

“十五”国家重点图书

纳米表面工程

Nano Surface Engineering

主编 徐滨士



化学工业出版社

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米表面工程/徐滨士主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 9
ISBN 7-5025-4789-4

I. 纳… II. 徐… III. 纳米材料-应用-金属表面
保护 IV. TG179

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 085496 号

纳米表面工程

Nano Surface Engineering

主编 徐滨士

责任编辑: 陈志良

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 顾淑云

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(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

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×960 毫米 1/16 印张 27¼ 字数 441 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4789-4/TQ·1813

定 价: 65.00 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

纳米表面工程是纳米材料、纳米技术与表面工程的交叉、复合、综合及开发应用，是运用纳米材料、纳米技术通过零件表面自身纳米化及对零件表面涂覆、表面改性或多种表面技术复合处理，改变固体金属表面的形态、化学成分，组织结构和应力状况，以获得所需表面性能的系统工程。由于纳米材料具有独特的结构和优异的性能，因而可以使零件表面的服役性能大大提高。

从纳米科技的发展历程来分析，目前的研究与应用尚属起始阶段，但是已有的研究成果已经展现出了纳米表面工程的优异性能，尤其是将金属或非金属纳米颗粒应用到热喷涂、电刷镀、化学镀、黏结、润滑、涂装等传统表面工程技术中，不仅使涂覆层的性能提高，而且已进入到了可以在产品上实用的阶段。而金属材料的表面纳米化加工为后续的氮化处理技术创新提供了条件。

书中以介绍作者近期的研究成果为主，同时汇集了国内外纳米表面工程的新进展。编写此书的目的既是为了宣传和推广已有的研究成果，又是为了与读者携手共同促进纳米表面工程的发展。

本书的作者除装甲兵工程学院的科技人员外，还特邀中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家（联合）实验室卢柯、刘刚及法国特鲁瓦技术大学机械工程系吕坚共同执笔。各章的作者是：第1章，徐滨士；第2章，欧忠文；第3章，董世运；第4章，韩文政；第5章，张平；第6章，徐滨士、梁秀兵；第7章，马世宁；第8章，徐滨士、欧忠文；第9章，欧忠文；第10章，乔玉林；第11章，吴行、管登高；第12章，刘刚、吕坚、卢柯；第13章，徐滨士、朱胜；第14章，刘世参。全书由徐滨士、刘世参统稿。

本书可供相关专业的高等学校师生、研究人员和工程技术人

员参考。限于作者水平，且书中内容又是发展很快的新技术，不当之处谨祈读者斧正。

感谢国家自然科学基金委员会、国家“973”项目办公室、总装备部装备再制造技术国防重点实验室、中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家（联合）实验室等单位给予的大力支持，并向书中参考文献的作者致以敬意。

作者

2003年10月

内 容 提 要

本书是我国第一部论述纳米表面工程的实用技术书。全书共 14 章，包括纳米材料特性及制备技术，纳米涂覆层分析技术，纳米颗粒表面改性技术，纳米硬膜技术，纳米热喷涂技术，纳米复合镀技术，纳米固体润滑技术，纳米粘接技术，纳米复合功能涂料技术，金属表面纳米化技术，纳米表面工程与再制造及纳米表面工程技术设计等。书中全面、系统地介绍了纳米表面工程当前具有实用价值的研究成果，代表了当今纳米表面工程技术的发展水平。

本书内容对于推广纳米表面工程的研究成果，推动我国纳米表面工程的发展具有重要意义，同时也为我国机电产品和武器装备性能与质量的提升提供了新的技术途径。

本书可供涉及材料及设备表面改性的研发人员和工程技术人员、管理人员阅读，也可供高等院校相关专业师生参考。



徐滨士

我国著名设备维修表面工程专家。1931年3月生于哈尔滨市。1954年6月毕业于哈尔滨工业大学。任中国人民解放军装甲兵工程学院教授兼全军装备维修表面工程研究中心主任，少将军衔，1995年当选中国工程院院士。国家产学研设备工程开发推广中心主任，中国设备管理协会副会长，中国工程机械学会副理事长，《中国表面工程》杂志编委会主任。任清华大学等10所高校兼职教授及波兰华沙理工大学荣誉教授，是我国表面工程学科的倡导者和开拓者之一。1996年获得中国机械工程学会科技成就奖，出版《表面工程理论与技术》等专著16部，发表学术论文200多篇。曾获国家科技进步一等奖1项，二等奖2项，军队科技进步一等奖6项，二等奖4项。

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 纳米表面工程的产生	1
1.1.1 表面工程的发展历程	1
1.1.2 表面工程发展的三个阶段	2
1.2 纳米表面工程的内涵	3
1.3 实现表面纳米化的三条途径	4
1.4 实用纳米表面工程技术	5
1.5 纳米表面工程的优越性	8
1.6 纳米表面工程中的科学问题	8
1.7 发展纳米表面工程的意义	9
1.8 纳米表面工程展望.....	13
第 2 章 纳米材料的特性及制备方法	15
2.1 引言.....	15
2.2 纳米材料的特性、性能及应用.....	15
2.2.1 纳米材料的特性.....	15
2.2.2 纳米材料的性能及应用前景.....	17
2.3 纳米材料的液相制备法.....	24
2.3.1 沉淀法.....	25
2.3.2 水解法.....	33
2.3.3 纳米微粒的胶体化制备法.....	35
2.3.4 有机配合物前驱体法.....	42
2.3.5 溶剂蒸发法.....	43
2.3.6 氧化法.....	46
2.3.7 液相还原法.....	48
2.3.8 电化学合成法.....	52
2.3.9 化学分解法.....	53
2.3.10 超声波辅助合成法	57

2.3.11 脉冲激光诱导液-固界面反应合成法	58
2.4 纳米材料固相制备法	59
2.4.1 机械合成法	59
2.4.2 固相化学反应法	63
2.4.3 激光消融法	66
2.4.4 激光纳米晶化法/退火纳米晶化法	67
2.4.5 冲击波法	68
2.5 纳米材料气相制备法	70
2.5.1 气相物理蒸发法	71
2.5.2 气相化学反应法	72
2.5.3 化学气相凝聚法	73
2.5.4 溅射法	73
2.6 纳米材料制备过程中的干燥技术	74
2.6.1 溶剂置换法	74
2.6.2 超临界干燥技术	75
2.6.3 冷冻干燥法	75
2.6.4 恒沸蒸馏干燥法	76
2.7 纳米材料制备过程中的粒度控制	76
2.8 纳米微粒的储运	77
参考文献	77
第3章 纳米颗粒的表面改性	81
3.1 概述	81
3.2 纳米颗粒的团聚与分散	82
3.2.1 纳米颗粒团聚的原因	82
3.2.2 空气中纳米颗粒的团聚与分散	83
3.2.3 液体介质中纳米颗粒的存在行为	84
3.2.4 改善纳米颗粒在液体介质中分散性的途径	92
3.3 纳米颗粒表面改性方法	93
3.3.1 纳米颗粒表面物理改性	94
3.3.2 纳米颗粒表面化学改性	96
3.3.3 机械/化学复合改性	98
3.3.4 沉淀反应改性	99

3.3.5	胶囊化改性	99
3.3.6	高能表面改性	99
3.4	纳米颗粒表面改性剂	99
3.4.1	改性剂性质与分类	99
3.4.2	常见偶联剂的种类及性质	102
3.4.3	超分散剂	107
3.4.4	改性剂作用机理	109
3.5	表面活性剂	111
3.6	纳米颗粒表面改性技术应用实例	114
3.6.1	纳米 TiO ₂ 颗粒的表面改性	114
3.6.2	纳米 SiO ₂ 颗粒的表面改性	119
	参考文献	120
第4章	纳米涂覆层分析方法	122
4.1	扫描电子显微分析	123
4.1.1	扫描电镜的构造和原理	124
4.1.2	扫描电子显微镜中常用的谱仪简介	127
4.1.3	扫描电子显微镜的主要性能及应用	129
4.2	透射电子显微分析	131
4.2.1	透射电子显微镜的结构及成像原理	131
4.2.2	薄膜样品的制备	135
4.2.3	应用举例	138
4.3	扫描隧道显微镜和原子力显微镜分析	140
4.3.1	扫描隧道显微镜与应用	140
4.3.2	原子力显微镜及应用	143
	参考文献	146
第5章	纳米硬膜技术	147
5.1	概述	147
5.2	纳米多层膜	148
5.2.1	纳米多层膜的制备方法	149
5.2.2	纳米多层膜的分类	149
5.2.3	典型的纳米多层膜体系以及对超硬性起源的各种探讨	150
5.3	纳米复合膜	153

5.3.1	沉积纳米复合涂层的方法	154
5.3.2	纳米复合涂层体系的分类	155
5.3.3	典型的纳米复合涂层体系	156
5.3.4	超硬纳米复合涂层高硬度、高弹性恢复以及高断裂韧性的起源	161
5.3.5	超硬纳米复合涂层的结构	163
5.3.6	硬及超硬纳米复合涂层的力学性能	164
5.4	纳米多层膜与复合膜中的界面	165
5.5	其他超硬膜	166
5.6	超硬膜的应用与产业化	167
5.7	今后的发展方向	168
	参考文献	169

第6章 微/纳米热喷涂技术

6.1	概述	172
6.1.1	热喷涂技术及其分类	172
6.1.2	热喷涂技术的应用特点	173
6.1.3	热喷涂技术的工艺流程	174
6.1.4	微/纳米热喷涂	175
6.2	热喷涂纳米结构颗粒喂料的制备	176
6.2.1	制备方法	176
6.2.2	实例: Al_2O_3 - TiO_2 纳米结构颗粒喂料	178
6.3	等离子喷涂技术制备微/纳米结构涂层	180
6.3.1	等离子喷涂原理及特点	180
6.3.2	等离子喷涂设备系统	181
6.3.3	等离子喷涂工艺参数的确定	182
6.3.4	等离子喷涂纳米结构涂层	183
6.3.5	国内外纳米材料等离子喷涂研究状况	187
6.4	超音速火焰喷涂制备微/纳米结构涂层	189
6.4.1	超音速火焰喷涂设备及工艺	189
6.4.2	高速火焰喷涂纳米结构涂层	192
6.5	电弧喷涂微/纳米结构涂层	193
6.5.1	电弧喷涂技术原理及特点	193

6.5.2	电弧喷涂设备	193
6.5.3	电弧喷涂材料	194
6.5.4	电弧喷涂纳米结构涂层	197
6.6	微/纳米热喷涂技术的应用前景	198
	参考文献	198
第7章	纳米复合镀技术	200
7.1	纳米复合镀技术概述	200
7.1.1	复合镀技术	201
7.1.2	纳米复合镀技术	202
7.2	纳米复合镀溶液	204
7.2.1	概述	204
7.2.2	纳米复合镀溶液的配制工艺	204
7.2.3	纳米不溶性固体颗粒的选择原则	205
7.2.4	对纳米复合镀溶液的要求	205
7.2.5	纳米复合镀溶液的特点	206
7.2.6	纳米复合镀溶液的性能	207
7.2.7	常用纳米复合电刷镀溶液体系	208
7.3	纳米复合镀层	209
7.3.1	纳米复合镀层的形成机理	209
7.3.2	纳米复合镀层的组织	210
7.3.3	纳米复合镀层的性能	212
7.3.4	纳米复合镀层的结合机理	217
7.3.5	纳米复合镀层的强化机理	220
7.4	纳米复合镀工艺	221
7.4.1	纳米复合电镀工艺	221
7.4.2	纳米复合电刷镀工艺	223
7.4.3	纳米复合化学镀工艺	225
7.5	纳米复合镀技术的应用	225
7.5.1	纳米复合镀技术的应用范围	225
7.5.2	纳米复合镀技术展望	227
第8章	纳米润滑材料的表面优化行为和自修复作用	228
8.1	概述	228

8.2 纳米润滑材料表面优化行为作用机理	229
8.2.1 对现有机理的评述	229
8.2.2 油润滑介质纳米润滑材料摩擦学作用机理	230
8.3 纳米润滑材料表面自修复作用机理	234
8.3.1 软修复作用	234
8.3.2 硬修复作用	234
8.4 纳米润滑材料的表面优化行为	235
8.4.1 无机单质纳米粉体的表面优化行为	235
8.4.2 纳米氧化物和氢氧化物的摩擦学性能	238
8.4.3 纳米硫属化合物的摩擦学性能	239
8.4.4 纳米硼酸盐的摩擦学性能	249
8.4.5 纳米稀土化合物的摩擦学性能	250
8.4.6 高分子纳米微球的摩擦学性能	251
8.5 纳米润滑材料的表面自修复功能	252
参考文献	254

第9章 纳米固体润滑技术

9.1 纳米固体润滑技术的产生背景	258
9.2 纳米固体润滑技术分类	259
9.3 纳米固体润滑系统的组成及其摩擦学设计原则	259
9.3.1 纳米固体润滑系统的组成	260
9.3.2 摩擦学设计原则	262
9.4 纳米固体润滑组元的制备方法	266
9.5 润滑特性分子有序膜和高分子聚合物超薄膜的自组装	270
9.5.1 LB膜	270
9.5.2 SAMs膜	271
9.5.3 MD膜	276
9.5.4 高分子聚合物超薄膜	277
9.6 纳米固体润滑/耐磨超薄膜	278
9.6.1 纳米固体润滑单层膜	279
9.6.2 纳米固体润滑/耐磨多层膜	283
9.6.3 纳米润滑/耐磨多层叠膜	284
9.7 超固体润滑膜	285

9.7.1	超固体润滑发展现状	285
9.7.2	超润滑的实现条件	286
9.7.3	MEMS 中的摩擦问题	287
9.7.4	超固体润滑在 MEMS 装置中的应用前景	288
9.8	金属基原位加工的纳米润滑/耐磨涂层	290
9.9	非金属基纳米润滑/耐磨涂层	291
9.9.1	高分子基纳米润滑/耐磨涂层	291
9.9.2	陶瓷基纳米耐磨涂层	296
	参考文献	297
第 10 章	纳米粘接粘涂技术	299
10.1	概述	299
10.2	粘接粘涂技术的组成及形成机理	299
10.2.1	粘接涂层的组成	299
10.2.2	胶黏剂与被粘表面产生粘接力的过程	301
10.2.3	胶黏剂产生粘接力的基本理论	302
10.3	有机胶黏剂的主要分类以及基本性能	304
10.3.1	环氧树脂胶黏剂	304
10.3.2	酚醛树脂胶黏剂	316
10.3.3	聚氨酯胶黏剂	318
10.3.4	有机硅树脂胶黏剂	320
10.3.5	聚酰亚胺胶黏剂	322
10.4	无机胶黏剂	324
10.4.1	磷酸盐型无机胶黏剂	324
10.4.2	硅酸盐型无机胶黏剂	325
10.5	纳米胶黏剂	325
10.5.1	纳米有机胶黏剂的制备方法	326
10.5.2	纳米粒子对有机胶黏剂性能的影响	327
10.6	被粘材料的粘接工艺及常见缺陷的处理	329
10.6.1	被粘材料的粘接工艺	329
10.6.2	纳米胶黏剂应用实例	331
10.6.3	常见缺陷的处理方法	333
	参考文献	333

第 11 章 纳米复合功能涂料技术	335
11.1 功能涂料	335
11.1.1 涂料基本概念	335
11.1.2 功能涂料基本概念	336
11.2 纳米复合功能涂料	336
11.2.1 纳米改性涂料	337
11.2.2 纳米结构涂料	338
11.2.3 纳米颗粒填充复合功能涂料	338
11.3 涂料用纳米颗粒填料及在树脂中的分散	339
11.3.1 纳米颗粒填料	339
11.3.2 纳米颗粒填料在树脂中的分散技术	340
11.4 涂料制备设备	340
11.5 涂料结构及性能表征	341
11.6 纳米复合功能涂料应用	343
11.6.1 纳米复合抗紫外线涂料	343
11.6.2 纳米复合热障涂料	344
11.6.3 纳米复合电磁涂料	345
11.6.4 纳米复合抗静电涂料	346
11.6.5 纳米复合抗菌防污涂料	347
11.6.6 纳米复合透明耐磨涂料	348
11.6.7 纳米复合阻燃涂料	348
11.7 纳米复合功能涂料研究进展	349
11.7.1 纳米复合激光涂料	349
11.7.2 纳米复合界面涂料	349
11.7.3 纳米复合高强度涂料	350
参考文献	350
第 12 章 金属材料的表面自身纳米化	352
12.1 概述	352
12.2 表面自身纳米化的基本原理与制备方法	352
12.2.1 表面机械处理法	353
12.2.2 非平衡热力学法	354
12.3 微观变形方式	354

12.3.1	形变组织	354
12.3.2	形变机制	355
12.3.3	影响塑性变形的因素	357
12.4	组织结构特征	359
12.4.1	表面纳米化的结构特征	359
12.4.2	表面纳米化的组织演变	361
12.4.3	表面纳米化的微观机理	373
12.5	表面纳米化对性能的影响	378
12.5.1	表面性能	378
12.5.2	整体性能	382
12.5.3	化学处理	384
12.6	表面纳米化应用前景预测	385
	参考文献	386
第 13 章	纳米表面工程与再制造工程	388
13.1	概述	388
13.1.1	再制造工程的概念	388
13.1.2	再制造工程的国外发展现状	390
13.1.3	再制造工程的国内发展现状	391
13.2	产品再制造设计基础	393
13.2.1	废旧产品的再制造性评价	393
13.2.2	废旧产品的失效机理、剩余寿命评估及再制造产品的寿命预测	394
13.2.3	废旧产品的再制造建模	395
13.3	纳米表面工程在再制造工程中的应用实例	395
13.3.1	纳米表面工程在发动机再制造中的应用	395
13.3.2	纳米表面工程在机床再制造中的应用	397
13.3.3	纳米表面工程在装备再制造中的应用	398
13.4	特殊环境下的应急再制造	399
13.4.1	应急快速维修技术及其基础	399
13.4.2	再制造毛坯快速成形技术及其基础	400
	参考文献	400
第 14 章	纳米表面工程技术设计	402

14.1	概述	402
14.2	表面技术设计的基本原则	403
14.2.1	满足零件表面服役的性能要求	403
14.2.2	经济性好	404
14.2.3	有利于环境保护	405
14.3	表面技术设计的基本程序	405
14.4	分析零件表面的工况条件和失效形式	406
14.4.1	零件表面的工况条件	406
14.4.2	零件表面的失效	406
14.5	纳米表面技术的分类及功用	408
14.6	纳米表面技术的选用	409
14.6.1	表面技术对零件整体性能的影响	409
14.6.2	涂覆层及表面改性层的尺寸	411
14.6.3	涂覆层与基体的结合强度	412
14.6.4	常用纳米表面技术的生产效率	413
14.7	选择表面处理材料	414
14.8	复合表面技术的运用	415
14.9	确定表面技术设计方案的方法	417
14.9.1	联想对比法	417
14.9.2	试验法	417
	参考文献	418

第 1 章 概 论

1.1 纳米表面工程的产生

1.1.1 表面工程的发展历程

表面工程是 21 世纪工业发展的关键技术之一，它是先进制造技术的重要组成部分，同时又可为先进制造技术的发展提供技术支撑。作为表面工程的技术基础，表面技术的发展历史已很悠久，但是，表面工程概念的提出只是近 20 年的事情。

表面工程，是经表面预处理后，通过表面涂覆、表面改性或多种表面工程技术复合处理，改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状态等，以获得所需要表面性能的系统工程。表面工程的基本特征是综合、交叉、复合、优化。表面工程是由多个学科交叉、综合而发展起来的新兴学科，它以“表面”为研究核心，在有关学科理论的基础上，根据零件表面的失效机制，以应用各种表面工程技术及其复合为特色，逐步形成了与其他学科密切相关的表面工程基础理论。表面工程的最大优势是能够以多种方法制备出优于本体材料性能的表面功能薄层，赋予零件耐高温、防腐蚀、耐磨损、抗疲劳、防辐射等性能。这层表面材料与制作部件的整体材料相比，厚度薄、面积小，但却承担着工作部件的主要功能。

表面工程学科发展的重要标志是 1983 年英国伯明翰大学表面工程研究所的建立，以及 1985 年《表面工程》国际刊物的发行。1986 年在布达佩斯举行的国际材料与热处理第五届年会上，根据联合会主席 T. Bell 教授的倡议，将“国际材料与热处理联合会”改名为“国际热处理及表面工程联合会”。有关表面工程国际会议也连续不断召开。中国机械工程学会于 1987 年建立了学会性质的表面工程研究所，1988 年出版了第一本中国《表面工程》期刊并连续出版至今（1998 年起改名为《中国表面工程》）。1993 年成立了中国机械工程学会表面工程分会。在我国召开了多次国际表面工程学术会