



李长久 LI Changjiu

国家杰出青年科学基金获得者

The National Science Fund for

Distinguished Young Scholars

西安交通大学教授

Professor of Xi'an Jiaotong University

日本大阪大学博士,西交大教授、博导,主持国家自然科学基金项目10项、教育部基金项目7项、863项目1项,参加973项目1项、主持973项目课题1项,主持国内外校企合作项目20多项。获得教育部跨世纪优秀人才计划基金、国家杰出青年科学基金、教育部长江学者创新团队的资助。发表学术论文320余篇,国际会议论文100多篇,取得国家发明专利20多项。其中SCI收录250多篇,SCI他引3200多篇次,H因子为37。成果获省部级一等奖与二等奖各1项、获国家自然科学基金二等奖1项。应邀担任了2007年与2016年国际热喷涂会议组委会主席、2009与2015亚洲热喷涂会议主席;自2012年担任国际刊物*J. Thermal Spray Technology*副编辑(Associate Editor)。

发展热喷涂技术需基础研究与工程应用并行

——访热喷涂技术专家,西安交通大学教授李长久

Coordinated Development on Basic Theory and Engineering Application of Thermal Spraying Technology

本刊记者 李丹

李:您一直从事热喷涂涂层沉积机制、涂层结构与性能表征及涂层应用相关的研究工作。您觉得与国外相比,国内热喷涂基础研究的现状如何?一般认为国内基础研究较为薄弱,您在热喷涂基础研究方面做了大量的工作,从热喷涂技术来看,基

础研究还有哪些内容需要攻克?

李长久:热喷涂技术的特点是:涂层材料广泛、沉积速度快、灵活性强、易于自动化加工、适应性强,因此,已经获得广泛应用。有数据统计表明,国外一台先进的航空发动机需要热喷涂的零部件超过5000个,热

障涂层已经成为高性能航空发动机制造的关键技术之一;另外,据国外关于高性能陶瓷涂层应用的统计报告,热喷涂陶瓷涂层在北美的高性能陶瓷制备市场中占了三分之二,这与国内有报道称热喷涂所产生的产值约为表面技术所有产值的三分之一

基本一致,表明热喷涂技术已成为重要表面工程技术之一。由于热喷涂相关的基础研究在提升热喷涂技术应用水平、拓展热喷涂应用领域中起着重要的作用,迄今国内外都受到广泛的重视。以论文发表来看的话,热喷涂领域的论文总数每年以约5%的速度增加。尽管一般认为国内基础研究较为薄弱,而如果同样仅以论文发表数量来评价,中国的热喷涂基础研究与其他行业类似,已经成为“热喷涂研究大国”。因为根据新加坡南洋理工大学 Khor 教授对近10年内全球热喷涂发表论文情况统计(JTST, 2015, V.24, 1346-54),在2004~2015的10年间中国学者发表的热喷涂论文超过1995~2004年的5倍,达到3485篇,远高于美国的1943、德国的1169、日本的1141篇与法国的964篇,我国的相关研究主要集中在与应用相关的制备工艺、涂层组织与性能之间的关系方面,由于我们在涂层结构表征与控制、涂层沉积规律等基础研究方面也取得了具有重要参考价值的成果,因此,近年来国际上对我国相关的热喷涂研究很关注。

热喷涂基础研究主要涉及3个方面:粉末颗粒(含液态原料)与热源的动量传递与能量传递规律,喷涂粒子在碰撞基体时与基体的作用规律及由此所决定的涂层组织结构形成规律,涂层组织结构与性能及服役效能之间关系。合理理解粉末颗粒与热源作用所涉及的能量传递的粒子加热规律、动量传递的粒子加速规律、质量传递的粒子蒸发及其与氛围的化学反应规律、相关关键影响因素及其影响规律,是实现涂层沉积基本单元体即喷涂粒子的状态灵活控制的基础,也是深入揭示碰撞沉积机制、结合形成机制的基础。首先,迄今受测量条件的限制,国内在粒子加热与加速规律的定量研究与积累较少,近年来,随着研究条件的改善,许

多单位配置了粒子速度与温度以及其他相关的测量系统,因此,针对不同的喷涂系统,特别是不同类别的最先进的商业化喷涂系统,系统研究粉末的加热与加速规律、材料物理化学演变规律,将为涂层成分与结构控制提供依据。其次,针对快速发展的新兴热喷涂方法,如液料热喷涂、等离子喷涂物理气相沉积(PS-PVD)、冷喷涂,通过解决分别涉及的亚微米颗粒参量的测量、粒子气化程度的表征、冷粒子温度的测量等基本问题,将为我们这些前沿领域系统研究沉积单元状态的控制方法与沉积规律与机制、组织结构形成的关键控制因素并取得重要成果提供条件。


不同状态沉积单元与基体碰撞作用过程规律的揭示是理解涂层与基体结合机制及规律、控制涂层组织结构的基础。对于陶瓷涂层,经过多年长期的研究积累,我们已经取得了突破性进展,研究阐明了陶瓷粒子间结合形成规律与机制,提出了通过引入沉积温度进行控制的方法,为实现根据服役需求的涂层结构智能化设计与可控制备提供了依据。迄今研究进展表明,针对不同方法,除了喷涂参数及由其决定的沉积单元参量之外,特别需要关注并研究沉积温度对涂层结构与性能的影响规律。

涂层与基体之间具有充分的结合强度是确保涂层性能得以发挥的基本条件,尽管已有大量的研究工作,但还需要结合新方法及其沉积机制深入开展影响结合机理的关键因素及其影响规律的系统研究,以为确保涂层与基体的结合提供依据。

国外热喷涂技术在航空航天与地面重型燃机应用中所占产值在整个热喷涂领域超过60%,而我国由于航空发动机与地面燃机制造技术处于待开发状态,因此,迄今的研究成果无论水平高低,都无法得到验证。航空发动机专项的实施将为我国热喷涂技术在该领域的应用提供契机。

为充分发挥热喷涂技术在发动机制造中的潜力,基于我们的研究积累并结合国外的发展动态,认为需要攻克的基础问题包括:面向航机需求的多孔热喷涂陶瓷涂层结构与性能控制制备规律、陶瓷涂层组织结构高温演变规律、TGO控制方法及高温合金粘结层制备方法的影响规律、基于高温服役效应特征的涂层设计与寿命评价方法、孔隙率大于50%的多孔陶瓷高温封严涂层制备方法及其规律、宽温域自润滑金属基复合涂层的设计与制备规律。这些问题的解决将为热喷涂解决航空发动机制造的关键问题提供理论指导。

热喷涂已成为耐磨涂层制备的重要方法而广泛应用于各个国民经济领域,涂层的多孔层状结构特点使其耐磨服役行为与同类块体显著不同,最重要的特点在于载荷的影响。在低应力服役条件下,热喷涂涂层表现出良好的耐磨损性能,但应力高于某一水平时,由于发生裂纹沿沉积粒子界面加速扩展而加速磨损,特别是在冲蚀、空蚀、微动、疲劳、磨料磨损条件下,使得涂层材料的潜力仅能发挥10%~30%。因此,建立涂层组织结构、性能、服役条件、服役效能之间系统关系的基础研究,通过建立数据库以指导耐磨涂层的设计与使用,将是充分发挥材料潜力、提高热喷涂涂层服役效能、实现节约资源与能源的重要途径。

 您对超音速火焰喷涂硬质合金的研究取得了一系列成果,提出了液固两相粒子沉积机制模型,阐明了固态颗粒特性对粒子沉积特性、涂层结构与性能的影响规律。您认为其他喷涂方法近几年的研究热点有哪些?

李长久:首先,从方法层面,传统等离子喷涂在电弧稳定性与粉末轨迹控制方面的进展显著。通过喷枪设计限制电弧阳极斑点的移动范围,使得电弧稳定性及热功率稳定性

得到了大幅度改善,可显著减少喷涂粒子参数的波动;其次喷枪多电极的设计降低了单个电极上的电弧斑点的电负荷,显著降低了电极的烧损,也进一步增加了等离子射流的长时运行稳定性。轴向送粉等离子系统的应用也为粒子参数的可靠控制提供了方法。作为喷涂方法研究的新热点有:冷喷涂、PS-PVD、悬浮液热喷涂/先驱体溶液热喷涂(可统称为液料热喷涂)。

冷喷涂的重要特点是将沉积颗粒的加热状态从完全熔化、半熔化态拓展至固态,因沉积过程中成分不发生变化的特点,可以通过粉末成分完全控制涂层的成分。经过超过15年的基础研究,提出了综合考虑粒子分布与碰撞角度的冷喷涂粒子沉积模型与临界速度的测量方法,发现了合金粒子临界沉积速度受其表面氧化状态显著影响的规律;揭示了冷喷涂涂层中合金粒子界面呈现微纳米晶亚稳结构特征,提出了基于亚稳结构活性实现原位制备与强化、控制不同种涂层结构与性能的思路。针对不同类材料的涂层制备规律与特点已经取得了大量的数据,最重要的进展可以认为是:通过工艺控制可以沉积强度超过块体60%的涂层(如Cu涂层)、通过材料设计与工艺控制可制备致密度可达到液体腐蚀介质不渗透而完全实现耐腐蚀保护的涂层制备技术。为此,冷喷涂技术基本已经进入大规模商业化应用的初期阶段。由于冷喷涂中,涂层高效沉积与结合形成的要求,需要粒度小(小于 $50\mu\text{m}$)与含氧量(表面氧化膜厚度)低的金属合金粉末,而国内可以生产适合于冷喷涂的低含氧量的不同金属粉末的制造厂商不多。

PS-PVD是利用约200Pa以下的超低压等离子射流快速将喷涂粉末加热至气化态,再使其高速沉积在基体表面而形成涂层的新方法。通过控制将粒子加热至熔融、熔融/气


态、完全气化状态,可分别实现液滴碰撞沉积(传统热喷涂)、气/液共沉积、气相沉积,不仅可以获得传统层状结构涂层、致密结构涂层,更重要的是可以获得与EB-PVD类似的具有高热循环应变缓和能力的柱状结构陶瓷涂层,有望替代高成本EB-PVD制备高性能TBC受到广泛关注而成为研究热点。已在涂层组织结构调控方面取得了显著的进展,但粒子的加热气化规律、沉积规律等基础问题尚待阐明。由于即使在150kW的功率下,可完全气化的颗粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$,因此可有效应用于PS-PVD的粉末非常有限,亚微米粉末粒子的送进技术有待突破。

液料热喷涂根据液料分为悬浮液与先驱体溶液两类,结合所使用的热源分别进行命名,如悬浮液(或先驱体溶液)等离子喷涂、先驱体溶液(或悬浮液)HVOF喷涂,在20世纪90年代由纽约州立大学石溪分校Herman教授提出。初期主要以纳米结构粉末或涂层制备为目标进行研究,重要特点在于通过采用液料将喷涂粒子的尺寸,即沉积单元的尺寸从传统的约 $5\mu\text{m}$ 以上降低至亚微米及纳米尺度范围,大幅度拓展了涂层组织结构调控范围。近年来的研究表明,在大气气氛下可制备具有柱状结构的陶瓷涂层,作为TBC应用具有较大潜力,且因在大气气氛中喷涂制备,具有低成本的特点,因而成为热点研究方向之一。

根据涂层的功能,关于热障涂层、生物涂层、腐蚀防护涂层的研究等依然是热点。其次,与能源、环境相关的纳米结构涂层与功能涂层的研究也受到关注。

腐蚀防护作为热喷涂技术的重要应用领域,因涂层中不可避免存在的孔隙,发展合适的不同类别的封孔剂的同时,发展基于环境效应的智能防腐涂层与超疏水特征的多功能腐蚀防护材料与技术也成为受到关注

的方向。

:热喷涂技术在国内应用较为成熟,与国外的研究相比还有哪些不足?未来的发展方向如何?

李长久:热喷涂技术确实在国内已经获得了广泛应用,并取得了良好的效果。与国外相比,大部分应用单位主要在国外已有应用经验的基础上才开发利用,开拓创新性的应用意识尚不太强,使得引领性的应用成果有限,此外缺乏工艺优化与工艺严格控制意识。因此,在倡导通过研发投入进行开拓创新性的应用技术开发的同时,作为高技术领域应用的需要以及涂层不可修复的特点,发展自动化喷涂技术的应用以确保涂层工艺的一致性、涂层质量的一致性也将是一个重要方面。其次,设备制造技术尚未得到用户的完全认可,重要喷涂材料依然需要依赖进口。

针对未来的发展方向,除了围绕上述新型热喷涂方法开展涂层技术开发与相应的配套材料开发外,完全致密的涂层沉积技术与具有环境自适应强化特性的高性能涂层技术的开发将是重要的方向。作为保护涂层,结合航空发动机专项的实施,需研发相关的不仅适用于发动机制造的涂层技术,而且也适用于其他领域的热喷涂技术,如TBC涂层技术、适用于不同温域的自润滑涂层与可磨耗封严涂层技术、超疏水多功能涂层技术、可完全发挥涂层材料潜力的粒子间结合良好的致密涂层技术等。另外,基于涂层组织结构特点的热喷涂新概念应用产品的开发也将是拓展热喷涂应用的发展方向,如在电磁炉与长效不沾锅、长效高摩擦表面的制造等。随着热喷涂致密涂层技术的发展,基于热喷涂的增材制造与再制造也将进一步成为重要的发展方向,除制造结构产品外,面向能源器件制造的热喷涂技术,如固体氧化物燃料电池、太阳电池、热电器件制造等又是一重要发展方向。(责编 大漠)