材料和制备工艺对其组织结构与性能的影响[J]. 热喷涂技术, 2015, 7(2): 39-45.
- SHI Jin, DING Xiang, HU Yi-ming, et al. Effect of WC Based Coating Materials and Fabrication Technology on the Structures and Properties[J]. Thermal Spray Technology, 2015, 7(2): 39-45.
- [40] 田野, 丁彰雄, 刘正林. HVOF 制备亚微米 WC-12Co 涂层的抗汽蚀性能研究[J]. 热加工工艺, 2010, 39(16): 110-113.
- TIAN Ye, DING Zhang-xiong, LIU Zheng-lin. Study on Cavitation Erosion Resistance of Submicron WC-12Co Coating by HVOF[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(16): 110-113.
- [41] 周克崧, 邓春明, 刘敏, 等. 300M 钢基体上高速火焰喷涂 WC-17Co 和 WC-10Co4Cr 涂层的疲劳和抗盐雾腐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(4): 671-676.
- ZHOU Ke-song, DENG Chun-ming, LIU Min, et al. Characterizations of Fatigue and Salt Spray Corrosion Resistance of HVOF Sprayed WC-17Co and WC-10Co4Cr Coatings on the Substrate of 300M Steel[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(4): 671-676.
- [42] HONG Sheng, WU Yu-ping, ZHANG Jian-feng, et al. Cavitation Erosion Behavior and Mechanism of HVOF Sprayed WC-10Co-4Cr Coating in 3.5wt% NaCl Solution [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2015, 68(1): 151-159.
- [43] DING Xiang, CHENG Xu-dong, YU Xiang, et al. Structure and Cavitation Erosion Behavior of HVOF Sprayed Multi-Dimensional WC-10Co4Cr Coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(3): 487-494.
- [44] 左晓婷, 姚萍屏, 贡太敏, 等. WC 粒度对超音速火焰喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层耐腐蚀性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(1): 106-111.
- ZUO Xiao-ting, YAO Ping-ping, GONG Tai-min, et al. Effect of WC Size on Corrosion Resistance of WC-10Co-4Cr Coatings by High Velocity Oxygen Fuel[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2015, 20(1): 106-111.
- [45] DING Xiang, HUANG Yan, YUAN Cheng-qing, et al. Deposition and Cavitation Erosion Behavior of Multimodal WC-10Co4Cr Coatings Sprayed by HVOF[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 392: 125757.
- [46] LIU Xiao-bin, KANG Jia-jie, YUE Wen, et al. Cavitation Erosion Behavior of HVOF Sprayed WC-10Co4Cr Cermet Coatings in Simulated Sea Water[J]. Ocean Engineering, 2019, 190: 106449.
- [47] QIN Zhen-bo, XIA Da-hai, ZHANG Yi-wen, et al. Microstructure Modification and Improving Corrosion Resistance of Laser Surface Quenched Nickel-Aluminum Bronze Alloy[J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108744.
- [48] 秦真波. 镍铝青铜合金的腐蚀行为及其表面改性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- QIN Zhen-bo. Research on Corrosion Behavior of Nickel-Aluminum Bronze Alloy and Its Surface Modification[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018.
- [49] LV Yu-ting, DING Yang, HAN Yuan-fei, et al. Effect of Microstructures on Fatigue Crack Growth Behavior of Friction Stir Processed NiAl Bronze Alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(3): 1121-1132.
- [50] LI Yang, LIAN Ying, SUN Yan-jun. Comparison of Cavitation Erosion Behaviors between the As-Cast and Friction Stir Processed Ni-Al Bronze in Distilled Water and Artificial Seawater[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 906-918.
- [51] CHIU K Y, CHENG F T, MAN H C. Cavitation Erosion Resistance of AISI 316L Stainless Steel Laser Surface-Modified with NiTi[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 392(1-2): 348-358.
- [52] VERDIAN M M, RAEISSI K, SALEHI M. Corrosion Performance of HVOF and APS Thermally Sprayed NiTi Intermetallic Coatings in 3.5% NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2010, 52(3): 1052-1059.
- [53] HUANG C J, YAN X C, LI W Y, et al. Post-Spray Modification of Cold-Sprayed Ni-Ti Coatings by High-Temperature Vacuum Annealing and Friction Stir Processing[J]. Applied Surface Science, 2018, 451: 56-66.
- [54] SADEGHI O, BAKHTIARI-NEJAD M, YAZDANDOOST F, et al. Dissipation of Cavitation-Induced Shock Waves Energy through Phase Transformation in NiTi Alloys[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2018, 137: 304-314.
- [55] WU S K, LIN H C, YEH C H. A Comparison of the Cavitation Erosion Resistance of TiNi Alloys, SUS304 Stainless Steel and Ni-Based Self-Fluxing Alloy[J]. Wear, 2000, 244(1-2): 85-93.
- [56] LIN Qiu-sheng, ZHOU Ke-song, DENG Chun-ming, et al. Cavitation Erosion Resistance of Ti-Ni Intermetallic Coatings Prepared by Low Pressure Plasma Spray Process[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1058: 265-269.
- [57] WEI Xin-long, ZHU Wu-yan, BAN Ao-lin, et al. Effects of Co Addition on Microstructure and Cavitation Erosion Resistance of Plasma Sprayed TiNi Based Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 409: 126838.
- [58] PRISACARIU, CRISTINA. Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects[J]. Applied Science Publish. 2011.
- [59] FRITZSCHE N, PRETSCH T. Programming of Temperature-Memory Onsets in a Semicrystalline Polyurethane Elastomer[J]. Macromolecules, 2014, 47(17): 5952-5959.

(下转第 42 页)