

表面改性技术

工程师指南

[美] T. S. SUDARSHAN 著

范玉殿等 译

清华大学出版社

表面改性技术

工程师指南

T.S. SUDARSHAN 编

范玉殿等 译

清华大学出版社

内 容 简 介

这是一本较全面概述表面改性技术的书籍。它阐述了多种表面技术的原理,着重描述与表面有关的耐磨、抗蚀和物理性能,还指出了镀层和表面合金化的新用途及这些技术的广泛应用前景。本书选用的资料丰富,内容较新,全书采用 300 多幅图、400 多篇参考文献,共分八章,分别介绍:复合镀层;化学气相沉积;表面改性的离子束技术;溅射技术;等离子体处理;激光表面合金化;电子束镀膜;渗硼和扩散金属化。

本书可供材料科学研究人员、有关工程技术人员选作参考书,也可作为材料专业高年级学生的教学参考书。

Surface modification technologies: an engineer's guide/edited by
T. S. Sudarshan

Copyright © 1989 by MARCEL DEKKER, INC.

ISBN 0-8247-8009-4

(京)新登字 158 号

表面改性技术

工程师指南

T. S. SUDARSHAN 编

范玉殿等 译

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

清华大学印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本: 850×1168 1/32 印张: 17.75 印数: 460 千字

1992 年 3 月第 1 版 1992 年 3 月第 1 次印刷

印数: 0001—3000

ISBN 7-302-01020-X/T · 13

定价: 12.50 元

前 言

当今世界对摩擦、磨损、腐蚀和光学等性能优异的先进材料的需求日益增长。这一需求导致整个表面改性技术领域的迅速发展。一批早先未经开发的或者认为是不可能实现的新用途涌现出来。

某些表面技术,例如电镀,虽然在本世纪初已在工业中成功地应用,但随着科学和技术的普遍进步,仍然获得了一些新思想,从而诞生了能满足某些应用要求的新一代复合镀层。由等离子体、激光和电子束等领域的进展而出现的技术成果,目前正越来越广泛地应用于表面技术领域。这就显著地扩展了表面改性的范围,从而在微电子、通信、动力、运输和重型加工机械等方面开创了一些新用途。

尽管表面技术在应用上获得进展,但仍然缺少一本全面概述这类技术的书籍,以供工程师和(或)技术员参考。本书希望能满足这一要求。本书是为普通读者筹划的,但也可以作为一本有益的、材料加工方面的大学高年级教材,以供学生在一学期内集中学习表面改性技术之用。

本书阐明了多种表面技术的原理;着重描述了与表面有关的耐磨、抗蚀和物理性能;此外还指出了镀层或表面合金化的某些新用途,以表明这些技术的广泛应用前景。

最后,我在此感谢本书的各位作者。他们为使读者了解其研究领域,并分享其宝贵的经验,而贡献了宝贵时间。

T. S. Sudarshan

目 录

第一章 复合镀层	1
Indira Rajagopal 著,范玉殿译	
1.1 引言	1
1.1.1 微粒弥散金属复合材料	2
1.1.2 电镀复合材料的制取	4
1.1.3 机理	6
1.1.4 微粒弥散金属复合材料的性能	10
1.1.5 润滑镀层	13
1.1.6 耐磨镀层	15
1.1.7 复合金刚石镀层	35
1.1.8 抗蚀镀层	37
1.1.9 热处理金属或合金镀层	39
1.1.10 特殊用途的镀层	40
1.1.11 结束语	41
参考文献	42
1.2 纤维增强金属复合材料	46
1.2.1 纤维增强的力学	47
1.2.2 纤维和基体的选择	49
1.2.3 纤维增强金属复合材料的电镀	53
1.2.4 纤维增强金属基复合材料的性能	66
1.2.5 结束语	72
参考文献	73
1.3 化学镀复合材料	74
1.3.1 化学镀复合材料的实验沉积方法	74
1.3.2 化学镀复合材料与电镀复合材料的比较	76
1.3.3 研究的系统	79
1.3.4 化学镀复合材料的结构	86

1.3.5	表面光洁度	89
1.3.6	化学镀复合材料的硬度和耐磨性	93
1.3.7	化学镀复合材料的应用	113
1.3.8	结束语	117
参考文献		117
1.4	层状复合材料	119
1.4.1	层状复合材料的例子——Koehler 强固体	120
1.4.2	电镀层状复合材料举例	121
1.4.3	结束语	125
参考文献		126
1.5	光学复合材料	126
1.5.1	复合材料光学性能的理论	127
1.5.2	光学复合材料的制取	130
1.5.3	光学复合材料的结构和性能	131
1.5.4	光学复合材料的形成机理	132
1.5.5	应用	133
参考文献		134
第二章 化学气相沉积		135
Deepak G. Bhat 著,张济忠译		
2.1	引言	135
2.2	镀层的分类	135
2.3	气相沉积技术	137
2.4	化学气相沉积(CVD)	138
2.4.1	CVD 的化学反应	140
2.4.2	CVD 工艺的模型	141
2.4.3	CVD 制取的材料	147
2.4.4	CVD 镀层的应用	159
2.5	金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)	173
2.6	等离子体辅助化学气相沉积(PACVD)	175
2.6.1	引言	175
2.6.2	PACVD 的应用	178
2.7	激光化学气相沉积(LCVD)	184
2.8	结束语	188

参考文献	188
第三章 表面改性的离子束技术	206
Hillary Solnick-Legg 和 Keith O. Legg 著,张效忠译	
3.1 引言	206
3.2 离子束技术的发展	206
3.3 离子注入	209
3.3.1 离子注入基础	209
3.3.2 离子注入设备和方法	214
3.3.3 选用离子注入的考虑因素	221
3.3.4 注入材料的特性	223
3.3.5 实验室试验结果	227
3.3.6 工业工具的实验室试验	241
3.4 离子辅助镀膜(IAC)	244
3.4.1 引言	244
3.4.2 IAC 的机理	245
3.4.3 考虑因素	246
3.4.4 IAC 的方法、应用和结果	247
3.5 结束语	257
参考文献	258
第四章 溅射技术	264
John Keem 著,王怡德译	
4.1 引言	264
4.2 概述	264
4.3 薄膜气相沉积表面改性技术	265
4.4 蒸气流形成过程	267
4.4.1 溅射	267
4.4.2 辉光放电	271
4.5 技术简介	273
4.5.1 辉光放电沉积	273
4.5.2 平面磁控溅射	277
4.5.3 离子束溅射	280
4.6 技术特性	282
4.7 应用	284

4.7.1 不锈钢抗蚀镀层	284
4.7.2 切削工具镀层的平面磁控溅射	286
4.7.3 离子束溅射 x 射线反射器	290
4.8 结束语	294
参考文献	294

第五章 等离子体处理 296

Sidney Dresser 著,冯嘉尤译

5.1 扩散镀层	296
5.2 等离子体表面处理	297
5.3 辉光放电原理	298
5.3.1 分压控制	299
5.3.2 巴邢定律	301
5.3.3 辉光放电的电学特性	301
5.3.4 辉光放电的其它特性	306
5.3.5 辉光放电的屏蔽	309
5.4 等离子体渗氮的化学原理	310
5.4.1 显微结构	312
5.4.2 化合物层的控制	313
5.4.3 等离子体渗氮的特点	314
5.5 等离子体渗碳的化学原理	315
5.5.1 等离子体渗碳的优点	315
5.6 设备和辅助系统	322
5.6.1 功率有荷因数	323
5.6.2 微机控制	326
5.6.3 工件安置	327
5.7 温度的均匀性	327
5.8 处理工艺	330
5.8.1 真空处理清除空气和水蒸气	331
5.8.2 对流加热清除吸附的水	332
5.8.3 溅射清洗扩散阻挡层	333
5.8.4 各种离子的添加	334
5.8.5 炉体和工体温度的控制	335
5.8.6 混合气体和等离子体参量的控制	336

5.8.7	对流冷却和液体淬火	337
5.8.8	等离子体渗氮的工艺参数	338
5.8.9	空心阴极	345
5.8.10	深孔等离子体渗氮	350
5.9	等离子体渗氮的典型例子	351
5.9.1	碳钢	351
5.9.2	合金钢	352
5.9.3	耐热钢	355
5.9.4	冷加工模具钢	356
5.9.5	氮化钢	361
5.9.6	不锈钢	364
5.9.7	柴油机定时齿轮	366
5.9.8	油井钻探工具	366
5.9.9	马氏体时效钢	367
5.9.10	铝和铝合金	370
5.9.11	钛和钛合金	371
5.9.12	粉末冶金零件	374
5.10	等离子体渗碳的典型例子	376
5.10.1	钨弹头	378
5.11	等离子体渗硼	381
5.12	等离子体渗钛	383
5.13	结束语	384
	参考文献	385
第六章	激光表面合金化	388
	P. A. Molian 著, 周昌炽译	
6.1	引言	388
6.2	激光源	390
6.3	工艺参数	393
6.4	激光表面合金化	397
6.4.1	铬和镍的表面合金化	398
6.4.2	等离子喷涂表面合金化	421
6.4.3	切削工具的硼和氮化硼表面合金化	422
6.4.4	激光合金化层的腐蚀、磨损、硬度和微观结构	431

6.5	激光熔覆	434
6.5.1	激光熔覆高温应用陶瓷层	436
6.6	结束语	441
	参考文献	441
第七章	电子束镀膜	444
	Siegfried Schiller, Ullrich Heisig 和 Peter Frach 著, 王怡德译	
7.1	作为载能体的电子束	444
7.1.1	电子背散射	445
7.1.2	热电子和二次电子发射	445
7.1.3	x 射线辐射	446
7.1.4	能量传递	446
7.2	蒸镀	448
7.2.1	电子束蒸镀原理	448
7.2.2	残余气体、蒸气与电子之间的相互作用	449
7.3	各种材料的蒸发	452
7.3.1	元素	452
7.3.2	合金	455
7.3.3	化合物	460
7.4	蒸气传播	462
7.4.1	小面积蒸发器	462
7.4.2	蒸发源大范围分布的蒸发装置	466
7.4.3	短自由程蒸气的传播	468
7.5	蒸发器	472
7.5.1	电子束蒸发器	472
7.5.2	坩埚结构	479
7.5.3	送料方式	482
7.6	蒸发速率	484
7.6.1	功率密度与蒸发速率	484
7.6.2	蒸发参数与凝聚速率	486
7.6.3	蒸发过程的控制	487
7.7	等离子体辅助电子束蒸镀	487
7.7.1	离子镀	488
7.7.2	活性反应蒸镀	495

7.7.3 离子辅助镀膜技术的比较	496
7.8 电子束蒸镀的工业应用	498
7.8.1 电子束蒸发器的应用	498
7.8.2 电子束蒸发器在标准设备中的应用	498
7.8.3 电子束蒸发器在特殊设备中应用的例子	500
参考文献	505
第八章 渗硼和扩散金属化	515
Ruth Chatterjee-Fischer 著,范玉殿译	
8.1 渗硼	515
8.1.1 钢铁材料的渗硼	515
8.1.2 有色金属及其合金的渗硼	522
8.2 渗硼方法	522
8.2.1 钢铁材料	522
8.2.2 有色金属及其合金	531
8.3 硼化物形成的检测	533
8.3.1 硬度测定	533
8.3.2 厚度测定	534
8.3.3 结构测定	535
8.4 渗硼层的性能	536
8.4.1 耐磨性能	536
8.4.2 腐蚀行为	538
8.4.3 机械性能	540
8.5 多元渗硼	541
8.6 渗硼的应用	544
8.7 扩渗金属	546
8.8 扩渗金属的例子	548
8.8.1 渗铬	548
8.8.2 渗钒	550
8.8.3 渗铝	551
8.8.4 渗硅	552
8.8.5 应用	553
参考文献	554

第一章 复合镀层

1.1 引言

工程上应用的材料经常是根据强度上的要求来选用的,但其表面性能,例如耐磨损性、抗腐蚀性、耐擦伤性、导电性和钎焊性,不一定能满足要求。镀层的用途是获得要求的表面性能。有多种镀涂方法,但其中的电镀和化学镀,因其经济、易于投产并适用于各类镀层,从而获得广泛应用。

金属和合金的电镀已为人们熟知。近来,复合材料在工程中日益受到重视。复合材料镀层适用于航空和核工程等高技术领域。

在高技术、航空发动机、先进燃气轮机和汽车工业等场合的材料问题严重,非常欢迎具有上述一系列性能的理想材料。采用适当的保护镀层以减少磨损、磨蚀和高温氧化是极其重要的。电镀可以获得所要求的综合表面性能和适当的增强作用。

弥散强化复合材料是含有弥散的硬质、惰性微粒的金属或合金。众所周知,这类材料在高温具有较高的机械性能和较好的显微结构稳定性。每种复合材料至少含有两种组分,并且每种组分都将其优点贡献给新组成的材料,而抑制其自身的缺点。于是,复合材料比其中的任一组分更加有用。

电镀复合材料是一种增强材料,可以作为常温和高温的耐磨材料和抗蚀材料,并可用作切削工具。电镀复合材料的优点是,可以镀制任何形状复杂的基体材料,而不需要精密设备。甚至通常的电镀车间都能承担电镀复合材料的工作,而不必额外耗费。电镀复

合镀层即将在工业上实现。

电解液共沉积工艺具有以下特点：

1. 能够按高精度公差镀制,于是通常能节约后加工费用。
2. 镀层的结合强度甚至在高铬钢上也能超过 7000MPa。
3. 该工艺不必加热,因而基体金属或合金的冶金性能不受影响,制品也没有变形的危险。
4. 适当设计阳极、夹具和镀制参数等,甚至可以在复杂形状的基体上获得均匀的镀层。对于某些特殊应用,该工艺可能是唯一可行的技术(例如对小孔镀耐磨材料),于是制品可以采用前所未有的设计。
5. 该工艺特别经济,并且可以在软金属基体上镀适当的硬镀层。
6. 该工艺可以配制大范围的金属—微粒成分,于是有可能镀制具有所要求表面特性的镀层。

7. 该工艺适于自动化生产。

电解液共沉积的复合材料可分为 5 类：

1. 微粒弥散金属复合材料(PDMC)
2. 纤维增强金属复合材料(FRMC)
3. 化学镀金属复合材料
4. 层状复合材料
5. 光学复合材料

1.1.1 微粒弥散金属复合材料

采用适当的方法,微粒弥散复合材料可作为表面镀层,或作为电成形材料。将不溶的材料以微粉的形式加进电镀槽,然后以常规方式进行电镀,即可获得微粒弥散复合镀层。在电镀时,微粒被结合在沉积物中,从而形成复合沉积物。制备实际应用的电镀复合材料时,微粒是保持悬浮状态的。所用的方法有空气搅动、机械搅动、

磁搅拌和流动电解液悬浮等。

复合材料可以镀在电镀所用的各种基体上。镀层的厚度与微粒尺度、微粒性质和所沉积金属的性质有关。能够随微粒同时镀制的金属有钴、铜、金、铬、铁、镉、铅、镍、锌及它们的合金。

微粒添加物包括下列各种：

铝、锆、钛的氧化物；

硼、硅的氮化物；

钛、锆、镍的硼化物；

钼、钨的硫化物；

石墨、云母、硬脂酸盐、聚四氟乙烯和金刚石。

电镀条件的选定必须要保证形成的复合材料含有适当体积份量的弥散相。

下列措施可增加复合材料所含弥散相的体积份量：

- a. 增加溶液中的微粒数量；
- b. 提高镀槽的电流效率；
- c. 添加某种表面活性剂以促进共沉积；
- d. 添加某种单价阳离子，如 Tl^+ 、 Cs^+ 或 Rb^+ 。

微粒弥散金属复合材料的用途为：

1. 提高金属或合金耐磨损、耐擦损和抗蠕变的性能（镍— SiC ，铅— TiO_2 ）；
2. 提高抗蚀性，例如钢制品镀镍复合镀层（镍— Al_2O_3 ）后，再镀微裂纹铬；
3. 作为干性自润滑镀层（镍或铜— MoS_2 ）；
4. 增加高温强度（镍—铬粉）；
5. 提供核应用的镀层（镍，钚粉，镍— UO_2 ）。

微粒弥散金属复合材料的成功制备，取决于下列因素：

1. 决定共沉积微粒数量的悬浮微粒数量；
2. 微粒尺度的临界下限；

3. 悬浮的均匀性；
4. 阴极的形状和位置；
5. 微粒的预加工和预处理。

共沉积的重要变量是金属板、微粒尺度和数量、镀液的镀制能力和 pH 值、电流密度、电流类型和搅拌效率。于是,采用不同的悬浮微粒和不同的金属镀制工艺,即可用电镀制备各式各样具有特殊性能的复合材料。采用复合镀层的有利之处是多方面的:工艺简单、经济,并且可以将具有理想性能的镀层施加于任何金属或合金上,以改变其表面特性。化工、船舶、机械、农业、航空、电气、电子和计算机工业等部门的设计师、工程师和技术员对复合镀层都有需求。

1.1.2 电镀复合材料的制取

在制备微粒弥散金属复合材料时,所涉及的微粒是通过适当搅动而悬浮在镀液中的。通常采用两种搅动技术:平板泵动工艺和液气搅动工艺。

平板泵动工艺

平板泵动所利用的原理是,当有孔的平板在镀槽中作紧配合的上下往复运动时,可使镀液产生可控的状态良好的紊流。英国(Kedward 和 Wright,1978)和德国(Celis 和 Roos,1982)在制备复合镀层时,普遍采用平板泵动工艺。通过孔洞产生液体喷射是该工艺的主要构思。这可以防止粉末淀积在镀槽底部。这种搅动方式可以与(或者不与)普通的空气搅动配合使用。图 1.1 是平板泵动装置的示意图。

液气搅动工艺

在液气搅动系统中进行的过程是用泵将液体从镀液的顶部抽出,再送进镀槽的锥形底部的入口,进行循环。这是闭路循环。这种搅动方式可以采用空气搅动加以辅助。图 1.2 为液气搅动电镀

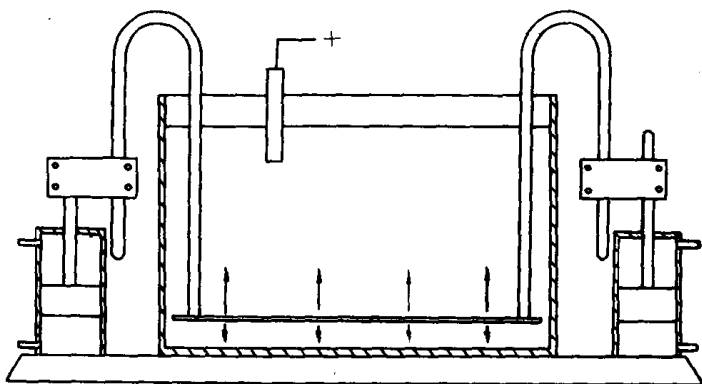


图 1.1 电镀复合材料设备的平板泵动器示意图(根据 Keward,1975)

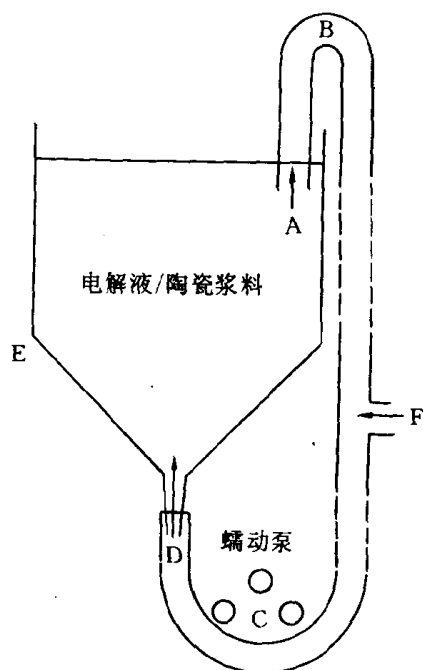


图 1.2 液气搅动电镀复合材料制备工艺

复合材料成形工艺的示意图。总的效应是激烈搅动并使微粒均匀弥散。

1. 1. 3 机理

电镀和化学镀已用于制备金属基体中含有金属氧化物微粒的弥散复合镀层。但是,在这些方法中,微粒如何与生长的沉积物结合为一体,还未充分了解。

关于金属基体俘获微粒的机理,某些研究工作者的提法如下:

1. 微粒的机械碰撞理论,即机械俘获;
2. 微粒与电极的静电相互作用,即电泳;
3. 微粒与电极发生化学键结而共沉积,即两阶段吸附。

关于金属俘获微粒共沉积的现有理论,可参考 Raj Narayan 和 Narayanan (1981)以及 Celis 和 Roos (1982)的卓越评论。

据认为(Martin,1965)阴极效率对于决定是否有可能发生共沉积至关重要。如果金属的沉积很快,则任何滞留在阴极上的微粒将被沉积物吞没。Martin(1965)指出,电镀所涉及电场(0.1~0.3V/cm),还不足以导致基于电泳的机理。其结论是,镀液的搅动使悬浮的微粒碰撞并暂时粘附在阴极表面,结果被生长的沉积物俘获。

Brandes 和 Goldthorpe(1967)表明, Al_2O_3 能满意地在酸性镀液中与镍共沉积,但不能在酸性镀液中与铜共沉积,尽管这两种情况的阴极效率几乎都是 100%。他们认为微粒的俘获不仅与金属沉积速率有关,还与镀液的微镀制能力有关,并且在上述两种情况中都有接近于 100%具有良好微镀制能力的镀液,例如酸性铜镀液,不一定适于微粒俘获,因为沉积物在微粒底部生长时可能将其从阴极表面挤掉。这可以解释为什么微粒能在碱性氰化物铜镀液中,而不能在酸性镀液中共沉积。但这一假说不能解释所有观察到的现象。Sautter(1963)发现用悬浮 Al_2O_3 浓度不同的瓦特镀液