

表面处理手册

材料工程丛书

主 编 胡传炘

副主编 白韶军 安跃生 李万志

北京工业大学出版社

材料工程丛书

表面处理手册

胡传炘 主 编

白韶军 安跃生 李万志 副主编

北京工业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

表面处理手册/胡传炘主编. —北京: 北京工业大学出版社, 2004.3

(材料工程丛书)

ISBN 7-5639-1280-0

I. 表... II. 胡... III. 金属表面处理—技术手册 IV. TG17-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 105916 号

表面处理手册

胡传炘 主编

*

北京工业大学出版社出版发行

邮编: 100022 电话: (010) 67392308

各地新华书店经销

徐水宏远印刷厂印刷

*

2004 年 3 月第 1 版 2004 年 3 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 32 开 20 印张 495 千字

印数: 0001 ~ 3000 册

ISBN 7-5639-1280-0/T·210

定价: 40.00 元

序

材料、信息和能源是人类文明的基础，是现代国民经济的三大支柱。材料加工是材料科学与工程的重要组成部分，包括材料制备、加工、使用及后处理在内的各项生产工艺技术。先进的材料加工技术，对加速传统产品的更新换代、推动高新技术的发展是十分重要的。同时，材料加工技术对新材料的开发和应用也有重要作用。

为了适应我国科学技术和工业发展的需要，值此世纪之交，编者及时推出这套材料工程丛书，以满足广大读者处理材料加工问题的需要。

该丛书主要具有以下特色：

1. 综合性。该丛书既有对各种工程材料（金属、非金属、复合材料）的系统叙述，又有对各种材料的加工工艺、原理及应用的详细说明。该丛书既涉及传统加工方法，又有对特种加工方法的论述。

2. 实用性。该丛书对材料的介绍按用途分类，便于读者查询。在各种加工方法的编写上，特别注意到了采纳生产中正在广泛应用的成熟工艺，读者可直接将其应用于指导生产。该丛书图文并茂、数据准确、应用实例丰富。该丛书也是带有相关标准的实用工具书，可供从事材料工程生产、科研、设计、制造、应用及经营方面的科技和管理人员使用。

3. 新颖性。该丛书立足最新的标准。国内标准收集到 1998 年，国外标准收集到 1997 年。可以认为这套丛书反映了新世纪材料工程方面的最新水平。

真诚希望这套丛书的出版发行，能为我国材料工程的生产、科研、开发和应用作出重要贡献。

材料学院院长 史耀武教授

前 言

编写出版《材料工程丛书》的目的是力图为从事材料加工、生产、科研及应用的人员提供一套实用性强、综合性强、内容新颖的工具性手册。

本丛书计划出版5个分册，分别是《特种加工手册》、《热加工手册》、《冷加工手册》、《表面处理手册》、《实用材料手册》。

本书从实用角度出发，对生产中常用的涂料涂装、电镀、热浸镀、物理气相沉积、化学气相沉积、表面扩散渗入、涂层与纳米表面工程、军事表面工程、涂层性能检测等方面均进行了较详细的介绍，不少内容是实际工作的总结，可直接应用于生产。

本书主编胡传炘，副主编白韶军、安跃生、李万志。

本书编写分工如下：第1章 胡传炘；第2章 2.1、2.3 黄继强，2.2 夏志东、丁树森、闫焉服；第3章 3.1~3.3 白韶军，3.4~3.6 魏琪；第4章 胡传炘、刘颖、白立来；第5章 胡传炘、刘颖、甘爱锋；第6章 安跃生、李万志、关爱杰、刘世利、姚军民；第7章 高颖涛。

在本书编写过程中，参考了大量有关文献资料，书后仅列举了一部分，在此一并对原作者表示感谢。表面工程发展迅速，本书不求内容完备，但求实用，错误不当之处欢迎指正。

胡传炘
于北京工业大学

目 录

前言

第 1 章 总 论

1.1 表面技术与表面工程	(1)
1.1.1 表面技术	(1)
1.1.2 表面工程	(6)
1.2 表面改性技术	(8)
1.2.1 表面形变强化	(8)
1.2.2 表面相变强化	(8)
1.2.3 离子注入	(8)
1.2.4 表面扩散渗入 (表面合金化)	(9)
1.2.5 化学转化	(9)
1.2.6 电化学转化 (阳极氧化)	(9)
1.3 薄膜技术	(9)
1.3.1 薄膜种类	(9)
1.3.2 薄膜制备方法	(10)
1.3.3 薄膜应用举例	(10)
1.4 涂层技术	(10)
1.4.1 涂层定义	(10)
1.4.2 涂层分类	(11)

第 2 章 薄 膜 技 术

2.1 物理气相沉积	(14)
2.1.1 物理基础	(15)
2.1.2 真空蒸镀	(25)

2.1.3	溅射镀膜	(52)
2.1.4	离子镀	(71)
2.2	化学气相沉积	(86)
2.2.1	化学气相沉积概述	(86)
2.2.2	化学气相沉积的基本原理	(96)
2.2.3	化学气相沉积技术	(100)
2.2.4	化学气相沉积涂层工艺与涂层	(119)
2.2.5	化学气相沉积的应用	(137)
2.3	PVD 技术新进展	(145)
2.3.1	方法及设备研究进展	(146)
2.3.2	工艺应用研究进展	(150)

第3章 表面改性技术

3.1	激光表面改性	(152)
3.1.1	常用工业用激光器简介	(153)
3.1.2	激光表面改性的分类	(154)
3.1.3	激光微制造技术	(164)
3.2	离子注入	(166)
3.2.1	离子注入装置	(166)
3.2.2	离子注入与材料表面改性	(172)
3.2.3	离子注入与金属化合物化学效应	(179)
3.2.4	离子注入辐射相变	(182)
3.2.5	离子注入与金属间化合物	(183)
3.2.6	离子注入工艺及其他	(185)
3.3	电子束表面改性	(198)
3.3.1	电子束加工热源特性	(198)
3.3.2	电子束表面加工技术	(203)
3.3.3	复合束流加工技术	(216)
3.4	化学及电化学转化	(221)
3.4.1	钢铁的化学及电化学转化	(221)

3.4.2 铜及铜合金的化学及电化学转化	(231)
3.4.3 铝及铝合金的化学及电化学转化	(235)
3.5 形变及相变强化	(261)
3.5.1 表面形变强化	(261)
3.5.2 表面相变强化	(274)
3.6 表面扩散渗入	(279)
3.6.1 钢的表面渗碳	(279)
3.6.2 钢的表面渗氮	(289)
3.6.3 钢的碳氮共渗	(295)
3.6.4 氮碳共渗	(300)
3.6.5 渗硼	(304)
3.6.6 渗铝	(308)
3.6.7 渗铬	(313)
3.6.8 渗硅	(316)
3.6.9 渗锌	(316)
3.6.10 渗硫	(318)

第4章 涂层技术

4.1 涂料与涂装	(322)
4.1.1 涂料的组成	(322)
4.1.2 涂料基础产品简介	(328)
4.1.3 涂料的性质	(330)
4.1.4 常用涂料举例	(346)
4.1.5 工件涂装前表面预处理	(362)
4.1.6 涂装工艺	(368)
4.2 电镀	(378)
4.2.1 电镀原理、特点、分类	(378)
4.2.2 电镀锌及其合金涂层	(379)
4.2.3 电镀锰涂层	(402)
4.2.4 复合电镀	(406)

4.2.5	刷镀	(418)
4.3	热喷涂	(430)
4.3.1	热喷涂原理、特点、分类	(430)
4.3.2	热喷涂铝或锌涂层	(434)
4.3.3	等离子喷涂	(458)
4.3.4	软线喷涂	(466)
4.4	塑料涂层	(467)
4.4.1	涂塑原料	(468)
4.4.2	流化床法	(483)
4.4.3	静电喷塑	(487)
4.4.4	火焰喷塑	(494)
4.4.5	3种涂塑方法比较	(498)
4.5	达克罗涂层	(500)
4.5.1	涂层简介	(500)
4.5.2	达克罗处理液	(500)
4.5.3	涂层耐蚀机理	(502)
4.5.4	涂层形成及制备	(503)
4.5.5	涂层检验	(505)
4.5.6	涂层特点	(506)
4.5.7	涂层应用	(507)

第5章 纳米表面工程

5.1	纳米材料简介	(508)
5.1.1	定义及范围	(508)
5.1.2	基本特性	(508)
5.1.3	纳米技术及产业	(509)
5.2	纳米表面工程概念	(510)
5.2.1	定义	(510)
5.2.2	内涵	(510)
5.3	纳米涂料	(510)

5.3.1 定义	(510)
5.3.2 性能	(511)
5.3.3 功能性纳米涂料举例	(511)
5.4 纳米隐身复合涂层	(513)
5.4.1 背景分析	(513)
5.4.2 纳米复合吸收剂提出的依据	(513)
5.4.3 纳米复合	(516)

第6章 军事表面工程

6.1 概述	(519)
6.2 军事表面工程设计的有关内容	(522)
6.2.1 表面迷彩设计	(522)
6.2.2 表面变形设计	(526)
6.2.3 表面隐身设计	(527)
6.2.4 表面隐身新技术研究	(535)
6.3 军事表面工程效果检测及评估	(537)
6.3.1 红外隐身效果检测	(537)
6.3.2 光学隐身效果检测	(538)
6.3.3 雷达隐身效果检测	(541)
6.3.4 用图像判读方法检验军事目标的表面隐身效果	(546)
6.3.5 几个具体指标的定量评估	(549)
6.4 几项正在发展的军事表面工程技术	(551)
6.4.1 新型超顺磁体复合吸收剂技术	(552)
6.4.2 纳米复合吸收剂技术	(553)
6.4.3 纳米隐身材料技术	(555)

第7章 涂层(膜)性能检测

7.1 致密性	(562)
7.1.1 贴滤纸法	(563)
7.1.2 涂膏法	(566)

7.1.3	浸渍(灌注)法	(568)
7.1.4	电解显像法	(570)
7.1.5	置换法	(571)
7.1.6	显微镜法	(572)
7.1.7	浮力法	(572)
7.1.8	直接称量法	(572)
7.2	耐蚀性	(573)
7.2.1	大气暴露试验	(574)
7.2.2	盐雾试验	(580)
7.2.3	腐蚀膏试验	(586)
7.2.4	湿热试验	(588)
7.2.5	二氧化硫工业气体腐蚀试验	(589)
7.2.6	周期浸润腐蚀试验	(590)
7.2.7	电解腐蚀试验	(592)
7.2.8	硫化氢试验	(594)
7.3	耐磨性	(595)
7.3.1	磨料磨损试验	(595)
7.3.2	吹砂试验	(596)
7.3.3	摩擦磨损试验	(597)
7.4	结合力	(597)
7.4.1	定性检验方法	(598)
7.4.2	定量检验方法	(602)
7.5	特种性能检验	(605)
7.5.1	涂层的内应力检验	(606)
7.5.2	涂层的热性能检验	(608)
7.5.3	涂层冲击强度检验	(609)
7.5.4	涂层柔软性检验	(611)
7.5.5	涂层被塑料组分软化性检验	(612)
7.5.6	涂层老化性能检验	(615)
附录		(620)
参考文献		(621)

第 1 章 总 论

1.1 表面技术与表面工程

1.1.1 表面技术

如表 1-1 所示, 根据加工原理, 表面技术可分为 16 种方法.

表 1-1 表面技术系统 (1)

1	电化学方法	(1)	电镀
		(2)	阳极氧化
2	化学方法	(3)	化学镀
		(4)	化学转化膜处理
3	热加工方法	(5)	热浸镀
		(6)	热喷涂 (镀)
		(7)	热烫印
		(8)	化学热处理
4	真空方法	(9)	真空蒸发镀
		(10)	溅射镀
		(11)	离子镀
		(12)	化学气相镀
		(13)	离子注入
5	其 他	(14)	冲击镀
		(15)	涂装
		(16)	激光表面加工

根据加工后表面形态变化, 也有人将表面技术按表 1-2 划分.

(1) 电镀 工件置于电解质溶液中为阴极, 在外电流作用下, 在其表面形成镀层, 此过程称为电镀. 工件可为金属或非金属, 镀层可为金属、半导体. 例如镀铜、镀镍等.

表 1-2 表面技术系统 (2)

1	表面改性技术	(1)	表面形变强化
		(2)	表面相变强化
		(3)	离子注入
		(4)	表面扩散渗入
		(5)	化学转化
		(6)	电化学转化
2	薄膜技术	(7)	物理气相沉积 (PVD)
		(8)	化学气相沉积 (CVD)
3	涂层技术	(9)	耐蚀涂层
		(10)	耐磨涂层
		(11)	特殊功能涂层

(2) 阳极氧化 工件置于电解质溶液中为阳极, 在外电流作用下, 在其表面形成氧化膜, 此过程称为阳极氧化。例如铝合金的阳极氧化。

铝、镁、钛及其合金易于形成此类阳极氧化膜。这种膜是一种含六角形显微孔隙结构的膜层, 利用此特点, 可用热水或缓蚀剂填充, 再加涂油漆。近些年来, 有人填充润滑剂或磁性微粒材料, 改善润滑性能或记忆功能。更有人(天津大学的科研人员)用此种微孔, 制作吸波涂层。

20 世纪 90 年代以来取得的重大进展是微弧等离子体阳极氧化, 极大地提高了工件的表面硬度 ($HV = 800 \sim 2500$) 或形成了彩色装饰膜层, 如用微弧等离子体阳极氧化制成的彩色铝型材, 较之传统的阳极氧化、电泳或喷塑制成的铝型材, 性能更好, 外观更漂亮。

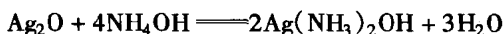
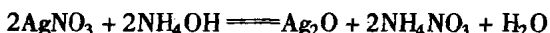
(3) 化学转化膜处理 (或化学转化) 金属工件置于电解质溶液中, 无外电流作用, 由于溶液中化学物质的还原作用, 某些物质沉积于工件表面形成镀层, 此过程称为化学转化膜处理或化学转化。例如金属表面磷化、钝化、发蓝、铬盐处理等。

(4) 化学镀 工件置于电解液中, 其表面经催化处理, 无外

电流作用，在溶液中由于化学物质的还原作用，某些物质沉积于工件表面形成镀层，此过程称为化学镀。例如化学镀镍、化学镀银。

化学镀工件可为金属，亦可为非金属。化学镀铜、镀镍、镀金、镀钯、镀银，在工业上已得到许多应用。

尤其是化学镀银，近些年来，在人工水晶钻石制造及公路反光标志牌制作中，已得到成功应用。化学镀银的基本原理是：在Ag盐溶液中加入少量氨水，析出黑褐色Ag₂O沉淀，再加过量氨水，则因形成银氨络合物而使Ag₂O溶解，其化学反应式如下：



此时， $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 再与反应产物 NH_4NO_3 反应生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 络合物，进一步令 Ag^+ 析出沉淀于玻璃坯料上形成Ag膜。其中：

① AgNO_3 作为主盐，由它提供 Ag^+ ；

②应注意选择合适的还原剂；

③由于化学镀银浴不稳定、寿命短，因此必须加入一定的稳定剂，以防止镀液出现浑浊而发生分解。

(5) 热浸镀 将经过表面处理的金属工件放入远比工件熔点低的熔融金属中，工件表面即浸镀上一层金属涂层，此工艺称为热浸镀。例如热浸镀锌、热浸镀铝。

(6) 热喷涂 将金属（粉或线材）或非金属（如塑料粉、陶瓷粉）经热源（如火焰或电弧）加热或塑性态并雾化，喷涂于工件表面形成涂层，此过程称为热喷涂。例如热喷涂锌、热喷涂铝。

(7) 热烫印 将金属箔加温、加压覆盖于工件表面上，形成涂覆层的过程称为热烫印。例如热烫印铝箔等。

目前热烫印工艺中所用的箔一般为电化铝箔。其构成（按顺

序)为:基膜层、热熔性染色树脂层、铝层、胶粘层。基膜层一般为涤纶薄膜,在基膜层上涂布热熔性染色树脂层,然后在其上喷镀电化铝层,最后在铝层上再涂布一层胶粘剂,这样即形成用于热烫印的电化铝箔。

热烫印过程的机理是:在一定温度和压力的共同作用下,热熔性的有机硅树脂层和胶粘剂层受热熔化,有机硅树脂在熔化后与铝层的黏结力减小,最终铝层与基膜层剥离;而胶粘剂(特种热敏型胶粘剂)在热作用下,黏结力迅速升高,同时在压力的作用下,将铝层黏结在承印物上。在压印平板分离后的 $0.5 \sim 1$ s内,胶粘剂从热熔状态转为冷却固化,使电化铝层牢固地烫印在承印物表面上。

(8) 化学热处理(表面扩散渗入、表面合金化) 工件与化学物质接触,加热,在高温状态下令某种元素进入工件表面的过程称为化学热处理。例如渗氮、渗碳等。

化学热处理一般由3个基本过程组成:

①活性原子的产生。通过化学反应产生活性原子,或借助一些物理方法使欲渗入的原子的能量增加,活性增加。

②材料表面吸收活性原子。活性原子首先被材料表面吸附,进而被表面吸收,此过程为一物理过程。

③活性原子的扩散。材料表面吸收了大量的活性原子,使得表面层该原子的浓度大为提高,于是为渗入原子的扩散创造了条件。活性原子不断地渗入表面层,经扩散就形成了一定深度的扩散层。

上述3个过程与时间、温度2个因素密切相关。金属或非金属通过扩散作用渗入到金属表面,改变了材料表面的化学组成、相结构,提高了材料的表面性能。例如抗高温氧化、抗热腐蚀、抗硫腐蚀、耐磨、耐酸、耐碱等。

(9) 真空蒸发镀 真空条件下加热熔融金属,令其蒸发出原

子或分子，沉积到工件上形成膜层，即粒子来源于热金属蒸发。

真空蒸发镀的3个主要过程如下。

①镀膜材料（靶料）蒸发，这实际上是物质蒸气与其液态或固体间非平衡过程（蒸发过程）。

②物质蒸气在真空中迁移，这实际上是气体分子的运动过程（迁移过程）。

③蒸气在基体表面凝聚（沉积），这实际上是气体分子与固体（工件）表面碰撞、吸附及成核长大过程（成膜过程）。

（10）溅射镀 真空条件下导入氩气，使之辉光放电，所产生的氩离子（ Ar^+ ）在强电场作用下轰击阴极（靶料），阴极上击出的原子溅射到工件上形成涂层，即粒子来源于被轰击的靶料。

阴极溅射的缺点是沉积率低（约几百 $\text{\AA}/\text{min}$ ），基片温度高（可达 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ）。故20世纪70年代中期，发展了磁控溅射，沉积速度提高了一个数量级，基片温度降低到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

（11）离子镀 真空条件下，靶料粒子在工件表面沉积成膜的同时，另有高能离子（如 Ar^+ ，轰击能量达数十 eV ）轰击基体表层及膜层，从而形成膜层。

离子镀的关键是离化作用。蒸发金属粒子进入放电空间，一部分变为离子，所产生的不活性氩离子（ Ar^+ ）撞击镀件，不仅可以清洁其表面，还可提高镀层结合力。

（12）化学气相镀 利用气态物质（混合气体气相）与固态物质（工件）表面进行化学反应，使气态物质中某些成分分解，在工件表面形成金属或化合物涂层。这里有两个关键：

①气体与固体表面产生化学反应；

②化学反应必有能量激活，即必须有足够高的温度作为激活条件。

（13）离子注入 在真空条件下，将所需元素（金属或非金