

航空航天用金属表面热防护涂层的研究进展

姬梅梅^{1,2}, 朱时珍^{1,2}, 马壮^{1,2}

(1.北京理工大学 材料学院, 北京 100081; 2.冲击环境材料技术国家级重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 高温合金材料凭借其优异的综合性能而广泛应用于航空航天领域热端部件。近年来, 随着航空航天技术的不断发展, 飞行器的热端部件正逐渐面临着更为严峻和复杂的服役环境, 因此对高温合金的耐高温、抗氧化等使用性能提出了更高的要求。表面涂层技术由于具有约束条件少、可设计性强、技术类型和材料的选择空间大、经济环保等优点, 成为目前最常用的热防护技术手段之一, 具有广阔的应用前景和良好的发展潜力。综述了热障涂层、抗氧化涂层材料的研究进展, 主要包括 YSZ、稀土锆酸盐、稀土六铝酸盐、氧化物、金属间化合物等, 并在此基础上探讨了多种热防护涂层的制备方法、工作原理、适用范围。针对性地提出了航空航天用高温合金表面热防护涂层未来发展的方向, 即继续优化涂层材料的成分设计, 改善涂层与基体之间的界面结合, 综合多种热防护机理选用合适的技术方法制备多层多功能耦合热防护涂层, 使其更好地适用于航空航天用金属的表面热防护。

关键词: 热防护; 热障涂层; 抗氧化涂层; 制备工艺; 高温合金

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)01-0253-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.01.021

Advances in the Research of Thermal Protective Coatings on Aerospace Metal Surface

Ji Mei-mei^{1,2}, ZHU Shi-zhen^{1,2}, MA Zhuang^{1,2}

(1.School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2.National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: Currently, superalloys are classic materials widely used in hot-end components in aerospace field due to their excellent comprehensive properties. In recent years, with the continuous development of aerospace technology, the hot-end components of air vehicles are gradually facing a more severe service environment. Therefore, better high temperature resistance and oxidation resistance of superalloys are required. Surface coating technology has become one of the most commonly used thermal protection technology methods because of its few constraints, strong designability, large selection of technology types and materials, and economy and environmental protection. So it has broad application prospects and good development potential. The research progress of thermal barrier coating materials and anti-oxidation coating materials are summarized. The main and common materials are YSZ, rare earth zirconate, rare earth hexaaluminate, oxide, intermetallic compounds, etc. The

收稿日期: 2020-05-11; 修订日期: 2020-06-14

Received: 2020-05-11; Revised: 2020-06-14

作者简介: 姬梅梅 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: Ji Mei-mei (1995—), Female, Master, Research focus: material surface engineering.

通讯作者: 朱时珍 (1962—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面工程、高温结构陶瓷。邮箱: zhushz@bit.edu.cn

Corresponding author: ZHU Shi-zhen (1962—), Female, Doctor, Professor, Research focus: material surface engineering, high temperature structural ceramics. E-mail: zhushz@bit.edu.cn

引文格式: 姬梅梅, 朱时珍, 马壮. 航空航天用金属表面热防护涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 253-266.

Ji Mei-mei, ZHU Shi-zhen, MA Zhuang. Advances in the research of thermal protective coatings on aerospace metal surface[J]. Surface technology, 2021, 50(1): 253-266.

preparation methods of the thermal protective coatings and their working principle, and scope of application are described comprehensively. The future development direction of superalloy surface thermal protective coatings for aerospace is pointed out, that is, continue to optimize the composition design of the coating materials, improve the interface combination between the coating and the substrate, integrate a variety of thermal protection mechanisms and then select appropriate technical methods to prepare multi-layer multi-functional coupling thermal protection coatings to make them better suitable for thermal protection for aerospace metals.

KEY WORDS: thermal protection; thermal barrier coating; anti-oxidation coating; preparation technology; superalloy

金属材料在人类的发展进程中起着十分重要的作用,经过几千年的发展,现如今金属材料种类众多且应用广泛,涉及的领域大到航空航天、军事国防,小到衣食住行、日常生活的方方面面^[1-3]。其中,高温合金因具有良好的高温强度、抗腐蚀性能和一定的抗氧化性能,成为现代涡轮喷气式航空发动机、火箭发动机等航空航天领域关键热端部件(如涡轮叶片、导向器叶片、涡轮盘、燃烧室等)的最佳候选材料,目前大量使用的主要有镍基、钴基和铁基高温合金。其中,镍基高温合金主要用于航空航天领域工作温度在 950~1050 °C 的结构部件,如现代航空发动机、航天器和火箭发动机的热端部件等^[4]。钴基高温合金在 815~1093 °C 温度范围内仍具有较好的高温强度和抗腐蚀性能,对于长寿命航空发动机静部件的应用具有特殊价值^[5]。铁基高温合金可在高于 650 °C 的环境中承受一定的应力,并具有良好的抗氧化性和抗腐蚀性,可用于制作涡轮叶片、燃烧室及其他承力件等^[6]。近年来,航空航天领域的发展对高温合金的使用性能提出了更高的要求,其他成分的难熔金属高温合金材料也在陆续开发和研制。高温钛合金质量轻且具有更高的比强度、抗高温蠕变性和组织稳定性,适用于航空发动机的压气机盘、叶片、机匣等部件,以及航天器的固体燃料容器、火箭发动机部件、登月舱等,对减小结构质量和降低疲劳破坏有明显的效果^[7,8],如美国的“双子星”载人航天计划和“阿波罗”载人登月计划中都有钛合金的应用。莱康明公司采用 Ti-1100 合金制造了 T55-712 改型发动机的零部件,我国的 TG6 钛合金已用于制造航空发动机中工作环境在 600 °C 以下的零部件, Ti750 可在 750 °C 短时使用^[9-12]。钼合金热膨胀系数较小,抗热震性能和塑韧性良好,并且在高温下仍能保持较高的强度,如美国发明的 Ta-10W 已应用于“阿吉娜”宇宙飞船的鼻锥和燃烧室、“阿波罗”号飞船的燃烧室以及火箭发动机喷管,苏联发明的 Ta-3Nb-7.5V、Ta-20W、Ta-10Hf-5W 等可用于液体火箭发动机喷嘴^[13]。另外,其他发展中的难熔金属高温合金材料还有铌合金、钨合金等。

然而,近年来航空航天技术的不断进步和发展使得飞行器热端部件及部分结构件的服役环境更为复杂和严峻,其工作环境的温度已接近 1400 °C,未来

将有可能达到 2000 °C^[14,15]。而目前的航空航天用高温合金材料难以满足期望的使用需求,在更高的工作温度下,高温合金会发生熔化甚至失效。另外,高温合金的抗氧化性能较差,如钼合金、钨合金、钛合金、铁合金的抗氧化性分别在 400、500、600、650 °C 时会急剧下降,且随着温度的升高,氧化程度不断加剧,强度、韧性、硬度等性能随之下降,这成为制约高温合金向更高温度应用和发展的主要障碍^[16]。因此亟需开发新的先进技术对航空航天用高温合金进行有效的热防护,提高其高温服役性能。

目前,改进和提高航空航天用金属材料高温使用性能的方法主要有两种^[17]:一是通过合金化改变金属材料自身的化学成分、相稳定性、组织结构等,但该方法的局限性较大,常以损失高温机械性能及材料的加工性能为代价;二是采用表面涂层技术在材料表面制备具有诸如耐温、隔热、抗氧化、耐烧蚀等优异性能的热防护涂层,该技术以涂层的使用性能及其与基体材料的结合强度是否能适应工况要求、经济性、环保性为准则,涂层的化学成分、组织结构可与基体材料完全不同,制备工艺方法多且基本不会使零件造成热变质和变形。正是由于表面涂层技术具有约束条件少、可设计性强、材料种类和技术类型的选择空间很大等优点,该技术现已成为提高金属材料高温使用性能的主要方法。因此,本文针对航空航天用金属基体表面的热障涂层和抗氧化涂层,主要总结了多种涂层的材料种类和制备工艺的基础研究及其应用进展,提出了金属基体热防护涂层的未来发展方向。

1 涂层材料种类

根据航空航天用金属的特性及其服役环境的差异,科研工作者开发了多种类型的涂层材料以适应不同使用性能的要求。一般情况下,航空航天用金属表面热防护涂层都应满足以下要求^[18]:具有较高的熔点及优良的抗氧化、抗腐蚀和耐烧蚀性能,保护基体免受高温损伤;具有良好的组织结构稳定性,高温下不易发生相变和挥发,并且在涂层与基体的界面处不生成杂相;涂层与基体之间的热膨胀系数尽可能匹配,保证较好的结合性能。

1.1 热障涂层 (TBCs)

热障涂层是一类涂覆于高温合金基体表面且能够在一定程度上承受高温、阻隔热量、降低基体温度的陶瓷涂层, 可保证被保护部件在高温下运行^[19]。以燃气涡轮发动机的喷嘴、叶片、燃烧室等热端部件为例, 当其处于高温氧化和高温气流冲蚀等恶劣环境中时, 工作温度将高达 1100 °C, 高于高温镍合金的使用极限温度, 因此热端部件极易受到损坏。而热障涂层的出现使高温热端部件得到保护, 因而使航空发动机等航空航天领域热端部件能够在更高的温度下工作, 提高工作效率^[20]。

1.1.1 Y₂O₃ 部分稳定的 ZrO₂ (YSZ)

ZrO₂ 具有熔点高、热导率低、热膨胀系数高等优异性能, 有单斜相 (monoclinic)、四方相 (tetragonal) 和立方相 (cubic) 三种晶体结构, 三者之间可以相互转化 ($m\text{-ZrO}_2 \leftrightarrow t\text{-ZrO}_2 \leftrightarrow c\text{-ZrO}_2$), 但是在相变过程中伴随着 4%~6% 的体积膨胀, 内应力引发裂纹最后导致涂层失效, 限制了纯 ZrO₂ 在热障涂层方向的使用。加入一定量的稳定剂 (如 MgO、CaO、CeO₂、Y₂O₃、Sc₂O₃、In₂O₃ 等) 可以改变 ZrO₂ 马氏体相变的温度范围, 甚至抑制相变的发生, 其中 Y₂O₃ 效果最佳。研究表明, 加入 20% (质量分数) 的 Y₂O₃ 才可使 ZrO₂ 完全稳定为立方相, 但其在高温热循环实验中表现出的抗热冲击性能很差。而 6%~8% Y₂O₃ 部分稳定的 ZrO₂ (YSZ) 主要相成分为亚稳态四方相 t' , 具有硬度高、熔点高 (2700 °C)、热膨胀系数高 ($10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、密度低 (6.4 g/cm^3)、弹性模量低 (50 GPa)、热导率低 ($2.5 \sim 4.0 \text{ W/(m·K)}$) 以及抗腐蚀性、高温稳定性好等特点, 在 1200 °C 以下, 具有较长的热循环使用寿命^[5]。刘洪军^[21]采用 APS 喷涂纳米 YSZ 团聚粉末获得了具有纳米结构的 YSZ 涂层, 制得的涂层可耐受 1000 °C 的热冲击 50 次。梁加森等^[22]在 Ti48Al2Cr2Nb 钛合金粘结层表面制得 8YSZ 陶瓷面层 (50~200 μm), 涂层在 800~1000 °C 区间内保温 2 min 后, 再充氮气冷却至室温循环 10 次, 无明显脱落、开裂、穿孔等现象。

当环境温度高于 1200 °C 时, YSZ 热障涂层会发生相变, 引起 3.5% 的体积膨胀而产生裂纹, 外界氧的进入会加速涂层的失效和基体的损伤。另外, 此时的 YSZ 易烧结致密, 热应力增大而加速剥落失效。为解决 YSZ 热障涂层在高温条件下相不稳定、烧结速率快等问题, 大量学者认为向其中掺杂多元稀土元素可部分取代 Zr 原子, 而使晶格畸变增大、键集居数降低、晶格振动频率降低, 导致声子传导平均自由程降低, 从而有效降低热导率、提高热障涂层的高温稳定性和隔热性能, 并已通过第一性原理计算和实验证明^[23]。Pitek 等^[24]向 YSZ 中掺杂 Ta, 制得 ZrO₂-YO_{1.5}-TaO_{2.5} 体系, 结果表明 Ta 的加入使得体系

在 1500 °C 的高温下仍具有相稳定性和较 7YSZ 更优的抗硫酸盐/钒酸盐熔体腐蚀的能力, 在 500 h 后仅出现轻微腐蚀。

1.1.2 稀土锆酸盐

1999 年, Vassen 等^[25]在美国陶瓷学会年会上首次报道了稀土锆酸盐在热障涂层方面的应用。稀土锆酸盐的化学通式为 RE₂Zr₂O₇, 具有焦绿石结构或缺陷型萤石结构, 氧空位浓度比较高, 声子散射作用加剧, 平均自由程缩短, 热导率降低。大多数稀土锆酸盐的热导率在 $1.2 \sim 1.5 \text{ W/(m·K)}$ 之间, 可以通过选择性地掺杂其他元素, 进一步将热导率降到 1 W/(m·K) 以下, 且随掺杂原子的相对原子质量增加而降低。此外, 稀土锆酸盐还具有熔点高、高温相稳定性好、氧透过率低、热膨胀系数高、抗烧结、抗 CMAS 腐蚀等优点, 是一类很有应用前景的热障涂层材料。

研究表明, 从元素 La 到 Gd 的锆酸盐在 1500 °C 下均具有优异的相稳定性, 在 1000 °C 下, 热膨胀系数为 $9.1 \times 10^{-6} \sim 12.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与 YSZ 相近^[26]。Girolamo 等^[27]制得的 La₂Zr₂O₃ 厚涂层的热膨胀系数为 $9.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (350~1400 °C), 1350 °C 暴露 50 h 后, 孔隙率从 15% 下降至 8%, 具有良好的热绝缘和热循环寿命。Liu 等^[28]在镍基高温合金 GH4099 表面制备了 Sm₂Zr₂O₇ 和 (Sm_{2/3}Yb_{1/3})₂Zr₂O₇ 两种涂层, 前者为焦绿石结构, 而后者为萤石结构, 在 1250 °C 下, 抗热冲击次数分别是 52 和 33 次, 证明焦绿石相较于萤石结构具有更好的高温使用性能。但是稀土锆酸盐的断裂韧性较低、热循环性能较差, 因此迫切需要改善这一问题以适应热障涂层的使用性能需求。

1.1.3 稀土铈酸盐

近年来, 稀土铈酸盐 (RE₂Ce₂O₇) 作为继稀土锆酸盐之后又一种极具潜力的新型热障涂层而逐渐兴起。RE₂Ce₂O₇ 呈萤石结构^[29], 其中存在的大量氧空位有利于加剧声子的散射程度, 从而使稀土铈酸盐具有较低的热导率。由于在高温下会发生 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 之间的转变, 因此其高温热膨胀率较高, 可达 $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1200 °C)。耿振铎等^[30]在钛合金表面制备了 Y₂Ce₂O₇ 和 Dy₂Ce₂O₇ 陶瓷表层材料, 涂层在 900 °C 下的热循环次数可达 120 次以上。Cao 等^[31]制备的 La₂Ce₂O₇ 涂层在 1400 °C 下的相热稳定性佳, 热导率为 0.60 W/(m·K) , 热膨胀系数为 $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1100 °C), 测试其使用性能, 结果表明, 涂层在 1230 °C 可实现 3230 次热循环而后失效, 与 8YSZ 相当。

掺杂一种或多种稀土元素可以进一步降低材料的热导率, 改善热膨胀性能。汤安等^[32]制备的 Sm₂Ce₂O₇ 材料的致密度为 98.2%, 热膨胀系数为 $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 热导率为 1.69 W/(m·K) , 掺杂 Dy 制得的 (Sm_{0.7}Dy_{0.3})₂Ce₂O₇ 在 1000 °C 下热导率降低了 22.22%。张红松等^[33]向 Sm₂Ce₂O₇ 中掺杂 La 制得 (Sm_{0.5}La_{0.5})₂Ce₂O₇ 陶瓷, 热

膨胀系数增加 4.24%，热导率下降 35.3%。吕建国等^[29]向 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 中掺杂 Gd 和 Yb 两种元素，制备了具有纯净萤石结构的 $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.3}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷，在 1000 °C 下，热膨胀系数无明显变化，而热导率降低了 25.93%，根据声子传导理论，这是由于掺杂原子与基质原子在原子量和离子半径上的差异显著，加强了声子的散射程度。目前，经掺杂后的稀土铈酸盐在热障涂层中的实际应用报道较少，随着涂层制备技术的进步与发展，该材料作为热障涂层的应用将成为可能。

1.1.4 稀土钽酸盐

稀土钽酸盐主要有 RETaO_4 、 RE_3TaO_7 和 RETa_3O_9 三种，目前比较集中于材料晶体结构、磁性和发光性能等方面的研究，而关于其作为热障涂层的研究较少。加州大学圣塔芭芭拉分校的 Pitek 课题组^[24]指出 YTaO_4 的使用温度可以达到 1500 °C，相关文献报道其在 800 °C 时的热导率为 1.5 W/(m·K)，且随温度的升高而降低。Feng 等^[34]通过第一性原理和 Landau 自由能膨胀相结合的方法研究了 YTaO_4 的四方晶型和单斜晶型之间的高温相变，结果表明单斜相可在室温下稳定存在，并在 1430 °C 时转变为四方相，接近实验值 (1426±7) °C；另外，四方-单斜相转变是二阶铁弹性相变，几乎没有相变体积差导致的微裂纹产生或扩张。冯晶等^[35]以 Sm_2O_3 、 Sc_2O_3 和 Ta_2O_5 为原料制备了一种致密度高于 98% 的 SmTaO_4 - ScTaO_4 两相稀土钽酸盐陶瓷，发现当温度为 800 °C 时，陶瓷的热导率降至 1.5 W/(m·K)，当温度为 1200 °C 时，材料的热膨胀系数可增至 $8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，证明该体系作为热障涂层使用可达到良好的隔热效果，而且可在一定程度上解决涂层与基体之间的热适配应力问题。

研究表明， RE_3TaO_7 存在两种晶体结构：小离子半径稀土离子形成的缺陷萤石型结构和大离子半径稀土离子形成的焦绿石结构。阴离子空位作为一种特殊的晶格缺陷能够显著增强非简谐声子散射，造成 RE_3TaO_7 声子平均自由程减小，热导率大幅降低^[36]。掺杂则可以引入大量缺陷，扰乱基体晶格的有序性，增加声子散射，软化晶格，降低热导率，提高热膨胀系数。Zhang 等^[37]通过固相反应法制得具有典型缺陷萤石型结构的 $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ 和 Sm_2YTaO_7 ，其在 1200 °C 的高温下仍能保持稳定的相结构，两者在 1000 °C 时的热导率分别为 0.36 W/(m·K) 和 0.48 W/(m·K)，远低于 YSZ，热膨胀系数分别为 $10.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $10.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，与 YSZ 相近，在 TBCs 方向具有巨大的应用潜力。

RETa_3O_9 的晶体结构为缺陷钙钛矿型，目前关于该材料的研究主要集中在磁性方向^[38]。文献报道 RETa_3O_9 的热膨胀系数为 $4.09 \times 10^{-6} \sim 10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，热导率最低为 1.3 W/(m·K)，但随温度的升高而升高，不满足热障涂层的使用条件，因此鲜有其在 TBCs 方向的研究与应用^[36]。

1.1.5 稀土磷酸盐

稀土磷酸盐 (REPO_4) 熔点高、硬度高、高温稳定性好，根据离子半径差异，有磷钇矿和独居石两种热物理性质截然不同的结构。磷钇矿中的阳离子半径较小 ($\text{Tb} \rightarrow \text{Lu}$)，材料的热导率较高 (12.0 W/(m·K))，热膨胀系数较小 (1000 °C, $6.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)，不适用于 TBCs 材料；独居石中的阳离子半径较大 ($\text{La} \rightarrow \text{Gd}$)，晶体呈现单斜结构，对称性较差，热导率较低 (1.2~3.1 W/(m·K))，热膨胀系数适宜 (1000 °C, $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)，因此目前应用于 TBCs 的稀土磷酸盐为独居石结构，如 LaPO_4 ^[39]。 LaPO_4 熔点为 2070 °C，热膨胀系数为 $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1000 °C)，热导率为 1.8 W/(m·K)，化学稳定性好，能有效抵抗硫、钒等化合物的侵蚀^[23]。但是纯 LaPO_4 的结合性能较差，常通过掺杂形成复合材料的方式对其进行改性。研究表明，将 LaPO_4 与 LaZrO_4 进行复合制得的材料的热导率明显低于 LaZrO_4 ，且热膨胀系数提高了近 10%^[40]。

1.1.6 稀土六铝酸盐

稀土六铝酸盐的通式为 $\text{REMeAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Me 指 Mg、Zn、Mn 等 2 价金属)，是一种具有磁铅石结构的化合物，具有高熔点、高热膨胀系数、高结构稳定性、低热导率 (0.8~2.6 W/(m·K))、低烧结速率、抗氧化、耐腐蚀等特征，可在 1400 °C 下长期使用且无相变，是目前最有希望取代 YSZ 的新型 TBCs 材料，适用于航空燃气轮机不同尺寸高温部件上的热防护，有望有效提高构件的使用性能，延长使用寿命。关于 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (LMA)、 $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (NMA)、 $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (SMA)、 $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (GMA)、 $(\text{Gd}, \text{Yb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 等材料在热障涂层领域的应用已相继报道^[41]。目前研究和应用最为广泛的是 LMA，其热导率较低 (1200 °C, 2.8 W/(m·K))、晶粒形貌为片状，故而材料的比表面积大，抗烧结性能好。但是，LMA 在高温下易发生分解，涂层在制备过程中会引入杂质相，如经 1400 °C 热处理后的涂层中会出现典型杂质相——钙钛矿型 LaAlO_3 。另外，熔融颗粒快速冷却还会导致大量无定型相的出现，因此在热循环过程中，无定型相重结晶析出的片状晶无序排列使得涂层的结合强度降低，热循环寿命缩短^[39]。但是无定型相可以有效增强声子散射，降低声子传导的平均自由程而降低热导率，因此应合理平衡无定型相及其重结晶作用在涂层制备及热循环过程中的作用。张彦飞等^[42]通过大气等离子喷涂技术制备了 LMA 热障涂层，发现由于材料的抗烧结特性，涂层中未出现等离子喷涂典型的片层状结构，涂层背面温度超过 970 °C 的热循环次数达 7666 次，相当于热处理 639 h。

然而 LMA 与金属基体的热物理性能匹配性仍有待提高。掺杂是一种常用并能有效提高热障涂层的性能和使用寿命的方法，通过掺杂相对原子质量大的稀土元素能够降低六铝酸盐的热导率。但磁铅石结构材

料的热膨胀性与其组成无关,而是由磁铅石稳定的晶体结构所决定的,因此通过掺杂稀土元素对六铝酸盐材料热膨胀系数的改变非常小。通过改进涂层的结构,如双层涂层、多层涂层、梯度涂层等,可以在一定程度上提高涂层的结合性能,缓解热失配问题^[43],是未来的研究重点之一。

1.2 抗氧化涂层

影响涂层抗氧化性能的因素主要有四个^[44]:外界氧的进入造成涂层及基体的快速氧化;在高温环境下涂层的蒸发、消耗直至失效;涂层与基体的结合能力;基体与涂层元素在高温下的相互扩散。四个因素相互作用,共同决定了抗氧化涂层的寿命。因此,除上述共同特性外,涂层还应满足以下要求^[45]:致密,能有效抑制氧的扩散;与基体材料有良好的物理和化学相容性,具有一定的自愈能力;尽量降低涂层内部的缺陷,并且采用简单的制备工艺。

目前航空航天用高温合金表面的抗氧化涂层主要有金属涂层、金属间化合物涂层、氧化物涂层、搪瓷涂层等四类^[46,47]。一般情况下,金属涂层由纯金属或几种金属元素的合金所组成,由于难熔金属的热膨胀系数比大多数金属成分低,因此适用于抗氧化涂层的金属元素是极其有限的。另外,将上述涂层复合使用,利用不同材料的某些优点,可以使涂层的使用性能在一定程度上优于单一组成涂层,制备时可以一次施加于难熔金属表面,也可以采用多层复合的方式完成。

1.2.1 氧化物涂层

氧化物涂层由一种或几种惰性氧化物组成,不与基体发生化学反应。这类材料的抗氧化机理是将氧的扩散路径延至最大,因而涂层通常是多孔结构,且需要具有较大的厚度^[45,46]。常用的有纯氧化物(如 MgO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等)及莫来石($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)、锆英石($\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$)、尖晶石($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$)等,通过调节各种氧化物组分的含量,可使这些高熔点氧化物所组成的陶瓷涂层的热膨胀系数与难熔金属基体相近,可用于 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上环境的短期热防护。杜文博等^[48]在 TC11 钛合金上制备了含 $\text{ZrO}_2\text{+Al}_2\text{O}_3$ 梯度层和 Al_2O_3 表层的复合涂层,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 进行 100 h 的高温氧化后,涂层的氧化速率为 $0.015\text{ mg}^2/(\text{cm}^4\cdot\text{h})$,远低于基体($0.108\text{ mg}^2/(\text{cm}^4\cdot\text{h})$),氧化指数为 2.137,远高于基体(1.333)。周艳军等^[49]采用溶胶-凝胶法在 GH3039 合金表面制备了连续、致密的 8YSZ- Al_2O_3 复合涂层,经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 等温氧化 100 h 后,没有出现明显的剥落,增重 $0.5\text{ mg}/\text{cm}^2$,仅为基体的 14%、 Al_2O_3 涂层的 23%,过渡涂层 YSZ 有效缓解了涂层和基体热膨胀系数不匹配造成的负面影响。

1.2.2 搪瓷涂层

搪瓷涂层又称玻璃涂层、珐琅涂层,是一种玻化

或玻璃态的无机涂层,能与合金基体形成化学结合,且涂层的热导率低,高温稳定性好,热膨胀系数与高温合金相近,具有一定的韧性和强度,高温条件下,氧的扩散速率较小,耐腐蚀性能优异^[50]。搪瓷涂层的主要成分为低熔点玻璃相,这是碱金属硅酸盐的一种特殊形态,可通过调节成分中氧化物的含量使涂层的热膨胀系数与金属基体的热膨胀系数接近。当温度高于玻璃相的软化温度时,玻璃具有较高的流动性,在表面张力和毛细管力的作用下迁移到微裂纹、孔洞等机械缺陷处,实现自愈合,从而保护涂层不被破坏,延长使用寿命^[51]。因此,该材料特别适用于高性能发动机的衬套、导向叶片和尾喷管等高温合金部件的保护涂层,提高部件的使用温度或延长使用寿命^[52]。

目前使用的搪瓷涂层主要有三种:玻璃涂层、微晶玻璃涂层和玻璃基复合涂层。玻璃涂层完全由纯玻璃组成;微晶玻璃涂层由玻璃和大量微晶相组成,其中微晶相是通过玻璃加热控制晶化得到的,其化学稳定性和热稳定性都优于玻璃涂层^[53];玻璃基复合涂层由玻璃涂层中添加耐高温的无机填料或金属填料制得^[54]。陈明辉等^[55]发明了一种以 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 等为主要配方的搪瓷涂层,经 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 高温氧化 100 h 后,氧化速率低至 $0.041\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,燃气腐蚀速率低至 $0.050\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。加入 NiCrAl 耐热金属颗粒后的涂层,经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热冲击 1000 次循环、 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 热冲击 500 次循环后,表面均无明显剥落的痕迹。掺入石英、高岭土等陶瓷颗粒,其部分溶解后能够提高搪瓷的黏度,从而降低氧的扩散,赋予涂层更优的抗氧化性能,同时增加界面层结构的稳定性。Yu 等^[56]以 SiO_2 、 BaO 、高岭土($\sim 8\%$)和石英($\sim 15\%$)颗粒为主要原料制备的搪瓷涂层,使钛合金的抗氧化性提高了 50%,在使用过程中生成的富氧层只有 $420\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.2.3 金属间化合物

金属间化合物一词由英国冶金学家于 1914 年首次提出,是一种金属元素之间、金属元素与类金属元素之间形成的化合物,兼具金属键和共价键的特征。共价键可使原子间的结合力增强,扩散减慢,蠕变激活能提高,化学键趋于稳定,赋予材料较高的抗蠕变性能和较长的疲劳寿命。在氧化环境中,金属间化合物会生成致密的氧化膜而具有良好的抗氧化性能,有望作为航空航天用难熔金属表面抗氧化涂层材料使用,正成为各国大力发展的一类新型高温结构材料^[12]。目前可作为抗氧化涂层材料的金属间化合物中主要有铝化物和硅化物。

铝化物涂层属热扩散涂层,是通过原材料与基体发生化学反应而在基体表面形成的涂层^[57]。铝元素的化学活性高,高温时容易与氧反应,在基体表面形成致密的 Al_2O_3 陶瓷膜层,阻挡氧的扩散^[58],因此具有较好的抗氧化性能。目前广为研究的有 A_3B 型(Ti_3Al 、 Ni_3Al 、 Fe_3Al 等)和 AB 型(TiAl 、 NiAl 、 FeAl 等)

铝化物涂层。王凯等^[59]通过化学气相沉积法在钴基高温合金上制备了致密的 α -CoAl 涂层, 经过 1050 °C 静态氧化 250 h 后, 增重比未经涂层保护的基体下降 88.57%。Zhan 等^[60]采用渗铝工艺在 Ni-18Fe-17Cr 高温合金表面制备了 NiAl₃ 涂层, 在 1000 °C 空气中连续氧化 200 h 后, 形成了致密且连续的 α -Al₂O₃, 增重率比裸露基体降低了 68%。Swadźba 等^[61]在 CMSX-4 高温合金上制备了 NiAl、PtAl₂、(Pt/Pd)Al 三种铝化物涂层, 发现(Pt/Pd)Al 涂层具有最佳的抗氧化性能, 在 1100 °C 下 23 h 的循环氧化测试中, 经 36 次循环后失效。但是铝化物涂层的弱点是高温力学性能较差, 工作温度一般低于 1300 °C, 在热冲击的情况下, 涂层容易形成缺陷, 甚至剥落, 尤其是当发生机械变形时, 涂层会更快失效^[45], 因此铝化物涂层更适用于静载等温氧化环境。

钨、钼、铌、钽等金属元素的硅化物熔点较高, 热膨胀系数较低, 热稳定性好, 使用温度可达 1600 °C 以上, 在高温有氧环境中, 硅化物氧化为具有流动性的 SiO₂, 可在涂层表面形成连续致密的 SiO₂ 玻璃层, 不但有效阻止了氧向基体内部扩散, 还可以修补涂层中的裂纹和缺陷, 达到自愈合的效果, 并承受一定的变形^[62-64]。MoSi₂ 熔点高, 抗氧化性好, 极具应用潜力, 主要用于高温合金、难熔金属、石墨以及 C/C 复合材料的高温热防护^[65]。值得注意的是, MoSi₂ 在 400~600 °C 时会出现“Pesting”现象, 高于 1800 °C 时, 硅会以 SiO₂ 形式挥发而导致涂层完整性受损, 影响涂层的抗氧化性能。因此, 研究人员向 MoSi₂ 中添加有益元素(如 N、B、Al 等)对涂层进行改性^[66]。Marzena Mitoraj-Królikowska 等^[67]采用包埋渗透法在 Ti-6Al-1Mn 合金表面制备了 10 μm 厚的 TiSi₂ 涂层, 在 700 °C 中氧化 300 h 后, 涂层增重仅为裸露基体的 4.54%。值得注意的是, 硅化物具有一定的脆性, 亦使其使用范围受到限制。

2 涂层制备方法

2.1 热喷涂

热喷涂技术最早可追溯至 1910 年瑞士 M. U. Schoop 的发明, 是利用火焰、电弧或等离子体等热源将原材料加热至熔化或半熔化状态, 由热源本身的动力或外加的气流、压力将其雾化, 高速熔滴, 飞到基体表面不断堆叠而形成涂层^[68]。该技术对于原材料的适应性好, 如陶瓷、金属、玻璃及其混合物等; 涂层厚度可控, 形成迅速; 基体尺寸不受限制、热影响和热变形小; 操作工序少, 效率高^[69]。

2.1.1 火焰喷涂

火焰喷涂技术是将燃料气和氧气分别通过气阀引入喷枪, 混合后从喷嘴喷出, 产生燃烧火焰作为热

源而制备涂层^[70]。燃料气体包括液化石油气(燃烧温度 2500 °C)、氢气(燃烧温度 2871 °C)、丙烷(燃烧温度 3100 °C)、乙炔(燃烧温度 3260 °C)等^[71], 因此一般要求原材料的熔点在 2500 °C 以下, 可用于喷涂 Al₂O₃、Al₂O₃+TiO₂、Cr₂O₃ 等陶瓷的粉末和棒材材料。该方法的优点是设备及操作工艺简单、成本低、基体材料不需承受高温, 但是涂层呈层状结构并伴有气孔和氧化物杂质, 涂层与基体之间以机械结合为主, 因此结合较差。A. Czupryński^[72]采用火焰喷涂 97%Al₂O₃+3%TiO₂ 和 70%ZrO₂+30%CaO 粉末制得了厚度 500 μm 的涂层, 平均硬度约 780HV 和 720HV, 结合强度分别为 6.5 MPa 和 3.3 MPa, 前者具有更加优异的抗热冲击循环能力。

2.1.2 等离子喷涂

等离子喷涂技术的热源为刚性非转移型等离子弧, 通入喷嘴的气体经等离子弧发生器加热和电离而形成高温高速的等离子射流, 因而熔滴具有较高的飞行速度(200~600 m/s)^[70]。由于涂层与基体之间通过物理作用和微区冶金作用相结合, 因此具有较高的结合强度。Ghasemi 等^[73]在 IN738-LC Ni 基高温合金表面等离子喷涂制得具有传统结构和纳米结构的 YSZ 热障涂层, 孔隙率分别为 20.37%和 10.45%, 结合强度分别为 25.35 MPa 和 38.21 MPa, 而且纳米 YSZ 涂层中存在较小尺寸碎片的纳米粒子晶界, 可以增加由晶界引起的平均自由程, 从而改善声子的散射, 提高涂层的隔热性能。等离子弧能量集中且温度高、速度高、稳定性好、调节性好, 特别适合于陶瓷等高熔点材料的喷涂。Gao 等^[74]在 AZ91HP 镁合金表面等离子喷涂制备的 Al₂O₃ 涂层主要成分为 γ -Al₂O₃ (还有少量 α -Al₂O₃), 弹性模量和显微硬度分别为 250 GPa 和 7.45~8.90 GPa, 远高于 Mg 合金(50 GPa 和 0.8 GPa), 涂层的磨损量比 Mg 合金小两个数量级。Yang 等^[75]研究了等离子喷涂 Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ 涂层的组织和耐磨性, 涂层在负载 2000 N、转速 500 r/min、磨损表面温度高于 500 °C 的环境中无裂纹。

但是, 等离子喷涂涂层内部会不可避免地存在裂纹、孔隙等缺陷(孔隙率 5%~15%), 层间会被氧化物物质隔开而影响其抗氧化腐蚀性能。为了防止产生过多的氧化物及缺陷, 常选择在惰性气氛(如氩气)中进行大气等离子喷涂(APS), 也可以改用真空环境(真空等离子喷涂 VPS), 喷涂颗粒的动能更大, 可将氧化率和孔隙率降低至接近零^[70]。

2.1.3 爆炸喷涂

爆炸喷涂是由送粉器送入喷涂粉末, 经电火花塞点燃燃烧室中的可燃气体混合物而发生爆炸, 高温高速燃气流会带动熔融或半熔融的陶瓷熔滴飞向基体而形成涂层^[76]。涂层的气孔率低于 1%, 而等离子喷涂为 5%~15%, 火焰喷涂为 8%~15%^[77]。Elazar 等^[78]

采用热爆炸法,以 Ti-B₄C、Ti-BN、Ti-Al-BN、Ti-SiC、Ti-B₆Si 和 Al-TiO₂ 粉末共混物为原料,制备了原位颗粒增强陶瓷基复合材料(CMC),当温度为 1250 °C、施加 150 MPa 的压力时,材料近乎全致密。该技术利用的热源是突然爆发的热能,因此高温高速的颗粒到达基体表面时突然停止,动能会在极短的时间内转变为热量,基体局部温度瞬时可达 4000 °C,颗粒与基体之间形成显微焊接而使涂层兼具冶金结合和机械结合的特性,结合强度提高。但是该方法会对基体产生较大的热作用,这就要求基体具有一定的耐温性,而且喷涂作业的环境恶劣,噪音强烈、粉尘四散,限制了爆炸喷涂的广泛应用。

2.1.4 超音速喷涂

超音速喷涂有超音速火焰喷涂(HVOF)和超音速等离子喷涂(SPS)两种。HVOF 是对传统火焰喷涂的改进,其火焰流喷射速度可达 2 倍音速以上,是传统火焰喷涂的 4~5 倍,被赋予更高动能的熔滴沉积时铺展更为充分,因而涂层表面平整、致密度高、结合良好。付志敏^[79]采用 HVOF 在 GH4099 表面制备了 8YSZ 热障涂层,明显改善了等离子喷涂涂层表面粗糙的问题,粘结层的瞬态氧化阶段时间缩短,避免形成疏松的大颗粒尖晶石类氧化物,提高了热障涂层的使用寿命,在 1050 °C 经 300 次循环后,涂层依然完好。HVOF 也适用于制备高硬度的碳化物耐磨陶瓷涂层,如 WC-Co、NiCr-Cr₃Ni₂ 等^[80]。在 HVOF 的基础上改进的高速空气燃气喷涂(HVAF)改用压缩空气冷却喷嘴、热空气与燃料气混合燃烧,简化了喷涂结构,成本比 HVOF 降低 60%以上^[68]。王金寅^[81]采用 HVAF 喷涂工艺制备的金属碳化物陶瓷涂层显微硬度达到 800~1200HV_{0.025},表观孔隙率为 0.8%,结合强度高于 63 MPa。

SPS 是将大流量的等离子气体从负极送入,在接正极的长筒形喷嘴通道内产生旋流,通过高频引弧装置引燃电弧(>100 mm),等离子气体被充分加热并被赋予很高的热焓值和极高的温度而产生超音速等离子射流,喷涂粉末被有效加热、加速,撞击基体形成涂层^[68]。Li 等^[82]通过 SPS 和 HVOF 技术分别制备了 NiCr-Cr₃C₂ 涂层,发现 SPS 涂层的孔隙率低于 HVOF 涂层,但沉积效率、显微硬度、弹性模量、粘结强度和耐磨性均高于 HVOF 涂层。

2.2 激光熔敷法

20 世纪 80 年代末兴起的激光熔敷技术被认为是最有价值的金属表面强化方法,广受国内外科研工作者的关注^[83]。利用高功率密度的激光束(>104 W/cm²)快速熔化预置在金属基体上的原材料,再将体系快速冷却(冷速 102~106 °C/s)可实现涂层与金属基体表面的冶金结合,制得结合良好且具有耐热性、耐磨性、耐腐蚀性及抗氧化性等特殊性能的玻璃或陶瓷涂层^[84]。

该技术可以在短时间内为材料提供大量的能量,粉末得以充分熔化,熔敷层中各原子之间充分扩散,因此涂层缺陷少、硬度高,适用于在金属表面制备 Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、Cr₂O₃、Y₂O₃、CeO₂、La₂O₃ 等(稀土)金属氧化物涂层^[85,86],以及 TiC、TiB、SiC、B₄C、TiN^[87,88]等碳化物、氮化物涂层。Gao 等^[89]在 AZ91HP 镁合金上制备了激光熔覆 Al₂O₃ 涂层,显微硬度可达 16.98~19.23 GPa,涂层的耐磨性分别比镁合金和等离子喷涂涂层提高了 3 个和 1 个数量级。

研究表明,Y₂O₃ 的加入可细化晶粒,减少熔敷层缺陷^[90];ZrO₂ 在熔敷层中弥散分布也可起到相似的作用,同时 ZrO₂ 由四方相转变为单斜相,达到增韧的效果^[91]。Wang 等^[92]通过压片预置激光熔覆技术在 GH4169 表面制备了结构致密、无裂纹、与基体冶金结合良好的 Al₂O₃-13%TiO₂ 复合陶瓷涂层,由上部细等轴晶体、中部柱状晶体和下部极细等轴晶体三层不同的微观结构区域构成,该方法不仅可以通过基底预热抑制裂纹的形成,还可以通过降低激光束的移动速度来消除孔隙。

2.3 气相沉积法

气相沉积法有物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)之分。PVD 是指在真空条件下,利用各种物理方法将原材料气化或原子、分子,或离子化为离子,直接沉积到基体表面形成涂层,主要有真空蒸镀、溅射镀膜、离子镀膜、分子束外延生长法等。CVD 是通过热激活(800~1200 °C)使含有构成陶瓷涂层元素的挥发性化合物与其他气相物质发生化学反应,产生非挥发性的固相物质并以原子态沉积在基体表面,形成涂层^[70],按照化学反应时的参数和方法不同,可分为常压 CVD、低压 CVD、热 CVD、超声波 CVD、等离子 CVD 等。气相沉积法可制得高纯涂层,适用于复杂形状的基体,且由于设备成本和操作费用相对较低,适合批量和连续生产。

近年来,在实际应用中还常将气相沉积技术与其他涂层制备技术相结合。Marek Goral 等^[93]使用等离子喷涂 PVD 在低压条件(<150 MPa)下获得具有柱状结构的氧化钇稳定的氧化锆涂层,与基体之间能够良好嵌合。Takashi Goto^[94]结合激光处理对 CVD 方法进行改进,YSZ 涂层的沉积速率可达 450 μm/h,比 CVD 法提高了 316.67%,涂层内部大量的纳米微孔可使其热导率降至 0.7 W/(m·K),在 1000~1100 °C 热处理 20 h 无明显变化。

2.4 溶胶-凝胶法(Sol-gel)

溶胶是一种分散相粒子粒径介于 1~100 nm 的均匀、介稳体系,分散相与分散介质之间存在明显的相界面,多利用易水解的金属醇盐或无机盐在溶剂中水解、缩聚制得。溶胶经胶凝、烧结后得到涂层,胶凝过程伴有明显的化学变化和结构变化,胶粒相互作用

形成骨架,这种特殊的网架结构使凝胶拥有很大的比表面积,从而提高了烧结活性^[17]。溶胶-凝胶法的特点是^[95,96]:化学组成和物质结构精确可控,可制备高纯度、高均质涂层;适应性广,所需设备简单;可在较低温度下制得;反应经济、无污染,醇盐或无机物等原材料成本较低,且反应过程中无有毒或有害物质产生。目前使用该技术对金属基体涂覆陶瓷涂层的研究主要集中在热障涂层、耐磨涂层、抗腐蚀涂层等。Bożena Pietrzyk 等^[97]使用溶胶-凝胶法制备了由无定形氧化铝和 MoS_2 颗粒组成的纳米复合涂层,结果证明 MoS_2 可以通过物理结合和化学结合粘附于基体上,摩擦系数仅为 0.06,耐久性良好。张健等^[98]以锆、钨的硝酸盐为前驱体,制备了 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{SiC}$ 复合梯度涂层,在 1200~1600 °C 无相变,较好地解决了涂层与基体的热失配问题。

溶胶也应用于涂层的涂覆低温成形工艺,向溶胶中加入无机填料、固化剂等搅拌均匀可制得涂料,涂覆于基体上,经低温固化后,得到涂层,常用的有硅溶胶、铝溶胶、锆溶胶、二氧化钛溶胶等^[99]。以硅溶胶为例,在固化过程中, SiO_2 颗粒之间逐渐形成硅氧键,最终形成空间交联的三维网络^[100]。Huang 等^[101]采用溶胶-凝胶法获得了梯度成分 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 涂层,可以有效地保护基体在 1500 °C 的空气中氧化 10 h。但是,涂层在热处理过程中产生的收缩应力会随着涂层厚度的增加而增加,在过厚的涂层中,收缩应力甚至会超过涂层与基体之间的结合力,导致涂层存在缺陷、开裂、大面积剥落^[102,103]。

2.5 搪瓷涂覆法

搪瓷涂覆法是古老技术与现代工艺的科学结合,是将组分稳定、无气泡的玻璃质搪瓷釉料通过喷涂、刷涂、浸渍等方法均匀涂覆在经去油、除脂、喷砂或酸洗处理的金属基体表面,在 100 °C 左右烘干后再高温熔烧,使搪瓷釉料与基体之间发生物理机械键合及化学交互作用,最终得到均匀、致密、与基体结合牢固的涂层^[104]。搪瓷涂层的用途较为广泛,这得益于其本身优异的物理和化学性质,如耐磨性、抗氧化、耐腐蚀性、化学稳定性等^[105-108],因此搪瓷涂层特别适用于耐磨性和耐蚀性较差的铸铁、低碳钢、不锈钢、高温合金等金属材料。Xiong 等^[109]以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 CaO 为原料制得搪瓷釉料,通过空气喷涂涂覆于 Ti60 合金后,在 900 °C 的空气中玻璃化 30 min 得到搪瓷涂层,该涂层表面平整,内部致密,在 800 °C 中氧化 100 h 后,增重比基体下降了 90%。Cai 等^[110]采用搪瓷涂覆法在钼合金基体上制备的 Si-Mo 涂层,在 1600 °C 下稳定氧化 14 h,增重 0.816 mg/cm^2 ,氧化速率 K_p 为 0.061 $\text{mg}^2/(\text{cm}^4\cdot\text{h})$ 。但是该技术所需的较高热处理温度可能会在一定程度上损坏基体,因此有一定的局限性^[111]。

2.6 涂料涂覆法

涂料涂覆法是将胶粘剂与具有一定特性的功能填料以一定的配比制成涂料(必要时可加入适量的固化剂),涂覆在基体表面,再经室温自然固化和加热固化(<300 °C),依靠填料和胶粘剂、涂料与基体表面的物理作用和化学反应制得涂层^[112]。该方法涉及的涂层热处理温度很低,不会对基体造成任何热影响,且可操作性强,不受工件形状和尺寸的约束,可用于低成本异形件表面涂层的制备^[113]。航空航天用金属表面防护涂层的功能填料主要根据涂层的使用性能进行选择,如热障涂层可用 YSZ 或稀土锆酸盐,耐磨涂层可用 WC 等碳化物,高温抗氧化涂层可用 MoSi_2 等金属间化合物。胶粘剂主要有有机体系和无机体系两大类,前者的典型代表有酚醛树脂、环氧树脂、有机硅树脂、氟树脂以及合成橡胶等,粘附性能优异,耐磨耐蚀性好,但致命的弱点是耐热性能有限,大部分有机体系的裂解温度在 300 °C 左右,经改性后可短时使用至 500 °C,难以长期在 350 °C 以上的环境中使用时。而无机体系的突出优点是耐温范围广泛,无机胶粘剂可耐 1000 °C 高温,加入陶瓷粉末制得的材料耐温可达 2100 °C 以上,因此特别适用于高温条件下的工作部件的表面热防护涂层。

2.6.1 无机硅酸盐胶粘剂

无机硅酸盐胶粘剂的主要成分是碱金属硅酸盐,通式 $\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$),水解会生成原硅酸 $n\text{Si}(\text{OH})_4$,干燥环境和加热处理会促进原硅酸之间的碰撞、失水缩合,形成由键能大、耐热性强的硅氧键构成的网络结构,碱金属离子被封闭在网络中,从而赋予涂层一定的耐水性^[114]。有关研究表明,固化时所需的模数(n)与金属离子有关,锂离子的半径小,电荷密度高,离子水化半径大,反应性强,因而可在较小的模数下完成固化。马磊等^[115]发明的金属表面防护涂层由 20%~40% 水玻璃胶粘剂($n=3$)、2%~10% 氟硅酸钠固化剂和耐火骨料组成,该材料能承受火箭模拟燃气流冲刷,金属背面温度低于 150 °C,具有良好的耐热、隔热性能。

2.6.2 无机磷酸盐胶粘剂

无机磷酸盐胶粘剂大多由酸式磷酸盐、偏磷酸盐、焦磷酸盐或磷酸与 Cu、Al、Ti、Zn 等金属的氧化物、氢氧化物反应制得,主要成分是磷酸盐的水溶液(如磷酸锌、磷酸二氢铝、磷酸铝铬等),通式 $\text{MO}\cdot n\text{P}_2\text{O}_5$,当 M 为离子半径较小的金属(如 Al)时,粘接性能良好。磷酸盐涂料在耐候性、耐溶剂性方面性能优异,有较好的环境适应性^[116]。酸式磷酸盐在 500 °C 左右会脱水缩合而形成大分子磷酸盐三维网络^[117]。Lan^[118]、Dong^[119]、Hye^[120]等较为系统地研究了磷酸铝的的化学结构和晶型变化,发现胶粘剂在 262 °C 左右固化形成无定形结构,并最终在 700 °C

形成以偏磷酸铝为主晶相的结晶组合物。

固化剂 (MgO、ZnO、CuO 等) 可以通过一系列化学反应, 促进涂层内部水分的蒸发和三维交联网络的形成, 将填料包覆在网状结构之中, 还可以起到降低固化温度的作用, 提高生产效率、节约能源资源。目前对于固化剂作用机理的研究成果如下^[121]: 固化剂可以促使体系由非晶态转为晶态, 生成 $M_2HPO_4 \cdot H_2O$ 彼此交接成膜; 磷酸根与固化剂反应, 缩合成为大分子并在短时内过饱和, 沉淀物以较快的速度析出, 使得体系凝结硬化并成膜; 金属氧化物与磷酸盐相互作用形成氢键, 促进成膜。王云鹏等^[122]以磷酸二氢铝为胶粘剂、MgO 与 ZnO 为固化剂、 Al_2O_3 与 BN 为填料制得涂料, 通过空气喷涂在 TC18 钛合金表面制得陶瓷涂层, 900 °C 高温氧化试验结束后, TC18 钛合金基体完全氧化, 而有涂层保护的试样保持完好, 达到弱抗氧化性级别; 涂层经 60 次空冷与水冷的抗热震性试验后, 依然保持宏观完整, 未发生大面积的脱落。

3 结语

随着航空航天技术的不断发展, 飞行器将面临着越来越苛刻的服役环境, 尤其是热端部件, 其工作环境将更为严峻和复杂, 带来的损伤也更为严重, 例如高温氧化、气流冲刷和磨损失效等。现阶段最常用的保护航空航天用金属材料的方法为表面涂层技术, 即在金属基体表面施加具有特定使用性能的热防护涂层, 如热障涂层、抗氧化涂层等, 保护部件免受高温、氧化等损伤。目前常用的涂层材料有氧化物、稀土锆酸盐、稀土铈酸盐、稀土钽酸盐、稀土六铝酸盐、搪瓷材料、金属间化合物等, 鉴于金属基体耐温性、强度等性质以及涂层原材料物化性质的不同, 适用于不同工况和材料的涂层制备技术应运而生, 如热喷涂技术、激光熔敷法、浆料烧结法、涂料涂覆法等。

在未来, 随着航空航天领域的发展, 将会对航空航天用金属材料表面热防护涂层的耐高温、抗氧化等使用性能提出越来越高的要求, 因而表面涂层技术具有巨大的发展空间。针对此问题, 提出今后仍需加强以下几个方面的改进和研究:

1) 结合多种计算、模拟方法, 如第一性原理、有限元数值模拟等, 建立材料物理性能与涂层材料体系、结构设计之间的关系, 优化和研发新型热防护涂层材料。同时继续深入探究涂层与基体之间的界面结合机制, 实现涂层与金属基体之间的界面优化, 提高结合和使用性能。

2) 在实际工作环境中, 高温损伤和氧化失效给涂层及基体带来的影响往往难以分割开来, 甚至还伴随着磨损、烧蚀等多种其他不利影响。因此, 将多种热防护机理进行耦合, 制备多功能一体化复合涂层以保护金属基体, 如热障面层-抗氧化底层复合涂层、

高发射率面层-热障中间层-抗氧化底层复合涂层等, 需兼顾各涂层之间的结合能力和热膨胀性能的匹配。

3) 完善涂层的后处理方法, 如封孔处理, 弥补和减少涂层在制备过程中各种难以避免的缺陷, 提高涂层质量。

综上, 针对不同的使用环境和基体材料选择合适的涂层材料及制备工艺, 获得低成本、高质量且兼具耐高温、抗氧化等优异性能的航空航天用金属表面热防护涂层, 对于表面涂层技术和航空航天领域的发展、降低金属材料在恶劣环境中的损伤、延长构件的使用寿命、节约能源资源等都具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] 张新明, 刘胜胆. 航空铝合金及其材料加工[J]. 中国材料进展, 2013, 32(1): 39-55.
ZHANG X M, LIU S D. Aircraft aluminum alloys and their materials processing[J]. Materials China, 2013, 32(1): 39-55.
- [2] 曹景竹, 王祝堂. 铝合金在航空航天器中的应用(2)[J]. 轻合金加工技术, 2013, 41(3): 1-12.
CAO J Z, WANG Z T. Application of aluminum alloy in aeronautics and aerospace vehicle(2)[J]. Light alloy fabrication technology, 2013, 41(3): 1-12.
- [3] 宋江凤. 镁合金在航空航天和国防军工上的应用[J]. 大学科普, 2008, 12(1): 42-43.
SONG J F. The application of magnesium alloy in aerospace and national defense[J]. University science, 2008, 12(1): 42-43.
- [4] 王会阳, 安云岐, 李承宇, 等. 镍基高温合金材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(2): 482-486.
WANG H Y, AN Y Q, LI C Y, et al. Research progress of Ni-based superalloys[J]. Materials reports, 2011, 25(2): 482-486.
- [5] 叶云. 钴基高温合金上热障涂层的制备及高温性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
YE Y. Preparation and high temperature properties of thermal barrier coatings on cobalt-based superalloys[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [6] 周长海, 李学伟, 王建永, 等. 一种适用于铁基高温合金表面热障涂层的制备方法: 中国, 201810703389.4[P]. 2018-12-07.
ZHOU C H, LI X W, WANG J Y, et al. Preparation method of thermal barrier coating suitable for iron-based superalloy surface: China, 201810703389.4[P]. 2018-12-07.
- [7] ROSENBERGER A H, MADSEN A, GHONEM H. Aging effects on the creep behavior of the near-alpha titanium alloy Ti-1100[J]. Journal of materials engineering and performance, 1995, 4(2): 182-187.
- [8] 陈子勇, 刘莹莹, 靳艳芳, 等. 航空发动机用耐 650 °C 高温钛合金研究现状与进展[J]. 航空制造技术, 2019, 62(19): 22-30.

- CHEN Z Y, LIU Y Y, JIN Y F, et al. Research on 650 °C high temperature titanium alloy technology for aero-engine[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2019, 62(19): 22-30.
- [9] 蔡建明, 李臻熙, 马济民, 等. 航空发动机用 600 °C 高温钛合金的研究与发展[J]. 材料导报, 2015, 19(1): 50-53.
- CAI J M, LI Z X, MA J M, et al. Research and development of 600 °C high temperature titanium alloys for aeroengine[J]. Materials reports, 2015, 19(1): 50-53.
- [10] 刘涇源. Ti750 高温钛合金超塑成形性能及组织演变研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- LIU J Y. Superplastic formability and microstructure evolution of Ti750 high temperature titanium alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [11] 周思颖. 高温钛合金的特性及其在航空发动机中的应用[J]. 中国高科技, 2019(3): 93-95.
- ZHOU S Y. Characteristics of high-temperature titanium alloy and its application in aircraft engines[J]. High-tech Science and technology of China, 2019(3): 93-95.
- [12] 陈志勇. 钛铝合金表面涂层工艺与高温抗氧化性能的试验研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2008.
- CHEN Z Y. Experimental study on surface coating technology and high temperature oxidation resistance of titanium aluminum alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008.
- [13] 李发伦. 关于航天航空用难熔金属材料的研究及进展[J]. 山东工业技术, 2014(9): 33.
- LI F L. Research and progress on refractory metal materials for aerospace[J]. Shandong industrial technology, 2014(9): 33.
- [14] 李卫京, 李辉, 冯景涛. 航空发动机热端部件材料的现状与展望[C]//第 22 届全国直升机年会. 保定: 中国航空学会, 2006.
- LI W J, LI H, FENG J T. Current status and prospects of aeroengine hot-end components materials[C]//The 22nd National Helicopter Annual Meeting. Baoding: Chinese Society of Aeronautics and Astronautics, 2006.
- [15] 谭僊, 陈孝业, 张小锋, 等. 硅基非氧化物陶瓷复合材料的环境障涂层系统的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2019, 13(2): 152-159.
- TAN X, CHEN X Y, ZHANG X F, et al. The process of environmental barrier coating system for silica-based non-oxide ceramic matrix composites[J]. Materials research and application, 2019, 13(2): 152-159.
- [16] 曾立英, 赵永庆, 洪权, 等. 600 °C 高温钛合金的研发[J]. 钛工业进展, 2012, 29(5): 1-5.
- ZENG L Y, ZHAO Y Q, HONG Q, et al. Research and development of high temperature titanium alloys at 600 °C[J]. Titanium industry progress, 2012, 29(5): 1-5.
- [17] 任小敏. 溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 高温防护涂层及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- REN X M. Preparation and properties of Al_2O_3 coatings for high temperature oxidation resistance by sol-gel process[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [18] 张勇, 王雄禹, 于静, 等. 高温应用钼及钼合金表面改性研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(7): 83-87.
- ZHANG Y, WANG X Y, YU J, et al. Advances in surface modification of molybdenum and molybdenum alloys at elevated temperature[J]. Materials reports, 2017, 31(7): 83-87.
- [19] 苏柯. 改性 YSZ 涂层的抗氧化和抗热震性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- SU K. Research on oxidation and thermal shock resistance of modified YSZ coating[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [20] 张可召. 高温钛合金表面 YSZ 热障涂层性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- ZHANG K Z. Research on properties of YSZ thermal barrier coatings on high temperature titanium alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [21] 刘洪军. 大气等离子喷涂纳米结构 YSZ 涂层组织及性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2017.
- LIU H J. Study on microstructure and properties of atmospheric plasma sprayed nanostructured YSZ coatings[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2017.
- [22] 梁加森, 张震, 李鹏, 等. 一种高温钛合金热障涂层材料及其制备方法: 中国, 201910526733.1[P]. 2019-08-20.
- LAING J M, ZHANG Z, LI P, et al. High-temperature titanium alloy thermal barrier coating material and preparation method: China, 201910526733.1[P]. 2019-08-20.
- [23] 梁明德, 于继平, 张鑫, 等. 高温热障涂层陶瓷层材料研究进展[J]. 热喷涂技术, 2013, 5(2): 1-9.
- LIANG M D, YU J P, ZHANG X, et al. Progress in ceramic materials for high temperature thermal barrier coatings[J]. Thermal spray technology, 2013, 5(2): 1-9.
- [24] PITEK M F, LEVI G C. Opportunities for TBCs in the $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}\text{-TaO}_{2.5}$ system[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(12): 6044-6050.
- [25] 张维亨. $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 型稀土锆酸盐热障涂层的组织结构及 CMAS 腐蚀行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- ZHANG W H. Microstructure and CMAS corrosion behaviour of rare-earth zirconate thermal barrier coatings[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [26] 张红松, 朱涛, 魏媛. 钙钛矿及 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型热障涂层用陶瓷材料研究进展[J]. 稀土, 2010, 31(4): 75-80.
- ZHANG H S, ZHU T, WEI Y. Research progress of perovskite and $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ceramics for thermal barrier coatings[J]. Chinese rare earths, 2010, 31(4): 75-80.
- [27] GIROLAMO G D, MARRA F, SCHIOPPA M, et al. Evolution of microstructural and mechanical properties of lanthanum zirconate thermal barrier coatings at high temperature[J]. Surface and coatings technology, 2015, 268: 298-302.
- [28] LIU Z G, ZHANG W H, OUYANG J H, et al. Novel thermal barrier coatings based on rare-earth zirconates/YSZ double-ceramic-layer system deposited by plasma spraying[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 647: 438-444.
- [29] 吕建国, 张昊明, 张红松. $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.3}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的热导率与热膨胀系数[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(1): 31-34.

- LV J G, ZHANG H M, ZHANG H S. Thermal conductivity and expansion coefficient of $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.3}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ [J]. Journal of ceramics, 2017, 38(1): 31-34.
- [30] 耿振铎, 王玉平, 夏从新, 等. 一种钛合金表面制备双层结构热障涂层的方法: 中国, 201410012745.X[P]. 2014-06-18.
- GENG Z D, WANG Y P, XIA C X, et al. Method for preparing double-layer structure thermal barrier coating on titanium alloy surface: China, 201410012745.X[P]. 2014-06-18.
- [31] CAO X Q, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature applications[J]. Advanced materials, 2003, 15(17): 1438-1442.
- [32] 汤安, 赵永涛. Dy 掺杂对 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 热物理性能的影响[J]. 功能材料, 2017, 48(6): 6129-6133.
- TANG A, ZHAO Y T. Influence of Dy-doping on thermophysical properties of $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ [J]. Journal of functional materials, 2017, 48(6): 6129-6133.
- [33] 张红松, 温倩, 张冰. $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的制备及热物理性能[J]. 郑州大学学报(工学版), 2014, 35(6): 19-22.
- ZHANG H S, WEN Q, ZHANG B. Preparation and thermophysical properties of $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ [J]. Journal of Zhengzhou University(Engineering science), 2014, 35(6): 19-22.
- [34] FENG J, SHIAN S, XIAO B, et al. First-principles calculations of the high-temperature phase transformation in yttrium tantalate[J]. Physical review B, 2014, 90(9): 1-13.
- [35] 冯晶, 种晓宇. 一种两相稀土钽酸盐陶瓷及其制备方法: 中国, 201910344518.X[P]. 2019-07-12.
- FENG J, ZHONG X Y. Two-phase rare earth tantalate ceramic and preparation method: China, 201910344518.X[P]. 2019-07-12.
- [36] 宗若菲, 吴福硕, 冯晶. 稀土钽酸盐在热障涂层中的研究与应用[J]. 航空制造技术, 2019(3): 20-31.
- ZONG R F, WU F S, FENG J. Research and application of rare earth tantalate ceramics for thermal barrier coatings[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2019(3): 20-31.
- [37] ZHANG H S, YU H P, CHEN X G, et al. Preparation and thermophysical properties of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ and Sm_2YTbO_7 [J]. Ceramics international, 2016, 42(13): 14695-14699.
- [38] EBISU S, MORITA H, NAGATA S. Influence of cubic crystal field on the magnetic susceptibility of defect-perovskite RTa_3O_9 (R=rare earth)[J]. Journal of physics and chemistry of solids, 2000, 61(1): 45-65.
- [39] 孙俊彬. 稀土六铝酸盐热障涂层失效机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- SUN J B. Failure mechanism of rare earth hexaaluminate thermal barrier coatings[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [40] ZHANG D B, ZHAO Z Y, WANG B Y, et al. Investigation of a new type of composite ceramics for thermal barrier coatings[J]. Materials and design, 2016, 112: 27-33.
- [41] 陈小龙, 张彦飞, 许振华, 等. 等离子喷涂稀土六铝酸盐热障涂层[J]. 热喷涂技术, 2009, 1(2): 43-47.
- CHEN X L, ZHANG Y F, XU Z H, et al. Plasma-sprayed rare earth hexaluminate coatings[J]. Thermal spray technology, 2009, 1(2): 43-47.
- [42] 张彦飞, 李芹, 曹学强. 镧镁六铝酸盐热障涂层的热循环性能研究[J]. 科技创新与应用, 2012(12): 47-48.
- ZHANG Y F, LI Q, CAO X Q. Study on thermal cycle performance of lanthanum magnesium hexaluminate thermal barrier coating[J]. Technology innovation and application, 2012(12): 47-48.
- [43] 黄亮亮, 孟惠民, 陈龙. 磁铅石结构六铝酸盐热障涂层的研究现状[J]. 材料工程, 2013(12): 92-99.
- HUANG L L, MENG H M, CHEN L. Research status of hexaaluminate thermal barrier coatings with magnetoplumbite structure[J]. Journal of materials engineering, 2013(12): 92-99.
- [44] 赵猛. 钕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 M. Preparation and properties of high temperature oxidation resistance coatings for niobium alloy[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.
- [45] 汪昇. 钼基金属高温抗氧化涂层的制备及其性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- WANG Y. Preparation and properties of Mo-based alloys oxidation resistance coatings at elevated temperature[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [46] 汪昇, 王德志, 孙翱魁, 等. 钼及其合金氧化防护涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(1): 137-141.
- WANG Y, WANG D Z, SUN A K, et al. The advance on the oxidation resistance coatings of molybdenum and its alloys[J]. Materials reports, 2012, 26(1): 137-141.
- [47] 王杰. 高超声速飞行器气动加热计算技术[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011.
- WANG J. Calculating method of aerodynamic heating for hypersonic aircrafts[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011.
- [48] 杜文博, 姚正军, 陶学伟, 等. 钛合金表面梯度 Al_2O_3 陶瓷涂层的高温抗氧化性能[J]. 材料导报, 2017, 31(14): 57-60.
- DU W B, YAO Z J, TAO X W, et al. High-temperature anti-oxidation property of Al_2O_3 gradient composite coatings on TC11 alloys[J]. Materials reports, 2017, 31(14): 57-60.
- [49] 周艳军, 姚正军, 姚一波. 溶胶凝胶法制备 GH3039 合金表面 YSZ- Al_2O_3 复合涂层的高温抗氧化性能[J]. 热加工工艺, 2018, 47(6): 151-155.
- ZHOU Y J, YAO Z J, YAO Y B. High-temperature oxidation resistance properties of sol-gel derived YSZ- Al_2O_3 composite coating on GH3039 alloy surface[J]. Hot working technology, 2018, 47(6): 151-155.
- [50] 董凯, 赵刚, 周小军, 等. 航空航天用新型 Ta10W 合金复合高温抗氧化涂层[J]. 云南冶金, 2018, 47(1): 50-56.
- DONG K, ZHAO G, ZHOU X J, et al. The complex high temperature oxidation resistant coating for new type Ta10W alloy for aerospace purposes[J]. Yunnan metallurgy, 2018, 47(1): 50-56.

- [51] 钱得书. 高温抗氧化腐蚀搪瓷涂层和微弧氧化涂层的制备与性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
QIAN D S. Preparation and properties of high-temperature anti-oxidation corrosion enamel coating and micro-arc oxidation coating[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007.
- [52] 李威, 肖来荣, 温燕宁, 等. 钛合金高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(1): 123-126.
LI W, XIAO L R, WEN Y N, et al. Progress in research on high temperature oxidation resistant coatings of titanium alloys[J]. Materials reports, 2011, 25(1): 123-126.
- [53] 姚树玉. 一种应用于镍基高温合金的微晶玻璃涂层[D]. 青岛: 山东科技大学, 2012.
YAO S Y. High temperature glass-ceramic coatings of nickel-based super alloy[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2012.
- [54] 肖尊奇. 钛合金表面玻璃基涂层的制备与高温性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
XIAO Z Q. Investigation of preparation and high temperature performances of glass based coatings on Ti alloys[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- [55] 陈明辉, 王群昌, 王福全. 抗氧化、耐腐蚀、抗冲击的高温搪瓷涂层及其制备方法: 中国, 201810069695.7[P]. 2018-07-10.
CHEN M H, WANG Q C, WANG F Q. Anti-oxidation, corrosion-resistant and impact-resistant high-temperature enamel coating and preparation method: China, 201810069695.7[P]. 2018-07-10.
- [56] YU Z, FENG M, CHEN M H, et al. Temporary enamel coatings for oxidation protection of Ti-6Al-4V at its hot working temperature of 1200 °C[J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 815: 152295.
- [57] 吕艳红, 吴子健, 张启富. 钎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.
LV Y H, WU Z J, ZHANG Q F. The research status and developmet of high temperature oxidation resistance coatings on niobium alloy[J]. Thermal spray technology, 2015, 7(1): 11-17.
- [58] 闫凯. TZM 合金高温抗氧化涂层的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
YAN K. Study on high temperature oxidation-resistant coating on TZM alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010.
- [59] 王凯, 许振华, 何利民, 等. 钴基高温合金铝化物涂层的高温氧化行为研究[J]. 真空, 2014, 51(1): 37-40.
WANG K, XU Z H, HE L M, et al. High-temperature oxidation behavior of aluminide coatings on the cobalt-based superalloy[J]. Vacuum, 2014, 51(1): 37-40.
- [60] ZHAN Z L, HE Y D, LI L, et al. Low-temperature formation and oxidation resistance of ultrafine aluminide coatings on Ni-base superalloy[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(16): 2337-2342.
- [61] SWADŹBA R, HETMAŃCZYK M, SOZAŃSKA M, et al. Structure and cyclic oxidation resistance of Pt, Pt/Pd-modified and simple aluminide coatings on CMSX-4 superalloy[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206(7): 1538-1544.
- [62] RAMASESHA S K, SHOBU K. Oxidation of MoSi₂ and MoSi₂-based materials[J]. Bulletin of materials science, 1999, 22(4): 769-773.
- [63] LIU Y Q, SHAO G, TSAKIROPOULOS P. On the oxidation behaviour of MoSi₂[J]. Intermetallics, 2001, 9(2): 125-136.
- [64] GRABKE H J, MEIER G H. Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and pesting of intermetallic compounds[J]. Oxidation of metals, 1995, 44(1-2): 147-176.
- [65] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. Oxidation-based materials selection for 2000 °C+ hypersonic aer-surfaces: Theoretical considerations and historical experience[J]. Journal of materials science, 2004, 39(19): 5887-5904.
- [66] 何浩然, 许俊强, 苗欣, 等. 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 H R, XU J Q, MIAO X, et al. Preparation, modification and oxidation resistance of silicide coatings on Mo and Mo alloys substrates: A review[J]. Materials reports, 2019, 33(19): 3227-3235.
- [67] MITORAJ-KRÓLIKOWSKA M, GODLEWSKA E. Silicide coatings on Ti-6Al-1Mn (at.%) alloy and their oxidation resistance[J]. Surface and coatings technology, 2018, 334: 491-499.
- [68] 何昕. 热喷涂法制备金属/陶瓷涂层的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2003.
HE X. Study on preparation of metal/ceramic coating by thermal spray method[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2003.
- [69] 栗卓新, 祝弘滨, 李辉, 等. 热喷涂金属陶瓷复合涂层研究进展[J]. 材料工程, 2000(5): 93-98.
LI Z X, ZHU H B, LI H, et al. Progress of thermal spray cermet coatings[J]. Journal of materials engineering, 2000(5): 93-98.
- [70] 李秀燕, 潘俊德. 金属基陶瓷涂层的制备和应用[J]. 国外金属热处理, 2000, 21(5): 43-46.
LI X Y, PAN J D. Preparation and application of metal-based ceramic coating[J]. Heat treatment of metals abroad, 2000, 21(5): 43-46.
- [71] 李静, 尹衍升. 热喷涂陶瓷涂层[J]. 江苏陶瓷, 2004, 37(3): 33-37.
LI J, YIN Y S. Ceramic coatings of thermal spraying[J]. Jiangsu ceramics, 2004, 37(3): 33-37.
- [72] CZUPRYŃSKI A. Selected properties of thermally sprayed oxide ceramic coatings[J]. Advances in materials science, 2015, 15(3): 17-32.
- [73] 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.
- [74] GAO Y L, MEGN J, LIU Y. Mechanical properties of Al₂O₃ ceramic coatings prepared by plasma spraying on magnesium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2017,

- 315: 214-219.
- [75] YANG K, RONG J, FENG J W, et al. Excellent wear resistance of plasma-sprayed amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic coating[J]. Surface and coatings technology, 2017, 326: 96-102.
- [76] 卢国辉, 曾鹏, 黄惠平, 等. 爆炸喷涂 Al_2O_3 陶瓷梯度涂层的组织与性能[J]. 材料工程, 2000(4): 30-33.
LU G H, ZENG P, HUANG H P, et al. Micro structure and properties of Al_2O_3 ceramic gradient coating deposited by detonation gun spraying[J]. Journal of materials engineering, 2000(4): 30-33.
- [77] 唐建新, 张爱斌, 陈建平, 等. 爆炸喷涂工艺原理分析[J]. 材料保护, 2000, 33(9): 33-34, 57.
TANG J X, ZHANG A B, CHEN J P, et al. Detonation-gun spraying[J]. Journal of materials protection, 2000, 33(9): 33-34, 57.
- [78] GUTMANAS E Y, GOTMAN I. Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(13-14): 2381-2393.
- [79] 付志敏. 超音速火焰喷涂热障涂层抗氧化性能及热震性能的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2010.
FU Z M. Study on the oxidation resistance and thermal shock resistance of supersonic flame sprayed thermal barrier coating[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2010.
- [80] 李秦伟. 钎合金高温抗氧化涂层制备研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
LI Q W. Study on the preparation of high temperature oxidation resistant coating for molybdenum alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [81] 王金寅. 金属陶瓷涂层高性能耐磨件的研制[J]. 表面技术, 2000, 29(3): 11-12.
WANG J Y. Development of high-performance wear-resistant components with ceramic coatings[J]. Surface technology, 2000, 29(3): 11-12.
- [82] LIN L, LI G L, WANG H D, et al. Structure and wear behavior of $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ coatings sprayed by supersonic plasma spraying and high velocity oxy-fuel technologies[J]. Applied surface science, 2015, 356: 383-390.
- [83] MOLIAN P A, HUALUN L. Laser cladding of Ti-6Al-4V with BN for improved wear performance[J]. Wear, 1989, 130(2): 337-352.
- [84] 周香林, 李秀真, 杨士浩, 等. 激光熔覆陶瓷涂层与金属基体之间的界面特性[J]. 激光技术, 1996, 20(2): 91-94.
ZHOU X L, LI X Z, YANG S H, et al. Properties of interface between laser cladding ceramic laser and metal matrix[J]. Laser technology, 1996, 20(2): 91-94.
- [85] CHIEN C S, KO Y S, KUO T Y, et al. Effect of TiO_2 addition on surface microstructure and bioactivity of fluorapatite coatings deposited using Nd:YAG laser[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H, Journal of engineering in medicine, 2014, 228(4): 379-387.
- [86] LI H C, WANG D G, CHEN C Z, et al. Effect of CeO_2 and Y_2O_3 on microstructure, bioactivity and degradability of laser cladding CaO-SiO_2 coating on titanium alloy[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2015, 127: 15-21.
- [87] FENG S R, TANG H B, ZHANG S Q, et al. Microstructure and wear resistance of laser clad TiB-TiC/TiNi-Ti₂Ni intermetallic coating on titanium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7): 1667-1673.
- [88] MASANTA M, GANESH P, KAUL R, et al. Development of a hard nano-structured multi-component ceramic coating by laser cladding[J]. Materials science and engineering: A, 2009, 508(1-2): 134-140.
- [89] GAO Y L, WANG C S, YAO M, et al. The resistance to wear and corrosion of laser-cladding Al_2O_3 ceramic coating on Mg alloy[J]. Applied surface science, 2007, 253(12): 5306-5311.
- [90] LU D H, LIU S S, ZHANG X Y, et al. Effect of Y_2O_3 on microstructural characteristics and wear resistance of cobalt-based composite coatings produced on TA15 titanium alloy surface by laser cladding[J]. Surface and interface analysis, 2015, 47(2): 239-244.
- [91] 余娟娟. 钛合金表面激光熔覆金属陶瓷复合涂层改性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
YU J J. Research on modification of laser cladding metal-ceramic composite coating on the surface of titanium alloy[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [92] WANG D S, TIAN Z J, WANG S L, et al. Microstructural characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13wt.}\%$ TiO_2 ceramic coatings prepared by squash presetting laser cladding on GH4169 superalloy[J]. Surface and coatings technology, 2014, 254: 195-201.
- [93] GORAL M, KUBASZEK T. The influence of process parameters on structure of ceramic coatings deposited by PS-PVD method[J]. Solid state phenomena, 2017, 267: 243-247.
- [94] GOTO T. Thermal barrier coatings deposited by laser CVD[J]. Surface and coatings technology, 2005, 198(1-3): 367-371.
- [95] 聂志云, 刘继华, 张有为, 等. 金属表面溶胶-凝胶防腐涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 75-81.
NIE Z Y, LIU J H, ZHANG Y W, et al. Progress of sol-gel anti-corrosion coatings on metals[J]. Surface technology, 2015, 44(6): 75-81.
- [96] 曾爱香, 唐绍裘. 金属基陶瓷涂层的制备、应用及发展[J]. 陶瓷研究, 1998, 13(4): 7-10.
ZENG A X, TANG S Q. Ceramic coatings preparation, application and developing direction to metallic-matrix[J]. Ceramic studies journal, 1998, 13(4): 7-10.
- [97] PIETRZYK B, MISZCZAK S, KACZMAREK Ł, et al. Low friction nanocomposite aluminum oxide/ MoS_2 coatings prepared by sol-gel method[J]. Ceramics international, 2018, 44(7): 8534-8539.
- [98] 张健, 李伟, 王松, 等. 溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{SiC}$ 梯度涂层[C]//2014中国溶胶-凝胶学术研讨会暨国际论坛. 昆明: 中国硅酸盐学会溶胶凝胶分会, 2014.
ZHANG J, LI W, WANG S, et al. Preparation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{SiC}$ gradient coating by sol-gel method[C]//2014 Sol-Gel Symposium of China & International Forum. Kunming:

- Sol Gel Committee of the Chinese Ceramic Society, 2014.
- [99] 张维仁. 一种自洁型二氧化钛溶胶涂层陶瓷制品: 中国, 201620853727.9[P]. 2017-01-11.
ZHANG W R. Self-cleaning titanium dioxide sol coated ceramic product: China, 201620853727.9[P]. 2017-01-11.
- [100] TAKAHASHI N, HASHIMOTO S, DAIKO Y, et al. High-temperature shrinkage suppression in refractory ceramic fiber board using novel surface coating agent[J]. *Ceramics international*, 2018, 44(14): 16725-16731.
- [101] HUANG J F, ZENG X R, LI H J, et al. $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ gradient multilayer oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites[J]. *Surface and coatings technology*, 2005, 190(2-3): 255-259.
- [102] 葛文祥, 李相波, 程旭东, 等. 金属陶瓷涂层制备技术及其后处理工艺研究进展[J]. *材料开发与应用*, 2011, 26(4): 95-99.
GE W X, LI X B, CHENEG X D, et al. Research progress of preparation and surface-treatment technology of metal-ceramic composite coatings[J]. *Development and application of materials*, 2011, 26(4): 95-99.
- [103] 宋明明. 1Cr18Ni9 不锈钢用陶瓷涂层的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2006.
SONG M M. Ceramic coating on 1Cr18Ni9 stainless steel[D]. Shenyang: Northeastern University, 2006.
- [104] 俞康泰. 陶瓷色釉料研究开发的现状及进展[J]. *佛山陶瓷*, 2000(4): 1-4.
YU K T. Status and progress of research and development of ceramic color glaze[J]. *Foshan ceramics*, 2000(4): 1-4.
- [105] 卢进标, 陈明沪, 诸宝连, 等. 高耐蚀高耐磨抗冲击金属材料表面搪瓷工艺研究[J]. *中国搪瓷*, 1990(5): 13-18.
LU J B, CHEN M H, ZHU B L, et al. Study on enamel technology of high corrosion resistance, high wear resistance and impact resistance[J]. *China porcelain enamel*, 1990(5): 13-18.
- [106] TANG Z L, WANG F H, WU W T. Effect of Al_2O_3 and enamel coatings on 900 °C oxidation and hot corrosion behaviors of gamma-TiAl[J]. *Materials science and engineering: A*, 2000, 276(1-2): 70-75.
- [107] SIDANE D, CHICOT D, YALA S, et al. Study of the mechanical behavior and corrosion resistance of hydroxyapatite sol-gel thin coatings on 316L stainless steel pre-coated with titania film[J]. *Thin solid films*, 2015, 593: 71-80.
- [108] CONDE A, DAMBORENEA J J D. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings[J]. *Corrosion science*, 2002, 44(7): 1555-1567.
- [109] XIONG Y M, ZHU S L, WANG F H. The oxidation behavior and mechanical performance of Ti60 alloy with enamel coating[J]. *Surface and coatings technology*, 2005, 190(2-3): 195-199.
- [110] CAI Z Y, LIU S N, XIAO L R, et al. 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.
- [111] XIANG Y, CHEN Z H, CAO F. High-temperature protective coatings for C/SiC composites[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2, 2014, 2(4): 305-309.
- [112] 董世知, 马壮, 周鹏, 等. 基质氧化物对热化学反应型氧化物陶瓷涂层耐蚀性的影响[J]. *材料热处理技术*, 2012, 41(8): 156-158.
DONG S Z, MA Z, ZHOU P, et al. Influence of matrix oxide on corrosion-resistance of ceramic coating prepared by thermal-reaction[J]. *Hot working technology*, 2012, 41(8): 156-158.
- [113] RAMASAMY S, TEWARI S N, LEE K N, et al. EBC development for hot-pressed $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ doped silicon nitride ceramics[J]. *Materials science and engineering: A*, 2010, 527(21-22): 5492-5498.
- [114] HALASZ I, AGARWAL M, LI R, et al. Monitoring the structure of water soluble silicates[J]. *Catalysis today*, 2007, 126(1-2): 196-202.
- [115] 马磊, 张巍, 王国鹏, 等. 一种金属表面用热防护涂层的结构及其应用: 中国, 201310661722.7[P]. 2015-06-10.
MA L, ZHANG W, WANG G P, et al. Structure and application of thermal protective coating for metal surface: China, 201310661722.7[P]. 2015-06-10.
- [116] 王维. IPcote9183 金属陶瓷涂层制备及其性能[J]. *腐蚀与防护*, 2011, 32(6): 480-482, 493.
WANG W. Performance of metallic-ceramic anti-corrosion coating Ipcote9183[J]. *Corrosion and protection*, 2011, 32(6): 480-482, 493.
- [117] 王云鹏. 高强度表面水性无机磷酸盐防护涂料的制备与性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.
WANG Y P. Preparation and characterization of inorganic aluminum phosphate protective coating on high strength steel surface[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016.
- [118] HONG L Y, HAN H J, HA H, et al. Development of Cr-free aluminum phosphate binders and their composite applications[J]. *Composites science and technology*, 2007, 67(6): 1195-1201.
- [119] KIM D P, MYUNG H S, RHO J S, et al. Fabrication and properties of thermal insulating glass fiber reinforced composites from low temperature curable polyphosphate inorganic polymers[J]. *Composites science and technology*, 2003, 63(3-4): 493-499.
- [120] HAN H J, KIM D P. Studies on curing chemistry of aluminum-chromium-phosphates as low temperature curable binders[J]. *Journal of sol-gel science and technology*, 2003, 26(1-3): 223-228.
- [121] 刘长雁, 柴康乐. 无机磷酸盐高温防护涂层工艺优化和性能研究[J]. *机械工程师*, 2019(11): 16-17.
LIU C Y, CHAI K L. Preparation progress and properties of phosphate protective coating[J]. *Mechanical engineer*, 2019(11): 16-17.
- [122] 王云鹏, 李淑琴, 陈小虎, 等. 钛合金高温防护陶瓷涂层的制备与性能[J]. *现代涂料与涂装*, 2016, 19(3): 12-15, 39.
WANG Y P, LI S Q, CHEN X H, et al. Preparation and characterization of ceramic protective coating for titanium alloy at high temperature[J]. *Modern paint and finishing*, 2016, 19(3): 12-15, 39.