

热喷涂技术应用及研究进展与挑战

李长久

(西安交通大学, 陕西省西安市 710049)

摘要: 热喷涂作为重要的表面工程技术之一,是通过在材料表面制备材料保护层与功能涂层,赋予基体材料没有,但服役环境所必须的表面性能的方法。由于热喷涂可以制备从超过 50% 孔隙缺陷含量到接近完全致密的任意材料的涂层,基于缺陷控制可满足从可磨损、耐高温隔热、耐磨损与耐腐蚀等不同服役要求,经过 100 余年的发展已经形成了包括等离子喷涂、超音速火焰喷涂、电弧喷涂、普通火焰喷涂等一系列方法,已经成为在众多产业领域,包括航空航天、交通运输、石油化工、电力能源、冶金钢铁、纺织与造纸、机械制造等,提高产品寿命与竞争力不可或缺的技术。制备可以提供耐磨损、耐环境腐蚀防护、耐高温隔热防护等保护层是热喷涂尤为重要的应用方面,热喷涂作为可显著提升结构零件耐磨损的涂层制备方法应用非常广泛,但在动载如冲蚀、空蚀、疲劳磨损、或高应力磨料磨损条件下,涂层材料的耐磨性能尚不能完全发挥;由于涂层总是存在一定的孔隙,难以以制备态直接用作长效耐腐蚀防护涂层,适当的封孔处理成为其用作耐腐蚀涂层的必要条件;包括以燃气轮机热障涂层为代表的耐高温隔热涂层等在航空与地面重型燃机中的应用,在欧美热喷涂市场中约占比 60%,随着我国燃气轮机技术的发展,该市场潜力有望逐步得到发掘。

热喷涂耐磨损涂层性能的进一步提升不仅需要开发新型硬质耐磨材料以及宽温域自润滑材料,还需要结合材料开发,发展可使粒子间结合充分的涂层制备方法,其次,基于涂层结构特征与服役性能关系控制磨损服役条件,防止源于粒子间脱落的加速磨损是确保长效磨损保护的基础。如何制备在喷涂态即可满足腐蚀介质不浸渗的致密涂层依然是热喷涂耐腐蚀涂层制备需要攻克挑战。冷喷涂、等离子喷涂、物理气相沉积、液料热喷涂等新方法近年来发展迅速,与这些方法相配套的材料制备技术的发展将是这些新方法得到广泛应用的基础。新能源、医疗、民生、半导体等对导电、催化、生物活性、绝缘、耐刻蚀等功能涂层的需求也将有力推动热喷涂技术的发展。本文将结合目前热喷涂技术在国内外的应用现状与存在的问题,展望热喷涂技术进一步发展过程中有待解决的主要挑战性技术问题,为本领域技术人员合理认识热喷涂技术的特点,直面挑战,深入开展开发与基础研究,推动技术提供参考。

关键词: 热喷涂; 涂层应用; 耐磨损; 耐腐蚀; 涂层设计; 涂层组织; 保护层; 功能涂层

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127 (2018) 12-0001-22

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2018.04.001

Applications, Research Progresses and Future Challenges of Thermal Spray Technology

LI Changjiu

(Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shanxi, 710049, China)

Abstract: Thermal spraying has been developed to a well-established coating technology to provide materials surfaces with protective and functional coatings with different properties and performances which are required by service conditions of engineering parts where the substrate do not possess. As one of the most important surface engineering technologies, the most distinct feature of thermal spraying is that the coating application

developments are primarily based on microstructure defect control technologies, and the coatings can be sprayed with different levels of porosity. Moreover, the processing ability to deposit coatings with different microstructure of porosity level from more than 50% to near zero of dense one which looks like wrought bulk makes thermal spray coatings able to fulfill different service requirements from abrasible, thermal barrier, wear-resistant to corrosion-resistant. Based on over 100 year research and development, several spray technologies such as plasma spraying, arc spraying, high velocity oxy-fuel spraying, conventional flame spraying have been established for wide applications in different industrial fields. Typical fields include aeronautics and aerospace, transportation, petroleum and chemicals, power and energy, metallurgy and steel manufacturing, textile and paper industries, machinery manufacturing etc. Thermal spraying has become indispensable to above industrial fields to prolong service lifetime of engineering parts and improve their properties as well as cost performance.

The most important applications of thermal spraying are to provide engineering parts with excellent anti-wear, anti-corrosion, high temperature protections in the form of materials protective coatings. Among wide applications, thermal spraying is most popularly employed to deposit protective coatings against wear. HVOF WC-Co coatings can provide materials with excellent abrasive wear resistance. However, excellent wear-resistant potential of coating materials themselves is not utilized yet under wear conditions of dynamic loading such as erosion, cavitation and fatigue wear, and high stress wear conditions. It should be understood that as-sprayed coating cannot be directly used as materials protection against corrosion, since pores are inevitably present in coating. Thus, sealing treatment using proper organic or inorganic sealants must be applied to thermal spray coatings which are used in a corrosive environment. It has been reported that high temperature protections by thermal spray coatings for aero gas turbine and industrial gas turbine account about 60% of thermal spray market share in Northern American and Europe. Therefore, market potential in such field is expected to expand thermal spray market in China gradually with increasing application of gas turbine.

The challenges facing further improvement of wear resistance of thermal spraying coatings include development of high performance anti-wear new coating materials and self-lubricating materials in a necessary temperature range, and also processing technology to create the coating with sufficiently bonded lamellae based on spray powder design. Moreover, it is also effective to use the coating in the conditions without significant spalling of lamellae by establishing the relationship between coating microstructure and service conditions. The challenge for anti-corrosion is how to deposit a dense coating that aggressive gas or liquid phase does not penetrate. Moreover, emerging new thermal spray technologies including cold spraying, plasma spraying physical vapor deposition, and liquid feedstocks thermal spraying have been developed in last two decades and are expected to explore new applications such as cold spraying in additive manufacturing and remanufacturing along with corresponding powders manufacturing technology. The great demand for high performance functional coatings such as electrical conduction, catalyst, bioactivity, insulation, anti-plasma etching in new energy, medical, semiconductors etc will lead to further development of new applications fields of thermal spraying.

In this review paper, the applications and research progresses of thermal spraying will be summarized. The typical features of thermal spray coatings dominating coating application performances will be discussed. Moreover, typical challenges for future development of thermal spray technology from powders and processing technologies to fundamental researches will be put forwarded. It would be expected to provide engineers involving in thermal spray coatings with a reasonable understanding to coating features and current problems and future challenges.

Key words: Thermal spraying; Coating applications; Wear resistant coating; Corrosion resistant coating; Coating design; Microstructure control; Protective coatings; Functional coatings

0 引言

80%以上机械零部件的失效通常由表面磨损与腐蚀而引起,每年由此造成的损失可达国民生产总值的10%以上,因此,通过各类表面工程技术将具有优越耐腐蚀或耐磨损性能的材料覆于满足承载能力要求的普通结构件表面,构筑复合结构材料已经成为提高机械零部件服役效能、零部件附加价值与产品核心竞争力的重要方法。热喷涂技术作为重要表面工程技术之一,具有喷涂材料选择范围广泛、涂层制备灵活性高、易于自动化加工、适应性强的特点,其产值约为表面技术所有产值的三分之一,因此,在国际上其研究开发及应用受到广泛重视。近期美国金属材料学会主办的英文版热喷涂技术期刊组织了一篇由全球知名专家合作撰写的描述未来热喷涂发展的热喷涂路线图综述论文^[1],全面阐述了热喷涂技术的现状与面临的挑战。本文将结合热喷涂应用市场与技术发展现状,并结合热喷涂路线图重点阐述热喷涂技术的重要进展与国内外热喷涂工作者需要关注的挑战性问题,也特别指出了我国热喷涂研究领域还需要关注的问题。

1 热喷涂技术现状概述

1.1 热喷涂技术及其重要性

热喷涂技术是通过火焰、电弧、等离子体、压缩气体等热源或动力源,将一定成分的线状或粉状的材料加热并加速,形成熔化、半熔化或未熔化固态的高速粒子流,依次喷向基体并在其上不断沉积而形成涂层的方法,与基体材料复合在一起或沉积层单独使用,并且发掘沉积材料所具有的特殊性能。首先,作为材料保护涂层技术可以对材料制造的零部件的表面性能(如耐磨损性、耐腐蚀性、耐高温隔热性等)进行强化,起到提高材料表面性能而显著延长其使用寿命的效果;更重要的是针对高端装备制造领域,热喷涂技术已经成为使基体材料超常服役不可或缺的技术,如热障涂层制备技术已经被接受为高性能航空发动机与重型燃气轮机制造的关键技术之一,连铸连轧生产线中各类工作辊面超音速火焰喷涂硬质合金涂层也已成为保证高品质高附加价值汽车钢

板制造的必需条件,火力发电厂长寿命锅炉四管表面热喷涂强化是确保不发生爆管而使电厂长期安全可靠运行基础,喷涂Al/Zn合金又是大量的钢结构长达超过20年的长效防腐的必需工艺。其次,热喷涂可通过喷涂沉积累加使因磨损腐蚀或加工超差引起的尺寸减小零件恢复尺寸而再生,是实现失效零部件的再制造的主要工艺。再次,作为功能涂层技术,还可以赋予材料表面特殊性能(如电学、光学、催化等性能),而基于不同性能的材料层叠累加还可实现换能器等功能器件的制造,如固体氧化物燃料电池的制造。近年来,增材制造技术的研究开发受到广泛关注,热喷涂技术基于颗粒累加的特点,不仅已经在大型模具快速制造中得到应用,作为增材制造技术也受到了广泛关注。

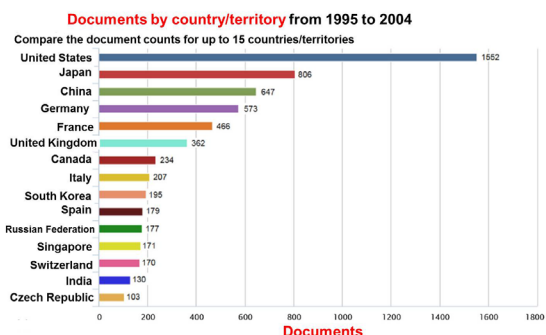
热喷涂技术目前已广泛用于如航天、航空、冶金、机械、造纸、石油化工等工业领域,尽管全球年产值约为420亿元^[2]、约占表面工程技术市场的三分之一,但许多国外实际应用效果表明,热喷涂技术已经成为支撑众多高端装备制造不可或缺的高附加价值制造技术,如飞机发动机与重型燃气轮机制造,数以千计的飞机零部件经热喷涂加工后显著提高其可靠性、从而显著提高大修期的应用效果,已经确立了热喷涂技术在以航天与航空领域为代表的高端装备制造领域中的不可或缺的地位。

热喷涂技术作为材料保护涂层技术的重要应用,其特点包括:与其他涂层技术相比沉积速度快,易于自动化从而实现批量生产,因涂层不具备可修复性使得其质量必须通过工艺的一致性进行严格控制,涂层制备具有视线性特点,属于单件逐渐累加生产方法,适用于不同尺寸结构件表面制备涂层,不仅可以在整个零件表面制备涂层,也可以在表面的有限局部制备涂层,具有良好的灵活性。

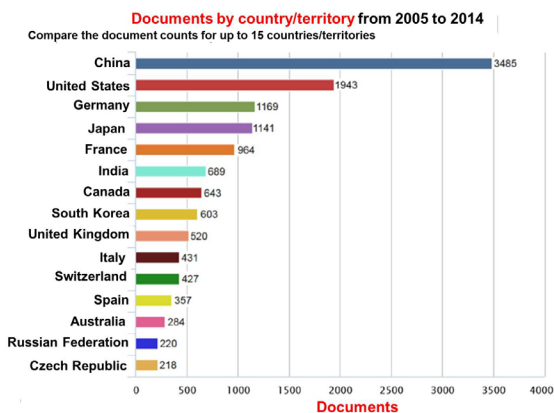
1.2 现状与市场分析

与许多行业近年来的发展趋势类似,国内热喷涂研究近年来受到广泛关注并取得了显著的成效。基于大数据统计各国发表热喷涂相关论文数量的结果表明(图1)^[3],在1995-2004年的10年间,

论文发表数量前五位的国家分别为美国 (1552 篇)、日本 (806 篇)、中国 (647 篇)、德国 (573 篇) 与法国 (466 篇), 而在 2005-2014 年的 10 年间, 尽管论文发表数量前五位的国家没有变化, 包括中国 (3485 篇)、美国 (1943)、德国 (1169)、日本 (1141 篇)、法国 (964 篇), 且各国在热喷涂领域发表论文的数量都在增加, 然而我国已经成为热喷涂论文发表数量最多、且遥遥领先的 国家。但是与欧美发达国家相比, 我国的市场份 额仍然较小、应用技术水平较低, 因此, 发展的 空间巨大。



(a)



(b)

图 1 自 1995~2014 的两个 10 年内各国热喷涂研究 论文的统计结果: (a) 1995~2004 的 10 年间; (b) 2005~2014 的 10 年间^[3]

Fig.1 Technical papers published in ten years term by top 15 countries or territories. (a) from 1995-2004; (b) from 2005-2014^[3].

2013 年发表的统计结果表明^[2], 全球 2010 年前后热喷涂市场规模为每年 65 亿美元, 北美 21 亿美元, 约占 1/3, 欧洲与中东 21 亿美元, 合 占约 1/3, 而我国热喷涂市场仅为 5 亿美元。如 表 1 数据所示^[4], 无论是北美、欧洲及中东, 还 是东亚与环太平洋地区, 热喷涂产值在 GDP 的占 比都达到 0.13‰~0.15‰, 发达国家热喷涂产值在 GDP 的占比基本相当, 而技术水平较高的日本达 到 0.185‰, 但在我国仅为 0.087‰^[4]。这意味 着我国热喷涂市场潜力仅开发到 ~50% 的程度, 因 此, 待开发的市场潜力巨大。这主要是由我国航 空发动机与地面重型燃机制造技术尚处于待开发 的状态所决定的。事实上, 热喷涂技术在航空发 动机与地面重型燃机中应用的市场份额在全球约 占总市场的 60%, 这一结果与根据上述依据 GDP 占比分析所得结果一致。十二五期间我国热喷 涂市场以每年 20~30% 的速度发展, 2014 年达到 约 120 亿元的规模。考虑到高性能燃气轮机相关 产业的发展对热喷涂市场的贡献, 合理估计, 我 国仅传统热喷涂市场未来的发展空间应该超过目 前市场的 200%~300%, 即有望达到目前的 2 倍~4 倍。另一方面, 在我国热喷涂技术将成为重要的再 制造技术之一, 估计未来再制造市场达到 1500 亿 元^[5], 再制造技术产业链与相关法律法规的健全 与发展将为热喷涂技术开拓新的更大市场。而 这些市场潜力的发挥取决于关键热喷涂材料与关 键工艺技术的确立。

1.3 热喷涂市场分类

热喷涂技术的发展与应用涉及热喷涂设备、 热喷涂材料、工艺技术的应用与发展。如图 2 所 示^[2], 在热喷涂市场中, 设备、材料与加工服务 所占的比例分别为 4%、19% 与 77%, 即热喷 涂材料经过制备涂层, 其价值将平均增加 4 倍。 因此, 热喷涂市场的发展主要依赖于应用技术的 开发、推广应用以及水平提升。尽管设备销售所 占比例仅为 4%, 但性能可靠优越的热喷涂设备 是实施涂层制备的首要基础条件, 尽管目前大部 分种类的热喷涂设备都可由国产设备厂商供应, 但在对涂层质量要求高的涂层制备场合, 基本 都采用进口设备。如超音速火焰喷涂设备, JP-5000 系列产品

表 1 全球热喷涂市场分布及其在 GDP 中的占比^[4]

Table 1 World thermal spray market distributions and ratio of individual thermal spray market to the GDP value^[4]

国家或地区	热喷涂产值 (B.US\$)	市场占比 (%)	GDP* (kB. US\$)	热喷涂市场在 GDP 的占比 (‰)
北美	2.1	32%	16.187	0.13
欧洲与中东	2.1	32%	16.44	0.128
日本	1.0	15%	5.391	0.185
中国	0.5	7.5%	5.745	0.087
南亚与环太平洋	0.5	7.5%	3.313	0.151
其他地区	0.3	6%	/	/
合计	6.5	100	/	/

* : 2010 年 GPD 统计结果

近 10 年已占据了国内主要市场。因此，国内设备生产企业如何研发具有国际竞争力的热喷涂设备，满足国内热喷涂生产的需要，是需要考虑的问题。另一方面，满足不同服役要求的合适成分与结构的喷涂材料又是确保涂层应用的物质基础，尽管大部分材料都可由国内供应商提供，但对成分与性能及涂层性能一致性要求较高的粉末依然需要依靠进口。

热喷涂技术在我国经过约 60 年的发展，已在机械、能源、石油化工、纺织、航天等领域获得了广泛应用。另一方面，如图 3 所示，在全球热喷涂技术应用领域中，航天航空所占比例达到 35%，地面重型燃气轮机中的应用占 25%，汽车工业占 15%。由于我国尚未确立航空发动机与重型燃气轮机的制造技术，与之相应的热喷涂应用市场尚处于待开发的状态，市场潜力与空间巨大，因此，无论是与高端应用相配合的高可控性设备、满足各类复杂服役工况的系列材料，还是涂层制备工艺技术，随着航空发动机与重型燃气轮机研制计划的实施，有望在市场应用需求的牵引下引起一系列的研究与开发热潮，将推动热喷涂技术在该领域的应用。

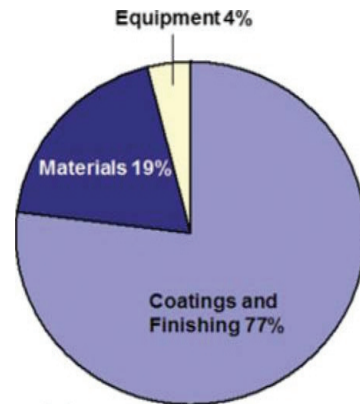


图 2 设备、材料与加工分别所占热喷涂市场份额^[2]

Fig.2 Market shares by spray materials, equipments and coating service^[2]

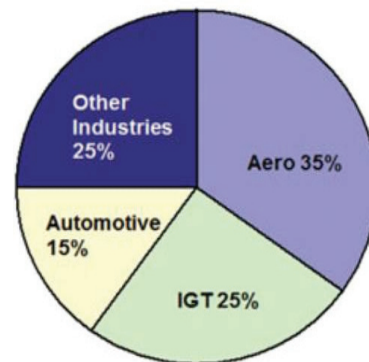


图 3 典型热喷涂应用领域市场份额^[2]

Fig.3 Thermal spray coating service markets by typical industries^[2]

2. 热喷涂设备及系统的发展与挑战

2.1 现状

自 1910 年瑞士 Schoop 博士提出热喷涂概念以来，经过 100 余年的发展，国际上已发展了一系列性能稳定的商业系统（图 4）^[6]。热喷涂设备通常根据采用的热源分为火焰喷涂（线材与粉末）、特种火焰喷涂（包括高速火焰喷涂与爆炸喷涂）、电弧喷涂、等离子喷涂、冷喷涂。

电弧喷涂是最早研发且获得应用的热喷涂方法^[6]。基于其显著的经济性，在采用 Zn 合金、Al 合金、Fe 基合金、Ni 基合金等线材制备防腐蚀、耐磨损、修复与再制造、特殊功能（如电磁炉 / 锅）等得到了广泛应用。上世纪 90 年代了发展了超音速电弧（又称高速电弧喷涂）并进入生产应用^[7]，因采用超音速气流进行雾化与加速，不仅加速效果增加，而且因雾化形成更细小的粒子，进一步增强了加速效果，使得涂层的致密度进一步提升。但同时由于颗粒尺寸显著减小，基于随颗粒尺寸减小其氧化物含量呈指数增加的规律^[8]，熔滴在飞行中的氧化加剧，涂层的含氧量显著增加，对高温耐腐蚀性能起到不利作用。

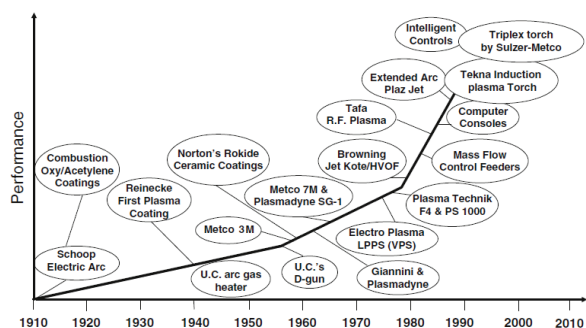


图 4 热喷涂方法的发展历程^[6]

Fig.4 Developments of thermal spray processes in the last 100 years^[6]

等离子喷涂因采用温度高达 10000 以上的高温高速等离子射流为热源，可以熔化并喷涂所有具有物理熔点的材料，是研究开发与应用最广的方法，长期以来关于热喷涂技术的研究论文中，等离子喷涂相关的论文一直占 50% 以上（图 5）^[3]。等离子喷涂自 50 年代末原型开发成功以来得

到了迅速发展，这是因为在高熔点陶瓷涂层的制备中等离子喷涂具有难以被替代的特征，有资料表明北美热喷涂高性能陶瓷涂层市场中热喷涂占比达到三分之二^[9]，因此，特别是在高性能陶瓷涂层制备与难熔合金涂层制备中等离子喷涂具有不可或缺的特点。60 年代末，以 Metco-7M 与 Plasmadyne SG-100 为代表的系统，在国际上被迅速应用于航天航空与纺织等领域。70 年代瑞士等离子技术公司的 PT/F4 系统也逐渐得到应用。同时随航天航空技术的发展对高性能超合金与难熔金属涂层及其结构件成形的需要，70 年代研制了保护气氛低压等离子喷涂（又称真空等离子喷涂）并实现了商业化。迄今应用最广范的等离子喷涂商业化系统基本上最大功率都为 80kW 级，而另一方面，等离子喷涂系统的大功率化也成为其发展的一个方面，先后研制成功 200kW 的水稳等离子喷涂系统与超音速等离子喷涂系统（Plaz-jet），主要用于陶瓷部件的快速成型。研究表明等离子喷涂中粉末的沉积效率几乎正比于粉末粒子的平均加热温度，当粒子的平均温度达到氧化物陶瓷的熔点时，如图 6 所示，沉积效率可达到 80% 以上^[10]，因此，调控粉末粒子在等离子射流中的飞行轨迹而获得有效加热是等离子喷涂首要考虑的关键问题之一。在大多数用粉末材料的热喷涂中，任何试图提升粉末材料加热温度的方法都伴随着粒子速度的增加，即粒子加热时间的短缩，阻碍加热效果的提升。针对氧化物陶瓷材料，因其热传导率相对较低，上述效应更加显著，因此，为了获得高效沉积效果且致密的涂层，等离子喷涂中控制粒子加热加速的策略应该是在尽可能保证粒子完全熔化的前提下提升粒子的速度。

传统等离子喷枪系统在运行时，均采用径向送粉喷嘴将粉末颗粒送入等离子射流，而粉末粒子射入等离子射流的初速度及其惯性显著影响其在射流中的轨迹，继而影响粒子的加热与加速，当考虑粉末尺寸通常存在一定的分布时，通常将对喷涂粉末送入高温高速区域的条件要求相当苛刻。同时，电弧阳极根部沿阳极喷嘴表面的往复式周期性快速移动引起电弧性能的周期波动，也显著影响粒子加热与加速的一致性与涂层性能的

一致性^[11]。为改善这一问题，提出了多阴极等离子喷枪设计的概念^[12]与空芯阴极设计的概念^[13]，以期实现沿电弧中心的轴向送粉。加拿大西北 Mettech 公司率先开发了商业化的三阴极 / 三阳极的 Axiall III 轴向送粉喷枪系统，日本大阪大学开发了用于研究的气体隧道等离子喷涂系统，因轴向送粉确保粉末粒子送入电弧等离子的高温高速区域，实现了粒子的有效加热与加速，陶瓷粉末的沉积效率高达 80%。然而，对于这些中心轴向送粉等离子喷涂系统，为了避免粉末颗粒过早熔化而发生粘嘴现象，普遍通过提高气体流量提高等离子体速度，因此，运行中耗气量较大为其特点之一。另一方面，为了限制电弧斑点在阳极喷嘴内的运动，发展了可将电弧最后限制在有限区域的联级阳极喷嘴，Orikan-Metco 公司发展了商业化的三对电极的 Triplex 喷枪系统，不仅显著阻止了电弧阳极根部的运动，由于系统中同时存在 3 个电弧，在总电弧功率一定时，每个电弧的电弧电流分别可降低为三分之一，从而显著增加阳极喷嘴的使用寿命^[14]。在原 80kW 级等离子喷枪系统基础上发展的限制电弧阳极运动的代表性的商业化系统为 Orikan-Metco 公司 Simplex 系统，最近国际上等离子喷涂设备生产厂商都已将多联级阳极的等离子喷涂系统商业化，也有研究开发基于磁控电弧限制阳极斑点电弧运动的等离子喷枪系统。另一方面，也在发展通过喷嘴设计抑制紊流发展的层流等离子喷涂^[15-17]。

高速火焰喷涂的发展为高性能硬质合金涂层的制备提供了有效的涂层制备方法。以爆炸喷涂为典型代表的特种火焰喷涂，因源于爆燃受限于喷管而产生的定向高温高速焰流可使粒子加速至 300-800m/s，可制备结合强度与耐磨性能优越的硬质合金 / 金属陶瓷涂层（如 WC-Co、Cr₃C₂-NiCr），在上世纪五十年代由美国联合碳化物公司率先开发成功后，主要用于制备航天航空领域以及其他重要领域所需要的涂层。80 年代初期采用气体燃料在燃烧室连续燃烧的商业化高速火焰喷涂（HVOF，又称超音速火焰喷涂）技术的发展与应用，促进了 WC 系列耐磨硬质合金涂层应用的高速发展^[18]，90 年代商业化的采用燃油为主

的液体燃料 HVOF 系统因燃烧室压力更高、燃气流速更高，因此粒子速度更高，且系统运行不受液化气体气化速度的影响，表现为操作性更好，且通过参数精确自动控制实现涂层质量的一致性控制，得到了更广泛的应用。另外，具有低温高速特点的 HVAF 系统因喷涂 WC 系涂层时 WC 颗粒尺寸可以进一步减小而受到关注。

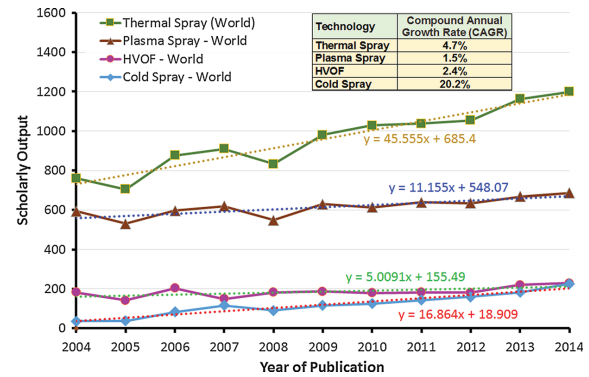


图 5 不同热喷涂方法相关的热喷涂研究论文随年份的变化^[3]

Fig.5 Change of scholarly output in thermal spray and for typical processes with the year^[3]

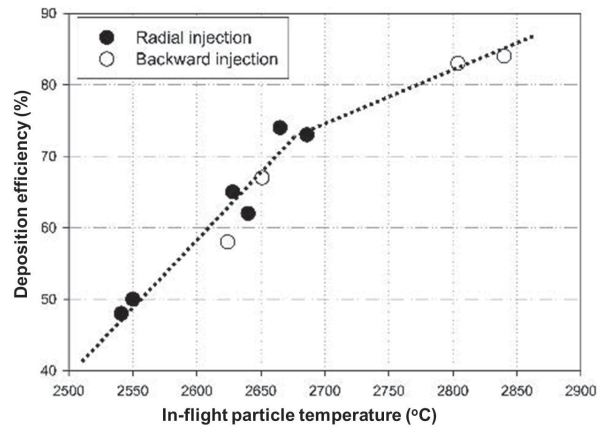


图 6 等离子喷涂 YSZ 时的粒子表面平均温度与沉积效率之间的关系^[10]

Fig.6 Effect of YSZ spray particle mean surface temperature on the deposition efficiency in plasma spraying^[10]

2.2 热喷涂新方法、挑战及其机遇

近年来,受到广泛关注的新型热喷涂方法主要有:冷喷涂、等离子喷涂物理气相沉积、液料热喷涂,尽管关于这些方法的研究开发分别都已近20年,但仍尚未进入大规模商业化应用。除喷涂系统需要进一步开发完善外,尚需要进行大量的关于涂层沉积规律与机理等的基础研究,为涂层组织结构与性能的控制提供依据。

2.2.1 冷喷涂技术

冷喷涂技术源于原俄罗斯西伯利亚力学研究院发现的高速粒子碰撞沉积现象^[19]。该方法是采用超音速加速管通过高压气体将粉末颗粒加速到一定临界速度以上,高速碰撞在基体表面后通过粒子与基体同时发生一定程度的塑性变形而使颗粒粘附或冷焊在基体表面形成涂层的方法。为了满足碰撞沉积所需要的变形要求,粉末颗粒必须被加速到一定的速度以上,即临界速度以上。当粒子以超过临界速度以上的速度碰撞基体或沉积的涂层表面时,通过绝热剪切发生大尺度塑性变形、破碎分散表面氧化膜而通过新鲜金属冷焊连接而沉积。由于临界速度与材料的变形能力^[20]、粒子表面氧化膜厚度有关^[21],变形能力越强、氧化物含量越少,临界速度越低。冷喷涂中,因粒子处于固态、且温度低、速度高,因此具有以下典型特点:

(1) 金属粉末颗粒喷涂过程中的氧化可以忽略,因此,涂层成分相对于粉末几乎不发生变化,从而完全可以通过粉末设计控制涂层成分;非沉积材料可以再利用;

(2) 颗粒沉积涂层后其晶粒尺寸因较大程度的塑形变形及再结晶而发生晶粒细化,而不发生晶粒长大,可沉积组织结构对热敏感的材料,如纳米材料;

(3) 高速粒子碰撞中的喷丸效应产生显著的压应力,可连续沉积厚涂层而实现冷喷涂堆焊或增材制造。

作为近20年内研究论文数量增长最快的方法,增速保持在20%以上,通过大量的基础研究,针对沉积规律与组织结构调控规律已经积累了大量数据,为发展应用奠定了基础。美国军方投入

大量财力开展研究,已经通过标准的确立将冷喷涂作为修复与再制造的重要方法,且由于方法自身的上述特点,作为增材制造方法也引起国内外广泛关注。与其他热喷涂方法一样,涂层的致密性与沉积颗粒之间的结合是决定涂层性能的关键因素,而基于喷涂条件的粉末材料高效率沉积与He以外的低成本加速气体应用的可行性是决定该方法大规模应用于众多潜在工业领域重要因素。

冷喷涂设备主要分为高压冷喷涂系统与低压冷喷涂系统,后者指加速气体压力小于1MPa的系统,因压力低而需要依靠增加粒子温度增强粒子碰撞时的变形。经高温加热的高压(4~5MPa、温度800~1000)高速气体对喷涂粒子加速的同时进行可控加热而提高粒子变形能力,增加设备的加热与温度控制能力为冷喷涂系统设计而实现不同变形能力材料涂层制备的关键。

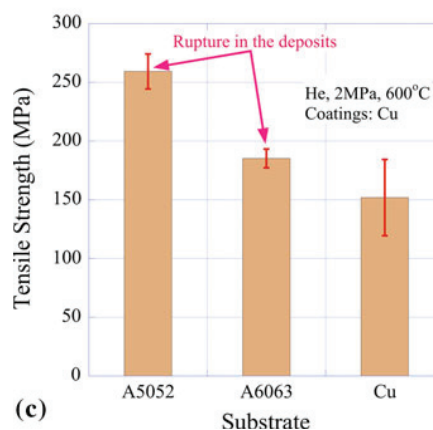
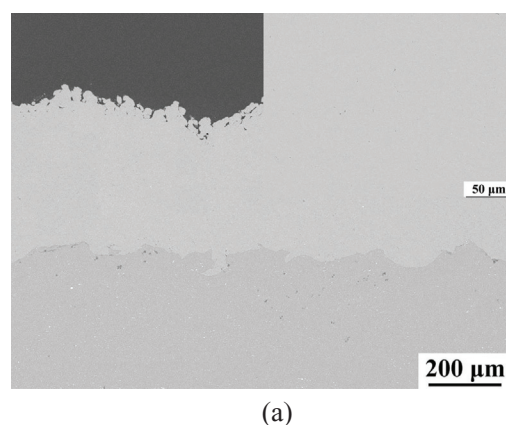
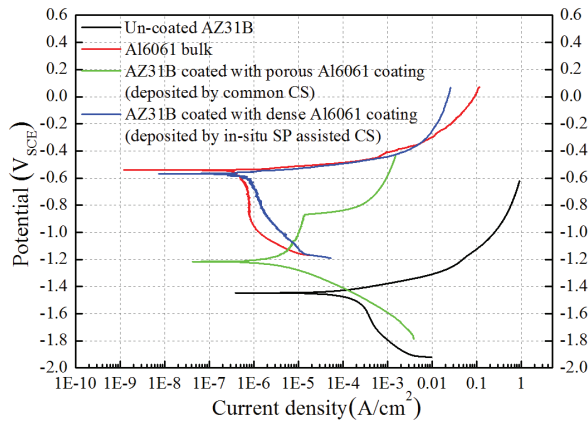


图7 在不同基体上冷喷涂纯铜涂层的拉伸强度^[22]

Fig.7 Tensile adhesive and cohesive strength of cold-sprayed pure copper coating on different substrates^[22]



(a)



(b)

图 8 原位喷丸致密化冷喷涂制备的致密 Al 合金涂层断面组织 (a)，电化学腐蚀行为 (b)，分别与铝合金与镁合金及多孔铝合金涂层的性能比较^[23]。

Fig.8 Microstructure of dense Al coating by in-situ shot-peened cold-spraying deposited on magnesium alloy (a) and its dynamic electrochemical polarization behavior in comparison with Al alloy bulk, cold-sprayed porous Al coating and uncoated Mg alloy bulk (b)^[23]

研究表明，当粒子速度与温度所决定的碰撞变形条件达到特定状态时，冷喷涂纯铜沉积体的强度达到 150~250MPa，达到轧制态块体强度的 50%(图 7)^[22]，但对粒子速度与温度条件要求苛刻，如即使对于纯 Cu，粒子速度也需要达到 1000m/s 以上。为了强化变形，基于粒子沉积过程中所伴随的喷丸致密化效应，通过加入不发生碰撞沉积的大颗粒引入原位喷丸效应，发现可以制备获得液态水溶液不浸渗的致密涂层^[23,24]，如图 8 所示。另一方面，由于粒子在高速碰撞中其界面经历了剧烈的塑性变形，形成了处于高能态的准稳态组织结构，该特征为通过较低温度的热处理实现界面扩散愈合而使其性能接近铸态块体提供了有力条件^[25,26]，因此，后热处理成为调控冷喷涂沉积层性能的重要方法。为促进冷喷涂沉积涂层技术的发展与推广应用，结合冷喷涂增材制造与再制造技术的发展，迫切需要开展的挑战性研究开发工作包括：

1) 适用于冷喷涂的系列粉末材料制造技术与特殊粉末的设计与制造技术

2) 适合于复杂几何结构的冷喷涂系统的制造，包括内孔冷喷涂系统，高沉积速率与效率喷涂系统，长寿命喷嘴设计与制造技术；

3) 考虑喷涂角度影响的适合于实际复杂结构件的冷喷涂工艺；沉积过程基体状态演变对沉积自身的影响；

4) 面向涂层一致性的冷喷涂过程参数监控技术，包括粒子速度与温度、加速气体流量监控；

5) 进一步深入理解基体表面冲击波对沉积行为的影响；

6) 纳米结构涂层、非晶涂层制备规律，冷喷涂增材制造技术

因此，研究开发基于低价位气体的高效致密涂层的制备工艺将显著促进冷喷涂广泛应用。

2.2.2 液料热喷涂方法

液料热喷涂源于 90 年代中期美国纽约州立大学石溪分校 Herman 教授等提出的采用先驱体溶液、经等离子焰流或火焰加热后制备纳米结构粉末与涂层的方法^[27]。液料可以是先驱体溶液，喷涂粒子通过液料加热过程中的物理与化学反应形成，也可以是含有亚微米或纳米颗粒的悬浮液，将液料蒸发后留下初始加入的目标粒子。因此通常包括悬浮液热喷涂与先驱体溶液热喷涂两类。悬浮液热喷涂解决了细微颗粒、亚微米颗粒、纳米颗粒无法直接送入热喷涂热源的技术问题，而先驱体溶液则将基于高温焰流的先驱体热解微纳米颗粒合成与纳米结构涂层制备一体化复合在一起直接制备纳米结构功能涂层。基于该方法有望分别制备柱状结构、垂直分割结构、高孔隙率与高比表面、或致密结构的涂层。特别是近年来，由于发现通过利用亚微颗粒沉积涂层时的遮挡等效应，沉积制备类柱状结构或垂直分割结构的氧化物陶瓷涂层而用作高性能热障涂层，如图 9 所示，有研究表明该结构涂层在高低温热循环试验中呈现出较优越的抗热循环脱落能力，为此因有望成为低成本制造可用于燃气轮机热端部件热障涂层的方法，而受到广泛关注^[28]。

在液料等离子喷涂中，关于液料向高速等离子射流中的送入、液料与高温高速等离子体的作用过程机制、沉积单元的演变形成规律、涂层沉积

规律等已经开展了大量研究工作。研究表明与传统等离子喷涂相同，如何有效的将液料雾化后送入高温等离子射流的高温区域，是液料热喷涂从系统设计到工艺控制需要合理解决的关键问题。当液料携带粉末或先驱体送入等离子射流后，加热蒸发气化溶剂需消耗较多的热能，因此，溶剂种类对等离子电弧功率的需求及其对沉积单元的演变产生显著的影响。因沉积单元尺寸较小，飞行中的冷却速度较快，通常需要在较短的等离子喷涂距离下，如 40~50mm，沉积涂层^[29]。由于受沉积单元的状态、及其在等离子射流中轨迹分布的分散性影响显著，涂层组织结构的微观与宏观分散性较大，而涂层性能的一致性成为限制涂层应用的关键因素。如图 10 所示，尽管液料等离子喷涂热障涂层的最高热循环寿命甚至高于 EB-PVD 涂层，但最高寿命与最低热循环寿命差别超过一个数量级^[30]，困扰涂层应用的这一难题依然尚未得到解决。这是由于液料热喷涂中涂层的组织对喷涂距离、喷涂角度、粘结层表面粗糙度、喷涂参数极其敏感。当采用中心轴向送料时，可以降低沉积单元结构的分散程度，有望降低涂层组织与性能对影响参数的敏感程度，降低涂层性能优化的难度。

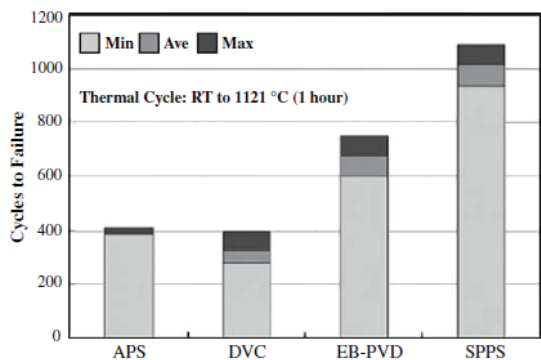


图 9 液料等离子喷涂热障涂层与其他方法制备的热障涂层的热循环寿命比较。APS：大气等离子喷涂；DVC：等离子喷涂垂直裂纹涂层；EB-PVD：电子束物理气相沉积；SPPS：溶液先驱体液料等离子喷涂^[28]

Fig.9 The comparison of thermal cyclic lifetime to failure among YSZ thermal barrier coatings by conventional APS, APS with DVC, EB-PVD and SPPS^[28].

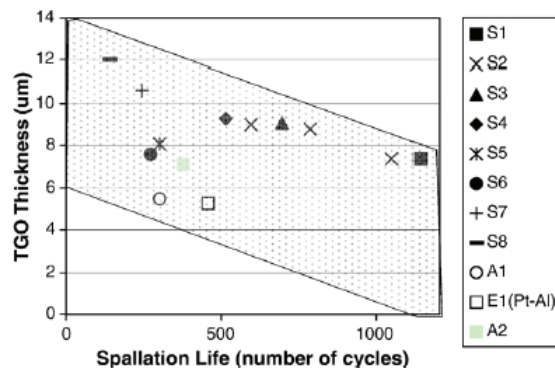


图 10 液料等离子喷涂热障涂层热循环寿命测试结果分布^[30]

Fig. 10 The distribution of thermal cyclic spallation life of different SPPSed (suspension precursors plasma sprayed) YSZ thermal barrier coating samples^[30]

迄今的研究主要是在现有等离子喷涂、HVOF、或火焰喷涂的基础上，通过配置液料送进系统，构筑液料热喷涂系统。针对液料热喷涂方法及其研究现状，促进其实现工业化应用需要深入开展以下基础研究与开发工作。

- 1) 与现有热喷涂系统配套兼容的可靠的液料等离子喷涂或 HVOF 喷涂系统的开发；显微颗粒速度与温度监测技术的开发；
- 2) 状态稳定的系列悬浮液与先驱体溶液制备技术的开发；
- 3) 涂层组织结构形成规律与机制及性能的模拟与试验基础研究，包括液料送进控制方法、液料与热源的相互作用过程与机制、沉积体单元状态演变与沉积过程机制、控制沉积单元连接的关键因素与影响规律、影响沉积效率与速率的关键因素；
- 4) 发掘该方法优于现有热喷涂技术及其他涂层技术的技术特色与应用领域、在航空与燃气发动机领域提升涂层性能的潜力、面向极端条件下的耐磨损与腐蚀应用涂层制备潜力。

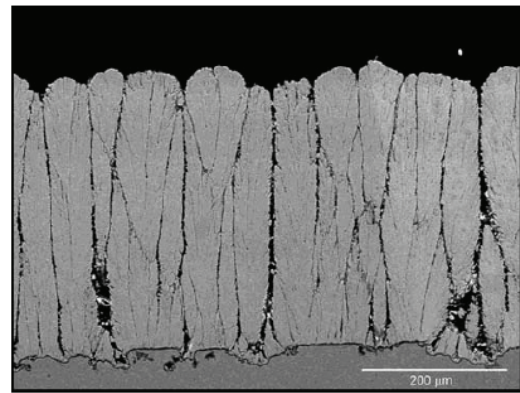
2.2.3 等离子喷涂物理气相沉积 (PS-PVD)

该方法又被称为超低压等离子喷涂，通常是在腔室压力低于 1000Pa 下，通过高温等离子射流加热喷涂材料制备涂层的方法，是由 Sulzer-Metco 公司的 MuehlBerger 于 1997 年提出^[31]。根据送入

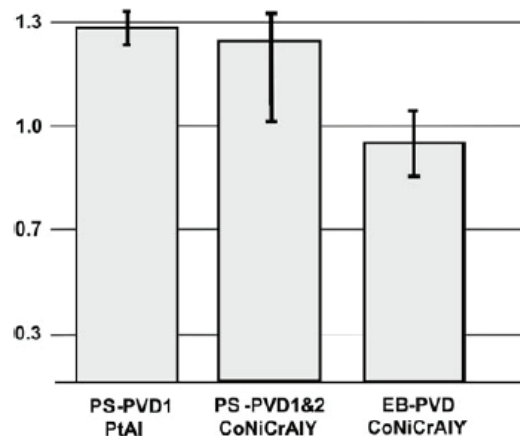
等离子射流中的粉末颗粒与等离子体的作用程度，可以通过半熔粒子、熔融粒子、熔融微粒、粒子气化后的气相或混合态沉积不同组织结构的涂层，包括致密结构、柱状结构、层状结构，或复合结构。当以气相沉积时，可以制备与传统 PVD 或 CVD 涂层相同组织结构的涂层，但沉积速度可高一个数量级以上，如快速制备 SOFC 致密 YSZ 电解质膜、或气体分离用的 LSCF 透氧膜，因此，具有在制备陶瓷涂层方面填补传统气相沉积薄涂层（厚度小于数微米级）与等离子喷涂厚涂层（厚度 $>30\mu\text{m}$ ）之间尚无有效方法的空白。在上述不同结构的涂层中，目前最受关注的依然是高效制备具有柱状结构特征的涂层，如图 11 所示的柱状结构涂层，表现出可超过 EB-PVD 涂层热循环寿命的特征^[32]，图 12 所示为在多孔基体表面制备的致密 LSCF 涂层^[33]。近年来，尽管整套装备系统投资大，国内已有超过 5 家机构采用了 Sulzer-Metco 的 PS-PVD 系统。西安交通大学与大连海事大学装备了自行设计的系统，其中西安交大联合陕西德维自动化有限公司研制了动态真空控制性能优越的 PS-PVD 系统，通过改进喷枪设计强化粉末加热气化，采用传统真空等离子喷涂系统可进行气相沉积，为系统的国产化奠定了基础。针对喷涂系统，结合等离子体与材料相互作用的深入理解，研发更高效的粒子加热喷枪，将在有效利用传统低压等离子喷涂系统的基础上，促进 PS-PVD 的工业化应用。

迄今的研究表明，在较低压下（ $50\sim 200\text{Pa}$ ），等离子在较大的范围都呈均匀膨胀状态，该现象可归因于真空腔室的低密度气体与层流减弱了射流与腔室内气氛，因此，基本粒子之间的碰撞作用减弱，传统的局部热平衡模型与连续气体模型的适用都将受到挑战。采用光电子发射谱研究表明，粒子的气化蒸发主要集中在喷嘴中以及距喷嘴出口的 $30\sim 40\text{mm}$ 的范围内，但气相沉积涂层需要在较远的距离下沉积，对于未完全气化的粒子物质因液滴的惯性视线飞行特征，尽管通过调控参数可飞出沉积范围，但需要进一步研究等离子射流中的沉积物状态演变规律。粉末粒子的状态与尺寸对其加热气化具有重要的影响，研究发现，

在目前使用的参数下 PS-PVD 可以完全气化的颗粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ ^[33]。为强化气化，需要设计与开发粒度较小（ $<25\mu\text{m}$ ）、且加热后可迅速均匀气化爆裂为尺寸小于完全气化的小颗粒的系列粉末材料，及其相应的制造技术。另一方面，开展用于 PS-PVD 的可实现亚微米固态粉末直接输送的送粉系统也成为挑战性的技术。



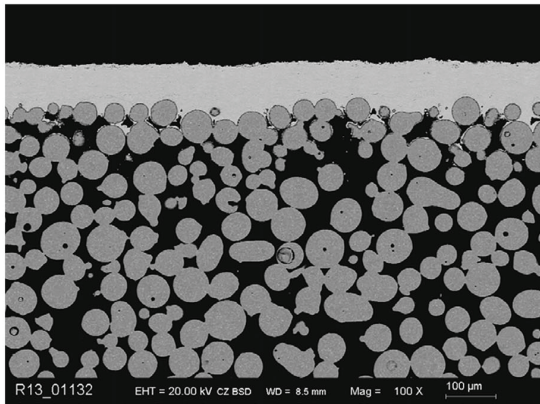
(a)



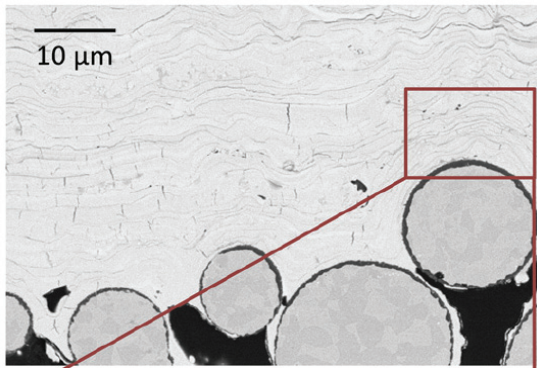
(b)

图 11 (a) PS-PVD 制备的典型的柱状结构 YSZ 涂层；(b) 两种 PS-PVD 涂层与 EB-PVD 涂层热循环寿命比较^[32]

Fig.11 Typical YSZ coating with columnar structure deposited by PS-PVD (a) and comparison of relative thermal cyclic life of two PS-PVD YSZ coatings with EB-PVD YSZ^[32]



(a)



(b)

图 12 在多孔基体表面 PS-PVD 制备的致密 LSCF 的断面组织。(a) 低倍^[1]；(b) 高倍^[33]

Fig.12 Cross-sectional microstructure of dense LSCF coating deposited by PS-PVD on a porous substrate. (a) low magnification^[1]; (b) high magnification^[33].

3 热喷涂材料现状与挑战

热喷涂涂层性能的最大潜能取决于热喷涂材料自身性能及其组织结构特征，因此，具有不同成分与结构的喷涂材料的研发是制备满足不同服役应用要求涂层的物质基础。影响涂层性能的粉末参数主要有：成分、取决于制备方法的结构与形貌、粉末粒度。尽管适合于特殊环境的新型热喷涂材料不断出现，但基于迄今的开发与应用，已经形成了几类重要热喷涂材料：金属线材，Ni 基与 Co 基合金粉末，MCrAlY 粉末，硬质金属粉末，金属陶瓷硬质合金粉末、陶瓷粉末、复合粉末，自熔合金粉末等，国外厂商基本可以提供

常规喷涂材料。国内粉末生产厂家由于生产工艺水平的不断提高，和粉末粒度管理水平的上升，大部分常用金属粉末与 Co 基 WC 硬质合金粉末的质量明显提高，基本可以替代进口粉末。由于涂层服役环境的复杂性，需要针对具体服役条件通过对基础材料体系合金化进行材料设计而发展一些特殊粉末，如耐更高温度的热障涂层材料、含氧量较低的小尺度金属合金粉末（面向冷喷涂与增材制造）、面向功能涂层制备的高纯陶瓷粉末。

冷喷涂经过近 20 年的研究，已经具备了应用的基础，但是由于冷喷涂高效沉积对金属粉末具有特殊的要求，包括颗粒尺寸小，粒度范围小、且粉末含氧量低，而国内尚没有适用于冷喷涂的粒径小于 50 μm 的商用金属粉末，特别是钛合金与镍基高温合金粉末。针对冷喷涂，需要开发的粉末包括高性能金属陶瓷（如纳米结构 WC-Co）粉末的设计与制造、真空冷喷涂亚微米陶瓷粉末的制造工艺、以及其他纳米结构与非晶结构粉末等。其次，随着液料热喷涂与 PS-PVD 快速发展，针对这类方法所需要的液料与特殊结构的粉末的研究开发也将是热喷涂材料领域挑战性的问题。

由于热喷涂工艺的特点，涂层中存在一定量的孔隙，而且沉积粒子之间仅存部分有限的结合，使得涂层在承载力学载荷下服役时表现出使用性能显著低于同类铸态块体，而且在腐蚀环境下腐蚀介质将通过孔隙达到涂层与基体界面发生腐蚀，最终导致涂层过早失效。针对这一特征，在上世纪 50 年代研发了自熔合金涂层材料，使得涂层经过火焰重熔处理后可以获得与铁基合金基体形成冶金结合的、致密的、具有优异耐腐蚀与耐磨损性能的 Ni 基、Fe 基与 Co 基涂层，满足许多重要场合的应用。然而，重熔处理需要将涂层加热至超过 1000°C 的高温，许多场合因不允许加热或变形、以及结构尺寸问题无法使涂层通过重熔后应用。Ni-Al 复合粉末具有基于其加热后的放热反应提升温度可增强与基体冶金结合的自粘结效应，高熔点 Mo 与 W 等粉末粒子在完全熔化状态下喷射向铁基或镍基合金基体表面

上时,也因在铺展过程中熔化基体表面而呈现冶金粘效应。因此,如何设计制备在喷涂粒子沉积过程中即可形成冶金结合的具有自粘效应粉末、以及可制备沉积态下腐蚀介质不渗透的致密涂层用粉末,将是未来金属粉末制造的挑战之一。近期西安交大发明了难熔金属包覆镍基或铁基粉末的复合粉末设计方法,通过等离子喷涂产生超高温熔滴,在随后的碰撞铺展过程中,引起基体或同类材料涂层表面的微熔而形成显著的冶金结合,实现粘与自粘效应,采用气罩等离子喷涂制备了类块体致密的高结合强度合金涂层^[34,35]。这意味着通过材料设计并结合工艺控制,有望实现迄今尚未突破的粒子间充分结合的致密涂层的制备。如何赋予粉末在大气气氛中具有自去氧化物清洁效应,制备纯净的金属合金涂层,是粉末设计与制备的另一挑战性问题。

热障涂层系列材料的开发面临着巨大的机遇。包括具有优越耐腐蚀抗氧化性能、分别面向 LPPS、HVOF、冷喷涂的 MCrAlY 材料与 NiAl 基粉末,高纯度具有抗烧结性能的 6-8wt%Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ (8YSZ) 粉末,面向下一代 TBC 的耐高温稀土氧化物陶瓷材料,如晶体结构稳定的稀土氧化物 La₂Zr₂O₇、Gd₂Zr₂O₇、掺杂改性 YSZ 等。这一类材料随着两机的开发与应用,未来将产生巨大需求。除 YSZ 外,其他性能稳定的热障陶瓷涂层材料,尚难以找到给国内涂层制备单位应用于生产的耐高温陶瓷粉末,而国外供应商目前并不对国内提供面向下一代 TBC 的涂层材料。针对半导体生产设备需求,对高纯 Y₂O₃ 粉末需求也将不断增加。

针对面向燃气轮机封严的高孔隙率涂层制备,如图 13 所示^[36],为满足压气机到高温透平不同温域的运行要求,需要一系列可磨耗封严涂层材料。而如何结合适用于相应材料的工艺控制制备满足可磨耗需求的孔隙率大于 50%、且满足耐冲刷与冲蚀要求的金属合金与陶瓷涂层也将面临巨大的挑战。

开发具有自粘结与环境自强化效应的热喷涂智能涂层材料也将具有挑战性。Al 包 Ni 尽管通过金属间化合物的生成焓可呈现一定的自粘结效

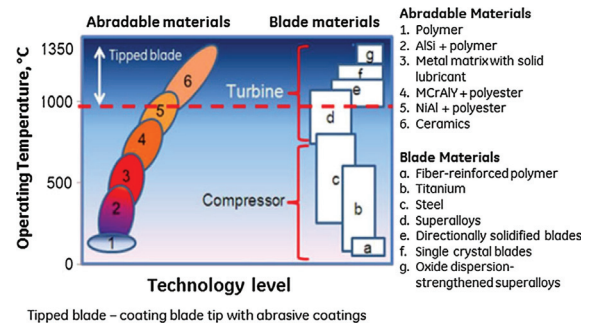


图 13 与叶片材料对应的满足不同温域的可磨耗封严涂层材料要求^[36]

Fig.13 Requirements for abrasible coating materials on different blade tips operating in different temperature ranges^[36]

应,但其效果有待进一步开发。针对服役环境,开发在对应环境下具有环境服役条件强化效应的材料也将具有重要意义,如近年来的研究表明,适用于高温磨损的金属间化合物材料、基于服役环境可调控钝化膜结构的耐腐蚀智能涂层材料、满足宽温域自润滑减摩复合涂层材料、具有长效超疏水耐腐蚀耐结霜结冰涂层材料等的开发,将有助于进一步拓展热喷涂技术的应用领域。

4 热喷涂工艺技术研究与应用现状及进展

热喷涂加工服务为高附加价值的加工技术,如图 2 所示,取决于热喷涂工艺技术水平,热喷涂加工产值接近整个热喷涂市场的 77%,因此,根据不同服役要求确立相应的热喷涂技术是推动热喷涂技术应用的基础。热喷涂的应用主要提供耐磨损、耐腐蚀、耐高温与隔热等材料保护延寿功能、与基于材料自身物理化学性能的功能,而这些功能都是基于热喷涂材料并结合特殊的组织结构特征实现的,以下以主要使用性能与领域分别说明技术现状与面临的主要问题。

4.1 热喷涂工艺技术应用的关键问题

热喷涂涂层是通过一定速度的半熔或完全熔融粒子依次碰撞基体、通过沿表面横向流动变形与快速冷却凝固等基本过程在表面依次不断堆积而形成的。针对一定的材料,通过热源加热与加速形成的粒子在碰撞基体前的基本参数有温度、

速度、颗粒尺寸与化学成分,这些参数的监控是确保涂层具有组织与性能一致性的基础。为保证涂层具有足够的结合强度,首先需要进行保持基体表面清洁与一定粗糙度的预处理。通常通过喷砂粗化处理使涂层与基体间形成良好的机械结合,为此,喷涂粒子通常碰撞在较高粗糙度的表面,尽管较高速度的碰撞可提高铺展熔融粒子的变形能力而填充粗糙表面的低凹区域,但不完全的填充以及遮挡效应不可避免残留一定的孔隙。而另一方面,粒子碰撞沉积的暂短过程中经历的急速冷却不能使液态熔融粒子与已凝固的粒子充分润湿而在界面形成完全结合,层叠粒子间存在大量未结合界面。涂层孔隙率取决于喷涂方法与工艺参数,大幅度提高粒子速度可显著降低涂层的孔隙率,但粒子间化学或冶金结合通常有限,对于等离子喷涂陶瓷涂层的系统研究表明,平均结合率小于表观粒子间面积的三分之一^[37],而试验与理论建模研究表明涂层的力学与热学及电学性能均受控于粒子层间的结合状态^[38]。因此,基于涂层性能与界面结合之间关系反推其他类传统工艺制备的热喷涂涂层的粒子间结合率也与等离子喷涂陶瓷涂层相当。

热喷涂涂层呈现与其他加工方法得到的材料完全不同的上述层状组织结构特征,赋予了涂层独特的性能特征。由于基于孔隙结构的调控可以满足各种苛刻的服役需求,可以认为热喷涂涂层技术的有效应用依赖于涂层孔隙缺陷的控制。如界面结合有限的多孔层状结构特征赋予了陶瓷涂层较低的热导率与较高的热应变缓和能力,使得等离子喷涂陶瓷作为热障涂层得到了广泛应用,又如在存在液态润滑剂的条件下一定量的孔隙因可存储润滑剂而具有减摩作用;作为人工骨植入体表面涂层,增加孔隙率可改善人体骨的生长特性及人体组织与植入体的结合特性。另一方面,这一结构特征又使得涂层表现出较低的力学性能,如强度、弹性模量、断裂韧性等均为铸态块体的1/10~1/3水平,在需要承载较高载荷的应用场合(如高应力磨损服役状态),如何使涂层满足高性能服役要求成为确立工艺技术的挑战。又如,在耐腐蚀环境,腐蚀介质将沿孔隙达到涂层

/基体界面发生腐蚀而致使涂层脱落失去保护作用,因此,耐腐蚀材料涂层在应用时都需要进行必要的封孔处理,或进行重熔处理,而另一方面,如何在喷涂态即可达到腐蚀介质不渗入的致密涂层制备或结构控制又是热喷涂技术面临的重要挑战。

针对具有沉积粒子层间结合有限的多孔层状结构特征,近期研究表明,通过工艺控制与材料设计可实现碰撞陶瓷液态熔融粒子与已沉积粒子之间的结合的控制^[39],如图14所示,针对一定熔点的材料,根据图14给出的临界结合温度,当在沉积温度大于临界温度的条件下喷涂涂层时,沉积的粒子层间将形成充分的结合,从而显著改善由粒子间结合控制的诸多涂层性能。为基于这一结果改善粒子间结合,简单将基体预热至临界温度以上是一种简便的方法,但对于大工件将难以实现,而采用合理的热输入快速加热方法,只要实现在熔融粒子束流达到基体表面使表面温度,即沉积温度达到临界温度,即可实现充分结合的效应,因此,针对熔点较高的陶瓷材料,如何通过工艺方法的发展确保临界条件的实现也将是挑战性技术问题。另一方面,依据图14所示结果,当材料的熔点低于约1500℃时,其临界温度将降至室温以下,这意味着可以在室温喷涂沉积粒子间充分结合的陶瓷涂层。采用熔点约为1370℃的钛酸钾制备的陶瓷涂层的断裂面形貌如图15所示^[40],因粒子间结合充分而呈现与传统陶瓷涂层的层状结构完全不同的特征,反而与烧结致密陶瓷块材相同,该结果对推动陶瓷涂层应用的发展、拓展陶瓷涂层新的应用领域具有重要意义。

因此,热喷涂涂层技术应用所面临的关键问题是:针对特定的服役条件所要求的服役性能,需要通过喷涂材料与方法的选择,且通过工艺优化制备具有满足服役要求的组织结构与性能的涂层。针对传统热喷涂应用领域,主要面临的问题包括进一步提高涂层性能与长寿命要求的挑战,其次,基于战略材料短缺与价格上升以及调控政策引起的低成本压力的挑战。以下将简述几个典型领域热喷涂技术所面临的挑战。

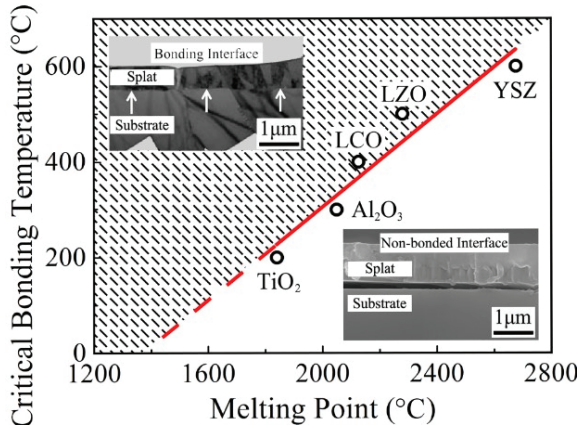


图 14 熔融陶瓷粒子铺展中与同类材料基体形成充分结合的临界结合温度与材料熔点的关系^[39]

Fig.14 The relationship between the critical bonding temperature for molten ceramic droplets to form bonding during spreading and melting point of spray material^[39]

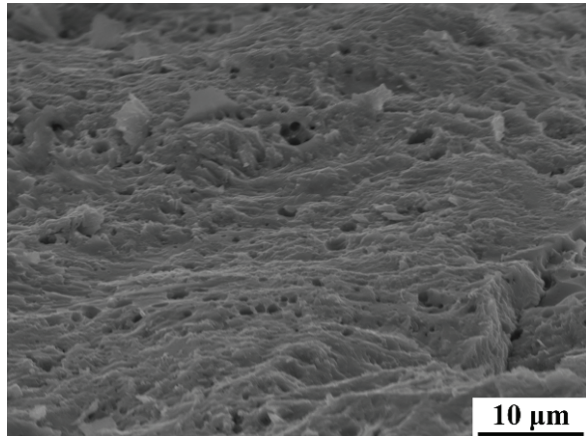


图 15 等离子喷涂碳酸钾涂层的断裂面形貌^[40]

Fig.15 Cross-sectional morphology of fractured potassium titanate coating plasma-sprayed at ambient atmosphere at room temperature^[40]

4.2 主要涂层应用领域与挑战及机遇

4.2.1 耐磨损涂层的现状与机遇

统计表明磨损与腐蚀造成的损失，在发达国家约占该国家 GDP 的 3%-5%，而发展中国家则高达至 10%，由此引起零部件在加工与生产中性能下降、最终失效。热喷涂技术一直作为有效减磨与防腐蚀技术的最重要方法得到应用。作为耐

磨涂层技术，从自熔合金涂层、Co 基 WC 硬质合金涂层到氧化物陶瓷涂层，都已获得广泛应用。然而应该周知，除自熔合金以外，其他材料的喷涂态涂层，其耐磨损性能都低于同成分的铸造块体材料，而且涂层的耐磨损性能随载荷的大小会发生显著的变化^[41]。如 HVOF 镍青铜涂层的耐冲蚀性能在小能量冲蚀下基本与铸造块体相当，但在高能量冲蚀下冲蚀速度则超过块体的 3 倍^[42]。因此，研究开发高性能耐磨涂层制备技术提升涂层耐磨损性能的空间依然很大。由于热喷涂涂层具有与其他加工方法制备的材料完全不同的组织结构特征，如前所述呈现界面有限结合的多孔层状结构，扁平粒子具有独特的快速冷却凝固而引起的细晶组织，这使得在低应力磨损条件下沉积颗粒自身的特性影响涂层的耐磨性，而粒子之间的结合状态对涂层的磨损影响不大，但在高应力磨损条件下，磨损过程中因界面有限结合引起的粒子整体脱落带来的材料损失影响将随应力水平的增加而严重。然而，对于这一与块体材料不同的载荷磨损效应问题迄今并没有得到重视，使得耐磨涂层的设计与寿命预测缺乏系统的数据。由于涂层的耐磨损性是磨损方式、磨损服役条件、涂层成分与组织、涂层性能及其交互作用的复杂函数，特别是粒子脱落引起的增磨效应，使得磨损分析复杂化，众多文献报道的解释甚至存在矛盾^[43,44]。针对热喷涂耐磨涂层的研究得到一致认可的共识主要有以下几个方面。

1) 与铸态块体相比，涂层的耐磨损性表现出更显著的载荷依赖性，即在小载荷下耐磨性能表现出类似块体的行为，而当载荷超过某一值时，由于受粒子界面结合的影响使磨损量显著增加为块体的数倍。

2) 喷涂中脱碳有限的 HVOF 致密 Co 基 WC 涂层表现出优异的耐磨性能，在低应力载荷下耐磨损性能随 WC 颗粒尺寸的减小而增加，但 WC 颗粒尺寸受粘结相熔化后的溶解脱碳的限制，难以显著减小，即使低温的 HVAF 可使用的最小 WC 不小于 0.5 µm，因此，纳米 WC-Co 硬质合金涂层的潜力尚未通过热喷涂发挥。高应力载荷下 WC 基涂层的磨损速度显著高于同类硬质合金

块材,通过高温热处理愈合粒子界面防止源于沿界面开裂脱落可提高耐磨性,但脆性相的出现又使得裂纹易沿粒子界面扩展^[45,46]。

3) 涂层耐冲蚀、微动、疲劳磨损性能因受裂纹沿粒子界面扩展的影响通常显著低于同类铸态块材,尽管冲蚀性能受冲蚀粒子入射角度的影响显著,陶瓷涂层表现出与块体陶瓷类似的角度依赖性,但金属涂层在高角度下的磨损速度显著高于块体。

4) 对于粘着磨损,摩擦磨损行为显著受到润滑材料的影响,包括存储在涂层孔隙中的液体润滑剂或作为涂层一部分的固体润滑剂。固体润滑剂可以通过粉末加入,也可以通过喷涂中原位氧化形成;不同的固体润滑剂存在一定的有效减摩温度范围,因此,含多组元润滑剂的涂层才可呈现出宽温域的减摩效应^[47-49]。

5) 除粘着磨损以外,其他磨损受涂层粒子界面的影响显著,因此,只有自熔合金涂层、激光重熔涂层或高温热处理涂层表现出与块体类似的磨损行为^[50]。

考虑到热喷涂耐磨涂层为重要的热喷涂应用之一,又是提高高端机械装备可靠性与延长寿命的重要的方法,而目前除自熔合金涂层外,喷涂态涂层基本没能完全发挥热喷涂材料的潜力,其潜能一般仅发挥出 1/10~1/3 的水平。因此,有必要开展基于材料设计与粒子加热控制的涂层制备规律与阐明涂层组织结构、磨损条件与磨损效能之间关系的基础研究,解决主要关键挑战性问题。

首先,对于不同的磨损机制,深入系统研究磨损条件、磨损行为、涂层组织结构与性能、磨损速度之间的关系,建立系统的数据库,不仅可以合理解释涂层的磨损行为,而且可有效实现基于零部件使用寿命的涂层等寿命协调优化设计。

针对低应力磨损,纳米结构涂层,包括纳米结构 WC-Co 涂层^[18]、陶瓷涂层^[51],具有巨大潜力,冷喷涂与温喷涂技术的发展为纳米结构 WC 基高性能涂层的制备提供了方法^[18,52]。如何真正通过粉末材料设计与工艺开发,实现高性能纳米结构硬质合金涂层的高效低成本实用化制备仍然是挑战性的问题。

具有自润滑修复能力的减摩涂层设计将赋予涂层优越的长效耐磨性能。针对宽温域高温自润滑减摩涂层,通过添加石墨、hBN、纳米陶瓷颗粒(如 Cr_2O_3 , TiO_2)、 MoS_2 、Ag、 BaF_2 以及 CaF_2 等材料制备复合涂层,有望调控涂层使其具有宽温域减摩效应^[47-49,53]。如何通过复合粉末的设计制备耐磨与减摩优越的涂层制备也需要从材料设计到工艺技术开发的整体系统研究。

4.2.2 耐腐蚀防护涂层技术的挑战与机遇

耐腐蚀涂层制备是热喷涂技术的另一类重要的应用领域。涂层的耐腐蚀性能取决于涂层的化学成分及其均匀性、涂层的组织结构。基于材料科学的发展,迄今已经发展了面向不同服役环境的耐腐蚀材料,典型的材料包括常温环境的 Zn 基与 Al 基合金、镍基自熔合金、NiCr 合金、MCrAlY 合金,以及其他具有在特定环境下具有优越耐腐蚀性的金属等。线材火焰喷涂或电弧喷涂 Zn 基与 Al 基合金涂层并结合合适的封孔处理,业已证明可以实现钢结构的长效腐蚀防护。

无论是基于牺牲阳极保护、还是基于耐腐蚀材料自身的阴极保护,作为耐腐蚀涂层都需要涂层阻止腐蚀介质通过涂层中的孔隙渗入涂层/基体界面,因为界面腐蚀将导致涂层脱落而过早失效。涂层的多孔结构特征使得即使采用 HVOF 或爆炸喷涂制备的表观非常致密的涂层也不能阻止腐蚀介质长期浸泡中的渗入,因此,通常需要对长效腐蚀防护热喷涂涂层进行合适的封孔处理。封孔效果随孔隙率与孔隙尺寸的减小而变差,因此,开发适合于不同温度环境且对不同结构孔隙实现有效封闭的有机或无机封孔剂材料依然是热喷涂长效耐腐蚀涂层应用面临的挑战。

另一方面,通过材料并结合工艺的开发沉积在喷涂态下不发生液态腐蚀介质浸渗的致密涂层也是该领域的另一大的挑战。最近的研究表明,通过原位喷丸冷喷涂工艺的发展,已经可制备水溶性腐蚀介质难以渗入的合金涂层(图 8)^[23,24],这将为耐腐蚀涂层的制备提供方法。其次,通过难熔金属包覆结构复合金属粉末的设计,等离子喷涂制备高结合强度的高韧性金属合金涂层,再通过后喷丸致密化处理,也有望制备腐蚀介质不

浸渗的镍基或铁基合金涂层^[34,35]。通过研究发展喷涂态具有阻止液态腐蚀介质浸渗能力的涂层制备技术,将为许多化工容器的腐蚀防护提供方法,拓展热喷涂技术在化工领域的应用。因此,结合化工领域与海洋装备技术发展的要求,与腐蚀相关的关键课题首先包括以 Al 合金、Ti 合金、NiCr 合金为材料,开展可阻止液态介质浸渗的喷涂态致密涂层制备工艺基础研究。

针对高温腐蚀与氧化,Co 基或 Ni 基合金,特别是 MCrAlY 合金具有优异的性能,通过 LPPS、HVOF 或冷喷涂减少制备中的材料氧化,经适当的高温处理即可愈合未结合界面而封闭涂层中的贯通孔隙;即使不进行热处理,高温服役环境引起的扩散也将产生服役原位强化效应。热喷涂耐腐蚀陶瓷材料涂层由于陶瓷扁平粒子内的网状裂纹与粒子间未结合界面构成网络结构贯通孔隙,不具备阻止腐蚀介质渗透的能力,需要制备致密的耐腐蚀粘结打底层确保涂层的有效应用。近期的研究表明通过控制沉积温度可以实现粒子界面结合显著改善的陶瓷涂层,有望为耐腐蚀陶瓷涂层的制备提供方法。

智能耐腐蚀涂层材料与技术将是未来涂层开发的另一类挑战。传统热喷涂涂层中不可避免存在孔隙,除了发展基于封孔剂有效渗入而实现孔隙封闭的封孔材料外,基于腐蚀产物主动填充封闭孔隙而阻止腐蚀的进一步发生将是期待通过材料开发实现的一种战略^[54]。其次,基于热喷涂涂层表面粗糙特征以及热喷涂气相沉积的微纳阶层结构,发展多功能超疏水热喷涂涂层的研究近年来受到关注^[55,56],由于该类涂层还具有自清洁、抗结霜结冰等特性,基于超疏水涂层技术的发展,通过阻止水溶性腐蚀液体的润湿浸入有望成为耐腐蚀涂层制备的新策略,但如何设计制备即使发生表面磨损也可维持长效超疏水特性将是这类涂层获得应用的保证。

4.2.3 地面重型燃气轮机与航空发动机涂层与挑战

如前所述北美与欧洲等发达国家中,地面重型燃气轮机与航空发动机涂层占据了热喷涂应用的主要市场(~60%),而在我国由于迄今不具备高性能燃气轮机发动机制造技术,因此,国内基

本不具备大规模应用或经过实践考核的用于高性能燃机的可靠热喷涂实用技术。然而,国内许多研究机构近年来开展了大量的具有重要指导意义的基础研究,积累了大量的基础数据,随着发动机研发专项全面实施的牵引,与该领域相关的高温合金涂层、隔热热障涂层、可磨耗封严涂层等制备技术的发展与应用将迎来巨大的机遇。这将涉及以下几个方面:

1) 高可靠性与稳定性的热喷涂系统的开发,包括大气等离子喷涂(层状陶瓷涂层制备),LPPS 兼用的 PS-PVD 系统的发展(LPPS 制备 MCrAlY 涂层,PS-PVD 制备柱状结构涂层),HVOF(低成本 MCrAlY 制备),冷喷涂(高性能粘结层可控制备),SPS 或 SPPS(低成本柱状结构 TBC 制备)等,还包括喷涂过程检测与监测系统。

2) 高性能喷涂材料的发展,包括适合于不同工艺的高性能粘结层粉末材料、YSZ 基陶瓷粉末材料、高温下晶体结构稳定的耐高温陶瓷粉末材料,可磨耗封严系列材料以及其他相关材料,如耐微动磨损材料等。尽管为满足具体特殊项目的研究开发任务,国内已开展了相关材料的开发,但商业化批量生产粉末企业有待发展。

3) 涂层设计与制备工艺技术的发展与确立。热障涂层技术属于高性能发动机制造的关键技术之一,国际上美国通用电气、德国西门子、日本三菱重工等公司都经过长期积累发展了热喷涂热障涂层技术,已经得到广泛应用。针对我国的现状,通过政产学研合作,研发发动机热障涂层与环境障涂层、封严涂层制备技术,将为未来发动机制造提供保障。关键技术包括:粘结层成分、组织、氧化与腐蚀行为的控制技术,陶瓷涂层孔隙结构与高温演变的控制,确保热障涂层可靠稳定性的设计基础,涂层服役过程行为监测技术。为确立可靠的涂层设计与制备及监控技术,在迄今研究的基础上需要开展深入系统的基础研究以提供确立相关技术与规范所需要的基础数据。

4.2.4 交通运输及汽车工业领域

我国汽车产业近 30 年来依赖于技术引进与国内巨大市场得到了飞速发展,先进的汽车制造工

程无论是对创造高端就业机会,还是提高国家国际竞争力都具有重要的影响。热喷涂技术已在众多汽车零部件中获得应用,如活塞环、气缸、排气零部件、发电机罩、制动盘等,如排气管采用线材火焰喷涂 Al 涂层。涂层的应用可提高发动机效率 6%-10%,减少单位公里耗油约 5%^[1]。随着汽车轻量化的进程,铸铝硅合金或镁合金气缸的应用成为汽车发展的方向,而这类气缸则需要大规模应用热喷涂等表面强化技术。汽车工业的特点是大规模自动化批量生产高品质的产品,因此,为适应汽车工业发展,针对特定的零部件,研究低成本制造高品质产品的热喷涂技术、并建立自动化批量生产系统将是热喷涂技术在汽车制造领域获得应用所面临的挑战。另一方面,高铁网络的发展迫切需要确立国产高性能热喷涂绝缘轴承技术,而致密陶瓷涂层技术的确立为推广应用等离子喷涂绝缘轴承提供了可能。

4.2.5 能源领域与能源转换器件

传统火力发电依然是目前国内供应能源的主要方式,除了风机等耐磨涂层制备外,面向锅炉四管的长效耐高温腐蚀与耐磨涂层设计与制备技术依然是需要发展的重要方向;高效循环流化床燃煤锅炉的推广使用需要优越耐冲蚀性涂层技术;基于生活垃圾焚烧与生物质燃料燃烧的发电系统,因其高温腐蚀环境的复杂性需要高性能的耐多腐蚀介质的热喷涂涂层技术。清洁的水电系统中,需要发展叶片表面的耐冲蚀与空蚀保护层。

可再生新能源技术与高效化石燃料转化技术将是解决人类对不断增长的能源需求与化石燃料枯竭及环境污染问题的重要途径。热喷涂技术将在新能源技术,如电解水制氢电极的制造^[57,58]、热电系统制造^[59]、固体氧化物燃料电池制造领域^[60]具有潜在的广阔的应用前景。在发展风能、太阳能、核能等清洁能源的同时,储能技术发展显得非常迫切,而通过电解水制氢可为这类能源的储存提供解决方法。针对传统标准化的金属电极材料,研究开发新型高效低过电位的电极材料、同时发展制备大面积($>1\text{ m}^2$)的高比表面积的金属电极,依然是需要开发确立的技术。基于热喷

涂工艺的特点,有望在金属电极制备领域得到应用。

热电技术有望将电站余热与汽车排气管的余热转化为电能有效利用。迄今的热电材料可利用的温差有限,为充分利用余热,通常可采用不同的热电材料通过叠层设计实现高效转化^[58]。传统的粉末冶金方法制造热电系统时需要长时高温烧结,难以有效控制叠层界面结构,因此,难以实现高效器件的制造。基于热喷涂技术可成形多层叠层结构的特点,热喷涂制造热电系统具有巨大潜力,因此,面向热电系统制造技术的研究与开发也是热喷涂领域具有重要意义挑战。

固体氧化物电池(SOFC)与固体氧化物电解池(SOEC)分别是将化石燃料或氢能高效转化为电能,或电能转化为氢能的装置。作为 SOFC,发电效率超过 50%,与微型燃机制造联合循环发电系统,其效率可达到 70%。热喷涂技术基于其特点,可以制备多孔阴极与阳极及汇流极,又可以制备一定致密度的电解质与连接极,实现 SOFC 系统的集成制造^[61],成为低成本制造 SOFC 的方法而受到关注。面临的基础研究与技术开发的关键问题包括,分别面向电极与电解质的涂层组织结构控制规律,针对电极涂层实现孔隙率与颗粒间结合可控的制备技术,而针对电解质与连接材料则需要发展完全致密的陶瓷与合金涂层制备技术。同时,发展大面积的致密薄电解质的制备技术对于需要高能量密度的板块结构 SOFC 的热喷涂制造也将是颇具挑战性问题。

固体氧化物电解池(SOEC)是解决高温发电系统如核能或再生能源系统在能源需求不足时将多余电能以氢能存储的能源转换装置。利用的工作原理与 SOFC 相反,可采用与 SOFC 相同的技术制造,区别在于 SOFC 中的阴极与阳极分别为 SOEC 中的阳极与阴极。

4.2.6 其他功能涂层与器件的热喷涂制造机遇

除上述面向换能器件的热喷涂技术应用以外,作为热喷涂功能涂层,在电子与半导体制造领域,医疗领域,各类传感器制造领域都存在巨大的潜力。典型应用涉及的材料包括:介电绝缘材料、导电材料、电容器材料、导磁材料、超导电材料、

半导体材料、吸波材料、发光材料、光催化材料等。基于这类涂层材料具有的物理与化学性能发展高性能低成本的器件制造技术，有利于节约资源，拓展热喷涂应用领域。

热喷涂技术业已用于医疗植入体人工骨与人工关节的制造，典型材料包括多孔纯钛与钛合金、羟基磷灰石（HA）涂层。真空等离子喷涂孔隙率约 30% 且孔隙尺寸达到 0.05mm 的厚度约 1mm 的多孔纯钛或 Ti6Al4V 钛合金涂层，颗粒之间结合良好，不与骨及生物组织发生反应，但为骨生长提供了良好物理结合的基体。LPPS 喷涂 HA 涂层基于其良好的结晶性，制备于人工骨表面可促进骨自身的生长^[62]。随着我国老龄化进程引起的一系列软组织损伤、以及伴随着生活水平提高而对生活质量要求的提高，人工骨以及人工齿的移植需求将大幅度增加，由此将提升热喷涂应用在植入体的市场用量。

铝合金电热炊具的应用推动着热喷涂铁基超导合金涂层应用技术的开发。各种电磁炉的低成本制造将推动热喷涂制备铁基合金超导涂层在电炊具中的应用。基于热喷涂涂层表面粗糙特点而发展的具有长效不沾效应的炊具制造也将进一步拓展硬质涂层如铁基合金涂层或陶瓷涂层的应用。

增材制造技术作为未来满足个性化设计与制造、或航天航空特殊结构件制造需求的低成本方法，近年来受到广泛关注。上世纪 70 年代真空等离子喷涂就已用于制造难熔金属结构件，电弧喷涂也用于大型模具原型的快速制造，冷喷涂也可用于制造薄壁金属结构件。热喷涂的单件生产属性符合增材制造的个性化设计与制造特点。针对热喷涂 / 冷喷涂增材制造，面临的挑战性关键问题包括：基于基础研究建立喷涂粒子沉积特性规律及数据库，为沉积体尺寸形状控制提供依据；无支撑体构件的喷涂沉积方法；喷涂态涂层成分与组织结构优化策略；构件后热处理组织与性能优化。

5 结论

热喷涂技术经历了约百年的发展，已形成了包括设备、材料、制备工艺的系列技术体系，建

立了设备、材料、涂层检测等系列标准，主要以赋予材料耐磨损、耐腐蚀、耐高温隔热等性能而对不同苛刻服役环境的材料实施保护以实现延长使用寿命的目的，广泛用于航天航空、机械制造、钢铁冶金、造纸、纺织、石油化工、汽车、能源、医疗等众多领域。

国内关键涂层的制备一般采用进口等离子喷涂、超音速火焰喷涂系统，因此，培育可生产性能稳定可靠的喷涂设备以及喷涂过程监控设备的民族企业依然任重道远。

随材料成本的降低，国内热喷涂材料生产厂商对粉末成分与粒度控制技术的开发与提高，已具备了与国外厂商的竞争优势，典型的耐磨 WC-Co 基硬质合金粉末基本可不依赖于进口。但高纯度与高质量涂层制备使用的粉末对国外厂商的依赖度依然很大，满足新型 PS-PVD、冷喷涂等方法要求的粉末、电绝缘、耐等离子刻蚀、高离子电导等高纯粉末有待国内厂商开发。

我国的热喷涂研究学术产出已经成为“世界大国”，而相对于 GDP，市场产出仅为发达国家的 1/3~1/2。欧美热喷涂市场中高性能燃气发动机制造中的应用占约 60%，因我国不具备高性能高温燃气轮机制造技术，使得这部分市场属于待开发领域，为此，市场发展空间巨大。伴随汽车轻量化的铝合金等轻质金属缸体的应用为热喷涂耐磨缸体加工提供了应用领域，高铁的推广也迫切需要国产高性能热喷涂绝缘轴承技术。除了传统保护涂层外，可再生新能源技术的发展、资源节约型产业转型与发展、国民生活水平提升所伴随的高质量生活对人工植入体及高品质生活用品的开发需要等，也将成为热喷涂制备功能涂层的潜在需求。再制造与增材制造技术带来的机遇，也将进一步推动热喷涂技术的进步与发展。随着我国制造技术的不断发展，GDP 总量的不断增加，热喷涂未来市场有望增加至目前的 3-5 倍，具有巨大的发展空间。

热喷涂涂层的服役性能依赖于涂层组织中的孔隙结构，如何根据服役需求灵活地制备从孔隙率超过 50% 到接近零的完全致密涂层，成为热喷涂技术应用的关键，另一方面，多孔结构涂层应

用中所具有的不可修复特征使工艺一致性控制尤为重要,因此,满足按需设计与制备将成为未来发挥热喷涂涂层材料性能潜力与涂层结构的重要方向。

参考文献

- [1] A. Vardelle, C. Moreau, C.-J. Li, et al. The 2016 thermal spray roadmap[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, 25(8): 1376-1440.
- [2] Mitchell R. Dorfman, Atin Sharma. Challenges and Strategies for Growth of Thermal Spray Markets: The Six-Pillar Plan[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 25: 559-563.
- [3] K.A. Khor, L.G. Yu. Global Research Trends in Thermal Sprayed Coatings Technology Analyzed with Bibliometrics Tools[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015, 24: 1346-1354.
- [4] 黄小欧. 中国热喷涂的现状与未来, 中国热喷涂年鉴 2015 年版, 中国表面工程协会热喷涂专业委员会, 2015.
- [5] 刘沛楠. 1500 亿再制造市场开启 [J]. *中国投资*, 2013, 10: 18-20.
- [6] P. Fauchais, J. Beberlin, M.I. Boulos. *Thermal Spray Fundamentals, From Powder to Part*, Springer, New York, 2014.
- [7] 王汉功, 查柏林, 杨晖, 等. 超音速电弧喷涂技术 [J]. *机械工人*, 2002, 6.
- [8] Li C.-J., Li W.-Y. Effect of sprayed powder particle size on the oxidation behavior of MCrAlY materials during HVOF deposition [J]. *Surface & Coating Technology*, 2003, 162: 21-41.
- [9] A. McWilliams. *High-Performance Ceramic Coatings: Markets and Technologies*, BCC Res. 1 (2016)
- [10] Bisson J., Moreau C., Dorfman M., et al. Influence of hydrogen on the microstructure of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, 14:85-90.
- [11] Yang G., Cronin P., Heberlein J. V., et al. Experimental investigations of the anode boundary layer in high intensity arcs with cross flow[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39: 2764-2774.
- [12] Maruo H., Hirata Y., Kato J., et al. Development of new plasma spraying torch with three electrodes, Proceedings of International Symposium on Advanced Thermal Spraying Technology and Allied Coatings, 1988. Osaka, Japan, Japan High Temperature Society, 153-160.
- [13] Arata Y., Kobayashi A., Habara Y. Ceramic coatings produced by means of a as tunnel-type plasma jet [J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 62(12): 4884-4889.
- [14] Zierhut J., Haslbeck P., Landes K.D., et al. Triplex—An Innovative Three-Cathode Plasma Torch, Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Nice France, 25-29 May 1998, Vol 2, C. Coddet, Ed., ASM International, Materials Park, 1998, p 1375-1380.
- [15] Moreau C., Gougeon P., Burgess A., et al. Characterization of Particle Flows in an Axial Injection Plasma Torch, Thermal Spray Science & Technology (Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference), 11-15 September 1995, Houston, TX, USA, C.C. Berndt and S. Sampath, Ed., ASM International, Materials Park, OH, 1995, p 141-147.
- [16] Ma W., Pan W. X., Wu C. K. Preliminary investigations on low-pressure laminar plasma spray processing[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 191(2-3): 166-174.
- [17] Liu S.-H, Li C.-X., Zhang H.-Y., et al. A novel structure of YSZ coatings by atmospheric laminar plasma spraying technology[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 153: 73-76.
- [18] Li C.-J., Yang G.-J. Relationships between feedstock structure, particle parameter, coating deposition, microstructure and properties for thermally sprayed conventional and nanostructured WC-Co[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 39: 2-17.
- [19] 李长久. 中国冷喷涂研究进展 [J]. *中国表面工程*, 2009, 22(4): 5-14.
- [20] Schmidt T., Gartner F., Assadi H., et al. Development of a generalized parameter window for cold spray deposition[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 729-742.
- [21] Li C.-J., Li W.-Y. Examination of the critical velocity for deposition of particles in cold spraying[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, 15(2): 212-222.
- [22] Huang R.Z., Ma W.H., Fukunuma H. Development of ultra-strong adhesive strength coatings using cold spray[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 832-841.
- [23] Wei Y.-K., Luo X.-T., Li C.-J., et al. Optimization of In-Situ Shot-Peening-Assisted Cold Spraying Parameters for Full Corrosion Protection of Mg Alloy by Fully Dense Al-Based Alloy Coating[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(1-2): 173-183.
- [24] Wei Y.-K., Li Y.-J., Zhang Y., et al. Corrosion resistant nickel coating with strong adhesion on AZ31B magnesium alloy prepared by an in-situ shot-peening-assisted cold

- spray[J]. *Corrosion Science*, 2018, 138: 105-115.
- [25] Li W.-Y., Li C.-J. Effect of annealing treatment on the microstructure and properties of cold-sprayed Cu coating[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, 15(2): 206-211.
- [26] Luo X.-T., Yao M.-L., Ma N.S., T et al. Deposition behavior, microstructure and mechanical properties of an in-situ micro-forging assisted cold spray enabled additively manufactured Inconel 718 alloy[J]. *Materials and Design*, 2018, 155: 384-395.
- [27] Karthikeyan J., Berndt C.C., Tikkanen J., et al. Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, A238: 275-286.
- [28] Wu F., Jordan E.H., Ma X., et al. Thermally grown oxide growth behavior and spallation lives of solution precursor plasma spray thermal barrier coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 1628-1635.
- [29] Ma X., Ruggiero P. Practical Aspects of Suspension Plasma Spray for Thermal Barrier Coatings on Potential Gas Turbine Components[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2018, 27: 591-602.
- [30] Gell M., Jordan E. H., Teicholz M., et al. Thermal Barrier Coatings Made by the Solution Precursor Plasma Spray Process[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, 17:124-135.
- [31] Muehlberger E. Method of Forming Uniform Thin Coating on Large Substrates: US, #5,853,815[p].1998.
- [32] Niessen K. , Gindrat M. Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit Out of the Vapor Phase[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20:736-743.
- [33] Mauer G., Jarligo M.O., Rezanka S., et al. Novel opportunities for thermal spray by PS-PVD[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 268: 52-57.
- [34] Tian J.-J., Yao S.-W., Luo X.-T., et al. An effective approach for creating metallurgical self-bonding in plasma-spraying of NiCr-Mo coating by designing shell-core-structured powders[J]. *ACTA Mater.*, 2016, 110: 19-30.
- [35] Tian J.-J., Wei Y.-K., Li C.-X., et al. Effect of Post-spray Shot Peening Treatment on the Corrosion Behavior of NiCr-Mo Coating by Plasma Spraying of the Shell-Core-Structured Powders[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2018, 27: 232-242.
- [36] Hardwicke C.U., Lau Y.-C. Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbines and Energy Generation: A Review[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22(5): 564-576.
- [37] Li C.-J., Yang G.-J., Li C.-X. Development of the particle interface bonding in thermal spray coatings: A review[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22: 192-206.
- [38] Li C.-J., Ohmori A. Relationship between the structure and properties of thermally sprayed deposits[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002, 11: 365-374.
- [39] Yao S.-W., Li C.-J., Tian J.-J., et al. Conditions and mechanisms for the bonding of a molten ceramic droplet to a substrate after high-speed impact[J]. *ACTA Materials*, 2016, 119: 9-25.
- [40] Li C.-J., Zhang Q.-L., Yao S.-W., et al. Plasma Spraying of Dense Ceramic Coating with fully Bonded Lamellae through Materials Design Based on the critical bonding temperature concept[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, 27(1): in press.
- [41] Stewart D.A., Shipway P.H., McCartney D.G. Influence of heat treatment on the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1998, 105: 13-24.
- [42] Barik R.C., Wharton J.A., Wood R.J.K., et al. Erosion and erosion-corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel-aluminium bronze[J]. *Wear*, 2005, 259: 230-242.
- [43] Bergmann C. P., Vicenzi J. Protection against erosive wear using thermal sprayed cermet A review, Springer, 2011.
- [44] Vuoristo P. Thermal Spray Coating Processes, In *Comprehensive Materials Processing*; D. Cameron, Ed., Elsevier Ltd., 2014; Vol. 4, p 229-276.
- [45] Shipway P.H., McCartney D.G., Sudaprasert T. Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings[J]. *Wear*, 2005, 259: 820-827.
- [46] Bolelli G., Berger L.M., Borner T., et al. Tribology of HVOF- and HVOF-sprayed WC-10Co4Cr hardmetal coatings: A comparative assessment[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 265: 125-144.
- [47] Huang C.B, Du L.Z., Zhang W.G. Friction and wear characteristics of plasma-sprayed self-lubrication coating with clad powder at elevated temperatures up to 800oC[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23: 2014-2463.
- [48] Liu E.Y., Gao Y.M., Wang W.Z., et al. Effect of the synergetic action on tribological characteristics of Ni-based composites containing multiple-lubricants[J]. *Tribological Letters*, 2012, 47: 399-408.
- [49] Ramazani M., Ashrafizadeh F., Mozaffarinia R. The

