



工业和信息化部“十二五”规划教材
“十二五”国家重点图书出版规划项目

现代电化学表面处理专论

The Monograph of Modern Electrochemical Surface Treatment

● 杨培霞 张锦秋 王殿龙 安茂忠 编著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



工业和信息化部 十二五 规划教材
“十二五”国家重点图书出版规划项目

现代电化学表面处理专论

The Monograph of Modern Electrochemical Surface Treatment

● 杨培霞 张锦秋 王殿龙 安茂忠 编著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书系统地介绍了复合镀技术、纳米电镀技术、电子电镀技术、电沉积泡沫金属、微弧氧化技术、电化学微加工技术、电化学方法制备功能材料薄膜等国内外现代电化学表面处理技术的原理、最新进展及其在现代高新技术产业中的应用。

本书不仅可以作为电化学专业学生的教材,也可以作为相关专业的科研与工程技术人员了解现代电化学表面处理技术的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代电化学表面处理专论/杨培霞等编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2016.10

ISBN 978-7-5603-5722-5

I. ①现… II. ①杨… III. ①电化学—金属表面处理 IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 274585 号

策划编辑 王桂芝

责任编辑 何波玲

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 19.75 字数 474 千字

版 次 2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-5722-5

定 价 48.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

金属表面处理技术涉及国民经济的各行各业,在工业生产中占据着重要的地位。金属表面处理方法是种类繁多,电化学表面处理技术是其中重要的方法之一。随着现代科学技术和工业的快速发展,对各种材料的表面性能提出了更高的要求,不仅要有好的耐蚀性和装饰性,还要具有各种各样的功能性,如耐磨性、润滑性、耐高温性、导电性、可焊性、磁性和光电性能等。因此,传统表面处理技术在不断地推陈出新,形成了一些新的电化学表面处理方法。

本书作者长期从事电化学表面处理方面的科研工作,为大力推动电化学表面处理技术的学习和应用,开设了“现代电化学表面处理专论”研究生课程,主要讲授现代电化学表面处理方法的基本理论及工艺,但一直没有合适的相关教材。此次作者结合自己的科研工作成果及多年的教学经验,撰写了本书。希望本书的面世能对扩大读者表面处理技术领域的知识面,提高解决实际工程问题的能力有所帮助。

全书共分9章:第1章金属表面处理技术概述,主要介绍金属表面处理技术的分类、方法及发展趋势;第2章复合镀原理、技术与应用,主要介绍复合镀的基本原理、复合镀和化学复合镀技术及应用;第3章纳米电镀技术,主要介绍纳米镀层的形成机制、纳米电镀的方法和原理、纳米电镀工艺及应用;第4章电子电镀技术,主要介绍印制板电镀技术、集成电路互连线电镀技术、引线框架电镀技术、电子连接器电镀及微波器件电镀的原理和工艺方法;第5章电沉积泡沫金属,主要介绍电沉积泡沫金属的工艺、连续电沉积泡沫金属的电流密度控制、单级和多级电沉积模型、影响泡沫金属DTR的电化学因素分析及电沉积泡沫金属的应用;第6章微弧氧化技术,主要介绍微弧氧化技术的基本原理、设备及工艺;第7章电化学微加工技术,主要介绍微细电解加工和微细电铸加工的原理、控制方法及应用;第8章电化学方法制备功能材料薄膜,主要介绍电沉积方法制备磁性材料薄膜、磁光记录介质薄膜、电致变色氧化物薄膜、高临界温度超导薄膜、金属化合物半导体薄膜、梯度功能材料薄膜和储氢材料;第9章现代镀层分析方法,主要介绍几种镀层表面形貌观察、结构分析、成分分析及现代原位分析方法。

本书由杨培霞、张锦秋、王殿龙、安茂忠共同撰写,具体分工如下:第1章由安茂忠撰写,第2、3、5章由王殿龙撰写,第4、6章由张锦秋撰写,第7、8、9章由杨培霞撰写,博士生潘晓娜、任雪峰、刘安敏、王冲、卢俊峰、苏彩娜等人也参与了部分章节的数据处理及文字整理工作,全书由杨培霞统稿。本书在撰写过程中参阅了大量的国内外相关文献,在此对相关文献的作者表示感谢。

限于作者水平,书中难免存在疏漏及不妥之处,敬请读者批评指正。

作 者

2015 年 9 月

目 录

第 1 章 金属表面处理技术概述	1
1.1 金属表面处理技术的定义、特点及应用	1
1.2 金属表面处理技术简介	2
1.3 金属表面处理技术在国民经济中的地位与作用	11
1.4 金属表面处理技术的发展趋势	12
第 2 章 复合镀原理、技术与应用	13
2.1 复合镀基本原理	14
2.2 复合镀技术	38
2.3 复合镀层的性能及应用	46
第 3 章 纳米电镀技术	51
3.1 纳米材料的特性	51
3.2 纳米镀层的形成机制	52
3.3 纳米镀层的微观结构形貌	55
3.4 纳米电镀的方法和原理	59
3.5 纳米电镀工艺	63
3.6 纳米电镀的应用	66
第 4 章 电子电镀技术	68
4.1 电子产品与电镀技术	68
4.2 印制板电镀	71
4.3 集成电路互连线电镀技术	96
4.4 引线框架电镀技术	101
4.5 电子连接器电镀	107
4.6 微波器件的电镀	113
第 5 章 电沉积泡沫金属	124
5.1 电沉积泡沫金属工艺	124
5.2 连续电沉积泡沫金属电流密度控制	127
5.3 影响泡沫金属 DTR 的电化学因素分析	139
5.4 电沉积泡沫金属的应用	142
第 6 章 微弧氧化技术	149
6.1 微弧氧化技术的基本原理	149
6.2 微弧氧化处理设备	161

6.3 微弧氧化工艺	166
第7章 电化学微加工技术	174
7.1 电化学微加工技术概述	174
7.2 微细电解加工	176
7.3 微细电铸加工	187
第8章 电化学方法制备功能材料薄膜	203
8.1 功能材料概述	203
8.2 电沉积方法制备磁性材料薄膜	204
8.3 电镀和化学镀磁光记录介质薄膜	225
8.4 电化学方法制备电致变色氧化物薄膜	228
8.5 电沉积高临界温度超导薄膜	235
8.6 电沉积金属化合物半导体薄膜	241
8.7 电沉积梯度功能材料薄膜	249
8.8 电沉积储氢材料	258
第9章 现代镀层分析方法	264
9.1 概述	264
9.2 镀层表面形貌观察	269
9.3 镀层的结构分析	282
9.4 镀层成分分析方法	287
9.5 现代原位分析方法	296
参考文献	299
名词索引	305

第 1 章 金属表面处理技术概述

1.1 金属表面处理技术的定义、特点及应用

金属表面处理技术是指用物理或化学方法,对金属表面进行加工,以达到改善、提高或赋予表面特殊物理、化学、机械等性能的处理方法。

金属表面处理技术的主要特点是种类繁多,用途广泛。其共同特点是在金属表面形成覆盖层或转化层,这层表面层不改变基体本身的性质,但能够显著改变其表面性能,从而提高制品的使用性能或质量品质。

金属表面处理技术的用途,归纳起来主要包括:

(1) 提高金属表面对各种腐蚀环境的抗腐蚀能力

提高抗腐蚀能力常用的表面处理技术有电镀、化学镀、热浸镀(热镀)、渗镀(扩散处理)、热喷涂、物理气相沉积、化学气相沉积、搪瓷、涂装和化学转化处理等。例如,为提高抗大气腐蚀性能,出现了热镀锌钢板;为适应含酸性食品及含硫气氛,出现了电镀锡钢板;电视塔上的热喷涂构件;高速公路护栏采用的热喷镀铝钢板;对于化工反应釜,往往进行搪瓷处理;对于汽车、金属家具的装饰件,往往采用表面涂装。此外,用于飞机燃烧室的热喷涂 $\text{CoCrAlY}-\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ 涂层、涡轮机叶片上的等离子喷焊 $\text{NiCrAlY}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 涂层等既具有良好的抗腐蚀性能,又具有优良的抗高温氧化性能和抗磨损性能。

(2) 提高金属表面的抗磨损性能

提高金属表面的抗磨损性能常用的方法有电镀、刷镀、化学镀、物理气相沉积、化学气相沉积、热喷涂和热扩散处理等。例如,在轧辊上电镀硬铬镀层;在塑料模具表面刷镀半光亮镍镀层;在切削工具的刃口上,采用离子镀氮化钛层;对于高精度传动齿轮和轴,往往进行渗氮处理;在机械零、部件表面进行化学镀镍处理、复合电镀镍—碳化硅复合层和镍—金刚石复合镀层;在犁、耙等农业机械上常采用渗硼处理的钢材;对于飞机燃油泵转子等元件,采用等离子喷涂 $\text{WC}-\text{Co}$ 涂层;对于火箭喷嘴,采用等离子喷涂 $\text{SiC}-\text{Si}$ 涂层。

(3) 在金属表面形成各种花纹、图案与色彩

常用的表面处理技术有喷砂、机械磨削、机械抛光、化学抛光、电化学抛光、化学腐蚀、电化学腐蚀、电镀、涂装、化学转化处理和物理气相沉积等。例如,不锈钢表面的镜面抛光、丝纹化、刻花、彩色处理等,应用非常广泛;对于铝合金,阳极氧化处理后,进行着色或涂装;对于钢板、钢铁零部件,采用彩色涂装、电镀仿金层、电镀黑镍层、电镀黑铬层等装饰性处理;钟表、手表壳体表面,往往采用离子镀金色氮化钛层;对于电镀锌制品,常采用表面彩色钝化来进行装饰和防护处理。

(4) 修补金属表面的缺陷与磨损

修补金属表面的缺陷与磨损常用的表面处理技术有热喷涂、电镀和刷镀等。热喷涂在

航空航天工业中已广泛用于航空器材和飞机零部件的修补,如压缩机转子、气封、透平叶片楔形筒、燃料喷嘴、导弹挂钩以及火箭滑轨等的修复;在其他工业部门,也已普遍采用热喷涂技术修复磨损件。刷镀是修补金属表面磨损比较廉价的手段,特点是设备简单,操作灵活,适于野外和现场修复,特别是对于大型、精密设备的现场不解体修复更具有独特的优点。目前,刷镀技术已广泛用于加工超差件以及工件表面磨损、凹坑和斑蚀等缺陷部位的修复。当用反向电流时,刷镀机还可用于去毛刺和金属的刻蚀。

(5) 赋予金属表面各种特殊功能

这方面的应用涉及面非常广。例如,不锈钢经渗硼处理后,可具有良好的核辐射屏蔽能力,常用作反应堆的屏蔽材料;在钢铁、铜基体表面上电镀一层银层或金层,可使其导电性、导热性大幅提高,常用于电子元器件;电镀铅锡合金镀层可用作轴承的减磨层;锡和铅锡合金镀层可用于提高电子元器件铜引线的可焊性;磷酸盐转化膜可用于提高钢丝在拉拔加工时的润滑性能等。

1.2 金属表面处理技术简介

1.2.1 金属表面处理技术的分类

金属表面处理技术的分类方法较多,比较常用的分类方法如下:

(1) 按表面层种类分类

按照这种分类方法,可分为:

①无覆盖层技术。基体表面经过化学预处理、精整或热加工硬化,仅改变金属表面应力或组织状态,不改变基体表面成分。

②金属覆盖层技术。采用电镀、热喷涂、表面合金化或热浸、包覆、气相沉积等方法,在基体表面覆盖一层薄金属、合金或金属基复合材料层。

③有机覆盖层技术。主要是通过涂装在金属表面形成有机涂层,在金属表面覆盖一层塑料、橡胶层等也属于这类处理技术。

④无机覆盖层技术。在基体表面进行搪瓷处理,覆盖水泥、陶瓷等。

⑤转化膜技术。钢铁、锌、铝、镁、钛等金属及其合金,经化学或电化学处理后形成金属化合物薄膜,包括氧化物转化膜、磷酸盐转化膜、铬酸盐转化膜等。

(2) 按表面层功能特性分类

按照这种分类方法,可分为:

①表面装饰技术。在金属表面获得不同的光亮度、色泽、花纹的组合,使其外观精美,多样化,增加美感与耐用性。

②防腐蚀技术。经过处理后,金属的耐大气腐蚀、耐海水腐蚀、耐化学介质腐蚀性能显著提高。

③耐磨损技术。经过处理后,基体的耐腐蚀磨损、微动磨损、磨粒磨损性能得以提高,有的还具有抗擦伤咬死、减摩自润滑、可磨耗密封等功能。

④热功能技术。经过处理后,可赋予基体耐热、抗高温氧化、热绝缘、抗热辐射、高温密封等功能。

⑤光、电、磁功能技术。经过处理后,可赋予基体特殊的反光、消光、吸光、超导、导电、绝缘、半导体、电磁屏蔽等特性。

⑥其他特殊功能技术。除以上功能外,还有具有吸波、红外反射、太阳能吸收、辐射屏蔽、催化、生物功能等多种多样的处理技术。

(3)按工艺方法分类

按照这种分类方法,可分为:

①电化学方法。利用电极反应,在金属基体表面形成镀覆层,如电镀、阳极氧化等。

②化学方法。利用化学物质的相互作用,在金属基体表面形成镀覆层,如化学镀、表面转化处理等。

③热加工法。利用高温条件下材料熔融或热扩散,在基体表面形成镀层、渗层,如热浸镀、表面合金化等。

④真空方法。利用材料在高真空条件下汽化或受激离子化形成表面镀覆层,如真空蒸镀、溅射镀、离子镀等。

⑤其他物理方法,如机械镀、涂装、激光表面加工等。

(4)按作用原理分类

按照这种分类方法,可分为:

①原子沉积技术。沉积物以原子、离子、分子和粒子基团等原子尺度的粒子形态在材料表面沉积形成外加覆盖层,如电镀、物理气相沉积、化学气相沉积等。

②颗粒沉积方法。沉积物以宏观尺度的颗粒形态在材料表面形成覆盖层,如热喷涂、粉末涂装等。

③整体覆盖方法。这类方法包括包覆、黏结、浸镀、涂刷、堆焊等。

④改性处理方法。这类方法包括化学转化、离子注入、离子渗、扩散渗、激光表面处理、热加工相变硬化、表面机械处理强化(喷丸、滚压)等。

1.2.2 常用金属表面处理技术简介

1. 表面化学法预处理

表面化学法预处理方法主要包括溶剂清洗、碱洗、碱蚀、酸洗、酸蚀、乳化液清洗、化学抛光、电解抛光等。这些处理方法的主要用途是:清洁表面(去油、去锈、去氧化皮等);满足金属表面光亮、粗化或其他要求;使金属表面均一化。

(1)溶剂清洗

溶剂清洗又称为有机溶剂除油,其目的是除去金属表面的油污,使后续工艺得以顺利进行。溶剂清洗所使用的溶剂,主要包括石油溶剂(汽油、煤油、石油醚等)、芳烃溶剂(甲苯、二甲苯等)、卤代烃(二氯乙烷、三氯乙烯、四氯化碳等)等。

(2)碱洗与碱蚀

碱洗又称为化学除油或化学脱脂,其目的是增强表面防护层与基体的附着力,保证涂覆层不脱落、不起泡。碱洗液的组成主要包括氢氧化钠、碳酸钠、磷酸三钠、硅酸钠等。

碱蚀主要是针对两性金属,如铝、锌及其合金。碱蚀的目的是除去金属表面的氧化膜或形成特殊图案。碱蚀剂主要使用氢氧化钠。

(3) 酸洗

酸洗也称为酸蚀,其目的是除去金属表面的锈蚀产物,使表面清洁。酸洗液的主要成分**是强酸,包括盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸及其混合酸。**

(4) 乳化液清洗

乳化液清洗也称为表面活性剂清洗,其目的也是除去金属表面的油污,但只能除去金属表面的轻微油污,若油污过重,需要进行粗除油后再进行乳化液清洗。乳化液的主要成分是表面活性剂,包括阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂等。

(5) 化学抛光

化学抛光是利用酸、碱等化学试剂对金属表面凹凸不平的区域进行选择性的溶解,以消除磨痕、麻点、孔洞等的一种整平方法。化学抛光的特点是设备简单,可以处理形状比较复杂的零件。但化学抛光的质量不如电解抛光,所用溶液的调整和再生比较困难,在操作过程中易散发出大量有害气体,对环境污染非常严重。对于钢铁件来说,化学抛光液的主要成分是磷酸、硝酸、硫酸等。

(6) 电解抛光

电解抛光是以被抛工件为阳极、不溶性金属为阴极,通以直流电,通过电解反应有选择性的进行溶解,从而达到除去工件表面细微毛刺和提高光亮度的方法。电解抛光的优点是表面不会产生变质层,适于复杂形状零件的加工,抛光时间短,生产效率高;其缺点是电解液通用性差,使用寿命短,有强腐蚀性。不同的金属,需使用不同的抛光液,对于钢铁件来说,电解抛光液的主要成分是磷酸、硫酸和铬酐。

2. 表面机械法精整

表面机械法精整方法主要包括喷砂、喷丸、磨光、抛光、滚光、刷光等。这些处理方法的主要用途是:清除金属表面的杂质;使金属表面均一化或粗糙化;强化金属表面。

(1) 喷砂

喷砂是用净化的压缩空气将砂流强烈地喷到零件表面,以达到消除零件表面的毛刺、氧化皮及铸件表面的熔渣等缺陷的处理方法。影响喷砂效果的因素有砂粒的种类及尺寸、空气压力、砂流与零件表面的角度等。

(2) 喷丸

喷丸与喷砂基本相同,只是将砂粒换成钢丸、玻璃丸、陶瓷丸等。喷丸除具有表面消光、去氧化皮和消除残余应力的效果外,还具有提高零件机械强度、耐磨、抗疲劳和耐腐蚀等的效果。

(3) 磨光

磨光是由磨光机上带有磨料的高速旋转的磨轮完成的,具有切削刀刃的磨料用胶粘在磨轮上,与工件接触可起到磨光的作用。磨光的目的是磨平金属粗糙表面,并除去毛刺、氧化皮、锈及砂眼、沟纹、气泡等。

(4) 抛光

抛光是由抛光机上的抛光轮完成的。抛光机与磨光机相似,但转速更高,借助抛光轮纤维及抛光膏的作用达到抛光效果。抛光的目的是消除金属表面的微观不平,并使其具有镜面般的外观。

(5) 滚光

滚光是将零件与磨料一起放入滚桶内,通过滚动进行磨光处理。为提高滚光效果,有时还向滚桶中加入酸、碱等。滚光适合于大批量、小零件的处理。

3. 热加工相变硬化

热加工相变硬化方法主要包括火焰加热硬化、激光淬火、电子束表面硬化等。这些处理方法的主要用途是提高金属表面的硬度与耐磨性(不改变基体表面的化学成分)。

(1) 火焰加热硬化

火焰加热硬化也称为火焰加热表面淬火,它是利用氧—乙炔气体或其他可燃气体(如天然气、焦炉煤气、石油气等)以一定比例混合进行燃烧,形成强烈的高温火焰,将零件迅速加热至淬火温度,然后急速冷却(冷却介质最常用的是水,也可以用乳化液),使表面获得要求的硬度和一定的硬化层深度,而基体保持原有组织的一种表面淬火方法。火焰加热表面淬火的特点是火焰加热的设备简单、使用方便、投资低;火焰加热温度高、加热快、时间短,因而热由表面向内部传播的深度较浅,所以最适合于处理硬化层较浅的零件;处理后表面清洁,无氧化、脱碳现象,同时零件的变形也较小。

(2) 激光淬火

激光淬火的功率密度高,冷却速度快,不需要水或油等冷却介质,是清洁、快速的淬火工艺。与感应淬火、火焰淬火、渗碳淬火工艺相比,激光淬火层均匀,硬度高,工件变形小,加热层深度和加热轨迹容易控制,易于实现自动化。激光淬火前后工件的变形几乎可以忽略,因此特别适合于高精度要求的零件的表面处理。

(3) 电子束表面硬化

电子束表面硬化是利用电子束轰击金属工件表面,使表面加热到相变温度以上,然后快速冷却而产生马氏体相变强化的处理方法。电子束表面硬化比较适合于碳钢、中碳低合金钢、铸铁等材料的表面强化。

4. 热化学(扩散)表面改性

热化学(扩散)表面改性方法主要包括渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硫、渗硼、多元共渗、渗金属及复合渗、热浸、激光表面合金化等。这些处理方法的主要用途是提高金属表面的耐蚀性、耐热性、耐磨性及抗疲劳性能。

(1) 渗碳

渗碳是指使碳原子渗入到钢表面层的处理方法。通过渗碳处理,可使低碳钢工件具有高碳钢的表面层,再经过淬火和低温回火,使工件表面层具有高硬度和良好的耐磨性,而工件的中心部分仍然保持着低碳钢的韧性和塑性。适于渗碳的材料一般为低碳钢或低碳合金钢(碳的质量分数小于0.25%)。渗碳后,钢件表面的化学成分可接近高碳钢的成分。渗碳工艺广泛应用于飞机、汽车和拖拉机等机械零件,如齿轮、轴、凸轮等。

(2) 渗氮

渗氮是在一定温度下、一定介质中使氮原子渗入工件表层的化学热处理工艺。常见的有液体渗氮、气体渗氮和离子渗氮。传统的气体渗氮是把工件放入密封容器中,通以流动的氨气并加热,保温一段时间后,氨气热分解产生活性氮原子,并不断吸附到工件表面,进一步扩散渗入工件表层,从而改变表面的化学成分和组织,获得优良的表面性能。

(3) 碳氮共渗

碳氮共渗是在铁—氮共析转变温度以下,使工件表面在主要渗入氮的同时也渗入碳的方法。碳渗入后形成的微细碳化物能促进氮的扩散,加快高氮化合物的形成,这些高氮化合物反过来又能提高碳的溶解度,碳、氮原子相互促进便加快了渗入速度。此外,碳在氮化物中还能降低脆性,碳氮共渗后得到的化合物层韧性好、硬度高、耐磨、耐蚀、抗咬合。

(4) 热浸

热浸又称为热浸镀或热镀,是将金属工件浸入熔融金属中获得金属镀层的方法。钢铁材料是热浸镀的主要基体材料,因此作为镀层材料的金属的熔点必须比钢铁的熔点低得多,常用的镀层金属有锌、铝、锡、铅等。热浸镀过程中,被镀金属基体与镀层金属之间通过溶解、化学反应和扩散等方式形成冶金结合的合金层。与电镀、化学镀相比,热浸镀可获得较厚的镀层,其耐腐蚀性能大大提高。

(5) 激光表面合金化

激光表面合金化是利用激光束与金属表面的相互作用,在金属表面发生物理、冶金和化学变化,以达到表面强化的处理方法。该技术的特点是能在金属表面形成各种金属元素组成的合金层,还可对零件需要强化的部位进行局部处理。可用于激光表面合金化的基体除钢铁外,还包括铝合金、钛合金、铜合金、镍合金等,添加的合金元素有 Ni, Cr, W, Ti, Co, Mn, Mo, B 等。

5. 化学法镀覆与化学法转化

化学法镀覆方法主要包括化学镀、溶胶—凝胶等。化学法转化方法主要包括磷酸盐处理(磷化)、铬酸盐处理(钝化)、草酸盐处理、钢铁的氧化(发蓝)等。这些处理方法的主要用途是:赋予金属表面防护—装饰性能;改善材料表面的耐磨性能;适于金属冷变形加工润滑。

(1) 化学镀

化学镀是一个氧化还原过程,它是靠适当的还原剂使金属离子还原成为金属而沉积在制品表面上的方法。与电镀相比,化学镀具有以下特点:适用于各种基体,包括金属、半导体、非金属等;镀层厚度均匀,与零件的几何形状无关;镀层的化学、机械、磁性能等良好(孔隙少、致密、硬度高);不需要电镀设备。可进行化学镀的金属有 Ag, Au, Fe, Ni, Co, Cu, Sb, Pd 及其合金等,但目前仍以化学镀 Cu、化学镀 Ni 应用最为普遍。

(2) 溶胶—凝胶

溶胶—凝胶法是一种条件温和的材料制备方法。溶胶—凝胶法是以无机物或金属醇盐作为前驱体,在液相时将这些原料混合均匀,并进行水解、缩合反应,在溶液中形成稳定的透明溶胶体系,溶胶经陈化、胶粒间缓慢聚合形成三维空间网络结构的凝胶,凝胶网络间流动性溶剂失去后形成凝胶。凝胶经过干燥、烧结固化制备出分子乃至纳米结构的材料。溶胶—凝胶技术在玻璃、氧化物涂层和功能陶瓷粉料,尤其是传统方法难以制备的复合氧化物材料、高临界温度氧化物超导材料的合成中均得到成功应用。溶胶—凝胶法与其他方法相比具有许多独特的优点:可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性,在形成凝胶时,反应物之间很可能是在分子水平上被均匀地混合;可以容易、均匀、定量地掺入一些微量元素,实现分子水平上的均匀掺杂;反应温度较低;可制备各种新型材料。

(3) 磷化

磷化是将金属零件浸入含有磷酸盐的溶液中进行化学处理,并在零件表面生成一层难

溶于水的磷酸盐保护膜的方法。黑色金属(包括铸铁、碳钢、合金钢等)和有色金属(包括锌、铝、镁、铜、锡及其合金等)均可进行磷酸盐处理,目前磷化处理主要用于钢铁材料的处理。磷化液种类繁多,但大多采用含Zn,Mn,Fe等的磷酸盐的溶液。磷化膜的颜色随基体材料及磷化工艺的变化而变化,常由暗灰色到黑灰色。磷化膜的主要成分是磷酸盐和磷酸氢盐。

(4)钝化

钝化是一种大幅度提高金属工件耐腐蚀能力的简便易行、费用较低的工艺方法,在工业上应用很广泛。钝化是通过钝化液与金属的化学反应,把活泼金属表面变成惰性表面的过程,从而阻止外界有破坏性的物质与金属表面发生反应,达到延长生锈时间的目的。金属经过钝化处理后,会在金属表面生成一种非常致密、覆盖良好、牢固附着的钝化膜,可起到提高金属耐蚀性、有效保护金属的作用。钝化处理主要用于锌及锌合金、铝及铝合金、铜及铜合金、不锈钢等。

(5)发蓝

发蓝是指钢铁材料的化学氧化处理,氧化过程是在氧化剂存在下、在一定温度的碱液中进行的,结果使钢铁制品表面生成一层均匀的蓝黑色到黑色的磁性氧化铁(Fe_3O_4)转化膜层。该膜层的颜色取决于零件的表面状态、材料的成分和氧化处理的工艺条件。发蓝的特点:是提高钢铁材料防腐能力的一种简便而又经济的工艺技术;氧化膜的厚度一般只有 $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$,不会影响零件的精度;氧化膜具有较好的吸附性能,将膜层浸油或其他处理,其抗蚀能力大大提高;氧化膜还具有一定的弹性和润滑性,不会产生氢脆,但耐磨性较差。发蓝常用于机械、精密仪器、仪表、武器和日用品的防护—装饰,也适用于弹簧钢、钢丝及薄钢片等零件的处理。

6. 电镀

电镀是金属表面处理的主要方法之一。电镀方法主要包括常规单金属电镀、复合电镀、合金电镀、脉冲电镀、高速电镀、电子电镀、纳米电镀、电刷镀、激光电镀等。这些处理方法的主要用途是:赋予金属表面防护—装饰性能;提高材料表面的减摩性能、耐磨性能等;制备特殊功能的金属覆盖层(光、电、磁、可焊性等)。

(1)复合电镀

复合电镀是通过电镀或化学镀方法,在普通镀液中添加不溶性的固体微粒(包括氧化物、高分子材料或金属微粒等)并使之分散均匀,在金属离子还原沉积的同时,将不溶性固体微粒均匀或呈梯度分布夹杂到金属镀层中的电化学反应。这种制备复合材料膜层的方法也称为弥散镀、分散镀、镶嵌镀,所形成的复合镀层是金属相连续、固体微粒相不连续的金属基复合材料。复合镀包括复合电镀和化学复合镀。

(2)合金电镀

合金电镀是利用电化学方法使两种或两种以上的金属(包括非金属)共沉积的过程,形成的镀层即为合金镀层。不管金属在镀层中存在的形式和结构如何,只要它们结晶致密,凭肉眼不能区别开来,均可称为合金镀层。一般来说,合金镀层中各组分含量应在1%(质量分数)以上,但有些特殊的合金镀层,如镉钛、锌钛、锡铈等,钛或铈的含量虽然低于1%(质量分数),但由于对合金镀层的性能影响很大,通常也称为合金镀层。合金镀层相对于组成合金的各单金属具有更加优异的性能,如耐蚀性、耐磨性、装饰性等。

(3) 电子电镀

用于电子产品制造的电镀技术称为电子电镀。根据电子产品的不同,电子电镀可分为印制板电镀、微波器件电镀、接插件电镀、线材与引线框架电镀、磁性材料电镀、IC 电镀、芯片电镀、整机电镀等。电子电镀在电子产品中应用广泛,且起着极其重要的作用。电镀不仅是电子产品中某一零件加工的需要,而且对整套设备有至关重要的作用。电镀质量、电镀层性能决定了电子产品的防护性、装饰性和功能性。

(4) 纳米电镀

纳米电镀是利用电镀方法制备纳米材料或纳米材料镀层的方法。纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于 $1\sim 100\text{ nm}$ 尺度范围的材料及其构成的宏观材料。其中,零维纳米材料是指三维均在纳米尺度的纳米团簇;一维纳米材料指在二维方向上为纳米尺度、长度为宏观尺度(微米量级以上)的纳米材料,如纳米线、纳米管等;二维纳米材料是指一维(厚度)为纳米尺度的纳米材料,如超薄膜、多层膜、石墨烯等;三维纳米材料是由零维、一维或二维纳米材料构成的宏观纳米材料,如纳米陶瓷等。利用纳米电镀技术可以制备一维纳米线(管)、二维纳米薄膜和宏观纳米材料涂层。为实现纳米电镀,可采用直流电镀、脉冲电镀、喷射电镀、超声波辅助电镀和复合电镀等技术。此外,为获得纳米镀层,适当提高电流密度、加入一定的有机添加剂也是必要的。纳米晶镀层往往具有优异的耐磨性、耐蚀性、磁性能和催化性能,因此有着广泛的应用前景。

(5) 电刷镀

电刷镀是不用镀槽,而用浸有专用镀液的镀笔与镀件做相对运动,通过电解而获得镀层的电镀过程。电刷镀的特点是设备简单、工艺灵活,用同一套设备可以在不同基材上镀覆不同的镀层,可现场流动作业,镀速快、耗电量小。电刷镀必须采用专用的直流电源设备,将浸有镀液的镀笔接电源的正极,工件接电源的负极,手持进行电镀。电刷镀的设备主要包括专门用作刷镀的直流电源、刷镀笔和阳极等。

7. 电铸

电铸与电镀有相同的工作原理,不同的是电铸得到的膜层比电镀层更厚一些。电铸方法主要包括电铸镍、电铸铜等。电铸的主要目的是制取金属复制品,这不属于表面处理范畴。但是,电铸用于金属零件的尺寸修复则属于表面处理技术范畴。

8. 阳极氧化与着色

阳极氧化方法主要包括铝及铝合金的阳极氧化、镁及镁合金的阳极氧化、钛及钛合金的阳极氧化等,它们的氧化膜可进一步经化学处理得到各种不同的色彩,这即是着色。这些处理方法的主要用途是:赋予金属表面防护—装饰性能;提高材料表面的减摩性能、耐磨性能;制备特殊功能的薄膜(耐热、绝缘、太阳能吸收等)。

与阳极氧化具有相似工作原理的表面处理技术,还有微弧氧化技术和电解加工技术。

(1) 微弧氧化

微弧氧化又称为等离子体电解氧化、阳极火花沉积、火花放电阳极氧化或等离子体增强电化学表面微弧氧化。微弧氧化是在普通阳极氧化的基础上,将 Al, Mg, Ti, Zr, Ta, Nb 等金属及其合金(统称为阀金属)置于电解液中,施加高电压使基体表面产生火花或微弧放电,从而形成金属氧化物陶瓷膜的一种表面改性技术。

(2) 电解加工

电解加工是特种加工的一个重要分支,已成为一种较为成熟的特种加工工艺。电解加工是指通过电化学反应,从金属工件上去除或在工件上镀覆金属材料,以达到获得特殊形状的特种加工技术。与机械加工相比,电解加工不受材料硬度、强度、韧性的限制,具有高度的仿真性。电解加工表面无变质层、无残余应力、粗糙度小、无裂纹。电解加工成本相对较低,生产效率高,这些特点是其他微细加工方式所不具备的。

9. 涂装

涂装是用涂料均匀地施展在基体表面形成均匀覆盖层的整个工艺过程。涂料是一种有机高分子胶体混合物(液体或固体),将其涂覆到基体表面后,通过化学或物理变化能形成一层坚韧的薄膜(即涂层)。涂装方法主要包括浸涂、淋涂、辊涂、电泳涂装、自泳涂装、静电喷涂、空气喷涂、流化床涂覆等。涂装的主要用途是:赋予金属装饰效果;提高金属表面的耐蚀性;制备特殊功能的有机涂层(隔音、减震、隔热、耐油、防火、电绝缘、防污等)。

10. 热喷涂

热喷涂是将熔融状态的喷涂材料,通过高速气流使其雾化喷射在零件表面上形成喷涂层的一种表面加工方法。热喷涂方法主要包括火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂、爆炸喷涂、粉末等离子堆焊等。这些处理方法的主要用途是制备耐蚀、耐磨、减摩、隔热、导电、绝缘等多种功能性涂层。

(1) 火焰喷涂

火焰喷涂是以火焰为热源,将金属与非金属材料加热到熔融状态,在高速气流的推动下形成雾流喷射到基体上沉积形成涂层的过程。按喷涂材料的形态,可以将火焰喷涂分为丝材火焰喷涂、粉末火焰喷涂、棒材火焰喷涂等;按喷涂火焰流的形态,又可将火焰喷涂分为普通火焰喷涂、超音速火焰喷涂、气体爆燃式火焰喷涂等。

(2) 电弧喷涂

电弧喷涂是利用燃烧于两根连续送进的金属丝之间的电弧来熔化金属,用高速气流把熔化的金属雾化,并对雾化的金属粒子加速使它们喷向工件表面形成涂层的过程。电弧喷涂是钢结构防腐蚀、耐磨损和机械零件维修等实际应用中最普遍使用的一种热喷涂方法。电弧喷涂系统一般由喷涂专用电源、控制装置、电弧喷枪、送丝机及压缩空气供给系统等组成。

(3) 等离子喷涂

等离子喷涂是采用由直流电驱动的等离子电弧作为热源,将陶瓷、合金、金属等材料加热到熔融或半熔融状态,并以高速喷向经过预处理的工件表面而形成附着牢固的表面涂层的方法。

(4) 爆炸喷涂

爆炸喷涂是在特殊设计的燃烧室里,将氧气和乙炔气按一定比例混合后引爆,使料粉加热熔融并使颗粒高速撞击在零件表面形成涂层的方法。爆炸喷涂的最大特点是粒子飞行速度高、动能大,所以爆炸喷涂的涂层与基体结合牢固,涂层致密、气孔率低,涂层表面粗糙度低。爆炸喷涂可喷涂金属、金属陶瓷及陶瓷材料等。

(5) 粉末等离子堆焊

粉末等离子堆焊是以等离子弧作为热源,应用等离子弧产生的高温将合金粉末与基体

金属表面迅速加热并一起熔化、混合、扩散、凝固,等离子束离开后自动冷却形成一层高性能的合金层,从而实现零件表面的强化与硬化的堆焊工艺过程。

11. 物理气相沉积

物理气相沉积是在真空条件下,采用物理方法,将材料源——固体或液体表面汽化成气态原子、分子或部分电离成离子,并通过低压气体(或等离子体)作用,在基体表面沉积具有某种特殊功能的薄膜的技术。物理气相沉积的主要方法有真空蒸镀、溅射镀膜、离子镀膜等。物理气相沉积技术不仅可沉积金属膜、合金膜,还可以沉积化合物、陶瓷、半导体、聚合物膜等。这些处理方法的主要用途是制备装饰性、耐磨性、耐蚀性及具有光、电、磁等功能特性的薄膜。

(1) 真空蒸镀

真空蒸镀是在真空条件下,使金属、合金或化合物蒸发,然后沉积在基体表面上成膜的过程。蒸发常用电阻加热、高频感应加热,也有用电子束、激光束、离子束等高能束轰击镀料的加热方法。

(2) 溅射镀

溅射镀是在充氩气的真空条件下,使氩气辉光放电电离出 Ar^+ , Ar^+ 在电场力作用下加速轰击以镀料制作的阴极靶材,靶材会被溅射出来而沉积到工件表面。如果采用直流辉光放电,则称为直流溅射;射频辉光放电引起的称为射频溅射;磁控辉光放电引起的称为磁控溅射。

(3) 离子镀

离子镀是在真空条件下,采用某种等离子体电离技术,使镀料原子部分电离成离子,同时产生许多高能的中性原子,在被镀基体上加负偏压,这样在深度负偏压的作用下,离子就会沉积于基体表面形成薄膜。

12. 化学气相沉积

化学气相沉积是一种气相下制备材料的有效方法,它是把一种或几种含有构成薄膜元素的化合物、单质气体通入放置有基材的反应室中,借助空间气相化学反应在基体表面上沉积出固态薄膜的工艺技术。化学气相沉积方法主要包括常压化学气相沉积、低压化学气相沉积、激光化学气相沉积、金属有机化合物化学气相沉积、等离子体化学气相沉积等。这些处理方法的主要用途是制备耐热、耐磨、耐蚀、抗氧化的固态薄膜。

13. 离子注入

当真空中有一束离子束射向一块固体材料时,离子束把固体材料的原子或分子撞出固体材料表面,这一现象称为溅射;而当离子束射到固体材料时,从固体材料表面弹回来,或者穿越固体材料,这一现象就称为散射;离子束射到固体材料以后,受到固体材料的抵抗而速度慢慢降下来,并最终停留在固体材料中,这一现象就称为离子注入。离子注入方法主要包括氮离子注入、等离子源离子注入、离子辅助镀膜等。这些处理方法的主要用途是制备金属成型刀具、模具表面的耐磨硬质涂层。

14. 缓蚀材料防锈

缓蚀材料防锈处理方法也属于表面处理的范畴,其主要方法包括水剂防锈、油脂防锈、气相防锈、可剥性塑料防锈、防锈切削液等。这些处理方法的主要用途是针对整机设备及机

械基础件在运输、储存及加工工序间周转过程中的防锈。

15. 其他

除以上表面处理技术外,包覆、衬里、搪瓷涂覆、离心浇注、料浆喷涂等方法也可以归入表面处理技术中。

1.3 金属表面处理技术在国民经济中的地位与作用

金属表面处理技术涉及国民经济的各行各业,其在国民经济中发挥着越来越重要的作用,占据着重要的地位,具体表现在以下几个方面:

①金属表面处理技术是产品制造的关键技术,是保证产品质量的基础工艺技术。应用各种金属表面处理技术(单一或复合),可在金属表面得到成分、组织可控的金属、合金、陶瓷、金属陶瓷、无机化合物、有机化合物等多种保护层,可满足不同工况下服役与装饰性外观的需求,显著提高产品的使用寿命、可靠性与市场竞争能力。例如,使用环境比较恶劣的海洋平台、大型露天煤矿开采设施、冶金石化生产设备等,采用长效复合的保护技术进行处理,可保证这些设施在5~10年的使用周期内不产生锈蚀;机械行业大量使用的刀具、模具、泵类、轴承、阀门等,经过表面强化处理后,使用寿命普遍提高3~5倍;在航空发动机中,大约有2800多个零件需要采用热喷涂技术等进行处理,涂覆层种类达四十余种。

②金属表面处理技术是节能、节材和挽回经济损失的有效手段。据不完全统计,机械制造中约有1/3的能源直接或间接地消耗于磨损、腐蚀引起的损失,世界钢产量的1/10损耗于锈蚀与其他腐蚀,腐蚀与磨损给国民经济造成的损失是非常惊人的。据英、美等国家的调查统计,国民生产总值的2%~4%因腐蚀而损失,我国每年因腐蚀而造成的损失在500亿元以上,因磨损而造成的损失在150亿元以上。

采用有效的防护手段,至少可减少腐蚀损失15%~35%,减少磨损损失1/3左右。此外,由于表面涂层很薄,往往用极少量的材料进行表面涂覆和改性就能够明显提高耐蚀、耐磨等性能,这对节约贵重材料,降低制造成本具有明显的经济效益。例如,对阀门、钻杆接头、输煤机槽板等进行等离子喷焊处理,可使其寿命提高3~5倍,每年节约钢材6000余吨;对内燃机缸套/活塞环、凸轮/挺杆、轴/轴瓦等摩擦件进行表面处理后,可降低能耗 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{3}$,大修里程由10万km提高到30万km以上。

此外,对于磨损过的零件或加工超标的零件,可以利用热喷涂、电刷镀等技术进行修复,其使用寿命还会比原来更长。例如,对磨损了的模具、曲轴、导轨、缸套、箱体、轴承座、衬板等进行修复,均获得了极大的经济效益。

③金属表面处理技术为新技术的发展提供特殊材料。金属表面处理技术可为新技术、新装备的发展提供特殊的涂层材料。例如,采用热喷涂技术可以制备纤维增强复合材料、超导材料;采用电沉积技术、化学沉积技术、热喷涂技术可制备非晶态材料;利用电沉积技术、离子注入技术可制备电子材料;电子电镀技术是电子产品制造的关键环节;各种复层钢板,如塑料复层钢板、喷铝/锌复层钢板、热镀铝/锌复层钢板等均在装备制造中得到了广泛的应用。