

激光熔覆制备 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金涂层的组织与耐腐蚀性能研究

邹朋津^{1,2} 董刚^{1,2} 王梁^{1,2} 姚建华^{1,2}

¹浙江工业大学激光加工技术工程研究中心,浙江 杭州 310014

²浙江省高端激光制造装备协同创新中心,浙江 杭州 310014

摘要 利用激光熔覆的方法在 45 钢基体上制备了 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金 (HEA) 涂层,研究了涂层组织结构及耐腐蚀性能。结果表明:涂层的耐腐蚀性良好;涂层在 3.5% NaCl (质量分数) 电解液中的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 I_{corr} 与 304 不锈钢相当,耐点蚀能力优于 304 不锈钢,但是,涂层的钝化能力弱于 304 不锈钢;涂层在 1 mol/L H₂SO₄ 电解液中的 E_{corr} 和 I_{corr} 与 304 不锈钢在同一个数量级,且相当接近,表现出良好的耐腐蚀性能,涂层主要发生晶间腐蚀,304 不锈钢为不规则的片状腐蚀;涂层在 1 mol/L NaOH 电解液中的 E_{corr} 小于 304 不锈钢,其腐蚀倾向大于 304 不锈钢。同时涂层的 I_{corr} 小于 304 不锈钢的 I_{corr} ,即涂层的耐腐蚀性优于 304 不锈钢,且涂层钝化能力与 304 不锈钢相当。

关键词 激光技术;激光熔覆;高熵合金涂层;极化曲线;耐腐蚀性

中图分类号 TG146.4 文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.s103003

Microstructure and Corrosion Resistance Properties of CrNiAlCoMoB_{0.5} High Entropy Alloy Coating Prepared by Laser Cladding

Zou Pengjin^{1,2} Dong Gang^{1,2} Wang Liang^{1,2} Yao Jianhua^{1,2}

¹Research Center of Laser Processing Technology and Engineering,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

²Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of High-end Laser Manufacturing Equipment, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

Abstract CrNiAlCoMoB_{0.5} high-entropy alloy (HEA) is prepared on 45 # steel by laser cladding. The microstructure and corrosion resistance properties of this HEA coating are studied. The results show that the corrosion resistance properties of the HEA are remarkable, corrosion electric potential E_{corr} and corrosion current I_{corr} of CrNiAlCoMoB_{0.5} HEA are equal to those of 304 stainless steel in 3.5% NaCl (mass fraction) while the resistance to pitting is better. Compared with 304 stainless steel, the ability of passivating of HEA coating is weaker. In 1 mol/L H₂SO₄ electrolytic solution, the E_{corr} and I_{corr} of HEA coating and 304 stainless steel are in an order of magnitude, which means corrosion resistance of CrNiAlCoMoB_{0.5} coating is remarkable. Corrosion behavior of the HEA coating is intergranular corrosion while 304 stainless steel is irregular flake corrosion. In 1 mol/L NaOH electrolytic solution, E_{corr} of CrNiAlCoMoB_{0.5} HEA coating is lower than that of 304 stainless steel, which shows that the tendency of corrosion is larger. Meanwhile, I_{corr} of the HEA coating is smaller, the corrosion resistance of CrNiAlCoMoB_{0.5} HEA coating is better, and the ability of passivating is equal to that of the 304 stainless steel.

Key words laser technique; laser cladding; high-entropy alloy coating; polarization curves; corrosion resistance

OCIS codes 160.3900; 350.3390; 350.3850

1 引言

高熵合金是指包含多种主要元素的合金,这种新型合金的主要元素数目一般大于 5,且每种元素的原子

收稿日期: 2015-01-10; 收到修改稿日期: 2015-02-09

基金项目: 浙江省公益技术研究工业项目(2014C31122,2013C31012)

作者简介: 邹朋津(1988—),男,硕士研究生,主要从事激光加工技术方面的研究。E-mail: pengjin880212@163.com

导师简介: 姚建华(1965—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事激光表面改性与激光制造方面的研究。

E-mail: laser@zjut.edu.cn(通信联系人)

数分数介于 5%~35% 之间。通过对高熵合金的成分设计,可以得到高强度、耐腐蚀、耐磨损、耐高温、抗氧化等性能优异的合金^[1]。激光熔覆作为先进的金属材料表面改性手段具有快速加热、快速凝固的特点,有利于克服多元合金常规凝固过程易存在的成分偏析现象^[2]。因此,近年来激光熔覆高熵合金涂层受到广泛关注。

马明星等^[3]采用激光熔覆的方法成功制备了 Al_xCoCrNiMo 高熵合金,涂层平均硬度在 950~1250 HV_{0.2}之间,在 800℃下仍能保持 700 HV_{0.2}的硬度,并研究了不同 Al 含量对合金的组织 and 性能的影响。B 元素在激光熔覆过程中具有脱氧造渣的作用,部分 B 会优先与合金粉末中的氧及基体表面的氧化物一起熔融形成低熔点的硼酸盐,覆盖在熔池表面,防止液态金属继续氧化,同时也会提高熔体和基体的润湿性,大大减少熔覆层中的夹杂和气孔等缺陷^[4]。为了改善涂层形貌,优化涂层性能,本文通过激光熔覆的方法制备了 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金涂层,并研究了涂层的组织和耐腐蚀性能,为 CrNiAlCoMo 系高熵合金涂层推向实际应用奠定一定的基础。

2 试验材料和方法

激光熔覆试验采用的是 2 kW 大功率半导体耦合激光器,试验所用基体材料为 45 钢,尺寸为 100 mm×80 mm×10 mm。CrNiAlCoMoB_{0.5} 涂层材料采用纯度高于 99.5% 的纯 Cr、Ni、Co、Mo、NiAl 粉末按照等物质的量之比并添加 BFe 混合而成。用球磨机球磨粉末,球磨机的转速为 250~500 r/min,球磨罐里充有惰性气体 Ar 做保护,球磨 3~10 h。由筛粉机筛出粒度范围为 140~320 目的粉末作为成品粉,均匀预置在 45 钢基体上,涂覆厚度 1.2 mm。激光熔覆试验采用多道搭接,光斑直径为 4 mm,Ar 气保护。经过前期试验探索,在最佳工艺参数下(激光功率密度 $E=100\text{W}/\text{cm}^2$)制备了 CrNiAlCoMoB_{0.5} (Cr、Ni、Al、Co、Mo、B 的物质的量之比为 1:1:1:1:1:0.5)高熵合金涂层。

制备金相分析试样,采用扫描电镜(SEM)及 X 射线衍射仪(XRD)进行微观分析;制备电化学腐蚀试样,将试样与导线连接,留出 0.5 cm² 的暴露面积,用石蜡将其余部分封好备用。试验所用介质分别为 3.5% NaCl(质量分数)、1 mol/L H₂SO₄ 和 1 mol/L NaOH 溶液,均为分析纯试剂经蒸馏水配置而成。采用 CHI 660E 电化学工作站测定高熵合金和 304 不锈钢分别在 3.5% NaCl(质量分数)溶液、1 mol/L H₂SO₄ 及 1 mol/L NaOH 溶液中的动电位极化曲线,扫描速率为 1 mV/s;采用扫描电镜拍摄腐蚀后的形貌。

3 结果与分析

3.1 涂层微观组织

图 1 是激光熔覆所得 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金涂层的 SEM 照片,从图 1(a)可以看出,涂层与基体之间形成一条平滑的白亮带,说明二者之间呈良好的冶金结合^[5]。图 1(b)是涂层中部组织图,熔覆层组织由枝晶和网状共晶组织组成。事实上,这两种组织是相互关联的,共晶体晶粒从中心向四周延伸的过程中,片状的耐腐蚀相始终很薄,直到临近晶界时片状结构逐渐变得粗大,这可能是由于该组成物的结晶潜热很大,使得后期凝固较慢,晶粒的结构变得粗大;而相邻共晶体晶粒同时长大并连接在一起,则形成了围绕着晶界呈网状分布的结构^[3]。

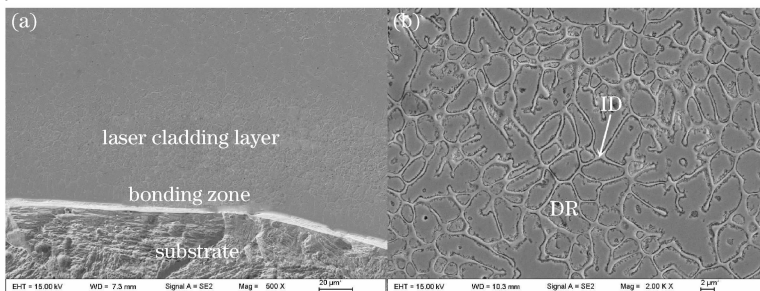


图 1 CrNiAlCoMoB_{0.5} 熔覆层 SEM 照片。(a)结合区;(b)涂层中部

Fig. 1 SEM image of CrNiAlCoMoB_{0.5} cladding layer. (a) Bonding; (b) middle of the coating

3.2 涂层 XRD 衍射结果及分析

图 2 是 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金的 XRD 图谱[F₁ 和 F₂ 代表面心立方(FCC)固溶体]。由图可知,激光熔覆 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金涂层相结构非常简单,主要由 FCC 相和体心立方(BCC)相等简单固溶体组成。这是由于 Fe、Cr、Ni、Co 原子尺寸相差较小,且各元素之间的原子结合能小,元素占据晶体点阵的各个位置而形成简单的固溶体结构的概率相同。且涂层由多个主元构成,形成简单的固溶体结构将在很大程度上增加系统的混合熵,从而形成该合金体系时自由能变化大,这些因素使得该系高熵合金趋于稳定。即多个主元产生了所谓的高混合熵效应^[6]使得高熵合金体系形成简单的晶体结构,提高系统稳定性。随着大原子半径 Al 的添加,会有利于合金中 BCC 相的析出^[7],同时原子尺寸差异大,晶格畸变严重,由于 BCC 相的结构较松散,因而能调节晶格上的应变,并降低系统自由能。

另外,发现 XRD 图中大角度的衍射峰强度非常弱,这是因为多元高熵合金下,原子尺寸不同晶格扭曲较大,随角度逐渐变大,漫射效应逐渐增强,所以衍射峰强度也相对较弱^[8]。

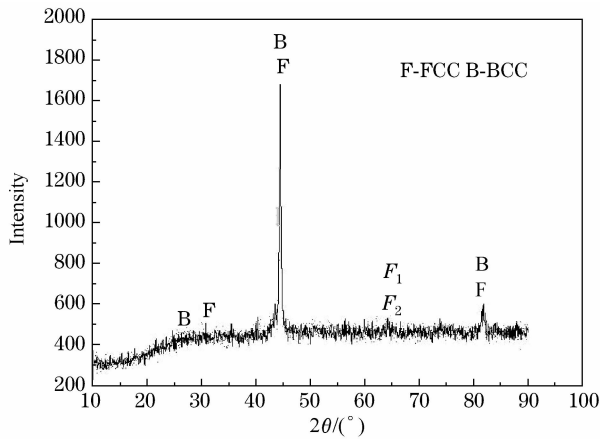


图 2 熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the coatings

3.3 涂层的耐腐蚀性能

3.3.1 涂层在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中的耐腐蚀性能

图 3 为 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金涂层和 304 不锈钢在 3.5%NaCl(质量分数)电解液中的极化曲线。从图中可以看出,涂层与 304 不锈钢呈现相似的极化规律,在腐蚀的初始阶段,随着极化电位的升高极化电流密度呈线性增大,然后进入钝化区,极化电流密度随极化电位的增加而缓慢增大,处于腐蚀产物对合金表面的保护状态,随着极化过程的进行,当涂层的腐蚀电位达到 0.04 V(304 不锈钢为 0.3 V)时,合金表面的钝化膜逐渐被 Cl⁻ 冲破,腐蚀介质与合金表面接触面积增大,腐蚀电流密度再次随腐蚀电位的增加而线性增大。

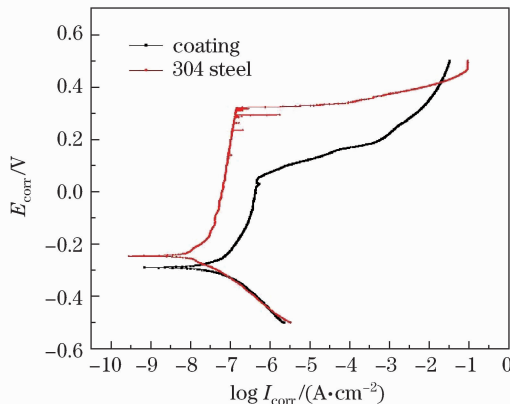


图 3 涂层与 304 钢在 3.5%NaCl(质量分数)中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of the coating and 304 steel in 3.5% NaCl (mass fraction)

利用阴极 Tafel 曲线外插与腐蚀电位相交,可得到腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 I_{corr} 的相关数据,如表 1 所示,各电位值均相对于饱和甘汞参比电极电位。由表可知,在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中涂层与 304 不锈钢的腐蚀电位和腐蚀电流在同一个数量级,表现出良好的耐腐蚀性能。这主要是由于 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金涂层由简单固溶体组成,合金相单一化,合金晶界很少,可以减小晶间腐蚀作用,从而利于合金耐腐蚀性的提高。

表 1 涂层与 304 钢的电化学参数
Table 1 Electrochemical parameters of the coating and 304 steel

Electrolyte solution	Sample	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^{-2})$
3.5%NaCl (mass fraction)	304 steel	-2.531	4.002×10^{-8}
	Coating	-2.814	6.820×10^{-8}

就合金的钝化能力而言,从图 3 中可以发现,304 不锈钢的钝化区间很宽,大约为 800 mV,而高熵合金涂层的钝化区间为 600 mV,涂层的钝化能力弱于 304 不锈钢。但是,通过图 4 涂层和 304 不锈钢腐蚀后的 SEM 图可以发现,304 不锈钢发生严重的孔蚀现象,而涂层基本观察不到孔蚀产生。依据氧化膜理论,Cl⁻ 比其他离子更容易经由孔隙或缺陷贯穿氧化物膜^[8,9];另一方面,依照吸附理论,Cl⁻ 与溶解的 O₂ 或 OH⁻ 会向金属表面吸附,当与金属表面接触时,Cl⁻ 有利于金属离子的水化并会加速金属离子进入溶液,与吸附氧气的效应相反,即当吸附 Cl⁻ 增加金属阳极溶解的交换电流数值大于氧气覆盖表面达到的数值时,测试材料不易由阳极极化成为钝态,金属连续地以高速率溶解。且涂层中含有 Al,而 Al 在含有 F⁻、Cl⁻ 等阴离子的溶液中耐腐蚀性较弱^[10],溶液中还含有电位较正的金属离子 Fe²⁺、Ni²⁺ 等,由于二次析出效应,会加速 Al 腐蚀^[11]。但是,涂层中含有 Mo 元素,Mo 作为一种耐腐蚀性元素,合金中添加适量的 Mo 可以提高合金的耐孔蚀能力。因此,涂层的钝化能力弱于 304 不锈钢,但涂层的耐孔蚀能力较强。

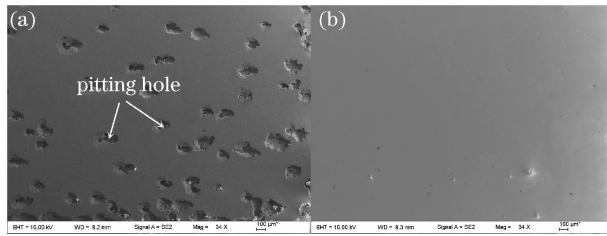


图 4 (a)304 钢和(b)涂层腐蚀形貌 SEM 图

Fig. 4 Corrosion morphology SEM graph of (a) 304 steel and (b) the coating

3.3.2 涂层在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的耐腐蚀性能

图 5 为 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金涂层与 304 不锈钢在 1 mol/L H₂SO₄ 电解液中的极化曲线。从图中可以看出,涂层与 304 不锈钢表现出了相似的极化规律,都有明显的钝化区间。涂层在初始阶段,极化电流密度随极化电位的升高呈现线性增大,经过活性溶解区后曲线变得陡峭,腐蚀电位急剧升高,随后极化曲线进入负坡度区,随着极化电位的升高腐蚀电流密度反而下降,然后进入稳态钝化区,极化电流密度随极化电位的增加基本保持不变,当腐蚀电位达到 0.25 V 时,进入超钝化区,腐蚀电流密度随腐蚀电位的升高呈现线性增加。

利用阴极 Tafel 曲线外插与腐蚀电位相交,可得到涂层与 304 不锈钢在 1 mol/L H₂SO₄ 电解液中腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 I_{corr} 数据,如表 2 所示,各电位值均相对于汞/硫酸亚汞之饱和硫酸钾参比电极电位。由表可知,在 1 mol/L H₂SO₄ 电解液中涂层与 304 不锈钢的腐蚀电位和腐蚀电流在同一个数量级,且相当接近,表现出良好的耐腐蚀性能,Ni、Cr 两种元素在硫酸溶液中比较容易生成一些物质,如 NiO、Ni(OH)₂、NiSO₄、Cr₂O₃ 等,这些物质在合金表面形成保护层,保护合金涂层,从而抑制了连续不断的腐蚀攻击^[12]。

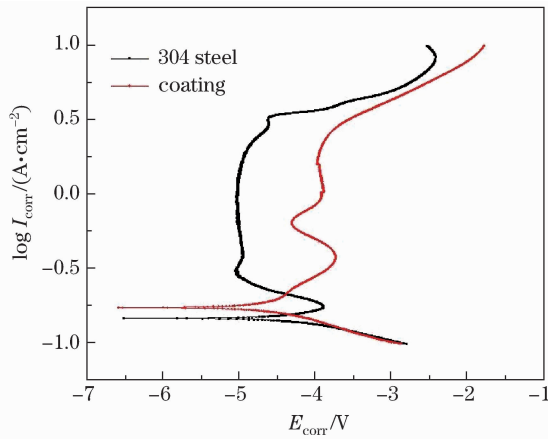


图 5 涂层与 304 钢在 1 mol/L H₂SO₄ 中的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of the coating and 304 steel in 1 mol/L H₂SO₄

表 2 涂层与 304 钢的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of the coating and 304 steel

Electrolyte solution	Sample	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^{-2})$
1 mol/L H ₂ SO ₄	304 steel	-0.75	2.424×10^{-5}
	Coating	-0.76	3.747×10^{-5}

就合金在 1 mol/L H₂SO₄ 电解液中的钝化能力而言,304 不锈钢的钝化区间达到 1000 mV,大于涂层的 750 mV。涂层出现二次钝化现象,第一次钝化的钝化膜短时间内被破坏,转而再次发生钝化,第二次钝化时才形成有效的保护膜保护涂层。

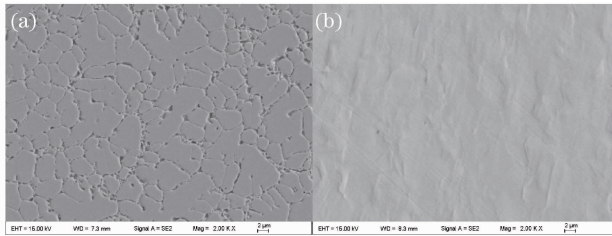


图 6 (a)涂层和(b)304 钢腐蚀形貌 SEM 图

Fig. 6 Corrosion morphology SEM graph of (a) the coating and (b) 304 steel

图 6 是涂层与 304 不锈钢腐蚀后的 SEM 照片,图 6(a)是涂层腐蚀后的形貌图,可以看出,腐蚀沿着晶界展开,属于晶间腐蚀,主要是由于涂层存在晶间成分偏析现象,Fe 和 Cr 富集于晶间,Ni 和 Al 富集于晶内,导致晶粒和晶界在电化学性能上的不均匀,使材料的耐腐蚀性能下降,腐蚀首先从薄弱的晶界开始,导致合金自腐蚀电位负移,自腐蚀电流密度增大,击穿电位减小,维钝电流增大,合金表面的钝化膜很快被破坏,无法有效阻止 Cl⁻ 与合金基体接触,加快了腐蚀速度,大量晶粒的存在导致材料耐腐蚀性能的恶化^[13]。图 6(b)是 304 不锈钢腐蚀后的 SEM 照片,304 不锈钢呈现不规则的片状腐蚀,腐蚀面积较大。

3.3.3 涂层在 1 mol/L NaOH 溶液中的耐腐蚀性能

图 7 为 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金涂层与 304 不锈钢在 1 mol/L NaOH 电解液中的极化曲线。从图中可以看出,涂层和 304 不锈钢表现出了相似的极化规律,经过较短的活性溶解区后,进入稳态钝化区,腐蚀产物有效地阻止了合金表面的腐蚀,随极化过程进行,电解液破坏金属表面的钝化膜,腐蚀介质与合金表面接触面积增大,腐蚀电流密度随着腐蚀电位的升高而急剧增大。

利用阴极 Tafel 曲线外插与腐蚀电位相交,可得到涂层与 304 不锈钢在 1 mol/L NaOH 电解液中腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 I_{corr} 数据,如表 3 所示,各电位值均相对于汞/氧化汞之 1 mol/L NaOH 溶液电极电位。由表可知,在 1 mol/L NaOH 电解液中 304 不锈钢的腐蚀电位较正,其腐蚀敏感性要低于涂层;同时可以发

现,涂层的腐蚀电流小于 304 不锈钢的腐蚀电流,涂层的腐蚀速率要小于 304 不锈钢,即涂层在 1 mol/L NaOH 电解液中的耐腐蚀性优于 304 不锈钢。

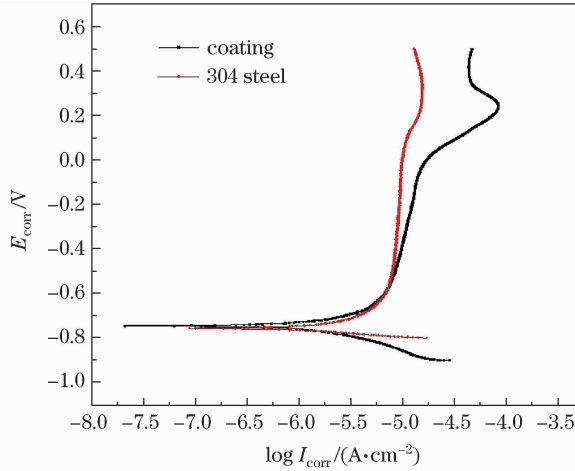


图 7 涂层与 304 钢在 1 mol/L NaOH 中的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of the coating and 304 steel in 1 mol/L NaOH

表 3 涂层与 304 钢的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of the coating and 304 steel

Electrolyte solution	Sample	E_{corr}/V	$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$
1 mol/L NaOH	304 steel	-0.718	4.556×10^{-5}
	Coating	-0.745	2.555×10^{-5}

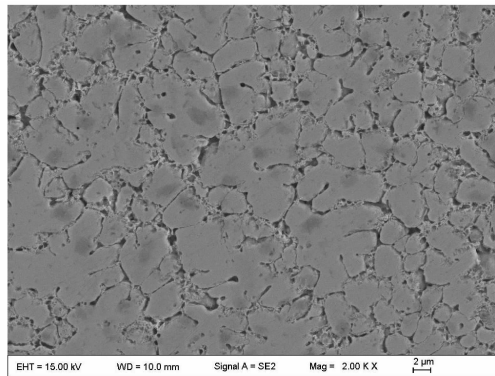


图 8 涂层腐蚀形貌 SEM 图

Fig. 8 Corrosion morphology SEM graph of the coating

就合金在 1 mol/L NaOH 电解液中的钝化能力而言,涂层与 304 不锈钢的钝化区间相当,达到 600 mV 左右。图 8 是涂层腐蚀后的形貌图,涂层的腐蚀形貌较为粗糙,表面凸凹不平,这是因为合金为多晶组织,存在成分偏析,晶界与晶内电化学性能不均匀,形成了腐蚀原电池,导致腐蚀主要集中在晶界区域,呈现出典型的均匀腐蚀特征,腐蚀面积较大,腐蚀较为严重。

4 结 论

- 1) 通过激光熔覆的方法制备了 CrNiAlCoMoB_{0.5} 高熵合金涂层,涂层组织为典型的枝晶组织,涂层相结构简单,主要由 FCC 相和 BCC 相等简单固溶体组成;涂层在酸、碱和盐电解液中表现了良好的耐腐蚀性。
- 2) CrNiAlCoMoB_{0.5} 涂层在 3.5% NaCl(质量分数)电解液中的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 I_{corr} 与 304 不锈钢相当,耐腐蚀能力优于 304 不锈钢;但是,涂层的钝化能力弱于 304 不锈钢。

3) CrNiAlCoMoB_{0.5} 涂层在 1 mol/L H₂SO₄ 电解液中的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 I_{corr} 在同一个数量级, 且相当接近, 表现出良好的耐腐蚀性能。涂层主要发生晶间腐蚀; 304 不锈钢为不规则的片状腐蚀。

4) CrNiAlCoMoB_{0.5} 涂层在 1 mol/L NaOH 电解液中的腐蚀电位 E_{corr} 大于 304 不锈钢, 涂层的腐蚀倾向大于 304 不锈钢, 同时涂层的腐蚀电流 I_{corr} 小于 304 不锈钢的腐蚀电流, 即涂层在 1 mol/L NaOH 电解液中的耐腐蚀性优于 304 不锈钢, 且涂层钝化能力与 304 不锈钢相当。

参 考 文 献

- 1 Chou Y L, Wang Y C, Yeh J W, *et al.*. Pitting corrosion of the high-entropy alloy Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1} in chloride-containing sulphate solutions[J]. Corrosion Science, 2010, 52(6): 3481–3491.
- 2 Zhang Hui, He Yizhu, Li Weihuo, *et al.*. Laser clad high hardness high fracture toughness high entropy alloy coating with BCC structure [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 15(6): 231–234.
张 晖, 何宜柱, 李维火, 等. 激光熔覆 BCC 结构高硬度高断裂韧性高熵合金涂层[J]. 材料热处理学报, 2011, 15(6): 231–234.
- 3 Ma Mingxing, Liu Yuanxun, Gu Yu, *et al.*. Synthesis of Al_xCoCrNiMo high entropy alloy coatings by laser cladding[J]. Applied Laser, 2010, 30(6): 433–437.
马明星, 柳沅汛, 谷 雨, 等. 激光制备 Al_xCoCrNiMo 高熵合金涂层的研究[J]. 应用激光, 2010, 30(6): 433–437.
- 4 Huang Zufeng, Zhang Chong, Tang Qunhua, *et al.*. Effects of annealing the microstructure and hardness of laser cladding FeCoCrNiB high-entropy alloy coating[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 9–13.
黄祖凤, 张 冲, 唐群华, 等. 退火对激光熔覆 FeCoCrNiB 高熵合金涂层组织结构与硬度的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 9–13.
- 5 Song Jianli, Deng Qilin, Hu Dejin, *et al.*. Microstructure characterization and properties of laser forming 316L stainless steel[J]. Chinese J Lasers, 2005, 32(10): 1441–1444.
宋建丽, 邓崎林, 胡德金, 等. 激光熔覆成形 316L 不锈钢组织的特征与性能[J]. 中国激光, 2005, 32(10): 1441–1444.
- 6 J W Yeh, S K Chen, S J Lin, *et al.*. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299–303.
- 7 Tong Zhongjin. Study on Deformation Texture and High Temperature Characteristic of Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe High-entropy Alloy [D]. Taiwan: National Tsing Hua University in Taiwan, 2002: 34–35.
童重缙. Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe 高熵合金变形结构与高温特性之研究[D]. 台湾: 台湾国立清华大学, 2002: 34–35.
- 8 Li Xiaoyan, Wang Shuqi, Cui Xianghong, *et al.*. Chromium and molybdenum for precision casting hot forging die steel high temperature wear behavior[J]. Foundry Technology, 2007, 28(6): 761–765.
李小艳, 王树奇, 崔向红, 等. 铬和钼对精铸热锻模具钢高温磨损行为的影响[J]. 铸造技术, 2007, 28(6): 761–765.
- 9 Revie R, Winston Uhlig. Corrosion Handbook [M]. New York: John Wiley & Sons, 2005: 132–134.
- 10 Uhlig H H. Structure and growth of thin films on metals exposed tooxygen [J]. Corrosion Science, 1967, 7(6): 325–339.
- 11 Zhu Zufang. The Corrosion Resistance and its Application of Non-ferrous Metal [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995: 253–255.
朱祖芳. 有色金属的耐腐蚀性及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 253–255.
- 12 K M Ismail, A M Fathi, W A Badawy. Effect of nickel on the corrosion and passivation of copper-nickel alloys in sodium sulfate solutions [J]. Corrosion Science, 2004, 60(9): 795–803.
- 13 Wang Jinyong. Microstructure Elolution and Electrochemical Corrosion Behavior of Directionally Solidified FeCoNiCr Based Multi-principal-element Alloy[D]. Jiaozuo: Institutes of Technology of Henan, 2010: 35–36.
王锦永. FeCoNiCr 基多主元合金的定向凝固组织演化及电化学腐蚀行为[D]. 焦作: 河南理工大学, 2010: 35–36.

栏目编辑: 张 雁