

引用格式: 邓路炜, 宫雪, 王铀, 等. 热喷涂纳米结构涂层研究进展[J]. 材料工程, 2025, 53(11): 11-29.
DENG Luwei, GONG Xue, WANG You, et al. Research progress in thermal sprayed nanostructured coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(11): 11-29.

热喷涂纳米结构涂层研究进展

Research progress in thermal sprayed nanostructured coatings

邓路炜¹, 宫雪^{1,2}, 王铀¹, 贾近¹, 周飞飞^{1,3},
魏福双¹, 肖飞^{1,4}, 张晓东^{1*}

(1 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;

2 沈阳航空航天大学 航空宇航学院, 沈阳 110136;

3 哈尔滨工业大学 郑州研究院, 郑州 450000;

4 辽宁材料实验室, 沈阳 110000)

DENG Luwei¹, GONG Xue^{1,2}, WANG You¹, JIA Jin¹,
ZHOU Feifei^{1,3}, WEI Fushuang¹, XIAO Fei^{1,4},

ZHANG Xiaodong^{1*}

(1 School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2 College of Aerospace Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 3 Zhengzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology, Zhengzhou 450000, China; 4 Liaoning Academy of Materials, Shenyang 110000, China)

摘要: 高端装备关键零部件经常暴露于苛刻的磨损、腐蚀或高温环境, 因而要求具有更高的耐磨、抗蚀和耐高温性能。热喷涂技术作为目前最具潜力的一种表面工程技术, 可以广泛适用于多种高端装备的关键零部件, 以提高其表面性能。纳米热喷涂技术是一种将纳米材料和热喷涂技术有效结合实现材料表面改性的重要手段, 也是一种能够有效延长飞机、舰船等各种高端国防装备在极端环境下服役寿命的有效解决方案。通过对纳米粉体进行再造粒, 同时通过纳米结构粉体再调控技术能够在纳微观尺度上调控可喷涂粉体喂料的物相组成和组织结构, 从而获得各种所需性能的纳米结构热喷涂涂层, 以满足各种高端装备关键零部件所需的各种表面性能需求。本文简要综述了国内外近十几年来在热喷涂制备各种不同功能取向的纳米结构涂层发展现状, 主要有纳米结构耐磨抗蚀陶瓷涂层、纳米结构热障涂层、纳米改性MCrAlX合金涂层、纳米改性WC-Co基金属陶瓷涂层以及纳米结构环境障涂层等, 结果表明纳米结构和纳米改性热喷涂涂层在高端装备关键构件上有非常广阔的应用前景。为了实现纳米结构涂层的广泛应用, 未来需要在实际工程应用研究、海洋环境服役、海洋生物污损、先进粉体制备技术研究和高性能粉体产业化方面开展进一步的研究工作。

关键词: 高端装备; 纳米结构; 纳米改性; 热喷涂; 涂层

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000759

CSTR: 32421.14.j.issn.1001-4381.2023.000759

中图分类号: TL214⁺.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4381(2025)11-0011-19

Abstract: Key components of high-end equipment are often exposed to harsh wear, corrosion or high-temperature environments, thus requiring higher wear resistance, corrosion resistance and high-temperature resistance. As one of the most promising surface engineering technologies at present, thermal spraying technology can be widely applied to many key components of high-end equipment to achieve the purpose of improving their surface performance. Nano thermal spraying technology is an important means to effectively combine nanomaterials and thermal spraying technology to achieve material surface modification. It is also an effective solution to extend the service life of aircraft, ships, and other high-end defense equipment in extreme environments. Nanostructured powder re-granulation technologies enable precise

control over the phase composition and microstructure of thermal spray feedstocks at the nano-micro scale. This facilitates the fabrication of nanostructured coatings with tailored properties to meet diverse surface performance requirements for critical components in advanced equipment. This paper briefly summarizes the development status of nanostructured coatings with different functional orientations prepared by thermal spraying at home and abroad in the recent decade, mainly including nanostructured wear-resistant and corrosion-resistant ceramic coatings, nanostructured thermal barrier coatings, nanomodified MCrAlX alloy coatings, nanomodified WC-Co based cermet coatings and nanostructured environmental barrier coatings, *etc.* The results show that nanostructured and nanomodified thermal spray coatings have a very good potential to be applied on key components of high-end equipments, which can be used to meet the various surface properties required by key component of high-end equipment. key components of high-end equipment have very broad application prospects. To realize the wide application of nanostructured coatings, further research work needs to be carried out in the future in the areas of practical engineering application research, marine environmental service, marine biofouling, advanced powder preparation technology research, and high-performance powder industrialization.

Key words: high-end equipment; nanostructure; nano-modification; thermal spraying; coating

如今,工业经济、科学技术蓬勃发展,机械设备在制造业中占据重要地位。然而,机械设备中金属材料的失效是不可忽视的,典型的失效包括摩擦、磨损、断裂和不同服役环境介质的腐蚀等。研究表明,摩擦和磨损消耗了三分之一的一次性能源,导致80%的机械零件报废^[1]。尤其是海洋装备、空天装备和陆地装备等设备的工作环境极其苛刻,如较高的工作温度、不同程度的摩擦磨损和复杂的腐蚀环境介质等作用,由此造成的设备过早损坏、预期寿命下降等问题严重制约着这些高端装备的发展和长期安全服役。由中国工程院立项制订出台的《中国热处理与表层改性技术路线图》,明确指出:“热处理与表层改性技术作为先进材料和高端装备制造的核心技术、关键技术、共性技术和基础技术,是国家核心竞争力,在中国走向材料强国和机械制造强国的进程中有着举足轻重的作用”^[2-3]。

没有先进的热处理和表面层改性技术,就没有先进材料、关键构件和高端机械制造^[2-3]。表面工程这一方向自20世纪80年代被英国科学家提出后,现已发展成为跨学科的边缘性、综合性、复合型学科。表面工程技术就是在整体材料的表面涂上或镀上或在近表面的区域渗上一层具有特殊功能的材料,该层材料相当于整体材料的“防弹衣”或“保护伞”,能够承载起整体材料所承受的各种外载及苛刻的外部环境,保护整体材料免受氧化、腐蚀、磨损等侵害,延长整体部件的使用寿命^[4]。

而热喷涂作为工业领域中应用非常广泛的表面工程或表面层改性技术^[5],自从20世纪50年代起,就开始用于航空发动机上的热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs)、封严涂层等各种涂层。如今,热喷涂

技术已大量应用于高端装备特别是国防装备关键零部件^[6]。而当传统微观结构的粉体和涂层的性能已经难以满足零部件苛刻的性能要求时,由于纳米材料具有小尺寸效应、表面界面效应、量子隧道效应,使其表现出独特的力学、热学、光学等性能,因此如果将纳米材料运用在整体块材上,将会使块体材料表现出许多神奇的性能。基于这种设想,纳米表面工程便产生了许多新工艺和新方法,包括各种机械方法、物理方法、化学方法及其复合方法。纳米表面工程就是将纳米技术与表面工程技术相结合,将整体块体材料进行表面纳米化或者将纳米材料涂覆在整体块体材料表面,从而对整体块材实现改性^[7]。热喷涂技术是实现纳米表面工程一种经济、高效和可靠的方法,但细颗粒包括小于100 nm的颗粒不能直接用于热喷涂,因为这些纳米颗粒很容易被热喷涂火焰吹散烧蚀,降低沉积效率的同时也会堵塞喷涂系统的送粉装置。为了解决纳米粉体不可喷涂的问题,一种将纳米粉体原料经球磨制浆、喷雾造粒,从而制备出可喷涂纳米结构粉体的技术应运而生,成功解决了纳米粉体的不可喷涂难题,随着该技术的发展,用于热喷涂的纳米结构陶瓷团聚烧结粉末最终在20世纪80年代末成功面世^[8-9]。

纳米粉体再造粒就是通过球磨制浆、喷雾造粒、固相烧结和致密化处理等方法将符合目标成分化学计量比的纳米原料制备成可喷涂的具有纳米结构的微米粉体的过程。通过纳米调控技术,包括成分调控、组织调控、结构调控,可以制备出优异的可喷涂喂料,从而得到性能优异的涂层。此外,根据喷涂工艺和涂层使用的实际条件,也可以控制喂料的结构特性,进而控制涂层的性能取向^[10]。针对不同工艺,可以通过造粒参数控制,制备不同粒径范围的粉体喂

料,与喷涂参数相匹配即可实现纳米结构的保留。以大气等离子喷涂 (air plasma spray, APS) 为例,由于纳米结构团聚体喂料在喷涂过程中可能只是边缘发生了融化,内部的纳米结构特征保留下来,因此便形成了既含有融化的组织,也含有未融化或半融化的组织,这种半融化的颗粒融滴最后形成涂层的片层结构会保留其内部的纳米结构,从而在涂层中形成这种双模态组织结构。多模态结构的形成以及涂层的微观缺陷不规则性使得涂层呈现典型的各向异性。

纳米结构涂层因其纳米级晶粒和纳米级孔隙的特殊效应而表现出优异的性能。以 8YSZ 热障涂层为例,在使用热喷涂方法制备的情况下,与普通涂层相比,纳米结构的 8YSZ 热障涂层具有更低的热导率(大多数小于 $1.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、更高的热循环及抗热震性能(热循环次数是常规热障涂层的 2 倍多)、更低的孔隙率(小于 15%)、更高的硬度(约 8.5 GPa)与弹性模量(56.9 MPa)、更高的拉伸结合强度(与不锈钢基体的拉伸结合强度为 45 MPa)与更高的耐磨蚀性能(是传统涂层的 3 倍)^[6-8]。纳米结构涂层的微观结构不同于普通涂层结构。纳米结构的喂料在喷涂后仍然存在很多未熔或半熔的小颗粒(尺寸小于 100 nm),仍然保持着纳米结构,这有利于提高涂层的硬度、弹性模量等力学性能。同时纳米涂层中均匀分布着较多的纳米级孔洞,但是没有穿透性孔隙和平行裂纹,孔隙率较低(小于 10%),因此抗热震与耐磨蚀性能优异^[11]。纳米热喷涂技术的出现给传统热喷涂领域带来了新的实施方案,也代表了纳米表面工程的先进发展方向。

关于纳米热喷涂技术已经有一些不同方向上的研究和总结,但尚不全面,本文综述了国内外热喷涂

制备各种不同功能的纳米结构涂层的发展现状,分别介绍了纳米结构耐磨抗蚀陶瓷涂层、纳米结构热障涂层、纳米改性 MCrAlX 合金涂层、纳米改性 WC-Co 基金属陶瓷涂层以及纳米结构环境障涂层等涂层发展的现状和面临的问题。

1 纳米结构耐磨抗蚀涂层

据统计,世界上三分之一的能源消耗于摩擦磨损,80% 的机械零部件因磨损而失效。2014 年,我国腐蚀损失为 21278 亿元,相当于每位公民需承担 1555 元腐蚀成本。中国工程院指出我国因磨损和腐蚀造成的损失约占 GDP 的 9.5%^[11]。

在解决材料表面磨损和腐蚀问题方面,氧化物陶瓷涂层表现出极大的优越性。常用的氧化物陶瓷涂层体系包含 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷涂层。

1.1 纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层

早在 20 世纪末,研究人员就发现与传统结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Mecto 130) 粉体制备的涂层相比,采用纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉体制备的涂层综合耐磨性能是传统结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层的 5 倍左右。同时指出纳米结构涂层中形成了纳米和亚微米级的骨架微结构,在磨损过程中发挥非常重要的作用^[12]。这是有关纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层的最早报道,该研究明确指出了制备纳米结构涂层的可行方案,使得纳米结构涂层正式进入研究者的视野并迅速成为焦点研究^[13-14]。

大量研究表明,纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 陶瓷涂层的强度、韧性、耐磨性、抗蚀性和抗热震性能都明显好于 Metco130 传统结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层^[13-19]。图 1^[18] 为常规涂层(灰色柱)和纳米结构涂层(条纹柱)的磨损损

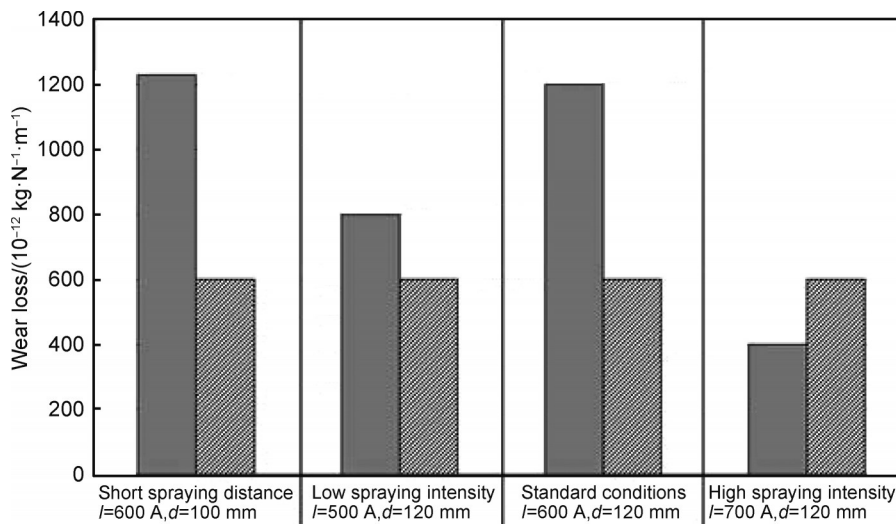


图 1 常规涂层(灰色柱)和纳米结构涂层(条纹柱)的磨损损失^[18]

Fig.1 Wear loss of conventional coating (gray column) and nanostructured coating (striped column)^[18]

失对比。

同时研究者们对采用不同原料粉末喷涂涂层的磨粒磨损行为进行了大量研究,指出在磨损实验中常规涂层中沿富TiO₂区域发生严重的优先分层。而在纳米结构涂层中,TiO₂均匀分散在片层内部和周围,所以纳米结构涂层比传统涂层具有更高的片层间结合强度和更好的耐磨性^[14,19-23]。

如前所述,纳米结构Al₂O₃-TiO₂陶瓷涂层的综合性能明显优于传统结构涂层。近年来研究人员集中于采用表面改性或在Al₂O₃-TiO₂中引入其他改性增强成分以期获得更加优化涂层的综合性能。有研究表明,在激光重熔过程中,喷涂层中的亚稳 γ -Al₂O₃相会转变为稳定的 α -Al₂O₃^[24],同时使涂层表面发生快速

重熔再凝过程,增强涂层表面致密度,显著改善涂层显微硬度和耐磨性,显微硬度值随着激光功率的增加而上升^[25-27]。而从改性增强成分来说,通过稀土改性加热处理的方式可以制备高性能稳定的 α -Al₂O₃-TiO₂粉体,进而制备高性能涂层^[28]。通过激光烧结在Al₂O₃-TiO₂涂层表面中加入纳米SiC相使涂层的硬度、耐磨性和耐腐蚀性增加,改性涂层的耐磨性比未改性涂层提高了约5~6倍^[29-30]。在纳米结构Al₂O₃-TiO₂陶瓷涂层中加入适量的石墨烯或碳纳米管以抑制涂层裂纹和微孔的形成,降低涂层孔隙率,增加涂层的硬度,明显改善涂层的摩擦学性能,并且石墨烯或碳纳米管的均匀分布和涂层与基材良好的附着力能够显著提高涂层的结合强度(图2)^[31-32]。

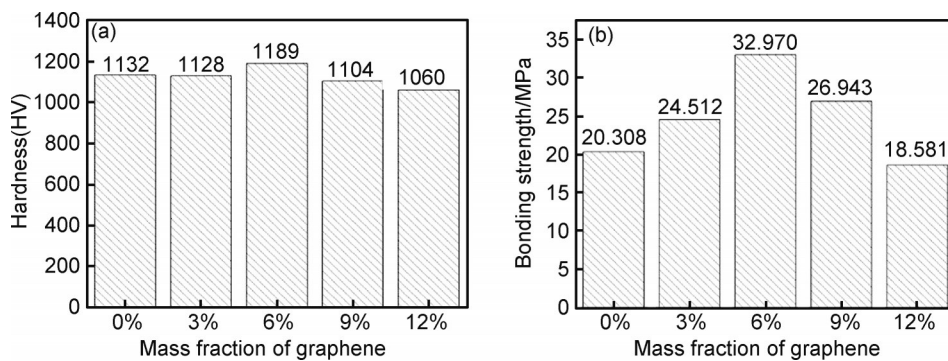


图2 加入石墨烯对纳米结构Al₂O₃-TiO₂涂层硬度(a)和结合强度(b)的影响^[31]

Fig.2 Effect of adding graphene on hardness(a) and bonding strength(b) of nanostructured Al₂O₃-TiO₂ coatings^[31]

不同微观结构的耐磨涂层性能如表1所示^[12-15,17,20-21,23,25-30],纳米结构Al₂O₃-TiO₂陶瓷涂层展现出比传统结构涂层更优越的综合性能。从微观结构角度来看,相较于传统结构涂层来说,纳米结构涂层中细小的晶粒和众多的界面带来了细晶强化和界面强化效应,纳米结构涂层中纳米和亚微米级的骨架微结构也增强了涂层微结构的稳定性,与此同时,纳米结构涂层中的纳米TiO₂比传统涂层中的微米TiO₂更加均匀地分散在涂层中,具有更强的第二相

强化作用。从制备方法角度,纳米结构热喷涂结合激光改性是制备高性能陶瓷复合涂层的一种有效的复合改性方法。快速加热和冷却等独特性能使激光在纳米粉末烧结中具有天然优势,一些纳米颗粒可以在烧结后保留。从材料角度,随着复合材料的不断发展,采用一些高性能的纳米改性成分增强传统成分的Al₂O₃-TiO₂陶瓷涂层可以显著提升其耐磨抗腐蚀性能,是制备高性能涂层的一种先进设计方案。

表1 Al₂O₃-TiO₂涂层的性能

Table 1 Properties of Al₂O₃-TiO₂ coatings

Coating	Hardness(HV)	Abrasion/(mm ³ ·m ⁻¹)	Bonding strength/MPa	Reference
Conventional Al ₂ O ₃ -13%TiO ₂ ^a	700-1000	0.18-0.23	10-25	[12-15,17,20-21,23]
Nanostructured Al ₂ O ₃ -13%TiO ₂	800-3600	0.05-0.07	30-55	[12-21,23]
Laser remelted Al ₂ O ₃ -13%TiO ₂	1200-1800	0.04-0.06		[25-28]
Laser remelted Al ₂ O ₃ -13%TiO ₂ -nano SiC	1400-1900	0.02-0.04		[29-30]

Note: a-mass fraction, the same below

1.2 纳米结构Al₂O₃-ZrO₂涂层

纳米结构Al₂O₃-TiO₂陶瓷涂层的使用温度一般

不高,如传统结构Al₂O₃-13%(质量分数,下同)TiO₂陶瓷涂层的使用温度约为540℃,纳米结构Al₂O₃-

13%TiO₂陶瓷涂层的温度可达600℃。为了寻求能在更高的温度下使用的耐磨陶瓷涂层,研究人员开发了纳米结构Al₂O₃-ZrO₂陶瓷涂层系列。研究表明,纳米结构Al₂O₃-ZrO₂涂层的使用可大幅度提升基体材料的耐磨损性能^[33],磨损率仅为Al₂O₃涂层的四分之一,并且调整成分比例可使涂层的使用温度甚至高达1100℃^[34-39]。与单独的Al₂O₃或ZrO₂涂层相比,Al₂O₃-ZrO₂复合涂层由于更少的孔隙和更多的稳定相,具有更优异的耐蚀性^[40-42]。而当涂层基材中加入Al₂O₃-ZrO₂粉体制备涂层时,也可显著提升涂层的硬度与耐磨性,并且随着Al₂O₃-ZrO₂体积分数的增加,硬度和耐磨性能增加。由于氧化物开裂和氧化物/基体界面分离,主要磨损模式从磨粒磨损转变为分层磨损同时发生黏着使晶粒拔出^[43-45]。

ZrO₂在不同温度下存在多种晶型转变,其中四方

相(包括亚稳态)综合性能最优,研究者们通常会采取一些方法使ZrO₂稳定在四方相(包括亚稳态)。一种重要的获取四方相(包括亚稳态)ZrO₂的方法就是加入一定量的氧化物进入ZrO₂晶格置换Zr⁴⁺形成置换固溶体阻碍四方相向单斜相转变,常用的稳定相有Y₂O₃、MgO、CeO₂、CaO等。图3为添加不同量CeO₂对于涂层性能的影响,结果表明加入一定量CeO₂可以获取更低的孔隙率、更均匀和更致密的微观结构,有助于提高Al₂O₃-ZrO₂涂层的硬度、韧性、结合强度和耐磨性^[46]。同时有研究证明在加入稳定相Y₂O₃或CeO₂后涂层的热稳定性和抗热震性都有所提高,并且涂层具有较高的导热系数,这有助于涂层结构轴向热循环的部分热损失,从而扩大低温下的稳定性极限。此外,超高温热喷涂后,混合体系中会形成部分晶格固溶体,导致晶格氧空位更多,化学促进作用更强^[47-50]。

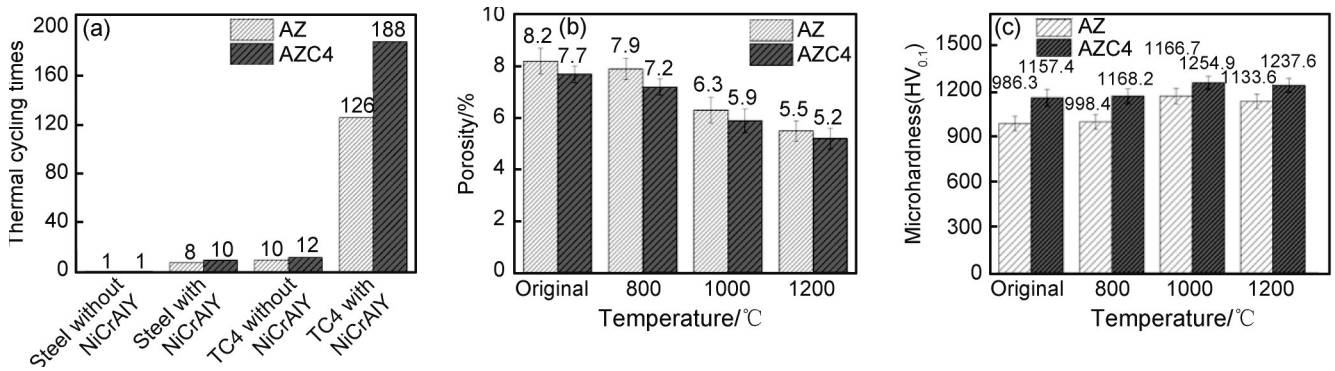


图3 Al₂O₃-ZrO₂-CeO₂涂层的抗热震次数(a)及不同温度下热处理后的孔隙率(b)和显微硬度(c)^[46]
 Fig.3 Number of thermal shock resistance (a) of Al₂O₃-ZrO₂-CeO₂ coating and microhardness (b), and porosity (c) after heat treatment at different temperatures^[46]

除氧化物稳定剂外,有研究表明在纳米结构Al₂O₃-ZrO₂陶瓷粉体喂料中加入微米级或纳米级SiC颗粒并施以不同的烧结处理可使纳米结构Al₂O₃-ZrO₂陶瓷涂层的性能大幅度提升,孔隙率减少50%左右,涂

层硬度、热震性能和耐冲蚀性能都大幅度提高(图4),尤其是滑动磨损耐磨性提高了近2个数量级^[51-52]。

为了进一步改善Al₂O₃-ZrO₂涂层的微观结构,研究者尝试向Al₂O₃-ZrO₂体系中加入TiO₂以改善粉体

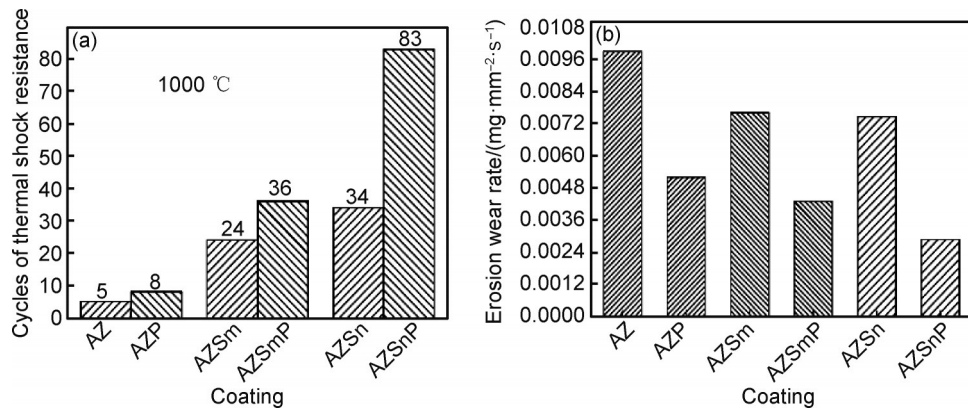


图4 纳米结构Al₂O₃-20%ZrO₂-SiC陶瓷涂层的热震性能(a)和冲蚀磨损性能(b)^[51-52]
 Fig.4 Thermal shock (a) and erosive wear properties (b) of nanostructured Al₂O₃-20%ZrO₂ ceramic coating^[51-52]

在喷涂过程中整个粒子的熔化和铺展状态,这有利于增加涂层致密度和平整度^[53]。研究表明 Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂涂层的显微硬度、断裂韧性和黏合强度高于 Al₂O₃-ZrO₂涂层,这有利于减少涂层在磨损过程中的断裂和剥落。与 Al₂O₃-ZrO₂涂层相比, Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂涂层具有更低的摩擦因数、更低的磨损率、更高的热循环寿命^[53-54]。

表 2^[12,33-34,38-40,44-54]总结了 Al₂O₃-ZrO₂基高温耐磨涂层性能,在耐磨抗蚀涂层研究方面,纳米结构涂层展现出显著的优越性。与纯 Al₂O₃和 ZrO₂相比, Al₂O₃-ZrO₂涂层展现出更好的耐磨性和更低的孔隙率。针对不同性能需求,可选用不同的涂层体系,通常当涂层的服役温度超过 600 °C时, Al₂O₃-TiO₂涂层不再适用,更优的选择是 Al₂O₃-ZrO₂涂层。当涂层的服役环境涉及

冷热循环,对涂层的热震性能有一定要求时,在 Al₂O₃-ZrO₂涂层中加入一定量的稳定相 Y₂O₃或 CeO₂会产生固溶强化,可以使涂层具有更低的孔隙率、更均匀和更致密的微观结构,提高涂层的热稳定性,但会提高涂层的制备成本。而当涂层的服役环境进一步苛刻,加入稳定相后涂层的热震性能仍不满足要求时,可在 Al₂O₃-ZrO₂涂层中引入改性成分例如石墨烯、碳纳米管、SiC等,由于第二相强化和愈合效应,可以使得涂层的孔隙率大幅度下降,涂层硬度、热震性能和耐冲蚀性能都大幅度提高,同时大大提高涂层的制备成本。当涂层的服役温度超过 Al₂O₃-TiO₂涂层,且对涂层的结合强度和表面平整度要求较高时,可以选用 Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂涂层。上述涂层均可根据不同的使用条件,通过调整组分不同比例以获得不同性能取向的陶瓷涂层。

表 2 Al₂O₃-ZrO₂基涂层的性能

Table 2 Properties of Al₂O₃-ZrO₂-based coatings

Coating	Hardness(HV)	Thermal shock(800 °C)(cycling times)	Porosity/%	Reference
Al ₂ O ₃	700-1000		9-12	[12, 34, 38, 40]
ZrO ₂	550-800		13-15	[40, 45]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	900-1100	110-130	5-14	[33-34, 38-40, 44-47]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -CeO ₂	1100-1400	180-200	3-7	[46-47]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	1100-1300	150-170	4-8	[48-50]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -SiC	1200-1500	200-220	3.5-6	[51-52]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -TiO ₂	900-1100		4-7	[49, 53-54]

2 纳米结构热障涂层

航空发动机和燃气涡轮发动机是飞机、发电机和大型船舶的核心部件,其中的热端部件通常由镍基超级合金制成,可承受 1200 °C 以上的长时间工作温度。为了保护热端部件,一般采用热障涂层系统和空气冷却来保护高温合金,通过沉积 TBCs 来面对高速热气流从而降低表面温度,同时通过使金属叶片空心来实现内部空气冷却。典型的热障材料是复杂的介电氧化物,具有极低的声子导热系数(低于 2 W/(m·K))。目前广泛使用的 TBC 材料是氧化钇部分稳定的氧化锆,即 YSZ。钇稳定的目的是防止氧化锆由四方相向单斜相转变,同时伴随钇的氧空位也降低了导热系数。同时 YSZ 具有良好的韧性和热膨胀系数,成为当前应用最广泛的热障涂层材料^[55-56]。

研究表明,相对于微米结构涂层来说,APS 制备的纳米结构热障涂层不仅能进一步提高涂层的隔热效果,还能明显提高涂层的断裂韧性和高温热震抗力,并能通过组织结构改善提高涂层的抗高温氧化性能和抗腐蚀性能,而这些性能的提升归因于涂层中形

成的纳米结构双模态组织^[56-60]。基于声子约束和边界散射效应的纳米颗粒和复合材料尺寸相关热导率的理论模型,可得出由 40~100 nm 晶粒制成的纳米结构陶瓷涂层的导热系数相对于微米级晶粒的传统陶瓷涂层降低了 68%^[61]。平均粒径为 70 nm 的纳米结构涂层的界面结合强度相比于传统涂层提高了 86%,与基于尺寸相关表面能和界面结合区模型的理论预测基本一致。虽然纳米涂层表面能的降低使界面结合能略有降低,但由于微观结构尺度的减小,界面分离位移明显减小,界面强度增加^[62]。纳米结构 YSZ 涂层高温条件下的高耐久性的提高主要归因于层状区和纳米区的不同烧结机制。纳米结构 TBCs 的纳米区和层状区之间的不同致密化速率导致了粗糙孔隙的形成,从而抵消了层状区中孔隙愈合的影响,这是阻碍双模态 TBCs 在热暴露期间性能退化的主要因素^[63-64]。APS 工艺的喷涂电流对纳米结构的保持率及涂层的热导率也存在重要影响,而纳米结构含量对涂层的热循环寿命也有显著影响^[65-66]。但考虑到下一代热障涂层的服役温度将达到 1300 °C 以上,当前 YSZ 锆材料已经远远不能满足工作要求,研究者们提出当前

材料体系进行优化或开发新的材料体系。

2.1 耐高温长寿命纳米结构 t' 相 YSZ 热障涂层

尽管 8YSZ 材料被广泛用作热障涂层材料,然而随着对航空发动机和燃汽轮机性能要求的提高,这种材料体系的热障涂层已不能满足下一代航空发动机和燃气涡轮发动机的苛刻要求。当服役温度超过 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$,YSZ 将失去其相稳定性和损伤容限。另外,为了进一步提高发动机的工作温度,需要热障涂层更低的导热系数。因此,迫切需要开发具有更好的高温稳定性和更低导热系数的新型 TBCs 材料。TBCs 材料选择面临的主要挑战是 TBCs 材料在保证热障功能的同时还必须满足其他严格的性能要求。因为 TBCs 在极端恶劣的热机械环境中使用,必须满足熔点高、热循环过程中不发生相变、损伤容限高、耐腐蚀性能好和热膨胀系数与基体匹配等要求^[67-68]。

YSZ 材料有很多种相,其中关于四方相 YSZ 材料就有 2 种,即转变四方相和非转变四方相,与传统的氧化锆四方相(t 相)相比, t' 相含有较高的氧化稳定剂(钇),传统的 t 相在外力作用下会转变为单斜相,而

t' 相在外力作用下不会转变为单斜相,通常被称为“不可转变”的四方相。同时在机械载荷作用下, t' 相会发生铁弹性畴切换,这一特性对其在 TBCs 中的应用特别有用,因为在高温环境下,由四方相向单斜相的相变增韧通常被抑制。同时,四方相向单斜相的转变通常伴随着微裂纹和体积的大幅增加,这对 TBCs 的使用性能不利。与相变增韧不同,铁弹性增韧不局限于低温,对 TBCs 的服役性能具有重要意义^[69-70]。

具有 t' 相的 YSZ 作为热障涂层材料的性能最优,在 YSZ 的物相中最有希望满足能在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 工作条件下长期使用的要求。以纳米 8YSZ 粉体为原始材料,对 8YSZ 纳米粉体进行再造粒结合纳米调控技术,制备出物性参数可调控的等离子喷涂用高性能纳米结构 t' -8YSZ 球形喂料,进而可以得到纳米结构的 t' -8YSZ 涂层,如图 5^[71]和图 6^[72]所示,图 5 从左至右分别为原始纳米颗粒(nano YSZ)、造粒烧结后的球形粉体(AS YSZ)和等离子致密化后的球形粉体(HS YSZ)的表面与截面形貌^[71-73]。

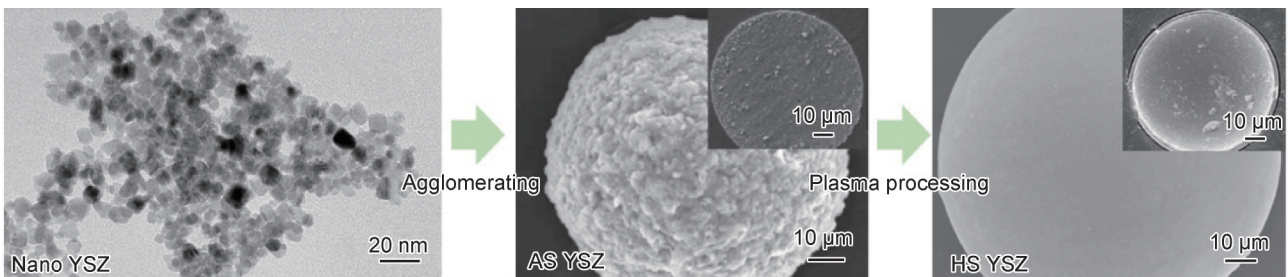


图 5 不同结构 YSZ 粉末的表面和截面形貌^[71]

Fig.5 Surface and cross-section morphologies of YSZ powders with different structures^[71]

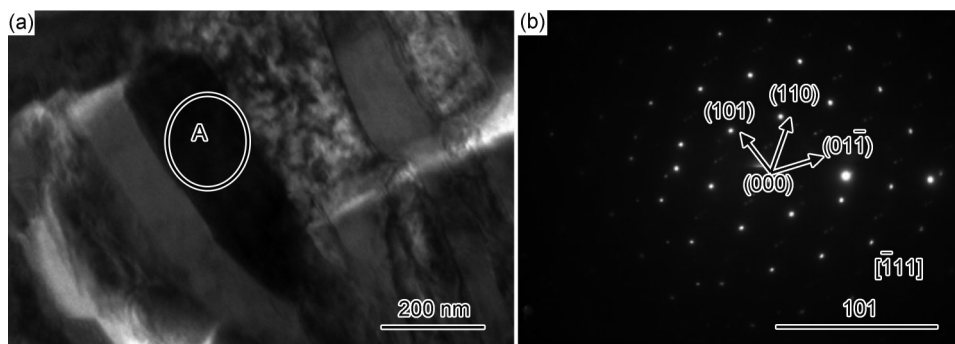


图 6 纳米结构 8YSZ 涂层内柱状晶的 TEM(a)及选区电子衍射(b)^[72]

Fig.6 TEM image(a) and selected area electron(b) diffraction of columnar crystals in nanostructured 8YSZ coating^[72]

总之,纳米结构 t' -8YSZ 涂层是研究者在原有 YSZ 涂层基础上进行优化改良的结果,该涂层被认为有望突破 YSZ 传统工作 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的上限,且可以在高温下展现出比 YSZ 更好的力学性能,但关于纳米

结构 t' -8YSZ 涂层的研究大多数集中于理论研究和力学性能研究,关于其高温服役性能研究较少。同时,由于材料体系本身的制约,即使对 YSZ 涂层进行优化改良,可能也无法大幅度提升涂层的服役温度,

因此新材料、结构涂层的开发成为研究者们关注的重点。

2.2 超高温钨酸盐双陶瓷型热障涂层

近几十年来,人类一直在探索一种综合性能优于YSZ的新型热障涂层材料体系。由于钨酸盐材料具有耐高温、热导率低、线膨胀系数大等优点,从而被认为是替代YSZ的潜在热障涂层材料之一。目前,主要研究方向是采用钨酸盐材料替代现有8YSZ材料做热障涂层,尤其是钨酸盐与YSZ同时使用制备的梯度双陶瓷热障涂层被认为是取代现有YSZ体系能够在1200℃以上使用的最具发展潜力的涂层体系结构之一,其中钨(铈)酸钨($\text{La}_2(\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x})_2\text{O}_7$)、钨酸钨

($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)等材料由于其优异的热物性能和匹配性,常用来与YSZ配合使用制备梯度双陶瓷涂层^[74-85]。

图7为纳米LCZ/8YSZ涂层结合强度与等效热导率随着温度变化的曲线^[81]。双陶瓷涂层结合强度与纳米结构YSZ涂层结合强度几乎相同,其等效热导率随着温度升高而降低,证明双陶瓷涂层体系在高温下对集体的保护强于YSZ。纳米LCZ/8YSZ涂层的等效热导率主要归因于纳米8YSZ涂层和纳米LCZ涂层中的缺陷如气孔、空位以及晶界和显微裂纹等对声子的散射作用。通过双陶瓷涂层的结构以及等离子喷涂工艺的设计来调控热障涂层的显微组织,从而可以进一步提高涂层的隔热能力^[81,83]。

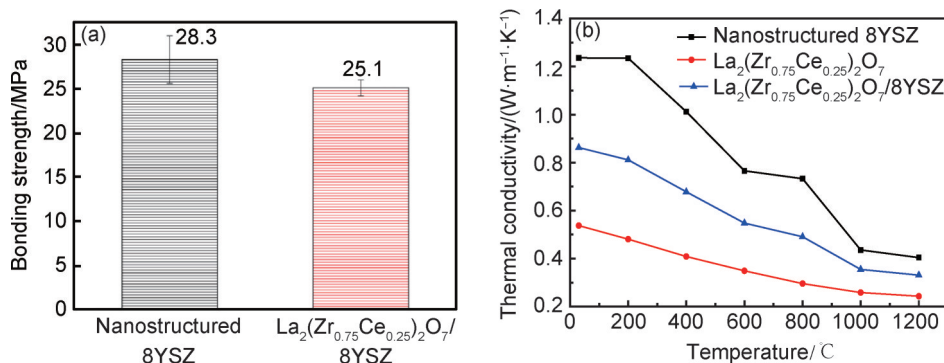


图7 纳米结构LCZ/8YSZ涂层的结合强度(a)与等效热导率(b)^[81]

Fig.7 Bending strength(a) and equivalent thermal conductivity(b) of nanostructured LCZ/8YSZ coating^[81]

YSZ等一系列材料已经应用于热障涂层很长时间,但随之而来的CMAS($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)腐蚀问题开始受到研究人员的重视^[86-87]。研究表明,8YSZ涂层的抗CMAS性能较差,导致涂层在耦合环境下过早失效,而LCZ涂层在高温环境下可以与CMAS发生化学反应,形成的产物可以有效减缓涂层腐蚀深度,且涂层中存在的纳米区域可以像吸收剂一样聚集大量的CMAS熔融物,多孔的纳米结构能够截留并诱导已经渗透入涂层的CMAS熔体更快速地结晶,这对增加纳米结构热喷涂涂层的CMAS腐蚀抗性起到了关键的作用。但LCZ的抗CMAS能力有限,另一种钨酸盐顶层的开发GZO由于热导率低、抗烧结能力强和抗CMAS性能优异,成为近年来的研究热点^[88-91]。最新的研究结果显示,Sc掺杂到 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中,可以扩大热障涂层应用的潜力^[92]。热腐蚀和CMAS实验表明,掺杂Sc后的涂层对熔盐渗透具有很高的抵抗力,主要原因是Sc的加入使表面上形成了连续致密的反应层^[93-94]。除抗CMAS能力外,加入Sc后涂层的其他性能仍然有待研究。

总的来说,热障涂层发展正趋于多层化、梯度化、纳米化。不同功能层起到不同的作用,并以此来提升

热障涂层的综合使用性能,而无论是采用纳米结构涂层还是采用纳米改性增强涂层,均会对涂层性能有较大提升。目前有大量高端装备应用纳米涂层,但对于纳米涂层的广泛实际基础应用仍有待研究,尤其是急需开展海洋环境下热障涂层的服役可靠性和长寿命方面的研究。

3 纳米改性MCrAlX合金涂层

MCrAlX($M=\text{Ni, Co}$ 或 NiCo ;X为次要元素,如Y、Ce、Si、Ta)型合金用作独立的覆盖涂层和热障涂层黏结涂层,是用于抵消热腐蚀和高温氧化的最重要的保护涂层材料之一^[95]。与任何其他类型的抗氧化保护涂层一样,MCrAlX能够形成热力学稳定的缓慢生长的氧化层(即热生长氧化物,thermally grown oxide, TGO)。理想情况下,这种氧化层必须生长缓慢,并能抵抗氧化皮破坏,而事实上,TBCs的失效过程通常与其从TGO层上脱落有关^[96]。从工艺上来说,不同的工艺如超音速火焰喷涂(HVOF)、等离子喷涂(APS、LPPS、VPS、AXPS等)、电子束物理气相沉积(EB-PVD)都可用于沉积MCrAlX覆盖层。同时黏结层的

制造工艺决定所得涂层的微观结构和成分,从而影响 TGO 的生长速率和涂层体系寿命^[97]。研究表明,在众多喷涂工艺中,HVOF 喷涂由于具有高速火焰、较强的喷涂冲击力和较低的沉积温度,可以获得低孔隙率的致密黏结涂层,且在涂层含氧量和表面粗糙度方面更具有竞争力^[98]。除此之外,对 HVOF 喷涂的涂层进行热处理可以进一步提高涂层平整度和结合强度,

图 8 为不同热处理和时间后 HVOF 喷涂涂层表面形貌,与未改性涂层相比 Ce 改性的 NiCrAlY 涂层在初始氧化阶段形成了连续致密的氧化膜,这将进一步延缓后续的氧化,氧化物随着时间和温度的增加而增强,但在任何温度下,生长速率都不是很高^[99]。

现如今应用的热障涂层体系黏结层大多数采用 HVOF 喷涂,但涂层的结合强度较低或工艺稳定性较

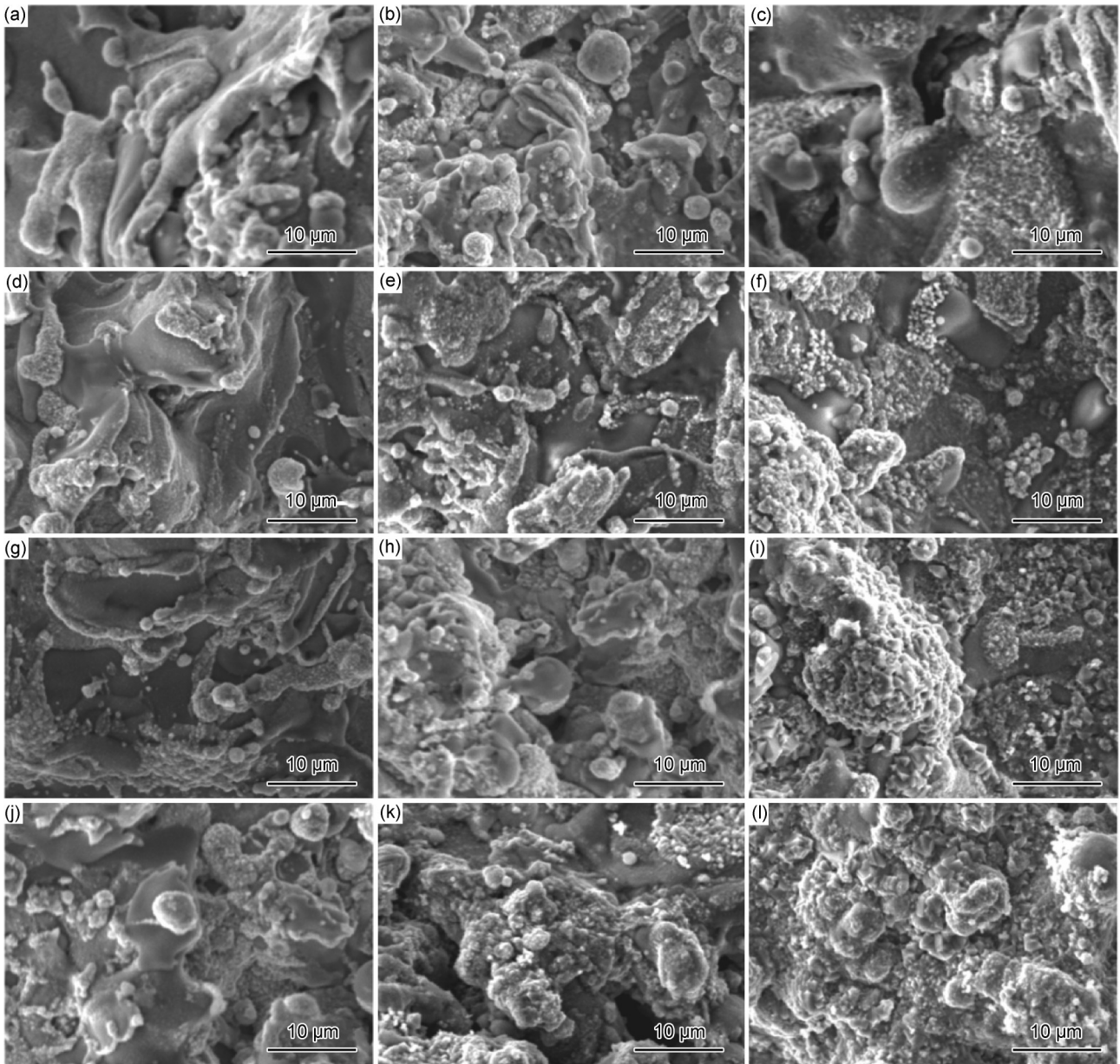


图 8 不同热处理和时间后涂层表面形貌^[99]

(a)NiCrAlY, 800 °C, 0.5 h; (b)NiCrAlY, 900 °C, 0.5 h; (c)NiCrAlY, 1000 °C, 0.5 h; (d)NiCrAlYCe, 800 °C, 0.5 h; (e)NiCrAlYCe, 800 °C, 2 h; (f)NiCrAlYCe, 800 °C, 6 h; (g)NiCrAlYCe, 900 °C, 0.5 h; (h)NiCrAlYCe, 900 °C, 2 h; (i)NiCrAlYCe, 900 °C, 6 h; (j)NiCrAlYCe, 1000 °C, 0.5 h; (k)NiCrAlYCe, 1000 °C, 2 h; (l)NiCrAlYCe, 1000 °C, 6 h

Fig.8 Surface morphologies of coatings after different heat treatments and time^[99]

(a)NiCrAlY, 800 °C, 0.5 h; (b)NiCrAlY, 900 °C, 0.5 h; (c)NiCrAlY, 1000 °C, 0.5 h; (d)NiCrAlYCe, 800 °C, 0.5 h; (e)NiCrAlYCe, 800 °C, 2 h; (f)NiCrAlYCe, 800 °C, 6 h; (g)NiCrAlYCe, 900 °C, 0.5 h; (h)NiCrAlYCe, 900 °C, 2 h; (i)NiCrAlYCe, 900 °C, 6 h; (j)NiCrAlYCe, 1000 °C, 0.5 h; (k)NiCrAlYCe, 1000 °C, 2 h; (l)NiCrAlYCe, 1000 °C, 6 h

差。除结合强度外,耐高温氧化性是 $M\text{CrAlX}$ 涂层的关键性能之一。关键改性工艺可用于改善 $M\text{CrAlX}$ 涂层的结构性能和氧化行为。这些方法主要包括真空热处理、纳米结晶、预氧化、用反应元素或稀土元素合金化、氧化物颗粒分散、激光处理、火花等离子烧结、热等静压和使用多层梯度涂层系统等技术。近几十年来,提高 $M\text{CrAlY}$ 涂层抗氧化性的研究主要集中在使用反应元素对这些涂层进行改性、激光处理以及开发先进的多层或梯度涂层^[100-101]。最近的调查表明,活性元素(或其氧化物)可以提高 $M\text{CrAlX}$ 涂层的结合强度、耐高温腐蚀性和抗氧化性^[102]。这种增强可能与涂层表面的 Al_2O_3 氧化皮的结构细化、晶界净化和附着力提高有关。

研究表明,经过纳米改性后的 $M\text{CrAlX}$ 涂层结合强度可达到60 MPa以上,且改性后的 $M\text{CrAlY}$ 涂层的高温热震性、抗高温氧化性能和抗硫化性能都明显优于未改性涂层^[100,103-104]。图9^[99]为不同温度下不同保温时间的 $\text{NiCrAlYCe}/8\text{YSZ}$ 涂层的结合强度,可见经过热处理后改性黏结层涂层系统的整体结合强度优于未改性黏结层的涂层系统^[99,105]。这一点极为重要,说明随着实际服役下的温度升高和保温时间延长,涂层的结合强度并不会下降。而在1100 °C条件下的热循环实验结果表明,与传统涂层相比,纳米改性 $M\text{CrAlY}$ 涂层具有更高的热循环稳定性,缘于其抑制了热氧化物的生成和长大,提高了热循环实验过程中的抗开裂及氧化皮剥落能力^[106]。这一结果说明,对黏结层 $M\text{CrAlY}$ 实施纳米改性有助于显著提高涂层的结合强度,并且在热稳定性上有明显优势,这对其他涂层体系黏结层性能的提高提供了可借鉴的思路和方向^[107]。目前的工作是对 $M\text{CrAlY}$ 涂层的改进及其结构特征和氧化行为的研究,但对不同类型的改性技术的作用机理尚不清楚。

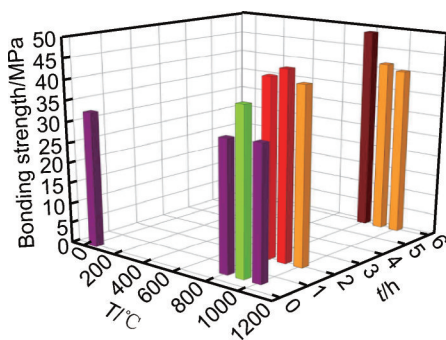


图9 不同温度下不同保温时间的 $\text{NiCrAlYCe}/8\text{YSZ}$ 涂层的结合强度^[99]

Fig.9 Bonding strength of $\text{NiCrAlYCe}/8\text{YSZ}$ coatings at different temperatures and holding time^[99]

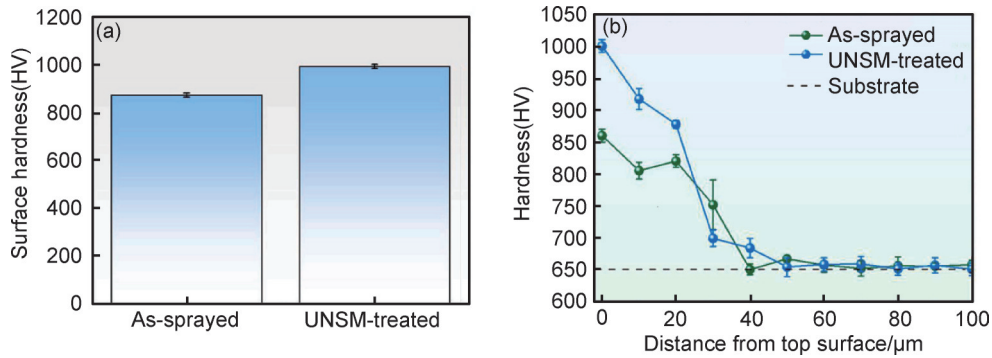
4 纳米结构WC-Co基金属陶瓷涂层

WC-Co基金属陶瓷涂层是一类重要的涂层。因其良好的耐磨度和韧性,广泛应用于海洋装备、轨道装备、航空航天、电力装备、冶金装备、石油化工、造纸等领域。典型使用的场合有飞机起落架、舰船上的球阀和柱塞、液压支撑杆等^[108-114]。1999年6月起,由美国和加拿大两国的国防和工业部门共同启动开展了“确认HVOF喷涂WC/Co和WC/CoCr替代飞机起落架上镀硬铬层”的联合攻关项目。经过美加两国的联合攻关,如今波音和空客飞机的起落架早已使用HVOF喷涂WC-10Co-4Cr涂层替代原用的硬铬镀层。

据报道,WC-Co涂层的主要磨损机制为磨粒磨损,且相对磨粒磨损与相对碳化物尺寸的平方根成正比^[115-116]。而纳米结构材料硬度的增加通常归因于晶粒尺寸和粒径的显著减小,使用机械铣削和HVOF热喷涂合成的纳米结构WC-12%Co涂层显示出比传统涂层更高的抗压痕开裂性能^[117-119]。研究表明,WC-Co涂层具有组织致密、氧化分解率低、显微硬度高、结合力好等优良性能。过渡区W、Fe、C扩散明显,存在柱状晶粒和等轴晶。这表明涂层与基体之间的结合是冶金扩散结合,纳米细晶强化可显著提高涂层的显微硬度和弹性模量^[120-123]。

除直接采用纳米结构团聚体制备涂层外,还可以在已制备涂层的基础上采用一些处理方式制备浅层纳米结构,提升涂层性能。研究表明,对喷涂态涂层的热处理可以为提高耐磨性提供替代解决方案,适当的热处理温度大大提高了WC-Co纳米复合涂层的耐磨性^[124]。除热处理外,激光熔覆可显著提升WC-Co和Ni/WC-Co的耐磨损能力,激光熔覆后磨损机制变为黏着、研磨和颗粒拔出^[125]。还可采用铜电化学浸渍法对获得的WC-Co涂层进行改性,铜渗入并填充了WC-Co涂层的孔隙,涂层的摩擦学性能得到改善,磨损机制为微切削^[126]。使用超声纳米晶体面改性(UNSM)处理热喷涂后的传统结构涂层(图10)^[27],UNSM处理后的涂层晶粒尺寸细化、表面完整性和孔隙减少、涂层表面粗糙度降低、硬度和耐磨性大大提高^[127]。最近研究表明,通过对原材料粉体纳米改性可以降低WC-10Co-4Cr涂层的孔隙率,抑制涂层中脱碳相,提高涂层硬度,明显改善涂层的摩擦学性能^[128]。

采用热喷涂的方法制备的WC-Co基金属陶瓷涂层与传统的硬铬镀层相比拥有巨大的性能和能源优势,在环境友好和可持续上远远优于硬铬镀层,如今

图 10 喷涂态和 UNSM 处理的 WC-Co 涂层的顶面硬度(a)和硬度深度分布(b)^[127]Fig.10 Top surface hardness (a) and hardness depth distribution (b) of WC-Co coatings in sprayed state and UNSM treatment^[127]

热喷涂纳米结构涂层已经应用在部分高端装备耐磨端,而先进的改性技术包括表面处理和纳米改性可以显著提高涂层的硬度、表面完整性和摩擦学性能,从而进一步提高 WC-Co 基金属陶瓷涂层的使用和服役性能。加强涂层的实际应用研究将是下一步工作的重点之一。

5 纳米结构环境障涂层

数据表明航空航天和能源生产用发动机和燃气轮机是快速增长行业的基石,2017~2031年期间发动机和燃气轮机的累计销售额可达到2万亿美元,市场潜力巨大^[129]。随着航空发动机性能发展要求的不断提高,传统高温合金已不能满足需求,结构陶瓷由于优异的高温性能和轻质等特点在航空发动机上展示出了很好的应用前景。然而, SiC_f/SiC 复合材料存在着严重的环境介质问题,于是就引入了环境障涂层 (environmental barrier coating, EBC) 以解决这种高温环境下的腐蚀问题^[130-134]。环境障涂层发展至今已经发展到了第三代,也对环境障涂层提出了新的要求。首先,为了避免热应力和裂纹的产生,预期涂层和 SiC 基体之间需要紧密的热膨胀系数匹配。其次,预期涂层在高温暴露期间不经历任何相变,或者至少,如果确实发生相变,则所涉及的多晶型的 CTE 值接近并且存在最小体积变化。第三, EBC 必须具有在各种条件下 (例如干燥或潮湿环境) 低二氧化硅活性的特征。最后,根据实验证据,需要多层体系,不同层的相关成分之间必须存在化学相容性,以避免在界面处形成有害反应产物,危及 EBC 的结构完整性并改变其保护能力^[135-136]。

科学家们对潜在的环境障涂层材料的抗水氧腐蚀能力和与硅基结构陶瓷的热膨胀匹配性做了很多基础研究^[137-139]。其中 Y、Yb 和 Lu 等材料的硅酸盐体

系由于匹配的 CTE 和较低的水氧损失速率受到研究者的广泛关注,但 Y 的硅酸盐存在多晶型问题, Lu 的硅酸盐在蒸汽环境下存在晶间腐蚀现象,所以 Yb 的硅酸盐因其低 SiO₂ 活性、高熔点、在高温下不发生多型相变和在蒸汽实验下的优良表现、与中间层莫来石热物性能匹配且不发生相变而受到广泛关注。在现阶段研究人员对热喷涂纳米结构环境障涂层所用喂料的制备做了大量工作,已经陆续研发出纳米结构莫来石、纳米结构 Yb₂SiO₅ 和 Yb₂Si₂O₇ 等稀土硅酸盐和 Gd₂Zr₂O₇ 等稀土锆酸盐可喷涂纳米结构粉体喂料,为打造更高性能的环境障涂层提供了技术支撑^[140-143]。

图 11 为对 EBC 整个发展过程使用材料体系的总结,从最初的莫来石和 YSZ 体系,到后面以 BSAS 作为主要面层材料的体系再到稀土硅酸盐和黏结硅层体系,每一代的发展都解决了一些上一代的问题,但往往随着新体系的使用又会出现新的问题,解决问题也成为后续研究的目的和动力。到目前为止,国内对 EBC 的研究尚在起步阶段,还不是特别成熟,待解决问题仍然很多,其中最显著的问题还是涂层的黏结层服役温度问题、面层在高温下抗环境介质腐蚀问题,由于存在多个温度循环,在使用过程中很可能出现裂纹,这将导致热应力累积,并最终导致垂直裂纹松弛等问题。面对这些问题,为了提高 EBC 系统的使用寿命,学者们提出了选用高熵化新材料、面层掺杂改性与涂层自愈合能力等研究方向^[144-148]。

环境障涂层的实际应用研究较少,涉及的具体问题也较为复杂。从研究现状看高熵化、纳米化、智能化成为新一代环境障涂层的研究热点,高熵化给传统单一材料性能提供了突破的可能性,纳米化可以在结构设计方面进一步提高涂层的综合性能,智能化即自愈合效应给涂层的长时服役提供了可能。

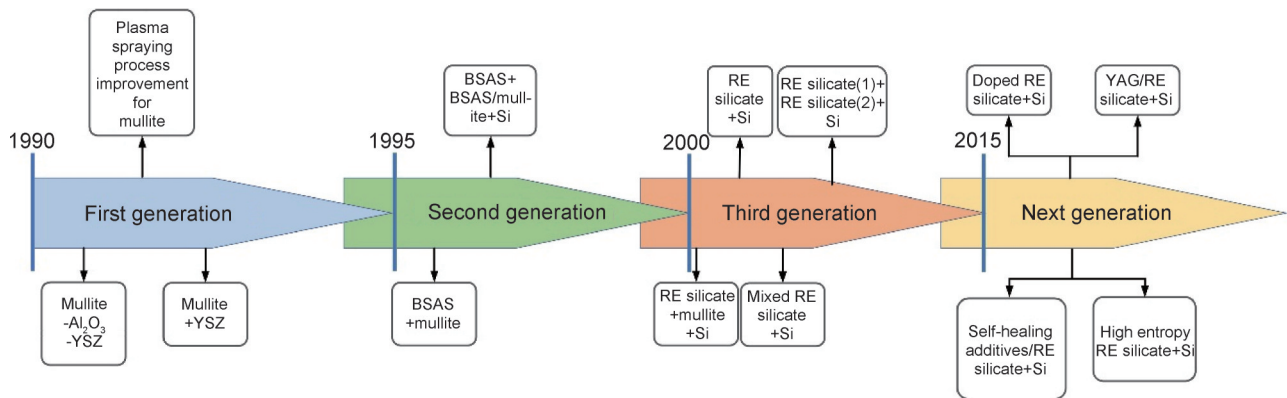


图11 EBC设计演变的时间表(包括使用的一些主要成分)

Fig.11 Timeline of evolution of EBC design(including some of main components used)

6 存在的问题

从以上的讨论可知,海洋装备、空天装备和陆地装备等设备的工作环境极其苛刻,如较高的工作温度、不同程度的摩擦磨损和复杂的腐蚀环境介质等作用,纳米陶瓷涂层可以更有效地解决上述问题。这里仅举出几个方面的问题:

(1)尽管纳米热喷涂涂层在国防装备方面已有一些成功应用,如已大量应用了20多年的纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层,在航空发动机上应用的纳米结构8YSZ涂层等,然而,有关纳米热喷涂涂层的应用研究还不够深入广泛,实际工程应用的领域更有待扩展。

(2)以热障涂层为代表的热防护涂层在舰艇燃气轮机上的应用极大提高了燃气轮机的工作效率,显著提高了舰艇的速度和机动性。然而,随着对舰艇船舶动力系统技术水平要求也越来越高,尤其是随着船用燃气轮机燃气初温不断提升与长航时多工况切换频次增多,传统涡轮叶片热障涂层失效风险大增,亟待进一步提升其隔热性能和服役寿命。虽然纳米结构热障涂层能提供更好的保护效果,但高温相结构转变和纳米晶长大,仍会导致涂层断裂韧性降低并诱发裂纹萌生与扩展,致使其服役寿命下降,成为制约涂层长时服役的瓶颈问题。还有,用于舰艇船舶的燃气轮机必须适应海洋环境,如防止在海洋环境下工作不致使含盐空气进入燃气轮机而腐蚀燃气轮机叶片。但目前,缺少对海洋环境下纳米热喷涂热障涂层的应用研究,而这对于保障舰船的服役性能具有十分重要的意义。

(3)海洋生物污损是一个全球性的问题,涉及能源、环境、国防等重大国家需求,也是舰船和海工装备现今最棘手和亟待解决的问题。在海洋环境中,热喷

涂陶瓷涂层尤其是纳米结构陶瓷涂层具有优异的耐腐蚀耐磨性能,且有人声称纳米结构陶瓷涂层有防污效果,但目前鲜见有这方面的研究报道。理论上讲,对陶瓷材料进行合适的成分结构设计,是可以制备出环境友好且有很好的防污效果的纳米结构或纳微米结构陶瓷涂层的。

(4)对于纳米热喷涂涂层而言,粉体喂料的微观结构和性能会直接对涂层的结构和性能起决定性作用。虽然已研发制备出用于纳米热喷涂涂层的多种系列粉体喂料,如纳米结构 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $t\text{-YSZ}$ 、莫来石和钨酸盐等材料,也能通过严控粉体制备各环节,以保持所需成分稳定,并有效抑制纳米晶不过于长大,得到高致密易流动的粉体喂料。但是,与之相关的热喷涂纳米结构涂层的组织结构和性能研究尤其是应用研究还远远不够,也需要这些先进涂层粉体喂料的规模产业化以满足国防装备的需求。

(5)研究表明CMAS腐蚀能力较为优异,是一种很有应用前景的热防护涂层材料,不仅可用于高温热障涂层,还可用于环境障涂层甚至热环境障涂层(T/EBC)。在美科产品目录中也能找到 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体喂料,但该款产品专供西门子公司用于燃气轮机,不外售。最近,已研发出可喷涂的纳米结构 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体喂料,但涉及纳米结构 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的研究还非常少,特别是相关的应用研究亟待进行。

(6)近年来,由于沉积效率高,涂层热循环寿命长,可以实现非视线沉积,且发现等离子喷涂物理气相沉积(PS-PVD)的YSZ准柱状晶涂层是一种具有纳米枝晶结构的多晶体,PS-PVD热障涂层制备技术取得了长足进展。遗憾的是,目前世界上仅有美科6700这一款商用粉体喂料能够用于制备PS-PVD热障涂层,我们随时可能面临“卡脖子”的窘境。

(7)环境障涂层研究已在我国展开,用于纳米结构环境障涂层的多种可喷涂粉体喂料已成功研发出来,但环境障涂层的实际应用研究相对较少,涂层的多层结构层间界面对寿命的影响也缺少研究,必须着力解决这样的问题。

7 未来发展方向

一代材料,一代装备。纳米结构热喷涂代表了热喷涂技术今后的发展方向。针对飞机、舰船等高端装备关键零部件的磨损、腐蚀或高温失效问题,利用纳米热喷涂技术能够制备出各种性能优异的涂层,尤其是纳米陶瓷涂层,从而可以满足各种关键结构件所需的各种表面性能需求。近年来,热喷涂涂层的纳米化、高熵化和智能化愈加受到研究者的关注。而且,纳米涂层的工程应用研究也愈加受到重视。根据最新研究报告,在预测期内,高性能陶瓷涂层在汽车和航空工业中的使用量增加将推动全球高性能陶瓷涂层市场的发展。

在高端装备方面,硅基结构陶瓷在燃气轮机热端的引入有望能够提高发动机效率、减少污染物和碳排放,这将给航空航天和陆地能源领域带来巨大改变,但在完全替代当前广泛使用的镍基高温合金之前,急需一种可靠的解决方案来保护硅基结构陶瓷免受蒸汽和熔融腐蚀物质的侵蚀。环境障涂层被认为是解决这些问题的有效方案,在过去的几十年里,人们在这个问题上付出了相当多的努力。综合来看,成功的EBC必须考虑以下几个方面:首先必须保证层间的CTE匹配来避免裂纹的出现;其次是涂层在高温下的相稳定性和层间的化学相容性以避免涂层的失效;最后是面层在高温服役环境中的抗水蒸气腐蚀和抗CMAS腐蚀能力,来保护基体不受使用环境影响。而更先进的EBC成分已经在开发和研究中,旨在为下一代开辟道路。尽管在过去的几十年里进行了大量的研究,但需要进一步的工作来充分了解更有前途的稀土硅酸盐候选者中的腐蚀机制。可以预见的是,EBC代表了一个先进的快节奏的领域,不断报道的新的材料体系、涂层结构、工艺和方案,提供了EBC更多的方向和可能性,旨在促进向新一代航空发动机和燃气轮机的过渡。在过去几年中取得的令人兴奋的里程碑为这一领域展示了一幅光明的图景,预示着未来几年人们对EBC的研究将越来越深入。

对于热喷涂纳米结构涂层来说,应加深对涂层的应用研究,扩展涂层的使用范围,对多种不同结构、不同涂层材料、不同基体材料、不同服役环境和服役时

间的实际应用零部件进行数据收集和深入研究,为优化耐磨涂层结构和开发新材料体系作技术储备。海洋环境服役是当前全世界海洋装备面临的共同问题,加深对海洋环境下热喷涂纳米结构涂层的应用研究将是下一步全球研究者们的工作重点。而随着热喷涂纳米结构涂层的组织结构和性能研究和应用的深入,先进涂层粉体喂料的规模产业化也将是重中之重,特别是针对一些特殊喷涂技术形成的技术封锁问题也需要受到重点关注。

总之,未来纳米热喷涂涂层的发展方向必须着重围绕在如何解决一些关键共性科学问题和“卡脖子”的技术问题上,推进纳米热喷涂涂层的工程应用,当然这涉及涂层材料、涂层工艺和涂层设备三个方面。这不仅需要对可喷涂粉体喂料和热喷涂纳米结构涂层的制备与表征进行深入细致的研究,而且要根据实际需求大力开展纳米热喷涂涂层在所需服役环境下的应用研究。

参考文献

- [1] HOU B, LI X, MA X, et al. The cost of corrosion in China[J]. *npj Materials Degradation*, 2017, 1(1):29-33.
- [2] 赵振业. 中国热处理与表层改性技术路线图[J]. *金属热处理*, 2014, 39(4): 156-160.
ZHAO Z Y. China roadmap of heat treatment & surface modification technology [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2014, 39 (4): 156-160.
- [3] 赵振业. 中国热处理与表层改性技术路线图[J]. *金属热处理*, 2014, 39 (6): 161-164.
ZHAO Z Y. China roadmap of heat treatment & surface modification technology [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2014, 39 (6): 161-164.
- [4] LIMA R S, MARPLE B R. Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(1): 40-63.
- [5] 师昌绪,徐滨士,张平,等. 21世纪表面工程的发展趋势[J]. *中国表面工程*, 2001, 13(1):2-7.
SHI C X, XU B S, ZHANG P, et al. Development of surface engineering in the 21st century [J]. *China Surface Engineering*, 2001, 13(1): 2-7.
- [6] 王铀. 热喷涂纳米涂层20年回顾与展望[J]. *表面技术*, 2016, 45(9):1-9.
WANG Y. Review and prospects for 20-year development of thermal sprayed nanocoatings [J]. *Surface Technology*, 2016, 45(9): 1-9.
- [7] 徐滨士,欧忠文,马世宁,等. 纳米表面工程[J]. *中国机械工程*, 2000, 28(6):116-121.
XU B S, OU Z W, MA S N, et al. Nano-surface engineering [J]. *China Mechanical Engineering*, 2000, 28(6): 116-121.
- [8] 王铀. 再造纳米小颗粒给力传统大工业[J]. *黑龙江冶金*, 2012, 4

- (1):1-4.
WANG Y. Boost the traditional industries by reconstituted nanoparticles [J]. Heilongjiang Metallurgy, 2012, 4(1): 1-4.
- [9] KIM J H, YANG H S, BAIK K H, et al. Development and properties of nanostructured thermal spray coatings [J]. Current Applied Physics, 2006, 6(6): 1002-1006.
- [10] MARPLE B R, LIMA R S. Engineering nanostructured thermal spray coatings: process-property-performance relationships of ceramic based materials [J]. Advances in Applied Ceramics, 2013, 106(5): 265-275.
- [11] 王铀. 大力发展纳米表面工程[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(1): 8-16.
WANG Y. To develop nano-surface engineering [J]. Thermal Spray Technology, 2011, 3(1): 8-16.
- [12] WANG Y, JIANG S, WANG M D, et al. Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings [J]. Wear, 2000, 237(2): 176-185.
- [13] 王铀, 杨勇. 热喷涂纳米结构涂层的研究进展及在外军舰艇上的应用[J]. 中国表面工程, 2008, 21(1): 6-15.
WANG Y, YANG Y. Research progress of thermal sprayed nanostructured coatings and their application in foreign warships [J]. China Surface Engineering, 2008, 21(1): 6-15.
- [14] TIAN W, WANG Y, YANG Y, et al. Toughening and strengthening mechanism of plasma sprayed nanostructured Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(5): 642-649.
- [15] TIAN W, WANG Y, ZHANG T, et al. Sliding wear and electrochemical corrosion behavior of plasma sprayed nanocomposite Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 coatings [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 118(1): 37-45.
- [16] SONG R G, WANG C, JIANG Y, et al. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanostructured ceramic composite coatings prepared by plasma spraying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 544: 13-18.
- [17] SÁNCHEZ E, BANNIER E, VICENT M, et al. Characterization of nanostructured ceramic and cermet coatings deposited by plasma spraying [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8(5): 1136-1146.
- [18] SÁNCHEZ E, BANNIER E, CANTAVELLA V, et al. Deposition of Al_2O_3 - TiO_2 nanostructured powders by atmospheric plasma spraying [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(3): 329-337.
- [19] ZHANG J, HE J, DONG Y, et al. Microstructure and properties of Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 coatings sprayed using nanostructured powders [J]. Rare Metals, 2007, 26(4): 391-397.
- [20] WANG Y, WANG D L, LIU G, et al. The influence of powder types and plasma spray conditions on abrasive wear of nanostructured and conventional Al_2O_3 - TiO_2 coatings [J]. Materials Science Forum, 2007, 539/543: 1294-1299.
- [21] YANG Y, YAN D, DONG Y, et al. Preparing of nanostructured Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 - ZrO_2 composite powders and plasma spraying nanostructured composite coating [J]. Vacuum, 2013, 96: 39-45.
- [22] LIMA R S, MOREAU C, MARPLE B R. HVOF-sprayed coatings engineered from mixtures of nanostructured and submicron Al_2O_3 - TiO_2 powders: an enhanced wear performance [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5): 866-872.
- [23] AHN J, HWANG B, SONG E P, et al. Correlation of microstructure and wear resistance of Al_2O_3 - TiO_2 coatings plasma sprayed with nanopowders [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(6): 1851-1861.
- [24] XU L, WANG D. Grain growth characteristics of plasma-sprayed nanostructured Al_2O_3 - TiO_2 coatings during laser remelting [J]. Ceramics International, 2021, 47(11): 15052-15058.
- [25] WANG Y, LI C, GUO L, et al. Laser remelting of plasma sprayed nanostructured Al_2O_3 - TiO_2 coatings at different laser power [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204 (21/22): 3559-3566.
- [26] WANG D, TIAN Z, SHEN L, et al. Microstructure and properties of laser-remelted nanostructured Al_2O_3 - TiO_2 ceramic coatings [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(9): 1542-1546.
- [27] WANG Y, LI C G, TIAN W, et al. Laser surface remelting of plasma sprayed nanostructured Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 coatings on titanium alloy [J]. Applied Surface Science, 2009, 255 (20): 8603-8610.
- [28] YANG Y, CUI Y H, MIAO L L, et al. Effects of treatment process and nano-additives on the microstructure and properties of Al_2O_3 - TiO_2 nanocomposite powders used for plasma spraying [J]. Powder Technology, 2018, 338: 304-312.
- [29] TIAN Z J, SHEN L D, HUANG Y H, et al. Nano-SiC modified plasma sprayed ceramic coatings prepared by laser sintering [J]. Key Engineering Materials, 2008, 375/376: 348-352.
- [30] YILMAZ R. Microstructural and wear characterization of SiC reinforced Al_2O_3 - TiO_2 plasma coating [J]. Industrial Lubrication and Tribology, 2006, 58(6): 312-319.
- [31] WANG L, LIU S, GOU J, et al. Study on the wear resistance of graphene modified nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ coatings [J]. Applied Surface Science, 2019, 492: 272-279.
- [32] KALANGI C, BOLLEDDU V, ALLASI H L, et al. Tribological characteristics of carbon nanotubes-reinforced plasma-sprayed Al_2O_3 - TiO_2 ceramic coatings [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, 2021(1): 8094640.
- [33] BARATI N, MELETIS E I, GOLESTANI FARD F, et al. Al_2O_3 - ZrO_2 nanostructured coatings using DC plasma electrolytic oxidation to improve tribological properties of Al substrates [J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 927-934.
- [34] MATHEW J S, MARCINAUSKAS L, KALIN M, et al. Improvement of the tribological properties of alumina coatings by zirconia addition [J]. Coatings, 2021, 11(8): 991.
- [35] YAO M, LI F, HE W. A novel method for preparing nano-and microcomposite Al_2O_3 - ZrO_2 ceramic coatings [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2008, 29(4): 482-494.
- [36] LI W, ASSADI H, GAERTNER F, et al. A review of advanced composite and nanostructured coatings by solid-state cold spraying process [J]. Critical Reviews in Solid State and Materi-

- als Sciences, 2019, 44(2): 109-156.
- [37] GUO R F, SHEN P, GUO N, et al. Al-7Si-5Cu/Al₂O₃-ZrO₂ laminated composites with excellent and anisotropic wear resistance [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20 (11): 1800540.
- [38] BARTOLOMÉ J F, DE AZA A H, MARTÍN A, et al. Alumina/zirconia micro/nanocomposites: a new material for biomedical applications with superior sliding wear resistance [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(10): 3177-3184.
- [39] GÓRSKI L, PAWŁOWSKI A. Studies on Al₂O₃-ZrO₂ coatings structure before and after thermal treatment [J]. *Solid State Phenomena*, 2007, 130: 297-301.
- [40] SATHISH S, GEETHA M. Comparative study on corrosion behavior of plasma sprayed Al₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃/ZrO₂ and ZrO₂/Al₂O₃ coatings [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(5): 1336-1344.
- [41] HU Y. Electrochemical analysis of corrosion behavior Al₂O₃-ZrO₂ ceramic layer coated carbon steel pipes for potential oil exploitation application [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11(11): 9145-9152.
- [42] SATHISH S, GEETHA M. Microstructure and corrosion behaviour of plasma sprayed bilayered ceramic coatings [J]. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2015, 74(2): 97-103.
- [43] HWANG B, AHN J, LEE S. Correlation of microstructure and wear resistance of ferrous coatings fabricated by atmospheric plasma spraying [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 2002, 33(9): 2933-2945.
- [44] SONG E P, HWANG B, LEE S, et al. Correlation of microstructure with hardness and wear resistance of stainless steel blend coatings fabricated by atmospheric plasma spraying [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 429(1/2): 189-195.
- [45] MOHAMED A S, ELAYAPERUMAL A, ARULVEL S. Enhancement of the hardness and wear-resistance of aluminum-silicon alloy using atmospheric plasma-sprayed ZrO₂, Al₂O₃-ZrO₂ multilayer, and Al₂O₃/ZrO₂ composite coatings [J]. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2020, 8(2): 025027.
- [46] WANG Y W, WANG X L, WANG X Y, et al. Effect of CeO₂ on the microstructure and properties of plasma-sprayed Al₂O₃-ZrO₂ ceramic coatings [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(10): 6390-6401.
- [47] ZHAO C C, SUN X W, WANG X Y, et al. High temperature microstructure evolution and thermal shock resistance of plasma sprayed Al₂O₃-ZrO₂-CeO₂ coatings [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020, 38 (2): 023206-023206.
- [48] SUN W W, WANG X L, SUN X W, et al. Microstructure and properties of Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ coatings during high temperature and thermal shock resistance [J]. *Applied Physics A*, 2020, 126 (8): 639.
- [49] LI F, YANG H, YE Y, et al. One zirconia-based ceramic coating strategy of combustion stabilization for fuel-rich flames in a small-scale burner [J]. *Fuel*, 2022, 101: 310.
- [50] MIYOSHI K, FARMER S C, SAYIR A. Wear properties of two-phase Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) ceramics at temperatures from 296 to 1073 K [J]. *Tribology International*, 2005, 38 (11/12): 974-986.
- [51] PAN Z Y, WANG Y, LI X W, et al. Effect of submicron and nano SiC particles on erosion wear and scratch behavior of plasma-sprayed Al₂O₃/8YSZ coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, 21(5): 995-1010.
- [52] PAN Z Y, WANG Y, WANG C H, et al. The effect of SiC particles on thermal shock behavior of Al₂O₃/8YSZ coatings fabricated by atmospheric plasma spraying [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(8/9): 2484-2498.
- [53] GAO P Y, MA Y D, SUN W W, et al. Microstructure and properties of Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ composite coatings prepared by plasma spraying [J]. *Rare Metals*, 2020, 40(7): 1825-1834.
- [54] MA Y D, WANG X Y, SUN X W, et al. Microstructure and properties evolution of plasma sprayed Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ coatings during high temperature and thermal shock resistance [J]. *Materials at High Temperatures*, 2020, 37(4): 256-267.
- [55] GUILLON O, DASH A, LENSER C, et al. Tuning the microstructure and thickness of ceramic layers with advanced coating technologies using zirconia as an example [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(11): 2000529.
- [56] JAMALI H, MOZAFARINIA R, SHOJA-RAZAVI R, et al. Comparison of hot corrosion behaviors of plasma-sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings exposure to molten vanadium pentoxide and sodium sulfate [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(2): 485-492.
- [57] GHASEMI R, VAKILIFARD H. Plasma-sprayed nanostructured YSZ thermal barrier coatings: thermal insulation capability and adhesion strength [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (12): 8556-8563.
- [58] WANG Y, BAI Y, WU K, et al. Time-/space-sensitive sintering kinetics of plasma sprayed multi-modal nanostructured coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 381: 125115.
- [59] LI L, HITCHMAN N, KNAPP J. Failure of thermal barrier coatings subjected to CMAS attack [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(1): 148-155.
- [60] ZHOU C G, YU Q H. Nanostructured thermal barrier coatings [M]// *Thermal Barrier Coatings*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011: 75-96.
- [61] LIANG L H, WEI H, CHANG X C, et al. Enhanced insulation temperature and the reduced thermal conductivity of nanostructured ceramic coating systems [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 65: 219-224.
- [62] LIANG L H, LI X N, LIU H Y, et al. Power-law characteristics of damage and failure of ceramic coating systems under three-point bending [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 285: 113-119.
- [63] LI G, YANG G. Understanding of degradation-resistant behavior of nanostructured thermal barrier coatings with bimodal structure [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(3): 231-238.
- [64] SEZAVAR A, SAJJADI S A, BABAKHANI A, et al. Oxida-

- tion behavior of a nanostructured compositionally graded layer (CGL) thermal barrier coating (TBC) deposited on IN-738LC [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 374-382.
- [65] YANG D, GAO Y, LIU H, et al. Thermal shock resistance of bimodal structured thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying using nanostructured partially stabilized zirconia [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 315: 9-16.
- [66] ZHAO Y, GAO Y. Deposition of nanostructured YSZ coating from spray-dried particles with no heat treatment [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 346: 406-414.
- [67] 申桂英. 工业和信息化部印发《重点新材料首批次应用示范指导目录(2019年版)》[J]. *精细与专用化学品*, 2020, 28(1): 49.
SHEN G Y. Guidance catalogue for the first batch application demonstration of key new materials (2019 edition) [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2020, 28(1): 49.
- [68] 蒋海涛, 张宏. 高温热障涂层材料体系与检测技术研究进展[J]. *战术导弹技术*, 2025(3): 48-63.
JIANG H T, ZHANG H. Research progress of material system and detection technology for high temperature thermal barrier coating [J]. *Tactical Missile Technology*, 2025(3): 48-63.
- [69] 周飞飞, 刘敏, 邓春明, 等. 等离子喷涂用纳米结构T'相8YSZ球形喂料及应用展望[J]. *表面技术*, 2019, 48(1): 37-42.
ZHOU F F, LIU M, DENG C M, et al. Nanostructured T' phase 8YSZ spherical feedstocks for plasma spraying and application prospects [J]. *Surface Technology*, 2019, 48(1): 37-42.
- [70] HAJIZADEH-OGHAZ M, SHOJA R R, LOGHMAN-ESTARKI M R. Synthesis and characterization of non-transformable tetragonal YSZ nanopowder by means of Pechini method for thermal barrier coatings (TBCs) applications [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, 70(1): 6-13.
- [71] WEI Z Y, MENG G H, CHEN L, et al. Progress in ceramic materials and structure design toward advanced thermal barrier coatings [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(7): 985-1068.
- [72] ZHOU F F, DENG C M, WANG Y, et al. Build-up of the splat with columnar nanocrystalline for thermal barrier coatings derived from nanostructured t'-8YSZ feedstocks [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(3): 3989-3993.
- [73] ZHOU F, WANG Y, LIU M, et al. Thermo-physical and thermal insulation properties of multi-scale nanostructured thermal barrier coatings using as-prepared t'-8YSZ feedstocks [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(18): 24096-24103.
- [74] 郭芳威, 张瑞吉, 邢辰, 等. 层级孔喷涂粉末构筑及新一代长寿命热障涂层材料的研究进展[J]. *航空材料学报*, 2023, 43(4): 1-16.
GUO F W, ZHANG R J, XING C, et al. Review on thermal spraying powder with hierarchy pore structure and a new generation of long-life thermal barrier coating materials [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2023, 43(4): 1-16.
- [75] 李迪, 李享成, 朱颖丽, 等. 稀土锆酸盐热障涂层材料的研究进展[J]. *耐火材料*, 2021, 55(3): 258-263.
LI D, LI X C, ZHU Y L, et al. Research progress of rare-earth zirconate thermal barrier coatings [J]. *Refractories*, 2021, 55(3): 258-263.
- [76] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. A novel structure design towards extremely low thermal conductivity for thermal barrier coatings-experimental and mathematical study [J]. *Materials & Design*, 2012, 35: 505-517.
- [77] YI H, LIU X, CHE J, et al. Thermochemical compatibility between $\text{La}_2(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ and 4 mol% Y_2O_3 stabilized zirconia after high temperature heat treatment [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(4): 4142-4147.
- [78] YANG P, YANG D, HAO E, et al. Thermal shock resistance and failure analysis of $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$ -based TBCs produced by atmospheric plasma spraying [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 409: 126903.
- [79] LIU X Y, CHE J W, YI H, et al. Influence of powder states on the composition and phase stability of LZ/YSZ composite thermal barrier coatings [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 20291-20298.
- [80] KANG Y X, BAI Y, FAN W, et al. Thermal cycling performance of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/50 \text{ vol.}\% \text{YSZ}$ composite thermal barrier coating with CMAS corrosion [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(7): 2851-2862.
- [81] ZHOU F, WANG Y, LIU M, et al. Bonding strength and thermal conductivity of novel nanostructured $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 460-465.
- [82] ZHOU F, WANG Y, CHEN W, et al. Fabrication and characterization of novel powder reconstitution derived nanostructured spherical $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$ feedstock for plasma spraying [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 468-476.
- [83] ZHOU F, ZHANG X, LIU M, et al. Nanocrystalline construction in ultra-high temperature thermal barrier coatings using as-synthesized nanostructured $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$ feedstocks [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 6965-6968.
- [84] YANG P, AN Y, ZHAO D, et al. Structure evolution, thermal properties and sintering resistance of promising thermal barrier coating material $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$ [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(13): 20652-20663.
- [85] FENG S, SUN D, WANG W, et al. Study on the ablation resistance of plasma sprayed $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ and $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{6.9}/\text{YSZ}$ thermal protection coatings [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(20): 29355-29362.
- [86] YAN Z, GUO L, LI Z, et al. Effects of laser glazing on CMAS corrosion behavior of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thermal barrier coatings [J]. *Corrosion Science*, 2019, 157: 450-461.
- [87] 王晶, 陆杰, 赵晓峰, 等. 氧化钪含量对YSZ热障涂层抗CMAS腐蚀性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2023, 43(4): 25-36.
WANG J, LU J, ZHAO X F, et al. Effect of yttria content on CMAS resistance of YSZ thermal barrier coatings [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2023, 43(4): 25-36.
- [88] LI M, CHENG Y, GUO L, et al. Preparation of nanostructured $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-LaPO}_4$ thermal barrier coatings and their calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistance [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(10): 3425-3434.

- [89] ZHU R B, ZOU J P, MAO J, et al. A comparison between novel $Gd_2Zr_2O_7$ and $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ thermal barrier coatings fabricated by plasma spray-physical vapor deposition [J]. *Rare Metals*, 2020, 40(8): 2244-2253.
- [90] CARPIO P, SALVADOR M D, BORRELL A, et al. Thermal behaviour of multilayer and functionally-graded $YSZ/Gd_2Zr_2O_7$ coatings [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(5): 4048-4054.
- [91] PRAVEEN K, SRAVANI N, ALROY R J, et al. Hot corrosion behaviour of atmospheric and solution precursor plasma sprayed $(La_{0.9}Gd_{0.1})_2Ce_2O_7$ coatings in sulfate and vanadate environments [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(14): 4233-4244.
- [92] GUO L, LI B, CHENG Y, et al. Composition optimization, high-temperature stability, and thermal cycling performance of Sc-doped $Gd_2Zr_2O_7$ thermal barrier coatings: theoretical and experimental studies [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(3): 454-469.
- [93] GUO L, XIN H, ZHANG Z, et al. Preparation of $(Gd_{0.9}Sc_{0.1})_2Zr_2O_7/YSZ$ thermal barrier coatings and their corrosion resistance to V_2O_5 molten salt [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 389: 125677.
- [94] LI B, WU J, HE X, et al. Sc-doped $Gd_2Zr_2O_7$ coating on YSZ thermal barrier coatings to resist CMAS + molten salt attack [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(8): 11662-11671.
- [95] 刘文龙, 刘敏, 张吉卓, 等. 燃气热循环下 7YSZ 热障涂层的微结构演变与阻抗谱特征 [J]. *材料工程*, 2017, 45(10): 79-87.
- CHEN W L, LIU M, ZHANG J F, et al. Microstructure evolution and impedance spectroscopy characterization of thermal barrier coating exposed to gas thermal-shock environment [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(10): 79-87.
- [96] MARGINEAN G, FRUNZAVARDE D, BRANDL W. Oxidation behavior of HVOF-sprayed $MCrAlY$ -coatings [J]. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 2007, 38(3): 222-226.
- [97] SAEIDI S, VOISEY K T, MCCARTNEY D G. Mechanical properties and microstructure of VPS and HVOF $CoNiCrAlY$ coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(6): 1231-1243.
- [98] RAJASEKARAN B, MAUER G, VABEN R. Enhanced characteristics of HVOF-sprayed $MCrAlY$ bond coats for TBC applications [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(6): 1209-1216.
- [99] ZHOU F, ZHANG Z, LIU S, et al. Effect of heat treatment and synergistic rare-earth modified $NiCrAlY$ on bonding strength of nanostructured 8YSZ coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 636-645.
- [100] WANG Y, SUN X G, HE J Q, et al. High temperature sulphidation of HVOF sprayed CeO_2 modified $NiCrAlY$ coatings in H_2/H_2S atmospheres [J]. *Surface Engineering*, 2012, 28(4): 261-265.
- [101] MENG G H, LIU H, LIU M J, et al. Highly oxidation resistant $MCrAlY$ bond coats prepared by heat treatment under low oxygen content [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 368: 192-201.
- [102] KHANNA A S, RATHOD W S. Development of $CoNiCrAlY$ oxidation resistant hard coatings using high velocity oxy fuel and cold spray techniques [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 49: 374-382.
- [103] SUN X, CHEN S, WANG Y, et al. Mechanical properties and thermal shock resistance of HVOF sprayed $NiCrAlY$ coatings without and with nano ceria [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, 21(5): 818-824.
- [104] CHEN S F, LIU S Y, WANG Y, et al. Microstructure and properties of HVOF-sprayed $NiCrAlY$ coatings modified by rare earth [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(5): 809-817.
- [105] VANDE P A, QUAB D, PÉRE E, et al. Beneficial effect of Pt and of pre-oxidation on the oxidation behaviour of an $NiCoCrAlYTa$ bond-coating for thermal barrier coating systems [J]. *Oxidation of Metals*, 2011, 75(5): 247-279.
- [106] GHADAMI F, SABOUR R A A, GHADAMI S. Preparation, characterization and oxidation behavior of CeO_2 -gradient $NiCrAlY$ coatings applied by HVOF thermal spraying process [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(12): 20500-20509.
- [107] GHADAMI F, SABOUR R A A, GHADAMI S. Microstructural characteristics and oxidation behavior of the modified $MCrAlX$ coatings: a critical review [J]. *Vacuum*, 2021, 185: 109980.
- [108] BARLETTA M, BOLELLI G, BONFERRONI B, et al. Wear and corrosion behavior of HVOF-sprayed $WC-CoCr$ coatings on Al alloys [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(1/2): 358-367.
- [109] 周克崧, 邓春明, 刘敏. 超音速火焰喷涂 WC 涂层替代电镀硬铬: 疲劳和摩擦磨损性能 [J]. *中国工程科学*, 2009, 11(10): 48-54.
- ZHOU K S, DENG C M, LIU M. WC coatings as candidate to hard chrome plating characterization of fatigue and friction and wear [J]. *Strategic Study of CAE*, 2009, 11(10): 48-54.
- [110] 周红霞, 王亮, 彭飞, 等. 纳米稀土对热喷涂 WC-12Co 涂层的改性作用 [J]. *材料热处理学报*, 2009, 30(2): 162-166.
- ZHOU H X, WANG L, PENG F, et al. Effect of rare earth on WC-12Co coatings prepared by thermal spraying [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2009, 30(2): 162-166.
- [111] 周红霞, 彭飞, 王振强, 等. 纳米稀土改性热喷涂 WC/12Co 涂层的摩擦磨损性能研究 [J]. *热处理技术与装备*, 2009, 30(1): 8-12.
- ZHOU H X, PENG F, WANG Z Q, et al. Study on wear performance of rare-earth modified WC/12Co thermally sprayed coatings [J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2009, 30(1): 8-12.
- [112] XIE Y, PEI X H, WEI S B. Investigation of erosion resistance property of WC-Co coatings [J]. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 2016, 10(4): 365-374.
- [113] KULU P, ZIMAKOV S. Wear resistance of thermal sprayed coatings on the base of recycled hardmetal [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 130(1): 46-51.
- [114] 吴燕明, 赵坚, 陈小明, 等. 超音速喷涂纳米 WC 复合涂层与电

- 镀铬层的组织及性能[J].材料热处理学报,2015,36(增刊1):171-176.
- WU Y M, ZHAO J, CHEN X M, et al. Microstructure and properties of high velocity sprayed nano WC composite coatings and chromium platings [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(Suppl 1): 171-176.
- [115] LI C J, OHMORI A, TANI K. Effect of WC particle size on the abrasive wear of thermally sprayed WC-Co coatings [J]. Materials and Manufacturing Processes, 1999, 14(2): 175-184.
- [116] HAN J C, JAFARI M, PARK C G, et al. Microstructure-property relations in WC-Co coatings sprayed from combinatorial Ni-plated and nanostructured powders [J]. Materials Characterization, 2017, 129: 207-216.
- [117] HE J H, SCHOENUNG J M. A review on nanostructured WC-Co coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 157(1): 72-79.
- [118] CHO T Y, YOON J H, KIM K S, et al. A study on HVOF coatings of micron and nano WC-Co powders [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(22/23): 5556-5559.
- [119] GAO P H, CHEN B Y, WANG W, et al. Simultaneous increase of friction coefficient and wear resistance through HVOF sprayed WC-(nano WC-Co) [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 363: 379-389.
- [120] JIN G, XU B S, WANG H D, et al. Characterization of WC/Co coatings on metal substrates [J]. Materials Letters, 2007, 61(11/12): 2454-2456.
- [121] MI P, WANG T, YE F. Influences of the compositions and mechanical properties of HVOF sprayed bimodal WC-Co coating on its high temperature wear performance [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 69: 158-163.
- [122] WANG H, WANG X, SONG X, et al. Sliding wear behavior of nanostructured WC-Co-Cr coatings [J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 453-460.
- [123] ZHU Y C, YUKIMURA K, DING C X, et al. Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying [J]. Thin Solid Films, 2001, 388(1/2): 277-282.
- [124] KIM J H, BAIK K H, SEONG B G, et al. Effects of post-spraying heat treatment on wear resistance of WC-Co nanocomposite coatings [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 449/451: 876-879.
- [125] ERFANMANESH M, SHOJA-RAZAVI R, ABDOLLAHPOUR H, et al. Friction and wear behavior of laser clad WC-Co and Ni/WC-Co deposits at high temperature [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 81: 137-148.
- [126] YUAN J, ZHU Y, ZHENG X, et al. Improvement in tribological properties of atmospheric plasma-sprayed WC-Co coating followed by Cu electrochemical impregnation [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(18): 7959-7965.
- [127] AMANOV A, KARIMBAEV R, BERKEBILE S P. Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on wear mechanisms of thermally-sprayed WC-Co coating [J]. Wear, 2021, 477: 203873.
- [128] 刘勇,刘赛月,王铀,等.面向高端装备关键构件的纳米热喷涂涂层[J].材料导报,2016,30(增刊1):67-72.
- LIU Y, LIU S Y, WANG Y, et al. Nano thermal spray coating facing the key components in high-side equipment [J]. Materials Reports, 2016, 30(Suppl 1): 67-72.
- [129] PADTURE N P. Environmental degradation of high-temperature protective coatings for ceramic-matrix composites in gas-turbine engines [J]. npj Materials Degradation, 2019, 3(1): 804-809.
- [130] 王佳宁,王超会,王铀,等.稀土硅酸盐环境障涂层综述[J].中国表面工程,2021,34(6):21-32.
- WANG J N, WANG C H, WANG Y, et al. Review of rare earth silicate environmental barrier coatings [J]. China Surface Engineering, 2021, 34(6): 21-32.
- [131] POERSCHKE D L, JACKSON R W, LEVI C G. Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas turbines: progress toward models and materials solutions [J]. Annual Review of Materials Research, 2017, 47(1): 297-330.
- [132] NIETO A, AGRAWAL R, BRAVO L, et al. Calcia-magnesia-alumina-silicate (CMAS) attack mechanisms and roadmap towards sandphobic thermal and environmental barrier coatings [J]. International Materials Reviews, 2021, 66(7): 451-492.
- [133] 杨博,李广荣,徐彤,等.大气等离子喷涂环境障涂层的预处理致密化方法[J].材料工程,2021,49(11):116-124.
- YANG B, LI G R, XU T, et al. Densification method of air-plasma-sprayed environmental barrier coatings achieved by pre-heat treatment [J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(11): 116-124.
- [134] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion [J]. Nature Materials, 2016, 15(8): 804-809.
- [135] 崔永静,洪智亮,郭孟秋,等.热处理对等离子喷涂 BSAS 环境障涂层性能影响[J].材料工程,2023,51(3):59-66.
- CUI Y J, HONG Z L, GUO M Q, et al. Effect of heat treatment on properties of plasma-sprayed BSAS environmental barrier coating [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(3): 59-66.
- [136] TEJERO-MARTIN D, BENNETT C, HUSSAIN T. A review on environmental barrier coatings: history, current state of the art and future developments [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(3): 1747-1768.
- [137] HAHEN K. Silicon nitride for high-temperature applications[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(6): 1501-1522.
- [138] LIU M J, ZHANG G, LU Y H, et al. Plasma spray-physical vapor deposition toward advanced thermal barrier coatings: a review [J]. Rare Metals, 2020, 39(5): 479-497.
- [139] 梁锐辉,钟鑫,洪督,等.二硅化钼改性硅酸锆环境障涂层体系抗热震行为及机理[J].航空材料学报,2023,43(4):37-44.
- LIANG R H, ZHONG X, HONG D, et al. Thermal shock behaviors and mechanisms of ytterbium silicate environmental bar-

- rier coatings modified by MoSi_2 [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2023, 43(4): 37-44.
- [140] 邓路炜, 张晓东, 王东升, 等. 环境障涂层用纳米结构 Yb_2SiO_5 粉体喂料的制备与表征 [J]. *中国表面工程*, 2020, 33(6): 108-117.
DENG L W, ZHANG X D, WANG D S, et al. Preparation and characterization of nanostructured Yb_2SiO_5 feedstock for environmental barrier coatings [J]. *China Surface Engineering*, 2020, 33(6): 108-117.
- [141] 官雪, 刘海洋, 刘赛月, 等. 等离子喷涂用纳米结构 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 喂料的制备与性能 [J]. *表面技术*, 2022, 51(10): 353-360.
GONG X, LIU H Y, LIU S Y, et al. Preparation and characterization of nanostructured $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ feedstock for plasma spraying [J]. *Surface Technology*, 2022, 51(10): 353-360.
- [142] XIAO F, GONG X, LIU S, et al. A novel nanostructured mullite feedstock for environmental barrier coatings *via* atmosphere plasma spraying [J]. *Crystals*, 2022, 12(5): 726.
- [143] LI B X, ZHANG X D, ZHANG Z G, et al. Preparation and characterization of a novel nanostructured $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ feedstock used for plasma-sprayed environmental barrier coatings [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(7): 10897-10905.
- [144] LEE G W, KIM T W, SLOOF W G, et al. Self-healing capacity of mullite- Yb_2SiO_5 environmental barrier coating material with embedded Ti_2AlC MAX phase particles [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16): 22478-22486.
- [145] OKAWA A, NGUYEN S T, WIFF J P, et al. Autonomous crack healing ability of SiC dispersed $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ by oxidations in air and water vapor [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(24): 34802-34809.
- [146] ZHANG Z, PARK Y, XUE Z, et al. Research status of bond coats in environmental barrier coatings [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, 19(4): 1841-1859.
- [147] 魏福双, 刘勇, 张晓东, 等. 高熵陶瓷的制备及在热/环境障涂层中的应用现状 [J]. *航空制造技术*, 2021, 64(20): 92-101.
WEI F S, LIU Y, ZHANG X D, et al. Preparation of high-entropy ceramics and their application status in thermal/environmental barrier coatings [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2021, 64(20): 92-101.
- [148] WEI F S, ZHANG D X, GONG X, et al. A systematic analysis of the calcium-magnesium-aluminosilicate corrosion behavior of high-entropy $(5\text{Re}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ materials [J]. *Corrosion Science*, 2023, 219: 111221.
-
- 基金项目:**国家重点研发计划(2020YFB2007900); 国家科技重大专项项目(2017-VI-0020-0093); 重大研究计划培育项目(91960107); 国家自然科学基金青年基金(52001217)
- 收稿日期:**2023-11-17; **录用日期:**2023-12-25
- 通讯作者:**张晓东(1980—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为极端服役环境纳米涂层材料与技术, 联系地址: 哈尔滨工业大学新空间技术楼 413 室(150001), E-mail: zhangxiaodong@hit.edu.cn

(本文责编: 齐书涵)