

高温防护涂层研究进展

姚明明^{1,2}, 缙英俊², 何业东¹

(1. 北京科技大学 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室 北京 100083;

2. 济南大学 化学化工学院 山东 济南 250022)

摘要: 高温防护涂层在防止航空涡轮发动机抗高温腐蚀以及延长发动机寿命方面起着越来越重要的作用。电子束物理气相沉积和等离子喷涂是目前制备高温涂层的两种最重要方法。本文综述了高温涂层国内外研究的进展,介绍了几种新型高温防护涂层,讨论了涂层使用的局限性及其发展前景。

关键词: 高温涂层;制备;研究进展

中图分类号: TB35, TB36 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548 (2005)03-0032-06

Research Progress on High-temperature Protection Coatings

YAO Ming-ming^{1,2}, GOU Ying-jun², HE Ye-dong¹

(1. Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology, University of Science and Technology Beijing, 100083; 2. School of chemistry and chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: The high temperature protection coatings play an important role for preventing high temperature oxidation and hot corrosion from aircraft turbine engine and prolonging the time life of engine. Electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) and air plasma spray (APS) deposition are now the two most important methods prepared for high temperature coatings. Progress on high temperature coatings, particularly several new- protection coatings is reviewed together with a discussion of current limitations and future opportunities.

Key words: high temperature coatings; preparation; research progress

20 世纪 50 年代以来,人们研究了各种各样的高温防护涂层,已经取得了很大的成果。从传统意义上的铝化物涂层发展到今天的热障涂层以及智能型涂层,从单层涂层发展到多层的梯度涂层和微叠涂层,从合金涂层发展到目前的陶瓷涂层以及复合型涂层。另外,用于高温涂层的材料也得到了大大的拓展,从金属材料发展到现在多元复合材料,并通过添加活性元素使其性能得到进一步的改善和提高。可以说高温防护涂层的发展与耐热材料的发展,尤

其是与涡轮喷气发动机涂层材料性能的改进密不可分。涡轮是飞机和航天飞机喷气发动机的关键部件,它在非常严酷的环境下运转,易受到高温氧化和热腐蚀。在组成涡轮的零部件中,叶片的工作温度最高,受力最复杂,也最容易损坏。为了保护这些热端部件在高温下免受氧化腐蚀和延长其使用寿命,人们对高温结构材料和高温涂层进行了大量的研究工作,并取得了一些可喜的研究成果。

目前一般选用镍基和钴基高温合金作基体材料制造叶片,随着加工工艺和技术的不断进步,取得越来越好的效果。最早时采用多晶铸造工艺,即让熔融的合金在铸型中逐渐冷却凝固,一开始就产生无数的晶粒,随着温度降低,晶粒不断长大,最后充满整个叶片。由于合金冷却时散热的方向未加控制,晶粒的长大是随意的,因此得到的晶粒形状接近球形,故称为等轴晶。等轴晶中晶粒之间的界面即晶界容易出现杂质和缺陷,是叶片中最易破坏的薄弱区,所以必须采取措施净化晶界。如果当熔融的合金在铸型中逐渐冷却时,控制散热方向,使晶粒按预定的方向生长即采用定向凝固工艺铸造涡轮叶片,这样得到的不是等轴晶,而是长条形的柱状晶。柱状晶涡轮叶片的最大特点是不存在横向晶界,当涡轮叶片高速旋转时,最大的离心应力与柱状晶的晶界平行,减少了晶界断裂的机会,从而提高了强度,使叶片的工作温度提高了约 50℃,喷气发动机的寿命提高了 1 倍。但柱状晶仍然存在晶界,只有单晶合金才能完全消除晶界的影响。单晶涡轮叶片铸造工艺是在定向凝固柱状晶涡轮叶片铸造的基础上发展起来的,常用种晶法即预先在铸型的底部植入一粒籽晶,当铸型内的熔融合金在逐渐冷却凝固时,控制其散热方向,只允许籽晶长大,直到完全占有整个铸型空间。用同一种高温合金材料,单晶涡轮叶片使工作温度提高了 100℃,喷气发动机的寿命延长了 4 倍。

高温合金一般要求必须同时具备两方面的性能要求,即优异的高温力学性能和抗高温腐蚀性

收稿日期 2004-10-10, 修回日期 2004-12-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目,编号 50271010。

第一作者简介:姚明明(1964-),男,副教授,博士研究生。

能。但实际上对同一种合金,这两方面的性能之间有时是相互矛盾的,不可能同时达到最优化。要解决二者之间的矛盾,仅仅靠高温合金基体材料本身的工艺改进是不能满足现代航空航天飞机发展的性能要求,必须通过高温防护涂层即在合金表面沉积合金涂层,及在合金涂层表面再施加氧化物陶瓷涂层来解决。通常涂层都较薄,主要起保护基体金属不受高温腐蚀的作用。而对高温强度的要求则主要由基体合金本身来承担。由于基体合金和防护涂层可以单独地设计,所以施加防护涂层的合金部件就可以既保持合金足够的高温强度而表面又具有优异的耐高温腐蚀性能。特别是在主要是要求抗高温腐蚀性能的场所,通过低级材料表面施加防护涂层可达到高级材料的功效,从而可大大节约成本。

1 高温防护涂层的分类和制备方法

一般将高温涂层分为两种,即扩散涂层(diffusion coatings)和覆盖涂层(overlay coatings)。

1.1 扩散涂层

通过与基体接触并与其内确定元素反应,从而改变了基体外层的涂层为扩散涂层。这类涂层的典型代表是在镍基、钴基合金上热扩散渗铝,分别获得NiAl、CoAl涂层。扩散涂层制备技术是目前应用最广的一种高温防护涂层技术。它是基于在镍、钴、铁基合金表面经热扩散渗过程形成金属间化合物,从而提高涂层的附着力和基体合金的抗氧化性。最常见的扩散元素为铝、铬、硅等。以渗铝涂层为例,在镍、钴、铁基合金表面经热扩散渗过程形成 β -NiAl、 β -CoAl或FeAl等金属间化合物,涂层与基体合金是冶金结合,这样不仅提高了涂层的附着力,而且这些金属间化合物在氧化过程中能够形成致密的 Al_2O_3 膜,从而提高了基体的抗氧化性能。

扩散涂层中最重要的是铝化物涂层。铝化物涂层是在20世纪50年代发展起来的,到目前仍被广泛应用,并占整个高温防护涂层中的90%左右。制备铝化物涂层的扩散渗铝工艺成熟,方法多样化,但最主要的是固体粉末渗铝^[1,2]。固体粉末渗铝是利用催渗剂(如 NH_4Cl 等卤化物)的化学反应产生活性铝原子向钢铁内部扩散, NH_4Cl 的作用是促使产生活性铝,在加速渗铝过程的同时,把空气从渗箱中排挤出去,以防止渗铝剂与被渗件的氧化。渗铝

剂一般由3部分组成:(1)铝粉或铝铁合金粉,是提供铝原子的原料;(2)氧化铝(Al_2O_3),是一种稀释填充剂,又兼有防止粉末粘结的作用;(3)氯化铵,是一种催渗剂(活化剂)。渗剂中的活性铝含量随着使用次数增加而降低。除部分渗入工件外,铝还会被氧化掉一部分,被工件带出损耗一部分。铝的消耗程度主要取决于渗铝箱的密封性、渗铝温度和保温时间。为了获得质量良好的渗铝层,可适当降低铝铁合金粉或铝粉的粒度,并减少氯化铵的用量。例如用5%的Al(粒度为 $5\mu m$)+ Al_2O_3 (粒度为 $50\sim 100\mu m$)+0.1%的氯化铵渗剂,在合金钢上渗铝时,于 $1000^\circ C$ 加热数小时,可以得到表面光洁的渗铝层。当渗铝层表面上铝的浓度高达40%~50%时,渗层较脆,因此需要进行一次扩散退火处理。扩散退火的温度范围是 $900\sim 1100^\circ C$,时间一般为2~4h。这种方法的优点是:(1)节省原料,利用率高;(2)渗层厚度容易控制,成本较低;(3)设备简单,操作方便,特别适用于机械零件。但也存在着缺点:(1)劳动强度大,粉尘污染环境,且对人体有害;(2)渗剂容易被氧化,工件尺寸受到限制,对工件表面的光洁度有一定影响。

1.2 覆盖涂层

利用各种物理的或化学的沉积手段在合金表面直接制备一层保护性薄膜,这层薄膜就是覆盖涂层。覆盖涂层按材料属性可分成金属涂层和陶瓷涂层两类。

1.2.1 金属涂层

制备这类涂层可选择的技术手段有多种,包括物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)、热喷涂、电镀、化学镀、激光熔覆等。其中PVD和热喷涂应用最多。

PVD^[3,4,5]是利用热蒸发或辉光放电、弧光放电等物理过程,在基材表面沉积所需涂层的技术。它包括真空蒸发镀膜、离子镀膜和溅射镀膜。溅射^[6-9]和电子束物理气相沉积(EB-PVD)^[10-15]是制备MCrAlY涂层的主要手段。

热喷涂^[16-18]是利用热源把喷涂材料加热熔化或软化,靠热源自身的动力或外加的压缩气流,将熔滴雾化或推动熔粒成喷射的粒束,以一定速度喷射到基体表面形成涂层的工艺方法。热喷涂可分成三种类型:气体火焰喷涂、等离子喷涂和电弧喷涂。其中,等离子喷涂技术在高温氧化领域应用较多,可用来制备MCrAlY涂层和陶瓷涂层。等离子喷涂是

采用等离子弧为热源,以喷涂粉末材料为主的热喷涂方法。它是将金属(或非金属)粉末通入等离子弧焰流中加热到熔化或半熔化状态,并随同等离子弧焰流以高速喷射并沉积到经过表面预处理后的工件上。近20年来,等离子喷涂技术有了飞速发展,已开发出常压等离子喷涂、低压等离子喷涂、水稳等离子喷涂、超音速等离子喷涂的设备,以及一系列新的喷涂用粉末材料和功能涂层。

1.2.2 陶瓷涂层

陶瓷涂层的种类很多,用途也不尽相同。比如 SiO_2 和 Al_2O_3 具有良好的抗氧化性,如果能直接在合金表面制备一层 SiO_2 或 Al_2O_3 膜,可以起到隔离气体介质,降低合金氧化速度的作用,但要求 SiO_2 或 Al_2O_3 膜必须十分致密。另外,一般在抗氧化合金表面沉积 Al_2O_3 后,由于 Al_2O_3 涂层/合金界面的氧分压降低,可以促进合金的选择性氧化,对合金的抗氧化性起有利作用。但由于氧化物与基体合金的线膨胀系数相差较大,合金表面直接制备的氧化物涂层在温度循环条件下容易破裂,如果当涂层较厚时,在制备过程中就会发生这种情形。因此, SiO_2 或 Al_2O_3 作为防护涂层使用时,往往用于短时间需要防护的场合。

陶瓷涂层的制备方法有EB-PVD、反应溅射、射频溅射、等离子喷涂、溶胶-凝胶(sol-gel)、自蔓延(self-propagation high-temperature synthesis,简称SHS)、化学气相沉积(chemical vapor deposition,简称CVD)^[19]、微弧氧化法^[20-22]等。表1列出了常用高温涂层的类型及相关信息^[23]。

2 新型高温防护涂层

高温防护涂层的研究基本上经历了4个发展时期。20世纪60年代研制应用的NiAl基铝化物涂层属于第一代涂层。第二代涂层则是指70年代开发的改进型的铝化物涂层,其目的是设法减少涂层与基体的互扩散,加强扩散障以提高涂层的使用温度,这些涂层在航空发动机上得到广泛应用。比如Al-Cr、Al-Si、Pt-Al等,其中以镀Pt、渗Al形成的铂铝化物涂层具有更长的使用寿命而受欢迎。第三代涂层是80年代发展起来的可以调整涂层成分,能在更高温度下起到抗氧化作用的MCrAlY包覆涂层,它克服了传统铝化物涂层与基体之间互相制约的弱点,在涂层中加入Hf、Si、Ta等元素形成MCrAlYHf

表1 高温涂层的类型及用途

有关信息	涂层类型				
	铝化物	MCrAlY		陶瓷氧化物	
		广泛使用	正在应用	广泛使用	正在应用
功能	抗氧化	抗氧化	抗氧化	热障	热障
厚度/ μm	25~100	25~50	20~100	100~500	125~250
温度/ $^{\circ}\text{C}$	800~950	850~1050	~1050	~850	~1200
使用工艺	气相反应 扩散包埋	磁控溅射 电弧镀 等离子喷涂	磁控溅射 电弧镀 物理气相 沉积	等离子喷 涂常温喷 涂固化	物理气相 沉积
应用部件	转子叶片 导向叶片	转子叶片 导向叶片	转子叶片 导向叶片	燃烧室加 热筒体等	转子叶片 导向叶片

MCrAlYSi, MCrAlYTa,进一步提高了基体金属抗氧化的能力。第四代涂层是90年代初利用物理气相沉积方法研制开发的陶瓷热障涂层(Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 涂层),通过薄薄一层陶瓷涂层能够起到显著的隔热效果。但由于陶瓷材料脆性大,与基体金属材料热膨胀不匹配等原因,通常在陶瓷与基体间加一层粘结层,以改善陶瓷与基体间的物理相容性。

2.1 热障涂层

随着航空燃气轮机向高流量比、高推重比、高进口温度的方向发展,燃烧室中的燃气温度和压力不断提高。为适应这一恶劣的工作环境,发展了热障涂层(thermal barrier coatings,简称TBCs)。

热障涂层^[24]是由陶瓷隔热面层和金属粘结底层组成的涂层系统。热障涂层采用金属结合底层的目的是为改善陶瓷面层和基体合金的物理相容性能以及抗氧化保护基体的作用。粘结底层的厚度一般为0.1~0.2 mm,它的成分多为MCrAlY,因为MCrAlY具有良好的抗高温腐蚀性能。由于陶瓷层热导性差,在陶瓷层内形成一温度梯度,这样就降低了基体表面的温度。陶瓷层厚度大约在0.1~0.4 mm范围。根据涂层结构及厚度的不同,有热障涂层比无热障涂层的基体表面的温度可降低50~170 $^{\circ}\text{C}$ 。这种热障涂层体系具有抗氧化与隔热作用,且有结构简单、耐热能力强等优点。但高温合金的线膨胀系数一般为 $(18\sim20)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,而氧化锆的线膨胀系数为 $(8\sim10)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,两者相差较大。当温度变化时,涂层内产生较大的热应力,往往会导致涂层破裂或脱落。于是在热障涂层系统中又设计出多层系统和梯度系统。多层系统一般是由粘结层、陶瓷阻挡层、障碍层、抗腐蚀层和扩散阻挡层组成,每一层都起着

不同的作用。但这种多层涂层系统制备工艺复杂,尚未投入实际应用。梯度涂层系统是指金属粘结层到陶瓷层的成分或结构是连续过渡的,这样可以避免金属与陶瓷线膨胀系数不匹配造成的陶瓷层过早剥落。这种梯度涂层构造被认为是在保证设计寿命条件下提高隔热效果的最佳方案。

ZrO_2 是国内外研究最多的热障涂层成分,因为它既具有较高的熔点又具有较低的导热系数,可对金属部件起绝热作用。然而 ZrO_2 存在几种不同的结构形式,即低温的单斜相 ($m-ZrO_2$)、1170~2370℃的四方相 ($t-ZrO_2$) 及 2370~2680℃的立方相 ($c-ZrO_2$)。它们之间发生的相变常伴随着体积的变化,其中从单斜相(相对密度 5.31)到四方相(相对密度 5.72)的相转变伴随着约 8% 的体积变化,这样很容易导致涂层破坏。为了避免相变,需要在 ZrO_2 中加入稳定组元,使 ZrO_2 完全稳定或部分稳定。早期采用 CaO 、 MgO 作为稳定剂,现在采用 Y_2O_3 或复合氧化物(如 $Y_2O_3+CeO_2$) 作为稳定剂。图 1 是飞机涡轮发动机叶片热障涂层截面图^[25]。图 2 是其简化的涂层系统结构图。

由图可见,燃气发动机在高温(>700℃)条件下会导致结合层的氧化,并不可避免地产生第三层:热氧化层(the thermally grown oxide,简称 TGO)。热氧化层在结合层 $MCrAlY$ 和陶瓷层 ZrO_2 之间,厚度为 1~10μm。涂层的破坏通常发生在结合层和热氧化层之间,因为 TGO 是 TBCs 系统中的最薄弱环节,是裂纹扩展的通道。如何抑制 TGO 的生长是改善涂层疲劳性能,提高其寿命的重要一环,也是广大科技工作者必须解决的问题。

2.2 抗热腐蚀涂层

所谓热腐蚀就是指在熔融盐 Na_2SO_4 等存在下的一种加速氧化及破坏形式。提高合金抗热腐蚀性能的涂层技术主要有在合金表面沉积合金涂层以及在合金表面施加氧化物陶瓷涂层。合金涂层要达到抗热腐蚀的目的,合金涂层与环境相互作用时需要形成保护性的氧化膜,且氧化膜的生长速率要始终大于熔盐对氧化膜的熔融速率。稀土元素可起到改善氧化膜粘附性的作用,使得氧化膜不容易发生破裂,从而可改善合金的抗热腐蚀性能。硅能明显提高合金的耐热腐蚀性能,钛、铌对热腐蚀性能也有良好的作用。研究表明,生成 Cr_2O_3 保护膜可以有效地抗热腐蚀。对抗热腐蚀而言,Cr 是最有效的合金元素,它能在合金表面形成致密粘附的 Cr_2O_3 保护

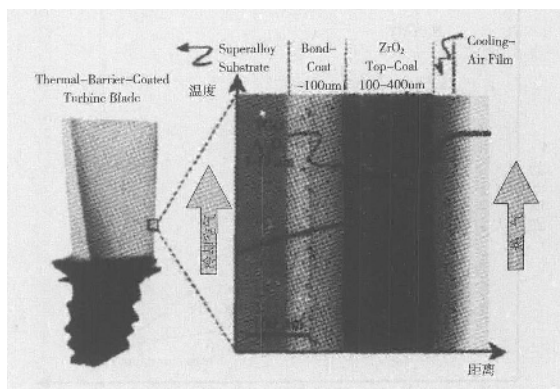


图 1 飞机涡轮发动机叶片热障涂层 SEM 截面图

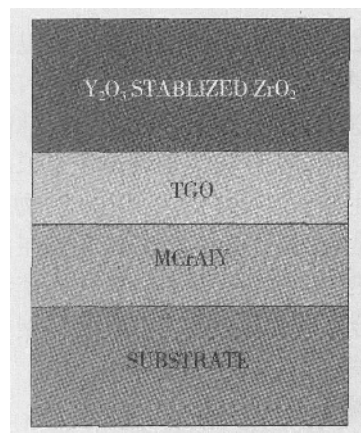


图 2 热障涂层系统简化结构图

膜。当合金表面沉积熔融 Na_2SO_4 时, Cr_2O_3 优先与 Na_2SO_4 反应,既能降低熔盐中的 O^{2-} 活度,抑制 NiO 的碱性熔融,又不致将 O^{2-} 活度降低到能发生酸性熔融的程度。当 $w(Cr)>15\%$ 和 $w(Al)<5\%$ 时,高温合金表面可形成完整的 Cr_2O_3 膜。 Al_2O_3 膜具有优异的抗氧化性能,但其单独使用对液态 Na_2SO_4 的保护能力较差。图 3 是高温涂层种类与抗氧化和耐热腐蚀的关系^[26]。

由图 3 可以看出,铝化物涂层有较好的抗高温氧化能力,但耐热腐蚀性却比较差,而高 Cr 涂层却具有很好的抗热腐蚀性能。为了达到有效的抗热腐蚀的目的,合金中的铬含量至少需要在 20%(质量分数)以上,由此产生了高铬含量的 $NiCoCrAlY$ 涂层及其各种改进涂层。为了阻碍涂层与合金基体的互扩散,在涂层中常常加入扩散障元素或弥散陶瓷相。合金涂层抗热腐蚀的寿命主要取决于氧化膜的熔融速率和涂层与基体的互扩散速率,其使用寿命有限。

氧化物陶瓷涂层可以显著抑制熔盐发生界面

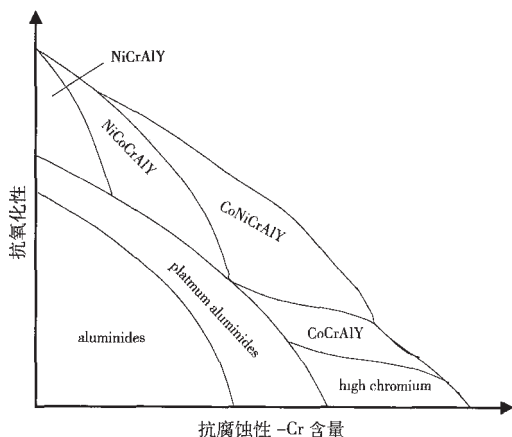


图3 高温涂层种类与抗氧化及耐热腐蚀性的关系

电化学和化学反应,将熔盐对氧化物进行熔融作用的酸碱梯度降低到最低限度^[27,28]。因此,氧化物陶瓷涂层比合金涂层具有更优异的抗热腐蚀能力。显而易见,此类涂层抗热腐蚀的寿命主要取决于陶瓷涂层的完整性及其与基体的结合力和热物理性能的匹配。这也是为什么到目前为止陶瓷涂层尚未在工程中用于抗热腐蚀的主要原因。解决陶瓷涂层与合金基体的结合力及热物理性能匹配是发展抗热腐蚀陶瓷涂层的关键。

2.3 复合陶瓷微叠涂层

微叠层(micro-laminated coatings)^[29,30]复合材料可能是未来航空发动机涡轮叶片所用材料的最新形式。所谓微叠层复合材料是指将两种或两种以上不同材料按一定的层间距及层厚比交互重叠形成的多层材料,一般是由基体及增强材料制备而成,材料组分可以是金属、金属间化合物、聚合物或陶瓷。该材料的性质取决于每一组分的结构和特性、各自含量、层间距、彼此的互溶性以及在两组分之间形成的脆性金属间化合物等。层间距较小及多界面效应使得该材料在性能上优于相应的单体材料。小的层间距起到细化晶粒的作用,小尺寸微粒限制了缺陷尺寸,从而增强了材料的各方面性能。

制备微叠层的方法主要有等离子喷涂法(plasma spray)、物理气相沉积法(PVD)和磁控溅射方法(magnetron sputtering)。等离子喷涂法是将熔融状态的喷涂材料用高速氮气、氩气气流使之雾化,并喷射在基体表面形成涂层的一种表面加工方法。物理气相沉积法是现代成膜技术之一,它是通过物理方法使源物质加热蒸发进而在基板上沉积成膜的一种制备材料的方法。近年来常用的是电

子束物理气相沉积(EB-PVD),采用多电子束、多坩埚蒸发沉积,可通过控制每个坩埚的蒸发速率制备不同层间距的层状材料。磁控溅射方法是获得纳米级微叠层材料较好的方法,磁控溅射技术与传统的蒸发与各种湿的化学薄膜沉积法相比具有以下优点:(1)膜层均匀致密;(2)膜层与基片结合好;(3)可以通过调节靶的组分、溅射参数以及溅射器的机械结构等方法来改善膜层的性质;(4)不受基片性质影响等。目前国外开始研究通过溶胶-凝胶法制备微叠层。

微叠层 Al_2O_3 - PZrO_2 材料具有较低的热导率和较高的热胀性能,是比较好的热障涂层和抗热腐蚀涂层的候选材料。但其热胀性能低于它要保护的Ni基合金,所以需要加入 Y_2O_3 ,在热障涂层和金属基体之间有一层金属间化合物 MCoCrAlY (M:Co、Ni),使得微叠层与基体之间热力学相容,有了这一过渡层,该材料更具有抗氧化性。微叠层 Al_2O_3 - PZrO_2 材料的另一优点是在制备和使用过程中可以减少残余应力,增加涂层与基体之间的粘接性。图4为该微叠层结构示意图,其最外层为强化层。

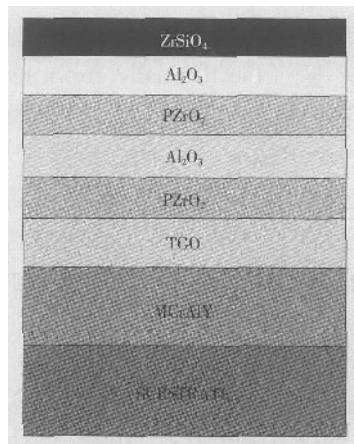


图4 微叠层结构示意图

在 Al_2O_3 - PZrO_2 微叠层材料的制备过程中,会出现裂缝等缺陷,缺陷的产生并不是很简单的,而是很复杂的过程。引起这种缺陷的原因,主要是由于层与层之间热力学膨胀不匹配。在冷却过程中会产生残余应力,从而引起裂缝的产生。同时在烧结过程中,层与层之间应力也会不匹配。虽然热力学膨胀不匹配和热应力不匹配在不同的阶段产生,但对于叠层结构来说,都会形成缺陷。此外,层厚对残余应力和断裂行为也会产生很大的影响。综上所述,要制备性能较好的微叠层 Al_2O_3 - PZrO_2 材料,需要克服涂层与基

体金属之间的脱层现象,必须严格控制制备中的工艺参数,从而减少缺陷的产生。

3 高温防护涂层存在的问题及今后发展趋势

高温涂层在技术上无疑具有很大的潜力和良好的发展前景,但也存在一些有待解决的问题,主要有涂层附着力的控制、涂层失效机理的研究和涂层性能测定等。其中,涂层的耐热性和增强涂层与基体材料的结合力是高温涂层的关键性能。

近年来,为了适应燃气涡轮机更宽的工作环境,国外发展了所谓的智能涂层(smart coating),该涂层仍以MCrAlY为基,设计为梯度结构,底层富Cr,外层富Al,在高于900℃的温度下形成Al₂O₃保护膜,在低温热腐蚀条件下可形成Cr₂O₃保护膜。但合金涂层的抗热腐蚀性有限,目前如何通过合金涂层MCrAlY表面组装纳米氧化物微叠涂层,提高涡轮喷气发动机叶片的抗高温氧化性及耐热腐蚀性将是国内外研究的热点问题。当然解决好陶瓷涂层与合金涂层的结合力及热物理性能匹配是发展这类涂层的关键问题。国内北京科技大学及北京航空航天大学等单位在这方面作了大量工作,并获得了一些研究进展。如北京科技大学通过沉积纳米陶瓷薄膜和微叠层陶瓷涂层、阴极微弧电沉积陶瓷涂层,特别是通过沉积柱状晶合金涂层,并在特定的条件下实现沿柱状晶界形成蜂窝状的氧化铝模板,为模板组装微叠层复合热障陶瓷涂层奠定了可靠的技术基础。

据报道^[30],美国科学家已开始研究通过溶胶凝胶法制备微叠层状的热障涂层。种种迹象表明,在纳米层次上界面作用增强,薄层的性质已偏离体材的性质,在导热、热障、变形、应力传递等方面出现新性质。比如纳米微叠层TBC比单层TBC的导热系数低一个数量级,预测可将涡轮叶片的使用温度提高260℃,而且抗氧化和抗热腐蚀性能更佳,具有抑制局部损伤扩展的能力,其负面影响较单层涂层更小。纳米氧化物微叠层涂层蕴藏着巨大的潜力,有利于解决陶瓷涂层与合金底层的结合力问题。

参考文献(References):

[1] He Yedong, Li Dezhi, Wang Deren. Corrosion resistance of Zn- Al co- cementation coatings on carbon steels[J]. Materials Letters, 2002, 56:554

- [2] Li Dezhi, He Yedong, Wang Deren. Corrosion- erosion resistance of Zn- Al co- cementation coatings on carbon steels in aqueous media [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 3: 1048.
- [3] Miller R A. Current status of thermal barrier coatings- an overview[J]. Surf Coat Technol, 1987, 30: 1.
- [4] Miller R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines :history and directions[J]. Thermal Spray Technol, 1997, 6: 35.
- [5] James A S, Matthews A. Developments in plasma- assisted physical vapor deposition partially yttria - stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Surf Coat Technol, 1990, 43/ 44: 436.
- [6] Lou H, Wang F, Xia B, et al. High-temperature oxidation resistance of sputtered micro-grain superalloy K38G[J]. Oxid Met, 1992, 38: 299.
- [7] Lou H, Wang F, Zhu S, Xia B, et al. Oxide formation of K38G superalloy and its sputtering micrograined coating[J]. Surf Coat Tech, 1994, 38: 105.
- [8] Wang F. The effect of nanocrystallization on the selective oxidation and adhesion of Al₂O₃ scales[J]. Oxid Met, 1997, 48: 21.
- [9] Lou H, Tang Y, Sun X, et al. Oxidation behavior of sputtered microcrystalline coating of superalloy K17F at high temperature[J]. Mater Sci Eng, 1996, A207: 121.
- [10] Schulz U, Fritscher K, Peters M. EB-PVD Y₂O₃ and CeO₂ tabilized zirconia thermal barrier coatings crystal habit and phase composition [J]. Surf Coat Technol, 1996, 82: 259.
- [11] Xu H B, Gong S K, Deng L. Preparation of TBCs for gas turbine blades by EB-PVD[J]. Thin Solid Films, 1998, 334:98.
- [12] Bi X F, Xu H B, Gong S K. Investigation of failure mechanism of thermal barrier coatings prepared by EB-PVD[J]. Surf Coat Technol, 2000, 130: 122.
- [13] Guo H B, Gong S K, Bi X F. Microstruture investigation on gradient porous thermal barrier coating prepared by EB- PVD[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 683.
- [14] 徐惠彬, 宫声凯, 刘福顺. 航空发动机热障涂层材料体系的研究 [J]. 航空学报, 2000, 21:7.
- XU Huibin, GOHG Shengkai, LIU Fushun. Recent development in materials design of thermal barrier coatings for gas turbine[J]. ACTA Astronautica Sinica, 2000, 21: 7.(in Chinese)
- [15] 李美姮, 孙晓峰, 宫声凯. EB-PVD 热障涂层高温氧化过程中的显微结构和相分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22:105.
- LI Meiheng, SUN Xiaofeng, GONG Shengkai. Studies microstructure and phase of EB-PVD TBCs exposed to elevated temperatures[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22:105. (in Chinese)
- [16] Bernald Kear. Plasma sprayed nanostructured Al₂O₃/TiO₂ powders and coatings[J]. Thermal Spray Technol, 2000, 9: 483.
- [17] Eric Jordan. Fabrication and of plasma sprayed nanostructured alumina-titania coatings with superior properties[J]. Mater Sci Eng, 2001, A301: 80.
- [18] Leon Shaw. The dependance of microstructures and properties of nano-structured coatings on plasma spray conditions[J]. Surf Coat Technol, 2000, 130:1.

(下转第43页)

发展趋势,从这点上说“生态设计”是很重要的工作,必将成为各方面关心和要解决的问题,水泥工业生态设计对水泥工业的可持续发展将起到重要作用。

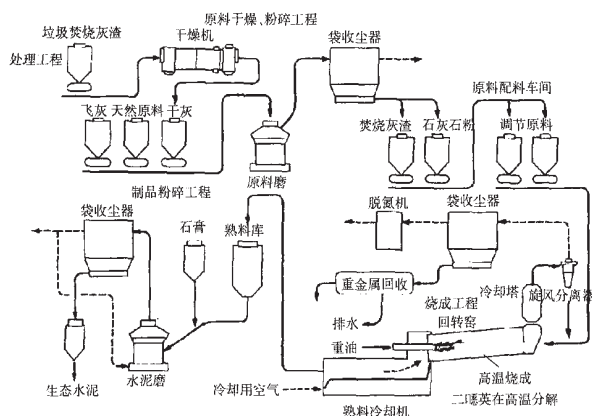


图2 生态水泥生态流程图

参考文献 (References):

- [1] 张人为. 循环经济与建材产业发展[N]. 中国建材报, 2003-10-09.
- [2] 蒋明麟. 水泥工业处置和利用可燃废弃物技术和政策研究[J]. 中国水泥, 2002, 10: 29-37.
- [3] 蒋尔忠, 崔源声. 面向可持续发展的水泥工业[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 2.
- [4] (日)山本良一著, 王天民等译. 战略环境经营生态设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 4.
- [5] 黄书谋. 绿色建材发展进程[J]. 中国建材, 2003, (增刊):
- [6] 曾学敏, 狄东仁, 吕德斯多夫水泥厂废弃物利用考察报告[J]. 中国水泥, 2002, 10: 38-43.
- [7] 韩仲琦. 日本水泥生态化技术的研究与开发[J]. 中国水泥, 2003, 7: 27-30.
- [8] 中川靖博. 日本水泥工业与构筑资源循环型社会[A]. 利用水泥窑焚烧垃圾技术研讨会论文集[C]. 北京: 中国水泥协会, 2002, 10: 49-58.
- [9] Hiroshi Hirao. Eco-cement [J]. Cement & Concrete, Japan, 2002, 4, 662: 50-51.
- [10] Yuriko Yamamoto The forefront of cement production and industrial waste utilization municipal waste utilization system, eco-cement obtaining the Japanese industrial standards [J]. Cement & Concrete, Japan, 2002, 666: 9-17.
- [19] Hua B. Studies on Fluidization CVD Technology [D]. Doctoral Dissertation, East China University of Science and Technology, Shanghai, 1994.
- [20] He Yedong, Yang Xiaozhan, Wang Deren. A method to prepare oxide ceramic coatings by cathode micro-arc deposition [P]. Chinese Patent, 01118541.4, 2001-06.
- [21] Yang X, He Y, Wang D. Cathodic micro-arc electrodeposition of thick ceramic coatings [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2002, 5: 333-34.
- [22] Yang X, He Y, Wang D. Cathodic micro-arc electrodeposition of yttrium stabilized zirconia coatings on FeCrAl alloy [J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48: 746.
- [23] 陈孟成, 霍晓高, 等. 高温涂层的研究和发展 [J]. 材料工程, 1999, (6): 41-45.
- CHEN Mengcheng, HUO Xiaogao, GAO Yang et al. The prospect and study on high temperature coatings [J]. Materials Engineering, 1999, (6): 41-45. (in Chinese)
- [24] 胡传顺, 王福会, 吴维雯. 热障涂层研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12: 160.
- HU Chuanshun, WANG Fuhui, WU Weiwen. Review of progress in thermal barrier coatings [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12: 160. (in Chinese)
- [25] Nitin P Padture, Maurice Gell, Eric H Jordan. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. Science, 2002, 296: 280.
- [26] Nicholls J R, Simms N J, Chan W Y, et al. Smart overlay coatings - concept and practice [J]. Surf Coat Technol, 2002, 149: 236.
- [27] Hodge P E, Miller R A, Gedwill M A. Evaluation of the hot corrosion behavior of thermal barrier coating [J]. Thin Solid Films, 1980, 73: 447.
- [28] Kvevnes I, Forseth S. Corrosion mechanisms of ceramic coatings in diesel engines [J]. Mater Sci Eng, 1987, 88: 61.
- [29] 马培燕, 傅正义. 微叠层结构材料的研究现状 [J]. 材料科学与工程, 2002, 20: 589.
- MA Peiyan, FU Zhengyi. The latest research on the microlaminated structural materials [J]. Materials Science & Engineering, 2002, 20: 589. (in Chinese)
- [30] Chung H L, Jilavi M H, Duffey T P. NbAl/Al microlaminated thin films deposited by UV laser ablation [J]. Thin Solid Films, 2001, 388: 101.