

文章编号:1673-9981(2010)02-0085-04

液中脉冲放电制备陶瓷涂层的研究进展

何玲, 揭晓华, 陈磊

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要:液中脉冲放电制备表面强化涂层是一种新型的表面改性技术,该技术综合了液相沉积、电火花强化等技术的优点,所制得的高硬度、高耐磨性、高结合力等性能优良的涂层,可用于刀具、模具、机械零部件的表面强化。本文介绍了液中脉冲放电沉积涂层的原理、特点及目前国内外的的发展概况,以期推动该技术的应用。

关键词:液中脉冲放电; 表面改性; 陶瓷涂层

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A

目前,对材料进行表面处理的方法主要有CVD,PVD,电镀,熔渗,热喷涂以及电火花沉积等,这些方法各有优缺点,适用于不同的工况。本文介绍液中脉冲放电沉积陶瓷涂层的特点及其发展。

液中脉冲放电沉积陶瓷涂层是20世纪80年代,日本丰田工业大学毛利尚武教授和高藤长男教授在用硅电极对不锈钢进行镜面电火花加工时发现的。他们发现,加工后的不锈钢表面具有出色的耐腐蚀性,而后开始了对液中放电表面改性处理的研究^[1]。

1 涂层形成原理

液中脉冲放电沉积综合利用了液相沉积和电火花强化技术的优点,图1为脉冲放电沉积示意图。涂层的形成机理为:在单个脉冲放电过程中,当液相介质被击穿而放电时,在液相介质中产生了放电通道,在等离子体放电通道中,电子奔向正极Me(Me是高熔点金属元素),在正极表面通过碰撞转换为热能,使正极表面材料瞬时熔化和气化、抛离。液中放电时,在放电通道周围的液体瞬时被气化并形成气泡,剧烈膨胀而爆炸,产生强烈的冲击波,其压强可达100 kPa以上,巨大的压力使部分正极材料Me

抛离电极而向周围介质溅射,从而粘附在负极的表面上。与此同时,放电通道另一端的负极表面(通道直径内)由于正离子的轰击作用,瞬时温度也将达到约3000 K的高温^[2],超过了钢的熔点,故溅射到钢表面的液态Me将产生一瞬时的微溶池,在该微溶池内Me元素会与C元素发生热化学反应,从而生成MeC,并且在微溶池中Me与Fe相互熔渗。另外,放电通道中的高温会把液体介质气化,进而热裂分解,产生多种等离子体和基本粒子,如激励状态下的C,大大提高了碳原子本身的化学活性和碳原子与金属原子形成化合物时的亲和力,而持续大量的单脉冲就导致了MeC涂层的形成。

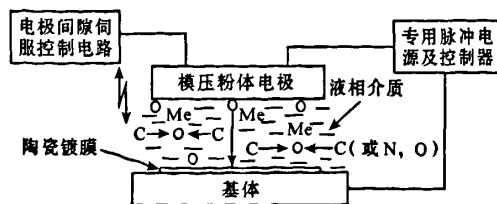


图1 液中脉冲放电沉积示意图

Fig.1 Schematic diagram of pulse discharge depositing

收稿日期:2009-12-20

作者简介:何玲(1983—),女,,四川南江人,硕士研究生。

与其它表面处理技术相比,采用液中脉冲放电制备的涂层有如下优点^[3-9]:(1)制备涂层时无需抽真空,不需要特殊、复杂的处理装置和设备,基体材料也不需要预处理,因此成本较低。(2)由于存在离子注入效应,所生成的涂层成分是渐变变化的,所以涂层与基体的结合非常牢固,不易发生剥落。(3)由于是在液体中进行反应沉积,凝固速度快,因此,热量不会集中在工件的被处理区域且无热影响区,不会产生退火或热变形,对基体不会产生不良影响。

2 单元陶瓷涂层的制备

A. Gangadhur 等人^[9-10]最初以 Cu 和 Al 等金属粉末压结体作工具电极,在液中进行脉冲放电,证实了电极材料可转移堆积到被处理材料的表面。后来用金属钛粉对材料进行表面改性处理,在工件表面堆积了 TiC 涂层。毛利尚武、斋藤长男教授和三菱电机名古屋制作所合作,对 S45C 钢进行液中脉冲放电表面改性处理,成功地堆积出 WC 厚膜,并进行了将电火花堆积和电火花去除加工组合对工件修复的实验。日本三菱电机公司受科学技术振兴事业团的委托将该项发明付诸于刀具、钻头表面强化等实际应用,达到了工业生产水平^[1,11]。国内对此项技术的研究尚处于起步阶段,哈尔滨工业大学赵万生等人^[12-13]研究并实现了液中脉冲放电沉积陶瓷涂层,系统地研究了该方法的实施条件和工艺规律,成功获得了较厚的陶瓷涂层。结果表明,涂层与基体的结合力高,硬度和耐磨性都提高了 3~7 倍以上。该技术目前已在哈尔滨第二工具厂和汽轮机厂等厂家进行小批量应用试验。将工厂现有的电火花成型机床加以改装,进行液中脉冲放电在刀具上沉积 TiC,并进行了切削加工试验。结果表明,经液中脉冲放电沉积 TiC 的刀具的使用寿命比普通刀具提高了 2 倍,目前已投入实际应用。揭晓华等人^[14-15]利用脉冲放电所产生的低温高能等离子体在 45 号钢基体材料上沉积了 TiC 硬质金属陶瓷涂层,观察了涂层的表面与界面形貌,测试了涂层的硬度与滑动磨损特性。对液中脉冲放电制备的 TiC 涂层机理的研究结果表明,TiC 涂层与基体呈冶金结合,厚度约 25~30 μm ,硬度达 1800HV。涂层的耐磨性明显优于化学镀 Ni-P 层。另外,他们还研究了利用 Zr 粉末压结体作工具电极制备 ZrC 涂层的工艺,对比 ZrC 和 TiC 两种陶瓷涂层的制备工艺发现:ZrC 涂层的

硬度达到最大时,所需的峰值电流和脉冲宽度大于 TiC 涂层硬度达到最大时所需的峰值电流和脉冲宽度。这是由于在脉冲放电能量相同的条件下,由于 Zr 的熔点、沸点、比热容等均高于 Ti 元素,所以需要的电离能量要高于 Ti 元素。伯明翰大学进行了类似的工作^[16],得到了运用粉末冶金压制体工具电极 (PM) 和纯块体电极 TiC/WC/Co 和 WC/Co 改善 AISID 2 钢轧辊的寿命和性能的试验数据。结果表明,在电脉冲参数相同的条件下,用 PM 电极所制备的涂层表面形貌与用普通铜或石墨电极制备的涂层表面形貌相似。PM 电极中的 Ti 和(或)W 与在电火花放电过程中从电解液中分解出来的 C 反应生成碳化物沉积到工件表面,使得轧辊横截面白亮层的硬度提高了约 300HK_{0.025}。滚动摩擦试验表明,轧辊经 TiC/WC/Co PM 工具电极处理后它的 Ra 和 Pc 值都显著升高,表明采用这种方法可以降低轧辊表面的磨损。

3 多元陶瓷涂层的制备

在单元陶瓷中加入少量其它元素进行掺杂,所制备出的多元陶瓷涂层比单元陶瓷涂层更优越^[17-18],即具有更高的硬度和更高的耐热性及更高的抗氧化性、更好的耐磨性等。目前所进行的液中脉冲放电沉积多元陶瓷涂层使用的电极种类主要有钛和铝的粉末压结体电极,采用这种电极所沉积的陶瓷涂层的硬度高,主要用于提高汽车发动机、铝模具等的耐磨性。陶瓷和结合剂电极沉积的多元陶瓷涂层组织细密、与基体结合力高,主要用于提高模具、工具的耐磨性,关于液中脉冲放电沉积多元陶瓷涂层国内研究较少。李璐^[3]做了相关方面的工作,在 45 号钢上沉积了 (Ti, W)C 多元陶瓷涂层,涂层厚度约为 25 μm ,表面硬度达到 1810HV,是基体硬度的 6 倍以上。对涂层进行的高温滑动磨损试验的结果表明,在高温环境下,涂层具有优良的耐磨性能。其摩擦系数与磨损失重量均比相同条件下基体材料小得多,涂层的磨损失重量是未处理表面的 1/10 左右^[3]。蒋宝庆等人^[19]将钨、石墨颗粒、聚乙烯醇按一定比例混合压制成粉体电极,采用液中脉冲放电沉积工艺对 LC4 铝合金工件进行表面改性处理,研究了工艺参数规律。结果表明,液中脉冲放电沉积的工艺参数需根据加工对象通过试验来确定,在其他工艺参数相同的条件下,脉冲宽度对涂层的性能影响

较大。铝合金工件表面经液中脉冲放电改质处理后,可得到主要由W+C和Al元素构成的、结构致密的熔覆层,其硬度、耐腐蚀性和耐磨性均比基体显著提高。本文作者正在进行液中脉冲放电制备(Ti,Al)C陶瓷涂层的试验及其性能研究,目前已制备出以(Ti,Al)C为主,含少量AlFe₃和AlFe的多元陶瓷涂层。

4 不同液相介质中制备的涂层

液中脉冲放电沉积是一种低温沉积涂层的方法,具有独特的工艺优越性,为了获得不同功能的涂层,可采用不同的液相介质。沈德久等人^[20]用钛丝作电极,在0.5 mol/L的尿素水溶液中对W₉Mo₅Cr₄V钢进行脉冲放电,获得了硬度接近2000 HV的耐磨陶瓷涂层,是基体的4~5倍。另外,沈德久等人^[21]还利用(NH₂)₂CO和KF的混合液作介质在W₉Mo₅Cr₄V₂高速钢上沉积了含Co₂₅Cr₂₅W₈C₂, Co₃W₃C, Co₃W, WC_{0.01}, W₂C, η -MoC, Co₂N_{0.67}和 β -W₂N的硬且耐磨的厚陶瓷涂层,与传统的电火花沉积涂层相比,液中脉冲放电沉积的速度快、涂层厚、与基体结合好且不产生氧化反应,电极材料与液中的碳、氮离子结合生成的陶瓷涂层,硬而厚,性能优良。邓志成等人^[22]采用不锈钢作电极,将LY12硬质铝合金置于pH为10~11的去离子水中进行放电沉积,沉积出厚度达200 μ m、硬度3000 HV的 α -Al₂O₃耐磨耐蚀涂层。于维平^[23]用铅作电极,在Zr(NO₃)₄+Y(NO₃)₃水溶液中在1Cr18Ni9Ti表面进行沉积,得到了ZrO₂-Y₂O₃陶瓷涂层。Namba在研究基于液中脉冲放电沉积金刚石薄膜的可能性时,由于沉积碳源和沉积条件的不足,他没能制备出金刚石薄膜。GUO, D对液中脉冲放电制备类金刚石薄膜进行了研究,在较宽的实验条件范围内得到了类金刚石薄膜^[24]。马志斌等人^[25]利用硅片作电极在甲醇溶液中对铜进行脉冲放电制备了碳膜,又在甲醇/氨水的混合液中制成了结晶氮化碳薄膜。文献^[26]运用粉末压制体工具电极在有铝、镍、钛等粉末颗粒悬浮的电解液中进行了电火花表面强化。实验是在AISI H13热作模具钢表面进行的,采用WC/Co工具电极,在煤油工作液中进行表面改性处理,获得了厚度约为30 μ m的表面合金化层,表面硬化层的硬度从620HK_{0.025}升高到1350HK_{0.025}。

5 结 语

液中脉冲放电沉积技术尚处于起步阶段,鉴于其良好的应用前景,今后应在以下两个方面做进一步的研究:(1)深入研究液中脉冲放电沉积涂层的基本原理,摸索出合理的工艺规范,研究不同的电极材料、不同介质的沉积规律,解决实现产业化的关键技术。(2)目前用于研究液中脉冲放电沉积涂层的设备主要是机械加工用的电火花机床,电极的垂直进给精度不高,不能准确地控制阴阳极间的距离,功率也不够大。应加紧研制用于液中脉冲放电沉积涂层的专用设备,使液中放电沉积涂层尽快实现产业化。

参考文献:

- [1] 赵万生. 先进电火花加工技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004
- [2] 姚寿山, 李戈扬, 胡文彬. 表面科学与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005
- [3] 李璐. 液中脉冲放电制备(Ti, W)C多元陶瓷涂层及其性能的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2008: 9.
- [4] 李洪峰, 李嘉, 温雨, 等. 陶瓷材料电火花加工技术及研究进展[J]. 济南大学学报, 2008, 22(2): 178-181.
- [5] GALINOV I V, LABAN R B. Mass transfer trends during electrospark alloying[J]. Surf Coat Techn, 1996, 79: 9.
- [6] PARKANSKY N, BOXMAN R I, GOLDSMITH S. Development and application of pulsed-air-arc deposition[J]. Surf Coat Techn, 1993, 61: 268.
- [7] AGARWAL A, DAHOTRE N B. Pulse electrode deposition of SL1 perhard boride coatings on ferrous alloy[J]. Surf Coat Techn, 1998, 106: 242.
- [8] AGARWAL A, DAHOTRE N B, SUDARSHAN T S. Evolution of in terrace in pulsed electrode deposited titanium diboride on copper and steel[J]. Surf Eng, 1999, 15: 27.
- [9] GANGADHUR A, SHUNMUGAM M S, PHILIP P K. Surface modification in electrode charge processing with a powder compact tool electrode[J]. Wear, 1991, 143: 45-55.
- [10] JORGE S, DAVID A, FAWZY El-M, et al. Surface alloying using PM composite electrode materials when electrical discharge texturing hardened AISI D2[J]. Materials Processing Technology, 2002, 127: 211-216.
- [11] LEE H G, SIMAO J, ASPINALL D K, et al. Electrical

- discharge surface alloying [J]. *Materials Processing Technology*, 2004, 149: 334-340.
- [12] 吴佩年, 王振龙, 赵万生, 等. 基于电火花加工的表面陶瓷化处理研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, 36(2): 167-170.
- [13] 万宇, 赵万生, 王振龙, 等. 基于电火花加工的表面改性技术研究[J]. *中国机械工程*, 2004, 15(6): 1096-1099.
- [14] 揭晓华, 靖爱, 蒋涛, 等. 液相脉冲放电制备 TiC 金属陶瓷涂层[J]. *金属热处理*, 2006, 31(5): 33-36.
- [15] 揭晓华, 靖爱, 卢国辉, 等. 脉冲放电工艺参数对 TiC 涂层形成的影响[J]. *材料保护*, 2006, 39(4): 39-41.
- [16] LEE H G, SIMAO J, ASPINWALL D K, et al. Electrical discharge surface alloying[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 149(2004): 334-342.
- [17] 谢致薇, 王国庆, 杨元政, 等. TiAlBN 多元膜的性能与组织结构研究[J]. *钛工业进展*, 2004, 21(3): 24-29.
- [18] 谢致薇, 王国庆, 杨元政, 等. TiAlCrFeSiBN 多元膜的性能与组织结构研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(4): 648-652.
- [19] 蒋宝庆, 范植坚. LC4 铝合金液中电火花表面改质的研究[J]. *西安工业学院学报*, 2004, 24(3): 206-209.
- [20] 沈德久, 王玉林, 刘日平. 低电压等离子体放电熔渗陶瓷涂层的研究[J]. *材料保护*, 2003, 36(11): 33.
- [21] SHEN De-jiu, LI Ming, GU Wei-chao, et al. A novel method of preparation of metal ceramic coatings[J]. *Journal of materials processing technology*, 2009, 209: 2676-2680.
- [22] 邓志成, 薛文彬. 铝合金表面微弧氧化技术[J]. *材料保护*, 1996, 29: 15-16.
- [23] 于维平, 王小平. 高能脉冲电沉积陶瓷涂层[J]. *科学通报*, 1999, 44(14): 1488.
- [24] 马志斌, 万军, 张文文, 等. 脉冲电弧放电电离甲醇溶液制备碳膜的研究[J]. *无机化学学报*, 2003(8): 848-851.
- [25] 马志斌, 万军, 黄杨风, 等. 脉冲电弧放电电离甲醇/氨水溶液合成结晶氮化碳薄膜[J]. *新型碳材料*. 2004, 19(2): 87-90.
- [26] 吴佩年, 王振龙, 赵万生, 等. 基于电火花加工的表面陶瓷化处理研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, 36(2): 167-170.

A new method on the preparation of ceramic coating by pulse discharge in liquid

HE Ling, JIE Xiao-hua, CHEN Lei

(School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Electrical discharge coating(EDC) which has the advantages of liquid phase deposition and electrical discharge machining is a novel method of surface modification technology. A coating with high hardness, good wear resistance and other excellent properties can be obtained by the method. The technique can be used for cutting tools, mold, and a wide range of industrial fields. The principles, the characteristics and the research progress at home and abroad of the technique was introduced in this paper, in order to speed up its marketing application.

Key words: pulse discharge in liquid; surface modification; ceramic coating