

材料及其制品 表面加工 新技术

李国英 / 编著
田荣璋 / 主审

中南大学出版社

材料及其制品表面 加工新技术

李国英 编著
田荣璋 主审

中南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

材料及其制品表面加工新技术/李国英编著. —长沙:中南大学出版社, 2002. 7

ISBN 7-81061-526-2

I. 材... II. 李... III. 金属表面加工—技术
IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 056026 号

材料及其制品表面加工新技术

李国英 编著

田荣璋 主审

☐ 责任编辑 秦瑞卿

☐ 出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路 邮编:410083

发行科电话:0731-8876770 传真:0731-8710482

电子邮件:csucbs @ public. cs. hn. cn

☐ 经 销 湖南省新华书店

☐ 印 装 中南大学印刷厂

☐ 开 本 850×1168 1/32 ☐ 印张 18.25 ☐ 字数 449 千字

☐ 版 次 2003 年 2 月第 1 版 ☐ 2003 年 2 月第 1 次印刷

☐ 书 号 ISBN 7-81061-526-2/TB·015

☐ 定 价 45.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

前 言

近代表面技术是新材料、光电子、微电子等先进产业的基础技术之一,用于工程材料及其制品表面加工前景极为广阔,其中某些前沿技术也已陆续进入工业生产领域。

笔者浓缩了近二三十年国内外研究开发的有关成果和技术资料,结合自己在本领域从业三十余年的实践体会,向广大读者介绍一些正在发展中的表面加工新型工艺技术,结合实例阐述其技术内涵,工业应用及发展前景。

全书共分八章,第一章引论简要介绍表面技术的发展与应用领域;第二章介绍近代表面分析方法及其在材料表面研究中的应用;第三章至第七章分别介绍激光及离子束表面处理、热喷涂、化学气相沉积和新近发展起来的一些化学、电化学表面处理新技术,着重阐述各自的材料表面改性原理,基本工艺方法、应用选择及研究开发动向。第八章介绍表面加工技术的综合工业应用,包括钢铁制件表面长效防蚀、工业制品耐磨表面保护,材料及制品暂时性防锈等。

笔者撰写此书,引用了同行大量资料,又承蒙母校中南大学出版社厚爱和田荣璋教授担任主审,在此表示衷心感谢。

由于笔者学识水平和收集资料来源有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬祈广大读者不吝赐教,共同商榷。联络信箱:深圳市蛇口海昌街海昌大厦 A3-702 信箱(邮编 518067)

李 国 英

2002 年 12 月于深圳蛇口

目 录

第一章 引 论

1.1	近代表面技术的特点与分类	(1)
1.1.1	近代表面技术的特点	(1)
1.1.2	近代表面技术的分类	(3)
1.2	表面技术的进展与主要应用	(5)
1.3	近代表面技术与材料科学(材料工程)	(14)
1.3.1	表面强化技术的分类	(14)
1.3.2	金属材料(产品)在恶劣服役环境中的表面防护	(16)
1.3.3	金属材料(产品)耐磨表面防护	(18)
1.3.4	近代表面技术与高新材料	(21)

第二章 材料表面分析技术

2.1	概述	(24)
2.1.1	表面与界面特性	(24)
2.1.2	表面特性分析技术	(26)
2.1.3	常用表面分析技术	(35)
2.2	常用表面分析技术及相关仪器	(41)
2.2.1	X射线衍射谱(XRDS)	(41)
2.2.2	电子衍射谱(EDS)和透射电子显微镜(TEM)	(42)
2.2.3	X射线荧光谱(XRFS)	(44)

2.2.4	扫描电镜(SEM)和电子探针(EPMA)	(46)
2.2.5	俄歇电子能谱(AES)	(48)
2.2.6	X射线光电子谱(XPS)	(50)
2.2.7	二次离子质谱(SIMS)	(52)
2.2.8	离子散射谱(ISS)	(53)
2.2.9	电子能量损失谱(EELS)	(55)
2.2.10	激光拉曼谱(LRM)	(57)
2.3	形貌分析	(58)
2.3.1	显微镜类型	(58)
2.3.2	光学显微镜(OM)分析	(59)
2.3.3	透射电子显微镜(TEM)分析	(60)
2.3.4	扫描电子显微镜(SEM)分析	(61)
2.3.5	扫描透射电镜(STEM)分析	(63)
2.3.6	场离子显微镜(FIM)分析	(64)
2.3.7	显微镜的应用前景	(66)
2.3.8	试样的制备	(68)
2.3.9	图像分析技术	(69)
2.4	成分与结构分析	(72)
2.4.1	材料表面科学的研究内容	(72)
2.4.2	表面微米级深度的元素分析	(74)
2.4.3	几个原子表层的元素分析	(77)
2.4.5	其他微区元素分析和比较	(82)
2.4.6	X射线光电子能谱(XPS)分析表面化学态	(83)
2.4.7	激光拉曼谱(LRM)分析表面分子态	(87)
2.4.8	表面微区晶体结构分析	(88)
2.4.9	各种晶体结构分析技术的比较	(92)
2.5	表面分析技术的应用	(94)
2.5.1	金属的表面分析	(95)

2.5.2 陶瓷的表面分析	(98)
2.5.3 半导体的表面分析	(102)
2.5.4 聚合物的表面分析	(104)

第三章 激光表面处理

3.1 激光表面处理的原理及用途	(106)
3.2 激光表面改性装置	(112)
3.2.1 激光器	(113)
3.2.2 激光的外围装置	(116)
3.3 激光淬火	(118)
3.3.1 激光淬火设备与工件预处理	(119)
3.3.2 激光淬火工艺过程及特征	(120)
3.3.4 激光淬火工艺参数	(122)
3.3.5 激光淬火显微组织结构	(126)
3.3.6 激光淬火层性能	(128)
3.3.7 激光淬火工业应用	(135)
3.4 激光合金化	(136)
3.4.1 激光合金化的原理与特性	(136)
3.4.2 激光合金化激光源	(137)
3.4.3 激光合金化工艺	(139)
3.4.4 激光合金化工艺参数	(140)
3.4.5 激光合金化工艺应用(实例)	(145)
3.4.6 激光合金化层微观组织特征及性能	(150)
3.4.7 激光合金化工业应用前景分析	(156)
3.5 激光熔覆	(157)
3.5.1 激光熔覆的原理、工艺与应用	(157)
3.5.2 激光熔覆工艺方法	(158)

3.5.3	激光熔覆工艺过程及微观组织特征	(160)
3.5.4	激光熔覆材料	(161)
3.5.5	激光熔覆工艺应用(实例)	(166)
3.5.6	激光熔覆防开裂对策	(175)
3.5.7	激光熔覆工业应用	(177)
3.6	激光熔凝、激光上釉及其他激光工艺	(179)
3.6.1	激光熔凝	(179)
3.6.2	激光上釉	(184)
3.6.3	激光冲击硬化	(185)
3.6.4	激光镀膜技术	(186)

第四章 离子束表面处理

4.1	等离子轰击渗扩处理	(191)
4.1.1	等离子轰击渗扩的特点	(191)
4.1.2	等离子渗氮	(194)
4.1.3	等离子渗碳	(204)
4.1.4	等离子渗硼	(211)
4.1.5	等离子渗金属	(214)
4.1.6	等离子多元共渗	(216)
4.1.7	国内等离子轰击渗扩处理工业应用(实例)	(218)
4.2	离子镀	(227)
4.2.1	离子镀的发展、工艺及应用领域	(227)
4.2.2	离子镀的原理及其特点	(229)
4.2.3	离子镀的装置	(230)
4.2.4	离子镀工艺及影响覆层的因素	(230)
4.2.5	国内离子镀工业应用及开发研究(实例)	(234)
4.3	离子注入与离子辅助涂层(IAC)技术	(244)

4.3.1	离子注入与离子辅助涂层的原理与应用	(244)
4.3.2	离子注入原理及装置	(247)
4.3.3	离子注入工艺及注入层的性能	(254)
4.3.4	离子辅助涂层(IAC)技术(离子束沉积注入)	(267)
4.3.5	离子注入的工业应用	(272)

第五章 化学气相沉积(CVD)

5.1	化学气相沉积的原理及应用	(279)
5.2	化学气相沉积(CVD)过程与工艺装置	(281)
5.2.1	常压 CVD	(282)
5.2.2	低压 CVD	(283)
5.2.3	MOCVD	(283)
5.2.4	PCVD	(283)
5.2.5	MO-MBE(CBE)	(285)
5.3	化学气相沉积化合物层种类	(286)
5.4	CVD 沉积的主要影响因素及沉积层组织结构与性能 ...	(290)
5.5	化学气相沉积工业应用	(292)
5.6	国内 CVD 技术开发实例	(295)
5.6.1	双阴极直流 PCVD 装置沉积 TiN 涂层	(295)
5.6.2	PCVD 法制备 TiN、TiAlN 及 TiSiN 抗氧化涂层	(298)
5.6.3	激光预处理微波等离子体 CVD 工艺沉积金刚石膜 ...	(300)
5.6.4	生产 CVD 金刚石膜片的装置	(302)

第六章 热喷涂技术

6.1	热喷涂技术概述	(308)
6.1.1	热喷涂的一般原理	(308)

6.1.2	热喷涂方法分类与技术特点	(310)
6.2	热喷涂材料	(312)
6.2.1	热喷涂材料分类	(312)
6.2.2	热喷涂材料的生产方法	(312)
6.2.3	热喷涂材料的选择	(315)
6.3	线材火焰喷涂	(321)
6.3.1	线材火焰喷涂原理	(321)
6.3.2	线材火焰喷涂装置	(322)
6.3.3	线材火焰喷涂涂层	(323)
6.3.4	线材火焰喷涂技术的应用	(324)
6.4	火焰粉末喷涂	(331)
6.4.1	火焰粉末喷涂的原理与工艺	(331)
6.4.2	塑料粉末火焰喷涂	(333)
6.4.3	高速火焰粉末喷涂(HVOF)	(336)
6.5	电弧喷涂	(341)
6.5.1	电弧喷涂原理及特点	(341)
6.5.2	电弧喷涂设备	(342)
6.5.3	电弧喷涂材料及应用选择	(346)
6.6	等离子喷涂	(347)
6.6.1	等离子喷涂的原理、种类及设备	(347)
6.6.2	等离子喷涂工艺	(350)
6.6.3	低压等离子喷涂	(350)
6.6.4	超音速等离子喷涂	(355)
6.6.5	水稳等离子喷涂	(358)
6.6.6	等离子喷涂的应用	(361)
6.6.7	其他热喷涂方法	(361)
6.6.8	粉末等离子喷焊(堆焊)	(364)
6.7	火焰粉末喷熔及重熔	(372)

6.7.1	火焰粉末喷熔的原理及特征	(372)
6.7.2	火焰粉末喷熔及重熔工艺	(376)
6.7.3	火焰粉末喷熔工艺的应用	(379)

第七章 化学与电化学表面处理

7.1	电沉积	(385)
7.1.1	复合电镀	(386)
7.1.2	非晶态合金电镀	(406)
7.1.3	高速电镀	(411)
7.1.4	复合电铸	(416)
7.1.5	脉冲电镀	(421)
7.2	化学方法表面处理	(427)
7.2.1	复合化学镀	(429)
7.2.2	钢铁表面锌铬膜(达克罗膜)处理	(439)
7.3	等离子体增强电化学表面陶瓷化(PECC)技术	(447)
7.3.1	PECC 技术的原理及其特点	(447)
7.3.2	PECC 膜层的应用范围	(449)
7.3.3	国内 PECC 技术的研究与开发	(452)
7.4	溶胶-凝胶方法(SOL-GEL)	(456)
7.4.1	SOL-GEL 法的原理与特点	(456)
7.4.2	溶胶-凝胶陶瓷膜制备工艺技术	(457)
7.4.3	国内有关 SOL-GEL 法的研究开发	(460)

第八章 表面加工技术综合工业应用

8.1	钢铁制件大气、水环境长效防护	(470)
8.1.1	热喷涂金属/涂料封闭防护体系	(471)

8.1.2	重防蚀涂层体系	(484)
8.2	钢铁制件高温防护	(500)
8.2.1	概述	(500)
8.2.2	有机耐热涂层设计及施工工艺流程	(503)
8.2.3	耐温涂料涂装实例——锅炉涂装	(504)
8.2.4	电站锅炉道高温腐蚀防护新技术 ——高速射流电弧喷涂 SL30 合金	(507)
8.3	工业制品耐磨表面保护	(509)
8.3.1	耐磨表面保护的基本要求	(510)
8.3.2	几类常用耐磨保护表面涂层耐磨特性	(516)
8.3.3	耐磨表面保护工艺选择	(527)
8.3.4	耐磨表面保护研究开发(应用研究实例)	(535)
8.4	金属材料及其制品暂时性防锈	(541)
8.4.1	防锈水剂	(541)
8.4.2	防锈切削液	(545)
8.4.3	防锈润滑切削油	(556)
8.4.4	气相防锈材料	(558)
8.4.5	可剥性塑料	(566)

第一章 引 论

1.1 近代表面技术的特点与分类

1.1.1 近代表面技术的特点

传统表面技术伴随着人类文明,已经历了数千年的发展。在许多传统产业及工业中,应用表面技术能改进产品性能,增加其技术含量与附加值,故能提高产品与产业的竞争能力,其作用已为人们所熟知。

进入到 20 世纪,通过各种物理、化学、机械或复合的方法,在材料表面制备涂层、薄膜或进行表面改性已发展为比较成熟、系统的工程技术并得到广泛的应用,特别是近二三十年来,世界各国特别是先进工业国对表面技术的研究与开发倍加重视,高新技术与精密、尖端产品的发展对表面技术提出了更高、更特殊的要求,同时,伴随着等离子、激光、微电子等新技术的应用和材料表面研究手段的进步、表面技术向更深更广的领域发展。

当今的表面技术,基材不再局限于金属材料而是包揽金属、有机、无机、复合等材料领域;各行各业对材料(产品)表面性能的要求也从一般的装饰防护拓展到机、电、光、声、热、磁等多种特种功能和综合功能领域。同时,为适应近代环境、能源和文明生产的需要,工艺不断更新,生产装备逐渐自动化,智能化,从比较原始、分散的作业方式转向现代化规模生产和形成相应的产业。至此,传统表面技术已产生了质的飞跃,它具有鲜明的现代科学技术特色。

1. 多学科交叉与综合

近代表面技术是在传统表面技术基础上应用材料、冶金、机械、电子、物理、化学等众多学科的原理、方法及最新成就而发展起来的综合性工程技术。它的发展不仅在学术上丰富了上述学科,而且开辟了新的研究领域,如高能束冶金学、等离子物理学、摩擦化学等。为此,国内外众多专家、学者将其归结为表面工程工学——一个在传统和现代技术基础上脱颖而出的新兴边缘学科。

2. 应用表面科学理论及表面分析技术深化材料表面微观特征的研究

20 世纪 60 年代末以来,表面科学理论及材料表面分析技术的发展,为表面技术的研究提供了有利条件及科学指导依据。研究者们逐步摆脱以经验为主进行探索的状态,研究在不断深化。通过研究从几个原子层的极表面到微米、毫米数量级表层所呈现的各种物理、化学现象,及其结构、电子态等显微组织表征,系统、深入地探讨材料表面、界面改质原理、过程,进而积累各种处理工艺与表面微观特征、性能(功能)的相关数据,总结相关规律,在此基础上将过去分散在各个技术领域的各类表面技术有机联系起来,互相嫁接,发展了各种复合技术——新一代表面技术。

3. 与高新技术相互渗透

随着科学技术的进步与工业生产的大量需求,传统表面处理产业不断吸收机械、电子、光学、信息工程、自动化、计算机、新材料等领域的先进技术,如采用自动化、智能化设备,大大减轻劳动强度,实现自动化生产与智能管理;引入激光、电子束、离子束等新技术,改革传统工艺,使之面貌一新,迅速进入现代工业生产领域。

与此同时不断创新发展的表面技术又服务于高新产业,在信息、生物工程、宇航、海洋工程、能源、新材料等高新技术领域中发挥了十分重要的作用,彼此交叉融合、相辅相成地发展。

4. 集研究、设计、制造、维护为一体

近代表面技术以其优质、高效、低耗、低成本和灵活、简便等特点,广泛应用于国民经济各个领域。作为现代制造技术的一个重要组成部分,它针对产品典型服役条件,研究材料表面失效机制的特征,设计新的表面,然后选择相应的表面预加工、表面涂覆、表面改性等单一或复合技术,实现基体、界面与表面三者之间的优化组合并在产品制造或工程实施中付诸实现。从工程的意义上讲,近代表面技术是集研究、设计、制造、维护为一体的系统工程。正因为如此,其实用化进程不断加快,先进的实验室工艺技术能迅速转化为实用生产技术。

1.1.2 近代表面技术的分类

近代表面技术按其是否改变待加工件的原始尺寸可分为表面涂层技术及表面改性技术两大类,亦可按表面层种类、表面功能特性、制备工艺方法及作用原理等进行详细分类。

1. 按表面层种类进行分类

(1)无覆层:基体表面经过化学、机械处理、精整或热加工硬化,仅改变表面应力或组织状态,不改变基体表面成分。

(2)金属覆层:用电沉积、金属喷涂、表面合金化或热浸、包覆、气相沉积等方法,在基体表面覆以薄层金属、合金或金属基复合材料。

(3)有机覆层:基体表面覆以有机材料,主要是涂装层,此外还有塑料、橡胶粘附等覆层。

(4)无机覆层:在基体表面涂覆玻璃搪瓷、水泥、陶瓷和珐琅等无机材料。

(5)转化覆层:钢、锌、铝或镁、钛等金属表面经化学或电化学处理,产生金属化合物覆层,有氧化物、磷酸盐、铬酸盐等覆层。

2. 按表面层功能特性分类

(1) 表面装饰: 不同光亮度、色泽、花纹的组合, 使外观精美、多样化、增加美感与耐用性。

(2) 防腐蚀: 耐环境气氛腐蚀、耐淡水、海水腐蚀、耐化学介质浸渍腐蚀等。

(3) 耐磨: 耐腐蚀磨损、微动磨损、磨粒磨损, 硬面及纤维磨损, 抗擦伤咬死, 减摩自润滑, 可磨耗密封等。

(4) 热功能: 耐热、抗高温氧化、热绝缘、热辐射、高温封严等。

(5) 光、电、磁特种功能: 反光、消光、吸收、超导、导电、绝缘、半导体、电磁屏蔽等。

(6) 其他特种功能: 吸波、红外反射、太阳能吸收、辐射屏蔽、催化、生物功能等。

3. 按工艺方法分类

(1) 电化学方法: 利用电极反应, 在基体上形成镀覆层, 如电镀、刷镀、电铸、阳极氧化等。

(2) 化学方法: 在没有外电流通过的情况下, 利用化学物质的相互作用, 在基体表面形成镀覆层如化学镀、溶胶——凝胶法、化学转化膜等。

(3) 热加工法: 利用高温条件下材料熔融或热扩散, 在基体表面形成镀覆层, 如热浸镀、热喷涂, 表面合金化等。

(4) 高真空法: 利用材料在高真空中气化或受激离子化而后沉积表面, 形成镀覆层, 如真空蒸发镀、溅射镀、离子镀等。

(5) 其他物理方法: 如机械镀、涂装, 包覆、激光表面加工等。

4. 按作用原理分类

(1) 原子级微粒子沉积: 沉积物以原子、离子、分子和粒子集团等原子尺度的粒子形态在材料表面上形成外加覆盖层, 如电沉积、化学镀、气相沉积等。

(2) 宏观颗粒沉积: 沉积物以宏观尺度的颗粒形态在材料表

面上形成覆盖层,如热喷涂等。

(3)整体覆盖:包覆、粘结、电镀、涂刷等。

(4)表面改性处理:有两种类型,一种是固态下通过化学转化、离子注入、表面合金化等方法改变材料表面成分、组织结构与性能。另一种是材料表面没有成分变化,仅改变表面应力状态或利用非平衡冶金学原理改变材料表面的组织结构与性能,如喷丸、辊压强化、激光相变硬化、激光溶凝,热加工相变硬化等。

最近,国内一些专家从材料物理基础的角度(化学键、晶体和非晶态结构、相图、固态相变、扩散、塑性变形、聚合物结构与固化规律等)按照表面层形成的物理化学过程的一般规律将其归纳为表面冶金强化等9类(详见本章1.3.1)。

需要说明的是,上述分类方法严格说来也只有相对意义,因为某些工艺兼具不同类型的特点,特别是新近发展起来的一些复合工艺,往往是不同材料、不同类别工艺的相互组合或综合,不能简单地归结到哪一类中。

1.2 表面技术的进展与主要应用

近代表面技术沿于传统技术而又高于传统技术,二者是不可截然分开的,通过长期的科研与生产实践,人们对传统表面技术中大量用于生产的系列经典方法进行改革与创新,发展了大量的现代工艺方法,典型工艺技术进展和主要用途如表1-1所示。