

DOI: 10.11973/jxgccl202307001

金属陶瓷表面硬质涂层的制备及其与基体结合强度研究现状

周琼, 杜俊龙, 张而耕, 黄彪, 梁丹丹, 陈强

(上海应用技术大学, 上海物理气相沉积超硬涂层及装备工程技术研究中心, 上海 201418)

摘要: 金属陶瓷因既具备金属材料优异的强度、高温导热性和热稳定性, 又具备陶瓷材料的耐高温、耐腐蚀等特性而广泛用于制造切削刀具。金属陶瓷耐磨性和硬度不足的问题限制了其应用范围, 在其表面制备硬质涂层可以解决这一问题, 但是涂层的结合强度弱, 易剥落。介绍了硬质涂层的制备方法、涂层与基体结合强度的影响因素, 阐述了提高硬质涂层结合强度的方法, 最后对金属陶瓷表面硬质涂层的制备技术及结合强度的提高进行了展望。

关键词: 金属陶瓷; 硬质涂层; 制备方法; 结合强度

中图分类号: TH117 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3738(2023)07-0001-06

Progress Review on Preparation of Hard Coating on Cermet Surface and Its Bonding Strength with Substrate

ZHOU Qiong, DU Junlong, ZHANG Ergeng, HUANG Biao, LIANG Dandan, CHEN Qiang

(Shanghai Physical Vapor Deposition Superhard Coating and Equipment Engineering Technology Research Center, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Cermet is widely used in manufacturing cutting tools because of its excellent strength, high temperature thermal conductivity and thermal stability of metal materials, and high temperature resistance and corrosion resistance of ceramic materials. The lack of wear resistance and hardness of cermet limits its application range, which can be solved by preparing hard coating on its surface, but the bonding strength of the coating is weak, resulting in peeling off of the coating. The preparation method of the hard coating, the influencing factors on the bonding strength between the coating and the substrate are introduced, and the methods to improve the bonding strength of the hard coating are expounded. Finally, the preparation technique and the improvement of bonding strength of hard coating on cermet surface are prospected.

Key words: cermet; hard coating; fabrication process; bonding strength

0 引言

金属陶瓷兼具陶瓷材料硬度高以及金属材料弹塑性好的优点, 同时还具有良好的耐高温性能, 常被用于制造切削刀具^[1]。近年来, 随着难加工材料的

大量应用以及机械加工效率的快速提高, 金属陶瓷因耐磨性和硬度不足, 已不能满足其作为切削刀具材料的要求。硬质涂层可在不降低基体强度的基础上, 赋予基体表面更高的硬度, 极大地增强基体的抗磨损能力、抗氧化性能、抗黏着性能等, 使得基体能够大范围地适应难加工材料的干式切削加工。同时, 在刀具表面涂覆硬质涂层能够大大减少切削过程中所需的润滑液或冷却液, 降低成本, 提高生产效率^[2]。然而, 金属陶瓷表面化学惰性高, 不利于硬质涂层的附着。硬质涂层的制备方法将决定涂层的综合性能^[3-4]。由于涂层技术、设备功能等限制, 我国的硬质涂层刀具技术发展受到了影响^[5]。唐山机械

收稿日期: 2022-09-20; 修订日期: 2023-07-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51971148); 上海市自然科学基金资助项目(20ZR1455700); 上海应用技术大学中青年人才发展基金资助项目(ZQ2021-25); 上海应用技术大学协同创新基金——跨学科、多领域合作研究专项项目(XTCX2021-8)

作者简介: 周琼(1984-), 女, 江西南昌人, 讲师, 博士

研究所研发了正交电磁场真空溅射沉积 TiC 技术,这对我国硬质涂层技术发展有巨大的推动作用^[6]。近年来,为了改善金属陶瓷表面氮化物类硬质涂层的附着力,提高硬质涂层与基体的结合强度,研究者开发了各种技术手段。其中,通过对金属陶瓷基体进行各类元素掺杂,改善金属陶瓷的微观结构和表面状态被证实为一种有效的手段^[7-8]。金属陶瓷的烧结温度会影响其表面涂层的结合强度^[9]。当涂层与基体的晶体结构、晶格参数相近时,二者更加易于相互扩散,从而提高结合强度^[10-11]。为了给相关研究人员提供参考,作者对金属陶瓷表面硬质涂层的制备方法进行了总结,综述了影响涂层结合强度的重要因素,并阐述了提高涂层结合强度的措施。

1 制备方法

1.1 液相沉积法

液相沉积法是 20 世纪 80 年代由 NAGAYAMA 等^[12]发明的一种制备氧化物涂层的方法,是一种在过饱和溶液中自动分离结晶的工艺;该方法生产流程简单,耗费少,可再生性好,可生产的氧化物涂层种类多。液相沉积法可从原位上对前驱体覆膜,可在各种气氛中利用加热、照明、掺杂等后处理过程使覆膜功能化。近年来,利用液相沉积法制备的金属氧化物涂层越来越受到人们重视,目前主要应用于集成电路、金属-氧化物半导体、生物传感器、光催化和抗菌等方面。应用广泛的电化学沉积技术也属于液相沉积法的一种,通过在强电场影响下使电解质溶液中的正负离子转移,在阴极表层进行氧化还原过程,从而产生镀层。可选择将导电性较差的有机溶剂、水溶液、熔融盐等作为电解液,对基体表层进行电沉积以制备多种不同形式和聚集态的物质。在高压电流下产生的大电荷会导致含碳有机溶液极化、电离,所产生的含碳物质会与高压阴极表层发生电化学反应而产生“碳碎片”,经扩张形成薄膜。电化学沉积技术具有仪器和工艺简单、膜层厚度容易控制的特点^[13]。

1.2 气相沉积法

1.2.1 化学气相沉积技术

化学气相沉积技术是先将化工反应室通入各种气体,在化工反应室的衬底表面上或在含碳气相物质中,利用气态或蒸气态物质在气相或气/固界面上进行物理化学反应而析出固相化合物,并沉积到基体上形成固态沉积物的方法。化学气体主要包括能

够形成薄膜元素的气态化学反应剂和液体反应溶剂的蒸气,以及发生物理化学反应的其他化学气体。金属陶瓷表面硬质涂层的组成、与基体结合强度和物理性能会受到输送物料、气体特性、基体材料类型、基体表面状况、温度分布等因素的影响^[14]。使用化学气相沉积技术制备的硬质涂层与基体的结合强度高,物理性能好,其中激光化学气相沉积技术具有设备简单、工艺条件要求低且易控制、涂层生长速率快以及所形成涂层分布均匀等优点。YONESAKI 等^[15]在 Ti(C,N)基金属陶瓷表面通过功能梯度激光化学气相沉积技术制备了单相立方 Ti(O,N)涂层,发现随着沉积温度由 850 K 升高到 1 100 K, Ti(O,N)涂层的晶格参数增大,物相由 TiO 变为 TiN,结合强度增大。

1.2.2 物理气相沉积技术

物理气相沉积技术主要包括脉冲偏压电弧离子镀技术、磁过滤真空阴极弧沉积技术和脉冲磁控溅射技术。

目前,电弧离子镀是制备硬质涂层的主要方法,具有沉积速率快、涂层与基体结合强度高优点,但是在电弧离子镀过程中,电弧升温会导致蒸发出的大量小液滴流出表面,而这些小液滴很容易沉积到基体表层,从而损害镀层的热力学性能。为解决这一问题,研究者采用脉冲偏压代替传统电弧离子镀的直流偏压^[16-17],且使用永磁铁和电气共驱动的电弧离子镀技术。CHEN 等^[18]采用不同基底脉冲负偏压多弧离子镀技术在 Ti(C,N)基金属陶瓷表面沉积 TiSiN 涂层,发现在基体、过渡层和涂层之间的界面上存在元素扩散,涂层中的残余压应力小,当基底负偏压为 -200 V 时,涂层的硬度、结合强度和耐磨性均较高。此外,脉冲偏压技术对制备硬质涂层的物理与化学性能有显著影响^[19],其中脉冲偏压的变化幅值是改变硬质涂层物理与化学稳定性的关键因素^[20]。与传统的直流偏压电弧离子镀技术相比,脉冲偏压电弧离子镀可以降低气体沉积时的温度、减少大颗粒的数量、降低内应力、进一步细化晶粒,所获得硬质涂层组织更加均匀、与基体的结合强度更高。

磁过滤真空阴极弧沉积技术的原子离化率高、离子能量高;为了改善真空阴极弧放电过程产生的大量中性颗粒对涂层质量的影响,该技术利用磁场使等离子体偏转,过滤真空阴极弧放电产生的中性粒子及大颗粒,使等离子体中仅存在具有高能量的

纯阴极材料离子^[21]。在20世纪70年代,磁过滤方法的提出使得阴极弧沉积技术突破了以往的限制^[22],在集成电路、光学功能涂层、平板显示器件等方面得到广泛应用,所制得的涂层表面光滑、均匀致密,且与基体具有较高的结合强度^[23]。刘敏等^[24]利用磁过滤真空阴极弧技术产生的钛离子在金属陶瓷表面形成氮氧化钛涂层,发现涂层与基体结合较好,所制备的涂层具有硬度高、化学稳定性好和摩擦因数低的特点。

脉冲磁控溅射工艺主要利用矩形波电压的脉冲电源实现磁控溅射沉积,可提高溅射沉积速率、降低沉积温度,还可以很好地控制焊接电弧的产生,减少缺口的产生。脉冲磁控溅射工作的频率范围一般是10~250 kHz,在靶材上的脉冲电压为400~500 V,正电流数值为负电流数值的10%~20%;在正电流阶段,通过吸引电子来中和靶面上积聚的正电荷,并使表面洁净,裸露出金属表层,而在负电流阶段,靶材发生电子溅射,有效中和靶面上积聚的正电荷。张辉等^[25]采用高功率脉冲磁控溅射技术,利用铬和铝双靶在金属陶瓷基体上共沉积CrAlN涂层。VILOAN等^[26]采用双极高功率脉冲磁控溅射技术在金属陶瓷基体上制备了TiN膜,其沉积速率随着正脉冲电压的提高呈下降趋势。MAKÓWKA等^[27]在氧气环境中利用脉冲磁控溅射技术在金属基体表面沉积TiO₂涂层。

2 影响结合强度的因素

2.1 基体表面粗糙度

基体表面的状态会影响涂层的结合强度,一般基体表面越粗糙,涂层与基体的接触面积越大,发生的钩连效应和铆接效应越明显,涂层与基体的结合强度越高,但表面粗糙度太大会影响基体表面平整性,从而降低涂层的结合性能^[28]。目前,研究者采用不同技术方法通过增大基体的表面粗糙度来提高涂层的结合强度^[29]。XIAN等^[30]对TiCN基金属陶瓷进行酸洗、喷砂、研磨等处理后,使其产生大量的凹坑,从而提高了该表面沉积TiN涂层的结合强度。

2.2 基体与涂层的元素扩散

在对切削刀具进行热处理的过程中,基体与涂层之间会发生元素扩散,从而增大涂层和基体之间的接触面积,进而提高结合强度。YOU等^[31]在金属陶瓷表面分别沉积TiN/TiCN/TiC/TiN涂层、TiN/TiCN/ α -Al₂O₃/TiN涂层以及TiN/TiCN/ κ -

Al₂O₃/TiN涂层,发现3种涂层均呈现柱状晶结构,Al₂O₃对元素扩散有较强的抑制作用,TiN/TiCN/TiC/TiN涂层与基体间元素扩散的能力较强,涂层的结合强度较大。LI等^[32]在基体表面沉积NiAlHf和NiAlHfY涂层,发现不同元素扩散对涂层的结合强度产生不同的影响。

2.3 基体与涂层间的内应力

在金属陶瓷表面沉积硬质涂层时,产生的内应力会导致涂层中形成裂纹或折皱,从而降低结合强度。应力作用的机理是复杂多变的^[33]。硬质涂层的内应力主要来自于键长及键角的变形;交联强度的提高会使键角变形概率提高,从而导致内应力增大^[34]。由KLOKHOLM等^[35]的理论可知,在涂层沉积过程中,蒸发源处的蒸发颗粒很快堆积在基体表层,很多无序结构层被埋在下层,晶体缺陷率降低,小晶粒数量增加,体积缩小,内应力增大,因此涂层的结合强度降低。孙德恩等^[36]研究发现,通过掺杂单一和多元异质元素可以减小内应力,提高涂层与基体的结合强度,但掺杂单一异质元素在降低内应力的同时,也会降低涂层的硬度。

3 提高结合强度的措施

3.1 增加过渡层

DUH等^[37]在利用反应射频磁控溅射技术在金属陶瓷基体上制备TiN涂层时,使用基于次磷酸盐的镀液来生产化学镀Ni-P中间层,从而增加涂层的表面显微硬度及结合强度。胡树兵等^[38]在金属陶瓷基体上先后进行了离子渗氮、化学镀Ni-P层、电刷镀Ni-W层和多弧离子镀TiN涂层,发现增加过渡层会提高TiN涂层与基体的结合强度。葛继平等^[39]研究发现,由划痕试验测得Ni-W+TiN复合涂层的硬度比TiN涂层高,且临界载荷也大于TiN涂层。蔡锦钊等^[40]在闭合场中采用非平衡磁控溅射技术在金属陶瓷基体表面制备了Ti/TiN/a-C、Ti/CrN/a-C和Ti/CrN/a-C等3种不同过渡层的硬质涂层,发现3种涂层与基体的结合强度都优于单层硬质涂层。

3.2 提高沉积温度

陈瑞芳等^[41]研究发现,提高沉积温度可降低沉积分子在基体上移动的能力,导致涂层越来越致密;沉积温度的提高还有助于消除基体表面残留的气体分子,从而缩短界面的分子间隔,这更有利于界面原子发生化学反应,增强涂层分子和基体原子之间的

相互扩散能力,进而提高涂层的结合强度。VALAREZO等^[42]研究发现,随着沉积温度的升高,金属陶瓷基体表面制备的硬质涂层内部的拉应力增大,与基体的结合强度增大,这是由于在较高的沉积温度下,基体与涂层间的内聚力更强。

3.3 其他方法

曲敬信等^[43]研究发现:对金属陶瓷基体进行超声清洗可去除表面污垢,可以增强基体表面的润湿性,从而增大涂层与基体的接触面积,进而提高结合强度。

提高基体硬度、改变基体成分、控制涂层厚度以及制备梯度结构涂层可降低涂层的内应力,从而提高涂层的结合强度。龚才等^[44]研究发现,基体的硬度越高,在承受载荷时越不容易产生塑性变形,可以更好地支撑涂层,从而提高涂层与基体的结合强度。颜培^[45]利用脉冲偏压辅助沉积多弧离子镀与离子轰击相结合的技术,在金属陶瓷基体表面制备不同厚度 ZrTiN 梯度涂层时发现,厚度为 3 μm 的涂层内部的残余应力较小,与基体的结合强度较大。钟华仁^[46]采用电极离子镀技术在金属陶瓷基体上沉积(TiAl)N 梯度涂层,发现可以通过降低涂层成分突变引起残余应力增大的可能性来提高涂层的结合强度。

ZrN 涂层为过渡金属氮化物涂层,具有热硬性强、耐腐蚀性能良好以及仿金色泽的特点,多被应用于切削刀具表面;然而 ZrN 涂层的脆性大,抗裂纹形成和扩展的性能差,这严重制约了实际应用范围^[47-49]。金杰等^[50]研究发现,在金属陶瓷表面涂层中掺杂第二种金属元素后,会产生二元金属及其氮化物的复合涂层,该涂层具有更优异的耐腐蚀性能和较高的结合强度。DU 等^[51]研究发现,多层膜的界面处会产生 Hall-Petch 强化,可以提高涂层的综合性能。吴玉美等^[52]采用磁控溅射方法制备了 ZrCuAl 非晶涂层,发现一定量的氮掺杂可以进一步提高锆基非晶涂层的力学和耐腐蚀性能。张文勇^[53]通过非平衡反应磁控溅射法制备了不同调制周期的 ZrN/VN 纳米多层涂层,发现在调制周期为 10.4 nm 时,多层涂层的硬度最高,耐磨性能良好,与基体结合强度较大。SOUSA 等^[54]研究发现,与单层涂层相比,纳米复合涂层的结合强度高,有利于提高金属陶瓷刀具的切割性能和使用寿命。采用多弧离子镀膜法制备的 Zr/ZrN 多层膜与金属陶瓷基体结合强度也很大^[55-57]。

4 结束语

金属陶瓷刀具常出现磨损等现象,该磨损通常从表层、亚表层开始,并逐渐造成整体的失效。在刀具表面制备硬质涂层是解决上述问题、延长使用寿命的主要方法。目前,在金属陶瓷表面制备硬质涂层的方法主要包括液相沉积法和气相沉积法。涂层与基体结合强度的影响因素主要包括基体表面粗糙度、基体与涂层的元素扩散、基体与涂层间的内应力等。因此,提高涂层与基体结合强度的措施主要包括增加过渡层、提高沉积温度、增大涂层与基体的接触面积、优化涂层结构设计等方法。根据目前的研究现状,金属陶瓷表面硬质涂层的今后发展方向主要集中在以下几个方面。(1) 加强基础理论研究,借助数值模拟方法获得与金属陶瓷基体结合强度高的硬质涂层。(2) 采用设计梯度、多层的工艺方法来有效提高涂层与基体的结合强度。(3) 开发出工艺更简单、成本更低、生产效率更高的硬质涂层制备技术。

参考文献:

- [1] 肖永清. 金属陶瓷材料异军突起 切削加工刀具挑战未来[J]. 陶瓷, 2019(8): 63-69.
XIAO Y Q. Cermet material rises suddenly and cutting tool challenges the future[J]. Ceramics, 2019(8): 63-69.
- [2] 苟青山. NbC 添加量对粘结相高熵化的涂层金属陶瓷刀片材料的微观组织及机械性能的影响研究[D]. 成都: 四川大学, 2021.
GOU Q S. Influence of NbC additions on microstructure and mechanical properties of coated cermet insert materials bonded by high-entropy alloy[D]. Chengdu: Sichuan University, 2021.
- [3] 孙磊, 熊计, 杨天恩. 金属陶瓷及硬质合金表面 CVD/PVD 涂层的摩擦与切削性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 45-55.
SUN L, XIONG J, YANG T E. Friction and cutting properties of CVD/PVD coatings on cermet and cemented carbide surfaces[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 45-55.
- [4] KONYASHIN I Y. PVD/CVD technology for coating cemented carbides[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 71(3): 277-283.
- [5] 严天极. 真空溅射沉积碳化钛的工艺参数和应用[J]. 真空科学与技术, 1981, 1(4): 248-254.
YAN T J. Technique and application of TiC layer deposited by ion sputtering [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 1981, 1(4): 248-254.
- [6] 相瑜才. 正交电磁场真空溅射沉积 TiC[J]. 真空, 1982, 19(5): 23-32.
XIANG Y C. TiC deposition by orthogonal electromagnetic field vacuum sputtering[J]. Vacuum, 1982, 19(5): 23-32.

- [7] 王超锋,陈义坤,刘华臣,等. AlN 含量对 Ti(C,N)基金属陶瓷组织和性能的影响[J]. 机械工程材料,2021,45(3):6-10.
WANG C F, CHEN Y K, LIU H C, et al. Effect of AlN content on microstructure and properties of Ti(C,N)-based cermet [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2021, 45(3): 6-10.
- [8] 牛键,余海洲,闫东东,等. Cr 含量对 Ti(C,N)基金属陶瓷高温抗氧化性的探究[J]. 硬质合金,2021,38(6):395-402.
NIU J, YU H Z, YAN D D, et al. Effect of Cr content on high temperature oxidation resistance of Ti(C,N)-based cermets [J]. Cemented Carbide, 2021, 38(6): 395-402.
- [9] 刘懿漫,邓小龙,吴洁婷,等. 烧结温度对 Ti(C,N)刀具材料显微组织与性能的影响[J]. 金属材料与冶金工程,2022,50(1):12-16.
LIU Y M, DENG X L, WU J T, et al. Effect of sintering temperature on microstructure and properties of Ti(C,N) tool materials[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2022, 50(1): 12-16.
- [10] 黄金昌. 碳氮化钛基金属陶瓷[J]. 稀有金属与硬质合金, 1994, 22(4): 43-48.
HUANG J C. Titanium carbonitride-based cermets[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1994, 22(4): 43-48.
- [11] 晏鲜梅,熊惟皓,郑立允,等. 多弧离子镀制备硬质梯度薄膜技术[J]. 材料导报,2006,20(1):135-136.
YAN X M, XIONG W H, ZHENG L Y, et al. Preparation of gradient hard coatings by multi-arc ion plating[J]. Materials Review, 2006, 20(1): 135-136.
- [12] NAGAYAMA H, HONDA H, KAWAHARA H. A new process for silica coating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1988, 135(8): 2013-2016.
- [13] 邓世均. 高性能陶瓷涂层[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
DENG S J. High performance ceramic coating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [14] 牛燕辉. 化学气相沉积技术的研究与应用进展[J]. 科技风, 2020(13): 161.
NIU Y H. Research and application progress of chemical vapor deposition technology[J]. Technology Wind, 2020(13): 161.
- [15] YONESAKI T, ITO A, GOTO T. Preparation of Ti(O,N) films by laser chemical vapor deposition for functionally gradient coating on Ti(C,N)-based cermet[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2012, 59(7): 405-409.
- [16] OLBRICH W, FESSMANN J, KAMPSCHULTE G, et al. Improved control of TiN coating properties using cathodic arc evaporation with a pulsed bias [J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 49(1/2/3): 258-262.
- [17] 张钧,赵彦辉. 多弧离子镀技术与应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
ZHANG J, ZHAO Y H. Multi-arc ion plating technology and its application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [18] CHEN Z M, LIU W J, YOU M, et al. Microstructure and mechanical properties of TiSiN coatings deposited on the Ti(C,N) based cermets[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2019, 127(8): 564-569.
- [19] 张泓铭. 电弧离子镀过程中脉冲偏压对 TiCN 薄膜的影响[D]. 长春:长春理工大学,2010.
ZHANG S M. Effects of pulse bias on TiCN coating in arc ion plating[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2010.
- [20] 任鑫,赵瑞山,黄美东,等. 复合离子镀 TiCN 薄膜的结构与耐腐蚀性[J]. 材料保护,2016,49(8):38-41.
REN X, ZHAO R S, HUANG M D, et al. Structure and corrosion resistance of TiCN films by composite ion plating [J]. Materials Protection, 2016, 49(8): 38-41.
- [21] 王浩琦. 磁过滤阴极弧技术制备高性能 CrCN 薄膜[D]. 重庆:西南大学,2016.
WANG H Q. Preparation of high performance CrCN thin films by magnetic filtration cathode arc technology [D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [22] 赵晚成,马亚军,李生华,等. CrN 活塞环涂层的摩擦学性能[J]. 润滑与密封,2005,30(2):59-62.
ZHAO W C, MA Y J, LI S H, et al. Tribological performance of chromium nitrided piston ring coating [J]. Lubrication Engineering, 2005, 30(2): 59-62.
- [23] 吴瑜光,张通和,张荟星,等. 磁过滤阴极真空弧沉积薄膜研究[J]. 微细加工技术,2001(1):45-49.
WU Y G, ZHANG T H, ZHANG H X, et al. A study on deposited thin film using magnetic filter cathode vacuum arc [J]. Microfabrication Technology, 2001(1): 45-49.
- [24] 刘敏,解宇,孔凡让. 磁过滤真空阴极弧沉积技术制备及在刀具上的实验[J]. 制造技术与机床,2012(12):133-135.
LIU M, XIE Y, KONG F R. Arcing free filtered cathodic vacuum arc deposition on high-end cutting tools [J]. Manufacturing Technology & Machine Tool, 2012(12): 133-135.
- [25] 张辉,巩春志,王晓波,等. 基体偏压对高功率脉冲磁控溅射制备 CrAlN 薄膜性能的影响[J]. 中国表面工程,2022,35(5):200-209.
ZHANG H, GONG C Z, WANG X B, et al. Effect of substrate bias on the properties of CrAlN films prepared by high power pulsed magnetron sputtering [J]. China Surface Engineering, 2022, 35(5): 200-209.
- [26] VILOAN R P B, GU J B, BOYD R, et al. Bipolar high power impulse magnetron sputtering for energetic ion bombardment during TiN thin film growth without the use of a substrate bias[J]. Thin Solid Films, 2019, 688: 137350.
- [27] MAKÓWKA M, SOBCZYK-GUZENDA A, PAWLAK W, et al. Correlation between plasma parameters and structure of thin TiO₂ films deposited by conventional and pulsed magnetron sputtering methods[J]. Applied Surface Science, 2022, 578: 151808.
- [28] HUANG R X, QI Z B, SUN P, et al. Influence of substrate roughness on structure and mechanical property of TiAlN coating fabricated by cathodic arc evaporation [J]. Physics

- Procedia, 2011, 18: 160-167.
- [29] GÓRNIK M, JONDA E, LATKA L, et al. Influence of spray distance on mechanical and tribological properties of HVOF sprayed WC-Co-Cr coatings [J]. Materials Science-Poland, 2021, 39(4): 545-554.
- [30] XIAN G, XIONG J, FAN H Y, et al. Mechanical and wear properties of TiN films on differently pretreated TiCN-based cermets [J]. Applied Surface Science, 2021, 570: 151180.
- [31] YOU Q B, XIONG J, LI H L, et al. Structure and mechanical behavior evaluation of CVD multilayer coatings deposited on Ti(C,N)-based cermets [J]. Ceramics International, 2022, 48(9): 13250-13259.
- [32] LI X Y, ZOU J P, SHI Q, et al. Microstructural evolution and element interdiffusion of NiAlHf and NiAlHfY coatings deposited on a Ni-based superalloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2022, 451: 129075.
- [33] 李爱侠, 孙大明, 孙兆奇, 等. 基底温度对 Ag-MgF₂ 金属陶瓷薄膜内应力的影响 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(2): 22-26.
LI A X, SUN D M, SUN Z Q, et al. Effect of substrate temperature on residual stress in Ag-MgF₂ cermet films [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(2): 22-26.
- [34] DENG J G, BRAUN M. Residual stress and microhardness of DLC multilayer coatings [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5(3/4/5): 478-482.
- [35] KLOKHOLM E, BERRY B S. Intrinsic stress in evaporated metal films [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1968, 115(8): 823.
- [36] 孙德恩, 董洪铭, ZHANG S, 等. 元素掺杂类金刚石碳膜降内应力研究综述 [J]. 表面技术, 2018, 47(6): 95-103.
SUN D E, DONG H M, ZHANG S, et al. Internal stress reduction in diamond-like carbon coatings via elemental doping: A review [J]. Surface Technology, 2018, 47(6): 95-103.
- [37] DUH J G, DOONG J C. Structure, hardness and adhesion in electroless nickel interlayer modified TiN coating on mild steel [J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 56(3): 257-266.
- [38] 胡树兵, 李志章, 崔崑. 过渡层对 TiN 涂层结合力的影响 [J]. 材料保护, 2001, 34(9): 1-3.
HU S B, LI Z Z, CUI K. Effects of interlayer on adhesion strength of TiN coating [J]. Materials Protection, 2001, 34(9): 1-3.
- [39] 葛继平, 郑林, 王学芝, 等. 划痕法测 Ni-P 合金镀层结合力的研究 [J]. 热加工工艺, 1991, 20(6): 34-36.
GE J P, ZHENG L, WANG X Z, et al. Investigation on measurement of binding force of Ni-P plating by scratch test [J]. Hot Working Technology, 1991, 20(6): 34-36.
- [40] 蔡锦钊, 宓保森, 陈卓, 等. TA1 双极板磁控溅射不同过渡层的碳涂层改性研究 [J]. 表面技术, 2022, 51(7): 218-224.
CAI J Z, MI B S, CHEN Z, et al. Modification of carbon coatings with different transition layers on TA1 bipolar plate by magnetron sputtering [J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 218-224.
- [41] 陈瑞芳, 倪泽炎, 花银群, 等. 磁控溅射参数及基片材料对铜薄膜结合强度的影响 [J]. 热加工工艺, 2013, 42(24): 66-69.
CHEN R F, NI Z Y, HUA Y Q, et al. Effect of process parameters and substrate materials on adhesion strength of magnetron sputtered copper film [J]. Hot Working Technology, 2013, 42(24): 66-69.
- [42] VALAREZO A, SHINODA K, SAMPATH S. Effect of deposition rate and deposition temperature on residual stress of HVOF-sprayed coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2020, 29(6): 1322-1338.
- [43] 曲敬信, 汪泓宏. 表面工程手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 873-885.
QU J X, WANG H H. Handbook of surface engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 873-885.
- [44] 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.
GONG C, DAI M J, CHEN M A, et al. Effects of different substrates on the droplets and adhesion strength of TiN films [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(1): 27-33.
- [45] 颜培. ZrTiN 梯度涂层刀具的制备及性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2012.
YAN P. Fundamental research on preparation and properties of ZrTiN gradient coated tools [D]. Jinan: Shandong University, 2012.
- [46] 钟华仁. 热处理质量控制 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1990.
ZHONG H R. Quality control of heat treatment [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1990.
- [47] BRUGNONI C, LANZA F, MACCHI G, et al. Evaluation of the wear resistance of ZrN coatings using thin layer activation [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 100/101: 23-26.
- [48] CHEN C S, LIU C P, YANG H G, et al. Influence of substrate bias on practical adhesion, toughness, and roughness of reactive de-sputtered zirconium nitride films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2004, 22(5): 2041-2047.
- [49] VETTER J, ROCHOTZKI R. Tribological behaviour and mechanical properties of physical-vapour-deposited hard coatings: TiN_x, ZrN_x, TiC_x, TiC_x/i-C [J]. Thin Solid Films, 1990, 192(2): 253-261.
- [50] 金杰, 王丽叶, 黄晓林, 等. 复合离子束制备氮化物多层膜的抗冲蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 32-38.
JIN J, WANG L Y, HUANG X L, et al. Erosion resistance performance of different nitride films deposited by composite ion beam [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(5): 32-38.
- [51] DU J W, CHEN L, CHEN J, et al. Mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of TiN/CrN multilayer coatings [J]. Vacuum, 2020, 179: 109468.
- [52] 吴玉美, 葛芳芳, 黄峰, 等. N 含量对 ZrCuAl(N) 涂层结构及抗腐蚀性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 53-62.
WU Y M, GE F F, HUANG F, et al. Effects of N content on microstructure and anticorrosion behavior of ZrCuAl(N) coating [J]. China Surface Engineering, 2019, 32(1): 53-62.

量团絮状腐蚀产物,腐蚀最为严重。3种不锈钢表面的腐蚀产物均含有 Cl^- 。

(2) S32205 不锈钢结构件组织中仅观察到了微米级的 O-Mg-Al-Cr-Mn 夹杂物;S32101 不锈钢结构件由于铁素体相和奥氏体相的电位差以及铁素体中铬含量偏低等因素的影响而发生铁素体相的选择性腐蚀;S30403 不锈钢结构件由于对 Cl^- 敏感并存在较高残余应力,且因组织为单相奥氏体而无法形成铁素体及奥氏体的两相协同作用,其应力腐蚀开裂倾向较高,裂纹扩展较快,因此腐蚀后出现较多裂纹,裂纹断口呈现脆性解理断裂形貌。

参考文献:

- [1] 谢凯璇. 核电站常温水池覆面用不锈钢焊接板应力腐蚀破裂行为研究[D]. 北京:机械科学研究总院,2020.
XIE K X. Study on stress corrosion cracking behavior of stainless steel welded plate for normal temperature pool cladding of nuclear power station [D]. Beijing: General Research Institute of Mechanical Sciences, 2020.
- [2] 郑越,雷欣,崔岚,等. 核电厂水池覆面用不锈钢钢板在硼酸水溶液中的点蚀行为[J]. 腐蚀与防护,2017,38(7):491-495.
ZHENG Y, LEI X, CUI L, et al. Pitting corrosion behavior of stainless steel plate used for steel liner of nuclear power plant in boric acid solution[J]. Corrosion & Protection, 2017, 38(7): 491-495.

- [3] 姚琳,郑越,张洪军,等. 核电厂水池覆面钢板在硼酸溶液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护,2018,39(7):525-529.
YAO L, ZHENG Y, ZHANG H J, et al. Corrosion behavior of steel liner plate in boric acid solution used in nuclear power plant[J]. Corrosion & Protection, 2018, 39(7): 525-529.
- [4] 黄嘉虎. 压力容器用双相不锈钢(四)[J]. 压力容器,2015,32(5):1-10.
HUANG J H. Duplex stainless steel for pressure vessel (4) [J]. Pressure Vessel Technology, 2015, 32(5): 1-10.
- [5] 张建涛. 2205 双相不锈钢局部腐蚀与钝化性能研究[D]. 北京:北京科技大学,2019:87-88.
ZHANG J T. The study of the corrosion and passive behavior of 2205 duplex stainless steel [D]. University of Science and Technology Beijing, 2019: 87-88.
- [6] 张志强,荆洪阳,徐连勇,等. 铁素体/奥氏体双相不锈钢组织和耐局部腐蚀性能研究现状[J]. 材料保护,2021,54(1):136-146.
ZHANG Z Q, JING H Y, XU L Y, et al. Research status on microstructure and localized corrosion resistance of ferrite / austenitic duplex stainless steels [J]. Materials Protection, 2021, 54(1): 136-146.
- [7] 唐占梅,胡石林,张平柱. 氯和氧对 304N 在高温水中应力腐蚀开裂的影响[J]. 原子能科学技术,2012,46(11):1296-1300.
TANG Z M, HU S L, ZHANG P Z. Effect of chloride and oxygen on stress corrosion cracking of 304N in high temperature water [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012, 46(11): 1296-1300.

(上接第6页)

- [53] 张文勇. ZrN 基纳米多层膜的制备及其性能研究[D]. 重庆:重庆大学,2017.
ZHANG W Y. Study on preparation and properties of ZrN based nano-multilayer coatings [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [54] SOUSA V F C, DA SILVA F J G, PINTO G F, et al. Characteristics and wear mechanisms of TiAlN-based coatings for machining applications; A comprehensive review [J]. Metals, 2021, 11(2): 260.
- [55] 车德良. 多弧离子镀氮化物薄膜的性能及应用[D]. 大连:大连理工大学,2006.
CHE D L. The performance and the application of the metal

- nitride thin film by multi-arcs ion plating[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006.
- [56] 王福贞,周友苏,唐希源,等. 多弧离子镀中磁场对电弧运动影响的研究[J]. 真空科学与技术,1991,11(3):191-196.
WANG F Z, ZHOU Y S, TANG X Y, et al. Effect of magnetic field on the motion of arc in multi-arc ion plating [J]. Vacuum Science and Technology, 1991, 11(3): 191-196.
- [57] 刘洋,张雅楠,高晟元,等. 多弧离子镀 Zr/ZrN 多层膜的力学性能研究[J]. 真空,2022,59(5):28-31.
LIU Y, ZHANG Y N, GAO S Y, et al. Research on mechanical properties of Zr/ZrN multilayers by multi-arc ion plating[J]. Vacuum, 2022, 59(5): 28-31.