

# 热喷涂涂层孔隙结构表征研究进展

高培虎<sup>1</sup>, 贾 涵<sup>1</sup>, 王 伟<sup>1,2</sup>, 陈白阳<sup>1</sup>, 郭永春<sup>1</sup>, 杨 忠<sup>1</sup>, 王建东<sup>3</sup>

(1. 西安工业大学, 陕西 西安 710021)

(2. 北方通用动力集团有限公司, 山西 大同 037032)

(3. 中国人民解放军陆军装甲兵军事代表局驻西安地区军事代表室, 陕西 西安 710032)

**摘 要:** 孔隙在热喷涂制备的涂层中较为常见, 孔隙的形貌、大小、分布特征等对涂层的性能有着重要影响。因此, 对热喷涂涂层孔隙结构特征的表征显得尤为重要。本文对热喷涂涂层孔隙结构的表征方法进行了综合评述, 常用的图像分析法包括通过光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜组织图像中的孔隙结构特征进行分析, 浸渗压入法, 气体吸附与解吸附, 原子力探针接触式测量, 射线三维扫描成像 (X 射线、中子射线等), 超声波成像分析等。分析比较了各类方法的优缺点以及适用范围等, 并对热喷涂涂层孔隙结构表征技术的发展进行了展望。

**关键词:** 热喷涂; 涂层; 孔隙; 结构; 表征

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)09-3055-16

热喷涂是一种常用的涂层制备方法, 利用燃烧火焰或等离子热源将某种材料加热至熔化或热塑性状态, 形成一簇高速的熔态粒子流(熔滴流), 熔滴依次撞击基体或已形成的涂层表面, 经过粒子的横向流动扁平化、急速凝固冷却、不断堆积起来而形成的涂层, 其具体工艺过程如图 1 所示<sup>[1,2]</sup>。熔融粒子在与沉积表面接触、撞击变形到凝固的过程中, 粒子液凝固冷却速度非常高, 陶瓷粒子为  $1 \times (10^4 \sim 10^6)^\circ\text{C/s}$ , 金属粒子达到  $1 \times (10^6 \sim 10^8)^\circ\text{C/s}$ <sup>[2,3]</sup>。而前一颗熔滴撞击到沉积表面形成涂层与后一颗熔滴撞击它的表面区域相隔大约 0.1 s, 因此在后一颗熔滴到来前, 前一熔滴有足够的时间变形凝固并得到充分冷却, 所以可以认为每个喷涂粒子的行为都是独立的, 涂层由一个个熔滴经过撞击→扁平变形→冷却凝固堆积而成。

热喷涂涂层的形成过程中熔融粒子的扁平化过程形成了涂层的层状结构, 由于高速熔融粒子撞击到已形成的涂层表面时, 对粗糙表面的不完全填充及粒子之间的不完全结合而形成孔隙。

一般认为, 孔隙的形成有以下几种原因<sup>[4]</sup>: 熔融粒子打在先前沉积粒子上面飞溅而导致的“屏蔽效应”, 变形粒子间不完全重叠, 气孔的形成和凝固收缩等。孔隙按其存在形式又可分为封闭孔隙和贯穿性孔隙。孔隙结构将对热喷涂涂层的使用性能和服役寿命

造成影响<sup>[5-7]</sup>, 因此, 对热喷涂涂层孔隙结构特征进行表征显得尤为重要。

本文对热喷涂涂层孔隙结构的表征方法进行综合评述, 常用的图像分析法包括通过光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜组织图像中的孔隙结构特征进行分析, 浸渗压入法, 气体吸附与解吸附, 原子力探针接触式测量, 射线三维扫描成像 (X 射线、中子射线等), 超声波成像分析等。对于各类方法的优

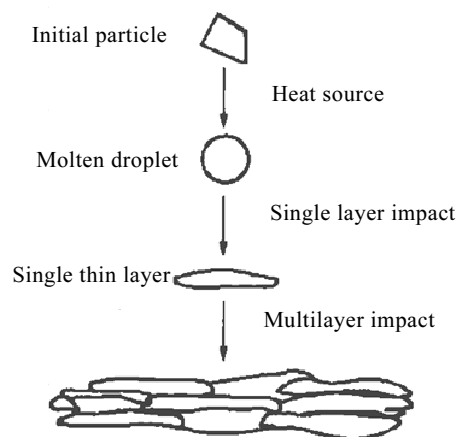


图 1 热喷涂工艺过程

Fig.1 Thermal spraying process<sup>[2]</sup>

收稿日期: 2018-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51771140); 超高温结构复合材料重点实验室创新基金 (6142911010202); 陕西省创新人才推进计划-科技创新团队 (2017KCT-05); 陕西省自然科学基金 (2018JM5003)

作者简介: 高培虎, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, 电话: 029-83208080, E-mail: tiggergaopei@163.com

缺点以及适用范围等进行分析比较，并对热喷涂涂层孔隙结构表征技术的发展进行展望。

## 1 图像分析法

### 1.1 光学显微图像分析

光学显微镜(optical microscope, OM)是热喷涂涂层使用最为广泛的微观结构分析方法，装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室王海斗<sup>[8]</sup>等使用超音速火焰喷涂的方法在 45 钢表面，使用硫化亚铁(FeS)微颗粒制备了固体润滑硫化亚铁涂层，使用光学显微镜的方法观察分析硫化亚铁喷涂层的截面形貌。图 2 为光学显微镜观察的硫化亚铁喷涂层截面组织，可见整个截面内涂层疏密不均，靠近界面处相对致密，而靠近表面处则较疏松。

### 1.2 扫描电子显微图像分析

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)可以表征热喷涂涂层的厚度、孔隙及表面形貌等，也是热喷涂涂层组织分析的常用手段，放大倍数可达数万倍<sup>[9-12]</sup>，根据涂层截面扫描电镜图片，采用灰度法测定涂层截面的孔隙率。

河北工业大学的王召煜<sup>[13]</sup>等采用超音速等离子喷涂技术制备了 FeCrBSi 涂层，使用扫描电子显微镜和能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)观察涂层的截面如图 3 所示。

涂层组织均匀，结构致密，无明显的裂纹及孔洞，只有少量的孔隙存在；层与层之间结合完好，涂层固有的层片状结构不是十分明显。采用基于灰度分析<sup>[14]</sup>的方法对涂层的孔隙率进行了测定，测量值为 2.1%。

大连理工大学的李博宇<sup>[15]</sup>等使用循环雾化流化床干燥技术制备的纳米结构 WC-12Co 复合粉体，经等离子喷涂制备出纳米结构 WC-12Co 涂层。图 4 为纳米结构 WC-12Co 涂层微观组织扫描电镜照片，可

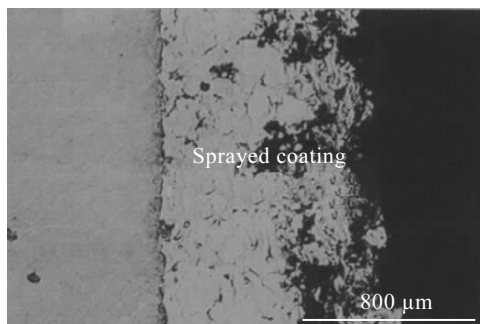


图 2 热喷涂硫化亚铁涂层截面组织

Fig.2 Cross-sectional microstructure of the thermally sprayed FeS coating<sup>[8]</sup>

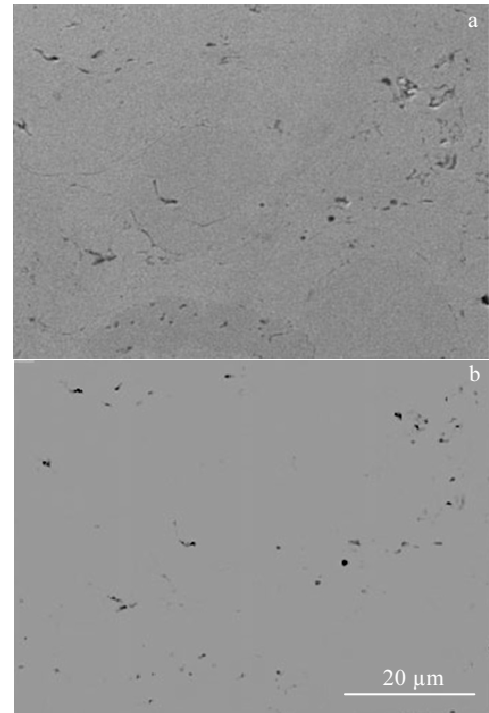


图 3 FeCrBSi 涂层截面微观结构和缺陷轮廓图

Fig.3 Cross-sectional micrograph (a) of the FeCrBSi coatings and its micro-defect morphology in the coatings (b)<sup>[13]</sup>

以看出涂层宏观组织较为均匀致密，且涂层与基体结合良好。图 4b 为图 4a 的局部放大组织照片，可以看出涂层中存有气孔，经过不断沉积的涂层形成层状结构如图 4c 所示。最新研究发现，喷涂陶瓷涂层的层与层之间，并未完全接触，这直接导致涂层的最小粘接强度不是出现在陶瓷与金属基体的界面处，而是在片层与片层之间。同时，由于第二波熔滴冲击压力的作用，使片层与片层之间的未接触区域被挤压至很薄。喷涂熔滴对基体的碰撞、变形与堆积，在颗粒与颗粒之间，颗粒与基体粗糙表面之间，颗粒片层与片层结构之间，都可能未被熔体填满而产生孔隙，孔隙与片层状结构则直接导致陶瓷涂层力学性能的弱化<sup>[16]</sup>。图 4d 为涂层横截面背散射电子照片，可见在涂层中纳米 WC 粒子(暗)大部分保持了原来粒子大小或略有长大，并呈流散型分布于条层状组织(明)基体内<sup>[17]</sup>。

### 1.3 透射电子显微图像分析

透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)的分辨率比较高，一般可以看清楚小于 0.2 μm 的结构。P. Poza 等<sup>[18]</sup>通过透射电子显微镜观察比较了热障涂层恒温氧化过程中热生长氧化物(thermal grown oxide, TGO)生长过程不同时刻的显微结构变

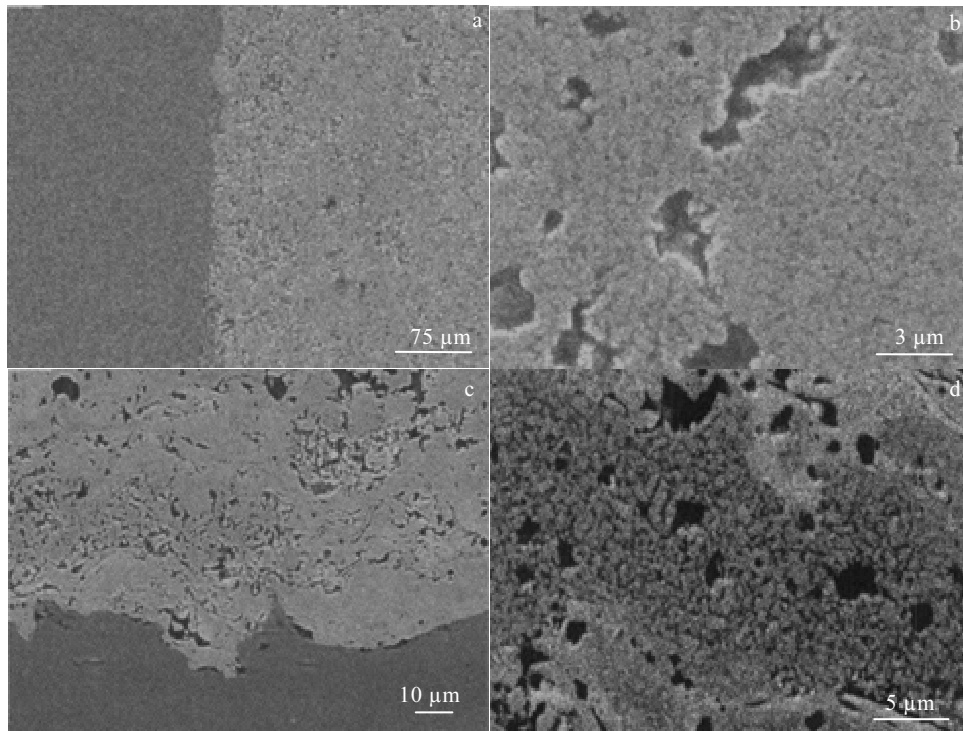


图 4 WC-12Co 纳米结构涂层扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of nanostructured WC-12Co coating: (a~c) SEI images and (d) BEI image<sup>[15]</sup>

化，探明 TGO 在生长过程中组织演变规律，解释了热障涂层宏观氧化行为及其失效原因。与扫描电子显微镜分析类似的是，透射电子显微镜分析需要对试样进行破坏性分析，对于试样的要求更为严格。

哈尔滨工业大学的 He Xiaodong 等<sup>[19]</sup>使用 EB-PVD 方法在多孔 NiO-YSZ 基体制备了 8YSZ 电解质涂层，将涂层剥离之后进行离子减薄处理，沿垂直于涂层表面方向进行 TEM 观察，如图 5 所示。从 TEM 明场相中可以看出，在中心晶体颗粒的周围，连续分布着大量空白的区域，根据透射电镜明场成像原理及成相时电子束的入射方位(电子束垂直于涂层表面入射)，明场相中大片空白的区域对应于阳极涂层内柱状晶间隙处的孔隙。在连续分布的孔隙中央，存在一个尺度在 500 nm 左右的晶粒颗粒。

#### 1.4 定量金相法

定量金相分析方法指的是利用定量金相技术，通过图像自动分析仪选取视场，评定气孔所占的面积，然而这种方法为了保证其具有统计意义，需要花费大量的时间进行重复测量<sup>[20]</sup>。不能很全面、很准确的对孔隙分布、孔隙形貌特征、孔隙之间的相互作用进行描述，更不能根据这些信息对于涂层的性能做出描述。现如今，研究人员利用发达的计算机技术，使得定量金相法的测试速度与准确性有所进步。直接称量法是



图 5 Ni-YSZ 涂层的 TEM 明场相

Fig.5 Bright-field TEM micrograph of the Ni-YSZ coating<sup>[19]</sup>

采用称量的方法测定涂层密度  $\rho_c$  与涂层材料的真实密度  $\rho_m$  进行比较，然后计算得到涂层的孔隙率，计算使用公式(1)

$$P = \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_m}\right) \times 100\% \quad (1)$$

中国科学院上海硅酸盐研究所的李剑锋<sup>[21]</sup>等对  $Cr_3C_2-NiCr$  粉末进行喷涂，对孔隙结构在涂层中的分

布特点进行阐述，较大气孔主要分布在涂层层状颗粒结合界面，较小气孔则主要分布在层状颗粒内部。北京理工大学的张红松<sup>[22]</sup>等利用等离子喷涂技术制备出两种结构不同的梯度热障涂层，利用定量金相技术对两种热障涂层的孔隙进行了研究，发现界面处的孔隙最多；孔隙直径大多为 1~10 μm，涂层结构对孔隙没有影响，等轴孔隙最多。昆明理工大学的刘保福<sup>[23]</sup>等采用等离子喷涂技术制备 ZrO<sub>2</sub>-Ni/Al 热障涂层，用定量金相分析法对涂层的孔隙率、孔隙尺寸和孔隙形状做出了研究。结果表明，陶瓷层、中间层及界面处的孔隙率大小相近，孔隙小的较多，孔隙的形状大多为等轴状，缝隙状最少。北京工业大学的李辉<sup>[24]</sup>等使用 Matlab 图像处理对热喷涂涂层进行了扁平粒子及氧化物的轮廓提取，然后对涂层的孔隙率进行了表征，其具体流程如图 6 所示，该作者使用 Matlab 图像处理的方法得到 TiO<sub>2</sub> 涂层孔隙率情况如表 1 所示。

Matlab 图像处理方法能够方便、高效的提取涂层轮廓，分析涂层结构，直接称量法测定的 TiO<sub>2</sub> 涂层的孔隙率在 6.01%~8.22% 范围内，测得的孔隙率与直接称量法相比，结果较为准确、稳定。

## 2 浸渗压入法

浸渗压入法是利用涂层孔隙结构不封闭的特点，让液体填充进孔隙之中，测量浸渗物的质量等参数对孔隙进行表征的方法，常用的有压汞法等。

北京师范大学的刘培生<sup>[25]</sup>介绍了压汞法可用来测定多孔体的开孔比表面积，要使汞浸入不浸润的孔隙中，须外力做功以克服过程阻力，视毛细管孔道为圆柱形，用  $(P+dP)$  的压力使汞充满半径为  $(r \sim r-dr)$  的毛

细管孔隙中，若此时多孔体中的汞体积增量为  $dV$ ，则得出多孔体的总表面积为：

$$S = \frac{1}{\sigma \cos \alpha} \int_0^{V^{\max}} P dV \tag{2}$$

式中， $P$  为将汞压入半径为  $r$  的孔隙所需压力， $V$  为半径小于  $r$  的所有开孔体积， $(V-dV)$  为半径小于  $(r-dr)$  的所有开孔体积， $\sigma$  为汞的表面张力， $\alpha$  为汞与多孔材料的浸润角。

公式(2)为采用压汞法测定  $P-V$  关系曲线来计算表面积的公式，其中积分值直接从实验所得的压力-容积曲线求得。由此得出试样质量为  $M$  的质量比表面积为：

$$S_w = \frac{1}{\sigma M \cos \alpha} \int_0^{V^{\max}} P dV \tag{3}$$

运用公式(3)计算的比表面积没有考虑孔隙的几何形状，但它规定多孔材料中的孔道截面应均匀，即汞在孔道中的弯月面移动须可逆。这在实际中难以实现，故压汞法测定比表面积须用汞的压入曲线，而不可用退汞曲线。清华大学的王鹏等<sup>[26]</sup>研究发现压汞法的一些典型缺点：汞有毒，对人体有害，需要严格控制每一步操作，防止洒落；测试后会有汞残留，样品不能再使用，回收和保存都比较麻烦。清华大学的常东武等<sup>[27]</sup>分析了压汞法测量孔隙时误差产生的原因，并提出了减小误差的方法。他指出，汞的压缩与油的膨胀、不同特质接触角对测量结果产生影响、汞的纯净度等都会对测量结果造成较大的误差，这些因素造成误差有的时候可以超过 50%。在此基础上建议，使用压汞法测量孔隙时，(1) 实验用汞一定要纯净，加压介质要纯净，没有气泡的干扰；(2) 分析的样品要经过干燥处理，表面清洗；(3) 要保持分析条件的一致。

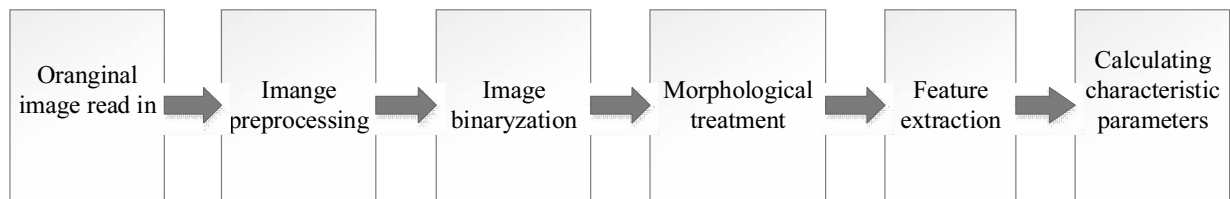


图 6 Matlab 图像处理流程

Fig.6 Matlab image processing flow<sup>[24]</sup>

表 1 Matlab 测得的涂层孔隙率

Table 1 Porosity measured by Matlab software<sup>[24]</sup>

| Field of view | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Porosity/%    | 5.40 | 4.74 | 5.30 | 5.27 | 4.52 | 5.60 | 4.50 | 4.67 |

在实际的测量过程中，一般会将图像分析法和浸渗压入法联合起来使用，对上述两种方法获得的结果综合比较，分析涂层的孔隙情况<sup>[28]</sup>。

## 3 气体吸附-解吸附表征孔隙

通过高纯气体的吸附与解吸附过程，可以分析涂层内部孔隙的特征。哈尔滨工业大学的 B. Meng 等<sup>[29]</sup>使用 EB-PVD 在多孔 NiO-YSZ 基体制备了 8YSZ 电解质涂层，通过 Quanta chrome 公司的 AUTOSORB-1 型自动吸附仪，在 77.35 K 条件下对涂层进行了高纯氮气的吸附与解附分析。试验前在 300 °C 真空条件下进行了 8 h 除气处理，对阳极涂层的比表面积及孔径分布进行了分析和表征。根据 Kelvin 方程，在相对压力为  $P/P_0$  时气体吸附质发生凝聚时的孔半径为：

$$r_k = \frac{-2\sigma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad (4)$$

式中： $r_k$  为 Kelvin 半径(m)， $\sigma$  为液氮在 77.35 K 时的表面张力，其值为  $8.85 \times 10^{-3}$  N/m， $T$  为液氮的沸点(K)，其值为 77.35 K， $V_m$  为氮气的饱和吸附量，在 77.35 K 时为  $34.65 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol， $R$  为摩尔气体常数，其值为 8.31 J/mol·K

由此可以得到  $r_k$  的表达式：

$$r_k = \frac{-9.53}{\ln(P/P_0)} \times 10^{-10} \quad (5)$$

Kelvin 半径表示在相对压力为  $P/P_0$  下气体吸附质发生凝聚时的孔半径。而实际在凝聚之前，孔壁已存在吸附层，或脱附后还留下一层吸附层。因此，实际的孔半径( $r$ )满足公式：

$$r = r_k + t \quad (6)$$

式中： $t$  为多分子吸附膜的层厚(m)。

计算  $t$  的经验公式为：

$$t = 13.99/[0.034 - \lg(P/P_0)]^{0.5} \times 10^{-10} \quad (7)$$

因此，根据实验中测得的相对压力( $P/P_0$ )与吸附气体体积( $V$ )的关系，就可以计算出比表面积和孔径大小的分布。

根据实验测得 Ni-YSZ 涂层的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸附曲线如图 7 所示，经计算涂层的比表面积为 3.232 m<sup>2</sup>/g，平均孔径为 25 nm，总的孔体积 0.0202 cm<sup>3</sup>/g。氮气吸附试验结果表明，涂层为由纳米级的孔隙组成的多孔材料。

### 4 原子力探针接触式测量法

原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)是在扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)的基础上，利用反馈回路控制探针在距样品表面 1 nm 处或远离样品表面扫描(或样品相对于探针扫描)的工作方式，用来获得扫描隧道显微镜不能获得的有关表面的各种信息。它对扫描隧道显微镜的功能有所补充和扩展，主要是克服了扫描隧道显微镜不能观察

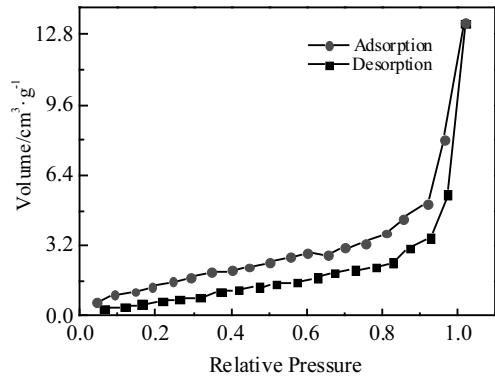


图 7 Ni-YSZ 涂层的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸附曲线

Fig.7 N<sub>2</sub> absorption-desorption curves for the Ni-YSZ coating<sup>[29]</sup>

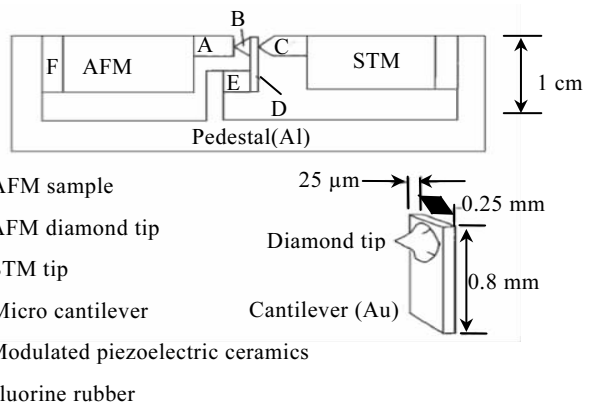


图 8 原子力显微镜工作原理

Fig.8 Atomic force microscope working principle<sup>[30]</sup>

非导电材料表面的不足，可用于绝缘材料表面的微区分析。原子力显微镜的工作原理如图 8 所示<sup>[30]</sup>，将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端固定，另一端有一微小的针尖，针尖与样品表面轻轻接触。由于针尖端原子与样品表面原子间存在极微弱的排斥力( $10^{-8} \sim 10^{-6}$  N)，通过扫描时控制这种力的恒定，带有针尖的微悬臂将对应于针尖与样品表面原子间作用力的等位面而在垂直于样品的表面方向起伏运动。利用光学检测法或隧道电流检测法，可测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化，从而可以获得样品表面形貌的信息。

印度尼赫鲁国家技术研究所的 D Kumar 等<sup>[31]</sup>，在 AA2024-T351 上喷涂了 CoNiCrAlY 粘结层和 7YSZ，使用原子力显微镜对涂层结构做出分析，分别在 20, 40, 60 μm<sup>2</sup> 表面积范围扫描，看出表面粗糙度及表面孔隙的差异如图 9 所示。

### 5 射线(非接触式)三维扫描成像

#### 5.1 共聚焦激光扫描显微镜成像

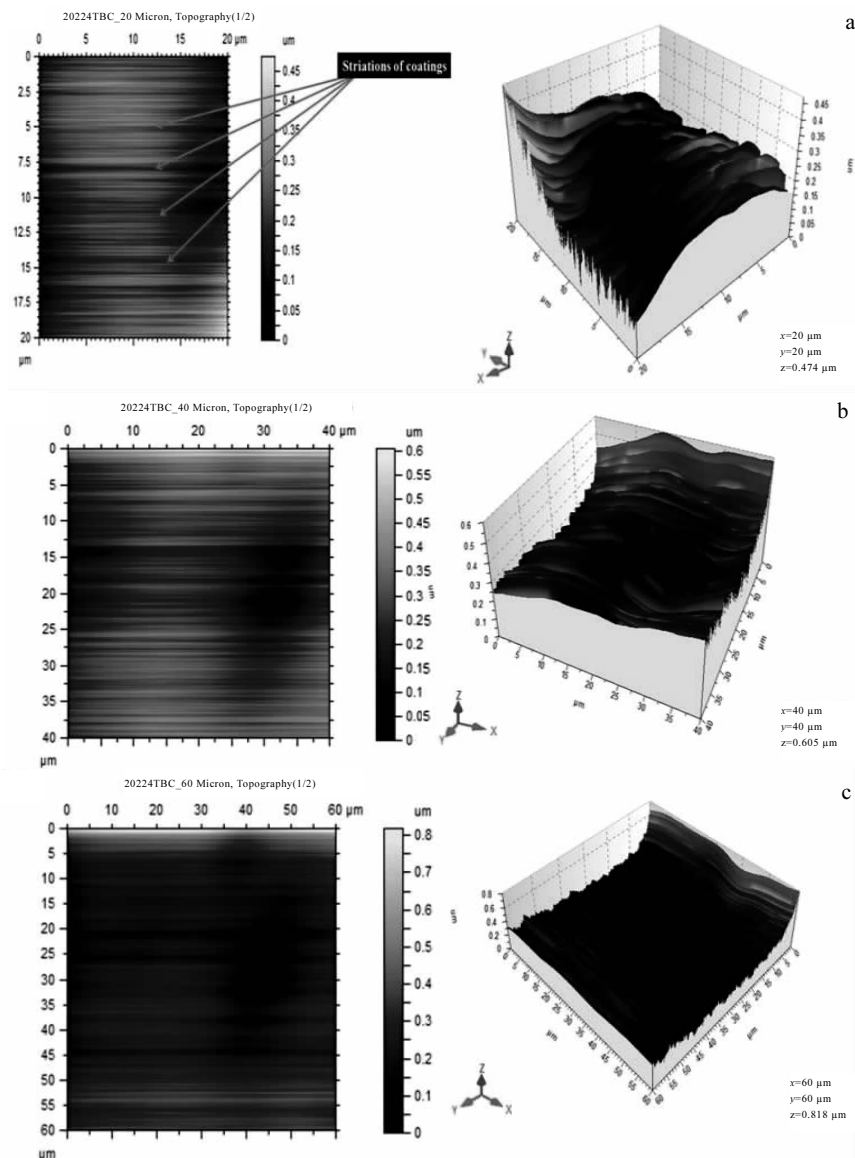


图 9 涂层表面形貌

Fig.9 Topography of top coat surface with 20 μm<sup>2</sup> scan size (a), 40 μm<sup>2</sup> scan size (b), and 60 μm<sup>2</sup> scan size (c)<sup>[31]</sup>

激光扫描共聚焦显微镜(laser scanning confocal microscope, LSCM)在传统光学显微镜的基础上,用激光为光源,逐点、逐线扫描,得到完整的样品信息,再经过计算机处理得到二维和三维图像,其基本工作原理如图 10 所示<sup>[32]</sup>。

中国石油大学(北京)的孙先达<sup>[33]</sup>等通过激光扫描共聚焦显微镜研究涂层孔隙过程中发现,激光扫描共聚焦显微镜能够准确的得到三维空间中孔隙的数据信息,但是其表面部分小于内部的间隙的测试偏差较大,样品表面粗糙度要求极高。卡托维兹西里西亚大学的 S. Stach 等<sup>[34]</sup>使用共聚焦激光扫描显微镜对涂层表面进行三维扫描,通过立体几何多重分形理论对涂层

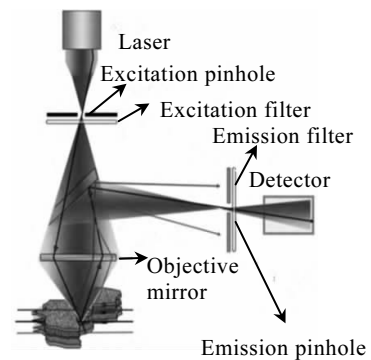


图 10 激光扫描共聚焦显微镜基本原理

Fig.10 Basic principle of the laser scanning confocal microscope<sup>[32]</sup>

表面的孔隙三维重构，结果如图 11 所示。使用这种方式可以在一定程度上确定出涂层表面孔隙的分布、形状和大小，但是对于涂层内部孔隙还是没有完整的表征。

### 5.2 计算机层析成像

用来描述涂层形貌的另外一个技术是计算机层析成像(Computed tomography, CT)<sup>[35]</sup>，其基本原理是利用射线穿过物体的衰减规律，获取某种物理量的测试值，重建物体内部某一特定断面上的某种物理量的无重叠二维图像，采用依次相继获取的一系列断面图可构成三维内部立体图像。工业 CT 是在无损伤状态得到被检测断层的二维灰度图像，它以图像的灰度去分辨被检测物材质的基本状况(因为灰度是直接反映密度的)，即密度分辨率，以密度分辨率表征工业 CT 图像再现材料密度，通常用图像上可以识别的最小物体对比度定量：

$$\text{对比度} = \Delta\mu / \mu_{\text{ref}} \times 100\% \quad (8)$$

$$= |\mu_1 - \mu_{\text{ref}}| / \mu_{\text{ref}} \times 100\% \quad (9)$$

式中： $\mu_1$ 为细节特征的衰减系数值； $\mu_b$ 为背景材料的衰减系数值； $\Delta\mu$ 为两者的实际对比度； $\mu_{\text{ref}}$ 为参考衰减系数(一般指 $\mu_b$ )。

影响物体对比度的因素有材料的组分特性、密度及射线能量等。研究表明：在低能量下，射线和材料

的相互作用主要是光电效应，此时材料的组分特性对衰减起主要作用；在高能量下，康普顿散射占主导地位，此时，材料的密度与衰减系数成近似比例关系，对于均匀的材料，密度与线性主衰减系数直接成比例。在工业CT图像上，CT值反映的是线性主衰减系数，因此CT值与密度直接成比例。

利用微焦点 CT 可在不造成损坏的前提下对复合材料微观孔隙结构进行成像，从 CT 图像上可分析孔隙率、孔隙大小、分布等参数。通过微焦点工业 CT 图像计算孔隙率时，以孔隙所占的面积与总面积的比值来表示。在 CT 图像中 CT 值与密度直接成正比，因此孔隙处的 CT 值与实体处的 CT 值会有区别。因此我们可以设定一阈值，把 CT 值低于阈值的象素认为是气孔，所有低于阈值的象素数与总象素数之比即为试样的孔隙率  $X$ ，即

$$X = \sum A_1 / A \times 100\% \quad (10)$$

式中： $A_1$ 为 CT 值低于阈值的象素数； $A$ 为试样所占区域的总像素数。

通过图像分析，不仅可计算出孔隙率，同时还可计算出所研究区域内孔隙所占的面积、平均 CT 值及标准偏差，平均 CT 值可用于比较试样内不同区域的密度差异，而标准偏差可表明材料内部密度的均匀性。

由于 CT 图像本身及阈值分割参数对分割结果具有很强的敏感性，可能在操作过程中增加或减小孔隙的个数，甚至造成孔洞的模糊及连通，同时，即便是基于相同的数据，不同的学者可能会选择不同的图像阈值分割算法或采用不同的阈值，计算得出的结果主观性较大。因此，采用 CT 图像分析来计算孔隙率具有一定的随机性，这表现在孔隙率提取算法的差异，不同的提取算法对参数具有不同的依赖程度，如阈值分割算法虽然简单易行，但要确定合理的阈值需要进行大量的试验，不同的阈值对试验结果的影响较大。

常规工业计算机层析成像由于空间、分辨率有限，不能做到对材料的微小特征进行检测，高分辨率 CT 是一种比较好的涂层分析技术，包括微焦点 CT、同步辐射 CT 以及最新的纳米 CT。P. Spanne 等<sup>[36]</sup>采用同步辐射 CT 设备研究热喷涂热障涂层的缺陷检测，同步辐射 CT 可以提供 2  $\mu\text{m}$  的细节识别能力，可对热障涂层中的裂纹和孔隙进行检测。

南昌航空大学的敖波等<sup>[37]</sup>在合金基体材料表面制备氧化铝喷涂，进行 X 射线成像分析。其结果如图 12 所示，从图 12a 可以看出 edge 指向的边缘反映了涂层表面厚度不均匀。同时采用多尺度对比度增强算法对图 12a 进行处理，得到图 12b。发现由于热喷涂

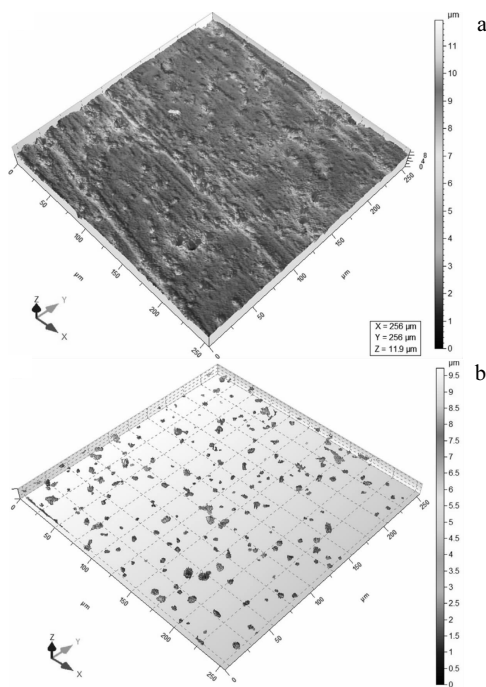


图 11 涂层表层孔隙和涂层孔隙三维图

Fig.11 Coated surface porosity (a) and 3D map of coating pores (b)<sup>[33]</sup>

涂层区域灰度不均匀，表现为坑坑洼洼，出现这种情况的原因可能与热喷涂涂层厚度方向存在较多孔隙有关。采用微焦点 CT 对试样进行致密性分析，同时将热喷涂涂层内部孔隙进行三维重构。从图 13 中可以看出，当  $y$  轴切片层数为 1102 层时已开始出现涂层，从涂层上可以发现多个孔隙，认为基体和涂层呈交错连接。使用 VGstudio MAX 软件自带测量功能进行孔隙长径测量，对图 13a 中孔隙 1 经测量长径方向约为  $24.8 \mu\text{m}$ ，孔隙 2 长径方向约为  $20.14 \mu\text{m}$ 。当  $y$  轴切片层数为 1108 层时，涂层成分明显增多，孔隙数量、尺寸都明显增大。对图 13b 中孔隙 3 经测量长径方向约为  $27.79 \mu\text{m}$ ，孔隙 4 长径方向约为  $28.38 \mu\text{m}$ ，孔隙 5 长径方向约为  $48.07 \mu\text{m}$ 。当  $y$  轴切片层数为 1120 层时，已不存在基体材料，该层周围区域存在大量微小孔隙，而中间区域附近存在较大黑色区域，可能是由于涂层表面存在凹坑所致。当  $y$  轴切片层数为 1148 层时，亮的部分为氧化铝涂层，可以看出氧化铝涂层厚度不均匀。从  $y$  轴方向不同位置的涂层切片图像分析得到，该涂层存在大量孔隙，致密性较低。

作者沿  $y$  轴方向截取 282 层 CT 图像，850~1131 层，使用 VGstudio MAX 软件，将热障涂层内部的孔隙进行分割，见图 14a，经过分割提取表面凹坑部分后得到的孔隙可视化结果见图 14b，其中红色立方框表示图像范围。

### 5.3 三维 X 射线显微镜成像

三维 X 射线显微镜(3D X-ray microscopy)是一种基于同步辐射光源先进光学发展起来的新型 CT 成像技术，吸纳了传统 CT 技术与光学显微技术的长处，使用了先进的放大成像技术，其分辨率有一个很大的进步<sup>[38-40]</sup>。三维 X 射线显微镜成像与传统 CT 不同，采用两级放大技术，这样 X 射线显微镜的放大倍数是几何投影放大倍数与光学放大倍数的乘积，其两级放大技术结构如图 15 所示。首先，与传统显微 CT 一样对样品进行几何放大成像，当射线源固定时，几何放大倍数取决于几何参数 Dis1 和 Dis2。然后 X 射线被

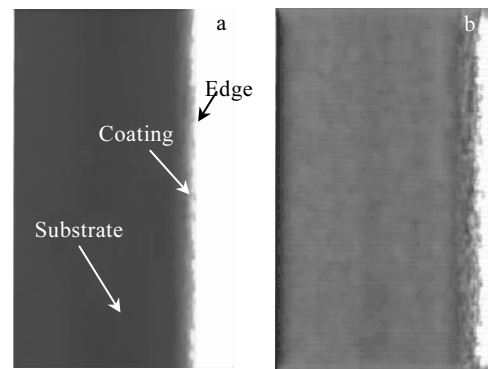


图 12 高分辨率 X 射线成像 (a) 和对比度增强 (b)<sup>[37]</sup>

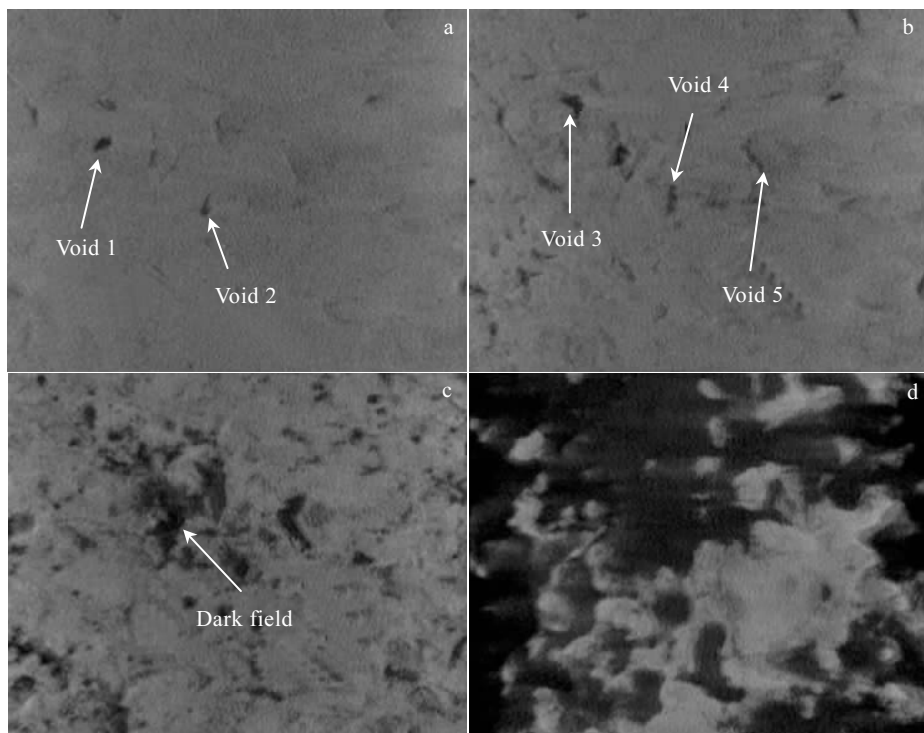


图 13 沿  $y$  轴方向不同位置的热障涂层 CT 图像

Fig.13 CT images of TBC in different cross sections along  $y$  axis: (a) slice 1102 , (b) slice 1108, (c) slice 1120, and (d) slice 1148<sup>[37]</sup>



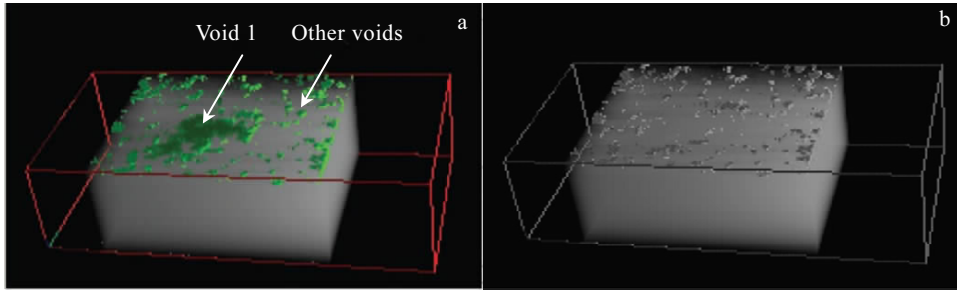


图 14 热喷涂涂层内部孔隙可视化三维重构

Fig.14 3D visualization of voids in thermally sprayed coatings<sup>[37]</sup>

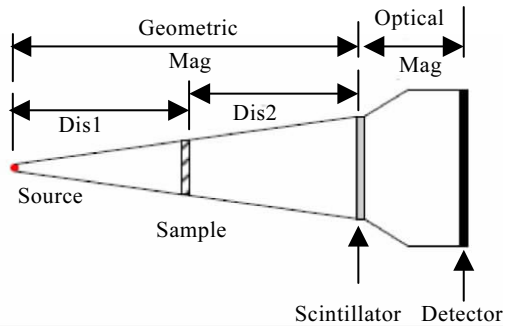


图 15 X 射线显微镜两级放大结构示意图

Fig.15 Two-stage magnification architecture of XRM<sup>[40]</sup>

探测器的闪烁屏接收转换为可见光，再通过光学耦合系统将可见光传送到 CCD (charge coupled device) 芯片进行图像输出。此时，图像被可见光系统进行了光学放大。连续采集多个角度下的投影图像，通过锥束 CT 重建算法得到重建图像。

南昌航空大学的敖波等<sup>[40]</sup>对双层结构等离子喷涂热障涂层，进行三维 X 射线扫描，三维重构分析孔隙结构。陶瓷隔热层、粘结层内部孔隙的三维分布如图 16 所示。图 16a 所示为陶瓷隔热层孔隙特征，据统计陶瓷层有 1348 个孔隙，最小孔隙直径 5.2 μm，最大孔隙直径为 111.7 μm，平均孔隙直径 17.7 μm，直径小于 20 μm 的孔隙占总孔隙的 73.6%，直径小于 46.7 μm 的孔隙占总孔隙的 96.4%，直径大于 100 μm 的孔隙占总孔隙的 0.15%。图 16b 所示为粘结层孔隙情况，总共有 776 个孔隙，最小孔隙直径 5.2 μm，大孔隙直径为 114.4 μm，平均孔隙直径 15.1 μm，直径小于 20 μm 的孔隙占总孔隙的 82.0%，直径小于 46.7 μm 的孔隙占总孔隙的 96.8%，直径大于 100 μm 的孔隙占总孔隙的 0.13%。根据这个结果，孔隙直径多数分布在 46.7 μm 以下。提出了体积孔隙率的计算，其公式为：

$$P_v = \frac{V_p}{V} \times 100\% \quad (11)$$

式中： $P_v$ 为体积孔隙率， $V_p$ 为孔隙所占的体积， $V$ 为总体积。

将统计的孔隙计算，得到体积孔隙率，具体情况如表 2 所示。

中国原子能科学研究院的占勤<sup>[41]</sup>研究发现，一般情况下 X 射线衍射时入射角都比较大，这样射线的穿透力就比较强，此时探测到的信息包含基体信息和表面信息。这就使得获得的信息比较复杂。掠入射 X 射线衍射分析(GXRD)方法是检测涂层表面相结构的一种快速无损有效方法，其掠射角一般小于 5°，即入射 X 射线贴着涂层表面入射，因此入射 X 射线所穿透的体积中涂层表面信息较多，表面氧化膜衍射的信息就

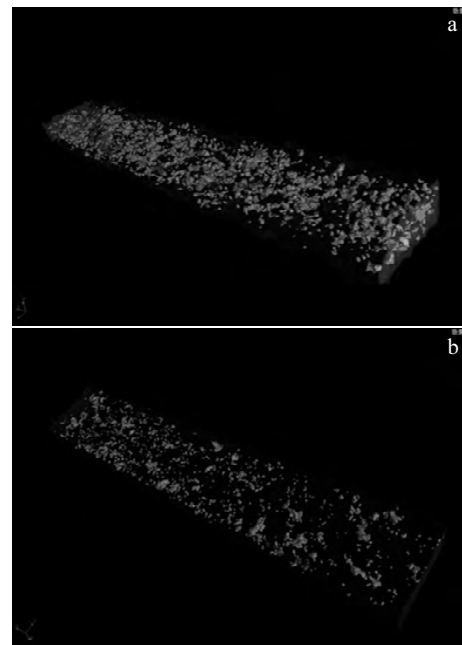


图 16 热障涂层孔隙分析

Fig.16 Analysis of pores in TBCs: (a) 3D visualization of pores in ceramic topcoat and (b) 3D visualization of pores in bond coat<sup>[40]</sup>

表 2 热障涂层孔隙率

Table 2 Porosity of the TBCs<sup>[40]</sup>

| Constituent                          | Voxel number of pores | $V_p/\mu\text{m}^3$ | $V/\mu\text{m}^3$ | $P_v/\%$ |
|--------------------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|----------|
| Ceramic topcoat                      | 376549                | 1637952.3           | 47273926.4        | 3.46     |
| Bond coat                            | 124893                | 543272.7            | 40983419.9        | 1.33     |
| TBCs                                 | 501442                | 2181225             | 88257346.3        | 2.47     |
| Interface of bond coat and substrate | 249572                | 1085614.5           | —                 | —        |

容易出来。对于特定材料而言,需要结合材料实际成分、厚度等信息选择合适的入射角  $\alpha$  才能得到对应深度所含相的衍射信息,进而可以获得真实的相结构组成<sup>[42]</sup>。

中科院沈阳金属研究所的 S. D. Zhang<sup>[43]</sup>等采用 3D-XRT 技术对铁基非晶涂层进行三维表征,直观形象地观察涂层内部孔隙分布以及形貌。研究表明,尺寸 1~10  $\mu\text{m}$  的孔隙存在最多,涂层与基体界面处孔隙率最高。装甲兵工程学院的王晓明<sup>[44]</sup>等对 Al 基金属玻璃涂层孔隙特性进行了表征,采用 XRT 方法观察涂层孔隙的图像如图 17 所示。图 17a 部分左边为涂层三维图像,右边为涂层内孔隙三维图像,图 17b 为 X-Z 面二维截面图像,图 17c 为 X-Y 面二维截面图像,根据实验测得涂层孔隙率基本小于 1%,且沿厚度方向上变化不大,绝大多数孔隙的尺寸在 10  $\mu\text{m}$  以上,尤以 5  $\mu\text{m}$  附近的居多,孔隙基本呈近球形,在涂层内部分布均匀。同时,涂层/基体界面处的孔隙多呈不规则形状,且此处孔隙的大小和分布与涂层内部较为一致。涂层孔隙率约为 1.0%,体积大于 1000  $\mu\text{m}^3$  的孔隙数约占孔隙总数的 8%,但这部分大孔隙的体积约占孔隙总体积的 83%,说明小尺寸微孔所占比重很小。

西安工业大学的 Gao Peihu 等<sup>[45]</sup>在研究中空孔隙的时候,使用 X 射线三维扫描方法对涂层的三维结构

进行了表征,将涂层内部的孔隙尺寸进行了统计。不同颜色代表孔隙的不同尺度,根据各种色块尺寸、比例分别确定各类孔隙的大小、即孔隙率、分形特征。

### 5.4 小角 X 射线散射法

中国矿业大学的赵毅鑫等<sup>[46]</sup>研究发现,小角 X 射线散射(small angle X-ray scattering, SAXS)是研究倒易空间原点附近的相干散射现象,它的强度分布只与散射体的粒子大小及其分布有关,而与散射体的应力状态和结构因素无关。纳米尺度的微粒子和微孔洞是产生小角散射的典型情况,而煤是典型的多孔介质。一个电子在不同方向的散射强度由汤姆逊(Thomson)公式决定:

$$I_e(\theta) = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (12)$$

其中,  $I_0$  为入射 X 射线强度,  $a$  为试样到接收器的距离,  $e$  为电子电荷,  $m$  为电子质量,  $c$  为光速,  $\theta$  为散射角,令

$$i_e = \frac{e^4}{m^2 c^4} = \frac{(4.8 \times 10^{-10} \text{esu})^4}{(9.11 \times 10^{-28} \text{g})^2 (3.0 \times 10^{10} \text{cm/s})^4} = 7.9 \times 10^{-26} \text{cm}^2$$

对于多粒子体系,如果粒子之间的相互距离远远大于粒子本身的尺寸,散射强度则可近似为单个粒子散射强度的简单的加和。因此,对于  $M$  个不相干的粒子体系,其散射强度可认为近似满足 Guinier 定律

$$I(q) = I_e \cdot M \cdot n^2 \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (13)$$

其中,  $I_e$  为一个电子的散射强度,  $M$  为粒子个数,  $n$  为一个粒子中的电子数目,  $R_g$  为粒子的回转半径;当粒子形状为圆形时,粒子半径  $R$  和旋转半径  $R_g$  的关系为:  $R_g = \sqrt{\frac{3}{5}}R$ ;  $q$  为散射矢量,单位为 1/nm;  $I(q)$  为散射强度。

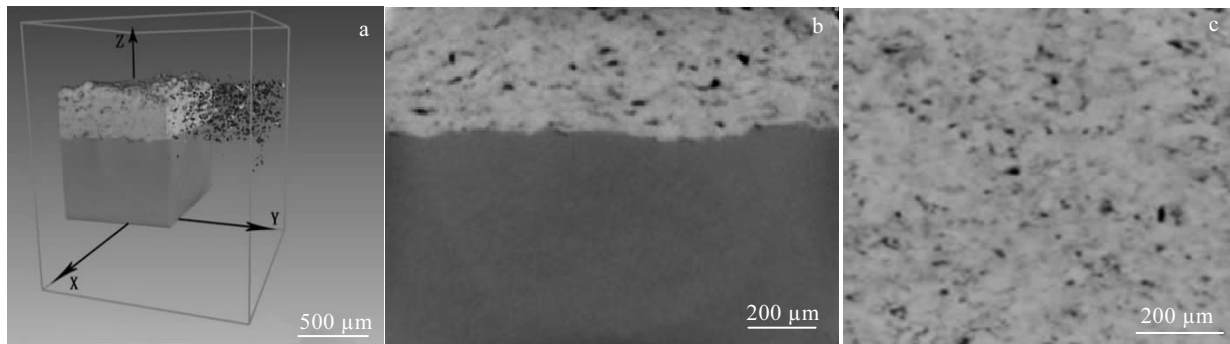


图 17 涂层孔隙的 X 射线三维形貌图像

Fig.17 X-ray three-dimensional images of coating pores<sup>[44]</sup>

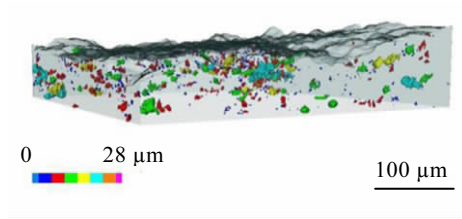


图 18 热障涂层孔隙结构 X 射线三维扫描表征

Fig.18 X-ray 3D scanning characterization of pores in TBCs<sup>[45]</sup>

由  $q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$  可得出散射强度随散射角度的增加而减小。通过 SAXS 实验观测可得到  $q$  和  $I(q)$  的关系，对其进行数据处理，进而获得散射体相关结构信息，如散射体的回转半径、粒径大小、形状、分形维数、界面层厚度等<sup>[47]</sup>。

小角散射数据可分别依据 Guinier 定理<sup>[47]</sup>、Debye 定理<sup>[48]</sup>和 Porod 定理<sup>[49]</sup>进行数据分析。Guinier 定理主要反映散射体的尺度及其分布特征；Porod 定理主要表示散射强度随散射角度的变化；而 Debye 定理主要反映散射体之间的相关程度。

应用 Porod 定理，基于 SAXS 数据可计算散射体比表面积、判断两相界面是否明锐等，但因实际散射体系的复杂性，各散射体系对 Porod 定理的遵循与偏离情况不同。Porod 定理指出：在理想长缝光源条件下，散射体具有不均匀电子密度和明显界面，且  $q$  趋于较大值时，SAXS 散射强度遵循以下关系：

$$\lim[q^4 gI(q)] \text{ 或 } \lim[\ln[h^4 gI(h)]] = \ln K \quad (14)$$

式中， $K$  为 Porod 常数。当散射颗粒存在模糊的相边界时，将导致 Porod 散射曲线的负偏离，即式(14)左侧乘积随  $h$  增大而减小；当散射颗粒内存在电子密度涨落时，将导致 Porod 散射曲线的正偏离，即式(14)左侧乘积随  $h$  增大而不断增大，Porod 散射曲线在高角区不再趋于定值，而呈现斜率为正的斜直线<sup>[50]</sup>。

基于 Guinier 定理，并利用逐级切线法可计算散射体中不同孔径孔隙所对应的体积分数，公式如下：

$$W_1 : W_2 : \dots : W_i = \frac{K_1}{(R_1)^3} : \frac{K_2}{(R_2)^3} : \Lambda : \frac{K_i}{(R_i)^3} \quad (15)$$

式中， $W_i$  为体积分数， $K_i$  为截距， $R_i$  为回转半径<sup>[51]</sup>。

大多数随机聚集过程均产生分形结构。分形是一类无特征长度、自相似的结构，其不规则程度的定量表征参数是分形维数  $D$ <sup>[51]</sup>。分形物体的 X 光小角散射强度在分形区可用幂律表示

$$I(q) = I_0 q^{-\alpha} \quad (16)$$

其中， $\alpha$  为介于 0~4 之间的值，取  $\ln I(q) - \ln q$  曲线存在

线性区域的斜率为  $d$ ，则  $\alpha = -d$ 。当  $0 < \alpha < 3$  时，散射体为质量分形或孔分形，其分形维数  $D_m/p = \alpha$ ；当  $3 < \alpha < 4$  时，散射体为表面分形，其分形维数  $D_s = 6 - \alpha$ 。因此，若  $\ln I(q) - \ln q$  曲线存在线性区域，则表明存在分形现象，进而可通过  $\ln I(q) - \ln q$  大小判断分形为表面分形还是质量分形<sup>[51]</sup>。

### 5.5 小角中子散射法

中国地质大学的张天付等<sup>[52]</sup>小角中子散射 (small angle neutron scattering, SANS) 是通过分析长波长中子 (0.2~2 nm) 在小角度范围 (约小于 2°) 内的散射强度来研究几到几百纳米范围内的物质结构的一种实验技术。相对于其他电磁辐射，小角中子散射具有散射强度随原子序数变化无规则；对较轻原子，比较敏感；穿透力强，适于研究在各种环境条件下的结构及其变化等优点而备受关注。实验通过获得初步的散射曲线等原始数据，并根据样品的实际情况，建立相应的模型，进一步解析可得到微结构信息，如孔隙度、孔隙形态、孔隙大小与分布、孔隙连通性等。长治学院的李燕<sup>[53]</sup>通过散射实验获取散射长度密度，Anovitz 等<sup>[54,55]</sup>和 Jin 等<sup>[56]</sup>分别展示了如何通过散射实验获取散射矢量、散射强度等实验参数研究孔隙系统，他们指出：散射矢量与散射强度拟合的散射曲线图可以反映孔隙的大小、形态、分布以及分形维数；经过傅里叶变换后，可以计算出孔隙度；而通过对比“干样”与“湿样” $H_2O/D_2O$  的散射长度密度差异，可以有效区分孤立孔隙和连通孔隙，这也是小角中子散射相比其他方法最大的长处。但是小角中子散射设备投入大，实验要求严格，国内使用的比较少，这个领域用于涂层孔隙研究的比较少。

### 5.6 中子射线同步辐射三维扫描成像

中国科学技术大学汪敏等<sup>[57]</sup>将同步辐射结合到 CT 中，形成 SR-CT (synchrotron radiation computed tomography) 技术，其示意图如图 19 所示，主要由同步辐射光源、单色晶体、旋转装置、射线以及图像处理 5 部分组成。其中单色晶体的作用是将同步辐射光变成单色光，旋转装置通过旋转从而实现试件在不同视角下的连续投影成像，射线用于接受投影像，而图像处理部分包括对投影像的预处理、射线投影值的提取、物体断层图像的重建以及物体重建图像的三维组装与显示等。

通过调节单色晶体与同步辐射光源间夹角 ( $\beta$ ) 来调节实验需要的光子能量，光子能量的选择根据实验试件的材料成分而定，亦即根据材料的质量吸收系数、试件尺寸选择合适的光子能量，以期获得最佳的图象质量。一般而言，对于轻元素材料，如复合材料、高

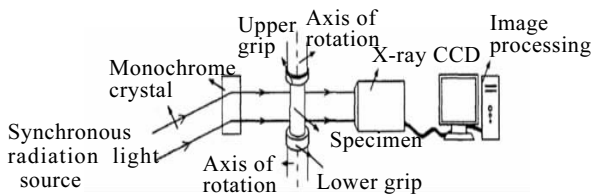


图 19 SR-CT 技术实验装置示意图

Fig.19 Schematic diagram of SR-CT technology experimental device<sup>[57]</sup>

分子材料等应选用较小的光子能量，对于重元素材料如金属、合金材料等应选用较大的光子能量。单色晶体与同步辐射光源间夹角  $\beta$  值由布拉格衍射公式计算可得：

$$\beta = \arcsin \frac{\lambda}{2d} \quad (17)$$

式中： $d$ 表示相邻原子层间的距离， $\lambda$ 即为所需选择光子能量的波长。

选择适当的光子能量,再根据被检测试件的大小来确定投影间隔角度( $\varphi$ )。投影间隔角度是指投影成像时,每旋转多少度对物体投影成像一次。为了方便物体断层图像的重建,投影间隔度数为一常数,这样  $\varphi$  值越小投影成像次数就越多,即投影像数( $n$ )越多,这里  $n=180/\varphi$ 。一般情况下,对于较大尺寸试件应选用较小的投影间隔角度,对于较小尺寸试件应选用较大的投影间隔度数。将被检测试件置于旋转台上,通过射线接受投影像。获得一系列投影像后,由重建软件计算得到被检测试件的断层重建图像。

## 6 声波表征方法

### 6.1 超声

大连理工大学的吴迪<sup>[58]</sup>等对热喷涂 Al/h-BN 可磨耗封严涂层的孔隙状况进行超声表征研究,在理论上建立了孔隙状况与封严涂层声速变化率、声压反射系数功率谱极值之间的函数关系,并利用超声实验对这个理论模型进行了验证对比,如图 20 所示。结果发现,孔隙率越低,孔隙尺寸越小,功率谱震荡幅度越大;孔隙率升高,涂层声速变化率增大,功率谱极值之差减小,孔隙尺寸增大,功率谱极值之差也减小;孔隙越弥散、均匀分布,超声波对其影响就越小;聚集越严重,声速变化率越高;孔隙率与孔隙随机形貌综合作用,导致超声参量变化不唯一。

### 6.2 微波

微波检测原理实际上就是研究微波与物质之间的相互作用,通过微波的反射、散射和透射等物理特性,以及被检测材料介电特性的基础上,通过测量微波信

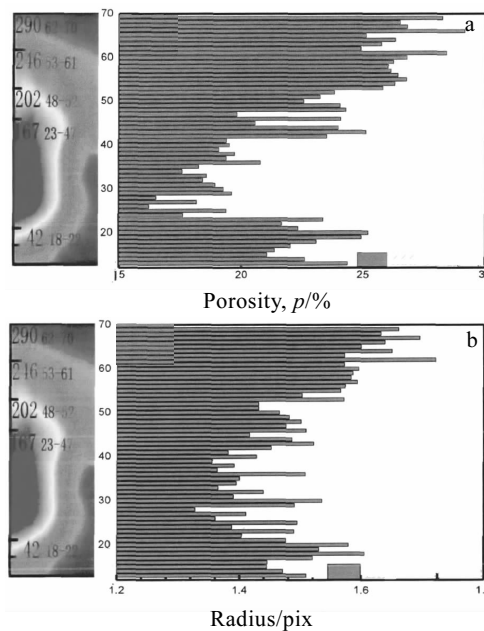


图 20 C 扫描图像与孔隙信息对照

Fig.20 C-scan images and information of the pore: (a) porosity under the same luminance and (b) pore size under the same luminance<sup>[58]</sup>

号参数,实现对被检测材料非电量参数的检测。济南大学机械工程学院的杨玉娥<sup>[59]</sup>等采用微波无损检测技术通过微波信号的反射系数相位差变化来表征涂层孔隙率。反射系数相位差法就是利用微波信号入射到不同孔隙率的热喷涂涂层后,由于金属底板的反射再次透射过热喷涂涂层,得到的反射系数相位差。杨玉娥<sup>[59]</sup>等先使用仿真软件进行仿真研究,再进行实验验证,其结果表明在 37.5 GHz 工作频率附近可以实现孔隙率的微波无损检测,并可达到较高的检测灵敏度,如图 21 所示。但这种方法也存在局限性,对于单个孔隙很难做出准确的描述与表征。

### 6.3 相控阵

相控阵的概念起源于雷达天线电磁波技术,超声相控阵最早仅用于医疗领域。近年来,随着微电子、计算机等新技术的快速发展,超声相控阵逐渐被应用于工业无损检测领域<sup>[60]</sup>。超声相控阵通过各阵元发出声束的有序叠加可以灵活地生成偏转及聚焦声束,不需更换探头即可完成对感兴趣区域的高分辨率检测,且其特有的线性扫查、扇形扫查、动态聚焦等工作方式可在不移动或少移动探头的情况下对零件进行高效率检测。因此,较传统的单晶片超声检测,超声相控阵的声束更灵活、检测速度更快、分辨率更高、更适用于形状复杂的零部件检测。

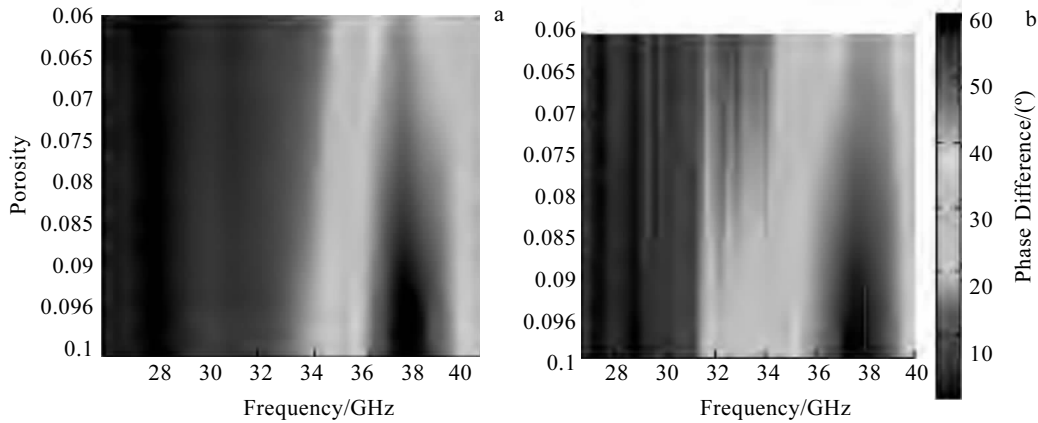


图 21 在 26.5~40 GHz 工作频率不同热障涂层孔隙率对应的微波反射系数相位差

Fig.21 Phase differences with different TC porosity when frequency is 26.5 to 40 GHz: (a) the theoretical results and (b) the experimental results<sup>[59]</sup>

### 6.4 核磁共振

核磁共振是当今医学领域应用较为广泛的高新技术，其基本原理是：利用某些原子核具有自旋磁矩的特性，在施加稳定和交变磁场的条件下来操控这些原子核使之产生响应，通过测量这些微小响应信号用于分析辨别该原子核所处的物理和化学环境信息<sup>[61]</sup>。由于核磁共振技术不涉及原子核的放射性污染问题，所以人们又称核磁共振技术为磁共振技术。中国石化集团新星石油有限责任公司的何小鹤<sup>[62]</sup>在针对核磁共振技术的论述中谈道，核磁共振测试时无毒害、迅速，且不存在无法抵达的孔隙。其次直接测量孔隙，内在孔隙分辨率高，目前核磁共振测量的孔隙范围约为 4 nm~1 μm，且具有直观性。但核磁共振法也有其局限性，现今还没有成熟的解释模型，对模型和参数也有依赖性。磁共振测量孔隙结构有两种技术途径，一种是磁共振弛豫时间法，另一种是磁共振冷冻干燥法。核磁共振弛豫时间测孔法是通过测量饱和在固体孔隙结构中液体的分布(一般为水)来间接表征孔隙分布，即采用饱和在固体孔隙结构中水分子氢核的弛豫时间分布推断多孔固体的孔隙分布<sup>[63,64]</sup>。磁共振冷冻干燥测孔法也是一种间接表征方法，测量时首先将某种液体饱和和填充于待测的多孔固体材料中，降低温度使得该液体在固体材料孔隙中完全凝固，再缓慢升高温度，随温度升高凝固的液体融化成液体，测量温升和融化液体量，由此表征孔结构分布<sup>[65-67]</sup>。有关推导如下<sup>[68]</sup>：

假定  $x$  尺寸的孔隙体积为  $V(x)$ ，孔尺寸在  $x \sim x + \Delta x$  之间的孔体积分布是  $(dV/dx)$ ，设  $T_m(x)$  是孔径为  $x$  的填充液体凝固再融化时的熔点温度，孔体积分布  $(dV/dx)$  可写成：

$$\frac{dV}{dX} = \frac{dV}{dT_m(X)} \times \frac{dT_m(X)}{dX} \tag{18}$$

根据 Gibbs-Thompson 方程：

$$T_m - T_m(X) = \frac{K_f}{X} \tag{19}$$

其中， $K_f$  为受限于孔隙中液体的熔点降低常数，取决于液体本身。

对式(19)进行积分得到：

$$\frac{dT_m(X)}{dX} = \frac{K_f}{X^2} \tag{20}$$

将式(20)代入式(18)中得到：

$$\frac{dV}{dX} = \frac{K_f dV}{X^2 dT_m(X)} \tag{21}$$

通过核磁共振技术测量  $dV/dT_m(x)$ ，再利用式(21)即可计算出多孔固体材料的孔尺寸分布。

由于核磁共振不能探测到大于 100 nm 孔隙的凝固液体熔点降低值，故核磁共振冷冻干燥法只适合检测低于 100 nm 以下的孔隙结构<sup>[68]</sup>。近年来，越来越多的研究者关注于将核磁共振弛豫时间测孔法和冷冻干燥测孔法结合起来多尺度表征硬化水泥浆体孔隙结构，取得了较好效果<sup>[69-71]</sup>，但对于热喷涂涂层孔隙结构的研究较少。

## 7 结论与展望

随着热喷涂技术的推广与应用，对热喷涂涂层性能具有重要影响的内部孔隙结构的表征逐渐引起人们的关注。常用的图像分析法包括通过光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对组织图像中的孔隙结构特征进行分析，浸渗压入法，气体吸附与解吸附，

原子力探针接触式测量, 射线三维扫描成像 (X 射线、中子射线等), 超声波成像分析等。常用的图像分析法可以快捷的统计孔隙率、孔隙大小。射线三维成像技术可以比较准确的分析孔隙形状特征、三维空间分布特征, 近年来成为热喷涂涂层孔隙结构表征方法的研究热点。随着材料结构表征新技术的发展, 未来对于孔隙三维空间分布的连通特性分析将是涂层孔隙结构分布表征研究的热点。

#### 参考文献 References

- [1] Curry N, Markocsan N, Li X H *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011, 20(1-2): 108
- [2] Li Zhuoxin(栗卓新), Fang Jianjun(方建筠), Wei Qi(魏琪) *et al.* *China Mechanical Engineering*(中国机械工程)[J], 2006, 17(11): 1198
- [3] Vardelle M, Vardelle A, Leger A C *et al.* *Journal of Therm Spray Technology*[J], 1994, 4(1): 50
- [4] Wang Zhenlin(王震林), Han Yong(韩勇). *Metal Thermal Spraying Technology and Its Application*(金属热喷涂技术及其应用)[M]. Beijing: Textile Industry Press, 1992
- [5] Guo Shuangquan(郭双全), Feng Yunbiao(冯云彪), He Yong(何勇) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2012, 41(05): 119
- [6] Gan J A, Berndt C C. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 216: 127
- [7] Guo Shuangquan(郭双全), Feng Yunbiao(冯云彪), Fu Junbo(付俊波) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2012, 41(6): 14
- [8] Wang Haidou(王海斗), Xu Binshi(徐滨士), Liu Jiajun(刘家浚) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2005(11): 10
- [9] Bargraser C, Mohan P, Lee K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 549: 76
- [10] Moskal G, Swadźba L, Hetmańczyk M *et al.* *Journal of European Ceramic Society*[J], 2012, 32(9): 2035
- [11] Mahade S, Curry N, Björklund S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 689: 1011
- [12] Li Shuiqing(李水清), Mi Liang(糜亮), Ding Yi(丁毅) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2011, 40(3): 8
- [13] Wang Zhaoyu(王召煜), Li Guolu(李国祿), Wang Haidou(王海斗) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2012, 33(1): 146
- [14] Zhang X C, Xu B S, Wu Y X *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2008, 254: 3879
- [15] Li Boyu(李博宇), Dong Xinglong(董星龙), Liu Yuanyuan(刘圆圆) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2006(06): 40
- [16] Deng Shijun(邓世均). *High-performance Ceramic Coating* (高性能陶瓷涂层)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [17] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D G. *Acta Mater*[J], 2000, 48(7): 1593
- [18] Poza P, Gómez-García J, Múnez C J. *Acta Mater*[J], 2012, 60: 7197
- [19] He Xiaodong, Meng Bin, Sun Yue *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2008, 254: 7159
- [20] Huang Jibo(黄继波), Wang Weize(王卫泽). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2018, 47(4): 29
- [21] Li Jianfeng(李剑锋), Zhou Xiaming(周霞明), Ding Chuanxian(丁传贤). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2000, 20(1): 33
- [22] Zhang Hongsong(张红松), Liu Zhenqi(刘振启), Guan Shaokang(关绍康). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2010, 39(5): 4
- [23] Liu Baofu(刘保福), Zhan Zhaolin(詹肇麟), Zhang Hongsong(张红松) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2007, 32(12): 96
- [24] Li Hui(李辉), Ji Xiaojian(纪小健), Wang Yinpeng(王银鹏) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2009, 22(01): 25
- [25] Liu Peisheng(刘培生). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(S2): 25
- [26] Wang Peng(王鹏), Wang Yao(王瑶), Yu Suyuan(于溯源). *Science & Technology Review*(科技导报)[J], 2012, 30(20): 19
- [27] Chang Dongwu(常东武). *Experimental Technology and Management*(实验技术与管理)[J], 2003, 20(5): 76
- [28] Wang Weize(王卫泽), Li Changjiu(李长久). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2006, 39(11): 43
- [29] Meng B, He X D, Sun Y *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2009, 517(17): 4975
- [30] Liu Bin(刘斌), Meng Fanqiang(孟繁强), Shang Yongchun(尚永春). *Paint & Coatings Industry*(涂料工业)[J], 2000(2): 38
- [31] Kumar D, Pandey K N, Dipak K D. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L-Journal of Materials-Design and Applications*[J], 2016, 232(7): 582
- [32] Cui Jianjun(崔建军), Du Hua(杜华), Zhu Xiaoping(朱小平) *et al.* *Infrared and Laser Engineering*(红外与激光工程)[J], 2018, 47(8): 290
- [33] Sun Xianda(孙先达), Li Yiqiang(李宜强), Dai Qiwen(戴琦



- 雯). *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报)[J], 2014, 33(2): 123
- [34] Stach S, Lamza A, Wróbel Z. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(14): 3427
- [35] Cao Yuling(曹玉玲), Sun Lingxia(孙玲霞). *CT Theory and Applications*(CT理论与应用研究)[J], 2001, 10(4): 14
- [36] Spanne P, Jones K W, Herman H *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 1993, 2(2): 121
- [37] Ao Bo(敖波), Wang Chan(王婵), Deng Cuizhen(邓翠贞) *et al.* *Journal of Aerospace Power*(航空动力学报)[J], 2013, 28(08): 1777
- [38] Stock S R. *International Materials Reviews*[J], 2008, 53(3): 129
- [39] Xu Ying(须颖), Zhou Jing(邹晶), Yao Shuyan(姚淑艳). *CT Theory and Applications*(CT理论与应用研究)[J], 2014, 23(6): 967
- [40] Ao Bo(敖波), HE Shenyuan(何深远), Deng Cuizhen(邓翠贞). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3306
- [41] Zhan Qin(占勤), Yang Hongguang(杨洪广), Zhao Weiwei(赵巍巍) *et al.* *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2012, 46(S1): 517
- [42] Fan X M, Lian J S, Guo Z X *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2005, 239(2): 176
- [43] Zhang S D, Zhang W L, Wang S G *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 93: 211
- [44] Wang Xiaoming(王晓明), Zhu Sheng(朱胜), Yang Baijun(杨柏俊) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(12): 3779
- [45] Gao Peihu, Yang Guanjun, Cao Siting *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 305: 76
- [46] Zhao Yixin(赵毅鑫), Peng Lei(彭磊). *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2017, 62(21): 2416
- [47] Scott D J. *Biophysical Reviews*[J], 2016, 8(4): 441
- [48] Li Z H, Gong Y J, Pu M *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2001, 34(1): 16
- [49] Li Z H, Gong Y J, Wu D *et al.* *Micropor Mesopor Mater*[J], 2001, 46(1): 20
- [50] Pan J, Niu Q, Wang K *et al.* *Micropor Mesopor Mater*[J], 2016, 224: 245
- [51] Wijnen P W J G, Beelen T P M, Rummens K P J *et al.* *Journal of Applied Crystallography*[J], 1991, 24: 759
- [52] Zhang Tianfu(张天付), Bao Zhengyu(鲍征宇), Li Dong(李东) *et al.* *Geological Science and Technology Information*(地
- 质科技情报)[J], 2016, 35(4): 192
- [53] Li Yan(李燕). *Journal of Changzhi University*(长治学院学报)[J], 2008, 25(2): 16
- [54] Lawrence M A, Gary W L, David R C *et al.* *Geochimica et Cosmochimica Acta*[J], 2009, 73: 7303
- [55] Anovitz L M, Cole D R, Rother G *et al.* *Geochimica et Cosmochimica Acta*[J], 2013, 102: 280
- [56] Jin L X, Rother G, Cole D R *et al.* *American Mineralogist*[J], 2011, 96(4): 498
- [57] Wang Min(汪敏), Hu Xiao-fang(胡小方), Jiang Rui(蒋锐) *et al.* *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2006, 24(2): 169
- [58] Wu Di(吴迪). *Thesis for Doctorate*(博士学位论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013
- [59] Yang Yu'e(杨玉娥), Zhao Dong(赵东), An Yantao(安延涛) *et al.* *Chinese Journal of Scientific Instrument*(仪器仪表学报)[J], 2015, 36(6): 1215
- [60] Jin Shijiu(靳世久), Yang Xiaoxia(杨晓霞), Chen Shili(陈世利) *et al.* *Journal of Electronic Measurement and Instrumentation*(电子测量与仪器学报)[J], 2014, 28(9): 925
- [61] He Chao(贺超). *Journal of Yunnan University*(云南大学学报)[J], 2010, 32(S1): 245
- [62] He Xiaohe(何小鹤). *Journal of Jiangnan Petroleum University of Staff and Worker*(江汉石油职工大学学报)[J], 2016, 29(2): 4
- [63] Gorce J P, Milestone N B. *Cement and Concrete Research*[J], 2007, 37(3): 310
- [64] Plassais A, Pomiès M P, Lequeux N *et al.* *Physical Review E*[J], 2005, 72(1): 041 401
- [65] Boguszyńska J, Rachocki A, Tritt-Goc J. *Applied Magnetic Resonance*[J], 2005, 29(4): 639
- [66] Boguszyńska J, Tritt-Goc J. *Zeitschrift fur Naturforschung Section A-Journal of Physical Sciences*[J], 2004, 59(9): 550
- [67] Mitchell J, Webber J B W, Strange J H. *Physics Reports*[J], 2008, 461(1): 1
- [68] Kalliopi K, Aligizaki. *Pore Structure of Cement-Based Materials Testing Interpretation and Requirements*[M]. London and New York: Taylor and Francis Group, 2006: 247
- [69] Valckenborg R M E, Pel L, Kopinga K. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2002, 35(3): 249
- [70] Mitchel J, Stark S C. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2005, 38(12): 1950
- [71] Hansen E W, Fonnum G, Weng E. *Journal of Physics Chemistry B*[J], 2005, 109(51): 24 295

## Progress of Pore Structure Characterization of Thermally Sprayed Coatings

Gao Peihu<sup>1</sup>, Jia Han<sup>1</sup>, Wang Wei<sup>1,2</sup>, Chen Baiyang<sup>1</sup>, Guo Yongchun<sup>1</sup>, Yang Zhong<sup>1</sup>, Wang Jiandong<sup>3</sup>

(1. Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

(2. North General Power Group Co., Ltd, Datong 037032, China)

(3. Xi'an Military Representative Office, PLA, Xi'an 710032, China)

**Abstract:** Pores are common in the thermally sprayed coatings. The pore morphology, size and distribution take great effects on the performance of coatings. Therefore, it is very important to characterize pore structures of thermally sprayed coatings. In this work, the characterization means of thermal sprayed coatings' pore structure were comprehensively reviewed. The often-used image analysis means of pore structure characterization included optical microscope, scanning electrical microscope and transmission electron microscope. Besides, there were infiltration compression, gas adsorption and desorption, contact measurement of atomic force probe, 3D ray scanning imaging including X-ray and neutron ray, ultrasonic imaging analysis, and so on. The advantage and disadvantage of all kinds of pore characterization means were discussed. The application scopes of each means were analyzed. The future characterization technology of thermally sprayed pore structure was prospected.

**Key words:** thermal spraying; coatings; pore; microstructure; characterization

---

Corresponding author: Gao Peihu, Ph. D., Associated Professor, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, Tel: 0086-29-83208080, E-mail: tigergaopei@163.com