

董允 张廷森 林晓娉 编著

# 现代表面工程技术



机械工业出版社  
China Machine Press

17  
D76

461133

# 现代表面工程技术

董允 张廷森 林晓娉 编著



机械工业出版社

122513

本书主要涉及表面涂镀技术、表面改性技术和表面合金化技术。全书分两篇,共10章。第1篇表面工程基础理论简要介绍固体表面特性、金属磨损基本理论和金属腐蚀基本理论;第2篇金属表面工程技术,主要介绍热喷涂技术、电镀、化学镀、电刷镀、镀膜技术、高能束技术和热浸镀技术等,本篇在简要介绍表面工程技术基本原理的基础上,从实用角度出发论述了各种现代表面工程技术的工艺和应用实例。

本书可供从事表面工程技术的工程技术人员参考,也可供工科院校相关专业的师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

现代表面工程技术/董允等编著. —北京:机械工业出版社, 1999.12  
ISBN 7-111-07772-5

I. 现… II. 董… III. 金属表面保护 IV. TG17

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第56100号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

责任编辑:吴柏青 熊万武 版式设计:霍永明 责任校对:姚培新

封面设计:方 芬 责任印制:何全君

北京京丰印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

2000年3月第1版·第1次印刷

787mm×1092mm<sup>1</sup>/<sub>16</sub>·21.75印张·529千字

0 001—3 000册

定价:38.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换  
本社购书热线电话(010) 68993821、68326677-2527

# 前 言

磨损和腐蚀是机械设备零部件表面的两大主要失效形式，涉及工农业生产和人民生活的各个领域，它们所导致的经济损失十分惊人。据不完全统计，世界能源的  $1/3 \sim 1/2$  消耗于摩擦，机械零件 80% 失效原因是磨损；据一些工业发达国家的统计，每年由于腐蚀造成的直接损失约占国民生产总值的 1%~4%。

磨损和腐蚀是发生于机械设备零部件表面的材料流失的过程，虽然磨损与腐蚀是不可避免的，但若采取得力措施，可以提高机件的耐磨性、耐蚀性。金属表面工程技术主要是利用各种表面涂镀层及表面改性技术，赋予基体材料本身所不具备的特殊的力学、物理或化学性能，如高硬度、高耐磨性、耐蚀性、抗高温氧化性、抗辐射性等；另外，金属表面工程技术是一门涉及到表面物理、固体物理、等离子物理、电化学、冶金学等多学科的边缘学科技术，它溶入这些学科的理论 and 最新技术成果；再有，采用现代表面工程技术，不但可大幅度地提高工件的质量和性能，成倍地延长使用寿命，而且它们大多在技术上成熟，工艺上简便，经济上可行，能够取得事半功倍的效果。因此，近二十年来表面工程技术迅速发展，并逐渐成为一个独立的学科领域。

《现代表面工程技术》一书主要涉及表面涂镀技术、表面改性技术和表面合金化技术。书中简要介绍了表面工程技术的相关基础理论，从实用角度出发，论述了各种现代表面工程技术的工艺，例举了一些表面工程技术的应用实例，同时简明扼要地阐述了表面工程技术的基本原理。本书共分 10 章，其中绪论、第 1 章、第 2 章和第 7 章由董允同志编写；第 4 章、第 5 章和第 6 章由张廷森同志编写；第 3 章、第 8 章、第 9 章和第 10 章由林晓娉同志编写，全书由董允同志统稿。

由于作者水平有限，不当之处敬请读者指正。

作 者

# 目 录

|                        |     |  |
|------------------------|-----|--|
| 前言                     |     |  |
| 绪论                     | 1   |  |
| 0.1 机件的表面失效及表面工程技术发展概况 | 1   |  |
| 0.2 表面工程技术作用及分类        | 3   |  |
| 0.3 表面工程技术发展的主攻方向      | 6   |  |
| 第1篇 表面工程基础理论           |     |  |
| 第1章 固体表面特性             | 11  |  |
| 1.1 固体的表面结构            | 11  |  |
| 1.1.1 理想晶体表面与实际晶体表面    | 11  |  |
| 1.1.2 晶体表面缺陷           | 15  |  |
| 1.1.3 晶体表面偏聚           | 18  |  |
| 1.2 固体表面的吸附            | 19  |  |
| 1.2.1 固体表面上气体的吸附       | 20  |  |
| 1.2.2 固体表面上液体的吸附       | 21  |  |
| 1.2.3 固体表面之间的吸附        | 21  |  |
| 1.2.4 固体表面化学反应——氧化膜的形成 | 22  |  |
| 1.3 固体表面几何特性及其表述       | 23  |  |
| 1.4 金属表面的接触            | 25  |  |
| 1.4.1 接触表面间微凸体相互作用     | 25  |  |
| 1.4.2 接触面积             | 26  |  |
| 参考文献                   | 31  |  |
| 第2章 金属磨损基本理论           | 32  |  |
| 2.1 金属磨损基本概念           | 32  |  |
| 2.1.1 磨损的定义和分类         | 32  |  |
| 2.1.2 磨损评定参数           | 37  |  |
| 2.2 粘着磨损               | 38  |  |
| 2.3 磨料磨损               | 43  |  |
| 2.4 冲蚀磨损               | 51  |  |
| 2.5 微动磨损               | 54  |  |
| 2.6 疲劳磨损               | 57  |  |
| 2.7 腐蚀磨损               | 61  |  |
| 参考文献                   | 69  |  |
| 第3章 金属腐蚀基本理论           | 70  |  |
| 3.1 金属腐蚀定义与分类          | 70  |  |
| 3.2 电化学腐蚀              | 72  |  |
| 3.2.1 电化学腐蚀机理          | 72  |  |
| 3.2.2 电位—pH图及其应用       | 74  |  |
| 3.2.3 极化               | 76  |  |
| 3.2.4 金属的钝化            | 80  |  |
| 3.3 局部腐蚀               | 83  |  |
| 3.3.1 点腐蚀              | 83  |  |
| 3.3.2 晶间腐蚀             | 87  |  |
| 3.4 应力环境作用下的腐蚀         | 90  |  |
| 3.5 金属在自然环境中的腐蚀        | 92  |  |
| 3.5.1 大气腐蚀             | 92  |  |
| 3.5.2 土壤腐蚀             | 95  |  |
| 3.6 耐蚀涂覆层及金属耐蚀合金化原则    | 97  |  |
| 3.6.1 耐蚀涂覆层            | 97  |  |
| 3.6.2 金属耐蚀合金化原则        | 98  |  |
| 参考文献                   | 99  |  |
| 第2篇 金属表面工程技术           |     |  |
| 第4章 热喷涂技术              | 101 |  |
| 4.1 热喷涂技术及其发展          | 101 |  |
| 4.2 热喷涂技术概述            | 102 |  |
| 4.2.1 热喷涂的一般原理         | 102 |  |
| 4.2.2 热喷涂技术的分类及特点      | 103 |  |
| 4.3 热喷涂材料              | 106 |  |
| 4.3.1 金属及合金线材          | 106 |  |
| 4.3.2 热喷涂合金粉末          | 107 |  |
| 4.3.3 热喷涂陶瓷粉末          | 108 |  |
| 4.3.4 塑料               | 109 |  |
| 4.4 火焰喷涂               | 109 |  |
| 4.4.1 火焰喷涂基本原理与设备      | 109 |  |
| 4.4.2 火焰喷涂工艺           | 110 |  |
| 4.5 等离子喷涂              | 111 |  |
| 4.5.1 等离子及等离子弧的产生      | 112 |  |
| 4.5.2 等离子弧喷涂设备         | 112 |  |

|                                |            |                                           |            |
|--------------------------------|------------|-------------------------------------------|------------|
| 4.5.3 等离子喷涂工艺 .....            | 114        | 7.1 电刷镀基本原理及特点 .....                      | 170        |
| 4.6 电弧喷涂 .....                 | 115        | 7.2 电刷镀溶液 .....                           | 175        |
| 4.6.1 电弧喷涂的原理和特点 .....         | 115        | 7.2.1 表面预处理溶液 .....                       | 176        |
| 4.6.2 电弧喷涂设备 .....             | 116        | 7.2.2 单金属镀液 .....                         | 180        |
| 4.6.3 电弧喷涂工艺 .....             | 117        | 7.2.3 常用合金镀液 .....                        | 191        |
| 4.7 超音速喷涂 .....                | 118        | 7.2.4 退镀溶液及其它 .....                       | 197        |
| 4.8 喷焊 .....                   | 118        | 7.3 镀液的选择 .....                           | 199        |
| 4.8.1 粉末火焰喷焊 .....             | 119        | 7.4 电刷镀工艺 .....                           | 203        |
| 4.8.2 等离子弧喷焊 .....             | 119        | 7.4.1 黑色金属材料上的刷镀工艺 .....                  | 203        |
| 4.9 热喷涂技术的应用与涂层设计 .....        | 120        | 7.4.2 有色金属材料上的刷镀工艺 .....                  | 208        |
| 参考文献 .....                     | 121        | 7.4.3 塑料、玻璃、陶瓷、木器等非金属<br>材料的刷镀工艺 .....    | 209        |
| <b>第5章 电镀 .....</b>            | <b>123</b> | 7.5 摩擦电喷镀技术概述 .....                       | 213        |
| 5.1 电镀的基本原理 .....              | 123        | 7.6 电刷镀复合材料及其性能 .....                     | 219        |
| 5.2 单金属电镀 .....                | 123        | 7.6.1 电刷镀复合材料及其<br>组织结构 .....             | 220        |
| 5.2.1 电镀锌 .....                | 124        | 7.6.2 边界润滑滑动磨损条件下镀层的磨<br>损特性及磨损机制 .....   | 224        |
| 5.2.2 电镀铜 .....                | 127        | 7.6.3 复合镀层在干摩擦滑动磨损条件下<br>的磨损特性及磨损机理 ..... | 241        |
| 5.2.3 电镀镍 .....                | 129        | 7.7 电刷镀技术应用实例 .....                       | 251        |
| 5.2.4 电镀铬 .....                | 129        | 参考文献 .....                                | 260        |
| 5.3 合金电镀 .....                 | 132        | <b>第8章 镀膜技术 .....</b>                     | <b>262</b> |
| 5.4 非晶态合金电镀 .....              | 134        | 8.1 真空蒸镀 .....                            | 262        |
| 5.5 复合电镀 .....                 | 135        | 8.1.1 真空蒸镀原理 .....                        | 262        |
| 5.5.1 复合电镀机理 .....             | 136        | 8.1.2 蒸发源 .....                           | 266        |
| 5.5.2 复合镀层的种类与性能 .....         | 138        | 8.1.3 真空蒸镀工艺 .....                        | 270        |
| 5.5.3 抗磨复合镀层 .....             | 138        | 8.2 溅射镀膜 .....                            | 273        |
| 5.5.4 减摩复合镀层 .....             | 142        | 8.2.1 溅射镀膜的基本理论 .....                     | 273        |
| 5.5.5 耐高温复合镀层 .....            | 144        | 8.2.2 溅射方法 .....                          | 275        |
| 5.5.6 耐蚀复合镀层 .....             | 144        | 8.2.3 溅射镀膜的应用 .....                       | 279        |
| 参考文献 .....                     | 145        | 8.3 离子镀 .....                             | 280        |
| <b>第6章 化学镀 .....</b>           | <b>146</b> | 8.3.1 离子镀基本原理 .....                       | 282        |
| 6.1 化学镀的基本原理 .....             | 146        | 8.3.2 离子镀技术方法 .....                       | 283        |
| 6.2 化学镀镍 .....                 | 150        | 8.4 镀膜技术的应用 .....                         | 288        |
| 6.2.1 化学镀镍的基本原理 .....          | 150        | 8.5 化学气相沉积 .....                          | 292        |
| 6.2.2 化学镀镍的组织结构 .....          | 151        | 8.5.1 化学气相沉积 (CVD) .....                  | 293        |
| 6.2.3 化学镀镍的性能及应用 .....         | 152        | 8.5.2 等离子体辅助化学气相沉积<br>(PACVD) .....       | 295        |
| 6.3 化学镀镍基合金 .....              | 154        | 8.5.3 等离子体增强化学气相沉积<br>(PCVD) .....        | 296        |
| 6.4 化学镀复合材料 .....              | 156        | 参考文献 .....                                | 298        |
| 6.4.1 化学镀镍及其合金基质复合<br>材料 ..... | 156        | <b>第9章 高能束技术 .....</b>                    | <b>300</b> |
| 6.4.2 化学镀复合材料的硬度和耐<br>磨性 ..... | 162        |                                           |            |
| 参考文献 .....                     | 168        |                                           |            |
| <b>第7章 电刷镀 .....</b>           | <b>169</b> |                                           |            |

|                                  |     |                           |     |
|----------------------------------|-----|---------------------------|-----|
| 9.1 激光表面合金化 .....                | 301 | 9.3.2 离子注入材料改性技术          |     |
| 9.1.1 激光表面合金化工艺参数 .....          | 302 | 的应用 .....                 | 313 |
| 9.1.2 激光表面合金化技术 .....            | 304 | 参考文献 .....                | 319 |
| 9.1.3 激光合金化层的腐蚀、磨损、硬度和微观结构 ..... | 306 | <b>第 10 章 热浸镀技术</b> ..... | 320 |
| 9.2 激光熔覆 .....                   | 308 | 10.1 概述 .....             | 320 |
| 9.3 离子注入 .....                   | 309 | 10.2 热浸镀锌 .....           | 321 |
| 9.3.1 离子注入基本原理 .....             | 310 | 10.3 热浸镀铝 .....           | 326 |
|                                  |     | 参考文献 .....                | 339 |

# 绪 论

## 0.1 机件的表面失效及表面工程技术发展概况

磨损、腐蚀和断裂是机械零部件、工程构件的三大主要破坏形式，它们所导致的经济损失十分巨大，其中由于磨损、腐蚀导致的机件失效与相应的经济损失占非常大的比重。在美国国家材料政策委员会向美国国会提出一份报告中指出：由于摩擦磨损引起的损失，使美国经济每年支付 1000 亿美元的巨额资金，这项损失中的材料部分约为 200 亿美元；在 1983 年前联邦德国的一次调查中指出：由于摩擦磨损造成的总损失估计为 387 亿马克；在英国，由于摩擦磨损造成的经济损失每年至少为 51500 万英镑以上，相当于当时 1965 年国民生产总值的 1.1% 以上。1986 年我国对摩擦磨损造成的经济损失进行了全面彻底的调查分析，指出：此项损失至少占国民总产值的 1.8%。许多国家政府对腐蚀造成的损失也进行了调查分析，美国 Battelle 实验室和国家标准局 1978 年共同进行调查表明：1975 年美国的腐蚀一年损失达 820 亿美元，占国民总产值的 4.9%，1995 年 4 月 Battelle 和 SSINA 发表报告指出：现在美国因为腐蚀一年损失达 3000 亿美元；1983 年我国曾作过腐蚀调查，当时结论为我国因腐蚀造成的损失至少在 400 亿元人民币以上。

众所周知，磨损和腐蚀均是发生于机件表面的材料流失过程，而且其它形式的机件失效有许多是从表面开始，采用表面防护措施延缓和控制表面的破坏，成为解决上述问题的有效方法，在解决问题的同时，促进了表面工程科学和表面技术的形成与发展。

表面工程技术围绕腐蚀、摩擦、磨损和功能特性（声、光、磁、电的转换等）三大因素，成为世界上 80 年代重点发展的十项关键技术之一，取得了长足的进展，形成了一门新兴学科——表面工程学。1986 年在布达佩斯举行的国际材料热处理联合理事会决定接受表面工程学科，并且决定把联合会改名为“国际热处理及表面工程联合会”，联合会主席 T. Bell 教授担任《国际表面工程》杂志主编。进入 90 年代，其发展势头有增无减，目前仍处于重点加强研究的领域。美国工程科学院为美国国会提供的 2000 年前集中力量加强发展的 92 项新科学技术项目，表面工程为其中之一，这也是有关材料研究中的唯一重点发展的学科领域。

我们知道，传统的表面淬火、渗碳淬火等表面强化技术属于热处理工艺的一部分，是比较古老的表面强化工艺，本身虽不属于金属材料新的表面技术，但是这些工艺仍在发展，不断出现一些“新内容”，这些内容也应纳入新的表面技术之列。例如，化学热处理采用气体法以后，劳动条件得到明显改善，而用露点法、红外线法、电阻法或氧势法控制碳势，通过调整富化气与稀释气的比例，则实现了控制渗碳层的碳含量，这一原理逐渐用于其它化学热处理。在减压处理工艺中，由于发展了真空化学热处理和离子轰击化学热处理，而大大缩短了化学热处理的生产周期。

近 30 年来，有许多新的科学技术渗透到表面强化技术领域，使金属的表面强化技术得到迅速的发展，由此开发出来的表面强化技术构成了目前材料表面技术的主流。例如：激光是本世纪 60 年代出现的重大科学技术成就之一，70 年代制造出大功率的激光器以后，便开始用



激光加热进行表面淬火。用激光和电子束加热,有利于环境保护,便于实现自动化。激光、电子束用于表面加热后,就使表面强化技术超出了热处理范畴,可以通过熔化—结晶过程、熔融合金化—结晶过程、熔化—非晶态过程,大幅度改变硬化层的结构与性能。

热喷涂技术作为一种新的表面防护和表面强化工艺在近 20 多年里得到了迅速的发展。在这个时期,热喷涂技术由早期制备一般的装饰性和防护性涂层发展到制备各种功能性涂层;由产品的维修发展到大批量的产品制造;由单一涂层发展到包括产品失效分析、表面预处理、喷涂材料和设备的选择、涂层系统设计和涂层后加工等在内的热喷涂系统工程。热喷涂技术的发展是从使用条件最苛刻、要求最严格的宇航工业开始,然后迅速向各民用工业部门扩展开来的。目前,热喷涂技术已成为金属表面材料领域中一个十分活跃的独立领域。

气相沉积法中化学气相沉积是利用镀层材料的挥发性化合物气体分解或化合反应后沉积成膜;物理气相沉积则是利用真空蒸发、溅射、离子镀等方法沉积成膜。这些薄膜强化新技术用材广泛、使用面宽,已广泛用于机械制造、冶金工业以及宇航、核能等领域。

70 年代发展起来的离子注入新技术,利用注入离子可得到过饱和固溶体、非晶态和某些化合物层,能改变材料摩擦系数,增加表面硬度,提高耐磨性及抗蚀性,延长了零件的使用寿命。近几年,由美国人发明的等离子体淹没离子混合注入技术发展很快,可在 Monel 合金、钛合金、铝合金等零件上全方位注入 N、混合注入 TiN、Ti (Al、N)、(TiHF) N 等,还可在低于 300°C 下制备金刚石膜。目前我国已可提供离子注入 N、C、B 非金属元素或注入 Ta、Ti、W 等金属元素的商品设备。

还有一些历史较长的表面处理技术,近十几年来也得到了飞速发展,例如,电镀技术已由单一的金属发展到镀各种合金。尤其是前些年发明的一种局部电镀技术—刷镀,已经成为人们公认的金属表面新技术,在我国已得到普遍应用。

传统电镀工艺与近代激光技术结合形成的激光电镀是新兴的高速电镀技术。运用激光辐照提高金属沉积速度,其效率比无激光照射的高 1000 倍。当用一种连续激光或脉冲激光照射于阴极表面时,不仅极大地提高了沉积速度,而且可用计算机控制激光束的运动轨迹而得到预期的复杂几何图形的无屏蔽镀层。80 年代又出现一种激光喷射强化电镀的新技术,将激光强化电镀技术与电镀液喷射结合起来,使激光和镀液同步射向阴极表面,使传质速度大大超过激光照射所引起的微搅拌的速度,从而达到很高的沉积速度。非晶态 Ni—P、Ni—B、Fe—Ni—P 合金镀层,脉冲电镀 Co—P 非晶态合金,能显著提高耐蚀性和耐磨性;复合镀层 Ni—SiC、Ni—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等耐磨镀层、Ni—MoS<sub>2</sub> 等减摩镀层已获得一定范围的应用。近年来,又研究了不同性质的显微颗粒与金属共沉积,形成即耐磨又有润滑特性的功能性复合镀层。例如,WC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC、ZrO<sub>2</sub> 硬质颗粒同 MoS<sub>2</sub>、α—BN 软质微粒与 Ni 或 Fe 共沉积,可使机件磨损量大幅度降低,化学复合镀 (Ni—P)—B<sub>4</sub>C 复合镀层的耐磨性可超过硬铬镀层的几倍至几十倍。

近十几年来,薄膜技术获得了全面的发展,取得了显著的效益。例如,近代建筑楼宇外部以幕墙玻璃装修,是采用蒸镀或磁控溅射在玻璃上镀上薄膜,不仅色彩(金黄、银白、金石蓝等)鲜艳夺目,显示艺术魅力,而且夏季能反射强烈的阳光(红外线)、降低室温和空调能耗,冬季能防止室内暖气(红外线)的流失,起保温作用。同时,能使进入室内紫外线降低 90%,防止室内物品的老化和褪色。此外还有节能窗帘、窗户节能膜、光谱调制层、冷光灯、防护镜、ITP 透明导电膜层在民用上都是众所周知的了。

当今，大规模发展的固体电子器件的集成化，无论是有源或无源器件，真正参与工作的媒质，只是很薄的一层。集成电路从小规模到大规模乃至超大规模的发展，从材料上讲，就是从块状材料转为薄膜材料的变化。电子器件方面使用的有保护膜（也用于集成电路、太阳能电池）、光导膜（增透射、增反射、滤色等）、信息膜（超导膜、信息记录薄膜等）和功能转化膜（光、电、磁、声的转换），没有近代薄膜技术，难以发展近代微电子学和微电子工程。

浸渗金属属化学热处理的范畴，但近一二十年以来，渗入材料的种类正在迅速增多，工艺不断改进，控制技术也有了较大的提高，因此也被划归表面新技术之列。

总之，目前各种材料表面新技术大量涌现，已引起各工业部门及材料学工作者的高度重视，成为材料学科中一个非常活跃的领域。

## 0.2 表面工程技术作用及分类

### 1. 表面工程技术的作用

表面工程技术的作用是多种多样的，但其最主要的作用为提高金属机件的耐蚀性、耐磨性及获得电、磁、光等功能性表面层。表面工程技术的作用可用图 0-1 由表面技术获取的表面材料所具有的相应特性来加以概括：

(1) 腐蚀保护性 即可以提高基体材料的耐大气、海洋大气、天然水及某些酸碱盐的腐蚀作用。例如若在钢构件上喷涂一层 ZN85Al15 合金，可使构件在海水中耐腐蚀 20~40 年。

(2) 抗磨性 包括抗磨料磨损、粘着磨损、疲劳磨损、腐蚀磨损、冲蚀磨损等。例如若在刀具表面镀上一层 TiC、TiN 或  $Al_2O_3$  薄膜，成为防止钢屑粘结的表面薄层，从而提高刀具寿命 3~6 倍。

(3) 电性能 包括绝缘性、导电性等。

(4) 耐热性 包括抗高温氧化、热疲劳等性能。

(5) 光学特性 包括反光性、光选择吸收性、吸光性等性能。

(6) 电磁特性 包括磁性、半导体性、电磁屏蔽性等性能。

(7) 密封性。

(8) 装饰性 包括染色性、光泽性等性能。

(9) 其它表面特性 诸如耐疲劳性、保油性、可焊接性等性能。

表面技术的应用使基体材料表面具有原来没有的性能，这就大幅度地拓宽了材料的应用领域，充分发挥了材料的潜力。举例如下：

1) 可用一般的材料代替稀有的、昂贵的材料制造机器零件，而不降低甚至超过原机件的质量。

2) 可以把两种或两种以上的材料复合，各取其长，解决单一材料解决不了的问题。

3) 延长在苛刻条件下服役机件的寿命。

4) 大幅度提高现有机件的寿命。

5) 赋予材料特殊的物理、化学性能，有助于某些尖端技术的开发。

6) 可成功地修复磨损、腐蚀的零件。

### 2. 表面工程技术的分类

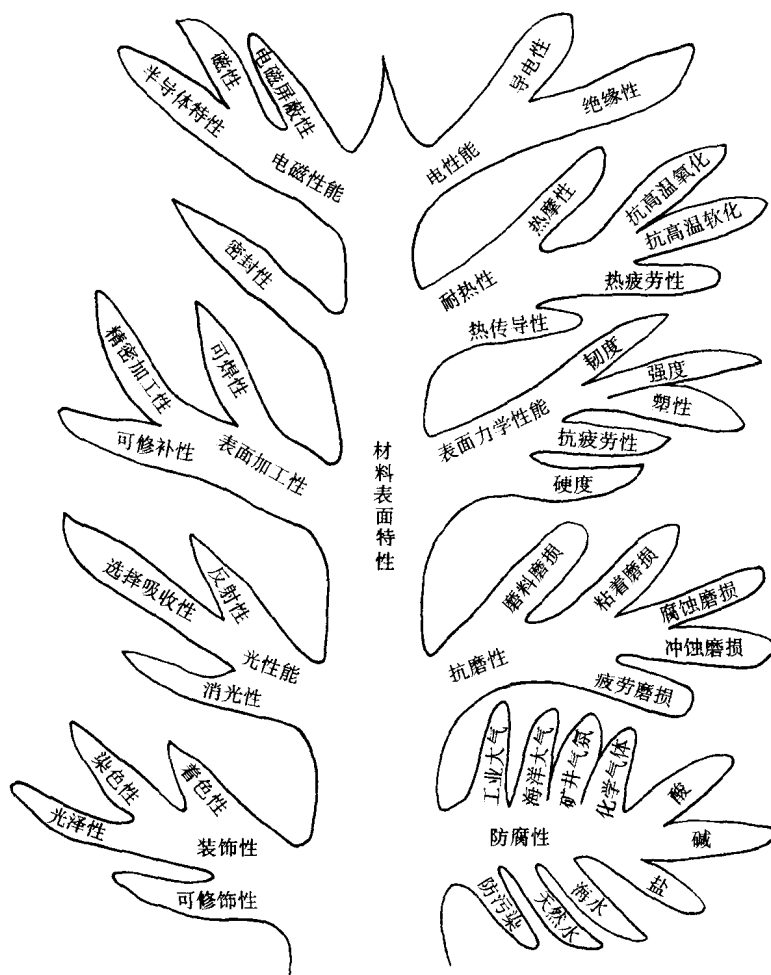


图 0-1 表面工程技术所赋予材料表面的特性

表面工程技术目前还没有统一的分类方法，但一般均认为表面工程技术包括表面涂镀技术、表面扩渗技术和表面处理技术三个领域。表面涂镀技术是将液态涂料涂敷在材料表面，或者将镀料原子沉积在材料表面，从而获得晶体结构、化学成分和性能有别于基体材料的涂层或镀层，此类技术有有机涂装、热浸镀、热喷涂、电镀、化学镀和气相沉积等；表面扩渗技术是将原子渗入（或离子注入）基体材料的表面，改变基体表面的化学成分，从而达到改变其性能的目的，它主要包括化学热处理、阳极氧化、表面合金化和离子注入等；表面处理技术是通过加热或机械处理，在不改变材料表层化学成分的情况下，使其结构发生变化，从而改变其性能，常用的表面处理技术包括表面淬火、激光重熔和喷丸等。可见，表面工程技术远远超出了最初的化学热处理、电镀等的范畴，其涉及的技术内容可大致概括如图 0-2 所示。

#### (1) 按工艺特点分

- 1) 电镀 包括合金电镀、复合电镀、电刷镀、非晶态电镀、非金属电镀等。
- 2) 涂装 包括特殊用途及特殊类型的新涂料及新的涂装工艺。
- 3) 堆焊 包括自动埋弧堆焊、振动电弧堆焊、 $\text{CO}_2$  保护自动堆焊、等离子堆焊等。

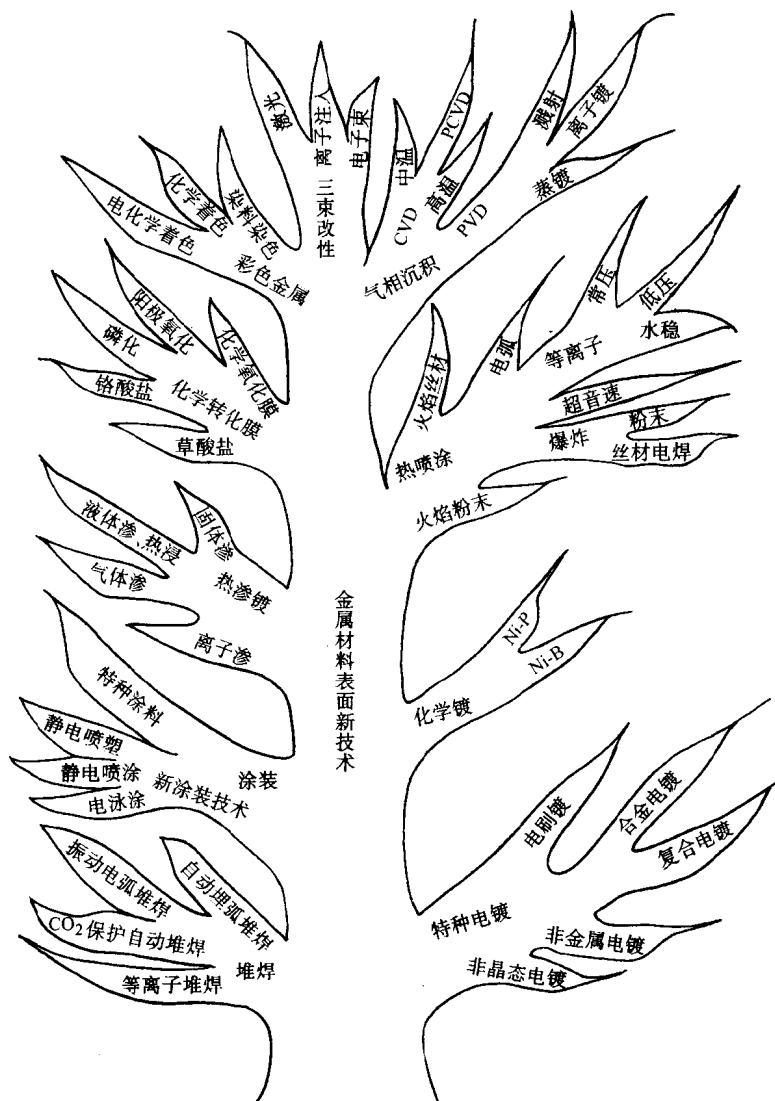


图 0-2 工程表面技术分类

- 4) 热喷涂 包括火焰丝材喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂及爆炸喷涂等。
  - 5) 热渗镀 分固体渗、液体渗、气体渗和等离子渗。其中液体渗中包含一种覆层和渗镀结合在一起的技术，称为热浸镀，热浸镀只用于低熔点金属或合金。
  - 6) 化学转化膜 包括阳极氧化、化学氧化、磷酸盐膜、铬酸盐膜和草酸盐膜等。
  - 7) 彩色金属 包括电化学着色、化学着色及染料染色。
  - 8) 气相沉积 分为化学气相沉积和物理气相沉积。
  - 9) 三束改性 包括离子束技术、电子束技术和激光束技术。
- (2) 按学科特点分 除按工艺特点对金属表面新技术进行分类外，还按学科特点将表面新技术大致划分为以下三个方面：

- 1) 表面合金化技术 包括喷焊、堆焊、离子注入、激光熔敷、热渗镀等。

2) 表面覆盖与覆膜技术 包括热喷镀、电镀、化学转化处理、化学镀、气相沉积、涂装、堆焊、金属染色、热浸镀等。

3) 表面组织转化技术 包括激光、电子束热处理技术及喷丸、滚压等表面加工硬化技术。

必须指出,许多金属表面新技术往往都不同程度地包含有上述两个或三个方面,例如热浸镀技术、堆焊技术、喷焊技术等,所得的表面从表层看是覆盖,但覆盖与基体的交界处是典型的冶金结合即合金化问题,当然也伴有组织的改变。

### 0.3 表面工程技术发展的主攻方向

目前,对新型金属表面技术主要集中力量开发的为以下三方面技术:

#### 1. 离子技术

离子技术包括等离子和离子束技术,表 0-1 是各种离子技术、工作压强、开发年代。

表 0-1 离子技术

| 离子技术种类       | 工作压强<br>$133 \times 10^6 \text{Pa}$ | 开发年代 | 离子技术种类    | 工作压强<br>$133 \times 10^6 \text{Pa}$ | 开发年代 |
|--------------|-------------------------------------|------|-----------|-------------------------------------|------|
| 一、表面涂镀技术     |                                     |      | 二、表面改性技术  |                                     |      |
| * 等离子喷涂      | $n \leq 3$                          | 50   | * 离子注入    | $n < -5$                            | 70   |
| * 气等离子化学气相沉积 | $-1 < n < 2$                        | 70   | 离子束共混     | $n < -5$                            |      |
| * 离子镀        | $-4 < n < -1$                       | 60   | * 离子化学热处理 | $-1 < n < 1$                        | 30   |
| * 磁控溅射       | $-3 < n < -1$                       | 70   | 三、表面处理技术  |                                     |      |
| 离子束镀         | $n < -5$                            |      | 等离子刻蚀     | $-2 < n < -1$                       |      |
| 离子束辅助镀       | $n < -5$                            |      | 辉光放电退火    | $n < 2$                             |      |
| 等离子聚合        | $n < 3$                             |      |           |                                     |      |

注:有\*号者已在金属材料领域中实用化。

离子化学热处理是最早开发的离子技术。早在 1932 年即已开始研究离子渗氮,但其实用化进程很慢,这主要是由于渗层不均匀,质量不稳定。直到 80 年代,对电路和设备加以改进之后,这些问题才得以解决。据称目前离子渗氮在经济上已能与目前大量应用的气体渗氮展开竞争。

等离子渗碳和氮碳共渗目前还处于研究阶段。我国研究离子渗氮已有 20 余年,但渗层质量、工艺稳定性都存在问题,设备利用率不高。近年来离子渗氮设备已有改进,将有第二代产品问世。

等离子喷涂是从 50 年代开发的。现在几乎任何材料都能用等离子喷涂在几乎任何基体材料上。

离子镀和等离子化学气相沉积的主要用途,目前仍然是在高速钢刀具上镀氮化钛硬质膜。

磁控溅射主要用于电子材料,在金属材料领域的应用仅限于镀装饰膜(例如不锈钢表壳和带镀氮化钛仿金膜;塑料制品镀铬和铝)。

70 年代初,英国哈威尔原子所首先开展金属材料的离子注入研究。离子注入的工业应用,主要是在工具和模具表面注入氮以提高其耐磨性。这是 1985 年实用化的,但规模不大,英国有三家小企业开展这一业务。

离子注入的主要缺点是生产率低。目前的工业设备,其束流为 $3.5\sim 5.0\text{mA}$ 。而注入剂量要超过 $3\times 10^{17}$ 离子/ $\text{cm}^2$ 才有显著效果,这就要注入数小时。目前英国已有工作容积为 $2\text{m}^3$ 的大型离子注入设备。离子注入的研究和应用情况见表 0-2。

表 0-2 离子注入的研究和应用

| 注入离子      | 基体材料  | 目 的   | 应 用         | 现 状   |
|-----------|-------|-------|-------------|-------|
| Ti+C      | 钢     | 磨损    | 轴承、齿轮、阀门、压模 | 生产应用  |
| C, N      | 钛合金   | 磨损    | 人体矫形植入物     | 生产应用  |
| N         | 锆合金   | 磨损、腐蚀 | 核反应堆元件, 化工  | 生产应用  |
| Ta+C      | 钢     | 磨损    | 齿轮          | 中试生产  |
| N         | 硬铬镀层  | 磨损    | 阀座、导轨       | 中试生产  |
| N         | 硬质合金  | 磨损    | 刀片          | 中试生产  |
| B         | 钹合金   | 磨损    | 轴承          | 中试生产  |
| N         | 铝合金   | 磨损、脱模 | 橡胶和塑料模具     | 试生产评估 |
| Ti+C      | 超耐热合金 | 磨损    | 喷丝头         | 试生产评估 |
| P         | 不锈钢   | 腐蚀    | 船舶、化工       | 研究    |
| Mo        | 铝合金   | 腐蚀    | 航空、船舶       | 研究    |
| Cr        | 铜合金   | 腐蚀    | 蓄电池         | 研究    |
| Y, Ce, Al | 超耐热合金 | 氧化    | 燃气轮机叶片      | 研究    |

总而言之,离子技术目前还未发展为大规模的表面工程,仅处于发展阶段,主要是在某些特殊场合应用和在高技术部门中发挥作用。离子技术是开发不久的新技术,还有大量应用基础问题有待研究。

50 年代以后开发的离子技术,就其大类而言已有 12 种之多(见表 0-1)。这就是说平均 3 年出现一种新技术。而每年新技术开发成功后,几年内就可以发展为表面工程。例如 1972 年 Moley 和 Smith 研究成功空心阴极离子镀,1976 年日本真空技术公司的小宫宗治即将这一技术实用化,1979 年该公司将一系列定型设备投放市场。此后,空心阴极离子镀即将进入表面工程发展阶段。

离子表面技术的开发频率高,实用化进程快,因此有必要密切注意国际动态,尽快跟踪新技术进程。

我国是 1979 年开始研究离子镀的,1982 年试制成功小型设备。1985 年我国离子镀设备在生产中还没有充分发挥作用时,又刮起冷阴极电弧离子镀热潮,于是纷纷试制这类设备投放市场。1989 年我国仿制热丝电弧离子镀设备成功,并将作为机电部定型产品。上述三种离子镀设备都是用于高速钢刀具上镀氮化钛硬质膜。10 年生产了三种产品,速度并不慢,但都是跟踪国外。

离子表面技术的最新进展是美国威斯康辛大学 Conrad 等于 1987 年发表的等离子源离子注入。这一技术是将被注入的工件放置在等离子体中加上 $10\sim 100\text{kV}$ 的脉动负偏压。注入束流达到 $100\sim 1000\text{mA}$ (现有离子注入设备的典型值为 $10\text{mA}$ ),这就使生产率大为提高,克服了现有离子注入工业化的障碍—生产率低。此外,注入离子来自包围工件的等离子体,对复杂工件可实现均匀注入,而现有离子注入是利用单方向的束流,对复杂工件的均匀注入是一

难题。根据 Conrad 等报道的研究结果看,等离子源离子注入具有良好的工业应用前景,值得国内重视。

## 2. 激光技术

激光表面处理是近 20 年发展起来的新技术。日本光学产业技术学会对日本的激光表面处理产值进行预测的结果是,1990 年 2 亿美元,2000 年 4 亿美元。我国已将激光处理技术列为“六五”和“七五”攻关项目。

激光能源具有能量密度高、易于传输等特点,几乎被各类表面技术采用。激光表面技术按激光对基材表面的作用可分为三类:

### (1) 激光涂镀(激光不照射基材)

- 1) 激光蒸镀。
- 2) 激光化学热处理。
- 3) 激光喷涂。
- 4) 激光电镀。
- 5) 激光化学镀。

### (2) 激光热处理

- 1) 激光淬火。
- 2) 激光退火。
- 3) 激光冲击硬化。

材料加工用  $\text{CO}_2$  激光器中,30% 是用于表面处理,其功率在 0.5~20kW 范围内,一般多用 5kW 以下。

激光淬火已在工业中实用化。日本于 1980 年生产性能稳定的大功率  $\text{CO}_2$  激光器之后,激光淬火迅速发展,但目前还未普及到中小企业。我国 1980 年已经对柴油机钢套进行激光热处理。上海第一光机所为第一汽车制造厂建立了汽车发动机缸体激光淬火生产线,将提供 8 套 1.8kW  $\text{CO}_2$  激光器。国内对各类激光表面技术都有研究成果发表,但偏重于激光淬火和激光表面合金化两方面。总的讲,国内对激光表面技术的研究还没有广泛深入展开。这与激光器价格昂贵有关。

### (3) 激光熔融(激光熔化基材表面)

- 1) 激光非晶化。
- 2) 激光细晶化。
- 3) 激光冷凝硬化。
- 4) 激光表面合金化。

## 3. 复合技术

在各种表面技术发展的基础上,相互渗透,扬长避短,出现了一批复合技术。这是表面技术日趋成熟的标志。

在金属材料领域中,复合技术大多是为涂镀耐磨层而开发的。以钢材为基体的耐磨层有两类:一类是厚硬化层,这类有表面淬火的硬化层、化学热处理的渗碳和渗氮层、热喷涂金属陶瓷层、电镀的硬化铬和化学镀镍磷层等,厚度为 0.1~1mm 量级,硬度 400~1800HV;另一类是薄硬化层,这类有气相沉积氮化钛和碳化钛层等,厚度为  $\mu\text{m}$  量级,硬度 2000~3000HV,这类还有离子注入的含氮层,厚度为 0.1 $\mu\text{m}$  量级,硬度并不高,仅使淬硬钢的硬度

增加 30% (1300HV)。

耐磨镀层的复合技术相应地向两方面发展：厚硬化层增硬和薄硬化层增厚。

厚硬化层增硬的复合技术举例如下：

| 复合技术                | 表层结构                                                  |
|---------------------|-------------------------------------------------------|
| 渗碳+液体渗钒             | VC                                                    |
| 渗碳+液体渗硼             | $\text{Fe}_2\text{B}$                                 |
| 渗碳+液体渗铬             | $\text{Cr}_2\text{O}_3$                               |
| 液体渗硼+液体渗铬+化学气相沉积氮化钛 | TiN                                                   |
| 刷镀钴—8%钨合金+离子注入氮     | Co 基体中弥散 $\text{Co}_4\text{N}$ 和 $\text{W}_2\text{N}$ |
| 电镀硬铬+离子注入氮          | Cr 基体中弥散 $\text{Cr}_2\text{N}$ 和 $\text{CrN}$         |

复合技术 1~3 因含有渗碳层，要求在复合处理之后进行淬火。这时硬质表层容易开裂。这一问题不解决，这类技术难于推广。

薄硬化层增厚是急需解决的问题。

离子注入不存在结合强度问题，但注入厚度只能达到  $0.3\mu\text{m}$  左右。离子束动态共混这一复合技术是在气相沉积的同时进行离子注入，可以得到厚度  $10\mu\text{m}$  而结合良好的膜层。日立公司已装备 10 台离子束共混装置用于镀氮化钛硬质膜。镀制方法是在电子束蒸镀钛的同时，用  $40\text{keV}$  的氮化离子轰击膜层。

大阪工业技术研究所除用离子束共混装置镀 TiN 和 TiC 外，还镀制成功  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和立方氮化硼。在镀氮化钛时发现离子注入射角为  $45^\circ$  时，结构最强，TiN 膜的硬度达到 3500HV，而离子镀 TiN 的硬度为 2000HV。

化学气相沉积与离子注入相结合的复合技术也在研究中。例如在化学沉积 BN 的同时用离子注入氮，可得单晶膜层。

热喷涂技术与其它技术也形成一些复合技术。例如热喷涂—激光重熔，热喷涂—电镀，电镀—热喷涂等。

电镀层经激光重熔后转变为非晶态可以提高抗蚀性。

气相沉积技术相互结合的复合技术也有发展。1988 年，日本钢铁公司的 Hsshimoto 等开发了等离子气相沉积、离子镀和磁控溅射这三种技术复合的连续镀膜工艺。其目的是连续镀制彩色不锈钢板卷材。反应磁控溅射和离子镀易于调节膜层成分，可以在不锈钢上镀 20 多种不同彩色的陶瓷膜；而等离子化学气相沉积层的针孔少，适于在彩色镀层上覆盖透明的耐蚀保护膜  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，但受气源种类限制，并不适于镀制彩色陶瓷层。上述三种技术在镀膜时都利用了离子轰击膜层，因而层与基材的结合强度高。这也是采用这三种技术进行复合的原因之一。



