

专题——热喷涂技术

热喷涂纳米涂层 20 年回顾与展望

王铀

(哈尔滨工业大学 材料科学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 概述了热喷涂纳米涂层的发展, 包括通过纳米粉体的再造粒技术形成热喷涂纳米结构涂层的过程, 热喷涂纳米结构氧化铝/氧化钛耐磨抗蚀涂层材料的研发、产业化与成功应用, 偶然获得热喷涂纳米自润滑涂层的过程, 液料热喷涂纳米热障涂层的研发, 新型热喷涂纳米热障涂层材料等。展望了热喷涂纳米涂层技术在国防和民用领域的应用前景, 预计到 2025 年, 全球热喷涂纳米涂层市场会达到 65 亿美元, 其中 20% 左右的市场份额在中国。最后, 指出通过对纳米粉体进行再造粒, 在纳微观尺度上调控可喷涂粉体喂料的成分和组织结构, 能够获得各种所需性能的纳米结构热喷涂涂层, 可以用纳米材料制备出常规材料无法获得的全新高性能热喷涂纳米涂层, 以满足各种高端装备关键构件的各种表面性能需求。所以, 要通过政产学研用合作创新, 加快纳米结构可喷涂粉体喂料产业化, 发展高性能的热喷涂纳米涂层。

关键词: 热喷涂; 纳米粉体; 再造粒过程; 纳米涂层

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)09-0001-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.001

Review and Prospects for 20-year Development of Thermal Sprayed Nanocoatings

WANG You

(Department of Materials Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: The work briefly described the development of thermal sprayed nanocoatings including the fabrication of thermal sprayed nanostructured coatings by using reconstituted nano-powders, the research and development, industrialization and successful application of thermal sprayed nanostructured alumina/titania coating materials, the process of accidentally getting thermal sprayed nanostructured self-lubricating coating, the research and development of liquid material thermal sprayed nanostructured thermal barrier coatings as well as a novel thermal sprayed nanostructured thermal barrier coating material and the like. It also prospected the applications of thermal sprayed nano-coating technology in defense and civil use. As estimated, by 2025, the global thermal spray nano-coating market would reach \$ 6.5 billion, of which about 20% market share would be held by China. Finally, it pointed out that regnanulation with nano-powder could regulate composition and structure of sprayable powder feedstock in microscale and form thermal sprayed nanocoatings with all kinds of required performances. Nanomaterials could be used to prepare novel high-performance thermal sprayed nanocoatings which could not be obtained with conventional materials, in order to meet a variety of surface performance requirements necessary for advanced equipment key components. Therefore,

收稿日期: 2016-02-04; 修订日期: 2016-06-08

Received: 2016-02-04; Revised: 2016-06-08

作者简介: 王铀 (1954—), 男, 教授, 主要研究方向为纳米表面工程。

Biography: WANG You(1954—), Male, Professor, Research focus: nano surface engineering.

through cooperation and innovation of government administration, production, study, research and application, it is necessary to accelerate the industrialization of sprayable nanostructured powder feedstock and develop high-performance thermal sprayed nanostructured coatings.

KEY WORDS: thermal spray; nano-powder; regnanulation process; nanocoatings

作为我国国民经济主体的制造业与先进国家相比,还有较大差距:大而不强,自主创新弱,关键核心技术与高端装备对外依存度高。所以要推进制造强国建设,必须着力解决这些问题。目前国家正积极推动大众创业,万众创新,力争早日实现强国强军的中国梦。为此,笔者回顾了热喷涂纳米涂层的问世和 20 年的发展历程,通过一些历史事例描述了热喷涂纳米涂层的发展,并展望了热喷涂纳米涂层技术在国防和民用领域的应用前景,旨在能为中国建成装备制造业强国提供一点借鉴。

1 热喷涂纳米涂层技术

20 世纪 70 年代出现的纳米科技,让人们能够在原子和分子的水平上控制物质,使材料发挥出新颖、独特且极为优异的效应^[1],也使人类进入了纳米时代^[2]。中国自 2005 年以来,有关纳米基础研究的论文数量就开始稳居世界第一。与此同时,不少西方发达国家在纳米材料和纳米科技应用方面不断取得研发成果。

而今,那些传统工业材料,即具有微米或亚微米级晶粒尺寸的材料,几乎已达到了产品性能的极限。而纳米材料,即具有纳米数量级晶粒尺寸的材料,则能赋予产品奇特而优异的性能,如优越的强度、硬度、高温塑性,以及优异的耐磨抗蚀性能等。因此,纳米材料技术在高新技术和国民经济支柱产业上的应用展示了十分广阔的发展前景,也为传统企业带来了生机^[3]。

在工艺方法和应用领域方面,表面工程都与纳米材料和纳米技术密切相关,因为特殊的表面性能是纳米材料重要而独特的性能之一。能够以多种方法制备出优于本体材料性能的表面薄层,从而赋予零部件表面耐高温、防腐蚀、耐磨损、抗疲劳、防辐射等性能,是表面工程技术的最大优点。因此,表面工程已成为当今材料科学与工程领域中一个特别重要、极具活力、充满希望、最受关注的领域。近年来,人们开始越来越多地将纳米材料和纳米技术用于表面工程,于是形成了一个“纳米表面工程”

的新领域。

以纳米材料和其他低维非平衡材料为基础的纳米表面工程是通过特定的加工技术或手段,对固体表面进行强化、改性、超精细加工或赋予表面新功能的系统工程,也是将纳米材料和纳米技术与表面工程交叉、复合、综合并开发应用^[4]。

几年前,作为中国材料热处理教育发源地的哈尔滨工业大学的专家学者们回顾了热处理专业发展历程,即金属学、热处理及热处理车间设备专业—金属材料及热处理专业—材料科学与工程,展望了专业的未来发展,战略性地提出应该将专业定位成材料改性与控制工程^[5]。

材料纳米改性技术的目的是:通过引入纳米改性剂,力求在纳米尺度上控制材料,以便更有效地发挥材料的性能潜力。而材料纳米改性与控制工程的发展方向应被细化定义为:针对金属、陶瓷、聚合物及其复合材料成形过程与成形后的性能需求,通过各种整体及表面处理技术和装备的设计与开发,实现对材料及成形零部件成分、组织结构、性能与变形的纳米尺度调控。其细化内涵是:材料成形过程和成形之后整体及表面纳米改性技术与装备。

在这样的时代背景下,出现了热喷涂纳米涂层技术,这是纳米材料和热喷涂技术相结合和综合应用的结果。自热喷涂纳米涂层技术出现以来,一直作为一个特殊的应用领域而受到外国军方的重视。原因在于,舰船、飞行器和陆上高端装备等都面临着极端的服役条件,如严重的腐蚀、磨损、高温等作用,及由此造成的设备运行故障、预期寿命下降等问题。由于热喷涂纳米涂层技术可以更有效地解决上述问题,因此它在军事上的应用范围越加广泛。目前,热喷涂陶瓷纳米涂层已成为在军事上运用的较为经典的范例。

2 纳米粉体再造粒是热喷涂纳米涂层技术的关键

由于普通的纳米粉尺寸小、质量轻,在热喷涂过程中易被气流吹散或被高温火焰烧蚀掉,所以不

能直接将普通纳米粉用于热喷涂技术。1995 年，康州大学 P. R. Strutt 教授和罗格斯大学卡尔 B. H. Kear 教授研究出了一种纳米粉体的再造粒方法，即将普通纳米粉制成具有纳米结构的微米尺度团聚体粉末材料，使普通纳米粉能够被用于传统的热喷涂喷枪上。他们将这一技术以康州大学的名义申报了一项题为“Method of Manufacture of Nanostructured Feeds”的美国专利 (US Patent 6025034)，正是这项发明专利技术使得制备出纳米结构热喷涂涂层成为可能^[6]。

在热喷涂纳米涂层技术中，通过球磨混粉、喷雾干燥团聚、高温烧结致密化等手段，将所需成分组成的纳米尺度初始粉体制成满足热喷涂要求的纳米结构可喷涂粉体喂料的过程，就是纳米粉体再造粒。可喷涂粉体喂料的成分、组织结构、致密度和流动性，都将直接影响涂层的最终性能。可喷涂粉体喂料致密度越高，由其制备的涂层越致密，涂层的力学性能更好。此外，粉体喂料的流动性还会影响沉积效率。在液料喷涂技术出现之前，若是没有纳米粉体再造粒技术，也就不可能得到纳米结构的热喷涂涂层。可喷涂粉体喂料的成分和纳微观组织结构也可以通过纳米粉体再造粒过程进行调控，从而获得不同性能的纳米结构热喷涂涂层。

同其他纳米涂层制备技术相比，采用热喷涂技术制备纳米涂层，具有制备工艺简单、沉积效率高、基体和涂层选材范围大、层厚变化范围宽、容易形成复合涂层等优点，因而具有极为广阔的工业应用前景，并成为了近年来研究的热点^[7-8]。

3 热喷涂纳米陶瓷涂层材料的产业化与成功应用

1997 年，在美国海军的资助下，一个由美国

康州大学、英佛曼高科技材料公司、纽约石溪大学、史蒂文森大学、罗格斯大学、纳米相公司和 A&A 公司等七个单位共同组成的课题组，开始了一项热喷涂纳米结构陶瓷涂层的研究项目。项目第一期得到近 40 万美元的海军资助，目的是得到高性能的纳米结构陶瓷涂层，以取代美国海军舰船、潜艇上正在使用的常规陶瓷涂层。当时，美国海军大量使用的陶瓷涂层主要有用于耐磨抗蚀的氧化铝/氧化钛系列涂层、用于热障的氧化锆系列涂层和用于耐磨的碳化钨/钴系列涂层等^[9]。

陶瓷材料具有十分优异的强度和化学稳定性，被广泛应用于各种耐磨抗蚀场合，还被作为涂层材料用来提高整体材料的表面性能。由于陶瓷材料普遍存在脆性大和热冲（热震）抗力低的缺点，限制了陶瓷材料的使用范围，如何提高陶瓷涂层与基体材料之间的结合强度以及涂层本身的致密性也是陶瓷材料作为涂层使用所遇到的难题。

1998 年，就在美国七家单位共同承担的美国海军项目没能取得进展而面临中止之际，美国英佛曼公司尝试采用王铀博士的纳米改性技术，并很快获得成功，结果使项目的第一期圆满完成，并顺利进入项目的第二期，同时获得了美国海军约 400 万美元的资助^[10]。半年多以后，通过多次调整处理规程，项目组进一步提高了纳米陶瓷粉末和涂层的质量，热喷涂的样品和部件不仅通过了多方检验，还通过了在美国海军试验场进行的为期一年的海下考核。大量实验室和工业现场试验数据均表明：所开发出的纳米改性的纳米结构氧化铝/氧化钛陶瓷涂层比目前广泛使用的商用美科 130 涂层具有高得多的耐磨性、结合强度和抗热冲（热震）性能^[11-12]（见表 1）。

表 1 纳米结构氧化铝/氧化钛涂层的性能
Tab.1 Properties of nanostructured Al₂O₃/TiO₂ coating

Performance	Conventional coating	Nanostructured coating	Amplitude of improvement
Strength	Poor	Excellent	Remarkable improvement
Hardness(VHN)	1000	1000	—
Wear resistance (N·m/mm ³)	7.5×10 ³	40×10 ³	About 5 times
Corrosion resistance	Good	Excellent	Remarkable improvement
Grindability	Poor	Excellent	Remarkable improvement
Fatigue life	<1 000 000	>10 000 000	More than 10 times
Bending resistance	Coating spalling	Without spalling under 180° bending	Remarkable improvement
Adhesion strength(psi)	1900	8000	More than 4 times

2000年,这一被美国海军称之为—项革命性、先进技术的热喷涂纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层技术,以远超美国军方技术标准 1687A 的性能要求,获得了美国海军应用证书,并在世界上首获实际应用,一开始就应用于军舰、潜艇、扫雷艇和航空母舰设备上的近百个零部件。2001年,该技术又获得了世界研究开发百项奖和美国国防部军民两用先进技术奖。

这种纳米结构热喷涂陶瓷涂层技术具有十分广泛的用途,可以应用于航空航天、潜艇舰船、汽车火车、水利电力、矿山冶金、造纸印刷等领域。图1为经过热喷涂纳米结构氧化物陶瓷涂层处理的美国海军潜艇部件。



a 减压器齿轮



b 潜艇潜望镜杆

图1 纳米结构陶瓷涂层部件

Fig.1 Components treated with nanostructured ceramic coating: a) a gear of reducer; b) a periscope rod of submarine

美国国防部先进材料和加工技术情报分析中心季刊在2002年出版了一期纳米特集,共刊载了10篇文章,出自美国纳米科技第一官员的国家纳米技术协调办公室主任 J. Murday 之手的第一篇文章,评述了世界范围内纳米研究进展,其中他特别以这种纳米陶瓷涂层技术作为纳米投资早期回报的范例。另一篇美国海军研究办公室的 L. Kabacoff 博士的文章中,以该项目审批负责官员的身份专门介绍了这种热喷涂纳米陶瓷涂层。时至今日,在美国政府国家纳米(NNI)网站、美国国防部网站、美国

海军网站、美国国家航空航天局网站及其他纳米网站上,仍然可以找到关于这一纳米陶瓷涂层应用的相关报道。目前,该纳米陶瓷涂层技术不仅被用于替代美国军舰、潜艇、扫雷艇和航空母舰设备的近百种零部件上的传统涂层,还进一步扩展了其应用范围,已经用于数百种美国海军用的零部件上^[13]。

4 有关热喷涂纳米涂层的研究文献

2000年,一篇题为“Abrasive Wear Characteristics of Plasma Sprayed Nanostructured Alumina/Titania Coatings”的文章发表在国际杂志《Wear》上。这篇文章详细叙述了纳米陶瓷粉体的再造粒和热喷涂纳米陶瓷涂层的制备过程,研究了涂层的微观组织结构,尤其是探讨了改性材料的添加如何影响涂层摩擦磨损行为的机理。这篇文章是热喷涂纳米涂层方面最早的文字文献,至今已被同行在SCI国际杂志引用220多次。

如今,有关热喷涂纳米涂层方面的论文与专利数量十分可观,纳米热喷涂技术已成为热喷涂技术新的发展方向。在这一研究领域中的热点研究有纳米结构耐磨抗蚀陶瓷涂层^[14—15]、纳米结构热障涂层^[16—18]、纳米结构 WC/Co 基涂层^[19—21]、纳米结构可磨耗封严涂层^[22—24]、纳米结构抗高温腐蚀烧蚀涂层^[25—27]、纳米结构功能涂层^[26—27]、纳米结构生物涂层^[28]、纳米结构自润滑涂层^[29]、纳米结构防滑涂层^[30]、纳米改性合金涂层^[31—33]、液料喷涂陶瓷涂层^[34—37]等。

5 热喷涂纳米自润滑涂层

在摩擦磨损过程中,固体材料的表面性能起着非常重要的作用。将润滑油或润滑剂涂于材料表面能够有效地减少摩擦,降低磨损。但随着在极端条件下工作的机器和机构越来越多,人们又开发出了能在高温条件下使用的二硫化钼、石墨这类固体润滑剂,此外还有 PS200 和 PS300 等复合固体润滑剂,以保障这些摩擦部件在极端条件下正常工作^[38—39]。

硫化物多呈密排六方晶体结构,沿底面易滑移,具有优良的减摩抗磨作用。而且表面处理得到的硫化物层质地疏松、多微孔,有储油润滑功能,并能够隔绝金属间的直接接触,有效防止粘着咬合。在运动过程中,硫化物层能起到削峰填谷作用,增大真实接触

面积，有效地避免硬微凸体对对偶面的犁削，从而缩短磨合时间。此外，硫化物层能使接触表面形成应力缓冲区，提高抗疲劳能力及承载能力^[40]。

虽然有多种方法可以制备硫化物自润滑涂层，但若能用热喷涂方法制备硫化物自润滑涂层无疑将带来更多优点：无污染、设备简单、易操作、便于现场施工、效率高、不腐蚀工件、适用于各种材料基体、工件没有尺寸限制等。所以，很多研究者都尝试得到热喷涂硫化物自润滑涂层。据美国航空航天局的研究者透露，他们曾进行了 20 多年的努力，但一直未能得到热喷涂硫化物自润滑涂层。

1999 年，英佛曼公司承接了一项美国陆军的

项目，要在镍箔上喷涂 FeS₂ 制作导弹用的热电池材料，可是用热喷涂方法喷涂沉积 FeS₂ 的尝试在很长时间内都没有成功。热喷涂涂层的检验结果显示，得到的涂层不是 FeS₂，而是 FeS。王铀凭借在摩擦学领域多年的研究经验，马上意识到这是摩擦学工作者梦寐以求的热喷涂自润滑涂层，于是在英佛曼公司又单独立项，开始了热喷涂纳米自润滑涂层的工艺研究。不久，项目圆满成功，公司申报了一项美国专利，回国后的王铀在《Tribology Letters》上发表了一篇相关论文^[29]。纳米结构自润滑涂层的摩擦学性质如表 2 所示。

表 2 纳米结构自润滑涂层的摩擦学性质^[29]
Tab.2 Tribological properties of nanostructured self-lubricating coatings^[29]

Samples	Substrates	Coating	Failure load/lbf	Friction coefficients
Falex test pins	AISI/SAE 3135 steel	Without coating	300	>0.5
Falex V-blocks	AISI 1137 steel	Without coating		
Falex test pins	AISI/SAE 3135 steel	With coating	>4500	0.08
Falex V-blocks	AISI 1137 steel	With coating		

6 液料热喷涂纳米热障涂层

前已述及，美国海军项目中有氧化锆系列的纳米热障涂层内容，项目申请书中首次提出用液料热喷涂的方式来获得 YSZ 纳米热障涂层。然而，在项目的初中期阶段，项目组成员主要攻克碳化钨/钽系列的纳米金属陶瓷涂层和氧化铝/氧化钛系列的纳米陶瓷涂层，尚未涉及液料热喷涂 YSZ 纳米热障涂层。

那时，在北美获得热喷涂专业学位的 Jiang 博士被安排去研发碳化钨/钽系列的纳米金属陶瓷涂层，但由于两三个月未能取得进展，公司高层不甚满意，随即另行指派张博士负责研发碳化钨/钽系列的纳米金属陶瓷涂层，并安排 Jiang 博士着手进行液料热喷涂制备 YSZ 纳米热障涂层的工艺探索。

时隔不久，液料热喷涂制备 YSZ 纳米热障涂层的工作取得了进展，以康州大学为主的项目组成员随即对液料热喷涂制备的 YSZ 纳米热障涂层进行了组织性能表征。2001 年发表在《Acta Mater》49 卷上的文章“Towards Durable Thermal Barrier Coatings with Novel Microstructures Deposited by Solution-Precursor Plasma Spray”就是项目组对这

一创新性成果的一次总结^[41]。

7 新型热喷涂纳米热障涂层

先进飞机迫切需要高性能的国产航空发动机，舰船、电力装备等迫切需要高性能的燃气轮机。被广泛地应用在航空发动机和燃气轮机叶片上的热障涂层（TBC）就是一种可以保护高温合金基体免受高温氧化和腐蚀，起到隔热、提高发动机进口温度和提高发动机推重比作用的陶瓷涂层材料。 $(7\pm1)\%Y_2O_3$ 稳定的 ZrO₂（即 8YSZ）材料被用作热障涂层材料已几十年。尽管近年来的研究表明，纳米 8YSZ 涂层效果更佳，但随着对发动机、涡轮机性能要求的提高，这种材料体系的热障涂层已不能适应更高温度下的工作。为满足未来先进航空发动机对 TBC 更苛刻的性能要求，各种关于 TBC 的新材料和新工艺得到了快速发展。

在工业和信息化部 2014 年发布的工业强基专项重点方向中，高端装备基础能力提升之工业零部件表面强化用高性能稀有金属涂层材料共列出 7 个种类，其中就有 2 个涉及航空发动机热障涂层材料，要求高隔热涂层材料——复相陶瓷材料的熔点>2000 K，1200 ℃（100 h）无相变，热导率<1.2

W/(m·K)。简而言之，就是要求热障涂层能在 1200 ℃ 以上使用^[42]。

由于锆酸盐系列材料耐高温，热导率低，线膨胀系数大，从而决定了它在耐高温热障涂层的潜在应用，所以主要的发展趋势是采用锆酸盐系列材料替代现有的 8YSZ 热障涂层，尤其是含锆酸盐的双陶瓷热障涂层被认为是未来使用温度高于 1200 ℃ 的最有前景的涂层结构之一。但研究工作主要还是针对锆酸盐陶瓷块体材料，还没有能用于纳米结构热喷涂涂层的锆酸盐粉体^[43]。

为让我国的飞机拥有健康强劲的心脏，哈工大纳米表面工程研究室在纳米陶瓷热障涂层方面潜心研究多年，成功研发了一种能够解决我国航空发动机发展瓶颈的纳米结构双陶瓷型热障涂层材料技术，比现行的涂层有更好的高温性能。在这一研究中，他们首次成功地制备出了纳米结构锆酸钡粉体喂料（简称 n-LZ），并将 n-LZ 粉体喂料与 8YSZ 粉体喂料采用等离子喷涂方式喷涂成纳米结构的双陶瓷型 n-LZ/8YSZ 热障涂层。研究表明，纳米结构的双陶瓷型 n-LZ/8YSZ 热障涂层的隔热效果明显好于传统微米结构单陶瓷型 8YSZ 热障涂层和纳米结构单陶瓷型 8YSZ 热障涂层（简称 n-8YSZ 涂层），与相同厚度现正广泛使用的传统微米结构单陶瓷型 8YSZ 热障涂层相比，隔热效果提高了 70% 以上。而且，纳米结构的双陶瓷型 n-LZ/8YSZ 热障涂层有着比传统微米结构单陶瓷型 8YSZ 热障涂层和纳米结构单陶瓷型 n-8YSZ 热障涂层更好的抗热震和抗高温抗氧化性能，如图 2、图 3 和表 3 所示^[44—46]。这一研究成果为突破目前我国航空发动机热障涂层材料难以在 1200 ℃ 以上的温度下使用的限制提供了技术支撑。

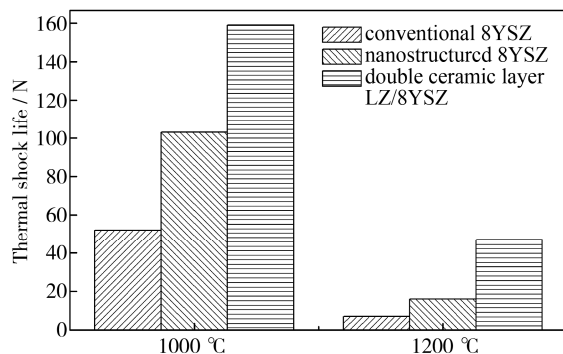


图 2 三种涂层的热震试验结果
Fig.2 Cycles of thermal shock for three coatings

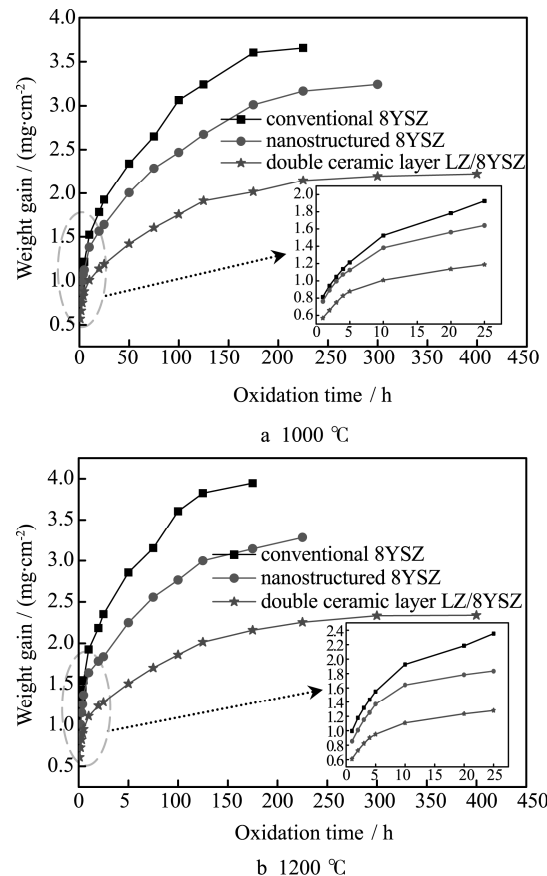


图 3 不同温度时氧化增重随时间的变化
Fig.3 Weight gain of coatings with increment of times at 1,000 ℃ and 1,200 ℃

表 3 不同涂层的氧化增重速率常数
Tab.3 Rate constants of weight gain induced by oxidation of different coatings

Coating	$K_p/(\times 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1})$	
	1000 ℃	1200 ℃
Conventional SCL 8YSZ	5.54	7.37
Nanostructured SCL 8YSZ	4.26	5.69
DCL LZ/8YSZ	1.83	2.31

8 选择热喷涂纳米涂层的意义

随着高端装备的飞速发展，对零部件的耐磨、抗腐蚀、热障、自润滑等性能提出了越来越高的要求。有资料表明，因为摩擦磨损，消耗了世界上 1/3 的一次能源；因为磨损，造成 80% 的机械零部件报废；因为腐蚀，我国每年损失 15 000 亿元。出自中国工程院的相关统计表明，磨损和腐蚀给我国所造成的损失竟占 GDP 的 9.5%^[47]。

目前，传统涂层材料通常具有微米级晶粒尺寸，提高传统材料性能的空间几近于零。所以，发

展高性能涂层材料就要使材料具有纳米级晶粒尺寸,因为纳米材料能够赋予产品许多重要的优越性能。热喷涂高性能纳米涂层主要用于各种特殊要求的表面防护、各种功能的实现及易损零部件的再制造等,可广泛应用于航空、航天、船舶、武器装备、电力、冶金、纺织、机械、生物工程等各个领域,以达到耐磨、耐蚀、隔热、隐身、减震、降阻、抗氧化、绝缘、导电、防辐射等目的。

随着环保呼声日益高涨,在耐磨耐蚀领域应用甚广而有毒有害的电镀硬铬技术开始退出历史舞台。HVOF 喷涂 WC-Co 系涂层因具有制备工艺环境友好、成本低、涂层性能优异等特点,成为镀硬铬的主要替代技术。随着纳米粉体制备工艺的不断成熟,纳米结构涂层的研究表现出极大的生命力,是未来高性能涂层的主要发展方向。与传统结构 WC 基金属陶瓷涂层相比,纳米结构 WC 基金属陶瓷涂层,尤其是改性纳米结构 WC 基金属陶瓷涂层的性能显著提高。

先进飞机迫切需要高性能的国产航空发动机,舰船、电力装备等迫切需要高性能的燃气轮机。2012年6月,由两院院士师昌绪牵头,组织两院院士提出了“我国航空发动机和燃气轮机工程咨询研究报告”。于是最近几年,国家加快了高端动力装备发展的步伐。如今,航空发动机和燃气轮机(2机)已经被列入国家重大科技专项,投入逾千亿元资金,成为国家战略。另一方面,随着我国增材制造技术的进展,或将采用高性能涂层材料作为耗材,3D打印新型发动机和燃气轮机部件。然而,不论是2机或是3D,其发展都受到材料瓶颈的制约,都亟需先进的热喷涂纳米涂层材料或增量耗材。

在表面工程领域中,纳米热喷涂的优势早已显现。如今,纳米热喷涂技术已成为表面工程技术,特别是热喷涂技术发展的新方向。BCC 公司技术市场研究报告指出,至2012年,北美高性能陶瓷涂层市场将高达19亿美元,而热喷涂约占其中65%以上的市场份额。另据保守估计,2012年全球纳米涂层行业市场为20亿美元,到2020年将超过68亿美元,到2025年至少达到97亿美元。笔者估计,到2025年,全球热喷涂纳米涂层市场会达到65亿美元,其中20%左右的市场份额在中国。

所以,为使材料表面具有奇特卓越的性能,就应该研发和应用新型高性能纳米结构或纳米改性涂层材料,这不仅将为传统的热喷涂技术注入新的

活力,也将为表面工程技术的发展和新材料的工程应用带来革命性变化。当然,研发和应用先进的纳米结构或纳米改性涂层也是材料和表面工程工作者的责任和使命!

9 结语

而今,利用先进的热喷涂技术能够制备出各种性能优异的涂层,随着纳米科技和纳米材料不断取得突破,可用纳米材料制备出常规材料无法获得的全新高性能涂层,以满足各种高端装备关键构件所需的强韧、耐磨、抗腐、热障等性能需求。所以,走自主创新的科技强国之路,通过政产学研用合作创新,加快纳米结构可喷涂粉体饲料产业化,发展新型高性能的热喷涂纳米结构或纳米改性涂层,不仅具有重大的现实意义,更有重要的长远意义!

参考文献

- [1] 王铀. 纳米结构涂层与纳米改性材料[J]. 金属热处理, 2010, 35(1): 9—14.
WANG You. Nano-structured Coatings and Nano-modified Materials[J]. Heat Treatment of Metals, 2010, 35(1): 9—14.
- [2] 王铀. 纳米科技——工业应用还有多远? [C]// 2005年(第四届)中国纳米科技西安研讨会论文集. 西安: 出版者不详, 2005.
WANG You. Nanotechnology—How Far to Industrial Applications[C]// 2005 the 4th Chinese Symposium on Nanoscience & Technology. Xi'an: [s. n.], 2005.
- [3] 王铀. 纳米表面工程与改造传统工业[C]// 第四届全国纳米材料会议论文集. 烟台: 中国材料研究学会, 2005.
WANG You. Nano Surface Engineering and Improvement of Traditional Industry[C]// Proceedings of the 4th National Nanomaterials Conference. Yantai: Chinese Material Research Society, 2005.
- [4] 徐滨士. 纳米表面工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
XU Bin-shi. Nano Surface Engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [5] 中国科学技术协会. 2010—2011 机械工程学科发展报告(成形制造)[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2011.
China Association for Science and Technology. Report on Advances in Mechanical Engineering[M]. Beijing: Science and Technology of China Press, 2011.
- [6] STRUTT P R, KEAR B H, BOLAND R F. Nanostructured Feeds for Thermal Spray Systems, Method of Manufacture, and Coatings Formed Therefrom: US, 6579573 [P]. 2003-06-17.
- [7] 徐滨士, 马世宁, 朱绍华, 等. 表面工程与再制造工程

- 的进展[J]. 中国表面工程, 2001, 14(1): 8—12.
- XU Bin-shi, MA Shi-ning, ZHU Shao-hua, et al. Progress of Surface Engineering and Remanufacture Engineering [J]. China Surface Engineering, 2001, 14(1): 8—12.
- [8] 徐滨士, 马世宁, 刘世参, 等. 绿色再制造工程设计基础及其关键技术[J]. 中国表面工程, 2001(2): 12—15.
- XU Bin-shi, MA Shi-ning, LIU Shi-can, et al. The Bases and Key Techniques of Green Remanufacture Engineering Design[J]. China Surface Engineering, 2001(2): 12—15.
- [9] ONR Contract No. N00014-97-1-0843.
- [10] ONR Contract No. N00014-98-3-0005.
- [11] MURDAY J S. The Coming Revolution: Science and Technology of Nanoscale Structures[J]. AMPTIAC Newsletter, 2002, 6(1): 5—10.
- [12] WANG Y, JIANG S, WANG M, et al. Abrasive Wear Characteristics of Plasma Sprayed Nanostructured Alumina/Titania Coatings[J]. Wear, 2000, 237(2): 176—186.
- [13] KABACOFF L T. Nanoceramic Coatings Exhibit Much Higher Toughness and Wear Resistance than Conventional Coatings[J]. AMPTIAC Newsletter, 2002, 6(1): 37—42.
- [14] WANG D S, TIAN Z J, WANG S L, et al. Solid Particle Erosion Behaviour of Plasma-sprayed Conventional and Nanostructured Al_2O_3 -13wt% TiO_2 Ceramic Coatings[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2015, 74(2): 90—96.
- [15] AHMED R, ALI O, FAISAL N H, et al. Sliding Wear Investigation of Suspension Sprayed WC-Co Nano Composite Coatings[J]. Wear, 2015, 322/323: 133—150.
- [16] ZHONG X H, ZHAO H Y, ZHOU X M, et al. Thermal Shock Behavior of Toughened Gadolinium Zirconate/YSZ Double-ceramic-layered Thermal Barrier Coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 593: 50—55.
- [17] MANTRY S, MANDAL A, MISHRA D K, et al. Microstructure and Thermal Characterization of Plasma-sprayed Nanostructured $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ -doped YSZ Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(7): 1073—1080.
- [18] TAHARI M, SHAMANIAN M, SALEHI M. The Effect of Heat Treatment and Thermal Spray Processes on the Grain Growth of Nanostructured Composite CoNiCrAlY/YSZ Powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 646: 372—379.
- [19] YANG G J, GAO P H, LI C X, et al. Mechanical Property and Wear Performance Dependence on Processing Condition for Cold-sprayed WC-(Nano WC-Co)[J]. Applied Surface Science, 2015, 332: 80—88.
- [20] WANG H T, CHEN X, BAI X B, et al. Microstructure and Properties of Cold Sprayed Multimodal WC-17Co Deposits[J]. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 45: 196—203.
- [21] JAFARI M, ENAYATI M H, SALEHI M, et al. Influence of Nickel-coated Nanostructured WC-Co Powders on Microstructural and Tribological Properties of HVOF Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(8): 1456—1469.
- [22] LEI B, LI M, ZHAO Z X, et al. Corrosion Mechanism of an Al-BN Abradable Seal Coating System in Chloride Solution[J]. Corrosion Science, 2014, 79: 198—205.
- [23] DELEBARRE C, WAGNER V, PARIS J Y, et al. An Experimental Study of the High Speed Interaction between a Labyrinth Seal and an Abradable Coating in a Turbo-engine Application[J]. Wear, 2014, 316: 109—118.
- [24] XUE W H, GAO S Y, DUAN D L, et al. Material Transfer Behaviour between a Ti6Al4V Blade and an Aluminium Hexagonal Boron Nitride Abradable Coating during High-speed Rubbing[J]. Wear, 2015, 322/323: 76—90.
- [25] GHOSH D, SHUKLA A K, ROY H. Nano Structured Plasma Spray Coating for Wear and High Temperature Corrosion Resistance Applications[J]. J Inst Eng India Ser D, 2014, 95(1): 57—64.
- [26] 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: 485—492.
- [27] KEYVANI A. Microstructural Stability Oxidation and Hot Corrosion Resistance of Nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ Composite Compared to Conventional YSZ TBC Coatings, Journal of Alloys and Compounds, 2015, 623: 229—237.
- [28] FOMIN A A, RODIONOV I V, STEINHAUER A B, et al. Nanostructure of Biocompatible Titania/Hydroxyapatite Coatings[J]. Optical Technologies in Biophysics and Medicine, 2005, 9031: 90310H1-8.
- [29] WANG Y. Nano-and Submicron-structured Sulfide Self-lubricating Coatings Produced by Thermal Spraying[J]. Tribology Letters, 2004, 17(2): 165—168.
- [30] 王钊. 海洋环境用纳米结构和纳米改性喷涂涂层[C]// 2013 中国(宁波)新材料与产业化国际学术论坛(特邀报告). 宁波: 出版者不详, 2013.
- WANG You. Nanostructured and Nano-modified Spray Coatings for Marine Environment[C]// 2013 China (Ningbo) International Academic Forum of Advanced Materials and Their Industrialization (Invited). Ningbo: [s.n.], 2013.
- [31] SUN X G, CHEN S F, 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.
- [32] 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.
- [33] TAILOR S, MOHANTY R M, SHARMA V K, et al. Fabrication and Wear Behavior of Nanostructured Plasma-sprayed 6061Al-SiCp Composite Coating[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(7): 1081—1088.

- [34] JOULIA A, BOLELLI G, GUALTIERI E, et al. Comparing the Deposition Mechanisms in Suspension Plasma Spray (SPS) and Solution Precursor Plasma Spray (SPPS) Deposition of Yttria-stabilised Zirconia (YSZ)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34: 3925—3940.
- [35] DUARTE W, ROSSIGNOL S, VARDELLE M. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) Coatings by Liquid Feedstock Plasma Spraying: The Role of Precursors[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(8): 1425—1435.
- [36] FAUCHAIS P, VARDELLE M, VARDELLE A, et al. What Do We Know, What Are the Current Limitations of Suspension Plasma Spraying?[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24(7): 1120—1129.
- [37] EVANS A G, MUMM D R, HUTEHINSON J W, et al. Mechanisms Controlling the Durability of Thermal Barrier Coatings[J]. Progress of Material Science, 2001, 46(5): 505—553.
- [38] SUZUKI M. Comparison of Tribological Characteristics of Sputtered MoS_2 Films Coated with Different Apparatus[J]. Wear, 1998, 218(1): 110—118.
- [39] WANG Y, XIAO T D, YE H. Solid Lubricant Coatings Produced by Thermal Spray Methods: US, 6689424[P]. 2004-02-10.
- [40] DATTA P K, GRAY J S. Surface Engineering: Fundamental of Coatings[M]. London: Royal Society of Chemistry, 1993.
- [41] PADTURE N P, SCHLICHTING K W, BHATIA T, et al. Towards Durable Thermal Barrier Coatings with Novel Microstructures Deposited by Solution Precursor Plasma Spray[J]. Acta Materialia, 2001, 49(12): 2251—2257.
- [42] 北京市经济和信息化委员会. 关于转发工信部组织申报 2014 年工业转型升级强基项目的通知[EB]. (2014-05-15). <http://www.bjeit.gov.cn/zwgk/tzgg/76783.htm>. Beijing Economic and Information Technology Commission. Notice on Forwarding the Ministry of Industry and Information Technology Declared 2014 the Industrial Transformation and Upgrading of a Strong Base Project [EB]. (2014-05-15). [Http: //www.bjeit.gov.cn/zwgk/tzgg / 76783.htm](http://www.bjeit.gov.cn/zwgk/tzgg/76783.htm).
- [43] 王铀, 王亮. 新型稀土锆酸盐基热障涂层材料的研究进展[J]. 中国表面工程, 2009, 22(6): 8—18. WANG You, WANG Liang. Research Progress of New Types of Zirconate-based Thermal Barrier Coatings[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(6): 8—18.
- [44] 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 and Design, 2012, 35: 505—517.
- [45] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Preparation and Characterization of Nanostructured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Feedstock Used for Plasma Spraying[J]. Powder Technology, 2011, 212(1): 267—277.
- [46] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Thermal Shock Behavior of 8YSZ and Double-ceramic-layer $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /8YSZ Thermal Barrier Coatings Fabricated by Atmospheric Plasma Spraying[J]. Ceramics International, 2012, 38(5): 3595—3606.
- [47] 王铀. 大力发展纳米表面工程[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(1): 8—16. WANG You. To Develop Nano-surface Engineering[J]. Thermal Spray Technology, 2011, 3(1): 8—16.