

表面工程领域科学技术发展*

徐滨士¹, 谭 俊¹, 陈建敏²

(1. 装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072; 2. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘 要:近年来, 表面工程已由传统表面工程向复合表面工程、纳米表面工程及表面工程的自动化发展; 表面工程应用从对应磨损与腐蚀向抵抗疲劳与蠕变拓展; 表面工程新的增长点正在信息技术、生物技术、纳米科技等前沿领域中萌生; 表面工程产业化在航空、航天、新能源、新材料、环保与资源循环中得到迅速发展。文中对近 5 年来我国表面工程发展现状和趋势进行了研究, 以我国机械制造的工程需求为背景, 突出表面工程技术的创新及应用, 重点对面向绿色制造和节能降耗的表面工程、装备维修与再制造中的表面工程、极端环境下的表面工程、新能源中的表面工程、生物医学中的表面工程、轻合金构件的表面工程等方面的新进展、新成果、新观点、新方法和新技术进行了评述。

关键词: 表面工程; 进展; 趋势

中图分类号: TH16; TH17

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)02-0001-12

Science and Technology Development of Surface Engineering

XU Bin-shi¹, TAN Jun¹, CHEN Jian-min²

(1. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: In recent years, surface engineering developed from single surface engineering to multi-surface engineering, nanosurface engineering and their automation. The application of surface engineering ranges from resisting wear and corrosion to preventing fatigue and creep. The new growth of surface engineering rises in the frontier of information technology, biological technology and nano science and technology. Surface engineering gets a quick development in the aviation, aerospace, new energy, new material, environmental protection and resources circulation industries. This paper carried on a research on the domestic development and trend of surface engineering in the recent five years. Focusing on the engineering need of machine manufacture and the innovation and application of surface engineering, it mainly comments the new progress, achievement, view, methods and techniques of surface engineering in the fields of green manufacturing, energy saving and consumption reducing, maintenance and remanufacturing, new energy, biomedical science, light metal components, extreme environment and so on.

Key words: surface engineering; development; tendency

0 引 言

表面工程是表面预处理后, 通过表面涂覆、表面改性或多种表面技术复合处理, 改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状况, 以获得所需表面性能的系统工程^[1]。

国际表面工程学科发展的重要标志是 1983 年英国伯明翰大学沃福森表面工程研究所的建立、1985 年《表面工程》国际刊物创刊和 1986 年国际热处

理联合会更名为国际热处理与表面工程联合会。中国表面工程发展的标志是 1987 年中国机械工程学会表面工程研究所成立、徐滨士任所长; 1988 年中文《表面工程》杂志创刊, 1998 年更名为《中国表面工程》^[2]。目前, 表面工程已成为横跨材料学、摩擦学、物理学、化学、光电子学、界面和表面力学、纳米材料技术、信息技术、生物医学材料等学科的边缘性、交叉性、综合性、复合型学科。

我国表面工程的学术交流日益活跃, 每两年一届的全国表面工程学术会议暨青年表面工程学术论坛和中国表面工程国际会议已成为中国机械工程学会的品牌学术会议, 大大促进了我国表面工程的国

收稿日期: 2011-03-27; 修回日期: 2011-04-01

基金项目: *再制造技术重点实验室基金项目(9140C8502021001);
中国机械工程发展研究(成形制造)项目

作者简介: 徐滨士(1931—), 男(汉), 哈尔滨市人, 中国工程院院士。

内和国际交流与合作,提升了我国表面工程的水平和国际地位。为表彰徐滨士院士对国际和我国表面工程的杰出贡献,国际热处理与表面工程联合会和中国机械工程学会表面工程分会分别授予徐滨士院士“最高学术成就奖”,标志着他的研究成果得到国内外同行的赞赏;标志着中国表面工程的发展受到国际同行的肯定。

表面工程的特色与优势主要表现在以下几个方面。①以高性能的表面与基体的配合获得更加优异的整体性能;②以较少的能源和材料获得比基体材料更高的性能,具有显著的节能节材效果;③近零排放的表面工程新技术替代传统表面工程技术,可大幅度减少对环境的负面影响。因此,表面工程在提升成形制造的水平、提高产品质量、解决制造业发展中遇到资源、能源、环境等共性问题中发挥着重要作用。

1 面向绿色制造和节能降耗的表面工程

国家可持续发展,对装备的绿色制造和装备运行的节能降耗提出了更高的要求,不断发展的真空离子镀膜、磁控溅射镀膜、蒸发镀膜、离子注入、离子清洁等及其复合技术正在替代传统对环境污染严重的电镀技术,在绿色制造和节能降耗中发挥了重要作用。

1.1 替代传统电镀铬的绿色镀膜技术

传统电镀铬是一种污染严重的工艺技术,尤其六价铬离子对水的污染非常严重,且难以消除,是公认的致癌物,给环境保护造成大量的困难。为此,世界各国对替代传统电镀铬的新技术开展了大量的研究。其中以物理气相沉积(PVD)为代表的绿色镀膜技术已成为其替代技术的研究热点。

兰州交通大学国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心采用计算机自动控制技术,实现了镀膜过程组态的控制、复杂曲面结构均匀镀膜、超大容积室体高真空的动态快速获得,为工业化高效镀膜奠定了技术基础。开发了替代传统电镀铬的汽车铝(镁)合金轮毂表面的绿色镀膜技术;在高端汽车轮毂、灯具镀膜设备及工艺方面实现了产业化。

替代发动机活塞环的电镀铬的涂层中,最具代表性的是CrN系复合膜和Cr/CrN多层膜等。装甲兵工程学院和武汉大学等单位在新型CrN系膜层的开发和提高膜基结合强度等应用研究方面开展

了大量工作。开发的Cr/CrN纳米多层膜,使涂层的残余应力大幅下降,结合强度明显提高。开发的CrTiAlN薄膜比电镀Cr具有更高的硬度和抗高温氧化性能^[3]。

同时,从摩擦副整体出发,研究了活塞环与缸套摩擦匹配。不同表面技术改性后的活塞环与缸套摩擦副材料磨损试验结果表明,缸套激光淬火加离子渗硫与活塞环离子镀摩擦副的摩擦匹配效果相对最佳,总失重仅为缸套中频淬火与活塞环电镀铬摩擦副原始摩擦副的1/6^[4]。

1.2 闭合场非平衡磁控溅射离子镀技术

磁控溅射离子镀技术因沉积温度低、易沉积多组元和梯度膜等优点受到精密制造及功能薄膜制备领域的广泛关注,但由于存在薄膜厚度沿靶基距方向的均匀性极差(平均递减速率 $>3\text{ }\mu\text{m/m}$)的技术瓶颈,严重制约了该技术的产业化推广。为克服这一工艺缺憾,众多学者先后引入“非平衡”和“闭合场”等物理学概念,试图通过扩展等离子体区域并提高等离子体密度以改善薄膜厚度的均匀性。西安理工大学蒋百灵等采用Langmuir探针针对真空腔内的等离子体进行诊断后发现^[5]:“闭合场”和“非平衡”磁场在构建大范围、高密度等离子环境方面取得了预期目标,但薄膜厚度沿靶基径向均匀性的改善尚无让产业界为之心动的成果显现。

西安理工大学的研究人员在对以上结果综合分析后提出:当前以气体直流放电伏安特性曲线为依据设计的闭合场非平衡磁控溅射离子镀设备,其真空腔内等离子体密度的增大主要源自氩气离子化率的提高,而并非靶材原子离子化率的增大。所以,仅靠“非平衡”及“闭合场”等磁场参量难以改善镀层的厚度均匀性。进而提出具有过压脉冲增强特点的新一代闭合场非平衡磁控溅射离子镀设备的设计思路,研制的设备不仅有可能改善膜层厚度沿靶基距方向的均匀性,还有可能因被过压电场加速的高密度电子对沉积离子拖动的库伦力的增大而提高膜基结合力,进而使具有沉积温度低、易实现多组元共沉积和梯度沉积等工艺优点的闭合场非平衡磁控溅射离子镀技术得以广泛应用。

1.3 工程化超润滑复合碳膜技术

工程化超润滑薄膜是指摩擦因数显著降低到 10^{-3} 量级,并具有高技术工程应用价值的新型薄膜,这是一项近年来随着纳米科技和薄膜技术的发展

而发展起来的前沿技术, 在相关研究领域, 主要研究包括: ①具有一定晶体取向的类石墨薄膜; ②溅射制备的纳米富勒烯结构二硫化钼 (MoS_2) 薄膜; ③磁控溅射制备的二硫化钨 (WS_2) 薄膜; ④采用气相沉积制备的类金刚石碳膜。其中研究最广、最具有发展前景和工程应用价值的是特殊组成和结构的超润滑类金刚石薄膜, 代表性工作如美国 Argonne 国家实验室发出的在干燥惰性气氛中具有 10^{-3} 量级超低摩擦因数的含氢类金刚石薄膜等。但这一类薄膜存在内应力高、摩擦学性能环境依赖性强等主要问题, 严重制约了这一类材料的应用。

高技术装备对超润滑技术的需求主要集中在航天航空精密机械和电子信息技术领域, 该领域要求相关传动部件传输效率高、反应灵敏、运行平稳可靠、无振动和噪音, 润滑技术是关键技术之一, 其中摩擦因数是关键指标, 超润滑技术在该领域的应用将对提高相关产品的技术水平具有重要作用。近年来, 航天领域诸多精密传动部件如气浮轴承、蜗轮蜗杆、滚珠丝杠等, 对超润滑技术有着十分迫切的需求, 以解决现有润滑技术所难以解决的传输效率不够、可靠性较低的问题。

中国科学院兰州化学物理研究所针对国家高技术领域发展对高性能超润滑类金刚石薄膜技术的需求, 通过等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 与磁控溅射相结合的方法制备了超润滑复合类金刚石 (DLC) 薄膜。①通过导入硅过渡层的方法, 实现了 DLC 薄膜在金属基体上的牢固沉积; ②通过薄膜组分设计和对 PECVD 制备工艺参数的优化, 控制了 sp^3 和 sp^2 键比例和氢含量, 实现了 DLC 薄膜的超润滑性能; ③利用脉冲 PECVD 法制备了类富勒烯纳米结构的 DLC 薄膜, 该薄膜具有高的硬度, 高的弹性恢复以及对环境弱的依赖性, 在干燥惰性环境和高湿度大气环境下均呈现了超低的摩擦因数 (0.07~0.009) 和磨损率; ④通过磁控溅射与 PECVD 相结合的方法, 制备了 Mo/DLC 纳米复合薄膜, 该薄膜在继承了 DLC 薄膜超润滑性能的同时, 还具有低的内应力和优异的耐原子氧及紫外辐射的能力。所发展的超润滑类金刚石碳膜具有良好的膜基结合强度、超低摩擦因数以及优异的耐磨性能, 各项性能全面突破了其他几种固体润滑材料的性能极限, 在高技术领域显示了巨大的应用价值。目前, 超润滑类金刚石碳膜材料已经为高技术领域多种精密运动部件进行了涂敷处理, 取得了良

好的应用结果。

广州有色金属研究院利用阳极层流型矩形气体离子源+非平衡磁控溅射+阴极电弧多技术复合, 制备出细腻、高硬度、膜/基结合强度佳的掺金属类金刚石膜, 干摩擦条件下的摩擦因数小于 0.02, 涂层综合性能达到国外同类产品。目前该技术已成功应用于高精密工模具和各种关键部件 (如纺机上的旋梭、易拉罐印刷机芯轴、耐酸泵芯轴、斯特林制冷机活塞、内燃机活塞杆等), 取得了良好的效果。

2 设备维修与再制造中的表面工程

表面工程在装备维修与再制造发挥了重要的作用。近年来在纳米电刷镀、纳米减摩自修复添加剂、热喷涂和激光表面强化等方面的研究取得了新的进展, 将这些技术应用于设备维修和再制造, 显著提高了零部件的质量。

2.1 纳米电刷镀技术

纳米电刷镀技术是我国研究人员将电刷镀技术与纳米材料技术相结合的创新性研究成果。将纳米陶瓷颗粒或碳纳米管加入电刷镀溶液^[6,7], 并使其在基质镀液中均匀分散及稳定悬浮, 可制备出高性能的电刷镀纳米复合镀层。采用单液法和双液法还可以制备出纳米多层镀层。

纳米电刷镀研究中重要的发现之一是“电刷镀是一个古老而未被认识的纳米技术”^[8], 即传统电刷镀技术制备镀层的晶粒均在纳米尺度范围之内。这将使我们重新认识电刷镀技术的沉积机理。研究还表明: 纳米复合电刷镀过程中纳米颗粒的作用及脉冲 (换向) 电流, 不仅改变了镀层的表面形貌, 还能提高电刷镀过程的形核率, 从而进一步减小镀层纳米晶的尺寸。

与普通镍电刷镀相比, 纳米电刷镀层表面的晶簇更细小、均匀、平坦, 结合致密, 说明纳米颗粒显著细化了电刷镀层的组织。纳米电刷镀层的微观组织显示, 纳米颗粒均匀弥散分布在复合镀层之中, 在直流电流 (DC) 条件下, 纳米颗粒的加入, 使镀层基体晶粒的尺寸减小, 与直流 $\text{n-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合刷镀层相比, 脉冲换向 (RC) 电刷镀 $\text{n-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层晶粒更小, 镀层中复合的 n-SiO_2 颗粒的尺寸也更小^[8]。

研究表明, 很少量的纳米复合含量 (质量百分数 3%~8%), 可使纳米电刷镀镀层的硬度、耐

磨性、抗高温性能和抗疲劳性能得到明显的提升。

纳米电刷镀层 HRTEM 分析表明^[7], 纳米 SiO_2 颗粒与基质金属 Ni 之间结合紧密。结合 XPS 分析证明, 纳米颗粒与基质金属之间形成了牢固的化学键结合。这一发现为纳米电刷镀层良好耐磨、抗疲劳性能奠定了理论基础。

纳米电刷镀层已在设备的修复与再制造中得到运用, 解决了坦克、车辆、舰船和飞机等重要零部件的耐磨损、耐疲劳难题。

2.2 纳米减摩自修复添加剂技术

减摩、耐磨、自修复问题是精密摩擦副需解决的关键问题, 润滑油添加剂技术是延长零件摩擦寿命的重要手段, 也是表面工程的重要发展方向。纳米减摩自修复添加剂技术是一项新型的原位自修复技术。当含有纳米颗粒(如铜粒)的复合添加剂被加入润滑油后, 纳米颗粒随润滑油分散于摩擦副接触表面, 在一定温度、压力、摩擦力作用下, 添加剂中的纳米颗粒就会在摩擦表面沉积, 并与摩擦表面作用。当摩擦表面的温度高到一定值时, 纳米材料颗粒强度下降, 与金属表面产生结合, 并填补表面微观沟谷, 从而形成一层具有减摩耐磨作用的固态修复膜^[9]。

装备再制造技术国家重点实验室在开发的 M3 微米减摩添加剂基础上, 通过配加纳米金属 Cu 颗粒成功开发纳米减摩自修复添加剂 M6。300 h 柴油发动机试验结果表明, M6 明显优于 50CC 普通润滑油, 也优于微米减摩添加剂 M3 和国外添加剂 MJ, 显著减轻了发动机有效扭矩的降低。M6 自修复添加剂对发动机气缸-活塞环摩擦副的自修复效果十分明显, 修复后的活塞基本达到了“零磨损”。

近年来, 采用超细粉碎、水热合成、高能化学球磨等方法制备出微纳米级的层状硅酸盐微粉, 并采用复合表面改性技术, 解决了硅酸盐粉体在润滑油中分散稳定的难题, 制备出一种复合层状硅酸盐、稀土化合物及表面改性剂的金属表面强化减摩修复剂^[10]。该修复剂具有三大特点: ①修复功能, 可在金属表面形成具有一定厚度的修复层; ②表面强化功能, 在摩擦过程中能够在摩擦副表面形成含 FeC_3 、 Fe_3O_4 及铁镁硅酸盐纳米晶的高硬度修复层, 可使运动摩擦部件长时间运转而不磨损; ③精细磨合功能, 可以显著降低摩擦副表面粗糙度, 改善润滑状态, 达到节能降耗的效果。其性能优于国外同

类金属磨损自修复材料, 成本只有同类产品的 1/5。

该技术在变速箱、独立式轴承、齿轮传动机构、发动机等装备部件的应用表明: 可成倍延长机械装置的使用寿命, 降低工作噪音 2~5 dB, 减少摩擦功率损失 30%~80%, 减少 CO 和 CH_x 的排放 20%~60%, 降低油耗约 5%。

2.3 热喷涂技术

热喷涂技术经过 100 余年的发展, 已经成为金属材料保护并赋予新功能的重要表面涂层技术之一。上世纪 80 年代初期进入市场的超音速火焰喷涂, 在制备硬质金属陶瓷涂层方面表现出显著优势。80 年代后期提出的冷喷涂方法, 在制备金属合金涂层时可避免氧化而获得低含氧量高纯净涂层。随着先进热障涂层技术与固体氧化物燃料电池制造需求的发展, 对陶瓷涂层组织结构调控的要求促进了等离子喷涂技术发展, 由此提出了超高真空等离子喷涂技术、等离子喷涂物理气相沉积技术。随纳米材料与纳米结构涂层制备技术的发展, 可制备纳米结构涂层的液料热喷涂方法得到发展。这些基于涂层组织结构调控的新型热喷涂方法, 由于各自不同的特点, 在不同领域具有广阔的应用前景, 将是受到广泛关注而被研究的重要领域。

(1) 高效能超音速等离子喷涂。该技术是我国表面工程研究引进、吸收、消化、再创新的一个很好实例。通过采用喷枪的拉瓦尔管和内送粉结构的设计, 利用机械压缩和电磁压缩, 在小功率和小气体流量的条件下获得了超音速等离子束。高效能超音速等离子喷涂层的质量与国际先进的超音速等离子喷涂相当, 而所需要的能量及气体流量却减少 2/3。研究成果已在装备关键零部件的制造与再制造中得到应用^[11]。

(2) 高稳定性智能高速电弧喷涂。装备再制造技术国家重点实验室设计并研制的脉宽调制型数字式电弧喷涂逆变电源替代硅整流电源, 实现了在喷涂过程中喷涂参量与送丝速度之间的智能化自反馈和自调节。采用红外热像仪对喷涂温度场实时监控, 实现了电弧喷涂工艺参数的在线智能化闭环反馈控制, 进而实现涂层残余应力的优化控制。利用离线编程机器人实现了喷涂路径和喷涂参数的精确控制, 获得了高稳定性的涂层质量。使电弧喷涂由传统手工操作的“粗放型”技术提升为喷涂工艺与涂层质量精确可控的先进表面工程技术。

(3) 电热爆炸喷涂。电热爆炸喷涂又称线爆炸喷涂,它是利用金属导体(丝、片、箔)瞬间通电发生爆炸后,产生冲击波力学效应,结合快速凝固技术形成喷涂层。电热爆炸喷涂过程可扩大亚稳固熔度,生成亚稳相,减少偏析。目前国内在电热爆炸等离子体随时间的演化关系等方面进行了较为深入的研究^[12],已成功研制出电热爆炸定向喷涂装置,并制备了具有超细晶(纳米晶)组织结构、低孔隙率、高结合强度的涂层。制备的高耐磨金属陶瓷涂层,已在电厂测温热电偶护套外表面成功应用。制备的耐热腐蚀涂层成功应用于重载车辆废旧发动机排气管,实车考核表明,其防腐寿命较新部件延长了2~4倍。

(4) 等离子喷涂物理气相沉积(PS-PVD)技术。PS-PVD(Plasma Spray-Physical Vapor Deposition)是基于高真空下的等离子体射流加热蒸发喷涂颗粒材料产生沉积物质气体而实现沉积的^[13]。高真空环境使等离子射流膨胀,从而有利于在大面积工件表面快速制备均匀的涂层。通过颗粒加热状态控制可以获得气相沉积与颗粒沉积交替的组织,既可以制备均匀薄膜,也可以制备热喷涂厚涂层,不仅涂层厚度可以涵盖从气相沉积的亚微米到热喷涂的数十微米,而且还可以简单灵活进行涂层组织结构调控,如制备适合于航空发动机热障涂层的具有柱状结构YSZ,也可以制备致密的YSZ涂层。

(5) 液料等离子喷涂。液料喷涂为上世纪90年代提出方法,可以采用先驱体溶液作原料,也可以将微纳米颗粒制备成悬浮液作原料,分别送入等离子或火焰加热获得微纳米或微纳米结构颗粒沉积涂层。采用悬浮液时可解决传统热喷涂方法无法均匀输送微纳米颗粒的难题,采用先驱体溶液时具有将粉末制备与涂层制备一体化的特征。由于可以制备纳米结构涂层,受到广泛关注。近年来,固体氧化物燃料电池制造技术与高性能热障涂层技术发展的需求,推动该类方法作为纳米功能涂层的制备方法再次受到广泛关注,也将为今后热喷涂技术领域研究开发的一类新型技术^[14]。

(6) 冷喷涂技术应用研究。冷喷涂基于高速固态颗粒沉积,因粒子温度低,喷涂过程中的氧化可以忽略,在制备含氧量低的金属合金涂层时表现出巨大的潜力;同时,低温特点可避免沉积过程中的晶粒长大,实现纳米结构合金的沉积;另外,作为快速成形方法,对于制备高温合金与钛合金等面向

航天航空结构件具有巨大潜力。

(7) 近净热喷涂。近净尺寸热喷涂是一种优质、高效、高精度、轻量化、成本低、少公害的免后加工或少加工的涂层制备技术,有广阔的发展前景。热喷涂近净尺寸涂层加工制造系统包括硬件系统(工艺流程优化)和软件支撑系统(基础、智能控制等),当前重点攻克的技术问题是粉末(丝材)标准体系的建立、全工艺过程实时在线监控设备和数字化快速精确调控系统的开发^[15]。

2.4 激光表面强化技术

激光表面强化技术是近年来发展非常迅速的一门表面工程技术,在装备及零部件的表面强化、修复及再制造领域占有非常重要的位置。与传统表面工程技术如电镀、刷镀、热喷涂等比较,激光表面改性技术对环境的污染更小,而涂层与基体呈致密冶金结合,结合强度高,能胜任更加恶劣的工况,在一些特殊场合具有广泛的应用前景。

(1) 大功率半导体、光纤激光器等先进激光器的发展。与CO₂气体激光器相比,半导体、光纤激光器具有:①波长短、金属材料吸收效率高、加工质量好;②光电转化效率高、节省能源;③重量轻、体积小、可现场作业;④模块化设计、柔性加工性能好等优点,是先进激光器的发展方向。欧美等发达国家在大功率光纤、半导体激光器的研发及应用方面处于领先地位。我国在“九五”期间开展了大功率半导体激光器的研究,包括中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,沈阳大陆激光集团等,但总体上与西方先进国家相比还存在着很大的差距。

(2) 激光表面强化技术在有色金属领域的应用。铜、铝、镁、钛合金在汽车、电子及航空航天领域应用广泛,CO₂气体激光器波长较长(10.6 μm),铜、铝、镁合金对CO₂激光的吸收率低,导热快,因此很难在铜、铝、镁合金表面制备激光表面强化涂层。近年来随着波长较短的大功率光纤(1.06 μm)、半导体激光器(0.808 μm)的研究开发成功,促进了铜、铝、镁合金激光表面强化技术的发展。中国科学院金属腐蚀与防护实验室对某型号航空发动机铸造镁合金机匣的局部铸造针孔、疏松和裂纹等缺陷,采用激光涂敷和重熔技术进行了修整,提高了机匣的致密性和完整性。广州有色金属研究院利用激光熔覆技术,在铜合金表面制备出了高硬度、高耐磨、抗热震、与基体冶金结合的金属

陶瓷复合涂层,与目前铜合金表面常用的电镀 Ni-Co 镀层相比,耐磨性能提高了 2.2 倍,抗热震性能提高了 3.5 倍^[16]。

(3) 激光熔覆制备纳米结构涂层。采用金属和陶瓷颗粒构成的复合粉末,在激光束扫描过程中,低熔点金属粉末首先形成熔池,纳米陶瓷颗粒弥散分布在熔池中,冷却后形成金属基纳米陶瓷复合涂层。这种复合涂层具有更高的硬度、耐磨性能和耐腐蚀性能,不仅赋予了材料优异的表面性能,还解决了激光熔覆陶瓷涂层容易开裂的问题,具有广阔的应用前景。如果采用优化的激光与等离子喷涂复合工艺,制备的 Al_2O_3 复合涂层晶粒尺寸为 68.6 nm ^[17]。采用激光熔覆 Ni 包 Al_2O_3 粉末获得的金属基纳米 Al_2O_3 粒子增强涂层与 2Cr13 基体相比,硬度提高 150~300 HV,耐磨性提高 1.25 倍^[18]。

3 极端环境下的表面工程

在核、空间和其它极端环境下,装备零部件将面对强辐射、真空(紫外线)、原子氧和高低温侵蚀等更加苛刻工作环境,表面工程可为这些工作在极端环境下的零部件提供有效的表面防护。

3.1 核环境特种润滑涂层

根据国家和平利用核技术发展的需求,开展了核辐射环境下润滑材料的失效损伤行为和可靠润滑技术的研究,开发了适用于核环境的高性能特种润滑涂层材料。

针对国产高温气冷堆等核反应堆的要求,研究了多种润滑材料在高温($\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$)、强辐射、氦气条件下的摩擦学行为,发现强辐射和高温所导致的材料降解是大多数润滑材料失效的主要原因,装配过程中地下高湿度环境会导致部分无机润滑材料吸水膨胀和部件腐蚀。在此基础上,发展了一种具有自主知识产权的耐强辐射聚酰亚胺固体润滑涂层,通过了模拟高温气冷堆环境(钴源强 2.8×10^4 居、中心孔道试验点强度 550 Gy/min 、累计吸收剂量 $2.8\times 10^5\text{ Gy}$) 试验,已在国产高温气冷堆和其它反应堆的轴承、齿轮、滑板、凸轮、链条、连杆等几百个部件上获得了应用,解决了核反应堆机械在高温氦气强辐射条件下的特殊润滑问题。

3.2 空间环境高性能润滑涂层

根据国家空间技术发展的需求,研究了空间环境下润滑材料的失效规律和机理,并在此基础上,

开发了适用于空间环境的高性能润滑涂层材料。

研究了多种润滑材料在空间环境中的摩擦学行为,发现真空和原子氧是导致润滑材料性能变化的主要原因。通过组分复合和多层复合,有效突破单一组分 PVD 薄膜的性能极限,发展出高性能的空间技术用润滑薄膜。“十一五”期间,针对不同空间部件的要求,发展了 $\text{MoS}_2\text{-Au-RE}$ 三元复合膜、梯度多层 Ni-Cu-Ag 复合膜、多层无机和金属纳米复合膜、 TiAgN 纳米复合膜等具有不同特点的空间技术润滑薄膜,其中 $\text{MoS}_2\text{-Au-RE}$ 三元复合膜比复合前的 MoS_2 溅射膜的耐磨寿命提高了 2 倍,梯度多层膜通过梯度过渡,解决了润滑层与底材的粘结问题,提高了薄膜的力学性能。目前,上述润滑薄膜已分别成功应用于“神舟”等多种航天型号,解决了空间运动部件的长寿命特殊润滑难题。

鉴于特种润滑材料在解决空间环境运动机械的润滑问题方面的重要作用以及未来空间站、探月、深空探测等对空间环境润滑和防冷焊材料的迫切需求,中国科学院兰州化学物理研究所研制的多种类型空间润滑材料,作为“神七”飞行执行的唯一舱外科学试验任务,进行了空间在轨搭载科学试验,取得了空间环境暴露对多种固体润滑材料性能影响的第一手数据,为进一步发展高性能空间润滑材料奠定了重要基础。

3.3 空间原子氧效应防护涂层

原子氧(AO)是低地轨道空间中对航天器外露材料危害性最大的环境因素。空间材料的 AO 效应严重影响了低地球轨道航天器的性能和寿命。为此近年来人们采用了多种方法来限制 AO 对空间材料的侵蚀效应。

采用 PVD, PCVD 等方法制备的 Al_2O_3 、 SiO_2 等涂层虽然具有很好的抗 AO 侵蚀能力,但由于涂层较脆,会产生裂纹或者剥落,为 AO 提供了侵蚀通道,基体会被掏蚀(Undercutting)。我国许多科研工作者在采用溶胶凝胶方法制备抗 AO 侵蚀的涂层方面进行了很多探索,制备出 Al_2O_3 、 SiO_2 等涂层^[19-21],采用空间综合环境地面模拟设备对试样进行 AO 暴露试验,测试表明溶胶-凝胶制备的 Al_2O_3 和 SiO_2 涂层抗 AO 侵蚀性能优异,抗 AO 侵蚀性能比聚酰亚胺(PI)基体提高了两个数量级以上。

虽然有机硅在 AO 暴露过程中会与氧原子反应在表面形成一层氧化硅,阻止 AO 的进一步侵蚀,

但有机硅涂层在长期暴露过程中表面会产生裂纹等缺陷。与一般有机硅(如聚硅氧烷)相比,聚硅氮烷(PSZ)的热稳定性相对较低。在氧化性气氛中,聚硅氧烷氧化生成的 SiO_2 均匀透明,并且具有良好的韧性。研究表明在聚酰亚胺材料表面制备的PSZ涂层能够很好的阻止AO和AO+VUV(真空紫外线)对Kapton的侵蚀。在AO+VUV暴露过程中,PSZ涂层的AO侵蚀因数比单独AO暴露更低。

为了防止无机氧化物涂层对基体产生的掏蚀,以及避免有机硅涂料防护效果不佳的缺点,目前人们主要集中在研究新型防护涂层以及对空间材料进行改性。有机-无机杂化材料制备的涂层由于其独特的性能有望克服上述两种涂层的缺点,是当前研究的重点。采用溶胶-凝胶技术成功地制备了聚酰亚胺/ SiO_2 、聚酰亚胺/ ZrO_2 杂化材料,杂化材料明显改善了材料的抗AO侵蚀能力^[22]。近年来,笼型倍半硅氧烷以其独特的优点引起人们极大的兴趣。Verker等人采用POSS和聚酰胺酸合成制备了POSS/聚酰亚胺杂化材料,空间飞行试验结果表明,该材料具有很好的抗AO侵蚀性能。

为了满足长寿命、高效的航天器发展的需要,空间综合环境效应及其防护的研究在国际上已成为热点。尽管近年来人们在利用地面模拟设施对研究AO防护涂层和发展不同的防护涂层体系方面已经取得了很大的进展,仍有许多问题值得深入研究。利用有机/无机杂化材料具有无机物和有机物的优点的特性,开发出具有自愈功能的防护涂层,根据AO侵蚀效应理论开发出具有抗AO效应的新型空间材料是未来空间环境防护方面的研究重点。同时,必须明了空间环境效应对材料的协同作用机制,将对选择新的涂层材料提供理论指导。

4 新能源中的表面工程

发展清洁能源是国家发展战略中的最重要方向之一。以太阳能、氢能、风能为代表的新能源开发中,表面工程在获得功能性薄膜、改善材料表面性能方面具有明显优势,并具有较大的发展潜力。

4.1 薄膜太阳能电池关键薄膜制备装备和技术

太阳能光伏发电在新能源中占有重要地位。近年来,薄膜太阳能电池技术发展很快,作为继第一代传统晶硅太阳能电池之后发展的新一代太阳能电池技术,欧、美、日等发达国家都投入了很大力

量发展薄膜太阳能电池技术。

薄膜太阳能电池的核心是太阳能薄膜技术,从目前的发展情况来看,太阳能薄膜主要包括硅基薄膜、铜铟镓硒薄膜、砷化镓薄膜、碲化镉薄膜、染料敏化薄膜、有机半导体薄膜等,其制备技术包括真空镀膜技术和非真空镀膜技术两类。砷化镓薄膜尽管转化率很高,但因成本太高,主要是在高技术领域应用或满足特殊用途需要;铜铟镓硒薄膜尽管也有不错的转化率,但因涉及两种稀有元素,加上薄膜制备技术复杂等因素,其研发热点是实验室替代稀有元素铟和镓的技术和非真空法制备薄膜的技术研发方面;燃料敏化和有机半导体太阳能薄膜基本还处于实验室应用基础研究阶段,离工程应用尚有较长距离;在碲化镉薄膜太阳能电池方面,2007年美国First Solar公司以1.3美元/瓦的成本、11%的转化率率先在商业化技术方面取得突破,但技术普及性不足;在所有类型薄膜太阳能电池中,硅基薄膜太阳能电池是目前工程化和产业化太阳能薄膜技术研发的热点,世界各国包括中国在内的多家企业在大面积连续化非晶硅薄膜制备装备和技术方面都已取得了重要突破,成为目前工业化太阳能薄膜的主流技术,但非晶硅薄膜的致命缺点是光电转换效率低、稳定性不够等,这为从薄膜结构设计、装备和工艺改进提供了进一步的发展空间。

太阳能薄膜的制备必须依赖复杂的镀膜装备系统,在非晶硅薄膜装备方面,目前国际上处领先地位的有美国应用材料公司(AMAT),日本真空(ULVAC)、瑞士欧瑞康(oerlikon)公司等。如美国应用材料公司的SunFab生产线可满足 $2.2\text{ m} \times 2.6\text{ m}$ 的镀膜要求;欧瑞康的FAB-1200技术装备中的KAI1200PECVD,可生产 $1245\text{ mm} \times 635\text{ mm}$ 的太阳能薄膜材料;日本真空的CIM-1400装备可完成6片/次, $1100\text{ mm} \times 1400\text{ mm}$ 太阳能薄膜的生产。国内也在积极开展薄膜太阳能电池技术与设备的研发,如苏州思博露、蚌埠普乐等同北仪创新公司和沈科仪等开发的产业化非晶硅薄膜镀膜装备,薄膜尺寸可达 $1245\text{ mm} \times 635\text{ mm}$,且可实现连续多片镀膜和在柔性基材表面的连续镀膜。清华大学和上海交通大学等单位在太阳能电池薄膜制备和应用方面开展了深入的研究工作。

薄膜太阳能电池生产装备与工艺是一体的,在硅基薄膜方面以提高效率和降低成本为目标,结合目前发展的多结技术与异质叠层技术,发展适于制

备 a-Si:H/ μ c-Si:H 双结叠层结构薄膜与 a-Si:H/a-SiGe:H 异质结构薄膜的制备是未来硅基薄膜工程化装备研发的主要方向,应从薄膜制备装备创新制造方面投入,重点解决微晶硅薄膜快速、均匀、大面积制备的技术难题,以实现技术的重大突破。

4.2 太阳能集热选择性吸收薄膜制备装备和技术

常规太阳能光热中低温利用中国市场上普及的是全玻璃太阳能集热真空管。结构分为外管、内管、选择性吸收涂层、吸气剂、不锈钢卡子、真空夹层等部分。而国外成熟的集热器则多采用平板集热器,平板集热器具有寿命长、稳定性高、可回收的优点,更为主要的优点是便于实现建筑一体化,将成为未来热水器发展的趋势。作为平板集热器主要功能部件的选择性吸收膜的性能成为集热器效率的决定因素,其成本占到集热器成本的 60 % 以上。目前世界上仅有两家公司实现了平板集热器用选择性吸收薄膜的工业化制备,如钛诺科(TiONX)公司的超级蓝膜。国内在该方面的研究大多处于实验室阶段,由国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心和兰州大成科技股份有限公司研制的“空对空”宽幅太阳能选择吸收涂膜连续卷绕镀膜设备实现了平板集热器用选择性吸收涂膜的工业化生产,其性能达到了德国超级蓝膜的性能(吸收率>95 %,红外发射率<5 %)^[23]。

目前,较为成熟的太阳能发电技术是光伏发电和太阳能热发电。在太阳能热发电中,通过聚光产生高温进而发电的,效率较高,更具有应用前景。根据聚光方式不同,聚光类太阳能热发电技术包括:塔式(Power tower)太阳能热发电;槽式(Parabolic trough)太阳能热发电;碟式(Parabolic dish)太阳能热发电。槽式太阳能集热系统是太阳能热发电技术商业化并网发电最具有潜力的方式之一。对于槽式太阳能热发电系统,真空集热管是系统核心部件之一。太阳能真空集热管一般的结构为:表面涂覆有高温选择性吸收涂层的金属管内管和具有高透过率的玻璃外管组成。为了在集热过程中减少热损失,提高集热效率,将内外管之间的空隙抽成真空。目前国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心研发,兰州大成科技股份有限公司已经完成太阳能热发电用高温真空集热管的小试生产,建成的兰州大成光热产业园将在近期投入使用,一期工程具备年产 2 万只 4 m 太阳能高温真空集热管生产能力。

4.3 质子交换膜燃料电池金属双极板的表面改性

双极板是质子交换膜燃料电池的关键部件,主要起分隔氧化剂和还原剂以及收集电流的作用。电导率及耐腐蚀性能是双极板的两个重要指标,电导率直接影响燃料电池的输出电压;耐腐蚀性能的好坏决定着电池的寿命。金属双极板具有电导率高、机械强度好及气体透过率低的优点,可以通过冲压、刻蚀等技术批量制作,是石墨双极板很好的替代品,但金属在燃料电池运行的环境下,容易因腐蚀而释放出能够加速催化剂和聚合物电解质膜老化的有害离子。为提高金属双极板的耐腐蚀性能,国内外开展了大量的研究,近年来的研究主要有以下几方面的特点。

(1) 金属表面的预处理得到重视。表面预处理是最基本的工艺,它不仅能够有效改进表面的物理和化学状态,还能够为进一步加工提供良好的界面,因而得到了广泛的重视。采用抛光、喷砂和拉砂前处理,然后利用 PVD 技术在不锈钢表面沉积 TiN 膜的研究表明,不同的前处理,双极板材料表面呈现出不同的微观结构。当与碳纸接触时,抛光前处理的双极板材料导电性最好;当与膨胀石墨接触时,喷砂前处理的双极板材料电阻最低。在模拟电池腐蚀环境下,喷砂前处理的双极板材料具有最好的耐腐蚀能力。

(2) 低成本湿法表面改性技术研究增多。湿法表面改性技术作为比较成熟的低成本工艺,在金属双极板材料表面改性中的应用具有更强的实用性。近年来我国在这方面开展了较多的研究,而国外的文献报道较少。研究表明,采用导电及酸性混合溶液化学表面改性、电刷镀 Pb/Ni 多层镀层、电镀 Cr 镀层、化学镀 Ni-P 合金镀层等技术对 316L 不锈钢、304 不锈钢和铝合金双极板材料进行表面改性后,双极板与扩散层的接触电阻明显降低,在模拟电池腐蚀环境下的耐腐蚀性能也得到了明显提升。

(3) PVD 表面改性主要集中于 Cr 基氮化物和含 C 的无机非金属薄膜。采用(脉冲偏压、负偏压)电弧离子镀技术在 316L 不锈钢表面上制备的薄膜主要有 $\text{Cr}_{1-x}\text{N}_x$ 薄膜、Cr 的氮化物(CrN_x)梯度薄膜、CrN/Cr 复合薄膜和 ZrN-CrN 双层薄膜、碳基薄膜(C、C-Cr 和 C-Cr-N 薄膜)^[24],沉积薄膜后金属双极的导电性最高可提高 2 个数量级,耐腐蚀性能最高可提高 3 个数量级。采用电子束物理气相沉积

(EBPVD) 技术制备的 CrTiAlN 复合薄膜能显著减少薄膜中的孔隙数量, 进一步提高双极板的耐腐蚀性能^[25]。

5 轻合金构件的表面工程

随着能源、资源问题的日渐突出, 以铝、镁、钛金属及其合金为代表的轻合金材料应用越来越广泛, 与此相关的表面工程新技术也不断涌现。

5.1 纳米复合微弧氧化陶瓷层技术

微弧氧化 (Micro-arc Oxidation, MAO) 是一种快速有效的铝合金表面处理方法。普通微弧氧化层一般由两层组成, 即表层疏松层和底层致密层。为解决普通微弧氧化层表面疏松的问题, 装甲兵工程学院的研究人员提出了纳米复合微弧氧化陶瓷层的设计思想, 并在铝合金表面成功制备了纳米复合微弧氧化陶瓷层^[26]。

(1) 纳米复合微弧氧化陶瓷层的设计思想。在微弧氧化电解液中引入纳米陶瓷颗粒, 使之在微弧氧化层形成的同时, 进入微弧氧化层, 形成颗粒增强复合氧化陶瓷层, 改善和提高微弧氧化层性能。

(2) 纳米复合对微弧氧化层的组织和性能。纳米复合微弧氧化陶瓷层致密性有显著提高。测试表明^[27], 普通微弧氧化层孔径集中在 $2\ \mu\text{m}$ 附近, 孔隙率为 20.3 %; 纳米复合微弧氧化层的孔径集中在 $0.4\ \mu\text{m}$ 附近, 孔隙率为 6.5 %。

往复式摩擦磨损试验表明, 纳米复合微弧氧化陶瓷层耐磨性明显提高, 其体积磨损率仅为普通微弧氧化层的 $1/2$ 。600 °C→冷水热震循环试验表明, 普通微弧氧化层试样经 30 次热震循环后出现涂层表面脱皮现象, 而纳米复合微弧氧化陶瓷层经 65 次热震循环后表面无明显变化, 表现出良好的抗热震性能。

127 h 铜加速盐雾腐蚀试验 (CASS) 后试样表面形貌可以看出, 纳米复合微弧氧化能够显著提高 7A52 铝合金的抗腐蚀性能。

(3) 纳米复合微弧氧化陶瓷层形成机理。Zeta 电位测试表明, 纳米 SiO_2 颗粒在微弧氧化电解液中带负电。微弧氧化过程中, 在电场的作用下, 带负电的纳米 SiO_2 颗粒向阳极铝合金表面移动 (电泳), 并进入放电通道, 与等离子放电反应生成的 Al_2O_3 熔体复合, 在随后的凝固过程中与 Al_2O_3 共沉积于放电通道中, 形成纳米复合微弧氧化陶瓷层。由于

纳米 SiO_2 的复合沉积, 使微弧氧化陶瓷层孔隙率降低, 致密性提高。

目前, 铝合金微弧氧化技术已初步应用于民用工业及军事工业, 如气垫登陆艇和两栖装甲装备通过应用微弧氧化技术, 提高了装备腐蚀防护性能。

5.2 镁合金化学转化膜技术

传统的镁合金化学转化膜处理溶液中通常含有毒性高且有可能致癌的六价铬, 其使用日渐受到各国的严格限制。近年来, 针对用于替代传统铬酸盐化学转化处理的各类型工艺, 国内外对镁合金无铬转化膜技术开展了大量的研究。

(1) 稀土转化膜。研究发现镁合金铈转化膜的主要成分为铈的氧化物-氢氧化物, 膜中铈以三价和四价两种价态存在。在 AZ31 镁合金表面制备的铈转化膜均匀、致密, 主要由氢氧化铈组成, 还有少量氢氧化镁及碳酸铈、碳酸镁等; 转化膜对基体金属防护效果好。而钐转化膜呈碎片状, 防护作用很弱。转化液中硝酸铈浓度为 4.34 g/L 和硝酸铈浓度为 4.33 g/L 时, 膜的耐蚀性能最好。采用硝酸铈和硝酸铈混合溶液对 AZ31 镁合金进行双稀土转化处理, 研究发现双稀土处理后的镁合金在 3.5 %NaCl 溶液中转化膜的腐蚀速率是基体的 $1/5$ ^[28]。

(2) Zr、Ti 转化膜。锆基转化液主要包含有 H_2ZrF_6 , 膜的主要成分为 ZrO_2 以及其他的氧化物。膜层与有机涂料结合力很好。镁合金的氟锆酸盐转化膜耐蚀性较差, 单独的氟锆酸转化膜不能对镁合金提供有效的腐蚀保护。近来发展的锆基转化液常包括高分子化合物或其他成膜成分。含钛转化膜处理剂和含锆转化膜处理剂类似。

一种镁合金表面处理的发明中^[29], 化学转化膜含有氟锆酸盐、磷酸二氢盐、磷酸、氟化氢铵、成膜促进剂、间硝基苯磺酸钠、缓蚀剂氟化钠或四硼酸钠等物质组成的水溶液, 经此处理生成的化学转化膜具有较好的耐蚀性, 且与后续的有机涂层具有很好的附着力。

(3) 锡酸盐转化膜。锡酸盐很少用于转化膜处理, 但镁合金是一个例外。研究发现^[30] AZ61 镁合金锡酸盐转化膜为两层结构, 底层与基体结合, 相对多孔。表层是半球状微粒膜层, 连续性及防腐蚀性较好; 锡酸盐转化膜以 $\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为主要成分, 由细小的球形颗粒密积而成; 锡酸盐化学转化膜组成主要为 Mg、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和 $\text{MgSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

呈晶态结构;锡酸盐转化膜盐雾腐蚀 12 h 后评级达到了 8 级,自腐蚀电位降低了 40 mV,对铁红漆的附着力胶带试验达到了 3 B 级^[31]。

(4) 钼酸盐、高锰酸盐转化膜。在磷化液中加入钼酸钠使磷化膜组织更加细致而且无裂纹。利用钼酸盐溶液在 AZ31 镁合金表面获得棕黄色的转化膜^[32]表层中 Mo 元素主要以 MoO_3 形式存在,在膜内部 Mo 主要以 MoO_2 和 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 存在,并含有部分 MoO_3 ;AZ91D 镁合金的钼酸盐转化膜层主要由 $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 组成,对铁红漆的附着力达到了 4B 级。

$\text{KMnO}_4\text{--Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 转化液处理的 AZ91D 镁合金,在 3.5 % 的 NaCl 溶液中全浸,其腐蚀速率低于其他化学转化膜;用磷酸盐-高锰酸盐在 AZ31 镁合金表面制备转化膜,由 Mg、Al、Mn、O、P 组成,其主要相组成为尖晶石。

5.3 硅烷/稀土复合钝化剂技术

铬酸盐作为优秀的腐蚀抑制剂广泛应用于 Al、Zn、Sn、Cu、Cd、Ag 等金属及其合金防腐蚀。铬酸盐钝化工艺简单、成本低廉、钝化膜结合力好、耐蚀能力强、钝化膜破损后可自修复等;但六价铬毒性高且致癌,对人体及环境有着严重的危害。目前,欧盟 ROHS 环境保护指令要求电子、电器类产品所用的镀锌钢板必须无铬化,从而使人们将目光投向了对环境友好的有机硅烷表面处理。有机硅烷分子中因为含有机和无机组分,所以它的分子中同时具有极性和非极性部分,它与其它物质的极性分子或非极性分子都可以形成有一定结合力的化学键,有效改善极性物质或非极性物质界面的胶接强度。稀土转化膜不仅能有效阻挡腐蚀反应中的电子转移,还具有一定自修复能力。硅烷与稀土复合钝化有望成为替代铬酸盐钝化的新技术之一。

KH-792、I-560、KH-570 和 BTSE 等有机硅烷与钼酸盐、钛酸盐或铈盐等无机钝化剂复合前后所形成钝化膜的试验发现,有机硅烷与无机钝化剂复合后,钝化膜的耐蚀性均有所提高,提高的程度与有机硅烷种类、无机钝化剂的特性以及两者之间的配比有较大关系;其中,有机硅烷与稀土铈盐复合钝化的效果最好^[33]。

硅烷与稀土铈复合膜的研究表明,复合膜均匀致密,主要由 N、O、Si、Al 和 Ce 等元素组成。铈盐酸性快速钝化法和由双氧水加速的铈盐缓慢钝化法得到的钝化的效果与铬酸盐钝化膜相比有

一定差距。但不加速或由暴气加速的铈盐缓慢钝化膜的耐蚀性与铬酸盐钝化膜相当,其中暴气法得到的钝化膜的耐蚀性超越了铬酸盐钝化膜。如采用含有纳米 SiO_2 的稀土铈转化液,沉积的 SiO_2 改性硅烷稀土复合膜的耐腐蚀性能还能进一步提高。硅烷与稀土铈盐复合钝化膜的研究表明,复合膜的耐蚀性优于单一铈盐转化膜和常规铬酸盐转化膜,复合膜表面极其致密均匀平整,附着力达到 5B 标准,再涂装性可靠^[34]。

6 生物学中的表面工程

众所周知,生物材料在植入体内之后,首先都是通过其表面与体液、蛋白、细胞和组织发生相互作用。但是,由于至今为止临床应用的生物材料(金属、高分子、陶瓷等)均缺乏与血液和组织足够的相容性,因此生物材料表面涂层与改性的新方法、新技术及相关科学问题是生物材料表面工程研究的永久性课题。硬组织植入材料和心血管材料是生物医用材料的重要组成部分,由于其应用面广,需求量大,及不可替代性,已成为各国研究开发的热点^[35]。其表面工程研究重点主要在以下 3 个方面。

6.1 表面生物学特性的研究

从 2008 年世界生物材料大会论文摘要的关键词出现频率来看,“生物材料表面(Biomaterial surfaces)”已跃居大会关键词出现频率首位。从分子水平研究植入体表面的生物学特征已经成为各国研究的重点领域,表面与界面相关基础研究将促使人们从生物学角度设计和制造植入体材料。硬组织植入体和心血管生物材料表面与界面基础研究的任务在于揭示生物材料表面与体液及相邻组织、细胞、生物分子间的相互作用规律,揭示相关机理,提出表面功能化设计的理论依据与原则、为实施表面改性/修饰提供依据。近年来生物材料表面与界面基础研究出现如下热点:① 生物活性物质/目标细胞在修复界面处的生物应答行为及响应机制,特别是材料—再生组织—周边的微环境间的信息交流(重要信号分子)在组织修复再生过程中的重要作用。② 生物材料表面的微纳米有序结构对生物应答行为及响应机制的影响。

6.2 生物诱导性表面的构建

植入体材料的研究经历了由追求完全惰性到具有一定活性,再到向“生物诱导性”的发展。早期

生物植入的目标是在匹配被替换组织力学性能的基础上尽可能少地引起宿主免疫反应,减少材料表面与组织和血液的相互作用。例如在金属表面加涂惰性高分子材料、陶瓷涂层,这些惰性表面不具有仿生特性,无法形成有效的组织结合或者凝血和血管再狭窄等,成为植入器械失败的重要原因。于是具有一定表面活性生物涂层的研究得到尝试。例如在植入体表面加涂具有生物活性的羟基磷灰石、玻璃、硅酸钙涂层等。现阶段硬组织植入体平均寿命为10~15年,仍远不能满足年轻和高要求生存预期的患者需求,如何保证固定的生物分子活性,实现植入体在体内的长期稳定性则是目前硬组织植入体和心血管材料表面改性面临的一个重要课题。因此,科学家们提出了“生物诱导性材料”的第三代生物材料的概念。目前硬组织植入体和心血管材料表面和界面研究的最新进展分别是具有诱导骨组织生长和诱导内皮细胞化材料表面的设计和构建。

6.3 多功能复合表面的构建

为满足植入体生物学性能的多方面要求,“复合”将成为植入体的研究趋势。“复合”既包括材料间的复合以及材料与生物分子的复合,也包括新技术的融入以及生物功能的复合。在假体金属球头和髌臼的摩擦表面制备一层高耐磨、低摩擦和耐腐蚀类金刚石膜,既可实现人工关节摩擦界面的液膜润滑,又降低金属对金属摩擦副的磨损和腐蚀,从而避免当前人工髌关节因金属对聚乙烯摩擦副长期磨损的磨屑引起假体周围骨溶解而导致的无菌性松动,提高其长期寿命。人工心脏瓣膜同时需要具有抗凝血、抗菌、防钙化功能;血管支架同时需要抗增生、抗凝血和内皮化功能;满足这些多功能复合表面的构建必然要求综合运用多种表面技术手段。因此表面工程技术加成/集成的研究,将是生物表面工程发展的重要趋势之一。

7 结 语

近年来,表面工程已由传统表面工程向复合表面工程、纳米表面工程及表面工程自动化发展^[36];表面工程的应用从对应磨损与腐蚀向抵抗疲劳与蠕变拓展;表面工程新的增长点正在信息技术、生物技术、纳米科技等前沿领域中萌生;表面工程的产业化在航空、航天、新能源、新材料、环保与资源循环中得到迅速发展。

由于表面工程学科交叉性强,涉及专业领域广,技术种类多,此研究仅以我国机械制造的工程需求为背景,突出表面工程技术的创新及应用,从材料成形制造的角度,重点对面向绿色制造和节能降耗的表面工程、设备维修与再制造中的表面工程、极端环境下的表面工程、新能源中的表面工程、轻合金构件的表面工程、生物医学中的表面工程等方面的新进展、新成果、新观点、新方法、新技术进行了评述,表面工程在其它方面进展的遗漏在所难免,还有待表面工程的同仁进一步补充完善。

致 谢: 装甲兵工程学院的马世宁教授、西南交通大学范多旺教授、西安交通大学李长久教授、广州有色金属研究院刘敏研究员、武汉大学林安教授、西安理工大学蒋百灵教授、中国科学院上海硅酸盐研究所刘宣勇研究员、江西科技师范学院多树旺教授等参与了本研究的部分工作,在此一并表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] 徐滨士, 张振学, 马世宁, 等. 新世纪表面工程展望 [J]. 中国表面工程, 2000, 13(1): 2-10.
- [2] 徐滨士, 朱绍华, 等. 表面工程的理论与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2010.
- [3] 蔡志海, 张平, 赵军军, 等. CrN 活塞环涂层的工艺制备与摩擦学性能研究 [J]. 核技术, 2009, 32(6): 435-438.
- [4] 蔡志海, 张平, 杜军, 等. 活塞环表面 CrN 基复合膜的组织结构与摩擦副匹配机理研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30(5): 6-10.
- [5] 蒋百灵, 文晓斌, 栾亚, 等. 非平衡度和闭合状态对磁控溅射离子镀过程的影响 [J]. 材料热处理学报, 2009, 30(2): 115-120.
- [6] Tan J, Yu T, Xu B, et al. Microstructure and wear resistance of nickel-carbon nanotube composite coating from brush plating technique [J]. Tribology Letters, 2006, 21(2): 107-111.
- [7] 董世运, 徐滨士, 胡振峰, 等. 纳米颗粒复合电刷镀镀层的微/纳观结构特征 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(2): 65-68.
- [8] 谭俊, 徐滨士. 电刷镀纳米晶镀层的组织及其强化机理 [J]. 中国表面工程, 2007, 1: 11-14.
- [9] Yu H L, Xu Y, Shi P J, et al. Characterization and nano-mechanical properties of tribofilms using Cu nanoparticles as additives [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(1-2): 28-34.

- [10] 张博, 徐滨士, 许一, 等. 层状硅酸盐对球墨铸铁摩擦副表面摩擦学及自修复性能研究 [J]. 硅酸盐学报, 2009, (4): 492-496.
- [11] 王海军, 谢兆钱, 郭永明, 等. 高效能超音速等离子喷涂粒子特性及涂层特点 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(3): 84-88.
- [12] 魏世丞, 徐滨士, 王海斗, 等. 电热爆炸喷涂的发展及其关键技术分析 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(4): 8-13.
- [13] Niessen K von, Gindra M, Refke A, Vapor phase deposition using plasma sprayed-PVDTM [J]. J. Thermal Spray Technol. 2010, 19: 502-509
- [14] Fauchais P, Montavon G. Latest developments in suspension and liquid precursor thermal spraying [J]. Journal of Thermal Spray Technology. 2010, 19: 226-239.
- [15] 李秉忠. 热喷涂制备近净尺寸涂层技术的发展及其前沿科技问题 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(2): 7-10.
- [16] 马文有, 陈兴驰, 周克崧. 铜合金表面热喷涂镍基合金层激光重熔后的显微组织及耐磨性能 [J]. 材料保护, 2010, 43(2): 47-49.
- [17] 张建伟, 田宗军, 赵剑锋, 等. Al₂O₃ 纳米复合陶瓷涂层激光熔覆试验研究 [J]. 激光杂志, 2004, 25 (3): 67-69.
- [18] 姚建华, 张伟. 激光熔覆制备纳米结构涂层的研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2006, 43 (4): 8-11.
- [19] Xing An, Gao Yuan, Yin Jungang, et al. Preparation and atomic oxygen erosion resistance of silica film formed on silicon rubber by sol-gel method [J]. Applied Surface Science, 2010, 256 : 6133-6138.
- [20] Zhang Xin, Wu Yiyong, He Shiyu, et al. Investigation on the atomic oxygen erosion resistance of sol-gel alumina-silica composite films on Kapton [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114: 179-184.
- [21] Hu Longfei, Li Meishuan, Xu Caihong, et al. A polysilazane coating protecting polyimide from atomic oxygen and vacuum ultraviolet radiation erosion [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 3338-3343.
- [22] Duo S W, Li M S, Zhu M, et al. Polydimethylsiloxane/silica hybrid coatings protecting kapton from atomic oxygen attack [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(3): 1093-1098.
- [23] 王成龙, 范多旺, 王成兵, 等. 太阳能电池用低掺杂率多晶硅薄膜的制备 [J]. 中国科学:物理学 力学天文学, 2010, 40(2): 224-230.
- [24] Fu Yu, Lin Guo-qiang, Hou Ming. Carbon-based films coated 316 L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(1): 405-409.
- [25] Wang L, Northwood D O, Nie X. Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 3814-3821.
- [26] Ma Shining, Suo Xiangbo, Qiu Ji. Fabrication of n-SiO₂ reinforced Al₂O₃ composites coatings on 7A52 aluminium alloy by micro-arc oxidation [J]. Advanced Materials Research, 2010. 97-101: 1463-1466.
- [27] 索相波, 马世宁, 邱骥. 纳米 SiO₂ 复合处理对 7A52 铝合金表面微弧氧化陶瓷层孔隙率及性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2009. 29(6):66-69.
- [28] 邹茂华, 李凌杰, 雷惊雷, 等. 镁合金表面镧、钕稀土防护膜研究 [J]. 中国稀土学报. 2009, 3(27): 375-378.
- [29] 成旦红. 一种镁合金表面的处理法: 中国, CN101538707 [P]. 2009-09-23.
- [30] Lin C S, Lin H C, Lin K M, et al. Formation and properties of stannate conversion coatings on AZ61 magnesium alloys [J]. Corrosion Science, 2006, 48: 93-109.
- [31] 王章忠, 戴玉明, 巴志新, 等. 镁合金锡酸盐化学转化表面处理工艺研究 [J]. 金属热处理. 2008, 8(33): 89-92.
- [32] 杨黎晖, 李峻青, 于湘, 等. AZ31 镁合金钼酸盐转化膜 [J]. 中国有色金属学报. 2008, 7(18): 1211-1214.
- [33] 林安, 方达经, 张弦. 几种硅烷无铬钝化剂在锌表面的应用对比研究 [C]. 第八届全国高功能氟硅材料和涂料开发及应用技术研讨会. 威海, 2010, 05.
- [34] 肖围, 满瑞林, 彭天兰, 等. 铝管表面硅烷稀土复合膜的制备及性能研究 [J]. 稀有金属, 2010, 34(2): 191-196.
- [35] Liu Xuanyong, Chu K Paul, Ding Chuanxian. Surface nano-functionalization of biomaterials [J]. Materials Science and Engineering R, 2010, 70(3-6): 275-302.
- [36] Xu Bin-shi. Development of surface engineering in China [J]. Surface Engineering. 2010, 26(1-2): 123-125.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072
装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室
Tel: (010) 6671 9215 (谭俊) E-mail: tanjuncn@sina.com