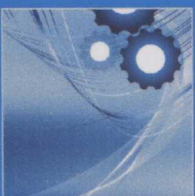




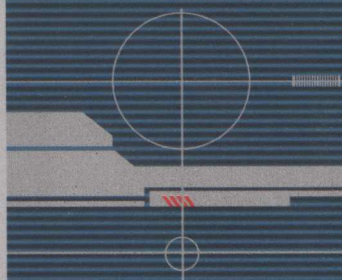
国防特色教材 · 材料科学与工程

National Defense
TEXTBOOK



材料表面现代防护 理论与技术

朱立群 主编



西北工业大学出版社

北京航空航天大学出版社

北京理工大学出版社

哈尔滨工业大学出版社

哈尔滨工程大学出版社



国防特色教材·材料科学与工程

材料表面现代防护 理论与技术

主编 朱立群
编者 朱立群 李卫平 刘道新
刘慧丛 张晓化

西北工业大学出版社

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 哈尔滨工程大学出版社

内容简介

本书从材料表面防护技术与防护理论的角度,介绍了材料表面防护技术与防护理论在国民经济发展和人们的日常生活中的重要性。本书以金属材料(包括结构部件)有可能发生的环境腐蚀老化失效、摩擦磨损失效和疲劳断裂失效的理论作为基础,除了介绍现代的材料表面防护新技术,如特种电沉积技术、热能改性(热喷涂、热扩渗)表面技术、三束表面改性技术、气相沉积技术、金属表面转化膜技术等,还介绍了材料表面的涂、镀层界面结合理论,材料涂、镀层的防护理论,结构零部件表面防护涂、镀层设计等内容。

本书可以作为高等学校材料科学与工程专业的本科生和研究生的教材或者教学参考书,也可以供公司、工厂、研究单位从事材料腐蚀与防护技术、表面工程技术的人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

材料表面现代防护理论与技术/朱立群主编. —西安:西北工业大学出版社,2012.4

国防特色教材·材料科学与工程

ISBN 978-7-5612-3345-0

I. ①材… II. ①朱… III. ①材料—防腐—高等学校—教材 IV. ①TB304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 075890 号

材料表面现代防护理论与技术

朱立群 主编
责任编辑 孙倩

*

西北工业大学出版社出版发行

西安市友谊西路 127 号(710072) 市场部电话:029-88493844 传真:029-88491147

<http://www.nwpup.com> E-mail: fxb@nwpup.com

陕西向阳印务有限公司印装 各地书店经销

*

开本:787×1 092 1/16 印张:20.75 字数:507 千字

2012 年 4 月第 1 版 2012 年 4 月第 1 次印刷 印数:2 000 册

ISBN 978-7-5612-3345-0 定价:45.00 元

前言

人们在日常工作生活中要使用各种不同材料制成的产品,在使用中经常发现,一些产品部件随不同的使用环境,或者环境条件发生变化时,表面很快会发生腐蚀、氧化、摩擦、磨损、老化、疲劳断裂等失效破坏现象,使产品的使用功能或使用价值受到影响,严重时甚至导致产品或部件的报废。因此,在产品的生产过程中需要有针对性地对产品部件表面涂覆不同的防护膜层,以达到在不同使用环境中能够长期使用的目的。

实现产品零部件材料表面的功能化,就需要对这些部件进行表面防护或表面改性。因此,先进的材料表面防护技术就成了当代材料科学技术与其他高新科学技术的重要交叉领域和发展前沿。先进的材料表面防护技术和高性能涂、镀层的应用,已成为现代高新技术领域和先进制造业的重要方向之一。实践表明,产品部件表面的功能涂、镀层和薄膜技术(与电子、信息技术等行业密切关联)的迅速发展,促使材料表面涂、镀层技术走向多功能化,也推动了材料表面防护理论的深入研究。

近代材料表面防护技术从传统的表面防护膜层已发展成为各种功能膜层,从单纯的材料表面防护技术发展 to 新型材料和薄膜器件的制备技术和方法,如电铸器件成型技术、气相沉积特种材料(热解石墨、六方氮化硼、碳化硅)、喷射成型等技术,还有薄膜和微制造加工技术等,使薄膜技术的特征尺寸不断向更低数值扩展。可以说,微小特征尺度的先进材料表面防护技术正逐步发展成为微/纳米制造技术的重要组成部分,而且先进的材料表面防护技术和表面膜层的功能化已在世界范围内为高科技和国民经济发展做出了重要贡献。

与其他材料表面工程技术书籍不同,本书是从材料表面防护技术与防护理论的角度,全面介绍了材料表面防护技术与防护理论在人们的日常生活和国民经济发展中的重要性,并从金属材料有可能发生的腐蚀老化失效、摩擦磨损失效和疲劳断裂失效的理论基础,介绍了多种现代常见的材料表面防护新技术,如特种电沉积技术、热能改性(热喷涂、热扩渗)表面技术、三束表面改性技术、气相沉积技术、金属表面转化膜技术等。同时,对于材料表面的涂、镀层界面结合理论,材料涂、镀层的防护理论,零部件表面防护涂、镀层设计等内容进行了专门的介绍。

本书由朱立群完成第1章、第2章、第4章、第6章、第8章、第10章的编写;李卫平完成第3章、第5章的编写;刘道新、张晓化完成第7章的编写;刘慧丛完成

第9章的编写。全书由朱立群统稿。本书由装甲兵工程学院张平教授审稿并提出非常好的修改建议,在此表示衷心感谢。

在本书编写过程中尽可能突出“新、成熟、理论与实践结合”等特点,力求让读者全面了解针对材料的表面腐蚀、摩擦磨损、断裂失效等所要采用的表面防护或者改性技术方法,充分理解材料表面防护的理论知识。

国内外已经出版了很多关于材料表面工程技术及材料表面改性技术的教材、参考书和著作,也有大量的研究文章发表。在本书编写过程中也参考、引用了有关书籍和研究论文的内容,除了书中标明之外,还有一些没有标出。在此,对所有参考了的书籍和论文的作者、专家,表示衷心的感谢。

本书属于原国防科学技术工业委员会“十一五”国防特色学科专业教材编写规划项目,得到了北京航空航天大学研究生院、教务处,西北工业大学出版社的大力支持和帮助,在此一并感谢。

由于材料表面防护技术和防护理论的发展日新月异,加上水平有限,书中还存在不足,希望读者和专家批评指正。

编 者

2011年6月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 材料表面防护技术和表面功能膜层的分类	2
1.2 材料表面防护技术在国民经济中的地位	7
1.3 材料表面防护技术与功能膜层的发展趋势及应用	10
习题与思考题	18
第 2 章 结构材料的表面失效基础	19
2.1 材料表面的基本特征与表面现象	19
2.2 材料的摩擦磨损失效	25
2.3 材料的腐蚀失效	38
2.4 材料的疲劳断裂失效	48
习题与思考题	55
第 3 章 材料表面涂、镀层界面结合理论	57
3.1 典型涂、镀层与基材界面结合的特点	57
3.2 典型涂、镀层与基体界面结合类型	58
3.3 典型涂、镀层与基体材料的界面结合理论	60
习题与思考题	79
第 4 章 材料表面涂、镀层的防理论	80
4.1 材料表面涂、镀层的防护特点	80
4.2 材料表面涂、镀膜层的防护类型与机理	81
4.3 服役环境对钢铁零件表面涂、镀层防护性能的影响	90
习题与思考题	92
第 5 章 特种电沉积技术与沉积机理	93
5.1 复合电沉积技术	93
5.2 纳米薄膜电沉积技术	105
5.3 非晶态合金镀层电沉积技术	109
5.4 梯度功能镀层的电沉积技术	118
习题与思考题	120
第 6 章 热能改性表面防护技术	122
6.1 热能改性表面技术概况	122

6.2 热浸镀技术	126
6.3 热扩渗技术	131
6.4 热喷涂技术	151
6.5 热喷焊与堆焊技术	177
习题与思考题	186
第7章 气相沉积技术	187
7.1 概述	187
7.2 物理气相沉积(PVD)技术	189
7.3 化学气相沉积(CVD)技术	220
7.4 气相沉积技术的应用	231
习题与思考题	236
第8章 三束表面改性技术	238
8.1 三束表面改性技术概况	238
8.2 激光束表面改性技术与工艺	252
8.3 离子束表面改性技术	267
8.4 电子束表面改性技术	273
习题与思考题	276
第9章 金属表面转化膜技术	277
9.1 概述	277
9.2 铝合金的表面转化膜技术	279
9.3 镁合金的表面转化膜技术	288
9.4 钛合金的表面转化膜技术	293
9.5 钢铁材料的表面转化膜技术	296
9.6 其他金属的表面转化膜技术	302
习题与思考题	307
第10章 零部件表面防护涂、镀层设计	308
10.1 零部件表面防护设计的目的	308
10.2 零部件表面防护设计的原则	310
10.3 几种主要的零部件表面防护设计	314
习题与思考题	320
参考文献	321

第1章 绪 论

人们在日常的工作生活中不可避免地都要使用各种不同材料制成的部件或产品,而使用这些部件或产品其目的是不同的,有的是为了工作(如电脑、机床、仪器设备等),有的是为了日常生活(如家用电器、生活用品等)。在使用这些不同材料制成的产品时,人们经常会发现,一些产品部件在不同的使用环境中,或者在环境条件发生变化时,表面很快会发生腐蚀、氧化、摩擦、磨损、老化等失效破坏现象,使产品的使用功能或使用价值受到影响,严重时甚至导致产品或部件的报废。因此,需要有针对性地对产品部件涂覆不同的防护膜层,以达到在不同使用环境中能够长期使用的目的。但是,现代科学技术的进步和产品所处环境的复杂性(温度、湿度、气氛、压力、辐射等),要求产品部件的涂覆膜层不再是简单的表面防护作用(耐腐蚀、耐磨),而是需要具有多种功能,如耐高温、抗氧化、抗老化,满足光、电、磁等功能要求,甚至要求与产品部件的结构功能一体化。因此,对产品部件表面进行防护或表面处理,关系到产品部件的应用寿命和功能性。实际上,对产品部件表面涂覆功能性膜层是进一步发挥部件材料潜力的体现,也是现代社会提倡的节约原料资源、节约能源的一项重要措施。

实现零部件材料表面的功能化,就需要对这些部件进行表面防护或表面改性。因此,先进的材料表面防护技术就成了当代材料科学技术与其他高新科学技术的重要交叉领域和发展前沿。先进的材料表面防护技术和高性能涂、镀层的应用,已成为现代高新技术领域和先进制造业的重要方向之一。实践表明,产品部件表面的功能涂、镀层和薄膜技术(与电子、IT 等行业密切关联)的迅速发展,促使材料表面涂、镀层技术走向多功能化,也推动了材料表面防理论论的深入研究。

从表面防护技术的发展过程可以看出,除了从传统的表面防护膜层逐步发展成为多种功能膜层外,材料表面防护技术也加入到新型材料和薄膜器件的制备技术和方法中,如作为本体材料的电铸器件成型技术、气相沉积特种材料(热解石墨、六方氮化硼、碳化硅)、喷射成型等技术,还有薄膜和微制造加工技术等,使薄膜技术的特征尺寸不断向更低数值扩展。可以说微小特征尺度的先进材料表面防护技术正逐步发展成为微/纳米制造技术的重要组成部分,而且先进的材料表面防护技术和表面膜层的功能化已在世界范围内为高科技和国民经济发展做出了重要贡献。

另外,一些输送管道、一些仪器设备的零部件因环境作用发生结构或者材料的失效破坏,多起源于零件的表面;不同形式的载荷(接触疲劳、咬卡、胶合、滚动、滑动、摩擦磨损、疲劳磨损、腐蚀磨损、冲蚀磨损、扭转、弯曲等)往往使零件材料表面处于最危险的状态;还有不同的服役环境介质(大气、天然水、海水、石油以及各种化学物质等)都会与材料表面直接发生接触,从而使零件表面产生不同的物理、化学以及机械作用,导致材料发生腐蚀、氧化以及失效老化等现象。

所有这一切均从零件的表面开始发生,因此,材料表面的防护和表面功能的提高是阻止零件或者构件发生腐蚀、氧化、摩擦磨损等破坏失效的第一道防线。据 2004 年出版的《中国腐蚀调查报告》报道,我国因材料磨损或腐蚀而造成的直接和间接经济损失,每年都不会少于几千

亿元人民币,可见采取材料表面防护技术对于减少材料的腐蚀等失效是多么重要。

零件表面防护技术既可以使材料表面获得多种功能(如机械、物理、化学、光、热、电磁以及防老化、耐腐蚀、装饰等),又可以对废旧机械零件进行修复再利用(再制造技术),如采用热喷涂或电刷镀修复磨损或腐蚀的零件表面技术,为节约资源、能源开辟了一条新的途径。

从学科发展角度来讲,现代材料表面防护技术与物理、化学、机械、力学、材料等学科结下了不解之缘,它是多个行业(机械、建筑、石油化工、电子、轻工、船舶、车辆、航空、航天、原子能等)的通用共性技术,表现在各种边缘学科、新科技成果开发向传统表面处理技术渗透,使传统表面处理技术萌发出新的生命力,从而开发出更多新的表面处理工艺、方法和设备。

随着科学技术的快速发展和社会的进步,人们越来越希望产品零件轻量化、集成化、微小化及多功能化,同时,产品的服役使用环境的复杂性和严酷性(高低温、高压、高速、高自动化、复杂环境等),则更需要通过零件材料表面改性或防护处理,来满足产品的高性能(重载、耐磨、耐腐蚀性、焊接性、磁性、装饰性等)要求。

因此,利用各种物理、化学、物理化学、电化学、冶金以及机械的方法和工艺技术,使零件表面达到人们所期望的成分、组织结构和性能,并且具有绚丽多彩的外观以及各种特殊的表面功能,同时还要实现零件表面膜层与基体材料达到良好结合和性能的匹配。

另外,通过材料表面防护技术,还可以实现在廉价的基体材料上通过表面改性或膜层技术得到防护性、功能性膜层,从而提高材料表面的耐腐蚀、耐磨、抗疲劳、耐辐射、抗氧化性以及光、热、磁、电等特殊功能和表面装饰性能等。由于这些表面涂、镀层或改性层较薄(从纳微米级到毫米级),仅占工件整体厚度的几百分之一到几分之一,可以节约大量稀缺、贵重金属元素资源。在资源非常重要和可持续发展的现代社会,表面防护技术真正可以实现用少量材料实现大量昂贵整体材料才能起到的效果和作用。

总之,材料表面改性或表面防护技术是一门内涵深、外延广、渗透力强、影响面宽、综合性和通用性强的工程技术。相信伴随着时代的进步和其他学科的发展,材料表面防护技术将会因其实用性、功能性而展现出更好的发展应用前景。

1.1 材料表面防护技术和表面功能膜层的分类

到目前为止,还没有一种万能通用的材料,也没有一种表面防护技术可以适应千差万别的服役环境。只能根据零件不同的用途、零件材料成分、使用环境条件,采取相应的表面改性或表面防护处理技术与处理方法。

目前还没有统一的材料表面防护技术分类方法。这一方面是由于表面技术是采用不同的特殊工艺方法直接改变部件原来表面的组织成分,在部件表面形成了具有特殊性能的表面膜层(如非晶态镀层可以用电沉积、化学沉积、激光、化学气相沉积的方法获得);另一方面是由于表面防护或改性技术间的互相渗透、交叉复合(如先电镀后再热处理扩散,先喷涂再激光熔覆等),零部件表面改性和表面防护技术范围得到了很大扩展,因此材料表面防护技术的分类也更加难以统一。

当然,从实际应用方面来看,材料表面防护技术也可以有以下分类。

1.1.1 根据零件表面获得膜层的原理分类

1. 原子沉积

原子沉积是指在零部件表面通过形成原子分散状态的物质来沉积获得所需表面膜层或薄膜的技术,包括液相沉积和气相沉积两类。液相沉积包括电镀、化学镀、电泳、溶胶-凝胶等技术。气相沉积包括物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、分子束外延(MBE)等。其中PVD又分为蒸发、溅射和离子镀等;CVD又包括不同压力的CVD、金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)和等离子体增强CVD(PECVD)等。这些方法与技术都是可以在零部件表面获得薄层微细组织与结构(微纳米、非晶态)的重要方法。

2. 颗粒沉积

颗粒沉积是指利用宏观颗粒(包括固体颗粒、纤维、液体微胶囊等)状态的物质,在零部件表面复合获得所需膜层的技术,如热喷涂、冷喷涂、静电喷涂等。还可将一些固体颗粒加入到镀液中,使固体颗粒参与金属离子的沉积过程,在零件表面获得所需功能(根据微粒的特性)的复合电镀(包括化学镀)层。

3. 整体覆盖

整体覆盖是指利用连续介质状态的物质,在零部件表面形成所需薄膜的方法,如包镀、热浸、表面烧结、贴金或镱金等。在高速公路护栏、桥架等结构部件表面多是采用热浸锌等防护层实现整体覆盖;还有一些庙宇的神像等采用贴金或镱金处理也是整体覆盖的一种形式。

4. 表面改性

表面改性是指通过对零部件基体表面施加力学、物理和化学的作用,直接在表面形成所需功能的膜层,如在零部件表面进行的研磨、抛光、粗化、喷丸、滚花、化学刻蚀、载能束表面刻蚀、晶粒细化(纳米化)、化学转化膜层、离子渗氮(碳、碳氮)、渗铝和硅铝共渗、阳极氧化、磷化、硫化、化学氧化(发兰)、表面辐照、离子注入等。通过这些表面改性方法和技术可以在零部件表面获得不同的表面特性,目前这些改性技术在机械、电子、航空、航天、汽车等行业应用非常广泛。

1.1.2 根据材料表面改性膜层的结合特点分类

1. 涂层表面冶金化

这种方式通过熔烧、堆焊、热喷涂、喷熔、高能(电子束、激光束)热源处理等方式在零部件表面获得冶金改性,其特点是在处理时零部件的温度等于或低于基体材料的熔点温度,而且零部件表面获得的改性层厚度可以从几微米到几毫米,从而实现零部件所需的表面功能。

2. 薄膜表面冶金化

这种方式包括真空蒸发沉积(气相沉积、反应性气相沉积、电场沉积、反应性电场沉积),离子涂覆(低压离子涂覆、反应性离子涂覆、真空阴极溅射等),其特点是用等离子体对零部件材料表面进行处理,处理时对零部件基体的温度影响在低温范围内,在表面获得所需要的功能,而且改性膜层的厚度在 $0.1\mu\text{m}$ 到几十微米范围。

3. 离子表面冶金化

离子表面冶金包括在零部件表面采用的离子注入法、离子混合法、离子扩散法等处理方式,其特点是处理时对零部件基体材料的温度造成影响(处理时基体材料是在室温条件下进行),而且表面改性的范围是在 10 到几百原子层厚,因此不会对零部件的几何尺寸和形状造成影响。

4. 复合处理改性冶金化

复合处理改性技术是近年来人们将几种表面工艺技术复合交叉在零部件表面进行的改性技术,工艺相对复杂一些,但能在零部件表面获得好的综合改性处理效果。如对零部件表面进行渗硼处理,然后再对渗硼层进行激光微熔处理,能细化硼化物,获得细小的共晶组织结构,从而使材料表层致密细致,大幅度提高零部件的韧性和表面耐磨等性能。

1.1.3 根据材料表面防护技术的工艺特征和用途分类

第一类表面处理技术是在对零部件表面提供表面防护(耐腐蚀)、装饰的同时,增强零部件的其他表面特性,如提高零部件表面的耐磨、减摩、导电、光学、催化等性能。这类技术包括电镀、化学镀及化学转化膜、表面着色技术等。随着现代科学技术的进步,传统的一些表面处理技术也向高新技术方面发展,尤其是与其他现代科学技术的结合,实现了传统技术向新的功能发展的局面,如高性能合金电镀、激光电镀、电子电镀、纳米层电镀、复合电镀、非晶态电镀、电刷镀、塑料及其他非金属上的电镀等;高性能化学镀技术;化学转化膜技术(如钢铁氧化、磷化、铝、镁、钛及其合金的化学转化等);金属表面功能装饰新技术等。这类表面防护技术得到的膜层在实际工作生活中是较常见的。

第二类是材料表面的涂层涂装技术,它包含传统的涂漆及新型功能性涂层技术,如具有不同功能的有机涂料、无机涂料涂装等。近年来,人们在功能涂层方面取得了很大的进展,如达克罗涂层、抗多种辐射高性能等涂层和电泳、静电喷涂等涂装技术为产品部件的表面防护、表面功能化起到了重要的作用。

第三类是材料表面热扩散、热渗镀技术,它包括在零部件表面热浸锌、热浸锌铝、渗硼、渗碳、渗氮、渗层与激光复合处理及其他表面热扩渗处理技术(如渗锌、渗铝、铝硅共渗)等。这类技术促使一些机械零件、发动机零件的表面耐磨、抗腐蚀、抗氧化等性能得到大幅度提高。

第四类是零部件表面的热喷涂覆盖技术,包含有火焰(丝材、粉末)热喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂、超音速喷涂、爆炸喷涂等方式。这类技术是通过获得的不同金属膜层或陶瓷涂层对零部件表面进行保护,且可在大的工程结构上应用。

近年来快速发展的冷喷涂技术也受到了人们的广泛关注,冷喷涂技术常用于基体材料易受热变形及需要保持涂层材料优良性能の場合,这是热喷涂技术所无法涉足的。一般来说,冷喷涂过程中粒子的温度较低($100\sim 600^{\circ}\text{C}$),粉末粒子是在高速气流的携带下以超高速($500\sim 1\,000\text{m/s}$)撞击在零件基体表面,在整个过程中粒子没有熔化,保持固体状态,通过粒子发生纯塑性变形聚合形成涂层。冷喷涂技术是将高压气流分为两部分,一部分经电阻加热后进入喷管,另一部分加热后携带固体颗粒进入喷管,在喷管中定位并加速后喷向零件,在零件表面上堆积而形成所需要的涂层。

第五类是其他新型表面改性防护技术,包含有物理气相沉积、化学气相沉积、激光表面强化、离子注入技术、电火花技术、电子束表面改性技术等。这些新型的高能束流可以使材料获得其他表面处理方法所达不到的特殊防护效果。

1.1.4 根据材料表面膜层的改性特点和厚度分类

另外,还有一些学者把上述所涉及的材料表面防护技术分成了表面改性技术、表面薄膜技术和涂、镀层技术三大类。

1. 表面改性技术

材料表面改性技术包括:

表面强化技术,如喷丸强化、辊压强化、挤压强化等;

化学/电化学转化膜技术,如电化学氧化(如在铝、镁、钛表面进行电化学氧化形成防护性氧化膜)、微弧氧化(铝、镁、钛合金表面陶瓷膜层制备技术)、化学氧化、铬酸盐或无铬钝化(在铜、锌、铝、镁、钛上形成钝化膜)、磷酸盐处理(在铝、镁、锌上形成磷化膜层)、草酸盐处理等;

表面合金化技术,如化学热处理(渗铝、铬、铝铬、铬硅、硼、硅、渗碳、氮、碳氮共渗等)、激光表面合金化等;

化学气相沉积(CVD)技术,如常压CVD,低压CVD及金属等离子体CVD、激光CVD、金属有机化合物CVD,物理气相沉积(PVD)技术等;

离子束处理技术,如离子注入(IP)、离子束沉积(注入 Cr^- , P^- , B^- 等金属、非金属元素形成离子注入层或离子沉积层)、离子束增强沉积(IBED)等;

激光束处理技术,如激光表面相变硬化、激光表面重熔-激光处理(改变表面组织结构提高耐磨性和平整度)、激光涂覆层技术等;

材料电子束处理技术等。

2. 表面薄膜技术

这类技术主要应用于电子、半导体等行业,常用的薄膜技术如下:

光学薄膜,反射膜(Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Ta_2O_5 , NiAl , 金刚石和类金刚石薄膜),增透膜,选择性反射膜,窗口薄膜等;

电子学薄膜,电极(In_2O_3 , SnO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , AlN , TaN , Si_3N_4 , SiC , YB_2CuO),绝缘膜,电阻膜,电容器,电感器,传感器,记忆元件(铁电性记忆、铁磁性记忆),超导元件,微波声学器件(声波导、耦合器、卷积器、滤波器、延迟线等),薄膜晶体

管,集成电路芯片等;

光电子学薄膜,探测器(PbO , TiO_3 , LiTaO_3),光敏电阻等;

集成光学薄膜,利用薄膜实现光波导(Al_2O_3 , Nb_2O_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3),光开关,光调制(调相、调幅、调能),光偏转,二次谐波发生等功能;

防护用薄膜,其性能是耐磨(TiN , TaN , TiC , TaC , SiC , BN , 金刚石和类金刚石薄膜),耐腐蚀,耐冲刷,抗高温氧化,防潮隔热,高强度,高硬度,装饰等。

3. 涂、镀层技术

涂、镀层技术是机械、化工、汽车、日用五金、舰船、建材、航空、航天等行业应用最多的一类。

电镀技术(含化学镀、电刷镀技术)可以在零件表面获得防腐蚀(Zn , Cd , Cu , Ni , Ag , Au , Pt , Rt , Pd , Cu/Ni/Cr , SiC-Ni , Ni-P 等),抗氧化,耐磨,减摩,防黏结,导电,装饰防护,功能复合镀层等。

有机涂层及涂装技术,是通过零件表面的涂层实现耐曝晒、抗老化(聚氯乙烯、氧化橡胶等)、耐海水、防污、绝缘、导电、防水、感光、防射线、抗静电、耐酸雨、防雷达波、防红外、隐身、迷彩、耐热、烧蚀等功能;作为获得涂层的涂料来说,有环氧树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、氨基烤漆、有机硅树脂、纳米复合涂料、达克罗镀铬涂料等。

热喷涂技术,包括塑料喷涂(氧-乙炔焰喷涂聚氨酯等塑料粉末喷涂层,又叫喷塑),电弧喷涂,火焰喷涂,等离子喷涂(常压等离子喷涂、低压等离子喷涂),爆炸喷涂,超音速连续喷涂等。

物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)技术,其中 PVD 包括蒸镀沉积(电阻加热、电子束加热、激光加热),离子镀沉积(空心阴极 IVD、多弧 IVD),溅射沉积(多级溅射沉积、磁控阴极溅射沉积、射频磁控溅射沉积)等;而根据对气体物源加热激励方式的不同,CVD 可分为热丝法、微波法和射频法等沉积方法。

还有把改善零部件表面的金相显微组织,使表层组织强化的表面防护技术归为一类,包括感应加热淬火,氧-乙炔火焰加热淬火,电子束、激光等高能量密度的表面改性技术等。而把改变零件表面合金成分,使其表面合金化归为另一类,如通过热扩渗、镀渗等技术,使零件表面与芯部形成相当于两种不同成分的复合材料的效果。

而喷丸、滚压、冷压、冷轧技术等,是把冷状态加工与表面状态改变进行有机结合的表面防护技术,这是一类把整体强化和局部表面强化结合起来的复合强化技术。通常的整体强化,往往会使零部件材料的缺口敏感性提高但有可能导致疲劳极限下降,甚至发生零部件脆性断裂。为此,在零部件材料缺口或薄弱区域施以局部滚压强化造成局部压应力,可显著降低零部件材料的缺口敏感性。如对 $3\text{Cr}_2\text{W}_8\text{V}$ 钢制造的热压模零件进行喷丸强化,既减少和消除了这种脆性材料对应力集中的敏感性,又可产生由表面应力诱发的相变和晶粒细化效应,可以使零部件的服役寿命显著提高。

把喷涂、涂镀、电镀、粉末熔射、电火花喷射等表面处理技术归为另一类表面覆盖膜层的技术。还有一些零部件表面氧化、磷化及着色技术等,它既可起到表面改性作用,又可起到表面防护和装饰作用。

实际上,材料表面防护技术的分类方式有很多,上述这些分类并没有统一,只是在实用中被部分采用。读者只要了解不同的表面防护技术的特点或者膜层的特点以及通俗的分类叫法

就可以了。

1.2 材料表面防护技术在国民经济中的地位

1.2.1 材料表面防护技术的历史地位

在零部件表面进行涂层防护技术的历史比较悠久。从中国古代的贴金或鎏金技术、淬火技术、桐油漆防腐技术到各种现代表面工程防护新技术的成果(如高性能电子电镀、热喷涂、PVD、CVD、激光处理、等离子体处理等),通过每个不同历史阶段的材料表面防护技术的进步,人们的工作和生活水平不断提高。这无不体现出材料表面工程与防护技术在国民经济发展中的重要性和历史地位。

以常见的材料表面电镀技术为例。该技术在我国具有悠久的历史,电镀开始的时间可以从江南制造局的刻书中查得早期出版的三本电镀著作有《镀金》《电气镀金略法》和《电气镀镍》。这些书的出版时间为清朝光绪七年(1881年)至光绪十二年(1886年)。《电气镀金略法》是我国最早出版的电镀著作。根据该书序言,我国电镀开始的时间可推到1865—1880年,而且这种电镀实践活动当时就发展到了相当的规模。《电气镀金》是译自英国亚历山大·瓦特著的《实用电气冶金学》。这是一本既有理论又注重实际操作的专业电镀书,书中介绍的电镀种类涉及镀铜、银、金、黄铜、铂、钯、铅、镍、铁、镱、铋、锡、镉、锌、银合金等,除镀铬外,几乎包括了现代人们常用的所有镀种工艺,当然这些电镀技术的工艺水平用现代的眼光看还是落后的。

随着近代科技进步和发展,电镀技术在现代工业中也发挥了重要作用,如超大规模集成电路铜互连电镀工艺、电子元器件电镀、电子封装中的电镀技术、纳米电镀技术等对电子和IT产业的进步都做出了重要贡献,同时也反映出电镀这个传统技术在现代工业发展中所占有的历史地位和作用。除了电镀技术之外,还有很多先进的材料表面防护技术(纳米改性、三束强化、高性能防护涂层等)在国民经济发展中的地位也是越来越重要。

1.2.2 材料表面防护技术的学科地位

从学科特点上讲,表面防护技术具有学科的综合性、方法的多样性、功能的宽域性、潜在的创新性、环境的保护性和强大的实用性,从而受到国民经济各行各业的重视和应用。材料表面防护技术是对零部件表面进行改性,使材料表面具有多种功能(如防腐、耐磨、耐热、耐高温、耐疲劳、耐辐射、抗氧化以及光、热、磁、电等特殊功能),其实施方法可以是在零部件表面进行涂、镀、渗、覆等。

材料表面防护技术作为一个新型学科,它涉及材料学、冶金学、化学、物理学、机械学、摩擦学、腐蚀失效与防护学、热处理、表面物理与化学、焊接学、电化学、等离子体化学等多个学科。作为学科学术知识的交流,材料表面防护技术是在材料表面物理、表面化学理论的基础上,融汇了现代材料学、现代信息技术、现代工程物理、现代制造技术等学科知识,显现出边缘学科的强大生命力,而且材料表面防护技术将更深地融入高新技术的各个领域,如现代高速发展的

IT产业等。材料表面防护技术作为微电子与信息技术发展的重要支柱,它遍及集成电路、光盘读写、显示器、存储器、光缆、卫星以及信息网络的各个角落。生物材料、生物医学也是材料表面防护技术研究最活跃的领域之一,在基因图谱识别与地址图谱编制中,识别和分辨率的高低在很大程度上取决于传感器的表面膜层材料。从航空、航天等高新技术领域来看,一些特殊的材料表面防护技术为人类探索宇宙空间、开采海底资源提供了更好更有利的手段。

在表面防护技术领域引进新的技术(如激光、真空、离子、电子束等),就是通过其他学科的技术进步来促进材料表面新技术、新工艺的开展。例如,化学和力、电和化学、物理和化学作用、纳米与表面化学沉积等新的表面改性技术。还有新的表面功能覆层技术,包括低温化学表面涂层技术及超深层表面改性技术,它就是运用物理、化学或物理化学等技术手段来改变“材料及其零部件表面的成分和组织结构”,既保持了零部件基体材料固有的特征,又赋予了材料表面所要求的各种性能,从而适应各种服役环境条件下对零部件材料的特殊要求,因而成为制造学科和材料学科最为活跃的技术之一,同时也是涉及材料表面处理与涂层技术的交叉学科。因为材料表面防护技术的最大优势在于能以极少的材料和能源消耗制备出基体材料难以甚至无法获得的性能优异的表面薄层,从而获得最大的经济效益,这也是当今社会鼓励节能减排应用的技术之一。

如新型低温化学气相沉积技术就是引入了等离子体增强技术,使材料在处理过程中的温度降至 600°C 以下,从而在零部件表面获得硬质耐磨涂层新工艺,经过处理的零部件,可以在高速、重负荷、难加工领域中有其特殊的功能。

还有,从学术和创新研究的角度来讲,开展新的材料表面防护技术研究更有利于学科交叉、知识交融、方法互用,而且成果实在,因为任何一个新的学科都是在传统或者其他新型学科的基础上发展起来的,通过不同学科知识的引入、借鉴,促进创新成果的涌现,实际上近年来国内外大量的创新成果就表明了材料表面防护技术作为学科的地位是很重要的。

1.2.3 材料表面防护技术在国民经济发展中的地位

现代社会和工业的需求成了材料表面防护技术迅速发展的动力。现代工业的发展对机电产品、高科技产品等提出了更高的要求,产品体积要小巧,外形要美观,而且能在不同的环境(高温、高速、重载以及腐蚀介质等)下可靠持续地工作。如航空、航天工业的需求促进了能够制备耐热、隔热涂层的等离子喷涂等技术的发展;海上钻井平台的需求促进了钢结构表面防腐技术的发展;汽车工业的技术与艺术完善结合的追求促进了涂料涂装技术的发展;电子信息的需求促进了功能薄膜技术的发展等。

国际化的进程和环境保护的紧迫性是促进表面工程迅速发展的时代要求。表面工程能大量节约能源、节省资源、保护和优化环境。其最大的优势是能够以多种方法制备出优于基材性能的表面功能薄层。该薄层厚度一般从几十微米到几毫米,仅占工件厚度的几百分之一到几十分之一,却使工件具有了比基材更高的耐磨性、抗腐蚀性和耐高温性能。在热工设备及高温环境下,用表面处理技术在设备、管道及部件上涂覆隔热涂层,可以减少设备的热损失,如在高、中温炉内壁涂以远红外辐射涂层可节电约30%。用表面镀铬层的塑料部件替代汽车上某些金属部件如隔板等,可减小汽车的质量,增加单位燃料的平均行驶里程,可以起到节能减排的效果。为了改善人工植入材料与肌体的生物相容性,在植入材料制成的器件表面上沉积第

三种材料的薄膜。广泛应用的一些有毒的电镀工艺(如含氰、含铬),正逐渐被环保型的清洁生产电镀工艺技术所代替,无铬、无铅的化学镀技术、环保型转化膜层技术、物理气相沉积技术、热喷涂技术等正朝着有利于环境保护、低碳和可持续发展的方向努力。

再有,现代科技成果和高新技术为材料表面防护技术的迅速发展提供了支撑。如计算机的广泛应用和推广,提高了材料表面防护技术设备的自动化程度,改善了表面涂、镀层的制备效率和质量,使得材料表面防护技术设计、加工等用数值模拟方法来实现。

新能源和新材料技术的发展,同时也加速了材料表面防护技术的发展。如离子束、电子束、激光束这三种高能束流技术的应用,使得具有高效率和高质量的高密度能源的表面涂覆和强化技术的成本越来越低。利用纳米材料和纳米技术在材料表面改性方面也取得了很大进步,如纳米材料减摩技术和纳米涂料修复零件表面缺陷技术就成为了修复损伤零件的重要手段。用电刷镀制备含纳米金刚石粉末镀层的方法可以用来修复模具,延长其使用寿命,是模具等部件修复的一项突破。将陶瓷、非晶态、高分子等材料应用于材料表面防护中,凸现了新材料对零部件表面改性的贡献,而通过表面电镀、化学镀等技术得到的大面积非晶态镀膜、特殊的金属间化合物镀膜等,又凸现出材料表面防护技术对于研发新材料的贡献。

随着国民经济的高速发展,先进的表面防护技术对不同产品部件的表面质量、装饰、提高价值、拓宽市场等都有着重要的作用。因为产品的更新换代和功能的新要求,既要求产品价廉物美,绚丽多彩,还要求延长各种产品部件、仪器、设备的寿命,尤其是要满足在严酷环境条件下(低温、复杂腐蚀气氛、高压、高速、核辐射等)的使用功能和寿命要求,只有通过对这些产品部件表面进行功能化改性或者膜层处理才能部分或全部满足这些要求。

实际上,传统的表面处理技术也可以满足零件一定的使用要求,但是要使零部件表面镀(涂)层的质量和性能有所突破,就需要新的表面处理技术。例如人们对于部件表面外观(表)的要求,从单一色泽到绚丽多彩、五光十色、图纹生辉等,传统的表面处理技术,工艺、配方、材料、自动控制以及相应的分析、检测、环保等环节都会遇到新的挑战。当然,人们的要求提高对于促进新型表面技术的发展也是很有帮助的,如镀(喷、涂、渗、黏、覆)层材料,表面处理溶液介质、新型添加剂以及非金属材料(如陶瓷、高分子材料和复合材料)的应用等,为高科技、尖端技术提供了特殊性能的材料,如非晶、超导、固体润滑材料、太阳能转换材料、金刚石薄膜等都可以说明新型表面处理技术的重要性。

非金属材料的金属化、金属材料的非金属化,都可以使各类产品获得新颖美观的外表,而且在耐用和价格低廉的基础上获得了新的功能(非金属的导电、耐磨等,金属材料的绝缘、耐热等),这就要求各种新材料和传统材料的重新组合,相互交融,交叉渗透。

超深层表面改性技术可应用于绝大多数热处理件和表面处理件,可替代高频淬火、碳氮共渗、离子渗氮等工艺,得到更深的渗层、更高的耐磨性,产品寿命剧增,可产生突破性的功能变化。

通过材料表面的镀覆、表面改性或表面复合处理等,改变固态物体表面的化学成分、组织结构、形态和应力状态,防止或者延缓材料表面腐蚀、摩擦磨损、疲劳断裂等失效损伤是材料表面防护技术的重要部分。

根据计算,我国支柱产业部门每年因机器磨损失效所造成的损失在400亿元人民币以上。而通过材料表面防护技术,改善润滑、降低摩擦磨损带来的经济效益约占国民经济总值的2%以上。如三峡工程大坝全长2 309.47m,其中钢铁结构闸门占全长的72%。其他所有机械设

备、金属结构、水工闸门以及隧洞、桥梁、公路、码头、储运设备都离不开材料表面防护技术,从材料表面防护技术和涂覆材料的选择、喷涂工艺的制定到结构的电化学保护等,都在三峡工程中占有重要地位。

1.2.4 材料表面防护技术在循环经济和可持续发展中的作用

人们的日常工作和生活都离不开材料,也离不开能源和各种资源等。人们通过冶金、机械、化工等方法制造出不同的产品,再通过各种表面防护技术给这些产品部件进行防腐蚀处理。这些生产和加工过程都需要使用资源和能源,同时还会产生不同的废弃污染物(三废)影响环境。因此,从资源、能源的节约、保护生态环境和可持续发展的角度来看,清洁生产型的材料表面防护技术在资源和环境方面的表现对于国家的循环经济和可持续发展是非常重要的。

除了要求重视各种材料表面处理技术在消耗原料、能源使用过程中所带来的废水、废气、固体废弃物等影响环境的问题,还要注意生产过程中的资源节约(原材料、水等)和减少能源的消耗。在开展新的表面处理技术研究和应用的过程中,要关注到表面新技术是否符合节能、减排、低碳的原则,这关系到材料表面防护技术的发展潜力,关系到国家节能减排所倡导方针和法规的落实。材料表面防护技术今后发展的重要方向之一就是要在资源节约、环境保护、循环经济和可持续发展方面做出贡献。

实际上材料表面防护技术的应用,可以带来材料的节约和优化利用,减少设备零部件的腐蚀、摩擦磨损和断裂失效等,这些都是为节约资源、保护环境做出的贡献。材料表面防护技术的应用对提高产品的性能、节约资源、节能减排等的作用是非常明显的,因此,得到了人们的广泛重视并迅速发展。

总之,材料表面防护技术涉及面广,信息量大,是多种学科相互交叉、渗透与融合形成的一种通用性和特殊性的工程技术。它利用物理的、化学的、物理化学的、电化学的、冶金的以及机械的方法和技术,使材料表面得到人们所期望的成分、组织结构和性能或绚丽多彩的外观。其实质就是要在零部件上得到一种特殊的表面功能,并使表面和基体性能达到最佳的配合。因此,表面防护技术作为材料科学与工程的前沿,是高尖技术发展的基本条件。同时材料表面防护技术创造和开发出的各种新型复合型材料,发展成了知识密集、技术密集的新兴产业。因此,现代材料表面防护技术在国民经济建设中起着不可估量的作用。

1.3 材料表面防护技术与功能膜层的发展趋势及应用

如前所述,材料表面防护技术是多种学科相互交叉、渗透与融合形成的一种技术。它的发展与其他学科的发展是一种相互影响、相互促进的关系。例如,随着集成电路的特征尺寸接近和进入纳米范围,气相沉积、等离子体刻蚀、载能束刻蚀等“干法表面技术”逐渐地变成了微细加工技术的主流工艺。同时,作为整个信息技术领域需要的配套,发展了一大批高性能、高效率、低成本的微纳米加工技术。因此,先进的材料表面工程技术的内涵与需求是在不断演变中的,也是材料表面防护技术旺盛生命力的源泉和基础。