



高等学校教材



表面处理技术概论

刘光明 主编

BIAOMIAN
CHULI
JISHU
GAILUN



化学工业出版社

高等学校教材

表面处理技术概论

刘光明 主 编
刘红波 李多生 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书挑选了表面工程领域中最常用的一些技术作为主要内容,着重介绍了传统的表面技术知识,也特别介绍了表面工程领域的前沿动态和最新进展。具体内容包括:电镀与化学镀、涂料与涂装技术、转化膜技术、气相沉积技术、热喷涂与堆焊、化学热处理、热浸镀和高能束表面处理技术。

本书可作为高等院校材料学、材料物理与化学、材料科学与工程等专业的本科生教材或参考书,也可供相关专业师生和有关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

表面处理技术概论/刘光明主编. —北京:化学工业出版社, 2011. 1
高等学校教材
ISBN 978-7-122-10206-5

I. 表… II. 刘… III. 金属表面处理-高等学校-教材
IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 254245 号

责任编辑:陶艳玲
责任校对:边 涛

文字编辑:颜克俭
装帧设计:杨 北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷:北京云浩印刷有限责任公司
装 订:三河市前程装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 18½ 字数 460 千字 2011 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

人类应用表面处理技术已有上千年的历史，从 19 世纪工业革命开始表面处理技术开始迅速发展，尤其是最近几十年来，表面处理技术更是获得飞速的发展，涌现了大量的现代表面技术，在工、农业生产，生物、医学、人们日常生活中得到越来越多的应用。表面工程技术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型、综合型、复合型学科。表面工程技术具有学科的综合性、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。

由于表面处理技术应用范围越来越广，在许多工程应用中的重要地位日益凸显。包括化工、环境、冶金、机械制造和设计、金属材料工程等相关工科专业在教学中都会不同程度地涉及表面技术的知识。为此，我们结合教师多年来在教学、科研和生产实践中的成果，参考国内外该领域中的著作与技术资料编写了此书。鉴于表面技术涉及的内容非常丰富，本书挑选了表面工程领域中最常用的一些技术作为本教材的内容，着重介绍了传统的表面技术知识，也特别介绍了表面工程领域的前沿动态和最新进展。本书第 1 章由刘光明博士（南昌航空大学）和孙建春博士（重庆科技学院）执笔；第 2 章由朱明博士（西安科技大学）执笔；第 3 章由刘红波博士（深圳职业技术学院）执笔；第 4 章由曾荣昌博士（山东科技大学）执笔；第 5 章由李多生博士（南昌航空大学）执笔；第 6 章由罗英（江西师范科技学院）和尹孝辉博士（安徽工业大学）执笔；第 7 章由李超博士（辽宁大学）执笔；第 8 章由刘光明博士（南昌航空大学）执笔；第 9 章由周圣丰博士（南昌航空大学）执笔。全书由刘光明博士统稿。

在全书编写过程中得到了杜楠教授、赵晴教授、张国光博士和周雅教授等人的支持和帮助，在此致以衷心感谢。

在本书的编写过程中，编者参考了大量国内外相关文献，在此向原作者表示衷心的感谢！

本书可作为高等院校材料学、材料物理与化学、材料科学与工程等专业的本科生教材或参考书，也可供相关专业的师生和有关工程技术人员参考。

鉴于参编人员水平所限，书中难免有不当之处，恳请读者批评指正。

编者
南昌航空大学
2011 年 1 月

目 录

第 1 章 绪论	1	3.1.1 涂料的发展简史	64
1.1 表面技术的分类和内容	1	3.1.2 涂料的组成	65
1.2 表面工程技术的作用	4	3.1.3 涂料的分类	67
1.3 表面工程技术的主要任务	5	3.1.4 涂料的作用	67
1.4 表面工程技术的发展趋势	5	3.1.5 涂料的成膜方式	68
第 2 章 电镀与化学镀	10	3.1.6 常用涂料的特点	70
2.1 电镀的基本原理	11	3.1.7 涂料的发展方向及功能涂料	73
2.1.1 电镀的基本过程	11	3.2 涂装技术	83
2.1.2 电镀电源	13	3.2.1 涂装前处理	83
2.1.3 电镀电极	13	3.2.2 涂装技术	87
2.1.4 电镀挂具	15	思考题	101
2.1.5 电镀槽	15	第 4 章 转化膜技术	102
2.1.6 电镀溶液的组成及其作用	15	4.1 转化膜技术简介	102
2.1.7 影响镀层质量的因素	17	4.1.1 转化膜的分类	102
2.2 单金属电镀	18	4.1.2 化学转化膜常用处理方法	103
2.2.1 镀锌	18	4.1.3 防护性能	103
2.2.2 镀镍	22	4.1.4 表面转化膜用途	104
2.2.3 镀铬	28	4.2 阳极氧化	104
2.2.4 镀铜	34	4.2.1 铝及铝合金的阳极氧化	105
2.2.5 镀银	38	4.2.2 铝阳极氧化膜的着色和封闭	109
2.3 合金电镀	40	4.2.3 镁合金阳极氧化	112
2.3.1 合金电镀简介	40	4.3 微弧氧化	112
2.3.2 电镀铜锡合金(青铜)	43	4.3.1 铝及铝合金的微弧氧化	113
2.3.3 电镀铜锌合金(黄铜)	45	4.3.2 镁合金的微弧阳极氧化	121
2.4 复合电镀	47	4.4 化学氧化	123
2.4.1 复合镀层的沉积原理	49	4.5 金属的磷化	129
2.4.2 耐磨复合镀层	50	4.5.1 钢铁的磷化	130
2.4.3 自润滑复合镀层	51	4.5.2 有色金属的磷化处理	132
2.5 特种电镀	51	4.6 金属的铬酸盐钝化	135
2.5.1 脉冲电镀	51	4.7 着色处理技术	137
2.5.2 电刷镀	53	4.7.1 铝合金的着色	137
2.6 化学镀	56	4.7.2 不锈钢的着色	139
2.6.1 化学镀镍	56	思考题	143
2.6.2 化学镀铜	59	第 5 章 气相沉积技术	144
2.6.3 非金属表面化学镀	60	5.1 物理气相沉积	145
2.6.4 化学复合镀	62	5.1.1 真空蒸发沉积	146
思考题	62	5.1.2 电阻蒸发沉积	147
第 3 章 涂料与涂装技术	63	5.1.3 电子束蒸发沉积	148
3.1 涂料	64	5.1.4 溅射沉积	148

5.1.5	离子镀	152
5.1.6	外延沉积(生长)离子镀	154
5.2	化学气相沉积技术	157
5.2.1	化学气相沉积技术的特征	159
5.2.2	化学气相沉积反应物质源	160
5.2.3	化学气相沉积沉积层质量影响因素	160
5.2.4	化学气相沉积装置	161
5.3	气相沉积技术制备薄膜	164
5.3.1	等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术	164
5.3.2	PECVD 过程的动力学	166
5.3.3	PECVD 装置	166
5.3.4	PECVD 技术制备薄膜材料	167
	思考题	172
第 6 章	热喷涂与堆焊	173
6.1	热喷涂	173
6.1.1	热喷涂简介	173
6.1.2	热喷涂工艺	178
6.1.3	热喷涂材料	184
6.1.4	冷喷涂技术	187
6.2	堆焊技术	191
6.2.1	堆焊技术简介	191
6.2.2	氧-乙炔火焰堆焊	194
6.2.3	手工电弧堆焊	198
6.2.4	埋弧堆焊	201
6.2.5	等离子弧堆焊	209
6.2.6	电渣堆焊	216
6.2.7	堆焊方法的选择	217
	思考题	218
第 7 章	化学热处理	219
7.1	化学热处理概述	219
7.2	化学热处理的分类与特点	220
7.2.1	化学热处理的分类	220
7.2.2	化学热处理的特点	221
7.3	典型的化学热处理	221
7.3.1	渗碳	221
7.3.2	渗氮	225
7.3.3	碳氮共渗	226
7.3.4	渗硼	227
7.3.5	渗硅	229
7.3.6	渗硫	230
7.3.7	渗金属	230
7.4	化学热处理技术的新发展	233

7.4.1	稀土化学热处理	233
7.4.2	机械能助渗化学热处理	233
7.4.3	真空化学热处理的发展	234
7.4.4	等离子体化学热处理	234
7.4.5	流态床化学热处理	235
7.4.6	高能束化学热处理	235
	思考题	236
第 8 章	热浸镀	237
8.1	热浸镀锌	239
8.1.1	热浸镀锌的基本原理	239
8.1.2	热浸镀锌层的形成过程	241
8.1.3	热镀锌生产工艺	241
8.1.4	影响热浸镀锌的因素	244
8.1.5	热浸镀锌的应用	246
8.2	热浸镀铝	246
8.2.1	热浸镀铝的基本原理	247
8.2.2	热浸镀铝层的形成过程	247
8.2.3	热镀锌生产工艺	248
8.2.4	影响热浸镀铝的因素	250
8.2.5	热浸镀铝钢的性能和应用	252
8.3	热浸镀锡	253
8.3.1	热浸镀锡的基本原理	253
8.3.2	热浸镀锡工艺	254
8.3.3	热浸镀锡层的性能及应用	255
	思考题	255
第 9 章	高能束表面处理技术	256
9.1	激光表面强化技术	256
9.1.1	概述	256
9.1.2	激光相变硬化(激光淬火)	258
9.1.3	激光表面合金化	262
9.1.4	激光熔覆	272
9.2	电子束表面强化技术	280
9.2.1	电子束表面处理工艺	280
9.2.2	电子束表面处理的特点	281
9.2.3	电子束表面处理的应用	282
9.3	离子束表面强化技术	282
9.3.1	离子注入的基本原理	282
9.3.2	离子注入强化及非晶化	283
9.3.3	离子注入强化的特点	285
9.3.4	离子注入强化的应用及发展方向	285
	思考题	286
	参考文献	287

第 1 章 绪 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。三千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两千多年岁月的考验,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。

表面工程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。

现代的表面工程是一个十分庞大的技术系统,它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 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,它所研究的范围,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 表面技术的分类和内容

(1) 表面技术分类 表面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。

① 按具体表面技术方法划分 包括表面热处理、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。每一类技术又进一步细分为多种方法，例如火焰喷涂包括粉末火焰喷涂和线材火焰喷涂，粉末喷涂又有金属粉末喷涂、陶瓷粉末喷涂和塑料粉末喷涂等。

② 按表面层的使用目的划分 大致可分为表面强化、表面改性、表面装饰和表面功能化四大类。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；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；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；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。

③ 按表面层材料的种类划分 一般分为金属（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。许多表面技术都可以在多种基体上制备多种材料表面层，如热喷涂、自催化沉积、激光表面处理、离子注入等；但有些表面技术只能在特定材料的基体上制备特定材料的表面层，如热浸镀。不过，并不能据此判断一种表面技术的优劣。

④ 从材料科学的角度划分 按沉积物的尺寸进行，表面工程技术可以分为以下4种基本类型。

（a）原子沉积 以原子、离子、分子和粒子集团等原子尺度的粒子形态在基体上凝聚，然后成核、长大，最终形成薄膜。被吸附的粒子处于快冷的非平衡态，沉积层中有大量结构缺陷。沉积层常和基体反应生成复杂的界面层。凝聚成核及长大的模式，决定着涂层的显微结构和晶型。电镀、化学镀、真空蒸镀、溅射、离子镀、物理气相沉积、化学气相沉积、等离子聚合、分子束外延等均属此类。

（b）颗粒沉积 以宏观尺度的熔化液滴或细小固体颗粒在外力作用下于基体材料表面凝聚、沉积或烧结。涂层的显微结构取决于颗粒的凝固或烧结情况。热喷涂、搪瓷涂覆等都属此类。

（c）整体覆盖 欲涂覆的材料于同一时间施加于基体表面。如包箔、贴片、热浸镀、涂刷、堆焊等。

（d）表面改性 用离子处理、热处理、机械处理及化学处理等方法处理表面，改变材料表面的组成及性质。如化学转化镀、喷丸强化、激光表面处理、电子束表面处理、离子注入等。

（2）表面技术的内容 表面技术内容种类繁多，随着科技不断发展，新的技术也不断涌现，下面仅就一些常见的表面技术做简单介绍。

① 电镀与电刷镀 利用电解作用，使具有导电性能的工件表面作为阴极与电解质溶液接触，通过外电流的作用，在工件表面沉积与基体牢固结合的镀覆层。该镀覆层主要是各种金属和合金。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，有槽镀如挂镀、吊镀、滚镀、刷镀等。电镀在工业上应用很广泛。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。其设备主要由电源、刷镀工具（镀笔）和辅助设备（泵、旋转设备等）组成，是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。它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。

② 化学镀 是在无外电流通过的情况下,利用还原剂将电解质溶液中的金属离子化学还原在呈活性催化的工件表面,沉积出与基体牢固结合的镀覆层。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。

③ 涂装 它是用一定的方法将涂料涂覆于工件表面而形成涂膜的全过程。涂料(俗称漆)为有机混合物,一般由成膜物质、颜料、溶剂和助剂组成,可以涂装在各种金属、陶瓷、塑料、木材、水泥、玻璃等制品上。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。

④ 堆焊和熔结 堆焊是在金属零件表面或边缘熔焊上耐磨、耐蚀或特殊性能的金属层,修复外形不合格的金属零件及产品,提高使用寿命,降低生产成本,或者用它制造双金属零部件。熔结与堆焊相似,也是在材料或工件表面熔敷金属涂层,但用的涂覆金属是一些以铁、镍、钴为基,含有强脱氧元素硼和硅而具有自熔性和熔点低于基体的自熔性合金,所用的工艺是真空熔敷、激光熔敷和喷熔涂覆等。

⑤ 热喷涂 它是将金属、合金、金属陶瓷材料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。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。经热喷涂的工件具有耐磨、耐热、耐蚀等功能。

⑥ 电火花涂覆 这是一种直接利用电能的高密度能量对金属表面进行涂覆处理的工艺,即通过电极材料与金属零部件表面间的火花放电作用,把作为火花放电极的导电材料(如WC、TiC)熔渗于零件表面层,从而形成含电极材料的合金化涂层,提高工件表层的性能,而工件内部组织和性能不改变。

⑦ 热浸镀 它是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。

⑧ 真空蒸镀 它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。

⑨ 溅射镀 它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 10eV ,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,常用值为 10eV 量级。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。

⑩ 离子镀 它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,镀膜致密,结合牢固,可在工件温度低于 550°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。

⑪ 化学气相沉积(简称 CVD) 它是将工件放入密封室,加热到一定温度,同时通入反应气体,利用室内气相化学反应在工件表面沉积成膜。源物质除气态外,也可以是液态和固态。所采用的化学反应有多种类型,如热分解、氢还原、金属还原、化学输运反应,以及等离子体激发反应、光激发反应等。工件加热方式有电阻、高频感应、红外线加热等。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。

⑫ 化学转化膜 化学转化膜的实质是金属处在特定条件下人为控制的腐蚀产物,即金属与特定的腐蚀液接触并在一定条件下发生化学反应,形成能保护金属不易受水和其他腐蚀介质影响的膜层。它是由金属基体直接参与成膜反应而生成的,因而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阳极氧化、铝和铝合金的化学氧化、钢铁氧化处理、钢铁磷化处理、铜的化学氧化和电化学氧化、锌的铬酸盐钝化等。

⑬ 化学热处理 它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。

⑭ 高能束表面处理 它是主要利用激光、电子束和太阳光束作为能源,对材料表面进行各种处理,显著改善其组织结构和性能。

⑮ 离子注入表面改性 它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,达到改善性能之目的。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。

目前,表面技术领域的一个重要趋势是综合运用两种或更多种表面技术的复合表面处理技术。随着材料使用要求的不断提高,单一的表面技术因有一定的局限性而往往不能满足需要。目前已开发的一些复合表面处理,如等离子喷涂与激光辐照复合、热喷涂与喷丸复合、化学热处理与电镀复合、激光淬火与化学热处理复合、化学热处理与气相沉积复合等,已经取得良好效果。

另外,表面加工技术也是表面技术的一个重要组成部分。例如对金属材料而言,有电铸、包覆、抛光、蚀刻等,它们在工业上获得了广泛的应用。

1.2 表面工程技术的作用

① 金属材料及其制品的腐蚀、磨损及疲劳断裂等重要损伤,一般都是从材料表面、亚表面或因表面因素而引起的,它们带来的破坏和经济损失是十分惊人的。例如,仅腐蚀一项,据统计全世界钢产量的 1/10 由于腐蚀而损耗,工业发达国家因腐蚀破坏造成的经济损失占国民生产总值的 2%~4%,美国 1995 年因腐蚀造成的损失至少为 3000 亿美元,我国每年因腐蚀造成的损失至少达 2000 亿元。磨损造成的损失与之相近。因此,采用表面改性、涂覆、薄膜及复合处理等工艺技术,加强材料表面防护,提高材料表面性能,控制或防止表面损坏,可延长设备、工件的使用寿命,获得巨大的经济效益。

② 表面技术不仅是现代制造技术的重要组成与基础工艺之一,同时又为信息技术、航天技术、生物工程等高新技术的发展提供技术支撑。诸如离子注入半导体掺杂已成为超大规模集成电路制造的核心工艺技术。手机上的集成电路、磁带、激光盘、电视机的屏幕、计算机内的集成块等均赖以表面改性、薄膜或涂覆技术才能实现。生物工程中髌关节的表面修补,用超高密度高分子聚乙烯上再镀钴铬合金,寿命达15~25年,用羟基磷灰石(简称HAP)粒子与金属Ni共沉积在不锈钢基体上,植入人体后具有良好的生物相容性。又如人造卫星的头部锥体和翼前沿,表面工作温度几千度,甚至达10000℃,采用了隔热涂层、防火涂层和抗烧蚀涂层等复合保护基体金属,才能保证其正常运行。

③ 利用表面工程技术,使材料表面获得它本身没有而又希望具有的特殊性能,而且表层很薄,用材十分少,性能价格比高,节约材料和节省能源,减少环境污染,是实现材料可持续发展的一项重要措施。

④ 随着表面技术与科学的发展,表面工程的作用有了进一步扩展。通过专门处理,根据需要可赋予材料及其制品具有绝缘、导电、阻燃、红外吸收及防辐射、吸收声波、吸声防噪、防沾污性等多种特殊功能。也可为高新技术及其制品的发展提供一系列新型表面材料,如金刚石薄膜、超导薄膜、纳米多层膜、纳米粉末、碳60、非晶态材料等。

⑤ 随着人们生活水平的提高及工程美学的发展,表面工程在金属及非金属制品表面装饰作用也更引人注目和得到明显的发展。

1.3 表面工程技术的主要任务

① 提高金属材料抵御环境作用的能力。如提高材料及其制品耐腐蚀、抗高温氧化、耐磨减摩、润滑及抗疲劳性能等,从而延长其使用寿命。

② 根据需要,赋予材料及其制品表面力学性能、物理功能和多种特殊功能、声光磁电转换及存储记忆的功能;制造特殊新型材料及复层金属板材。

③ 赋予金属或非金属制品表面光泽的色彩、图纹、优美外观。

④ 实现特定的表面加工来制造构件、零件和元器件等。

⑤ 修复磨损或腐蚀损坏的零件;挽救加工超差的产品,实现再制造工程。

⑥ 研究各类材料表面的失效机理与表面工程技术的应用理论问题,开发新的表面工程技术;把“表面与整体”视为一个系统,进行现代化表面工程设计,获取更大的经济效益。

1.4 表面工程技术的发展趋势

堆焊与表面工程专业委员会在2001年第十次全国焊接会议上,回顾了表面工程技术的发展历程,概括了该领域的发展轨迹。展望了它将对21世纪科学技术总体水平和经济发展所起的促进作用,做了如下总结。

(1) 表面工程新技术不断涌现 传统的表面技术,随着科学技术的进步而不断创新。在电弧喷涂方面,发展了高速电弧喷涂,使喷涂质量大大提高。在等离子喷涂方面,已研究出射频感应耦合式等离子喷涂、反应等离子喷涂、用三阴极枪等离子喷枪喷涂及微等离子喷涂。在电刷镀方面研究出摩擦电喷镀及复合电刷镀技术。在涂装技术方面开发出了粉末涂料技术。在黏结技术方面,开发了高性能环保型黏结技术、纳米胶黏结技术、微胶囊技术。在

高能束应用方面发展了激光或电子束表面熔覆、表面淬火、表面合金化、表面熔凝等技术。在离子注入方面,继强流氮离子注入技术之后,又研究出强流金属离子注入技术和金属等离子体浸没注入技术。在解决产品表面工程问题时,新兴的表面技术与传统的表面技术相互补充,为表面工程工作者提供了宽广的选择余地。

(2) 研究复合表面技术 在单一表面技术发展的同时,综合运用两种或多种表面技术的复合表面技术(也称第二代表面技术)有了迅速的发展。复合表面技术通过多种工艺或技术的协同效应使工件材料表面体系在技术指标、可靠性、寿命、质量和经济性等方面获得最佳的效果,克服了单一表面技术存在的局限性,解决了一系列工业关键技术和高新技术发展中特殊的技术问题。强调多种表面工程技术的复合,是表面工程的重要特色之一。复合表面工程技术的研究和应用已取得了重大进展,如热喷涂和激光重熔的复合、热喷涂与刷镀的复合、化学热处理与电镀的复合等。

(3) 完善表面工程技术设计体系 表面工程技术设计是针对工程对象的工况条件和设备中零部件等寿命的要求,综合分析可能的失效形式与表面工程的进展水平,正确选择表面技术或多种表面技术的复合,合理确定涂层材料及工艺,预测使用寿命,评估技术经济性,必要时进行模拟实验,并编写表面工程技术设计书和工艺卡片。

目前,表面工程技术设计仍基本停留在经验设计阶段。有些行业和企业针对自己的工程问题开发出了表面工程技术设计软件,但局限性很大。随着计算机技术、仿真技术和虚拟技术的发展,建立有我国特色的表面工程技术设计体系既有条件又迫在眉睫。

欲建立较为完善的表面工程技术设计体系,当务之急是建立大型的表面工程数据库,广泛搜集包括材料成分与服役性能的关系,涂层性能与服役性能的关系,工况条件及其变化对表面层性能的要求,工艺方法以及相关工艺参数、工艺设备等一切有关表面工程的数据,评估现有理论和经验公式的成熟性,然后通过数学建模并应用计算机技术逐步建立和完善表面工程技术设计体系。要达到这个目标,仅靠某个单位或个人的力量显然是无法完成的,必须集合全行业的力量,通过充分的信息交换,实现资源共享、成果共享。

(4) 开发多种功能涂层 表面工程大量的任务是使零件、构件的表面延缓腐蚀、减少磨损、延长疲劳寿命。随着工业的发展,在治理这3种失效之外提出了许多特殊的表面功能要求。例如舰船上甲板需要有防滑涂层,现代装备需要有隐身涂层,军队官兵需要防激光致盲的镀膜眼镜,太阳能取暖和发电设备中需要高效的吸热涂层和光电转换涂层,建筑业中的玻璃幕墙需要有阳光控制膜等。此外,隔热涂层、导电涂层、减振涂层、降噪涂层、催化涂层、金属染色技术等也有广泛的用途。在制备功能涂层方面,表面技术也可大显身手。

(5) 研究开发新型涂层材料 表面涂层材料是表面技术解决工程问题的重要物质基础。当前发展的涂层新材料,有些是单独配制或熔炼而成的,有些则是在表面技术的加工过程中形成的,后一类涂层材料的诞生,进一步显示了表面工程的特殊功能。轿车涂装技术中新发展的第五代阴极电泳涂料(ED5),其泳透力比前几代进一步提高,有机溶剂、颜料含量降低,且不含有害金属铅,代表了阴极电泳涂料的发展趋势。以聚氯乙烯树脂为主要基料与增塑剂配成的无溶剂涂料,构成了现代汽车涂装中所用的抗石击涂料和焊缝密封胶,有效地防止了车身底板和焊缝出现过早腐蚀,并保证了车身的密封性。等离子喷涂 B_4C 涂层,具有很高的硬度和优异的抗辐射性能,是理想的核反应堆壁面材料。 Fe_3Al 是一种抗高温冲蚀的好材料,而且成本较低,被誉为“穷人用的不锈钢”。但是过去只能用铸造的方法来获取。采用高速电弧喷涂的方法制备出了 Fe_3Al 基涂层,突破了 Fe_3Al 无法应用于零件表面的难

题。以 Fe_3Al 为基础再与多种硬质粉末相复合,可以制备出抗高温氧化、硫化及抗冲蚀磨损的涂层,在军用装备和电站锅炉管道上有广阔的应用前景。

(6) 发展高能束堆焊技术 堆焊作为一种经济有效的表面改性方法是现代材料加工与制造业不可缺少的工艺手段。为了最大限度地发挥堆焊技术的优越性,优质、高效、低稀释率历来是国内外堆焊技术的重要研究方向。以激光堆焊为代表的高能束堆焊技术的特点是可以实现热输入的准确控制,涂层厚度大、热畸变小、成分和稀释率可控性好,可以获得组织致密、性能优越的堆焊层,因而成为国内外学者的研究热点,近十几年来得到了迅速发展。例如电子束堆焊,其能源利用率很高,可达 30% 以上。基材的加热不受金属蒸气的影响,熔敷金属冷却速度快,熔敷层的耐磨性显著提高。

聚焦光束表面堆焊是近年来发展起来的新型表面堆焊技术。聚焦光束加热的特点是金属材料对它的吸收率高,能源利用率达到 20% 以上;聚焦光束单道处理宽度大,设备造价仅为同功率激光的 $1/3$,工艺成本低。聚焦光束自动送粉堆焊技术的研究是高能束粉末堆焊技术的重要发展方向之一。

(7) 深化表面工程技术基础理论和测试方法研究 摩擦学是表面工程的重要基础理论之一。近 10 年来,针对具体的工程问题,摩擦学工作者做出了出色的成果,在摩擦副失效点判定、磨损失效的主要模式、磨损失效原因分析及对策等方面积累了丰富的经验,并在重大工程问题上做出了重要贡献。当前研究摩擦学问题的手段越来越齐全、先进,可以模拟各种条件进行试验研究,这些试验手段和已积累的研究方法、评估标准,有力地支持了表面工程技术的发展。

国外大量实践证明,工程摩擦学问题的投入与节约的效果相比约是 1:50 的关系,谁重视工程中摩擦学问题的投入,谁就能获得高额回报。

在腐蚀学研究方面,针对大气腐蚀、海洋环境腐蚀、化工储罐腐蚀、高温环境腐蚀、地下长输管线腐蚀、热交换设备腐蚀、建筑物中的钢筋水泥腐蚀等,应用各种现代材料进行了腐蚀机理和防护效果研究,提出了从结构到材料到维护一整套防腐治理措施。这些研究成果,对表面工程技术设计有很大的参考价值。

无论用什么表面技术在零件表面上制备涂覆层,必须掌握涂覆层与基体的结合强度、涂覆层的内应力等力学性能。这是表面工程技术设计的核心参数之一,也是研究和改进表面技术的重要依据。

对于涂覆层厚度大于 0.15mm 的膜层(如热喷涂涂层),尚可用传统的机械方法进行测试,但是对于涂覆层厚度小于 0.15mm 的膜层(如气相沉积几个微米的膜层)传统的机械方法已无能为力。而气相沉积技术又发展得很快,应用面越来越广,这就使研究新的测试方法更加紧迫。

近 10 年,一些学者用划痕法、X 射线衍射法、纳米压入法、基片弯曲法等思路 and 手段对薄膜的力学行为进行了深入研究,取得了长足的进步,但要达到形成相对严密自成体系的评价方法和技术指标尚有较大差距。

(8) 扩展表面工程技术的应用领域 表面工程技术已经在机械产品、信息产品、家电产品和建筑装饰中获得富有成效的应用。但是其深度、广度仍很不够。表面工程的优越性和潜在效益仍未得到很好发挥,需要做大量的宣传推广工作。表面技术在生物工程中的延伸已引起了人们的注意,前景十分广阔。如髋关节的表面修补,最常用的复合材料是在超高密度高分子聚乙烯上再镀钴铬合金,使用寿命可达 15~25 年,近些年又发展了羟基磷灰石(简称

HAP) 材料, 它是一种重要的生物活性材料, 与骨骼、牙齿的无机成分极为相似, 具有良好的生物相容性, 埋入人体后易与新生骨结合。但是 HAP 材料脆性大, 有的学者就用表面工程技术使 HAP 粒子与金属 Ni 共沉积在不锈钢基体上, 实现了牢固结合。备受家用电器厂家欢迎的是预涂型彩色钢板, 它是在金属材料表面涂上一层有机材料的新品种, 具有有机材料的耐腐蚀、色彩鲜艳等特点, 同时又具有金属材料的强度高、可成型等特点, 只须对其作适当的剪切、弯曲、冲压和连接即可制成多种产品外壳, 不仅简化了加工工序, 也减少了家用电器厂家加工设备的投资, 成为制作家用电器外壳的极佳材料。汽车制造业的表面加工任务很重, 呼吁表面工程由现在的汽车制造厂家处理转变为在原材料制造时就同时进行的出厂前主动处理。这种变革不是表面处理任务的简单转移, 更重要的是一种节能、节材、有利环保的举措。它可以简化除油、除锈工序, 还可以利用轧钢后的余热, 降低能耗。在西欧一些国家的钢厂中, 就对半成品进行表面处理, 如热处理、热浸镀、磷化、钝化等。

(9) 积极为国家重大工程建设服务 在新型军用飞机的研制过程中, 先进的胶黏技术、特种热处理技术、表面改性技术、薄膜技术以及涂层技术都发挥了重要作用。吸波材料的研制成功为装备隐形提供了重要的物质基础。离子注入、离子刻蚀和电子曝光技术的结合, 形成了集成电路微细加工技术, 成为制作超大规模集成电路的重要技术基础。

长江三峡工程, 与其说是土木工程, 不如说是钢铁工程, 在大坝全长 2309.47m 中钢铁结构闸门就占了 72%。在三峡工程中, 所有机械设备、金属结构、水工闸门以及隧洞、桥梁、公路、码头、储运设备都离不开表面工程。在国家科技攻关项目, 如“六五”(第 6 个五年计划, 余类同)“七五”、“八五”和“九五”攻关项目的安排上以及三峡工程重新论证和设计审查中, 表面工程的应用始终是一项研究和讨论的重要课题之一。从表面技术和涂覆材料的选择、喷涂工艺的制定到表面电化学保护等, 都在三峡重大装备研制项目中占有重要地位。

(10) 纳米表面工程正在形成 近年来, 纳米材料技术发展迅猛。众所周知, 特殊的表面性能是纳米材料的重要独特性能之一。表面工程无论在工艺方法和应用领域方面都与纳米材料技术有着不可分割的密切联系。如在传统的电刷镀溶液中, 加入纳米粉体材料。可以制备出性能优异的纳米复合镀层。在传统的机油添加剂中, 加入纳米粉体材料, 可以提高减摩性能, 并具有良好的自修复性能。

通过控制非晶物质的再结晶, 可以制成纳米块材。在热喷涂过程中, 高速飞行的粒子撞击冷基体, 冷却速度极高, 能够制备出非晶态涂层。控制随后的再结晶温度和时间, 可以得到纳米结构涂层。用这种方法已经得到了 WC-Co 和 NiCrBSi 自熔剂合金的纳米涂层。因此可以说表面工程是促进纳米技术, 特别是纳米材料结构化发展的主力军之一。由于表面工程对纳米材料的成功应用以及用表面工程技术制备纳米结构涂层的发展, 正在形成纳米表面工程技术新领域。

(11) 促进再制造工程的发展 20 世纪全球经济高速发展, 与此同时, 对自然资源的任意开发和对环境的无偿利用造成全球的生态破坏、资源浪费和短缺、环境污染等重大问题。其中机电产品制造业是最大的资源使用者, 也是最大的环境污染源之一。为解决这一时代课题, 再制造工程应运而生。再制造工程技术属绿色先进制造技术, 是对先进制造技术的补充和发展。报废产品的再制造是其产品全寿命周期管理的延伸和创新, 是实现可持续发展的重要途径, 再制造产业是可带来新的经济增长点的新兴产业。表面技术是再制造的关键之一, 起着基础性的作用。可以说没有表面技术, 就实现不了再制造。机械设备经长期使用出

现功耗增大、振动加剧、严重泄漏、维修费用过高，一般应该列为报废。这些现象的发生都是零件磨损、腐蚀、变形、老化，甚至出现裂纹这些失效的结果所造成的。磨损在零件表面发生，腐蚀从零件表面开始，疲劳裂纹由表面向内延伸，老化是零件表面与介质反应的结果，即使变形，也表现为表面相对位置的错移。所以“症结”都是表面问题。对这些问题，表面工程可以大显身手。

(12) 向自动化、智能化的方向迈进 在表面处理时，自动化程度最高的是汽车行业和微电子行业。以汽车车身涂装线为例，涂装工艺采用三涂层体系，即电泳底漆涂层、中间涂层、面漆涂层，涂层总厚度为 $110\sim 130\mu\text{m}$ ，涂装厂房为三层，一层为辅助设备层，二层为工艺层，三层为空调机组层，厂房是全封闭式，通过空调系统调节工艺层内的温度和湿度，并始终保持室内对环境的微正压，保持室内清洁度，各工序间自动控制，流水作业，确保涂装高质量。随着机器人和自动控制技术的发展，在其他表面技术的施工中（如热喷涂）实现自动化和智能化已为期不远。

(13) 降低对环保的负面效应 从宏观上讲，表面工程对节能、节材、环境保护有重大效能，但是对具体的表面技术，如涂装、电镀、热处理等均有“三废”的排放问题，仍会造成一定程度的污染。现在，在民用领域有氰电镀已经基本上被无氰电镀所代替，一些有利于环保的镀液相继被研制出来；镀锌工件的六价铬钝化也被三价铬钝化所取代。当前，在表面工程领域，提出了封闭循环，达到零排放，实现“三废”综合利用的目标。磷化处理中的废渣，可以压滤成渣块，但还不能逆向处理为有用之物，只能填埋。总的来看，表面工程工作者在降低对环保负面效应方面，仍是任重道远。

第 2 章 电镀与化学镀

电镀是一种表面加工工艺，它是利用电化学的方法将金属离子还原为金属，并沉积在金属或非金属制品表面上，形成符合要求的平滑致密的金属覆盖层。其实质是给各种制品穿上一层金属“外衣”，这层金属“外衣”就叫做电镀层，它的性能在很大程度上取代了原来基体的性质。电镀作为表面处理手段有着悠久的历史，其应用范围遍及工业、农业、军事、航空、化工和轻工业等领域。

概括起来，根据需要进行电镀的目的主要有 3 个。

(1) 提高金属制品的耐腐蚀能力，赋予制品表面装饰性外观。据不完全统计，全世界每年因腐蚀而报废的钢铁产品约占钢铁年产量的 1/3，因此防止金属腐蚀的任务十分艰巨。电镀层是一种有效的提高金属耐腐蚀性能的手段之一，也是最主要采用的手段之一。随着现代科技的发展，金属制品和部件越来越多，而且大多数外露于周围环境中，因此，为了防止金属制品腐蚀所需要的电镀层的数量很大。当前，人们对以防护制品免遭腐蚀为目的的镀层又提出了一定装饰要求，例如自行车、摩托车、钟表、家用电器、建筑五金等所使用的镀层，都具有防护与装饰的双重作用。此外，有些专以装饰为目的的镀层，例如门把手等表面的仿金镀层，也必须具有一定的防护性能，否则它们的装饰作用就不可能持久。所以说镀层的装饰性和防护性是分不开的。

(2) 赋予制品表面某种特殊功能，例如提高硬度、耐磨性、导电性、磁性、钎焊性、抗高温氧化性、减少接触面的滑动摩擦，增强反光能力、防止射线的破坏和防止钢铁件热处理时的渗碳和渗氮等。随着科学技术的不断发展，新的交叉学科不断涌现，对材料性能的要求也提出了许多新的特殊要求。在许多情况下，往往只需要一个符合性能要求的表面层就可以解决对材料的性能需要。耐磨镀层主要是依靠提高制品表面的硬度来提高其抗磨损能力，在工业上多采用镀硬铬，如各种轴和曲轴的轴颈、印花辊的辊面、发动机的汽缸内壁和活塞环、冲压模具的内腔等。不少技术部门需要使用高熔点的金属材料制造特殊用途的零部件，但这些材料有可能在高温下被氧化，而使零部件损坏，为解决此问题，可以在零件表面电镀高温抗氧化层，如铬合金镀层。在电子工业中则需要大量使用能够提高表面导电性的镀层，而在电子计算机设备中的磁环、磁鼓、磁盘、磁膜等储存部件，均需使用磁性材料，目前多采用以电镀法形成的镀层来满足这方面的要求。

(3) 提供新型材料，以满足当前科技与生产发展的需要，例如制备具有高强度的各种金属基复合材料，合金、非晶态材料，纳米材料等。在金属材料中加入具有高强度的第二相，可使结构材料的强度显著提高。例如，用 70%（体积）的镍和 30%（体积）的碳化硅颗粒制备的复合镀层，其耐磨性能较纯镍镀层要高很多。制备金属基复合材料的方法有很多种，与其他方法相比，电镀法具有工艺设备简单，操作比较容易控制，不需要高温、高压、高真空等繁杂技术，而且能源消耗低。所以，电镀（电铸）法制备新型材料有着广阔的前途，在当前新技术的发展与应用中有重大的意义。

现代电化学是由意大利化学家 L. V. Brugnatelli 在 1805 年发明的。Brugnatelli 利用了他的同事 Alessandro Volta 五年前的一项发明，用电极进行了第一次电沉积。但 Brugnatelli

的发明被法国科学院所压制，在之后的三十年中没有在一般的工业中应用。到了1839年，英国和俄罗斯科学家独立地设计了金属电沉积工艺，这种工艺类似于Brugnatelli的发明，用于印刷电路板的镀铜。不久之后，英国伯明翰的John Wright发现氰化钾是一个合适电镀黄金和白银的电解液，1840年，Wright的同事，乔治·埃尔金顿和亨利·埃尔金顿被授予第一个电镀专利。他们两人在伯明翰创建了电镀工厂，从此该技术开始传播到世界各地。随着电化学科学的成熟，其与电镀过程的关系渐渐被人们理解，其他类型的非装饰金属电镀工艺被开发出来。到19世纪50年代，商业电镀镍、铜、锡和锌也相继被开发出来。在两位埃尔金顿的发明专利基础上，电镀槽及其他装备被扩大到可以电镀许多大型物体和特定工件。

在19世纪后期，受益于发电机的广泛应用，电镀工业得到了蓬勃发展。随着发电机电流控制程度的提高，使许多需要提高耐磨和耐蚀性能的金属机械部件、五金件及汽车零部件得到处理，并可以批量处理，同时零部件的外观也得到了改善。两次世界大战和不断增长的航空业推动了电镀的进一步发展和完善，包括镀硬铬、铜合金电镀、氨基磺酸镀镍以及其他许多电镀过程。电镀设备也从以前的手动操作的沥青内衬木制槽发展到现在的全自动化设备，每小时能处理成千上万公斤的零部件。后来，美国物理学家理查德·费曼将金属电镀应用到塑料电镀，使其成为塑料表面装饰及防护涂层制备的主要手段之一。

旧中国的电镀工业可以说是一个空白，只是在上海、天津等少数几个沿海城市有一些小的电镀作坊，大多是外国资本家控制，技术落后，工人的劳动条件恶劣，仅能为一些日用小商品的生产服务。新中国成立后，随着大规模经济建设的开展，机器制造业迅速发展，大型的汽车和拖拉机制造厂、飞机制造厂、电子工厂以及仪器仪表工厂等相继建立。在所有机器制造企业中，大都有电镀车间投入使用，为电镀工业在我国的发展提供了物质基础。

随着国家的改革开放、科学技术的进步，近二十年来我国的电镀工业又有了新的的发展。首先，镀层的品种在不断增加，使用和研究过的镀层可达数百种。其次，需要在其表面镀覆金属层的基体材料品种也越来越多，除了通常在钢铁和铜等基体材料上电镀外，还实现了在轻金属（铝、镁及其合金）及锌基合金压铸件上的电镀。还发展了在非金属材料上的电镀，除了常见的在塑料上的电镀外，还可以将金属镀在玻璃、陶瓷、石膏以及纤维等上面。

2.1 电镀的基本原理

2.1.1 电镀的基本过程

电镀的基本过程（以镀镍为例）是将零件浸在金属盐的（如 NiSO_4 ）溶液中作为阴极，金属板作为阳极，接通电源后，在零件表面就会沉积出金属镀层。图2-1为电镀过程的示意。例如在硫酸镍电镀溶液中镀镍时，在阴极上发生镍离子得电子还原为镍金属的反应，这是主要的电极反应，其反应式为：



另外，镀液中的氢离子也会在阴极表面还原为氢的副反应：



析氢副反应可能会引起电镀零件的氢脆，造成电镀效率降

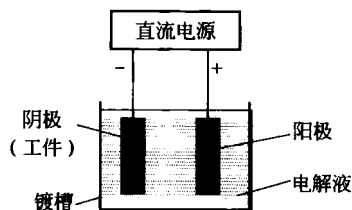


图 2-1 电镀基本过程示意