● 前沿进展 Research Progress ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4134

特邀论文

难熔金属抗氧化防护技术研究进展

赵子文[1],王长记[2,3],崔莉亚[1],窦彩虹[2],潘昆明[2,3],赵龙泽[3],江 涛[3],于 华[3]

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院,河南 洛阳 471000; 2. 河南省高温金属结构与功能材料重点实验室,河南 洛阳 471003;3. 龙门实验室钨钼材料产业研究院,河南 洛阳 471000)

摘 要:难熔金属及其合金具有高熔点,优异的高温强度和良好的热稳定性,广泛应用于航空航天、武器装备及核工业等领域。但难熔金属抗氧化性差,高温环境下易氧化失效。在难熔金属表面制备抗氧化涂层和基体合金化是提高难熔金属抗氧化性能的有效途径。重点分析了 Si、Cr、B、W、Ti、Al 等元素在涂层防护方面的抗氧化机理和不同种涂层制备方法对抗氧化性能的影响,探讨了基体合金化如何提高难熔金属的抗氧化性能。合金化元素通过生成氧化层从而发挥钝化作用,提高基体的抗氧化性能。但添加过量会导致合金力学性能恶化,仍需进一步研究在合金化条件下如何平衡力学性能与抗氧化性能。最后,对难熔金属在高温环境下氧化保护的发展方向和趋势进行展望。

关键词:难熔金属;抗氧化性能;涂层;合金化

中图分类号:TG146.4+1 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2024)11-1036-13

Research Progress on the Oxidation Protection Technology of Refractory Metals

ZHAO Ziwen[1], WANG Changji[2,3], CUI Liya[1], DOU Caihong[2], PAN Kunming[2,3], ZHAO Longze[3], JIANG Tao[3], YU Hua[3]

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China; 2. Henan Provincial Key Laboratory of High-temperature Metal Structures and Functional Materials, Luoyang 471003, China; 3. Longmen Laboratory Tungsten and Molybdenum Material Industry Research Institute, Luoyang 471000, China)

Abstract: Refractory metals and their alloys have high melting points, excellent high-temperature strength, and good thermal stability and are irreplaceable in aerospace, weapons and equipment, the nuclear industry, and high-temperature measurement. However, the oxidation resistance of refractory metals is poor, which easily leads to oxidation failure in a high-temperature environment. The preparation of antioxidation coatings and matrix alloying on the surface of refractory metals are effective ways to improve the oxidation resistance of refractory metals and their alloys. In combination with the systematic research of domestic and foreign scholars on the material composition, element ratio, and preparation methods, the microstructural change, oxidation behavior, and failure mechanism of refractory metals in high-temperature environments were expounded. The antioxidant effects and mechanisms of Si, Cr, B, W, Ti and Al in coating protection were analysed. In addition, the effects of different coating preparation methods on the antioxidant energy were investigated. The mechanism by which matrix alloying can improve the oxidation resistance of refractory metals was subsequently explored. Among them, a layer of oxide is formed after the oxidation of alloying elements to play a passivation role and improve the oxidation resistance of the matrix, but excessive addition leads to deterioration of the mechanical properties of the alloy, and further research is still needed on how to balance the mechanical properties and oxidation resistance under alloying conditions. Finally, the development direction and trend of oxidation protection of refractory metals in high-temperature environments are proposed.

Key words: refractory metals; antioxidant properties; coating; alloying

收稿日期:2024-07-16

基金项目:国家自然科学基金(52201118);河南科技大学研究生创新基金(2023-N24)

作者简介:赵子文,1997 年生,硕士生.研究方向为钨合金抗氧化涂层.Email: zz197348625@163.com

通讯作者:王长记,1989 年生,副教授/硕导,研究方向为钨钼材料结构与功能一体化.Email:wchj_1989@haust.edu.cn

引用格式:赵子文,王长记,崔莉亚,窦彩虹,潘昆明,赵龙泽,江涛,于华.难熔金属抗氧化防护技术研究进展[J].铸造技术,2024,45(11):1036-1048.

ZHAO Z W, WANG C J, CUI L Y, DOU C H, PAN K M, ZHAO L Z, JIANG T, YU H. Research progress on the oxidation protection technology of refractory metals[J]. Foundry Technology, 2024, 45(11): 1036-1048.

中国知网 https://www.cnki.net

难熔金属(Nb、Mo、W、Zr 等)及其合金具有高熔点，优异的高温强度和良好的热稳定性，在航空航天、武器装备、核工业等领域发挥着至关重要的作用[1-5]，是理想的高温结构材料[6-8]。然而，这类材料的应用受到其高温抗氧化性能不足的限制，主要是因为难熔金属及其合金的高氧亲和势高，尤其是钨钼金属，在 500~600 ℃时易与氧生成挥发性的氧化物[9-10]。国内外研究人员已开发出多种方法提高难熔金属及其合金的高温抗氧化能力，以实现难熔金属在高温无气氛保护条件下的广泛应用。20 世纪 50 年代开始，大量的研究工作注重于开发和优化难熔合金表面抗氧化涂层的设计。涂层根据其成分不同，主要分为硅化物涂层、铝化物涂层、贵金属涂层、氧化物涂层及其他类型的抗氧化涂层。通过在合金基体表面制备一层抗氧化保护层，可以有效隔离合金与环境中氧气的直接接触，从而提高合金材料在高温应用环境下的抗氧化性能[11-14]。除了表面涂层技术，基体合金化也是提高难熔金属及其合金抗氧化性能的有效手段。通过向难熔金属中添加一定量的抗氧化元素，可以在合金内部形成稳定的抗氧化相，从而提高材料的整体抗氧化能力[15-16]。通过表面涂层技术和基体合金化两种方法，能够有效提高难熔合金在高温环境下的抗氧化能力，两种方法各有优势和劣势，选择哪种技术需取决于具体的应用环境和材料特性。

1　涂层防护

1.1　Si 元素

硅化物涂层广泛应用于提高难熔金属表面抗氧化性能，尤其在高温环境下表现出色。在高温环境下，Si 元素氧化过程中形成一层 SiO_2 保护膜，具有流动性和自愈合能力，修补涂层的裂纹与缺陷。且这种自我修复机制有效防止了氧气进一步侵入涂层内部和难熔合金基体，起到良好的抗氧化效果。Si 元素的增加可以提升涂层抗氧化性，但过高的 Si 含量可能导致涂层脆化，降低其机械性能。因此，优化Si 含量提高涂层的抗氧化性能至关重要。Harder 等[17]采用等离子喷涂–气相沉积术在块状 α-SiC 表面制备了硅和氧化铪(Si-HfO_2)抗氧化涂层，研究了不同温度和气氛环境下的 Si 含量和分布对涂层抗氧化性能和失效形式的影响规律。与传统硅键层相比，耐温性和韧性方面有所改进，但抗氧化性能没有明显提升。此外，Zhou 等[18]利用气相硅渗透法在 C/C 复合材料表面上制备了 SiC-Si 涂层，研究 Si 含量对抗氧化性能的影响。结果表明，随着 Si 含量不断增高，涂层的热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)降低，裂缝愈合能力也得到一定程度的改善。在涂层防护中 Si 和 Al 元素都起到重要作用，当 Si和 Al 元素共同作用时，涂层中的复合氧化物层能进一步提升涂层的抗氧化性能。Zhang 等[19]利用电弧离子镀技术在 Ti48Al2Cr2Nb 合金表面沉积了 $Ti_{0.5}Al_{0.4}Si_{0.1}N$ 和 $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 两种涂层。Si 元素促进了 Al 元素的氧化和 Al_2O_3 的连续生成，如图 1 和 2 所示。Si 元素的另一个作用是在热暴露期间促进涂层/基底界面处 Ti_5Si_3 扩散障壁层的原位形成，抑制涂层和基体合金之间的相互扩散，尤其是合金中 N 元素的向内扩散，有利于涂层保持长期的氧化抗性。Huang 等[20]在 γ-TiAl 合金上同样制备了均匀 Si-Al 涂层，研究高温抗氧化机制。首先，通过 O 元素和 $Ti(Al,Si)_3$ 反应，在Si-Al 扩散涂层表面形成氧化物层。其次，在涂层的内部形成大量 Ti_5Si_3 富硅相。随后形成连续的 Ti_5Si_3 和 $TiAl_2$ 层。随着氧化的进行，$Ti(Al, Si)_3$ 层的厚度减小 $TiAl_2$ 层增加。硼基薄膜材料被认为是未来潜在的保护涂层，Bahr 等[21]在 TiB_2/$TMSi_2$ 靶件上溅射沉积一种新型的四元硼化物 Ti-TM-Si-B_{2+x} (TM=Ta, Mo)涂层。800 ℃下氧化循环实验表明，涂层在基体外部形成了一层具有保护性玻璃状富硅硼硅酸盐相的氧化层。由于 Si 元素的选择性氧化及形

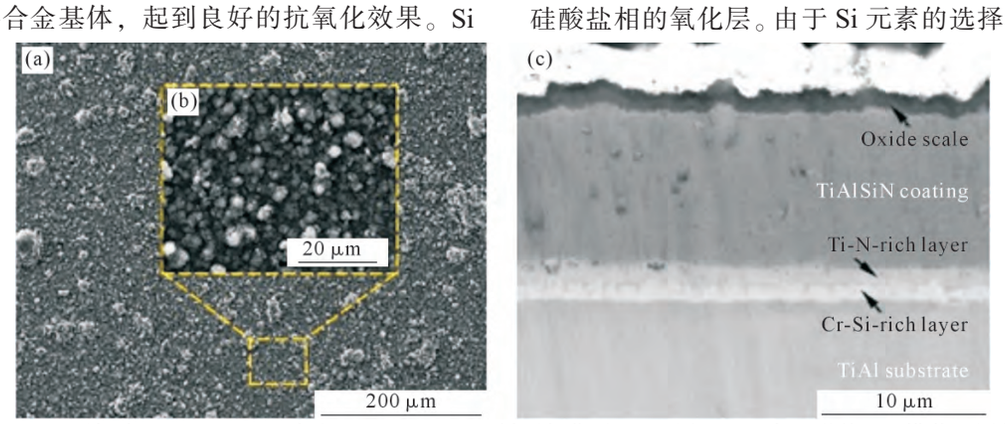


图 1　TiAlN 涂覆 Ti48Al2Cr2Nb 合金经 900 ℃/300 h 循环氧化后 SEM 图：(a, b) 表面形貌；(c) 横截面图像[19]

Fig.1　SEM images of the TiAlN-coated Ti48Al2Cr2Nb alloy after 300 h of oxidation at 900 ℃: (a, b) surface morphology; (c) cross-sectional image[19]

中国知网　https://www.cnki.net

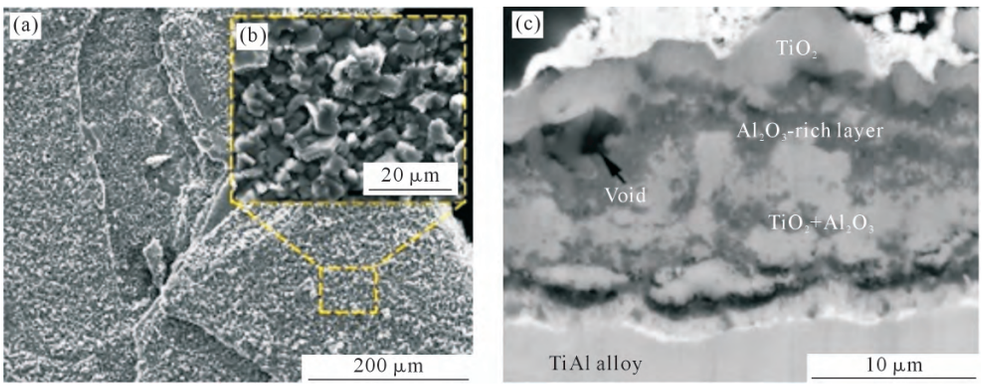


图 2 Ti48Al2Cr2Nb 合金经 900 ℃/300 h 循环氧化后 SEM 图：(a, b) 表面形貌；(c) 横截面图像[19]

Fig.2 SEM images of the Ti48Al2Cr2Nb alloy after 300 h of oxidation at 900 ℃: (a, b) surface morphology; (c) cross-sectional image[19]

成高稳定性和保护性的氧化层，抑制氧气向内扩散，提高了高温抗氧化性。Zhang 等[22]利用等离子电火花烧结技术制备了 HfB_2-SiC-$TaSi_2$ 涂层。Si 元素与 Ta、O 元素反应生成了 $TaSi_2$ 和 SiO_2，进而形成了 Hf-Ta-B-Si-O 复合玻璃层。这种复合玻璃层显著降低了氧的渗透性，提高了涂层的抗氧化性能，同时也很好地平衡了抗氧化性和硬质涂层要求。上述研究工作表明，Si 元素在氧化过程中通过形成保护性的 SiO_2 膜，具有一定的流动性，可以通过愈合裂缝和抑制氧气扩散等方式提高合金的抗氧化性能。

1.2 Cr 元素

铬具有高熔点(1 907 ℃)，在高温环境中很容易与氧气反应生成致密且稳定的氧化铬(Cr_2O_3)，能够有效阻止氧的进一步扩散，从而保护基体金属不被氧化。Cr_2O_3 膜即使在受损后，因涂层中 Cr 的存在，也能在高温环境中快速再生，恢复其保护作用。Li 等[23]采用浆料刷涂、热处理和液态硅渗入相结合的方法在 C/C 复合材料表面的 SiC 涂层上制备了致密的 Si-Cr-W 多相陶瓷涂层，涂层为 WSi_2-Cr_5Si_3-$CrSi_2$-SiC-Si 的均匀多相镶嵌结构，与 SiC 涂层具有良好的粘结性。其中，Cr 与 O 元素生成致密的 Cr_2O_3 层，同时 Cr_2O_3 用作框架为复合玻璃层提供高热稳定性。Peng 等[24]通过阴极电弧沉积含有 Cr 的Ti-Al-N 涂层，研究了涂层热处理后的高温稳定性和氧化行为。Cr 主要在初始氧化阶段形成致密的$(Al, Cr)_2O_3$ 鳞片状氧化物，减缓涂层在较低温度下的氧化速度。在福岛第一核电站事故中，由于高温导致 Zr 合金暴露于蒸汽中，发生了剧烈的氧化反应和氢气释放，最终导致燃料包壳失效并引发氢气爆炸。相关研究表明，Cr 涂层包覆的 Zr 合金在力学性能和高温抗氧化方面表现出了最佳的综合性能。Meng 等[25]通过多弧离子镀，在 Zr-4 基底上沉积了纳米胶束 Cr/CrN 涂层并讨论了抗氧化机制：①涂层中大量相界面的存在限制了氧化初期 Cr 元素向外的快速扩散，从而减少了氧化物与涂层界面和氧化层内部孔隙的形成。②在高温氧化过程中，纳米胶束 Cr/CrN涂层中自形成的 ZrN 层可作为一道屏障。Chen 等[26]通过磁控溅射法在 Zr-4 基材上沉积了尺寸为 27 μm 的厚 Cr 涂层，系统研究了偏压对厚 Cr 涂层高温抗氧化性的影响。偏压为 -50 V 的 Cr 涂层具有更低的表面粗糙度(~17.6 nm)、纳米硬度(~3.4 GPa)和水接触角(~94.68°)，而且 Cr 涂层能很好地附着在 Zr-4 基材上并表现出优异的抗氧化性(图 3)。

在此基础上，Chen 等[27]系统研究了 Zr-4 合金基

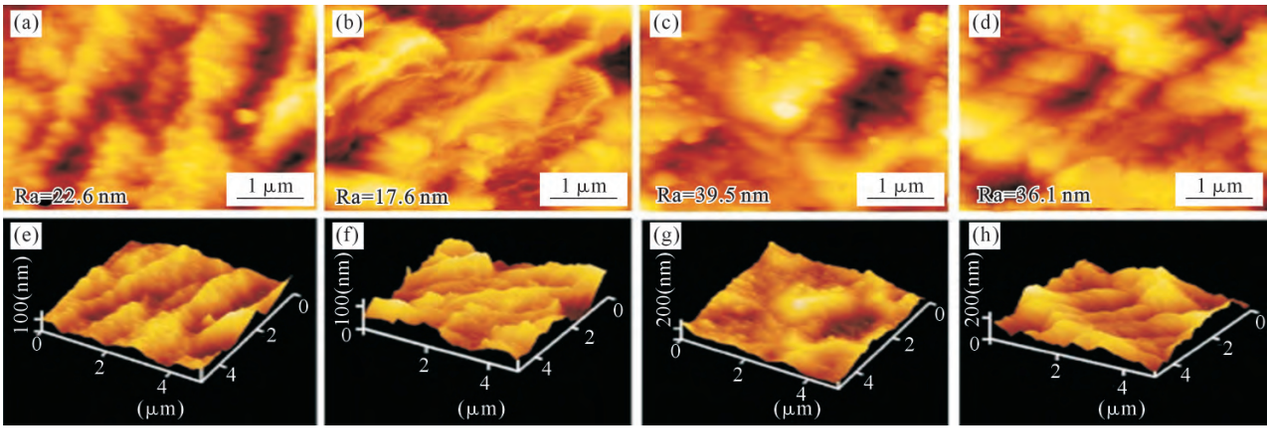


图 3 不同偏压下铬涂层的表面原子力显微镜图像和三维表面图像：(a, e) 0 V; (b, f) -50 V; (c, g) -100 V; (d, h) -150 V[26]

Fig.3 Surface AFM images and 3D surface images of the Cr coatings under different biases: (a, e) 0 V; (b, f) -50 V; (c, g) -100 V; (d, h) -150 V[26]

中国知网 https://www.cnki.net

材上 Cr 涂层在 1 000、1 100、1 200 和 1 300 ℃的热冲击温度下的微观结构变化和附着性能的影响。在 1 300 ℃下 Cr 涂层仍具有优异的抗热震性,并且仍能很好地附着在基体上。另外,Wang 等[28]采用磁控溅射技术在 Zr-1Nb 合金表面制备了 Cr 涂层,研究了在 1 000~1 300 ℃范围内的等温氧化行为。在 1 000 和 1 100 ℃的氧化条件下,Cr 镀层的抗氧化性能可维持 6 h 以上,而在 1 200 和 1 300 ℃的长时间氧化条件下,Cr 镀层会发生降解。Zhao 等[29]在 Zry-4 合金表面包覆了一层 Cr,并探究了抗氧化机理。如图 4 所示,在初始瞬态期,其生长动力学遵循抛物线规律,在脆性 $ZrCr_2$ 夹层中观察到纳米孔隙和微裂纹。第Ⅱ阶段,夹层呈现双相结构。第Ⅲ阶段,夹层转变为 ZrO_2 和金属 Cr 的交织层,在此阶段,先前夹层内的氧分压足够高,可以优先氧化 Zr。Cr 涂层的整个氧化动力学可分为 3 个主要的连续阶段,分别对应不同的氧化和扩散机制。Brachet 等[30]深入研究了 700~800 ℃下 Cr 涂层包覆 Zr 基样品的抗氧化机理。随着预退火温度的升高和 Cr 晶粒尺寸增大,高温氧化和与之相关的氧气进入 Zr 基体的现象明显减少,表明 Cr 晶界在未氧化金属 Cr 层内向 Zr 基底的氧扩散过程中起到了重要作用。Yeom 等[31]利用冷喷沉积技术制备了 CrNb 双层涂层,研究 Cr 粉末的特性和制造方法对 Cr 涂层沉积效率的影响。相关研究表明,Cr 元素通过在高温环境中形成致密的 Cr_2O_3 层,阻止 O 元素向基体金属扩散,提高基体合金的抗氧化性能,并具有自愈能力。通过在不同温度条件下的氧化行为研究,强调了 Cr 元素的微观结构和应用 Cr 涂层时温度范围在高温抗氧化保护中的重要性。

1.3　B 元素

通过在涂层中添加 B 元素,可以从多个方面显著提高涂层的抗氧化性能[32]。例如,形成致密的氧化物层、增强涂层的热稳定性以及提供自愈合能力。尤其,B 元素可以增强 SiO_2 的流动性,产生具有自修复特性的硼硅酸盐层。Jin 等[33]利用超声波振动的和激光熔覆相结合的方法将 Mo-Si-B 复合粉体沉积在 Nb-Si 基合金上。引入 B 元素,在 Mo-Si 体系中形成了均匀致密的硼硅酸盐(B_2O_3-SiO_2)。因为硼硅酸盐比 SiO_2 具有更好的流动性,加快愈合裂纹的速度,显著提高合金的抗氧化性。Zhang 等[34]采用卤化物活化填料法在 Mo-20W 合金基材表面原位合成 Mo-W-Si-B 涂层,阐明了 B 元素在 Mo-Si 涂层中的抗氧化机理。B 元素的加入可以降低 SiO_2 的黏滞性,从而使 B_2O_3-SiO_2 具有良好的流动性,提供更快的覆盖速度和修复能力(图 5)。在 1 000 ℃以上,掺 B 的 $MoSi_2$ 涂层时防护效果较差,原因是 B_2O_3 的挥发性造成 B 耗竭导致涂层失效,Mo-Si-B 涂层还需进一步优化[34]。Portebois 等[35]通过卤化物活化填料法在 Nb 合金上沉积抗氧化涂层,研究了 B 元素对 Si 化物涂层抗氧化性的影响。在高温环境下,B 元素会形成一种流动性较好的 B_2O_3-SiO_2 玻璃,能够在裂纹形成时为涂层提供自修复能力。B 含量的多少对涂层的抗氧化性能影响是复杂的。Xu 等[36]采用浆料烧结法在 Nb-Si 基合金上制备了不同 B 含量(0%、5%、10% 和 15%,原子分数)的 Mo-Si-B 复合涂层,研究了 B 含量对涂层微观结构和高温抗氧化性能的影响。10B涂层的抗氧化性能最好,其良好的抗氧化性主要归因于其表面形成了无裂纹和高流动性的氧化鳞片(图 6),有效阻止了氧气的内向扩散,从而促使内氧化向外氧化转变。Yang 等[37]研究 B 原子扩散穿过 W 晶界的行为和机理,利用原子扩散理论改善 WB 涂层的厚度和抗氧化性能。无论 B 原子在哪个钨晶界扩散,从晶内到晶界的阶段决定了扩散速率。在高温抗氧化涂层中,B 元素能降低 SiO_2 的粘滞性,促进形成均匀致密的涂层。B 元素与 Si 元素形成的硼硅酸盐层较 SiO_2 有着更优异的流动性,能更快速地愈合裂纹,显著提高了涂层的抗氧化性能。然而,B 元素的含量过高或过低都会降低涂层的抗氧化性能,在超过 1 000 ℃的高温环境下,B_2O_3 的

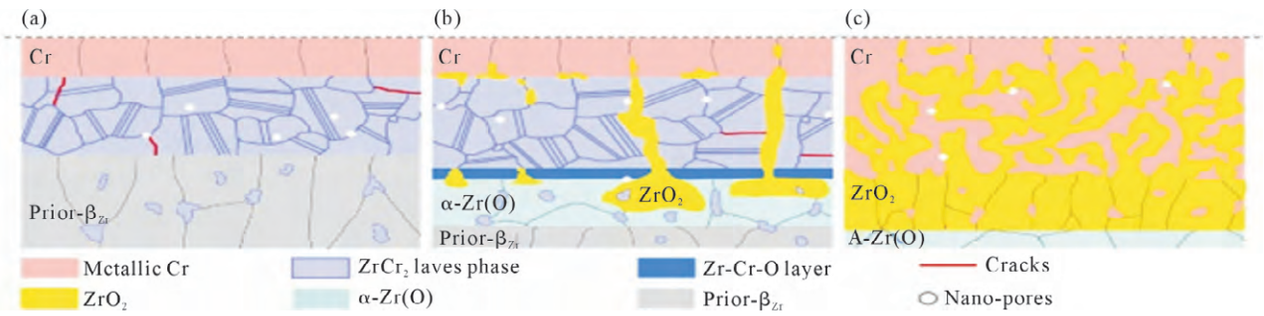


图 4　铬涂层 Zry-4 合金在高温蒸汽氧化过程中的层间和微观结构演变示意图:(a) 第 I 阶段;(b) 第 II 阶段;(c) 第 III 阶段[29]

Fig.4　Schematic images showing the interlayer and microstructural evolution of the Cr-coated Zry-4 alloy during high-temperature steam oxidation: (a) Stage I; (b) Stage II; (c) Stage III[29]

中国知网　https://www.cnki.net

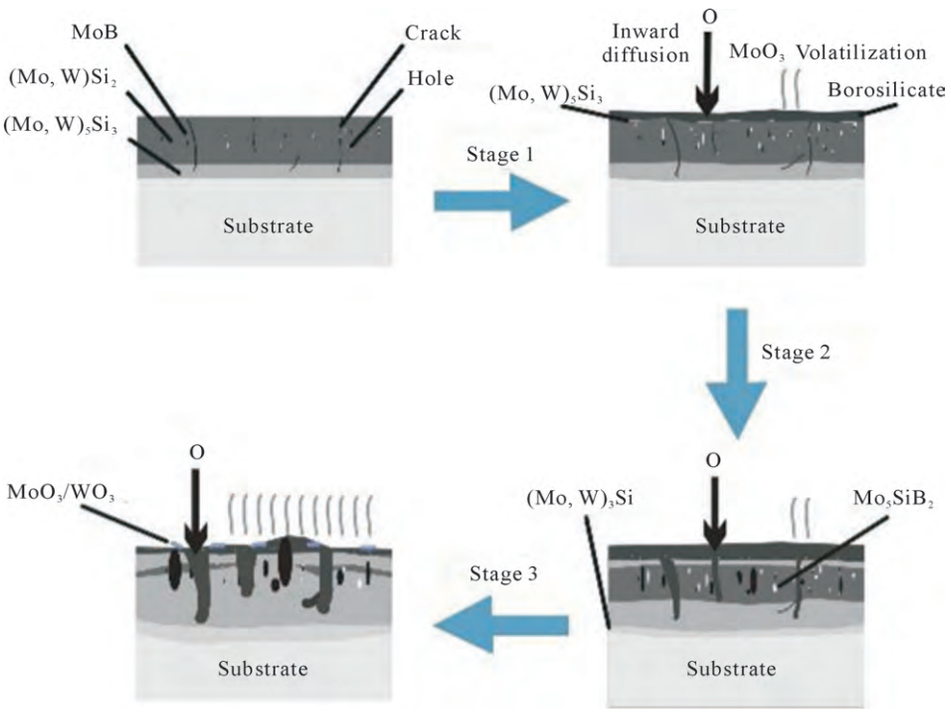


图 5 Mo-W-Si-B 涂层样品氧化过程示意图[34]

Fig.5 Schematic diagram of the oxidation processes of Mo-W-Si-B-coated samples[34]

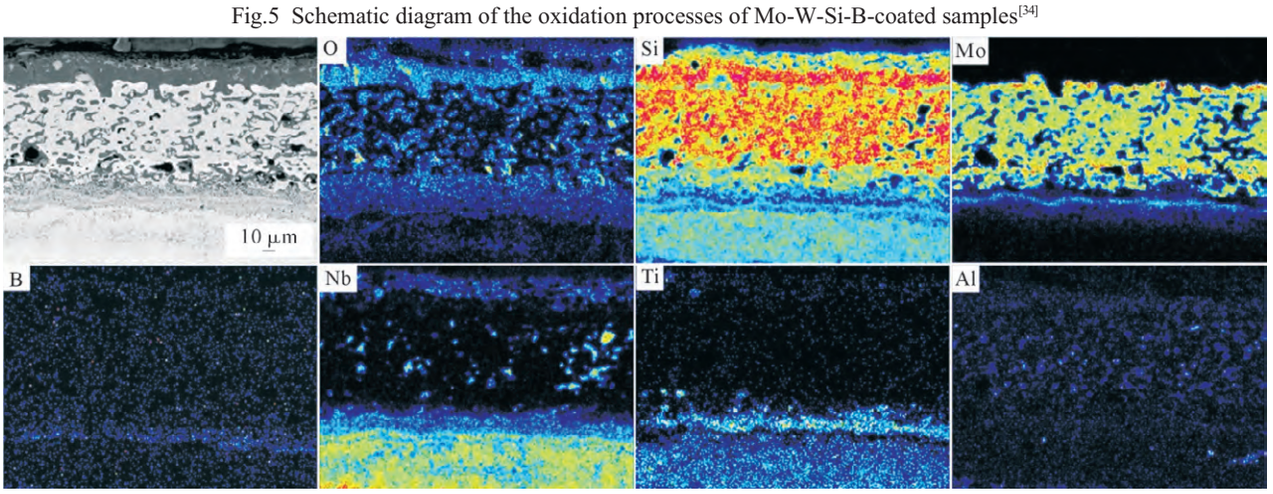


图 6 10B 涂层在 1 250 ℃氧化 50 h 后的 EPMA 元素图谱[36]

Fig.6 EPMA elemental mapping of the 10B coating after oxidation at 1 250 ℃ for 50 h[36]

挥发也会导致涂层性能下降。因此,B 元素的适量添加和环境温度对涂层的抗氧化性能起着至关重要的作用。

1.4 W 元素

钨具有极高的熔点和良好的热稳定性,在高温下不容易发生软化或降解。同时,钨的高热导率和挥发性的 WO_3 形成可以降低涂层的表面温度,减少涂层剥落或开裂,提高抗氧化性能。Pan 等[38]通过真空等离子喷涂技术在 ZrB_2 基复合材料上制备了含有不同 W 添加剂(WB/WSi_2/W)的复合涂层。结果表明,W 添加剂的引入可明显降低样品表面的温度(300 ℃)和氧化层的厚度。WO_3 和 ZrO_2 的低共晶温度能够在高温下产生流动性更好的液相,有效填充氧化皮中的微小孔隙和裂纹,使氧化皮更加致密,减少氧的扩散。基于先前的研究,Xu 等[39]利用真空等离子喷涂工艺制备了 ZrB_2-$MoSi_2$-WB 涂层,WB 通过与 $MoSi_2$ 的竞争氧化有效抑制了含 Mo 氧化物的挥发,提高了涂层的完整性。此外,形成的 W 层有助于降低表面温度。通过致密化氧化物层和降低表面温度(图 7 和 8),提高涂层的抗氧化性能。Zhou 等[40]采用反应熔渗和等离子喷涂相结合的方法制备了 W/ZrC/SiC 多层涂层,研究其在超高温(≥2 000 ℃)下烧蚀 60 s 后,涂层的烧蚀率和质量烧蚀率。包覆着 W/ZrC/SiC 涂层的复合材料表现出良好的抗烧蚀性。首要原因是外层 W 涂层作为第一阻挡层,抵抗了大部分热冲击。同时,生成的挥发性 WO_3 带走了大量热量,从而有效地保护了复合材料。该团队通过化学气相沉积技术在 C/C 复合材料上沉积了 W 涂层,

中国知网 https://www.cnki.net

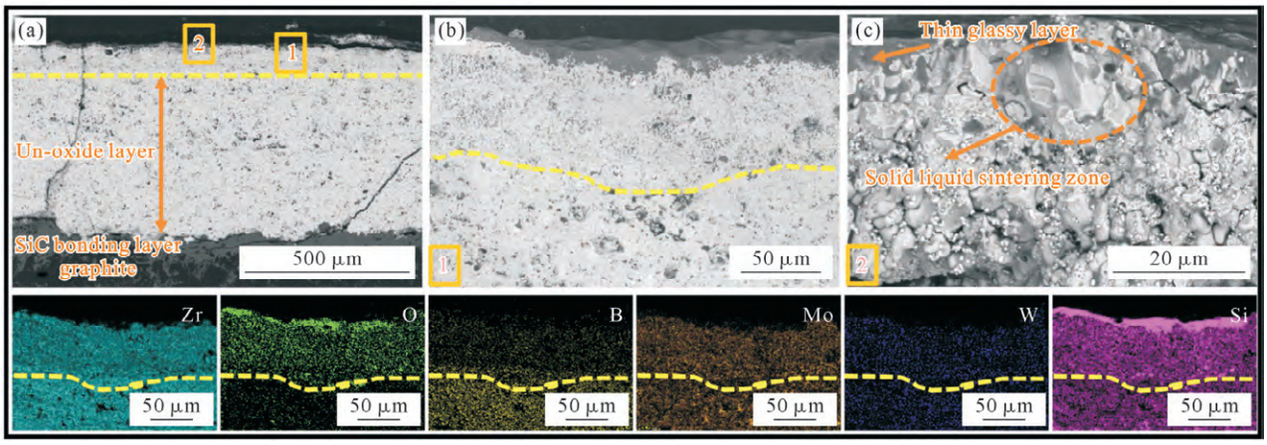


图 7　300 s 烧蚀后 ZMW 涂层的横截面形态和 EDS 结果：(a) 截面形貌；(b) 氧化层形貌；(c) 固液烧结区形貌[39]

Fig.7　Cross-sectional morphologies and EDS results of the ZMW Coating after 300 s ablation: (a) cross-sectional morphology; (b) oxide layer morphology; (c) solid-liquid sintering zone morphology[39]

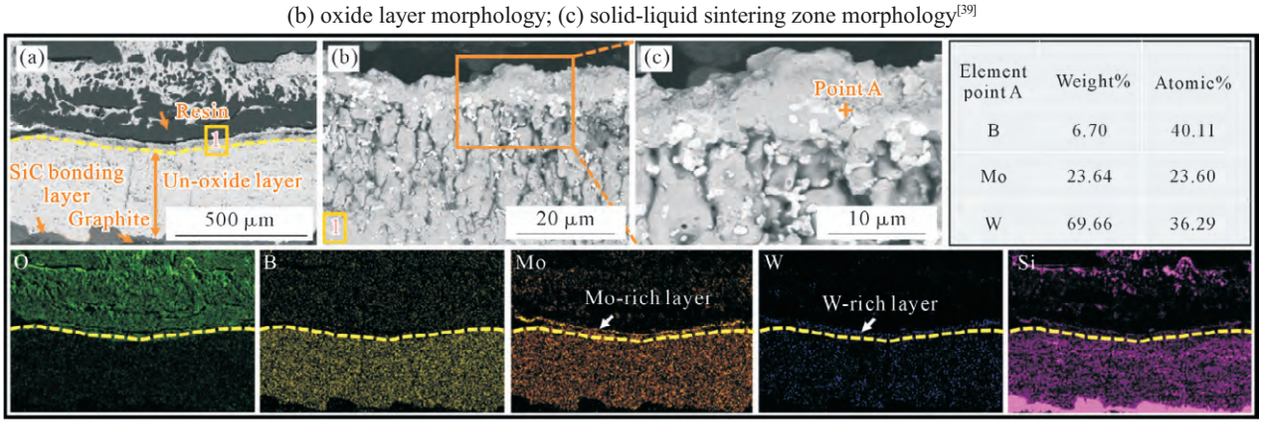


图 8　1 000 s 烧蚀后 ZMW 涂层的横截面形态和 EDS 结果：(a) 截面形貌；(b) 氧化层形貌；(c) 氧化层高倍放大形貌[39]

Fig.8　Cross-sectional morphologies and EDS results of the ZMW Coating after 1 000 s ablation: (a) cross-sectional morphology; (b) oxide layer morphology; (c) oxide layer high magnification morphology[39]

在 3 000 ℃下烧蚀 60 s 后仍保持相对完整[41]。WC 具有高温稳定性，以及形成致密结构阻止氧气渗透，是 W 涂层提高烧蚀性的主要原因。Xu 等[42]通过浆料法和低温反应熔渗技术在 C/C-ZrC-W 上制备了 ZrC-W 金属陶瓷复合涂层。得益于 W 的高热导率、WO_3 的挥发及致密氧化层的形成，复合材料在 2 200 ℃的氧乙炔焰中表现出优异的烧蚀性能，质量烧蚀率为 1.14 mg/s，线性烧蚀率为 2.42 μm/s。研究表明 W 元素通过多种机制提高抗氧化性能：形成致密氧化层减少氧的扩散，形成高导热 W 层，以及 WO_3 的挥发带走热量降低表面温度。

1.5　Ti 元素

相较于单层涂层，多层结构结合了各组成层的优点，是一种很有前途的提高涂层性能的方法[43]。Zhang 等[44]通过卤化物活化填料胶结法和微弧氧化技术在 Nb 合金表面沉积了由 TiO_2、Nb_2O_5、SiO_2 和 Al_2O_3 组成的多层涂层。TiO_2 涂层显著提高了材料的高温抗氧化性能，归因于其形成的连续而紧密的氧化鳞片。Du 等[45]使用工业规模阴极电弧蒸发系统沉积 TiN/CrN 多层涂层，发现其热稳定性和抗氧化性优于单一 CrN 涂层。抗氧化性能的提高得益于Ti-N 键结合能高于 Cr-N，TiN 层可延缓 CrN 的热分解过程，提高 TiN/CrN 多层涂层的热稳定性和抗氧化性。Zhang 等[46]研究了不同 Ti 层厚度的 Ti/TiAlN 复合多层涂层抗氧化性能。750 ℃下循环氧化实验表明，循环氧化 200 次后，Ti(0.3 μm)/TiAlN 复合涂层形成了由 TiO_2 和 Al_2O_3 组成的致密黏附性氧化鳞片，表现出优异的抗氧化性且涂层无开裂或剥落现象。Ti(0.15 μm)/TiAlN 复合涂层由于应力无法缓解而开裂。在 750 ℃热循环条件下，TiAlN 涂层在不同基底上表现出不同的氧化行为，分别形成了薄氧化物鳞片层和 Ti_2N 相和较厚的氧化物鳞片层。氧化机制涉及界面扩散、相变和裂纹演化还需进行详细研究[47]。Butler 等[48]通过对 CrNb 涂层中添加 Ti 元素，研究涂层在高温下的微观组织演变。结果表明，Ti 元素的添加使合金中的 BCC 相逆转为富含 Ti 的 BCC 基体。多层涂层结合了各层的优点，显著提高了材料的抗氧化性能。并且在不同基底上表现出不同的性能，适用于不同的高温环境。

1.6　Al 元素

近年来，关于 Al 元素在提升涂层抗氧化性能中的作用引起了广泛关注。研究表明，Al 元素的添加

中国知网　https://www.cnki.net

不仅影响涂层的微观结构和孔隙率，还显著改善了涂层在高温氧化环境下的稳定性和耐久性。Vasudev等[49]研究了不同含量(10%、20% 和 30%,质量分数)的 Al 元素对涂层微观结构、孔隙率和抗氧化性的影响规律。随着 Al_2O_3 含量的增加，涂层中的孔隙率增加，并且含量为 30%的涂层表现出最好的抗氧化性。Fu 等[50]通过卤化物活化包胶结研究 Al 元素在 Mo 基合金涂层中的防氧化机制。Al 元素的加入显著抑制了 MoO_3 的形成和粉化现象的发生，得益于 CET 低的 Al_2O_3 生成。Ulrich 等[51]采用包胶结工艺在 Mo 上涂覆了 Al 扩散层。卤素处理可显著减少基底的氧化侵蚀,并有助于形成连续的 Al_2O_3 保护层,并且在 Mo 基上发现了致密的 Al_2O_3 层。Zhu 等[52]通过卤化物活化包胶结法在纯 W 基底上制备了铝硅化物涂层并对涂层的厚度、形态和相结构进行了系统研究。随着氧化时间的延长,氧气与铝化层发生反应,形成均匀致密的 Al_2O_3,提高了材料的氧化性能。Bakhitv 等[53]研究 Al 元素对溅射沉积富 TiB_2 的 $Ti_{1-x}Al_xB_y$ 薄膜的氧化性能的影响。抗氧化性的增强归因于保护性含 Al 鳞片状氧化物的生成和抑制氧化物晶粒的粗化,大大降低了氧的扩散速率。总结来看,Al 元素通过在涂层中形成致密的 Al_2O_3 保护层，抑制氧气的扩散和氧化物晶粒的粗化，提升涂层的抗氧化性能。同时,Al 元素的加入有效减少了氧化过程中出现的缺陷,提升了涂层在高温环境下的稳定性。

1.7 其他元素

Su 等[54]通过磁控溅射技术在 Zr 合金上沉积不同 Nb 含量的 Cr-Nb 镀层。随着 Nb 含量的增加,涂层的表面润湿特性由亲水性转变为疏水性。当 Nb 含量为 21%时，涂层拥有最佳的高温抗氧化性能。Yue 等[55]在化合物体系中加入 Nb 元素,高温环境下形成(Nb, X)Si_2 层,作为过渡层和储 Si 层可以提高涂层与基体的结合强度,为氧化提供充足的 Si。因此,复合涂层的抗氧化性能得以提高,使用寿命也大幅度增加。Fan 等[56]采用浆料喷射烧结和填料硅化法制备抗氧化涂层,研究了 Y 元素对涂层的微观结构、高温抗氧化性能的影响规律。Y 元素的添加使涂层更加均匀致密,与界面结合强度增加。Tan 等[57]引入 Hf 和 Ta 两种元素，研究其对涂层在高温环境下的抗氧化作用机制。结果表明,Hf 和 Ta 的氧化物($Hf_6Ta_2O_{17}$) 显著降低复合涂层的孔隙率且有效防止低熔点 Ta-O 相的形成,保持氧化层的结构完整性。Li 等[58]通过气体氮化技术在 Nb-5W-2Mo-1Zr 上制备了氮化层并研究其抗氧化机理。氮化处理后,在中等温度下提高基材抗氧化性，归因于氮化层阻碍氧在内部的扩散,以及在晶界中形成氮化物产生“机械锁定”作用。Hu 等[59]设计了一种新型高温保护 Ga 涂层(O-Ga),具有良好的柔韧性和附着力,且可以很容易地在 W 表面印刷形成涂层。800 ℃下氧化 24 h 后,W 表面的 Ga 涂层氧化产生了 βGa_2O_3 层，阻止了氧气与内部 O-Ga 和 W 基底的反应。此外,O-Ga 具有柔韧性有效防止了 βGa_2O_3 层和 W 基体之间因 CET 不匹配产生开裂的现象,从而确保了涂层的完整性。Ga 涂层被认为是传统保护涂层的替代品。

不同元素的引入显著增强了涂层的抗氧化性能,并且在高温环境中表现出了优异的保护效果。Si 元素通过形成流动性和自愈能力较强的 SiO_2 保护膜,有效地修补涂层的裂纹和缺陷,阻止氧气进一步侵入,显著提升了涂层的抗氧化性能。Al 元素则通过生成致密的 Al_2O_3 保护层，减少了氧的扩散和氧化物晶粒的粗化。Cr 元素在高温环境中形成稳定的 Cr_2O_3 层,阻止了氧的渗透,同时具备自愈能力,增强了涂层的耐久性。此外,B 元素的加入不仅提高了 SiO_2 的流动性,还通过生成硼硅酸盐层为涂层提供自修复能力,有效增强了抗氧化性能。W 元素的高热导率和热稳定性通过降低表面温度，减少涂层的开裂和剥落,从而提高抗氧化性。Ti 元素和 Al、Cr、Nb 等其他元素的多层复合涂层结合了各自的优点,显著提升了材料在不同高温环境下的综合性能。通过合理的元素组合和工艺优化，涂层防护显著延长了难熔金属在高温环境下使用寿命。

2 合金化防护

2.1 Y 元素

合金化防护研究已成为高温难熔金属抗氧化技术的重要领域。通过在基体金属中添加适量的抗氧化元素,如 Al、B、Cr 和稀土元素等,形成致密的氧化物保护层阻止氧的渗透，能提高金属的抗氧化性能。近年来,研究者们不断优化合金成分和制造工艺提高了抗氧化涂层的稳定性和耐久性。Telu 等[60]研究了 Y_2O_3 对 W-Cr 合金的氧化行为的影响规律,在合金表面均匀分布 Y_2O_3 颗粒氧化生成的 $Y_2W_3O_{12}$ 鳞片可以防止高温氧化。同时 $Y_2W_3O_{12}$ 和 WO_3 的共晶成分熔化后会形成液相填补孔隙，增强其抗剥落能力和抗氧化能力。Calvo 等[61]通过机械合金化和热等静压法制备了 W-8Cr-0.5Y 与 W-10Cr-0.3Y 两种合金，研究 Y 元素在高温环境下的抗氧化作用。Y 元素氧化生成的纳米氧化物颗粒(Y_2O_3)主要分布在晶界,并在表面形成了保护性氧化物鳞片,因此具有良好的抗氧化性。Ogorodnikova 等[62]在 500 ℃下

中国知网 https://www.cnki.net

对 W-10Cr-0.5Y 合金进行了辐照实验。辐照前后对比发现，辐照后的 Y 颗粒尺寸变小，虽然平均粒度在辐照后保持不变，但小粒度颗粒的密度却增加了，粒度分布也向更小的方向移动。Wegener 等[63]研究 Y 元素作为活性元素如何改善 W-Cr-Y 合金的抗氧化性能，通过对氧化过程中形成的 Cr_2O_3 层的附着性和稳定性进行研究，发现 Y 元素通过改变氧气扩散方式和避免产生气孔等机制提高合金的抗氧化性能，但过多的 Y 元素会削弱这种效果。Calvo 等[64]通过机械合金化和热等静压法制备了 W-15Cr、W-10Cr-2Ti 和 W-12Cr-0.5Y 合金，并在 800 ℃下进行了等温氧化测试，发现 Y 元素不仅可以抑制晶粒的生长，而且与氧的高亲和力有助于降低晶界中的氧杂质含量，提高合金的抗氧化性。Liu 等[65]总结了W-Cr-Y 合金样品进行非等温氧化实验后的微观组织演变。氧化温度为 800 ℃时，Y 元素在合金中形成 $Y_2W_3O_{12}$，其与 WO_3 混合，熔化时有助于氧化皮烧结并封闭孔隙，使合金表面形成连续且具有保护性的氧化层。Yi 等[66]采用放电等离子烧结法制备了自钝化 W-Si-Y 合金，并分析了 1 000 ℃下的显微组织演变和氧化机理。结果表明，在高温下 Y 元素在氧化皮表面富集，形成主要含有 W、Y 和 O 元素的熔体并且能封闭疏松氧化层表面孔隙，形成致密的保护层。此外，保护层能够阻止氧渗透到基体中且降低 WO_3 的升华。

2.2 B 元素

ZrB_2 在高温下具有良好的抗氧化性能，但也存在一些局限性。ZrB_2 在超过 1 200 ℃时生成 ZrO_2 和 B_2O_3 相。但 B_2O_3 相在 1 100~1 400 ℃内蒸发，降低了 ZrB_2 的抗氧化性。ZrB_2 的抗氧化性可通过添加 SiC 在表面形成保护性硼硅酸盐玻璃层来提高[67-68]。Nisar等[69]采用 SPS 技术制备了 HfB_2-ZrB_2-SiC 复合材料，B 元素在提高抗氧化性能方面起到了重要作用。B 元素通过与 SiC 共同作用形成硼硅酸盐玻璃，提高了材料的抗氧化能力。同时，在 HfB_2 和 ZrB_2 基复合材料中，通过形成固溶体，进一步提高材料的抗氧化性能。Lemberg 等[70]介绍了 Mo-Si-B 合金在高温环境下的抗氧化过程，Si 和 B 元素优先氧化形成 B_2O_3 及致密的 SiO_2 氧化皮。虽然化合物的抗氧化性和抗蠕变性非常出色，但此类混合氧化物本征脆性导致难以应用。Alur 等[71]和 Sakidja 等[72]系统归纳了以 T_2 相为主要微结构成分的Mo-Si-B 合金的多种结构类型(图 9)，阐述了 Mo-Si-B 体系中的相稳定性、扩散和缺陷结构分析对开发新型多相自钝化合金及提升材料抗氧化性的重要性。Yu 等[73]分析了低硅 Mo-Si-B 合金的微观结构和抗氧化性能。晶粒细化和

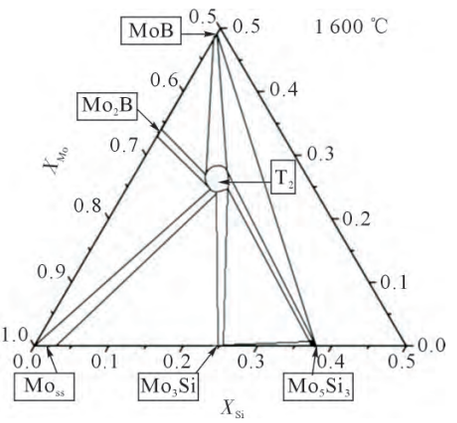


图 9　1 600 ℃时富钼成分的 Mo–Si–B 等温剖面图[72]
Fig.9　Mo-Si-B isothermal section for Mo-rich compositions at 1 600 ℃[72]

适度增加 B 元素能进一步提高低硅 Mo-Si-B 合金的抗氧化性能。Pan 等[74]研究了 Mo-Si-B 合金的氧化机理、规律和氧化动力学，同时指出，Mo-Si-B 合金存在力学性能和抗氧化性之间的平衡问题。Si 或 B 元素虽然能提高 Mo-Si-B 合金的抗氧化性能但也会降低其韧性。通过增加 Mo 元素的含量可以提高合金的韧性但抗氧化性降低，如何解决两者之间的平衡问题还需要进行大量研究。Hou 等[75]通过火花等离子烧结制备了 Mo-62Si-5B 涂层，并在 1 200~1 300 ℃温度范围内进行氧化实验。Mo-Si-B 涂层增加质量与时间的关系遵循抛物线规律。此外对1 200、1 250 和 1 300 ℃时互渗区的抛物线增长速率和活化能进行了测试，抛物线增长速率分别为$(3.85\pm0.05)\times10^{-16}$、$(6.46\pm0.20)\times10^{-16}$ 和$(1.01\pm0.09)\times10^{-15}$ m^2/s。Zhao 等[76]通过电弧熔炼法制备了 3 种 Mo-Ti-Si-B 合金，分别为 50Mo-20Ti-20Si-10B、40Mo-30Ti-20Si-10B 和 30Mo-40Ti-20Si-10B，分析了 3 种合金在 1 600 ℃时微观结构演变和 800 ℃时的氧化机制。发现在长期氧化过程中，各组成相之间的相互作用有助于提高合金的整体抗氧化性。

2.3 Cr 元素

Hou 等[77]通过机械合金化和火花等离子烧结技术制备了 W-10Cr 和 W-20Cr 合金，在800 和 1 000 ℃下进行氧化实验。W-20Cr 合金具有更好的抗氧化性，同时适量的 Cr 元素含量有利于氧化鳞片 Cr_2O_3 的形成，并且能够减缓氧化速度。Vilémová 等[78]采用火花等离子烧结法制备了含有 HfO_2 颗粒的W-10Cr 合金，对合金的组织及热稳定性进行了研究。700 ℃下，W-10Cr-1Hf 合金具有良好的热稳定性。然而，在 1 000~1 200 ℃范围内，W-Cr 固溶体开始分解为富 Cr 相和富 W 相，氧化 10 h 后，氧化性能趋于稳定。致密度、孔隙率和表面均匀性，对提高自钝化合金的

中国知网　https://www.cnki.net

抗氧化性能有着密切关系。有效阻止了氧气侵入，提高了材料在高温和恶劣环境下的稳定性和使用寿命。Wang 等[79]采用辅助烧结技术制备了 W-Cr-Zr 自钝化钨合金，深入研究致密化过程钨合金的致密化和微观结构演变基本机制。Xiong 等[80]开发了一种处理 W-10Cr 合金的激光粉末床熔融技术，并对激光参数进行优化，获得结构致密的自钝化 W-10Cr 合金。Wang 等[81]利用火花等离子烧结技术制备自钝化 W-Cr-Zr 合金样品，研究了加热速率对烧结期间致密化过程和微观结构演变的影响。结果表明，提高加热速率可增强微观结构的均匀性，但对样品的整体密度影响不大。目前，W-Cr 固溶体是形成钝化鳞片状氧化物最有效的 Cr 源，合金致密化是影响自钝化合金抗氧化性的重要因素，今后的研究将致力于优化加工参数和元素组成对抗氧化的影响。上述研究不仅有利于深入理解自钝化 W-Cr 合金在高温下的氧化行为，也为开发新型高温耐氧化材料提供了重要的理论基础与技术支撑。

2.4 其他元素

La 等[82]和 Tan 等[83]研究了添加 Zr 元素对自钝化合金防氧化的影响。Zr 元素通过在合金中形成 ZrO_2 作为形核点和扩散屏障促进保护性氧化层的形成，提高合金的抗氧化性。另外，Sal 等[84]在 1 000 ℃下对含 Zr 元素的合金进行了氧化测试。与纯 W 相比，含 Zr 元素的合金表现出更好的抗氧化性能。Torre 等[85]和 Gorobez 等[86]发现 Al 元素的加入显著细化了 W-Al 合金的组织，提高了其抗氧化性。Liu 等[87-89]研究了 W-Si 复合材料的氧化行为。合金中 W_5Si_3 作为主要的功能相，在氧化过程中形成无定形的 SiO_y 和多晶 WO_3，呈现纳米多孔网络。特殊的结构不仅能延缓 W 元素的挥发，还能使鳞片状氧化层和复合材料界面上的裂缝自愈。Sobieraj 等[90]针对三元共晶 Cr-W-Y 体系开发了基于密度泛函理论的簇扩展模型，研究 Y 和 Ti 元素对合金的抗氧化性能的影响，为将来设计等离子组件材料的化学成分提供了启示。

合金化防护技术通过添加不同元素，如 Y、B、Cr 及其他元素，显著提升了金属材料的抗氧化性能。Y 元素的引入能够形成致密的氧化物层，有效阻止氧的扩散并封闭孔隙，从而增强合金的抗氧化和抗剥落能力。B 元素则通过形成致密的氧化皮层，提升合金的抗氧化性，但其本征脆性限制了其应用，保证抗氧化性能的同时如何提高力学性能还需进行研究。Cr 元素在高温下能够形成稳定的 Cr_2O_3 鳞片状氧化物，显著提高合金的抗氧化性能，并通过适当的合金化工艺进一步增强了材料的致密度和稳定性。其他元素如 Zr 和 Al 等也表现出良好的抗氧化效果，通过细化合金组织和形成致密氧化层提高抗氧化能力。各种抗氧化元素的适量添加和工艺优化提升了金属材料在极端环境下的抗氧化性能

3 总结与展望

为解决难熔金属在高温环境下抗氧化性能不足的问题，近年来通常采用表面涂层技术和合金化制备，两种技术在提高抗氧化性能方面各具优势与局限性。

(1)涂层防护有效隔离了高温环境中的氧气与基体接触，并具有自我修复能力，如 Si 元素形成的 SiO_2 层能够修补裂纹，防止氧气进一步侵入。然而，涂层的局限性在于其与基体的热膨胀系数不匹配，导致高温下涂层开裂或剥落。此外，涂层防护的长期稳定性依赖于涂层的厚度和成分配比，这限制了其在极端环境下的长期应用。因此，涂层的结构设计和涂层与基体的结合力仍需进一步优化。

(2)合金化防护通过在金属基体中添加抗氧化元素，如 Al、B、Cr 等，促进基体金属形成稳定的氧化物保护层。这种内生的抗氧化机制可以提高材料的整体抗氧化性能，避免涂层剥落的问题。然而，合金化防护的挑战在于添加元素的量需控制得当，过量的添加会导致基体力学性能恶化。如何在保持力学性能的同时提升抗氧化性能，仍是研究的关键。对于两种技术的未来发展，涂层防护需要进一步提高涂层与基体的结合力，减少热膨胀系数差异带来的涂层开裂和剥落问题。同时，研发具备更好自愈能力的多功能涂层将是未来的一个方向。

对于合金化防护，如何优化添加元素的种类和含量，以平衡力学性能与抗氧化性能是当前的研究重点。总的来说，单一技术难以应对极端高温环境下的多重需求，结合涂层防护与合金化防护两种技术的优势，将是未来难熔金属抗氧化技术的重要发展方向。

参考文献：

[1] FU T, CHEN L Y, ZHANG Y Y, SHEN F Q, ZHU J J. Microstructure and oxidation resistant of Si-$NbSi_2$ coating on Nb substrate at 800 °C and 1 000 °C[J]. Ceramics International, 2023, 49(13): 21222-21233.

[2] ZHANG Y Y, FU T, YU L H, SHEN F Q, WANG J, CUI K K. Improving oxidation resistance of TZM alloy by deposited Si-$MoSi_2$ composite coating with high silicon concentration[J]. Ceramics International, 2022, 48(14): 20895-20904.

[3] YANG W W, ZHANG Y C, LEI S Y, MO Q F, LING K, LYU X Y, ZHAO X L, LI W Z. Formation and hot corrosion behavior of

中国知网 https://www.cnki.net

$MoSi_2/NbSi_2$ composite coating on Nb-based alloys by combined electrodeposition and HAPC processes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 887: 161365.

[4] 王居庄，吴涛，田林海，林乃明，王振霞，秦林，吴玉程. 自钝化 W-Cr-Y 合金层的制备及其抗氧化性能[J]. 金属热处理，2023, 48(1): 202-206.
WANG J Z, WU T, TIAN L H, LIN N M, WANG Z X, QIN L, WU Y C. Preparation of self-passivation W-Cr-Y alloy layer and its oxidation resistance[J]. Heat Treatment of Metals, 2023, 48(1): 202-206.

[5] 白晓东，刘尖，梁斌. W-Mo 对 Si-Cr-Ti 高温抗氧化涂层组织的影响性能研究[J]. 湖南有色金属，2020, 36(6): 49-52.
BAI X D, LIU J, LIANG B. The effect of W-Mo elements on the coating's properties of Si-Cr-Ti high-temperature oxidation resistance[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2020, 36(6): 49-52.

[6] ZHANG Y Y, FU T, ZHU J J, ZHANG X. Microstructure evolution, growth kinetics and formation mechanisms of silicon-rich $NbSi_2$ coatings on Nb substrate[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 6076-6087.

[7] WANG Z, WANG Y M, WANG S Q, ZOU Y C, CHEN G L, WEN L, YANG J H, JIA D C, ZHOU Y. $ZrSi_2/SiO_2$-$Nb_2O_5/NbSi_2$ multi-layer coating formed on niobium alloy by HAPC combined with LPDS: Microstructure evolution and high temperature oxidation behavior[J]. Corrosion Science, 2022, 206: 110460.

[8] 余蒙恩. 难熔高熵合金表面 Si-Cr-Ti 硅化物涂层组织调控及抗氧化性能研究[D]. 徐州：中国矿业大学，2024.
YU M E. Microstructure control and oxidation resistance of Si-Cr-Ti silicide coatings on refractory high entropy alloy[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2024.

[9] ZHANG Y Y, FU T, CUI K K, SHEN F Q, WANG J, YU L H, MAO H B. Evolution of surface morphology, roughness and texture of tungsten disilicide coatings on tungsten substrate[J]. Vacuum, 2021, 191: 110297.

[10] ZHANG Y Y, QIE J M, CUI K K, FU T, FAN X L, WANG J, ZHANG X. Effect of hot dip silicon-plating temperature on microstructure characteristics of silicide coating on tungsten substrate [J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 5223-5228.

[11] ZHANG Y Y, CUI K K, FU T, WANG J, QIE J M, ZHANG X. Synthesis WSi_2 coating on W substrate by HDS method with various deposition times[J]. Applied Surface Science, 2020, 511: 145551.

[12] 丁子粲. 激光熔覆制备 Mo-Si-B 涂层及其性能研究[D].南京：南京理工大学，2024.
DING Z C. Study on properties of Mo-Si-B coating by laser cladding[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2024.

[13] 郭克星. 激光熔覆高熵合金涂层组织和性能研究的进展[J]. 热处理，2024, 39(1): 10-16.
GUO K X. Progress in research on microstructure and properties of laser clad high-entropy alloy coating[J]. Heat Treatment, 2024, 39(1): 10-16.

[14] 周小军，赵刚，田进鹏. 一种面向航天器发动机的新型铌钨合金制备及其抗氧化涂层设计[J].空间科学学报，2016, 36(1): 99-105.
ZHOU X J, ZHAO G, TIAN J P. Design of a new type of Nb-W alloy and its high-temperature oxidation resistance coating used in the field of spacecraft engine[J]. Chinese Journal of Space Science, 2016, 36(1): 99-105.

[15] 叶超. 自钝化 W-Si-X 三元合金的组织结构及抗氧化性能研究[D]. 武汉：华中科技大学，2023.
YE C. Study on microstructure and oxidation resistance of self-passivating W-Si-X alloys[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2023.

[16] 柳炜. 面向等离子体自钝化 W-Si 合金的制备与性能研究[D]. 武汉：华中科技大学，2022.
LIU W. Preparation and properties of self-passivating tungsten-silicon alloys for plasma facing materials[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.

[17] HARDER B J. Oxidation performance of Si-HfO_2 environmental barrier coating bond coats deposited via plasma spray-physical vapor deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 384: 125311.

[18] ZHOU L, FU Q G, HU D, WEI Y L, TONG M D, ZHANG J P. Oxidation protective SiC-Si coating for carbon/carbon composites by gaseous silicon infiltration and pack cementation: A comparative investigation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(1): 194-203.

[19] ZHANG K, XIN L, LU Y L, CHENG Y X, WANG X L, ZHU S L, WANG F H. Improving oxidation resistance of γ-TiAl based alloy by depositing TiAlSiN coating: Effects of silicon[J]. Corrosion Science, 2021, 179: 109151.

[20] HUANG J, ZHAO F, CUI X Y, WANG J Q, XIONG T Y. Long-term oxidation behavior of silicon-aluminizing coating with an in-situ formed Ti_5Si_3 diffusion barrier on γ-TiAl alloy[J]. Applied Surface Science, 2022, 582: 152444.

[21] BAHR A, BECK O, GLECHNER T, GRIMMER A, WOJCIK T, KUTROWATZ P, RAMMJ, HUNOLD O, KOLOZSVÁRI S, POLCIK P, NTEMOU E, PRIMETZHOFER D, RIEDL H. Quaternary diborides-improving the oxidation resistance of $TiB_{2\pm z}$ coatings by disilicide alloying[J]. Materials Research Letters, 2023, 11(9): 733-741.

[22] ZHANG M L, REN X R, CHU H G, LYU J S, LI W, WANG W G, YANG Q Q, FENG P Z. Oxidation inhibition behaviors of the HfB_2-SiC-$TaSi_2$ coating for carbon structural materials at 1 700 ℃[J]. Corrosion Science, 2020, 177: 108982.

[23] LI T, ZHANG Y L, LYU J S, FU Y Q, LI J C. Long-term oxidation behaviors of Si-Cr-W multiphase coating on SiC coated C/C composites at 1 773 K and 1 973 K[J]. Corrosion Science, 2022, 205: 110417.

[24] PENG B, LI H Q, ZHANG Q, XU Y X, WEI T F, WANG Q M, ZHANG F G, KIM K H. 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.

[25] MENG C Y, MA J J, WANG H, LIU W G, HU Y, ZHANG B L, TU M H, YUAN C X, HE X J. Enhancing the oxidation behaviors of Zr alloys for nuclear fuel cladding using nanolamellar Cr/CrN coating[J]. Corrosion Science, 2024, 227: 111725.

[26] CHEN Q S, LIU C H, ZHANG R Q, YANG H Y, WEI T G, WANG Y,

中国知网 https://www.cnki.net

LI Z, HE L X, WANG J, WANG L, LONG J P, CHANG H. Microstructure and high-temperature steam oxidation properties of thick Cr coatings prepared by magnetron sputtering for accident tolerant fuel claddings: The role of bias in the deposition process [J]. Corrosion Science, 2020, 165: 108378.

[27] CHEN Q S, XIANG Y, LI Z, HE H J, ZHONG Y X, ZHU C D, LIU N, YANG Y Y, LIAO J L, CHANG H, LIU C H, YANG J J. Microstructure evolution and adhesion properties of thick Cr coatings under different thermal shock temperatures [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 417: 127224.

[28] WANG D, ZHONG R H, ZHANG Y P, CHEN P, YU J, LAN Y C, SU G H, QIU S Z, TIAN W X, LIAO Y H, PENG Z X. Oxidation behavior and kinetics of magnetron-sputtered Cr-coated Zr alloy cladding in 1 000~1 300 ℃ steam environment [J]. Corrosion Science, 2023, 218: 111215.

[29] ZHAO Y H, SHEN Z, WANG Z P, ZHANG K, GAO S X, WU L, ZENG X Q. Growth kinetics and microstructure characteristics of the Zr-Cr interlayer in a Cr-coated Zry-4 alloy exposed to high-temperature steam[J]. Corrosion Science, 2023, 225: 111600.

[30] BRACHET J C, ROUESNE E, RIBIS J, GUILBERT T, URVOY S, NONY G, TOFFOLON-MASCLET C, LESAUX M, CHAABANE N, PALANCHER H, DAVID A, BISCHOF J, AUGEREAU J, POUILLIER E. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process[J]. Corrosion Science, 2020, 167: 108537.

[31] YEOM H, JOHNSON G, MAIER B, DABNEY T, SRIDHARAN K. High temperature oxidation of cold spray Cr-coated accident tolerant zirconium-alloy cladding with Nb diffusion barrier layer [J]. Journal of Nuclear Materials, 2024, 588: 154822.

[32] KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P V, IATSYUK I V, SHVINDINA N V, LEVASHOV E A, SHTANSKY D V. Comparative investigation of structure, mechanical properties, and oxidation resistance of Mo-Si-B and Mo-Al-Si-B coatings[J]. Corrosion Science, 2017, 123: 319-327.

[33] JIN M, HE D Y, SHAO W, TAN Z, CAO Q, GUO X Y, ZHOU Z, CUI L, ZHOU L. The microstructure and high-temperature oxidation resistance of Si-rich Mo-Si-B coatings prepared by ultrasonic vibration assisted laser cladding [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 953: 170175.

[34] ZHANG H Q, LI H Q, CHEN G D, SU J X, WEI M, MA C Q, BAI J S, WANG Q M. Oxidation behavior of pack-cemented Mo-W-Si-B coatings at 1 200 and 1 650 ℃[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 454: 129158.

[35] PORTEBOIS L, MATHIEU S, BOUIZI Y, VILASI M, MATHIEU S. Effect of boron addition on the oxidation resistance of suicide protective coatings: A focus on boron location in as-coated and oxidised coated niobium alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 253: 292-299.

[36] XU B B, GUO X D, QIAO Y Q. Formation and oxidation behavior of Mo-Si-B composite coatings with B-rich interlayer prepared by slurry sintering method[J]. Corrosion Science, 2023, 221: 111353.

[37] YANG J, YANG Z, LEI X W, HUANG J H, CHEN S H, YE Z, ZHAO Y. Behavior and mechanism for boron atom diffusing across tungsten grain boundary in the preparation of WB coating: A first-principles calculation [J]. Applied Surface Science, 2021, 543: 148778.

[38] PAN X H, LI C, NIU Y R, LIU T, LYU L, ZHONG X, SHI M H, ZHENG X B. Effect of tungsten-containing additives (WB/WSi_2/W) on ablation behavior of ZrB_2-SiC coating [J]. Corrosion Science, 2020, 168: 108560.

[39] XU X T, PAN X H, HUANG S S, QIN D D, NIU Y R, LI H, ZHENG X B, SUN J L. Effect of WB addition on long ablation behavior of ZrB_2-$MoSi_2$ coating[J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109814.

[40] ZHOU Z, NIU F R, HU X F, YANG X F, LIU P, ZHANG L, FAN X Z, MAO W G, ZHANG B, SUN Z, YI M Z. Microstructure and ablation behavior of W/ZrC/SiC coating on C/C composites prepared by reactive melt infiltration and atmospheric plasma spraying[J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23(6): 2001457.

[41] ZHOU Z, TAO C F, CHEN B, LIAO H Y, MAO W G, SUN Z X, FAN X Z, FAN Z Q, CHENG Y. Oxidative ablation behavior of W-Coated C/C composites prepared by chemical vapor deposition with heat treatment[J]. Advanced Engineering Materials, 2023, 25 (12): 2201781.

[42] XU J J, SUN W, XIONG X, ZHANG H B, YANG L K. Outstanding mechanical and ablation resistance of C/C-ZrC-W composites prepared via slurry impregnation and reactive melt infiltration at 1 500 ℃[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 976: 173137.

[43] HOVORUN T, KHANIUKOV K, VARAKIN V, PERERVA V, VOROBIOV S, BURLAKA A, KHVOSTENKO R. Improvement of the physical and mechanical properties of the cutting tool by applying wear-resistant coatings based on Ti, Al, Si, and N [J]. Journal of Engineering Sciences, 2021, 8(2): c13-c23.

[44] ZHANG Y C, LEI S Y, ZHANG K, YANG R X, QIN G M, WANG J K, PENG Z W, LI W Z. Microstructure and oxidation resistance of TiO_2 modified multilayer coating prepared by HAPC/MAO [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 109: 105964.

[45] DU J W, CHEN L, CHEN J, DU Y. Mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of TiN/CrN multilayer coatings [J]. Vacuum, 2020, 179: 109468.

[46] ZHANG M M, CHENG Y X, XIN L, SU J X, LI Y F, ZHU S L, WANG F H. Cyclic oxidation behaviour of Ti/TiAlN composite multilayer coatings deposited on titanium alloy [J]. Corrosion Science, 2020, 166: 108476.

[47] ZHANG M M, LI Y F, FENG Y P, XIN L, NIU Y S, SU J X, ZHU S L, WANG F H. Studies on different oxidation behaviors of TiAlN on titanium alloy and stainless steel under thermal cycling [J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109865.

[48] BUTLER T M, SENKOV O N, DABOIKU T I, VELEZ M A, SCHROADER H E, WARE L G, TITUS M S. Oxidation behaviors of CrNb, CrNbTi, and CrNbTaTi concentrated refractory alloys[J]. Intermetallics, 2022, 140: 107374.

[49] VASUDEV H, THAKUR L, SINGH H, BANSAL A. An investigation on oxidation behaviour of high velocity oxy-fuel sprayed Inconel718-Al_2O_3 composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 393: 125770.

[50] FU T, CUI K K, ZHANG Y Y, WANG J, ZHANG X, SHEN F Q,

中国知网 https://www.cnki.net

YU L H, MAO H B. Microstructure and oxidation behavior of anti-oxidation coatings on Mo-Based alloys through HAPC process: A review[J]. Coatings, 2021, 11(8): 883.

[51] ULRICH A S, GALETZ M C. Protective aluminide coatings for refractory metals[J]. Oxidation of Metals, 2016, 86: 511-535.

[52] ZHU L, ZHANG Y X, WANG J F, LUO L M. High-performance Al-Si coatings toward enhancing oxidation resistance of tungsten by halide-activated pack cementation [J]. Frontiers in Materials, 2020, 7: 136.

[53] BAKHIT B, PALISAITIS J, THÖRNBERG J, ROSEN J, PERSSON P Å, HULTMAN L, PETROV I, GREENE J E, GRECZYNSKI G. Improving the high-temperature oxidation resistance of TiB_2 thin films by alloying with Al[J]. Acta Materialia, 2020, 196: 677-689.

[54] SU H X, WU X Y, WU L, ZHAO S, ZHONG Y X, NING Z E, LIU N, YANG J J. Effect of Nb content on microstructure, mechanical property, high-temperature corrosion and oxidation resistance of CrNb coatings for accident tolerant fuel cladding [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 110: 106010.

[55] YUE G, GUO X P, QIAO Y Q. Oxidation resistance and diffusion behavior of $MoSi_2$/WSi_2/(Nb, X)Si_2 compound coating at 1 400 ℃ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 870: 159498.

[56] FAN Y, FAN J L, LI W, HAN Y, LYU Y Q, CHENG H C. Microstructure and ultra-high temperature isothermal oxidation behaviour of YSZ-particle-modified WSi_2 coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 397: 125982.

[57] TAN Z Y, GUO J W, ZHU W. Ablation resistance of HfC-TaC-$Hf_6Ta_2O_{17}$ composite coatings prepared by vacuum plasma spraying [J]. Corrosion Science, 2023, 221: 111368.

[58] LI Y, GAN B, BI Z N, YU H Y, ZHOU C E, SHA J B. Improvement of "pest" oxidation resistance of Nb-Mo-W-Zr solid- solution alloy at 800 ℃ by gas nitridation[J]. Corrosion Science, 2021, 187: 109513.

[59] HU M L, WANG K J, ZHU J J, HU J, CHEN T Y, WANG K Z. Formation of gallium coating on tungsten surface and its oxidation protection in air [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 112: 106151.

[60] TELU S, MITRA R, PABI S K. Effect of Y_2O_3 addition on oxidation behavior of W-Cr alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46: 5909-5919.

[61] CALVO A, SCHLUETER K, TEJADO E, PINTSUK G, ORDÁS N, ITURRIZA I, NEU R, PASTOR J Y, GARCÍA-ROSALES C. Self-passivating tungsten alloys of the system W-Cr-Y for high temperature applications [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 73: 29-37.

[62] OGORODNIKOVA O V, NIKITIN A A, ROGOZKIN S V, SAL E, GARC ÍA-ROSALES C, GASPARYAN Y M, GANN V. Radiation-induced effects in self-passivating W-Cr-Y alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2024, 595: 155070.

[63] WEGENER T, KLEIN F, LITNOVSKY A, RASINSKI M, BRINKMANN J, KOCH F, LINSMEIER C. Development of yttrium-containing self-passivating tungsten alloys for future fusion power plants[J]. Nuclear Materials and Energy, 2016, 9: 394-398.

[64] CALVO A, GARCÍA-ROSALES C, KOCH F, ORDÁS N, ITURRIZA I, GREUNER H, PINTSUK G, SARBU C. Manufacturing and testing of self-passivating tungsten alloys of different composition[J]. Nuclear Materials and Energy, 2016, 9: 422-429.

[65] LIU D G, ZHENG L, LUO L M, ZAN X, SONG J P, XU Q, ZHU X Y, WU Y C. An overview of oxidation-resistant tungsten alloys for nuclear fusion [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 765: 299-312.

[66] YI G Q, LIU W, YE C, XUE L H, YAN Y W. A self-passivating W-Si-Y alloy: Microstructure and oxidation resistance behavior at high temperatures[J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109820.

[67] THIMMAPPA S K, GOLLA B R, PRASAD V V B, MAJUMDAR B, BASU B. Phase stability, hardness and oxidation behaviour of spark plasma sintered ZrB_2-SiC-Si_3N_4 composites [J]. Ceramics International, 2019, 45(7): 9061-9073.

[68] GUÉRINEAU V, JULIAN-JANKOWIAK A. Oxidation mechanisms under water vapour conditions of Zr_2-SiC and HfB_2-SiC based materials up to 2 400 ℃[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(2): 421-432.

[69] NISAR A, BAJPAI S, KHAN M M, BALANI K. Wear damage tolerance and high temperature oxidation behavior of HfB_2:ZrB_2-SiC composites[J]. Ceramics International, 2020, 46(13): 21689-21698.

[70] LEMBERG J A, RITCHIE R O. Mo-Si-B alloys for ultrahigh-temperature structural applications [J]. Advanced Materials, 2012, 24 (26): 3445-3480.

[71] ALUR A P, CHOLLACOOP N, KUMAR K S. High-temperature compression behavior of Mo-Si-B alloys[J]. Acta Materialia, 2004, 52(19): 5571-5587.

[72] SAKIDJA R, PEREPEZKO J H, KIM S, SEKIDO N. Phase stability and structural defects in high-temperature Mo-Si-B alloys[J]. Acta Materialia, 2008, 56(18): 5223-5244.

[73] YU L H, SHEN F Q, FU T, ZHANG Y Y, CUI K K, WANG J, ZHANG X. Microstructure and oxidation behavior of metal-modified Mo-Si-B alloys: A review[J]. Coatings, 2021, 11(10): 1256.

[74] PAN K M, YANG Y P, WEI S Z, WU H H, DONG Z L, WU Y, WANG S Z, ZHANG L Q, LIN J P, MAO X P. Oxidation behavior of Mo-Si-B alloys at medium-to-high temperatures [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 60: 113-127.

[75] HOU Q Y, LI M F, SHAO W , ZHOU C E. Oxidation and interdiffusion behavior of Mo-Si-B coating on Nb-Si based alloy prepared by spark plasma sintering[J]. Corrosion Science, 2020, 169: 108638.

[76] ZHAO M, XU B Y, SHAO Y M, ZHU Y, WU J, WU S S, YAN Y W. Microstructure and oxidation mechanism of multiphase Mo-Ti-Si-B alloys at 800 ℃ [J]. Corrosion Science, 2021, 187: 109518.

[77] HOU Q Q, HUANG K, LUO L M, TAN X Y, ZAN X, XU Q, ZHU X Y, WU Y C. Microstructure and its high temperature oxidation behavior of W-Cr alloys prepared by spark plasma sintering [J]. Materialia, 2019, 6: 100332.

[78] VILÉMOVÁ M, ILLKOVÁ K, LUKÁČ F, MATĚJÍČEK J, KLEČKA J, LEITNER J. Microstructure and phase stability of W-Cr alloy prepared by spark plasma sintering [J]. Fusion Engineering

中国知网 https://www.cnki.net

and Design, 2018, 127: 173-178.

[79] WANG W J, TAN X Y, YANG S P, LUO L M, ZHU X Y, MAO Y R, LITNOVSKY A , COENEN J W, LINSMEIER C, WU Y C. On grain growth and phase precipitation behaviors during W-Cr-Zr alloy densification using field-assisted sintering technology[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 98: 105552.

[80] XIONG Z G, MA W Y, DENG Z Y, DONG D D. Strong yet ductile self-passivating W-10Cr alloy by laser powder bed fusion[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 116: 106365.

[81] WANG W J, TAN X Y, LIU J Q, CHEN X, WU M, LUO L M, ZHU X Y, CHEN H Y, MAO Y R, LITNOVSKY A, COENEN J W, LINSMEIER C, WU Y C. The influence of heating rate on W-Cr-Zr alloy densification process and microstructure evolution during spark plasma sintering[J]. Powder Technology, 2020, 370: 9-18.

[82] LA L M, QIN L, WANG L L, LIANG G J. High temperature oxidation behaviors of TaCrTiW and TaCrTiZrW alloy coatings[J]. Applied Surface Science, 2024, 661: 160085.

[83] TAN X Y, KLEIN F, LITNOVSKY A, WEGENER T, SCHMITZ J, LINSMEIER C, COENEN J W, BREUER U, RASINSKI M, LI P, LUO L M, WU Y C. Evaluation of the high temperature oxidation of W-Cr-Zr self-passivating alloys[J]. Corrosion Science, 2019, 147: 201-211.

[84] SAL E, GARCÍ-ROSALES C, SCHLUETER K, HUNGER K, GAGO M, WIRTZ M, CALVO A, ANDUEZA I, NEU R, PINTSUK G. Microstructure, oxidation behaviour and thermal shock resistance of self-passivating W-Cr-Y-Zr alloys[J]. Nuclear Materials and Energy, 2020, 24: 100770.

[85] TORRE F, HUMINIUC T, MUSU E, POLCAR T, DELOGU F, LOCCI A M. Fabrication of nanocrystalline supersaturated W-Al alloys with enhanced thermal stability and high sinterability [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 148: 109686.

[86] GOROBEZ J, MAACK B, NILIUS N. Growth of self-passivating oxide layers on aluminum-pressure and temperature dependence [J]. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2021, 258 (5) : 2000559.

[87] LIU W, DI J, ZHANG W X, XUE L H, YAN Y W. Oxidation resistance behavior of smart W-Si bulk composites [J]. Corrosion Science, 2020, 163: 108222.

[88] LIU W, DI J, XUE L, LI H P, OYA Y, YAN Y W. Phase evolution progress and properties of W-Si composites prepared by spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 766: 739-747.

[89] LIU W, YE C, XUE L H, ZHANG W X, YAN Y W. A self-passivating tungsten bulk composite: Effects of silicon on its oxidation resistance [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 100: 105631.

[90] SOBIERAJ D, WRÓBEL J S, GILBERT M R, LITNOVSKY A, KLEIN F, KURZYDŁOWSKI K J, NGUYEN-MANH D. Composition stability and Cr-rich phase formation in W-Cr-Y and W-Cr-Ti smart alloys[J]. Metals, 2021, 11(5): 743.

中国知网 https://www.cnki.net