

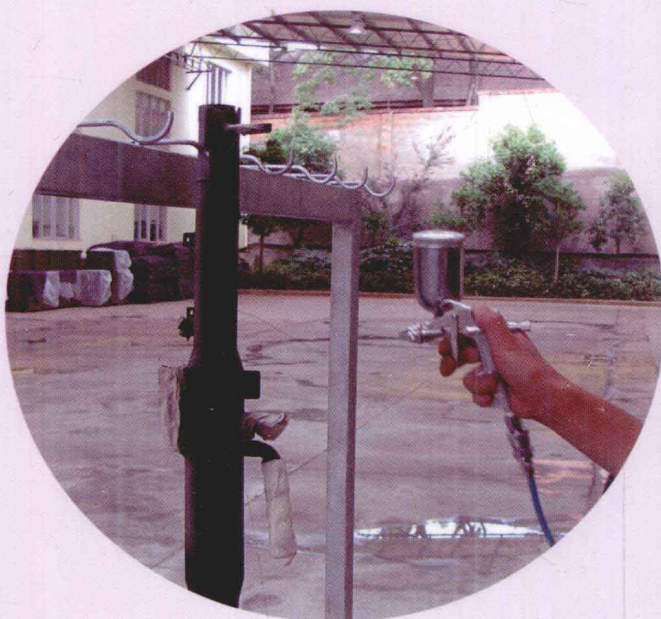


普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12.5" GUIHUA JIAOCAI

# 金属表面处理与 防护技术

黄红军 谭胜 胡建伟 李志广 编著



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

# 金属表面处理与防护技术

黄红军 谭 胜 胡建伟 李志广 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2011

## 内 容 简 介

本书参考国内外相关资料,结合作者研究成果与实际应用经验编写而成,介绍了金属表面处理与防护的基本知识、基本原理,并对表面处理技术中常用的膜层技术、涂层技术及质量检测方法进行了详细阐述,对金属表面处理与防护技术在表面防腐、军事装备中的隐身技术、包装技术等方面的应用进行了剖析。

本书可作为大中专院校金属表面处理与防护专业、材料学、材料科学与工程等专业教材和参考书,也可作为从事金属表面处理与防护技术研究、工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

金属表面处理与防护技术/黄红军等编著. —北京:冶金工业出版社, 2011. 10

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-5764-8

I. ①金… II. ①黄… III. ①金属表面处理—高等学校—教材 ②金属表面保护—高等学校—教材 IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 190641 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 于昕蕾 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5764-8

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2011 年 10 月第 1 版, 2011 年 10 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 16.25 印张; 391 千字; 249 页

36.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 前 言

在灿烂的人类文明历史长河中，关于表面处理与防护技术的应用已有上千年的历史，从考古发现的3000多年前的墓穴棺槨上大漆的涂装，到近代工业革命开办工厂开始生产油漆，历经千年，表面处理技术的发展源远流长，尤其是近50年来，表面处理技术发展迅猛。在此过程中，表面处理技术及工艺愈加成熟，已经广泛应用于工业、农业生产、军事装备以及人们的日常生活中。

表面处理技术由近代表面技术与古典工艺相结合、繁衍，一路走来，已经成为集材料科学、力学、光学、声学、电磁学等多学科、边缘交叉型、复合型的一门科学——表面工程学。它综合了各学科的特点，具有多样性、综合性、广泛性、功能性、实用性、创新性等诸多特点，已经产生了巨大的社会效益和经济效益。

在日常的教学、科研过程中我们发现，表面处理技术在民用工程、军事武器装备等方面的应用日益广泛，地位越来越重要，作用越来越大。在一些相关学科，比如化工、环境保护、机械设计与制造、金属加工、材料腐蚀与防护等学科的教学、科研中经常涉及金属或非金属表面处理技术的知识。

本书是在相关国防科研项目研究成果的基础上，收集国内外相关资料，并结合研究成果在武器装备中应用的经验编写而成。第1章对表面处理技术进行了简单分类，并对常见的表面处理技术进行了简单说明；第2章对表面处理技术中的膜层技术进行详细介绍，并提供了许多处理工艺的配方及工艺条件；第3章对表面处理技术中的涂层技术进行详细介绍；第4章给出了表面处理后的膜层、涂层的质量检验项目和方法；第5~7章重点从表面防护的角度进行详细说明，主要介绍金属表面防护在军事上的隐身技术、缓蚀剂技术和包装技术等3个方面的应用。

本书编写过程中，参考了大量国内外著作及文献资料，在此谨向原作者表示崇高的敬意和衷心的感谢。

表面处理技术涉及内容丰富，限于编写人员水平及实际工作经验水平，书中难免存在错漏之处，恳请读者批评指正，多提宝贵意见。

编 者  
2011年8月

# 目 录

<b>1 总论</b> .....	1
1.1 分类 .....	1
1.2 基本概念 .....	3
1.2.1 电镀与电刷镀 .....	3
1.2.2 化学镀 .....	3
1.2.3 化学转化膜 .....	3
1.2.4 涂装 .....	3
1.2.5 热喷涂 .....	4
1.2.6 热浸镀 .....	4
1.2.7 真空蒸镀 .....	4
1.2.8 溅射镀 .....	4
1.2.9 离子镀 .....	4
1.2.10 化学气相沉积 (简称 CVD) .....	5
1.2.11 化学热处理 .....	5
1.2.12 离子注入 .....	5
1.2.13 激光表面加工 .....	5
1.3 薄膜技术 .....	5
1.3.1 薄膜的分类 .....	5
1.3.2 薄膜制备 .....	6
1.3.3 薄膜的应用及发展趋势 .....	6
1.4 涂层技术 .....	6
1.4.1 涂层定义 .....	6
1.4.2 涂层分类 .....	6
<b>2 膜层处理技术</b> .....	8
2.1 化学氧化技术 .....	9
2.1.1 钢铁件的高温化学氧化 .....	10
2.1.2 钢铁件的常温化学氧化 .....	13
2.1.3 铝及铝合金的化学氧化 .....	15
2.1.4 铝及铝合金的阳极氧化 .....	18
2.1.5 铝及铝合金的硬质阳极氧化 .....	22
2.1.6 铝及铝合金阳极氧化膜的着色 .....	24

2.1.7 铝及铝合金阳极氧化膜的封闭 .....	26
2.2 磷化技术 .....	28
2.2.1 钢铁件的电化学转化(磷化) .....	28
2.2.2 钢铁件的黑色磷化工艺 .....	41
2.2.3 其他金属的磷化处理 .....	43
2.3 电刷镀技术 .....	46
2.3.1 概述 .....	46
2.3.2 电刷镀设备 .....	47
2.3.3 电刷镀的基本原理 .....	49
2.3.4 电刷镀溶液 .....	49
2.3.5 电刷镀工艺 .....	50
2.3.6 电刷镀技术展望 .....	53
附件 磷化液总酸度、游离酸度的测定方法 .....	54
<b>3 涂层技术</b> .....	<b>56</b>
3.1 涂料 .....	56
3.1.1 涂料的发展 .....	56
3.1.2 涂料的类型 .....	59
3.2 涂装前处理技术 .....	74
3.2.1 钢铁件表面涂装前处理 .....	75
3.2.2 铝及铝合金件表面涂装前处理 .....	78
3.2.3 塑料件表面涂装前处理 .....	79
3.2.4 木质件表面涂装前处理 .....	80
3.3 涂装技术 .....	81
3.3.1 喷涂技术 .....	82
3.3.2 静电喷塑技术 .....	85
3.3.3 电泳技术 .....	87
3.3.4 热喷涂 .....	90
<b>4 性能检测技术</b> .....	<b>93</b>
4.1 外观 .....	93
4.1.1 钢铁件氧化膜外观 .....	93
4.1.2 钢铁件磷化膜外观 .....	94
4.1.3 铝及铝合金阳极氧化膜外观 .....	94
4.1.4 铝及铝合金硬质阳极氧化膜外观 .....	95
4.1.5 铝及铝合金铬酸化学氧化膜的外观 .....	95
4.1.6 镁及镁合金氧化膜的外观 .....	95
4.1.7 铜及铜合金氧化膜的外观 .....	96
4.1.8 铜及铜合金钝化膜的外观 .....	96

4.1.9 表面涂膜外观检测方法 .....	96
4.2 转化膜的质量测定及厚度测量 .....	97
4.2.1 质量测定 .....	97
4.2.2 厚度测定 .....	98
4.3 耐腐蚀性 .....	99
4.3.1 大气腐蚀试验 .....	99
4.3.2 人工加速腐蚀试验 .....	102
4.3.3 点滴试验 .....	107
4.4 耐磨性 .....	108
4.4.1 吹砂试验 .....	109
4.4.2 落砂试验 .....	109
4.4.3 摩擦磨损试验 .....	109
4.5 结合力 .....	110
4.5.1 定性检验方法 .....	110
4.5.2 定量检验方法 .....	112
4.6 冲击强度 .....	113
4.6.1 试验仪器及技术指标 .....	113
4.6.2 仪器的校正 .....	113
4.6.3 测定方法 .....	114
4.6.4 注意事项 .....	114
4.7 老化性能 .....	114
4.7.1 大气老化试验 .....	114
4.7.2 人工加速老化试验 .....	115
<b>5 表面工程技术的其他应用——隐身 .....</b>	<b>117</b>
5.1 军事表面工程学的应用 .....	117
5.1.1 表面隐身技术 .....	117
5.1.2 表面伪装技术 .....	119
5.2 隐身技术的发展过程 .....	120
5.3 隐身技术的途径 .....	121
5.3.1 隐身外形技术 .....	121
5.3.2 隐身材料技术 .....	121
5.3.3 隐身结构技术 .....	122
5.4 隐身技术及原理 .....	122
5.4.1 雷达隐身技术 .....	123
5.4.2 红外隐身技术 .....	125
5.4.3 可见光隐身技术 .....	127
5.4.4 激光隐身技术 .....	129
5.4.5 可见光、红外光、激光复合隐身技术 .....	130

5.4.6	声波隐身技术 .....	130
5.4.7	其他目标特征信号控制技术 .....	131
5.5	新型隐身技术 .....	131
5.5.1	纳米隐身技术 .....	131
5.5.2	手性材料 .....	134
5.5.3	智能型隐身材料 .....	134
5.5.4	导电聚合物 .....	134
5.5.5	仿生学隐身技术 .....	135
5.5.6	微波传播路径指示技术 .....	135
5.5.7	多晶铁纤维吸收剂 .....	135
5.5.8	吸波结构材料 .....	135
5.5.9	等离子体隐身技术 .....	136
5.6	反隐身技术 .....	138
5.7	隐身技术展望 .....	139
6	缓蚀剂防腐蚀技术 .....	140
6.1	概述 .....	142
6.1.1	定义 .....	142
6.1.2	工业生产对缓蚀剂的要求 .....	142
6.1.3	缓蚀剂分类 .....	143
6.2	缓蚀剂作用机理 .....	145
6.2.1	电化学机理 .....	145
6.2.2	物理化学吸附机理 .....	145
6.2.3	界面化学反应成膜机理 .....	146
6.2.4	协同机理 .....	146
6.3	腐蚀监测技术 .....	146
6.3.1	电化学方法的腐蚀监测技术 .....	147
6.3.2	金属腐蚀监测仪器的发展及其趋势 .....	150
6.4	酸洗缓蚀剂 .....	150
6.4.1	酸洗缓蚀剂的特点 .....	151
6.4.2	常用的酸洗缓蚀剂 .....	151
6.4.3	酸性介质的缓蚀剂示例 .....	153
6.5	中性介质缓蚀剂 .....	155
6.5.1	中性介质中影响腐蚀的因素 .....	156
6.5.2	常见的中性介质缓蚀剂 .....	156
6.6	油溶性缓蚀剂 .....	158
6.7	气相缓蚀剂 .....	159
6.7.1	气相防锈技术的优势 .....	159
6.7.2	气相缓蚀剂的发展 .....	159



6.7.3	气相防锈技术的应用现状 .....	162
6.7.4	我国气相防锈技术的发展和应 用 .....	163
6.7.5	国内外军队对气相防锈产品的研究和应用情况 .....	164
6.7.6	常见的气相缓蚀剂 .....	165
6.7.7	气相缓蚀剂的使用原则 .....	167
<b>7</b>	<b>金属产品的包装防护技术 .....</b>	<b>169</b>
7.1	概述 .....	169
7.1.1	包装的功能 .....	169
7.1.2	包装设计 .....	170
7.2	防潮包装 .....	175
7.3	防锈包装 .....	178
7.3.1	防锈包装要求 .....	179
7.3.2	防锈包装方法 .....	179
7.4	防静电包装 .....	197
<b>附 录</b>	<b>.....</b>	<b>199</b>
附录 1	表面处理与防护技术相关标准 (部分) .....	199
附录 2	GB/T 11376—1997 金属的磷酸盐转化膜 .....	202
附录 3	GB/T 15519—2002 化学转化膜钢铁黑色氧化膜规范和试验方法 .....	213
附录 4	GB/T 6807—2001 钢铁工件涂装前磷化处理技术条件 .....	217
附录 5	GB/T 6462—2005 金属和氧化物覆盖层厚度测量显微镜法 .....	221
附录 6	GB/T 12612—2005 多功能钢铁表面处理液通用技术条件 .....	228
附录 7	GB/T 10125—1997 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验 .....	234
附录 8	GB/T 1771—1991 色漆和清漆耐中性盐雾性能的测定 .....	240
附录 9	GB/T 1740—1979 漆膜耐湿热测定法 .....	244
附录 10	QB/T 3824—1999 轻工产品黑色金属化学保护层的测试方法 浸渍点滴法 .....	245
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>246</b>

# 1 总 论

表面处理技术是用以改变材料表面特性，达到预防腐蚀目的的技术，可以追溯到古代。3000 多年前我国使用的大漆就是很好的例子。秦始皇墓二号坑出土的青铜剑经过 2000 多年岁月的考验，仍光亮如新。经分析，青铜剑表面有一层厚约  $10\mu\text{m}$  的含铬氧化层。这表明采用表面防护技术可以很好地防止或延缓腐蚀。

表面处理技术是近代表面技术与古典工艺相结合、繁衍、发展起来的，它包括表面改性、薄膜和涂层三大技术。它拥有表面分析、表面性能、表面层结合机理、表面失效机理、涂（膜）层材料、涂（膜）层工艺、施涂设备、测试技术、检测方法、标准、评价、质量与工艺过程控制等形成表面膜层工程化规模生产的成套技术和内容。

现代的表面处理技术是一个十分庞大的技术系统，它的涵盖范围包括防腐蚀技术、表面摩擦磨损技术、表面特征转换（例如表面声、光、磁、电的转换）技术、表面美化装饰技术等，现代表面技术可以按照设想改变物体的表面特性，获得一种全新的、与物体本身不同的特性，以适应人们的需求。电子束、离子束、激光束以及等离子体技术于 20 世纪 60~70 年代进入表面加工技术领域，发挥了它们特有的作用，使表面加工技术发生了划时代的进步，既推动了许多工业部门的飞速发展，又形成了自己的体系，出现了表面工程系统技术。有关表面改性转化技术、薄膜技术、涂镀层技术、表面工程应用技术的学术会议日益增多，国际上出现了表面工程研究热潮，表面工程技术成为 20 世纪 80 年代世界十大关键技术之一。进入 20 世纪 90 年代，各国竞相把表面工程列入研究发展规划。表面工程技术还成为美国工程科学院向美国国会提出的 21 世纪要加强发展的九大科学技术项目之一，它的研究范围几乎涉及了国民经济的各个领域和工业部门。现在表面工程已经发展成为横跨材料学、摩擦学、物理学、化学、界面力学和表面力学、材料失效与防护、金属热处理学、焊接学、腐蚀与防护学、光电子学等学科的边缘性、综合性、复合型学科。目前，我国国民经济处于快速发展阶段，需要大量的表面新技术，例如，国家重点工程建设中的西气东输、西电东送、南水北调、青藏铁路的建设都大量运用了表面新技术。

表面工程具有学科的综合性、手段的多样性、广泛的功能性、潜在的创新性、极强的实用性和巨大的增效性，因而受到各行业的重视，产生的经济效益令人瞩目。目前，我国部分表面技术的设备、材料和工艺已达到了国际先进水平。据不完全统计，仅我国自第 6 个五年计划以来，通过表面工程在设备维修领域和制造领域推广应用，已取得了几百亿元的经济效益。

## 1.1 分 类

表面处理技术有着十分广泛的内容，仅从一个角度进行分类难于概括全面，目前也没有统一的分类方法，我们可以从不同角度进行分类。

一般情况下,依据加工原理,可以将表面处理技术分为电化学处理技术、化学处理技术、热处理技术、真空处理技术及其他处理技术几大类。具体分类见表 1-1。

表 1-1 表面处理技术分类(I)

序 号	表面处理方法		序 号	表面处理方法	
1	化学方法	化学转化膜	9	真空处理方法	真空蒸发镀
2		化学镀层	10		溅射镀
3	电化学方法	电 镀	11		离子镀
4		阳极氧化	12		气相镀
5	热处理方法	热喷涂	13		离子注入
6		热烫印	14	其 他	冲击镀
7		热浸涂	15		涂 装
8		化学热处理	16		激光表面处理

根据具体的表面处理技术,表面处理技术可以分为:表面热处理、化学热处理、物理气相沉积、化学气相沉积、离子注入、电子束强化、激光强化、火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂、爆炸喷涂、静电喷涂、流化床涂覆、电泳涂装、堆焊、电镀、电刷镀、自催化沉积(化学镀)、热浸镀、化学转化、溶胶-凝胶技术、自蔓延高温合成、搪瓷等。

根据加工后的表面形态变化,还可以将表面处理技术分为电镀、阳极氧化、化学镀、化学转化膜处理(或化学转化)、热浸镀、热喷涂、热烫印、化学热处理、真空蒸发镀、溅射镀、离子镀、化学气相镀、离子注入、冲击镀、涂装、激光表面加工等。具体分类见表 1-2。

表 1-2 表面处理技术分类(II)

序 号	表面处理方法		序 号	表面处理方法	
1	表面改性技术	表面相变强化	7	薄膜技术	物理气相沉积
2		表面形变强化	8		化学气相沉积
3		表面扩散渗入	9	涂层技术	耐磨涂层
4		离子注入	10		耐腐蚀涂层
5		化学转化膜	11		功能涂层
6		电化学转化膜			

根据表面涂层(膜层)的使用目的,表面处理技术可以分为:表面强化、表面改性、表面装饰和表面功能化四大类。

(1) 表面强化又可以分为热处理强化、机械强化、冶金强化、涂层强化和薄膜强化等,着重提高材料的表面硬度、强度和耐磨性。

(2) 表面改性主要包括物理改性、化学改性、三束(激光、电子束和离子束)改性等,着重改善材料的表面形貌以及提高其表面耐腐蚀性能。

(3) 表面装饰包括各种涂料涂装和精饰技术等,着重改善材料的视觉效应并赋予其足够的耐候性。

(4) 表面功能化则是指使表面层具有上述性能以外的其他物理化学性能,如电学性

能、磁学性能、光学性能、敏感性能、分离性能、催化性能等。

根据待处理表面的材料种类，表面处理技术可分为金属（合金）表面层、陶瓷表面层、聚合物表面层和复合材料表面层四大类。具体表面处理方法有热喷涂、自催化沉积、激光表面处理、离子注入、热浸镀等。

根据表面处理所用材料，表面处理技术可分为原子沉积、颗粒沉积、整体覆盖、表面改性等。

## 1.2 基本概念

表面处理技术种类繁多。随着科学技术的不断发展，新的表面处理技术不断出现，下面仅就一些常用的表面技术做简要介绍。

### 1.2.1 电镀与电刷镀

在电解液中，工件为阴极。在外电流作用下，利用电解作用，作为阴极的具有导电性能的工件表面沉积一层与基体牢固结合的镀层，此过程称作电镀。该镀层主要是各种金属或合金，也可以是半导体。工件可以是金属，也可以是非金属。单金属镀层有锌、镉、铜、镍、铬、锡、银、金、钴、铁等数十种；合金镀层有锌-铜、镍-铁、锌-镍等一百多种。电镀方式也有多种，有槽镀、挂镀、吊镀、滚镀、刷镀等。

电刷镀是电镀的一种特殊方法，又称接触镀、选择镀、涂镀、无槽电镀等。电刷镀是指在阳极表面裹上棉花或涤纶棉絮等吸水材料，使其吸饱镀液，然后在作为阴极的零件上往复运动，使镀层牢固沉积在工件表面上。电刷镀不需将整个工件浸入电镀溶液中，所以能完成许多槽镀不能完成或不容易完成的电镀工作。

### 1.2.2 化学镀

化学镀是指在外无电流通过的情况下，电解质溶液中的金属离子发生还原反应，沉积在活化过的工件表面，形成镀层。工件可以是金属，也可以是非金属。镀覆层主要是金属和合金，最常用的是镍和铜，如化学镀镍、化学镀铜、化学镀银等。

### 1.2.3 化学转化膜

化学转化膜是指将金属工件置于特定的溶液中，由于金属工件与溶液接触并在一定条件下发生化学反应，某些物质沉积于金属工件表面，形成能保护金属不易受水和其他腐蚀介质影响的膜层。

由于金属基体直接参与成膜反应，因而化学转化膜与基体的结合力比电镀层要好得多。目前工业上常用的有铝和铝合金的化学氧化、阳极氧化，钢铁的氧化处理、磷化处理，铜的化学氧化、电化学氧化，锌的铬酸盐钝化等。

### 1.2.4 涂装

涂装是指用喷涂或刷涂的方法将涂料涂覆于工件表面而形成涂膜的过程，如喷漆、刷漆等。

涂料（俗称漆）为有机混合物或无机混合物，由成膜物质、颜料、溶剂和助剂组成，可以涂装在各种金属、塑料、木材、陶瓷、玻璃、水泥等制品上。涂膜具有保护、装饰或特殊性能（如绝缘、防腐、标志等），应用十分广泛。

### 1.2.5 热喷涂

热喷涂是指将金属（粉状或线材）、金属合金、金属陶瓷粉、塑料粉用火源（火焰或电弧）加热到熔融或部分熔融，以高的动能使其雾化成微粒并喷至工件表面，形成牢固的涂覆层。这类涂层具有耐磨、耐热、耐腐蚀等功能。

热喷涂的方法有多种，按热源可分为火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂（超音速喷涂）和爆炸喷涂等。

### 1.2.6 热浸镀

热浸镀是指将工件浸在熔融的液态金属中，使工件表面发生一系列物理和化学反应，取出后表面形成金属镀层。工件金属的熔点必须高于镀层金属的熔点。常用的镀层金属有锡、锌、铝、铅等。

热浸镀工艺包括表面预处理、热浸镀和后处理三部分。按表面预处理方法的不同，它可分为熔剂法和保护气体还原法。热浸镀的主要目的是提高工件的防护能力，延长使用寿命。

### 1.2.7 真空蒸镀

真空蒸镀是将工件放入真空室，并用一定方法加热镀膜材料，使其蒸发或升华，飞至工件表面凝聚成膜。工件材料可以是金属、半导体、绝缘体乃至塑料、纸张、织物等；而镀膜材料也很广泛，包括金属、合金、化合物、半导体和一些有机聚合物等。加热镀膜材料方式有电阻、高频感应、电子束、激光、电弧加热等。

### 1.2.8 溅射镀

溅射镀是将工件放入真空室，并用正离子轰击作为阴极的靶（镀膜材料），使靶材中的原子、分子逸出，飞至工件表面凝聚成膜。溅射粒子的动能约为  $10\text{eV}$ ，为热蒸发粒子的 100 倍。按入射正离子来源不同，可分为直流溅射、射频溅射和离子束溅射。入射正离子的能量还可用电磁场调节。溅射镀膜的致密性和结合强度较好，基片温度较低，但成本较高。

### 1.2.9 离子镀

离子镀是将工件放入真空室，并利用气体放电原理将部分气体和蒸发源（镀膜材料）逸出的气相粒子电离，在离子轰击工件的同时，把蒸发物或其反应产物沉积在工件表面成膜。该技术是一种等离子体增强的物理气相沉积技术，镀膜致密，结合牢固，可在工件温度低于  $550^{\circ}\text{C}$  时得到良好的镀层，绕镀性也较好。常用的方法有阴极电弧离子镀、热电子增强电子束离子镀、空心阴极放电离子镀。

### 1.2.10 化学气相沉积 (简称 CVD)

化学气相沉积简称 CVD, 是将工件放入密封室, 加热到一定温度, 通入反应气体, 在密闭室内发生气相化学反应, 在工件表面沉积成膜。成膜物质既可以是气态, 也可以是液态或固态。所采用的化学反应有多种类型, 如热分解反应、氢还原反应、金属还原反应、等离子体激发反应、光激发反应等。加热工件的方式有电阻加热、高频感应加热、红外线加热等。采用的主要设备有气体的发生、净化、混合、输运装置, 以及工件加热、反应室、排气装置。主要方法有热化学气相沉积、低压化学气相沉积、等离子体化学气相沉积、金属有机化合物气相沉积、激光诱导化学气相沉积等。

### 1.2.11 化学热处理

化学热处理是将金属或合金工件置于一定温度的活性介质中保温, 使一种或几种元素渗入它的表层, 以改变其化学成分、组织和性能的热处理工艺。按渗入的元素可分为渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硼、渗金属等。渗入元素介质可以是固体、液体和气体, 但都要经过介质中化学反应、外扩散、相界面化学反应 (或表面反应) 和工件中扩散 4 个过程。

### 1.2.12 离子注入

离子注入是将所需的气体或固体蒸气在真空系统中电离, 引出离子束后在数千电子伏至数十万电子伏加速下直接注入材料, 达一定深度, 从而改变材料表面的成分和结构, 达到改善性能的目的。其优点是注入元素不受材料固溶度限制, 适用于各种材料, 工艺和质量易控制, 注入层与基体之间没有不连续界面。它的缺点是注入层不深、对复杂形状的工件注入有困难。

### 1.2.13 激光表面加工

激光表面加工是指用激光对工件表面照射, 改变其结构的过程。如激光淬火、激光重溶等。

## 1.3 薄膜技术

薄膜, 顾名思义, 通常指厚度为  $100\text{nm} \sim 25\mu\text{m}$  的膜层。近年来, 薄膜技术迅猛发展, 已应用至生产、生活的各个方面。

### 1.3.1 薄膜的分类

按用途, 薄膜可以分为以下几类:

- (1) 光学薄膜。主要包括: 反射膜、增反膜、低辐射系数膜、防激光致盲膜。
- (2) 微电子薄膜。主要包括: 电极膜、电子元件膜、传感器膜、晶体管薄膜。
- (3) 光电子薄膜。主要包括: 探测器膜、光敏电阻膜、光导摄像靶膜。
- (4) 集成光学薄膜。主要包括: 光波导膜、光开关膜、光调制膜、光偏转膜。
- (5) 信息储存膜。主要包括: 磁记录膜, 如磁带、磁卡、硬磁盘、磁鼓、光盘存

储等。

(6) 防护功能薄膜。主要包括：防腐膜、耐磨膜、耐高温氧化膜、防潮膜、隔热膜等。

### 1.3.2 薄膜制备

薄膜的制备方法主要有物理气相沉积 (PVD) 和化学气相沉积 (CVD)。

### 1.3.3 薄膜的应用及发展趋势

各种气相沉积是当前世界上著名研究机构和大学竞相开展的具有挑战性的研究课题。日前该技术在信息、计算机、半导体、光学仪器等产业及电子元器件、光电子器件、太阳能电池、传感器件等制造中应用十分广泛，在机械工业中，制作硬质耐磨镀层、耐腐蚀镀层、热障镀层及固体润滑镀层等方面也有较多的研究和应用，其中 TiNi 等镀膜刀具的普及已引起切削领域中的一场革命，金刚石薄膜、立方氮化硼薄膜的研究也十分火热，并已向实用化方面推进。

在不同 PVD、CVD 工艺的基础上，通过发展和复合很多新的工艺和设备，如离子束辅助沉积 (IBAD)、等离子体化学气相沉积 (PCVD) 与空心阴极多弧复合离子镀膜装置、离子注入与油溅射镀或蒸镀的复合装置、等离子体浸没式离子注装置等不断将该类技术推向新的高度。

## 1.4 涂层技术

### 1.4.1 涂层定义

关于涂层，目前比较公认的，广义上的定义是，用物理的、化学的或其他方法，在金属或非金属基体表面形成的，具有一定厚度的、不同于基体材料，且具有一定强化、防护或其他特殊功能的覆盖层。

一般情况下，涂层还被称作膜、涂膜、覆盖层、镀层等。

对于涂层，严格一些的，狭义上的定义为：用物理的、化学的或其他方法，在金属或非金属基体表面形成的，具有一定厚度的（一般大于  $10\mu\text{m}$ ）、不同于基体材料，且具有一定强化、防护或其他特殊功能的覆盖层。

由此可见，广义上和狭义上对涂层的定义，主要区别在于厚度的确定。一般情况下，物理沉积和化学沉积所制备的“涂层”厚度一般小于  $25\mu\text{m}$ ，称为“膜”；铝及铝合金阳极氧化处理制备得到的“涂层”厚度仅为  $0.3\sim 4\mu\text{m}$ ，称为“膜”或“氧化膜”；铝及铝合金硬质阳极氧化处理制备得到的“涂层”厚度达  $60\sim 250\mu\text{m}$ ，也称为“膜”。因此，对于涂层的定义，还要考虑习惯说法的问题。

### 1.4.2 涂层分类

按用途，涂层可以分为以下几类：

(1) 耐蚀涂层。主要包括：一般涂料涂层、富锌涂层、重防腐涂层、电镀锌（或锰、

锡、铅-锡合金)涂层、热喷涂锌(或铝)涂层、热浸镀锌(或铝、锡)涂层、塑料涂层、磷酸盐(或铬酸盐)涂层、陶瓷涂层、搪玻璃涂层等。

(2) 耐磨涂层。主要包括:复合电镀耐磨涂层、电刷镀涂层、火焰及电弧喷涂涂层、化学气相沉积涂层、耐磨堆焊涂层、喷焊涂层、激光处理耐磨涂层、等离子喷涂特种陶瓷涂层、铸渗复合耐磨涂层、火焰喷涂纳米复合陶瓷涂层等。

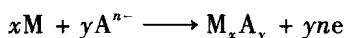
(3) 特殊功能涂层。主要包括:隐身功能涂层、抗海洋生物涂层、生物相容性涂层、热障涂层、可磨耗密封涂层、黏结固体润滑涂层、防腐耐磨涂层、减磨涂层、亲水与介电涂层、非晶态合金层、耐高温黏结涂层、木材表面防护装饰涂层、降温涂层等。



## 2 膜层处理技术

膜层处理技术主要是指利用化学方法或电化学方法对金属表面进行防护处理的相关技术。膜层处理是在金属表面上的化学反应，即金属的外层原子和选配的介质的阴离子反应，在表面生成一层稳定的、难溶的化学（电化学）转化膜的处理过程。

一般情况下，金属表面的化学转化膜的形成可以表示成：



式中，M 为金属； $A^{n-}$  为阴离子或阴离子团。

由此反应式可以看出，化学转化膜同金属上的涂漆层不同，其生成是金属工件表面的金属原子同介质中的阴离子（或阴离子团）反应，形成化合物  $M_xA_y$  的过程。由此可见，化学转化膜的形成实际上是受控的金属腐蚀。另外，在化学转化膜的形成中，发生了电子的转移，所以化学转化膜的形成既可以是金属/介质界面间的纯氧化还原反应，也可以是有外加电源的电化学反应。

需要注意的是，上述化学反应式并不能完全反应化学转化膜的形成过程，真实的化学转化膜过程比较复杂，是化学、电化学、物理化学等多个方面的过程的总结果，并不是简单形成式中化合物  $M_xA_y$  的过程。化学转化膜几乎可以在所有金属表面形成，目前应用较多的是钢铁、铝、铜、锌及其合金的转化膜，本章重点介绍钢铁、铝及铝合金表面的膜层转化技术。

(1) 转化膜的分类。在所有的金属表面，化学转化膜都能够生成。根据转化膜的形成过程及特点，可以有如下分类。

1) 按表面转化过程中外加电流存在与否，可分为化学转化膜与电化学转化膜（阳极转化膜）。

2) 按主要成膜物质，可分为氧化物膜、铬酸盐膜、磷酸盐膜、草酸盐膜等。

3) 按界面反应类型，可分为转化膜与伪转化膜两类。前者是指由基体金属溶出的重金属离子与处理液中的阴离子（阴离子团）反应生成的转化膜。后者是指化学处理液中的重金属离子通过二次反应生成的转化膜。

4) 按工件基体材料的不同，分为钢铁转化膜、铝及铝合金转化膜、锌材转化膜、铜材转化膜及镁材转化膜等。

5) 按用途，可分为涂装底层转化膜、塑性加工用转化膜、防锈用转化膜、装饰性转化膜、减摩性转化膜、耐磨性转化膜、绝缘性转化膜等。

6) 根据形成膜层的处理液组成，可分为氧化物膜、磷酸盐膜、铬酸盐膜。

氧化物膜：金属在含有氧化剂的溶液中形成的膜，其成膜过程叫氧化。

磷酸盐膜：金属在磷酸盐溶液中形成的膜，其成膜过程称为磷化。

铬酸盐膜：金属在含有铬酸或铬酸盐的溶液中形成的膜，其成膜过程习惯上称钝化。