

磁铅石结构六铝酸盐热障涂层的研究现状

Research Status of Hexaaluminate Thermal Barrier Coatings with Magnetoplumbite Structure

黄亮亮, 孟惠民, 陈 龙

(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

HUANG Liang-liang, MENG Hui-min, CHEN Long

(Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 六铝酸盐材料因其独特的磁铅石结构而具有非常好的高温相稳定性和热物理性能, 是一类使用温度可以超过 1200℃, 而取代目前经典的氧化钇部分稳定二氧化锆的重要高温热障涂层候选材料。本文详细综述了六铝酸盐的结构特征、合成方法、物理性能和抗热震性能, 并总结了目前对其失效机理及涂层性能改进的研究现状, 指出了六铝酸盐热障涂层系统的发展方向。

关键词: 热障涂层; 六铝酸盐; 磁铅石; 失效机理; 研究现状

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.12.017

中图分类号: TB35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)12-0092-08

Abstract: Hexaaluminate materials have excellent high-temperature phase stability and thermophysical properties for its special magnetoplumbite structure. It has the potential to substitute the state-of-the-art yttria partially stabilized zirconia (YSZ) thermal barrier coatings and will be applied at the temperature above 1200℃. The structure characteristics, synthesis methods, physical properties and thermal shock resistance of hexaaluminate, and summarized its research status on failure mechanism and coating performance improvements were mainly reviewed in this article. The direction of development on the hexaaluminate thermal barrier coating system was proposed.

Key words: thermal barrier coating; hexaaluminate; magnetoplumbite; failure mechanism; research status

热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs), 又称隔热涂层, 是一种陶瓷保护层, 通过涂覆工艺将陶瓷沉积在热端部件表面, 将部件与高温燃气隔离, 利用陶瓷的低导热性, 使高温燃气和工件基体金属之间产生很大的温降, 使其免受高温氧化、腐蚀或者磨损, 以达到保护热端部件、提高燃气热效率和延长热机寿命的目的^[1-5]。

目前最经典、使用最广泛的热障涂层材料是氧化钇部分稳定二氧化锆 (6~8YSZ, yttria stabilized zirconia), 作为热障涂层面层材料, 6~8YSZ 具有许多不可比拟的优势, 如熔点高、热导率低和热胀系数较高等。但是, YSZ 涂层最主要的不足之处是长期使用温度低于 1200℃, 在更高温度下, YSZ 发生 T' (非相变的四方) 相到 T (四方) 相与 C (立方) 相然后到 M (单斜) 相的转变, 在相变过程中体积膨胀约 3.5%, 使涂层中产生热膨胀不匹配应力, 促进裂纹的形核和扩展; 同时, 由于发生烧结, 引起涂层致密化, 将导致涂层的

容应变能力下降而热应力增大, 加速涂层剥落失效, 从而降低涂层的热循环寿命^[6]。

于是, 一系列更高温度下使用的新型热障涂层被开发出来, 其中具代表性的两类是稀土锆酸盐材料和六铝酸盐材料。稀土锆酸盐 ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) Ln 包括 La, Gd, Sm, Nd, Eu, Yb 等元素的一种或几种^[7-12], 其熔点高, 在熔点以下无相变, 然而目前制备的稀土锆酸盐涂层循环寿命较低。六铝酸盐材料为磁铅石型结构, 此类结构物质具有高熔点、高热膨胀系数和低热导率。且具有和 YSZ 相似的热物理性能, 但它的热化学稳定性和结构稳定性比 YSZ 要好, 能在 1400℃ 下长期使用且无相变, 并且具有良好的抗烧结、抗氧化、耐腐蚀性能, 且热导率比 YSZ 低^[13-15]。因此, 六铝酸盐涂层可能成为耐 1200℃ 以上高温的新型热障涂层材料。本文通过综述六铝酸盐的研究现状, 以期能够为其进一步研究提供一定的参考和借鉴。

1 磁铅石的结构特性

磁铅石型稀土铝酸盐化合物晶体为垂直于 C 轴的二维板状结构,其化学式为 $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, 其中 $\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$; $M=\text{Mg, Mn, Ni, Cu, Co, Fe}$ 。以 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 晶体为例, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 晶体属于六方晶系,超点阵尖晶石结构,空间群为 $P6_3/\text{mmc}$, 晶格参数 $a_0=b_0=0.55898\text{nm}$, $c_0=2.19738\text{nm}$, 每个晶体中含有两个 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [16]。其晶体结构如图 1 所示。 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 的结构特点:由四层氧离子立方紧密堆积排列, Al^{3+} 位于四面体和八面体位置。一个晶体中含有两个中间层 (LaAlO_3 层), 并含有许多共面的阳离子和氧离子将这些尖晶石结合在一起, 即四个尖晶石紧挨着一个 LaAlO_3 层。中间层在结晶学中称为镜面层, 这是由于它们具有晶体学对称性。镜面层中的 La^{3+} 离子由 6 个共面氧离子、三个尖晶石上面的氧和三个中间层下面的氧构成 12 原子配位的稳定结构, 其配位多面体结构如图 2 所示 [17]。 La^{3+} 占据了镜面层紧密结构中氧的位置, 氧离子的扩散受到了抑制, 导致该层状结构化合物沿着与镜面垂直的 c 轴方向的生长速率较为缓慢, 晶体结构呈板片状; 同时也使得该磁铅石结构化合物具有良好的高温性能 [17,18]。

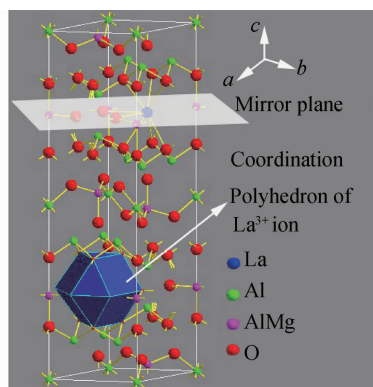


图 1 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 晶体结构示意图

Fig. 1 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ crystal structure schematic diagram

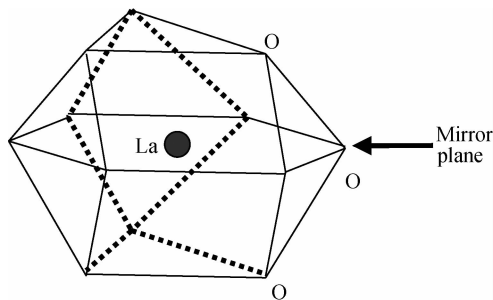


图 2 La^{3+} 配位多面体示意图 [17]

Fig. 2 La^{3+} coordination polyhedron schematic diagram [17]

2 合成方法及性能

制备六铝酸盐热障涂层首先需要合成六铝酸盐喷涂粉末, 然后使用大气等离子喷涂方法制备涂层系统。 Y_2O_3 和 ZrO_2 因具有相似的气相压力, 所以可以通过电子束-物理气相沉积法 (Electron Beam-Physical Vapor Deposition, EB-PVD) 制备出性能较好的 YSZ 热障涂层。但使用 EB-PVD 方法制备的镁基六铝酸盐涂层质量非常差, 所以目前的六铝酸盐涂层都是通过大气等离子喷涂的方法制备的。

2.1 六铝酸盐的合成方法

合成六铝酸盐的方法主要有: 固相反应法、溶胶-凝胶法、化学共沉淀法和水热合成法, 然后进行高温烧结。其中水热合成法较少用于制备热障涂层用六铝酸盐, 而多使用在催化剂等领域 [19]。

固相反应法主要是通过将相对应的三种氧化物 (如 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$: La_2O_3 , MgO , Al_2O_3 ; $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$: Nd_2O_3 , MgO , Al_2O_3 等) 混合均匀, 然后进行高温烧结即可。该方法制备六铝酸盐过程简单, 被广泛使用, 尤其适合于大量制备时。ZHANG Y. F. 等 [20,21], CHEN X. L. 等 [22] 和齐峰等 [23] 以 La_2O_3 , MgO 和 Al_2O_3 为原料, 在 $1570\sim 1650^\circ\text{C}$ 温度范围内保温不同时间制备得到了 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 。LIU H. Z. 等 [24] 以 La_2O_3 , MgO , Al_2O_3 和 NiO 为原料, 通过固相反应法在 1700°C 下保温 10h 制备得到了 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{LaMg}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{LaMg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$ 。姜斌等 [25] 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$, La_2O_3 , Gd_2O_3 和 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过固相反应法在 1500°C 下保温 4h 合成了 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 。CHEN X. L. 等 [26] 以 Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , SrCO_3 , MgO 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料, 通过高温固相反应在 1650°C 下保温 24h 制备得到了 $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 四种六铝酸盐。

溶胶-凝胶法制备六铝酸盐过程较固相反应法稍显复杂, 但其优点是对原料的要求较低, 制备产物纯度高。其过程一般为 [27]: 按照六铝酸盐的化学计量比称取 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{M}(\text{NO}_3)_3$ ($M=\text{La, Gd, Sr, Sm, Gd}$ 和 Nd 等) 溶解于去离子水中, 按照硝酸盐溶液中每摩尔金属离子 1.2mol 柠檬酸 ($\text{COOHCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOHCH}_2\text{COOH}$) 的比例, 将金属硝酸盐溶液加入到沸腾的柠檬酸溶液中, 产生黄色溶液 (依据金属硝酸盐溶液组成的不同而有差别)。再将溶液加热到约 115°C , 直至溶液中的水分全部蒸发完 (约 48h), 得到清晰的橙色凝胶。进一步处理后, 凝胶变成黄色的

泡沫。将黄色泡沫缓慢加热(1℃/min)至 350℃,保温 5~8h,以去除挥发性有机物,得到棕色多孔非晶磁铅石结构氧化物和一些烧焦的有机物。最后将泡沫进行研磨,并在 800℃下烧结 5~8h,以去除残余的碳,得到白色粉末,再根据需要进行进一步高温烧结即可得到六铝酸盐。如 N. P. BANSAL 等^[27]用溶胶-凝胶法制备得到了 LaMgAl₁₁O₁₉, GdMgAl₁₁O₁₉, SmMgAl₁₁O₁₉ 和 Gd_{0.7}Yb_{0.3}MgAl₁₁O₁₉ 四种六铝酸盐。ZHANG J. F. 等^[28]用溶胶-凝胶法,以 La₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O 和硝酸为原料,制备得到了 LaMgAl₁₁O₁₉, NdMgAl₁₁O₁₉, SmMgAl₁₁O₁₉ 和 GdMgAl₁₁O₁₉。

化学共沉淀法^[29]常以稀土硝酸盐,La₂O₃, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O 为原料。首先将 Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O 溶解到去离子水中,按照六铝酸盐的原子比计算稀土硝酸盐的质量,并加入到溶液中,将得到的溶液混合、搅拌、过滤,

再缓慢加入过量的氨水并不断搅拌,得到凝胶状的沉淀。用去离子水将沉淀清洗多次后,再用酒精清洗两次。将沉淀干燥,并在 800℃下烧结 5h。再经高温烧结处理即可得到六铝酸盐。

WANG Y. H. 等^[29], R. GADOW 等^[30], C. FRIEDRICH 等^[31]均使用化学共沉淀法制备得到了 LaMgAl₁₁O₁₉。WANG Y. H. 等^[32]以 La₂O₃, Nd₂O₃, Al(NO₃)₃·9H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O 和硝酸为原料制备合成了 LaMgAl₁₁O₁₉, La_{0.9}Nd_{0.1}MgAl₁₁O₁₉ 和 La_{0.8}Nd_{0.2}MgAl₁₁O₁₉。

2.2 六铝酸盐的性能

目前对六铝酸盐材料的性能研究主要集中在材料的热导率和热膨胀系数,因为材料的这两种性能直接决定了其作为热障涂层的性能。而在强度、硬度、弹性模量、抗折强度等性能方面,目前只有 JIANG B. 等^[33]和 ZHANG Y. 等^[20]对 LaMgAl₁₁O₁₉进行了报道,其强度和硬度如表 1 所示^[20,33],其物理性能如表 2 所示^[27,32]。

表 1 LaMgAl₁₁O₁₉ 强度和硬度^[20,33]

Table 1 Strength and microhardness of LaMgAl₁₁O₁₉^[20,33]

	Relative density/%	Fracture strength/(MPa·m ^{1/2})	Microhardness/GPa
Pressureless sintering	95.9	4.60±0.46	14.4±0.5
Pressure sintering(4.5GPa)	96.8	5.25	16.68

表 2 LaMgAl₁₁O₁₉ 物理性能^[27,32]

Table 2 Physical properties of LaMgAl₁₁O₁₉^[27,32]

Flexural strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Poisson's ratio	Thermal expansion coefficient/K ⁻¹	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
353.3±12.5	259	0.23	9.5×10 ⁻⁶ (RT-1500℃)	2.80-3.87(RT-1200℃)

WANG Y. H. 等^[32,34]测量了 LaMgAl₁₁O₁₉ 及其 Dy, Nd 掺杂化合物从室温到 1200℃范围内的热导率

为 2.52~3.89W·m⁻¹·K⁻¹(图 3),可知,随温度升高,热导率不断降低并趋于稳定。

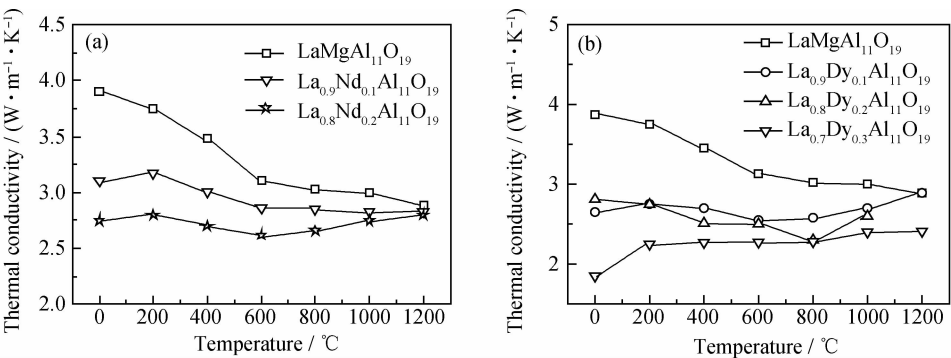


图 3 LaMgAl₁₁O₁₉ 分别掺杂 Nd 和 Dy 的热导率^[32,34] (a)掺杂 Nd; (b)掺杂 Dy

Fig. 3 Thermal conductivity of LaMgAl₁₁O₁₉ doped with Nd and Dy^[32,34] (a)doped with Nd; (b)doped with Dy

N. P. BANSAL 等^[27]测量了 LaMgAl₁₁O₁₉ 及 Sm, Yb 和 Gd 掺杂化合物从室温到 1150℃的热导率为 2.0~2.8W·m⁻¹·K⁻¹,且随温度升高,热导率略有

降低,其中经掺杂的 Gd_{0.7}Yb_{0.3}MgAl₁₁O₁₉ 的热导率要低于 GdMgAl₁₁O₁₉。姜斌等^[25]测量了 LaMgAl₁₁O₁₉ 及 Gd 掺杂化合物在 800℃时的热导率,结果表明,随

着 $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($x=0\sim 1$) 中 x 的增加, 热导率呈现单调递减, 当 $x=1$ 时 ($\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$) 的热导率最低, 为 $1.78\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。WANG Y. H. 等^[32] 指出晶体的热导率与声子的平均自由程成正比, 随着温度增加, 声子振动能量增加, 平均自由程减小, 因为热导率减低。在高温下, 辐射散热也对声子传导行为产生影响, 因此, 热导率降低随温度增加将趋于稳定。同时, 声子平均自由程与相对原子量成反比, $\text{La}(138.9)$ 的原子量低于 $\text{Sm}(150.4)$, $\text{Yb}(173.0)$, $\text{Gd}(157.3)$ 和 $\text{Nd}(144.2)$ 等掺杂原子, 所以通过掺杂相对原子量大的稀土元素能够降低六铝酸盐的热导率^[6]。

N. P. BANSAL 等^[27] 研究了四种六铝酸盐 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Gd}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 从室温到 1500°C 的热膨胀系数, 依次为 9.5×10^{-6} , 9.7×10^{-6} , $9.6\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 和 $9.6\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。同时, 指出磁铅石结构材料热膨胀性与其组成无关, 由其磁铅石的晶体结构所决定。热膨胀系数与 7YSZ 相当, 且能与高温合金较好的相匹配。热膨胀系数与其掺杂无关, 主要取决于其晶体结构。WANG Y. H. 等^[32] 测量了 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 在 1200°C 的热膨胀系数分别为 $8.49\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 和 $8.58\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。同时指出, 从室温到 1200°C 线性膨胀系数连续增加, 这是由于温度增加晶格振动增强所致, 也表明该温度范围内, 没有相变发生。姜斌等^[25] 测量了 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 在 $200\sim 1200^\circ\text{C}$ 温度范围内的热膨胀系数分别为 $9.17\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 和 $9.39\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。曹学强^[6] 研究指出, 通过掺杂能够略微增加热膨胀系数, 这是由于 $\text{Nd}-\text{O}$ 等的键能略低于 $\text{La}-\text{O}$ 所致, 稀土元素 La 到 Eu , 原子序数依次增大, 半价依次减小, $\text{RE}-\text{O}$ 的键能依次减小。上述结果表明, 通过掺杂稀土元素对六铝酸盐材料的热膨胀系数的改变非常小, 这是由于其稳定的磁铅石结构所决定的。

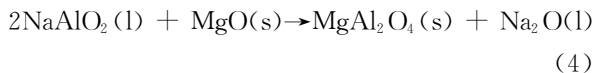
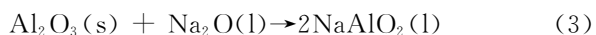
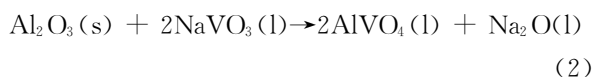
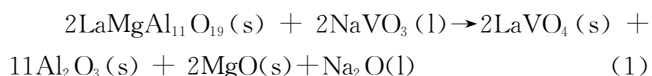
抗热震性是评价涂层使用寿命的重要性能之一, ZHANG J. F. 等^[28] 通过冷压、烧结法制备了 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 四种六铝酸盐陶瓷, 其相对密度依次为 60.5%, 68.3%, 75.2% 和 56.3%。并进行了高温 1200°C 下保温 10min, 然后放入水中淬冷的热震实验, 同时以 8YSZ 进行对比。结果表明, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 四种六铝酸盐陶瓷及 8YSZ 的循环次数依次为 189, 113, 82, 4 和 12。即除了 $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 外, 其他三种铝酸盐的陶瓷循环寿命远高于 8YSZ。CHEN X. L. 等^[26] 以不锈钢为基体, 以 MCrAlY ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) 为黏结层, 用大气等离

子喷涂的方法制备了 $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 四种涂层。并用煤气火焰在 5min 内将涂层表面加热到 $(1250\pm 50)^\circ\text{C}$, 然后淬冷, 不断重复, 直至涂层剥落超过 5%, 并以 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 涂层进行比较。结果表明, 六铝酸盐涂层的循环寿命随 RE^{3+} 离子半径的减小而降低, 及 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 具有最佳的热循环寿命。以上研究结果均表明六铝酸盐具有良好的抗热震性能, 这与其特有的六方片状晶体结构密切相关。六方片状结构在高温烧结过程中有利于保持其片层间的空隙, 且板片状晶体厚度越小, 抗烧结性能越好, 对提高涂层寿命越有利。同时, 板片间空隙能有效阻止裂纹扩散, 防止涂层因裂纹尖端应力集中而发生断裂。

3 涂层失效机理

3.1 高温腐蚀失效

CHEN X. L. 等^[22] 研究指出, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 涂层在 50% $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 50\%\text{V}_2\text{O}_5$ (质量分数, 下同) 腐蚀环境中, 950°C 高温条件下主要分解产生 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 尖晶石。其腐蚀过程: 高温环境下, Na_2SO_4 和 V_2O_5 生成的 NaVO_3 对 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 有腐蚀性作用, 并产生 LaVO_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO 和 Na_2O 。 Al_2O_3 和 NaVO_3 进一步反应产生 AlVO_4 和 Na_2O 。 NaAlO_2 和 MgO 反应产生 MgAl_2O_4 尖晶石, 反应方程式为



3.2 热循环失效

造成 TBCs 失效的因素很多。由于材料参数不匹配, 界面氧化及复杂的几何结构等原因, 陶瓷涂层通常受到压缩应力、拉伸应力和弯曲剪切应力的共同作用, 最终导致界面裂纹产生, 从而产生涂层的最终剥落。同时, 在服役过程中由于力学、热学、化学等方面的影响, 导致涂层中应力增加, 若热障涂层中所叠加的总应力超过其所能承受的临界值时就会导致涂层剥落失效^[35-42]。热障涂层的失效方式主要有四种^[43-48]: (1) 陶瓷面层中出现垂直于表面的纵向贯穿性裂纹, 导致面层断裂, TBCs 失效; (2) 陶瓷面层中出现平行于表面的横向裂纹, 部分面层起皮、剥落, TBCs 破坏; (3) 陶瓷面层/氧化膜/黏结层界面

处、陶瓷面层/氧化膜的界面开裂与氧化膜/黏结层界面开裂,导致 TBCs 破坏;(4)黏结层/基体界面开裂,TBCs 整个脱落。

目前国内外学者对六铝酸盐热障涂层的热循环失效机理进行了深入研究^[21,26],并发现其失效形式主要为第一种和第三种,其失效机理:六铝酸盐热障涂层与高温合金基体物理性能不匹配。陶瓷面层硬脆,抗热震性差,而高温合金或金属黏结层的硬度比陶瓷要低很多,塑性较好,抗热冲击。其中,最主要的因素是六铝酸盐涂层的热膨胀系数要低于金属基底。这种物理特性的差异导致涂层系统在经历温度变化时,陶瓷面层与黏结层和金属基底的热变形量不同,产生形变热应力。在升温状态时,陶瓷因膨胀量小受拉。在这种情况下,如果陶瓷层本身存在纵向微裂纹源,就可能沿着裂纹源开裂,形成垂直于表面的纵向贯穿性裂纹(第一类失效);降温时陶瓷面层受到剪切压应力,容易在陶瓷面层/氧化膜界面处产生破坏(第三类失效),导致涂层剥落失效。

黏结层在高温氧化时会形成热长大氧化物(Thermally Grown Oxide, TGO),这是一个体积膨胀的过程。黏结层的保护性氧化膜 TGO 在 TBCs 中具有重要作用,但氧化膜生长引入的生长热应力又不可避免地成为导致 TBCs 破坏的又一原因。CAO X. Q. 等^[21]研究表明,由于 TGO 的生长,导致表面陶瓷涂层的厚度减小(从 $330\mu\text{m}$ 降为 $300\mu\text{m}$)。黏结层发生了选择性氧化,黏结层中的 Y 向热生长氧化物中扩散,Y 和 La 都是稀土元素,具有相似的性质和离子半径。La 被扩散进入陶瓷层的 Y 所取代。当黏结层中 Y 的浓度低于一定的水平时,黏结层塑性降低,在热循环过程中易产生裂纹。同时,氧化膜的生长或涂层与基体合金的互扩散使黏结层中 Al 被大量消耗,涂层中可能出现脆性相,如在黏结层靠近基体处出现 $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。脆性相使涂层塑性降低,可能导致陶瓷层/黏结层界面开裂(第 3 类失效),TBCs 整个脱落。

此外,CHEN X. L. 等^[26]研究发现,在大气等离子喷涂过程中,镁基六铝酸盐由于发生急速冷却,形成了部分非晶成分。同时发生了部分分解,其分解反应方程式为



在高温条件下,非晶成分将发生再结晶过程,同时,由于 Al_2O_3 高温下会发生相变,因其物理性能和六铝酸盐存在差别,在热循环过程中将成为裂纹源,致使涂层失效加速。

4 涂层改性研究

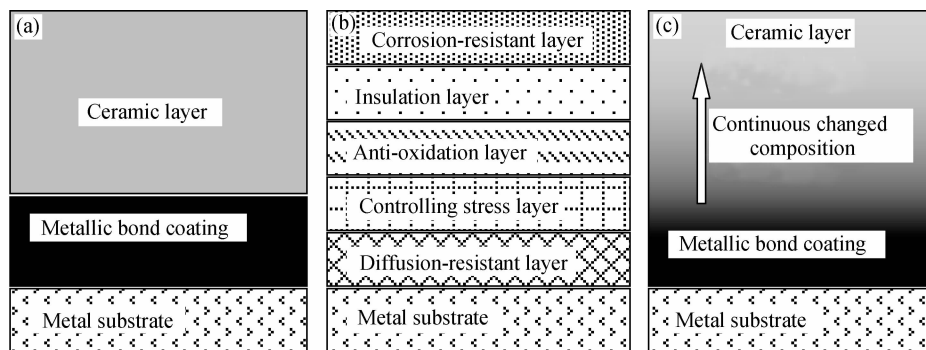
4.1 掺杂改性

通过掺杂其他稀土元素或耐高温氧化物可以有效提高热障涂层的性能和使用寿命,这也是目前热障涂层的发展趋势。对于六铝酸盐而言,由于其特殊的磁铅石结构,稀土元素掺杂对其热膨胀系数提高很小,但却可以一定程度上降低其热导率,提高使用寿命。如 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 掺杂 Gd, Nd, Dy 等^[25,32,34]元素后,高温热导率显著降低。这是由于原子质量更大的 Gd^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} 取代了 La^{3+} , 能够增强声子散射作用,同时引起的晶格畸变对声子散射也具有重要作用。WANG Y. H. 等^[29]在 1700°C 下,通过无压烧结 10h 制备了 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{-Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 复合陶瓷材料,研究发现,掺杂微量的石榴石结构 $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 后,随温度的不断升高, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{-Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 复合陶瓷材料的热膨胀系数线性增加,而热扩散率逐渐降低。从室温到 1200°C , $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{-Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 陶瓷的热导率改变很小,为 $2.6 \sim 3.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。李吉皎等^[49]以板片状的 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 粉体作为 8YSZ 材料的添加剂,在 1600°C 下保温 3h 制备得到 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{-8YSZ}$ 复相陶瓷,其致密度比纯的 8YSZ 陶瓷要高。添加具有板片状结构的 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 晶粒可较明显地改善 8YSZ 陶瓷的力学性能,当 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 添加量为 20% 时,8YSZ 基复相陶瓷的抗弯强度和断裂韧性分别达 297.4 MPa 和 $4.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

4.2 结构改进

热障涂层系统结构主要分为双层结构,多层结构和梯度结构系统,如图 4 所示^[6]。双层结构系统由基体、中间黏结层和陶瓷面层组成,表面陶瓷层厚大约 $300\mu\text{m}$,黏结层的厚度在 $100 \sim 150\mu\text{m}$ 之间,其结构示意图如图 4(a)所示。陶瓷面层导热率低,抗高温能力强;金属黏结底层的主要作用是改善陶瓷层和金属基体的物理相容性,同时提高基底的抗氧化性能。这是目前热障涂层所采用的主要结构形式,该系统具有结构简单、制备工艺简单、耐热能力强等几大优点。然而,缺点是黏结层与陶瓷层的热膨胀系数在界面跃变较大,在热载荷下,将在涂层内部产生较大的应力,热震性能难以得到进一步提高,并且涂层结合能力比较差。于是,改变传统热障涂层系统结构成为了改善涂层使用寿命的重要途径。对六铝酸盐热障涂层系统主要有双陶瓷涂层结构和功能梯度结构系统结构两种。

双陶瓷涂层结构系统是多层结构系统的改进结构。多层结构系统是为了解决单独一种材料难以满足

图4 热障涂层系统结构示意图^[6] (a)双层结构;(b)多层结构;(c)梯度结构Fig 4 Thermal barrier coating system schematic diagram^[6] (a) double-layer structure; (b) multi-layer structure; (c) gradient structure

热障涂层材料的所有要求而提出的,其中每一层都具有特定的功能。但多层结构中由于涂层数量过多,导致涂层界面较多,反而更加容易发生剥落失效。双陶瓷涂层结构系统是介于多层系统和双层系统之间的一种选择,也是目前热障涂层结构发展的一种趋势。CHEN X. L. 等^[22,50]研究了 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}/\text{YSZ}$ 双陶瓷涂层在 950°C 条件下, $50\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 50\% \text{V}_2\text{O}_5$ 环境中进行抗腐蚀性能和 1350°C 下的抗热震性研究。结果表明, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}/\text{YSZ}$ 表面陶瓷层与传统的 YSZ 涂层相比,具有更优良的抗氧化性和抗腐蚀性。抗热震性实验研究发现, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}/\text{YSZ}$ 双层陶瓷热障涂层的抗热震性能要优于单一的 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 YSZ 涂层。且发现通过制备较薄的 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}/\text{YSZ}$ 表层涂层更有利于在热循环中形成多种裂纹,这样能够增加 TBCs 的应力容限,提高涂层的热循环性能。

图 5(c)为梯度结构系统,这种系统是在陶瓷层和金属基体之间采用成分、结构连续变化的一种系统。采用梯度热障涂层设计,能有效地提高涂层抗热震性能,缓解因热膨胀系数不匹配所产生的热应力而使涂层剥落失效^[51-54]。CHEN X. L. 等^[55]通过等离子喷涂制备了 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}/\text{YSZ}$ 功能梯度结构热障涂层。结果表明,从 YSZ 底层到 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 表层,涂层的热膨胀系数逐渐变化,相比 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}/\text{YSZ}$ 双陶瓷涂层,其降低了涂层的残余应力。这种功能梯度涂层在表面温度为 1372°C 的条件下,热循环寿命达到了 11749 次,性能优良,是一种非常具有潜力的高级热障涂层材料。

材料,未来将有望替代传统的 8YSZ 材料,应用于超过 1200°C 条件的超高温环境。但作为热障涂层材料,磁铅石结构材料也存在一些问题,以 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 为例,其中最突出的问题是在喷涂过程中, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 会形成少量的非晶相。高温下,非晶相会向晶态转变,造成涂层发生收缩,从而使涂层内部产生大量的裂纹,导致 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 热障涂层系统耐高温性能下降。其次,目前对于以 Fe, Co, Mn, Ni 等元素取代 Mg 形成的六铝酸盐热障涂层系统的研究非常少,尤其缺乏这些涂层喷涂过程中是否能够避免非晶相形成以及其所构成的热障涂层系统的耐高温性能研究。目前对高温条件下六铝酸盐涂层系统的性能、失效机理以及改进措施等方面的研究还不够全面。

因此,未来对磁铅石结构六铝酸盐热障涂层材料的研究将主要朝着以下几个方向发展:(1)重点研究六铝酸盐涂层结构与性能的关系,以及最佳的粉体和涂层制备工艺,深入研究六铝酸盐喷涂过程中形成非晶相的机理和改善措施;(2)系统研究 Fe, Co, Mn, Ni 等不同元素取代 Mg 形成的六铝酸盐涂层的成分,结构,以及热障涂层系统的性能;(3)进一步研究不同耐高温氧化物掺杂六铝酸盐涂层系统的结构和性能,并研究氧化物掺杂改性机理;(4)进一步完善涂层系统结构改进研究(如添加阻扩散层,使用双陶瓷层结构等),同时使用有限元等方法对涂层系统的界面状态、应力分布和失效机理等进行模拟计算,为涂层系统结构改进提供理论支持;(5)采用表面处理技术(如激光重熔等)对涂层表面进行处理,以改进涂层表面组织结构,并研究对涂层系统性能的影响。

参考文献

- [1] XU Z H, HE L M, MU R D, et al. Influence of the deposition energy on the composition and thermal cycling behavior of $\text{La}_{2-}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(9): 1771-1779.

5 展望

磁铅石结构六铝酸盐材料具有良好的热物理性能和高温热稳定性能,是一类非常具有潜力的热障涂层

- [2] SCHULZ U, LEYENS C, FRITSCHER K. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2003, 7(1): 73—80.
- [3] EVANS A G, MUMM D R, HUTCHINSON J W. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings[J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46(5): 505—555.
- [4] MUMM D R, EVANS A G, SPITSBERG I T. Characterization of a cyclic displacement instability for a thermal grown oxide in a thermal barrier system[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(12): 2329—2340.
- [5] WRIGHT P K. Influence of cyclic strain on life a PVD TBC[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, 245(2): 191—200.
- [6] 曹学强. 热障涂层材料[M]. 北京: 科学出版社, 2007. 23—25, 231—245.
- [7] BANSAL N P, ZHU D M. Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 459(1—2): 192—195.
- [8] SARUHAN B, FRANCOIS P, FRITSCHER K, et al. EB-PVD processing of pyrochlore-structured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -based TBCs[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 182(2—3): 175—183.
- [9] VAßEN R, TRAEGER F, STÖVER D. New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double-layer systems[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, 1(4): 351—361.
- [10] WU J C, LU S Y. Patch-distribution effect on diffusion-limited process in dilute suspension of partially active spheres[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(2): 340—341.
- [11] WU J, WEI X, PADTURE N P, et al. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(12): 3031—3035.
- [12] RAMACHANDRAN C S, BALASUBRAMANIAN V, ANATHAPADMANABHAN P V. Synthesis, spheroidization and spray deposition of lanthanum zirconate using thermal plasma process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(13): 3017—3035.
- [13] KHOR K A, DONG Z L, GU Y W. Plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings[J]. *Materials Letters*, 1999, 38(6): 437—444.
- [14] RONERT VAßEN, MARIA O J, et al. Overview on advanced thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(4): 938—942.
- [15] LEVI C G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, 8(1): 77—91.
- [16] 徐军, 马笑山, 沈雅芳, 等. 磁铅石结构晶体 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 形态学[J]. *材料科学进展*, 1991, 5(6): 502—507.
XU J, MA X S, SHEN Y F, et al. Crystal morphology of magnetoplumbite structure $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [J]. *Materials Science Progress*, 1991, 5(6): 502—507.
- [17] KAHN A, LEJUS A M, MADSAC M, et al. Preparation, structure, optical, and magnetic properties of lanthanide aluminate single crystals ($\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$) [J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(11): 6863—6869.
- [18] XIE L, CORMACK A N. Cation distribution in magnetoplumbite and β' -alumina structures original[J]. *Materials Letters*, 1990, 9(11): 474—479.
- [19] 徐金光, 田志坚, 王军威, 等. 超临界干燥方法对甲烷燃烧催化剂 $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 结构及活性的影响[J]. *催化学报*, 2002, 23(5): 477—480.
XU J G, TIAN Z J, WANG J W, et al. Effect of supercritical drying on structure and activity of Mn-substituted hexaaluminate catalyst for methane combustion[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2002, 23(5): 477—480.
- [20] ZHANG Y F, LI Q, MA X, et al. Synthesis and high-pressure sintering of lanthanum magnesium hexaaluminate[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(6—7): 923—925.
- [21] CAO X Q, ZHANG Y F, ZHANG J F, et al. Failure of the plasma-sprayed coating of lanthanum hexaluminate[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(10): 1978—1986.
- [22] CHEN X L, ZHAO Y, GU L J, et al. Hot corrosion behavior of plasma sprayed YSZ/ $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ composite coatings in molten sulfate-vanadate salt[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2335—2343.
- [23] 齐峰, 樊自拴, 孙冬柏, 等. 新型热障涂层材料镁基六铝酸钡喷涂粉末的制备[J]. *材料工程*, 2006, (7): 14—18.
QI F, FANG Z S, SUN D B, et al. Preparation of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ spray powder—a new thermal barrier coatings material [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2006, (7): 14—18.
- [24] LIU H Z, LIU Z G, OUYANG J H, et al. Thermo-optical properties of $\text{LaMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1$) hexaaluminates for metallic thermal protection system[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(17): 2614—2617.
- [25] 姜斌, 房明浩, 黄朝晖, 等. Gd^{3+} 掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($x = 0 \sim 1$) 陶瓷的制备及热学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(7): 1263—1267.
JIANG B, FANG M H, HUANG C H, et al. Preparation of Gd^{3+} -doped $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($x = 0 \sim 1$) ceramics and its thermal properties[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(7): 1263—1267.
- [26] CHEN X L, ZHANG Y F, ZHONG X H, et al. Thermal cycling behaviors of the plasma sprayed thermal barrier coatings of hexaaluminates with magnetoplumbite structure[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(7): 1649—1657.
- [27] BANSAL N P, ZHU D M. Thermal properties of oxides with magnetoplumbite structure for advanced thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(12): 2698—2703.
- [28] ZHANG J F, ZHONG X H, CHENG Y L, et al. Thermal-shock resistance of $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) with magnetoplumbite structure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 482(1—2): 376—381.
- [29] WANG Y H, LIU Z G, OUYANG J H, et al. Preparation and thermophysical properties of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ - $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic composites[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(7): 2489—

- 2493.
- [30] GADOW R, LISCHKA M. Lanthanum thermal barrier coatings for gas turbine application-materials and process development[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 151—152: 392—399.
- [31] FRIEDRICH C, GADOW R, SCHIRMER T. Lanthanum hexaaluminate-a new material for atmospheric plasma spraying of advanced thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 10(4): 592—598.
- [32] WANG Y H, OUYANG J H, LIU Z G. Preparation and thermo-physical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 485(1—2): 734—738.
- [33] JIANG B, FANG M H, HUANG Z H, et al. Mechanical and thermal properties of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(10): 1506—1508.
- [34] WANG Y H, OUYANG J H, LIU Z G, et al. Influence of dysprosium oxide doping on thermophysical properties of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ceramics[J]. Materials & Design, 2010, 31(7): 3353—3357.
- [35] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280—284.
- [36] MARTENA M, BOTTO D, FINO P, et al. Modelling of TBC system failure; stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch[J]. Engineering Failure Analysis, 2006, 13(3): 409—426.
- [37] HE M Y, HUTCHINSON J W, EVANS A G. Mechanics based scaling laws for the durability of thermal barrier coating[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(3—4): 249—271.
- [38] RABIEI A, EVANS A G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2006, 48(15): 3963—3976.
- [39] AKTAA J, SFAR K, MUNZ D. Assessment of TBC systems failure mechanisms using a fracture mechanics approach[J]. Acta Materialia, 2005, 53(16): 4399—4413.
- [40] TRUNOVA O, BECK T, HERZOG R, et al. Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines-part I: experiments[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(20): 5027—5032.
- [41] STRANGMAN T, RAYBOULD D, JAMEEL A, et al. Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine air foils[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4—7): 658—664.
- [42] GUO H B, GONG S K, KHOR K A, et al. Effect of thermal exposure on the microstructure and properties of EB-PVD gradient thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(1): 23—29.
- [43] DEMASI-MARCIN J T, GUPTA D K. Protective coatings in the gas turbine engine[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68—69: 1—9.
- [44] HAYNES J A, RIGNEY E D, FERBER M K. Oxidation and degradation of a plasma-sprayed thermal barrier coating system[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86—87: 102.
- [45] NIRANATLUMPONG P, PONTON C B, EVANS H E. The failure of protective oxides on plasma-sprayed NiCrAlY overlay coatings[J]. Oxidation of Metals, 2000, 53(3/4): 241.
- [46] HAYNES J A. Potential influences of bond coat impurities and void growth on premature failure of EB-PVD TBCs[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(7): 1147—1152.
- [47] RABIEI A, EVANS A G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2000, 48(15): 3963—3976.
- [48] THURN G, SCHEIDER G A, BAHR H A. Toughness anisotropy and damage behavior of plasma sprayed ZrO_2 thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123(2—3): 147—158.
- [49] 李吉皎, 房明浩, 黄赛芳, 等. $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 加入对 8YSZ 材料力学性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2011, 4(1): 193—196.
- LI J J, FANG M H, HUANG S F, et al. Effects of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ addition on the mechanical properties of 8YSZ materials[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2011, 4(1): 193—196.
- [50] CHEN X L, ZHAO Y, FAN X Z, et al. Thermal cycling failure of new $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ /YSZ double ceramic top coat thermal barrier coating systems[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(10): 3293—3300.
- [51] MA W, GONG S K, LI H F, et al. Novel thermal barrier coatings based on $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ /8YSZ double ceramic-layer systems deposited by electron beam physical vapor deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(12): 2704—2708.
- [52] KHOR K A, DONG Z L, GU Y W. Plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings[J]. Materials Letters, 1999, 38(6): 437—444.
- [53] ZHAI C S, WANG J, LI F, et al. Thermal shock properties and failure mechanism of plasma sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite coatings[J]. Ceramics International, 2005, 31(6): 817—824.
- [54] PORTINHA A, TEIXEIRA V, CARNEIRO J, et al. Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 195(2—3): 241—251.
- [55] CHEN X L, GU L J, ZOU B L, et al. New functionally graded thermal barrier coating system based on $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ /YSZ prepared by air plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(8—9): 2265—2274.

收稿日期: 2012-08-05; 修订日期: 2013-07-16

作者简介: 黄亮亮(1985—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为热障涂层和腐蚀与防护等领域, 联系地址: 北京市学院路 30 号北京科技大学腐蚀楼 215(100083), E-mail: hluna@163.com

通讯作者: 孟惠民(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为电化学、热喷涂、腐蚀与防护等领域, 联系地址: 北京市学院路 30 号北京科技大学腐蚀楼 223(100083), E-mail: ecm@ustb.edu.cn