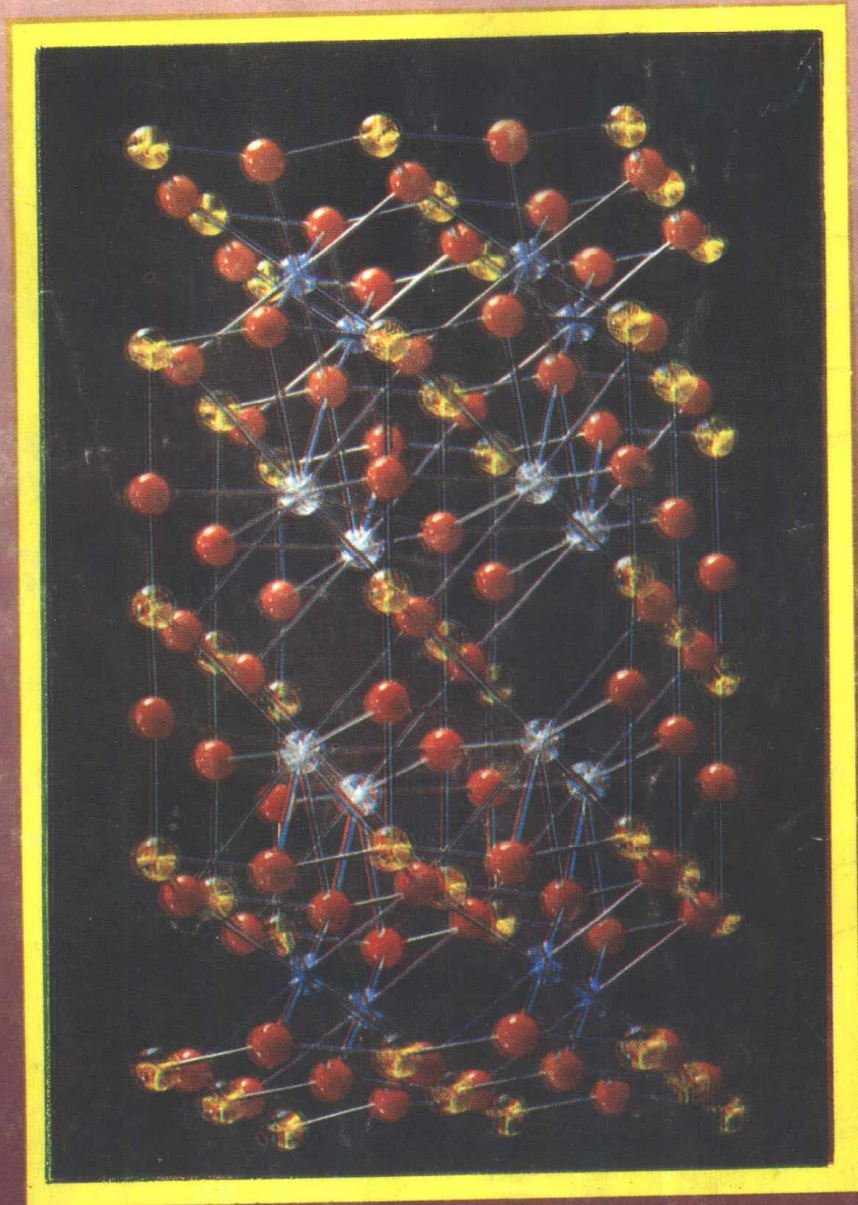


BIAO MIAN GONGCHENG

李鹏兴 林行方 主编

上海交通大学出版社

表面工程



表面工程

李鹏兴 林行方 主编

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书共分五部分：第一部分概述表面工程的研究领域及发展趋势；第二部分介绍耐磨硬涂层，包括近代气相沉积涂层的全面综述、先进涂层材料涂层的结合力和内应力，等离子辅助化学气相沉积等先进工艺，其中着重阐述了物理气相沉积（PVD）氮化钛（TiN）涂层的特点及其应用，还简述了新型超硬涂层：BN，i-c膜和金刚石膜；第三部分为高能密度表面改性，包括激光热处理及离子注入在金属材料中的应用，第四部分是有关刷镀和化学镀的技术和用途，第五部分论述了表面工程在工模具中的应用。

本书可供从事表面工程研究与应用的科学技术人员阅读，亦可供高等院校有关专业的师生参考。

表 面 工 程

出 版：上海交通大學出版社
(淮海路1982弄19号)

发 行：新华书店上海发行所

印 刷：江苏太仓印刷厂

开 本：787×1092(毫米)1/32

印 张：14.25

字 数：354000

版 次：1989年9月第1版

印 次：1989年10月第1次

印 数：1—2000

科 目：208—315

ISBN7—313—00595—4/TQ

定 价：6.75 元

前 言

表面强化技术由来已久,“表面工程”一词的出现却是近期的事,它标志着一种新的工程技术领域正在迅速形成,这是当今社会经济和技术发展的需要,也是近代科学技术的新成果使它得以形成提供了可能。

表面工程的含意是利用各种表面处理、表面涂层(或表面膜)和表面改性技术赋予材料或工件表面以预定的性能,使其表心材质有最优的组合,从而能最经济而有效地提高产品质量和延长使用寿命。它是综合了材料科学、冶金学、物理、化学和表面科学等各门科学中的新成果,用于强化表面的新型工程。不难理解,它与传统的冶金机械工程相比,具有许多独特的优点。

表面工程包括了从设计、选材、表面处理工艺、表层质量控制与检测、工程应用以及失效分析等的全过程。

表面工程包括了种类繁多的表面处理技术:从表面热处理和化学热处理、表面机械强化处理、电镀、堆焊和热喷涂等行之有效的工艺及其新发展,到近一、二十年中迅速发展起来的各种气相沉积技术和高能密度表面处理。后者早在 60 年代已在半导体工业等领域中获得成功的应用和迅猛的发展,随后逐步扩展应用于金属、陶瓷和高分子材料。传统表面处理技术的革新与近代表面涂层和改性新技术相结合,突破了人们以往仅着眼于防护基材免遭腐蚀或磨损的概念,发展成为有效增强表面特性,诸如耐磨、抗蚀、抗高温氧化、具有特殊的物理和化学性能以及表面装饰和保护等功能的技术,从而开辟了一个大有可为的宽广新天地。使得表面工程在提高工件寿命和可靠性,改善仪器设备的性能和质量,节约材料和能源等各方面,更显出其重要的意义和巨大的潜力。这正是近一、二十年来表面工程发展日新月异和日益引起人们广泛关注的原因。

对于一个内容丰富、发展迅速的新技术领域,在本书有限篇幅的介绍中,我们希望能体现以下两个特点:

(1) 取材力求新颖。本书撰写和编译的论文均主要取材于近四、五年的较新资料,以便读者能从中了解表面工程中若干业已成功应用的最新技术成果。

(2) 内容力求实用。本书侧重介绍有广泛实用性的耐磨硬涂层,兼顾其他一些有价值的正在推广应用的新表面技术,注意其在工模具等领域的应用。未能涉及用于微电子、光学和超导等主要领域的薄膜技术。硬涂层中又对较成熟的 TiN 硬膜讨论较多,包括工艺、微结构特征,界面结合力和内应力等方面。同时,对探索中的超硬涂层也有简略的叙述,以祈能适应更多读者的需要。

本书由李鹏兴、林行方主编。参加编写和译校的同志有:刘蕊先、李戈扬、朱祖昌、杨安静、漆璿、罗守福、沙民、周荣德、陈秀琴、水晓平、陈秋龙、李强、王张敏、吴建新、马智言、司为民、陆文洪、李昆、蔡宏伟等。全书最后由李鹏兴汇总定稿。编写过程中得到上海交通大学复合材料研究所领导的关心,特别是上海南洋表面工程(研究与应用)公司给予于大力的支持,谨此表

衷心的感谢。

由于编者学识水平有限，经验不足，书中缺点错误在所难免。恳请广大读者和专家批评指正。



李鹏兴执笔

（此处为正文内容，因文字模糊，无法准确转录。根据上下文推测，可能涉及对书籍内容的介绍或评价。）

目 录

前言	1
表面工程	1
轻金属的表面工程	3
表面改性技术的焦点及方向	10
含氮气氛中等离子技术十年来的进展	17
表面涂层应用的若干动向	24
气相沉积硬涂层技术现状综述	27
等离子辅助 PVD 技术及其工业应用	50
先进涂层材料的组成	52
硬质薄涂层界面结合力的测试	57
镀膜中的宏观残余应力及其测定	75
用 PVD 处理解决磨损问题的选择准则	83
氮化物和碳化物的反应溅射	92
用离子束增强沉积氮化硼硬质薄膜	110
含钨的碳膜 (<i>i-c</i>) 层的沉积	112
对金刚石涂层的探索	117
激光热处理的现状与进展	124
金属中的离子注入	145
离子注入在工程材料中的应用	169
电刷镀专用涂层的应用	177
电刷镀技术的特点及应用	183
化学镀镍镀层性能及其应用	190
模具表面强化处理技术	201
用于刀具的抗磨损涂层	215

表面工程

(英) A. Kelly

沙民译 李鹏兴校

近十年来,在变革和控制深度从几个微米到 250 微米之间的材料表面的方法有了重大的发展。其原因是:

- (1) 已经发展了各种各样的工艺,在原子尺度上来控制半导体的化学成分及其表面外形。真空沉积方法已经从物理实验室应用到了生产线上。
- (2) 需要防止高温材料(特别是汽轮机部件)的腐蚀、氧化和磨损。
- (3) 各种离子束技术已经开发应用于空间推进器,熔融喷射,以及表面分析和表面形貌的研究。

物理气相沉积包括, (a) 蒸发, (b) 离子束方法, (c) 溅射。这些方法已经得到使用。例如在剃刀刀片、车挡, 封装及灯泡的制造中均运用了这些方法。

目前分子束外延非常精细,但速度太慢,使用溅射(每分钟几个微米以上)或使用电子束加热蒸发能够达到迅速涂覆。

化学气相沉积过程包括表面与活性气体的相互作用。例如,在金属合金表面锡化物涂层的形成或三甲基镓与砷化氢之间发生反应生成 GaAs (这个过程也被称为金属有机物气相外延)。1960 年,曾使用这种方法制造纤维(例如硼纤维),现在用它来形成表面涂层。物理气相沉积和化学气相沉积会相互影响,由此产生的等离子辅助化学气相沉积技术能够在低温下发生分解,使得象塑料及塑料薄膜这些对加热敏感的基材也能喷涂。这样,有机与无机系统两者的等离子聚合均是可能的。

这些进展意味着使防护塑料和复合材料具有高耐磨性能,以及在某些场合具有隔热性能成为可能。这些新工艺的特点在于它们是一项应用技术,用简单的原材料生产高性能涂层;通过离子刻蚀,在真空炉膛内可以完成基体的清洗;整个工艺流程通过简单的物理检测可以很好地得到控制,并易于实现自动化。

表面沉积以后,还可以用离子束混合或激光退火对表面进行“修整”,有时原子束要比离子束更好一些。

一、聚合物表面

不需要使用高真空法,只要使用射频等离子体紫外线诱导表面聚合反应的 γ 射线就能使聚合物与表面接合,这是因为 γ 射线能影响表面的亲水性、电离性、粘着力、摩擦力,生物相容性以及催化作用等性质。相反,阳离子光电激发聚合反应能快速而清洁地提供许多聚合物涂层,光敏聚合物在光敏现象中能有许多应用,尽管目前 Langmuir-Blodgett 法速度相当慢,但

它为沉积高精度并且极薄的薄膜提供了物理化学方法。

二、结构材料上的涂层

在结构工程领域中(汽轮机等)已经采用了涂层,因为这些涂层在腐蚀性环境中已经进行过试验。考虑到需要减少成本和减少紧缺材料(如:铬)的使用,自然而然地导致了涂覆的设计思想,即通过涂层以控制表面使其有耐磨、耐疲劳以及耐腐蚀的性能,而材料的心部提供机械强度。如果心部材料价格昂贵,这就产生了修复涂覆的想法,即采用具有一定使用寿命的牺牲涂层。

三、陶瓷隔热涂层

这些涂层在汽轮机燃烧室中得到使用,但应用于汽轮机叶片表面比较困难,人们自然想到把这些涂层用到机械合金制备的镍基材料中去,如象:MA 6000。因为这些涂层中已含有稳定弥散的氧化物,这样的隔热涂层通常是氧化锆系列(这些涂层具有非常低的热导率,其热导率是已知的最低的热导率之一,大约是铝的热导率的十四分之一),当然,由于存在热膨胀系数间的差异,从而引起一些困难。因此从金属的性能逐步过渡到陶瓷的性能,以及控制微裂纹在陶瓷中的发生以提高应变协调能力是必要的。这里复合原理将起作用。从原则上说,通过控制表层的厚度以增加陶瓷隔热涂层的开裂应变将是可能的。

为了保证镍和其他合金免受氧化和热腐蚀,可使其表面富铝,以便在气相中与铝反应优先生成NiAl。

用一种称为M-Cr-Al-Y系列的复涂层,可以更好地保证免受氧化和热腐蚀。这些系列使设计增加了灵活性,虽然其他方法,如象等离子溅射,喷涂以及包覆金属薄片正在开发之中,但这种涂层籍电子束蒸发技术业已在生产规模中使用。

由于种种原因,在金属及金属制造业中正在进行一个小小的变革,由于考虑到环境保护的原因,熔盐氰化处理已让位于在炉子中用甲烷和氨进行渗碳和渗氮,而这些工艺在较小的领域内又被等离子氮化包括等离子真空系统中的离子注入或溅射在内的工艺所取代。

目前切割工具和齿轮的耐磨性正得到提高,通过涂覆TiN,钻头寿命提高了10倍。这些涂层减少了摩擦,从而降低了所需的切割力。由于主要的工程公司正为寻求降低成本和减少停机时间而努力,因此这类涂层的应用将会迅速扩大。

原载 Materials Science and Engineering 85(1987)

轻金属的表面工程

(英) T. Bell, A. Bloyce, J. Lanagan

陈秋龙译 杨安静校

普遍认为,绝大多数工程构件在服役状态下,通过与表面有关的磨损、腐蚀、疲劳等现象而发生逐步恶化或灾难性地失效。由此,导致在 80 年代初,发展了表面工程的交叉学科。

表面工程涉及在工程构件上应用的传统和新型的表面技术,以产生一种其性能无论是基体或表面材料都难以达到的复合材料。通常,理想的表面工程是运用表面处理知识,使不同的表面技术应用于现有设计的工程构件上。

表面工程的发展,至少一部分是受到表面技术在工业上大范围的成熟发展所推动,如激光和电子束处理,等离子热化学技术,新型的工程涂层,离子注入及其相关技术。然而,这些技术也仅限于传统的表面热处理技术,如淬火硬化和黑色金属的渗碳等。表面工程的起源及其基本原理可查阅有关文献。实际上,几十年来,制造业各方面的工程构件设计者们通过控制复合黑色金属从奥氏体到马氏体的有选择转变,得到基体或表面材料都难以达到的性能。唯一的机会,也是第一次提供给工程技术人员的是有色金属材料的表面工程。本文分别叙述了以提高磨损性能的固态合金化和铝钛轻金属陶瓷涂层的等离子技术的应用。近来,运用高能量束使液相表面合金化的发展表明,大于 0.5 mm 厚的表面硬化层,可以增加钛和铝的承载能力。

一、钛合金的表面工程

以利用大气中的氮进行等离子热化学处理和激光合金化作为例子,来说明钛合金的表面处理,这项工作是 EEC 发布的 BRITE 计划(No. RI.1B.015 C(H))“钛构件的表面工程”几个方面中的一部分。

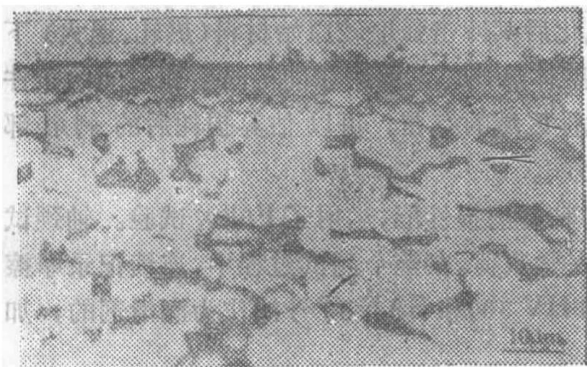


图 1 IMI 318 经等离子氮化后显微组织, 850 °C
裂解氮中

等离子氮化处理:最近研究结果表明,三种类型的钛合金, α 合金即CPTi, $\alpha+\beta$ 合金(Ti-6 Al-4 V(IMI 318))和亚稳态 β 合金(Ti-3.5 Al-8 V-6 Cr-4 Mo-4 Zr)或 β C,其等离子氮化性能与氮化特性基本相似。本文仅报道与 IMI 318 相关的结果。

表面层的特性:图1所示为经等离子氮化后所观察到典型的显微组织。在其最外表面上有一化合物层,是由细柱状 TiN 颗粒组成的,它位于较厚的 Ti₂N 粗晶粒层之上。通过 x-射线衍射分析,并参考已发表的 Ti-N 相图确定了

两个氮化物相。在高温(如 950 °C)或长时间处理后,通过富氮的扩散带,化合物层与基体相分离,变得更加明显,且形成清晰和确定的 α 表面。EDX 测试表明,铝聚集在化合物层/扩散带界面附近。基体是由原始大颗粒 α 与晶间已转变的 β 所组成的。

因为 TiN 层的表面固有粗糙度和本身层薄的特性,使其硬度超过了 3000 HK 0.025 的测量范围,故难以测定其硬度。Ti₂N 层的硬度大约在 1450~1500 HV 0.05 左右,典型 IMI 318 在化合物层下面测量的显微硬度曲线见图 2。

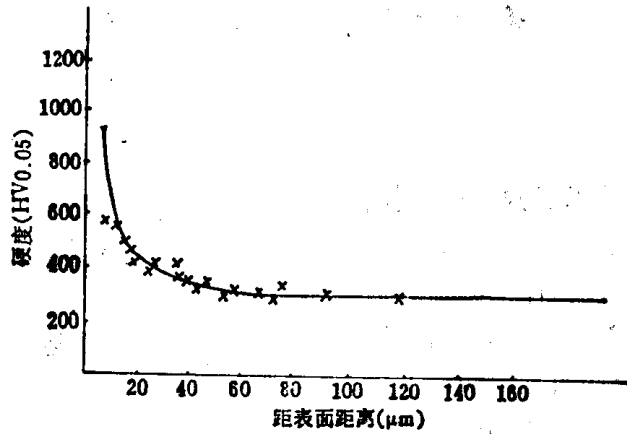


图 2 IMI 318 显微硬度曲线, 800°C 等离子氮化

等离子氮化后 IMI 318 的性能

机械性能:表 1 给出的是 IMI 318 未处理态、退火态、等离子氮化态的机械性能数据。

表 1 IMI 318 未处理态、退火态、等离子氮化态机械性能

处 理 方 式	查 贝 冲 击 能量 (J)	抗拉强度极限 UTS(N/mm ²)	0.2%σ _s (N/mm ²)	延 伸 率 (%)
未处理	45	894	809	20
真空退火(850°C, 20 h)	35	924	815	21
等离子氮化(850°C, 20 h, N ₂)	26	914	805	20
等离子氮化(850°C, 20 h, NH ₃)	26	984	880	20

不管使用何种处理气氛,经 850 °C,等离子氮化后其冲击强度较原始材料(热轧、退火)下降 42%,部分原因是由于等离子氮化过程涉及到整体热处理,因为在同等温度和时间条件下,真空退火也会使冲击强度下降 22%。表面脆性区域的存在,可以估算损耗后的剩余部分。而在氮化过程中,拉伸塑性并不受到相反的影响。

摩擦性能:为了评价 IMI 318 等离子氮化后的粘着磨损性能,运用了 Falex 试验。轴颈试样在 V 形块或销子之间旋转,逐渐增加销子间的夹紧载荷。在整个测试过程中,连续记录摩擦系数。通常,试验是使用标准化的 EN 9 钢销(250 HV 30)和 SAE 30 号油作为润滑剂的,加载速率为 445 N/min。

从图 3 看出,在整个试验中,未经处理的 IMI 318 的特征是自始至终具有高的摩擦系数(0.24~0.30)。轴颈的磨损如此严重以致出现或者是轴颈试样接触磨损,或者是严重的咬合现象。试验表明,不同的等离子氮化处理会产生不同的结果。经过磨损初期的咬合或跑合的

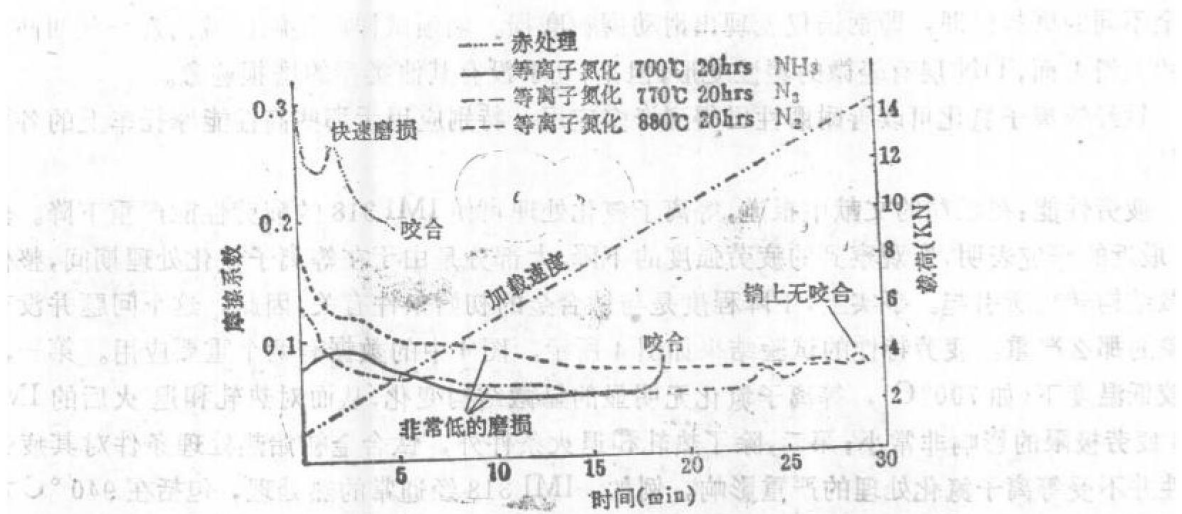


图3 IMI 318 未处理态和等离子氮化态 Falex 磨损试验结果

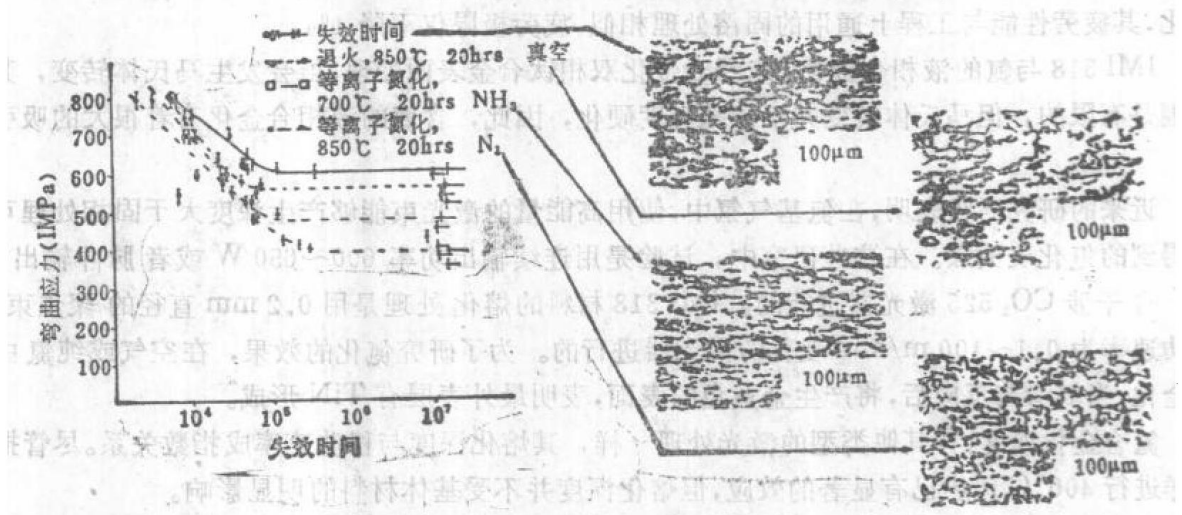


图4 IMI 318 未处理态, 退火态, 等离子氮化态的 wohler 疲劳试验结果, 及试样纵截面的显微组织

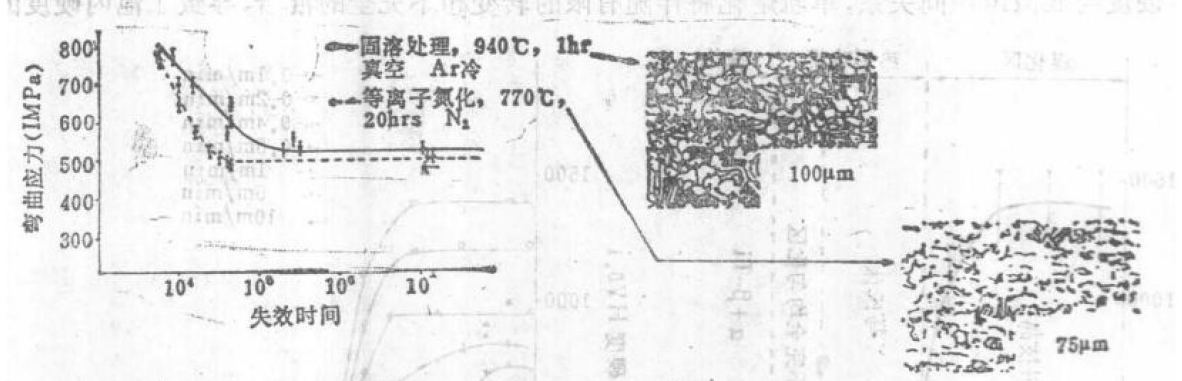


图5 IMI 318 固溶处理和等离子氮化态 wohler 疲劳试验结果, 及试样纵截面的显微组织

高摩擦阶段后, 这些试验都反映出 IMI 318 有低的摩擦系数, 大概范围在 0.05~0.08 之间, 其表面有非常低的磨损率, 能非常好地经受试验。

用扫描电镜对磨损试样进行观察, 结果表明了耐磨性得到改善的原因。未经处理的 IMI 318, 是由于轴颈试样和销发生严重的粘着磨损或擦伤而失效的。试样的接触表面出现了固相熔焊和严重的塑性流动特征。经等离子氮化后的轴颈试样, 由于钛的氮化层的存在, 产生了

完全不同的磨损机理，即钢销仅表现出滑动磨粒磨损。轴颈试样在接触区域出现一些凹凸不平的光滑表面，TiN层有轻微的塑性变形，但是，几乎没有其他类型的磨损迹象。

钛经等离子氮化可改善耐磨性已得到许多应用，特别应用于那些高性能摩托车上的各类零件。

疲劳性能:在已往的文献中报道，等离子氮化处理可使 IMI 318 的疲劳性能严重下降。然而，最近的研究表明，所观察到的疲劳强度的下降，大部分是由于在等离子氮化处理期间，整体显微结构转变所引起。事实上，下降程度是与钛合金的初始条件有关，因此，这个问题并没有想象的那么严重。疲劳特性的试验结果如图 4 所示。图 4 中的数据有两个重要应用。第一，在较低温度下(如 700°C)，等离子氮化无明显的显微结构变化，从而对热轧和退火后的 IMI 318 疲劳极限的影响非常小；第二，除了热轧和退火条件外，钛合金初始热处理条件对其疲劳特性并不受等离子氮化处理的严重影响。例如，IMI 318 经通常的热处理，包括在 940°C 左右固溶处理(接着时效)。从图 5 中可以看到，固溶处理后的材料在 770°C 纯氮中经等离子氮化，其疲劳性能与工程上通用的固溶处理相似，疲劳极限仅下降 4%。

IMI 318 与氮的液相合金化:未经合金化双相钛合金表面处理，虽会发生马氏体转变，其范围是有限的，但马氏体转变并不伴随高度硬化，因此，含氮的液相合金化有着很大的吸引力。

近来的研究已经表明，在氮气气氛中，使用高能量的激光束能够产生深度大于固相处理可能得到的氮化表面层。在这些研究中，试验是用连续输出功率 600~650 W 或者脉冲输出 4 kW 的干涉 CO₂ 525 激光器进行的。IMI 318 材料的熔化处理是用 0.2 mm 直径的聚焦束，移动速率为 0.1~100 m/min 变化的激光器进行的。为了研究氮化的效果，在空气或纯氮中合金化，当氮参与反应后，将产生金黄色的表面，表明最外表层有 TiN 形成。

氮合金化深度:和其他类型的激光处理一样，其熔化深度与移动速率成指数关系。尽管把试样进行 400°C 预热已有显著的效应，但熔化深度并不受基体材料的明显影响。

从激光氮化处理的 IMI318 材料横截面上所获得的典型显微硬度曲线如图 6 所示。它表明了硬度与显微组织间关系，单轨熔化将伴随有限的转变和不完全的混合，导致了池内硬度的

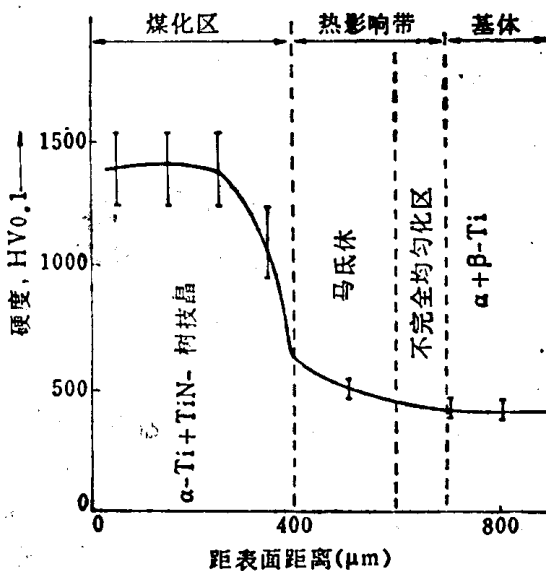


图 6 IMI 318 显微硬度曲线，激光 N₂ 中熔化。

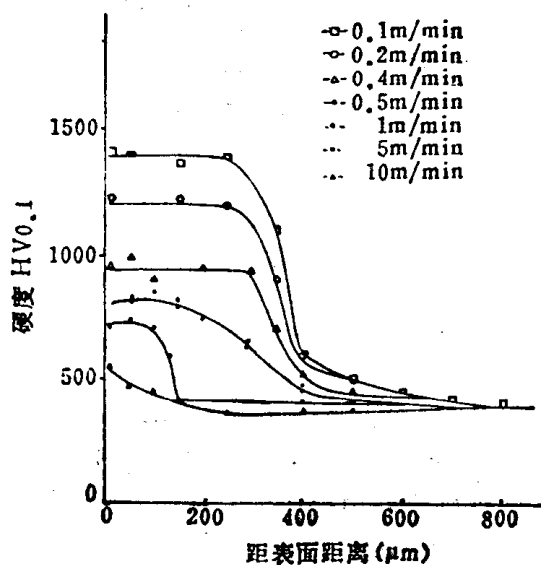


图 7 移动速率对 IMI 318 显微硬度曲线影响，激光 N₂ 中熔化。

波动。然而,多轨熔化,基体组织完全混合,其硬度曲线是光滑的。树枝状晶体熔化区域的显微硬度值为 1300~1400 HV 0.1。在熔池中,随着树枝晶的减少和深度的增加,显微硬度急剧下降,通过马氏体转变和不完全均匀化区域,熔池下的热影响带硬度值连续下降。

增加反应时间,即降低移动速率对硬度的影响如图 7 中一组硬度曲线所示。从图中可看出,通过合理选择熔化参数,可以得到所需的硬度值和熔池深度。由于硬化层效应,裂纹的扩展在 >0.5 mm 的深处才能进行。因此,显著地提高了 IMI 318 材料承载能力,使其适应高载应用的需要,如轴承和齿轮。

二、铝合金的表面工程

尽管曾进行在铝基体表面形成铝的氮化物的尝试,但由于铝合金的冶金特性,使之不易进行等离子化学热处理。因此,用物理气相沉积技术对铝合金的表面处理是有前途的,适合于这一系列轻金属提高摩擦性能的表面工程。除此之外,表面液相合金化,电子束和激光技术的使用,也给铝合金的深层硬化提供可能。

物理气相沉积处理:铝合金的 PVD 处理可分三部分:

(1) 表面金属涂层, (2) 陶瓷涂层 (3) 金属/陶瓷复合涂层。

表面金属涂层:在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间,通过离子注入法,把 Cr、Cu、Ni、Ti 金属分别涂覆在铝基体表面。现已证明,对于 LM 13 铝基体材料,铬能明显提高其滑动磨损性能(见图 8、图 9),不会发生开裂(在电镀硬铬中常见的),只有当基体发生变形时才会失效。

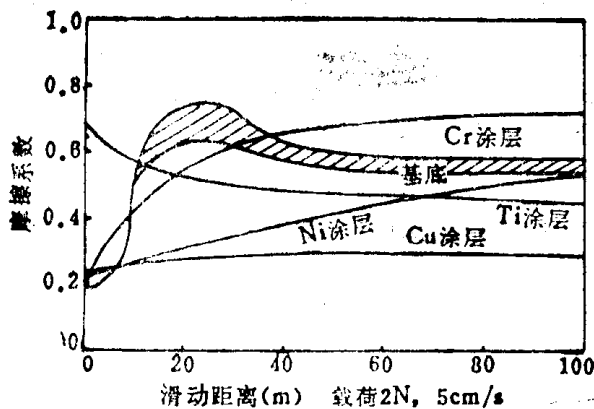


图 8 在销盘磨损试验中,未涂与金属涂层间以及不同的滑动距离,对 IMI 318 铝合金摩擦系数产生的变化

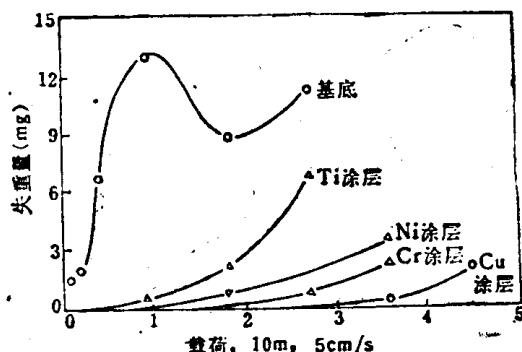


图 9 LM 13 铝合金的失重量与载荷曲线,以及在销盘滑动磨损试验中,未涂与金属涂层对之的影响

铜薄层在销盘磨损中证实是成功的(见图 8、图 9)。由于铜及其合金在轴承与黑色材料相配合的滑动方面有着广泛的应用,因此,在 LM 13 上进行 PVD 铜涂覆引起了工业上的兴趣。在这样的摩擦系统中,不管铜层的牺牲特征,磨损先在铜上发生。因此,铜的硬度部分地依赖于沉积层硬度,可见,尽可能提高铜耐磨性显得重要。这种涂层的硬度范围在 174~237 HK 之间,可与电沉积硬钢层相媲美,比大块铜(50~70 HK)要硬得多。

尽管镍的涂层(250~820 HV)的硬度低于铬涂层(620~1460 HV),但强度与塑性的配合,使耐磨性也有所改善。这些 PVD 镍涂层证明在金属的接触中确有擦伤的趋势,因此,难以在工业上应用。

正如所料,钛涂层的耐磨性较其他金属涂层差(见图 8、图 9)。

陶瓷涂层: 已对 TiN 和 CrN 作过试验, 就磨损量而论, 工业生产的 PVD TiN 和实验室中得到 TiN, 它们磨损量均很小, 性能良好。工业生产的薄涂层(1~2 μm), 在较小的载荷下, 由于开裂而失效(图 10), 而在实验室内通过三极离子镀得到的较厚的 TiN(5~8 μm) 能承受该载荷, 这些涂层通常有(200)取向的变化、致密度、无孔的柱状结构。

在基体温度为 240~270°C 时得到的 Cr-N 涂层, 包含有 Cr、CrN 和 Cr₂N, 这使结果分析变得困难了。然而, 这些 PVD 涂层比金属 Cr 涂层具有更好的性能。

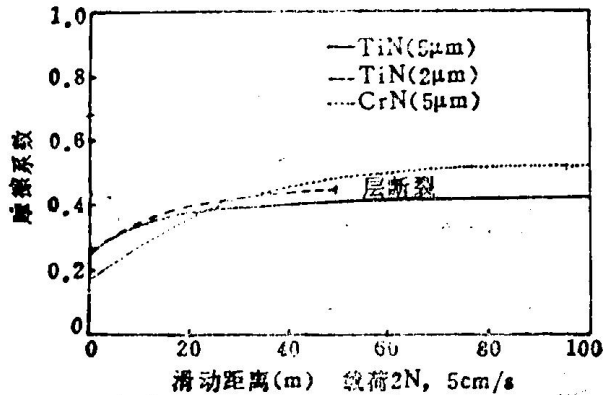


图 10 LM 13 铝合金摩擦系数与滑动距离的关系。比较实验室中 CrN、TiN 及工业上 TiN 的优劣

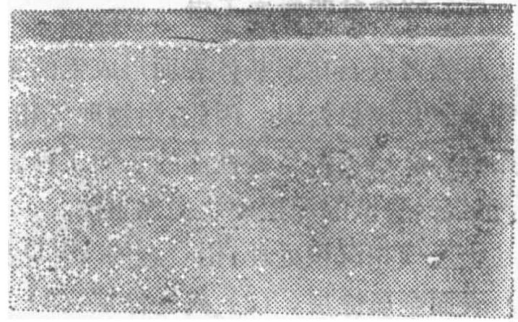


图 11 LM 13 铝合金复合 PVD 涂层的显微结构, TiN 位于 Ti 上, 提高了承载能力, Ti 支撑着薄层 TiN

复合涂层: 金属涂层先于陶瓷涂层沉积在基体上, 如 Ti 位于 TiN 下, Cr 位于 CrN 下, 由此产生了金属和陶瓷相结合的复合涂层。上面已经指出, TiN 层没有高的耐磨性, 是因为载荷使基体变形, 至使 TiN 薄层发生开裂; 然而, 中间厚的 Ti 层的存在, 消除了这问题, 也改善了粘着磨损性能。Cr-CrN 复合涂层比 Cr 或 CrN 涂层有更好的耐磨性。这些中间薄膜可使界面应力扩散到厚而硬的金属层中, 而不会强行扩散到易产生裂纹扩展的界面上去。从基体性能到复合涂层, 中间层的影响可解释为逐级传递的, 其影响深度大大超过了通过界面产生的深度。

三、激光和电子束表面合金化

在摩擦接触情形下, 用软和硬且薄的涂层可以减少摩擦或磨损。相对软的基体, 为了提高其承载性能, 在薄的 TiN 层下, 需要有更深些的金属中间层。特别是对于高载轴承的应用方面, 另一种方法是由高能量激光和电子束来获得 1 mm 数量级的层深。通过强能源的快速加热, 使表面成为活泼流动的液态, 从而促使了液态合金化的发生。移去能量束, 热量迅速传递至基体, 导致快速结晶。表面化学的基本转变, 是由熔化前, 合金化元素在表面预先沉积, 或在激光/电子束熔化期间, 合金化元素在熔池中共同沉积引起的。

大多数用激光和电子束进行的表面铝合金化, 已经用硅作为添加元素, 产生过共晶, 且耐磨的 Al-Si 表面合金(17, 18, 19)。一个层厚为 1 mm 的预先放置硅的薄层, 它的硅含量最大值可达到原始硅的 70% 体积浓度, 硬度为 400 HV 0.5。在滑板和盘往复移动的磨损试验中, 与未经热处理的含 4.5% Mg 合金基底相比, 磨损率可减少到 0.25(图 12), 也可用未经合金化而细化微观组织来提高表面熔化区域硬度。例如, 能使 AlSi7Cu₃ 的硬度最大值从 65 提高到 95 HV 0.2, 而激光表面熔化 Al-Cr, -Mn, -Fe, -Ni, -Si 可使硬度增加 100%, 其值范围为 80~

100 HV 0.5.

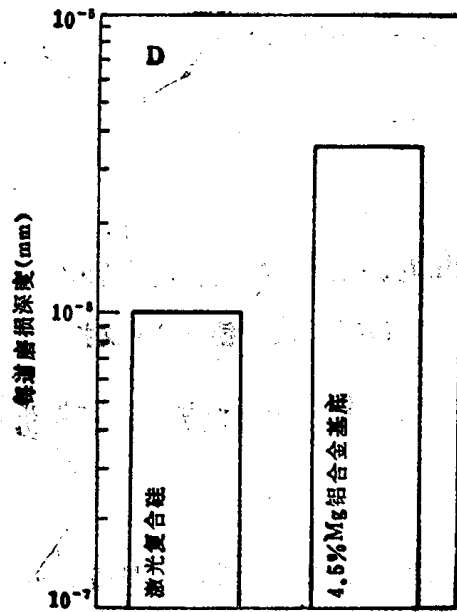


图12 在销盘磨损试验中, 复合硅表面/合金化铝合金提高磨损性能

可以称作粒子注入的共沉积处理中获得不同类型材料。在此过程中, 较大的($80\mu\text{m}$), 硬的粒子(TiC), 被注入到尚未转变的熔池中, 最后得到的是铝基体上含有大而硬的粒子, 具有复合特性表面材料。这种类型的表面具有极好的耐腐蚀性能。

四、结 论

从80年代以来, 由于许多新型的表面技术在工业上的应用日趋成熟, 应用于黑色工程构件上的表面工程学科已蓬勃发展。本文对轻金属等离子处理可能性加以探索, 业已表明, 对钛和铝合金能明显提高其摩擦性能。除此以外, 高能量系统, 即激光和电子束, 也能用于轻金属液态合金化, 从而产生具有高承载能力的深的表面层。

参考文献(略)

原载 Conference Proceeding "Heat Treatment and Surface Engineering" Edited by G. Kruss 1988, 9, P 1~7

表面改性技术的焦点及方向

[美] 理查德·P·文托

刘蕊先译 林行方、吴建新校

摘 要

技术研究工作常常不能推出理想的成果。然而,目睹目前表面改性技术发展中感兴趣的方面时,该进展不但方向明确,而且发展迅猛。一度认为急需和短缺的战略材料正被经表面改性而廉价的增强材料系统所取代。本文追述了整体材料和表面改性技术两者的并列发展,从工业实用观点上论述了CVD和PVD技术,分析它们的优越性和局限性。集中于CVD,我们得出了一些关于表面改性材料极限性能的令人难以置信的可能性。

一、概 述

当今,称为表面改性技术的工艺不计其数。对比材料及其推广应用的发展,在过去50年间,表面改性技术呈指数性增长。当今要回答的问题不是对预定设计或应用应选用何种本体材料,而更在于应用什么涂层和表面改性工艺使材料系统性能最优化。

二、材料改性的历史

1. 整体材料

寻根问古,表面改性技术的发展源于整体材料的改性处理。人们几乎能想象到第一位钢铁冶金者将劈好的木柴投进融熔的废铁中炼钢⁽¹⁾。在这史前事例中,碳和铁合金化,人工合成了那时单一材料所达不到性能的材料。

随着历史的演变,我们在荷马名著奥德塞(大约公元前900年)的第九册中可见关于钢淬火例子的首次记载。

合金化的进一步发展导致了合金钢、工具钢和高速钢的开发。在1900年前,合金钢和工具钢就被广泛应用,并在那时,出现了高速钢。大约在1900年,发明了第一代含有相当大原子百分数耐熔金属(4B-6B组)的高速钢。在需要高硬度和耐热性的工况条件下,高速钢有效地提高了工具的性能。

1922年,烧结Wc-Co合金的采用,在整体改性的基体中,取得了局部最佳技术性能。硬质合金具有高硬度、耐压强度和低的韧性,是优秀工模具材料,但是尚不能作为结构材料使用。并且,它们依赖于具有战略和军事上极需(短缺)材料,如钨、镍、锰、钴等。使之对在飞机透平和航空工业的必要开发产生影响。

陶瓷材料的发展及对它们工程上重要性的认识使整体材料设计产生了一个飞跃。陶瓷含有金属和非金属元素化合物相。它们表现出很高的强度和耐高温性能，但同时有较高的脆性。

实际上，复合材料具有以前讨论的所有其他材料性能的极限范围。用布恩沙赫博士的话，这是因为：“……需要该材料具有各种有时是矛盾的性能的组合。例如，某特殊工程元件可能需要高硬度和韧性（即抗脆性裂纹扩展）。该性能组合可由高硬度的表面和韧性的心部的复合材料得到”。

从轴和齿轮镀硬质铬，到纤维增强金属基体，直至使用碳化硅化学气相浸渍（CVI）纤维织网（TM-3 M Co），都是应用复合材料。

图 1 总结了对某些材料以[使用温度]+[强度]+[硬度]+[其他某些性能]/[按任一可用性排列，如吨位或成本]，即 $[T]+[S]+[H]+[P]/[A]$ 的函数进行估量的相对范围。

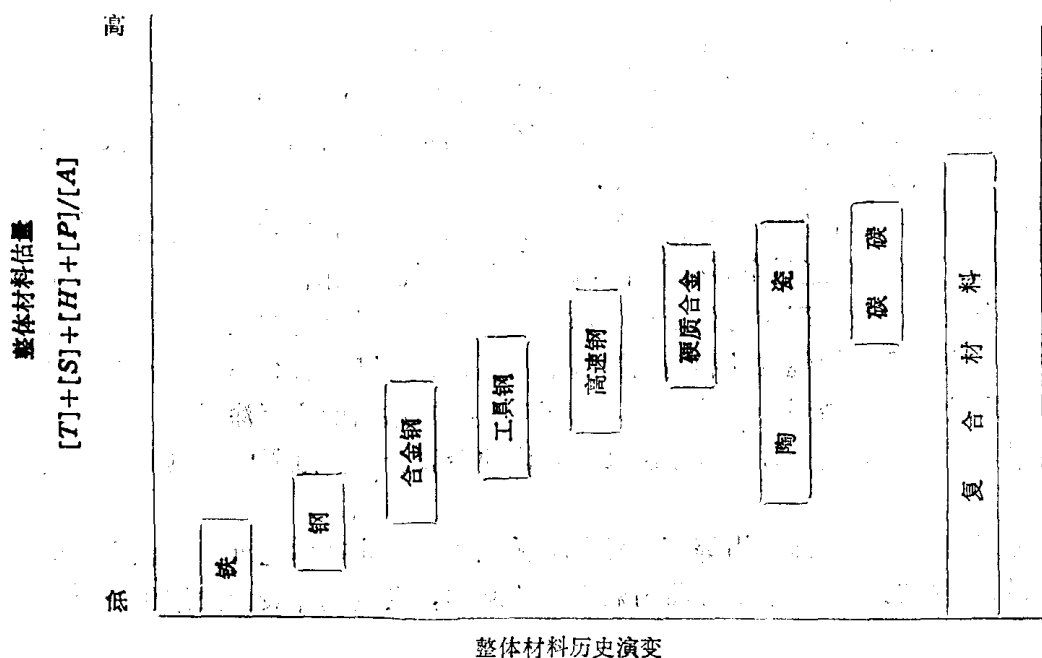


图 1 整体材料的发展

特别是如碳化物硬质合金等整体材料，如给定硬度和温度性能时，若使用压缩强度，则有大的分子，若使用成本时，则分母相对的高，这样缩小了分子分母的差距，提高平均使用水平。相反，工程或技术陶瓷因为其固有物理性能可以显著增大分母，但亦可根据它们制造过程增大或减小分母。

2. 表面改性——过程概况

表 1 列举了各种表面改性技术，能提高基体的耐磨、耐腐蚀、耐浸蚀、耐热和耐冲蚀性能。其中，耐磨耐热涂料用于美国航海舰艇上以保护锅炉管道和登陆甲板。在几种应用中，这些涂料正逐渐被金属化涂层所替代。少数过程涉及到诸如民用和商业上配制的装饰涂层或者在服饰珠宝上的 PVD 真空镀。

化学级，镍硬铬的浸渍镀层和阳极化及电镀处理在钢及汽车部件上有无数的应用。这些工艺都要求基体浸在合适的反应槽中，进行化学级镍镀板无须保持槽与基体之间的电位差，只需在基体表面上发生催化反应。