

青年园地

热喷涂陶瓷层与金属粘结层的界面调控 及其强度研究

李乔磊, 宋 鹏, 黄太红, 翟瑞雄, 李 超

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘 要: 热喷涂陶瓷涂层具有优异的耐磨、防腐、隔热等性能, 能赋予金属/合金零部件良好的极端环境服役性能, 被广泛应用于航空航天、军事、交通运输等领域机械零部件表面, 是极端环境服役零部件表面防护的最佳选择之一。为减小基体与陶瓷涂层的应力梯度, 喷涂陶瓷涂层过程中通常先在基体表面制备一层金属或合金粘结层。由于陶瓷的热膨胀系数、弹性模量、晶体结构等与金属或合金粘结层的差异较大, 因此粘结层与陶瓷层的界面力学性能直接决定了整个材料的服役寿命, 成为制约该领域快速发展的瓶颈之一。综述了热喷涂陶瓷层与粘结层界面的最新研究进展, 介绍了双层结构涂层的耦合界面、双层结构涂层的原位氧化物钉扎界面、使界面模糊化的连续梯度过渡界面和纳米复合连续梯度过渡界面; 系统地综述了通过制备工艺、界面结构和粘结层材料优化进行界面调控的研究; 并对不同界面结构的涂层粘结强度进行对比分析; 最后总结了热喷涂粘结层与陶瓷层界面研究现阶段面临的突出问题和未来的发展方向。

关键词: 热喷涂; 涂层; 粘结强度; 界面结构; 连续梯度; 纳米复合梯度涂层

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2020)10-0754-09

Research on Interface Control and Bonding Strength of Thermal Spraying Ceramic Top-Coats and Metal Bond-Coats

LI Qiaolei, SONG Peng, HUANG Taihong, ZHAI Ruixiong, LI Chao

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China)

Abstract: Thermal spraying ceramic coating has excellent wear resistance, corrosion resistance, thermal insulation and other properties, which can give metal/alloy parts good extreme environmental service properties. It is one of the best choices for surface protection of extreme environmental service parts, and is widely used in mechanical parts in aerospace, military, transportation and other fields. In order to reduce the stress gradient between the substrate and the ceramic coating, the alloy/ metal bond-coats is usually prepared on the surface of the substrate. Because the thermal expansion coefficient, elastic modulus and crystal structure of ceramic top-coats are quite different from the metal/alloy bond-coats, the interface mechanical properties directly determine the service life of the entire material, which has become one of the bottlenecks restricting the rapid development of this field. Based on this, the recent research progress of the interface between the thermal spraying bond-coats and the ceramic top-coats is reviewed. The coupling interface of the double layer structure coating, the *in-situ* oxide nailing interface of the double layer structure coating, the continuous gradient transition interface that blurs the interface and the optimized nanocomposite continuous gradient transition interface are introduced. The coating bond strength with different interface structures is compared. Finally, the outstanding problems and the future development direction of the interface between thermal spraying bond-coats and ceramic top-coats are summarized.

Key words: thermal spraying; coating; bonding strength; interface structure; continuous gradient; nanocomposite continuous coating

收稿日期: 2020-04-05 修回日期: 2020-05-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51961019); 云南省
重大科技专项计划项目(2019ZE001-3)

第一作者: 李乔磊, 男, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 宋 鹏, 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: Songpengkm@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202004005

1 前 言

热喷涂技术由于沉积速度快、灵活性高、易于自动化、技术适应性强等特点, 被广泛应用于航空航天领域, 同时也在机械零部件的耐磨、防腐等领域被广泛运用, 成

为了现阶段材料表面保护领域的首要工艺选择^[1]。陶瓷涂层是一种综合性能良好的结构性和功能性材料,具有耐磨损、耐腐蚀、高温强度高、热稳定性好、热膨胀系数小等优点^[2-4],是非常具有发展潜力的工程结构材料,已被广泛应用于机械、冶金、电子等行业^[5-7]。然而,服役过程中陶瓷涂层与金属基体因热膨胀系数差异,在界面处会产生较大的残余应力。为满足工程应用领域对材料力学性能的要求,通常在金属或合金基体表面先制备一层金属或合金粘结层,以减小基体与陶瓷涂层的应力梯度。陶瓷材料的原子结合键通常为离子键、共价键或离子键-共价键的混合键,这类键的结合力高、方向性较强;金属或合金原子间结合主要以金属键为主,是无方向性的非极性键。因而导致陶瓷涂层的热膨胀系数^[8-10]、弹性模量^[11]、晶格结构^[12]等与粘结层间具有较大的差异,粘结层与陶瓷层界面的力学性能直接决定了整个材料的服役寿命,是制约该领域快速发展的瓶颈之一。目前,主要是通过粘结层材料选择和界面结构设计来改善界面问题,采用这两种思路时不仅需要考虑到界面微观结构和材料化学成分优化而导致的界面结合机制的演变,还要兼顾界面两侧的应力梯度、力学性能差异和界面结合层的抗裂纹扩展能力。

2 金属粘结层-陶瓷层界面设计

改善金属/陶瓷界面耐久性的思路概括起来有 4 方面:① 通过控制界面粗糙度和设计界面结构以界面机械嵌合的方式增强粘结层与陶瓷层的界面结合强度^[13, 14];② 通过粘结层材料选择、喷涂工艺和后处理工艺使陶瓷层与粘结层之间发生元素扩散,促进界面反应进行从而形成牢固的冶金结合^[15, 16];③ 通过界面结构设计,形成陶瓷-金属连续梯度过渡界面,以降低陶瓷层与粘结层热物理性能不匹配而在其界面产生的应力梯度^[17, 18];④ 通过粘结层和陶瓷层材料优化和结构设计,提高粘结层强度、降低陶瓷层脆性,从而改善陶瓷层与金属/合金粘结层韧性和弹性模量的不匹配^[19]问题。在热喷涂陶瓷涂层与粘结层界面的耐久性研究领域,几乎所有的研究都围绕着这 4 个方面展开。本文综述了现阶段热喷涂金属/合金粘结层与陶瓷涂层界面的研究现状并对其进行比较分析,提出其中存在的问题和技术发展对界面提出的新要求。

力学性能梯度直接影响了界面的粘结强度和服役过程中的界面耐久性^[13]。陶瓷层与粘结层界面的应力梯度 $\Delta\sigma$ 如式(1)所示:

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{top-coat}} - \sigma_{\text{bond-coat}} \quad (1)$$

现阶段围绕着降低界面应力梯度的研究思路,对传统的双层结构(金属/合金粘结层-陶瓷层)涂层界面进行了系统研究^[20, 21],开展了制备工艺优化和界面结构设

计^[17, 18, 20-28]。在传统双层结构涂层界面的研究基础上,通过粘结层材料优选和界面结构控制研究了连续梯度过渡界面^[17, 18, 25, 28],极大地降低了热喷涂粘结层与陶瓷涂层界面的应力梯度。但由于连续梯度过渡界面中陶瓷与金属的相间分布降低了粘结层的韧性,减弱了粘结层在服役过程中遭受外界应力和热冲击时的缓冲作用。此外,兼具高强度和高韧性一直是材料领域的研究难点和热点^[29-31],尤其是陶瓷材料很难做到具有较高的强度又具有良好的韧性^[32-34]。众所周知,纳米材料具有较高强度和硬度的同时还具有良好的韧性^[35]。基于纳米材料的这一特性,利用非晶材料易于晶化^[23]和 Ti_3AlC_2 在热喷涂和高温热处理过程中容易分解和氧化的特性^[24, 27, 36, 37],在粘结层中引入纳米颗粒,在提升界面附近粘结层强度的基础上改善界面的断裂韧性,构筑纳米复合粘结层来改善陶瓷-粘结层的界面性能。制备的金属-陶瓷($\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$)纳米复合梯度过渡界面^[38, 39],能较好地解决粘结层与陶瓷涂层的界面粘结问题。本文对热喷涂双层结构涂层界面的研究和优化、连续梯度过渡界面和纳米复合梯度过渡涂层的研究进展进行综述。

2.1 热-应力诱导的金属粘结层-陶瓷层双层结构涂层的耦合界面

图 1^[20] 为热喷涂 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3/40\% \text{TiO}_2$ (质量分数, AT40) 双层结构涂层热处理后的界面的微观结构和力学性能。原始涂层的 Cu 粘结层与陶瓷涂层界面以机械嵌合的方式连接,由于金属和陶瓷材料原子间结合键的差异,该界面成为整个材料体系中最薄弱的区域,是失效的首选区域。热处理(900 °C/12 h)过程中发生 Al_2TiO_5 的分解,导致界面收缩而产生界面应力,在热量和应力的共同耦合作用下,在 Cu 粘结层与陶瓷涂层界面上生成了一层不足 10 μm 的耦合层(图 1a),该耦合层的生成实现了粘结层与陶瓷层的冶金结合。形成耦合界面主要是因为涂层界面的 Cu 和 CuO 在热处理过程中向陶瓷层扩散,与陶瓷涂层中的 Al_2O_3 结合,形成 CuAlO_2 和 CuAl_2O_4 ,并与界面存在的 Al_2O_3 、 TiO_2 和 Cu 形成成分复杂的耦合界面(如图 1b 的 EBSD 结果所示)。显微压痕(图 1c)和纳米压痕(图 1d)测试结果显示,耦合界面层的形成,促进了界面的冶金结合, Cu 粘结层与陶瓷涂层界面的力学性能得到明显的改善。

2.2 金属粘结层-陶瓷层双层结构涂层的原位氧化物钉扎界面

上述对金属 Cu 粘结层与陶瓷层界面的研究,初步探究了传统双层结构涂层界面的结合机制,发现等离子喷涂技术制备的金属粘结层与陶瓷层界面是以机械嵌合的方式粘结在一起,是整个材料体系中最先失效的区域,

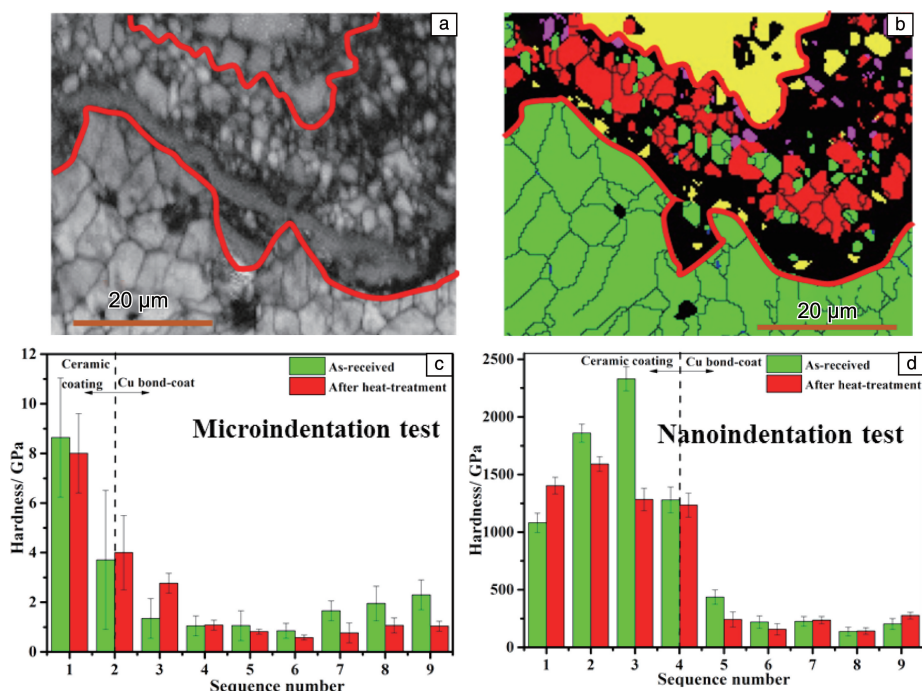


图 1 热喷涂 Cu-AT40 双层结构涂层界面的微观结构和力学性能^[20]: (a) 耦合界面的 SEM 照片, (b) 耦合界面的 EBSD 分析, (c, d) 陶瓷层到粘结层的显微压痕硬度和纳米压痕硬度变化

Fig. 1 Microstructure and mechanical properties of Cu-AT40 double layer interface by thermal spraying^[20]: (a) SEM image of the coupling interface, (b) EBSD analysis of the coupling interface, (c, d) hardness change from the ceramic top-coats to the bond-coats by micro-indentation and nanoindentation test

该界面的力学性能直接决定了整个材料的服役寿命。经热处理在其界面形成不足 10 μm 的界面耦合层, 虽然通过该界面耦合层实现了金属粘结层与陶瓷层的冶金结合, 但是耦合界面太薄, 改善效果十分有限。

在 Cu 粘结层与陶瓷层界面的研究基础上, 对传统的双层结构涂层的界面进行进一步优化设计^[26]。利用电弧

喷涂火焰温度低、喷涂颗粒飞行速度慢和涂层容易氧化的特点, 制备了具有明显孔隙和裂纹等缺陷的 FeCrAl 粘结层。在低含 O 量 ($\text{Ar}+1\%\text{O}_2$, 体积分数) 的气氛下热处理, 由于高温环境下 O 会优先与合金中 O 分压较低的元素结合, 在 FeCrAl 粘结层中的缺陷和界面上生成填充其缺陷的 Al_2O_3 条, 并与陶瓷层相连 (如图 2 所示), 形成

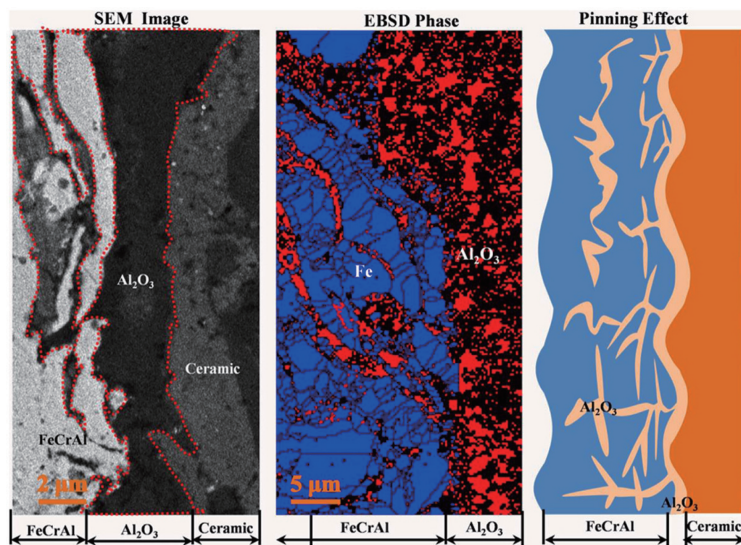


图 2 热喷涂 FeCrAl-AT40 双层结构涂层中原位氧化物钉扎界面的微观结构^[26]

Fig. 2 Microstructure of *in-situ* oxide nailing interface in FeCrAl-AT40 double layer by thermal spraying^[26]

了原位氧化物钉扎界面。界面受拉应力作用失效时, 首先发生钉扎氧化物条的断裂。通过原位氧化物钉扎界面提高了传统双层结构涂层的界面力学性能, 缓解了因双层结构界面两侧原子间键合方式差异而引起的异质界面问题。

图 3^[22] 为原位氧化物钉扎界面的 EDX 元素分布及界面力学性能, 可以发现在粘结层中从陶瓷层一侧到基材一侧 Al_2O_3 的含量逐渐降低(如图 3b 和 3e 所示), 造成这一现象的原因是 O 从陶瓷面层的孔隙和裂纹中进入粘

结层, 当 O 与粘结层中靠近陶瓷层的 Al 相遇时优先在界面和粘结层的缺陷中生成 Al_2O_3 , 生成的 Al_2O_3 阻碍了后续 O 的进入, 从而在粘结层中形成了 Al_2O_3 梯度分布的现象。 Al_2O_3 的梯度分布导致了涂层的显微硬度和弹性模量呈现从陶瓷层到基体逐渐递减的趋势, 如图 3c 和 3f 所示。原位氧化物钉扎-弹性模量梯度过渡界面极大地改善了传统双层结构涂层界面的力学性能, 减小了界面两侧的硬度和弹性模量梯度, 是双层结构涂层界面比较优选的制备方案和材料体系。

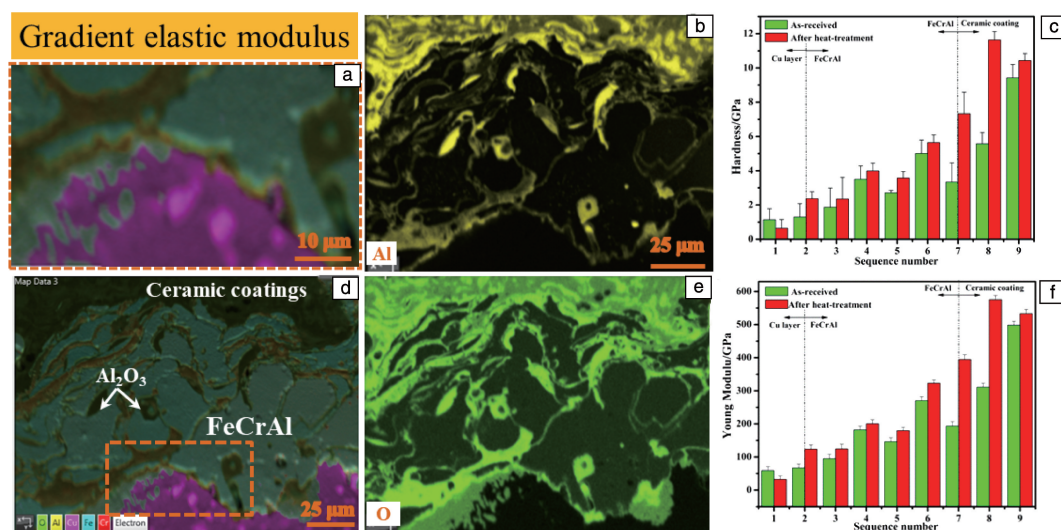


图 3 FeCrAl-AT40 双层结构涂层中原位氧化物钉扎-弹性模量梯度过渡界面的微观结构和涂层力学性能^[22]: (a, b, d, e) 粘结层能量色散 X 射线光谱仪 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 元素分析结果, (c, f) 显微硬度和弹性模量从基体到陶瓷层的变化

Fig. 3 Microstructure and mechanical properties of FeCrAl-AT40 double layer with the *in-situ* oxide nailing-elastic modulus gradient transition interface^[22]: (a, b, d, e) EDX element analysis results of bond-coats, (c, f) hardness and Young's modulus variations from the substrate to the ceramic top-coats by micro-indentation

2.3 粘结层-陶瓷层连续梯度过渡界面

原位氧化物钉扎-弹性模量梯度过渡界面明显地改善了涂层界面附近的力学性能, 但传统的双层结构涂层界面始终存在粘结层与陶瓷层的明显界面, 合金/金属粘结层材料与陶瓷层材料的硬度、弹性模量和韧性等力学性能差异较大, 该界面仍然是整个材料体系中最薄弱的区域, 还需要进一步优化粘结层的材料和界面结构。

非晶材料因其独特的晶体结构, 从而具有优越的力学性能和与陶瓷材料较好的润湿性^[40]。基于此, 选择 $\text{Fe}_{56}\text{Cr}_{23}\text{Mo}_{13}\text{B}_8$ 非晶材料作为铁基零部件表面陶瓷涂层的粘结层候选材料, 利用等离子异路同步送粉、一次喷涂技术制备非晶-陶瓷连续梯度过渡界面, 其元素分布如图 4a 的电子探针微区分析 (electron probe micro-analyzer, EPMA) 检测结果所示^[25]。从陶瓷顶层到非晶粘结层的非晶含量逐渐增加, 陶瓷含量逐渐减少, 使陶瓷面层与粘

结层之间界面模糊化, 极大地降低了界面两侧的应力梯度和力学性能梯度。具有非晶-陶瓷连续梯度过渡界面的复合涂层与其他传统粘结层材料的连续梯度过渡复合涂层相比, 表现出较高的抗裂纹扩展能力, 在三点弯曲测试中裂纹扩展缓慢, 没有出现急剧的应力释放(如图 4b)。

还有研究利用等离子喷涂技术制备了陶瓷-合金 (NiAl) 连续梯度过渡界面, 并与传统的双层结构涂层界面进行了对比^[18], 如图 5 所示。连续梯度过渡界面包括陶瓷区、金属-陶瓷过渡区和粘结层区域。在较大的拉伸变形后, 在传统双层结构涂层中, 裂纹在较小的 NiAl 片层发生偏转, 并穿过较长的 NiAl 片层, 裂纹沿着陶瓷片层中柱状晶的晶界扩展。具有连续梯度过渡界面的涂层在 50 个热冲击循环后几乎没有发现裂纹, 而传统双层结构涂层, 在连续的热冲击和三点弯曲测试中涂层发生了晶间裂纹扩展。如图 5 中应力分布示意图所示, 连续梯

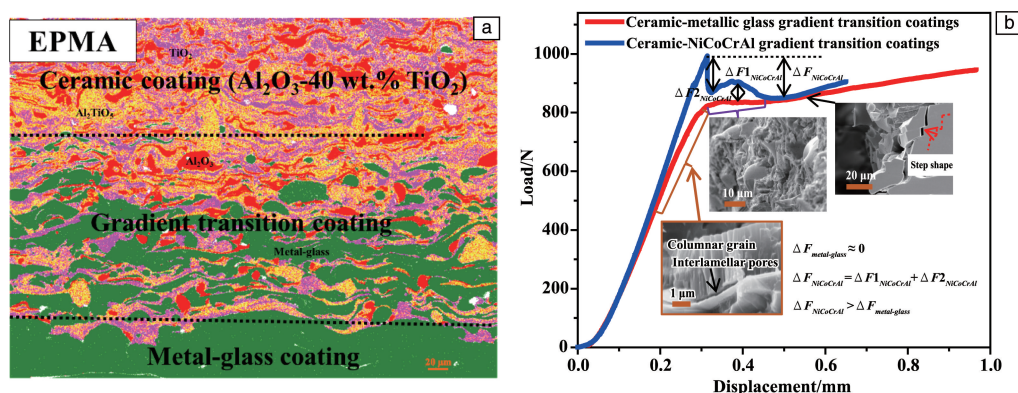


图 4 陶瓷-非晶连续梯度过渡界面电子探针微区分析 (electron probe micro-analyzer, EPMA) 结果 (a) 和三点弯曲载荷-位移曲线 (b) ^[25]

Fig. 4 EPMA result (a) and three point bending load-displacement curve (b) of ceramic-amorphous continuous gradient transition interface ^[25]

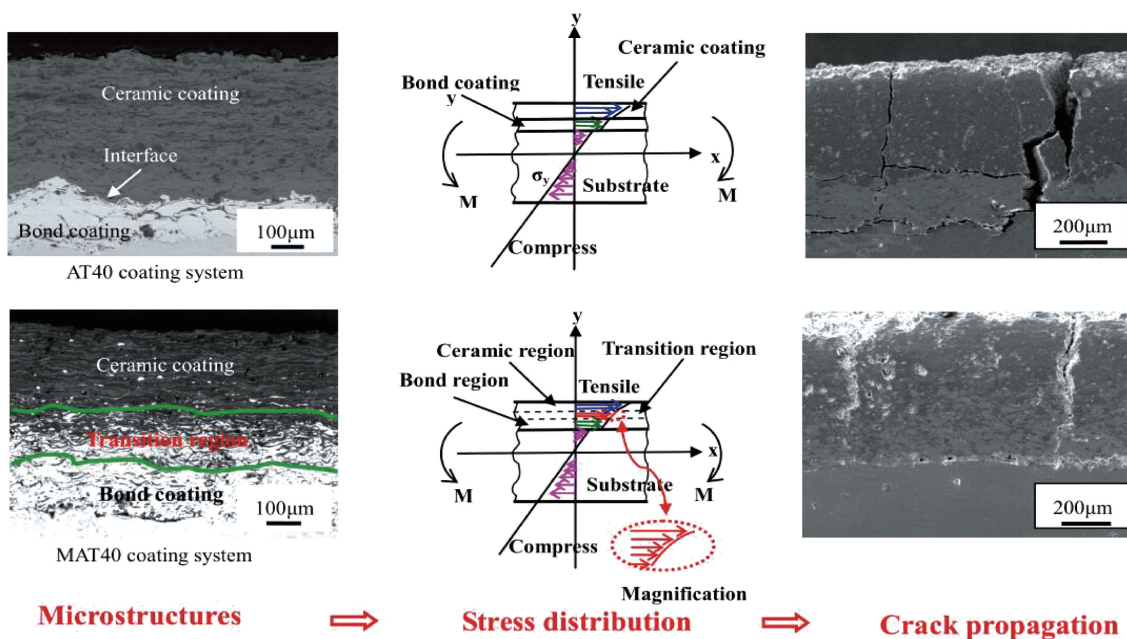


图 5 传统双层结构涂层与陶瓷-合金 (NiAl) 连续梯度过渡界面微观结构和应力分布对比 ^[18]

Fig. 5 Comparison of microstructure and stress distribution of traditional double layer structure coats and continuous gradient transition interface between ceramic and alloy (NiAl) ^[18]

度过渡界面与传统的双层涂层界面相比, 应力梯度明显减小。

2.4 纳米复合连续梯度过渡界面

连续梯度过渡界面降低了界面两侧的应力梯度和力学性能差异, 但粘结层由于陶瓷材料的掺杂, 极大地降低了粘结层材料的韧性, 导致粘结层材料失去了“缓冲”特性, 减弱了对因基体与陶瓷层热膨胀系数差异而产生应力的“缓冲”作用。在此基础上进一步优化设计, 寻找一种能够在降低界面两侧力学性能梯度的同时, 还能保持粘结层较好韧性的涂层材料体系, 这对延长涂层服役寿命尤为重要。

纳米材料因为晶粒尺寸较小、比表面积较大, 在应

力作用下容易发生位错塞积和晶界滑移, 从而使得纳米材料不仅具有较高的强度还能保持较好的韧性, 是提高连续梯度过渡界面强度的同时增加其韧性的理想材料。受热喷涂技术的限制, 不能直接利用纳米原材料来制备纳米粘结层, 往粘结层中引入纳米颗粒最好的方式就是, 利用材料的结晶、分解和氧化等转变过程来原位引入纳米颗粒。基于非晶-陶瓷连续梯度涂层的研究, 很容易联想到非晶具有在高温下容易晶化的特性, 利用该特性对涂层进行热处理, 诱导其部分晶化从而在粘结层中引入纳米颗粒, 通过该方法制备的热诱导非晶部分晶化纳米复合粘结层与陶瓷层界面如图 6 所示 ^[23]。用等离子喷涂技术制备的粘结层大部分以非晶的形态保存了下来 (图 6

的原始样品的 EBSD 分析结果所示)；采用热诱导非晶部分晶化的方法成功地在热喷涂粘结层中引入了纳米粒子，在粘结层中形成大量尺寸为 300~500 nm 的 Fe/Cr 纳米晶粒。三点弯曲试验、显微压痕和纳米压痕测试的多尺度力学性能分析结果显示，引入纳米颗粒在一定程度上提

高涂层的力学强度的同时，也使粘结层的韧性得到了改善，达到了预期的力学性能。该研究证明，在涂层中引入纳米颗粒以提高粘结层的强度和韧性、降低界面两侧力学性能梯度的设想是可行的。

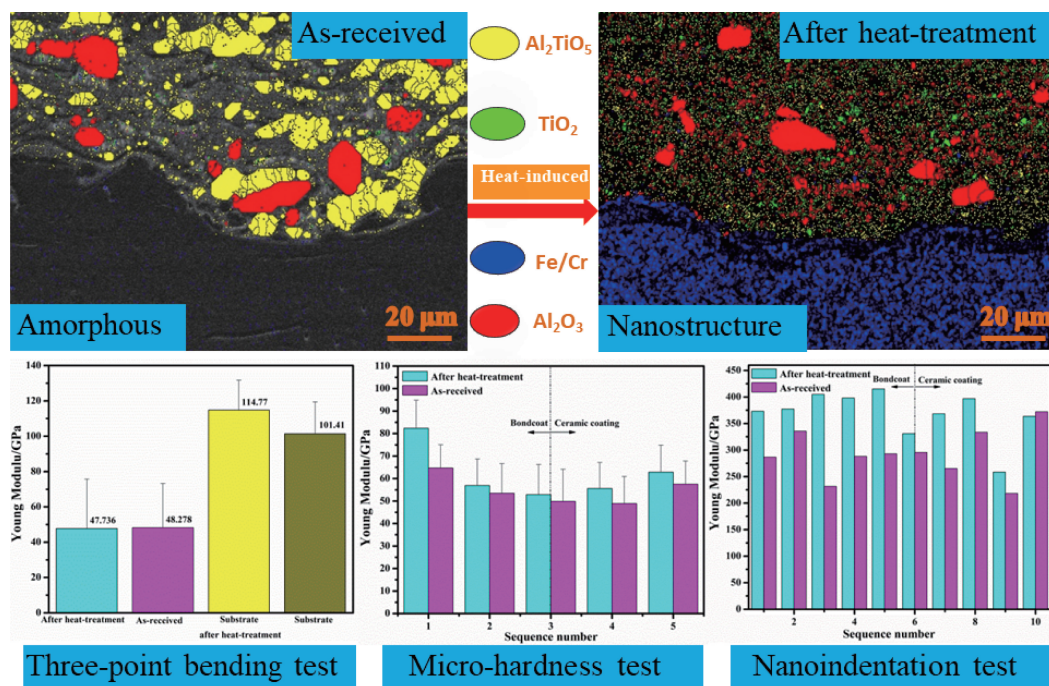


图 6 热诱导非晶部分结晶纳米复合粘结层与 AT40 陶瓷涂层的界面 EBSD 分析结果和力学性能^[23]

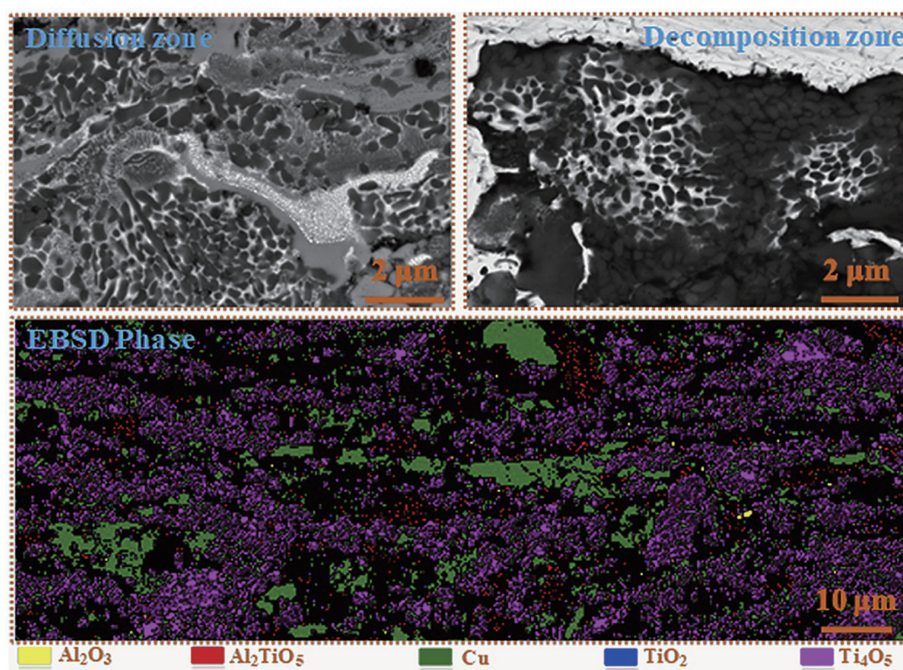
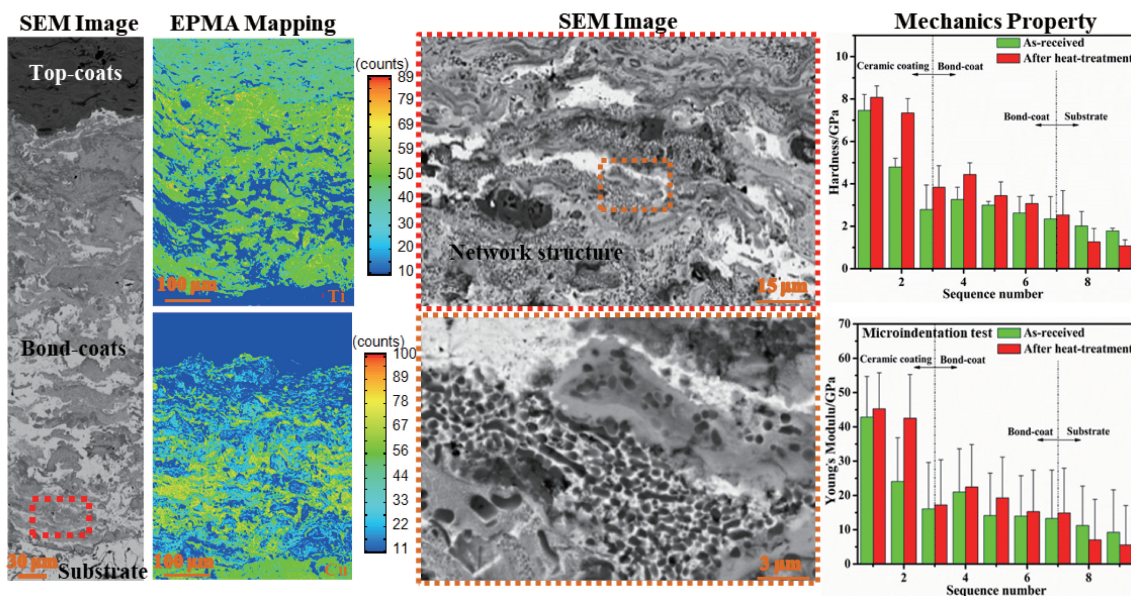
Fig. 6 EBSD analysis and mechanical properties of interface between amorphous nanocomposite bond-coat with the thermally induced crystallization and AT40 ceramic coating^[23]

因为非晶部分晶化形成的合金纳米粒子比表面积较大，在服役和热处理过程中容易发生氧化，从而无法控制涂层中纳米组分在服役过程中的服役状态，需要找到其他引入高温下稳定的纳米粒子的方式来改善该缺陷。

俗称“哥俩好”的 MAX 相陶瓷由于特殊的层状结构和化学键，使其兼具陶瓷和金属特性，具有优越的力学强度和断裂韧性。此外， Ti_3AlC_2 (MAX 相陶瓷中的代表材料)在高温下分解和氧化为相间分布的 Al_2O_3 和 TiO_2 ，与陶瓷面层材料的原子间结合方式相同。利用 Ti_3AlC_2 高温下易于分解和氧化的特性，通过等离子喷涂技术制备了 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 陶瓷-金属复合粘结层，并在 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 陶瓷-金属复合粘结层中成功引入纳米颗粒，构筑了金属-纳米陶瓷复合粘结层，从而改善金属陶瓷涂层的界面耐久性。通过该方法制备的纳米复合粘结层如图 7 所示^[27]，在复合粘结层中成功引入了尺寸范围为 10~100 nm 的 Ti_4O_5 、 TiO_2 和 Al_2O_3 纳米颗粒，分散的纳米 Cu 和 Cu 片层形成分布于纳米陶瓷颗粒之间的空间网状结构。网状 Cu 的形成是缘于在喷涂过程中，Al 从 Ti_3AlC_2 中脱

嵌，与 Cu 形成大量韧性较好的 $\text{Cu}(\text{Al})$ ，Al 脱嵌的通道为 Cu 扩散到 Ti_3AlC_2 中提供了路径，形成了陶瓷纳米颗粒间 Cu 的空间网状结构。该工艺在涂层中成功引入了纳米陶瓷颗粒，克服了非晶部分晶化形成的合金纳米粒子容易氧化的不足。

在 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 复合粘结层成功引入纳米陶瓷颗粒的基础上^[27]，利用等离子单路送粉、一次喷涂金属-陶瓷机械混合粉末制备纳米复合梯度粘结层，成功把纳米材料与连续梯度过渡界面技术相结合，同时提高粘结层的强度和韧性，降低粘结层与陶瓷面层界面两侧的力学性能梯度；并通过热处理促进 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 粘结层中 Cu 的扩散，在纳米颗粒周围形成网状 Cu 结构，进一步增强粘结层的韧性^[24]。通过该方法制备的 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 纳米复合连续梯度粘结层与陶瓷层界面的微观结构和力学性能如图 8 所示^[24]。 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 纳米复合梯度过渡粘结层的陶瓷区域中具有大量尺寸约为 30~200 nm 的 Al_2O_3 和 TiO_2 纳米颗粒，粘结层中 Cu 片层和 Ti_3AlC_2 片层在粘结层中出现明显的扩散。纳米陶瓷颗粒被粘结层中的网状 Cu

图 7 Cu/Ti₃AlC₂ 纳米复合粘结层的微观结构^[27]Fig. 7 Microstructure of Cu/Ti₃AlC₂ nanocomposite bond-coat^[27]图 8 Cu/Ti₃AlC₂ 纳米复合连续梯度粘结层与陶瓷层界面的微观结构和力学性能^[24]Fig. 8 Microstructure and mechanical properties of interface between Cu/Ti₃AlC₂ gradient nanocomposite bond-coat and ceramic coating^[24]

包围, Cu 片层中也观察到了纳米 Cu 的出现。从基体到陶瓷面层, Cu 含量呈现梯度递减的趋势, 陶瓷含量呈现梯度递增的趋势。Cu 含量的变化导致涂层从陶瓷层到基体显微硬度和弹性模量出现逐渐递减的梯度变化趋势。该工艺成功地把纳米材料与成分连续梯度过渡界面技术结合在一起, 纳米粒子的引入不仅提高了粘结层的强度,

减小了粘结层与陶瓷面层的力学性能差异; 还提高了连续梯度过渡粘结层的韧性, 使粘结层保持着对外界冲击和界面内应力的“缓冲”作用。纳米复合连续梯度过渡粘结层较好地实现了从基体到陶瓷涂层的成分、力学性能的平稳过渡, 使粘结层与陶瓷层的界面模糊化, 降低了界面两侧的力学性能梯度。

3 不同结构界面的粘结强度

粘结层与陶瓷涂层界面裂纹扩展成为热喷涂陶瓷涂层失效的主要因素之一, 其界面耐久性重要的评价指标是界面粘结强度。通过粘接-拉伸法对上述不同界面结构涂层的界面粘结强度进行测试并进行对比分析。采用粘接-拉伸法测试界面粘结强度的方法在文献[22]中进行了详细论述, 界面粘结强度的计算公式如式(2)所示:

$$C = \frac{F}{S} \quad (2)$$

式中, C 是界面粘结强度, F 是当涂层断裂时拉伸的载荷值, S 是拉伸测试中涂层的有效粘结面积。 S 计算公式如式(3):

$$S = \sqrt{3}(m_{\max}^2 - m_{\min}^2) + d^2 - 2\sqrt{3}d(m_{\max} - m_{\min}) \quad (3)$$

式中, m_{\max} 是螺母的最大厚度(文献[22]中都使用公称直径为 M20 的螺母, m_{\max} 为 16 mm), m_{\min} 是螺母的最小厚度(文献中都使用公称直径为 M20 的螺母, m_{\min} 为 14.9 mm), d 是螺母的公称直径(文献中都使用公称直径为 M20 的螺母, d 为 20 mm)。整理得到界面粘结强度计算公式, 如式(4):

$$C = \frac{F}{\sqrt{3}(m_{\max}^2 - m_{\min}^2) + d^2 - 2\sqrt{3}d(m_{\max} - m_{\min})} \quad (4)$$

通过粘接-拉伸法测试界面粘结强度时, 拉伸试验机

记录获得的载荷-位移曲线如图 9a 所示。将涂层断裂时的载荷数值代入式(4), 获得不同涂层体系的界面粘结强度, 其计算结果如图 9b 所示。传统的双层结构涂层 Cu-AT40 和 FeCrAl-AT40 的粘结强度分别为 20.4754 和 17.775 MPa。Cu-AT40 双层结构涂层在热处理过程中形成的耦合界面实现了界面的冶金结合, 使界面粘结强度提高幅度大于 35%; FeCrAl-AT40 双层结构涂层在低氧含量的气氛中热处理, 产生了原位氧化物钉扎界面, 使界面粘结强度提高幅度超过 20%。通过调整涂层制备工艺成功获得具有纳米复合连续梯度过渡粘结层的涂层 Cu/Ti₃AlC₂-AT40, 其界面粘结强度高达 37.7717 MPa, 与传统双层结构涂层相比, 其界面粘结强度提高幅度超过 80%。Cu/Ti₃AlC₂-AT40 涂层体系经热处理, 粘结层中纳米陶瓷颗粒进一步增多, 纳米陶瓷颗粒周围扩散进入大量 Cu, 形成网状的 Cu 结构, 网状 Cu 和 Cu 片层与金属基体连接, 并从基体到陶瓷层出现含量递减的趋势, Ti₃AlC₂ 分解和氧化形成的 Al₂O₃-TiO₂ 陶瓷与陶瓷面层连接, 并呈现从陶瓷面层到基体含量逐渐递减的趋势, 粘结强度进一步提高至 50.3977 MPa, 与传统双层结构涂层相比, 其界面粘结强度提高了 151.99%。Ti₃AlC₂-AT40 纳米复合连续梯度过渡粘结层极大地提高了热喷涂粘结层与陶瓷涂层界面的粘结强度, 是当前解决热喷涂界面耐久性问题较为可靠的材料体系。

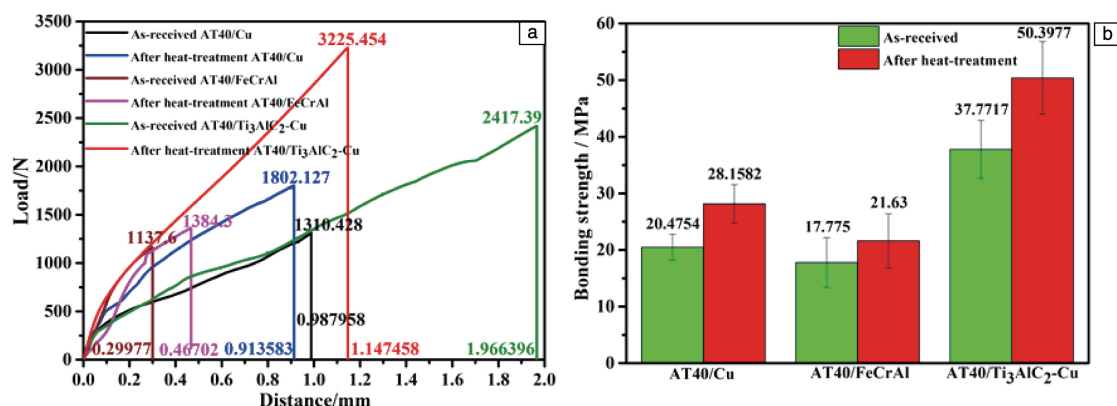


图 9 利用粘接-拉伸法测试的不同界面结构涂层的载荷-位移曲线(a)和界面粘结强度(b)

Fig. 9 Load-displacement curves (a) and interfacial bond strength (b) of coatings with different interfacial structures measured by bonding-tensile method

4 结 语

本文针对热喷涂粘结层与陶瓷层界面问题, 综述了传统双层结构(粘结层-陶瓷层)的耦合界面和原位氧化物钉扎界面、粘结层-陶瓷层连续梯度过渡界面和纳米复合连续梯度过渡界面的研究进展。耦合界面促进粘结层与陶瓷层界面的冶金结合, 提高界面粘结强度超过 37.5%;

梯度弹性模量-原位氧化物钉扎界面改善了界面两侧的力学性能梯度, 提高界面粘结强度超过 20%; 连续梯度过渡界面形成梯度过渡的模糊化界面, 进一步降低界面两侧的力学性能梯度; 纳米复合连续梯度过渡界面在保持粘结层韧性的基础上增强了粘结层的强度, 与传统双层结构涂层相比, 其界面粘结强度提高超过 151.99%。具有纳米复合连续梯度过渡粘结层的涂层具有更加优异的

界面综合力学性能,是当前解决热喷涂界面耐久性较为理性的涂层体系。

由于热喷涂工艺特点,目前热喷涂粘结层与陶瓷层的界面耐久性已成为制约该领域快速发展的瓶颈之一,故对热喷涂粘结层与陶瓷层界面的研究仍然是未来研究的重点和热点。热喷涂粘结层与陶瓷层界面组织和结构的影响因素较多,故采用原位 X 射线、中子衍射、TEM、多尺度力学性能测试等技术和手段深入开展界面的微观组织分析和力学性能检测是热喷涂涂层界面研究的难点;涂层界面在服役过程中的演变规律及影响因素的研究需要加强。此外,热喷涂制备连续梯度过渡涂层技术的推广应用,还需要进一步的研究。

参考文献 References

- [1] 王海军. 热喷涂材料及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
WANG H J. Thermal Spraying Materials and Applications[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [2] ALDWELL B, YIN S, MCDONNELL K A, *et al.* Scripta Materialia[J], 2016, 115: 10–13.
- [3] LIU S, LI C, ZHANG H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2018, 153: 73–76.
- [4] RODRIGUEZ J, RICO A, OTERO E, *et al.* Acta Materialia[J], 2009, 57(11): 3148–3156.
- [5] SONG E, AHN J, LEE S, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2008, 202(15): 3625–3632.
- [6] RICO A, MÚÑEZ C, RODRÍGUEZ J. Surface and Coatings Technology[J], 2014, 243: 46–50.
- [7] LONG H, TAN Y, HUA T, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2013, 23(9): 2618–2627.
- [8] GUO T, CHEN Y M, CAO R H, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 152: 77–85.
- [9] LI G, YANG G, LI C, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2017, 37(8): 2877–2888.
- [10] NOGI K. Scripta Materialia[J], 2010, 62(12): 945–948.
- [11] ZHANG X, HARLEY G, DE JONGHE L C. Nano Letters[J], 2005, 5(6): 1035–1037.
- [12] ASHOFTEH A, MASHHADI M M, AMADEH A, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43(16): 13547–13559.
- [13] LUO L, ZHANG X, ZOU Z, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2016, 99(10): 3406–3410.
- [14] KROMER R, COSTIL S, CORMIER J, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2015, 278: 171–182.
- [15] YANG G, LI C, LI C, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2013, 22(1): 36–47.
- [16] NIJDAM T, MARIJNISSEN G, VERGELDT E, *et al.* Oxidation of Metals[J], 2006, 66(5/6): 269–294.
- [17] HE X, SONG P, YU X, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(17): 20798–20807.
- [18] LUO H, SONG P, KHAN A, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 321: 200–212.
- [19] LI G, YANG G. Journal of Materials Science & Technology[J], 2019, 35(3): 231–238.
- [20] LI Q L, SONG P, YU X, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(10): 11918–11922.
- [21] LI Q L, SONG P, HE X, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2019, 360: 259–268.
- [22] LI Q L, DENG C M, LI L, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(5): 5946–5959.
- [23] LI Q L, SONG P, DONG Q, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(15): 18803–18813.
- [24] LI Q L, SONG P, HUANG W L, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(17): 22452–22463.
- [25] LI Q L, SONG P, LÜ K Y, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(5): 5566–5576.
- [26] LI Q L, SONG P, LÜ K Y, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(18): 23273–23278.
- [27] LI Q L, YUAN X H, XU H, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(10): 13119–13126.
- [28] HE X, YUAN X H, XU H, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(12): 14546–14554.
- [29] RITCHIE R O. Nature Materials[J], 2011, 10(11): 817–822.
- [30] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, *et al.* Nature[J], 2016, 534(7606): 227–230.
- [31] LEI Z, LIU X, WU Y, *et al.* Nature[J], 2018, 563(7732): 546–550.
- [32] CLEGG W, KENDALL K, ALFORD N M, *et al.* Nature[J], 1990, 347(6292): 455–457.
- [33] BOUVILLE F, MAIRE E, MEILLE S, *et al.* Nature Materials[J], 2014, 13(5): 508–514.
- [34] MUNCH E, LAUNEY M E, ALSEM D H, *et al.* Science[J], 2008, 322(5907): 1516–1520.
- [35] LU K. Science[J], 2014, 345(6203): 1455–1456.
- [36] ZHANG J M, ZHOU Y C. Journal of Materials Research[J], 2008, 23(4): 924–932.
- [37] ZHANG J M, WANG J Y, ZHOU Y C. Acta Materialia[J], 2007, 55(13): 4381–4390.
- [38] LIN Z J, ZHUO M J, ZHOU Y C, *et al.* Scripta Materialia[J], 2006, 54(10): 1815–1820.
- [39] ZHANG Z, LIM S H, LAI D M Y, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2017, 37(1): 43–51.
- [40] PURI V, DANTULURI A K, KUMAR M, *et al.* European Journal of Pharmaceutical Sciences[J], 2010, 40(2): 84–93.

(编辑 惠 琼)