

- “十一五”国家重点图书出版规划项目
- 中国有色金属丛书

薄膜与涂层 现代表面技术

戴达煌 刘敏 编著
余志明 王翔
田荣璋 主审



中南大学出版社

www.csupress.com.cn

- “十一五”国家重点图书出版规划项目
- 中国有色金属丛书

薄膜与涂层 现代表面技术

戴达煌 刘 敏 编著
余志明 王 翔 主审
田荣璋

 中南大学出版社
www.csupress.com.cn

图书在版编目(CIP)数据

薄膜与涂层:现代表面技术/戴达煌编著. —长沙:中南大学出版社,2008.7

ISBN 978-7-81105-731-7

I. 膜... II. 戴... III. 金属表面处理 IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 099257 号

薄膜与涂层
现代表面技术

戴达煌 刘敏 编著
余志明 王翔

☐责任编辑 田荣璋

☐责任印制 汤庶平

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-8876770

传真:0731-8710482

☐印 装 长沙瑞和印务有限公司

☐开 本 889 × 1194 1/32 ☐印张 20 ☐字数 494 千字

☐版 次 2008 年 7 月第 1 版 ☐2008 年 7 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-81105-731-7

☐定 价 75.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内 容 简 介

本书从薄膜与涂层现代表面技术的涵义、分类、应用和发展出发,较详尽地介绍分析了各类现代表面技术的特点、适用范围、典型的技术路线、工艺设备 and 应用实例。全书共分七章,主要内容有:材料表面技术与工程概论、热喷涂技术、材料现代表面改性技术、薄膜化学气相沉积技术、薄膜物理气相沉积技术、表面复合离子处理技术和材料表面微细加工技术等内容。并使实验研究紧密结合发展应用实例,体现薄膜与涂层材料现代表面技术的进展和发展趋势,把一些最新研究成果及工程应用尽我们所能,反映在各章之中;为“表面与整体”的优化设计、制造,为制备综合性能良好且具优异特性的薄膜与涂层提供技术参考。

本书可作为薄膜与涂层材料的一本基本教材。可供各大专院校相关专业高年级学生使用。同时,又可供各工业部门、有关的科技人员,研究、设计、制造薄膜与涂层材料时阅读、参考。

编 者 王 则志余
审 主 章 荣团

清华大学出版社
www.tsinghua.com.cn

前 言

材料现代表面技术与工程是材料科学与工程发展的一个新兴领域。从 20 世纪 60 年代至 80 年代期间,等离子体、电子束、激光束、离子束、微波、超音速火焰、超音速等离子体、超高真空等先进科学技术的成果被逐步应用到材料表面技术与工程后,使表面技术有了质的飞跃,因而在上世纪 80 年代被列入世界 10 项关键技术之一的先进技术。表面技术获得极为迅速广泛的发展,沉积的薄膜和制备的涂层在相当大的程度和应用范围内把材料表面改造成具有人们期望的各种优异功能,其应用涉及机械、冶金、石化、能源、交通、环保、航空航天、核能、兵器等工业和微电子、光电子、计算机、通讯、光学、磁学、声学、半导体等领域;成为快速发展的现代表面工程技术。其产品不断推陈出新、更新换代影响着众多领域,特别是高新技术领域的发展;如上世纪 70 年代离子注入技术应用于半导体材料表面改性,引发了电子工业革命性的发展,使半导体器件从单个晶体管加工发展到平面集成电路加工;到 90 年代,包括有现代表面技术所组成的微细加工技术,已经不限于用在超大规模的集成电路核心加工工艺上,进而应用于微机电系统(MEMS)的制造,把技术推进到微纳米加工水平,成为当今微纳米研究与产业化不可缺少的重要工艺手段。特别应该指出的是,通过表面改性后,材料在提高零部件耐蚀、耐

磨、耐热、抗高温氧化、导热、隔热、热反射的性能及一些特殊的功能如导电、绝缘、超导、透明导电, 半导体特性、存储记忆、电磁屏蔽、传感、热、声、光、电、磁转换、抗辐射、抗老化、抗疲劳、亲油、亲水、可焊、粘着、催化、鲜艳色彩、图文等都有独特的优势。可以预料, 在新的世纪里, 材料现代表面技术必将吸引更多的跨学科的科技工作者的投入, 我们相信, 现代表面技术与工程是一门正在发展的新兴学科, 其先进涂层的制备和优异薄膜材料的沉积, 将会纳入到“表面与整体”的工程系统及产品总体的优化设计与制造, 并在工业的技术进步与高新技术的发展中发挥独特的促进作用。

本书以现代表面技术为重点, 结合薄膜与涂层材料的特点, 与工程应用发展实例, 简明论述了现代表面技术与工程的涵义、分类和工程应用; 在涂层与薄膜沉积技术中, 重点讲述先进的热喷涂技术与工业应用; 离子轰击与三束(电子束、激光束、离子束)材料表面改性; 先进的气相沉积与复合处理技术; 最后扼要地介绍了当今微细加工技术等内容。力求突出体现现代表面技术特点的先进涂层制备和性能优异的薄膜材料沉积。主张把材料“表面与基体”视为一体, 进行设计与制造, 以经济有效的方法, 改善材料表面区的形态、化学成分、组织结构、应力状态, 赋予材料表面新的复合性能, 从而使许多新构思、新材料、新器件实现新的工程应用。

全书总体思路由戴达煌提出, 中南大学田荣璋教授主审。第1章由戴达煌编写, 第2章由刘敏编写, 第3、第4章由戴达煌、

陈妍曦编写,第5章由余志明、戴达煌编写,第6章由戴达煌编写,第7章由王翔编写。戴达煌、陈妍曦统稿了全书,陈妍曦负责全书的校对、绘图等工作。书中引用了一些国内外学者的著作、论文的观点与论述的成果,在此对他们致以深深的谢意。

在编写过程中,得到了广州有色金属研究院领导和中南大学出版社的支持;中南大学田荣璋教授的鼓励以及广州有色金属研究院材料表面工程研究所同事们的帮助,对此谨表我们衷心的感谢。

由于薄膜与涂层现代表面技术科学发展迅速,涉及的内容与应用又多又广,加之编写时间仓促,编者学术水平又很局限,缺点、错误、疏漏难免,敬请读者批评指正。

戴达煌

于广州有色金属研究院

材料表面工程研究所

2007年4月

目 录

第 1 章 材料表面技术与工程概论	(1)
1.1 材料表面技术与工程的概述	(1)
1.1.1 材料表面技术与工程实施的目的	(1)
1.1.2 材料表面技术与工程的分类和基础理论	(2)
1.2 材料表面技术与工程应用	(12)
1.2.1 航空航天工业中的应用	(13)
1.2.2 汽车工业中的应用	(15)
1.2.3 城市建设中的应用	(17)
1.2.4 家用电器工业中的应用	(18)
1.2.5 钢铁工业中大型部件的应用	(19)
1.2.6 电力、石化、机械工业中的大型部件上的应用	(22)
1.2.7 功能材料和元器件中的应用	(23)
1.2.8 电子技术中的应用	(24)
1.2.9 保护、优化环境中的应用	(25)
1.2.10 研究和制备先进新材料中的应用	(27)
1.3 材料表面技术与工程发展	(36)
1.3.1 材料表面技术与工程的概念	(36)
1.3.2 材料表面技术与工程的发展展望	(37)
参考文献	(39)
第 2 章 热喷涂涂层技术	(41)
2.1 概述	(41)
2.1.1 热喷涂涂层形成原理	(41)
2.1.2 热喷涂涂层的技术特点	(41)

2.1.3	热喷涂的技术分类	(42)
2.1.4	热喷涂涂层材料的特点和分类	(45)
2.1.5	热喷涂发展的历史概况	(58)
2.2	热喷涂技术的物理基础	(59)
2.2.1	热喷涂的热源特征	(59)
2.2.2	热喷涂涂层形成过程及其结构	(64)
2.2.3	热喷涂过程中粒子沉积的行为	(66)
2.2.4	金属粒子飞行过程中的氧化	(67)
2.2.5	热喷涂粒子的速度和温度	(68)
2.2.6	热喷涂涂层的残余应力	(71)
2.2.7	热喷涂涂层的结合机理	(72)
2.3	热喷涂的方法及装置	(73)
2.3.1	火焰喷涂	(73)
2.3.2	电弧喷涂	(82)
2.3.3	等离子喷涂	(86)
2.3.4	激光喷涂和喷焊	(96)
2.3.5	电热热源喷涂	(98)
2.4	热喷涂涂层的制备工艺	(104)
2.4.1	基体表面预处理	(104)
2.4.2	喷涂工艺	(105)
2.4.3	涂层精加工	(112)
2.5	微/纳米热喷涂涂层	(113)
2.5.1	微/纳米热喷涂简介	(113)
2.5.2	等离子喷涂的纳米结构涂层	(115)
2.5.3	超音速火焰喷涂的微/纳米结构涂层	(118)
2.5.4	电弧喷涂纳米结构涂层	(119)
2.5.5	微/纳米热喷涂技术的应用前景	(120)
2.6	热喷涂工艺技术的工业应用	(121)

2.6.1	热喷涂技术在航空航天工业中的应用	(121)
2.6.2	热喷涂技术在现代钢铁工业中的应用	(130)
2.6.3	热喷涂技术在能源工业中的应用	(137)
2.6.4	热喷涂技术在包装、印刷工业中的应用	(142)
2.6.5	热喷涂技术在造纸机械上的应用	(145)
2.6.6	热喷涂技术在纺织工业中的应用	(150)
2.6.7	热喷涂技术在汽车工业中的应用	(150)
2.6.8	热喷涂技术在化学工业中的应用	(153)
2.6.9	热喷涂在舰船空泡腐蚀防护上的应用	(154)
2.6.10	人工种植体生物功能中的应用	(155)
2.6.11	远红外辐射涂层的节能应用	(157)
2.6.12	热喷涂技术应用于喷涂成型	(157)
2.6.13	热喷涂用于模具的制造	(158)
2.6.14	大型钢结构件的长效防腐蚀	(158)
	参考文献	(159)

第3章 材料现代表面改性技术

(162)

3.1	概述	(162)
3.2	等离子体的材料表面改性处理技术	(163)
3.2.1	等离子体的物理概念及其产生方法	(163)
3.2.2	等离子渗氮的原理	(165)
3.2.3	离子渗氮的优缺点和理论	(168)
3.2.4	等离子渗氮的设备和工艺	(169)
3.2.5	等离子渗氮的工程应用	(176)
3.2.6	等离子渗碳与碳氮共渗表面改性技术	(206)
3.2.7	等离子渗硫、等离子硫氮共渗、硫氮碳共渗 ...	(212)
3.3	电子束与材料表面改性技术	(216)
3.3.1	电子束与材料表面改性特点	(216)

3.3.2	电子束与材料相互作用	(217)
3.3.3	电子束与材料表面改性装置	(219)
3.3.4	电子束与材料表面改性工艺	(222)
3.3.5	电子束与材料表面改性的应用	(230)
3.4	激光束与材料表面改性技术	(231)
3.4.1	激光束与材料表面改性的特点	(231)
3.4.2	激光束与材料的相互作用	(232)
3.4.3	激光束与材料表面改性设备	(243)
3.4.4	激光与材料表面改性工艺	(245)
3.4.5	激光束表面改性在工程材料中的应用	(266)
3.5	离子注入与材料表面改性技术	(274)
3.5.1	简介	(274)
3.5.2	离子注入的基本原理和优缺点	(275)
3.5.3	离子注入机	(280)
3.5.4	离子注入的改性机理	(285)
3.5.5	离子注入材料的工业应用	(289)
	参考文献	(313)
第4章	薄膜化学气相沉积技术	(316)
4.1	概述	(316)
4.2	等离子体增强化学气相沉积技术	(321)
4.2.1	等离子体增强化学气相沉积技术中等离子体的 性质和特点	(321)
4.2.2	射频等离子体化学气相沉积(RF-PCVD)技术	(325)
4.2.3	直流等离子体增强化学气相沉积技术	(339)
4.2.4	脉冲直流等离子体化学气相沉积技术	(347)
4.3	激光化学气相沉积(LCVD)技术	(355)

4.3.1	激光化学气相沉积设备	(355)
4.3.2	激光化学气相沉积工艺	(357)
4.3.3	应用	(362)
4.4	微波等离子体化学气相沉积技术	(364)
4.4.1	微波等离子体 CVD 装置	(365)
4.4.2	微波等离子体 CVD 沉积工艺与应用	(367)
4.5	金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术	(369)
4.5.1	金属有机化学气相沉积的原理	(370)
4.5.2	MO 源	(370)
4.5.3	金属有机化学气相沉积设备与工艺	(373)
4.5.4	金属有机化学气相沉积技术的应用	(379)
4.6	分子束外延技术	(383)
4.6.1	分子束外延的特点	(383)
4.6.2	分子束外延的原理	(384)
4.6.3	分子束外延装置与分类	(384)
4.6.4	分子束外延的生长工艺	(389)
4.6.5	分子束外延的应用	(390)
4.7	化学气相沉积金刚石薄膜技术	(390)
4.7.1	金刚石薄膜的优异的性能	(391)
4.7.2	沉积制备金刚石膜的方法	(394)
4.7.3	化学气相沉积金刚石膜机理	(397)
4.7.4	金刚石薄膜制备与应用研究的主要进展	(400)
4.7.5	展望	(407)
	参考文献	(409)

第 5 章 薄膜物理气相沉积技术 (411)

5.1	概述	(411)
5.2	真空蒸发镀膜技术	(414)

5.2.1	简介	(414)
5.2.2	真空蒸发镀膜原理	(415)
5.2.3	真空蒸发镀膜方式及设备和工艺	(419)
5.2.4	真空蒸发镀膜的应用	(428)
5.3	溅射镀膜技术	(431)
5.3.1	简介	(431)
5.3.2	溅射镀膜原理	(433)
5.3.3	溅射镀膜的方式	(437)
5.3.4	溅射镀膜装置和工艺	(441)
5.3.5	溅射镀膜的应用	(442)
5.4	离子镀膜技术	(456)
5.4.1	简介	(456)
5.4.2	离子镀膜的原理和特点	(457)
5.4.3	离子镀膜的工艺	(464)
5.4.4	活性反应离子镀	(467)
5.4.5	空心阴极离子镀	(474)
5.4.6	射频溅射离子镀	(477)
5.4.7	磁控溅射离子镀	(480)
5.4.8	真空电弧离子镀	(494)
5.4.9	热阴极强流电弧离子镀	(503)
	参考文献	(506)

第6章 表面复合离子处理技术 (508)

6.1	概述	(508)
6.2	离子注入与镀膜的技术复合	(509)
6.2.1	离子束辅助沉积技术	(509)
6.2.2	离子团束沉积技术	(528)
6.3	激光与气相沉积、电子束与气相沉积技术复合	(528)

6.3	6.3.1 激光与气相沉积技术复合	(537)
6.3	6.3.2 电子束与气相沉积技术的复合	(537)
6.4	6.4 等离子喷涂与激光技术复合	(538)
6.4.1	6.4.1 用等离子喷涂与激光复合技术提高钢基材的性能	(538)
6.4.2	6.4.2 用等离子喷涂与激光复合涂层技术提高精锻机芯棒的高温、高速锻打的使用寿命	(540)
6.4.3	6.4.3 激光雕刻柔版印刷用高线数陶瓷涂层网纹辊	(541)
6.4.4	6.4.4 等离子喷涂与激光涂覆技术复合提高涂层的性能	(545)
6.4.5	6.4.5 等离子喷涂与离子注入技术复合提高材料表面硬度和摩擦性能	(546)
6.5	6.5 多种表面沉积技术制备多层复合膜层	(546)
6.5.1	6.5.1 用多种气相沉积技术制备发光器件的多功能复合膜层	(546)
6.5.2	6.5.2 用多种表面处理技术制备在临界压应力下不易塌陷的多层复合膜	(549)
6.6	6.6 磁控溅射与阴极多弧离子镀的技术复合	(550)
6.7	6.7 多层硬质复合膜与纳米多层膜技术	(555)
6.7.1	6.7.1 多层硬质复合膜与纳米多层膜沉积设备	(555)
6.7.2	6.7.2 多层硬质耐磨膜	(555)
6.7.3	6.7.3 纳米超硬多层膜	(556)
	参考文献	(562)
第7章	第7章 材料表面微细加工技术	(564)
7.1	7.1 概述	(564)
7.2	7.2 表面微细加工技术简介	(565)

7.2.1	光刻加工	(565)
7.2.2	电子束微加工	(569)
7.2.3	离子束微加工	(572)
7.2.4	激光束微细加工	(579)
7.2.5	超声波加工	(581)
7.2.6	微细电火花加工	(584)
7.2.7	微细电解加工	(587)
7.2.8	微电铸	(588)
7.2.9	LIGA 技术加工	(590)
7.2.10	准 LIGA 技术加工	(593)
7.3	微细加工技术是微电子技术发展的工艺基础	(594)
7.3.1	微电子微细加工技术	(594)
7.3.2	微细加工技术是微电子技术发展的工艺基础	(598)
7.4	微机电系统加工技术	(599)
7.4.1	微机电系统加工技术与特点	(600)
7.4.2	微机电系统加工的典型器件与系统	(601)
7.4.3	微机械与微机电系统常用材料	(611)
7.4.4	微机电系统加工的多样化与标准化	(612)
7.5	微机电系统研究开发概况与产业化前景	(614)
7.5.1	国外微机电系统研究开发概况及产业化前景	(614)
7.5.2	我国微机电系统技术研究开发概况和发展方向	(616)
	参考文献	(618)

第1章 材料表面技术与工程概论

1.1 材料表面技术与工程的概述

材料表面技术是一个十分宽广的科学技术领域。是一门具极高使用价值的基础技术。随着工业现代化,规模化,产业化,以及高新技术和现代国防用先进武器的发展,对各种材料表面性能的要求愈来愈高。20世纪80年代,被列入世界10项关键之一的材料表面技术,经过近20余年的发展,已成为一门新兴的,跨学科的,先进的,综合性强的现代材料表面工程技术,形成支撑当今技术革新与技术革命发展的重要工程技术。

1.1.1 材料表面技术与工程实施的目的

固体材料表面技术与工程实施的主要目的:

(1) 提高材料抵御环境的能力(如耐磨、耐蚀、耐疲劳、抗高温氧化、防辐射等)。

(2) 赋予材料表面具有机械功能、装饰功能、物理功能和特殊功能(包括声、电、光、磁、热及其转换和各种特殊的物理、化学性能)。

(3) 按固体材料表面的失效机理和性能的特殊要求,实施特定的表面加工来制备具有优异性能的构件、零部件和元器件等先进产品。

通过使用先进的镀膜与涂层技术在材料表面上涂镀各种优异性能的涂镀层来实现上述目的。在本书中谈及的主要是各种物理气相

沉积(包括真空蒸发镀、溅射镀、阴极多弧镀、空心阴极离子镀、磁控溅射镀等),化学气相沉积、分子束外延、离子束合成等技术。

另外,也谈及离子冲击处理与三束(激光束、电子束、离子束)改性和复合处理与微细加工等。

然而在当今国内外表面技术的发展和实际应用中,都把各类表面技术作为一个系统工程进行优化设计和优化组合。使材料“物尽其用”;使各类表面技术“各展所长”。作为一个完整的概念,表面工程它又是一门典型的学科交叉,系统性强,涉及面广的边缘学科。学科的交叉,使表面工程应运而生,表面工程的发展又促进了各类新型表面工程材料的发展。各种表面薄膜加工的需要,又促进了各种表面镀膜方法的发展。在相关学科的理论基础上,通过对材料表面的物理、化学特性,表面与界面的检测方法及技术等研究,以“表面、界面”为核心,逐步形成了与其他学科相关的诸如“表面失效分析、表面摩擦与磨损、表面腐蚀与防护、表面界面与功能效应、疲劳及环境脆化、表面机、力、热、光、声、电、磁等功能膜层的设计、表面功能特性间的耦合转换、复合性能、低维材料的结构”等表面工程理论基础。表面工程的发展,反过来又为各类学科不断开辟崭新的研究领域,在显示其学术价值的同时,由于表面工程在国民经济及国防先进武器装备上的日益广泛应用,其经济效益和社会效益令人瞩目。

1.1.2 材料表面技术与工程的分类和基础理论

1.1.2.1 表面技术的分类和表面工程学

现代材料表面技术,主要是综合采用最新的电子技术,真空技术、冶金、物理、化学、材料等各学科的最新知识和等离子体、离子束、电子束、激光束、微波的最新成果。把材料表面与基体视作一个统一的系统进行设计与改性,以最经济和最有效的方法改变材料表面及近表面区的形态、化学成分、应力状态和组织结