

自修复金属搪瓷高温防护涂层

廖依敏¹, 陈明辉¹, 王福会¹, 朱圣龙²

(1. 东北大学 沈阳材料科学国家研究中心东北大学联合研究分部, 沈阳 110819;
2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 搪瓷涂层作为一种惰性涂层, 能与大多数金属零部件相容并提供优异的腐蚀防护效果。但搪瓷的高温软化及本征脆性限制了其在高温以及热冲击等苛刻环境下的服役。总结了国内外解决搪瓷涂层烧结温度与服役温度相矛盾、涂层热循环时易剥落等问题的最新进展: 首先介绍了通过复合陶瓷颗粒以及对搪瓷/陶瓷界面反应的调控, 实现提高涂层使用温度的同时不改变其熔炼和烧结温度的方法体系; 接着分析了影响搪瓷涂层抗热震剥落性能的因素(包括搪瓷釉热膨胀系数、涂层/基体界面结合、搪瓷釉力学性能等)。基于搪瓷的硅氧网络基本结构, 从热物理性能以及力学性能角度改性等方案仅能在有限范围内提高其抗热震剥落能力的现实, 最后提出了发展自修复金属搪瓷高温防护涂层, 从根本上解决搪瓷开裂与剥落的问题。

关键词: 搪瓷涂层; 界面结合; 颗粒增韧; 自修复; 高温氧化

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0025-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.003

Self-healing High-temperature Protective Metal-Enamel Composite Coatings

LIAO Yi-min¹, CHEN Ming-hui¹, WANG Fu-hui¹, ZHU Sheng-long²

(1. Joint Research Division of Shenyang National Laboratory for Materials Science in Northeastern University, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: As an inert overlay coating, enamel coating can be compatible with most metal parts and provide excellent corrosion protection effect. However, the property of high temperature softening and inherent brittleness of enamel coating limit its application at high temperature and in thermal shock environments. The current research progress in solving contradiction between enamel sintering temperature and service temperature as well as the poor thermal shock resistance during thermal cycling was reviewed. Firstly, the method system of improving the coating application temperature without changing its melting and sintering temperature through composite ceramic particles and controlling the enamel/ceramic interface reaction was introduced. Then, the factors affecting the thermal shock resistance of enamel coating were analyzed, including the thermal expansion coefficient of enamel, binding of enamel/alloy interface, mechanical properties of enamel, etc. Due to the Si-O network structure, it is hard to enhance thermal shock resistance of enamel coating largely by thermophysical and mechanical properties modification. Based on this face, self-healing metal-enamel composite coating is proposed, which can fundamentally

收稿日期: 2019-12-17; 修订日期: 2020-01-13

Received: 2019-12-17; Revised: 2020-01-13

基金项目: 辽宁省优秀青年基金项目(2019-YQ-03), 工信部项目(MJ-2017-J-99)

Fund: Supported by the Excellent Youth Foundation of Liaoning Province (2019-YQ-03) and the Ministry of Industry and Information Technology Project (MJ-2017-J-99)

作者简介: 廖依敏(1995—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为自修复搪瓷复合涂层。

Biography: LIAO Yi-min (1995—), Female, Doctoral candidate, Research focus: self-healing enamel composite coating.

通讯作者: 陈明辉(1984—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高温防护涂层。邮箱: mhchen@mail.neu.edu.cn

Corresponding author: CHEN Ming-hui (1984—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high temperature protective coating. E-mail: mhchen@mail.neu.edu.cn

solve the problem of enamel cracking and spallation.

KEY WORDS: enamel coating; interfacial adhesion; particle toughening; self-healing; high temperature oxidation

当前尖端科学技术——火箭、导弹、原子核反应、航天飞行装置等飞速发展,对发动机和反应器及装备上的许多热端零配件、外壳等性能要求越来越高,单一金属材料很难通过成分与结构设计同时满足其对力学性能与抗高温氧化性能的苛刻要求。表面改性或者施加涂层是在保证合金力学性能的前提下,提高其抗高温氧化性能的重要手段。搪瓷涂层化学稳定性和热稳定性好,与大多数金属基体界面结合牢固,通过控制涂层中玻璃相的组成以及陶瓷晶相的种类和数量,在较大范围内调控热膨胀系数,可在多种腐蚀环境下为合金提供优异的防护效果,如高温氧化^[1-5]、水蒸气腐蚀、熔融金属腐蚀^[6]、熔融盐腐蚀^[7]和浓酸腐蚀^[8,9]等,具有良好的工业应用前景。

搪瓷起源于装饰物,又称珐琅。因其使用材料的限制,很长一段时间局限于工艺品的制作。直到18世纪,出现了铸铁搪瓷制品,随后此类日用品得到迅猛发展。搪瓷的主要成分及结构与玻璃一致,其长程无序的硅氧网络结构决定了搪瓷应变容限与断裂韧性低,对裂纹高度敏感,在热循环过程中,因热应力累积,易发生开裂剥落,这是搪瓷涂层应用于高温热冲击条件下的主要制约因素之一。此外,搪瓷中的玻璃相没有固定的熔点,当温度高于其玻璃化转变点时,涂层将由固态(玻璃态)缓慢地演变为液态(高弹态甚至熔融态),软化后的搪瓷涂层对腐蚀性介质(如氧、硫、氯、熔融金属以及沉积盐等)的阻挡作用显著下降,从而丧失防护效果。通过调整搪瓷组分中网络形成剂和助熔剂的比例,可以提高其软化点,进而提高服役温度,但这同时也提高了涂层的烧结温度。搪瓷涂层的烧结温度受基体合金材料的限制,烧结温度过高,容易改变合金组织,从而影响其力学性能。因此,烧结温度与服役温度的矛盾成为了制约高温搪瓷涂层发展的另一核心问题。

本文主要围绕涂层烧结温度与服役温度矛盾的解决以及热循环过程中涂层抗剥落能力的提升,综述了近20年为打破搪瓷基高温防护涂层发展的限制而开展的基础与应用性研究进展。

1 高温氧化性能

搪瓷涂层具有与硅酸盐玻璃相似的硅氧网络结构,能够有效阻止腐蚀气氛向涂层/合金界面扩散。Schaeffer等人^[10,11]认为,高温下,氧在硅酸盐网络结构中的扩散主要依赖于氧分子的溶解及其与网络中非桥氧的交换来实现。然而,即使温度高达900℃,氧的溶解度也仅为 10^{-15} cm^{-3} 量级^[12]。低氧溶量加之稳定的硅氧网络结构,使得搪瓷对氧的阻扩散效果极

佳,可发展为一种非常优异的高温涂层材料。但是,当前高温搪瓷涂层的发展受限于涂层烧制温度与软化点之间的矛盾。通常而言,搪瓷涂层的烧制温度需高于软化点150℃以上,以保证瓷釉具有足够的流动性,可在合金表面平铺并致密化。若搪瓷软化点太高,则不利于瓷釉的流动致密化。同时高温烧制也有可能影响合金基体的力学性能。从这些角度而言,高温搪瓷涂层需要低软化点。但另一方面,搪瓷的软化点又必须远高于其服役温度(至少100℃以上),以确保涂层服役时具有足够的刚度(而非软化),所以搪瓷涂层的高温服役需要高软化点。如何解决搪瓷涂层的烧制与服役对软化点的矛盾要求,是发展高温搪瓷涂层的关键。

微晶玻璃是通过采用多级热处理制度,在玻璃母体中诱导析出各种纳米或者亚微米级晶体相而得到的一种玻璃-陶瓷复合材料。它可以实现对硅酸盐玻璃热物理性能以及力学性能的大幅度调控,包括热膨胀系数、强度、韧性以及软化温度等^[13-16]。通过多级热处理晶化的方法制备微晶搪瓷涂层,是解决上述搪瓷涂层烧制温度-服役温度-软化点三者矛盾的方法之一。但因其热处理制度复杂(时间通常为数十小时)且组织结构不可控,易形核和长大成粗大晶体,或是发生晶型转变导致涂层物理化学性能失稳,降低涂层/合金界面结合力以及涂层的高温防护效果,不具备经济价值与可操控性。陈明辉等人^[1,2]通过在搪瓷釉中外加多种陶瓷颗粒(网络形成剂,如三氧化二铝、二氧化硅等),设计陶瓷颗粒与搪瓷釉之间的界面反应,可实现对搪瓷涂层烧结过程中热物理性能的原位调控。该方法无需额外的热处理工艺,经济可行,既能大幅提高涂层的使用温度,又不会改变搪瓷的熔炼温度和搪烧温度,巧妙地解决了高温搪瓷涂层烧制与服役对软化点的不同需求。搪烧过程中,依赖于低软化点搪瓷釉的流动使得涂层致密化;同时,由于陶瓷颗粒与瓷釉的原位界面反应(包括陶瓷溶解进入硅氧网络以及硅氧网络中的部分助熔剂组元析出,在陶瓷/瓷釉界面形成复杂化合物等方式),提高了搪瓷涂层的软化点与服役温度,可实现低温烧结、高温服役的要求。

1.1 刚玉-搪瓷复合涂层

由搪瓷的制备原理可知, Al_2O_3 常作为玻璃网络结构的中间体引入,如果作为后加调整物磨加于搪瓷釉中,则能显著地提高搪瓷的耐热性能^[17]。其原理如图1^[18]所示。搪烧时期(图1a), $[\text{SiO}_4]$ 四面体的网络外体空穴中按照一定配位关系连接着 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 等助熔剂阳离子,这部分阳离子打断了玻

璃网络的连续性,降低了搪瓷的软化点,利于涂层的烧制。涂层服役期间,如图 1b, Al_2O_3 在高温下溶入搪瓷的玻璃网络中, Al^{3+} 替换部分助熔剂阳离子,将被打断的 $\text{Si}-\text{O}$ 结构重新连接,原位提高搪瓷的软化点,保证涂层在高温服役时的刚度。Zheng 等^[19]研究证明,加入质量分数 20% 左右微米级刚玉颗粒后,搪瓷涂层使用温度提高超过 100 $^{\circ}\text{C}$ 。郭明钰等^[20]通过在搪瓷体系中磨加不同质量分数刚玉颗粒,探究了 Al_2O_3 影响搪瓷涂层使用温度的机制。研究发现,引入刚玉颗粒不仅能提高搪瓷软化点,还能增加搪瓷网络对氧的阻挡作用。如图 2a 所示,大气中的氧在搪瓷中的扩散是通过其与网络中的氧互换实现的;磨加刚玉颗粒后,如图 2b, Al_2O_3 溶解在搪瓷中以 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的形式增强了搪瓷的网络结构,降低了非桥氧的数量,阻碍氧的交换过程;溶解达到饱和后分散在搪瓷涂层中的 Al_2O_3 以第二相颗粒的方式增加了氧的扩散路径(图 2c),大大降低了氧的扩散速度。当搪瓷涂层服役时,涂层对氧的阻挡作用降低了涂层/基体界面处的氧分压,但高温合金一侧仍有部分元素易被氧化,界面处基体组织逐渐由 γ/γ' 相退化为 γ 相,这为评价涂层的高温防护性能提供了一种新的判据:

通过高温合金基体中形成的 γ 相区层的宽度,判断氧在涂层中的扩散速度,进而比较涂层的高温防护性能。如图 3 所示,在 900 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 1000 h 后, Al_2O_3 颗粒含量较少的搪瓷涂层(图 3a)对氧扩散的阻碍能力弱,基体一侧 γ 相区层更明显,界面处氧化层也较厚;而含质量分数 30% Al_2O_3 的搪瓷涂层(图 3b)则拥有更优异的防护能力,长时间服役后,基体中 γ/γ' 相退化区较薄,界面处未见氧化物层^[21]。

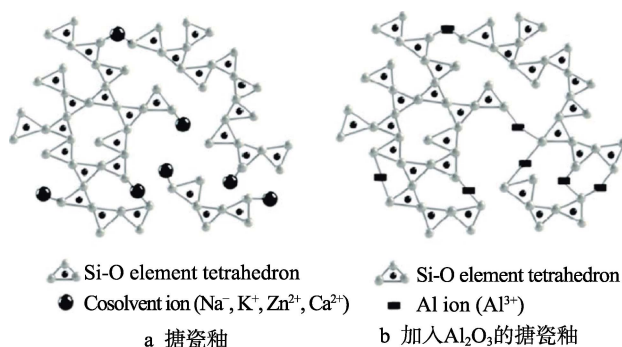


图 1 搪瓷网络结构示意图^[18]

Fig.1 Schematics of network structure of enamel: a) enamel glaze; b) enamel glaze with Al_2O_3 ^[18]

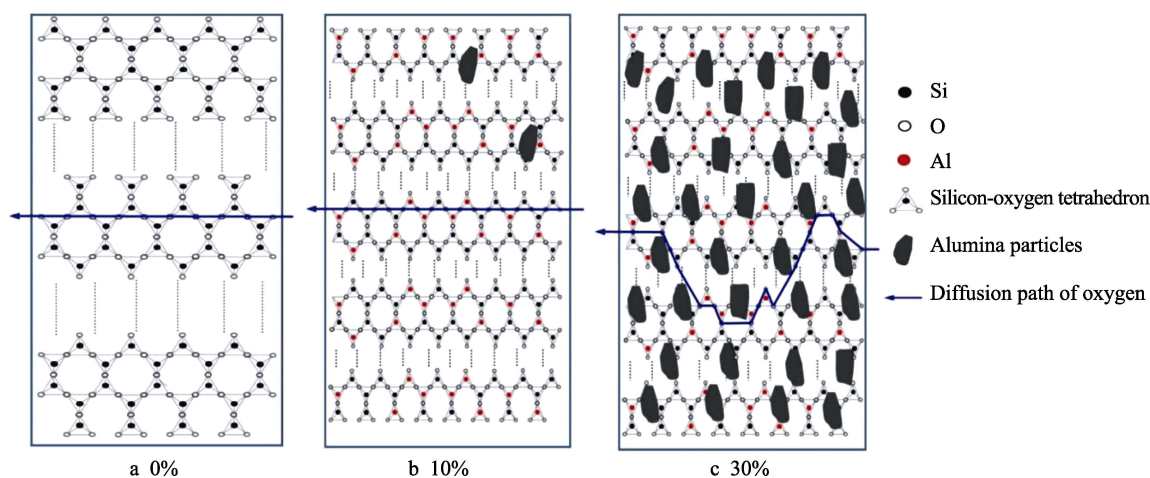
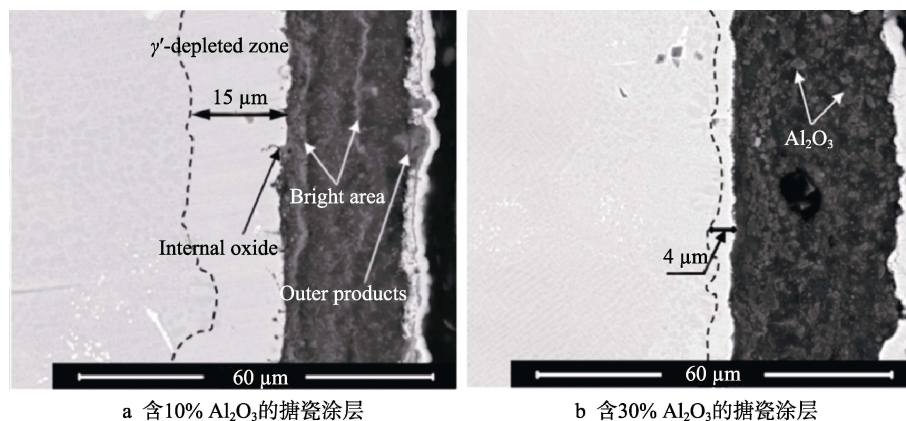


图 2 氧在不同氧化铝含量的搪瓷复合涂层中的扩散示意图^[20]

Fig.2 Illustrations showing oxygen diffusion in enamel composite coatings with different alumina contents^[20]



a 含10% Al_2O_3 的搪瓷涂层

b 含30% Al_2O_3 的搪瓷涂层

图 3 900 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 1000 h 的 K444 合金截面背散射图片^[20]

Fig.3 Cross-sectional BSE-mode images of (a) E10A coating and (b) E30A coating at 900 $^{\circ}\text{C}$ for 1000 h^[20]

刚玉颗粒除了能通过增强网络结构和物理阻隔提升搪瓷涂层的高温防护能力外,还可通过改变搪瓷的析晶行为,控制晶体的种类及尺寸,调节涂层的热物理性能。为了在最大限度内降低瓷釉的熔融温度,常常同时引用多种助熔剂。这些具有较高电场强度的助熔剂阳离子促使搪瓷分相并诱导第二相析出。但是,搪瓷网络中每种阳离子的数量十分有限,各个晶体的形核中心较少,因此更倾向于快速长大为针尖状晶体,对涂层力学性能十分不利(晶体尖端应力集中,致使涂层开裂剥落)。邬明钰等^[22]发现搪瓷中磨加适量刚玉颗粒后,外加刚玉颗粒可为晶相的形核提供异质核心,形成细小颗粒状晶体;此外,搪瓷-氧化铝之间的原位反应,消耗了网络中部分助熔剂阳离子,增加阳离子偏聚的难度,可一定程度抑制搪瓷涂层中针尖状晶相的析出,实现对搪瓷组织结构的微调。而形成的颗粒状微晶体不仅避免了尖端应力集中,还可作为搪瓷中氧扩散的物理阻隔,提高搪瓷涂层的高温防护能力。综上所述,刚玉颗粒在搪瓷涂层高温服役过程中可提供助益作用。

役过程中可提供助益作用。

1.2 石英-搪瓷复合涂层

石英同属搪瓷结构的网络形成剂,也常作为后加调整物加入涂层中使用。与刚玉颗粒相似, SiO_2 在搪瓷釉中也会发生图1所示的熔解,以及如图2所示增加搪瓷网络对氧物理阻隔的作用,有效提高涂层的耐热与抗氧化性能。李文波等^[22]研究证明(图4和图5),加入石英颗粒的玻璃涂层能为钛合金提供优异的高温防护保护。沈明礼^[23]通过恒温氧化实验发现,添加 SiO_2 不仅能使搪瓷涂层更加致密,在服役过程中,石英颗粒还会发生石英相到方石英相的相转变。这种相变发生于石英颗粒与搪瓷的界面处,可改变复合涂层的热膨胀行为,进一步改变涂层应力状态,加强了涂层与基体间的结合。与刚玉颗粒不同的是,石英颗粒不会与助熔剂阳离子反应析出晶体,但能提高搪瓷黏度,调控析晶行为^[24],避免大尺寸有害相的析出,涂层能够在高温环境中长期、稳定地服役。

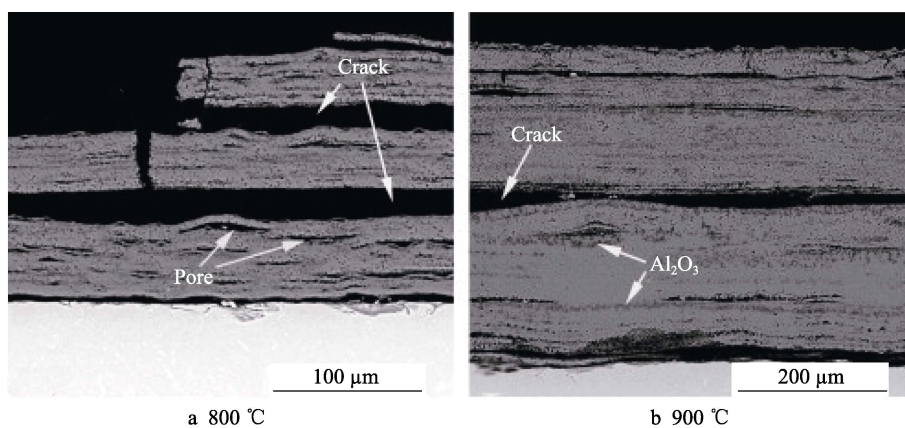


图4 Ti-6Al-4V合金在不同温度氧化100 h后的截面形貌^[22]

Fig.4 Cross-sectional image of bare Ti-6Al-4V alloy after 100 h oxidation at 800 °C (a) and 900 °C (b)^[22]

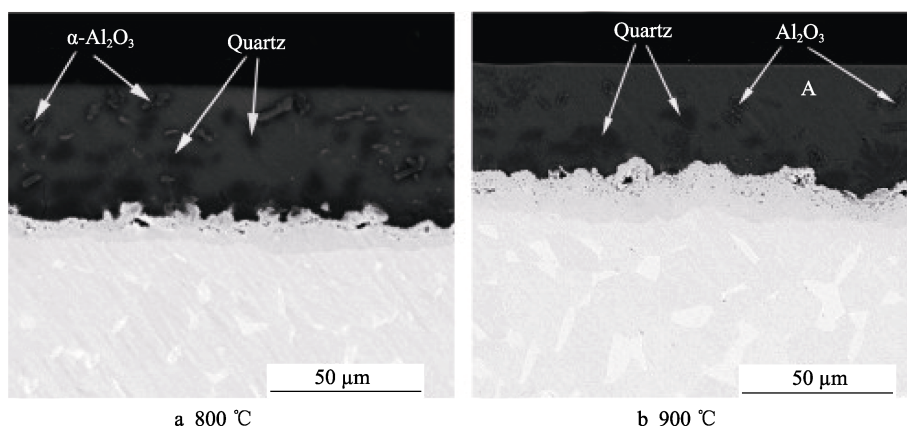


图5 制备有石英-刚玉-玻璃复合涂层的Ti-6Al-4V合金在不同温度氧化100 h后的低倍截面形貌^[22]

Fig.5 Cross-sectional image of coated quartz-corundum-glass composite coating after 100 h oxidation at 800 °C (a) and 900 °C (b)^[22]

实际应用中,高温防护涂层服役工况更为复杂,需要其同时拥有静态的高温防护性能以及动态的抗热循环能力,而这通过简单地磨加陶瓷颗粒无法实现。

2 抗热循环剥落性能

先进航空发动机、燃气轮机以及电力系统热端部

件,在高温服役期间常常伴随着急剧的温度变化,因此涂覆的涂层既要为基体材料提供良好的静态高温氧化防护,还需具备优异的抗热震剥落能力。搪瓷与玻璃相似的硅氧网络结构赋予了涂层良好的阻氧能力,但同时也为其在热循环环境中服役带来了开裂、剥落的隐患。搪瓷涂层的抗热震剥落能力主要受搪瓷本身热膨胀系数、涂层/基体结合力以及涂层韧性等因素影响,为改善搪瓷涂层抗热震剥落性能,近年来研究人员围绕上述因素展开了大量研究。

2.1 调节热膨胀系数

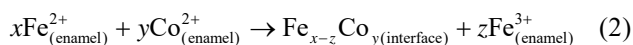
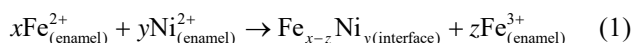
稀土氧化物类似于碱土金属氧化物,引入玻璃体系时属于网络外体,可导致网络结构中 Si—O 键断裂,有效增加玻璃的热膨胀系数。倪亚茹等人^[25]报道,稀土氧化物 CeO₂ 能提高玻璃相的稳定性,并分析了 CeO₂ 对硼铝硅酸盐体系的玻璃形成区及热膨胀系数的影响,虽然未对该体系的实际应用进行具体测试,但为改善玻璃热物理性能提供了研究方向。安志斌等人^[26]证明,加入 CeO₂ 不仅能大幅提高搪瓷的热膨胀系数,还适当地提高了涂层的孔隙率,降低了弹性模量,减少热应力的同时释放了残余应力,有效提高了搪瓷涂层抗热震剥落性能。韩涛等人^[27]研究发现,CeO₂ 还可提高金属基体与涂层间的结合强度,从界面结合方面提高了涂层的抗热震与抗热冲击性能。值得注意的是,稀土元素进入搪瓷网络时,由于其核外电子排布比较特殊,离子场强较大,增加了搪瓷的析晶倾向。但与此同时,稀土元素会固溶在析出的晶体中,抑制晶体的长大,在涂层中分布的细小微晶反而作为弥散强化相,提高了搪瓷的断裂韧性。郭明钰^[21]通过高温晶化研究发现,CeO₂ 能抑制低热膨胀系数的针尖状晶体析出,并且稳定高热膨胀系数的纳米晶体,降低了涂层内微裂纹的形核与扩展倾向,从根本上解释了 CeO₂ 提高涂层抗剥落能力的作用机制。目前研究结果表明,稀土颗粒虽能调节搪瓷的热膨胀系数,进而改善涂层的抗热循环能力,但其可添加量及提升效果有限,若涂层与合金基体间无法形成化学键合,仅依靠稀土颗粒对热膨胀系数的调控,无法解决涂层结合力不足的问题。

2.2 调节界面稳定性

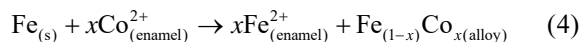
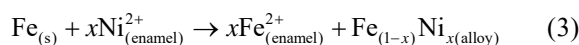
搪瓷烧制时金属与瓷釉会发生密着,两者的密着性能对涂层热循环服役寿命尤为重要。搪瓷涂层的烧成过程可以分为三个阶段。第一阶段,包裹着搪瓷釉粉的样品被置于高温马弗炉中,由于釉粉还处于分散的颗粒状,基体暴露在高温空气中被迅速氧化,并在其表面均匀地形成一层氧化物薄膜;第二阶段,搪瓷釉粉软化并浸润铺展在氧化物表面,此时软化的搪瓷变得致密,将基体与外界氧化气氛隔绝开,抑制基体的进一步快速氧化;第三阶段,搪瓷浸润氧化物薄膜

的同时与其发生反应,氧化物中的阳离子向搪瓷涂层中发生一定程度的扩散,涂层与氧化物层形成化学键合以此获得良好的结合力。一般来说,搪瓷能够与大多数金属或合金形成良好的界面结合。对铁基合金而言,由于 Fe²⁺ 会在搪瓷中迅速溶解并扩散,而此时基体合金的剧烈氧化已经停止,界面处没有足够的 Fe²⁺ 与搪瓷维持化学平衡,因此,需要密着剂的辅助作用才能形成良好涂层/合金界面结合。

能促进搪瓷釉与黑色金属牢固结合的常用密着剂有 CoO、NiO、MoO₃、Sb₂O₃、MnO₂ 等,其中最常用、密着效果最好的是 CoO 和 NiO^[17]。陈肯等^[28]研究了二者的密着效果以及密着机理,发现含密着剂的搪瓷釉在软化后能在氧化层外侧、涂层内部形成微合金沉淀,反应式如下^[29]:



FeNi 形核需要的最低 Fe²⁺ 浓度比 FeCo 需要的更低,所以含 CoO 的搪瓷涂层界面处合金沉淀密度比含 NiO 的低,FeCo 合金沉淀倾向于快速长大。由于 Fe²⁺ 在搪瓷中不断溶解与反应,氧化层最终会完全消耗,此时搪瓷网络中的 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 能够被基体中的铁直接还原,继续形成合金沉淀,其反应式为^[25]:



基体表面为合金沉淀提供了新形核位点,新产生的合金沉淀最终与原氧化层外侧的微合金沉淀相连,形成锚点结构,为搪瓷涂层与基体提供高密度的机械互锁。图 6 和图 7 分别为搪瓷釉、含 NiO 搪瓷釉和含 CoO 搪瓷釉在 880 °C 烧结 3 min 后的截面形貌图以及烧成过程示意图^[28]。不含密着剂的搪瓷釉在氧化层完全溶解后,只能轻微地腐蚀合金基体(图 6a),无法满足化学结合的条件,因此涂层/基体界面结合十分薄弱,如图 6a 所示。而含 NiO 和 CoO 的搪瓷涂层能够在界面处形成合金沉淀,即使氧化层完全溶解,也能依靠锚点结构维持良好的涂层结合力(图 6b 和图 6c): 其中含 NiO 的搪瓷由于 FeNi 合金沉淀密度高而尺寸细小,涂层/基体界面形成如图 6b 所示的岛状结构;含 CoO 的搪瓷涂层则由于合金沉淀快速长大,与基体形成图 6c 中的树枝状锚点结合。对密着机理的深入研究,弥补了搪瓷与铁基合金基体结合力弱的缺陷,扩大了搪瓷的适用范围。

2.3 颗粒增韧

在脆性材料中添加合适尺寸的第二相颗粒,能够提高材料整体的断裂韧性。同理,可通过颗粒增韧的方法,降低搪瓷涂层内微裂纹的扩展倾向,有效提高其抗热震剥落能力。研究表明^[31-35],在玻璃中添加陶瓷颗粒能够提高复合材料的强度和断裂韧性。Stathis^[36]

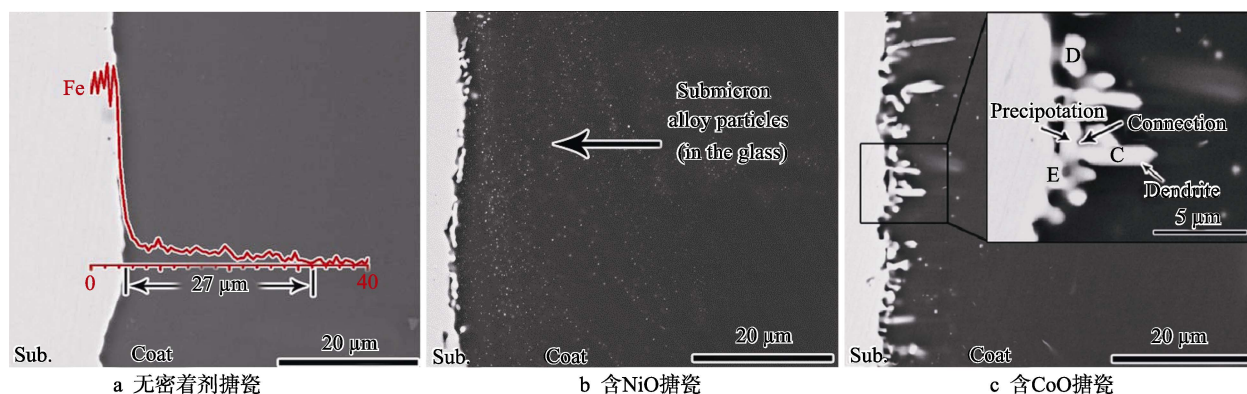


图6 不同成分搪瓷釉在BTC1钢上880℃烧结3min的截面背散射图像^[28]

Fig.6 Cross-sectional BSE images of enamel glaze with different components sintered on BTC1 steel at 880 °C for 3 min: a) CoO- and NiO-free enamel; b) NiO-bearing enamel; c) CoO-bearing enamel^[28]

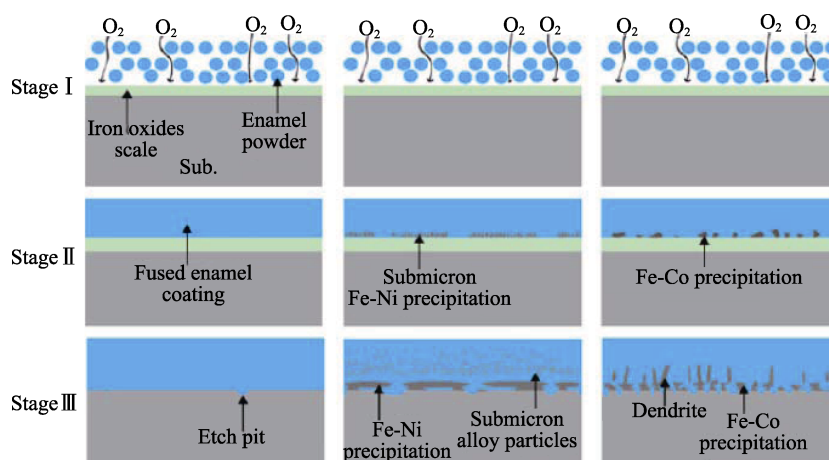


图7 搪瓷涂层烧成过程示意图^[28]

Fig.7 Schematic diagram showing sintering process of the enamel coatings: a) enamel glaze; b) NiO-bearing enamel; c) CoO-bearing enamel^[28]

研究了石英颗粒对搪瓷釉弯曲强度的影响,发现粒径在5~20 μm的石英颗粒可达到最大增强效果:在这一粒径范围内,石英相在冷却过程中发生位移相变,并造成体积收缩,在其周围玻璃相内形成一定内应力,诱导裂纹发生偏转,从而提高材料的断裂韧性。Lee^[37]采用熔体渗入的方法制备了氧化铝-玻璃复合材料,原玻璃的断裂韧性从1.1 MPa·m^{1/2}提高到了7.30 MPa·m^{1/2}。Bloelli^[38]采用离子喷涂的方法制备了玻璃-氧化铝复合涂层,发现裂纹较易在玻璃相中萌生和扩展,但裂纹扩展到氧化铝/玻璃界面时,会发生偏转,或扩展进入氧化铝内部被捕捉,提高了玻璃-氧化铝复合涂层的断裂韧性。

除陶瓷相外,裂纹遇到具有韧性、延展性良好的金属颗粒也会发生偏转、桥联或使金属颗粒塑性变形,因此添加金属颗粒也能有效提高搪瓷的强度和断裂韧性。Baran^[39]研究表明,较软、塑性较好、屈服强度较低的合金粉末能够更好地增加玻璃的断裂韧性。Bernardo^[40,41]发现,添加Al颗粒增强硅酸盐玻璃可将其断裂韧性提高100%。Dlouhy^[42]等制备了金属钒颗粒增强硼硅酸盐玻璃,含有30%(体积分数)钒

颗粒的复合材料的断裂韧性比未强化的玻璃高约65%。陈明辉等^[43]研究了NiCrAlY颗粒增强搪瓷的力学性能,发现NiCrAlY颗粒可通过图8所示的裂纹桥联、裂纹偏转、颗粒塑性变形等方式,使搪瓷的断裂韧性从0.938 MPa·m^{1/2}提高到2.001 MPa·m^{1/2}。热震实验证明,搪瓷复合涂层的力学性能得到改善,在热循环环境中,裂纹萌生和扩展受到阻碍,涂层抗剥落性能提高。但通过有限的热循环测试,无法保证受阻的裂纹在热应力积累后不会继续扩展,颗粒增韧只能短暂地维持搪瓷涂层的抗热循环性能。

2.4 裂纹自修复

由于搪瓷的本质为玻璃相,对其热膨胀系数以及力学性能的改善始终存在局限。涂层在冷热循环中服役时,不可避免地会在玻璃相中萌生裂纹,即使添加第二相颗粒增大了裂纹扩展的阻力,在服役过程中,随着热应力的积累,始终存在裂纹失稳扩展的隐患。如果裂纹在扩展前自动愈合,可解决搪瓷涂层热循环时易剥落这一问题。20世纪60年代,首次提出“自修复材料”的概念^[44],由于其应用范围包括军用设备、

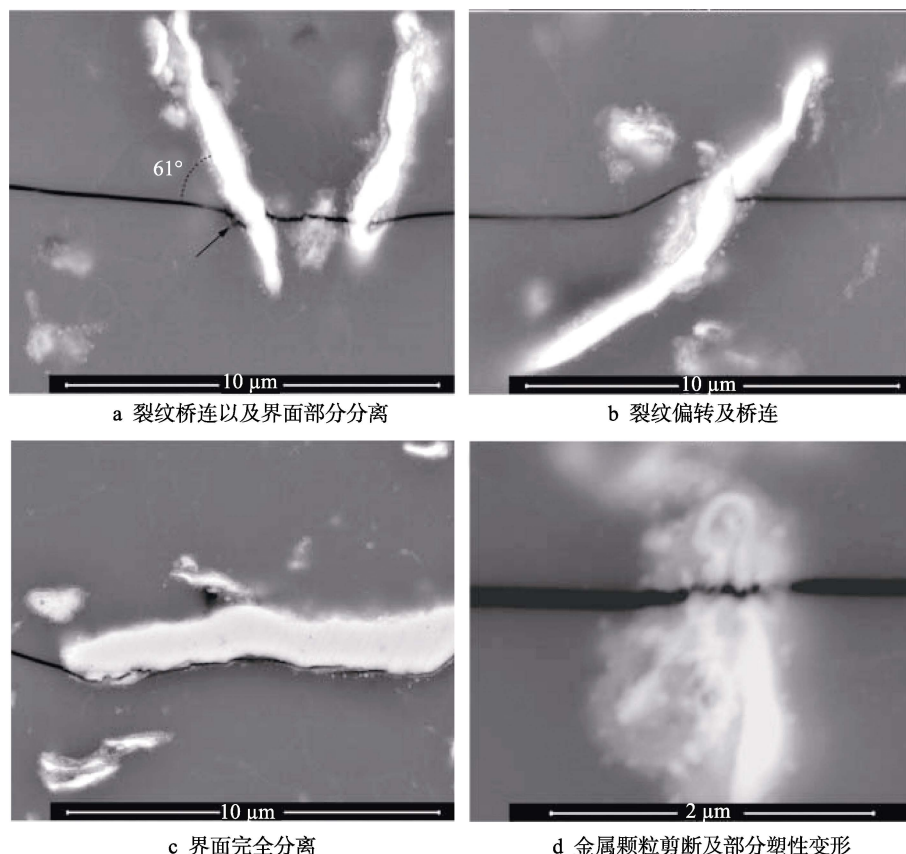


图 8 扩展裂纹-金属颗粒相互作用方式背散射扫描电镜图片 (裂纹扩展方向为自左至右) [42]
 Fig.8 Back-scattered electron micrographs showing microcrack-inclusion interactions (crack propagation direction from left to right): a) crack bridging and partially debonding; b) crack deflection and bridging; c) fully debonding; d) inclusion sectioned with limited plastic deformation [42]

电子产品、汽车、飞机、建筑材料^[45,46]等领域, 一经发现, 便受到瞩目。目前应用的自修复材料的工作原理大多为: 在基体母相中嵌入聚合物胶囊, 当材料中出现裂纹时, 将胶囊打破, 胶囊中包裹的修复剂直接修复缺陷或与基体相发生反应, 原位生成修复物质, 填补裂纹。随后, 在玻璃、陶瓷等无机材料领域也开发了许多愈合原理相似的自修复材料^[47-54]。日本横滨国立大学^[55,56]将碳化硅添加到由氧化铝制成的陶瓷材料中, 当陶瓷在高温下破裂时, 碳化硅暴露在空气中变成二氧化硅填充裂纹并修复损坏。Zhen 等^[57]通过料浆法在 C/C 复合材料上制备了 ZrSiO_4 -铝硅酸盐玻璃涂层, 温度升高至 1773 K 时, 玻璃相能够流动并修复涂层中的裂纹或孔洞等缺陷。Wang 等^[58]也制备了一种 ZrSiO_4 -玻璃涂层/ SiC 复合涂层, 温度高于 1473 K 时, 玻璃相处于黏流态, 能使氧化过程因热膨胀系数不匹配而产生的裂纹自动愈合。

迄今为止, 自修复材料的研究大部分局限于室温使用的聚合物复合材料, 或是利用超高温下玻璃的黏流动性修复缺陷。但是热端部件的高温服役环境使得涂层无法采用高分子微胶囊, 处理温度过高又会对合金基体力学性能造成不可逆的损害, 发展自修复高温防

护涂层需要另辟蹊径。为设计一种在服役过程中便能实现裂纹自愈的搪瓷涂层, 我们开展了一系列工作, 最终确定了一种能在钛铝基高温合金上结合良好的搪瓷体系^[7], 通过复合纳米镍颗粒大幅提升了涂层的抗热震剥落能力。两种涂层 (搪瓷涂层与磨加质量分数 10% 纳米镍颗粒的复合搪瓷涂层) 在 800 °C 热震实验时动力学曲线如图 9 所示。

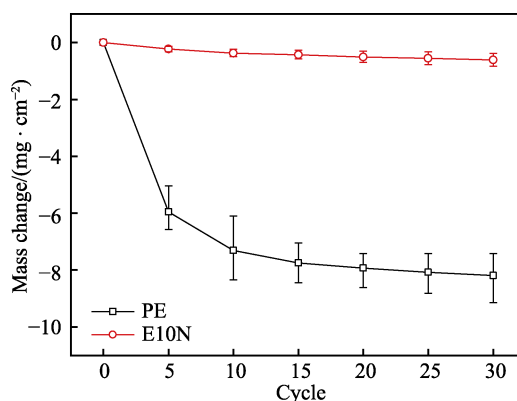


图 9 搪瓷涂层 (PE) 和纳米镍-搪瓷复合涂层 (E10N) 在 800 °C 热震动力学曲线
 Fig.9 Thermal shock kinetics of the enamel coating (PE) and nano nickel-enamel composite coating (E10N) at 800 °C

这种搪瓷复合涂层在 800 °C 服役时, 具有裂纹自修复功能, 结合了微胶囊嵌入以及玻璃自修复材料的特点。当搪瓷涂层由于热应力积累出现图 10a 中的裂纹时, 包裹在玻璃相中的纳米镍颗粒会由此暴露在空气中。温度再次升高时, 纳米镍颗粒被迅速氧化, 纳米颗粒因氧化而体积膨胀 65%, 减小了该区域裂纹两侧间的距离。此时, 搪瓷在软化点温度以上发生黏

性流动, 且搪瓷釉与氧化镍有很好的润湿性, 高弹态的搪瓷釉经由氧化镍的桥接使裂纹完全愈合, 在服役过程中实现如图 10b 所示的涂层自修复。裂纹扩展是造成涂层剥落最根本的原因, 通过自修复搪瓷的设计, 涂层因自身结构而无法避免的裂纹在失稳扩展前自动愈合, 从根源上解决了搪瓷涂层耐热循环性能差的缺陷。

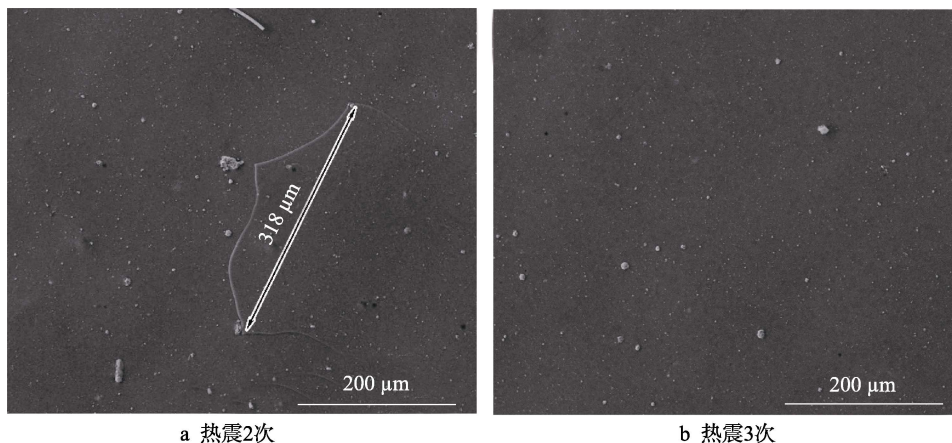


图 10 纳米镍-搪瓷复合涂层 (E10N) 在 800 °C 热震原位微观形貌

Fig.10 In situ microstructure of nano nickel-enamel composite coating (E10N) after thermal shock at 800 °C for: a) 2 cycles; b) 3 cycles

3 结语

搪瓷涂层经过多年的发展, 已成为具有良好应用前景的高温防护涂层。搪瓷因与硅酸盐玻璃具有相似的硅氧网络结构, 在许多重腐蚀环境中都能表现出优异的防护效果, 但也限制了其在更高温度以及热循环环境中的使用。

本文综述了国内外为解决搪瓷烧结温度与服役温度矛盾以及涂层热循环易剥落问题所开展的研究。首先, 通过添加陶瓷颗粒原位提高搪瓷的软化点, 在不改变涂层烧结温度的前提下满足其高温防护的要求。接着从影响搪瓷热循环性能的因素进行介绍, 探讨了添加稀土氧化物、设计含密着剂搪瓷釉、添加第二相颗粒、设计自修复搪瓷涂层四个研究方法的优缺点。搪瓷涂层的玻璃相本质决定了从热膨胀系数以及力学性能等方面改性, 只能在有限的范围内提高其抗热震剥落能力, 随着热循环时热应力的积累, 涂层仍有开裂、剥落的隐患。

自修复涂层则能从根源上解决搪瓷因裂纹失稳扩展而发生剥落的失效问题。自修复搪瓷中的微裂纹能在 800 °C 空气中快速地自动愈合, 在新功能材料中具有明显的优势, 不仅能应用于高温防护领域, 还可用作结构材料, 随着研究的深入展开, 自修复搪瓷复合材料拥有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] CHEN M, LI W, SHEN M, et al. Glass-ceramic coatings

on titanium alloys for high temperature oxidation protection: Oxidation kinetics and microstructure[J]. Corrosion science, 2013, 74: 178-186.

[2] LI W, CHEN M, WU M, et al. Microstructure and oxidation behavior of a SiC-Al₂O₃-glass composite coating on Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy[J]. Corrosion science, 2014, 87: 179-186.

[3] CHEN M, LI W, SHEN M, et al. Glass coatings on stainless steels for high-temperature oxidation protection: Mechanisms[J]. Corrosion science, 2014, 82: 316-327.

[4] WANG X, CHEN M, ZHU S, et al. Oxidation behavior of glass-based composite thermal barrier coating on K417G superalloy with a NiCoCrAlY bond coat at 1000 °C[J]. Surface and coatings technology, 2015, 270: 314-323.

[5] CHEN M, ZHU S, WANG F. High temperature oxidation of NiCrAlY, nanocrystalline and enamel-metal nano-composite coatings under thermal shock[J]. Corrosion science, 2015, 100: 556-565.

[6] YU Z D, CHEN M H, CHEN K, et al. Corrosion of enamel with and without CaF₂ in molten aluminum at 750 °C [J]. Corrosion science, 2019, 148: 228-236.

[7] 廖依敏, 丰敏, 陈明辉, 等. TiAl 合金表面搪瓷基复合涂层与多弧离子镀 NiCrAlY 涂层的抗热腐蚀行为对比研究[J]. 金属学报, 2019, 55(2): 61-69.

LIAO Y M, FENG M, CHEN M H, et al. Comparative study of hot corrosion behavior of the enamel based composite coatings and the arc ion plating NiCrAlY on TiAl alloy[J]. Acta metallurgica sinica, 2019, 55(2): 61-69.

[8] CHEN K, CHEN M H, YU Z D, et al. Simulating sulfuric acid dew point corrosion of enamels with different contents

- of silica[J]. Corrosion science, 2017, 127: 201-212.
- [9] CHEN K, CHEN M H, YU Z D, et al. Exploring the hindering mechanism of element Ti on the adherence of CoO-bearing one-coat enamel/steel[J]. International journal of applied ceramic technology, 2019, 16: 185-194.
- [10] SCHAEFFER H A. Oxygen and silicon diffusion-controlled processes in vitreous silica[J]. Journal of non-crystalline solids, 1980, 38-39: 545-550.
- [11] SCHAEFFER H A. Diffusion-controlled processes in glass forming melts[J]. Journal of non-crystalline solids, 1984, 67(1/3): 19-33.
- [12] KAJIHARA K, MIURA T, KAMIOKA H, et al. Diffusion of oxygen molecules in fluorine-doped amorphous SiO₂[J]. Materials science & engineering: B (advanced functional solid-state materials), 2010, 173(1/3): 158-161.
- [13] DATTA S, DAS S. A new high temperature resistant glass-ceramic coating for gas turbine engine components[J]. Bulletin of materials science, 2005, 28(7): 689-696.
- [14] SARNO R D, TOMOZAWA M. Toughening mechanisms for a zirconia-lithium aluminosilicate glass-ceramic[J]. Journal of materials science, 1995, 30: 4380-4388.
- [15] ZHENG D, ZHU S, WANG F. Oxidation and hot corrosion behavior of a novel enamel-Al₂O₃ composite coating on K38G superalloy[J]. Surface & coatings technology, 2006, 200(20): 5931-5936.
- [16] CHEN M H, SHEN M L, ZHU S L, et al. Comparative study of interfacial reaction between superalloy substrate and glass coating with and without alumina particles incorporation[J]. Applied surface science, 2013, 271: 228-233.
- [17] 邵规贤, 苟文彬, 闻瑞昌, 等. 搪瓷学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1983.
- SHAO G X, GUO W B, WEN R C, et al. Enamel[M]. Beijing: Light Industry Press, 1983.
- [18] 郭策安, 陈明辉, 廖依敏, 等. 模拟燃气热冲击条件下搪瓷基复合涂层的防护机理研究[J]. 金属学报, 2018, 54(12): 113-120.
- GUO C A, CHEN M H, LIAO Y M, et al. Protection mechanism study of enamel-based composite coatings under the simulated combusting gas shock[J]. Acta metallurgica sinica, 2018, 54(12): 113-120.
- [19] ZHENG D, ZHU S, WANG F. Oxidation and hot corrosion behavior of a novel enamel-Al₂O₃ composite coating on K38G superalloy[J]. Surface & coatings technology, 2006, 200(20/21): 5931-5936.
- [20] WU M, CHEN M, ZHU S, et al. Protection mechanism of enamel-alumina composite coatings on a Cr-rich nickel-based superalloy against high-temperature oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2016, 285: 57-67.
- [21] 邬明钰. 搪瓷基复合涂层的组织结果调控及抗高温氧化机制研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2017: 91-95.
- WU M Y. A study on microstructure regulation and protection mechanism against high temperature oxidation of enamel-based composite coatings[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2017: 91-95.
- [22] LI W, ZHU S, WANG C, et al. SiO₂-Al₂O₃-glass composite coating on Ti-6Al-4V alloy: Oxidation and interfacial reaction behavior[J]. Corrosion science, 2013, 74: 367-378.
- [23] 沈明礼. 颗粒增强抗高温腐蚀搪瓷涂层的热学和高温氧化性能研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2011: 49-53.
- SHEN M L. High temperature performance of ceramic-particle reinforced enamel coatings for Ni- and Ti-based alloys[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2011: 49-53.
- [24] 李文波. 玻璃陶瓷复合涂层原位制备方法及其高温腐蚀行为研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2014: 26-27.
- LI W B. In situ preparation and high temperature corrosion behavior of glass-ceramics composite coatings[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2014: 26-27.
- [25] 倪亚茹, 陆春华, 张焱. 稀土对硼铝硅酸盐玻璃形成及热膨胀性能的影响[J]. 稀土, 2006, 27(1): 83-86.
- NI Y R, LU C H, ZHANG Y. Effect of rare earth on formation and thermal expansion of borosilicate glass[J]. Chinese rare earths, 2006, 27(1): 83-86.
- [26] 安志斌, 张佩宇, 沈晓骏, 等. CeO₂对W-2高温搪瓷涂层微观组织与抗热震性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 20(45): 140-142.
- AN Z B, ZHANG P Y, SHEN X J, et al. Effect of CeO₂ on microstructure and thermal shock resistance of W-2 high temperature enamel coating[J]. Hot working technology, 2016, 20(45): 140-142.
- [27] 韩涛, 王勇, 陈玉华, 等. 氧化铈对玻璃涂层与金属基体密着性的影响[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2002, 26(5): 68-70.
- HAN T, WANG Y, CHEN Y H, et al. Effect of cerium oxide on the tightness of glass coating and metal substrate[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of natural science), 2002, 26(5): 68-70.
- [28] CHEN K, CHEN M, WANG Q, et al. Micro-alloys precipitation in NiO- and CoO-bearing enamel coatings and their effect on adherence of enamel/steel[J]. International journal of applied glass science, 2017, 9(1): 70-84.
- [29] STRIEPE S, HANSJÖRG B, DEUBENER J, et al. Microalloy precipitation at the glass-steel interface enabling adherence of porcelain enamel[J]. International journal of applied ceramic technology, 2015, 13(1): 191-199.
- [30] SHIMIZU T, JIANG Z H, SHIRASAKI M, et al. Interface physical chemistry of enamels (Part 1)[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1998, 6: 105-109.
- [31] DONALD I W. Preparation, properties and chemistry of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coating[J]. Journal of materials science, 1993, 28(11): 2841-2886.
- [32] ARVIND A, KUMAR R, DEO M N, et al. Preparation, structural and thermo-mechanical properties of lithium aluminum silicate glass-ceramics[J]. Ceramics international, 2017, 43(1): 1-10.

- 2009, 35(4): 1661-1666.
- [33] LANGE F F. Fracture energy and strength behavior of a sodium borosilicate glass Al_2O_3 composite system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 54(12): 614-620.
- [34] WOLF W D, VAIDYA K J, FRANCIS L F. Mechanical properties and failure analysis of alumina-glass dental composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 79(7): 1769-1776.
- [35] RAY A, TIWARI A N. Compaction and sintering behaviour of glass-alumina composites[J]. Materials chemistry & physics, 2001, 67(1): 220-225.
- [36] STATHIS G, EKONOMAKOU A, STOURNARAS C J, et al. Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(8): 2357-2366.
- [37] LEE D Y, KIM D J, KIM B Y, et al. Effect of alumina particle size and distribution on infiltration rate and fracture toughness of alumina-glass composites prepared by melt infiltration[J]. Materials science & engineering A, 2003, 341(1/2): 98-105.
- [38] BOLELLI G, CANNILLO V, LUSVARGHI L, et al. Glass-alumina composite coatings by plasma spraying. Part I: Microstructural and mechanical characterization[J]. Surface & coatings technology, 2006, 201(1/2): 458-473.
- [39] BARAN G, DEGRANGE M, ROQUES-CARMES C, et al. Fracture toughness of metal reinforced glass composites[J]. Journal of materials science, 1990, 25(10): 4211-4215.
- [40] BERNARDO E, SCARINCI G, MADDALENA A, et al. Development and mechanical properties of metal-particulate glass matrix composites from recycled glasses[J]. Composites Part A: Applied science & manufacturing, 2004, 35(1): 17-22.
- [41] BERNARDO E, SCARINCI G, HREGLICH S. Mechanical properties of metal-particulate lead-silicate glass matrix composites obtained by means of powder technology[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(11): 1819-1827.
- [42] 李烽杰, 陈明辉, 张哲铭, 等. 金属搪瓷高温防护涂层的制备及其抗热震行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(5): 411-416.
- LI F, CHEN M, ZHANG Z, et al. Preparation and thermal shock behavior of a metal-enamel high-temperature protective coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection, 2019, 39(5): 411-416.
- [43] CHEN M, ZHU S, SHEN M, et al. Effect of NiCrAlY platelets inclusion on the mechanical and thermal shock properties of glass matrix composites[J]. Materials science and engineering: A, 2011, 528(3): 1360-1366.
- [44] BAZIN P, SAUNIER J B. Deformability, fatigue and healing properties of asphalt mixex[C]//Proceedings of the second international conference on the structural design of asphalt pavements. Ann Arbor: Michigan, USA, 1967: 553.
- [45] WIKTOR V, JONKERS H M. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete[J]. Cement and concrete composites, 2011, 33(7): 763-770.
- [46] DRY C M. Smart multiphase composite materials that repair themselves by a release of liquids that become solids[C]//North American Conference on Smart Structures & Materials. Washington: International Society for Optics and Photonics, 1994.
- [47] TAKAHASHI K, YOKOUCHI M, LEE S K, et al. Crack-healing behavior of Al_2O_3 toughened by SiC whiskers[J]. Journal of American Ceramic Society, 2003, 86(12): 2143-2147.
- [48] ONO M, NAKAO W, TAKAHASHI K, et al. Critical conditions for crack-healing of structural ceramics under constant or cyclic stress[J]. Key engineering materials, 2006, 317-318: 461-464.
- [49] NAKAO W, MORI S, NAKAMURA J, et al. Self-crack-healing behavior of mullite/SiC particle/SiC whisker multi-composites and potential use for ceramic springs[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 89(4): 1352-1357.
- [50] HOUJOU K, ANDO K, LIU S P, et al. Crack-healing and oxidation behavior of silicon nitride ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(8): 2329-2338.
- [51] ANDO K, KIM B S, CHU M C, et al. Crack-healing behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composite ceramics and the bending strength of crack-healed body[J]. Key engineering materials, 2003, 247(5): 175-178.
- [52] SONG G M, PEI Y T, SLOOF W G, et al. Oxidation-induced crack healing in TiAlC ceramics[J]. Scripta materialia, 2008, 58(1): 13-16.
- [53] PEI R, MCDONALD S A, SHEN L, et al. Crack healing behaviour of Cr_2AlC MAX phase studied by X-ray tomography[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(2): 441-450.
- [54] ZHU G, WANG X, LU Q, et al. High-temperature crack-healing behaviour and strength recovery of $(\text{MoNb})\text{Si}_2$ [J]. Applied surface science, 2015, 343: 41-48.
- [55] ANDO K, CHU M C, TSUJI K, et al. Crack healing behaviour and high-temperature strength of mullite/SiC composite ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(8): 1313-1319.
- [56] ANDO K, FURUSAWA K, CHU M C, et al. Crack-healing behavior under stress of mullite/silicon carbide ceramics and the resultant fatigue strength[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(9): 2073-2078.
- [57] ZHEN Q, LI Z, HU P, et al. A glass-ceramic coating with self-healing capability and high infrared emissivity for carbon/carbon composites[J]. Corrosion science, 2018, 141: 81-87.
- [58] WANG Z, ZENG F, LI Y, et al. Self-healing effect and oxidation resistance of ZrSiO_4 -glass coating for C/C composites at 1173 K-1573 K[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 792: 496-504.