



期刊官网扫码浏览



更多信息扫码浏览

表面工程技术的应用及其研究现状

秦真波, 吴 忠, 胡文彬

(天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300350)

摘 要: 表面工程技术是表面涂镀技术、表面扩散渗技术及表面改性技术的总称, 可在不改变基体材料整体材质的前提下获得特定的性能。本文结合作者近几年在表面工程领域的探索研究, 综述表面工程技术在摩擦磨损、腐蚀防护以及其他功能特性方面的应用及研究进展, 主要介绍复合电沉积、化学复合镀、扩散渗、激光表面改性、离子注入、搅拌摩擦加工、喷丸、溶胶-凝胶等技术在材料表面处理领域的应用, 并报道了作者在该领域的一些研究成果, 最后分析了各技术的研究现状与发展趋势。

关键词: 表面工程; 表面涂镀; 扩散渗; 表面改性; 功能涂层

文章编号: 1004-0609(2019)-09-2192-25

中图分类号: TG178

文献标志码: A

表面工程技术围绕腐蚀、摩擦磨损和功能特性三大因素, 通过物理、化学或机械过程来改变材料表面的化学成分、组织结构、表面状态或形成特殊覆盖层, 以此赋予材料表面某些特殊性能, 提高抵御外界环境作用的能力。自 1983 年表面工程的概念首次被提出以来, 表面工程技术在国内外获得了飞速的发展。目前, 表面工程已经发展为横跨材料学、摩擦学、物理学、化学、力学、腐蚀与防护学、焊接学、光电子学等综合性学科, 在防腐、耐磨、修复、强化、装饰等领域获得了广泛的应用^[1]。表面工程技术按照处理方式可大致划分为表面涂镀技术、表面扩散渗技术和表面改性技术。根据表面技术在实际生产中的常见应用, 并结合本文作者在表面工程领域的探索与研究, 本文作者将对复合电沉积、化学复合镀、扩散渗、激光表面改性、离子注入、搅拌摩擦加工、喷丸、溶胶-凝胶等表面技术的研究进展进行介绍。

1 复合电沉积

1.1 复合电沉积及其发展

复合电沉积技术是指在含有固体微粒的镀液中, 金属离子携带一种或多种微粒一同沉积在阴极而形成的特殊镀层。其中的微粒种类较多, 主要有氧化物、

碳化物、各种金属粉末、树脂粉末、石墨、聚四氟乙烯(PTFE)以及各种纤维等。据郭鹤桐和张三元介绍^[2], 在 20 世纪 30 年代, 前苏联和美国的学者最初开始了对复合电沉积的研究。随着科技的进步, 对耐高温、耐磨损的材料提出了更高要求。从 20 世纪 50 年代初期开始, 开始研制能耐高温及在高温下能保持足够强度、耐磨损的镀层和材料, 并在 1962 年出现了首个有关电沉积制取复合镀层的专利^[3]。

目前, 人们对复合镀层的工艺和性能进行了深入研究, 功能镀层得到了迅猛发展。电沉积技术已经成为解决装饰、腐蚀和磨损等问题的很有前途的方法。耐磨性镍-碳化硅复合镀层已成功用于汽车发动机汽缸内壁取代硬铬层, 以此提高汽车发动机铝合金缸体的耐磨性, 这种镀层甚至在高温环境下仍然具有良好的使用性能^[4]。镍-聚四氟乙烯复合镀层具有较好的脱模性和润滑性, 已日益趋向日用化^[5]。利用复合电沉积技术还可以制备多种金属基自润滑复合材料, 例如 Cu-石墨^[6]、Cu-MoS₂^[7]、Cu-WS₂^[6]、Ni-石墨^[8]、Ni-MoS₂^[9]、Ni-聚四氟乙烯^[10]、Ni-BN^[11]、Ni-聚乙烯^[12]以及 Ni-碳纳米管^[13]等。

1.2 复合电沉积研究现状

国内外学者针对复合电沉积技术在耐磨减摩、防腐以及磁性功能涂层的制备方面做了大量研究。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFE0205700)

收稿日期: 2019-07-12; **修订日期:** 2019-08-22

通信作者: 胡文彬, 教授, 博士; 电话: 022-85356661; E-mail: wbhu@tju.edu.cn

SHRESTHA 等^[14]采用复合电沉积技术制备 Ni-SiC 镀层,研究发现随着 SiC 含量的增加,复合镀层的耐磨性不断增强。当其在镀层中的体积分数超过 52%时,耐磨性能开始降低。直到体积分数为 71.5%时,复合镀层的耐磨性甚至开始低于纯镍镀层。这是因为当 SiC 含量较多时,沉积的 Ni 不能够与所有的颗粒紧密结合,导致涂层变脆。在 SADREDDINI 等^[15]的研究中,通过在镀液中加入不同浓度的 SiO₂ 纳米颗粒,能够降低 Ni-P 镀层的孔隙度,进而提高了镀层的耐蚀性能。同时,随着镀液里二氧化硅纳米粒子浓度的增加, Ni-P-SiO₂ 复合镀层的腐蚀速率不断降低而腐蚀电位正移。ZHANG 等^[16]采用脉冲电流共沉积的方法制备了 Ni-W/TiN 纳米复合镀层,所获镀层为纳米晶结构,晶粒尺寸为 10~16 nm。研究发现, TiN 粒子的浓度以及脉冲电沉积的工艺参数均对镀层的成分组成有着较大影响,进而影响着镀层的硬度和耐磨性能。SWEETY 等^[17]研究了电沉积镍钴-碳纳米管(NiCo-CNT)复合涂层的微观结构与腐蚀性能的关系。通过向电解液中分散不同含量的碳纳米管,发现 CNT 的加入使得镀层表面质量变好,但随着含量的不断增加, CNT 出现团聚现象而导致镀层质量的下降。此外,通过调控 CNT 的含量还能够获得低能量、低角度晶界占比最大的微观结构,此时的复合镀层具有最优的耐腐蚀性能。另有研究表明,将纳米尺寸的 TiO₂ 及 SiC 加入至镀液中,能够起到对镀层的晶粒细化和弥散强化的作用,进而显著增加镀层的耐空泡腐蚀能力^[18]。

本文作者课题组长期致力于复合电沉积研究工作,主要通过电沉积手段制备了自润滑复合材料,同时还开展了对复合沉积增强体表面修饰的研究。针对真空、高温、超低温等特殊环境下的润滑问题,课题组系统开展了含有石墨微粒镀液的电沉积工艺研究,获得了石墨微粒均匀、含量可控的铜基和镍基自润滑复合材料^[19]。通过对复合镀层的组织结构的研究,发现石墨微粒的加入虽未改变电沉积的机理,但改变了单质金属电沉积的晶面择优取向。铜-石墨复合材料表面形貌为花朵状结构,呈现(220)晶面择优取向^[20]。镍-石墨复合材料表面形貌为片状或粒状结构,具有(111)晶面择优取向^[21]。择优取向的改变使得铜-石墨复合镀层耐蚀性能优于纯铜镀层,而镍-石墨复合镀层相比于纯镍镀层耐蚀性能下降。磨损实验结果表明,纯铜和纯镍镀层的磨损机制皆为粘着磨损和氧化磨损,添加石墨颗粒后复合镀层磨损机制发生了转变:铜-石墨镀层为磨粒磨损与剥层磨损的复合过程,而镍-石墨镀层主要发生剥层磨损。复合镀层的磨损率和摩擦因数皆明显降低,有效改善了金属镀层

的摩擦磨损性能。这些研究为金属基自润滑复合材料的开发和应用作出了有益的尝试和探索。

为避免复合镀层中增强体与基体间的界面反应,课题组采用溶胶-凝胶技术在碳化硅颗粒上包裹了一层厚度约为 80 nm 的 α -Al₂O₃ 对其进行表面修饰,然后将修饰后的 SiC 作为增强体与 Ni 进行复合电沉积^[22-23]。研究发现,经修饰后的 SiC 增强体在复合镀层加热至 600 °C 时,能够避免与 Ni 基体的反应,进而避免了脆性相 Ni₃Si 的产生,使得复合材料获得了优异的力学性能。相比于未经修饰的 Ni/SiC 复合镀层,所获得的镀层显微硬度、屈服强度以及拉伸强度分别提高了 40%、63%和 83%。此外,该复合材料的屈服强度为 338 MPa,比纯镍的提高了 6 倍以上^[23]。

1.3 复合电沉积发展趋势

利用电沉积法制备复合镀层可以有多种组合等优点,在工业上有着很广泛的应用,但同时也存在着一些需要解决的困难。例如,在新组分复合镀层制备过程中工艺参数的探索较为繁琐,同时,所获得的镀层也可能存在着成分不均匀、镀层耐磨和抗腐蚀能力不佳等问题,这还有待进一步的研究与探索。此外,对复合电镀机理的研究还远远不够。在纳米电镀方面,很多纳米微粒在镀液中的分散性不好,这需要在日后的研究工作中对分散剂进行优化,同时,还需掌握纳米微粒的结构对性能的影响规律。纵观近几年的报道,多元复合镀层、纳米增强型复合镀层及自修复镀层将是未来的研究重点。

2 化学复合镀

2.1 化学镀及化学复合镀

化学镀是一种不需要通电,依据氧化还原反应原理,利用强还原剂在含有金属离子的溶液中,将金属离子还原成金属而沉积在各种材料表面形成致密镀层的方法^[24]。化学镀的发展历程以化学镀镍的发展为主。BRENNER 等^[25]经过多次试验,在 1943 成功地实现了化学镀镍。第一条化学镀镍生产线,以次磷酸盐为还原剂在 1955 年投入使用。在美国,通用运输公司 Kanigen 最开始将化学镀工艺投入使用,而后应用于航天、化工等领域^[26]。到了 20 世纪 80 年代,化学镀镍技术的发展更加迅猛,所研制镀液更加稳定,循环次数更高。节约了生产成本,实现了大规模批量生产^[27]。为解决纯金属镀层出现的各种问题,化学镀已经由当初的化学镀镍,逐渐向复合镀的方向发展。通

过往化学镀液中添加不溶性固体离子,使之在沉积过程中镶嵌至金属镀层中,获得的复合镀层同时具备基体金属与添加物颗粒的优异性能。

目前,化学复合镀常用的第二相粒子有氧化物、碳化物、各种金属粉末、金刚石、 MoS_2 、树脂粉末、石墨、聚四氟乙烯(PTFE)以及各种纤维等,绝大部分复合镀的基体主要还是化学镀 Ni-P 镀层。HABIB 等^[28]采用超声分散金刚石纳米粒子(DNP)化学镀镍的方法,在低碳钢表面制备了 Ni-P-DNP 纳米复合镀层。分别用扫描电镜、能谱仪和 X 射线衍射仪研究了涂层的表面形貌、组成和结构性能。采用不同的电化学方法研究了不同 DNP 含量对制备的涂料在 NaCl 溶液中的腐蚀行为的影响。结果表明,DNP 的加入显著提高了镍磷镀层的耐蚀性。沈岳军^[29]在碳钢基体上制备了 Ni-P-纳米 TiO_2 复合镀层,具有良好的耐腐蚀和耐磨损性能。钟良等^[30]将纳米尺寸的 Al_2O_3 及聚四氟乙烯添加至镀液中,发现复合镀层中 Al_2O_3 能够改善镀层的摩擦学性能,聚四氟乙烯能够降低摩擦因数,提高了镀层的耐磨性能。

在化学复合镀中,由于添加颗粒之间存在着范德华力、表面静电荷引力、化学键等作用,容易在镀液中发生团聚,而导致镀层质量的下降。因此,如何提高固体颗粒,尤其是纳米颗粒的分散性问题,一直是化学复合镀研究的热点。通常,采用镀液中添加表面活性剂的方法能够有效改善颗粒的表面性质,避免团聚的发生。如 WANG 等^[31]研究了表面活性剂浓度对 Ni-P-SiC 镀层沉积速率、表面硬度、形貌和成分的影响,发现当表面活性剂的浓度控制在 60 mg/L 时,具有最优的综合效果。此外,采用机械方法也能够提高镀液中颗粒的分散性。王勇等^[32]对比了机械搅拌和超声波分散对 Ni-P-SiC 镀层形貌和性能的影响,发现采用两者混合分散的方式比单一方式具有更为光滑致密的表面。近年来,也有研究采用物理或者化学方法对颗粒表面进行改性处理,进而提高其在镀液中的分散性和稳定性。常见的改性方法主要包括表面包覆^[33]、表面氧化^[34]以及等离子体处理^[35]等。

本文作者所在课题组主要通过化学复合镀在工件表面制备复合材料,以提高材料的耐磨、耐腐蚀及力学性能。通过向 Ni-P 化学镀液中添加不同的纳米粒子制备了不同粒径 Al_2O_3 、 TiO_2 及 SiC 粒子改性的 Ni-P 合金复合镀层,研究发现纳米 Al_2O_3 和 TiO_2 颗粒的加入能够降低非晶态 Ni-P 合金基体的晶化温度,其原因主要是纳米粒子向非晶态基体中引入了界面;而 SiC 颗粒的加入对晶化温度没有影响,主要是因为 SiC 颗粒在升温过程中易与 Ni-P 合金发生界面反应,且 SiC

尺寸越小发生反应的温度越低^[36-37]。此外,采用化学共沉积的方法,在不使用表面活性剂的条件下将石墨烯均匀分散于铜基体中制备了石墨烯增强铜基复合材料。实验过程中,将氧化石墨烯作为第二相分散于化学镀铜溶液中,通过优化温度及 pH 等工艺参数,在共沉积过程中成功还原成石墨烯并且以少层的形式均匀分散在铜基体内^[38]。纳米压痕的结果证实,一定含量石墨烯的加入能显著提升复合材料纳米硬度,并且提升程度在一定范围内随着氧化石墨烯添加量的增加而增加。在氧化石墨烯添加量为 0~5 mg/L 时,复合镀层的纳米硬度随着氧化石墨烯的增加而上升,而继续加大其含量会降低复合材料的硬度。这是因为过量的石墨烯在基体中发生了团聚,使得材料内部出现大量孔洞从而降低了硬度值。除此之外,石墨烯的添加使得复合材料晶粒细化,基体内产生微观应力且晶格常数降低。

2.2 化学复合镀的发展趋势

化学复合镀是一种相对较为成熟的表面处理方式,但将第二相粒子添加到化学镀液中后能否赋予材料预定的特性,还不能做出准确猜测。同时,探寻新的第二相粒子还需要做大量的基础实验探索工作。此外,如何保证纳米颗粒在镀液中的稳定性和分散性,以及揭示纳米颗粒与金属离子的共沉积机理仍旧是目前研究的热点^[39]。

3 扩散渗技术

3.1 扩散渗技术及其优点

扩散渗是利用材料在热加工过程中的扩散行为,使一种或多种金属元素扩散渗入表层而形成表面冶金层的过程。扩散渗金属是需要通过界面上的物理化学反应和由表及里的冶金扩散来完成的^[40]。通过合理控制材料中元素的扩散行为,进而能够实现材料表层结构的功能化。

相比于其他传统的合金表面处理方法,采用扩散渗技术制备的涂层具有诸多优点,如该方法制备的涂层与基体之间为冶金结合,结合力极佳;可以调控扩散元素的种类来实现表面改性合金层的可控制备。因此,该方法一经报道,就迅速引起国内外学者的广泛关注与研究,并提出多种热扩散渗金属方法,如铝锌共渗^[41-42]、真空粉末渗^[43-44]、表面纳米化处理结合渗铝处理^[45]、半固态渗铝^[46]等。

3.2 扩散渗技术的应用及其研究进展

作为一种比较成熟的表面合金化技术,扩散渗技术广泛应用于各类合金的表面改性和防护。学者们最早应用扩散渗铝的方法来提升镍基高温合金的抗高温氧化性能,取得了良好效果。杨世伟等^[47]采用料浆法在 K4104 合金表面进行热扩散渗 Al,并开展了在 1000 °C 经 200 h 的高温氧化性试验。结果表明,渗 Al 涂层在氧化过程中已转变成连续致密的 α -Al₂O₃ 氧化层和富 Al 的 β -NiAl 化合物层,使基体合金得到有效的保护,渗 Al 涂层具有良好的抗高温氧化性能。欧桃平等^[48]通过调整固体粉末渗 Al 法工艺在 Ni 基高温合金获得了镍铝涂层,具有优异的抗氧化性能。后期研究发现扩散渗铝也是一种提高钛铝基合金抗高温氧化性能和抗高温腐蚀性能的有效方法。Al 在渗透扩散中会与 Ti 形成了以 TiAl₃ 相为主的铝化物涂层。TiAl₃ 相被普遍认为具备形成致密 Al₂O₃ 膜的能力,从而保护基体合金不被氧化。然而,较脆的 TiAl₃ 相在热应力作用下易导致涂层产生裂纹,这些裂纹为氧的侵入提供了通道,从而导致 Al₂O₃ 膜的剥落。研究表明^[49],Cr 改性的渗铝涂层由于在钛合金表面形成了具有塑性 L12 晶体结构的三元 Ti-Al-Cr 相,避免了单元渗铝过程中形成的脆性 TiAl₃ 相,从而展现出了优异的抗循环氧化性能。

大量研究表明,添加较少的合金元素(如 Cr、Nb 等),对合金的抗氧化性能、抗腐蚀性能并没有显著影响。只有添加合金元素达到一定量,才会有显著效果。而这往往带来合金力学性能的下降,无法满足特定场景所需材料性能的要求。特别是当抗高温氧化温度达到 700 °C 以上时,合金元素的用量会导致整体合金巨大的脆性^[50-52]。然而在高温条件下,钛铝基合金抗腐蚀性能、抗磨损性能、抗氧化性能不理想皆属于表面行为,故通过扩散渗技术能够在不改变合金力学性能的同时来改善其抗腐蚀、抗磨损以及抗氧化等性能。如 NISHIMOTO 等^[53]在 TiAl 合金表面采用两步法先渗 Cr 而后渗 Al,经过高温扩散形成了 Ti-Al-Cr 涂层,氧化过程中涂层表面形成了保护性的 α -Al₂O₃ 膜,显著提高了基体合金的抗氧化能力。进一步研究表明,涂层的显微结构和后续表面处理对涂层本身的氧化行为有影响:涂层中具有三相结构的中间层有效地抑制了涂层退化,而喷砂处理则可以提高涂层的抗氧化性能。XIANG 等^[54]采用固体粉末包埋法,根据热力学计算并通过精确的实验条件控制在 TiAl 金属间化合物表面实现了 Al-Si 共渗,有效地提高了 γ -TiAl 在 850 °C 下的高温抗氧化能力。但是,这种固体粉末包埋法获得的渗层是靠气态铝、硅化合物向基体扩散形成的,

在气相产物的输运过程中也会将其它有害元素引入涂层中而导致涂层被污染,严重降低涂层的抗氧化和抗热腐蚀能力。针对这个问题,SWADZBA 等^[55]采用电弧离子镀的方法在钛合金表面直接沉积 AlSi 合金层,经过高温真空退火形成 Al-Si 扩散涂层,从而避免了涂层污染问题。除了上述方法,还可以通过热浸镀的方法制备 Al-Si 共渗涂层^[56-58]。这种方法以 Al-Si 合金为渗源,通过热浸直接在钛合金表面形成渗层,比固体粉末和电弧离子镀的方法更加简单经济。

此外,SHI 等^[59]采用化学沉积技术在纯 Cu 表面制备了 Ni-B 纳米晶镀层,经热处理后表面形成包含 Ni₂B 和 Ni₃B 相的组织,显微硬度提高至 1400HV,同时耐酸性腐蚀能力与不锈钢相当。黄志荣等^[60]采用固体粉末渗 Al 工艺在 HK40 钢表面制备了渗 Al 层,结果表明,该渗 Al 层是由 NiAl 相和 Ni₃Al 相组成,合金表面的抗碳化腐蚀能力得到明显的提高。

本文作者针对海工常用材料—镍铝青铜(NAB)合金的腐蚀问题,设计了一种表面富镍扩散合金化的制备方法,以 Ni/NAB 扩散体系为研究对象,控制及调整 Ni 涂层厚度和热扩散工艺参数,获得了具有明显的 Ni-Cu 固溶体/Ni-Al-Cu 层/NAB 基体的分层结构。进而提出了一种在 NAB 合金表面制备高耐腐蚀涂层的改性方法,对于提高 NAB 作为螺旋桨部件的综合服役性能,具有重要的工程及经济意义。研究过程中,通过改变电镀 Ni 涂层的厚度和热扩散时间,在镍铝青铜合金表面实现了 Ni-Cu 层/Ni-Al-Cu 层和单一 Ni-Al-Cu 层改性层的可控制备(如图 1 所示),改善了基体的表层组织结构。根据热力学和动力学的分析结果建立了合金扩散过程的物理模型,该物理模型显示扩散过程占据主导地位,即 Ni 和 Cu 优先扩散形成固溶体,Al 扩散到固溶体中生成合金相^[61]。对扩散改性层的耐腐蚀性能进行测试分析,结果表明: Ni-Cu 层表面生成了致密的钝化膜,主要成分为 Ni(OH)₂ 和 Cu₂O,表现为沿着晶粒边界的均匀腐蚀; Ni-Al-Cu 层为明显的点蚀。因此,对于静态腐蚀而言, Ni-Cu 层具有更大的优势。对表面富镍合金化层的耐静态腐蚀性能、耐空泡腐蚀性能及机理进行了系统的研究工作。

在静态腐蚀环境中,出现了 Ni-Cu 层的成分梯度分布对点蚀的抑制作用,进而揭示了梯度 Ni-Cu 层的耐蚀机制^[62]。即梯度 Ni-Cu 层表面钝化膜具有一定的稳定性,且截面电势呈现梯度变化。当表面钝化膜发生局部破坏形成微区点蚀坑后,外层钝化膜与坑内 Ni-Cu 界面处的电势差也呈现梯度变化,随点蚀坑的生长,电势差逐渐降低。因此,表面发生电偶腐蚀的驱动力降低,点蚀坑内金属离子的阳极溶解过程和点

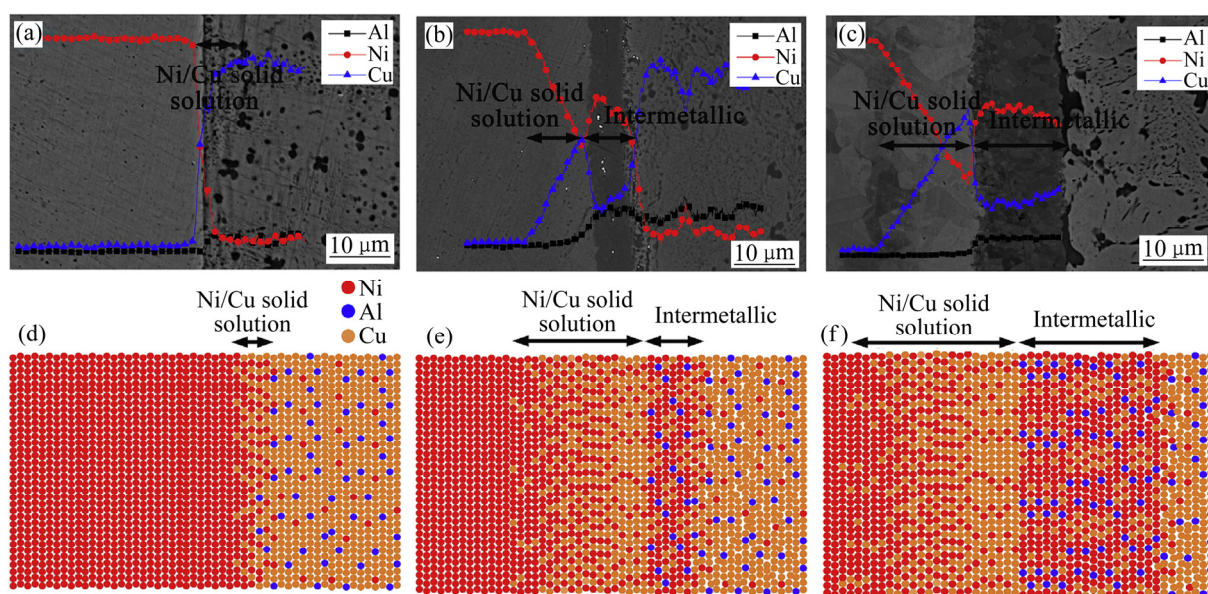


图1 NAB合金表面镀Ni涂层经不同热处理时间后的截面成分线扫图及原子扩散过程示意图^[61]

Fig. 1 Cross-section line scan and sketch of atomic diffusion process of Ni-coated NAB specimens annealed with different times^[61].
(a), (d) 0.5 h; (b), (e) 6 h; (c), (f) 12 h

蚀坑的纵向生长受到了抑制,从而提高了耐静态腐蚀性能。通过对改性层的硬度和耐磨性的分析可知,Ni-Al-Cu层的硬度约为Ni-Cu层和基体的2.5倍,且耐磨性也明显优于Ni-Cu层和NAB基体。此外,Ni-Al-Cu层具有优异的耐蚀性能,能抵抗机械冲击,质量损失量最小^[63]。相关的结果可为镍铝青铜合金作为螺旋桨服役时的耐蚀防护提供指导。

4 激光表面改性

4.1 激光表面改性及其特点

激光表面改性发展于20世纪60年代,是表面工程技术中的先进技术之一,到20世纪70年代大功率激光器已获得实际使用。它是以激光为热源对材料表面金属进行扫描处理,产生的热效应将表层金属加热至相变温度点以上,并随后以较快的速度冷却下来^[64]。采用激光处理能够改变材料表面的化学成分、相组织与结构等,从而提高材料的表面性能。相比于其他表面处理方式,激光改性具有处理效率高、加热迅速、改性深度可控、改性后应力小等优点^[65-68]。

4.2 激光表面改性分类及其应用

根据对材料的改性目的,可以将激光表面改性处理分为激光表面淬火、激光熔凝硬化、激光冲击硬化、

激光表面合金化以及激光熔覆等^[69]。一般而言,激光淬火所需的能量密度为 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$,激光熔覆所需要的能量密度约为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$,而激光冲击所需要的能量密度最高,约 $1 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ ^[70]。同时,激光辐射时间以及被改性材料本身的能量吸收系数、表面粗糙度等特性也决定了激光改性后的实际效果。

激光淬火是指在激光热作用下将材料表面加热至相变温度点以上,通过材料的自身冷却获得淬火马氏体相。由于淬火过程迅速,进入材料内部的热量少,采用激光淬火后材料的变形量是高频淬火的1/3~1/10。材料经激光淬火后能够产生表面强化效果,提高其表面硬度^[71]、增强耐磨性能^[72]、降低腐蚀速率^[73]、避免空蚀损伤^[74]以及延长疲劳寿命^[75-76]等。PING等^[77]对轨道用钢(U71Mn)进行激光淬火处理,获得了0.8 mm厚的表层硬化层,硬度相对于基体提高了近两倍。通过性能测试,发现改性后的钢轨磨损量降低了约37.5%,同时抑制了疲劳裂纹的产生,提高了钢轨的抗接触疲劳性能。BELLO等^[76]和BARRALIS等^[78]用CO₂激光器对合金钢进行淬火处理,提高了合金的耐疲劳性能。分析认为,激光淬火过程中存在两种相互制约的作用:一方面,微观组织相变过程中引入的压应力提升了材料的耐疲劳性能;另一方面,非弹性热变形产生的拉应力对其具有负面效应^[79]。

本文作者针对镍铝青铜(NAB)合金的电化学腐蚀

和空泡腐蚀问题,系统研究了合金微观组织与耐蚀行为的映射关系。发现经淬火处理后可获得 Al、Ni 等元素在 Cu 中的过饱和固溶体,该固溶体能够在中性腐蚀环境下形成一种保护性更强的膜层,相比于其他热处理微观组织具有更优异的耐蚀性能^[80]。基于此,本文作者提出采用激光表面淬火的方法对合金进行改性处理。研究结果表明:采用激光淬火处理能够在 NBA 合金表面制备一层细晶硬化层,改性层深度为 120~200 μm ,如图 2 所示。改性后的合金表面晶粒获得细化,晶粒尺寸约为 20~50 μm ,硬度是基体合金的 2 倍多。元素均匀分布,有效消除了选择性腐蚀,腐蚀过程中所生成的膜层在合金表面分布连续、厚度均匀、较为致密,使得腐蚀速率相比于铸态合金降低约 42.5%,耐空泡腐蚀性能提高了约 8.8 倍。镍铝青铜合金广泛应用于船用螺旋桨的制造,通过表面淬火改性处理能够大大降低螺旋桨运行中的腐蚀破坏。上述技术已申请国家发明专利^[81],对于提高船用螺旋桨的耐蚀性能的防护具有工程指导意义。

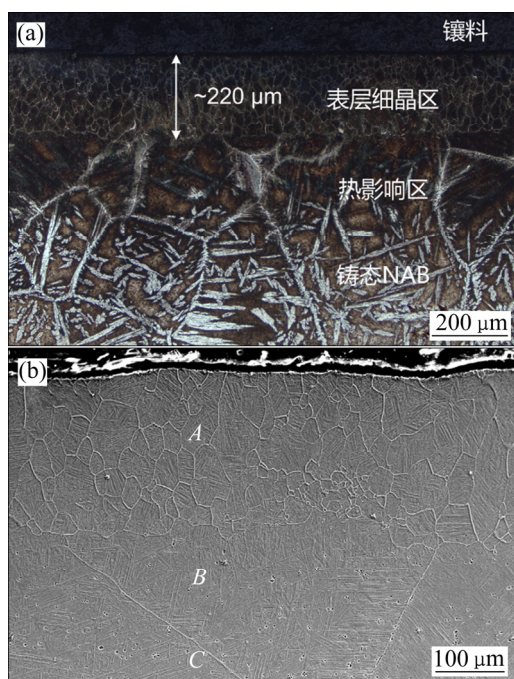


图2 铸态镍铝青铜激光表面淬火后的截面形貌^[82]

Fig. 2 Cross-section morphologies of as-cast NAB alloy after laser surface quenching^[82]: (a) Metallographic microstructure; (b) SEM microstructure

激光表面熔凝硬化是用高功率密度激光束加热金属局部区域,使其温度升高至熔点以上而熔化,之后通过基体金属的传热作用而再次凝固。激光熔凝不仅能够改变表层金属的组织结构,还能够消除工件表层

所存在的气孔、裂纹、杂质等缺陷。此外,激光熔凝技术还广泛应用于材料表面热喷涂陶瓷涂层和超音速火焰喷涂金属涂层的二次处理中,如采用 CO_2 激光器对火焰喷涂硬质合金层进行熔凝处理,能够消除涂层中的未溶合金颗粒、孔洞等缺陷,成分变得更加均匀,微观组织致密度提高。与此同时,熔凝后的涂层硬度提高,耐磨性能增强^[83]。

激光表面冲击硬化是利用短脉冲激光以极高功率密度对金属表面进行辐射,金属表面气体吸热膨胀,产生高达 $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 气压的冲击波,使表层金属发生塑性变形而形成高残余压应力区。在 20 世纪 60 年代,激光能够产生冲击波的现象被首次发现^[84-85],随后美国率先将其作为应用于材料的改性领域^[86-87]。近年来,激光冲击硬化已经实现大范围的工程化应用。美国 GE 公司将其应用于涡轮机叶片的表面强化中^[88],防止裂纹的产生,日本也开始用于核反应堆焊缝耐疲劳性能的强化^[89]。PREVEY 等^[90]对比了激光冲击硬化与机械喷丸处理对镍基合金的影响,发现前者所获得的改性层压应力区更深,而表面粗糙度较低。同时,激光冲击所引入的残余应力能够在高温环境下仍然保持住。XIA 等^[91]对 Cr5Mo1V 钢进行激光冲击硬化后,发现所形成的改性层的硬度呈现梯度变化。AMRINDER 等^[92]采用 EBSD 技术研究了激光冲击硬化层的塑性变形,结果表明在靠近最表层的地方塑性应变和位错密度最高,导致该处具有最高的硬度,而随着改性深度的增加硬度下降。YASNII 等学者^[93]发现对耐热合金钢进行激光表面冲击硬化处理后,其冲击韧性提高至原来的两倍。对于激光冲击硬化材料冲击韧性的提高,现存的机制认为是跟改性层中的残余应力和位错有关^[94-95]:一方面激光冲击在材料表面预制了残余应力,提高了裂纹扩展的应力阈值;另一方面,所产生的位错能够抑制裂纹的产生。

激光表面合金化和激光熔覆都是利用激光将外加材料加热融化后在金属表面制备一层保护层的技术。相比于前面所述的几种技术,这两种方法都不是直接针对基体材料进行改性,而需要引入外加材料。所不同的是,激光表面合金化是使添加的合金元素和基材表层充分混合而形成合金化层,而激光表面熔覆则是使预涂层全部熔化而基材表层微熔,从而使熔覆层与基材材料形成冶金结合而保持熔覆层的成分基本不变。激光合金化在生产中已经获得大范围应用,美国通用汽车公司利用激光对发动机铝制气门座进行合金化处理,硬度大幅提高。近年来,很多研究工作者开展了激光参数对改性层微观组织结构与性能的影响,

发现工艺参数的改变对激光改性深度、微观组织形貌以及析出相的分布具有显著影响^[96-98]。激光表面合金化可依据服役条件的不同选择合适的添加材料进行表面合金化,因此对基体材料和添加材料在兼容性和润湿性方面具有一定要求^[99-100]。采用激光熔覆可以在工件表面制备具有不同性能的涂层,如在钢基体上制备铬镍铁耐高温涂层^[101],亦可获得 SiC/Si 先进复合陶瓷层^[102]以及具有综合性能的多层结构涂层^[103]。

4.3 激光与其他表面处理技术的复合表面工程

激光改性技术还可以与其他表面工程相结合,如离子渗氮能够增强 30CrMnSiA 钢的表面硬度并提高其耐磨性能,但基于扩散动力学的限制,难以获得具有理想厚度的渗氮改性层^[104]。YAN 等^[105]采用激光淬火对离子渗氮后的合金钢进行二次处理,改性层的深度相比于单一离子渗氮和激光淬火后的试样都要大,如图 3 所示。研究认为,渗氮后的表面由于 N 元素含量增加,导致共析点温度降低。因此,在相同激光能量密度下淬火,合金表面发生相转变的组织增多,进而引起了改性层厚度的增加。

此外,对等离子碳氮共渗后的合金钢进行激光淬火处理,能够增加改性层的深度,并降低其脆性。GOPALAKRISHNAN 等^[106]的研究工作表明,经淬火处理后,改性层的深度由 40 μm 增加至 90 μm ,降低层内硬度梯度。同时,改性层中的脆性相发生分解,韧性获得提升。CHEN 等^[107]将电沉积铬后的铝板进行二次改性处理,能够形成沿截面方向 Cr 含量不均匀分布的 5 个区。其中表层两个区形成了固溶体合金层,而里面三层为纯铝的固态形变区。经性能测试发现,镀铬之后激光合金化处理相比于单一改性方式硬度提升幅度都要大,这归因于 Cr 的固溶强化作用和激光处理细晶强化作用双重因素的作用。

5 离子注入

5.1 离子注入及其特点

离子注入技术是一种先进的表面处理手段,该方法不受注入元素种类的影响,在材料表面获得高度饱和固溶体、亚稳相和非晶态组织结构^[108]。注入过程不受热平衡条件和固溶度的限制^[109],能够通过调整注入剂量来实现对表层元素富集的精确控制。注入过程中温升小,对材料基体影响小。注入后所形成的改性层与基体金属之间无明显突变界面,结合强度较高。研究显示,注入电压、束流、温度以及剂量等参数决定了改性层中新相的生成以及改性深度等^[110]。

5.2 离子注入在不同材料改性中的应用

离子注入技术能够优化材料的表层组织,赋予材料新的特殊功能,在金属材料、陶瓷材料及高分子聚合物中具有广泛应用。

在金属材料的表面改性中,将 Co、Ti 等离子注入到 H13 钢表面后,材料的硬度能够提高 15%~50%,磨损率降低 50%^[111]。将 Ti 离子注入纯 Cu 后,能够形成细小的 CuTi_2 和 CuTi_3 合金相,是硬度提高至原来的 3 倍多^[112]; Mo 离子注入到铝合金后,能够显著提高合金的耐蚀性能,并抑制点蚀的发生^[113]。MALIHE 等^[114]利用等离子聚焦离子注入技术在 316L 不锈钢表面获得了具有纳米尺寸的 TiN 层,进而提高了不锈钢的电导率。此外,研究还发现 TiN 更有利于表面钝化膜的生长和稳定性,使得腐蚀电位正移而电流密度减小,解决了不锈钢用作燃料电池双极板所存在着的导电率低、耐蚀性差等问题。此外,对电镀 Ni 涂层进行 N 离子注入改性,发现随着注入剂量的增加改性后的

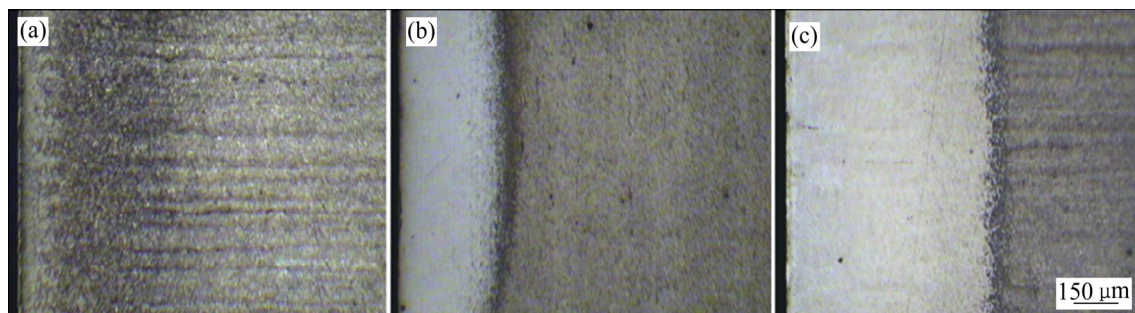


图 3 离子渗氮、激光淬火以及激光淬火+离子渗氮试样的截面形貌^[105]

Fig. 3 Cross-sectional microstructure of surface layer of samples treated by plasma nitriding(a), laser quenching (b) and laser quenching + plasma nitriding(c)^[105]

材料耐蚀性能逐渐增强^[115]。

离子注入可在陶瓷材料表面形成非晶层,改善陶瓷脆性、韧性,提高其耐磨性能。ODA 等^[116]发现对物理气相沉积 TiN 薄膜进行 Cr 和 Al 离子注入后, Cr 和 Al 置换了 Ti 原子而形成耐磨性较好的 TiCrN 以及 TiAlN 化合物。同时,离子注入能够释放气相沉积制备 TiN 薄膜中的应力,使得耐磨性能大大提高。CHANG 等^[117]将 Nb 注入至 CrN 膜层中,由于形成了 CrNbN 化合物而使得硬度由 18 GPa 提高至 35 GPa;再将 C 注入后,又会形成 CrN 而使硬度值再次升高到 55 GPa。这种碳化物能够在摩擦过程中充当固体润滑剂的作用,使得摩擦因数降低,磨损率减少。

对聚合物进行离子注入改性处理,能够获得表面合金化的高分子聚合物,是当今研究的热点。金属离子的注入可有效改善聚合物表面的物理和化学特性,如提高其表面硬度、增强耐磨性、改善导电性,还可用作生物医学材料等^[118]。WANG 等^[119]的研究认为,在离子注入过程中聚合物的结构发生了变化主要分为以下几个部分:大部分共价键发生断裂;在辐照区产生挥发性气体;聚合物分子之间发生交联。PUKHOVA 等^[120]通过在聚乙烯醇表面注入银、氙、碳离子能够改进材料的疏水性并降低电阻系数;BHAT 等^[121]在乙烯醇聚合物中注入氯离子能够改变晶体的结晶度,大大增强材料的导电性。

5.3 离子注入在耐磨耐蚀领域的应用

本文作者在国家高技术研究发展计划的资助下,采用离子注入 N 对镀铬后的表面进行耐磨改性处理,系统研究了 N 离子注入剂量和能量对 Cr 涂层结构与摩擦行为的影响^[122]。研究发现, N 离子剂量决定了注入层中析出相的种类,当剂量较少时为 Cr₂N,当剂量

增加至 7×10^{17} ions/cm² 时为 CrN。由于氮化物的生成,涂层的耐磨性能大大增强,且随着注入剂量的增加而增强。同时研究还表明,耐磨性的提升受注入剂量的影响远大于注入能量。

此外,作者还针对铜合金的腐蚀开展了一系列离子注入改性工作。采用 MEVVA 离子注入源在镍铝青铜合金表面分别注入 Ni 和 Cr 离子,获得了表面富镍层和富铬层^[123-124]。通过对改性层的微观组织进行研究,发现 Ni 和 Cr 元素在改性层中呈现高斯分布,改性层深度随着注入剂量的增大而增加。

研究过程中,作者对注入 Ni 后的微观组织和腐蚀行为开展了详细的研究。采用透射电镜对富镍层进行截面显微结构分析,发现当注入剂量为 5×10^{17} ions/cm² 时,富镍层深度为 80 nm, Ni 原子固溶在铜合金基体中。其中在最表层形成了约 9 nm 的非晶层,这是由于原子间的辐射损伤和级联碰撞而引起的原子无序排列造成的^[125-126],如图 4 所示。电化学测试结果显示,随着注入剂量的增加,腐蚀电位不断正移,而腐蚀电流密度减小。说明富镍层的随着 Ni 含量的增加耐蚀性能不断增强。通过腐蚀后合金截面观察(见图 5),探明了 Ni 离子注入改进镍铝青铜合金的改性机理。分析认为,当镍铝青铜合金遭受腐蚀时,其表面会形成一层保护性膜层对基体起到隔绝腐蚀介质的作用。其中,膜层分为外层的 CuO 层、中间 Cu₂O 层和内层 Al₂O₃ 层,如图 5(a)所示。由于 CuO 结构疏松, Cu₂O 为具有空位缺陷的 p 型半导体结构,而 Al₂O₃ 层较为致密,所以膜层的保护性取决于内层的 Al₂O₃^[127-128]。由于 Al 元素在合金内部偏聚(见图 5(b)),导致了 Al₂O₃ 层厚度上存在着不均匀性,进而导致镍铝青铜合金在贫铝相处局部腐蚀严重。通过离子注入后,表面富镍层在腐蚀膜层形成过程中 Ni 原子能够填

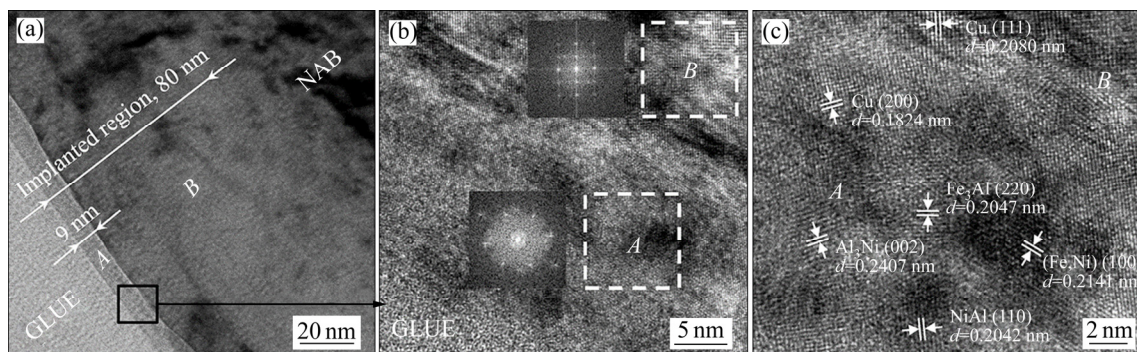


图4 镍铝青铜合金表面离子注入 Ni 后的 TEM 像^[123]

Fig. 4 TEM images of surface structure of NAB alloy implanted with influence of 5×10^{17} ions/cm²^[123]: (a) General view; (b) Fast Fourier transform (FFT) image of marked areas A and B; (c) High resolution TEM image in areas A and B

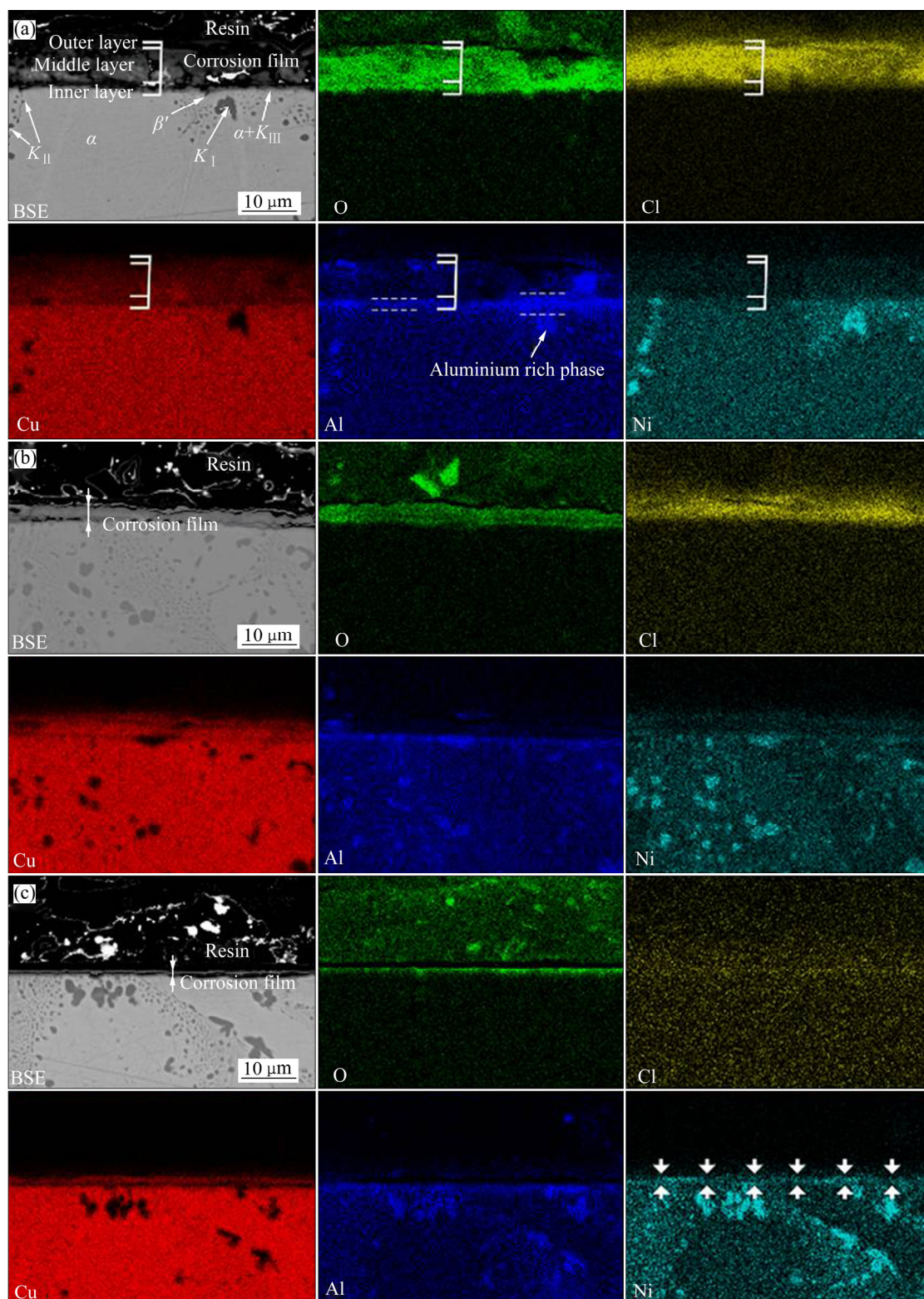


图 5 不同剂量的 Ni 离子注入试样经盐雾腐蚀 288 h 后的截面形貌^[123]

Fig. 5 Cross-section morphologies and relative element mappings of as-cast(a) and nickel implanted NAB alloys with fluence of 5×10^{16} ions/cm²(b) and 5×10^{17} ions/cm²(c) after being salt sprayed for 288 h^[123]

补 Cu₂O 的空位(图 5(c)处可见 Ni 元素在表面的富集), 使其致密性增加, 膜层的保护性不再取决于 Al₂O₃ 层。因此, 均匀分布的 Cu₂O 膜层消除了合金的选择性腐

蚀现象, 同时提高了合金耐蚀性能。

将 Cr 作为合金元素添加至金属材料中, 往往能够提高材料的耐蚀性能。然而, 鉴于 Cr 在 Cu 合金中较

低的固溶度, 不能够采用熔炼的方法将其加入至 Cu 合金中^[129]。本文作者采用离子注入技术将 Cr 添加至镍铝青铜合金表面, 获得了 Cr 在 Cu 中的过饱和固溶体合金。经盐雾腐蚀实验测试, 发现铸态 NAB 合金注入小剂量的 Cr 后腐蚀减轻, 表面铜绿产物消失, 腐蚀产物为红褐色 Cu_2O , 如图 6(a)~(c)所示; 当注入剂量较多时, 铜合金表面呈现出银白色光泽, 经盐雾腐蚀 288 h 后依旧保持原来金属光泽, 如图 6(d)所示。对腐蚀产物进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 发现经离子注入改性后的试样腐蚀产物中含有 Cr_2O_3 、 CrO_3 以及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 等成分, 这些 Cr 的氧化物和氢氧化物较为致密, 抵御腐蚀介质不受侵蚀的能力强, 降低了铜合金的腐蚀速率。

6 搅拌摩擦加工

6.1 搅拌摩擦加工原理

搅拌摩擦加工(FSP)是依据搅拌摩擦焊的原理发

展而来的一种表面处理方式。1991 年英国焊接研究所发明了搅拌摩擦焊, 随后 MISHRA 博士将其发展为搅拌摩擦加工^[130-131]。该技术可以概括为: 将一根耐磨的搅拌针嵌入被加工材料表面, 使其边旋转边沿着材料表面前进。利用摩擦与塑性变形所产生的热量使材料局部软化, 并在搅拌作用下消除枝晶、缩孔、疏松等缺陷, 使组织均匀化、致密化^[132]。其示意图如图 7 所示。

6.2 搅拌摩擦加工技术应用研究进展

搅拌摩擦作为表面改性技术应用较为广泛, 已在镁合金、钛合金、铝合金、铜合金以及钢铁等材料领域开展了大量研究。KHAN 等^[134]针对镁合金常温下塑性差、强度低的问题, 采用搅拌摩擦技术在表面制备了超细晶组织, 改性后合金在室温下的伸长率可达 24%, 屈服强度升至 195 MPa。ZHANG 等^[135]利用搅拌摩擦技术在 Ti-6Al-4V 合金表面获得了具有超细晶组织的改性层, 改性后的合金具有低温超塑性, 在 600 °C 下伸长率可达 1130%。AKIKO 等^[136]开展了搅拌摩擦处理对铸造铝合金的组织改性, 消除了合金的

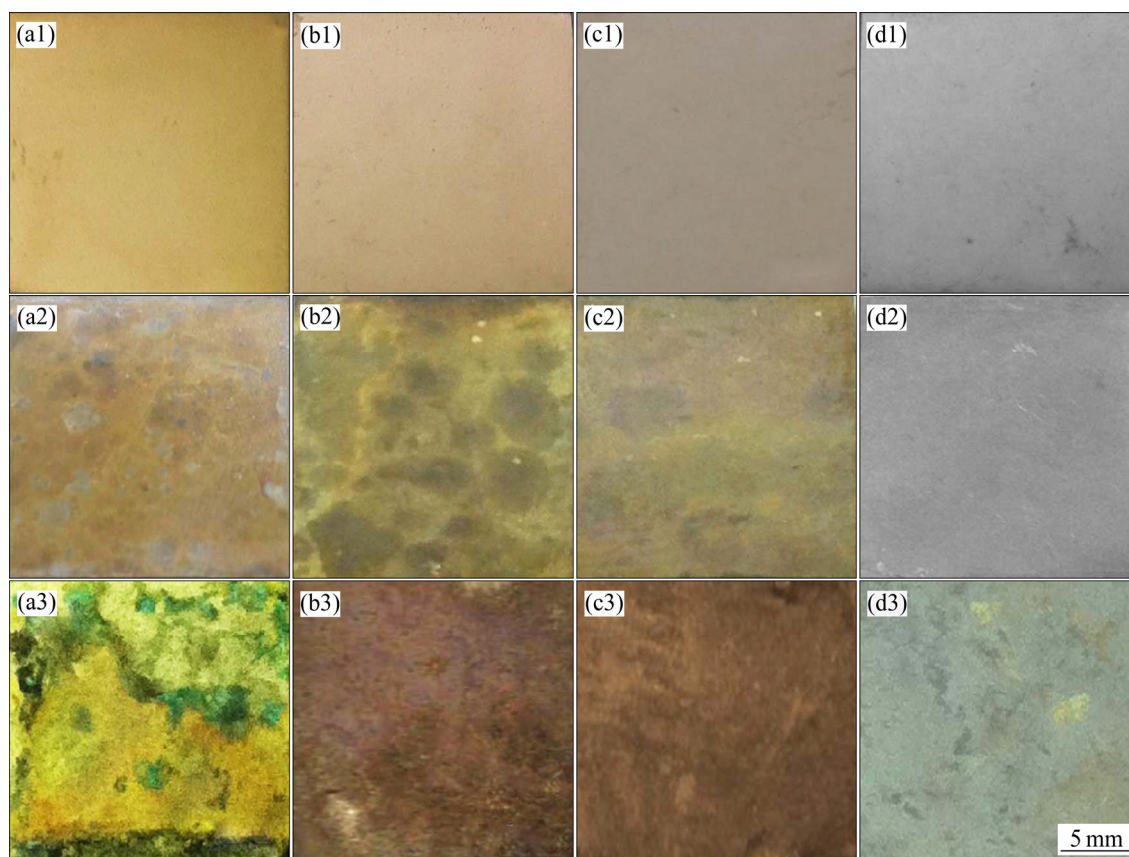


图 6 离子注入不同剂量 Cr 试样经盐雾腐蚀不同时间后的宏观形貌^[124]

Fig. 6 Macro-morphologies evolution of as-cast and chromium implanted NAB alloys in salt spray environment for different exposure times^[124]: (a1)–(a3) As-cast NAB alloy; (b1)–(b3) 1×10^{16} ions/cm²; (c1)–(c3) 1×10^{17} ions/cm²; (d1)–(d3) 5×10^{17} ions/cm²; (a1)–(d1) Before salt spray test; (a2)–(d2) Salt sprayed for 36 h; (a3)–(d3) Salt sprayed for 288 h

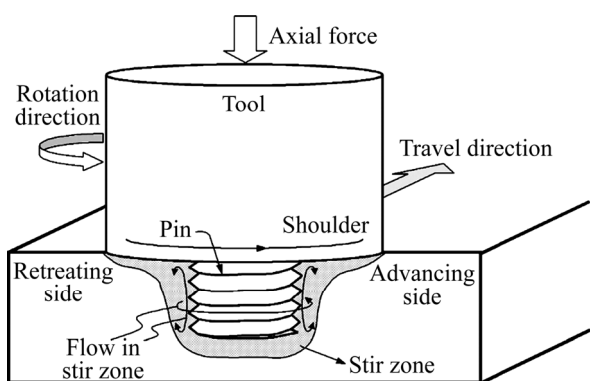


图7 搅拌摩擦加工(FSP)原理示意图^[133]

Fig. 7 Schematic diagram of FSP illustrates severe plastic deformation in vicinity of tool pin^[133]

铸造缺陷进而提高了疲劳强度。同时发现在较低的搅拌针旋转速度下,材料获得的热量速入和应变速率低,改性后的组织织构不明显,相比于高速状态下的裂纹萌生和扩展阻力较大,因此具有更高的疲劳强度。LOTFOLLAHI等^[137]研究了搅拌摩擦处理对铜合金冲刷腐蚀行为的影响,结果表明虽然FSP提高了材料的表面硬度,但是由于在冲刷过程中表现为脆性断裂的特性,失重量明显高于韧性变形的铸态NAB合金。国内中科院金属研究所对铜合金的搅拌摩擦处理进行了系统性的研究。倪丁瑞等^[138]发现铸态合金经FSP处理后组织细化,气孔等缺陷得以消除。这种改性后的组织使得材料在长期静态浸泡试验中腐蚀速率降低。宋元宁等^[139]利用电化学阻抗技术对这种长期浸泡过程进行分析,发现FSP处理后的NAB表面生成的腐蚀膜层较为均匀致密。相比于铸态表面形成的不连续膜层,该膜层具有更强的保护性。此外,搅拌摩擦处理明显提高了NAB表层的力学性能,在清水和盐水环境下的空蚀质量损失比铸态NAB分别降低了33%和50%。HAJIAN等^[140]在对不锈钢搅拌摩擦改性

的研究表明,不连续动态再结晶是改性组织晶粒细化的主要原因。经改性后的组织屈服强度和抗拉极限分别是基体合金的1.6和1.2倍,而伸长率下降了50%。此外,对碳钢进行搅拌摩擦处理时,能够将表层的珠光体组织转变为马氏体相,增加了硬度,进而提高了材料的耐磨性能。

本文作者采用搅拌摩擦加工对铸态镍铝青铜合金进行组织调控,研究了合金的微观组织与耐蚀性能与疲劳性能的映射关系。通过改进工艺参数以及后续热处理来对改性组织进行优化,获得了最优耐腐蚀疲劳性能的组织,并揭示了合金的腐蚀疲劳机理。研究结果表明^[141-143]:搅拌区的组织沿着截面方向具有不均匀性,如图8所示。由上而下可以分为A、B、C3个区域。虽然3个区域皆由 α 相、残余 β 相以及弥散于其中的细小 κ 相组成,但在 α 相的形貌上具有明显差异:A区为魏氏体 α ,B区为带状 α ,C区为溪流状 α 。搅拌摩擦加工处理使合金发生动态再结晶,细化了铸态组织晶粒,并形成了较多孪晶马氏体,明显改善了合金的机械性能。经搅拌摩擦加工后产生的等轴晶能够阻碍裂纹的扩展,增加合金的耐疲劳性能。随后采用热处理对搅拌摩擦加工后的合金进一步组织调控。发现合金在675℃作退火处理,一方面能够消除搅拌区域组织不均匀性,另一方面可以消除搅拌区域的 β' 相,从而避免了选相腐蚀的发生^[144]。

通过以上所述可知,搅拌摩擦加工能够对材料表层组织结构进行改性,构建耐磨、超塑性材料表面。除此之外,还可以用于金属基复合材料的制备。如将SiC颗粒置于铝板表面,然后通过搅拌针的旋转制备出SiC/Al复合材料^[145]。该层复合材料的厚度可达50~200 μm ,SiC颗粒分布均匀,硬度是基体材料的两倍。此外,已有学者^[146-148]利用该技术制备出了 $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{Al}$ 、 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ 、 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4/\text{Al}$ 等复合材料。

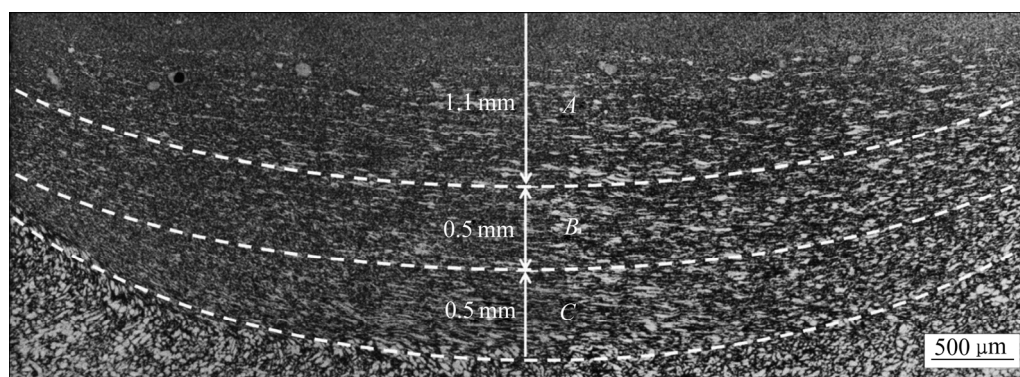


图8 镍铝青铜合金经搅拌摩擦加工后的截面形貌^[141]

Fig. 8 Cross-section macrostructures of FSPed NAB alloy^[141]

6.3 搅拌摩擦加工技术研究趋势

搅拌摩擦加工作为一种固相加工技术, 在材料表层组织结构调控与复合材料的制备方面具有广阔的应用前景。同时, 该技术也存在着一些不足, 目前逐渐成为研究者们关注和解决的重点。如搅拌区微观组织结构呈现明显的不均匀分布, 即使增加加工道次也不能够得到完全意义上的均匀组织^[132]。此外, 在制备复合材料过程中, 搅拌头的磨损较为严重, 研制耐高温耐磨搅拌头是未来搅拌摩擦技术发展的一个关键因素^[149]。

7 喷丸处理

7.1 喷丸处理的发展及其应用

1870 年, 本杰明·C.蒂尔曼发明喷砂处理技术, 他利用空气压力、蒸汽产生的离心力将砂子作用材料表面, 用于表面清理, 并在美国申请专利^[150]。1908 年, 美国制造出激冷钢丸并将其用于材料的表面强化^[151]。20 世纪 40 年代, 美国洛克希德·马丁公司首次提出喷丸成形技术并将其应用于飞机整体壁板成形中^[1]。20 世纪 60 年代, 美军首次将喷丸技术纳入其军用标准中^[152]。截至 20 世纪 80 年代, 喷丸技术已成功应用于诸多工业领域之中。而我国于 20 世纪 60 年代末期才开始对喷丸理论进行系统研究。而近年来, 随着超声喷丸、激光喷丸等新型喷丸技术的快速发展, 喷丸工艺的应用领域更加广泛。

按照其应用范围, 可以将喷丸技术分为喷丸强化和喷丸成形两种工艺方法。喷丸强化的工作原理是弹丸撞击材料表面, 使得材料表面发生塑性变形, 产生残余压应力, 从而提高材料的力学性能^[153]。喷丸成形则是利用直径 1~6 mm 的高速弹丸流撞击材料表面, 是表面材料发生塑性变形而延伸, 并在内应力的作用下, 使得材料发生双向弯曲变形并最终使材料整体达到曲率要求^[150, 154]。

7.2 国内外喷丸处理的研究现状

国内外研究学者开展了喷丸强化处理对微观组织、力学性能、疲劳性能以及耐蚀性能的影响。时旭等^[155]在研究喷丸处理对 SAF2507 铁素体-奥氏体双相不锈钢显微组织和残余应力的影响时, 发现喷丸处理后的不锈钢表面粗糙度显著增大, 表层组织得到细化, 同时位错密度增加。相比于铁素体, 奥氏体具有更大的显微畸变和更高的位错密度, 并在部分奥氏体

内发生了马氏体相变。张在玉等^[156]在研究水射流喷丸处理对 20CrMnTi 钢的性能影响时发现高压水喷丸处理能有效的提升钢材的表面硬度, 并使得钢材表面硬化层厚度增大。JAMALIAN 等^[157]在研究喷丸对双辊铸造 AZ31 镁板的微观结构和力学性能的影响时, 认为喷丸处理是一种能够有效生成梯度结构的加工方式, 可以通过控制喷丸过程中喷丸的尺寸、压力以及加工时间等工艺参数来调节晶粒尺寸。CHEN 等^[158]研究喷丸强化对 Ti_2AlNb 金属间合金疲劳性能的影响时, 发现喷丸强化在合金表层及次表层引入了残余压缩应力, 从而降低了平均应力, 有效的抑制了裂纹的扩展从而提高了合金的疲劳寿命。同时, 他们认为在形变强化层的下方, 由于存在残余拉应力, 喷丸强化导致了裂纹源的转移并降低了应力集中系数。

ERIKSSON 等^[159]在研究喷丸强化燃气轮机盘合金的低周疲劳寿命模型时发现喷丸强化引入了残余压缩应力, 从而提高了疲劳寿命。但是这种作用在高载荷下效果不明显。王呈栋等^[160]在研究激光喷丸强化对 6061-T6 铝合金紧凑拉伸试样疲劳裂纹扩展的影响时认为激光喷丸处理后, 合金表面产生的残余压应力场在初期有效的降低了裂纹的扩展速率, 但这种作用会随着裂纹的不断扩展而减弱。赵小辉等^[161]在分析超声喷丸处理后的焊接接头 $S-N$ 曲线时, 发现在较低应力水平下, 在加载之前进行超声喷丸处理就可以有效地提高接头处的疲劳强度, 但在较高应力水平下, 建议在静载状态下进行超声喷丸处理使得残余压应力不能被释放以提高疲劳寿命。KOVACI 等^[162]发现喷丸处理引起的塑性变形能够提高低合金钢的耐蚀性, 同时在喷丸强度为 24A 时, 低合金钢耐蚀性能最好。但同时他们也认为喷丸处理后会增加合金表面能的增加, 使得耐蚀性能的提升有限。CHEN 等^[163]通过旋转加速喷丸处理来提高 316LN 不锈钢的耐蚀性, 他们认为经过强化处理后, 不锈钢表面产生大量的孪晶和纳米晶。这种含有高密度孪晶的结构提供了更多的活性位点, 同时具有更好的附着力, 使得钝化膜层更加均匀致密。杨丽等^[164]认为 6082 铝合金经喷丸处理后晶粒获得细化, 组织更加均匀致密, 使得合金的腐蚀倾向降低, 从而提高合金的耐蚀性。然而, BAGHERIFARD 等^[165]发现, 喷丸处理后的 AZ31 镁合金的腐蚀电流密度显著增大。因此, 喷丸强化对合金耐蚀性能的影响需要针对特定的合金体系进行具体分析。

7.3 喷丸处理在镍铝青铜合金改性方面的应用

本文作者所在课题组依托国家重点基础研究发展

计划项目, 主要研究喷丸处理在镍铝青铜合金中的应用以及喷丸工艺对镍铝青铜组织形貌、力学性能以及耐蚀性能的影响。

通过观察喷丸处理后镍铝青铜合金的微观组织, 发现喷丸过程中强烈的塑性变形导致了晶粒细化^[166]。同时, 通过 XRD 谱可以发现喷丸处理后的衍射峰明显宽化并向角度较低的方向移动^[167], 如图 9 所示。这同样说明了材料表面发生了晶粒细化和显微应变。此外, 利用 Scherrer 公式计算不同强度喷丸处理后的平均晶粒尺寸和显微应变后发现, 喷丸处理后, 材料表面显微应变会随着喷丸强度的增大而增加。利用 XRD 应力测定方法及电化学腐蚀剥层技术对喷丸处理后合金表面残余应力场的分布进行分析。结果表明, 随着层深的增加, 镍铝青铜表面残余压应力呈现先增大后减小的趋势。材料在次表面层处获得最大残余压应力, 约 400~450 MPa。随着深度的进一步增加, 材料表层的残余压应力转变成了拉应力^[168-169]。此外, 在研究喷丸强度对残余应力分布的影响时, 得到结论: 在同一层深处, 镍铝青铜表层的残余压应力随喷丸强度的增大而增大。同时, 残余压应力层深度也随喷丸强度的增大而增加。但残余压应力最大值所在的深度对喷丸强度并不敏感。值得一提的是, 随着喷丸强度的增加, 残余压应力增大的幅度反而减小。

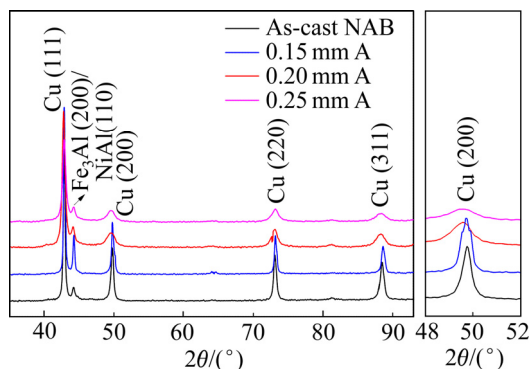


图 9 铸态和不同喷丸强度下镍铝青铜表层 XRD 谱^[167]

Fig. 9 XRD patterns of NAB alloy in as-cast condition and as-shot-peening with different intensities^[167]

在研究喷丸处理后镍铝青铜的静态腐蚀行为时发现: 喷丸处理后, 宏观上合金表面粗糙度增大, 有利于钝化膜的附着; 微观上, 材料晶粒细化, 晶界增加, 有利于致密的钝化膜的形成, 这使得合金的耐蚀性能有所提升。同时, 合金的耐蚀性随喷丸强度的增加先增大后减小, 经过 0.20 mm A 喷丸强度处理过的样品耐蚀性能最好。

而喷丸处理对镍铝青铜空泡腐蚀行为的影响, 不仅与改性后的微观组织有关, 还与材料的加工硬化以及残余应力密切相关^[166]。尽管在空泡初期, 由于喷丸后的样品表面粗糙度较大, 使得材料容易被剥离而导致质量损失较大。但喷丸处理所引起的细晶强化以及加工硬化使得合金抵御空蚀机械冲击的能力获得提高, 同时, 残余压应力也在一定程度上抑制了空蚀裂纹的扩展, 这使得合金整体表现出优异的耐空蚀性能。

7.4 喷丸处理的发展方向

随着激光喷丸、超声喷丸、水射流喷丸等新型喷丸技术的出现与发展, 喷丸技术的应用领域将更加广泛。然而, 要使得喷丸技术作为一种成熟的工艺应用到工程实践中, 还需在实验室实验的基础上, 结合基本的理论知识, 探索优化喷丸处理的工艺参数, 寻求最优工艺参数以达到降低成本、实现大规模工业应用的目的。此外, 对于优化和完善疲劳寿命的计算模型、探究喷丸处理对材料腐蚀性能的影响还需开展较为深入的研究。

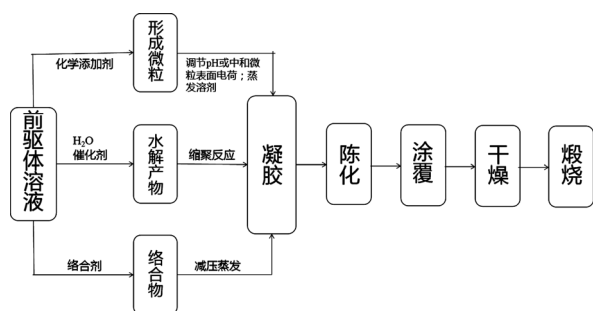
8 溶胶-凝胶技术

8.1 溶胶-凝胶技术的发展及其制备工艺

1846 年, EBLEMEN 等发现 SiCl_4 与乙醇混合后会在湿空气中水解生成凝胶, 并利用这种方法制备了单一的 SiO_2 氧化物^[170]。20 世纪 30 年代, GEFFCKEN 证明了利用金属醇盐的水解和胶凝化可以用来制备金属氧化物薄膜^[171]。1971 年, 德国的 DISCH 利用这种方法制备了 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 多组分玻璃, 并引起了广泛关注^[172]。20 世纪 70 年代末, 一些精细玻璃科学家团体开始研究溶胶-凝胶法制备氧化物玻璃。同时, 溶胶-凝胶技术也开始用来制备大面积薄膜材料。20 世纪 90 年代, 纳米技术的兴起也推动了溶胶-凝胶技术的发展。目前, 溶胶-凝胶技术已广泛应用于玻璃、陶瓷、超导体材料、纳米材料及各种复合材料的制备。因此, 利用溶胶-凝胶技术在材料表面制备改性材料已引起人们的极大兴趣。

溶胶凝胶法是在液相条件下, 将前驱体(无机盐、金属醇盐)与其他组分混合均匀, 经过一系列的水解、缩合反应而形成稳定的溶胶体系; 溶胶经陈化后聚合, 形成以前驱体为骨架的三维空间结构的凝胶; 凝胶经过涂覆、干燥、烧结固化得到所需制备的材料^[173-174]。

其基本工艺流程如图 10 所示:

图10 溶胶-凝胶法工艺流程图^[173-174]Fig. 10 Flow chart of sol-gel technique^[173-174]

8.2 国内外研究进展

国内外学者对溶胶-凝胶技术在复合材料、陶瓷、玻璃以及超导材料中的应用进行了较为系统的研究,并取得了一系列成果。

首先,溶胶-凝胶技术能够制备表面复合材料。以正硅酸乙酯为前驱体制备氧化硅凝胶,并将其与陶瓷纤维预置体复合制得具有低导热系数、低热扩散系数、低比热容的 SiO_2 气凝胶/纤维复合隔热材料^[175]。林怡辉等^[176]利用正硅酸乙酯和硬脂酸通过溶胶-凝胶法制备了具有良好蓄热能力的复合相变材料,可应用于太阳能利用、废热回收等领域中。练美娟等^[177]利用溶胶-凝胶法制备了不同浓度 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料,利用荧光光谱仪分析得到在 1250°C 热处理下, Eu^{3+} 掺杂浓度达到1%时具有最好的发光性能。SHANAGHI等^[178]利用溶胶-凝胶法在Al2024表面制备了一层氧化锆/氧化铝/苯并三唑纳米涂层,与氧化锆/氧化铝相比,苯并三唑的加入抑制了热处理期间涂层中裂纹和缺陷的形成,同时也降低了涂层的硬度,提高了涂层的弹性模量,一定程度上改善了材料的机械性能。KOWALCZYK等^[179]利用溶胶-凝胶技术和填充技术将石墨烯改性的有机硅溶胶沉积在聚丙烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯复合织物上,使得织物具有良好的耐久性和导电性。

其次,溶胶-凝胶技术能够在材料表面获得陶瓷材料。王萌等^[180]在利用溶胶-凝胶法在铝合金表面制备耐磨陶瓷膜时发现,当正硅酸乙酯:水:乙醇的摩尔比为1:1:10时得到的涂层最为致密,显微硬度最高。马卫兵等^[181]利用溶胶-凝胶法制备了结构均一、粒径100 nm左右的四方 BaTiO_3 粉体,利用该粉体制得的PTCR陶瓷具有优良的PTC特性。SIMONENKO等^[182]利用溶胶-凝胶法在SiC表面制备一层 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 薄膜,这使得材料整体的抗压强度提升到原来的2.5倍,显微硬度提升到原材料的3.5倍。BELYAEV等^[183]利用

乙酸锌水溶液水解异丙醇铝制备凝胶,经过热处理得到 ZnAl_2O_4 粉末。利用该粉末可以制备高透光性陶瓷,其透射率在1 mm厚度处达到80%,在 $5\text{ }\mu\text{m}$ 处透射率达到85%。BADGE等^[184]利用溶胶凝胶法成功制备了钒掺杂的钛酸钽陶瓷,在不改变其结构的条件下改善了其铁电和介电特性。

第三,溶胶-凝胶技术可用于制备表面玻璃材料。HE等^[185]利用高分辨液态和固态NMR技术解释了以柠檬酸铝或乳酸铝作为前驱体采用溶胶-凝胶技术制备氧化铝玻璃的机理。研究认为在在凝胶化的过程中形成了铝-柠檬酸/乳酸盐配位网络,而在之后热处理的过程中使得柠檬酸/乳酸盐配体不断被去除并最终形成 Al_2O_3 玻璃。BEN-ARFA等^[186]利用一种4组分高硅溶胶-凝胶玻璃制备了一种应用于骨再生以及组织工程的玻璃支架。FANG等^[187]将氧化石墨烯部分还原制成石墨烯水溶胶,利用溶胶-凝胶技术涂覆在玻璃纤维表面,提高了玻璃纤维的疏水性和导电性。LOPES等^[188]结合自蔓延燃烧法,利用柠檬酸辅助溶胶-凝胶技术制备了一种结构高度均匀、具有生物活性的玻璃。同时,这种利用短链有机酸做辅助,制备结构高度均匀的玻璃的方法也为理解溶胶-凝胶的机制提供了一种新思路。

第四,溶胶-凝胶技术能够赋予材料表面超导特性。CHEN等^[189]利用溶胶凝胶技术制备出了 MgB_2 超导接头。在施加磁场高达4T时,该接头在20 K下仍工作良好。LIU等^[190]以乙酸盐作为前驱体,利用溶胶凝胶技术制备出了Bi-2212薄膜,大大缩短了热处理时间,提高了制备效率。YEOH等^[191]利用溶胶-凝胶技术制备出了Ru-1212超导体,其临界转变温度在55 K左右,零电阻转变温度在45 K左右。

本文作者所在课题组针对碳纤维增强体与金属基体在高温中易发生有害化学反应以及存在着的润湿性差的问题,开展了短碳纤维溶胶-凝胶表面处理工艺研究^[192]。以无机盐硝酸铝和氨水为主要原料,控制水解和热处理工艺在短碳纤维表面获得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层。研究发现 HNO_3 胶溶剂浓度对溶胶质量的影响,发现当 HNO_3 浓度为0.025 mol/L时可以制得澄清透明、稳定无沉淀的溶胶。当 HNO_3 加入过量时,会导致胶粒间排斥力减弱,引起团聚^[193]。得到铝溶胶后,在其中加入短碳纤维并在 50°C 下干燥5 h,之后进行热处理得到厚度为200 nm左右的氧化铝涂层。此外,探究了氧化铝涂层短碳纤维增强铝基复合材料的界面特征的影响。研究发现:无涂层的短碳纤维/铝复合材料界面有严重的界面反应,碳纤维表面生成脆性相 Al_4C_3 ;而氧化铝涂层在一定程度上改善了Al基体和短碳纤

维界面间的性能,氧化铝与纤维、与铝均无反应发生^[193]。

8.3 溶胶-凝胶技术的发展趋势

为了缩短溶胶-凝胶涂层的固化时间,往往需要采用加热的固化方式,有可能会对基体材料的本身性能造成破坏,这就大大限制了溶胶-凝胶技术的发展。因此,开发新的固化方式是未来发展的一大趋势^[194]。此外,降低溶胶-凝胶体系贮存期间的水解和缩合反应,提高体系稳定性也是研究者们亟待解决的难题。

9 结语

随着科技的发展,一系列新的表面技术将会不断涌现。采用表面工程技术可以实现表面增材制造以及表面仿生结构设计等。如近20年来发展起来的微区电沉积技术,可实现亚微米甚至纳米尺度的精细控制,在微型电子器件领域具有巨大的发展潜力。通过模仿蜣螂头部的“非光滑表面”所具有的脱附粪土的特点,在轧辊表面采用电沉积方法制备凸包状镀铬层,能够兼顾表面耐磨性能和表面织构化性能,可以避免打滑和带钢粘连问题。

此外,对材料服役过程中综合性能的要求不断提高,单一的表面技术往往无法满足工程应用。目前已经发展起来的复合表面处理技术成为研究热点,如化学热处理与气相沉积复合、电沉积镀层与激光处理复合、热喷涂与涂装复合、化学镀层与表面热处理复合等等。通过表面工程技术的选择匹配及组合,特别是表面层组织结构变化等的全面系统研究,实现 $(1+1)>2$ 的复合效果,以此满足材料表面结构功能一体化设计及多功能调控等多方面的要求。

REFERENCES

- [1] 师昌绪, 徐滨士, 张平, 刘世参. 21世纪表面工程的发展趋势[J]. 中国表面工程, 2001, 14(1): 2-7.
SHI Chang-xu, XU Bin-shi, ZHANG Ping. Development of surface engineering in the 21st century[J]. China Surface Engineering, 2001, 14(1): 2-7.
- [2] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991: 2-8.
GUO He-tong, ZHANG San-yuan. Composite coating[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1991: 2-8.
- [3] GRAZEN A E. Method for electroforming and coating: United States, 3061525[P]. 1962-10-30.
- [4] 顾云飞, 魏守强, 邵忠财. 镍基复合镀层研究的最新进展[J]. 表面技术, 2008, 37(4): 57-59.
GU Yun-fei, WEI Shou-qiang, SHAO Zhong-cai. Recent progress in the research on nickel-base composite coatings[J]. Surface Technology, 2008, 37(4): 57-59.
- [5] 杜朝军, 李欣玲, 杨家祥, 李超凡, 袁会芳. 电沉积铜-镍-锡-聚四氟乙烯复合镀层及其性能[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(24): 1391-1394.
DU Chao-jun, LI Xin-ling, YANG Jia-xiang, LI Fan-chao, YUAN Hui-fang. Electrodeposition of copper-nickel-tin-polytetra fluoroethylene composite coating and its properties[J]. Electroplating and Finishing, 2015, 34(24): 1391-1394.
- [6] GHOSH M, VISWANATHAN M, RAMACHANDRAN E. Electrodeposited composites of graphite, molybdenum disulfide and tungsten disulfide with copper for tribological applications[J]. Met Finish, 1980, 78(11): 55-60.
- [7] STANKOVIC V, GOJO M. Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 81(2/3): 225-232.
- [8] VISWANATHAN M, GHOSH M. Occlusion Plating of nickel/graphite composites[J]. Metal Finishing, 1979, 77(10): 67-69.
- [9] 向军淮, 陈范才, 严旭辉. 铝材表面 Ni-MoS₂ 自润滑复合镀层及其性能[J]. 材料保护, 2001, 34(4): 21-23.
XIANG Jun-huai, CHEN Fan-cai, YAN Xu-hui. Preparation of Ni-MoS₂ self-lubricating composite coating on aluminum[J]. Materials Protection, 2001, 34(4): 21-23.
- [10] BERCOT P, PENA-MUNOZ E, PAGETTI J. Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: An adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 157(2/3): 282-289.
- [11] BAPU GR. Characteristics of Ni-BN electrocomposites[J]. Plating and Surface Finishing, 1995, 82(7): 70-73.
- [12] HAMID Z A, GHAYAD I. Characteristics of electro-deposition of Ni-polyethylene composite coatings[J]. Materials Letters, 2002, 53(4/5): 238-243.
- [13] CHEN X, CHENG F, LI S, ZHOU L P, LI D. Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155(2/3): 274-278.
- [14] SHRESTHA N K, MASUKO M, SAJI T. Composite plating of Ni/SiC using azo-cationic surfactants and wear resistance

- of coatings[J]. *Wear*, 2003, 254(5/6): 555–564.
- [15] SADREDDINI S, AFSHAR A. Corrosion resistance enhancement of Ni-P-nano SiO_2 composite coating on aluminum[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 303: 125–130.
- [16] ZHANG W, LI B, JI C. Synthesis and characterization of Ni-W/TiN nanocomposite coating with enhanced wear and corrosion resistance deposited by pulse electrodeposition[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(11): 14015–14028.
- [17] SWEETY A, NIKITA K, CHANDAN S. Microstructure and corrosion behaviour of NiCo-carbon nanotube composite coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 801(15): 449–459.
- [18] LAMPKE T, DIETRICH D, LEOPOLD A, ALISCH G, WIELAGE B. Cavitation erosion of electroplated nickel composite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(16): 3967–3974.
- [19] 赵海军. 铜-石墨及镍-石墨金属基自润滑复合材料的电沉积工艺和性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007: 36–50.
- ZHAO Hai-jun. Research on electrodeposition technology and properties of copper-graphite and nickel-graphite metal-based self-lubricating composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University. 2007: 36–50.
- [20] ZHAO H, LIU L, WU Y, HU W. Investigation on wear and corrosion behavior of Cu-graphite composites prepared by electroforming[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(6): 1210–1217.
- [21] ZHAO H, LIU L, HU W, SHEN B. Friction and wear behavior of Ni-graphite composites prepared by electroforming[J]. *Materials & Design*, 2007, 28(4): 1374–1378.
- [22] WU Z, LIU L, SHEN B, ZHONG C, HU W. Effect of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings on the mechanical properties of Ni/SiC composites prepared by electrodeposition[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 556: 767–774.
- [23] WU Z, LIU L, SHEN B, WU Y, DENG Y, ZHONG C, HU W. Mechanical behavior of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -coated SiC particle reinforced nickel matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 570: 81–85.
- [24] LIU G, XU C, CHEN H, HOU X, LIU Y. Electroless deposition method for silver-coated carbon fibres[J]. *Micro & Nano Letters*, 2015, 10(6): 315–317.
- [25] BRENNER A, RIDDELL G E. Electroless plating by a process of controlled self continuing reduction[J]. *Proceedings of the American Electroplaters' Society*, 1946, 33: 15–17.
- [26] 李晓晔. AZ91D 镁合金化学镀工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 8–11.
- LI Xiao-ye. Study on electroless plating process of AZ91D magnesium alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013: 8–11.
- [27] 蒋金金, 吴王平, 袁同心, 王亮兵, 李晓艳, 江 鹏, 王知鸷, 孔德军. 硅表面化学镀镍研究[J]. *电镀与精饰*, 2017, 39(10): 16–22.
- JIANG Jin-jin, WU Wang-ping, YUAN Tong-xin, WANG Liang-bing, LI Xiao-yan, JIANG Peng, WANG Zhi-zhi, KONG De-Jun. Study of eletrolessnickel on silicon surface[J]. *Electroplating & Finishing*, 2017, 39(10): 16–22.
- [28] HABIB A, MOOSA E. Corrosion resistance enhancement of electroless Ni-P coating by incorporation of ultrasonically dispersed diamond nanoparticles[J]. *Corrosion Science*, 2013, 77: 185–193.
- [29] 沈岳军. 碳钢表面 Ni-P-纳米 TiO_2 复合化学镀工艺的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018: 59–63.
- SHEN Yue-jun. Study on Ni-P- nano TiO_2 composite electroless plating on carbon steel surface[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018: 59–63.
- [30] 钟 良, 许小锋, 刘继光. 纳米 Al_2O_3 及 PTFE 的加入对镀层性能的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2007, 15(2): 276–278.
- ZHONG Liang, XU Xiao-feng, LIU Ji-guang. Effects of additive nano-sized Al_2O_3 and PTFE on performances of compsite electroless coating[J]. *Materials Science & Technology*, 2007, 15(2): 276–278.
- [31] WANG H, CAO Y, JIANG J, CUI D. The dispersion of nanometer SiC on electroless Ni-P-nano SiC composite plating[J]. *DEStech Transactions on Engineering and Technology Research*, 2017, 1: 710–715.
- [32] 王 勇, 马春阳, 马春华, 楚殿庆. 超声波-机械搅拌-化学镀 Ni-P-SiC 镀层表面形貌研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2012, 35(5): 80–82.
- WANG Yong, MA Chun-yang, MA Chun-hua, CHU Dian-qing. Study on surface morphology of Ni-P-SiC coating by ultrasonic-mechanical stirring-electroless plating[J]. *Weapon Materials Science and Engineering*, 2012, 35(5): 80–82.
- [33] 苏维丰. 纳米 TiO_2 制备过程 SiO_2 和 Al_2O_3 原位表面包覆防团聚的研究[D]. 长沙: 中南大学. 2005: 16–18.
- SU Wei-feng. Study on in-situ surface coating of SiO_2 and Al_2O_3 to prevent agglomeration in the preparation of nano TiO_2 [D]. Changsha: Central South University. 2005: 16–18.

- [34] 赵卫星. SiC 预处理对 SiC_p/2014Al 复合材料组织与拉伸性能的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2015: 11–14.
- ZHAO Wei-xing. Effects of SiC pretreatment on microstructure and tensile properties of SiC_p/2014Al composites[D]. Changchun: Jilin University, 2015: 11–14.
- [35] 颜鲁婷, 司文捷, 苗赫濯, 熊 韬, 何 威, 郭志刚, 蒲以康. 低温等离子体聚合对超细陶瓷粉体的表面改性[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(7): 755–758.
- YAN Lu-ting, SI Wen-jie, MIAO He-zhuo, XIONG Tao, HE Wei, GUO Zhi-gang, PU Yi-kang. Surface Encapsulation of Ceramic Powders by Low Temperature Plasma Polymerization[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(7): 755–758.
- [36] JIAQIANG G, YATING W, LEI L, WENBIN H. Crystallization behavior of nanometer-sized Al₂O₃ composite coatings prepared by electroless deposition[J]. Materials Letters, 2005, 59(2/3): 391–394.
- [37] JIAQIANG G, LEI L, YATING W, BIN S, WENBIN H. Electroless Ni-P-SiC composite coatings with superfine particles[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(20/21): 5836–5842.
- [38] ZHANG Q, QIN Z, LUO Q, WU Z, LIU L, SHEN B, HU W. Microstructure and nanoindentation behavior of Cu composites reinforced with graphene nanoplatelets by electroless co-deposition technique[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 1338.
- [39] 宿 辉, 曹茂盛, 王正平. 纳米粒子化学复合镀的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(2): 12–15.
- SU Hui, CAO Mao-sheng, WANG Zheng-ping. Research progress of nanometer particle chemical composite plating[J]. Plating & Finishing, 2004, 26(2): 12–15.
- [40] 齐宝森, 陈路宾, 王忠诚. 化学热处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 56–158.
- QI Bao-sen, CHEN Lu-bin, WANG Zhong-cheng. Chemical heat treatment technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 56–158.
- [41] ZHU L, SONG G. Improved corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by an aluminium-alloyed coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(8): 2834–2840.
- [42] YOUPING MA, KEWEI XU, WEN W, XIPENG HE, LIU P. The effect of solid diffusion surface alloying on properties of ZM5 magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 190(2): 165–170.
- [43] LIU F, WEI L, LI X, ZHAO X, YAN Z, WANG H. Improvement of corrosion resistance of pure magnesium via vacuum pack treatment[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 461(1/2): 0–403.
- [44] 王红霞, 郭玉玲, 梁 伟, 阴耀鹏, 赵兴国. 纯镁表面真空扩散锌钇共渗层的组织及性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 439–444.
- WANG Hong-xia, GUO Yu-ling, LIANG Wei, YIN Yao-peng, ZHAO Xing-guo. Microstructure and property of zinc-yttrium coating on pure magnesium by vacuum solid diffusion[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 439–444.
- [45] ZHANG M X, SHI Y N, SUN H Q, KELLY P M. Surface alloying of Mg alloys after surface nanocrystallization[J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2008, 8(5): 2724–2728.
- [46] 王晓东, 李元东, 陈体军, 康燕平, 高 坤. 半固态成形镁合金表面扩散渗铝技术的研究[J]. 表面技术, 2011(5): 41–44.
- WANG Xiao-dong, LI Yuan-dong, CHEN Ti-jun, KANG Yan-ping, GAO Kun. Study on semi-solid formed magnesium alloy surface diffusion permeated aluminum technology[J]. Surface Technology, 2011(5): 41–44.
- [47] 杨世伟, 刘海涛, 朱玲斌, 姜 瑾. K4104 合金渗 Al-Si 涂层抗高温氧化性能研究[J]. 热加工工艺, 2006, 26(6): 371–375.
- YANG Shi-wei, LIU Hai-tao, ZHU Ling-bin, LOU Jin. Study on high temperature oxidation resistance of Al-Si coating on K4104 superalloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2006, 26(6): 371–375.
- [48] 欧桃平, 操光辉. Ni-Al 基涂层制备工艺及其抗氧化性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1725–1730.
- OU Tao-ping, CAO Guang-hui. Preparation processes of Ni-Al-based coatings and their oxidation resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1725–1730.
- [49] ZHOU C, XU H, GONG S, YING Y, KIM KY. A study on aluminide and Cr-modified aluminide coatings on TiAl alloys by pack cementation method[J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 132(2): 117–123.
- [50] BERAN P, PETRENEC M, HECZKO M, SMETANA B, ŽALUDOV M, ŠM D M, KRUM L, KELLER L. In-situ neutron diffraction study of thermal phase stability in a γ -TiAl based alloy doped with Mo and/or C[J]. Intermetallics, 2014, 54: 28–38.
- [51] DING R, LI H, HU D, MARTIN N, DIXON M, BOWEN P. Features of fracture surface in a fully lamellar TiAl-base

- alloy[J]. *Intermetallics*, 2015, 58: 36–42.
- [52] KRUM L T, OBRTL K K. Microstructure degradation in high temperature fatigue of TiAl alloy[J]. *International Journal of Fatigue*, 2014, 65(65): 28–32.
- [53] NISHIMOTO T, IZUMI T, HAYASHI S, NARITA T. Two-step Cr and Al diffusion coating on TiAl at high temperatures[J]. *Intermetallics*, 2003, 11(3): 225–235.
- [54] XIANG Z D, ROSE S R, DATTA P K. Codeposition of Al and Si to form oxidation-resistant coatings on γ -TiAl by the pack cementation process[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2003, 80(2): 482–489.
- [55] SWADZBA L, MOSKAL G, HETMANCZYK M, MENDALA B, JARCZYK G. Long-term cyclic oxidation of Al-Si diffusion coatings deposited by Arc-PVD on TiAlCrNb alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 184(1): 93–101.
- [56] XIONG HP, MAO W, MA WL, XIE YH, CHEN YF, YUAN H, LI XH. Liquid-phase aluminizing and siliconizing at the surface of a Ti60 alloy and improvement in oxidation resistance[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 433(1): 108–113.
- [57] XIONG HP, WEI M, XIE YH, CHENG YY, LI XH. Formation of silicide coatings on the surface of a TiAl-based alloy and improvement in oxidation resistance[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 391(1/2): 10–18.
- [58] XIONG HP, XIE YH, MAO W, MA WL, CHEN YF, LI XH, CHENG YY. Improvement in the oxidation resistance of the TiAl-based alloy by liquid-phase siliconizing[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49(11): 1117–1122.
- [59] SHI Z, WANG D, DING Z. Nanocrystalline Ni-B coating surface strengthening pure copper[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(3): 1051–1054.
- [60] 黄志荣, 徐宏, 李培宁. 加速固体粉末渗铝的两段法新工艺[J]. *金属热处理*, 2004, 29(4): 39–41.
- HUANG Zhi-rong, XU Hong, LI Pei-ning. A new two-step process of pack aluminizing[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2004, 29(4): 39–41.
- [61] QIN L, ZHONG W, QIN Z, LEI L, HU W. Surface modification of nickel-aluminum bronze alloy with gradient Ni-Cu solid solution coating via thermal diffusion[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 309: 106–113.
- [62] QIN L, QIN Z, ZHONG W, SHEN B, LEI L, HU W. The corrosion behavior of Ni-Cu gradient layer on the nickel aluminum-bronze (NAB) alloy[J]. *Corrosion Science*, 2018, 138: 8–19.
- [63] LUO Q, ZHANG Q, QIN Z, WU Z, SHEN B, LIU L, HU W. The synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of nickel-aluminum copper surface layer on nickel-aluminum bronze alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 747: 861–868.
- [64] QINGBIN L, HONG L. Experimental study of the laser quenching of 40CrNiMoA steel[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 88(1): 77–82.
- [65] DRAPER CW, VANDENBERG JM, PREECE CM, CLAYTON CR. Characterization and properties of laser quenched aluminum bronzes[J]. *MRS Proceedings*, 1981, 8: 529.
- [66] KWOK CT, MAN HC, CHENG FT, LO KH. Developments in laser-based surface engineering processes: with particular reference to protection against cavitation erosion[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 291: 189–204.
- [67] KONDRATEV S Y, GORYNIN V I, POPOV V O. Optimization of the parameters of the surface-hardened layer in laser quenching of components[J]. *Welding International*, 2012, 26(8): 629–632.
- [68] WANG H, GUAN Y, CHEN TL, ZHANG J. A study of thermal stresses during laser quenching[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 63(1/3): 550–553.
- [69] 陈小明, 王海金, 周夏凉. 激光表面改性技术及其研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(S1): 341–344.
- CHEN Xiao-ming, WANG Hai-jin, ZHOU Xia-liang. Laser surface modification technology and research progress[J]. *Materials Review*, 2018, 32(S1): 341–344.
- [70] KURZ W, TRIVEDI R. Microstructure and phase selection in laser treatment of materials[J]. *Journal of engineering materials and technology*, 1992, 114(4): 450–458.
- [71] CHEN Z, ZHOU G, CHEN Z. Microstructure and hardness investigation of 17-4PH stainless steel by laser quenching[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 534: 536–541.
- [72] CHUANZHONG C, HUIJUN Y, RUIFU Z, XIANGLIN Z, JIAHONG Y, SHIQING W. Wear resistance of laser strengthened high speed steel and cutting property of the tools[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 1996: 12.
- [73] GARCIA-ALONSO M, ESCUDERO M, LOPEZ V, MACIAS A. The corrosion behaviour of laser treated Ni-P alloy coatings on mild steel[J]. *Corrosion Science*, 1996, 38(3): 515–530.
- [74] PREECE C, DRAPER C. The effect of laser quenching the surfaces of steels on their cavitation erosion resistance[J]. *Wear*, 1981, 67(3): 321–328.

- [75] ALTUS E, KONSTANTINO E. Optimum laser surface treatment of fatigue damaged Ti-6Al-4V alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 302(1): 100–105.
- [76] BELLO J, FERNANDEZ B, LOPEZ V, RUIZ J. Fatigue performance and residual stresses in laser treated 50CrV4 steel[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(19): 5213–5218.
- [77] PING X L, FU H G, WANG K M, SUN S T, JU J, LIN J, YI D W, XING Z G, LEI Y P. Effect of laser quenching on microstructure and properties of the surface of track materials[J]. *Surface Review and Letters*, 2018, 25(8): 1950030.
- [78] BARRALIS J, MATHIEU G, BARREAU G, CASTEX L. Improvement of mechanical fatigue strength by optimization of laser surface treatment[J]. *Key Engineering Materials*, 1991, 46/47: 111–120.
- [79] DE LA CRUZ P, OD N M, ERICSSON T. Effect of laser hardening on the fatigue strength and fracture of a B-Mn steel[J]. *International Journal of Fatigue*, 1998, 20(5): 389–398.
- [80] QIN Z, ZHANG Q, LUO Q, WU Z, SHEN B, LIU L, HU W. Microstructure design to improve the corrosion and cavitation corrosion resistance of a nickel-aluminum bronze[J]. *Corrosion Science*, 2018, 139: 255–266.
- [81] 秦真波, 吴忠, 刘杰, 邓意达, 高志明, 胡文彬. 一种提高船用螺旋桨叶片耐空泡腐蚀性能的方法. CN201811323323.9[P]. 2018–11–08.
- QIN Zhen-bo, WU Zhong, LIU Jie, DENG Yi-da, GAO Zhi-ming, HU Wen-bin. A method for improving the cavitation resistance of marine propeller blade. CN201811323323.9[P]. 2018–11–08.
- [82] 秦真波. 镍铝青铜合金的腐蚀行为及其表面改性研究[D]. 上海: 上海交通大学. 2018: 99–100.
- QIN Zhen-bo. Study on corrosion behavior and surface modification of nickel-aluminum bronze alloy[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University. 2018: 99–100.
- [83] 龚仁政, 樊湘芳, 胡巍, 王媛妮, 刘怀民. 激光熔凝对高速火焰喷涂硬质合金层耐磨性的影响[J]. *金属热处理*, 2015, 40(4): 81–84.
- GONG Ren-zheng, FAN Xiang-fang, HU Wei, WANG Yuan-yi, LIU Huai-min. Influence of laser melting on wear resistance of high velocity flame sprayed cemented carbide coating[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2015, 40(4): 81–84.
- [84] WHITE R M. Elastic wave generation by electron bombardment or electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Applied Physics*, 1963, 34(7): 2123–2124.
- [85] ASKAR'YAN G, MOROZ E. Pressure on evaporation of matter in a radiation beam[J]. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1963, 16: 1638.
- [86] FAIRAND B, CLAUER A, JUNG R, WILCOX B. Quantitative assessment of laser-induced stress waves generated at confined surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 1974, 25(8): 431–433.
- [87] FAIRAND B, CLAUER A. Use of laser generated shocks to improve the properties of metals and alloys[J]. *Industrial Applications of High Power Laser Technology*; 1976, 86: 112–121.
- [88] SEE D, DULANEY J, CLAUER A, TENAGLIA R. The air force manufacturing technology laser peening initiative[J]. *Surface Engineering*, 2002, 18(1): 32–36.
- [89] SANO Y, OBATA M, KUBO T, MUKAI N, YODA M, MASAKI K, OCHI Y. Retardation of crack initiation and growth in austenitic stainless steels by laser peening without protective coating[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 417(1/2): 334–340.
- [90] PREVEY P, HORNBAACH D, MASON P. Thermal residual stress relaxation and distortion in surface enhanced gas turbine engine components[C]//MILAM D L. *Proceedings of the 17th Heat Treating Society Conference and Exposition and the 1st International Induction Heat Treating Symposium*. Indiana: ASM, Materials Park, OH, 1997: 3–12.
- [91] XIA W, LI L, WEI Y, ZHAO A, GUO Y, HUANG C, YIN H, ZHANG L. Impact toughness of a gradient hardened layer of Cr5Mo1V steel treated by laser shock peening[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2016, 32(2): 301–308.
- [92] GILL A S, TELANG A, YE C, MANNAVA S R, QIAN D, VASUDEVAN V K. Localized plastic deformation and hardening in laser shock peened Inconel alloy 718SPF[J]. *Materials Characterization*, 2018, 142: 15–26.
- [93] YASNII P, MARUSHCHAK P, NIKIFOROV YM, HLAD'OV, KOVALYUK B. Influence of laser shock-wave treatment on the impact toughness of heat-resistant steels[J]. *Materials Science*, 2010, 46(3): 425–429.
- [94] SHUKLA PP, LAWRENCE J. Fracture toughness modification by using a fibre laser surface treatment of a silicon nitride engineering ceramic[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(23): 6540–6555.
- [95] LIAO J, HOTTA M, KANEKO K, KONDOH K. Enhanced impact toughness of magnesium alloy by grain refinement[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61(2): 208–211.

- [96] STAIA M, CRUZ M, DAHOTRE NB. Microstructural and tribological characterization of an A-356 aluminum alloy superficially modified by laser alloying[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 377: 665–674.
- [97] KADOLKAR P, DAHOTRE NB. Variation of structure with input energy during laser surface engineering of ceramic coatings on aluminum alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2002, 199(1/4): 222–233.
- [98] VAZIRI S, SHAHVERDI H, TORKAMANY M, SHABESTARI S. Effect of laser parameters on properties of surface-alloyed Al substrate with Ni[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2009, 47(9): 971–975.
- [99] WENG F, CHEN C, YU H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: a review[J]. *Materials & Design*, 2014, 58: 412–425.
- [100] AMIN J S, NIKOOEE E, AYATOLLAHI S, ALAMDARI A. Investigating wettability alteration due to asphaltene precipitation: Imprints in surface multifractal characteristics[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(21): 6466–6472.
- [101] KIM T H, CHUNG J H. Fabrication of functionally gradient materials in inconel/steel system by laser beam[J]. *Materials Transactions, JIM*, 1997, 38(11): 1010–1015.
- [102] LUSQUI OS F, POU J, QUINTERO F, P REZ-AMOR M. Laser cladding of SiC/Si composite coating on Si-SiC ceramic substrates[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(9): 1588–1593.
- [103] LI K, LI D, LIU D, PEI G, SUN L. Microstructure evolution and mechanical properties of multiple-layer laser cladding coating of 308L stainless steel[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 340: 143–150.
- [104] TONG W, TAO N, WANG Z, LU J, LU K. Nitriding iron at lower temperatures[J]. *Science*, 2003, 299(5607): 686–688.
- [105] YAN M, WANG Y, CHEN X, GUO L, ZHANG C, YOU Y, BAI B, CHEN L, LONG Z, LI R. Laser quenching of plasma nitrided 30CrMnSiA steel[J]. *Materials & Design*, 2014, 58: 154–160.
- [106] GOPALAKRISHNAN P, SHANKAR P, RAO RS, SUNDAR M, RAMAKRISHNAN S. Laser surface modification of low carbon borided steels[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(5): 707–712.
- [107] CHEN K, ZENG L, LI Z, CHAI L, WANG Y, CHEN L Y, YU H. Effects of laser surface alloying with Cr on microstructure and hardness of commercial purity Zr[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 1106–1112.
- [108] 罗胜阳, 苑振涛. 离子注入技术在材料表面改性中的应用及研究进展[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(4): 43–46.
- LUO Sheng-yang, YUAN Zhen-tao. Application and research progress of ion implantation technology in surface modification for materials[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(4): 43–46.
- [109] MARTIN PJ, BENDAVID A. The filtered arc process and materials deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 142/144: 7–10.
- [110] KOZLOV E, RYABCHIKOV A I, SHARKEEV Y P, STEPANOV I B, FORTUNA S, SIVIN D O, KURZINA I A, PROKOPOVA T, MEL'NIK I. Formation of intermetallic layers at high intensity ion implantation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 158: 343–348.
- [111] 张通和, 吴瑜光, 马芙蓉. 金属离子注入钢表面摩擦学特性及应用研究[J]. *微细加工技术*, 2002(1): 18–21.
- ZHANG Tong-he, WU Yu-guang, MA Fu-rong. Synthesis of tribology characteristics of metal ion implanted steel surface and its application[J]. *Microfabrication Technology*, 2002(1): 18–21.
- [112] 程国安, 梁昌林, 朱学涛, 郑瑞廷. MEVVA 源强流 Ti 离子注入纯铜表面层的结构与性能研究[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2005, 41(4): 376–379.
- CHENG Guo-an, LIANG Chang-lin, ZHU Xue-tao, ZHENG Rui-ting. A Study on the structure and property of the pure copper surface layers implanted with MEVVA Ti ion source[J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2005, 41(4): 376–379.
- [113] ABREU C M, CRIST B M, FIGUEROA R, PENA G. Influence of molybdenum ion implantation on the localized corrosion resistance of a high strength aluminium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2012, 54: 143–152.
- [114] MALIHE O, MORTEZA H, REZA A, ARASH K. Improvement of corrosion and electrical conductivity of 316L stainless steel as bipolar plate by TiN nanoparticle implantation using plasma focus[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(19): 14676–14686.
- [115] GRAYELIK A R, SAVALONI H. Effect of nitrogen ion implantation on corrosion inhibition of nickel coated 316 stainless steel and correlation with nano-structure[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(24): 9982–9988.
- [116] ODA K, NAKAYAMA A, OHARA H, KITAGAWA N, NOMURA T. Characterization of ion implanted TiN films[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*,

- 1997, 121(1/4): 283–287.
- [117] CHANG Y Y, WANG D Y, WU W T. Tribological enhancement of CrN coatings by niobium and carbon ion implantation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 177: 441–446.
- [118] BIELIŃSKI DM, TRANCHIDA D, LIPÍŃSKI P, JAGIELSKI J, TUROS A. Ion bombardment of polyethylene-influence of polymer structure[J]. *Vacuum*, 2007, 81(10): 1256–1260.
- [119] WANG Y, MOHITE S, BRIDWELL L, GIEDD R, SOFIELD C. Modification of high temperature and high performance polymers by ion implantation[J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(2): 388–402.
- [120] PUKHOVA I V, KURZINA I A, SAVKIN K P, LAPUT O A, OKS E M. Modification of polyvinyl alcohol surface properties by ion implantation[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2017, 399: 28–33.
- [121] BHAT N, NATE M, KURUP M, BAMBOLE V. Structural changes in chlorine implanted poly (vinyl alcohol) films[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007, 262(1): 39–45.
- [122] LIU D, ZHANG Q, QIN Z, LUO Q, WU Z, LIU L. Tribological performance of surfaces enhanced by texturing and nitrogen implantation[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 363: 161–167.
- [123] QIN Z, WU Z, ZEN X, LUO Q, LIU L, LU W, HU W. Improving corrosion resistance of a nickel-aluminum bronze alloy via nickel ion implantation[J]. *Corrosion*, 2016, 72(10): 1269–1280.
- [124] QIN Z, LUO Q, ZHANG Q, WU Z, LIU L, SHEN B, HU W. Improving corrosion resistance of nickel-aluminum bronzes by surface modification with chromium ion implantation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 334: 402–409.
- [125] FENG K, WANG Y, LI Z, CHU PK. Characterization of carbon ion implantation induced graded microstructure and phase transformation in stainless steel[J]. *Materials Characterization*, 2015, 106: 11–19.
- [126] CHANG G, SON J, KIM S, CHAE K, WHANG C, MENTHE E, RIE K T, LEE Y. Electronic structures and nitride formation on ion-implanted AISI 304L austenitic stainless steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 112(1): 291–294.
- [127] NORTH R, PRYOR M. The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys[J]. *Corrosion Science*, 1970, 10(5): 297–311.
- [128] POPPLEWELL J, HART R, FORD J. The effect of iron on the corrosion characteristics of 90-10 cupro nickel in quiescent 3.4% NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 1973, 13(4): 295–309.
- [129] WESTENDORP J, KOELEWIJN W, VAN SARK W, SARIS F, VAN DER PERS N, DE KEIJSER TH. Laser alloying of Cu and Cr[J]. *Journal of Materials Research*, 1986, 1(05): 652–660.
- [130] MISHRA R S, MCFADDEN S, MARA N, MUKHERJEE A, MAHONEY M W. High strain rate superplasticity in a friction stir processed 7075 Al alloy[J]. 1999.
- [131] MA Z, MISHRA R S, MAHONEY M W. Superplastic deformation behaviour of friction stir processed 7075Al alloy[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(17): 4419–4430.
- [132] 黄春平, 柯黎明, 邢 丽, 刘鸽平. 搅拌摩擦加工研究进展及前景展望[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(1): 183–188.
- HUANG Chun-ping, KE Li-ming, XING Li, LIU Ge-ping. Research progress and prospect of friction stir processing[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(1): 183–188.
- [133] K OH-ISHI TM. Microstructural modification of as-cast NiAl bronze by friction stir processing[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(9): 2951–2961.
- [134] KHAN F, KARTHIK G M, PANIGRAHI S K, RAM G D J. Friction stir processing of QE22 magnesium alloy to achieve ultrafine-grained microstructure with enhanced room temperature ductility and texture weakening[J]. *Materials Characterization*, 2019, 147: 365–378.
- [135] ZHANG W, DING H, CAI M, YANG W, LI J. Ultra-grain refinement and enhanced low-temperature superplasticity in a friction stir-processed Ti-6Al-4V alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 727: 90–96.
- [136] AKIKO T, YOSHIHIKO U, TOSHIFUMI K, YASUNARI T, YOSUKE S, ANGGA A. Effect of friction stir processing conditions on fatigue behavior and texture development in A356-T6 cast aluminum alloy[J]. *International Journal of Fatigue*, 2015, 80: 192–202.
- [137] LOTFOLLAHI M, SHAMANIAN M, SAATCHI A. Effect of friction stir processing on erosion-corrosion behavior of nickel-aluminum bronze[J]. *Materials & Design*, 2014, 62: 282–287.
- [138] NI D R, XIAO B L, MA Z Y, QIAO Y X, ZHENG Y G.

- Corrosion properties of friction-stir processed cast NiAl bronze[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(5): 1610–1617.
- [139] SONG Q N, ZHENG Y G, JIANG S L, NI D R, MA Z Y. Comparison of corrosion and cavitation erosion behaviors between the as-cast and friction-stir-processed nickel aluminum bronze[J]. *Corrosion*, 2013, 69(11): 1111–1121.
- [140] HAJIAN M, ABDOLLAH A, REZAEI SS, ASSADI H, HADAVI SMM, CHUNG K, SHOKOUHIMEHR M. Microstructure and mechanical properties of friction stir processed AISI 316L stainless steel[J]. *Materials & Design*, 2015, 67: 82–94.
- [141] LV Y, DING Y, HAN Y, WU L, WANG L, LU W. Effect of Microstructures on fatigue crack growth behavior of friction stir processed NiAl bronze alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 3(48): 1121–1132.
- [142] LV Y, DING Y, HAN Y, ZHANG L C, WANG L, LU W. Strengthening mechanism of friction stir processed and post heat treated NiAl bronze alloy: Effect of rotation rates[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 685: 439–446.
- [143] LV Y, WANG L, XU X, HAN Y, LU W. Investigation of the microstructure and corrosion properties of friction stir processed cast NiAl bronze[J]. *Materials Transactions*, 2015, 56(9): 1523–1529.
- [144] LV Y, WANG L, XU X, LU W. Effect of post heat treatment on the microstructure and microhardness of friction stir processed NiAl bronze (NAB) alloy[J]. *Metals*, 2015, 5(3): 1695–1703.
- [145] MISHRA R S, MA Z Y, CHARIT I. Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface composite[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 341(1/2): 307–310.
- [146] HSU C J, KAO P W, HO N J. Ultrafine-grained Al-Al₂Cu composite produced in situ by friction stir processing[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(3): 341–345.
- [147] HSU C J, CHANG C Y, KAO P W, HO N J, CHANG C P. Al-Al₃Ti nanocomposites produced in situ by friction stir processing[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(19): 5241–5249.
- [148] HSU C J, KAO P W, HO N J. Intermetallic-reinforced aluminum matrix composites produced in situ by friction stir processing[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(6): 1315–1318.
- [149] 朱永成, 左立生, 顾胜宇, 左敦稳. 搅拌摩擦加工研究进展[J]. *表面技术*, 2018, 47(4): 221–229.
- ZHU Yong-cheng, ZUO Li-sheng, GU Sheng-yu, ZUO Dun-wen. Research progress in friction stir processing[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(4): 221–229.
- [150] 杨湘男. 喷丸技术的发展与展望[J]. *科学与财富*, 2018(9): 246.
- YANG Xiang-nan. Development and prospect of shot peening technology[J]. *Sciences & Wealth*, 2018(9): 246.
- [151] 阎英怀. 现代抛丸设备的技术水平及发展趋势摘要[J]. *铸造设备通讯*, 1980(1): 69.
- YAN Ying-huai. Summary of the technical level and development trend for the modern shot blasting equipment[J]. *Foundry Equipment & Technology*, 1980(1): 69.
- [152] 张世波. 航空发动机表面工程应用的问题与思考[J]. *航空制造技术*, 2014, 466(22): 52–55.
- ZHANG Shi-bo. Problem and thinking of aeroengine surface engineering application[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2014, 466(22): 52–55.
- [153] 鲁世红, 朱一枫, 刘朝训, 关艳英, 成书民. 高能超声波喷丸成形与校形技术研究进展[J]. *航空制造技术*, 2013(11): 45–47.
- LU Shi-hong, ZHU Yi-feng, LIU Chao-xun, GUAN Yan-ying, CHENG Shu-min. Research progress of high energy ultrasonic peening forming and sizing technology[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2013(11): 45–47.
- [154] 杜建钧, 周建忠, 张兴权, 倪敏雄. 金属板料的机械喷丸成形与激光喷丸成形技术[J]. *电加工与模具*, 2006(1): 4–8.
- DU Jian-jun, ZHOU Jian-zhong, ZHANG Xing-quan, NI Min-xiong. Shot peen forming and laser peen forming technologies of sheet metal[J]. *Electromachining & Mould*, 2006(1): 4–8.
- [155] 时旭, 陈明, 姜传海. 喷丸处理对 SAF2507 铁素体–奥氏体双相不锈钢显微组织和残余应力的影响[J]. *机械工程材料*, 2019, 43(7): 59–63.
- SHI Xu, CHEN Ming, JIANG Chuan-hai. Effect of shot peening on microstructure and residual stress of SAF2507 ferritic-austenitic duplex stainless steel[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2019, 43(7): 59–63.
- [156] 张在玉, 梁益龙, 袁顺金, 朱勇. 水射流喷丸处理对 20CrMnTi 钢表面性能的影响[J]. *金属热处理*, 2018, 43(7): 174–179.
- ZHANG Zai-yu, LIANG Yi-long, YUAN Shun-jin, ZHU Yong. Effect of water jet shot peening on surface properties of 20CrMnTi steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2018, 43(7): 174–179.
- [157] JAMALIAN M, FIELD D P. Effects of shot peening parameters on gradient microstructure and mechanical properties of TRC AZ31[J]. *Materials Characterization*, 2019, 148: 9–16.

- [158] CHEN Y X, WANG J C, GAO Y K, FENG A H. Effect of shot peening on fatigue performance of Ti2AlNb intermetallic alloy[J]. *International Journal of Fatigue*, 2019, 127: 53–57.
- [159] ERIKSSON R, MOVERARE J, CHEN Z. A low cycle fatigue life model for a shot peened gas turbine disc alloy[J]. *International Journal of Fatigue*, 2019, 124: 34–41.
- [160] 周建忠, 王呈栋, 黄舒, 杨小东, 徐增闯, 杨晶, 朱伟. 6061-T6 铝合金紧凑拉伸试样激光喷丸强化后的疲劳裂纹扩展性能研究[J]. *中国激光*, 2011, 38(7): 146–151.
- ZHOU Jian-zhong, WANG Cheng-dong, HUANG Shu, YANG Xiao-dong, XU Zeng-chuang, YANG Jing, ZHU Wei. Study on fatigue crack growth performance of 6061-T6 aluminum alloy after laser shot peening[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(7): 146–151.
- [161] ZHAO X, WANG D, HUO L. Analysis of the S-N curves of welded joints enhanced by ultrasonic peening treatment[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(1): 88–96.
- [162] KOVACI H, BOZKURT Y B, YETIM A F, ASLAN M, CELIK A. The effect of surface plastic deformation produced by shot peening on corrosion behavior of a low-alloy steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 360: 78–86.
- [163] CHEN X, LI Y, ZHU Y, BAI Y, YANG B. Improved corrosion resistance of 316LN stainless steel performed by rotationally accelerated shot peening[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 1305–1312.
- [164] 杨丽, 黄根哲, 张弛, 周缤, 白頔. 喷丸对 6082 铝合金耐腐蚀性能的影响[J]. *金属热处理*, 2019, 44(5): 161–166.
- YANG Li, HUANG Gen-zhe, ZHANG Chi, ZHOU Bin, BAI Di. Effect of shot peening on corrosion resistance of 6082 aluminum alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2019, 44(5): 161–166.
- [165] BAGHERIFARD S, HICKEY D J, FINTOVA S, PASTOREK F, FERNANDEZ-PARIENTE I, BANDINI M, WEBSTER T J, GUAGLIANO M. Effects of nanofeatures induced by severe shot peening (SSP) on mechanical, corrosion and cytocompatibility properties of magnesium alloy AZ31[J]. *Acta Biomaterialia*, 2018, 66: 93–108.
- [166] 赵冰洁. 镍铝青铜合金喷丸处理显微组织和耐腐蚀性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019: 27–28.
- ZHAO Bing-jie. Investigation on the microstructure and corrosion resistance of shot-peened nickel aluminum bronze [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019: 27–28.
- [167] ZHAO B, LV Y, DING Y, WANG L, LU W. The grain refinement mechanisms of various phases in shot-peened nickel-aluminum bronze (NAB) alloy[J]. *Materials Characterization*, 2018, 144: 77–85.
- [168] 熊谛, 王立强, 徐小严, 吕玉廷, 吕维洁. 不同喷丸强度下镍铝青铜的表面喷丸强化效果[J]. *机械工程材料*, 2017, 41(4): 15–19.
- XIONG Di, WANG Li-qiang, XU Xiao-yan, LÜ Yu-ting, LÜ Wei-jie. Surface strengthening effect of nickel-aluminum bronze treated by shot peening at different intensities[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2017, 41(4): 15–19.
- [169] 熊谛. 镍铝青铜的表面喷丸强化研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2016: 28–30.
- XIONG Di. Study on shot peening induced strengthening of nickel-aluminum bronze[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2016: 28–30.
- [170] 黄剑锋. 溶胶-凝胶原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 2–3.
- HUANG Jian-feng. Sol-gel principle and technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 2–3.
- [171] 刘维民, 陈云霞, 李斌. 溶胶-凝胶法陶瓷超薄膜的制备及其摩擦学研究进展[J]. *摩擦学学报*, 2003(2): 162–167.
- LIU Wei-Min, CHEN Yun-xia, LI Bin. Research progress on preparation and tribological investigation of sol-gel-derived ceramic-based ultra-thin films[J]. *Tribology*, 2003(2): 162–167.
- [172] 徐建梅, 张德. 溶胶-凝胶法的技术进展与应用现状[J]. *地质科技情报*, 1999(4): 103–106.
- XU Jian-mei, ZHANG De. Technique advance and current application situation of sol-gel[J]. *Geological Science and Technology Information*, 1999(4): 103–106.
- [173] 吴刚, 谭志良, 郭丽. 溶胶-凝胶技术用于有机-无机杂化涂料的研究进展[J]. *现代涂料与涂装*, 2018, 21(8): 28–32.
- WU Gang, TAN Zhi-liang, GUO Li. Research progress in sol-gel technique for organic-inorganic hybrid coatings[J]. *Modern Paint and Finishing*, 2018, 21(8): 28–32.
- [174] 李晓光, 丁书强, 卓锦德, 曾宇平, 王珂, 马宁. 溶胶-凝胶法制备陶瓷膜研究进展[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(1): 7–11.
- LI Xiao-guang, DING Shu-qiang, ZHUO Jin-de, ZENG Yu-ping, WANG Ke, MA Ning. Preparation and development of ceramic membrane prepared by sol-gel process[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(1): 7–11.
- [175] 高富强, 曾令可, 王慧, 程小苏, 刘平安. 溶胶凝胶法制备 SiO₂ 气凝胶/纤维复合材料及其性能的表征[J]. *陶瓷*

- 学报, 2010, 31(3): 368–371.
- GAO Fu-qiang, ZENG Ling-ke, WANG Hui, CHENG Xiao-su, LIU Ping-an. Characterization of SiO_2 aerogel/fiber composites prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Ceramics*, 2010, 31(3): 368–371.
- [176] 林怡辉, 张正国, 王世平. 溶胶-凝胶法制备新型蓄能复合材料[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2001, 29(11): 7–10.
- LIN Yi-hui, ZHANG Zheng-guo, WANG Shi-ping. Preparation of new thermal energy storage composites material by sol-gel method[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2001, 29(11): 7–10.
- [177] 练美娟, 陈杰辉, 杨鑫, 张旭杰, 王亭亭, 李巍. Eu^{3+} 掺杂 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 纳米复合材料制备与荧光性能研究[J]. 材料科学, 2019, 9(3): 280–288.
- LIAN Mei-juan, CHEN Jie-hui, YANG xin, ZHANG Xu-jie, WANG Ting-ting, LI Wei. Preparation and Luminescent Properties of Eu^{3+} Doped $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Nanocomposites[J]. *Material Sciences*, 2019, 9(3): 280–288.
- [178] SHANAGHI A, SOURI A R, RAFIE M, CHU P K. Nano-mechanical properties of zirconia-alumina-benzotriazole nano-composite coating deposited on Al2024 by the sol-gel method[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 689: 137417.
- [179] KOWALCZYK D, BRZEZINSKI S, KAMINSKA I, WROBEL S, MIZERSKA U, FORTUNIAK W, PIORKOWSKA E, SVYNTKIVSKA M, MAKOWSKI T. Electrically conductive composite textiles modified with graphene using sol-gel method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 22–28.
- [180] 王萌, 董选普, 杨帆, 郑徐雨. 溶胶-凝胶法制备铝合金陶瓷涂层[J]. 特种铸造及有色合金, 2015, 35(4): 427–430.
- WANG Meng, DONG Xuan-pu, YANG Fan, ZHENG Xu-yu. Preparation of ceramic coating on aluminum alloy by sol-gel method[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2015, 35(4): 427–430.
- [181] 马卫兵, 吴浩, 曲远方, 江来. 溶胶-凝胶法制备PTCR陶瓷[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(z2): 809–811.
- MA Wei-bing, WU Hao, QU Yuan-fang, JIANG Lai. BaTiO_3 -based PTCR ceramics prepared by the sol-gel method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(z2): 809–811.
- [182] SIMONENKO E P, SIMONENKO N P, SIMONENKO T L, GRISHIN A V, TAL'SKIKH K Y, GRIDASOVA E A, PAPYNOV E K, SHICHALIN O O, SEVASTYANOV V G, KUZNETSOV N T. Sol-gel synthesis of $\text{SiC@Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ composite nanopowder and preparation of porous SiC -ceramics derived from it[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 235: 121734.
- [183] BELYAEV A V, LELET M I, KIRILLOVA N I, KHAMALETDINOVA N M, BOLDIN M S, MURASHOV A A, BALABANOV S S. Sol-gel synthesis and characterization of ZnAl_2O_4 powders for transparent ceramics[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(4): 4835–4839.
- [184] BADGE S K, DESHPANDE A V. Effect of vanadium doping on structural, dielectric and ferroelectric properties of bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ceramics[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 15307–15313.
- [185] HE J, AVNIR D, ZHANG L. Sol-gel derived alumina glass: Mechanistic study of its structural evolution[J]. *Acta Materialia*, 2019, 174: 418–426.
- [186] BEN-ARFA B A E, NETO A S, PALAMA I E, MIRANDA SALVADO I M, PULLAR R C, FERREIRA J M F. Robocasting of ceramic glass scaffolds: Sol-gel glass, new horizons[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 1625–1634.
- [187] FANG M, XIONG X, HAO Y, ZHANG T, WANG H, CHENG H M, ZENG Y. Preparation of highly conductive graphene-coated glass fibers by sol-gel and dip-coating method[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(9): 1989–1995.
- [188] LOPES J H, BUENO O, MAZALI I O, BERTRAN C A. Investigation of citric acid-assisted sol-gel synthesis coupled to the self-propagating combustion method for preparing bioactive glass with high structural homogeneity[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2019, 97: 669–678.
- [189] CHEN Y, LIAO X, CAI X, YANG C, GUO Z, NIU R, ZHANG Y, JIA C, FENG Q. Superconducting joint for MgB_2 thin films by sol-gel method[J]. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 2017, 542: 34–39.
- [190] LIU X, ZHAO G, LEI L, FANG X, JIA J. High efficiency preparation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ superconducting thin films by an acetate based Sol-Gel process[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 216: 153–157.
- [191] YEOH LM, AHMAD M, ABD-SHUKOR R. Synthesis of $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ superconductors by the sol-gel route[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(11/12): 2451–2453.
- [192] 唐谊平. 短碳纤维表面处理新工艺及其在铝基、铜基复合

- 材料中的应用研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007: 17-18.
- TANG Yi-ping. A study on the new surface treatment of short carbon fibers and the application in Al-based, Cu-based composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University. 2007: 17-18.
- [193] TANG Y, DENG Y, ZHANG K, LIU L, WU Y, HU W. Improvement of interface between Al and short carbon fibers by α -Al₂O₃ coatings deposited by sol-gel technology[J]. Ceramics International, 2008, 34(7): 1787-1790.
- [194] 尹晓琳. 溶胶凝胶技术在腐蚀防护领域专利分析[J]. 涂料工业, 2019, 49(7): 63-69.
- YIN Xiao-lin. Patent analysis of sol-gel technology in the field of corrosion protection[J]. Paint & Coatings Industry, 2019, 49(7): 63-69.

Application and progress of surface engineering technology

QIN Zhen-bo, WU Zhong, HU Wen-bin

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Surface engineering technology is the general term of surface coating technology, surface diffusion technology and surface modification technology, which can obtain specific properties without changing the overall material of the substrate. Combined with the achievements of the author's exploration in the field of surface engineering in recent years, application and progress of surface engineering technologies were reviewed in the field of friction and wear, corrosion protection and other features. The applications of composite electrodeposition, electroless composite plating, diffusion, laser surface modification, ion implantation, friction stir processing, shot peening and sol-gel technologies in the field of material surface treatment were introduced in detail. Then, some research achievements in this field of the authors were reported. Finally, the research status and development tendency of these technologies were analyzed.

Key words: surface engineering; surface coating and plating; diffusion; surface modification; functional coating

Foundation item: Project(2016YFE0205700) supported by the National Key Research Development Program of China

Received date: 2019-07-12; **Accepted date:** 2019-08-22

Corresponding author: HU Wen-bin; Tel: +86-22-85356661; E-mail: wbhu@tju.edu.cn

(编辑 李艳红)