



难熔金属合金及其高温抗氧化涂层研究现状与展望

蔡圳阳^{1,3}, 沈鸿泰^{1,3}, 刘赛男², 陈亦杰^{1,3}, 浦荣^{1,3}, 操沁璇^{1,3},
张贝^{1,3}, 肖来荣^{1,3}, 赵小军^{1,3}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

3. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 难熔金属合金具有熔点高、高温强度高和加工性能良好等优点, 被广泛用于航空航天、核工业等领域, 但其高温抗氧化性能较差, 涂覆高温抗氧化涂层是解决难熔金属合金热/氧防护问题的有效方式。概述钼、铌、钽、钨、铼等五种难熔金属合金国内外常用合金牌号及其主要性能, 总结这五种难熔金属合金的高温抗氧化涂层常用体系、制备方法及其高温抗氧化性能, 并提出多组元成分设计、复合梯度结构设计以及制备方法组合优化将是涂层研发的发展方向, 有望逐步满足难熔金属合金各类热端部件的高温防护需求。

关键词: 难熔金属合金; 涂层; 氧化; 高温防护; 硅化物

文章编号: 1004-0609(2020)-09-1991-20

中图分类号: TB31

文献标志码: A

难熔金属通常指熔点在 2000 °C 以上的金属, 主要包括钼(Mo)、铌(Nb)、钽(Ta)、钨(W)和铼(Re)等五种^[1-2], 除了铼为密排六方晶格, 其余均为体心立方晶格。难熔金属及其合金基本性质如表 1 所列^[3-8], 熔点远高于镍基高温合金和铁基材料^[9-11], 使用温度范围为 1100~3320 °C, 具有高温强度高、加工塑性好、抗液态金属腐蚀能力强等优点, 被广泛用于宇航工业、核工业及其他高温应用领域。

难熔金属在中高温条件下抗氧化性能较差, 如图 1 所示, 在未达到服役温度时就会发生严重氧化, 快速生成不具备高温防护能力的挥发性氧化物(MoO_3 、 WO_3 等)或大体积比的易剥落氧化物层(Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 等)^[5-8], 限制了其在高温有氧环境中的工程应用。解决难熔金属热/氧防护难题的途径主要有两个: 一是通过合理的合金成分设计, 研发出力学性能优良且具备高温抗氧化能力的难熔金属合金; 二是在难熔金属表面制备具有优异热/氧防护性能的高温抗氧化涂层。近年来, 以高熵合金^[12-13]为代表的合金设计方向可在一定程度上提高难熔金属合金的抗氧化性能, 但硅(Si)、

铝(Al)、铬(Cr)等抗氧化元素加入到难熔金属合金中易形成硬脆相, 当掺杂元素占比超过阈值时合金加工性能会急剧下降, 因此有一定局限性; 表面涂层技术能够在基本不改变基体材料力学性能的同时大幅提高其抗氧化性能, 是目前提高难熔金属合金高温抗氧化性能的常用方法。随着航天发动机推力以及先进飞行器速度的不断提升^[14-16], 开发更高性能的高温抗氧化涂层已成为国内外难熔金属合金研究领域热点与难点, 是难熔金属合金材料能否适应越来越苛刻高温应用环境的关键。

1 常用难熔金属合金成分及应用领域

1.1 钼及钼合金

钼合金高温强度高、密度适中、价格较低廉, 是目前工业用量最大的难熔金属合金^[17-18]。由于多种合金元素均在钼基体中有较大的溶解度(如图 2 所示)^[19], 因此, 钼合金的设计空间较大。俄罗斯针对钼合金的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51901252, U1637210); 国家科技重大专项资助项目(GFZX0101040201); 湖南省自然科学基金项目(2020JJ5713, 2020JJ5737)

收稿日期: 2019-08-16; **修订日期:** 2020-06-23

通信作者: 肖来荣, 教授, 博士; 电话: 0731-88877499; E-mail: xiaolr@csu.edu.cn

赵小军, 副教授, 博士; 电话: 0731-88877499; E-mail: zhaoxj@csu.edu.cn

表 1 难熔金属和镍、铁基本性质对比^[3-11]Table 1 Comparison of basic properties between refractory metals and nickel as well as iron^[3-11]

Element	Melting Point/°C	Density/(g·cm ⁻³)	Coefficient of thermal expansion (25 °C)/10 ⁻⁶ K ⁻¹	Elastic modulus (25 °C)/GPa	Crystal structure	Reference
W	3410	19.35	4.6	411.1	BCC	[3]
Re	3180	21.04	6.8	466.6	HCP	[4]
Mo	2617	10.22	5.4	324.8	BCC	[5]
Nb	2468	8.4	7.1	104.9	BCC	[6]
Ta	2996	16.68	6.6	186.7	BCC	[7]
V	1887	6.1	8.3	127.6	BCC	[8]
Ni	1453	8.9	13.3	199.5	FCC	[9-10]
Fe	1535	7.86	12.3	152.3	BCC	[11]

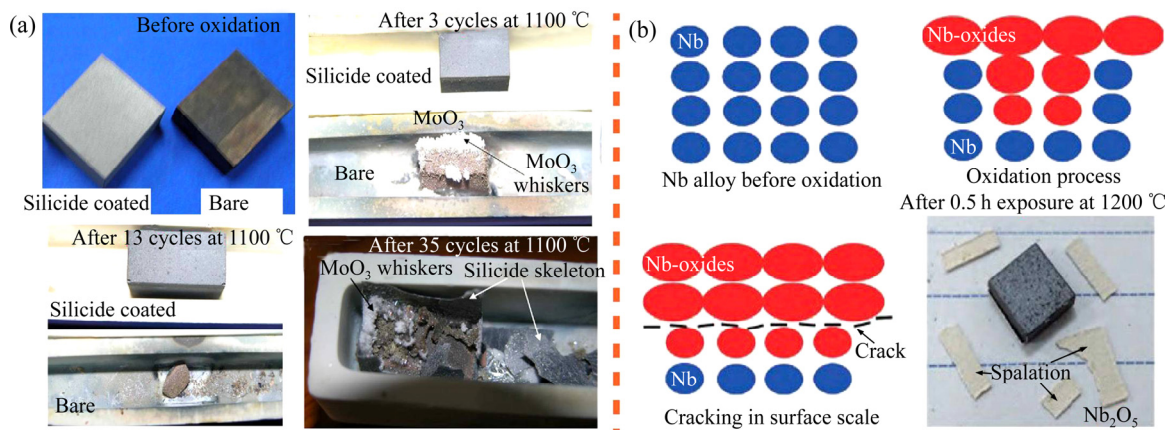
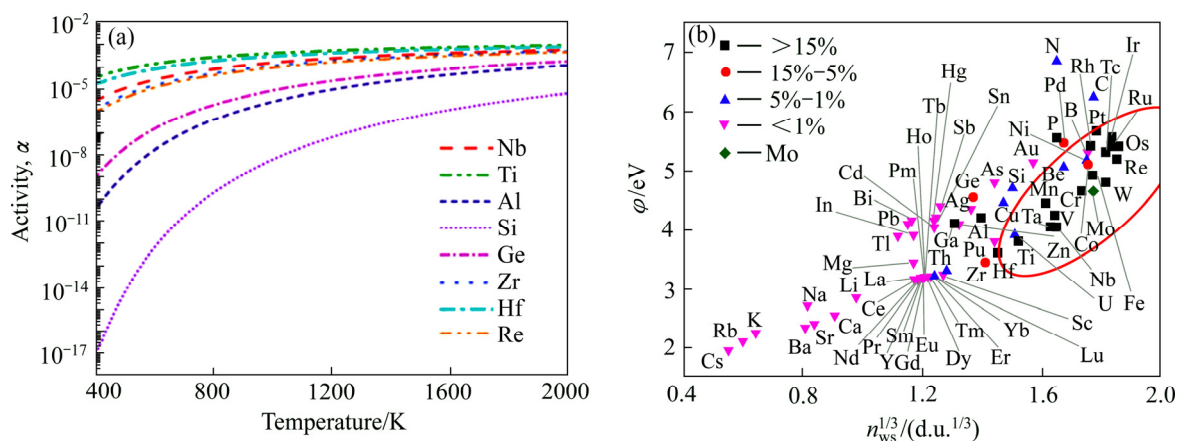


图 1 难熔金属合金在中高温大气环境下发生严重氧化行为

Fig. 1 Refractory metals oxidize seriously in atmosphere at high temperature: (a) Mo alloy^[5]; (b) Nb alloy^[6]图 2 基于 Miedema 模型预测合金元素 X 在 $\text{Mo}_{0.9815}\text{X}_{0.0185}$ 中的活度以及预测合金元素在 Mo 中溶解度的 Miedema-Chelikowsky 图^[19]Fig. 2 Activity of alloying element X in $\text{Mo}_{0.9815}\text{X}_{0.0185}$ (a) and Miedema-Chelikowsky figure^[19](b) of alloy elements in Mo solubility based on Miedema model prediction

研发工作开展最多,形成了 14 个合金牌号,如 QM2A 、 QM3 、 BM3 等^[20-21],其中 BM3 合金 1800 °C 高温抗拉强度可达 120 MPa; 美国研制的钼合金牌号包括

TZM 、 TZC 、 HCM 、 Mo-Re 等^[22-23],其中 TZM 合金是目前应用最为广泛的钼合金,在鱼雷及火箭发动机、飞行器前缘与方向舵、核能源设备辐射罩、工业隔热

屏等设备上都得到了应用^[24]; HCM 是新型航天高强钼合金, 1300 ℃高温抗拉强度达 455 MPa, 高出 TZM 合金约 40%; Mo-Re 合金具有更优异的低温塑性与抗热震性能, 广泛用于火箭推进器、加热器与工作站等部件^[25]。国内也对钼合金开展了系列研究, 并研发出了 Mo-30Cu、Mo-30W、Mo-3Nb 等合金^[26-28]。目前, 我国常用的钼合金种类如表 2 所列, 主要应用于航空航天、核工业、电子等领域的热端部件, 服役温度区间为 1100~1650 ℃。

1.2 铌及钽合金

铌及其合金具有密度低、塑性好和高低温力学性能优良等特点^[29-31], 超过 1649.9 ℃时仍具有较高的强度和良好的延展性, 是目前航天领域广泛应用的难熔金属结构材料^[32-34]。钽合金按力学性能可划分为高强合金、中强合金及低强高塑性合金三类^[35-37], 主要强化方式有沉淀强化、固溶强化和形变热处理强化^[35]。其中高强和中强钽合金大都采用固溶强化机理进行强化, 少部分通过沉淀强化来改善合金强度; 低强高塑性钽合金往往添加适量的钛(Ti)、锆(Zr)和铪(Hf)等合金元素以确保其良好的加工成型性能^[36]。

目前常用的钽合金种类及使用温度见表 3。国外钽合金的研究以俄罗斯和美国为主, 研发了近 20 种钽

合金牌号^[37], 其中俄罗斯主要以钨(W)、钼(Mo)、锆(Zr)为强化元素, 应用最为广泛的是中强钽合金 5BMI (Nb-5W-2Mo-1Zr), 使用温度区间为 1200~1650 ℃; 美国则主要以铪(Hf)、钨(W)、钼(Mo)作为添加元素, 实际应用最多的是低强高塑性钽合金 C103 (Nb-10Hf-1Ti-0.5Zr), 其密度较 5BMI 略低, 使用温度区间为 1200~1400 ℃。为满足航天工业的需求, 我国研发了 Nb-752、SCb-291、D43、C-103、C-129Y、Nb521、Nb521C 等 7 种钽合金, 其中最常用的是 C-103 和 Nb521 合金。为进一步满足航天发动机的减重需求, 目前我国正在大力研发工作温度约 1100 ℃、密度约 6 g/cm³的低密度钽合金。

1.3 钽及钼合金

钽及其合金具有优异的高温力学性能、优良的耐腐蚀性能及稳定的物理化学性质, 广泛应用于电子元器件、武器制造及航天航空领域高温结构材料^[38-40]。目前常用钽合金及主要应用领域如表 4 所列。美国与俄罗斯分别开发了 ASTAR-811C、T-111、T-222、Ta-12W、Ta-10W 合金, 以及 Ta-3Nb-7.5W、Ta-15W、Ta-20W、Ta-10Hf-5W 合金^[41]。我国自 20 世纪 60 年代以来陆续开发了系列 Ta-W 合金, 其中 Ta-10W、Ta-7.5W、Ta-12W 与 Ta-8W-0.5Hf 合金均获得了广泛

表 2 常用钼合金种类及应用^[20-28]

Table 2 Types and applications of molybdenum alloys^[20-28]

Alloy system	Grades and composition of commonly alloy	Application	Reference
Mo-Zr	TZM(Mo-0.5Ti- 0.08Zr--0.02C) TZC(Mo-0.3Zr-1.2Ti-0.2C)	Torpedo and rocket engines, aircraft leading edge rudders, nuclear equipment radiation shields, industrial heat shields	[20-21]
Mo-Hf	HCM(Mo-1.1Hf-0.06C)	Rocket engine nozzles and nose cones, high temperature alloy isothermal forging die	[22-23]
Mo-Cu	Mo-30Cu	Electric contacts, electric vacuum materials, aviation high temperature materials, air rudders for missiles	[20, 23]
Mo-W	Mo-30W	Gas rudder and guard plate of solid rocket motor	[24-25]
Mo-Re	Mo-41-50Re	Thermocouple protective cover, heat reflection screen	[26-27]
Mo-Nb	Mo-3Nb	Launch plate in space thermionic reactor	[21, 28]

表 3 常用钽合金种类及使用温度^[29-37]

Table 3 Common types of niobium alloys and their operating temperatures^[29-37]

Alloy system	Grades and composition of commonly alloy	Operating temperature	Reference
Nb-W	5BMI(Nb-5W-2Mo-1Zr)	1200-1650 ℃, 1800 ℃ for short time	[29]
Nb-Mo	Nb-5Mo-15W-5Hf-4C	1200-1400 ℃	[30-31]
Nb-Hf	C103(Nb-10Hf-1Ti-0.5Zr)	1200-1400 ℃	[32]
Nb-Ti	Nb-37.7Ti-5Hf-5V-5Cr-5Al-2Sn-0.5Zr-0.1C	1200-1400 ℃	[33]
Nb-Ti-Al	Nb-38Ti-12Al-12Hf	1200 ℃	[34]
Nb-Si	Nb-16Si-10Mo-15W	1250-1500 ℃	[35-37]

的应用。与钼合金和铌合金相比，钼合金在高温环境下的力学性能更加优异，在 1204 ℃ 以上仍可保持较高的长期蠕变强度，常用的 Ta-10W 合金在 2000 ℃ 高温下抗拉强度可达 100 MPa，且可加工性优于钨合金，是新一代大推力发动机热端部件的重要候选材料^[42-43]。

1.4 钨及钨合金

钨是熔点和高温强度最高的难熔金属，主要应用于火箭推进器喷嘴、穿甲弹、超硬钻头、模具等，也常用作难熔金属合金添加元素，提高其高温力学性能^[44-45]。钨的主要缺点在于密度大(19.35 g/cm³)、加工难度大，这在一定程度上限制了钨在航空航天领域的应用。

常用钨合金及主要应用如表 5 所列^[46-49]。在宇航工业材料中，钨及钨合金可制作免冷却的火箭喷管、火箭发动机的离子环、喷气叶片及定位环、燃气舵和热燃气反射材料。火箭发动机中的进口套管、喉管喉衬材料采用钨代替钼，可将其使用温度从 1700 ℃ 提高到 3300 ℃ 左右。美国的北极星 A-3 导弹喷嘴材料是含 10%~15% 银的耐高温钨管；阿波罗宇宙飞船的喷嘴材料也为钨^[46]。此外，钨合金还用于火箭发动机、重

返大气层飞行装置的隔热屏蔽及高超声速飞机前缘等。美国研发的新型超高速飞行器的表面覆盖有约 400 kg 的钨合金；美国联合中心生产的供宇航设备使用的涂硼钨丝具有高强度(抗拉强度约为 2460 MPa)、低密度和高刚度(钢的 2 倍、铝的 6 倍)等优点，用作宇宙飞船和火箭的骨架及外壳。此外，钨具有低氢滞留、低物理溅射率和高熔点的特性，是核反应堆面向等离子体材料的较佳选择^[47-48]。

1.5 铼及铼合金

铼及其合金具有高低温抗蠕变性能好、高温抗拉强度和蠕变断裂强度高、无脆性临界转变温度、不易与碳形成化合物、抗燃气腐蚀性能好等优异性能，适用于超高温和强热震工作环境^[50-51]，其缺点是价格高昂。目前全球近 80% 的铼都用于生产发动机，铼发动机喷管在 2200 ℃ 下可承受 10 万次热疲劳循环，且对除氧气以外的大部分燃气均保持优异的化学惰性^[52]。由于铼合金的优异性能，其在高温领域内的用量逐渐增大，主要用作航天器件、固体推进热敏元件、抗氧化涂层以及超音速飞行器高温部件等。常用铼合金及主要应用如表 6 所列^[50-52]。

表 4 常用钼合金及主要应用^[39-41]

Table 4 Commonly used tantalum alloys and main applications^[39-41]

Alloy system	Grade and composition of commonly alloy	Application	Reference
Ta-W	ASTAR-811C (America Ta-8W-1Re-1Hf-0.025C) T-111 (America Ta-8W-2Hf) T-222 (America Ta-10W-2.5Hf-0.01C)	Hot end components of the Pluto probe and its power generation device, etc.	[39]
	Ta-12W, Ta-15W, Ta-20W (Russia)	Combustion chamber of the Ajina spacecraft, nose cone of the missile, aerospace nuclear power plant	
	Ta-10W, Ta-7.5W, Ta-12W (China)	Rocket nozzles, hot end parts of aerospace engines, diffusion walls of high-temperature pyrogens in the nuclear industry, etc.	
Ta-Nb	Ta-3Nb-7.5V (Russia)	Two-component liquid rocket engine	[40]
Ta-Hf	Ta-10Hf-5W (Russia)	Nozzle of liquid rocket nozzle	[41]

表 5 常用钨合金及主要应用^[46-49]

Table 5 Common tungsten alloys and main applications^[46-49]

Alloy system	Grade and composition of commonly alloy	Application	Reference
W-Cu	W-Cu	Import casing and throat of solid rocket motor, nozzle baffle of rocket motor	[46-47]
W-Ag	W-Ag	Missile nozzle	[48]
W-Re	W-20~28Re, W-Re-30Mo, W-3Re-0.1HfC, W-24Re-3.8ThO ₂	Space station and nuclear reactor materials	[49]

表 6 常用铼合金及主要应用^[50-52]

Table 6 Common rhenium alloys and main applications^[50-52]

Alloy system	Grade and composition of commonly alloy	Application	Reference
Re-Au/Ag	Re-Au/Ag	Electrical contact material	[50, 52]
Re-Pt	Re-Pt	Atomic energy reactor structural materials	
Re-Pt	Re-Pt	High temperature and high strength parts of supersonic aircraft	
Re-Sn	Re-Sn	Low-pressure oleic acid hydrogenation reaction alloy catalyst	
Re-W	Re25-W	Space station nuclear reactor materials	[51]

2 难熔金属合金的高温抗氧化涂层研究现状

目前, 难熔金属合金的高温防护涂层制备方法主要包括包埋渗法、料浆法、熔盐法、热喷涂法、电火花烧结法、气相沉积法、多弧离子镀法及溅射法等^[53]。按照涂层材料的种类划分, 难熔金属合金的高温抗氧化涂层可大致分为以下 6 大类: 合金涂层、铝化物涂层、硅化物涂层、贵金属涂层、氧化物陶瓷涂层和复合涂层^[54]。

以镍基与铬基为代表的合金涂层在 1200 ℃ 以下具有优异的高温抗氧化性能, 在热障涂层防护系统中得到广泛应用, 但在更高温的服役环境下合金涂层易与基体发生互扩散反应且涂层高温自愈能力较弱, 这些特性限制了合金涂层在难熔金属表面的应用^[55]。

铝化物涂层广泛应用于航空航天领域, 具有优良的蠕变和疲劳性能, Al-Cr-Si、Al-Si 和 Al-Sn 等铝化物涂层对基体力学性能退化影响小、中低温抗氧化性能优异, 可在低于 1500 ℃ 时为难熔金属合金提供良好的氧化防护, 但在更高温度下的防护寿命较短^[56-57]。

硅化物涂层是目前难熔金属合金应用最广、研究最多的高温抗氧化涂层。其氧化防护机理主要是形成低氧渗透率、高温自愈合的致密 SiO₂ 类玻璃氧化膜^[58], 国内外开展了大量的涂层改性研究, 提高了硅化物的综合性能、拓宽了应用领域, 但在超过 1800 ℃、低氧压、高速冲刷等环境下硅化物涂层尚难以完全胜任服役要求。

以铱(Ir)和铂(Pt)为代表的贵金属涂层具有熔点高、化学惰性好、氧渗透率低等特点, 高温下具有很强的阻氧能力, 有效防护温度达 2200 ℃ 左右, 其主要瓶颈在于价格高昂、技术门槛高、高温基体元素扩散及辐射率低等。

氧化物陶瓷涂层包括低温搪瓷涂层和高温氧化物陶瓷涂层, 其中低温搪瓷涂层具有氧渗透率低、耐腐

蚀、工艺成熟等优点, 在 1200 ℃ 以下温度具有优异的热/氧防护性能; 以 HfO₂、ZrO₂、Al₂O₃、稀土铝酸盐、稀土硅酸盐等高温氧化物被认为是未来 1650 ℃ 以上难熔金属合金氧化防护涂层的重要候选材料^[59], 但氧化物陶瓷涂层与难熔金属基体热膨胀系数不匹配、热震性能偏弱等问题尚有待解决。

复合涂层是由两种或两种以上不同涂层体系组成的涂层。单一的涂层体存在各自的优缺点, 例如单一硅化物涂层拥有优异的自愈合能力, 但高温下较强的流动性与挥发性限制了其应用; 单一陶瓷涂层可承受高温, 但在热扰动作用下易产生裂纹且难以愈合。复合涂层可结合不同涂层优点, 因此, 目前国内外对复合梯度结构涂层研究也越来越多, 例如难熔金属硼化物与硅化物复合、贵金属与氧化物涂层复合等等, 赋予了涂层更优异的综合性能。

高温抗氧化涂层体系的选择与难熔金属基体密切相关, 下文对不同难熔金属的高温抗氧化涂层研究现状进行详细阐述。

2.1 钼合金的高温抗氧化涂层

目前, 钼合金高温抗氧化涂层以硅化物及其改性涂层为主^[60-62], 其中 MoSi₂ 及其改性涂层体系应用最为广泛。国外俄罗斯和美国在钼合金 MoSi₂ 涂层的研发与应用领域处于领先地位, 俄罗斯多个型号航天飞机和空间站的热端部件采用 MoSi₂ 涂层, 涂层在 1800 ℃ 静态抗氧化寿命达 20 h^[63]; 美国阿波罗飞船服务舱和月球舱发动机钼合金部件选用了包渗法制备的铬(Cr)、硼(B)协同改性的 MoSi₂ 涂层^[63]。

国内, 范景莲等^[64]采用料浆烧结法在钼合金上制备了 MoSi₂/(Mo,Ti)Si₂ 双相复合涂层, 由于其形成的致密 Si-Ti-O 氧化膜具有良好的阻氧能力, 该涂层可在 1500 ℃、1600 ℃ 长时间保护基体。田晓东等^[65]通过包埋渗法在 Mo-Si-B 合金表面上制备了硼改性 MoSi₂ 涂层, 其在 600 ℃ 下氧化 100 h 后未出现 PEST 现象, 表明硼元素可有效改善 MoSi₂ 低温抗氧化能力。

WANG 等^[66]采用 CVD 与包埋渗法在钼合金上制备了 MoSi₂/MoB 涂层, 1300 °C 氧化 80 h 后涂层增重仅为 0.34 mg/cm², MoB 相抑制了 Si 的扩散, 提高了 MoSi₂ 涂层寿命。古思勇等^[67]通过渗氮和硅硼共渗工艺在金属钼表面制备了 Mo-Si-N-B 涂层, 1450 °C 氧化 100 h 后涂层表面硼硅玻璃氧化膜仍保持致密。张厚安等^[68]采用渗钨-渗氮-渗硅三步原位反应法在钼表面上制备了 (Mo,W)Si₂-Si₃N₄ 复合涂层, Si₃N₄ 相降低了涂层 SiO₂ 膜生成温度同时使涂层热膨胀系数与钼基体更匹配, W 元素的加入有效阻碍硅元素的高温扩散, 该涂层 1600 °C 高温抗氧化寿命可达 360 h。蔡圳阳等^[69-73]采用料浆烧结法在钼合金表面上制备了 Si-Mo、MoSi₂-ZrB₂、Si-Mo-YSZ 等涂层, 氧化后涂层表面形成的 ZrO₂-ZrSiO₄-SiO₂ 复合氧化膜能有效降

低氧扩散速率(如图 3 所示), 涂层 1725 °C 高温抗氧化寿命达 2 h 以上。颜建辉等^[74-76]系统研究了 MoSi₂ 涂层制备工艺流程和高温抗氧化机理, 并测试了涂层在不同温度下的耐磨性能。郭喜平等^[77-78]在钼基体上制备了钼、硼、铈等元素改性的 Mo-Si 涂层, 其中钼元素可细化涂层晶粒、硼元素可降低氧化膜生成温度, ReSi₂ 层可延缓硅原子的内扩散消耗, 显著延长了 MoSi₂ 高温防护寿命。王璟等^[79]采用大气等离子喷涂法在钼合金表面制备锆酸钡热障涂层, 锆酸钡相耐高温性好、氧渗透率低、辐射率高且隔热性能优良, 可在 1450 °C 下提供有效的热/氧防护, 并使涂层上、下界面温差达 120 °C。此外, 还有许多其他体系的钼合金高温抗氧化涂层得到了工业化应用^[60-61, 80], 如表 7 所列。

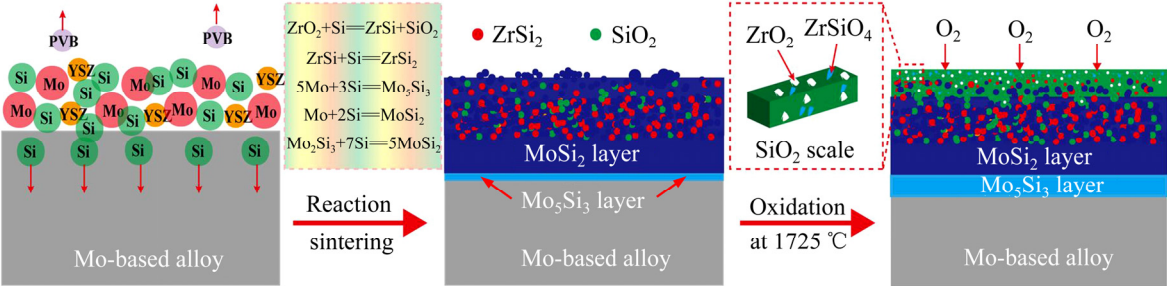


图 3 Mo-Si-YSZ 体系涂层在 1725 °C 下的抗氧化机理^[72]

Fig. 3 Oxidation resistance mechanism of Mo-Si-YSZ coating at 1725 °C^[72]

表 7 钼合金表面高温抗氧化涂层部分种类与制备方法^[60-61, 80]

Table 7 Types and preparation methods of high temperature oxidation resistant coatings on molybdenum alloys^[60-61, 80]

Coating type	Grades or component	Preparation method	Research organization	Reference
MoSi ₂	Disi	Fluidized bed	Boeing	[60-61]
MoSi ₂ +Nb	PFR-6	Permeation	Pfautler	
MoSi ₂ +Ni	L-7	Slurry permeation	McDonnell-Douglas	[80]
MoSi ₂ +Cr	w-2	Permeation	Chromalloy	
	Durak-MG	Permeation	Chromizing	
MoSi ₂ +Cr,B	Durak-B	Permeation	Chromizing	
	w-3	Permeation	Chromalloy	
MoSi ₂ +Cr, Al, B	Vought II, IX	Slurry permeation	Chance Vought	[80]
Al-Cr-Si	20%Al-80% (55Cr+40Si-3Fe-1Al)	Flame spraying	Climax	
Al-Si	88%Al-12%Si	Flame spraying	NRC	
Al-Sn	90%(Sn-25Al)+10%MoAl ₃	Slurry dip coating or spraying	Sylcor	
Cr-Al ₂ O ₃	Ge300	Electroplating+spraying	General Electric Company	[80]
Al ₂ O ₃	Rockide-A	Flame spraying	Norton	
ZrO ₂	Rockide-A	Flame spraying	Norton	
ZrO ₂	Zp-74	Smearing+sintering	Marquardt	
ZrO ₂ -Glass	—	Melting (enamel)	NBS	[80]
Cr-Glass	—	Melting (enamel)	NBS	

2.2 铌合金的高温抗氧化涂层

铌合金高温抗氧化涂层一直是国内外研究热点, 经过长时间的发展与应用研究, 形成了以改性硅化物为主体的格局, 主要涂层体系包括 Si-Cr-Ti/Fe、Si-Mo、Si-Nb 等一系列硅化物涂层和铝化物涂层^[81]。

美国是最早开始铌合金高温抗氧化涂层研究与应用的, 形成了如表 8 所列的一系列涂层牌号。美国通用电气公司和麦克唐纳飞机公司早在 20 世纪中叶就采用料浆烧结法在铌合金部件制备了 Al-Cr-Si 涂层体系, 并最终研发了 LB-2 铝化物涂层牌号, 该涂层厚度约 50~75 μm , 氧化后形成含 Cr_2O_3 和 SiO_2 的致密 Al_2O_3 保护膜, 在 1204 $^\circ\text{C}$ 防护寿命可达 24 h^[82]。此后, 美国发现硅化物涂层具有更好的高温抗氧化性能、优异的高温自修复功能和较简单的制备工艺, 开始大力发展硅化物涂层。20 世纪 70 年代, 美国 Sylavania 公司采用真空料浆烧结法制备了经典的 R512A (Si-20Cr-5Ti) 和 R512E (Si-20Cr-20Fe) 涂层^[83], 其中 R512A 涂层可在 1650 $^\circ\text{C}$ 高温下有效防护 1~4 h, 成功应用于阿波罗飞船发动机; R512E 涂层在 1400 $^\circ\text{C}$ 有氧环境中可承受上百次热冲击, 成功用作 F100 火箭发动机铌合金喷管高温抗氧化涂层。

20 世纪末以来, 国内开展了铌合金改性硅化物涂层研制工作^[84-105]。肖来荣^[84]采用二次熔烧工艺制备了添加锆改性的 Si-Cr-Fe 硅化物涂层, 研究发现二次熔烧工艺可以改善涂层表面组织均匀性和致密性, 使过渡层宽化, 提高涂层的抗氧化性能; 李明^[85]制备的锆、铝改性 Si-Cr-Ti 涂层 1600 $^\circ\text{C}$ 静态抗氧化寿命超过 50 h, 涂层氧化后表面形成具有优异抗高温氧化性能的锆铝硅复合氧化物层; 周春根等^[86-90]采用包渗法在铌硅基金属表面制备了硼、铅、铝、钼等一系列改性 Nb-Si 涂层, 深入分析了涂层组织形貌、界面演变与高温抗氧化机理, 涂层在 1250 $^\circ\text{C}$ 氧化 100 h 后, 增重仅为 2.39 mg/cm^2 。郭喜平等^[91-96]采用包渗工艺在铌钛系、铌钛硅系合金表面制备了钇(Y)、铝(Al)、铈(Ce)、硼(B)、锆(Zr)、铼(Re)等改性 Nb-Si 复合涂层, 系统分析了改性元素存在形式、作用机制与失效状态(如图 4 所示),

涂层可在 1200 $^\circ\text{C}$ 左右长时间保护基体。航天材料及工艺研究所研制了改性 Si-Cr-Ti “815” 涂层和 “056” 涂层^[55, 97-98], 其中 815 涂层可在 1200~1300 $^\circ\text{C}$ 防护 25000 s 以上, 已应用于神舟系列飞船的发动机推力室和多种卫星发动机推力室; 056 涂层添加了高温抗氧化元素, 可在 1400~1500 $^\circ\text{C}$ 防护 25000 s 以上, 并可在 1600 $^\circ\text{C}$ 高温短时服役, 形成了军用标准。此外中国钢研科技集团有限公司、西北有色金属研究院等单位也开展了相关研究^[99-100]。

随着新一代双组元大推力火箭的研制与应用, 铌合金热端部件服役温度攀升, Si-Cr-Ti(Fe) 涂层已难以满足需求。为此, 国内外研究人员开发了一系列 Si-Mo 及其改性涂层。俄罗斯在 Nb521 合金上采用多弧离子镀钼层后包渗硅的方法制备了 MoSi_2 涂层, 涂层致密均匀、晶粒细小, 高温抗氧化性能优异, 极限温度甚至可达 1900 $^\circ\text{C}$, 被用于卫星及航天领域铌合金部件防护^[101-102]。TERENTIEVA 等^[103]制备了 Si-Mo-Ti 涂层, 形成 $\text{Ti}_{0.4-0.95}\text{Mo}_{0.6-0.05}\text{Si}_2$ 耐火相和 MoSi_2 、 $\text{SiTi}_{0.4-0.95}$ 、 TiSi_2 自愈合相, 可有效填补各类缺陷, 高温下有效阻挡氧气的渗透, 在 1775 $^\circ\text{C}$ 氧化 2 h 后无明显变化且拥有良好的抗冲刷和抗热震性能。唐勇等^[104]在铌合金制备了多组元改性 Si-Mo-Zr 涂层, 涂层氧化后表面形成含有 ZrSiO_4 、 HfSiO_4 的复合硅化物, 涂层可在 1700 $^\circ\text{C}$ 可有效防护 4 h。肖来荣等^[84, 105]在铌合金表面首次采用料浆烧结钼层后包埋渗硅的新型二步法制备了 MoSi_2 -Nb Si_2 复合涂层, 涂层可在 1700 $^\circ\text{C}$ 有效防护 25 h, 室温至 1650 $^\circ\text{C}$ 的热震寿命达 600 次。周小军等^[106-108]采用料浆反应烧结法在铌钨合金表面制备了 Nb-Si-B 为主体的多元难熔金属硼硅化物涂层, 涂层在 1800 $^\circ\text{C}$ 下静态抗氧化寿命达 9 h, 且热震性能优异。

2.3 钽合金的高温抗氧化涂层

钽合金高温抗氧化涂层研究重点主要是金属涂层和改性硼硅化物涂层, 目前, 文献报道的钽基涂层体系的高温氧化性能如图 5 所示^[109-127]。据 NASA(美国国家航空航天局)披露, IITRI(伊利诺伊芝加哥研究所)

表 8 美国研制的铌合金高温抗氧化涂层牌号及实际应用领域^[82-85]

Table 8 Oxidation resistant coatings of Nb alloy developed in the USA and their applications^[82-85]

Component	Grade	Property	Practical application	Reference
Si-20Cr-5Ti	R512A	Effective protection for 1~4 h at 1650 $^\circ\text{C}$	Apollo spacecraft engine, rocket engine	[82, 84]
Si-20Ti-10Mo	R512C	Effective protection more than 2 h at 1700 $^\circ\text{C}$	High-thrust rocket engines, high-speed aircraft	
Si-20Cr-20Fe	R512E	Hundreds of times without failure after thermal shock at 1400 $^\circ\text{C}$	F100 rocket engine, spacecraft between heaven and earth	
Al-Cr-Si	LB-2	Protection life up to 24 h at 1204 $^\circ\text{C}$	Glide reentry vehicle parts	[83, 85]

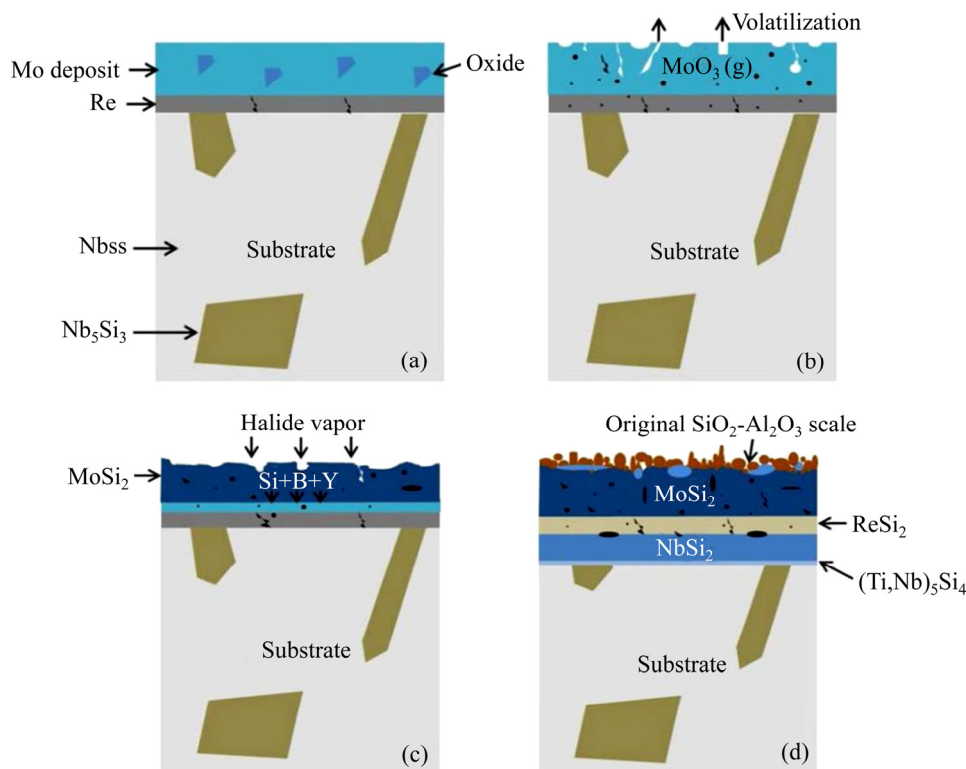


图 4 钼合金 $\text{MoSi}_2\text{-ReSi}_2\text{-NbSi}_2$ 涂层制备过程示意图^[90]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation process of $\text{MoSi}_2\text{-ReSi}_2\text{-NbSi}_2$ coating on niobium alloy^[90]

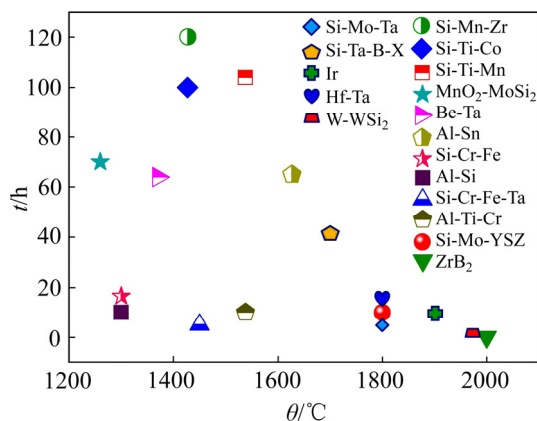


图 5 钽基涂层体系的高温氧化性能^[109-127]

Fig. 5 High temperature oxidation properties of coating systems on Ta substrate in literature^[109-127]

成功研制了 Hf-Ta 金属包覆层防护 Ta-10W 合金，在 1800 °C 以下进行氧化时，涂层形成外层为 Ta_2O_5 、内层为 HfO_2 的防护结构；在 1800 °C 以上时，则形成外层为 $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{19}$ 、内层为 HfO_2 的防护结构，大幅提高了合金热/氧防护性能^[118]。该研究所还采用料浆烧结法在钽合金表面制备了 Hf-Ta 涂层，可在 1800 °C 下长时使用、2000 °C 短时使用，并通过钼(Mo)、铝(Al)、铬(Cr)、硅(Si)、硼(B)、铱(Ir)等添加剂进行改性，形

成了 Hf-Ta-Cr-B、Hf-Ta-Cr-Al、Hf-Ta-Ir-Al 等高温抗氧化涂层防护系统^[119]。此外，ManLabs 公司在 Ta-10W 合金上制备了可用于 1650 °C 左右温度的抗氧化防护的 Sn-Al 涂层，氧化时形成含 SnO_2/Sn 润湿的 Al_2O_3 氧化层；同时在钽合金表面制备的 W/ WSi_2 复合涂层，短时间抗氧化防护温度可达 1980 °C^[120]。

国内航天材料及工艺研究所、中南大学、宁夏东方铝业股份有限公司、西北有色金属研究院等单位也开展了钽合金高温抗氧化涂层相关研究。其中，航天材料及工艺研究所通过真空电弧离子沉积法制备了 Ta-W 合金铱涂层，涂层可在 800~1900 °C 有效保护基体，在 1900 °C 静态抗氧化寿命达 10 h 以上、热震次数达 1000 次以上^[121]；中南大学通过原位反应烧结与包渗技术研发的 Ta-W 基 Si-Mo-YSZ 涂层可在 1800 °C 静态抗氧化 10 h 以上且室温至 1800 °C 热震寿命超过 200 次^[122-123]；宁夏东方铝业采用两次喷涂+高温熔烧技术在钽合金表面制得改性硼硅化物涂层，涂层包括表层、主体层和扩散层三层，1700 °C 下的静态抗氧化寿命可达 40 h 以上，1800 °C 下的静态抗氧化寿命约为 8 h，在室温至 1600 °C 的热震实验中可循环达 2000 次^[124-125]；西北有色金属研究院采用两次熔烧法获得的钽基体复合硅化物涂层主体相为 Si_3Ta_5 、 MoSi_2 、 SiTa

和 SiO_2 , 该涂层可在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 等温氧化实验中连续工作 9 h 、在室温至 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 的热震实验循环 150 次以上^[126-127]。

2.4 钨合金的高温抗氧化涂层

钨合金高温抗氧化涂层主要包括硅化物涂层、贵金属涂层、氧化物涂层和硼化物涂层。目前, 使用最广泛的是各类改性硅化物涂层, 一般为含钼(Mo)、钨(W)、钬(Hf)、锆(Zr)、钽(Ta)、铌(Nb)等元素的复合硅化物涂层, 部分涂层还添加了硼元素和稀土元素进行改性。当前钨合金硅化物涂层研究重点在于复合改性硅化物涂层的开发和涂层/基体界面抑制 $\text{WSi}_2 \rightarrow \text{W}_5\text{Si}_3$ 转变的阻挡层研发。LÜ 等^[128]在钨合金表面制备了 $\text{W-Si-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层, 氧化后形成含 ZrO_2 和 ZrSiO_4 难熔相的 SiO_2 膜, 可在 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 高温防护 10 h 以上。ZHANG 等^[129]通过 CVD 的方式在钨基体上制备了 WSi_2 涂层, 发现涂层/基体界面 $\text{WSi}_2 \rightarrow \text{W}_5\text{Si}_3$ 转变随着温度升高而加快, 并最终导致涂层失效。

近年来, 难熔氧化物和硼化物为主相的防护涂层被尝试用作钨合金的高温抗氧化涂层并表现出优异的热稳定性。等离子喷涂制备的 HfB_2 等硼化物和掺杂 $10\%\sim 25\%\text{ }\alpha\text{-WB}$ (质量分数)的难熔氧化物涂层具有优异的防护性能^[120, 130], 可满足钨合金在超高温下短时使用的需求。美国国家宇航局披露了一项由 IITRI 研究所完成的用于钨合金的高温抗氧化涂层研究方案^[118-119], 全面研究了钨合金各种金属氧化物、氮化物以及碳化物涂层组合的性能, 研究结果显示等离子

喷涂制备的 HfO_2 、 Y_2O_3 以及 SnZrO_3 复合金属氧化物梯度涂层体系拥有最佳抗氧化性能。

2.5 铱合金的高温抗氧化涂层

铱及铱合金在室温大气环境下性质稳定, 但在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上易生成挥发性的 Re_2O_7 , 尤其在流动的空气中会出现明显的氧化现象, 铱及铱合金氧化速率会随空气流速增加而增加, 并趋于极限氧化速率。因此, 用作飞行器燃烧室等热端部件时, 铱合金表面必须涂覆涂层防护。目前, 铱合金的高温抗氧化涂层以铱(Ir)涂层为主, 铱涂层在室温到 $2300\text{ }^\circ\text{C}$ 均具备优异的高温抗氧化性能, $2200\text{ }^\circ\text{C}$ 下的氧渗透率仅为 $1 \times 10^{-14}\text{ g}/(\text{cm}\cdot\text{s})$ ^[131]。

铱铱涂层材料的制备有多种方法, 包括化学气相沉积、直流或射频磁控溅射、金属有机物化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、电镀沉积法、双辉等离子法、激光诱导分解法等, 如表 9 所列^[132-142]。美国、日本、俄罗斯等发达国家在铱涂层研究领域处于领先水平, 美国设计的 Ir/Re 体系发动机成功应用于地球同步卫星的姿态校正器上, 可在 $2200\text{ }^\circ\text{C}$ 下连续工作 17 h 不发生失效, R-4D-14 445N 以及 490N 铱铱发动机高真空比冲高达 $322\sim 325\text{ s}$ ^[143-144]。我国铱涂层研究仍处于发展状态, 胡昌义^[145]在国内首次采用 CVD 制备铱/铱复合材料, 将扩散温度选在更接近实际工作温度的 $2000\text{ }^\circ\text{C}$, 得到的铱/铱复合喷管的工作寿命为 47.6 h 。航天材料及工艺研究所、西北工业大学、南京航空航天大学、国防科技大学等研究机构随后开展了大量研

表 9 Ir 涂层制备方法比较^[132-142]

Table 9 Comparison of preparation methods of Ir coatings^[132-142]

Preparation method	Coating thickness/ μm	Deposition rate/ $(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	Deposition temperature/ $^\circ\text{C}$	Coating performance	Reference
DC magnetron sputtering(DCMS)	4	0.02	25	Rough and porous surface	[132-133]
RF magnetron sputtering(RFMS)	4.5	1	25-800	Evenly dense, complete coverage	[134]
Laser induced chemical deposition(LICD)	100	—	300-400	Inconsistent thickness, existence of micro-cracks	[135]
Electrodeposition(ED)	50-100	10-20	~ 570	High deposition rate but large internal stress and many holes	[136]
Chemical vapor deposition(CVD)	10	1-2	700-800	Uniform and dense but low deposition rate	[137-139]
Metal organic chemical vapor deposition(MOCVD)	5-50	0.00005-0.00694	500-600	Fine grains but a few micro-pores	[140]
Pulsed laser deposition(PLD)	~ 0.1	—	RT-400	Smooth surface, good crystallization	[141]
Double glow plasma(DGP)	5-50	2-20	800-1100	High deposition efficiency, good bonding strength	[142]

究,发现铱涂层具有极好的高温惰性且铱/铱的热膨胀系数接近(铱为 $6.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 铱为 $6.63 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)^[146]。李海庆等^[147]采用电弧离子镀膜法在铱合金喷管表面制备了均匀致密铱涂层,在 2000 $^{\circ}\text{C}$ 高温下可有效防护 2 h 并通过了室温–1950 $^{\circ}\text{C}$ 的 120 次热震试验,试验后铱涂层表面光滑致密、无剥落现象,顺利通过了试车考核,表明我国已初步具备铱/铱热喷涂制备技术。CHEN 等^[148]采用双层辉光等离子表面冶金技术制备了铱涂层,提出了铱涂层(110) 织构的形成机制为沟道效应的溅射机制,指出高温氧化后涂层表面出现间隙是由于 IrO_3 挥发所致,并研究了锆改性铱涂层的缺陷愈合机制,发现锆掺杂量较低的涂层高温稳定性更好。朱利安^[149]采用化学气相沉积法在铱基体上制备了铱涂层,厚度约 100 μm 的涂层在 1700 $^{\circ}\text{C}$ 、1800 $^{\circ}\text{C}$ 和 2000 $^{\circ}\text{C}$ 的防护时间分别为 310 min、235 min 和 175 min,并指出涂层寿命决定于铱涂层高温挥发速率以及铱元素扩散至铱涂层的扩散速率。

整体来看,当前限制铱涂层实际应用的主要问题在于内腔涂层制备工艺不成熟、成本高、辐射系数低及结合强度不足等,这些难题均有待于进一步研究解决。

3 难熔金属合金的高温抗氧化涂层发展展望

随着科学技术的快速发展,宇航工业、核工业和现代工业等尖端科技领域进入全面发展阶段,常用于关键零部件的难熔金属合金及其高温防护涂层,一直是限制这些应用领域进一步发展的技术瓶颈之一。随着先进飞行器马赫数攀升、大推力火箭比冲提高、核工业热端部件温度上升以及现代工业对产品性能要求提升,对难熔金属高温抗氧化涂层超高温、长寿命、耐冲刷、抗热震等综合性能提出了越来越高的要求。例如在宇航领域,现有 490N 等型号火箭发动机难以满足下一代大容量、长寿命卫星的发展需求,新一代高性能姿/轨控发动机的燃烧室瞬时温度超过 1800 $^{\circ}\text{C}$,在役硅化物涂层体系的性能已难以完全达到新要求。与此同时,高速度、高可靠性的先进飞行器已成为世界航空航天领域和武器系统的研制重点,其典型代表包括高超音速导弹、可重复使用运载器和航天飞机等一系列超音速飞行器,由于气动加热的影响,飞行器在高速飞行过程中鼻锥、前缘、翼、舵等部位要经受长时间超高温、强气流、大热流的严峻考验,当飞行器飞行速度达 $2.04 \times 10^3 \text{ m/s}$ 以上,头锥部位温度可达 1800 $^{\circ}\text{C}$,美国新型 X-43A 高超音速飞行

器飞行速度达 $3.26 \times 10^3 \text{ m/s}$,热端部件极限温度接近 2200 $^{\circ}\text{C}$ ^[150]。现有涂层体系难以满足要求,表现出服役温度偏低、抗热冲刷性能不足、热震性能一般、寿命偏短等一系列问题,因此亟待研制与发展新一代难熔金属合金用高温抗氧化涂层及其制备工艺,解决相关重大基础共性问题,以满足国家一系列战略需求。

基于当前难熔金属合金涂层综合性能需求越来越高的现状,本文提出多组元涂层成分设计、复合梯度涂层结构设计以及多种制备方法组合优化等发展策略,以期逐步提升难熔金属合金高温抗氧化涂层综合性能,满足各类难熔金属合金热端部件的超高温防护需求。

3.1 涂层多组元成分设计

国内外大量试验数据显示,单一涂层材料由于单组元固有的物理化学性质限制难以满足越来越多元化、尖端化的应用需求,尤其是当前航空航天领域难熔金属合金材料朝着轻量化、多元化、复杂化的方向发展,针对性地设计与基体相匹配的涂层成为关键难题。涂层的多组元成分设计应根据基体材料、服役环境、应用要求进行针对性优化设计,减弱或消除主要组元固有缺陷的不利影响,扬长补短,提升涂层整体性能。例如, MoSi_2 材料具有优异的高温抗氧化性能,但其缺点在于低温韧性不足、易发生低温“灾难性”氧化失效,通过合理的成分设计,添加铬(Cr)、硼(B)、铝(Al)、钨(W)、锗(Ge)等一种或多种元素形成低温相,从而有效改善其低温粉化现象,提高涂层综合性能;单一的铱涂层在超高温氧化环境中往往存在基体成分向涂层扩散以及铱晶粒快速长大等问题,通过涂层组元的合理设计,如添加铪(Hf)、钽(Ta)、铂(Pt)、铝(Al)等阻挡层可改善互扩散问题,添加 Al_2O_3 、 ZrO_2 等细小氧化物可抑制晶粒长大,从而提高涂层超高温抗氧化性能。

现有涂层成分设计主要依靠经验、正交试验法和试错法,缺乏全面深入的理论支撑,多组元涂层成分设计是难熔金属合金的高温抗氧化涂层发展的重大基础共性问题,需要大量研究数据支撑并进行综合评判,未来可能需更多地借助多元相图、第一性原理计算、材料界面理论分析等理论手段前瞻性、指导性地开展涂层多组元成分设计。

3.2 涂层复合梯度结构设计

难熔金属合金涂层体系常用的硅化物、铝化物、氧化物、碳化物、硼化物等陶瓷材料往往与基体存在热膨胀系数失配问题,且高温下两者易发生元素互扩

散导致涂层加速失效,此外高温抗氧化涂层往往还需要兼顾耐燃气腐蚀、耐湿热腐蚀、耐沙尘和高辐射等其他性能。因此,往往需要制备多层涂层以满足实际复杂应用环境的需求,在此情况下,合理的涂层复合梯度结构设计显得尤为重要。例如,美国 Sylvania 公司研发了复合梯度防护涂层,底层为 $\text{HfB}_2\text{-MoSi}_2$ 多孔性化合物层,再以 Hf-Ta 料浆涂覆烧制以堵塞填充空隙,最后进行硅改性处理,该涂层长时间使用温度可达 $2000\text{ }^\circ\text{C}$;国内研究者在铌涂层表面沉积 HfO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 等氧化物陶瓷层,复合梯度涂层结合紧密,大幅提高涂层耐蚀性能,减少铌元素挥发性氧化物的形成,从而提升了涂层整体的高温防护性能。

良好的复合梯度结构设计能够有效提升涂层综合性能,但同时也应该注意界面层的增加可能会导致涂层的可靠性下降,因此,如何设计合理的涂层复合梯度结构是难熔金属合金高温抗氧化涂层发展的核心问题,未来有必要深入研究复合梯度涂层高温互扩散机制、界面反应、应力模型、失效机制等基础问题,并更多地借助模拟软件和分析设备来辅助开展涂层复合梯度结构设计与优化。

3.3 涂层多种制备方法的组合优化

目前,难熔金属高温抗氧化涂层主要采用料浆烧结法或包埋渗法等单一制备方法,随着难熔金属部件服役温度进一步提高升至 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 甚至 $2000\text{ }^\circ\text{C}$,难熔金属硅化物、氧化物、碳化物、硼化物及其改性复合材料可能会成为超高温抗氧化涂层的重要候选材料。仅仅依靠单一的烧结、包埋渗等方法可能难以制备出均匀致密的超高温抗氧化涂层,需要同时考虑多弧离子镀、电子束物理气相、磁控溅射、化学气相沉积、等离子喷涂、高速火焰喷涂、激光融覆、双辉等离子等其他涂层制备方法,尤其是注重多种制备方法的有机组合,以解决当前涂层性能与寿命不稳定、成分一致性差、致密性低、表面粗糙等缺点,提升涂层性能的稳定性与可靠性。例如航天材料及工艺研究所引进国外多弧离子镀设备,在 Re 合金上多弧离子镀 Ir 涂层,突破小孔径、内壁等技术瓶颈,制得致密均匀的涂层,并顺利通过 $2200\text{ }^\circ\text{C}$ 试车 25000 s 的考核;在铌钨合金上多弧离子镀 Mo 层,再采用包渗硅工艺制得 $\text{MoSi}_2\text{-NbSi}_2$ 涂层,其 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 静态防护寿命达 30 h 、室温至 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 的循环寿命达 1376 次,在发动机试车考核中分别通过了 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 工作 415 s 、 $1610\text{ }^\circ\text{C}$ 工作 100 s 的测试,且涂层保持完好无损^[151-152],涂层总体性能远超单一包渗法制备的 NbSi_2 涂层。

目前,多种涂层制备方法的组合优化尚处于探索阶段,但已经显示出良好的发展潜力,尤其是在制备纳米晶涂层、多层复合梯度涂层等方面具有独特优势,有望成为未来涂层研发的重要发展方向。

4 结语

难熔金属合金具有熔点高、高温强度高和加工性能良好等优点,被广泛应用于宇航工业、核工业与现代工业的热端部件,虽然碳基复合材料、陶瓷基复合材料等新型材料发展迅猛,但由于加工成型、低塑性与可靠性等问题尚无法完全取代难熔金属合金,因此,在未来一段时间内难熔金属合金仍将占据重要地位。高温抗氧化涂层是目前解决难熔金属热/氧防护问题的有效方式。随着现代科技的快速发展,现有涂层体系已难以满足日益苛刻的超高温、长寿命、耐冲刷等高温防护需求,因此,研制新一代高温抗氧化涂层刻不容缓,通过多组元涂层成分设计、复合梯度结构设计以及多种制备方法的有机组合,有望推动新一代高温抗氧化涂层的研制,逐步满足各类热端部件超高温热/氧需求,推动我国国防尖端装备、核工业以及现代工业进一步发展。

REFERENCES

- [1] 杨涛,杜继红,汪欣,严鹏,李晴宇,唐勇. 难熔金属表面硅化物涂层的研究进展[J]. 材料保护, 2019, 52(7): 121-127.
YANG Tao, DU Ji-hong, WANG Xin, YAN Peng, LI Qing-yu, TANG Yong. Research progress of silicide coating on refractory metal surface[J]. Materials Protection, 2019, 52(7): 121-127.
- [2] LIU G, ZHANG G J, JIANG F, DING X D, SUN Y J, SUN J Z, MA E. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility[J]. Nature Materials, 2013, 12(4): 344-50.
- [3] LI J, DENG N, WU P, ZHOU Z. Elaborating the Cu-network structured of the W-Cu composites by sintering intermittently electroplated core-shell powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 405-410.
- [4] WANG J F, BAI S X, Ye Y C, ZHU L A, ZHANG H. A comparative study of rhenium coatings prepared on graphite wafers by chemical vapor deposition and electrodeposition in molten salts[EB/OL]. Rare Metals, 2020, <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01359-3>.

- [5] ALAM M Z, VENKATARAMAN B, SARMA B, DAS D K. MoSi₂ coating on Mo substrate for short-term oxidation protection in air[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487: 335–340.
- [6] 孙佳, 王 玉, 付前刚. 钼合金高温热防护及其抗氧化硅化物涂层[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(10): 77–85.
SUN Jia, WANG Yu, FU Qian-gang. Niobium alloy high temperature thermal protection and anti-oxidation silicide coating[J]. *Materials China*, 2018, 37(10): 77–85.
- [7] XIAO Lai-rong, ZHOU Xiao-jun, WANG Yi-fei, PU Rong, ZHAO Gang, SHEN Zi-qi, HUANG Ya-li, LIU Sai-nan, CAI Zhen-yang, ZHOU Xiao-jun. Formation and oxidation behavior of Ce-modified MoSi₂-NbSi₂ coating on niobium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2020, 173: 108751.
- [8] 谢雷, 刘颖, 孙光爱, 陈波, 田强, 罗伟. Ti、Cr对钒抗氧化性能影响的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2011, 28(4): 771–776.
XIE Lei, LIU Ying, SUN Guang-ai, CHEN Bo, TIAN Qiang, LUO Wei. First-principles study on the effects of Ti and Cr on the antioxidant properties of vanadium[J]. *Acta Atomica & Molecular Physics*, 2011, 28(4): 771–776.
- [9] 石照夏, 颜晓峰, 段春华. 新型镍基高温合金 GH4282 的高温氧化行为[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(12): 2729–2737.
SHI Zhao-xia, YAN Xiao-feng, DUAN Chun-hua. High temperature oxidation behavior of a new nickel base superalloy GH4282[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(12): 2729–2737.
- [10] JIANG Ju-fu, XIAO Guan-fei, WANG Ying, LIU Ying-ze, ZHANG Ying. High temperature deformation behavior and microstructure evolution of wrought nickel-based superalloy GH4037 in solid and semi-solid states[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(3): 710–726.
- [11] MAE Y. Anthropic principle observed in the material properties of Fe[J]. *Journal of Materials Science Research*, 2017, 6(3): 11–19.
- [12] 李春玲, 马 跃, 郝家苗, 闫 宇, 王 清. 难熔高熵合金的研究进展及应用[J]. *精密成形工程*, 2017, 9(6): 117–124.
LI Chun-ling, MA Yue, HAO Jia-miao, YAN Yu, WANG Qing. Research progress and application of refractory high entropy alloys[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2017, 9(6): 117–124.
- [13] CAO Y, LIU Y, LIU B, ZHANG W, WANG J, DU M. Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(7): 1476–1483.
- [14] GLASS D. Ceramic matrix composite (CMC) thermal protection systems (TPS) and hot structures for hypersonic vehicles[C]// 15th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. Michigan: Aerospace America, 2008: 2008–2682.
- [15] 李贺军, 史小红, 沈庆凉, 程春玉, 田新发, 闫宁宁. 国内 C/C 复合材料研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(9): 2142–2154.
LI He-jun, SHI Xiao-hong, SHEN Qing-liang, CHENG Chun-yu, TIAN Xin-fa, YAN Ning-ning. Research progress of C/C composites in China[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(9): 2142–2154.
- [16] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. Oxidation-based materials selection for 2000 °C+hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 5887–5904.
- [17] 何浩然, 许俊强, 苗 欣, 刘 奇, 薄新维. 钼及钼合金表面硅化物涂层的制备、改性及抗氧化性能研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(19): 3227–3235.
HE Hao-ran, XU Jun-qiang, MIAO Xin, LIU Qi, BO Xin-wei. Progress in preparation, modification and oxidation resistance of silicide coatings on molybdenum and its alloys[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(19): 3227–3235.
- [18] LUO Lai-ma, ZHOU Yu-fen, ZHANG Yu-xiang, JIU Xiang, LIU Jia-qin, ZHU Xiao-yong, WU Yu-cheng. Research status and development trend of toughening and toughening technology for molybdenum based materials[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(3): 525–537.
- [19] 孙顺平, 顾 顺, 江 勇, 易丹青. 合金元素在 Mo 中的活度和溶解度[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(1): 115–121.
SUN Shun-ping, GU Shun, JIANG Yong, YI Dan-qing. The activity and solubility of alloying elements in Mo[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(1): 115–121.
- [20] 陈 闯, 魏世忠, 张国赏, 徐流杰. 钼合金的研究现状与应用进展[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2012, 40(5): 45–50.
CHEN Chuang, WEI Shi-zhong, ZHANG Guo-shang, XU Liu-jie. Research status and application progress of molybdenum alloys[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2012, 40(5): 45–50.
- [21] KORAY K. Development of protective MMC coating on TZM alloy for high temperature oxidation resistance by LPCS[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 393: 125777.
- [22] 刘 强, 魏世忠, 徐流杰. 钼合金的发展概况及研究现状[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2011, 39(4): 50–52, 69.

- LIU Qiang, WEI Shi-zhong, XU Liu-jie. Development and research status of molybdenum alloy[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2011, 39(4): 50–52, 69.
- [23] 田家敏, 刘拼拼, 范景莲, 李勇明. 钼合金化的研究现状[J]. *中国钨业*, 2008(4): 27–30.
- TIAN Jia-min, LIU Pin-pin, FAN Jing-lian, LI Yong-ming. Research status of molybdenum alloying[J]. *China Tungsten Industry*, 2008(4): 27–30.
- [24] 李小波. 难熔金属 W、Mo、Ta、Nb 及其二元合金的价键结构和稳定性[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- LI Xiao-bo. Valence bond structure and stability of refractory metals W, Mo, Ta, Nb and their binary alloys[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [25] LAN Wei, WEI Shao, LI Mei-feng, ZHOU Chun-gen. Hot corrosion behavior of Mo-62Si-5B (at. %) alloy in different molten salts at 900 °C[J]. *Corrosion Science*, 2019, 158: 108099.
- [26] AGNEW S R, LEONHARDT T. The low-temperature mechanical behavior of molybdenum-rhenium[J]. *JOM*, 2003, 55(10): 25–29.
- [27] 陈 畅, 汪明朴, 谭 望, 郭明星, 张 娟. 粉末冶金方法制备钼铌合金的研究[J]. *材料导报*, 2008, 22(5): 74–77.
- CHEN Chang, WANG Ming-pu, TAN Wang, GUO Ming-xing, ZHANG Juan. Preparation of molybdenum-rhenium alloys by powder metallurgy[J]. *Materials Reports*, 2008, 22(5): 74–77.
- [28] 宁兴龙. 俄美铌合金的成分和性能(III)[J]. *中国材料进展*, 2002(9): 22–23.
- NING Xing-long. Composition and properties of Russian-American niobium alloy (III)[J]. *Materials China*, 2002(9): 22–23.
- [29] JIA L, WENG J, SHA J, ZHOU C, ZHANG H. A review of ultra high temperature Nb-Si based superalloys[J]. *Materials China*, 2015, 34(5): 372–378, 382.
- [30] SENKOV O N, RAO S I, BUTLER T M, DABOIKU T I, CHAPUT K J. Effect of Fe additions on the microstructure and properties of Nb-Mo-Ti alloys[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 89: 105221.
- [31] 郑 欣, 白 润, 蔡晓梅, 夏明星, 王 锋, 刘 辉, 王 辉, 喻吉良. 新型铌合金研究进展[J]. *中国材料进展*, 2014, 33(Z1): 586–594.
- ZHENG Xin, BAI Run, CAI Xiao-mei, XIA Ming-xing, WANG Feng, LIU Hui, WANG Hui, YU Ji-liang. Research progress of novel niobium alloys[J]. *Materials China*, 2014, 33(Z1): 586–594.
- [32] 孙锦辉, 陈 冷, 孟 利, 王玉会. Ti-35Nb 合金中原子占位对 $\beta \rightarrow \omega$ 相变的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2): 267–274.
- SUN Jin-hui, CHEN Leng, MENG Li, WANG Yu-hui. Effect of atomic occupation on phase transition in Ti-35Nb alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(2): 267–274.
- [33] 郭宝会, 郭喜平. 高温均匀化对 Nb-Ti-Si-Cr 基超高温合金组织和成分分布的影响[J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(4): 251–254.
- GUO Bao-hui, GUO Xi-ping. Effect of high temperature homogenization on microstructure and composition distribution of Nb-Ti-Si-Cr superalloy[J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18(4): 251–254.
- [34] TSAKIROPOULOS P. On Nb silicide based alloys: Alloy design and selection[J]. *Materials (Basel)*, 2018, 11(5): 844.
- [35] TSAKIROPOULOS P. Alloying and hardness of eutectics with Nbss and Nb₅Si₃ in Nb-silicide based alloys[J]. *Materials (Basel)*, 2018, 11(4): 592.
- [36] 韩国明, 李 飞, 孙宝德. Nb-Si 基超高温合金研究进展[J]. *特种铸造及有色合金*, 2018, 38(10): 30–34.
- HAN Guo-ming, LI Fei, SUN Bao-de. Research progress of Nb-Si-based superalloys[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2018, 38(10): 30–34.
- [37] 周小军. Nb521 合金及抗高温氧化涂层[C]// 中国空间科学学会空间材料专业委员会 2011 学术交流会议论文集. 银川: 中国空间科学学会空间材料专业委员会, 2011: 248–265.
- ZHOU Xiao-jun. Nb521 alloy and high temperature oxidation resistant coating[C]// *Space Materials Committee of Chinese Society for Space Science. Proceedings of 2011 Academic Exchange Meeting of Space Materials Committee of Chinese Society for Space Science*. Yinchuan: Space Materials Committee of the Chinese Space Science Society, 2011: 248–265.
- [38] SOPATA M, SADEJ M, JAKUBOWICZ J. High temperature resistance of novel tantalum-based nanocrystalline refractory compounds[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 788: 476–484.
- [39] 胡孔生, 肖 璇, 董显娟, 雷学海, 周天宇. 超高温应用难熔钽基合金的强韧化研究进展[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(24): 19–22.
- HU Kong-sheng, XIAO Xuan, DONG Xian-juan, LEI Xue-hai, ZHOU Tian-yu. Research progress on toughening and toughening of refractory tantalum alloys used in ultra-high temperature applications[J]. *Hot Working Technology*, 2014, 43(24): 19–22.
- [40] 胡忠武, 李中奎, 张小明. 钽及钽合金的工业应用和进展[J]. *中国材料进展*, 2004, 23(7): 8–10.
- HU Zhong-wu, LI Zhong-kui, ZHANG Xiao-ming. Industrial application and progress of tantalum and tantalum

- alloys[J]. *Materials China* 2004, 23(7): 8–10.
- [41] 郑欣, 白润, 王东辉, 蔡晓梅, 王峰, 夏明星, 喻吉良. 航天航空用难熔金属材料的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(10): 1871–1875.
- ZHENG Xin, BAI Run, WANG Dong-hui, CAI Xiao-mei, WANG Feng, XIA Ming-xing, YU Ji-liang. Research progress of refractory metal materials for aerospace applications[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(10): 1871–1875.
- [42] JAKUBOWICZ J, ADAMEK G, SOPATA M, KOPER J, KACHLICKI T, JARZĘBSKI M. Microstructure and electrochemical properties of refractory nanocrystalline tantalum-based alloys[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 13(1): 1956–1975.
- [43] 赵成会, 陈宇红, 羿丹昌, 李璐, 王鸿业. TiB₂对Ta-W合金氧化行为的影响[J]. *粉末冶金技术*, 2019, 37(2): 91–97.
- ZHAO Cheng-hui, CHEN Yu-hong, YI Zhou-chang, LI Lu, WANG Hong-ye. Effect of TiB₂ on oxidation behavior of Ta-W alloy[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2019, 37(2): 91–97.
- [44] HUNG S, WANG C, CHEN Y, LEE J, LI C. Thermal and corrosion properties of V-Nb-Mo-Ta-W and V-Nb-Mo-Ta-W-Cr-B high entropy alloy coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 375: 802–809.
- [45] HU B, ZHOU J, MENG Y, WANG P, QIU Cheng-liang, MIN F, ZHAO J. CALPHAD-type thermodynamic modeling of the Ti-W-B and Ti-W-Si refractory systems[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 81: 206–213.
- [46] GALATANU A, GALATANU M, ENCULESCU M, REISER J, SICKINGER S. Thermophysical and mechanical properties of W-Cu laminates produced by FAST joining[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2019, 146(Part B): 2371–2374.
- [47] 范景莲, 刘涛, 成会朝. 中国钨基合金的进步与发展[J]. *中国钨业*, 2009, 24(5): 99–106.
- FAN Jing-lian, LIU Tao, CHENG Hui-chao. Progress and development of tungsten base alloys in China[J]. *China Tungsten Industry*, 2009, 24(5): 99–106.
- [48] 刘长松, 孔祥山, 尤玉伟. 钨基材料中氢滞留行为的多尺度模拟研究进展[C]// 第二届中国核科学与技术学术交流会议论文集. 成都: 中国化学会、中国工程物理研究院表面物理与化学重点实验室, 2017: 22–24.
- LIU Chang-song, KONG Xiang-shan, YOU Yu-wei. Advances in multi-scale simulation of hydrogen retention behavior in tungsten-based materials[C]// The Second China Tritium Science and Technology Academic Exchange Conference. Chengdu: Chinese Chemical Society and Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid surfaces, China Academy of Engineering Physics, 2017: 22–24.
- [49] 吴玉程, 姚刚, 罗来马, 咎祥, 朱晓勇, 李萍, 程继贵. 核聚变堆用钨及钨基材料热负荷损伤行为的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(4): 719–731.
- WU Yu-cheng, YAO Gang, LUO Lai-ma, ZAN Xiang, ZHU Xiao-yong, LI Ping, CHENG Ji-gui. Research progress on thermal load damage behavior of tungsten and tungsten-based materials used in fusion reactor[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(4): 719–731.
- [50] GEORGE R. Recent advances in the chemistry of rhenium[J]. *Chemical Reviews*, 1974, 74(5): 531–566.
- [51] QIAN C, HE Z, CHENG L, JI W. Microstructure and hardness of W-25Re alloy processed by high-pressure torsion[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(12): 2622–2629.
- [52] 程挺宇, 熊宁, 彭楷元, 杨海兵, 殷晶川. 铼及铼合金的应用现状及制造技术[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(2): 373–376.
- CHENG Ting-yu, XIONG Ning, PENG Kai-yuan, YANG Hai-bing, YIN Jing-chuan. Application status and manufacturing technology of rhenium and rhenium alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(2): 373–376.
- [53] 汪欣, 李争显, 杜继红, 王少鹏. 难熔金属表面高温防护涂层研究进展与技术展望[J]. *装备环境工程*, 2016, 13(3): 1–11.
- WANG Xin, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, WANG Shao-peng. Research progress and technical prospect of high temperature protective coatings on refractory metal surfaces[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2016, 13(3): 1–11.
- [54] 张绪虎, 徐方涛, 贾中华, 李海庆, 何开民, 陈道勇. 难熔金属表面高温抗氧化涂层技术现状[J]. *中国材料进展*, 2013, 32(4): 203–210.
- ZHANG Xu-hu, XU Fang-tao, JIA Zhong-hua, LI Hai-qing, HE Kai-min, CHEN Dao-yong. Current situation of high temperature oxidation resistant coating technology on refractory metal surface[J]. *Materials China*, 2013, 32(4): 203–210.
- [55] 李学锋. 铬含量对镍基合金涂层高温氧化行为的影响机理[J]. *表面技术*, 2004, 33(6): 37–39.
- LI Xue-feng. Effect of chromium content on high temperature oxidation behavior of nickel base alloy coating[J]. *Surface Technology*, 2004, 33(6): 37–39.
- [56] 李伟洲, 王启民, 孙超. 高温防护涂层扩散阻挡层的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(9): 30–34.

- LI Wei-zhou, WANG Qi-min, SUN Chao. Research progress on diffusion barrier layer of high temperature protective coating[J]. Materials Reports, 2009, 23(9): 30–34.
- [57] 谭晓晓. 晶粒细化和氧化物掺杂对铝化物涂层高温氧化行为的影响[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- TAN Xiao-xiao. Effects of grain refinement and oxide doping on high temperature oxidation behavior of aluminized coatings[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [58] WANG C, SHAO W, WANG W, ZHOU C. Oxidation behaviour of a Ge-modified silicide coating on an Nb-Si based alloy in the moderate temperature range[J]. Corrosion Science, 2020, 163: 108249.
- [59] VOORDAS N, MARATHONITI E, K.PANDIS P, ARGIRIS C, SOURKOUNI G, LEGROS C, MIRZA S, STATHOPOULOS V N. Evaluation of LaAlO_3 as top coat material for thermal barrier coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1582–1592.
- [60] 徐方涛, 张绪虎, 贾中华. 姿/轨控液体火箭发动机推力室高温抗氧化涂层[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(1): 25–29.
- XU Fang-tao, ZHANG Xu-hu, JIA Zhong-hua. High temperature antioxidant coating for rocket engine thrust chamber[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(1): 25–29.
- [61] 宋 瑞, 王快社, 胡 平, 杨 帆, 胡卜亮, 于志涛, 谭江飞, 曹维成, 安 耿, 郭 磊. 钼及钼合金表面高温抗氧化涂层研究现状[J]. 材料导报, 2016, 30(5): 69–74, 80.
- SONG Rui, WANG Kuai-she, HU Ping, YANG Fan, HU Pu-liang, YU Zhi-tao, TAN Jiang-fei, CAO Wei-cheng, AN Geng, GUO Lei. Research status of high-temperature antioxidant coatings on molybdenum and molybdenum alloys[J]. Materials Reports, 2016, 30(5): 69–74, 80.
- [62] ZHANG Y, NI W, LI Y. Effect of siliconizing temperature on microstructure and phase constitution of Mo-MoSi₂ functionally graded materials[J]. Ceramics International, 2018, 44(10): 11166–11171.
- [63] 石 俊, 刘 宁, 刘爱军, 陈新杰, 马 力. 钼及钼合金研究的进展[J]. 热处理, 2014, 29(5): 19–23.
- SHI Jun, LIU Ning, LIU Ai-jun, CHEN Xin-jie, MA Li. Research progress on molybdenum and molybdenum alloys[J]. Heat Treatment, 2014, 29(5): 19–23.
- [64] LI W, FAN J, FAN Y, XIAO L, CHENG H. MoSi₂/(Mo, Ti)Si₂ dual-phase composite coating for oxidation protection of molybdenum alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 740: 711–718.
- [65] 田晓东, 郭喜平, 尹忠奇, 孙志平, 王利捷. 纯钼表面包裹 Si-B 共渗涂层的显微组织及低温氧化行为[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(8): 171–175.
- TIAN Xiao-dong, GUO Xi-ping, YI Zhong-qi, SUN Zhi-ping, WANG Li-jie. Microstructure and low temperature oxidation behavior of Si-B co-permeable coating on pure molybdenum surface[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(8): 171–175.
- [66] WANG Y, WANG D, YAN J. Preparation and characterization of MoSi₂/MoB composite coating on Mo substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 589(9): 384–388.
- [67] 古思勇, 张厚安, 谢能平. 金属钼表面 Mo-Si-N-B 涂层的抗高温氧化性能研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(5): 116–118.
- GU Si-yong, ZHANG Hou-an, XIE Neng-ping. Study on high temperature oxidation resistance of Mo-Si-N-B coating on molybdenum surface[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(5): 116–118.
- [68] ZHANG Hou-an, LÜ Jian-xian, WU Yi-hui, GU Si-yong, HUANG Yu, CHEN Ying. Oxidation behavior of (Mo, W)Si₂-Si₃N₄ composite coating on molybdenum substrate at 1600 °C[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 14890–14895.
- [69] 肖来荣, 饶 博, 蔡圳阳, 唐新阳, 赵小军, 胡 炜. 钼合金表面 MoSi₂-ZrB₂ 涂层的抗氧化性能[J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38(6): 27–31.
- XIAO Lai-rong, RAO Bo, CAI Zhen-yang, TANG Xin-yang, ZHAO Xiao-jun, HU Wei. Oxidation resistance of MoSi₂-ZrB₂ coating on molybdenum alloy surface[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2015, 38(6): 27–31.
- [70] PU Rong, SUN Ya-nan, XU Jia-wei, ZHOU Xiao-jun, LI Shan, ZHANG Bei, CAI Zhen-yang, LIU Sai-nan, ZHAO Xiao-jun, XIAO Lai-rong. Microstructure and properties of Mo-based double-layer MoSi₂ thick coating by a new two-step method[J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 394: 125840.
- [71] CAI Zhen-yang, LIU Sai-nan, XIAO Liao-jun, FANG Zhen, LI Wei, ZHANG Bei. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si-Mo coating on Mo alloy at 1650 °C[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 324: 182–189.
- [72] CAI Zhen-yang, WU Yong-hua, LIU Hu-yun, TIAN Geng-yu, PU Rong, PIAO Sheng-ming, TANG Xin-yang, LIU Sai-nan, ZHAO Xiao-jun, XIAO Lai-rong. Formation and oxidation resistance of a new YSZ modified silicide coating on Mo-based alloy[J]. Materials & Design, 2018, 155: 463–474.
- [73] 肖来荣, 张 贝, 蔡圳阳, 孙国基, 李 威, 刘建飞, 朴晟铭. 钼合金 MoSi₂ 涂层高温热震行为与裂纹扩展[J]. 稀有

- 金属材料与工程, 2018, 47(11): 141-146.
- XIAO Lai-rong, ZHANG Bei, CAI Zhen-yang, SUN Guo-ji, LI Wei, LIU Jian-fei, PIAO Sheng-ming. High temperature thermal shock behavior and crack growth of molybdenum alloy MoSi_2 coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(11): 141-146.
- [74] YAN Jian-hui, WANG Yi, ZHOU Peng, QIU Jing-wen, WANG Yue-meng. Microstructures and room temperature mechanical properties of Mo-12Si-8.5B-8Cr alloy[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2018, 71(1): 245-251.
- [75] 颜建辉, 胡小平, 唐思文, 许建光. 等离子喷涂工艺参数对二硅化钼涂层微观结构的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(10): 136-139.
- YAN Jian-hui, HU Xiao-ping, TANG Si-wen, XU Jian-guang. Effect of plasma spraying process parameters on microstructure of molybdenum disilicate coating[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(10): 136-139.
- [76] WANG Yi, YAN Jian-hui, WANG De-zhi. High temperature oxidation and microstructure of MoSi_2/MoB composite coating for Mo substrate[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 68: 60-64.
- [77] TIAN Xiao-peng, GUO Xi-ping, SUN Zhi-ping, LI Mei, WANG Li-jie. Effects of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Y}$ on Si-B co-deposition coating prepared through HAPC method on pure molybdenum[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(9): 952-957.
- [78] GAO Yue, GUO Xi-ping, QIAO Yang-qiang. Microstructure and oxidation behaviors at 800 °C and 1250 °C of $\text{MoSi}_2/\text{ReSi}_2/\text{NbSi}_2$ compound coating prepared by electrodeposition and then pack cementation[J]. Ceramics International, 2019, 45(9): 11739-11748.
- [79] 王 璟, 白书欣, 李顺, 张长瑞. 大气等离子喷涂锆酸钬热障涂层[J]. 金属热处理, 2010, 35(4): 24-28.
- WANG Jing, BAI Shu-xin, LI Shun, ZHANG Chang-rui. Atmospheric plasma spraying lanthanum zirconate thermal barrier coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2010, 35(4): 24-28.
- [80] 李 威. 钼合金 Si-Mo 涂层的制备与研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- LI Wei. Preparation and study of Si-Mo coating on molybdenum alloy[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [81] 梁 斌, 王立斐, 周小军, 赵 刚. 铌钨合金表面酸洗工艺研究[J]. 世界有色金属, 2018(18): 154-156.
- LIANG Bin, WANG Li-fei, ZHOU Xiao-jun, ZHAO Gang. Study on surface pickling process of niobium-tungsten alloy[J]. World Nonferrous Metals, 2018(18): 154-156.
- [82] 贾中华. 料浆法制备钼合金和钼合金高温抗氧化涂层[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(2): 74-76.
- JIA Zhong-hua. High temperature anti-oxidation coatings of niobium alloy and molybdenum alloy were prepared by slurry method[J]. Powder Metallurgy Technology, 2001, 19(2): 74-76.
- [83] 赵 猛. 钼合金表面高温抗氧化涂层及其性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- ZHAO Meng. Study on niobium alloy surface anti-oxidation coating and its properties[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.
- [84] 肖来荣. 钼合金高温抗氧化 Si-Mo 涂层的制备及其相关基础问题研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- XIAO Lai-rong. Preparation of niobium alloy high temperature antioxidation Si-Mo coating and related basic problems[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [85] 李 明. 铌及钼合金高温防护涂层制备及其抗氧化性能研究[D]. 上海: 中国科学院, 2004.
- LI Ming. Preparation and oxidation resistance of niobium and niobium alloy high temperature protective coatings[D]. Shanghai: Chinese Academy of Sciences, 2004.
- [86] WAN Wan, ZHOU Chun-gen. Characterization of microstructure and oxidation resistance of Y and Ge modified silicide coating on Nb-Si based alloy[J]. Corrosion Science, 2016, 110: 114-122.
- [87] PANG Jie, WANG Wan, ZHOU Chun-gen. Microstructure evolution and oxidation behavior of B modified MoSi_2 coating on Nb-Si based alloys[J]. Corrosion Science, 2016, 105: 1-7.
- [88] SHAO Wei, ZHOU Chun-gen. Oxidation behavior of the B-modified silicide coating on Nb-Si based alloy at intermediate temperatures[J]. Corrosion Science, 2018, 132: 107-115.
- [89] SHAO Wei, WANG Wan, ZHOU Chun-gen. Deposition of a B-modified silicide coating for Nb-Si based alloy oxidation protection[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 786-792.
- [90] GAO Yue, GUO Xi-ping, QIAO Yang-qiang, ZHOU Chun-gen. Electrodeposition of Mo/Re duplex layer and preparation of $\text{MoSi}_2/\text{ReSi}_2/\text{NbSi}_2$ compound coating on Nb-Ti-Si based alloy[J]. Corrosion Science, 2019, 153: 283-291.
- [91] 张 昊, 郭喜平, 乔彦强. 稀土 Y 对 Nb-Ti-Si 基超高温合金组织及抗氧化性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(1): 81-86.
- ZHANG Hao, GUO Xi-ping, QIANG Yan-qiang. Effect of rare earth Y on microstructure and oxidation resistance of Nb-Ti-Si based[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(1): 81-86.

- [92] 张平, 郭喜平. Al对Nb-Ti-Si基合金表面Si-Al-Y₂O₃共渗层的影响[J]. 金属学报, 2010(7): 821-831.
ZHANG Ping, GUO Xi-ping. Effect of Al on Si-Al-Y₂O₃ co-deposition coating on Nb-Ti-Si base ultrahigh temperature alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010(7): 821-831.
- [93] TIAN Xiao-ping, GUO Xi-ping. Structure of Al-modified silicide coatings on an Nb-based ultrahigh temperature alloy prepared by pack cementation techniques[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203: 1161-1166.
- [94] ZHANG Ping, GUO Xi-ping. Improvement in oxidation resistance of silicide coating on an Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy by second aluminizing treatment[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 101-107.
- [95] GAO Yue, GUO Xi-ping, QIAO Yang-piang, LUO Fa. Isothermal oxidation and interdiffusion behavior of MoSi₂/WSi₂ compound coating on Nb-Ti-Si based alloy[J]. Applied Surface Science, 2020, 504: 144477.
- [96] TIAN Xiao-dong, GUO Xi-ping, SUN Zhi-ping, LI Mei, WANG Li-jie. Effects of Y₂O₃/Y on Si-B co-deposition coating prepared through HAPC method on pure molybdenum[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34: 952-957.
- [97] 王娜, 李海庆, 徐方涛, 阴中炜, 张绪虎. 双组元液体火箭发动机推力室材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2019, 49(3): 1-8.
WANG Na, LI Hai-qing, XU Fang-tao, YIN Zhong-wei, ZHANG Xu-hu. Research progress of thrust chamber materials for two-component liquid rocket engines[J]. Aerospace Materials & Technology, 2019, 49(3): 1-8.
- [98] 何开民, 贾中华, 吕宏军, 陈道勇. 铌合金 MoSi₂ 抗氧化涂层制备及组织性能分析[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(6): 50-53.
HE Kai-min, JIA Zhong-hua, LÜ Hong-jun, CHEN Dao-yong. Preparation and structure property analysis of oxidation resistant MoSi₂ coatings for columbium alloys[J]. Aerospace Materials & Technology, 2007, 37(6): 50-53.
- [99] 吕艳红, 吴子健, 张启富. 铌合金抗高温氧化涂层研究现状及发展趋势[J]. 热喷涂技术, 2015, 7(1): 11-17.
LÜ Yan-hong, WU Zi-jian, ZHANG Qi-fu. Research status and development trend of niobium alloy high temperature oxidation resistant coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2015, 7(1): 11-17.
- [100] 王东辉, 郑欣, 夏明星, 蔡小梅, 薛少博. 铌及其合金高温抗氧化涂层研究[J]. 装备制造技术, 2012(10): 150-152.
WANG Dong-hui, ZHENG Xin, XIA Ming-xing, CAI Xiao-mei, XUE Shao-bo. Study on niobium and its alloy high temperature anti-oxidation coatings[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2012(10): 150-152.
- [101] KUMAWAT M K, ALAM M Z, DAS D K. Effect of cyclic oxidation on the tensile behavior of a Fe-Cr-Si coated Nb-base alloy[J]. Corrosion Science, 2018, 131: 174-186.
- [102] 何俊, 于斌, 张涛, 张永和. 铌合金硅化物涂层的制备工艺及改进途径[J]. 航空制造技术, 2010(1): 66-69.
HE Jun, YU Bin, ZHANG Tao, ZHANG Yong-he. Preparation and improvement of niobium alloy silicide coating[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2010(1): 66-69.
- [103] TERENTIEVA V S, BOGACHKOVA O, GORIATCHEVA E. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products: US, US5677060[P]. 1997.
- [104] 唐勇, 杜继红, 李争显, 黄春良, 胡湘银. 铌及铌合金高温抗氧化防护涂层研究[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 42-43.
TANG Yong, DU Ji-hong, LI Zheng-xian, HUANG Chun-liang, HU Xiang-yin. Research on niobium and niobium alloy antioxidation coatings at high temperature[J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 42-43.
- [105] XIAO Lai-rong, ZHOU Xiao-jun, WANG Yi-fei, PU Rong, ZHAO Gang, SHEN Zi-qi, HUANG Ya-li, LIU Sai-nan, CAI Zhen-yang, ZHAO Xiao-jun. Formation and oxidation behavior of Ce-modified MoSi₂-NbSi₂ coating on niobium alloy[J]. Corrosion Science, 2020, 173: 108751.
- [106] 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 Xiao-jun, ZHAO Gang, TIAN Jin-peng. A novel niobium-tungsten alloy for spacecraft engine is prepared and its anti-oxidation coating is designed[J]. Chinese Journal of Space Science, 2016, 36(1): 99-105.
- [107] 赵刚, 周小军, 张静, 董凯. Nb-Ti-Al基合金防护涂层制备及其抗氧化机理研究[J]. 粉末冶金技术, 2017(5): 347-351.
ZHAO Gang, ZHOU Xiao-jun, ZHANG Jing, DONG Kai. Preparation and oxidation resistance mechanism of Nb-Ti-Al alloy protective coating[J]. Powder Metallurgy Technology, 2017(5): 347-351.
- [108] 赵刚, 周小军, 田进鹏, 岳坤, 董凯, 张静. 航天发动机用铌钨合金表面涂层堆积[J]. 金属热处理, 2015, 40(12): 161-165.
ZHAO Gang, ZHOU Xiao-jun, TIAN Jin-peng, YUE Kun, DONG Kai, ZHANG Jing. Coating accumulation on surface of Nb-W alloy used for aerospace engine[J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(12): 161-165.
- [109] HE L, XIONG X, ZHANG Q, ZHUA C, CHEN J, LEI Y. Microstructure and phase evolution of ceramic layers on

- Ta-2.5W alloy[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 75: 25–29.
- [110] HAN F, ZHU L, LIU Z, GONG L. The study of refractory Ta10W and non-refractory Ni60A coatings deposited by wire electrical explosion spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 44–51.
- [111] CHEN Y, TSAI B. Internal oxidation mechanism for Ta-Ru and Mo-Ru coatings[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(15): 4974–4980.
- [112] CHEN Y, CHEN S. Annealing effects on nanostructure and mechanical properties of nanolaminated Ta-Zr coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 215: 209–217.
- [113] 白晓东, 岳 坤, 周小军. 钽及钽合金高温抗氧化涂层研究进展[J]. 企业技术开发, 2017, 36(1): 39–41.
- BAI Xiao-dong, YUE Kun, ZHOU Xiao-jun. Research progress on high temperature anti-oxidation coatings of tantalum and tantalum alloys[J]. Technological Development of Enterprise, 2017, 36(1): 39–41.
- [114] CAI Z, ZHANG D, CHEN X, HUANG Y, PENG Y, XU C, HUANG S, PU R, LIU S, ZHAO X, XIAO L. A novel ultra-high-temperature oxidation protective $\text{MoSi}_2\text{-TaSi}_2$ ceramic coating for tantalum substrate[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(7): 2277–2286.
- [115] MARDARE A I, LUDWIG A, SAVAN A, WIECK A D, HASSEL A W. Combinatorial investigation of Hf-Ta thin films and their anodic oxides[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(27): 7884–7891.
- [116] LAI J, LIN Y, CHANG C, WEI T, HUANG J, LIAO Z, LIN C, CHEN C. Promising Ta-Ti-Zr-Si metallic glass coating without cytotoxic elements for bioimplant applications[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 485–495.
- [117] ZHAO C, WITTERS T, BREIMER P, CAYMAX M, GENDT S. Properties of ALD HfTa_xO_y high-k layers deposited on chemical silicon oxide[J]. Microelectronic Engineering, 2007, 84(1): 7–10.
- [118] HILL V L, PARIKH N M. Protective coating for refractory metals in rocket engines[R]. Washington, D.C.: National Aeronautics and Space Administration, 1969.
- [119] National Research Council. High-temperature oxidation-resistant coatings: coatings for protection from oxidation of superalloys, refractory metals, and graphite[M]. Washington, DC: The National Academies Press, 1970.
- [120] GIBEAUT W A, BARTLETT E S. Properties of coated refractory metals[J]. Coatings of High-Temperature Materials, 1966, 2: 113–206.
- [121] 李海庆, 闫旭波, 徐方涛, 陈道勇, 张绪虎. 钽钨合金表面铱涂层的制备及高温氧化性能[J]. 宇航材料工艺, 2018, 48(6): 40–44.
- LI Hai-qing, YAN Xu-bo, XU Fang-tao, CHEN Dao-yong, ZHANG Xu-hu. Preparation and high temperature oxidation of iridium coating on tantalum tungsten alloy surface[J]. Aerospace Materials & Technology, 2018, 48(6): 40–44.
- [122] CAI Z, ZHAO X, ZHANG D, WU Y, WEN J, TIAN G, CAO Q, TANG X, XIAO L, LIU S. Microstructure and oxidation resistance of a YSZ modified silicide coating for Ta-W alloy at 1800 °C[J]. Corrosion Science, 2018, 143: 116–128.
- [123] XIAO L, XU X, LIU S, SHEN Z, HUANG S, LIU W, PENG Y, HUANG Y, LIU J, NIE Y, ZHAO X, CAI Z. Oxidation behaviour and microstructure of a dense MoSi_2 ceramic coating on Ta substrate prepared using a novel two-step process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(10): 3555–3561.
- [124] 于永祥, 周小军, 赵 刚. 钽钨合金表面硅化物涂层制备及失效分析[J]. 科技资讯, 2012(14): 81–82.
- YU Yong-xiang, ZHOU Xiao-jun, ZHAO Gang. Preparation and failure analysis of silicide coating on Ta-10W alloy surface[J]. Science & Technology Information, 2012(14): 81–82.
- [125] 王立斐, 周小军, 赵 刚, 董 凯. 钽钨合金高温抗氧化复合涂层制备研究[J]. 世界有色金属, 2017(15): 233–234.
- WANG Li-fei, ZHOU Xiao-jun, ZHAO Gang, DONG Kai. Study on preparation of high temperature anti-oxidation composite coating of tantalum-tungsten alloy[J]. World Nonferrous Metals, 2017(15): 233–234.
- [126] 唐 勇, 杜继红, 李争显, 黄春良, 严 鹏, 杨 涛. 钽合金高温抗氧化复合涂层制备研究[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 59–62.
- TANG Yong, DU Ji-hong, LI Zheng-xian, HUANG Chun-liang, YAN Peng, YANG Tao. Preparation of high temperature anti-oxidation composite coating of tantalum alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 59–62.
- [127] 唐 勇, 杜继红, 李争显. 钽基合金抗高温氧化研究进展[J]. 科技资讯, 2016, 14(9): 150–152.
- TANG Yong, DU Ji-hong, LI Zheng-xian. Research progress on high temperature oxidation resistance of tantalum base alloy[J]. Science & Technology Information, 2016, 14(9): 150–152.
- [128] LÜ Y, FAN J, HAN Y, LIU T, LI P, YAN H. The influence of modification route on the properties of $\text{W-0.3wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ powder and alloy prepared by nano-in-situ composite method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 774: 1140–1150.
- [129] ZHANG Ying-yi, QIE Jun-mao, CUI Kun-kun, FU Tao, FAN Xue-lian, WANG Jie, ZHANG Xu. Effect of hot dip silicon-plating temperature on microstructure characteristics of silicide coating on tungsten substrate[J]. Ceramics

- International, 2019, 773: 0272–8842.
- [130] OUYANG G, RAY P, THIMMAIAH S, KRAMER M, AKINC M, RITT P, PEREPEZKO J. Oxidation resistance of a Mo-W-Si-B alloy at 1000–1300 °C: The effect of a multicomponent Mo-Si-B coating[J]. Applied Surface Science, 2019, 470: 289–295.
- [131] 高恒蛟, 熊玉卿, 赵栋才, 王金晓, 王兰喜. 耐高温抗氧化铱涂层的研究现状[J]. 真空与低温, 2016, 22(4): 187–191.
- GAO Heng-jiao, XIONG Yu-qin, ZHAO Dong-cai, WANG Jin-lan, WANG Lan-xi. Research status of high temperature resistant iridium oxide coatings[J]. Vacuum and Cryogenics, 2016, 22(4): 187–191.
- [132] 吴王平, 陈照峰, 丛湘娜, 王亮兵. 难熔金属高温抗氧化铱涂层的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(2): 435–440.
- WU Wang-ping, CHEN Zhao-feng, CONG Xiang-na, WANG Liang-bing. Research progress on antioxidation iridium coatings of refractory metals at high temperature[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(2): 435–440.
- [133] WU Wang-ping, CHEN Zhao-fen, WANG Liang-bin. Oxidation behavior of multilayer iridium coating on niobium substrate[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2015, 51(4): 607–612.
- [134] ZHANG Hong, ZHU Li-an, BAI Shu-xin, YE Yi-cong. Ablation-resistant Ir/Re coating on C/C composites at ultra-high temperatures[J]. Rare Metals, 2015: 1–10.
- [135] HU P, YANG F, WANG K, YU Z, TAN J, SONG R, HU B, HUA W, HE H, VOLINSKY A. Preparation and ductile-to-brittle transition temperature of the La-TZM alloy plates[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 52: 131–136.
- [136] SONG P, YUE J, YE F, SHENG X, ZHANG Y. Research on the Si-Ti high temperature oxidation-resistant coatings[J]. Material Sciences, 2013, 36(3): 573–574.
- [137] ENDLE J P, SUN Y M, NGUYEN N, MADHUKAR S, HANCE R, WHITE J, EKERDT J. Iridium precursor pyrolysis and oxidation reactions and direct liquid injection chemical vapor deposition of iridium films[J]. Thin Solid Films, 2001, 388(1): 126–133.
- [138] IGUMENOV I K, GELFOND N V, GALKIN P S, MOROZOVA N B, FEDOTOVA N E, ZHARKOVA G I, SHIPACHEV V I, REZNIKOVA E F, RYABTSEV A D, KOTSUPALO N P, TITARENKO V I, DIKOV Yu P, DISTLER V V, BULEEV M I. Corrosion testing of platinum metals CVD coated titanium anodes in seawater-simulated solutions[J]. Desalination, 2001, 136(1): 273–280.
- [139] GELFOND N V, MOROZOVA N B, FILATOV E S, GROMILOV S, IGUMENOV I. Structure of rhenium coatings obtained by CVD[J]. Journal of Structural Chemistry, 2009, 50(6): 1126–1133.
- [140] HUA Y, ZHANG L, CHENG L, YANG W. Structural and morphological characterization of iridium coatings grown by MOCVD[J]. Materials Science & Engineering B, 2005, 121(1): 156–159.
- [141] GONG Y, WANG C, SHEN Q, ZHANG L. Effect of annealing on thermal stability and morphology of pulsed laser deposited Ir thin films[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(13): 3921–3924.
- [142] 徐 斌, 刘竹波, 张志龙, 李栓平, 于盛旺, 周 兵. 双辉等离子渗钽对 TiAlN/Ta 复合涂层结构和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(6): 35–43.
- XU Bin, LIU Zhu-bo, ZHANG Zhi-long, LI Shuan-ping, YU Sheng-wang, ZHOU Bing. Effects of double glow plasma alloying Ta layer on structure and properties of TiAlN/Ta composite coatings[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(6): 35–43.
- [143] 李 军. 一种用于卫星主推进器的高性能液体火箭发动机[J]. 火箭推进, 2002, 28(3): 47–51, 59.
- LI Jun. A high performance liquid rocket engine for main propulsion of satellite[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2002, 28(3): 47–51, 59.
- [144] 姜文龙, 杨成虎, 林庆国. 高性能卫星用 490N 轨控发动机研究进展[J]. 火箭推进, 2011(6): 11–15.
- JIANG Wen-long, YANG Cheng-hu, LIN Qing-guo. Research progress of 490N orbit control engine for high performance satellite[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2011(6): 11–15.
- [145] 胡昌义. CVD Ir/Re 复合材料研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
- HU Chang-yi. Research on CVD Ir/Re composite materials[D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [146] HUANG Y, BAI S, ZHANG H, YE Y, ZHU L. Oxidation of iridium coatings on rhenium substrates at ultrahigh temperature in stagnant air: Its failure mechanism and life model[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 288: 52–61.
- [147] 李海庆, 陈道勇, 徐方涛, 贾中华, 张绪虎. Re/Ir 高温抗氧化性能[J]. 宇航材料工艺, 2013, 43(6): 64–67.
- LI Hai-qing, CHEN Dao-yong, XU Fang-tao, JIA Zhong-hua, ZHANG Xu-hu. High temperature oxidation resistance of Re/Ir[J]. Aerospace Materials & Technology, 2013, 43(6): 64–67.
- [148] CHEN Z, WU W, CONG X. Oxidation resistance coatings of Ir-Zr and Ir by double glow plasma[J]. Journal of Materials

- Science & Technology, 2014, 30(3): 268–274.
- [149] 朱利安. 耐高温铱/铼涂层制备技术与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2014.
- ZHU Li-an. Preparation technology and properties of high temperature resistant iridium/rhenium coating[D]. Changsha: National University of Defense Science and Technology, 2014.
- [150] 李崇俊. X-43A 高超音速飞行器 C/C 热防护涂层结构分析[J]. 高科技纤维与应用, 2015, 40(4): 26–43.
- LI Chong-jun. Structural analysis of thermal protection coating for X-43A hypersonic vehicle C/C[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2015, 40(4): 26–43.
- [151] 陈道勇, 贾中华. MoSi₂ 涂层高温抗氧化性能和微观组织[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(1): 100–104.
- CHEN Dao-yong, JIA Zhong-hua. MoSi₂ coating has high temperature oxidation resistance and microstructure[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(1): 100–104.
- [152] 张春基, 吕宏军, 贾中华, 陈道勇, 胡国林. 铌钨合金材料在液体火箭发动机上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(6): 57–60.
- ZHANG Chun-ji, LÜ Hong-jun, JIA Zhong-hua, CHEN Dao-yong, HU Guo-lin. Application of niobium-tungsten alloy in liquid rocket engine[J]. Aerospace Materials & Technology, 2007, 37(6): 57–60.

Review and prospect of refractory metal alloys and high temperature oxidation resistance coatings

CAI Zhen-yang^{1,3}, SHEN Hong-tai^{1,3}, LIU Sai-nan², CHEN Yi-jie^{1,3}, PU Rong^{1,3},
CAO Qin-xuan^{1,3}, ZHANG Bei^{1,3}, XIAO Lai-rong^{1,3}, ZHAO Xiao-jun^{1,3}

- (1. School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Key Laboratory of Non-ferrous Metals Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Due to high melting point, excellent mechanical properties and workability, refractory metals have been become the attractive materials for modern industry and aerospace applications. However, the refractory metals always exhibit rather poor oxidation resistance at high temperature. It has been proved that the method of coating is an effective route to improve the oxidation/thermal resistance of refractory metals. This work reviews the designations and properties of five kinds refractory metal alloys, including molybdenum (Mo), niobium (Nb), tantalum (Ta), tungsten (W) and rhenium (Re). The common systems, preparation methods and high temperature oxidation resistance of these refractory metal alloy coatings were summarized. It suggests that multiple composition design, gradient structure and advanced preparation methods will be the direction of coating research and development, which is expected to gradually meet the high-temperature protection requirements of all kinds of hot end parts of refractory metal alloy.

Key words: refractory metals; coating; oxidation; high temperature protection; silicide

Foundation item: Projects(51901252, U1637210) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(GFZX0101040201) supported by National Science and Technology Major Project of China; Projects(2020JJ5713, 2020JJ5737) supported by Hunan Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-08-16; **Accepted date:** 2020-06-23

Corresponding author: XIAO Lai-rong; Tel: +86-731-88877499; E-mail: xiaolr@csu.edu.cn
ZHAO Xiao-jun; Tel: +86-731-88877499; E-mail: zhaoxj@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)