



国家出版基金资助项目
“十三五”国家重点图书
材料研究与应用著作

纳米结构热喷涂涂层 制备、表征及其应用

PREPARATION AND
CHARACTERISTICS AND
APPLICATION OF NANOSTRUCTURED
THERMAL SPRAYING COATINGS

王 铀 王超会 著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



国家出版基金资助项目
“十三五”国家重点图书
材料研究与应用著作

纳米结构热喷涂涂层 制备、表征及其应用

PREPARATION AND
CHARACTERISTICS AND APPLICATION
OF NANOSTRUCTURED THERMAL
SPRAYING COATINGS

王 铀 王超会 著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

本书是第一部论述纳米结构热喷涂涂层的实用技术著作,作者是该领域的领军人。全书共 8 章,涉及该领域近年来的主要研究热点,包括纳米结构热喷涂涂层概述,纳米结构涂层的制备和分析方法,纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 热喷涂涂层,纳米结构激光重熔热喷涂涂层,纳米结构 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ 热喷涂涂层,纳米结构热喷涂热障涂层,纳米结构 WC/Co 基金属陶瓷热喷涂涂层,纳米结构自润滑热喷涂涂层等。书中全面、系统地介绍了纳米结构热喷涂涂层领域当前最具价值的研究成果,代表了纳米结构热喷涂涂层技术的发展水平。

本书内容对于推广纳米结构热喷涂涂层技术的研究成果,推动我国纳米表面工程的发展,尤其是对于提升我国航空发动机、燃气轮机的高端装备零部件的性能和使用寿命,都具有非常重要的意义。

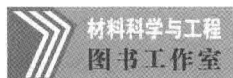
本书可供涉及材料表面工程设计,特别是材料表面改性的研发人员和工程技术人员、管理人员阅读,也可供科研院所和高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米结构热喷涂涂层制备、表征及其应用/王铀,
王超会著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017. 6
ISBN 978-7-5603-6216-8

I. ①纳… II. ①王… ②王… III. ①热喷涂—研究
IV. ①TG174. 442

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 231837 号



策划编辑 许雅莹 张秀华
责任编辑 郭 然 何波玲 杨明蕾
封面设计 卞秉利
出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 660mm×980mm 1/16 印张 32.25 字数 594 千字
版 次 2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5603-6216-8
定 价 138.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

《材料研究与应用著作》

编 写 委 员 会

(按姓氏音序排列)

毕见强	曹传宝	程伟东	傅恒志
胡巧玲	黄龙男	贾宏葛	姜 越
兰天宇	李保强	刘爱国	刘仲武
钱春香	强亮生	单丽岩	苏彦庆
谭忆秋	王 铀	王超会	王雅珍
王振廷	王忠金	徐亦冬	杨玉林
叶 枫	于德湖	藏 雨	湛永钟
张东兴	张金升	赵九蓬	郑文忠
周 玉	朱 晶	祝英杰	

前 言

纳米涂层强国梦,一纸书稿存初心。

始于 20 世纪 70 年代的纳米科技的飞速发展,让人们能够在原子和分子水平上控制物质,于是,当那些为我们熟知的传统工业材料,即具有微米或亚微米级晶粒尺寸的材料,几乎已达到了产品性能的极限之时,具有纳米数量级晶粒尺寸的纳米材料则为我们的产品带来了奇特而优异的性能,如优越的强度、硬度、高温塑性,以及优异的耐磨抗蚀性能等。如今,纳米材料技术为其在高新技术和国民经济支柱产业上的应用展示了十分广阔的发展前景,也为传统企业带来了生机。

表面工程技术的最大优越之处在于能够以多种方法制备出优于本体材料性能的表面材料层,从而赋予零部件表面耐高温、防腐蚀、耐磨损、抗疲劳、防辐射等性能。因而,表面工程已成为当今材料科学与工程领域中一个特别重要、极具活力、充满希望、最受关注的领域。近 20 年来,人们开始越来越多地将纳米材料和纳米技术用于表面工程,于是形成了一个称之为“纳米表面工程”的新领域。

以纳米材料和其他低维非平衡材料为基础的纳米表面工程是通过特定的加工技术或手段对固体表面进行强化、改性、超精细加工或赋予表面新功能的系统工程,也就是将纳米材料和纳米技术与表面工程交叉、复合、综合并开发应用。

开启纳米表面工程新领域的,正是在这样的时代背景下出现的热喷涂纳米涂层技术。热喷涂纳米涂层技术是纳米材料和热喷涂技术的结合和综合应用的结果,热喷涂纳米涂层技术自出现以来就一直作为一个特殊的应用领域

受到国内外的重视,原因在于舰船、飞行器和陆上等高端装备都面临着极端的服役条件,如严重的腐蚀、磨损、高温等作用,以及由此造成的设备运行故障、预期寿命下降等问题。也正是由于热喷涂纳米涂层技术可以更有效地解决上述问题,因此它在军事上的应用范围越加广泛。目前,热喷涂陶瓷纳米涂层已经成为在军事上运用得较为经典的范例。

1995 年,美国康州大学的 P. R. Strutt 教授和罗格斯大学的 B. H. Kear 教授研究出一种纳米粉体的再造粒方法,即将普通纳米粉制成具有纳米结构的微米尺度的团聚体粉末材料,才使得普通纳米粉能够被用于传统的热喷涂喷枪上,正是这项技术才使得制备出纳米结构热喷涂涂层成为可能。

1997 年,在美国海军的资助下,一个由美国康州大学、美国英佛曼公司、纽约石溪大学、史蒂文森大学、罗格斯大学、纳米相公司和 A&A 公司 7 个单位共同组成的课题组,开始了一项热喷涂纳米结构陶瓷涂层的研究项目,项目第一期得到近 40 万美元的海军资助,目的就是用热喷涂方法制备出高性能的纳米结构陶瓷涂层以取代美国海军舰船潜艇上正在使用的常规陶瓷涂层。当时,美国海军大量使用的陶瓷涂层主要有用于耐磨抗蚀的氧化铝/氧化钛系列涂层、用于热障的氧化锆系列涂层和用于耐磨的碳化钨/钴系列涂层等。

1998 年,就在美国 7 家单位共同承担的美国海军项目没能取得进展而面临中止之际,美国英佛曼公司尝试采用本人的纳米改性技术,并很快获得成效,结果使项目的第一期圆满完成,顺利进入项目的第二期,获得美国海军约 400 万美元的资助。半年多以后,通过多次调整处理规程,项目组进一步提高了纳米陶瓷粉末和涂层的质量,热喷涂的样品和部件不仅通过了多方检验,还通过了在美国海军试验场进行的为期一年的海下考核。大量实验室和工业现场试验数据均表明:所开发出的纳米改性的纳米结构氧化铝/氧化钛陶瓷涂层比目前广泛使用的商用美科 130 涂层有着高得多的耐磨性、结合强度和抗热冲(热震)性能。

2000 年,这一被美国海军称之为“一项革命性的先进技术”的热喷涂纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层技术,以远超美国军方技术标准 1687A 要求的优越性能,获得了美国海军应用证书,在世界上首获实际应用,应用于军舰、潜艇、

扫雷艇和航空母舰设备上的近百个零部件上。2001 年,该技术又获得了“全球百大科技研发奖”和美国国防部军民两用先进技术奖。

也是在 2000 年,国际杂志 *Wear* 上发表了 my 的文章,题为 *Abrasive Wear Characteristics of Plasma Sprayed Nanostructured Alumina/Titania Coatings*,这篇文章是热喷涂纳米涂层方面最早的文字文献,至今已被同行在 SCI 国际杂志引用 220 多次。

如今,该纳米陶瓷涂层技术不仅被用于替代美国军舰、潜艇、扫雷艇和航空母舰设备的近百种零部件上的传统涂层,还进一步扩展了其应用范围,已经用于数百种美国海军用的零部件上。而有关热喷涂纳米涂层方面的论文与专利数量更是十分可观,纳米热喷涂技术已经成为热喷涂技术新的发展方向。在这一研究领域中的热点研究有纳米结构耐磨抗蚀陶瓷涂层、热喷涂的纳米结构热障涂层、纳米结构 WC/Co 基涂层、纳米结构可磨耗封严涂层、纳米结构抗高温腐蚀烧蚀涂层、纳米结构功能涂层、纳米结构生物涂层、纳米结构自润滑涂层、纳米结构防滑涂层、纳米改性合金涂层、液料喷涂陶瓷涂层等。

在我国政府提出中国制造 2025 的目标之际,已经注意到我国作为国民经济主体的制造业与先进国家相比还有较大差距:大而不强,自主创新弱,关键核心技术与高端装备对外依存度高。所以要推进制造强国建设,必须着力解决这些问题。

作为美国海军项目课题组的骨干成员、热喷涂纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层技术的主要发明人、见证热喷涂纳米涂层技术发展的亲历者,自这项纳米涂层技术用于美国海军之日起,我就始终梦想并尝试着将这样一种先进技术不断创新发展,争取实现产业化,用于中国的高端装备制造业。

我知道,利用先进的热喷涂技术能够制备出各种性能优异的涂层,随着纳米科技和纳米材料不断取得突破,可用纳米材料制备出常规材料无法获得的全新的高性能的涂层,以满足各种高端装备关键构件所需的强韧、耐磨、抗腐、热障等性能需求。而走自主创新的科技强国之路,通过政产学研用合作创新,加快纳米结构可喷涂粉体材料产业化,发展新型高性能的热喷涂纳米结构涂层,不仅具有重大的现实意义,更有重要的长远意义!

2004 年末,我回到母校哈尔滨工业大学,组建了纳米表面工程研究室,10 多年来,我和我的学生们一直致力于热喷涂纳米结构涂层的研究开发,正是这些学生的努力才使我们的研究工作多年来处于国际领先地位,受到国内外的广泛关注。现在,我的这些优秀学生基本都在研究院所、高校、国防军工企业中从事与先进热喷涂技术相关的工作,如田伟博士、杨勇博士、王亮博士、李崇贵博士、潘兆义博士、王超会博士等。为了有助于热喷涂纳米结构涂层技术在我国的应用,在此将纳米热喷涂技术领域的研究成果,特别是把我们哈工大纳米表面工程研究室在这一领域的主要研究成果编著成书,也算是我们对实现强国梦的一点贡献吧。

本书内容主要取材于田伟、杨勇、王亮、李崇贵、潘兆义、王超会等博士的论文,王超会博士亦为本书的成稿付出了宝贵的时间和精力,本人在此向他们表示感谢!并祝他们和我所有的学生们事业有成、工作顺利!哈尔滨工业大学出版社尤其是许雅莹编辑的大力支持与协助,方得以使拙作能够成书出版,我在此一并感谢!

由于时间有限、事务繁杂,不能对书稿结构和内容再三仔细推敲,难免挂一漏万,还望本书的读者予以谅解!

王 铀

2016 年 7 月于哈尔滨

目 录

第 1 章 纳米结构热喷涂涂层概述	1
1.1 纳米材料概况与性质	1
1.2 纳米表面工程	5
1.3 纳米热喷涂技术	7
1.4 热喷涂粉末的制备	24
1.5 纳米热喷涂涂层的研究进展	28
参考文献	32
第 2 章 纳米结构涂层的制备和分析方法	35
2.1 纳米结构喷涂粉末的制备	35
2.2 涂层制备工艺	43
2.3 粉体性能测试	45
2.4 微观结构分析	46
2.5 涂层的硬度和结合强度的测定	47
2.6 涂层的高温失效行为研究	49
2.7 涂层的磨损行为研究	51
2.8 涂层的电化学腐蚀行为测试	53
参考文献	54
第 3 章 纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 热喷涂涂层	55
3.1 等离子喷涂 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的制备	55
3.2 纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 热喷涂涂层的物相成分与微观组织结构分析	56
3.3 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的力学性能与强韧机理	65
3.4 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的摩擦磨损行为与机理	77
3.5 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的腐蚀行为与机理	95
3.6 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的热震行为与机理	119
参考文献	138

第4章 纳米结构激光重熔热喷涂涂层	144
4.1 等离子喷涂 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的激光重熔工艺	144
4.2 激光重熔 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的组织结构	169
4.3 激光重熔 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的组织演变及其机理	211
4.4 激光重熔 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的性能及强韧机理	228
参考文献	255
第5章 纳米结构 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ 热喷涂涂层	261
5.1 等离子喷涂 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ 涂层的制备与表征	261
5.2 等离子喷涂 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ 涂层的高温失效行为	273
5.3 等离子喷涂 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ 涂层的磨损行为	313
参考文献	358
第6章 纳米结构热喷涂热障涂层	365
6.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的制备与表征	366
6.2 纳米结构 8YSZ 及 LZ/8YSZ 涂层的常规力学性能	373
6.3 纳米结构 8YSZ 及 LZ/8YSZ 涂层的隔热行为	398
6.4 纳米结构 8YSZ 及 LZ/8YSZ 涂层的抗热震行为	422
6.5 纳米结构 8YSZ 及 LZ/8YSZ 涂层的抗高温氧化行为	444
参考文献	458
第7章 纳米结构 WC/Co 基金属陶瓷热喷涂涂层	465
7.1 纳米结构 WC/Co 基热喷涂涂层的概况	465
7.2 WC/Co 基金属陶瓷喷涂层的制备与表征	466
参考文献	474
第8章 纳米结构自润滑热喷涂涂层	477
8.1 硫化物的自润滑性能	477
8.2 制备硫化物层的方法	478
8.3 热喷涂纳米 FeS 自润滑涂层的制备	479
8.4 热喷涂纳米 FeS 涂层的摩擦磨损性能	486
参考文献	502
名词索引	504

第1章 纳米结构热喷涂涂层概述

1.1 纳米材料概况与性质

1.1.1 纳米材料的概况

物理学界的研究认为,当材料颗粒不断减小,直到进入凝聚态物理学中的特征长度,如电子的波长、平均自由程长度、激子的半径以及由铁磁性和超顺磁性转变等变换作用符号的尺寸时,将会出现一种物理极限,这时很多传统的物理原则将不复存在,而出现光、电、磁、化学、机械性能的奇异变化,构成全新的“介观物理”领域。这时,材料颗粒尺度在 100 nm 以下,直到接近于原子尺寸 0.2 ~ 0.3 nm,这种材料被称为“纳米材料”。纳米材料晶粒或颗粒尺寸在 1 ~ 100 nm 数量级,主要由纳米晶粒和晶粒界面两部分组成,其晶粒内部的原子呈现长程有序排列,界面处的原子呈现无序排列,纳米材料中存在大量的界面,晶界原子的摩尔分数达 15% ~ 50%,且原子排列互不相同,界面周围的晶格原子结构互不相关,使得纳米材料成为介于晶态与非晶态之间的一种新的结构状态。此外,由于纳米晶粒中原子排列的非无限长程有序性,使得通常大晶体材料中表现出连续能带分裂为接近分子轨道的能级。高浓度界面及原子能级的特殊结构,使其具有不同于常规材料和单个分子的性质,如表面效应、体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等,导致纳米材料的力学性能、磁性、介电性、超导性光学乃至力学性能发生改变,使之在电子学、光学、化工陶瓷、生物、医药等诸多方面具有重要价值,因此得到了广泛应用。

1.1.2 纳米材料的特性

纳米材料由于材料内部的颗粒尺寸至少在一维方向上特别的小,所以与常规的宏观尺寸材料相比,在很多方面具有相当的优势,并且在某些方面具有常规材料所不具有的特性。纳米材料具有最主要的基本性质如下:

① 小尺寸效应。当纳米微粒尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或穿透深度等物理特征尺寸相当时,晶体周期性的边界条件将被破坏,声、光、力、热、电磁、内压、化学活性等与普通粒子相比均

有很大变化,这就是纳米粒子的小尺寸效应(也称体积效应)。

② 主要特性。由于纳米材料粒径小、比表面积大、表面原子分数多、吸附能力强、表面反应活性高等特点,决定了纳米材料在一些方面具有其他宏观尺寸材料所不能相比的一些特性。

③ 催化性质。纳米颗粒表面的键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加,使纳米颗粒具备很强的催化性质。金属纳米晶粒在适当的条件下可以催化断裂 $H-H$, $C-C$ 和 $C-O$ 键,使反应速度加快,纳米晶粒催化剂没有孔隙,不受副反应产物的影响,不必附在惰性载体上使用,可直接放入液相反应体系中,反应产生的热量会随着反应液流动而不断向周围扩散,不会导致催化剂结构破坏而失去活性。

1.1.3 材料纳米改性的主要方法

目前对整体材料和材料表面进行纳米改性的方法是不同的,这里我们简要介绍相关的各种材料的纳米改性方法。

1. 整体材料的纳米改性方法

(1) 金属及金属基复合材料的改性。

由于在技术上难于使整体金属材料制备成纳米材料制品,所以,最简单易行的方法是在铸造或粉末冶金等过程中引入纳米改性剂对材料进行改性。如在金属铸造过程中引入纳米级高熔点材料颗粒起到增强作用,或引入纳米级合金化元素粉末与材料中的合金元素形成纳米级的化合物达到强化目的。这里,改性剂材料的选择和改性剂添加的多少极为重要。对金属材料进行强烈变形(拉拔、挤压或轧制等)和进行适当的热处理得到纳米尺度晶粒的微观组织结构,也是有效的纳米改性方法。具体工艺路线的制定就决定了最终的材料性能。

(2) 陶瓷及陶瓷基复合材料的改性。

所谓纳米陶瓷材料就是利用纳米粉体对现有陶瓷进行改性,通过在陶瓷中加入或生成纳米级颗粒、晶须、晶片纤维等,使晶粒、晶界以及它们之间的结合都达到纳米水平,使材料的强度、韧性和超塑性大幅度提高,具有优良的室温和高温力学性能、抗弯强度、断裂韧性,使陶瓷具有像金属一样的柔韧性和可加工性,在切削刀具、轴承、汽车发动机部件等诸多方面都有广泛应用,并在许多超高温、强腐蚀等苛刻的环境下起着其他材料不可替代的作用,具有广阔的应用前景。

纳米陶瓷的制备工艺主要包括纳米粉体的制备、成型和烧结。从纳米粉体制成块状纳米陶瓷材料,就是通过某种工艺过程(烧结致密化过程),除去

孔隙,以形成致密的块材,而在此过程中还要保持纳米晶的特性。由于纳米材料中有大量的界面,这些界面为原子提供了短程扩散途径及较高的扩散速率,并使得材料的烧结驱动力也随之剧增,这大大加速了整个烧结过程,使得烧结温度大幅度降低。纳米陶瓷的烧结温度降低,而烧结速率却增加了。不需任何添加剂,就能很好地完成烧结过程,达到高致密化,形成高密度、细晶粒的材料,这对需高温烧结的陶瓷材料的生成特别有利。由粉末压缩体烧结加工的材料,多数希望在最终产品中有细化的显微组织,并达到完全的致密化。但在烧结过程中,致密化总伴随着显微组织的粗化,因此采用何种烧结工艺和烧结参数,使纳米陶瓷达到最大致密度又不失去纳米特性,就为研究者所关注。

(3) 聚合物及聚合物基复合材料的改性。

将纳米级的颗粒或纤维等增强相均匀分散于聚合物或聚合物基材料基体中是从传统的填料方式演变而来的,像传统的填料方式一样,纳米填料大都是在混料过程中被加入到固体原料粉体中或液体原料中的。纳米改性得到的聚合物纳米复合材料综合了无机纳米粒子、聚合物材料的优良特性,具有良好的机械、光、电、磁等功能特性。聚合物纳米复合材料的制备方法与一般粉末填料改性聚合物材料的方法既有相同点,也有其特殊的一面,主要包括两类:直接分散法和插层复合法。直接分散法就是将经过表面处理的纳米粒子直接分散在聚合物、聚合物溶液或单体中,采用共混或聚合的方法制备聚合物纳米复合材料。此方法的关键在于纳米粒子的表面处理。插层复合法就是将单体或聚合物插进层状无机物片层之间,再将厚 1 nm,宽 100 nm 左右的片状结构基体单元剥离,使其均匀分散于聚合物中,从而实现聚合物与无机层状材料在纳米尺度上的复合。也就是说,分散于聚合物基体中的纳米级增强填料比传统的增强填料更能够有效地改善聚合物及聚合物的性能。然而,纳米级的颗粒或纤维十分容易产生团聚现象,导致这些纳米增强体在材料基体中分散不均匀,难以发挥其应有的改性效果。为此,在实际过程中需要对纳米增强体材料进行分散和脱聚处理。

2. 材料表面的纳米改性方法

材料表面改性是提高所用材料的耐磨抗蚀等表面性能的一种常用方法,如电镀硬铬就是一种广泛应用的保护性涂层。单相结构或复相结构的陶瓷涂层也十分常见,它们通常采用等离子喷涂技术在基体表面形成。然而,硬铬镀层和陶瓷涂层都因其自身的弊端而使用受限。电镀硬铬涂层的制备因用到了对人体危害性极大的电镀液而被严格控制。有关环境安全控制标准的实施使硬铬涂层的生产成本更为昂贵。相比之下,等离子喷涂陶瓷涂层较硬铬涂层更为廉价,但通常陶瓷易脆的物理性能和与基体较弱的结合强度制约了它的

使用。

纳米结构材料,其组织是由小于 100 nm 的极细的微观粒子组成的,其微观特征如图 1.1 所示,它们可以是晶粒大小、粒子或纤维直径、层与层之间的厚度。随着纳米相关技术不断取得突破,可以用纳米材料制备出常规材料(具有微晶尺寸或者更大颗粒结构)无法获得的高强韧、高耐磨抗蚀等性能的涂层。

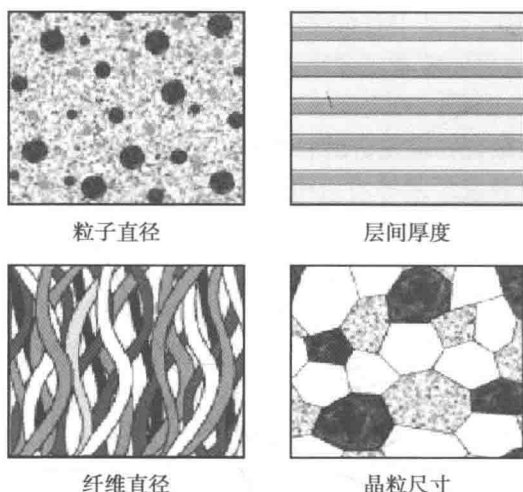


图 1.1 由一种或多种小于 100 nm 的结构组成的纳米复合材料的微观特征
在材料表面进行的纳米改性主要包括:

① 采用强烈变形手段,如喷丸强化、高频粒子冲击、表面碾压、表面机械研磨等在金属材料表面实施自身纳米化;

② 采用物理气相沉积、化学气相沉积、脉冲电镀或纳米热喷涂技术在材料表面沉积纳米结构层;

③ 在传统的表面工程技术中引入纳米尺度的颗粒或纤维(如在化学镀、电镀、电刷镀、热喷涂、堆焊层中引入纳米颗粒、纳米管或纳米线等),或纳米改性剂改变传统的涂层组织结构和性能;

④ 通过特定的表面化学热处理或复合处理技术在纳米尺度上控制表面层的组织结构和性能;

⑤ 利用高能束技术,如激光或电子束技术,对材料表面层进行改性得到纳米尺度的组织结构,达到所需的表面性能。

1.2 纳米表面工程

1.2.1 表面工程概述

表面工程是经表面预处理后,通过表面涂覆、表面改性或多种表面工程技术复合处理,改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状态等,以获得所需表面性能的系统工程。

在使用材料的过程中,常常要求材料表面具有高硬度、强度、耐磨和耐腐蚀等性能,同时又希望整体材料拥有较好的韧性和塑性,二者之间存在着难以调和的矛盾。如果处理不当,不仅会造成材料浪费,还极易导致早期失效,而造成更大损失。对材料进行表面处理,则很容易做到两者兼顾,使材料的潜能得到充分发挥。表面工程的最大优势在于能够以多种方法制备出优于本体材料性能的表面功能薄层,赋予零件耐高温、防腐蚀、耐磨损、抗疲劳、防辐射等性能。这层表面材料与制作部件的整体材料相比,厚度薄、面积小,但却承担着工作部件的主要功能。

表面工程既可对材料进行表面改性,制备多功能的涂层、镀层、渗层及覆层,成倍地延长机件的寿命;又可对废旧机械零部件进行修复;还可对产品进行装饰,因此为节材和节能开辟了一条新的途径,大幅拓宽了材料的应用领域。材料在环境或介质中常常由于磨损、腐蚀或疲劳等原因从表面开始发生破坏,材料失效与材料的表面状态息息相关,而表面工程旨在采用多种多样的技术手段在基体材料表面制备可满足多样化需求的保护涂层,其意义十分深远。

表面技术的使用已有悠久的历史,我国战国时期就对钢制宝剑进行表面淬火,使钢表面获得坚硬的刃口。秦始皇也曾对其箭镞进行表面处理,借以提高箭镞的表面硬度,提高耐腐蚀性能。时至今日,表面工程已由传统的单一表面工程技术发展成为复合表面工程,复合应用两种或多种传统的表面技术,从而达到更好的协同效果。自20世纪90年代纳米技术兴起之后,表面工程又与纳米材料和纳米技术有机结合起来,产生了纳米表面工程。

1.2.2 表面工程技术的分类

表面工程技术内涵丰富,其所涉及的基材几乎包括所有工程材料,而所涉及的工艺方法数以百计,各具特点。表面工程技术已由单一的表面改性扩展到表面加工和合成新材料,其实施对象由“结构材料”扩展到“功能材料”,涵

盖材料学、材料加工、物理、化学、冶金、机械、电子与生物等领域的相关科学与技术,各学科交叉与复合的特征十分显著。按照表面工程技术的特点,可以将其分为以下4大类。

① 表面改性技术。它主要指赋予材料表面以特定的物理、化学性能的表面工程技术。材料的表面性能包括强度、硬度、耐磨性、耐蚀性、导电性、磁性、光敏、压敏、气敏特性等。按照工艺特点的不同,表面改性技术又可分为表面组织转化技术、表面涂层、镀层及堆焊技术和表面合金化(包括掺杂)技术等。

② 表面微细加工技术。它主要指在材料表面(不大于 $100\text{ }\mu\text{m}$) 区域内进行各种形状或尺寸的精密、微细加工,使其成为具有各种功能的元器件(或零部件)的表面处理技术。

③ 表面加工三维成型技术,又可称为快速原型制造技术,主要指通过计算机控制,在材料表面实现特定形状的涂镀加工与堆积,形成三维零部件(或元器件)的快速原型制造技术。

④ 表面合成新材料技术。它主要指采用特定表面工程技术,在材料表面合成常规工艺方法无法获得的新材料,或者利用材料的表面加工过程获得新材料的工艺。

1.2.3 纳米表面工程

纳米技术是20世纪80年代末期诞生并在当前获得蓬勃发展的新技术。纳米技术的研究范围是过去人类很少涉及的非宏观、非微观的中间领域($10^{-9} \sim 10^{-7}\text{ m}$),对此中间领域的研究开辟了人类认识世界的新层次和新阶段。

随着纳米材料研究的不断深入,具有力、热、声、光、电、磁等特异性能的许多低维、小尺寸、功能化的纳米结构表面层能够显著改善材料的组织结构或赋予材料新的性能。纳米表面工程是以纳米材料和其他低维非平衡材料为基础,通过特定的加工技术,对固体表面进行强化、改性、超精细加工或赋予表面新功能的系统工程。简言之,纳米表面工程就是将纳米材料和纳米技术与表面工程交叉、复合、综合并加以开发应用。在传统金属材料表面获得纳米结构表层主要有3种途径:表面自身纳米化、表面涂覆或沉积和复合纳米化,纳米表面工程实例示意图如图1.2所示。

与传统表面工程相比,纳米表面工程的优越性极其显著。首先,纳米材料的奇异特性保证了纳米表面工程涂覆层的优异性能,从而赋予机电产品零部件表面新的服役性能,进而拓宽其应用领域,并可延长零部件的服役寿命。其

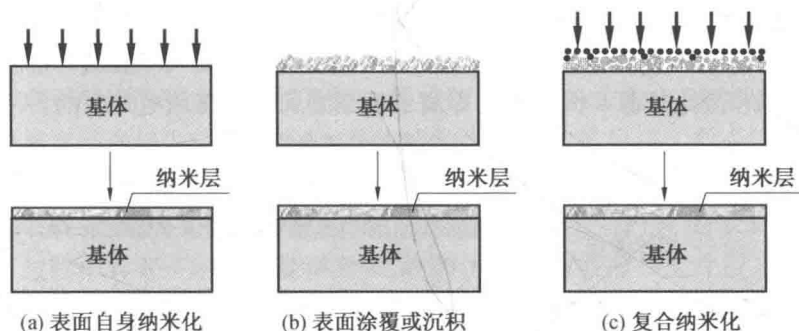


图 1.2 纳米表面工程实例示意图

次,纳米表面工程使零件设计时的选材发生重要变化,传统意义上的基体材料有时只起载体作用,而纳米表面涂覆层成为实现其功能或性能的主体。此外,纳米表面工程还为表面技术的复合提供了一条全新途径,具有广阔的应用前景。伴随着纳米科技和纳米材料的发展,与表面工程技术之间的交叉、复合及渗透将更加深入与完备,从而也将极大地提升纳米表面工程的内涵,并扩展纳米表面工程的应用领域。

1.3 纳米热喷涂技术

1.3.1 热喷涂技术

按照国家标准 GB/T 18719—2002 的定义:热喷涂是将需要喷涂的粉末、线材或丝材甚至包括溶液经过融化、雾化、飞行输送、沉积等基本过程沉积到待喷涂的基体上形成涂层的一种过程。涂层形成时所发生的热力学、动力学、热传质过程及凝固过程对涂层性能均有很大影响。通常热喷涂技术包括等离子喷涂(plasma spraying)、超音速火焰喷涂(high velocity oxygen fuel spraying)和电弧火焰喷涂(arc spraying)。决定热喷涂涂层特征的影响因素很多,主要包括喷涂喂料的结构特征、热喷涂工艺方法、热喷涂参数等。热喷涂通常具有以下特点:

- ① 金属、陶瓷、高分子都可以作为喷涂的材料或被喷涂材料。
- ② 工艺灵活,涂层厚度可控,喷涂层的面积可控。
- ③ 既可以在零件的内表面也可以在零件的外表面进行喷涂。
- ④ 各种喷涂技术还可以复合使用对零部件实施表面改性。
- ⑤ 在现代自动化系统的辅助下甚至还可以实施苛刻环境下的热喷涂。