

金属材料表面强化技术应用现状与展望

付庆琳, 吴安如, 杜文豪, 郭伟健

(湖南工程学院 汽车动力与传动系统湖南省重点实验室, 湘潭 411104)

摘要:综述了包括电弧离子镀、激光熔覆等金属材料表面强化过程中涂层与基体的结合机理、强化工艺,阐述了各种强化技术,涂层与基体材料的成分、结构匹配,对比分析了覆层的应力状态、工艺方法等对覆层结合强度的影响,介绍了各强化技术的优点、应用现状,并对存在问题提出了解决途径,对发展趋势进行了展望。

关键词:表面强化;基体材料;界面结合力

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-119X(2020)02-0052-05

DOI: 10.15987/j.cnki.hgjbz.2020.02.010

进行综述,并对其存在的问题及解决途径进行展望。

0 引言

近年来,随着工业技术的迅速发展,对于实际应用中的金属材料,人们对其性能有了更高的要求,然而在大多数情况下,随着金属材料强度的增加,塑性、韧性和耐疲劳性趋于降低。在实际应用中,材料的失效主要发生在表面或表面以下,直接影响到组件的使用寿命。有统计数据表明,服役过程中零件表面失效占大多数,包括疲劳裂纹的萌生与扩展、应力腐蚀、表层磨损等,这种失效多发生或萌生于零件的表层或次表层,例如裂纹在表面萌生并向内扩展导致零件断裂失效^[1]。由于零件的表面性能与其内部性能之间存在一定差异,而金属材料的表面增强技术可以更好地解决这一差异,如果以某种方式改善材料的表面性能,则可以充分获得金属材料的潜力。本文将从涂层与基体结合力方面对应用较为广泛、发展前景良好的表面涂敷技术现状

1 基体与涂层的结合机理

金属材料表面强化技术是通过表面涂敷、表面改性、表面处理以及它们的组合来获得所需表面性能。在表面强化技术的理论研究中,研究涂层的形成以及其与基体结合的机理是非常重要的。由于涂层的结合强度和效果直接取决于涂层的形成过程以及涂层与基材的界面行为,因此需要进行深入的研究,以优化涂层的组成、结构和加工方法,从而获得符合使用要求的优质涂层^[2]。

1.1 涂层界面结合的类型

涂层界面结合的类型可以用不同的方式进行分类,本节主要根据加工过程的相近性和结合机理的相似性进行分类。涂层界面结合的分类和主要工艺方法如表1所示。

表1 涂层界面结合的分类和主要工艺方法

分类	主要工艺方法	结合本质	结合强度
覆层冶金结合	激光合金化、激光熔覆、等离子堆焊、各种熔结、热喷涂技术等	金属键结合,扩散,机械结合(热喷涂)	很高
化学溶液 沉积镀层结合	电镀、电刷镀、化学镀、阳极氧化、化学转化膜处理等	化学键结合,(一定沉积条件下) 金属键结合	较高

收稿日期:2019-10-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11572124);湖南省自然科学基金省市联合基金项目(2018JJ4044)。

作者简介:付庆琳(1997-),女,硕士研究生,研究方向:有色金属制备及表面强化工艺。

通信作者:吴安如(1964-),男,博士,教授,研究方向:有色金属强化。

(续表1)

分类	主要工艺方法	结合本质	结合强度
气相沉积膜层结合	物理气相沉积(PVD)	分子键结合	高
	化学气相沉积(CVD)	化学键结合,晶体外延生长	较高
高分子涂层结合	涂装层、胶黏涂层、黏结固体润滑涂层及特殊功能高分子涂层	机械结合,化学键结合,扩散	很高

1.2 覆层界面的结合力

覆层材料与基层材料之间的结合强度可以通过主价键力或次价键力结合,在某些情况下还可以通过氢键力、界面静电引力和机械作用力来组合.当两种物质的分子或原子足够接近引力场范围内时,由于主价键力或次价键力的作用,会产生吸附引力.主价键力形成化学吸附引力,而物理吸附由次价键力形成.主价键力的作用强度一般在0.1~0.3 nm的范围内,而次价键力的强度范围通常不超过1 nm.

主价键具有较高的键能,使得涂层界面可以获得较高的键结合强度,不同的次价键能都比主价键能小得多,而氢键的键能位于两者之间.上述原子或分子间的作用能如表2所示.

表2 原子或分子间作用能

作用类型	作用力种类	作用能/(kJ·mol ⁻¹)
主价键 (化学键)	离子键	600~1000
	共价键	60~700
	金属键	110~350
氢键	氢键	< 50
次价键 (范德华力)	取向力	< 20
	诱导力	< 2
	色散力	< 40

如果要在覆材与基材之间获得良好的结合强度,即要产生化学键连接,则分子必须具有足够的能量,以致能越过一定的能量壁垒,接近到主价键的作用距离.除此之外,元素之间必须有所需的化学活性,原子键也不应饱和.

在不同的涂覆技术中,一定距离附近的覆层分子(原子)和基体被相应能量源提供的能量所包围,以获得相应的吸附引力.例如,堆焊是将覆层材料和基体的接触表面加热到熔融状态,直到接近原子之间的反应距离以形成具有高结合强度的金属键.

在熔结过程中,尽管基体的表面没有熔化,但是熔融的覆材和基体界面之间有足够的的时间和能量相互扩散,可以形成主要由化学键组成的冶金结合.在化学溶液沉积过程中,溶液中的金属离子与金属基质表面发生的化学或电化学反应可形成金属键,以获得更高的粘结强度;在气相沉积技术中,真空蒸发主要产生物理吸附,其他PVD方法由于涉及了化学反应、离子轰击、伪扩散等作用,或CVD方法过程中由于某些化学反应、高温下的元素扩散等作用,膜基界面处不同程度的化学吸附也可由此产生.

1.3 覆层界面结合性能的影响因素

覆层与基层的实际结合能力是由试验测定的(包括弯曲实验法、划痕法、动态拉伸法以及超声波法等),它与理论上的分析计算有很大不同,这是因为实际结合力的大小并不等于分子(原子)作用力的总和,而取决于材料每一处局部性质.覆层界面结合力的影响因素包括:(1)覆材与基材的成分、结构匹配;(2)材料的润湿性能;(3)界面元素的扩散情况;(4)基体表面的状态;(5)覆层的应力状态;(6)涂敷的工艺参数等.

2 电弧离子镀技术

电弧离子镀(Arc Ion Plating, AIP),又称为阴极真空弧沉积(Cathode Vacuum Arc Deposition, CVAD),是指使用电弧放电在真空环境中对靶材进行蒸发,蒸发粒子在零件的表面上沉积以形成镀膜的过程.在离子镀过程中,膜-基的结合力得到了大幅度地提高,这是由于离子轰击时导致了扩散作用的增强.该技术是基于气体放电的等离子体物理气相沉积原理的镀膜技术,由于其结构简单,具有高入射粒子能、高离化率(70%~80%)、强大的膜-基结合

力、良好的绕镀性以及范围广泛的可镀材料等优势,电弧离子镀技术得以快速的发展,并获得了较为广泛的应用^[3]。

2.1 电弧离子镀技术的研究与应用

中南大学与广州有色金属研究院的龚才等^[4]提到了使用电弧离子镀方法时,从阴极喷射出来的颗粒中夹杂着相当数量的液滴,严重危害了薄膜的性能,他们用试验证明了不同基体材料对液滴形貌和数量的影响,从而导致了对比差异很大的膜-基结合强度,其中膜-基结合力最强的是 YG6 硬质合金。侯翔等^[5]采用带有附加线圈磁场的电弧离子镀技术在不同 N_2/Ar 条件下制备 TiN 涂层,研究结果表明,当 N_2/Ar 流量比达到 2:1 时,得到了结构致密且具有最佳的力学性能的 TiN 涂层。TiN 由于其优异的物理、化学、力学性能,在各种刀具及装饰用的涂层上得到了广泛应用。Peng 等^[6]通过使用轴向磁场增强弧离子镀方法研制出了具有良好耐腐蚀性的抗菌 TiCu/TiCuN 多层膜,有望在生物医学抗菌膜领域得到应用。肖明等^[7]在 7Cr7Mo2V2Si 模具钢(LD 钢)表面采用电弧离子镀工艺沉积 TiAlN 涂层,得到了表面平整致密、截面无针孔且膜基结合力牢固的涂层。涂层表面存在的富 Al 硬颗粒提高了涂层的耐磨性, TiAlN 涂层在硼酸环境下阻抗比基体高了 1.66 倍,耐蚀性能因此得到增强。Lin 等^[8]研究探索了不同调制结构对 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜的影响,通过试验发现,当增加调制周期、降低调制比时,涂层硬度和残余应力增加,膜-基黏合强度却降低;而当增加多层膜的厚度时,残余应力略微增加,黏合性和硬度也得到改善。目前电弧离子镀技术已广泛应用于装饰镀膜、工具镀膜及机械零部件的表面强化等领域,大大提高了这些镀膜工件的服役性能及使用寿命。

2.2 电弧离子镀技术的展望

电弧离子镀技术是目前最具有应用价值和前景的物理气相沉积方法之一。一方面,电弧离子镀技术可以产生离化率高的等离子体,其在基体偏压加速的情况下可获得高的能量,因此能保证在不加热或低温加热基体的情况下获得结构致密、结合强度高的涂层;但另一方面,电弧离子镀技术始终存在涂层表面含有大颗粒的难题,在涂层使用过

程中表面的大颗粒会脱落形成孔隙,在腐蚀环境中会加速涂层失效。随着实际生产加工要求的不断提高,研究综合性能更优良的薄膜显得越来越重要^[9]。人们通过改进工艺,例如在电弧阴极外附加线圈磁场,可有效控制弧斑的运动范围,提高运动速度,从而减少大颗粒的产生,改善涂层表面质量和均匀性^[5];采取磁过滤方法分离出入射粒子中的中性原子和大颗粒^[10],以大大提高入射粒子的离化率,从而提高涂层的表面光洁度及表面性能;用复合镀方法在薄膜与基体之间增加一层过渡层,从而避免腐蚀介质通过孔隙等缺陷与基体接触^[11],提高涂层耐腐蚀性能。据相关文献报道,多层复合结构是提高膜/基界面匹配性及涂层韧性的有效途径,其形成的软/硬子膜层结构会在薄膜内部产生应力梯度,诱使显微裂纹尖端在界面处偏转并在软质层内部被包裹、钝化,抑制其扩展,实现膜层材料的有效增韧^[12-13]。

3 激光熔覆技术

激光熔覆技术是指通过不同的装料方法,将合金材料放置在基材表面上,并使用高能激光束进行辐照,使之与基材表面薄层同时快速熔化、扩散、冷凝,以形成稀释率极低(一般小于 5%)、与基材成冶金结合的合金覆层,从而显著改善金属材料表面耐磨、耐蚀、耐高温、抗氧化等特性的技术^[14-15]。

3.1 激光熔覆技术的研究与应用

现阶段,激光熔覆层的材料体系主要包括自熔性合金粉末、陶瓷粉末以及复合粉末,自熔性合金粉末包括 Ni 基自熔合金、Co 基自熔合金和 Fe 基自熔合金;陶瓷粉末主要包括氧化铝系列和氧化锆系列;复合粉末一般指的是作为硬质相的各类高熔点化合物材料与金属粘结相通过混合形成的合金粉末体系^[16-18]。张华健等^[19]采用激光熔覆技术在基材上用添加量不同的铁基粉末制备耐磨涂层,结果获得的涂层致密且没有裂纹和气孔等缺陷,WC 的添加能明显增强涂层的耐磨性。华中科技大学的徐国等^[20]人在发动机气缸盖的表层通过激光熔覆技术熔覆了氧化锆陶瓷粉末,从而制备出切合实际需求的保护层,极大地改善了气缸盖的表面性能,延

长了气缸盖的使用寿命。

20世纪80年代, Rolls Royce首次在RB211涡轮发动机壳体的联合部位和发动机叶片上使用了激光熔覆, 后来, Aero Met公司采用激光熔覆技术生产的两个F-22上的全尺寸接头达到疲劳寿命要求的两倍, 而F/A-8E/F的翼根吊环是要求的4倍^[21]。在汽车工业应用中, 最先采用激光技术主要用于切割和热处理, 随着熔覆技术的发展, 逐步发展到柔性增材制造技术, 例如发动机的排气门的密封锥形面熔覆Stellite合金, 是最先采用该技术的汽车零件, 意大利菲亚特汽车发动机排气阀座的环形表面和美国的汽车排气阀座都采用了激光熔覆耐热合金。近年, 北京机科国创轻量化科学研究院与广西玉柴合作, 在发动机气门座环形表面进行耐磨耐高温合金的熔覆成形, 也取得了阶段性成果^[22]。在其他工业领域, 如水泥建筑行业中破碎机主轴、搅拌机主轴、减速器齿轮轴等; 煤炭铁矿行业中液压设备、发电机、洗煤设备等; 工程机械行业中齿轮轴、刹车盘与曲轴等; 还有在水利、印刷、食品等行业, 只要有易损件和腐蚀件, 都可利用激光熔覆技术进行修复或者改良, 节约了生产设备成本, 提高了零件服役寿命。

3.2 激光熔覆技术的发展趋势

激光熔覆技术是一种具有重要应用价值和广泛应用前景且经济实用的表面强化技术, 但也存在着熔覆层表面的质量参差不齐, 易出现裂纹、气孔等缺陷的问题。熔覆层裂纹产生的原因, 主要是覆层内各种残余应力的存在, 包括热应力、组织应力等。此外, 若各个工艺参数或者熔覆层的材料选择不当, 均会引起熔覆层的开裂^[23-25]。由于激光熔覆技术的实际发展时间相对较短, 即便该技术在工业领域已经有了较为广泛的应用, 目前仍然存在着许多亟待解决的问题。未来还需从以下几个角度展开更为深入的研究: (1) 应当从更深的基础理论角度出发, 分析裂纹的形成机理, 从根本上解决裂纹和气孔的问题; (2) 相关工艺参数及研究成果数据库的建立; (3) 新型熔覆层材料体系的开发, 覆材与基材的匹配性的提高, 实现资源的优化配置。

4 结论与展望

近几十年来, 我国在金属材料表面强化技术领域的应用研究已经比较成熟, 但在某些技术及设备方面与国外先进技术相比还存在差距。通过对大量文献研究的总结, 未来对金属表面进行强化处理时, 不再是使用单一的技术, 而是采用多种技术的复合或耦合, 这将是未来金属表面强化的发展趋势。同时, 应加深对金属材料表面强化机理的研究, 探索覆材与基材的成分、结构的匹配性及相关工艺参数的优化。此外, 对相应技术所需的仪器设备的设计、研发也应匹配, 这对完善表面强化理论体系或建立新的理论体系非常必要。总之, 探索研究出经济环保的金属表面强化技术, 提高材料的综合性能以满足实际应用需求依旧是该领域的研究方向。

参考文献

- [1] 李保军, 伍玉娇, 龙琼, 等. 表面强化技术在金属材料中的研究现状[J]. 热加工工艺, 2019, 48(6): 9-12+18.
- [2] 徐滨士, 朱绍华, 刘世参. 材料表面工程[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
- [3] 赵彦辉, 史文博, 刘忠海, 等. 电弧离子镀沉积工艺参数的影响[J]. 真空, 2018, 55(6): 49-59.
- [4] 龚才, 代明江, 陈明安, 等. 基体材料对TiN薄膜表面液滴及薄膜结合力的影响[J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 27-33.
- [5] 侯翔, 王铁钢, 刘源, 等. 电弧离子镀TiN涂层沉积工艺研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(5): 72-77.
- [6] Peng Cong, Zhao Yanhui, Jin shuijing, et al. Antibacterial TiCu/TiCuN Multilayer with Good Corrosion Resistance Deposited by Axial Magnetic Field-Enhanced Arc Ion Plating [J]. ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 2019, 11(1): 125-136.
- [7] 肖明, 胡树兵. LD钢TiAlN涂层的制备及性能[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(7): 124-131.
- [8] Lin Songsheng, Zhou Kesong, Feng Chengcheng, et al. Effect of Modulation Structure on Mechanical Properties of Ti-TiN-Zr-ZrN Multilayer Films[J]. RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING, 2018, 47(11): 3468-3472.

- [9] 张 臣,黄美东,陈泽昊,等. 电弧离子镀 TiN/Ti 纳米多层膜的力学性能[J]. 真空,2016,53(1):8-11.
- [10] 陈 磊,裴志亮,肖金泉,等. 磁过滤电弧离子镀制备 TiAlN 涂层的结构与性能表征[J]. 中国腐蚀与防护学报,2017,37(3):241-246.
- [11] 王明超,林国强,莫亚杰,等. 钛合金过渡层对燃料电池不锈钢双极板表面改性薄膜综合性能的影响[J]. 真空科学与技术学报,2018,38(11):972-979.
- [12] 王彦峰,李争显,杜继红,等. TC4 钛合金表面渗碳复合 TiN(Ti)膜层的抗冲蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程,2019,48(6):1878-1883.
- [13] 冯诚诚. Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜残余应力及疲劳性能的研究[D]. 华南理工大学硕士学位论文,2015.
- [14] 华俊伟,余 敏,吴 影,等. 7N01 铝合金激光熔覆 Al7075-SiC 复合涂层组织及腐蚀性能[J]. 热加工工艺,2019,48(10):152-156.
- [15] X.Li,C.H.Zhang,S.Zhang,et al.Manufacturing of Ti3Si2 Lubricated Co-based Alloy Coating Using Laser Cladding Technology[J].Optics&Laser Technology,2019,114:209-215.
- [16] 张瑞珠,李林杰,唐明奇,等. 激光熔覆技术的研究进展[J]. 热处理技术与装备,2017,38(3):7-11.
- [17] 刘明磊,刘 芳,陆 兴. 激光熔覆 Ni30WC 合金粉末修补 42CrMo 钢的研究[J]. 大连交通大学学报,2017,38(4):130-133.
- [18] 张群莉,姚中志,周 塘,等. 前驱体对激光熔覆复合溶胶凝胶制备陶瓷涂层的影响[J]. 表面技术,2019,48(2):1-9.
- [19] 张华健,孙中刚,李 峰,等. 激光熔覆铁基复合涂层组织与性能影响[J]. 表面技术,2018,47(12):127-133.
- [20] 徐 国,郑卫刚. 激光熔覆氧化锆对发动机气缸盖表面性能改善的研究[J]. 表面工程与再制造,2015,15(5):27-28.
- [21] 刘珍峰,李正佳. 激光熔覆技术在航空工业中的应用[J]. 航空精密制造技术,2007,43(1):37-40.
- [22] 姜 波,李金朋. 激光熔覆技术研究现状与发展[J]. 科技创新导报,2018,15(32):53-54.
- [23] 孙耀宁,程康娜. 激光合成金属间化合物/陶瓷复合涂层[J]. 热喷涂技术,2015,7(3):20-24.
- [24] 张瑞珠,李林杰,唐明奇,等. 激光熔覆技术的研究进展[J]. 热处理技术与装备,2017,38(3):7-11.
- [25] 王东生,田宗军,王泾文,等. 激光多层熔覆制备厚陶瓷涂层[J]. 焊接学报,2012,33(5):57-60+116.

Application Status and Prospect of Surface Strengthening Technology of Metallic Materials

FU Qing-lin, WU An-ru, DU Wen-hao, GUO Wei-jian

(Hunan Provincial Key Laboratory of Vehicle Power and Transmission System, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411101, China)

Abstract: The bonding mechanism and strengthening technology of coating and base during surface strengthening of metal materials including arc ion plating and laser cladding are reviewed. The composition and structure matching between the coating of various strengthening technologies and the base material are described, and the effects of the stress state and the process method on the bonding strength of the coating are compared and analyzed. The advantages and application status of each strengthening technology are introduced. The solutions to the existing problems and the development trend are prospected.

Keywords: Surface hardening; substrate material; interface bonding force