

TG17
L32a

现代腐蚀科学和防蚀技术全书

防腐蚀表面工程技术

李金桂 主 编
吴再思 副主编

化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心
·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

防腐蚀表面工程技术/李金桂主编. —北京:化学工业出版社, 2002.12
(现代腐蚀科学和防蚀技术全书)
ISBN 7-5025-4030-X

I. 防… II. 李… III. 金属表面保护 IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 071332 号

现代腐蚀科学和防蚀技术全书

防腐蚀表面工程技术

李金桂 主 编

吴再思 副主编

责任编辑: 陈志良

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 39¼ 字数 994 千字

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4030-X/TQ·1589

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

表面工程是将材料表面与基体一起作为一个系统进行设计、制造,利用表面工程技术(包括表面转化技术、薄膜技术和涂、镀层技术三大领域),使材料表面获得材料本身原本没有而又希望拥有的性能的系统工程。它能使材料表面获得各种所需要的功能,极大地提高各种产品和各种建设工程项目抵抗环境(运行环境和自然环境)侵蚀的能力、美化装饰的能力,调整表面摩擦磨损特性以及赋予表面特殊需要的物理、化学或微电子等方面的特种功能,达到提高产品高技术含量、满足产品高技术性能要求、提高可靠性、延长产品整体使用寿命、提高人们的生活质量之目的。

腐蚀科学是研究材料在环境作用下发生的退化、变质和控制腐蚀的一门边缘学科。它和表面工程学互相交叉,相互融合。表面工程技术通过表面转化或涂、镀、膜层的施加,可提高材料的防腐蚀能力,而且制成零件的材料表面如何改性,达到哪一种特殊功能,都不可回避地会受到所处运行环境和自然环境的侵蚀作用,所以,从腐蚀科学的观点出发,无论哪种产品或建设工程的表面(含界面)都需要施加某些功能的表面层,都要能经受环境的侵蚀,这些表面都要具有防腐蚀的能力。防腐蚀表面工程技术,就是特别关注了现代表面工程技术近30年来所发生的突飞猛进的进展,融入最新的腐蚀科学理论中,全面地阐述了已用于或将用于防止腐蚀的各种表面转化技术、涂镀层技术和薄膜技术,既有理论性,又有工程实用性,既能看到腐蚀科学、表面工程科学的发展,又可直接服务于指导国民经济建设项目中的腐蚀控制。

在本书总编委会的领导下,在肖纪美院士的指导下,本卷由李金桂负责策划、进行总体构思和设计,担任主编,吴再思进行全书审定和订正,担任副主编。具体分工为:绪言和第1章,李金桂编写,吴再思审定;第2章,朱立群编写,胡如南审定;第3章,刘邦津编写,李金桂审定;第4章,程旭东编写,李金桂审定;第5章,刘凤岭编写,吴再思审定;第6章,金晓鸿、虞亨、吴良骏编写,钱伯容审定;第7章,曹备、李金桂编写,吴再思审定。全书由李金桂、吴再思统稿。

本书在编写过程中得到了肖纪美院士、吴荫顺教授的关怀和帮助,众多同行专家的鼓励和支持,在此表示衷心的感谢。

在高新技术日新月异发展的今天,腐蚀控制与表面工程都有飞速的发展,很有一天不学赶不上之感觉,加上编写人员知识所限,错误与不足在所难免,恳请批评指正。

编者

2002年1月

目 录

绪言	1
表面工程技术	1
表面工程工艺技术的近代发展	6
表面工程技术的应用	8
表面工程学	10
防腐蚀表面工程技术	13
参考文献	14
第 1 章 金属表面转化技术	15
1.1 前言	15
1.1.1 化学转化膜的形成及其分类	15
1.1.2 化学转化膜的物理性能和防护性能	15
1.1.3 化学转化膜的用途	17
1.2 金属表面的电化学氧化技术	17
1.2.1 铝和铝合金的阳极氧化	17
1.2.2 镁合金的阳极化	32
1.2.3 钛合金的阳极化	34
1.2.4 铜和铜合金的阳极化	34
1.2.5 硅、锗、钽和铈的阳极化	35
1.3 金属表面的化学转化技术	36
1.3.1 化学氧化	36
1.3.2 磷化	45
1.3.3 钝化	55
1.3.4 草酸盐处理	60
1.3.5 着色	62
1.4 表面形变强化	63
1.4.1 定义、术语与符号	63
1.4.2 喷丸强化原理	65
1.4.3 喷丸工艺	71
1.4.4 喷丸强化的应用	74
1.4.5 孔挤压强化工艺	75
1.4.6 孔挤压强化应用范围	78
1.5 表面相变硬化	79
1.5.1 感应加热表面淬火	80
1.5.2 激光表面相变硬化层	86
1.6 展望	91

参考文献	92
第2章 电镀技术	94
2.1 前言	94
2.2 电镀的基本原理	94
2.2.1 电化学基础	94
2.2.2 电镀的电化学过程	97
2.2.3 电沉积的结晶过程	97
2.2.4 影响镀层质量的主要因素	98
2.2.5 合金电镀的基本理论	103
2.2.6 复合电镀机理	105
2.2.7 非晶态电镀机理	106
2.2.8 化学镀镍的基本原理	108
2.3 单金属电镀	108
2.3.1 镀锌	108
2.3.2 镀铜	112
2.3.3 镀镍	115
2.3.4 镀铬	119
2.3.5 镀金	124
2.3.6 镀银	126
2.4 合金电镀	130
2.4.1 电镀锌基合金	131
2.4.2 电镀镍基合金	136
2.4.3 电镀铜基合金	138
2.5 复合镀	141
2.5.1 复合镀层的特点和种类	141
2.5.2 防护装饰复合镀	143
2.5.3 耐磨复合镀	144
2.5.4 减磨(自润滑)复合镀	146
2.5.5 纤维增强复合镀	147
2.6 非晶态合金电镀	147
2.6.1 非晶态合金电镀的种类和工艺条件	148
2.6.2 在防腐蚀方面的应用	149
2.6.3 在磁性方面的应用	150
2.6.4 在电子材料方面的应用	151
2.6.5 经热处理晶化与耐磨方面的应用	151
2.7 化学镀	153
2.7.1 化学镀的特点	153
2.7.2 化学镀镍磷合金	154
2.7.3 化学镀在工业领域的应用	155
2.7.4 化学镀镍的发展	157

2.7.5	化学镀铜及其应用	159
2.7.6	塑料、陶瓷材料化学镀的前处理	163
2.8	镀层性能检测	165
2.8.1	镀层的外观检测	165
2.8.2	镀层厚度的测量	165
2.8.3	镀层结合力的测量	166
2.8.4	镀层表面粗糙度的测量	167
2.8.5	镀层显微硬度的测定	167
2.8.6	镀层内应力的测试	167
2.8.7	镀层的耐腐蚀试验	168
2.8.8	镀层延伸率(脆性)测量	169
2.8.9	氢脆试验	169
2.8.10	耐磨性试验	169
2.9	展望	170
	参考文献	175
第3章	热浸镀技术	176
3.1	前言	176
3.2	热镀锌	177
3.2.1	热镀锌层的形成	177
3.2.2	热镀锌层厚度、相结构和性能的影响因素	179
3.2.3	热镀锌钢板	184
3.2.4	热镀锌钢丝	197
3.2.5	热镀锌钢管	199
3.2.6	钢构件及玛钢件热镀锌	200
3.2.7	锌锅及加热热源	201
3.2.8	反应性钢热镀锌	203
3.2.9	热镀锌钢材的性能与用途	205
3.2.10	镀锌钢材的储运	208
3.3	热镀铝	208
3.3.1	热镀铝层的形成	209
3.3.2	钢基体及铝液化学成分和热镀铝工艺参数对镀层特性的影响	211
3.3.3	钢管和钢构件热镀铝	216
3.3.4	钢丝热镀铝	220
3.3.5	钢板(带)热镀铝	221
3.3.6	镀铝钢材的性能和用途	228
3.4	热镀锌铝合金	231
3.4.1	Zn-Al合金镀层成分及镀层结构	232
3.4.2	55%Al-Zn合金镀层钢板	233
3.4.3	Zn-5%Al-RE合金镀层钢板	237
3.4.4	20世纪90年代开发的高性能锌合金镀层	240

3.5	热镀铅锡合金和锡锌合金	243
3.5.1	热镀铅锡合金镀层钢板	244
3.5.2	热镀锡锌合金镀层钢板	247
3.6	展望	249
	参考文献	250
第4章	热喷涂技术	252
4.1	前言	252
4.1.1	热喷涂定义及原理	252
4.1.2	热喷涂技术的分类及特点	252
4.1.3	热喷涂应用领域	254
4.2	热喷涂方法与设备	255
4.2.1	线材火焰喷涂	255
4.2.2	粉末火焰喷涂与喷熔	257
4.2.3	电弧线材喷涂	261
4.2.4	等离子喷涂	264
4.2.5	等离子喷焊	271
4.2.6	爆炸喷涂	276
4.2.7	超音速喷涂 (高速喷涂)	277
4.2.8	其他热喷涂方法	281
4.3	涂层结构、材料选择与工艺控制	282
4.3.1	涂层结构以及与基体结合特点	282
4.3.2	基体表面预处理	283
4.3.3	涂层结构的设计	288
4.3.4	热喷涂主要工艺参数的控制	293
4.3.5	涂层后处理	299
4.4	热喷涂涂层材料	305
4.4.1	热喷涂材料的分类及命名	305
4.4.2	热喷涂线材	306
4.4.3	热喷涂金属及合金粉末	312
4.4.4	自熔性合金粉末	315
4.4.5	热喷涂陶瓷粉末	319
4.4.6	塑料粉末及复合粉末	323
4.5	涂层性能检测	328
4.5.1	涂层性能评定	328
4.5.2	涂层结合强度	329
4.5.3	涂层密度与气孔率	332
4.5.4	涂层硬度	333
4.5.5	涂层形貌与组织结构	334
4.5.6	涂层耐磨损性能	336
4.5.7	涂层耐腐蚀性能	339

4.5.8	涂层耐热性能	340
4.5.9	涂层其他性能	340
4.6	热喷涂涂层工业应用	341
4.6.1	钢铁长效防腐蚀涂层	341
4.6.2	汽车与造船工业中的应用	343
4.6.3	航空、航天工业中的应用	344
4.6.4	钢铁工业中的应用	345
4.6.5	印刷、造纸工业中的应用	348
4.6.6	能源、核工业中的应用	349
4.6.7	纺织、化纤工业中的应用	351
4.6.8	电子工业中的应用	352
4.6.9	化学工业中的应用	353
4.6.10	生物医疗器件中的应用	354
4.6.11	机械工业与其他方面的应用	355
4.7	热喷涂的安全与防护	356
4.7.1	热喷涂的危害因素	356
4.7.2	安全技术	358
4.7.3	劳动保护	358
4.7.4	热喷涂的环境保护	358
4.8	热喷涂技术的发展及动向	359
	参考文献	360
第5章	气相沉积及三束表面改性技术	362
5.1	前言	362
5.1.1	等离子体及其特征	362
5.1.2	气体放电的伏安特性曲线	363
5.1.3	辉光放电与弧光放电	363
5.1.4	等离子体鞘	365
5.1.5	电磁场对带电粒子运动行为的影响	366
5.2	化学气相沉积	368
5.2.1	化学气相沉积的理论基础	369
5.2.2	热化学气相沉积	377
5.2.3	金属有机化学气相沉积	382
5.2.4	催化化学气相沉积	387
5.2.5	等离子体增强化学气相沉积	393
5.2.6	激光化学气相沉积	399
5.3	物理气相沉积	400
5.3.1	真空蒸镀	400
5.3.2	溅射镀	412
5.3.3	离子镀	431
5.4	三束表面改性技术	444

5.4.1	离子束表面改性	444
5.4.2	激光束表面改性	451
5.4.3	电子束表面改性	457
5.5	展望	460
	参考文献	462
第 6 章	涂料和涂装技术	464
6.1	前言	464
6.2	涂料的组成	465
6.2.1	成膜物质	465
6.2.2	防锈颜料	475
6.2.3	其他颜料和填料	483
6.2.4	溶剂	483
6.2.5	助剂	484
6.3	防腐蚀涂料	488
6.3.1	涂料的防腐蚀作用	488
6.3.2	防腐蚀涂料体系的构成	488
6.3.3	防腐蚀涂料各论	490
6.3.4	保养涂料	494
6.4	防腐蚀涂料在各领域中的应用	498
6.4.1	海洋工程涂料	498
6.4.2	汽车涂料	505
6.4.3	航空涂料	506
6.4.4	铁道涂料	507
6.4.5	管道涂料	509
6.4.6	其他涂料	510
6.5	防腐蚀涂装工程	510
6.5.1	概述	510
6.5.2	涂装前表面处理	511
6.5.3	涂装方法	514
6.5.4	几种基材表面和结构防腐蚀涂装	517
6.6	质量检测	521
6.6.1	概述	521
6.6.2	几种指标检测方法和评述	522
6.6.3	涂膜的防腐蚀性能的评价试验	535
6.6.4	涂膜耐候性评价	542
6.7	涂装中的安全、卫生与环境保护	548
6.7.1	涂料的易燃易爆特性	548
6.7.2	涂料的防毒安全	549
6.7.3	环境保护的要求及相关标准	550
6.8	展望	551

参考文献	551
第7章 防腐蚀表面层设计	555
7.1 前言	555
7.1.1 表面工程设计的过程	555
7.1.2 表面工程设计的目的	556
7.1.3 表面层选用与设计的通用原则	556
7.1.4 系统表面层选用与设计的补充原则	557
7.2 金属镀覆层和化学覆盖层的选择	558
7.2.1 使用条件分类	558
7.2.2 镀层分类	559
7.2.3 镀覆层选择原则	559
7.2.4 接触偶的选择	560
7.2.5 镀覆层标志	561
7.2.6 镀覆层厚度系列应用范围及其特性	561
7.3 金属和非金属防护体系的选择	574
7.3.1 铁基合金零件的防护	574
7.3.2 铝及铝合金零件的防护	575
7.3.3 镁合金零件的防护	577
7.3.4 铜及铜合金零件的防护	579
7.3.5 钛合金零件的防护	580
7.3.6 耐热、耐油和发动机零件的防护	581
7.3.7 非金属材料零件的涂装	582
7.4 有机涂层选择原则和涂装系统的工程应用实例	586
7.4.1 防腐蚀涂装系统设计程序	586
7.4.2 海洋与沿海设施涂装系统	587
7.4.3 钢铁桥梁涂装系统	594
7.4.4 铁道工业涂装系统	596
7.4.5 油气运输管道的防腐蚀涂装系统	597
7.4.6 化工管道与储罐涂装系统	602
7.4.7 高温结构件的防护	604
7.4.8 建筑行业防腐蚀涂装系统	606
7.5 无机涂层的设计与选择	610
7.5.1 按需求设计无机涂层	610
7.5.2 喷涂工艺的选择原则	612
7.5.3 喷涂材料的选用原则	613
7.6 复合涂镀膜层的设计与选择	614
7.6.1 多种金属元素的表面复合渗层或包覆层	614
7.6.2 微粒弥散金属-陶瓷复合镀层	615
7.6.3 形成多种功能的复合涂层系统	616
7.6.4 多种工艺形成多层复合膜层	617

7.6.5 等离子喷涂与激光熔覆工艺的复合	618
7.7 防腐蚀表面工程的发展及动向	619
参考文献.....	621

绪 言

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，追溯到几千年前。三千多年前中国的大漆、两千多年前秦始皇墓中的青铜剑表面改性就是极好的例证。20世纪80年代在秦始皇墓二号坑出土了19把青铜剑。这些神奇的剑，经过两千多年时光的考验，竟光亮如新、锋利如初，实是一个奇迹。经分析，这是因为表面有一层厚度约为 $10\mu\text{m}$ 的含铬的氧化层。这种氧化层在墓穴中，在长达两千多年的历史中，保护着青铜剑避免了腐蚀。这个事实表明采用表面防护层可以很好地防止或延缓腐蚀，这是一条行之有效、重要的技术措施。今天的表面技术，21世纪的表面技术，已经与古代的技术，与二、三十年前的技术不可同日而语。现代的表面工程技术是一个十分庞大的技术系统，它涵盖着防腐蚀技术、表面摩擦磨损技术、表面特性转换（例如表面声、光、磁、电的转换）技术、表面美化装饰技术等等，换言之，现代表面工程技术可以按照设想改变物体的表面特性，获得一种全新的、与物体本身完全不同的特性，以适应人们对高科技发展的需求。中国的大漆、人工合成树脂组成的有机涂料、电镀、阳极化、钝化、火焰喷涂等随着科学技术的进步也都在逐步地发展着；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，为适应这种新的科技发展形势，英国热处理学会1986年更名为热处理与表面工程学会，出版了第一本国际性的表面工程杂志。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，像雨后春笋，蓬勃发展，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年代世界上十大关键技术之一。进入90年代，其发展势头更猛，各国竞相把表面工程列入研究发展规划，而且成为美国工程科学院向美国国会提出的21世纪的要加强发展的九大科学技术项目之一，所研究的范围，几乎涉及了国民经济的各个领域，各个工业部门。

20世纪80年代英格兰伯明翰大学教授汤姆·贝尔（Tom.Bell）提出了表面工程的概念。他认为，表面工程是“将材料表面与基体一起作为一个系统进行设计和改性，以期获得材料表面与基体本身都不可能有的优异性能，其成本效益比是很高的。”这一论述十分精辟，它充分说明了表面、材料与性能之间的正确关系，表面技术和效益之间的关系，以及表面工程的科学意义。我们可把汤姆·贝尔的这一阐述作为表面工程的经典定义。还可将表面工程定义为：表面工程是近代技术与表面古典工艺相结合、繁衍、发展起来的，它包括表面改性、薄膜和涂层三大技术，它拥有坚实的理论基础科学，并拥有表面分析、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。这两种定义具有互补性，前者站在表面科学的高度，阐明了表面工程的科学实质，后者阐述了表面工程的具体内涵。

表面工程技术

表面工程包括三大技术：表面转化技术、薄膜技术和涂镀层技术。

(1) 表面转化技术

利用现代技术改变材料表面、亚表面层的成分、结构和性能的处理技术称之为表面转化技术。表面转化技术主要包括 6 大类（详见图 1）。

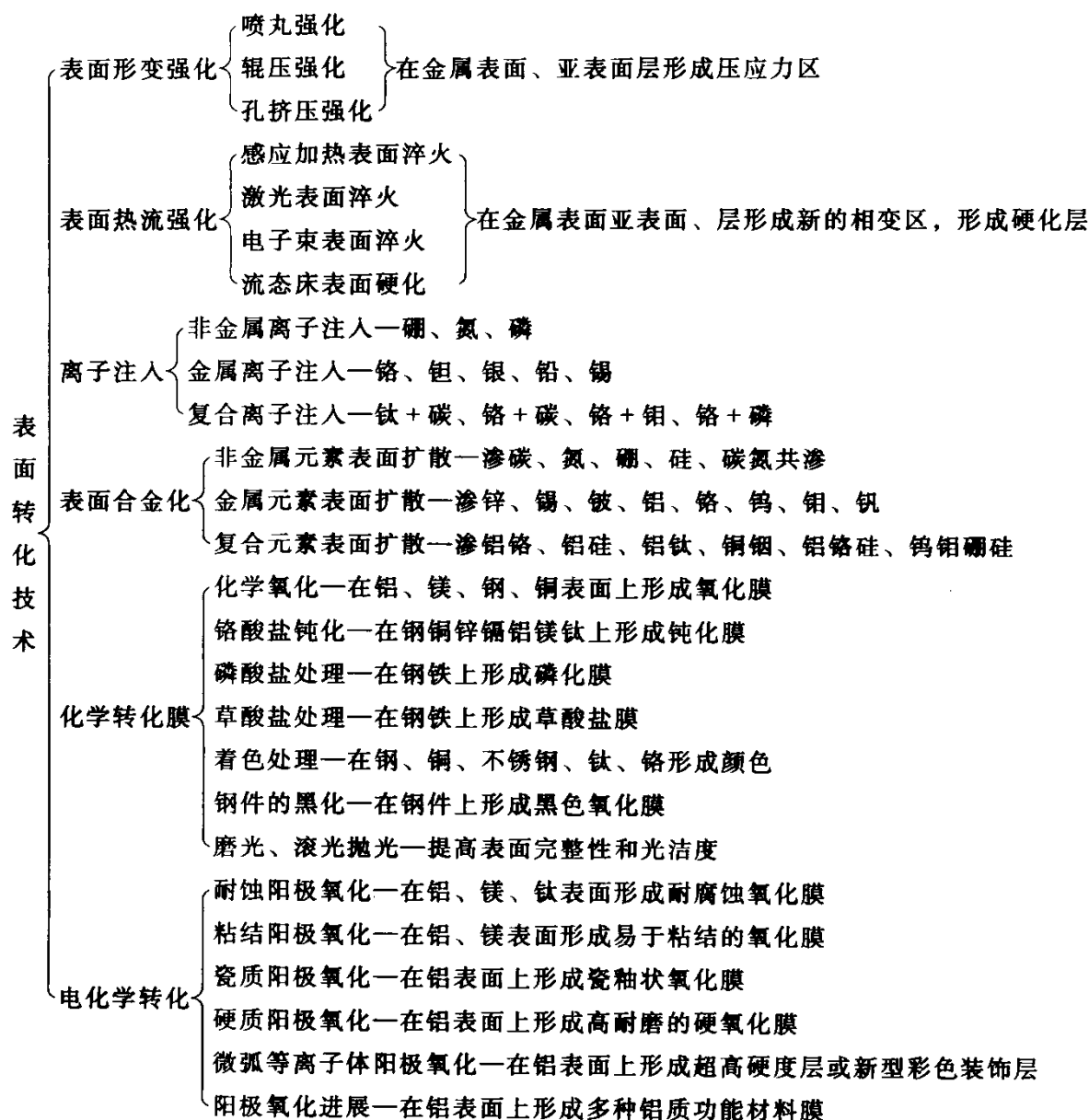


图 1 表面转化技术内涵

① 表面形变强化。这是采用高速弹丸打击或挤压或辊压金属零件的表面，使其产生塑性变形，由此引起表层显微组织的变化，产生表层压应力，从而提高抗应力腐蚀和抗疲劳断裂的能力，改善和提高零件的可靠性和耐久性，这项技术已经在航空、航天、机械、纺织、汽车、铁道等工业中得到了广泛的应用，并作为这些行业设计人员的重要设计内容。

② 表面热流强化。这是采用近代技术（如激光束，电子束等）对金属零件的表面进行快速加热，然后快速冷却，使金属表面、亚表面形成新的相变区，形成表面强化区。这类技术是近代才发展起来的，尤其是电子束、激光束是 20 世纪 60~70 年代才发展起来的。

③ 化学转化。这是将金属零件放入一定的溶液介质中处理，使其表面形成钝性化合物的膜层，从而达到提高其表面性能的作用，在金属表面上可以形成不同的膜层，例如钝化——形成铬酸盐钝化膜，磷化——形成磷酸盐膜，氧化——在钢铁件上形成发黑或发蓝氧化膜等。表面光洁度的提高（磨光、抛光、滚光等）及表面着色也属于这一类。

④ 电化学转化。这是一种在电解质溶液中在外电流的作用下在制件表面形成氧化膜的技术，称为阳极氧化，也称为阳极化，镁、铝、钛及其合金易于形成这类阳极氧化膜层，这类膜层是一种含六角形显微孔隙结构的膜层，利用这个特点，可以用热水填充，用缓蚀剂填

充，再加涂油漆，近年有的学者还进行了填充润滑剂或磁性微粒材料的研究，希望在润滑性能上和记忆存储方面有新的进展。近几年来的一项重大进展是微弧等离子体阳极氧化，极大地提高了表面硬度（达到 $HV = 800 \sim 2500$ ）或形成新型彩色装饰膜层，可望用于与摩擦磨损有关的行业或新型建筑行业。

⑤ 离子注入。这是利用真空系统中离化出的离子，在高电压下加速，直接注入材料表面，形成很薄的离子注入层，从而改变材料表面的组成与结构，达到改善材料表面性能的作用。20 世纪 70 年代用于元件掺杂取代热扩散工艺，使半导体的精细掺杂加工技术产生了突破性的进展，已广泛用于半导体器件生产。后来，发现离子注入还可以用于改善金属与合金材料的摩擦磨损特性，提高抗氧化能力、提高耐蚀性，此外还用于陶瓷、聚合物、绝缘体等的表面改性研究。

⑥ 表面合金化。将金属或非金属（溶质原子）沉积在基体金属表面上，通过扩散作用渗入到基体金属表面内，改变表面的化学组成、相结构，从而达到提高表面性能的作用。如：提高表面抗高温氧化，抗热腐蚀，抗电化学腐蚀，耐摩擦磨损，耐酸，耐碱等。

(2) 薄膜技术

利用近代技术在零件（或衬底）表面上沉积厚度为 100nm 至 $1\mu\text{m}$ 、或数微米薄膜的形成技术，称为薄膜形成技术。由图 2 可见薄膜涵盖的内容十分广泛，按用途可以分为光学薄膜、微电子学薄膜、光电子学薄膜、集成光学薄膜、信息存储膜和防护功能薄膜等六大类；但就膜层组成则可以分为金属膜、合金膜、有机化合物膜和陶瓷膜。材质为纯金属或合金的薄膜几乎涵盖了所有的金属或合金制成的薄膜，制备方法有物理气相沉积（蒸镀、溅射、离子镀）和化学气相沉积。实际上，电镀、化学镀形成的也是金属或合金膜。金属膜应用很广泛，微电子工业中广泛采用铝合金作为布线膜层材料，金、银、铜、铂、镍，难熔金属作为导电膜材料，锌、铬、镍、钛、锌铝、镍铬铝、钴铬铝钇、镍钴铬铝钇合金为耐腐蚀薄膜或抗氧化材料，金、银、铝、铜等用作光学反射膜，钨、铂用于触点膜，钴镍磷、钴铬为磁记录膜，碲、铝、银、铬、锌的若干复合膜用作光盘材料，此外，还有塑料和纸张上的金属膜、装饰膜、包装膜、压光膜、透明绝缘膜、透明导电膜，建筑隔热膜、反射膜等。以金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物等无机化合物为原料，采用特殊工艺在一定的衬底或底材表面上沉积的陶瓷薄膜。

薄膜技术的特征尺寸是厚度，不同研究者对薄膜“厚度”定义不一，有的将 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ 称为薄膜，有的将 $100\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 或数个微米称为薄膜， $5 \sim 20\mu\text{m}$ 为厚膜；有的则以 $25\mu\text{m}$ 为界，小于 $25\mu\text{m}$ 为薄膜，大于 $25\mu\text{m}$ 称为厚膜。陶瓷薄膜可分为功能薄膜（利用薄膜本身做成元器件）和结构薄膜（用于增加底材的使用性能，如耐磨损、耐腐蚀、装饰、太阳能控制等）；功能陶瓷薄膜材料，目前研究热点有高 T_c 超导陶瓷薄膜（ YBaCuO 、 BiSr-CaCuO 等），多晶或外延单晶金刚石薄膜，用于高温高频和大功率半导体器件，以及用于微电子学、光电子学和集成光学的薄膜 [如压电铁电薄膜 PbTiO_3 ， $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ ，压电薄膜 ZnO 、 AlN 等]；结构陶瓷薄膜目前研究热点是耐磨耐蚀的多晶金刚石薄膜或类金刚石薄膜，以及钛系化合物 TiC 、 TiN 、 TiCN 膜等，硅系化合物如 SiC 、 Si_3N_4 膜，氧化物如 Al_2O_3 以及多层复合膜如 $\text{TiC}/\text{TiCN}/\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等。

(3) 涂镀层技术

采用古典技术或近代技术或二者相结合在零件表面涂覆一层或多层表面层的形成技术称为涂镀层技术。它包括 5 大类（详见图 3）。

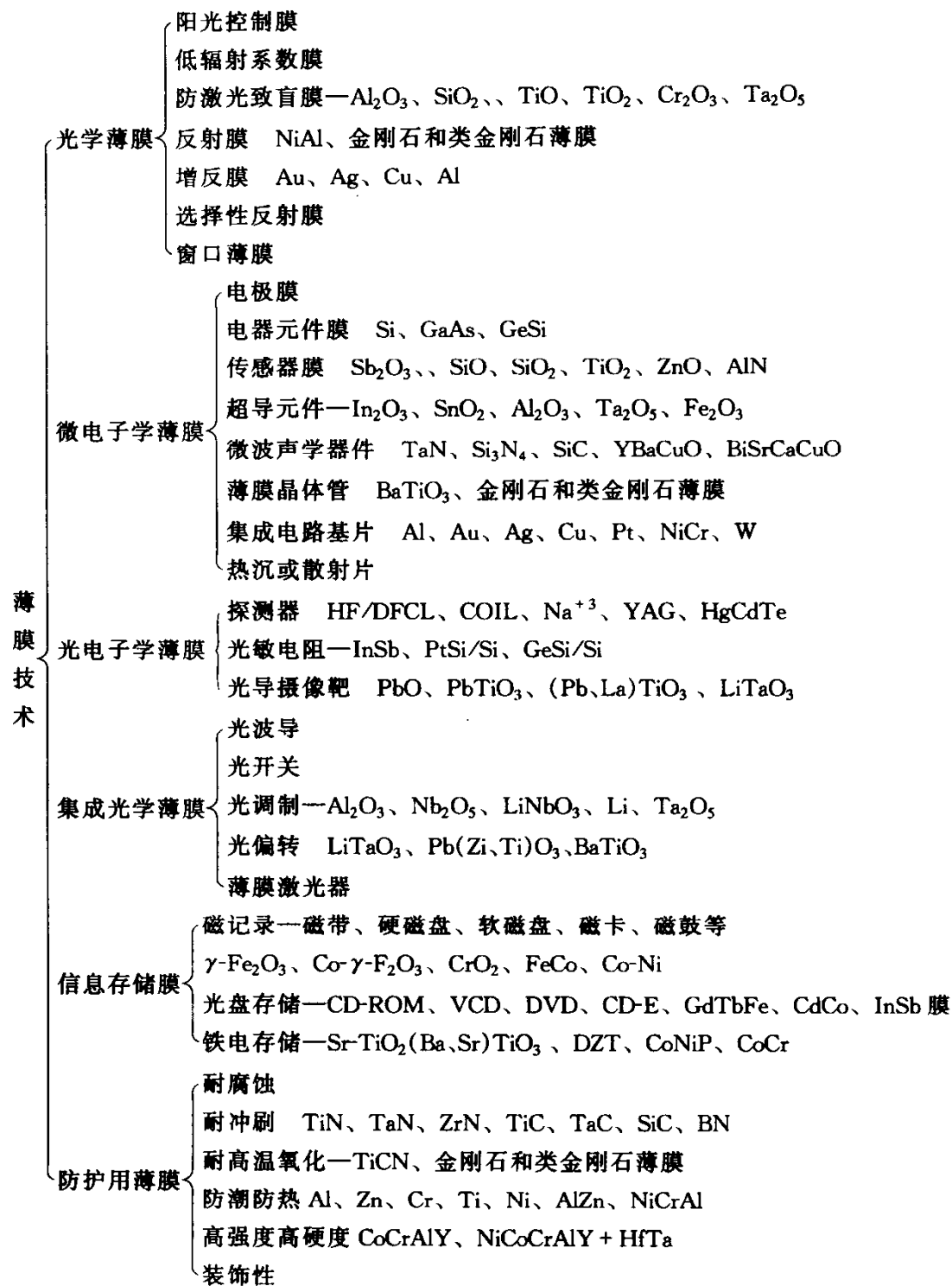


图2 薄膜技术内涵

① 金属电化学沉积，俗称电镀。其主体成果是具有悠久历史的单金属镀层和合金镀层：有的用于防腐蚀，如锌、镉和铬、铂、铑、钌以及锌镍、锡锌、镉钛合金镀层等；有的用于装饰，如金、银、铜、镍、铂、铑、铜镍铬等镀层；有的用于耐磨，如硬铬、镍磷镀层等；有的用于导电，如金、银、铜镀层等；有的用于增加表面润滑性能，如银、铅、铟、锡铅镀层等；有的用于防反射性，如黑铬、黑镍、黑铑以及金和金合金等镀层等；还有用于其他电气特性、光特性、热特性、物理、化学特性的具体镀层。此外，还包括近代兴起的、得到人们的青睐的电刷镀，以及古典技术与近代激光技术相结合而发展起来的，主要应用于微电子工业的激光电镀。近代受到特别重视的化学镀也放在这一类。

② 有机涂层。这是我国 3000 年前就有的一种表面防护与装饰两用的涂层，俗称油漆。中国大漆是天然树脂漆，而现在大量使用的是人工合成树脂漆。有机涂层除防护、装饰、标志等作用之外，还包括许多功能性专用涂层：

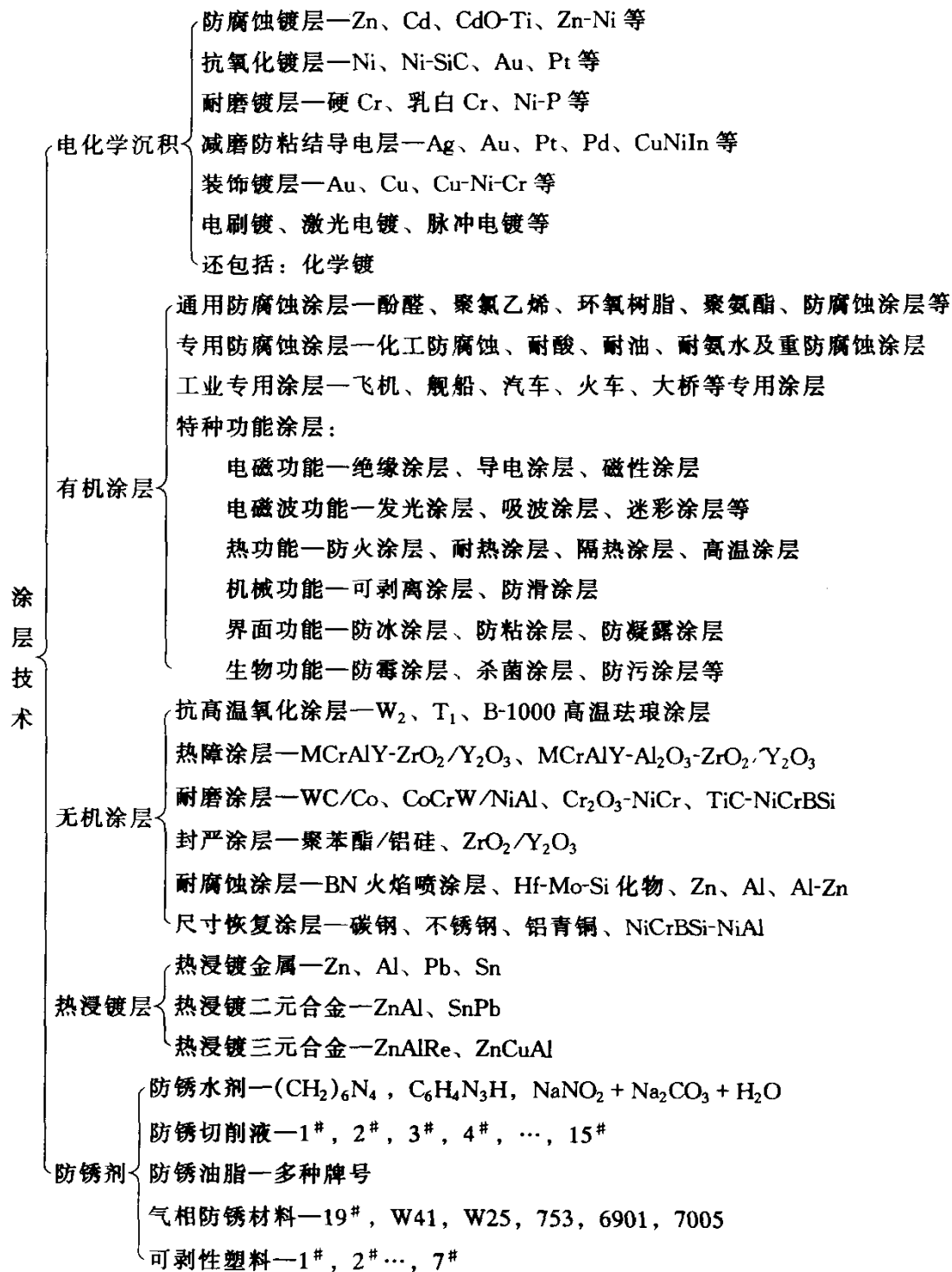


图 3 涂层技术内涵

- 电磁功能。如导电涂层，绝缘涂层，磁性涂层；
- 热功能。如防火涂层，耐热涂层、高温涂层、隔热涂层；
- 电磁波功能和发光功能。如红外线辐射涂层，伪装涂层，发光涂层；
- 机械功能。如可剥离涂层、防滑涂层、防碎玻璃飞溅涂层；
- 界面功能。如防凝露涂层、防水涂层、防粘涂层；
- 生物功能。如防霉涂层，杀菌涂层等等。

③ 无机涂层。以金属氧化物、金属间化合物、难熔化合物等无机化合物及金属的粉末为原料，涂覆于各种结构底材上，保护底材不受高温氧化、腐蚀、磨损，冲刷，并能隔热或封严或有新的光、电等性能的涂层，多为在高温下使用，因而又称为高温无机涂层。按组成可分为玻璃质涂层，陶瓷涂层、金属陶瓷涂层、金属间化合物涂层、无机胶粘剂粘结涂层以及复合涂层；按工艺可分为高温熔烧涂层、热喷涂涂层、低温烘烤涂层，其中热喷涂又可分为火焰喷涂、电弧喷涂、爆炸喷涂和等离子喷涂（又分为常压等离子喷涂和低压等离子喷

涂) 4 种。近年又开发出超音速喷涂, 热喷涂已被广泛用于喷涂各种保护层(耐磨、抗高温氧化、抗腐蚀、隔热等), 并用于磨损部位的修复和合成新材料。

④ 热浸镀层。这项工艺是将钢材浸于熔融金属中形成的一种覆盖层, 例如浸锡层、浸锌层。它源于 13 世纪后半叶。浸锡板是食品罐头早期的主要原材料, 浸锌钢板是目前汽车工业的主要原材料, 热浸镀包括热浸镀锌、热浸镀铝, 热浸镀锡, 有热浸镀铅, 以及热浸镀锌铝合金、铅锡合金等。

⑤ 防锈技术。为了抑制金属的腐蚀, 人们研究在腐蚀介质(例如硫酸、盐酸、循环冷却水、供暖水、氯化钠、氯化镁或有机酸)中添加某些化学药品, 可以减缓腐蚀或抑制腐蚀。该药剂称之为腐蚀抑制剂或缓蚀剂。实践证明, 只要选配得当, 只需要添加少量的这类缓蚀剂就能大大地抑制金属的腐蚀速率。根据缓蚀剂的作用特征可把它分为氧化型防锈剂、沉淀型缓蚀剂和吸附型缓蚀剂; 根据商品类型, 即缓蚀剂的载体及工作类型可把它分为: 防锈水剂、防锈切削液、置换型防锈油、溶剂稀释型防锈油、乳化型防锈油、防锈润滑油脂、防锈脂、封存防锈油以及气相防锈材料等; 根据电化学性能, 可分为阳极型缓蚀剂和阴极型缓蚀剂。

表面工程工艺技术的近代发展

表面工程工艺技术的近代进展是十分惊人的, 突出表现在以下几个方面。

(1) 激光束引发了新进展

1960 年世界上第一台红宝石激光器问世, 1974 年美国通用汽车公司将激光技术与表面热处理技术相结合, 进行激光表面相变处理, 使汽车转向器壳体内腔(可锻铸铁)耐磨性提高 10 倍; 若采用比相变硬化时更高的激光能量(约 $10^5 \text{W}/\text{cm}^2$), 使金属表面快速熔化, 然后快速冷却, 可获得较厚的硬化层(有的可达 1mm), 称为激光熔凝处理; 若激光能量再提高到 $10^7 \sim 10^8 \text{W}/\text{cm}^2$ 进行处理, 可获得表面非晶态结构, 称为激光上釉; 若在表面沉积一层单元或多元合金元素, 再进行激光处理, 可形成激光表面合金化, 也可能形成激光熔覆涂层。激光与电镀结合构成激光喷射电镀, 例如激光喷射镀金可达 $12 \mu\text{m}/\text{s}$, 快速、精细, 是一种全新概念的表面技术, 比传统电镀速度提高几百倍。

(2) 电子束导致了新进步

20 世纪 70 年代初电子束进入表面改性领域, 它也是一种高能量的能源, 其最大功率密度可达 $10^9 \text{W}/\text{cm}^2$ 。它也可像激光束一样, 与表面热处理技术相结合, 形成一整套的电子束表面热处理技术。

(3) 离子束取得了新成就

20 世纪 70 年代中期离子注入进入半导体材料表面改性, 进行精细掺杂, 引发重大变革, 20 世纪 70 年代末期离子注入、离子刻蚀和电子曝光技术的结合形成集成电路飞速发展, 为当今微电子技术的发展做出了重大贡献。离子注入可以在不改变材料表面精度、粗糙度和外形尺寸的情况下, 对材料表面进行改性, 提高金属表面耐蚀性、耐磨性、改进陶瓷表面韧性, 还可引发高分子材料交联、降解、石墨化改善其性能。

(4) “三束”强化了气相沉积技术

物理气相沉积(PVD)由于等离子体的引入, 1964 年出现离子镀, 1970 年研究出电子束离子镀, 1973 年又发明了射频离子镀, 随后出现多弧离子镀, 1979 年研究成功离子束辅助沉积。早期的 PVD, 仅有蒸镀, 仅能沉积镉、铝、银等较低熔点的金属, 电子束(EB)