

金属表面处理技术

JINSHU

主编◎苗景国

BIAOMIAN CHULI JISHU

- ◎这是一本快速掌握金属表面处理技术的简明读本
- ◎全书内容系统，案例丰富，重点突出，实用性强
- ◎每章都设有学习目标、导入案例，便于读者学习

金属表面处理技术

主 编 苗景国

副主编 侯 勇 章友谊

参 编 张爱华 杜 娟 单丽梅 王新颖

张 伟 李 欣 杜东方 徐振宇

主 审 陈 辉 肖 峰



机械工业出版社

本书系统地介绍了各种金属表面处理技术的特点、技术路线与工艺方法，其主要内容包括绪论、金属表面工程技术基础理论、金属表面预处理工艺、金属表面改性技术、金属表面镀层技术、金属表面转化膜技术、涂装技术、热喷涂技术、堆焊技术、表面微细加工技术、金属表面再制造技术、先进特种表面处理技术、金属表面复合处理技术、金属表面处理技术禁忌、表面分析与覆盖层性能检测技术。本书内容系统、简明，案例丰富、典型，实用性强。

本书可供高职高专院校、应用型本科院校的相关专业在校师生使用，也可供从事表面处理的工程技术人员及科研人员参考使用。

图书在版编目（CIP）数据

金属表面处理技术/苗景国主编. —北京：机械工业出版社，2018.2

ISBN 978-7-111-58993-8

I. ①金… II. ①苗… III. ①金属表面处理-高等学校-教材
IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2018）第 015241 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037）

策划编辑：陈保华 责任编辑：陈保华 程足芬

责任校对：张晓蓉 封面设计：马精明

责任印制：常天培

涿州市京南印刷厂印刷

2018 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

169mm×239mm·22.5 印张·426 千字

0001—3000 册

标准书号：ISBN 978-7-111-58993-8

定价：49.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务

服务咨询热线：010-88361066

读者购书热线：010-68326294

010-88379203

策 划 编 辑：010-88379734

封面防伪标均为盗版

网络服务

机 工 官 网：www.cmpbook.com

机 工 官 博：weibo.com/cmp1952

金 书 网：www.golden-book.com

教育服务网：www.cmpedu.com

前言

表面工程技术是一门由多学科交叉融合而形成的实用性较强的技术，它不仅涉及材料学，同时还涉及物理、化学、机械、电子和生物等诸多学科。近年来，随着科学技术的快速发展，许多传统的表面处理技术已经不适应新形势下工业发展的需要，这势必要对过去的一系列技术进行改进、复合和革新，因此表面工程技术领域的许多新工艺、新技术和新方法不断地涌现，并得到了极大地创新和提高。

本书从培养技术技能型人才的需要出发，拓宽了学科的技术基础，在内容选择上力求满足实用性、先进性、创新性和前瞻性，做到重点、难点突出，在强化基础理论知识的同时，更加注重理论知识在实际生产中的应用，使读者能够学以致用。

本书共分 15 章，主要包括绪论、金属表面工程技术基础理论、金属表面预处理工艺、金属表面改性技术、金属表面镀层技术、金属表面转化膜技术、涂装技术、热喷涂技术、堆焊技术、表面微细加工技术、金属表面再制造技术、先进特种表面处理技术、金属表面复合处理技术、金属表面处理技术禁忌以及表面分析与覆盖层性能检测技术等内容。为便于读者使用学习，各章编写了学习目标，并介绍了大量特色鲜明的案例。

本书由四川工程职业技术学院苗景国副教授任主编，侯勇副教授和章友谊副教授任副主编，参编人员有张爱华、杜娟、单丽梅、王新颖、张伟、李欣、杜东方、徐振宇。西南交通大学陈辉教授和四川工程职业技术学院肖峰副院长任主审，两位专家对全书内容进行了认真细致的审读，在内容选择和安排上给予了充分的指导，为本书的编写提出了很多宝贵的意见。对本书做出贡献的单位及个人还有东方汽轮机股份有限公司表工所、中国科学院嘉兴轻合金技术工程中心，以及嘉兴南洋职业技术学院机电工程学院的周庆、余健、郑金杰、王记彩、龚正朋等教师，上述单位及个人有着多年的理论研究和实践操作经验，对本书理论知识和实践内容的编写，尤其是大部分图表、数据、零部件的实物照片、案例的内容提供了诸多的帮助，使本书的内容更加丰富多彩，对本书的编写提出了指导性意见和建议。编者在编写过程中参阅并引用了大量的参考文献资料，在此向参考文献作者一并表示感谢和致意。

由于编者学术水平有限，加之时间仓促，不妥之处在所难免，恳请广大读者对本书内容提出宝贵意见（电子邮箱：miaojg70@163.com）。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 表面工程技术概述	2
1.2 表面工程技术体系	3
1.3 表面工程技术的分类	3
1.4 表面工程技术的应用	5
1.4.1 表面工程技术在材料科学与工程中的应用	5
1.4.2 表面工程技术在腐蚀与防护中的应用	7
1.5 表面工程技术的发展	8
第 2 章 金属表面工程技术基础理论	12
2.1 固体材料的表面特性	13
2.1.1 固体材料	13
2.1.2 固体-气体的表面结构	13
2.1.3 固体表面特征	18
2.2 固体表面的性能	20
2.2.1 固体表面的力学性能	20
2.2.2 固体表面的化学性能	28
2.2.3 固体表面的物理性能	31
第 3 章 金属表面预处理工艺	37
3.1 表面预处理概述	37
3.2 表面预处理工艺	40
3.2.1 表面整平	41
3.2.2 表面脱脂	42
3.2.3 表面除锈	46
3.2.4 表面复合预处理	47
3.3 表面预处理新技术	50
第 4 章 金属表面改性技术	52
4.1 表面热处理技术	53
4.1.1 感应淬火	53
4.1.2 火焰淬火	55
4.1.3 接触电阻加热淬火	56

4.1.4 电解液加热淬火	56
4.2 化学热处理技术	57
4.2.1 概述	57
4.2.2 渗碳	59
4.2.3 渗氮	63
4.2.4 碳氮共渗与氮碳共渗	66
4.2.5 渗其他元素	67
第5章 金属表面镀层技术	70
5.1 电镀技术	70
5.1.1 电镀的概念及分类	71
5.1.2 电镀的原理及工艺	71
5.1.3 单金属和合金电镀	76
5.1.4 电镀的发展趋势	79
5.2 电刷镀技术	80
5.3 化学镀技术	83
5.4 电镀与化学镀的环境保护及职业安全与卫生	87
第6章 金属表面转化膜技术	92
6.1 概述	93
6.2 金属表面化学氧化技术	95
6.2.1 钢铁的化学氧化	95
6.2.2 铝及铝合金的化学氧化	97
6.3 普通阳极氧化技术	98
6.3.1 铝及铝合金的阳极氧化	98
6.3.2 其他金属的阳极氧化	103
6.4 硬质阳极氧化技术	103
6.4.1 硬质阳极氧化材料的选择	104
6.4.2 硫酸溶液的硬质阳极氧化	104
6.4.3 非硫酸溶液的硬质阳极氧化	105
6.4.4 硬质阳极氧化的电源波形和脉冲阳极氧化	106
6.4.5 硬质阳极氧化膜的性能	107
6.5 微等离子体氧化技术	111
6.5.1 微等离子体氧化原理	111
6.5.2 微等离子体氧化装置及工艺	113
6.5.3 微等离子体氧化膜的结构与性能	114
6.5.4 微等离子体氧化的应用	114
6.6 钢铁的磷化处理	115
6.6.1 磷化与磷化膜	115
6.6.2 钢铁的磷化工艺	116

6.6.3 钢铁磷化常见故障及排除方法	117
6.7 铬酸盐钝化处理	118
6.7.1 铬酸盐钝化与铬酸盐膜	118
6.7.2 铬酸盐钝化工艺	119
6.8 金属表面着色技术	120
6.8.1 概述	121
6.8.2 铝及铝合金的着色处理	122
6.8.3 镁合金的着色处理	126
6.8.4 钢铁的着色处理	127
第7章 涂装技术	131
7.1 概述	132
7.2 涂料材料	132
7.2.1 涂料的基本组成	133
7.2.2 涂料的分类和命名	135
7.2.3 涂料的成膜机理及成膜过程	136
7.2.4 涂料涂层的作用和特点	137
7.2.5 涂料涂层的应用	139
7.3 涂装工艺	141
7.4 电泳涂装技术	143
7.4.1 电泳涂装的原理与过程	143
7.4.2 电泳涂装的特点	144
7.4.3 电泳涂装的设备	145
7.4.4 电泳涂装工艺及影响因素	146
7.5 喷涂技术	147
7.5.1 空气喷涂	147
7.5.2 高压无气喷涂	148
7.5.3 静电喷涂	150
7.6 粉末涂装技术	152
第8章 热喷涂技术	155
8.1 热喷涂的原理和特点	155
8.2 热喷涂材料	160
8.2.1 热喷涂材料的特点	160
8.2.2 热喷涂材料的分类	160
8.3 热喷涂工艺	163
8.4 火焰喷涂技术	165
8.4.1 线材火焰喷涂法	165
8.4.2 粉末火焰喷涂法	166
8.4.3 火焰喷涂工艺	167

8.4.4 水闸门火焰喷涂工艺实例	167
8.5 电弧喷涂技术	168
8.5.1 电弧喷涂的原理与特点	168
8.5.2 电弧喷涂设备与工艺	169
8.5.3 发动机曲轴电弧喷涂工艺实例	170
8.6 等离子喷涂技术	171
8.6.1 等离子喷涂的原理与特点	171
8.6.2 等离子喷涂设备与工艺	172
8.7 特种喷涂技术	174
8.8 冷喷涂技术	175
8.8.1 冷喷涂的定义、原理及特点	175
8.8.2 冷喷涂设备系统和工艺参数	176
8.8.3 冷喷涂技术的应用	177
8.9 热喷涂层的设计、选择及功能和应用	177
8.9.1 热喷涂层的性能与设计	177
8.9.2 热喷涂材料与工艺的选择	178
8.9.3 热喷涂层的功能和应用	180
第9章 堆焊技术	184
9.1 概述	185
9.1.1 堆焊的特点与分类	185
9.1.2 堆焊的用途	186
9.1.3 堆焊层的形成和控制	188
9.1.4 堆焊的应用现状及前景	189
9.2 堆焊材料的类型和选择	190
9.2.1 堆焊材料的种类	190
9.2.2 堆焊材料的选择	193
9.2.3 常用的堆焊材料	193
9.3 堆焊方法	196
9.3.1 焊条电弧堆焊	196
9.3.2 氧乙炔火焰堆焊	200
9.3.3 埋弧堆焊	203
9.3.4 CO ₂ 气体保护堆焊	208
9.3.5 电渣堆焊	211
9.3.6 等离子弧堆焊	212
9.3.7 振动电弧堆焊	214
第10章 表面微细加工技术	216
10.1 概述	216
10.2 微细加工方法	217

10.2.1	微细超声波加工	217
10.2.2	微细磨料加工	220
10.2.3	微细光刻加工	221
10.2.4	微细电解加工	223
10.2.5	微细电火花加工	223
10.2.6	电子束加工	225
10.2.7	微细激光加工	226
10.2.8	微细等离子体加工	228
10.3	纳米电子技术	229
第 11 章	金属表面再制造技术	231
11.1	概述	232
11.2	装备再制造技术	234
11.2.1	微纳米表面工程技术	234
11.2.2	材料制备与成形一体化技术	238
11.2.3	再制造快速成形技术	241
11.2.4	修复热处理技术	243
11.3	自修复技术	247
11.4	装备再制造的工程应用	250
11.4.1	装备车辆发动机再制造	250
11.4.2	装甲装备再制造	252
11.4.3	旧机床再制造	255
第 12 章	先进特种表面处理技术	257
12.1	物理、化学气相沉积技术	258
12.1.1	物理气相沉积的过程及特点	258
12.1.2	真空蒸发镀膜	259
12.1.3	溅射镀膜	266
12.1.4	离子镀膜	270
12.1.5	化学气相沉积	276
12.2	激光表面处理技术	278
12.3	离子注入	281
第 13 章	金属表面复合处理技术	285
13.1	概述	286
13.2	热处理与表面形变强化复合处理技术	286
13.3	镀覆层与热处理复合处理技术	287
13.4	电镀(镀覆层)与化学热处理复合处理技术	288
13.5	复合镀	289
13.6	表面热处理与表面化学热处理复合处理技术	290
13.7	表面复合化学热处理	291

13.8	热喷涂与喷丸复合处理技术	292
13.9	堆焊与激光表面处理复合处理技术	292
13.10	激光增强电镀与电沉积复合处理技术	293
13.11	化学热处理与气相沉积复合处理技术	294
13.12	等离子喷涂与激光技术复合处理技术	295
第 14 章	金属表面处理技术禁忌	297
14.1	金属电镀技术禁忌	298
14.1.1	电镀预处理禁忌	298
14.1.2	电镀单质金属禁忌	301
14.1.3	特种电镀禁忌	302
14.2	金属转化膜禁忌	303
14.2.1	预处理禁忌	303
14.2.2	化学氧化禁忌	305
14.2.3	磷化处理禁忌	305
14.2.4	钝化禁忌	306
14.2.5	阳极氧化禁忌	306
14.2.6	着色禁忌	307
14.3	金属涂装禁忌	308
14.3.1	涂装预处理禁忌	308
14.3.2	电泳涂装工艺禁忌	309
14.3.3	电泳涂装设备禁忌	310
14.3.4	涂装安全和环保的禁忌	311
14.4	金属热喷涂禁忌	311
14.4.1	火焰喷涂及重熔禁忌	311
14.4.2	电弧喷涂禁忌	316
14.4.3	粉末等离子弧喷焊禁忌	318
14.5	金属热扩渗禁忌	321
14.5.1	固体热扩渗禁忌	322
14.5.2	液体热扩渗禁忌	323
14.5.3	气体热扩渗禁忌	325
14.5.4	热扩渗膜层试样制备禁忌	325
14.5.5	典型工件渗硼禁忌	326
14.5.6	热扩渗膜层检测禁忌	326
第 15 章	表面分析与覆盖层性能检测技术	327
15.1	表面分析技术	328
15.2	覆盖层常规性能检测	335
15.3	覆盖层功能性能检测	339
15.3.1	覆盖层耐蚀性能检测	339

15.3.2 覆盖层耐磨性能检测	342
15.3.3 覆盖层热性能检测	344
15.3.4 覆盖层结合强度的检测	345
参考文献.....	347

第1章

绪 论



【学习目标】

- 掌握表面工程技术的含义、特征、体系及分类。
- 熟悉金属表面处理技术在材料科学与工程中和在腐蚀与防护中的应用。
- 了解金属表面处理技术今后的发展方向和发展前景。



【导入案例】

众所周知，所有物体都不可避免地与环境相接触，而真正与环境接触的是物体的表面。长期以来，人们认识到一旦使用的产品、零件等发生表面材料的损耗和流失，就会引起几何尺寸的改变和使用性能的破坏，进而降低其使用寿命，甚至不能完成正常的工作。例如各种机械设备的零部件，它们在使用过程中经常发生腐蚀、磨损、氧化等，其表面首先发生破坏，会引起整个零部件的失效，造成巨大的经济损失。据统计，世界钢产量的 1/10 由于腐蚀而损失，机电产品制造和使用中大约 1/3 的能源直接消耗于摩擦磨损。因此，提高产品的性能就需要从延缓和控制其表面失效着手。

表面工程是改善机械零件、电子电器元件等基体材料表面性能的一门学科。它是将材料表面与基体一起作为一个系统进行设计，利用各种物理、化学或机械等方法和技术，使材料表面获得具有与基体不同性能的系统工程。表面工程既可对材料表面改性，制备各种性能的涂层、镀层、渗层等覆盖层，成倍地延长零部件的寿命，又可对废旧零部件进行修复，还可用来制备新材料。目前表面工程已成为绿色再制造工程的关键技术之一。轴表面严重磨损和表面着色的装饰工艺品如图 1-1 所示。

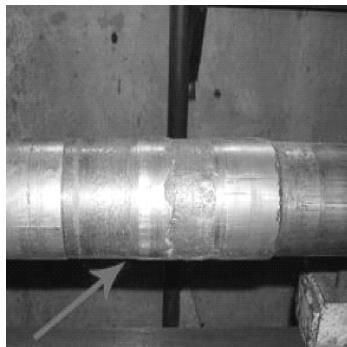


图 1-1 轴表面严重磨损和表面着色的装饰工艺品

1.1 表面工程技术概述

1. 表面工程技术的定义

表面工程是对表面进行预处理后，通过表面涂覆、表面改性、多种表面技术复合处理，改变固体金属表面或非金属表面的化学成分、组织结构和应力状况，以获得所需表面性能的系统工程。从科学系统的角度分析，表面工程主要研究的是材料表面和界面的结构特征、物理、化学、力学行为与性能，表面改性或重构的机制与相应的工艺手段；从工程上分析，基于零件的服役条件与性能要求，表面工程的功能是分析材料表面的失效形式与机制，设计出新的材料表面及应用相关的表面技术并加以实施，从而获得具有良好使用性能的新的表面。

表面工程是应用各种镀覆层技术、表面改性技术等来提高产品和零件的质量，延长其使用寿命的系统工程。表面工程技术是运用各种物理化学或机械的方法，改变基材表面的形态、化学成分、组织结构或应力状态而使其具有某种特殊的性能，从而满足零部件特定的使用要求。表面工程是近代技术与经典表面工艺相结合而繁衍发展起来的，既有坚实的科学基础，又具有明显的交叉、边缘学科的性质和极强的实用性。表面工程在实际应用中越来越彰显出巨大的作用。石油化工设备阀体热喷涂零部件如图 1-2 所示。

2. 表面工程技术的特征

1) 在不改变零件整体材质的前提下，赋予了表面基体材料不具备的特殊性能。

2) 可以实现多种基材与镀覆层的组合。基材可以是金属、有机材料、无机材料等，镀覆层可

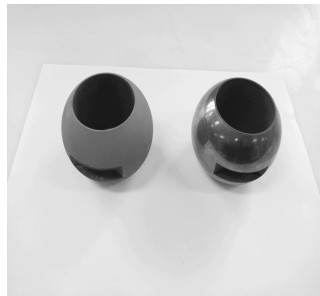


图 1-2 石油化工设备阀体热喷涂零部件

以是金属、合金、高分子、陶瓷、非晶态等构成的单一或复合材料。

3) 可对磨损、腐蚀破坏的零件进行再制造,从而达到节约能源、降低损耗、保护环境的目的。

1.2 表面工程技术体系

表面工程是由多学科交叉、综合发展起来的新兴学科,它以“表面”为研究核心,在相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。表面工程包括表面科学、表面应用基础理论、表面工程技术、表面工程的应用、表面质量的检测与控制、表面工程的技术设计等。

1.3 表面工程技术的分类

表面工程技术的种类很多,应用范围各异,从不同的角度观察和分析,可以把表面工程技术按照如下方法进行分类:

1. 按学科特点进行分类

(1) 表面涂镀技术 表面涂镀技术是指将液态涂料涂覆在材料表面,或者将镀料原子沉积在材料表面,从而形成涂层或镀层的技术。典型的表面涂镀技术包括热喷涂、堆焊、电镀、化学镀、气相沉积和涂装等技术。

(2) 表面改性技术 表面改性技术是利用热处理、机械处理、离子处理和化学处理等方法,改变材料表层的成分及性能的技术。常用的表面改性技术包括热扩渗、转化膜、表面合金化、离子注入和喷丸强化等技术。

(3) 表面薄膜技术 表面薄膜技术是采用各种方法在工件(或衬底)表面上沉积厚度为 $100\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 或数微米厚薄膜的技术。按技术特点可以将薄膜分为光学薄膜、微电子学薄膜、光电子学薄膜、集成光学薄膜、信息存储薄膜和保护功能薄膜六大类;按膜层组成则可将薄膜分为金属膜、合金膜、有机化合物膜、陶瓷膜等,其制备方法主要是气相沉积。

2. 按表面化学成分是否改变进行分类

(1) 表面化学成分改变 在改变表面化学成分的同时,也改变了表面的组织结构,从而使表面拥有了不同的性能。

1) 表面有镀覆层。通过涂装、贴片、包箔、电镀、化学镀、气相沉积、熔覆、热喷涂、热浸镀、堆焊等表面覆层的方法,在基体表面形成一层或数层有一定厚度的且与基体不同的材料,获得化学成分、组织结构及性能有别于基体的表面镀覆层。

2) 表面无附加覆层。利用阳极氧化、化学热处理、表面合金化、离子注入等表面改性的方法,使所需的原子(或离子)进入基体表面,达到改变基体表面化学成分、相结构以及性能的目的。

(2) 表面化学成分不改变 保持原材料表面的化学成分不变,通过表面淬火、喷丸、滚压、重熔等方法改变表面的组织结构,进而改善或提高表面的使用性能。

3. 按表面覆层的种类分类

(1) 表面无覆层 通过化学预处理、精整、机械强化等,不改变基体表面的化学成分,只改变其表面形态、应力状态和组织结构等。

(2) 表面金属覆层 利用电镀、化学镀、热喷涂、热浸镀、熔镀、气相沉积、表面合金化等,在基体表面形成金属、合金和金属基复合层。

(3) 表面有机覆层 使用涂装等方法,在基体表面涂覆涂料、橡胶、塑料和柏油涂层等。

(4) 表面无机覆层 借助热喷涂、熔烧、烘烤等方法,在基体表面涂覆搪瓷、玻璃、陶瓷和水泥涂层等。

(5) 表面化学转化层 通过电化学、化学处理,在钢铁或锌、铝、镁、钛金属或合金表面形成氧化物、磷酸盐、铬酸盐、草酸盐膜层等。

4. 按作用机制分类

(1) 原子沉积 原子沉积是沉积物质以原子、离子、分子和粒子团等原子尺度粒子形态在材料表面构成外加镀覆层,包括电镀、化学镀、气相沉积等。

(2) 颗粒沉积 颗粒沉积是沉积物质以宏观颗粒的形态在材料表面形成覆盖层,包括热喷涂、搪瓷涂覆等。

(3) 整体覆盖 整体覆盖是将覆盖材料均匀涂覆于材料的工作表面,包括热浸镀、贴片、涂装、堆焊等。

(4) 表面改性 表面改性是利用物理、化学、机械等方法改变材料表面的结构和性能,包括电化学转化、表面处理、化学热处理、离子注入、喷丸等。

5. 按工艺方法特点分类

(1) 电化学法 利用电极反应在材料基体表面形成镀覆层,如电镀、电刷镀、阳极氧化等。

(2) 化学方法 利用化学物质的相互作用和转化,在基体表面形成镀覆层,如化学镀、化学转化等。

(3) 热加工法 在高温下将材料熔融或热扩散,在基体表面形成涂渗层,如热喷涂、热浸镀、堆焊、熔覆、表面合金化等。

(4) 高真空法 利用材料在高真空条件下汽化、受激离子化而形成表面镀覆层,如真空蒸镀、离子镀、溅射镀等。

6. 按表面层功能特性分类

(1) 装饰 表面具有不同的色泽、花纹等,美化材料的外观,增加视觉欣赏性。

(2) 耐磨减摩 表面耐磨粒磨损、黏着磨损、腐蚀磨损等,抗擦伤咬死,减摩自润滑,可磨耗密封等。

(3) 耐腐蚀 耐大气、海水、土壤、化学介质浸渍腐蚀等。

(4) 耐热及热功能 耐热、抗高温氧化、抗热疲劳、热绝缘、热辐射等。

(5) 光、电、磁等特种功能 光、电、磁、透光、反光、消光、导电、超导、绝缘、半导体、软磁、硬磁、磁光等。

(6) 其他 吸波、红外反射、太阳能吸收、屏蔽、焊接性、热加工、修复、催化、生物功能等。

1.4 表面工程技术的应用

表面工程技术以其高度的实用性以及优质、高效、低耗等特点,在制造业和维修中占领了日益广泛的市场,其应用已经遍布各行各业,几乎有表面的地方就离不开表面工程技术。表面工程技术可以用于耐蚀、耐磨、修复、强化和装饰等各个方面,也可以用于光、电、磁、声、热、化学和生物等方面,所使用的基体材料可以是金属材料,也可以是无机非金属材料、有机高分子材料及复合材料。

1.4.1 表面工程技术在材料科学与工程中的应用

1. 减缓和消除金属材料表面的变化和损伤

在自然界和工程实践中,金属机器设备和零部件需要承受各种外界负荷,并产生形式多样、程度不一的表面变化及损伤。机械加工后表面受到损伤的轴如图1-3所示。工程材料和零部件的表面往往存在微观缺陷或宏观缺陷,表面缺陷处成为降低材料力学性能、耐蚀性及耐磨性的发源地。使用表面技术减缓材料表面变化及损伤,掩盖表面缺陷,可以提高工程材料和零部件使用的可靠性,延长服役寿命。



图 1-3 机械加工后表面受到损伤的轴

2. 获得具有特殊功能的表面

使用表面技术在普通廉价的材料表面获得某些稀有贵金属(如金、铂、钽等)和战略元素(如镍、钴、铬等)具有的特殊性能,从而可以节约这些贵重金属材料。例如:在 Cu 中加

入 Cr 可以提高铜的耐蚀性；用激光表面合金化工艺可以在 Cu 表面获得摩尔分数为 8%、厚约 240nm 的表面合金层，使耐蚀性大大提高；使用离子注入技术在 Cu 中注入 Cr^+ 、 Ta^+ 可以提高 Cu 在 H_2S 气氛中的耐蚀性。着色后的铝合金零部件如图 1-4 所示。

3. 节约能源，降低成本，改善环境

使用表面工程技术在工件表面制备具有优良性能的涂层，可以达到提高热效率、降低能源消耗的目的。例如：热工设备和在高温环境中使用的部件，在表面涂镀隔热涂层，可以实现较小的热量损失，节省燃料。用先进环保的表面技术代替污染严重的技术，可以改善作业环境，达到国家规定的环保要求。智能换热机组热工设备表面隔热涂层如图 1-5 所示。

4. 再制造工程不可缺少的手段

再制造工程是对因磨损、腐蚀、疲劳、断裂等原因造成的重要零部件的局部失效部位，采用先进的表面工程技术，优质、高效、低成本、少污染地恢复其尺寸并改善其性能的系统性的技术工作。显然，再制造工程可以大量地减少因购置新品、库存备件和管理以及停机等所造成的对能源、原材料和经费的浪费，并极大地降低了环境污染及废物的处理量。因此，再制造工程已经迅速发展成为一门新兴的学科。表面受损的轴进行再制造刷镀如图 1-6 所示。



图 1-4 着色后的铝合金零部件

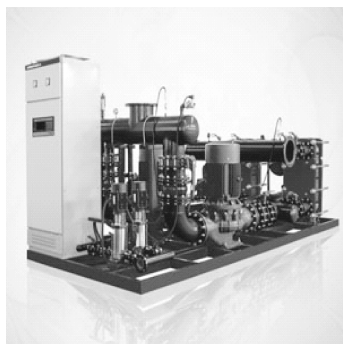


图 1-5 智能换热机组热工设备表面隔热涂层



图 1-6 表面受损的轴进行再制造刷镀

5. 在发展新兴技术和学术研究中起着不可忽视的作用

表面工程新技术的发展,不仅有重大的经济意义,而且具有重大的学术价值。发展新兴技术需要大量具有特殊功能的材料,包括薄膜材料和复合材料。在薄膜光电器件、导电涂层、光电探测器、液晶显示装置、超细粉末、高纯材料、高强高韧性的结构陶瓷等方面,表面技术可以发挥重大的作用。薄膜技术与分子组合技术日益发展,使计算机的容量和运算速度进一步提高。为了提高材料性能,必须重视材料的制备与合成技术,如表面技术、薄膜技术以及目前正在兴起的纳米技术等。表面技术的开发和完善,会提出许多新的学术课题,这些课题的研究有力地促进了材料科学、冶金学、机械学、机械制造工艺学以及物理学、化学等基础学科的发展。PVC 制作的薄膜材料卡包如图 1-7 所示。

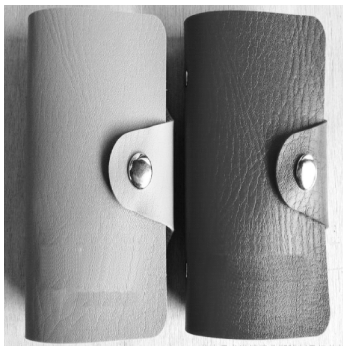


图 1-7 PVC 制作的薄膜材料卡包

1.4.2 表面工程技术在腐蚀与防护中的应用

腐蚀是金属材料与环境介质发生相互作用而导致的破坏,腐蚀总是从材料与环境相接触的界面开始。由于制造机器设备的材料总是在某种环境中服役,影响材料腐蚀的因素很多,任何一种材料不能保证在所有的环境下都耐蚀。在选择制造材料时需要考虑三个方面的因素:材料在预计服役的环境中的耐蚀性;材料的物理、力学和工艺性能;经济因素。这三个方面需要兼顾。因此,腐蚀控制的目标就不是“不腐蚀”,而是“将机器、设备或零部件的腐蚀控制在合理的、可以接受的水平”。海岸固定船只的金属固定座腐蚀图片如图 1-8 所示。



图 1-8 海岸固定船只的金属固定座腐蚀图片

防护方法包括电化学防护、调节环境条件(主要是使用缓蚀剂)、覆盖层保护。这样,基体材料和覆盖层材料组成复合材料,可以充分发挥基体材料和覆盖层材料的优点,满足耐蚀性,物理、力学和加工性能以及经济指标多方面发展的需要。作为基体的结构材料不与腐蚀环境直接接触,可以选择物理、力学和加工性能良好而价格较低的材料,如碳钢和低合金钢;覆盖层材料代替基体材料处于被腐蚀地位,首先应考虑其耐蚀性能满足要求。覆盖层保护

是使用最广泛的一类防护技术。覆盖层保护的种类很多,按覆盖层材料的性质可以分为以下三大类:

(1) 金属覆盖层 金属覆盖层的覆盖层材料为金属,实施方法包括镀层、衬里和双金属复合板等。镀层有电镀、化学镀、喷涂、渗镀、热浸镀、真空镀等。

(2) 非金属覆盖层 非金属覆盖层包括的种类很多,如油漆涂装、塑料涂覆、搪瓷、钢衬玻璃、非金属衬里、暂时性防锈层等。

(3) 化学转化膜 化学转化膜的形成是一个液态—固态的化学反应过程,反应过程是使金属表面无机盐化,基体材料提供反应的阳离子,溶液提供反应的阴离子和部分沉积的阳离子,这些致密的基体金属上的无机盐沉积层赋予表面各种特殊的性能。

1.5 表面工程技术的发展

1. 表面工程技术的发展方向

表面工程技术的使用,自古至今已经历了几千年或更漫长的岁月,每项表面工程技术的形成往往经历了许多实验和失败。各类表面工程技术的发展也是分别进行、互不相关的。近几十年来,随着经济和科技的迅速发展,表面工程技术的发展状况有了很大的变化,人们开始将各类表面工程技术互相联系起来,探讨它们的共性,阐明各种表面现象和表面特性的本质,尤其是 20 世纪 60 年代末形成的表面科学为表面工程技术的开发和应用提供了更坚实的基础,并且与表面工程技术相互依存,彼此促进。在这个基础上通过各种学科和技术的相互交叉与渗透,表面工程技术的改进、复合和创新会更加迅速,应用更为广泛,必将为人类社会的进步做出更大的贡献。

回顾过去,展望未来,结合我国的实际情况,表面工程技术的发展方向大致可以归纳为以下几个方面:

(1) 努力服务于国家重大工程 国家重大工程尤其是先进制造业关系到国家的命脉,重点发展先进制造业中关键零部件的强化与防护新技术,显著提高使用性能和工艺形成系统成套技术,为先进制造业的发展提供技术支撑。同时,解决高效运输技术与装备(如重载列车、特种重型车辆、大型船舶、大型飞机等新兴运载工具)关键零部件在服役过程中存在的使用寿命短和可靠性差等问题。另外,国家在建设大型矿山、港口、水利、公路、大桥等项目中,都需要表面工程技术的支撑。

(2) 切实贯彻可持续发展战略 表面工程技术可以为人类的可持续发展做出重大贡献,但是在表面工程技术实施过程中,如果处理不当,又会带来诸如污

染环境和大量消耗宝贵资源等严重问题。为此,要切实贯彻可持续发展战略,这是表面工程技术的重要发展方向,而且在具体实施上有许多工作要做。例如:建立表面工程技术项目环境负荷数据库,为开发生态环境技术提供重要基础;深入研究表面工程技术的产品全寿命周期设计,用优质、高效、节能、环保的具体方法来实施技术,并且努力开展再循环和再制造等活动;尽力采用环保低耗的生产技术取代污染高耗的生产技术;加强“三废”处理和减少污染的研究,如在电镀生产过程中尽可能用三价铬等低污染物取代六价铬等高污染物,同时做好“三废”处理工作。

(3) 深入研究极端、复杂条件下的规律 许多尖端和高性能产品,往往在极端、复杂的条件下使用,对涂覆、镀层、表面改性等提出了一些特殊的要求,使产品能在严酷环境中可靠服役,有的还要求产品表面具有自适应、自修复、自恢复、自润滑等功能,即有智能表面涂层和薄膜。同时,要研究在极端、复杂条件下材料的损伤过程、失效机理以及寿命预测理论和方法,实现材料表面的损伤预报和寿命预测。

(4) 不断致力于技术的改进、复合和创新 表面工程技术是在不断地改进、复合和创新中发展起来的,今后必然要沿着这个方向继续迅速发展。具体内容有:改进各种耐蚀涂层、耐磨涂层和特殊功能涂层,根据实际需要开发新型涂层;进一步引入激光束、电子束、离子束等高能束技术;运用计算机等技术,全面实施生产过程自动化、智能化,提高生产率和产品质量;加快建立和完善新型表面工程技术如原子层沉积、纳米多层膜等创新平台,推进重要薄膜沉积设备和自主设计、制造和批量生产;加大复合表面工程技术的研究和应用;将纳米材料、纳米技术引入表面技术的各个领域,建立和完善纳米表面工程技术理论;大力发展表面加工技术,尤其关注微纳米加工技术的研究开发;重视研究量子点可控、原子组装、分子设计、仿生表面、智能表面等涂层、薄膜或表面改性技术。

(5) 积极开展表面工程技术应用基础理论的研究 表面工程技术涉及的应用基础理论广泛而深入。许多应用基础理论,如液体及其表面现象、固体及其表面现象、等离子体的性质与产生、固体与气体之间的表面现象、电化学与腐蚀理论、表面摩擦与磨损理论等,对表面工程技术的应用和发展都有着十分重要的作用。同时,通过对应用基础理论的深入研究和对一些关键技术的突破,逐步实现了在原子、分子水平上的组装和加工,从而制造出新的表面。

(6) 继续发展和完善表面分析测试手段 现代科学技术的迅速发展为表面分析和测试提供了强有力的手段。对材料表面性能的各种测试以及对表面结构从宏观到微观的不同层次的表征,是表面工程技术的重要组成部分,也是促使表面工程技术迅速发展的重要原因之一。从实际应用出发,今后需要加快研制具有动态、实时、无损、灵敏、高分辨、易携带等特点的各种分析测试设备和仪器以及

科学的测试方法。

2. 表面工程技术的发展前景

表面工程技术在下面一些领域或工业中有着良好的发展和应用前景:

(1) 现代制造领域 表面工程技术是现代制造领域的重要组成部分,并为制造业的发展提供关键的技术支撑。

(2) 现代汽车工业 现代汽车工业充分利用表面工程技术的各种方法,把现代技术与艺术完美地结合在一起,使汽车成为快捷、舒适、美观、安全、深受人们喜爱的交通工具。

(3) 航空航天领域 在航空航天领域通过涂、镀等各种技术,提高飞机、火箭、卫星、飞船、导弹等在恶劣环境下的防护性能,使航天或航空飞行器避免因环境影响而导致失效。

(4) 冶金石化工业 在冶金石化工业尤其是解决各种重要零部件的耐磨、耐蚀等问题时,表面工程技术将继续发挥巨大的作用。

(5) 舰船航海领域 表面工程技术在舰船航海领域大有发展潜力。例如:涂料要满足海洋环境的特殊要求,不仅用于高性能的舰船,而且还要广泛应用于码头、港口设施、海洋管道、海上构件等,因此必须开发各种新型涂料。

(6) 电子电器工业 在电子电器工业中需要通过表面工程技术来制备各类光学薄膜、微电子学薄膜、光电子学薄膜、信息储存薄膜、防护薄膜等。

(7) 生物医学领域 在生物医学领域表面工程技术的作用日益突出。例如:使用特殊的医学涂层可以在保持基体材料性质的基础上增加生物活性,阻止基材离子向周围溶出扩散,并且显著提高基体材料表面的耐磨性、耐蚀性、绝缘性和生物相容性。随着老龄化高峰的到来,对特殊生物医学材料的需求会越来越多。

(8) 新能源工业 新能源工业包括太阳能、风能、氢能、核能、生物能、地热能、海洋潮汐能等工业,都对表面工程技术提出了许多需求。近年来,核电站重大事故频发,唤起了人们对太阳能等工业迅速发展的渴望,其中薄膜太阳能电池是一个研究重点。

(9) 建筑领域 我国每年建成房屋面积高达 16 亿~20 亿 m^2 , 并且还有增长的趋势,但是其中有 95% 以上属于高能耗建筑,单位建筑面积采暖能耗为发达国家新建房屋的 3 倍以上,因此对于我国来说,建筑节能刻不容缓。降低建筑能耗采取的措施有在建筑中使用保温隔热墙体材料、低散热墙体材料、智能建筑材料等,而利用新型的表面技术来制备低辐射镀膜玻璃、智能窗等,是其中的一项重要措施。

(10) 新型材料工业 新型材料工业如制备金刚石薄膜、类金刚石碳膜、立方氮化硼膜、超导膜、LB 薄膜、超微颗粒材料、纳米固体材料、超微颗粒膜材料、非晶硅薄膜、微米硅、多孔硅、碳 60、纤维增强陶瓷基复合材料、梯度功

能材料、多层硬质耐磨膜、纳米超硬多层膜、纳米超硬混合膜等。

(11) 人类生活领域 人类生活领域如城市建设、生活资料、美化装饰、大气净化、水质净化、杂质吸附、抗菌灭菌等，都与表面工程技术息息相关。

(12) 军事工业 各种军事装备的研究和制造都离不开表面工程技术，这与其他工业有着共同之处，同时军事上有一些特殊的需求要通过特殊的表面处理来满足，如隐身（与装备结构形成整体）、隐蔽伪装（侧重于外加形式）等。

除了以上阐述的领域或工业中，表面工程技术还涉及其他许多工业或领域，均有着良好的发展和应用前景。可以说，表面工程技术遍及各行各业，并且与人类的生活紧密相连。表面工程技术是主导 21 世纪的关键技术之一，应用广阔，前景光明。不断发展具有我国特色和自主知识产权的新型表面工程技术，是我国表面工程技术领域科技工作者的历史使命。

第 2 章

金属表面工程技术基础理论



【学习目标】

- 了解固体材料的表面特性，固体-气体表面结构，理想表面、清洁表面和实际表面。
- 理解金属的表面特征，如表面吸附、表面张力、表面能、表面振动和表面扩散。
- 掌握金属材料的表面性能，如表面力学性能、表面物理性能、表面化学性能。



【导入案例】

2002 年 5 月 25 日，台湾中华航空 611 号班机为一架波音 747-209B 型客机，由台湾桃园国际机场（前“中正国际机场”）前往香港国际机场途中，因金属表面疲劳导致飞机在澎湖外海 35000ft（1ft=0.3048m）高空解体坠毁。206 名乘客及 19 名机组人员无一人生还。中华航空 611 号班机坠毁现场如图 2-1 所示。

原因分析：1980 年 2 月 7 日，该客机在香港启德机场曾因重落地后导致机尾蒙皮受到损伤，华航仅用一块面积与受损蒙皮相当的铝板覆盖该处（根据波音飞机的维修指引，新蒙皮的面积必须比受损的蒙皮面积增加至少 30%），并没有依据波音所订的维修指引把整块蒙皮更换，造成该地方累积了金属疲劳的现象。22 年来，维修



图 2-1 中华航空 611 号班机坠毁现场

人员没有察觉到任何异常。该处裂开后，造成空中施压解体。根据事故后回收的机身残骸可知，该处裂痕至少长达 2.3m，而研究显示在高空中飞机上的裂痕超过 1.5m 时就会有结构崩毁的可能。

2.1 固体材料的表面特性

2.1.1 固体材料

按照材料的特性，固体材料可分为金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料三类；按照材料所起的作用，固体材料可分为结构材料 and 功能材料两大类；根据原子排列的特征，固态物质可分为晶体 and 非晶体两类。晶体 and 非晶体原子排列如图 2-2 所示。

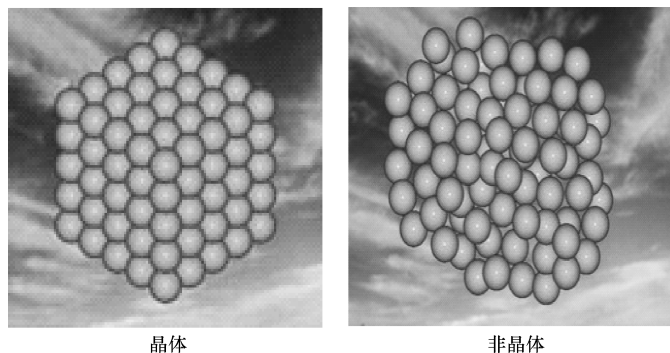


图 2-2 晶体和非晶体原子排列

晶体是指其组成微粒（原子、离子或分子）呈规则排列的物质。晶体有固定的熔点和凝固点、规则的几何外形和各向异性的特点，如金刚石、石墨及一般固态金属材料等均是晶体。非晶体是指其组成微粒无规则地堆积在一起的物质，如玻璃、沥青、石蜡、松香等都是非晶体。非晶体没有固定的熔点，而且性能具有各向同性。随着现代技术的发展，使得晶体与非晶体之间可以互相转化，如人们通过快速冷却，制成了具有特殊性能的非晶态的金属材料。

2.1.2 固体-气体的表面结构

物质的聚集态有固、液、气三种形态，将两凝聚相的边界区域称为界面（interface），两凝聚相与气相形成的界面称为表面（surface）。由于气体之间接触时通过气体分子间的相互作用而很快混合在一起，成为由混合气体组成的一个气相，即不存在气-气界面。因此，界面有固-液、液-液、固-固三种类型，表面

有固-气、液-气两种类型。固体-气体界面示意图如图 2-3 所示。

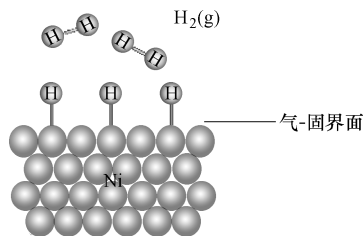


图 2-3 固体-气体界面示意图

通常所说的表面是指固-气表面，这是我们研究的主要对象。表面大致可以分为理想表面、清洁表面和实际表面三种类型。人们日常生活中和工程上涉及固-气表面的现象和过程随处可见，例如气体吸附于固-气表面，形成吸附层。例如：许多固-固界面在形成过程中，不少反应物质先以液态或气态存在，即先出现固-气表面和固-液界面，然后在一定条件下（通常为冷凝）才转变为固-固界面。图 2-4 所示为固-固表面的结构，从截面上可以看出膜层与基体之间的界面结合处形貌。

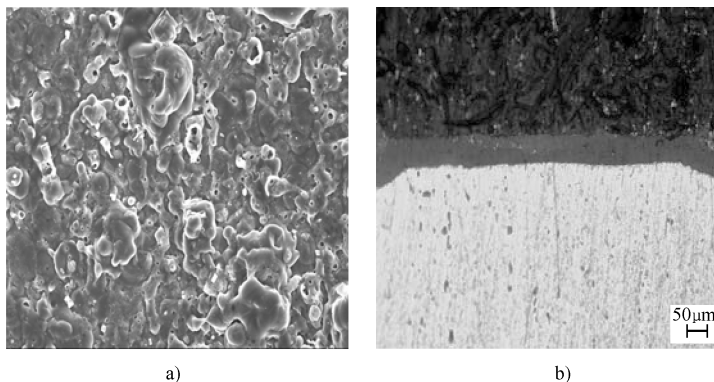


图 2-4 固-固表面的结构

a) 铝合金微弧氧化 Al_2O_3 陶瓷膜层表面 SEM 形貌 b) 截面膜层形貌

1. 理想表面

理想表面是一种理论的、结构完整的二维点阵平面。在一些假设条件下把晶体的解离面认为是理想表面，实际不存在。理想表面如图 2-5 所示。

2. 清洁表面

清洁表面是在特殊环境中经过特殊处理后获得的，不存在吸附、催化反应或杂质扩散等物理、化学效应的表面。例如：经过诸如离子轰击、高温脱附、超高真空中解理、蒸发薄膜、场效应蒸发、化学反应、分子束外延等特殊处理后，保持在 $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{Pa}$ 超高真空下外来污染少到不能用一般表面分析方法探测的表面。

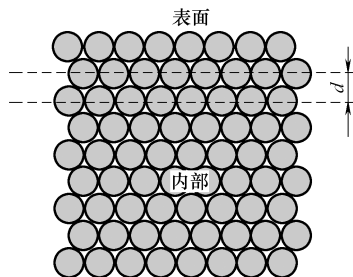


图 2-5 理想表面

制备清洁表面是十分困难的，通常需要在 10^{-8} Pa 的超高真空条件下解理晶体，并且进行必要的操作，以保证表面在一定的时间范围内处于“清洁”状态。在几个原子层范围内的清洁表面，其偏离三维周期性结构的主要特征应该是表面弛豫、表面重构以及表面台阶机构。洁净表面弛豫和洁净表面重构示意图如图 2-6 和图 2-7 所示。

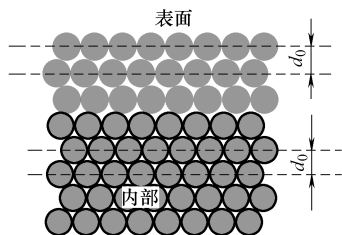


图 2-6 洁净表面弛豫示意图

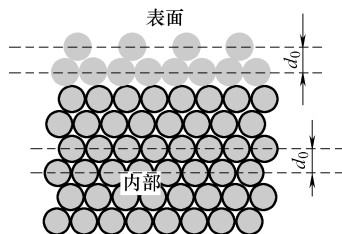


图 2-7 洁净表面重构示意图

研究清洁表面需要复杂的仪器设备，并且，清洁表面与实际应用的表面往往相差很大，得到的研究结果一般不能直接应用到实际中去。洁净表面台阶化如图 2-8 所示。

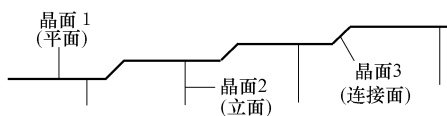


图 2-8 洁净表面台阶化

3. 实际表面

实际表面是暴露在未加控制的大气环境中的固体表面，或者经过切割、研磨、抛光、清洗等加工处理而保持在常温常压下，也可能在高温和低真空下的表面。显然，这种表面的结构会受到各种外界因素的影响而变得复杂化。因此，实际表面结构及其性质是很复杂的。

研究实际表面，虽然受到氧化、吸附和污染的影响而得不到确定的特性描述，但是它可取得一定的具体结论，直接应用于实际。这在控制材料和器件、零部件的质量以及研制新材料等方面起着很大的作用。不同加工方法的材料表面轮廓曲线如图 2-9 所示。

实际表面与清洁表面相比，不同之处在于：

(1) 表面粗糙度 经过切削、研磨、抛光的固体表面看起来似乎很平整，然而用电子显微镜进行观察，可以看到表面有

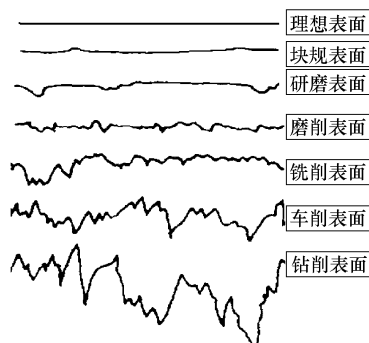


图 2-9 不同加工方法的材料表面轮廓曲线

明显的起伏,同时还可能有裂纹、孔洞等。如图 2-10 所示,TC4 钛合金板材经过扫描电子显微镜 (SEM) 放大以后观察,材料表面有明显的空洞和沟痕,并且表面凹凸不平。TC4 钛合金表面 SEM 形貌 (放大 5000 倍) 如图 2-10 所示。

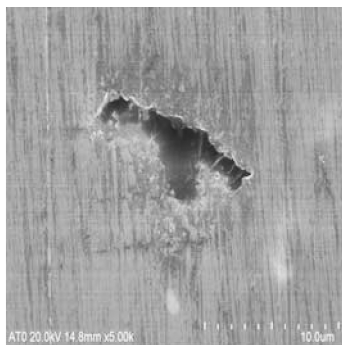


图 2-10 TC4 钛合金表面 SEM 形貌 (放大 5000 倍)

表面粗糙度是指加工表面上具有较小间距的峰和谷所组成的微观几何形状的特性。表面粗糙度峰谷形貌及 Ra 定量描述如图 2-11 所示。

表面粗糙度对材料的许多性能有显著的影响。控制这种微观几何形状误差,对于实现零件配合的可靠和稳定,减小摩擦与磨损,提高接触刚度和疲劳强度,降低振动与噪声等有重要作用。表面粗糙度的测量有比较法、激光光斑法、光切法、针描法、激光全息干涉法、光点扫描法等,分别适用于不同评定参数和不同表面粗糙度范围的测量。金属表面的实际构成和金属材料在工业环境中被污染的实际表面如图 2-12 和图 2-13 所示。

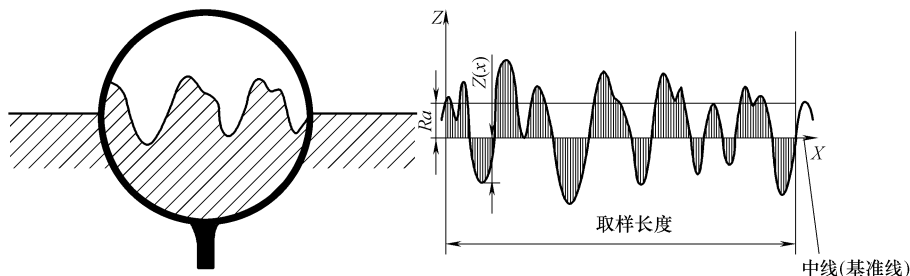


图 2-11 表面粗糙度峰谷形貌及 Ra 定量描述

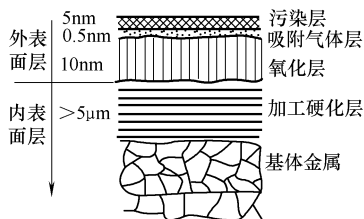


图 2-12 金属表面的实际构成

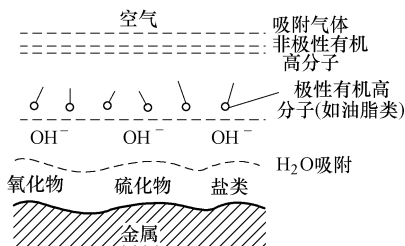


图 2-13 金属材料在工业环境中被污染的实际表面

(2) 残余应力 金属在切割、研磨和抛光后,还存在着各种残余应力,同样对材料的许多性能产生影响。实际上残余应力是材料经各种加工、处理后普遍存在的。

残余应力(内应力)按其作用范围大小可分为宏观内应力和微观内应力两类。材料经过不均匀塑性变形后卸载,就会在内部残存作用范围较大的宏观内应力。例如,焊接和材料受热不均匀或各部分热胀系数不同,均会在材料内部产生内应力。微观内应力的作用范围较小。

残余应力对材料的许多性能和各种反应过程可能会产生很大的影响。例如材料在受载时,内应力与外应力一起发生作用。如果内应力方向和外应力方向相反,就会抵消一部分外应力,从而起到有利的作用;如果方向相同则相互叠加,则起破坏作用。图 2-14 所示为 ASM1.0 残余应力检测仪。



图 2-14 ASM1.0 残余应力检测仪

(3) 表面的吸附 固体与气体的作用有三种形式:吸附、吸收和化学反应。固体表面出现原子或分子间结合键的中断,形成不饱和键,这种键具有吸引外来原子或分子的能力。外来原子或分子被不饱和键吸引住的现象称为吸附。吸收则是固体的表面和内部都容纳气体,使整个固体的能量发生变化。吸附与吸收往往同时发生,难以区分。

(4) 表面反应与污染 如果吸附原子与表面之间的电负性差异很大而有很强的亲和力时,则有可能形成表面化合物。在这类表面反应中,固体表面上的空位、扭折、台阶、杂质原子、位错露头、晶界露头和相界露头等各种缺陷,提供了能量条件,并且起着“源头”的作用。

金属表面的氧化是表面反应的典型实例。金属表面暴露在一般的空气中就会吸附氧或水蒸气,在一定的条件下,可发生化学反应而形成氧化物或氢氧化物。金属在高温下的氧化是一种典型的化学腐蚀。涂覆在羟基铁粉表面的金属氧化物如图 2-15 所示。

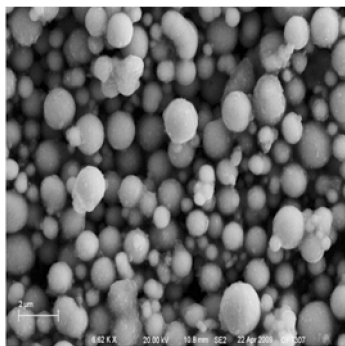


图 2-15 涂覆在羟基铁粉表面的金属氧化物

实际上,在工业环境中除了氧和水蒸气之外,还可能存在 CO_2 、 SO_2 、 NO_2 等各种污染气体,它们吸附于材料表面生成各种化合物。污染气体的化学吸附和物理吸附层中的其他物质,如有机物、盐等,与材料表面接

触后，也留下痕迹。

(5) 特殊条件下的实际表面 实际表面还包括许多特殊的情况，如高温下的实际表面、薄膜表面、粉体表面、超微粒子表面等，深入研究这些特殊条件下的实际表面，具有重要的实际意义。举例说明如下：

1) 薄膜表面。薄膜通常是按照一定的需要，利用特殊的制备技术，在基体表面形成厚度为亚微米至微米级的膜层。膜层的表面和界面所占的比例很大，表面弛豫、重构、吸附等会对薄膜结构和性能产生较大影响。采用溅射法制备的物理气相沉积薄膜如图 2-16 所示。

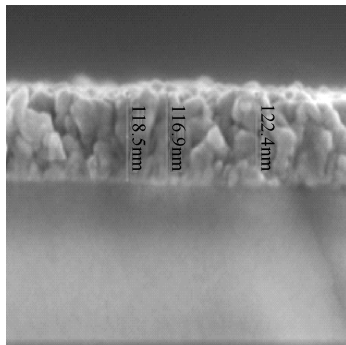


图 2-16 采用溅射法制备的物理气相沉积薄膜

2) 微纳米固体颗粒的表面。纳米粒子的结构、表面结构和特殊性质引起了科学界的极大关注。特别是当粒子直径为 10nm 左右时，其表面原子数与总原子数之比达 50%，因而随着粒子尺寸的减小，表面的重要性越来越大。例如，对半径为 10nm 的水滴而言，其压力有 14MPa。实验观测表明，纳米级粒子尺寸小于 10nm 时，其熔点甚至可以降低数百摄氏度。图 2-17 所示为直径为 10nm 的纳米颗粒。

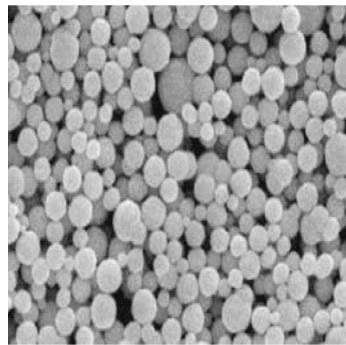


图 2-17 直径为 10nm 的纳米颗粒

2.1.3 固体表面特征

作用于固体表面原子和分子的力与固体内的力不同，即固体表面存在着一些与作用于固体内部原子和分子所不同的力。这些力的存在都可能对固体表面的结构和性能，以及各种镀层、涂层的结构和性能产生显著的影响。

1. 表面吸附力

考虑固体表面为晶体的固-气表面。晶体内存在的力场在表面处发生突变，但不会中断，会向气体一侧延伸。当其他分子或原子进入这个力场范围时，就会和晶体原子群之间产生相互作用力，这个力就是表面吸附力。由表面吸附力把其他物质吸引到表面即为吸附现象。表面吸附力有物理吸附力和化学吸附力两种类型。

(1) 物理吸附力 物理吸附力是在所有的吸附剂和吸附质之间都存在的，这种力相当于液体内部分子间的内聚力，视吸附剂和吸附质条件不同，其产生力的因素也不同，其中以色散力为主。

1) 色散力。色散力是因为该力的性质与光色散的原因之间有着紧密的联系

而得到的。它来源于电子在轨道中运动而产生的电矩的涨落，此涨落对相邻原子或离子诱导一个相应的电矩，反过来又影响原来原子的电矩。色散力就是在这样的反复作用下产生的。

2) 诱导力。Debye 曾发现一个分子的电荷分布要受到其他分子电场的影响，因而提出了诱导力。当一个极性分子接近一种金属或其他传导物质时，例如石墨，对其表面将有一种诱导作用，但诱导力的贡献比色散力的贡献低得多。

3) 取向力。Keesom 认为，具有偶极而无附加极化作用的两个不同分子的电偶极矩间有静电相互作用，此作用力称为取向力。其性质、大小与电偶极矩的相对取向有关。

(2) 化学吸附力 化学吸附与物理吸附的根本区别是吸附质与吸附剂之间发生了电子的转移或共有，形成了化学键。这种化学键不同于一般化学反应中单个原子之间的化学反应与键合，称为吸附键。物理吸附与化学吸附的区别见表 2-1。

表 2-1 物理吸附与化学吸附的区别

性质	物理吸附	化学吸附
吸附热	近于液化热 ($1 \sim 40 \text{ kJ/mol}$)	近于反应热 ($>40 \text{ kJ/mol}$)
吸附力	范德华力, 弱	化学键力, 强
吸附层	单分子层或多分子层	仅有单分子层
吸附选择性	无	有
吸附速率	快	慢
吸附活化能	不需要	需要且很高
吸附温度	低温	较高温度
吸附层结构	基本同吸附质分子结构	形成新的化合态

2. 表面张力与表面能

表面张力是在研究液体表面状态时提出来的。表面张力本质上是由分子间相互作用力产生，这种范德华力由色散力、诱导力、偶极力、氢键等组成。固体的表面能在概念上不等同于表面张力。例如，不粘锅的出现，让美食与好心情同时具有。大部分不粘锅表面涂层的主要原料为具有憎水性的聚四氟乙烯。聚四氟乙烯具有固体材料中最小的表面张力，不容易被水、油等液体润湿，所以不黏附任何物质。但聚四氟乙烯不粘涂层与锅基体金属材料结合强度不高，高温时易析出有毒物质，加之涂层厚度有限，故不粘锅不能制作酸性食品，在烹调的过程中避免使用锋利的器具，使用温度要限制在 250°C 以下。图 2-18 所示为采用表面张力最小的聚四氟乙烯制作的不粘锅。



图 2-18 采用表面张力最小的聚四氟乙烯制作的不粘锅

3. 表面振动与表面扩散

(1) 表面振动 晶体中原子的热运动有晶格振动、扩散和溶解等。晶格振动是原子在平衡位置附近做微振动。这种微振动破坏了晶格的空间周期规律性，因而对固体的比热容、热膨胀、电阻、红外吸收等性质，以及一些固态相变有着重要的影响。

(2) 表面扩散 表面扩散是指原子在固体表面的迁移。原子在多晶体中的扩散可按体扩散（晶格扩散）、表面扩散、晶界扩散和位错扩散四种不同途径进行。固体中原子或分子从一个位置迁移到另一个位置，不仅要克服一定的壁垒（扩散激活能），还要到达的位置是空着的，这就要求点阵中有空位或其他缺陷。原子扩散原理如图 2-19 所示。

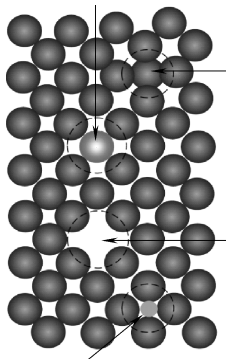


图 2-19 原子扩散原理

2.2 固体表面的性能

固体表面的性能包括使用性能和工艺性能两方面。使用性能是指固体表面在使用条件下所表现出来的性能，包括力学、物理和化学性能。工艺性能是指固体表面在加工处理过程中适应加工处理的性能。例如，固体的磨损、腐蚀、氧化、烧损以及疲劳断裂和辐照损伤等，通常都是从表面开始的，深入了解和改进固体表面的性能具有重要的意义。

2.2.1 固体表面的力学性能

1. 附着力

(1) 附着和附着力的概念 附着是指涂层（包括涂和镀）与基体接触而两者的原子或分子相互受到对方的作用。异种物质之间的相互作用能称为附着能。把附着能对其与基体间的距离微分，该微分的最大值为附着力。附着力是涂层能否使用的基本参数之一。涂层成分不当，涂层与基体的热胀系数差异较大，涂覆工艺不合理，以及涂前基材预处理不当等因素，都会使附着力显著降低，以致涂层出现剥落、鼓泡等现象而难以使用。

(2) 附着力的测定方法 目前，附着力的测量大多数方法是把涂层从基材上剥离下来，测量剥离时所需的力。对于较厚的涂层，大多采用黏结法，即直接在涂层上施加力，使涂层剥离。这种方法还适用于具有较高附着力的涂层。定量测定附着力，需要特定的设备和试样，较为复杂和费时。在生产现场，通常采用定性和半定量的检验方法。

涂层附着力的定量评定方法主要有拉伸试验法、剪切试验法和压缩试验法三种,即以抗拉强度、抗剪强度、抗压强度来分别表示涂层单位面积上的附着力。

1) 拉伸试验法。利用试验工具或设备使试样承受垂直于涂层表面的拉伸力,测出涂层剥离时的载荷,以试样的断面积除以该载荷,算出涂层的抗拉强度。

2) 剪切试验法。通常将试样做成圆柱形,在圆柱外表面中心部位制备涂层并磨制到要求尺寸,置于间隙配合的凹模中,在万能材料试验机上缓慢加载,测出涂层被剪切剥离时的载荷,算出涂层的抗剪强度。

3) 压缩试验法。试样用高强度材料制成,放在万能材料试验机上缓慢加压,试样受力方向与涂层表面垂直,加压至涂层被破坏,测出此时最大载荷,算出涂层的抗压强度。

在以上三种试验中,涂层抗拉强度是评定附着力的最重要指标。但是有些场合,需要测定涂层的抗剪强度和抗压强度。例如对各种轴承,抗压强度是一项重要的指标。

定性法根据涂层的种类和使用环境可选择多种试验方法,大致有弯曲试验法、缠绕试验法、锉磨试验法、划痕试验法、胶带剥离法、摩擦法、超声波法、冲击试验法、杯突试验法、加热聚冷试验法等。图 2-20 所采用的是划痕试验法,用漆膜划格器在测试表面划出来一些小方格,然后用力将透明胶带粘到小方格上,之后再把胶带撕下,观察小方格子是否脱落,来判断附着力的好坏。

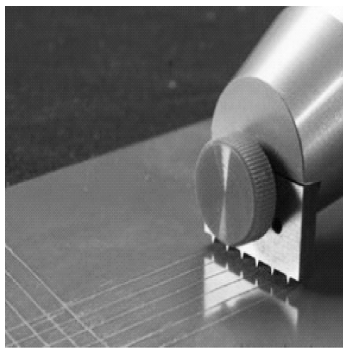


图 2-20 划痕试验法

2. 表面应力

(1) 应力产生的原因 作用在表面或表层的应力称为表面应力。它主要有作用于表面的外应力和由表层畸变引起的内应力或残余应力两种类型。很多工艺过程,如喷丸、表面淬火和表面滚压等均能在表面或表层产生极高的残余压应力,从而显著提高材料的疲劳寿命。沉积于基材表面的薄膜,由于它的热胀系数与基材不同,从高温冷却后,薄膜中将存在热残余应力。钢坯表面由应力导致的应力裂纹如图 2-21 所示。

表面应力产生的原因是多方面的。例如,同样成分的薄膜用真空蒸镀法制备会得到拉压力或压应力,而用溅射法制备往往得到压应力;热喷涂涂层存在热残余应力,其大小及方向主要取决于喷涂温度、基材预热温度、涂层的密实度和材料的特性。残余应力影响到涂层的各种性能,较高时会使涂层发生变形、起皱、龟裂、剥落;对于薄板金属,还可能发生弯曲变形。图 2-22 所示为经过微弧氧

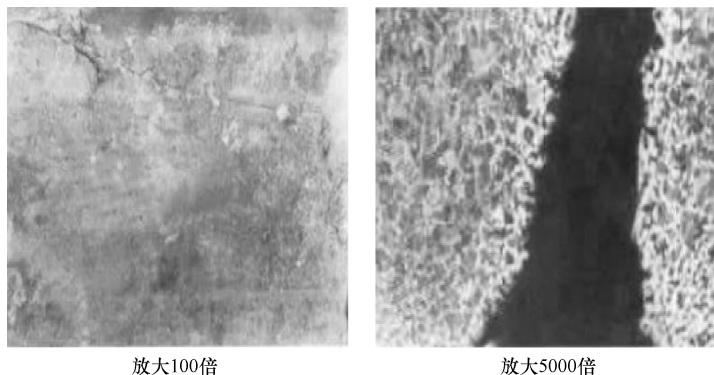


图 2-21 钢坯表面的应力裂纹

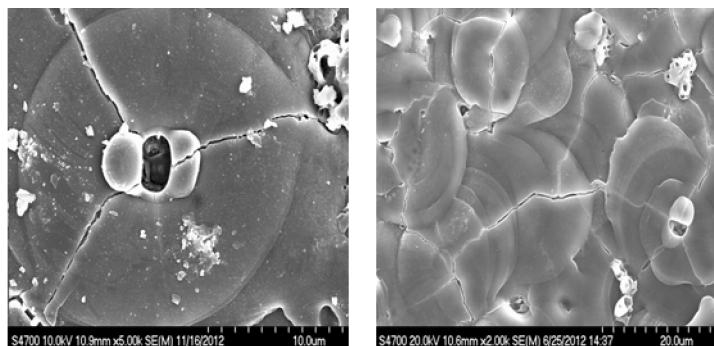


图 2-22 经过微弧氧化的 7075 铝合金表面陶瓷膜层应力裂纹微观形貌

化的 7075 铝合金表面陶瓷膜层应力裂纹微观形貌。

(2) 应力的测量方法 残余应力可使薄板样品发生弯曲，拉应力有形成以涂层为内侧的趋势，而压应力则有形成以涂层为外侧的趋势。基于这一现象，形成了经典的涂层残余应力测试方法——薄板弯曲法。1903 年，Stoney 开发计算出薄膜的内应力。

3. 表面硬度

(1) 显微硬度 硬度是用一个较硬的物体向另一个材料压入而该材料所能抵抗压入的能力。硬度是被测材料在压头和力的作用下强度、塑性、塑性变形强化率、韧性、抗摩擦性能等综合性能的体现。硬度试验的结果在许多情况下能反映材料在成分、结构以及处理工艺上的差异。表面硬度的测试有的可以采用洛氏硬度测试方法。但是，一般采用显微维氏硬度法。图 2-23 所示为显微硬度测试方法。

(2) 超显微硬度 对于各种气相沉积薄膜以及离子注入所获得的表面层等，往往有着厚度薄和硬度高的特点。例如，气相沉积硬质薄膜 TiN、TiC 等，硬度高达 20GPa 以上，厚度约为几微米或更薄，在较小的压入载荷下，压痕难以用

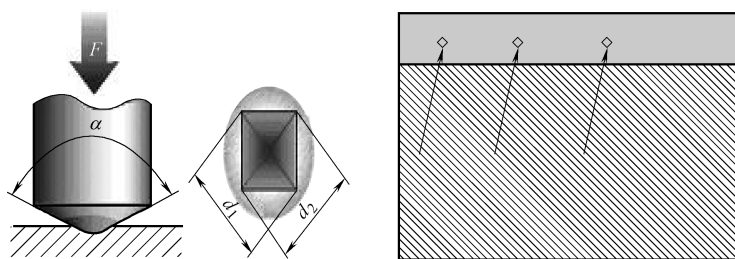


图 2-23 膜层显微硬度测试方法

光学显微镜分辨和测量，而过大的压入载荷则会造成基材变形，无法得到正确可靠的测量结果。

为适应上述需求，硬度测试采用了先进的传感技术，从而一些超显微硬度试验装置相继被研制出来。例如，一种被称为微力学探针的显微硬度仪，可以使压头对材料表面进行小至纳牛的步进加载和卸载，并用能同步测量加载、卸载过程中压头压入被测表面微小深度时的变化值，由此准确测定显微硬度和弹性模量等性能。

4. 表面韧性与脆性

(1) 表面韧性 韧性是表示材料受力时虽然变形但不易折断的性质。进一步说，韧性是材料能吸收能量的性能。能量包括两部分：一部分是材料在塑性流变过程中所消耗的能量；另一部分主要是形成新的表面而需要的表面能所消耗的能量。韧性有以下三种：

1) 静力韧性。它是指材料试样在拉伸试验机中引起破坏而吸收的塑性变形功和断裂功的能量，可从应力—应变曲线下的面积减去弹性恢复的面积来计算。

2) 冲击韧性。它是指材料试样在冲击载荷下材料断裂所消耗的能量，常用冲击吸收能量来衡量。摆锤冲击试验如图 2-24 所示。

3) 断裂韧性。它是指含裂纹材料抵抗裂纹失稳扩展（从而导致材料断裂）的能力，可用应力场强因子的临界值 K_{IC} 、裂纹扩展的能量释放临界值 G_{IC} 、 J 积分临界值 J_{IC} 以及裂纹张开位移的临界值 δ_c 等来衡量。

(2) 表面脆性 材料受拉力或冲击时容易破碎的性质称为脆性。脆性材料有玻璃、陶瓷、金属间化合物等，通常显示明显的脆性，而本质上是韧性的材料在一定条件下，

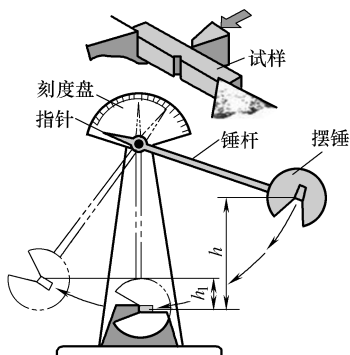


图 2-24 摆锤冲击试验

如降低温度、增加应变速率、受三向应力作用、疲劳、材料含氢、应力腐蚀、中子照射、浸在液态金属中等，有可能转变为脆性。测定镀层脆性的方法有杯突法和静压挠曲法等。其中金属杯突法用得较多。

脆性与韧性是材料一对性能相反的指标，脆性大则韧性小，反之亦然。在许多场合下，表面脆性是材料发生早期破坏失效的重要原因，因此常将表面脆性列为测试项目。例如，电镀层脆性的测试是经常进行的，为镀层质量控制的一项指标。图 2-25 所示为生活用花洒表面镀层脱落对比图。



图 2-25 生活用花洒表面镀层脱落对比图

5. 表面耐磨性能

(1) 摩擦 物体之间的摩擦是自然界普遍存在的一种现象。摩擦的最简单定义是：抵抗两物体接触表面切向相对运动的现象，即相互接触物体在外力作用下发生相对运动或具有相对运动的趋势时，接触面之间就会产生切向的运动阻力，简称摩擦力，该现象称为摩擦。图 2-26 所示为齿轮运转时的摩擦磨损现象。

从摩擦现象上看，有干摩擦（无润滑摩擦）、边界润滑摩擦、液体润滑摩

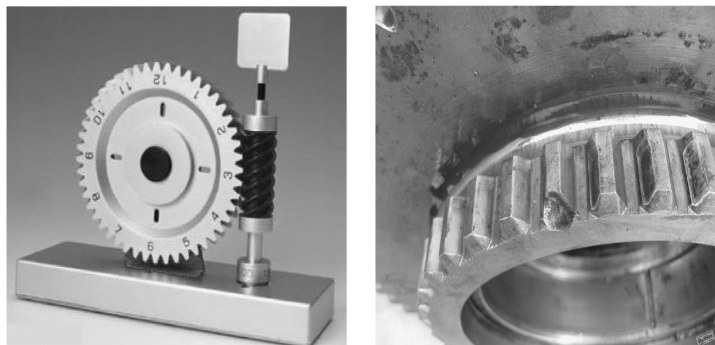


图 2-26 齿轮运转时的摩擦磨损现象

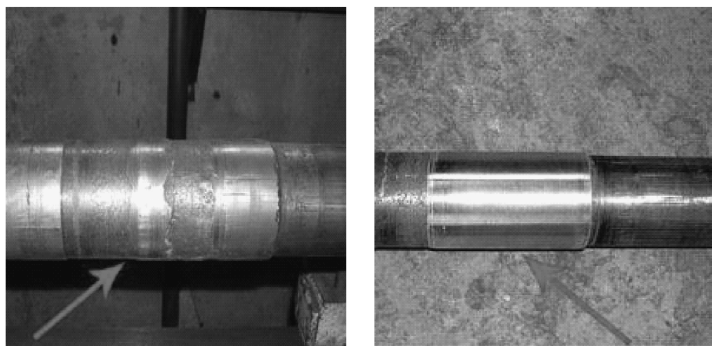
擦、滚动摩擦等现象,这里主要叙述下面四种摩擦现象:

- 1) 干摩擦。无润滑或不允许使用润滑剂的摩擦。
- 2) 边界润滑摩擦。接触表面被一层厚约 $0.1\mu\text{m}$ 的润滑油膜分开,使摩擦力显著降低,磨损显著减少。
- 3) 液体润滑摩擦。接触表面完全被油膜隔开,由油膜的压力平衡外载荷,此时摩擦阻力取决于润滑油的内摩擦因数(黏度)。在滑动摩擦中,液体润滑摩擦具有最小的摩擦因数,摩擦力大小与接触表面的状况无关。
- 4) 滚动摩擦。滚动摩擦比起滑动摩擦至少减小 90% 左右。滚动接触中出现摩擦的可能原因是:微观滑动、弹性滞后损耗、塑性变形和黏着效应。

(2) 磨损

1) 磨损的概念。摩擦时一般会伴随着磨损的发生,磨损是材料不断损失或破坏的现象。材料的损失包括直接耗失材料以及材料从一个表面转移到另一个表面上;材料的破坏包括产生残余变形、失去表面精度和光泽等。磨损造成的经济损失是巨大的。

到目前为止,对于磨损的定义和分类还没有一个公认的统一论述,我国摩擦学会编写的《摩擦学名词术语》中对磨损定义为:物体相对运动时,相对运动表面的物质不断损失或产生残余变形称为磨损,即物体接触表面是由于相对运动而产生材料逐渐分离和损耗的过程。图 2-27 所示为轴表面磨损及修复形貌。



磨损的轴

热喷涂修复磨损的轴

图 2-27 轴表面磨损及修复形貌

2) 磨损的分类。目前比较通用的分类方法以 J. T. Burwell 和 C. D. Strang 提出的按照磨损机理的分类方法为基础,将磨损分为黏着磨损、磨粒磨损、疲劳磨损、腐蚀磨损、微动磨损、冲蚀和气蚀磨损。

3) 磨损的评定。材料磨损的评定方法至今尚无统一的标准,常用磨损量、磨损率和耐磨性来表示。

① 磨损量。材料的磨损量的三个基本参数是长度磨损量 W_l 、体积磨损量 W_v 和质量磨损量 W_m 。实践中往往是先测定质量磨损量再换算成体积磨损量。

② 磨损率。它是单位时间或单位摩擦距离的磨损量。

③ 耐磨性。它是指材料在一定摩擦条件下抵抗磨损的能力。它可分为绝对耐磨性和相对耐磨性两种。绝对耐磨性通常用磨损量或磨损率的倒数来表示，符号为 W^{-1} 。相对耐磨性是指两种材料（A 与 B）在相同的磨损条件下测得的磨损量的比值，符号为 ε 。

（3）影响固体材料耐磨性的因素

1) 硬度。通常认为材料的耐磨性可以由材料的硬度来衡量，但除硬度外，材料的组织成分也有一定的影响。

2) 晶体结构和晶体的互溶性。晶体结构为密排六方材料，如钴等即使在摩擦面非常干净的情况下，其摩擦因数也不高，磨损率也低。研究还表明，冶金上互溶性差的一对金属摩擦则可以获得低摩擦因数和低磨损率。

3) 温度。温度对磨损的影响是间接的。例如，温度升高，硬度下降，互溶性增加，磨损即加剧；温度升高，导致氧化速度加剧也可能影响磨损性能。

4) 环境。在大气条件下大多数金属的磨损是极其严重的。除了金以外，在大气条件下，许多金属在经过切削或磨削后，洁净的表面在 5min 内就产生一层 5~50 分子层的氧化膜，氧化膜在防止黏着磨损方面有重大作用。

（4）提高耐磨性的途径 主要从以下几个方面着手来提高耐磨性。

1) 耐磨设计。磨损是一个很复杂的失效过程，它不仅受力学因素的制约，同时还受材料、环境、介质、设计、制造、安装、使用等多种因素的影响。在许多情况下，增加材料硬度可以提高磨损抗力，但也存在着不少例外，用青铜加工小齿轮比用硬化钢做的小齿轮更成功就是一个例子。再如，汽车发动机的凸轮硬度以 50HRC 左右为最好，而不需要更高的硬度。某些高分子材料（如聚四氟乙烯），虽然硬度不高却具有很好的耐磨性。

2) 抗磨材料的选择。在选择抗磨材料时，必须弄清影响产品寿命的基本因素和磨损过程是否始终以同样的磨损机理进行等，然后进行选材。

确定材料在使用方面是否存在限制；确定载荷限制；确定温度范围；确定 P_v 极限值（密封失效时达到的最高值）；确定零件工作循环特性；确定容许的磨损失效形式和机械表面的损伤程度；通过台架和样机试验确定选材。

3) 运用表面技术。磨损发生在材料表面，采用各种表面技术可以显著提高材料的表面性能和降低摩擦因数，从而有效提高材料的耐磨性。例如：采用表面涂层技术，如电镀硬铬、化学镀 Ni-P 等；采用表面改性技术，用喷丸方法在工件表面形成储油性良好的大量均匀的小坑，从而降低摩擦副的摩擦因数；采用复合表面处理，如 C-N 共渗和 Ni-P 化学镀。

4) 改善润滑条件。改善润滑条件,可以显著降低摩擦磨损,因而工业上大量使用了各种润滑剂。其大致可以分为气体、液体、半固体和固体四类。最常用的气体润滑剂是空气,如气体轴承。应用最广的液体润滑剂是润滑油,包括矿物油、动植物油等。

(5) 耐磨表面处理 在力学性能中,最重要的是硬度,在大多数情况下磨损率都会随硬度的提高而降低。非金属性质的摩擦面是通过物理或化学的作用来减小磨损的。对于钢材,一般通过各种表面技术如渗硫、氧化、渗氮、氧碳氮共渗、热喷涂层中加 MoS_2 物理气相沉积、化学气相沉积及离子注入等,使材料表面形成氮化物、氧化物、硫化物、碳化物以及它们的复合化合物的表面层。

6. 表面抗疲劳性能

(1) 疲劳 材料在循环(交变)载荷作用下发生损伤乃至断裂的过程称为材料的疲劳。例如,金属材料制成的轴、齿轮、轴承、叶片、弹簧等零部件,在运行过程中各点所承受的载荷(应力)随时间做周期性的变化,即处在循环(交变)载荷(应力)作用下,虽然金属零部件所承受的应力低于材料的屈服强度,但经过长时间运行会产生裂纹或突然发生完全的断裂,这种过程称为金属的疲劳。

(2) 疲劳分类 按材料疲劳断裂前应力循环周次的多少,可将疲劳分为以下两种:

1) 高周疲劳。高周疲劳是在低于屈服强度的疲劳应力作用下发生的疲劳断裂。在断裂前经历的循环周次 N_f 大于 $10^4 \sim 10^5$, 其寿命的主要控制因素是应力幅值的大小。高周疲劳又称应力疲劳。

2) 低周疲劳。承受的最大疲劳应力接近或者高于材料的屈服强度,每一循环有少量变形,断裂前经历的循环周次少, N_f 小于 $10^4 \sim 10^5$ 时就会出现疲劳断裂。低周疲劳寿命主要取决于材料的塑性,所以在满足强度的前提下应选用塑性较高的材料。

(3) 疲劳断裂的过程 疲劳裂纹的萌生与扩展:

1) 裂纹的萌生。裂纹的策源地(裂纹源)一般产生在晶界、相界以及材料中的缺陷等部位。从微观上看,当且微裂纹的尺寸达到 $1 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{ mm}$ 时,一般认为是裂纹的萌生阶段。

2) 裂纹的扩展。裂纹的扩展是决定材料疲劳寿命的关键阶段。产生的裂纹在交变应力作用下是否扩展,扩展的速度是快还是慢,是研究疲劳失效需要解决的问题。形变铝合金疲劳断口裂纹的扩展过程如图 2-28 所示,裂纹扩展可分为两个阶段。

第1阶段:裂纹扩展方向与最大应力成 45° 角,主要受剪切应力的作用,称为剪切型开裂,疲劳裂纹的扩展速度很慢,扩展的距离很短,其断口微观特征依

材料不同而有区别。

第2阶段：裂纹扩展方向与外部拉应力方向垂直，称为张开型开裂。疲劳裂纹扩展的断口微观特征是疲劳辉纹的存在，它是由一条条平行的条纹组成的。一般来说，铝合金疲劳断口上的疲劳辉纹明显，而灰铸铁、铸钢及高强度钢在疲劳断裂时，这种疲劳辉纹不明显。

(4) 疲劳强度的测定 测定材料的疲劳强度时，要用较多的试样（至少10个），在预测疲劳极限的应力水平下开始试验，若前一试样发生断裂，则后一试样的应力水平要下降，反之则应力上升，然后绘制出疲劳曲线，即画出交变应力 σ 与断裂前的应力循环次数 N 的关系曲线。可以按试验规范测定疲劳极限或条件疲劳极限。

(5) 提高表面抗疲劳性能的途径

1) 降低材料表面粗糙度值。疲劳裂纹常起源于材料表面，表面粗糙度值越高，材料的疲劳强度就越高。

2) 改善显微组织稳定性和均匀性。合金组织中若存在疏松、发裂、偏析、非金属夹杂物、铁素体条状组织、游离铁素体、石墨、网状碳化物、粗晶粒、过烧、脱碳、大量的残留奥氏体、魏氏组织等缺陷和不均匀分布，都会降低材料的疲劳强度。

3) 采用表面工程技术。这是提高表面疲劳强度的有效途径。常用的表面工程技术很多，如喷丸强化、渗碳、渗氮、碳氮共渗、激光表面热处理、离子注入等。

2.2.2 固体表面的化学性能

所有的腐蚀破坏都是从损坏材料的表面开始的。腐蚀对材料表面的损害不仅导致资源与能源的浪费，带来巨大的经济损失，而且容易造成污染与事故。图2-29所示为海洋环境下铁护栏遭严重腐蚀的形貌。

1971年某天然气管线发生腐蚀断裂，产生爆炸，仅第一次爆炸的直接经济损失就达7000万元。1997年北京某化工厂18个乙烯原料储罐由于硫化物腐蚀引起大火，停产半年，直接损失达2亿多元，间接损失更巨大。2000年6月16日，广东某石化厂焦化装置由于高

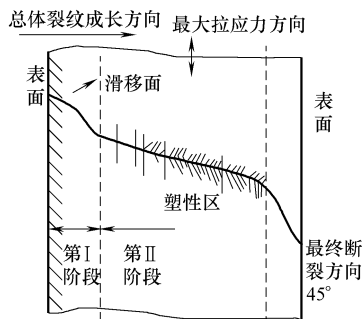


图 2-28 形变铝合金疲劳断口裂纹扩展的过程



图 2-29 海洋环境下铁护栏遭严重腐蚀的形貌

温管线硫化物腐蚀发生重大火灾。

(1) 腐蚀及其分类 表面处理的重要目的之一是防止金属的腐蚀。因此,了解金属的腐蚀过程十分必要。金属与环境组分发生化学反应而引起的表面破坏称为金属腐蚀。按照腐蚀机理可将腐蚀分为化学腐蚀和电化学腐蚀。

金属材料的化学腐蚀是在干燥的气体介质或不导电的液体介质中通过化学反应而发生的。气体腐蚀是最重要的化学腐蚀形式,也就是金属的氧化过程(与氧的化学反应),或者是金属与活性气态介质(如二氧化硫、硫化氢、卤素、蒸汽和二氧化碳等)在高温下的化学作用。

金属材料的电化学腐蚀是在液体介质中因电化学作用而造成的,腐蚀过程中有电流产生。在自然条件下,如海水、土壤、地下水、潮湿大气、酸雨以及工业生产中采用的各种介质等,对金属的腐蚀通常是电化学腐蚀。图2-30所示为原电池反应示意图。

综上所述,金属的腐蚀是由氧化反应与还原反应组成的腐蚀原电池过程。根据阳极与阴极的大小及肉眼的可分辨性,腐蚀电池分为宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池(腐蚀微电池)。

(2) 金属的氧化 金属在高温处的氧化是一种典型的化学腐蚀,其腐蚀产物为氧化物。热力学计算表明,大多数金属在室温就能自发地氧化,但在表面形成氧化物层后,扩散受到阻碍,从而使氧化速率降低。因此,金属的氧化与温度、时间有关,也与氧化物层的性质有关。如在钢中加入钨、钼等元素,会降低抗氧化能力。钨、钼可在金属表面氧化膜内生成含钨和钼的氧化物,而 MoO_3 和 WO_3 具有低熔点和高挥发性,使抗氧化能力变坏。

(3) 抗高温氧化涂层 经过多年的发展,高温涂层已获得广泛的应用。高温涂层通常以非金属氧化物、金属氧化物、金属间化合物、难熔化合物等为原料,用一定的表面技术涂覆在各种基材上,保护基材不受高温氧化、腐蚀、磨损、冲刷或赋予材料某种功能。例如:高温结构材料 Ni_3Al 表面渗铬、渗铝,生成 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 保护层,可明显改善 Ni_3Al 在 $900\sim 950^\circ\text{C}$ 下的高温抗氧化性能。

(4) 电化学腐蚀性能 金属材料与电解质接触,在电解质溶液中,同一金属表面各部位,或者不同金属相接触,都可以因电位不同发生电化学反应而构成腐蚀电池,在界面处形成双电层并建立相应的电位,其结果构成了电化学腐蚀。这种金属电极与溶液界面之间存在的电位差就称为金属的电极电位。表2-2给出了部分金属的标准电极电位及其在3%(质量分数)NaCl溶液中的腐蚀电位,可见一些标准电极电位高的金属如Al、Cr等,在3%NaCl溶液中的腐蚀电极电位要低得多。

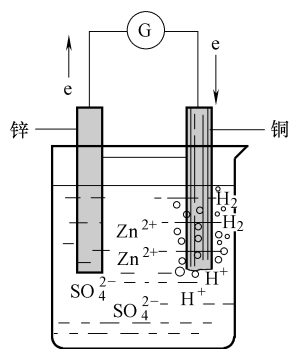


图2-30 原电池反应示意图

表 2-2 部分金属的标准电极电位及其在 3%NaCl 溶液中的腐蚀电位

金属名称	电极反应	标准电极单位/V	腐蚀电极单位/V
Mg	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.34	-1.6
Al	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.670	-0.60
Mn	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.05	-0.91
Zn	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.762	-0.83
Cr	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.71	0.23
Cd	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.40	-0.52
Ni	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.25	-0.02
Co	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.227	-0.45
Sn	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.136	-0.25
Pb	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.126	-0.26
Fe	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.036	-0.50
Cu	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.345	0.05
Ag	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	0.799	0.20

(5) 金属表面钝化 从热力学上讲,绝大多数金属在一般环境下都会自发地发生腐蚀,可是在某些介质环境下金属表面会发生一种阳极反应受阻的现象。这种由于金属表面状态的改变引起金属表面活性的突然变化,使表面反应(如金属在酸中的溶解或在空气中的腐蚀)速度急剧降低的现象称为钝化。钝化大大降低了金属的腐蚀速度,增加了金属的耐蚀性。

金属的钝化往往与氧化有关,如含有强氧化性物质(硝酸、硝酸银、氯酸、氯化钾、重铬酸钾、高锰酸钾和氧气)的介质都能使金属钝化,它们统称为钝化剂。金属与钝化剂间自然作用而产生的钝化现象,称为自然钝化或化学钝化,如铬、铝、铁等金属在空气中与氧气作用而形成钝态。

(6) 防腐蚀的方法 研究金属腐蚀机理和规律的主要目的是避免和控制腐蚀。根据金属腐蚀原理可知,控制腐蚀的主要途径是:提高材料(主要是表面)的稳定性、增强阳极极化和阴极极化。

1) 提高材料热力学稳定性的防腐蚀方法。一是材料本身采用或加入电位较高的合金元素;二是降低介质的腐蚀性,除去有害的物质或用涂层隔绝腐蚀介质。

2) 增强阳极极化的防腐蚀方法。在金属中加入容易钝化的元素,使金属元素易于钝化(如不锈钢)。此外,也可加入阳极性缓蚀剂或对金属进行阳极保护。

3) 增强阴极极化的防腐蚀方法。使用阴极性缓蚀剂;减少和改善合金中阴

极性杂质的数量和分布；用外加电流或牺牲阳极进行阴极保护等。

(7) 防腐蚀涂层的作用 如果腐蚀介质和环境是不可变的，防腐蚀问题主要是设法提高材料本身的耐蚀性。对此，除了采取不锈钢或合金外，鉴于工艺、性能、成本等因素，工业上更多采用的是表面保护的方法。涂层是表面保护中最普遍采用的方法。一般认为涂层是从屏蔽、电化学保护和缓蚀作用三个方面对金属进行保护的。

(8) 防腐涂层的分类

1) 转化涂层，包括以电化学或化学方法获得的涂层。施工方法有阳极氧化、磷化处理、铬酸盐化处理等。

2) 金属涂层，包括 Zn、Al 等多种金属和合金涂层。施工方法有电镀、化学镀、物理气相沉积、化学气相沉积、热喷涂、热渗镀、热浸镀等。

3) 高分子涂层，包括多种有机涂料及塑料。施工方法有刷涂、喷涂、流化床法、静电喷涂和热喷涂等。

4) 陶瓷涂层，包括各种氧化物、碳化物、氮化物等。施工方法有热喷涂、物理气相沉积、化学气相沉积、热渗镀等。

2.2.3 固体表面的物理性能

材料的许多物理性能是属于材料整体的，难于将表面与内部截然分开，但是这些整体物理性能往往与表面技术有着密切的关系。

1. 热学性能

(1) 热容量 它是描述物质热运动的能量随温度变化的一个物理量。其含义是：在不发生相变和化学反应时，材料温度升高 1K 时所需要的热量 (Q)，常以 C 标记。但是在低温时材料热容量并非恒量，而是随着温度的降低而逐渐减小。

(2) 热传导 材料两端存在温度差时，热量自动地从热端传向冷端，这种现象称为热传导。例如，一个与外界无热交换而本身存在温度梯度的物体，随着时间的推移，热端温度不断降低，冷端温度不断升高，最终达到一致的平衡温度。

(3) 热膨胀 表征物体受热时长度或体积增大程度的热胀系数，也是材料的重要热学性能之一。如果固体受热时不能自由膨胀，则在物体内会产生很大的内应力，这种内应力往往有很大的危害性，故在技术上要采取相应的措施，如在铁轨接头处留有空隙等。对许多精密仪器，要使用线胀系数小的材料，如石英、殷钢（一种铁镍合金）等制造。

(4) 热稳定性 热稳定性是指材料承受温度的剧烈变化而不致破坏的能力。一般情况下，热应力会影响到热稳定性。热应力会引起材料热冲击破坏、热疲劳

破坏以及材料性能的变化等。例如，对于一些高延性材料，由热应力引起的热疲劳是主要的问题，虽然温度的变化不如热冲击时剧烈，但其热应力可能接近材料的屈服强度，在温度反复变化时，最终导致疲劳破坏。

2. 电学性能

(1) 材料的电学性能及特征

1) 导电性。材料的导电性能因材料内部组成和结构的不同而有巨大的差异。导电性最强的物质（银和铜）与导电性最差的物质（聚苯乙烯）之间，电阻率相差 23 个数量级。导电性主要由电导率、电阻率和薄膜电阻来描述。

① 电导率。电导率 σ 的大小反映物质输送电流的能力。

② 电阻率。它是电导率的倒数。在所有的缺陷中，外来原子（杂质或合金元素）的影响最显著。例如金和银都有良好的导电性，但它们组成合金后电阻增大。又如在铜中含有质量分数为 0.05% 左右的杂质时，其电导率下降 12%。冷加工、沉淀硬化、高能粒子辐照等都会使电阻增大。导体的电阻率 $\rho < 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$ ，而绝缘体的电阻率 $\rho > 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ ，半导体的电阻率 $\rho = 10^{-2} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 。

③ 薄膜电阻。薄膜技术在表面工程中占有重要地位，在研究和使用时经常测量薄膜的电阻。

2) 超导性。金属的电阻通常随温度降低而连续下降，但某些金属在超低温下，电阻会突然下降到零，表现出异常大的超导性，这种性质称为超导性。超导性首先由奥涅斯（H. K. Onnes）于 1900 年在汞中观察到。在 4.1K 汞环中所感生的电流能维持数值不衰减，这证实了此时汞的电阻已降为零。

3) 半导体。半导体的特点不仅表现在电阻率在数值上与导体和绝缘体的差别，而且表现在它的电阻率的变化受杂质含量的影响极大，受热、光等外界条件的影响也很大。半导体材料的种类很多，按其化学成分可分为元素半导体和化合物半导体；按其是否含有杂质，可以分为本征半导体和杂质半导体；按其导电类型，可分为 n 型半导体和 p 型半导体等。

4) 绝缘体。绝缘体的基本特点是传导电子数目甚少，电阻率很大。在结构上，它们大多是离子键和共价键结合，其中包括氧化物、碳化物、氮化物和一些有机聚合物等。某些绝缘体特别适于作为电介质而用于电容器。

5) 离子导电。电子电导和离子电导具有不同的物理效应。离子电导有两种类型：一是本征电导，它以离子、空位的热缺陷作为载流子，在高温下十分显著；二是杂质电导，它以杂质离子等固定较弱的离子作为载流子，在较低温度下电导已很显著。

(2) 材料电学性能在表面技术中的重要意义 表面技术涉及材料电学性能的领域广泛，意义重大，现举例如下：

1) 导电薄膜。用一定的方法在材料表面获得具有优良导电性能的薄膜称为

导电薄膜。

2) 导电涂层。用一定方法在绝缘体上涂覆具有一定导电能力、可代替金属传导体的涂层称为导电涂层。电导率为 $10^{-13} \sim 10^{-12} \Omega/\text{cm}$ 。

3) 电阻器用薄膜。薄膜电阻已成为电阻器种类中最重要的一种。薄膜电阻是用热分解、真空蒸镀、磁控溅射、电镀、化学镀、涂覆等方法,将有一定电阻率的材料镀覆在绝缘体表面,形成一定厚度的导电薄膜。

4) 超导薄膜。由于超导体是完全反磁性的,超导电流只能在与磁场浸入深度 $30 \sim 300\text{nm}$ 相应的表层范围内流动,因此薄膜处于最适合的利用状态。超导体的薄膜化,对于制作开关元件、磁传感器、光传感器等约瑟夫逊效应电子器件来说,是必不可少的基础元件。

5) 半导体薄膜。薄膜技术对于半导体元件的微细化是不可缺少的,并且,薄膜可以大面积且均匀地制作,其优势更突出。半导体薄膜按其结构可分为三种类型:单晶薄膜、多晶薄膜和无定形半导体薄膜。

6) 介电薄膜。它是以电极化为基本电学特性的功能薄膜。介电薄膜通常可用射频磁控溅射、离子束溅射、溶胶-凝胶、金属有机物化学相沉积(MOCVD)、紫外激光熔覆等方法制作。

7) 固体电解质。最早发现的固体电解质是一些银的盐类,如碘化银、硫化银等。后来又陆续发现一些金属氧化物等在高温下也具有很好的离子导电特性。按离子传导的性质,固体电解质可以分为阴离子导体、阳离子导体和混合离子导体。

3. 磁学性能

(1) 磁性 物质按其磁性可分为顺磁性、抗磁性、铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性等。其中铁磁性和亚铁磁性属于强磁性,通常说的磁性材料是指具有这两种磁性的物质。磁性材料主要有软磁材料、硬磁材料和磁储存材料三类。

(2) 磁学基本量 一个磁体的两端具有极性相反而强度相等的两个磁极,它表现为磁体外部磁力线的出发点和汇集点。当磁体无限小时就成为一个磁偶极子。

(3) 物质的磁性分类 物质的磁性大致可分为抗磁体、顺磁体、铁磁体、反铁磁体和亚铁磁体五类。

(4) 铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性 Fe、Co、Ni、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm 以及一些合金和化合物是铁磁性物质;在反铁磁性材料中,由于电子之间的相互作用而使得相邻偶极子排列成相反方向;亚铁磁性材料内部互为反向磁矩的大小并不完全相同,即彼此没有完全抵消。

4. 光学性能

(1) 电磁波 电磁波是以波的形式传播的电场与磁场的交替变化,在真空

中其位移方向与传播方向垂直（即为一种横波）。这种波动在传播过程中不需要任何介质，在真空中行进的速度大约为 $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ （通常称为光速）。光波也是一种电磁波。

（2）反射、折射、吸收和透射 光波由某种介质（例如空气）进入另一种介质（例如固体或液体）时，在不同介质的界面上会有一部分被反射，其余部分经折射而进入该介质，如果没有全被吸收，则剩下的部分就透过介质。

（3）色心 19 世纪人们发现某些无色透明的天然矿石在一定条件下呈现一定的颜色，而在另一条件下这些颜色又被“漂白”。20 世纪 20 年代玻尔（Pohl）发现碱卤晶体在碱金属蒸气中加热后聚冷到室温就会有颜色，如氯化钠呈黄色，氯化钾呈红色，这一过程称为着色。他认为着色是因晶体中产生了能吸收某一波段可见光的晶体缺陷，并首先提出颜色中心（或色心）这个词来命名这些缺陷。从此色心一词就沿用下来。色心有其一定的应用。1965 年人们已发现了色心的激光功能。20 世纪 70 年代以后随着激光技术的发展，特别是光纤通信技术等对激光波长的要求（ $1 \sim 3 \mu\text{m}$ ），色心应用受到重视。

（4）发光 物质的原子或分子从外部接受能量，成为激发态，当它们从激发态回到基态时，就会发出一定频率的光，这种辐射现象称为发光。发光又可根据吸收与发射之间的时间间隔而分成两类：如果滞后时间少于 10^{-8} s ，则这种现象称为荧光；如果衰减时间长些，则称为磷光。

（5）激光 1917 年，爱因斯坦在用统计平衡观点研究黑体辐射的工作中，得到一个重要的结论：自然界存在两种不同的发光形式，一种称为自发辐射，另一种称为受激辐射。激光是一种新型光源，它与以自发辐射为主的普通光源相比，有亮度高、单色性好、方向性好、相干性好等特点。

5. 声学性能

（1）声波 声波是一种机械波，即在媒界中通过的弹性波，表现为振动的形式。

（2）声频和水声 噪声是目前污染环境的三大公害（水、废气和噪声）之一。在海水中传播的声波（水声）可为国防建设和国民经济解决很多重大课题。

（3）次声频段 次声是频率极低的声波，故人耳听不到。

（4）超声频段 超声在许多技术中有着重要的应用。超声还有一种重要用途，就是提供信息，包括提供一些用其他方法不能得到的信息。

（5）特超声频段 特超声频段已同电磁波的微波相对应，故又称为微声。

6. 功能转换

（1）材料的功能转换

1) 热-电转换。许多物质都有热电现象，可进行热-电转换。

2) 光-热转换。光-热转换的一个重要用途就是太阳辐射的利用。

3) 光-电转换。有些物质受光照射时其电阻就会发生变化,有的会产生电动势或向外部溢出电子。

4) 力-电转换。有些材料可以进行机械能与电能的相互转换。具有压电效应的压电材料是应用潜力很大的功能材料。

5) 磁-光转换。在磁场作用下,材料的电磁特性会发生变化,从而使光的传输特性发生变化,这种现象称为磁-光效应。利用材料的磁-光效应,做成各种磁光器件,可对激光束的强度、相位、频率、偏振方向及传输方向进行控制。

6) 电-光转换。晶体以及某些液体和气体,在外加电场的作用下折射率会发生变化,这种现象称为电-光效应。

7) 声-光转换。声波形成的介质密度(或折射率)的周期疏密变化可看成是一种条纹光栅,其间隔等于声波波长。这种声光栅对光的衍射现象称为声光效应。近年来,由于高频声学 and 激光的发展,使声光技术水平有了迅速提高。例如:利用光束来考察许多物质的声学性质;利用超声波来控制光束的频率、强度和方向,进行信息和显示处理等。常用的声光材料有 α -碘酸、钼酸铅、铌酸锂、二氧化锑等,主要用于制造调制器、偏转器、滤波器等。

(2) 材料功能转换在表面技术中的重要意义 表面技术中有许多重要项目都涉及材料的功能转换,可通过涂装、黏结、气相沉积、等离子喷涂等方法来制备选择性涂层、热释电装置、薄膜加热器、电容式压力传感器、磁光存储器、电致发光器件、薄膜太阳能电池等。

1) 热电材料。这是一种将热能与电能进行转换的材料。一般来说,许多物质都有热电现象,但半导体材料的热电性能明显高于金属材料,最具使用意义的热电材料是掺杂的半导体材料。例如, Bi_2Te_3 是具有高 ZT 值的半导体热电材料,掺杂 Pb、Cd、Sn 等可形成 p 型材料,而有过剩的 Te 或掺杂 I、Br、Al、Se、Li 等元素及卤化物的 AgI、CuI、CuBr 等,则形成 n 型材料。例如,Si-Ge 系是目前较为成熟的一种高温热电材料,美国 1977 年发射的旅行者号飞船中安装了用 Si-Ge 系材料制造的 1200 多个热电发电机。目前,电子晶体-声子玻璃(PGEC)热电材料,正在深入研究中。

2) 选择性涂层。太阳能辐射谱在 $0.35\sim 2.5\mu\text{m}$ 间隔范围内,波长在 $2\mu\text{m}$ 以下的辐射占太阳辐射量的 90%。对于光-热转换系统,需要认真考虑材料对波长的选择特性。实际上,具有明显太阳光谱选择特性的材料为数不多,通常需要采用真空镀膜、阳极氧化、热喷涂分解、化学转化、电解着色等方法来制备。

3) 磁光光盘存储材料。为了提高运行速度,计算机中的存储器越来越多地采用多层立体结构。对于要求高速度动作的主存储器及视频存储器,多采用半导体存储器;而对于软件及信息存储器的记录装置,多采用磁盘和光盘。

4) 光电转换器件。光电转换器件主要包括下面三个部分:

① 光电导材料，俗称感光材料。半导体是最简单的光电导材料。光电导材料是复印机、打印机、扫描仪和数字照相机的核心材料。例如，早期使用的静电复印机，是用非晶硒涂覆在鼓形板的表面，后来用聚乙烯吡啶、三硝基茚酮、苯二甲蓝颜料、氮色素、二萘嵌苯等有机光电导材料制造新的打印机。

② 光敏二极管。它是将光信号变成电信号的半导体器件。

③ 光伏器件。它是直接把太阳光变成电能的器件，常称太阳能电池。现代的硅太阳能电池在 20 世纪 50 年代由贝尔实验室制成，其结构是在 p-n 结上制备导线网络，可以在光照时收集电流。

第3章

金属表面预处理工艺



【学习目标】

- 理解表面预处理的目的是、重要性及指标。
- 了解表面复合预处理。
- 掌握表面预处理工艺的分类及各自的原理及应用。



【导入案例】

现代社会中，工件在加工、运输、存放等过程中，表面往往带有氧化皮、铁锈制模残留的型砂、焊渣、尘土以及油和其他污物。要提高金属材料的耐蚀性，更好地保证工件的力学性能和使用性能，就必须对工件表面进行预清理，然后进行下一步的表面处理。例如，对金属表面进行涂层加工，就要先进行表面清理，否则，不仅影响涂层与金属的结合力和耐蚀性，而且还会使基体金属在有涂层防护下也能继续腐蚀，使涂层剥落，影响工件的力学性能和使用寿命。表面工程技术的种类繁多，各种表面工程技术都要求有与之相适应的表面预处理，以保证表面处理后的新表面达到设计所要求的性能。图 3-1 所示为加工制作后表面沾有油污的零部件。

3.1 表面预处理概述

表面预处理就是利用某种工艺方法和手段，使工件的表面得到清理，或者使表面变得粗糙，以保证表面涂（镀）层与金属基体的有效结合。有时，人们又把表面预处理称为表面调整与净化。将采取各种加工方式使制品（或基材）表面达到一定表面粗糙度的过程称为表面精整。所有表面处理技术在工艺实施之前

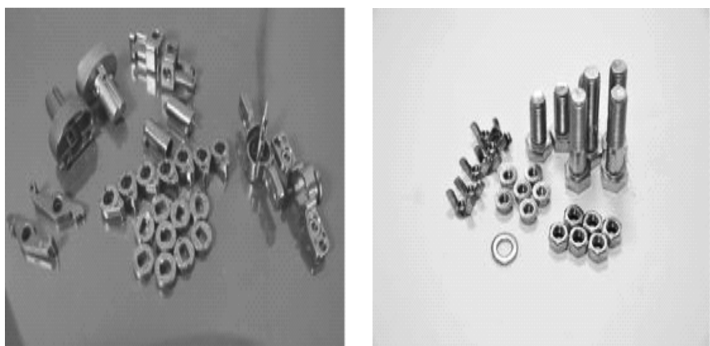


图 3-1 加工制作后表面沾有油污的零部件

都必须对材料进行预处理，以便提高表面覆层的质量以及覆层与基材的结合强度。大量实践证明，预处理是表面处理工程技术能否成功实施的关键因素之一。

1. 表面预处理的目的是内容

表面预处理的好坏，不仅在很大程度上决定了各类覆盖层与基体的结合强度，往往还影响这些表面生长层的质量，如结晶粗细、致密度、组织缺陷、外观色泽及平整性等。干净的待加工表面也是保证其工艺过程顺利进行和得到高质量改性层的基础条件。金属原始表面一般覆盖着氧化层、吸附层及普通沾污层，如图 3-2 所示。表面预处理的主要内容就是选择适当的方法去除覆盖物，达到与各种表面技术要求相符的清洁度。

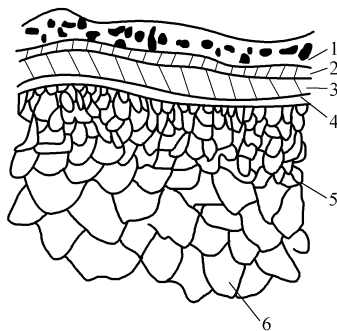


图 3-2 金属原始表面示意图

- 1—普通沾污层 2—吸附层
3—氧化层 4—贝氏层
5—变形层 6—基体

(1) 对工件进行镀前预处理的目的是对工件进行镀前预处理的目主要有以下几个方面：

- 1) 使工件表面几何形状满足涂镀层的要求，如表面整平或拉毛。
- 2) 使工件表面清洁度满足涂镀层的要求，如除油等。

3) 除去化学覆盖层或化学吸附层，包括除锈、脱漆、活化，这样才能获得良好的镀层。

(2) 对工件进行镀前预处理的内容 镀前预处理包括：整平、除油、浸蚀、表整四个部分。

1) 整平主要是除去工件上的毛刺、结瘤、锈层、氧化皮、灰渣及固体颗粒等，使工件表面平整、光滑。整平主要采用机械方法，如磨光、机械抛光、滚

光、喷砂等；化学抛光和电化学抛光用于除去微观不平。

2) 除油又称脱脂。表面油污是影响金属表面处理质量的重要因素，油污的存在会使表面涂层与基体的结合力下降，甚至使涂层起皮、脱落。除去工件表面油污（包括油、脂、手汗及其他污物）使工件表面清洁的方法有化学除油、电化学除油、有机溶剂除油等。

3) 浸蚀又称除锈。浸蚀就是除去工件表面的锈层、氧化皮等金属腐蚀产物。在电镀生产中一般是将工件浸入酸溶液中进行，故称为浸蚀。主要目的是除去锈层和氧化皮的工序称为强浸蚀，包括化学强浸蚀、电化学强浸蚀。除锈的方法有机械法、化学法和电化学法。

4) 表整包括表调和表面活化。如磷化表调是增加磷酸钛胶体作为磷化结晶核；表面活化是除去工件表面的氧化膜，露出基体金属，以保证镀层与基体的结合力。表面活化也是在酸性溶液中进行，但酸的浓度低，故称为弱浸蚀。

2. 表面预处理的重要性

良好的预处理对保证表面处理质量和性能至关重要。如以电镀件生产为例，在生产实际中，很多电镀件的质量事故（如镀层局部脱落、起泡、花斑、局部无镀层等）的发生并不是电镀工艺本身，而是由于镀前预处理不当和欠佳所造成的。镀前预处理的作用是：

(1) 保证电极反应顺利进行 电镀过程必须在电解液与工件被镀表面良好接触、工件被镀液润湿的条件下才能进行。工件表面的油污、锈层、氧化皮等污物，妨碍电解液与金属基体的充分接触，使电极反应变得困难，甚至因隔离而不能发生。

(2) 保证镀层与基体的结合力 在基体金属晶格上外延生长的镀层具有良好的结合力。外延生长要求露出基体金属晶格，任何油污、锈蚀、氧化膜等都会影响电结晶过程。当镀件上附着极薄的、肉眼看不见的油膜或氧化膜时，虽然能得到外观正常、结晶细致的镀层，但是结合强度大为降低，工件受弯曲、冲击或冷热变化时，镀层会开裂或脱落。

(3) 保证镀层平整光滑 工件表面粗糙不平，镀层也是粗糙不平的，难以用镀后抛光进行整平。粗糙不平的镀层不仅外观差，耐蚀性也不如平整光洁的镀层。工件上的裂纹、缝隙、砂眼处的污物难以去除，而且容易积藏碱和电解液，镀件在存放时就会渗出腐蚀性液层，使镀层出现“黑斑”或者泛“白点”，大大降低镀层的耐蚀性。

3. 表面预处理的指标

表面清洁度与表面粗糙度是材料表面处理技术预处理工艺的两个最重要指标。清洁度表示零件或产品在清洗后在其表面上残留的污物的量。一般来说，污物的量包括种类、形状、尺寸、数量、重量等衡量指标。产品是由零件经过设备

加工装配而成的，所以清洁度分为零件清洁度和产品清洁度。产品的清洁度与零件的清洁度有直接的关系，同时还与生产工艺过程、车间环境、生产设备及人员有密切的关系。

表面粗糙度是指加工表面具有的较小间距和微小峰谷的不平度。其两波峰或两波谷之间的距离（波距）很小（在 1mm 以下），它属于微观几何形状误差。表面粗糙度越小，则表面越光滑。表面粗糙度一般是受所采用的加工方法和其他因素影响，例如加工过程中刀具与零件表面间的摩擦、切屑分离时表面层金属的塑性变形以及工艺系统中的高频振动等。

3.2 表面预处理工艺

目前生产中常用的预处理工艺通常分为以下几个步骤：

1. 表面整平

表面整平是指通过机械或化学方法去除材料表面的毛刺、锈蚀、划痕、焊瘤、焊缝凸起、砂眼、氧化皮等宏观缺陷，提高材料表面平整度的过程。表面整平除保障表面质量外，还起到装饰的作用。

2. 脱脂

脱脂是指用化学或电化学方法除去表面油脂。表面油脂是影响金属表面处理质量的重要因素，它会使表面涂层与基体的结合力下降，甚至使涂层起皮或脱落。

3. 除锈（酸洗）

除锈是指用化学或电化学方法除去金属表面的氧化皮或锈迹。常用的除锈方法有机械法、化学法和电化学法。

4. 浸蚀

用电化学方法露出基材表面的过程称为活化。活化的实质就是弱浸蚀，其目的就是露出金属的结晶组织，以保证涂层与基体之间结合牢固。

基体预处理在表面处理中具有非常重要的地位和作用，具体表现如下：

1) 为涂层加工做准备。例如，大型钢结构热喷涂锌和铝涂层制备时对预处理的要求是：喷砂处理、干燥，要求无灰尘、无油污、无氧化皮、无锈迹。化学电镀涂层制备时对预处理的要求是：除油—除锈—水洗—闪镀，基体表面无油污、无锈迹、无铅、无锌等污染即可。

2) 基体预处理能增加涂层的功能（防腐蚀、防磨损及特殊功能）。例如，对有磷化和无磷化处理的同一涂层进行盐雾试验，结果大约相差一倍。可见，除油、磷化等预处理对涂层的防锈能力起非常关键的作用。

3) 增强涂层与基体的附着力。例如，某些涂料涂层及热喷涂层，基体的结

合以机械力为主，这就要求预处理不仅要除油、除锈，还要表面粗化。表面粗化的目的有两个：一是增大涂层与基体的接触面积；二是增加涂层材料与基体表面的胶合作用，以加强涂层与基体的附着力。

3.2.1 表面整平

表面整平的方法有磨光、抛光、滚光及振动磨光、刷光、塑料整平和成批光饰。

1. 磨光

磨光工具包括磨光轮和磨光带。磨光轮或磨光带上粘有磨粒，利用粘有钢砂或氧化铝等磨料的磨轮在高速旋转下以 $10\sim 30\text{m/s}$ 的速度磨削金属表面，除去表面的划痕、毛刺、焊缝、砂眼、氧化皮、腐蚀痕和锈斑等宏观缺陷，提高表面的平整程度。根据要求，一般需选取磨料粒度逐渐减小的几次磨光。当然，对磨料的选择应根据加工材质而定，常用磨料及用途见表 3-1。

表 3-1 常用磨料及用途

序号	磨料名称	成分	物理性质				用途
			莫氏硬度	韧性	结构形状	外观	
1	人造金刚砂 (碳化硅)	SiC	9.2	脆	尖锐	紫黑闪光晶粒	铸铁、黄铜、锌、锡等脆性低强度材料的磨光
2	人造刚玉	Al ₂ O ₃	9.0	较韧	较圆	洁白至灰暗晶粒	可锻铸铁、锰青铜等高韧性、高强度材料的磨光
3	天然刚玉 (金刚砂)	Al ₂ O ₃ 、 Fe ₂ O ₃ 及杂质	7~8	韧	圆粒	灰黑至黑色砂粒	一切金属的磨光
4	硅藻土	SiO ₂	6~7	韧	较尖锐	白色至灰红色粉末	通用磨光抛光材料,宜磨光或抛光黄铜、铝等较软金属
5	浮石		6	松脆	无定形	灰黄海绵状块或粉末	适用于软金属及其合金、木材、玻璃、塑料、皮革等的磨光及抛光
6	石英砂	SiO ₂ 及杂质	7	韧	较圆	白至黄色砂粒	通用磨料,可用于磨光、抛光、滚光及喷砂等
7	铁丹	Fe ₂ O ₃ 及杂质	6~7			黄色至黑红色粉末	用于钢、铁、铝等材料的磨光及抛光
8	抛光用石灰	CaO				白色块状	一切金属的抛光
9	氧化铬	Cr ₂ O ₃				灰绿色粉末	不锈钢、铬等的抛光

根据磨光轮本身材料的不同，又可分为硬轮和软轮两类。如零件表面硬、形状简单或要求轮廓清晰时宜用硬轮（如毡轮），表面软、形状复杂的零件宜用软轮（如布轮），新轮或长时间使用后的旧轮一般都需用骨胶液黏结适当型号的

磨料。

2. 抛光

抛光是用抛光轮和抛光膏或抛光液对零件表面进一步轻微磨削以降低表面粗糙度，也可用于镀后的精加工。抛光轮转速较磨光轮更快（圆周速率为 $20 \sim 35\text{m/s}$ ）。抛光轮分为非缝合式、缝合式和风冷布轮。一般形状复杂或最后精抛光的零件用非缝合式；形状简单或镀层用缝合式；大型平面、大圆管零件用风冷布轮。

3. 滚光

滚光是零件与磨削介质（磨料和滚光液）在辊筒内低速旋转而滚磨出光的过程，常用于小零件的成批处理。辊筒多为多边筒形。滚光液是在酸或碱中加入适量乳化剂、缓蚀剂等制成的。常用磨料有钉子头、石英砂、皮革角、铁砂、贝壳、浮石和陶瓷片等。

4. 振动磨光

振动磨光是将零件与大量磨料和适量抛磨液置入容器中，在容器振动过程中仅零件表面平整光洁。常用磨料有鹅卵石、石英砂、陶瓷、氧化铝、碳化硅和钢珠等。

抛磨液是表面活性剂、碱性化合物和水的混合溶液。振动磨光效率比滚光高得多，且不受零件形状的限制，但不适于精密和脆性零件的加工。

5. 刷光

刷光是将刷光轮装在抛光机上，用刷光轮上的金属丝（钢丝、黄铜丝等）刷，同时用水或含某种盐类、表面活性剂的水溶液连续冲洗去除零件表面锈斑、毛刺、氧化皮及其他污物，还可用于装饰目的进行丝纹刷光和缎面刷光等。

6. 塑料整平

对塑料的浇口和飞边，可用碳化硅磨光带磨光。碳化硅粒度应逐渐变小，磨光速度为 $15 \sim 25\text{m/s}$ 。用磨光轮的磨光速度为 $10 \sim 15\text{m/s}$ 。热塑性塑料因耐热性差，可湿磨；热固性塑料可湿磨，也可干磨。抛光塑料选用潜料细而软的抛光液，用软抛光轮，或最好用带有风冷的皱褶式抛光轮。抛光时压力要小，速度为 $10 \sim 15\text{m/s}$ ，防止塑料过热。

7. 成批光饰

成批光饰是指将工件与磨料、水及化学促进剂一起放到容器中进行加工，以达到除锈、除油、令锐角和钝边倒角、降低表面粗糙度的目的。成批光饰的特点是：一次可“成批”处理多个工件，效率高、成本低。

3.2.2 表面脱脂

工件上常见的油脂分为两类：一类是皂化性油脂，即不同脂肪酸的甘油酯，

能与碱发生皂化反应,生成可溶于水的肥皂和甘油,各种植物油大多属于此类;另一类是非皂化性油脂,包括各种碳氢化合物,它们不能与碱发生皂化反应,且不溶于碱溶液,各种矿物油如凡士林、机油、柴油、石蜡均属此类,这两类油均不溶于水。常用除油方法的特点及应用范围见表3-2。

表 3-2 常用除油方法的特点及应用范围

除油方法	特点	应用范围
有机溶剂除油	速度快,能溶解两类油脂,一般不腐蚀零件,但除油不彻底,需用化学或电化学方法进行补充除油,多数溶剂易燃或有毒,成本较高	用于油污严重的零件或易被碱液腐蚀的金属零件的初步除油
化学除油	设备简单、成本低,但除油时间较长	一般零件的除油
电化学除油	除油快、彻底,并能除去零件表面的浮灰、浸蚀残渣等机械杂质,但需要直流电源,阴极除油时,零件容易渗氢,去除深孔内的油污速度较慢	一般零件的除油或清除浸蚀残渣
擦拭除油	设备简单,但劳动强度大,效率低	大型或其他方法不易处理的零件
辊筒除油	工效高、质量好	精度不太高的小零件

1. 有机溶剂除油

常用的有机溶剂有煤油、汽油、苯类、酮类、氯化烷烃、烯烃等。有机溶剂除油的方法有:

(1) 浸洗或喷淋 用溶剂不断搅拌浸洗工件或用溶剂喷淋工件,直到工件表面油污除净为止,但不宜喷淋沸点低和易挥发丙酮、汽油、二氯甲烷,以免出危险。

(2) 蒸气洗 将有机溶剂装在密闭容器底部,工件挂在溶剂上面,加热溶剂,使溶剂蒸气在工件表面冷凝成液体,以将油污洗下落回容器底部。

(3) 联合法 即浸洗-蒸气联合或浸洗-喷淋-蒸气联合除油,清洗效果更好。

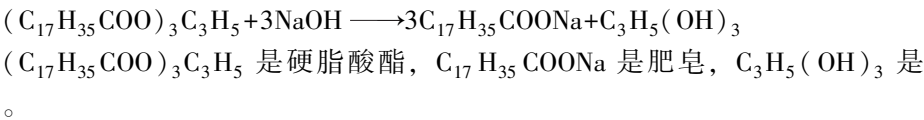
有机溶剂除油速度快,基本上对工件表面无腐蚀(也有例外),但除油不彻底,且除油后工件上容易残存有机溶剂,需要再用化学清洗法除去。有机溶剂一般有毒或易燃,不但易出危险,且会产生挥发性有机物,污染环境,应注意通风、防火、防爆和防毒。特别注意三氯乙烯在紫外线、热($>120^{\circ}\text{C}$)、氧作用下会产生剧毒光气和腐蚀性极强的氯化氢。故要严防将水带入除油槽,避免阳光直射,铝、镁工件清洗时应尽快取出(因铝、镁催化会导致剧毒)。当有机溶剂中混入油污达25%~30%时,需更换新溶剂。

2. 化学除油

(1) 皂化作用 油脂与除油液中的碱起化学反应生成肥皂的过程称为皂化。

一般动植物油中的主要成分是硬脂酸酯,它与氢氧化钠发生皂化反应,反应

式为



皂化反应使原来不溶于水的皂化性油脂变成能溶于水（特别是热水）的肥皂和甘油，从而易被除去。

(2) 乳化作用 矿物油等非皂化性油脂，只能通过乳化作用才能除去。非皂化性油脂与乳化剂作用生成乳浊液的过程，称为乳化作用。乳化作用的结果是令工件表面的非皂化性油污在乳化剂作用下变成微细油珠，与工件表面分离并均匀分布于溶液中，从而达到除油的目的。生产中因皂化时间长，除油大部分是靠乳化作用完成的。

(3) 常用除油工艺

1) 碱性除油。常用碱液除油只能除去工件表面的具有皂化性的动、植物油。钢铁材料化学除油液配方及工艺见表 3-3。

表 3-3 钢铁材料化学除油液配方及工艺

配方成分及工艺条件	1	2	3	4	5
氢氧化钠 (NaOH)/(g/L)	10~15		50~100	20	20~30
碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)/(g/L)	20~30		20~40	20	30~40
磷酸三钠 (Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O)/(g/L)	50~70	70~100	30~40	20	30~40
水玻璃 Na ₂ SiO ₃ /(g/L)	5~10	5~10	50~15	30	
OP-10 乳化剂/(g/L)		1~30			
表面活性剂/(g/L)				1~2	
海鸥洗涤剂					2~4 mL/L
温度/℃	80~90	80~90	80~95	70~90	80~90
时间	至油除净				

2) 乳化除油。在煤油、粗汽油等物质中加入一些表面活性剂及少量的水便成了乳化除油液。这种乳化液除油速度快、效果好，清除黄油及抛光膏效果最好。选择表面活性剂是决定乳化除油液的关键。

3) 酸性除油。有机或无机酸与表面活性剂可同时除去零件表面的油污和薄氧化层。耐酸塑料酸性除油液配方：重铬酸钾 K₂Cr₂O₇，15g；硫酸 H₂SO₄，相对密度 $d=1.84$ ，300mL；水 H₂O，20mL。

3. 电化学除油

把工件挂在阴极或阳极上并放在碱性电解液中，通入直流电，令工件上油污分离下来的工艺称为电化学除油。当金属工件作为一个电极，在电解液中通入直

流电时,由于极化作用,金属-溶液界面的界面张力下降,溶液易渗透到油膜下的工件表面并析出大量氢气或氧气。这些气体从溶液中向上浮出时,产生强烈的搅拌作用,猛烈地撞击和撕裂油膜,令其碎成小油珠,迅速与工件表面脱离进入溶液后成为乳浊液,从而达到除油的目的。各种电化学除油方法的特点及应用范围见表3-4。钢铁工件电化学除油液配方及工艺条件见表3-5。

表 3-4 各种电化学除油方法的特点及应用范围

除油方式	特点	应用范围
阴极除油(工件接阴极)	阴极上析出的氢气的体积是阳极上析出的氧气体积的两倍,故阴极除油速度快,效果比阳极除油好,基体不受腐蚀,但容易渗氢,溶液中的金属杂质会沉积在零件表面,影响镀层结合力	适用于有色金属,如铝、锌、锡、铅、铜及其合金的除油
阳极除油(工件接阳极)	基体金属不发生氢脆,能除掉零件表面的浸渍残渣和某些金属薄膜,如锌、锡、铅、铬等,但效率较低的阴极除油低,基体表面会受到腐蚀并产生氧化膜,特别是有色金属腐蚀较大	硬质高碳钢、弹性材料零件,如弹簧、弹性薄片等。一般采用阳极除油,但铝、锌及其合金等化学性能较活泼的材料不适用
阴-阳极联合除油(工件接阴极和阳极交替进行)	阴极电解和阳极电解交替进行,能发挥二者的优点,是最有效的电解除油方法。根据零件材料的性质,选择先阴极除油后短时阳极除油,或先阳极除油后短时阴极除油	用于无特殊要求的钢铁件除油

表 3-5 钢铁工件电化学除油液配方及工艺条件

配方成分及工艺条件	1	2	3
氢氧化钠(NaOH)/(g/L)	40~60	30~50	10~20
碳酸钠(Na_2CO_3)/(g/L)	20~30	20~30	20~30
磷酸三钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)/(g/L)	30~40	50~70	20~30
硅酸钠 Na_2SiO_3 /(g/L)	10~15	5~10	
温度/℃	70~80	70~80	70~80
电流密度/(A/dm^2)	2~5	3~7	5~10
槽电压/V	8~12	8~12	8~12
阴极除油时间/min	—	—	5~10
阳极除油时间/min	5~10	5~10	0.2~0.5
适用范围	用于一般钢铁和高强度、高弹性钢铁工件		用于形状复杂的低弹性钢铁工件

4. 超声除油

在超声环境中的除油过程称为超声除油。实际上是将超声引入化学或电化学

除油，在有机溶剂除油或酸洗过程中加强或加速清洗的过程。当超声波射到油膜与工件表面的界面时，无论波被吸收还是被反射，在界面处将产生辐射压强，这个压强将产生两个后果：一个是产生简单的骚动效应，另一个是产生摩擦现象。骚动和摩擦会导致连续清洗，从而加速搅拌。

在液体内部，某一区域压强突然减小出现负值时，会引起气体粉碎性爆炸，发生空穴，称为瞬时空化。当压强返回正值时，由于压力突然增大，气泡（空穴）崩溃，瞬间液体分子间发生碰撞，产生巨大的压强脉冲，形成极高的液体加速度打击工件表面油膜，令油污迅速从工件表面脱离。例如，当超声波场强达到 $0.3\text{W}/\text{cm}^2$ 以上时，溶液在 1s 内发生数万次强烈碰撞，碰击力为 $5\sim 200\text{kPa}$ ，产生极大的撞击能量。

超声除油一般是与其他除油方式联合进行，其独立工艺参数一般是：超声发生器输出功率越大越好，例如 1.0kW ，频率 $15\sim 30\text{kHz}$ 。

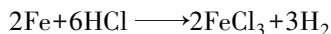
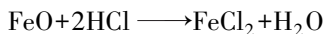
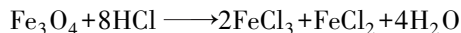
3.2.3 表面除锈

钢铁工件表面铁锈中包括：氧化亚铁（ FeO ），灰色，易溶于酸；三氧化二铁（ Fe_2O_3 ），赤色，难溶于硫酸和室温下的盐酸，结构较疏松；含水三氧化二铁（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ），橙黄色，易溶于酸；四氧化三铁（ Fe_3O_4 ），蓝黑色（黑皮），难溶于硫酸和室温下的盐酸。

除去金属制品表面锈层的方法有机械法、化学法和电解法三类。

（1）机械法除锈 机械法除锈是对表面锈层进行喷砂、研磨、滚光或擦光等机械处理，在制品表面得到整平的同时除去表面的锈层。

（2）化学法除锈 化学法除锈是用酸溶液或碱溶液对金属制品进行强浸蚀处理，即采用酸与金属材料表面的锈、氧化皮及其他腐蚀产物发生反应，使制品表面的锈层通过化学作用和浸蚀过程所产生氢气泡的机械剥离作用而被除去。化学除锈与机械清理相比，具有除锈速度快、生产效率高、不受工件形状限制、除锈彻底、劳动强度低、操作方便、易于实现机械化、自动化生产等优点。常用于化学除锈的酸液有盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸、柠檬酸、酒石酸等，以盐酸和硫酸应用最多。例如，盐酸与铁锈及基体可发生如下化学反应：



在化学除锈的同时，酸对基体金属表面也有浸蚀作用。因此，为防止金属表面的过腐蚀，酸洗液中一般加入少量金属缓蚀剂。一旦表面锈蚀物去净，应立即将工件取出，用清水冲洗掉余酸。然后，用碱液（一般为碳酸钠溶液）中和掉

零件表面残余的酸液，最后还要用水再清洗掉上述碱液。对于铝和锌等两性金属，浸蚀多采用碱性溶液。

化学除锈的一般工艺过程：除油—冷水洗（2次）—化学除锈—水洗。水洗是各个工序中必需的步骤，为防止工件因附着了前道工序的处理液而影响下道工序的正常进行，水洗后如果不立即进行后续施工，工件应该进行防锈处理。

（3）电解法除锈 电解法除锈是在酸或碱溶液中对金属制品进行阴极或阳极处理，除去锈层。阳极除锈的原理是化学溶解、电化学溶解和电极反应析出的氢气泡的机械剥落作用。阴极除锈的原理是化学溶解和阴极析出氢气的机械剥离作用。电解法除锈分为酸液电解除锈和碱液电解除锈。

1) 酸液电解。酸液电解有三种，即在5%~20%的硫酸溶液中进行阴极电解、阳极电解、PR电解。电解浸蚀与化学浸蚀相比，更易迅速除去黏结牢固的氧化皮，而且即使酸液浓度有些变化，也不会对结果产生显著影响。

阴极电解（工件作为阴极）是指在电流密度为 $5\text{A}/\text{dm}^2$ （ $1\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ ）、温度为 $65\sim 80^\circ\text{C}$ 条件下的电解。阴极电解的优点是材料腐蚀少，能保证尺寸精度，但由于激烈析出氢而易引起氢脆。添加缓蚀剂，既能防止金属表面进一步腐蚀，又能减少氢脆发生。

阳极电解（工件作为阳极）是借助于氧化的物理冲刷作用使氧化皮脱落，同时，由于表面产生钝化还能防止腐蚀。此外，还具有不发生氢脆的优点。

PR电解法是周期性改变工件正负极性的电解方法，它既有阴极电解效果，也有阳极电解效果，但在工件作为阴极时，仍避免不了氢气产生和镀层吸氢现象。PR电解对除去不锈钢氧化皮是有效的。

2) 碱液电解。酸液电解在去除氧化皮或除锈方面效果显著，但处理的表面很粗糙，而且不可避免地有酸雾、氢脆现象发生。为克服上述缺点，并除掉污物、涂料等，应采用碱液电解法。碱电解溶液一般含有氢氧化钠、螯合物及表面活性剂。常见的螯合物有柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、EDTA等，尤其葡萄糖酸在碱性循环溶液中具有很强的络合力，易形成水溶性葡萄糖酸金属络合盐。电解时，添加表面活性剂并加以搅拌，有助于加速氧化皮或锈层的剥落。

3.2.4 表面复合预处理

零件的浸蚀通常在除油后进行。为简化步骤，提高功效，当零件表面的油污和锈蚀均不太严重的情况下，可在加油乳化剂的酸液中，将除油、浸蚀两道工序合并在一起进行，又称除油-浸蚀“一步法”或“二合一”。钢铁工件除油-浸蚀联合处理液配方及工艺条件见表3-6。



表 3-6 钢铁工件除油-浸蚀联合处理液配方及工艺条件

配方成分及工艺条件	配方					
	1	2	3	4	5	6
硫酸(H_2SO_4)/(g/L)	70~100	100~159	120~160	120~160	150~250	
氯化钠(NaCl)/(g/L)				30~50		
盐酸(HCl)/(g/L)						900~1000
十二烷基硫酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$)/(g/L)	8~12	0.03~0.05		0.03~0.05		
OP 乳化剂/(g/L)						1~2
六次甲基四胺/(g/L)						2~3
平平加(102 均染剂)/(g/L)		15~20	2.5~5	20~25	15~25	
硫脲[(NH_2) $_2\text{CS}$]/(g/L)				0.8~1.2		
温度/ $^{\circ}\text{C}$	70~90	60~70	50~60	70~90	75~85	90~沸点
时间/min	至除净为止				0.5~2	

在适当的溶液中，工件仅依靠化学浸蚀作用而达到抛光的过程称为化学抛光。化学抛光的特点是：不用外接电源和导电挂具，工艺简单，可抛光各种形状复杂的工件，生产效率高；但抛光液寿命短，溶液调整及再生困难，抛光质量不如电化学抛光；抛光时通常会产生一些有害气体；特别适用于形状复杂、装饰性加工的大工件。

1. 低碳钢工件化学抛光

低碳钢工件化学抛光液配方及工艺条件见表 3-7。

表 3-7 低碳钢工件化学抛光液配方及工艺条件

配方成分及工艺条件	配方 1	配方 2	配方 3
过氧化氢(H_2O_2)/(g/L)	30~50	35~40	70~80
草酸[(COOH) $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$]/(g/L)	25~40		
氟化氢铵 NH_4HF_2 /(g/L)		10	20
尿素[(NH_2) $_2\text{CO}$]/(g/L)		20	20
苯甲酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)/(g/L)		0.5~1	1~1.5
硫酸 H_2SO_4 /(g/L)	0.1		
pH 值		2.1	2.1
润湿剂/(g/L)		0.2~0.4	0.2~0.4
温度/ $^{\circ}\text{C}$	15~30	15~30	15~30
时间/min	20~30 至光亮	1~2.5	0.5~2
搅拌	可以搅拌	需要搅拌	需要搅拌

2. 铝及铝合金的化学抛光

磷酸基溶液化学抛光在工业上应用广泛，铝及铝合金化学抛光多采用这种方法，有时也可采用非磷酸基溶液化学抛光。

磷酸基溶液化学抛光分两种：一种是磷酸含量高于 700mL/L 的溶液；另一种是磷酸含量为 400~600mL/L 的溶液。磷酸含量高的溶液对经机械抛光的表面再进行化学抛光后与电抛光表面相当，能用于纯铝、锌质量分数不高于 8%、铜质量分

数不高于 4% 的 Al-Mg-Zn 和 Al-Cu-Mg 合金。磷酸含量低的溶液抛光能力差, 只适于抛光铝质量分数高于 99.5% 的纯铝, 这类溶液的配方及工艺条件见表 3-8。

表 3-8 铝及铝合金磷酸基化学抛光液配方及工艺条件

配方成分及工艺条件	1	2	3	4	5	6	7	8
磷酸(H_3PO_4 , 85%)/(g/L)	850	805	800	700	700	700	500	440
硫酸(H_2SO_4 , 98%)/(g/L)			200		250		400	60
冰醋酸(CH_3COOH)/(g/L)	100			120				
硝酸(HNO_3 , 65%)/(g/L)	50	35		30	50	100	100	48
柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)/(g/L)						200		
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)/(g/L)								0.2
硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ /(g/L)								44
尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ /(g/L)								31
添加剂 WXP-1/(g/L)			0.2					
温度/ $^{\circ}\text{C}$	80~100	约 80	95~120	100~120	90~115	80~90	100~115	100~120
时间/min	2~15	0.5~5.0	数分钟	2~6	2~6	3~5	数分钟	2~3

电化学抛光又称电解抛光, 指在适当的溶液中进行阳极电解, 使金属工件表面平滑并产生金属光泽的过程。其抛光过程是通电后, 在工件(接阳极)表面会产生电阻率高的稠性黏膜, 其厚度在工件表面为非均匀分布, 表面微观凸出部分较薄, 电流密度较大, 金属溶解较快, 表面微观下凹处较厚, 电流密度较小, 金属溶解较慢。正是由于稠性黏膜及电流密度的不均匀, 工件表面微观凸处溶解快, 凹处溶解慢, 随时间的推移, 工件表面粗糙度降低, 逐渐被抛光。

与机械抛光比, 电化学抛光的特点如下: 工件表面无冷作硬化层; 适于形状复杂、线材、薄板和细小件的抛光; 生产效率高, 易操作。电化学抛光准配方及工艺条件见表 3-9。

表 3-9 电化学抛光准配方及工艺条件

配方号	电解液成分	温度/ $^{\circ}\text{C}$	电流密度/(A/dm^2)	电压/V	时间/min	说明
1	磷酸(H_3PO_4) 铬酐(CrO_3) 硫酸(H_2SO_4) 硼酸(H_3BO_3) 氢氟酸(HF) 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 邻苯二甲酸酐($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$)	94	570		数分钟	不同金属的电流密度与抛光时间为
						金属
						钢
						铁
						轻合金
						青铜
						铜
						铝
						锌
2	磷酸(H_3PO_4) 86%~88% (质量分数)	30~100	2~100		数分钟	可抛光钢铁、铜、黄铜、青铜、镍、铝、硬铝

(续)

配方号	电解液成分	温度 /℃	电流密度 /(A/dm ²)	电压 /V	时间 /min	说明
3	乙醇 144mL 三氯化铝 (AlCl ₃) 10g 氯化锌 (ZnCl ₂) 45g 丁醇 (C ₄ H ₁₀ O) 16 mL 水 32mL	20	5~30	15~25		可用下列任一方法对铝及铝合金、钴、镍、锡、钛、锌进行电抛光:①抛光 1min,热水洗,如此反复数次;②上下迅速移动阳极,持续 3~6min
4	硝酸 (HNO ₃ , 65%) 100mL 甲酸 (HCOOH) 200mL	20	100~200	40~50	0.5~1	可抛光铝、铜及铜合金、钢铁、镍及镍合金、锌,使用时应冷却,溶液有爆炸危险,若有侵蚀现象,可降低电流密度

3.3 表面预处理新技术

1. 超声波清洗

超声波是指频率高于 16kHz 的高频声波,常用频率范围为 16~24kHz。超声波清洗以纵波推动清洗液,使液体产生无数微小的真空泡,当气泡受压爆破时,产生强大的冲击波对油污进行冲刷,以及由于气蚀引起的激烈的局部搅拌。同时,超声波反射引起的声压对液体也有搅拌作用。此外,超声波在液体中还具有加速溶解和乳化作用等。因此,对于采用常规清洗法难以达到清洗要求,以及形状比较复杂或隐蔽细缝的零件的清洗,效果会更好。

超声波清洗效果取决于清洗液的类型、清洗方式、清洗温度与时间、超声波频率、功率密度、清洗件的数量与复杂程度等条件。超声波清洗用的液体有有机溶剂、碱液、水剂清洗液等。最常用的超声波清洗脱脂装置主要由超声波换能器、清洗槽及发生器三部分构成,此外还有清洗液循环、过滤、加热及运输装置等。超声波清洗是一种新的清洗方法,操作简单,清洗速度快,质量好,所以被广泛应用。图 3-3 所示为超声波清洗机。

2. 真空脱脂清洗

真空脱脂清洗是少无污染的新型清洗技术,采用的清洗剂是碳化氢系清洗剂,它对人体影响小,刺激性低,无臭。清洗效果达到三乙醇胺同等的清洗度,比碱液好,清洗剂又能回收与再生。真空脱脂清洗装置无公害,是封闭系统,而且安全系数高,生产率高,材料能自动



图 3-3 超声波清洗机

装卸，操作方便。真空脱脂技术，不管是无清洗还是有液体清洗，其今后的应用必将更加广阔。

3. 喷塑料丸退漆（涂料层）

飞机等重要大型构件涂（镀）层，在进行表面无损检测，寻找疲劳裂纹和硬性损伤时，首先要进行表面退掉涂料涂层处理（退漆）。传统的方法是用化学剂剥离或用砂轮手工打磨，但这两种方法都有缺点，如化学剥离法对金属基体存在腐蚀与损伤；用砂轮打磨易损伤基体，且退涂料涂层的效率很低。最近发展了喷塑料丸退漆新工艺，效果较好。

喷塑料丸退漆是将颗粒状塑料，在压缩空气的作用下，通过喷枪高速喷射到工件表面，在塑料丸较锋利的棱角切割和冲撞击打双重作用下，使漆层表面发生割裂和剥离，从而达到高效退漆的目的。

喷塑料丸退漆的主要优点是：由于塑料丸的硬度比漆层高，比基体或镀层与阳极化表面层硬度低，因此喷塑料丸退漆时既不会损伤基体，又不会对镀层等造成损伤，同时又为新漆层提供了清洁表面，有利于提高漆层结合力。塑料丸可回收循环使用，且易于与剥离下来的漆层分离。

4. 空气火焰超声速喷砂、喷丸

超声速喷砂粗化是利用压缩空气作动力，将硬质砂粒高速喷射到基体表面，通过砂粒对表面的机械冲刷作用而使表面粗化。超声速喷砂速度为 $300 \sim 600\text{m/s}$ ，喷砂的效率是通常喷砂的 $3 \sim 5$ 倍以上，因此广泛应用于大型结构件的表面预处理，如桥梁、船舶、锅炉、输出管道等表面涂覆前的表面清理。此外，由于喷砂速度快、表面粗化效果好，常用于对喷涂效果要求高的零件或大型设备喷涂前的表面粗化，以及设备表面受各种自然污染较重（如油漆、水泥、有机与无机积垢）的表面清理。

粗化处理在涂层制备工艺（如热喷涂、涂装及粘涂工艺）中，能增加涂层与基体的“锚钩”效应，减少涂层的收缩应力，从而提高涂层与基体的结合强度。喷砂所用的砂粒，要求硬度高、密度大、抗破碎性好、含尘量低，其粒度大小按所需的表面粗糙度而定。常用的砂粒有刚玉砂（氧化铝）、硅砂、碳化硅、金刚砂等。超声速表面喷丸是将大量超声速运动的弹丸喷射到工件表面，使其表面产生一定的塑性变形，从而获得一定厚度的强化层的工艺过程。

第 4 章

金属表面改性技术



【学习目标】

- 理解金属表面改性技术的含义。
- 掌握表面淬火、化学热处理的原理、分类、特点和应用。
- 能针对不同的金属工艺选择恰当的表面改性处理工艺方法。



【导入案例】

某学院学生食堂和面机因大齿轮损坏而无法使用，经过对损坏的大齿轮进行测绘，委托学院实习工厂用 45 钢加工一个新齿轮。该齿轮需要高频感应淬火，但学院及所在地区无感应淬火设备。在这种情况下，该学院金相热处理实验室老师采用水暖维修组的氧乙炔焊炬对齿轮表面进行逐齿加热，随后进行水冷淬火，使齿轮表面硬度达 45~57HRC，满足了技术要求，解了燃眉之急。图 4-1 所示为食堂和面机及大齿轮。



图 4-1 食堂和面机及大齿轮

表面改性技术是指采用某种工艺手段,改变金属表面的化学成分或组织结构,从而赋予工件表面新的性能。金属材料经表面改性处理后,既能发挥金属材料本身的力学性能,又能使其表面获得各种特殊性能,如耐磨性、耐蚀性、耐高温性及其他物理化学性能。

表面改性技术与表面涂(镀)层技术是金属表面处理技术的两大根基。表面改性技术包括表面热处理、化学热处理、表面形变强化、高能束表面处理等技术,本章主要介绍前两种处理技术。

4.1 表面热处理技术

在生产中,有不少零件(如齿轮、曲轴等)都是在弯曲、扭转等变动载荷、冲击载荷及摩擦条件下工作的。零件表面比心部承受更高的应力,且表面由于受磨损、腐蚀等,失效较快,需进行表面强化,使零件表面具有较高的强度、硬度、耐磨性、疲劳极限和耐受性等;而心部仍保持足够的塑性、韧性,防止脆断。对于这些零件,如单从材料选择入手,进行整体热处理,都不能满足其性能要求。解决这一问题的方法是采用表面热处理或者化学热处理。

表面热处理是指不改变工件的化学成分,仅为改变工件表面的组织和性能而进行的热处理工艺,表面淬火是最常用的一种表面热处理方式,它是通过快速加热,仅对工件表层进行的淬火。

根据加热方式不同,表面淬火可以分为感应淬火、火焰淬火、接触电阻加热淬火、电解液加热淬火等。

4.1.1 感应淬火

(1) 感应淬火的原理 感应淬火的原理是利用电磁感应的原理,使零件在交变磁场中切割磁力线,在表面产生感应电流,又根据交流电的趋肤效应,以涡流形式将零件表面快速加热,而后急冷的淬火方法,其原理如图4-2所示。它在热处理领域中占有重要地位,这一技术已经在我国被广泛采用。

(2) 感应淬火的特点 感应淬火与普通加热淬火相比有如下优点:

- 1) 热源在工件表层,加热速度快,热效率高。
- 2) 工件因不是整体加热,变形小。
- 3) 工件加热时间短,表面氧化脱碳量少。
- 4) 工件表面硬度高,缺口敏感性小,冲击韧性、疲劳强度以及耐磨性等均有很大提高,有利于发挥材料的潜力,节约材料消耗,延长零件的使用寿命。
- 5) 设备紧凑,使用方便,劳动条件好。
- 6) 便于机械化和自动化。

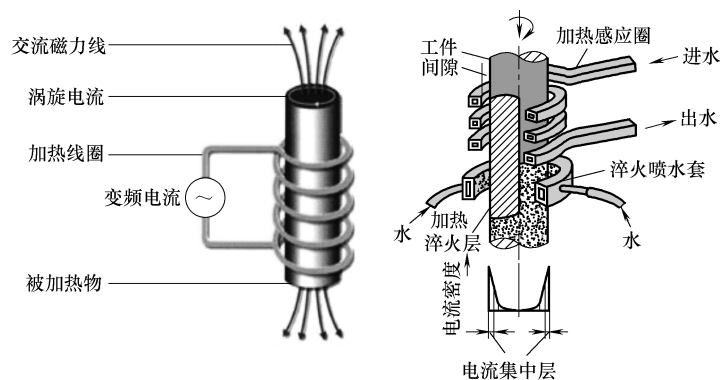


图 4-2 感应淬火的原理

- 7) 不仅用于表面淬火，还可用于穿透加热与化学热处理等。
- 8) 加热速度极快，可扩大奥氏体转变温度范围，缩短转变时间。
- 9) 淬火后工件表层可得到极细的隐晶马氏体，硬度稍高（2~3HRC），脆性较低，具有较高的疲劳强度。
- 10) 经该工艺处理的工件不易氧化脱碳，甚至有些工件处理后可直接装配使用。
- 11) 淬硬层深，易于控制操作，易于实现机械化、自动化。
- 12) 适于中碳钢 35、45 钢和中合金结构钢 40Cr 及 65Mn、灰铸铁、合金铸铁的火焰淬火。用乙炔-氧或煤气-氧混合气燃烧的火焰喷射快速加热工件，工件表面达到淬火温度后，立即喷水冷却。淬硬层深度为 2~6mm，否则会引起工件表面严重过热及变形开裂。

感应加热设备较贵，维修、调整比较困难，形状复杂零件的感应器不易制造。

(3) 感应淬火的分类 感应淬火的分类见表 4-1。

表 4-1 感应淬火的分类

名称	频率范围	淬硬深度	适用零件
高频感应淬火	200~300kHz	0.5~2mm	在摩擦条件下工作的中小型零件,如小齿轮、小轴
中频感应淬火	1~10kHz	2~8mm	承受转矩、压力载荷的中大型零件,如主轴、齿轮等
工频感应淬火	50Hz	10~15mm	承受转矩、压力载荷的大型零件,如直径大于300mm的冷轧辊

(4) 感应淬火的应用 感应淬火有如下应用:

- 1) 各种五金工具、手工工具的热处理。如钳子、扳手、旋具、锤子、斧

头、刀具等。

2) 各种汽车配件、摩托车配件的高频淬火处理。如曲轴、连杆、活塞销、曲柄销、球头销、链轮、凸轮轴、气门、各种摇臂、摇臂轴、变速器内各种齿轮、花键轴、传动半轴、各种小轴、各种拨叉等。

3) 各种电动工具上的齿轮、轴等的感应淬火处理。

4) 各种液压元件、气动元件的高频淬火的热处理。如柱塞泵的柱。

5) 转子泵的转子淬火处理；各种阀门上的换向轴、齿轮泵的齿轮等的淬火处理。

6) 金属零件的热处理。如各种齿轮、链轮、轴、花键轴、销等的感应淬火处理。

7) 各种安全阀和锻钢阀门的阀瓣和阀杆的感应淬火处理。

8) 机床行业的机床床面导轨和床身里齿轮的淬火处理。

4.1.2 火焰淬火

火焰淬火是利用氧乙炔火焰（最高温度达 3100°C ）或氧煤气火焰（最高温度达 2000°C ）将工件表面快速加热，随后喷液（水或有机冷却液）冷却的表面淬火方法，图 4-3 所示为火焰淬火示意图。一般常用氧乙炔火焰淬火。火焰淬火可获得具有高硬度的表层和有利的内应力分布，提高工件的耐磨性和疲劳强度。

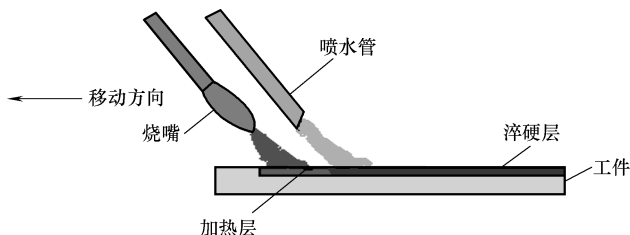


图 4-3 火焰淬火示意图

火焰淬火起初是依靠操作者的经验来保证处理质量的。随着技术的发展，人们设计和制造出用以淬硬曲轴、齿轮等零件曲面的专用淬火机床，从而扩大了火焰淬火的应用范围。后来，又出现配备有透焰测温装置、能自动控制温度的淬火机床，使火焰淬火有了新的发展，图 4-4 所示为典型零件火焰淬火示意图。

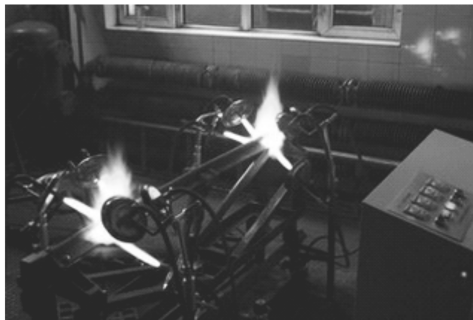


图 4-4 典型零件火焰淬火示意图

火焰淬火的优点是：设备简单、投资少、成本低；适用于单件或小批生产，也适用于大型工件的局部淬火，如大齿轮、轧辊、大型壳体（液压马达壳体）、导轨等；不易产生表面氧化与脱碳；不受现场环境与工件大小的限制，适用性广，操作简便。

火焰淬火的缺点是：不易稳定地控制质量；大部分是手工操作和凭肉眼观察来掌握温度，表面容易烧化、过热与淬裂，很难达到均匀的淬火层与高的表面硬度；实现机械化流水线生产较为困难；火焰加热的均匀性很难保证，因此很容易在对中高碳和合金钢的表面淬火时发生开裂。

4.1.3 接触电阻加热淬火

接触电阻加热淬火是利用触头（铜滚轮或炭棒）和工件间的接触电阻使工件表面加热，并依靠自身热传导来实现冷却淬火。这种方法设备简单、操作灵活、工件变形小、淬火后不需回火。

接触电阻加热淬火的原理如图 4-5 所示。变压器二次线圈产生低电压大电流，在电极（铜滚轮或炭棒）与工件表面接触处产生局部电阻加热，使接触处达到奥氏体化温度，当铜滚轮滚过或炭棒离开后，表面层就被淬硬。

接触电阻加热淬火能显著提高工件的耐磨性和抗擦伤能力，但淬硬层较薄（0.15~0.30mm），金相组织及硬度的均匀性都较差，目前多用于机床铸铁导轨的表面淬火，也用于气缸套、曲轴、工模具等的淬火。

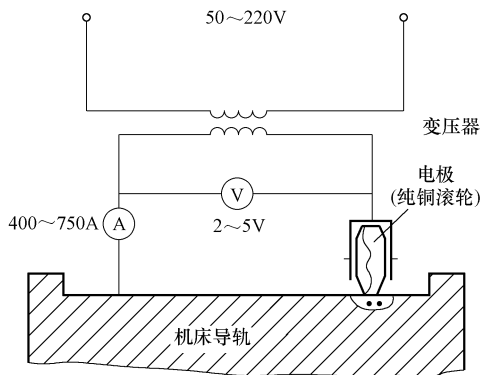


图 4-5 接触电阻加热淬火的原理

4.1.4 电解液加热淬火

电解液加热淬火的原理如图 4-6 所示。将工件淬火部分置于电解液中作为阴极；金属电解槽作为阳极。电路接通，电解液产生电离，阳极放出氧气，阴极工件放出氢气。氢气围绕阴极工件形成气膜，产生很大的电阻，通过的电流转化为热能，将工件表面迅速加热到临界点以上温度。

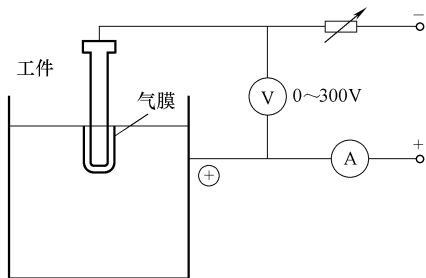


图 4-6 电解液加热淬火的原理

电路断开, 气膜消失, 加热的工件在电解液中实现淬火冷却。

电解液可用酸、碱或盐的水溶液, 质量分数为 5%~18% 的 Na_2CO_3 溶液效果较好。电解液温度不可超过 60℃, 否则会影响气膜的稳定性和加速溶液蒸发; 常用电压为 160~180V, 电流密度为 4~10A/cm²; 加热时间由试验决定。

电解液加热淬火方法设备简单、淬火变形小, 适合于单件、小批量生产或大批量形状简单工件的局部淬火, 电解液加热淬火存在操作不当时极易引起工件过热乃至熔化的缺点。随着晶闸管整流调压技术的应用, 这一缺点将被克服。

4.2 化学热处理技术

4.2.1 概述

1. 化学热处理的概念

化学热处理是将工件置于适当的活性介质中加热、保温, 使一种或几种元素渗入它的表层, 以改变其化学成分、组织和性能的热处理工艺。由于机械零件的失效和破坏大多数都萌发在表层, 特别在可能引起磨损、疲劳、金属腐蚀、氧化等条件下工作的零件, 表层的性能尤为重要。经化学热处理后的钢件, 实质上可以认为是一种特殊复合材料。工件心部为原始成分的钢, 表层则是渗入了合金元素的材料。心部与表层之间是紧密的晶体型结合, 它比电镀等表面防护技术所获得的心部、表面的结合要强得多。

2. 化学热处理的分类

化学热处理的方法繁多, 多以渗入元素或形成的化合物来命名, 例如渗碳、渗氮、渗硼、渗硫、渗铝、渗铬、渗硅、碳氮共渗、氧氮化、硫氰共渗, 还有碳、氮、硫、氧、硼五元共渗及碳(氮)化钛覆盖等。

3. 化学热处理的基本过程

化学热处理包括三个基本过程: 化学渗剂分解为活性原子或离子的分解过程; 活性原子或离子被钢件表面吸收和固溶的吸收过程; 被渗元素原子不断向内部扩散的扩散过程。

(1) 分解过程 化学渗剂是含有被渗元素的物质。被渗元素以分子状态存在, 它必须分解为活性原子或离子才可能被钢件表面吸收及固溶, 很难分解为活性原子或离子的物质不能作渗剂使用。例如, 普通渗氮时不用氮而用氨, 因为氨极易分解出活性氮原子。

根据化学反应热力学, 分解反应产物的自由能必须低于反应物的自由能, 分解反应才可能发生。但仅满足热力学条件是不够的, 在实际生产中应用还必须考虑动力学条件, 即反应速度; 提高反应物的浓度和反应温度, 虽然均可加速渗剂

的分解，但受材料或工艺等因素的限制。在实际生产中，使用催化剂以降低反应过程的激活能，可使一个高激活能的单一反应过程变为有若干个低激活能的中间过渡性反应过程，从而加速分解反应。铁、镍、钴、铂等金属都是使氨或有机碳氢化合物分解的有效催化剂，所以钢件表面本身就是良好的催化剂，渗剂在钢件表面的分解速率比其单独存在时的分解速率可以提高好几倍。

(2) 吸收过程 工件表面对周围的气体分子、离子或活性原子具有吸附能力，这种表面的物理或化学作用称为固体吸附效应。

(3) 扩散过程 渗入元素的活性原子或离子被钢件表面吸收和溶解，必然不断提高表面的被渗元素的浓度，形成心部与表面的浓度梯度。在心部、表面之间浓度梯度的驱动下，被渗原子将从表面向心部扩散。在固态晶体中原子的扩散速率远低于渗剂的分解和吸收过程的速率，所以扩散过程往往是化学热处理的主要控制因素，即强化扩散过程是强化化学热处理生产过程的主要方向。由扩散方程（见金属中的扩散）可知，提高温度、增大渗入元素在金属中的扩散常数、减小其扩散激活能的因素均可加速扩散过程。由于化学热处理的三个过程是相互联系的，在某些具体条件下分解与吸收两个过程也有可能成为主要控制因素。

4. 化学热处理的基本工艺

化学热处理工艺包括渗剂的化学组成和配比、渗剂分解反应过程的控制和参数测定、渗入温度和时间、工件的准备、渗后的冷却规程及热处理、化学热处理后工件的清理以及装炉量等。无论何种化学热处理工艺，若按其渗剂在化学热处理炉内的物理状态分类，则可分为固体渗、气体渗、液体渗、膏糊体渗、液体电解渗、等离子体渗和气相沉积等工艺。

(1) 固体渗 固体渗所用的渗剂是具有一定粒度的固态物质。它由供渗剂（如渗碳时的木炭）、催渗剂（如渗碳时的碳酸盐）及填料（如渗铝时的氧化铝粉）按一定配比组成。这种方法较简便，将工件埋入填满渗剂的铁箱内并密封，放入加热炉内加热保温至规定的时间即可，但质量不易控制，生产效率低。

(2) 气体渗 气体渗所用渗剂的原始状态可以是气体，也可以是液体（如渗碳时将煤油滴入炉内），但在化学热处理炉内均为气态。气体渗所用渗剂要求易于分解为活性原子、经济、易于控制，无污染、渗层具有较好的性能。很多情况下可用其他气体（如氢、氮或惰性气体）将渗剂载入炉内，例如渗硼时可用氢气将渗剂 BCl_3 或 B_2H_6 载入炉内。等离子体渗法是气体渗的新发展，即辉光离子气渗法，最早应用于渗氮，后来应用于渗碳、碳氮共渗、硫氮共渗等方面。气相沉积法也是气体渗的新发展，主要应用于不易在金属内扩散的元素（如钛、钒等），主要特点是气态原子沉积在钢件表面并与钢中的碳形成硬度极高的碳化物覆盖层，或与铁形成硼化物等。

(3) 液体渗 液体渗的渗剂是熔融的盐类或其他化合物, 它由供渗剂和中性盐组成。为了加速化学热处理过程的进行, 附加电解装置后成为电解液体渗。在硼砂盐浴炉内渗金属的处理法是近年发展起来的工艺, 主要应用于钛、铬、钒等碳化物形成元素的渗入。

4.2.2 渗碳

1. 渗碳原理及分类

将工件置于渗碳介质中加热并保温, 使碳原子渗入工件表层的化学热处理称为渗碳。这是金属材料常见的一种热处理工艺, 它可以使渗过碳的工件表面获得很高的硬度, 提高其耐磨程度。渗碳工艺广泛用于飞机、汽车和拖拉机等机械零件, 如齿轮、轴、凸轮轴等。

按含碳介质的不同, 渗碳可分为气体渗碳、固体渗碳和液体渗碳。

气体渗碳是将工件装入密闭的渗碳炉内, 通入气体渗剂(甲烷、乙烷等)或液体渗剂(煤油或苯、酒精、丙酮等), 在高温下分解出活性碳原子, 渗入工件表面, 以获得高碳表面层的一种渗碳操作工艺。固体渗碳是将工件和固体渗碳剂(木炭加促进剂组成)一起装在密闭的渗碳箱中, 将渗碳箱放入加热炉中加热到渗碳温度, 并保温一定时间, 使活性碳原子渗入工件表面的一种最早的渗碳方法。

液体渗碳是利用液体介质进行渗碳, 常用的液体渗碳介质有: 碳化硅、“603”渗碳剂等。

2. 气体渗碳

气体渗碳是当前应用较多和发展较快的渗碳方法。气体渗碳能实现可控气氛, 能通过合理地调整工艺参数来稳定产品质量。图4-7所示为RQ3系列井式气体渗碳法示意图。

气体渗碳由于具有适合大量生产化、作业可以简化、品质管制容易等特点, 目前普遍采用。气体渗碳法以天然气、丙烷、丁烷等气体为主剂, 具有表面碳浓度可以调节, 瓦斯流量、温度容易自动化控制, 容易管理等优点; 其缺点是设备昂贵, 处理量少时成本高, 需要专门的作业知识。

气体渗碳法有滴注式和变成气体(或称发生气体)两种。滴注式气体渗碳法是将工件置于具有活性渗碳介质的密闭的井式气体渗碳炉中, 加热到 $900\sim 950^{\circ}\text{C}$ (常用 930°C)的单相奥氏体区, 保温足够时间后, 使渗碳介质中分解出的活性碳原子渗入钢件表层, 从而使表层获得高碳, 心部仍保持原有成分。炉内的渗碳气氛主要由滴入炉内的煤油、丙酮、甲苯及甲醛等有机液体在高温下分解而成, 主要由 CO 、 H_2 和 CH_4 及少量 CO_2 、 H_2O 等组成。图4-8所示为井式渗碳炉工作原理示意图。

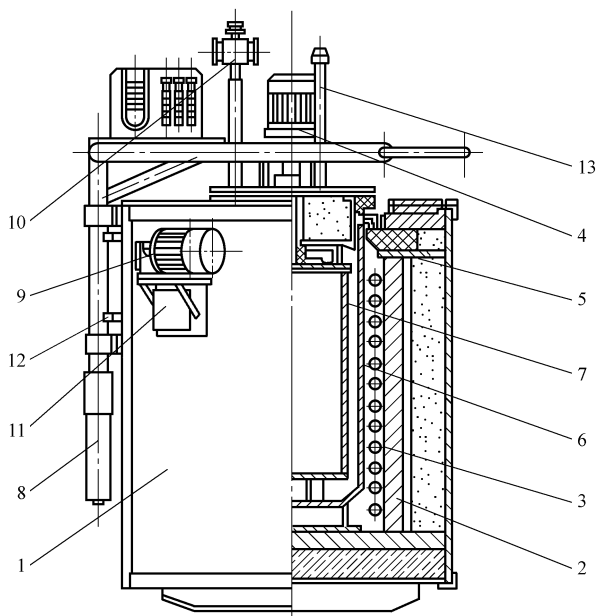
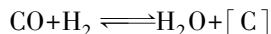
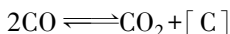
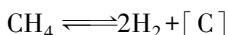


图 4-7 RQ3 系列井式气体渗碳法示意图

1—炉壳 2—炉衬 3—加热元件 4—通风机组 5—炉盖 6—炉罐 7—装料筐
8—液压机构 9—液压泵 10—滴量器 11—油桶 12—行程开关 13—排气管

气体渗碳法同样由分解、吸收、扩散三个基本过程组成。首先是渗碳介质在高温下分解产生活性碳原子，即



随后，活性碳原子被钢表面吸收而溶于高温奥氏体中，并向钢内部扩散形成一定深度的渗碳层。渗碳层深度主要取决于保温时间。在一定的渗碳温度下，保温时间越长，渗碳层越厚。如果用井式气体渗碳炉加热到 930℃ 渗碳，渗碳时间与渗碳层深度大体有表 4-2 所列的关系。在生产中，常采用随炉试样检查渗碳层深度的方法来确定工件出炉时间。

3. 真空渗碳

真空渗碳是将工件装入真空炉中，抽真空并加热，使炉内净化，达到渗碳温

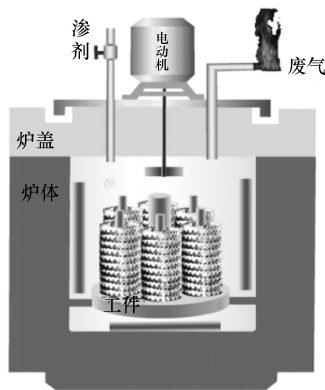


图 4-8 井式渗碳炉工作原理示意图

度后通入碳氢化合物（如丙烷）进行渗碳，经过一定时间后切断渗碳剂，再抽真空进行扩散。图 4-9 所示为卧式双室真空渗碳炉简图。

表 4-2 930℃ 渗碳时渗碳层深度与时间的关系

渗碳时间/h	3	4	5	6	7
渗碳层深度/mm	0.4~0.6	0.6~0.8	0.8~1.2	1~1.4	1.2~1.6

真空渗碳是在真空中进行气体渗碳，渗碳温度较高，常用 1030 ~ 1050℃。真空对工件表面有净化作用，有利于其吸附碳原子，因而能显著地缩短渗碳周期，仅约为一般气体渗碳所需时间的 1/3。而且在高温下，真空炉并不会增加保养方面的支出。此外真空渗碳不需要载气，可以直接通入渗碳气体（如天然气），也不需要控制碳势，渗层的碳浓度取决于活化期与扩散期的时间比例，因而不需要碳势控制仪器和气体发生器。真空渗碳对提高产品质量和节约能源有显著效益。

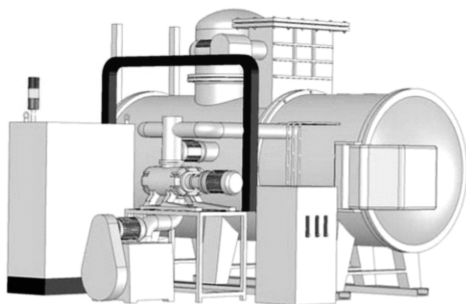


图 4-9 卧式双室真空渗碳炉简图

4. 离子渗碳

离子渗碳是用离子轰击气体渗碳，与真空渗碳一样不需要气体发生器和碳势控制仪，渗层浓度可用调节放电电流密度的方法来控制。由于离子冲击强化了渗碳过程，其渗速比一般渗碳快得多，甚至可与真空渗碳相比。

5. 渗碳用钢及渗碳后的热处理

渗碳用钢一般为低碳钢和低碳合金钢，其碳质量分数要求为 0.1%~0.25%，以保证工件心部有足够的强度和韧性。渗碳钢中加入 Cr、Ni、Mn、Ti、Mo 等合金元素的目的是提高淬透性、细化晶粒、防止过热、提高心部韧性。常用渗碳钢型号及用途见表 4-3。

表 4-3 常用渗碳钢型号及用途

类别	型 号	用 途
低强度钢	15、20、Q345、20Mn、20Mn2、15Cr、20Cr 等	制造小负荷耐磨件，如摩擦片、衬套、链条片以及量、夹具等
中强度钢	20CrMn、20CrMnTi、15CrMnMo、20CrMnMo 等	制造中等负荷耐磨、耐疲劳件，如普遍轴类、齿轮类、销杆类、链轮类等
高强度钢	12Cr2Ni4A、18Cr2Ni4WA、20Cr2Ni4、30CrMnTi 等	制造高强度、重负荷耐磨、耐疲劳件，如大功率发动机机轴、重载、要求高耐磨性的齿轮

工件渗碳后要进行热处理，目的是提高渗层表面的强度、硬度和耐磨性，提

高心部的强度和韧性，细化晶粒，消除网状渗碳体和减少残留奥氏体量。下面介绍几种常用的渗碳后的热处理方法。

(1) 直接淬火法 直接淬火法是指工件渗碳后随炉降温（或出炉预冷）到 $760\sim 860^{\circ}\text{C}$ 后直接淬火的方法。

随炉降温或出炉预冷的目的是减少淬火内应力与变形，同时，还可以使高碳奥氏体析出一部分碳化物，降低奥氏体中的碳浓度，从而减少淬火后残留的奥氏体，获得较高的表面硬度。预冷的温度要根据零件的要求和钢的 A 点（即 Ar_3 ， $830\sim 880^{\circ}\text{C}$ ）位置而定。

直接淬火法的优点是：减少加热和冷却的次数，提高生产率，降低能耗及生产成本，还可减少零件变形及表面氧化、脱碳。

直接淬火适用于本质细晶粒钢制作的零件，不适用于本质粗晶粒钢制作的零件。另外，如果渗碳时表面碳浓度很高，则同样不适于采用直接淬火，因为预冷时碳化物一般沿奥氏体晶界呈网状析出，使脆性增大。

(2) 一次淬火 在渗碳缓慢冷却后，重新加热到临界温度以上淬火的方法称为一次淬火。心部组织强度要求较高时，一次淬火的加热温度应略高于 Ac_3 ；对于受载不大但表面性能要求较高的零件，淬火温度应选在 Ac_1 以上 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，使表面晶粒细化，而心部组织无大的改善，性能略差一些。

(3) 二次淬火 对于力学性能要求很高或本质粗晶粒钢，应采用二次淬火。第一次淬火是为了改善心部组织，加热温度为 Ac_3 以上 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。第二次淬火是为了细化表层组织，获得细晶马氏体和均匀分布的粒状二次渗碳体，加热温度为 Ac_1 以上 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。图 4-10 所示为渗碳件常用的淬火方法。

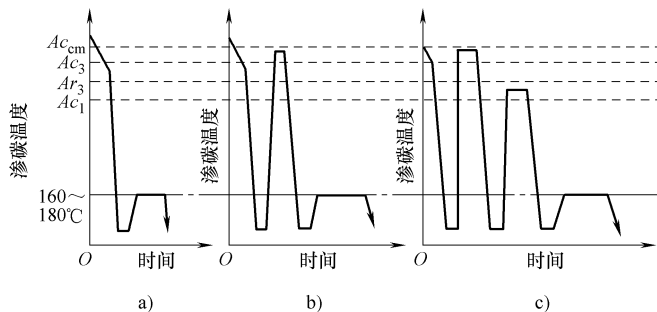


图 4-10 渗碳件常用的淬火方法

a) 预冷直接淬火 b) 一次淬火法 c) 二次淬火法

渗碳零件淬火后，接着在 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之间进行回火处理。对于非合金钢，回火温度一般为 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，对于合金钢，则回火温度为 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。钢渗碳淬火加低温回火后表面硬度高可达 $58\sim 64\text{HRC}$ ，耐磨性较好；心部则硬度低，韧性较

好。此外由于表层体积膨胀，而心部体积膨胀小，结果在表层造成压应力，使零件疲劳强度提高。

6. 渗碳层的组织和性能

工件渗碳淬火后的表层显微组织主要是高硬度的马氏体加上残留奥氏体和少量的碳化物，心部组织为韧性好的低碳马氏体组织，但应避免出现铁素体。一般渗碳层深度为 0.8~1.2mm，深度渗碳时可达 2mm 或更深。表面硬度可达 58~63HRC，心部硬度为 30~42HRC。渗碳淬火后，工件表面产生压缩内应力，对提高工作的疲劳强度有利。因此，渗碳被广泛用来提高零件强度、冲击韧性和耐磨性，借以延长零件的使用寿命。

4.2.3 渗氮

1. 渗氮原理

渗氮是在一定温度下、一定介质中使氮原子渗入工件表层的化学热处理工艺。

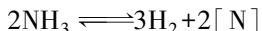
钢件渗氮后形成以氮化物为主的表面层，具有很高的硬度（1000~1100HV），且在 600~650℃ 下保持硬度不下降，所以具有很高的耐磨性和热硬性。钢渗氮后，渗氮层体积增大，形成表面压应力使疲劳强度大大增加。此外，渗氮温度低，零件变形小。渗氮后表面形成致密的化学稳定性较高的氮化物层，所以耐蚀性好，在水中、过热蒸汽和碱性溶液中均很稳定。

常用的渗氮钢有 35CrAlA、38CrMoAlA 等。渗氮前零件需经调质处理，目的是使心部组织稳定并具有良好的综合力学性能，在使用过程中尺寸变化很小，而渗氮后零件不需要热处理。

渗氮主要用于一些要求疲劳强度高、耐磨性好、尺寸精确的机器零件，如镗床、磨床的主轴、套筒蜗杆、柴油机曲轴等。由于表面抛光性能好，有一定的耐蚀性，也用于塑料模具。

目前应用的渗氮方法主要有气体渗氮和离子渗氮。

(1) 气体渗氮 气体渗氮又称气体氮化，是在预先已排除了空气的井式炉内进行的。它是把已脱脂净化的工件放在密封的炉内加热，并通入氨气。氨气在 380℃ 以上就能按下式分解出活性氮原子。



活性氮原子被钢的表面吸收，形成固溶体和氮化物（AlN），随着渗氮时间的延长，氮原子逐渐向里面扩散而获得一定深度的渗氮层。

常用的渗氮温度为 550~570℃，渗氮时间取决于所需的渗氮层深度，一般渗氮层深度为 0.4~0.6mm，其渗氮时间为 40~70h，故气体渗氮的生产周期较长。

气体的渗氮工艺包括渗前准备、排气升温、渗氮保温和冷却四个阶段。为使

渗氮过程顺利进行，工件在装炉前要用汽油或酒精等去油、脱脂。清洗后的表面不允许有锈蚀及脏物。如果工件的某些部位不需要渗氮，可采用镀锡、镀铜或刷涂料的方法防渗。渗氮件不应有尖锐棱角，因尖锐棱角处往往渗层较深，脆性较大。渗氮后出炉时应避免碰撞，对细长及精密工件应吊挂冷却，以避免畸变和产生新的应力。

因分解 NH_3 效率低，故气体渗氮一般适用于含 Al、Cr、Mo 等元素的专用渗氮钢。气体渗氮主要用于耐磨性和精度要求很高的精密零件或承受交变载荷的重要零件，以及耐热、耐磨的零件，如镗床主轴、高速精密齿轮、高速柴油机曲轴、阀门和压铸模等。

(2) 离子渗氮 离子渗氮是在一定真空度下利用工件阴极和阳极之间产生的辉光放电现象进行的，故又称为辉光离子渗氮。图 4-11 所示为离子渗氮装置示意图。

图 4-12 所示为离子渗氮炉。把金属工件作为阴极放入通有含氮介质的负压容器中，通电后介质中的氮氢原子被电离，在阴阳极之间形成等离子区。在等离子区强电场作用下，氮和氢的正离子以高速向工件表面轰击。离子的高动能转变为热能，加热工件表面至所需温度。由于离子的轰击，工件表面产生原子溅射，因而得到净化，同时由于吸附和扩散作用，氮遂渗入工件表面。

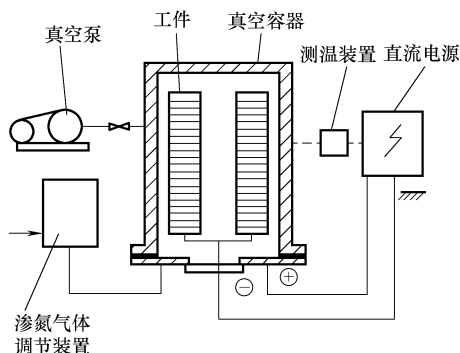


图 4-11 离子渗氮装置示意图



图 4-12 离子渗氮炉

与一般的气体渗氮相比，离子渗氮的优点是：①可适当缩短渗氮周期；②渗氮层脆性小；③可节约能源和氮的消耗量；④对不需要渗氮的部分可屏蔽起来，实现局部渗氮；⑤离子轰击有净化表面作用，能去除工件表面的钝化膜，可使不锈钢、耐热钢工件直接渗氮；⑥渗层厚度和组织可以控制。离子渗氮的缺点是设备投资高，温度分布不均匀，操作要求严格等。

离子渗氮可用于轻载、高速条件下工作的、需要耐磨耐蚀的零件及精度要求较高的细长杆类零件，如镗床主轴、精密机床丝杠、阀杆和阀门等。

2. 渗氮用钢及其预备热处理

(1) 渗氮用钢 为了在钢表面获得高硬度和耐磨的渗氮层,就必须采用含有某些合金元素的合金钢进行渗氮,这是因为氮与某些合金元素生成的氮化物要比氮化铁稳定得多,并在渗氮层中以高弥散度状态分布,使渗氮层具有很高的硬度。

常用的合金元素有 Al、Cr、V、Mo、Mn、W 等。最常用的渗氮钢有 38CrMoAl、35CrAl, 渗氮后的表面硬度和耐磨性很高;用于提高疲劳强度的渗氮钢有 38CrA、40CrNiMoA、18Cr2Ni4WA; 不锈钢有 45Cr14Ni14W2Mo、Cr10Si2Mn (日本进口); 模具钢有 3Cr2W8V; 弹簧钢有 50CrVA 等。

(2) 预备热处理 渗氮工件的加工工艺路线一般是:锻造→退火(或正火加高温回火)→粗加工→调质→半精加工→(去应力)→精加工→渗氮→精研(磨)。

由工艺路线可见,渗氮前的预备热处理包括了退火(或正火加高温回火)、调质和去应力处理,这些工序都是为了渗氮做准备的,因为工件渗氮后基本上不再进行加工。

退火和正火的目的是细化组织,改善可加工性,消除内应力,并为调质做好组织准备。

调质处理是一道重要的预备热处理工序,目的是获得均匀而细小的索氏体组织,它不仅使工件心部具有良好的综合力学性能,而且会为渗氮做好必要的组织准备。

调质处理的工艺规范对渗氮质量有很大影响。由于 38CrMoAlA 钢的临界点较高, Ac_1 为 790°C , Ac_3 为 900°C , Ar_1 为 740°C ; 同时,含铝的铁素体稳定性高,加热时不易溶于奥氏体中,所以钢的正火和淬火温度均应提高,并且保温时间较一般合金结构钢要长,通常为一般合金结构钢的 1.5 倍。

如果淬火温度太低或保温时间不足,以致铁素体未能完全溶于奥氏体中,则渗氮时表面有游离铁素体存在,会使渗氮层的脆性大为增加。相反,如果淬火温度太高,奥氏体的晶粒会长大变粗,氮化物优先沿晶界伸展,在渗氮层中呈明显的波纹状或网状组织。

回火温度对渗氮质量也有很大影响。回火温度决定钢调质后的硬度,回火温度越高,调质后的硬度越低,基体组织中碳化物的弥散度越小,则渗氮时,越有利于氮原子的渗入,因而渗速较快,渗层较深。随着回火温度的升高,渗氮层的硬度会降低,且心部的硬度也略有下降。

对于形状复杂的工件需要进行去应力退火,以消除在切削加工过程中产生的应力,从而减少工件在渗氮过程中的变形。为防止调质硬度降低,去应力退火温度应低于调质的回火温度 $40\sim 70^{\circ}\text{C}$,保温时间也应适当延长,保温后缓冷至

150℃ 以下出炉。常用材料气体渗氮的预备热处理工艺见表 4-4。

表 4-4 常用材料气体渗氮的预备热处理工艺

材料	预备热处理工艺
一般结构钢件	调质处理, 高温回火温度应比渗氮温度高 20~40℃, 保温时间不宜过长
冲击韧度值要求低的零件	采用正火, 但正火冷却速度要快。断面尺寸较大的工件不得用正火
38CrMoAl 钢	采用调质, 否则渗层中易出现针状氮化物。工、模具钢渗氮前, 需经淬火、回火处理, 不得用退火
细长、薄壁、复杂和精密的零件	渗氮前需进行一次或多次去应力处理, 去应力温度一般低于调质回火温度、高于渗氮温度

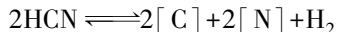
4.2.4 碳氮共渗与氮碳共渗

碳氮共渗和氮碳共渗是在金属工件表层同时渗入碳、氮两种元素的化学热处理工艺, 碳氮共渗以渗碳为主, 氮碳共渗以渗氮为主。

1. 碳氮共渗

碳氮共渗是以渗碳为主, 同时渗入氮的化学热处理工艺。它在一定程度上克服了渗氮层硬度虽高但渗层较浅, 而渗碳层虽硬化深度大, 但表面硬度较低的缺点。近年来, 日益广泛地采用碳氮共渗来强化各种零件, 与渗碳相比, 碳氮共渗的温度低, 在 700~880℃, 可以直接淬火, 而且变形小, 由于氮的渗入, 提高了渗层的碳浓度, 并使其具有较高的耐磨性。

应用较广泛的只有气体法和盐浴法。气体碳氮共渗介质是渗碳剂和渗氮剂的混合气, 例如滴煤油 (或乙醇、丙酮)、通氨; 吸热型或放热型气体中酌加高碳势富化气并通氨; 三乙醇胺或溶入尿素的醇连续滴注。[C]、[N] 原子的产生机制除与渗碳、渗氮相同外, 还有共渗剂之间的合成和分解:



碳氮共渗并淬火、回火后的组织为含氮马氏体、碳氮化合物和残留奥氏体。厚度为 0.6~1.0mm 的碳氮共渗层的强度、耐磨性与厚度为 1.0~1.5mm 的渗碳层相当。为减少变形, 中等载荷齿轮等可用低于 870℃ 的碳氮共渗代替在 930℃ 进行的渗碳。

2. 氮碳共渗

氮碳共渗是以渗氮为主, 同时渗入碳的化学热处理工艺。工业生产中已广泛应用的氮碳共渗有气体法和熔盐法。

(1) 气体氮碳共渗 常用氮碳共渗介质有: 50% 氨+50% 吸热式气体 (Ni-temper 法), 35%~50% 氨+50%~60% 放热式气体 (Nitroc 法) 和通氨时滴注乙

醇等数种,可在 500~650℃ 共渗 1~8h,但通常在 550~580℃ 共渗 1.5~4.5h。

(2) 熔盐氮碳共渗 熔盐氮碳共渗能实现少、无污染作业,介质由基盐、再生盐和氧化盐组成。由于主要活性成分 CNO^- 可控制在最佳值 $\pm 1.5\%$,且气流搅动促使温度均匀化,不仅处理周期比气体法短 40%~50%,而且强化效果优良、稳定。

氮碳共渗层由表及里分别为: $\text{Fe}_{2\sim 3}(\text{N}, \text{C})$ 或 $(\text{Fe}, \text{M})_{2\sim 3}(\text{N}, \text{C})$ 为主的化合物层;有 $\text{Fe}_{2\sim 3}(\text{N}, \text{C})$ 和 Fe_4N 弥散析出的主扩散层;增氮铁素体 $\alpha(\text{N})$ 的过渡层。氮碳共渗的优点是:工件尺寸变化微小且渗层兼有良好的耐磨、抗疲劳和减摩性能;在水、海水等介质中耐蚀;能处理回火温度高于 520℃ 的任何牌号的钢铁零件以及刀具、模具,故应用日益广泛。

3. 离子氮碳共渗

离子氮碳共渗技术是通过在渗氮过程中添加含碳介质的方法,加快渗层的形成速率,有效地缩短渗氮周期,提高资源利用率。

离子氮碳共渗工艺是一种环境清洁的、经济的、能赋予工件表面良好性能的工艺方法,从而避免环境污染、降低生产成本。

4.2.5 渗其他元素

1. 渗硼

渗硼是将工件置于含硼介质中,经加热、保温,使硼原子渗入工件表层的化学热处理工艺。由于硼在钢中的溶解度很小,主要与铁和钢中某些合金元素形成硼化物,因此渗硼层一般由 Fe_2B 和 FeB 组成,但也可获得只有单一 Fe_2B 的渗层。单相渗的 Fe_2B 渗层硬度高、脆性小,是比较理想的渗硼层。

渗硼方法有固体渗硼、气体渗硼、电解渗和盐浴渗硼。

固体法和非电解型的熔盐法渗硼工艺应用较广。前者适用于几何形状复杂,包括带有小孔、螺纹和不通孔的零件;后者处理几何形状简单而渗硼后需做淬火处理以提高基体强度的零件。

固体渗硼:中、小零件整体渗硼采用粒状和粉末状介质,大件及局部渗硼采用膏剂。这些介质均由供硼剂(可分别用 B_4C 、 B-Fe 、非晶态硼粉)、催渗剂(KBF_4 、 NH_4Cl 、 NH_4F 等)以及调节活性、支承工件的填料(Al_2O_3 、 SiC 、 SiO_2 等)组成。渗硼可在 650~1000℃ 进行,常用 850~950℃;保温 2~6h,不同钢种可获得 50~200 μm 深的渗硼层。

盐浴渗硼所用的盐浴有:以硼砂为基,添加 5%~15%氯化盐的盐浴;以氯化盐为基添加 BC 或再加 SiC 的盐浴。黏附于工件上的盐垢在处理,甚至直到淬火后仍可局部残存,应仔细清洗干净。

渗硼剂活性较高时,形成双相型($\text{FeB-Fe}_2\text{B}$)渗硼层;适当降低活性可获

得 Fe_2B 单相层。含有铬、钼、镍、钨、钛等元素的合金钢形成合金化的硼化物 $(\text{Fe}, \text{M})\text{B}$ 和 $(\text{Fe}, \text{M})_2\text{B}$ 。化合物层之下为硼在铁素体和渗碳体中的固溶体 A (B) 和 $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ 。渗硼层硬度高 (达 1300~1800HV), 耐磨性比渗碳层、淬火层高 3 倍以上, 且加热至 700℃ 仍维持 900HV 以上的高硬度。在硫酸、稀盐酸、醋酸、碱和海水中, 渗硼层的耐蚀性与不锈钢相近。

渗硼已用于处理石油钻机牙轮、泥浆泵缸套、打捞公锥、排污阀等和热作模具, 效果良好。

2. 渗硫

渗硫是工件在含硫介质中加热, 形成以 FeS 为主的工件表面的化学热处理工艺。钢铁工件渗硫后表层形成 FeS 或 $(\text{FeS}+\text{FeS}_2)$ 薄膜, 膜厚度为 5~15 μm 。渗硫层硬度较低, 但减摩作用良好, 能防止摩擦副表面接触时因摩擦热和塑性变形而引起的擦伤和咬死, 但在载荷较高时渗层会很快破坏。

目前工业应用较多的是在 150~250℃ 进行低温渗硫, 如低温电解渗硫, 其工艺流程为:

脱脂→酸洗→清洗→干燥→装夹具→烘干 (预热)→电解渗硫→空冷至室温→清洗→烘干→浸入 100℃ 油中→检验。

其中夹具应使用不易渗硫的材料制成, 如铬不锈钢等。

由于渗硫层是化学转化膜, 因此对于非铁金属及表面具有氧化物保护薄膜的不锈钢等不适用。一般渗硫应在淬火、渗碳、氮碳共渗之后进行。

3. 渗金属

渗金属是指金属原子渗入钢的表面层的过程。它是使钢的表面层合金化, 以使工件表面具有某些合金钢、特殊钢的特性, 如耐热、耐磨、抗氧化、耐腐蚀等。生产中常用的有渗铝、渗铬、渗锌等。将金属工件放在含有渗入金属元素的渗剂中, 加热到一定温度, 保持适当的时间后, 渗剂热分解所产生的渗入金属元素的活性原子便被吸附到工件表面, 并扩散进入工件表层, 从而改变工件表层的化学成分、组织和性能。

(1) 渗铝 钢铁和镍基、钴基等合金渗铝后, 能提高抗高温氧化能力, 提高在硫化氢、含硫和氧化钒的高温燃气介质中的耐蚀能力。为了改善铜合金和钛合金的表面性能, 有时也采用渗铝工艺。

渗铝的方法很多, 冶金工业中主要采用热浸镀、静电喷涂或电泳沉积后再进行热扩散的方法大量生产渗铝钢板、钢管、钢丝等。静电喷涂或电泳沉积后, 必须经过压延或小变形量轧制, 使附着的铝层密实后再进行扩散退火。热浸镀铝可用纯铝浴, 但更普遍的是在铝浴中加入少量锌、钼、锰、硅, 温度一般维持在 670℃ 左右, 时间是 10~25min。机械工业中应用最广的是粉末装箱法, 渗剂主要由铝铁合金 (或纯铝、氧化铝) 填料和氯化铵催化剂组成。渗铝主要用于化工、

冶金、建筑部门使用的管道、容器，能节约大量不锈钢和耐热钢。在机械制造部门，渗铝的应用范围也不断扩大。低碳钢工件渗铝后可在 780℃ 下长期工作。在 900~980℃ 环境中，渗铝件的寿命比未渗铝件显著提高。18-8 型不锈钢和铬不锈钢渗铝后，在 594℃ 硫化氢气氛中，耐蚀能力比未渗铝的大大增加。760℃ 时在含铅燃料燃烧产物的腐蚀下工作的汽车排气阀，或是在 900℃ 下工作的燃气轮机叶片，渗铝后的耐蚀性都有明显提高。

(2) 渗铬 碳素钢和合金钢（包括耐热钢和高温合金）在渗铬后，可提高耐蚀、耐磨和抗高温氧化性能。

渗铬主要有粉末法、气体法和熔盐法，其中以粉末法在工业上应用较多。粉末渗剂由铬粉、卤化铵和氧化铝组成。渗铬温度为 1000~1100℃，保温时间一般为 4~8h。渗铬后的镍基合金，在 850℃ 时有相当高的抑制硫化物腐蚀的能力，可用于燃气轮机叶片等零件。渗铬后的热锻模和喷丝头等耐磨性提高，使用寿命成倍增加。许多与水、油或石油接触的部件都采用渗铬处理，以抵抗多种介质的腐蚀。渗铬后的钢件还可代替不锈钢用于各种医疗手术器械和奶制品加工器件。

(3) 渗锌 工件渗锌后可提高耐大气腐蚀能力。这是因为锌比铁更显正电性，在腐蚀介质中锌首先被腐蚀，使基体受到保护。工业上多采用粉末渗锌，即以锌粉作为渗剂，也有加惰性或活性材料的，一般在 380~400℃ 下进行，通常保温 2~4h。热浸渗锌是将工件浸入 400~500℃ 的熔融纯锌中，扩散渗入，渗锌层与基体有良好的结合力，厚度均匀，适用于形状复杂的工件，如可以作为带有螺纹、内孔等工件的保护层。碳钢渗锌已用于紧固件、钢板、弹簧、电台和电视台天线等产品。

第 5 章

金属表面镀层技术



【学习目标】

- 理解电镀的概念、分类、原理及工艺过程。
- 熟练掌握电刷镀、化学镀的概念、原理及工艺。
- 了解单金属电镀和合金电镀的工艺。



【导入案例】

奔驰 SLS AMG 是 AMG 级别的顶级产品，是优雅外形与高强动力结合的典范，价格昂贵、动力强劲而不乏豪华气息。全球高端汽车改色贴膜专家 WOO 汽车美工坊总店出品奔驰 SLS 车身改色贴膜采用了镜面电镀银汽车改色膜。电镀银的贴膜使车身更加美观、大气、庄严、豪华。图 5-1 所示为轿车车身镀膜改色。



图 5-1 轿车车身镀膜改色

5.1 电镀技术

电镀工业历史久远，通过电镀，可以在机械零件及工艺品上获得保护装饰及有各种功能的镀层。通过电镀，可以提高金属的耐蚀性、耐磨性、装饰性及导电性、导磁性等。电镀还可以修复表面受磨损和破坏的工件。图 5-2 所示为电镀后的各类零部件。



图 5-2 电镀后的各类零部件

5.1.1 电镀的概念及分类

电镀是利用电解的方式,使金属或合金沉积在工件表面,从而获得均匀、致密、结合力良好的金属层的过程。电镀时待镀工件与电源负极相连作为阴极,浸入含有欲沉积金属离子的电解质溶液中,阳极为欲沉积金属的板或棒,某些电镀也使用石墨、不锈钢、铅或铅锡合金等不溶性阳极。

电镀按施镀方式可分为挂镀、滚镀、连续电镀和刷镀等,可以根据镀件的尺寸和批量选择合适的电镀方式。其中,挂镀是最常见的一种电镀方式,电镀镀件悬挂在导电性能良好的挂具上,再浸入镀液中作阴极,适合于一般尺寸或尺寸较大的工件的电镀,如自行车的车把、汽车的保险杠等。滚镀也是一种常见的电镀方式,适用于小尺寸、大批量生产的零件的电镀,电镀时镀件置于多角形的滚筒中,依靠自身重力来接触滚筒内的阴极。

5.1.2 电镀的原理及工艺

1. 电镀的基本原理

把预镀工件置于装有电镀液的镀槽中,镀件接直流电源的负极,作为阴极;而镀层金属或石墨等也置于镀槽中并接直流电源的正极,作为电镀时的阳极。通电后,镀液中的金属离子在阴极附近因得到电子而还原成金属原子,进而沉积在阴极工件表面上,从而获得镀层。电镀件主要依靠的是电化学原理,所以电镀要有三个必要条件:电极电位差、镀液和电源。下面以镀铜为例说明电镀的基本过程。图 5-3 所示为电镀的基本原理。

将工件置于以硫酸铜为主要成分的电镀液中作为阴极,金属铜作为阳极。接通直流电源后,电流通过两极及两极间的含 Cu^{2+} 电解液,电镀液中的阴、阳离子会发生“电迁移”现象,即在电场作用下,阴离子向阳极移动,阳离子向阴

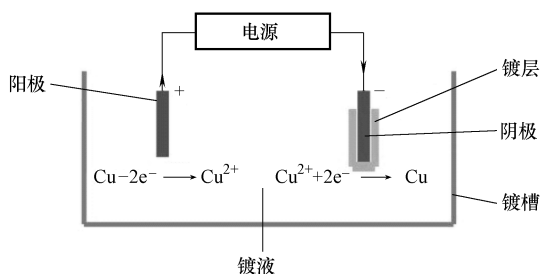
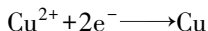


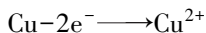
图 5-3 电镀的基本原理

极移动。铜离子在阴极上被还原沉积成镀层，阳极的金属铜被氧化成 Cu^{2+} 。其化学反应如下：

阴极（工件）上的化学反应是还原反应：



阳极上的反应为氧化反应：



电镀后的镀层要完整、均匀、致密，达到一定的厚度要求且与基体金属结合牢固，还要具有一定的物理化学性能，这样的镀层才能起到良好的保护作用。

2. 影响电镀层质量的因素

影响电镀层质量的因素很多，这里主要介绍镀液组成、阴极电流密度、温度及表面预处理等。

(1) 镀液组成 镀液的组成主要包括以下几个部分：

1) 主盐。主盐是指含有能在阴极上沉积出镀层金属的离子的金属盐。其他条件（温度、电流密度等）不变时，主盐浓度越高，金属越容易在阴极析出，但是阴极极化下降，使得镀层晶粒粗大，尤其在电化学极化不显著的单盐镀液中更为明显。主盐浓度过高，也要采用较高的阴极电流密度，镀液分散能力和稳定性下降，废液处理成本增加，生产成本增加。若主盐浓度过低，虽然镀液分散能力和覆盖能力较好，阴极极化作用也比浓度高时好，但其导电能力差，允许使用的阴极电流密度小，阴极电流效率低，沉积速率低，生产效率低。因此主盐的浓度要在一个合适的范围，同一种类型的镀液，如果使用要求不同，其主盐浓度也不同。

2) 附加盐。附加盐是指除主盐外，主要为提高镀液的导电性而加入的碱金属或碱土金属的盐类（包括铵盐），也称为导电盐。附加盐还可以改善镀液的深镀能力、分散能力和覆盖能力，改善镀层质量，使镀层更细致、紧密。例如，镀镍液中加入的硫酸钠和硫酸镁，镀铜液中加入的硝酸钾和硝酸铵等。但是，如果附加盐过多，会降低主盐的溶解度，镀液可能会出现混浊的现象，所以附加盐要适量。

3) 络合剂。一般将能络合住主盐中金属离子的物质称为络合剂。镀液中如

果没有络合离子,就称为单盐镀液。这种镀液稳定性差,镀层晶粒粗大,镀层质量较差。加入络合离子后,阴极极化增大,使镀层结晶细密,同时促进阳极溶解。但是镀液中络合离子超过络合主盐金属离子的需要量,就会形成游离络合离子,若游离络合离子含量过高,会降低阴极电流效率,使镀层沉积速率减慢甚至镀不上镀层,所以络合剂含量也要适当。

4) 缓冲剂。电镀的正常进行要在一定的 pH 值条件下进行,缓冲剂一般是由弱酸和弱酸盐或弱碱和弱碱盐组成的能使镀液酸度、碱度稳定的物质。缓冲剂可以减小镀液 pH 值的变化幅度,如镀镍液中的 H_3BO_3 和焦磷酸盐镀液中的 Na_2HPO_4 等。

5) 添加剂。为了改善镀液的性能和镀层的质量,在镀液中加入少量的有机物,这些物质称为添加剂。按照添加剂在镀液中所起的作用不同,主要分为以下几类:

① 光亮剂:能增加镀层光泽的物质。初级光亮剂主要包括含有磺酰基或不饱和碳键的糖精、对甲苯磺酰胺等。次级光亮剂主要是含有不饱和键的醛类、酮类、炔类、氰类及杂环类的物质。前两类光亮剂与含有不饱和键的磺酸化合物配合,可以进一步提高镀层光亮平整度。

② 整平剂:能够有效提高镀层平整度的物质。整平剂的加入可以使工件微观低谷处获得比工件微观凸起处更厚的镀层。

③ 润湿剂:能降低电极与溶液之间的界面张力,使溶液易于在电极表面铺展。常用的润湿剂有十二烷基硫酸钠等。此外,润湿剂又称防针孔剂,因为它可以促使气泡脱离电极表面,从而抑制镀层中针孔的产生。

④ 应力消减剂:可以降低镀层的应力,提高镀层的韧性。

⑤ 镀层细化剂:促使镀层晶粒细小、致密。

(2) 阴极电流密度 阴极电流密度与电镀液的成分、主盐浓度、镀液 pH 值、温度、搅拌等因素有关。电流密度过低,阴极极化作用减小,镀层结晶粗大,甚至没有镀层。电流密度由低到高,阴极极化作用增大,镀层变得细密。但是电流密度增加过高,会使结晶沿电力线方向向镀液内部迅速生长,镀层会产生结瘤和树枝状晶,尖角和边缘甚至会烧焦。同时,电流密度过大,阴极表面会强烈析出氢气, pH 值变大,金属的碱盐就会夹杂在镀层之中,使镀层发黑。而且,电流密度过大,也会导致阳极钝化,从而使镀液中缺乏金属离子,可能会获得海绵状的疏松镀层。每种镀液都有一个最理想的电流密度范围。

(3) 温度 温度也是电镀时要考虑的一个重要因素。随着温度的升高,粒子扩散加速,阴极极化下降,温度升高也使离子脱水过程加快,离子和阴极表面活性增强,也会降低电化学极化。因此,镀液温度升高,阴极极化作用下降,镀层结晶粗大。生产中升高镀液的温度是为了增加盐类的溶解度,使镀液导电能力

和分散能力提高，还可以提高电流密度上限，提高生产效率。电镀温度也要合理控制，使其在最佳温度范围内。

(4) 表面预处理 电镀前要对工件进行表面预处理，主要去除毛刺、夹杂、残渣、油脂、氧化皮、钝化膜等，表面预处理后工件露出洁净、有活性的基体金属表面。这样才有可能获得连续、致密、结合良好的镀层。如果预处理不当，镀层和基体结合不良，会导致起皮、剥落、鼓泡、毛刺、发花等缺陷。

3. 电镀的工艺流程

电镀的工艺流程一般包括电镀前表面预处理、电镀、电镀后处理三个阶段。

(1) 电镀前表面预处理 电镀前的表面预处理是为了获得洁净、有活性的基体金属，为获得高质量镀层做准备。预处理主要有磨光、脱脂、除锈、活化等。为了使工件表面粗糙度达到一定要求，可以先用磨光或抛光方法来，再用化学、电化学方法去除油脂；用机械、酸洗或电化学方法除锈；最后的活化处理一般是在弱酸中浸泡一段时间。

(2) 电镀 工业生产中，电镀的实施方式多种多样，根据镀件的形状、尺寸和批量的不同，可以采用不同的施镀方式。其中挂镀是最常见的一种施镀方式。适用于普通形状和尺寸及较大的零件。挂镀时零件悬挂于用导电性能良好的材料制成的挂具上，然后浸没在镀液中作为阴极，两边适当的位置放置阳极。图 5-4 所示为通用电镀挂具形式和结构。

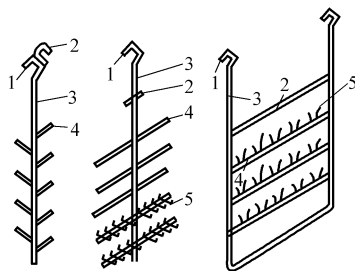


图 5-4 通用电镀挂具形式和结构

1—吊钩 2—提杆 3—主杆
4—支杆 5—挂钩

挂具和阴极杆的接触是否良好，对电镀质量至关重要，尤其是在大电流镀硬铬及装饰性电镀

中采用阴极移动的搅拌时，往往因接触不良而产生接触电阻，使电流不通畅。因而产生断续停电现象，引起镀层结合力不良，还会影响镀层厚度，造成耐蚀性能降低。因此要求在加工挂具和使用时，要保持挂具与阴极杆之间的良好的接触。导电杆截面常用的有圆形及矩形，要求挂钩设计时的悬挂方法也不同。导杆截面形状与挂钩的接触情况如图 5-5 所示。图 5-6 所示为汽车零部件挂镀生产现场。

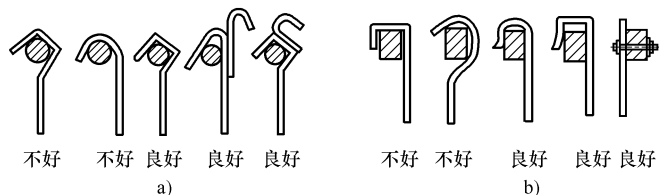


图 5-5 导杆截面形状与挂钩的接触情况

a) 圆形截面 b) 矩形截面



图 5-6 汽车零部件挂镀生产现场

如果试样尺寸较小或批量较大,可以采用滚镀。滚镀是将镀件置于多角形的滚筒中,依靠自身重力来接触筒内的阴极,在滚筒转动的过程中实现电镀沉积。滚镀比挂镀节省劳动力,生产效率高,设备维修少,占地面积小,镀层均匀,但是滚镀不适于太大和太轻的工件的电镀,且滚镀槽电压高,槽液温升快,镀液带出量大。图 5-7 所示为滚镀的原理。

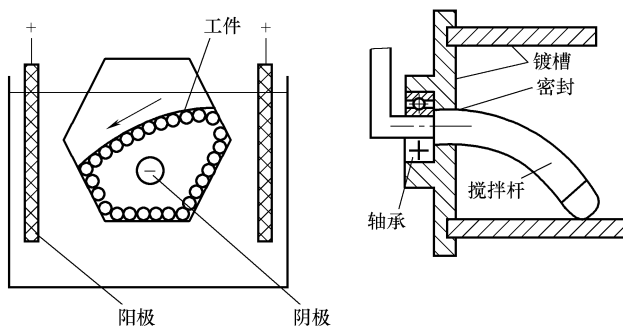


图 5-7 滚镀的原理

如果对工件进行局部施镀或修补,可以采用刷镀。成批的线材和带材可以采用连续镀。图 5-8 所示为连续镀的原理。

(3) 电镀后处理 电镀后处理主要有钝化处理、除氢处理、表面抛光。钝化处理是为了提高镀层的耐蚀性,还可以增加镀层光泽和抗污染能力。除氢处理是为了避免镀件产生氢脆,一般是在

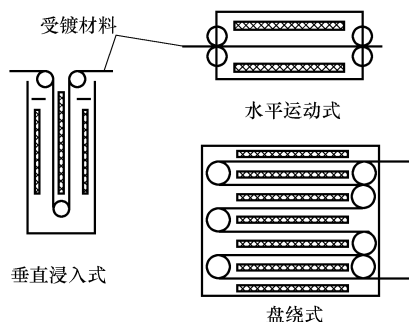


图 5-8 连续镀的原理

一定温度下热处理几个小时。表面抛光是电镀层进行精加工，降低表面粗糙度，使镀层获得镜面装饰性效果，还可以提高耐蚀性。

5.1.3 单金属和合金电镀

1. 单金属电镀

(1) 镀锌 镀锌主要用于钢铁材料表面的防护性镀层。对钢铁材料来说，镀锌层是阳极镀层，兼有电化学保护和机械保护的双重作用，耐蚀性良好。镀锌层的防护能力与镀锌层厚度和孔隙率有关，镀层越厚，孔隙率越低，耐蚀性越好。镀锌层的厚度至少要满足零件在设计寿命期内的正常工作需要。一般镀锌层厚度为 $6\sim 20\mu\text{m}$ ，用于恶劣条件下的工件镀锌层厚度要在 $25\mu\text{m}$ 以上。相同厚度的镀锌层，经过钝化处理后的防护能力提高了 $5\sim 8$ 倍。钝化膜还具有多种色彩，甚至可以获得香味镀锌。

镀锌液分为碱性镀液、中性镀液和酸性镀液三种。碱性镀液有氰化物镀液、锌酸盐镀液和焦磷酸盐镀液等；中性镀液有氯化物镀液、硫酸盐光亮镀液等；酸性镀液有硫酸盐镀液、氯化铵镀液等。

由于镀锌具有成本低、耐蚀性良好、美观和耐储存等优点，广泛应用于轻工、仪表、机械、农机、国防等领域。但镀锌层对人体有害，所以不宜用在食品工业中。图 5-9 所示为镀锌后的卷材。

(2) 镀铜 电镀铜主要用于以锌、铁等金属作为基体的材料。这些金属表面获得的镀铜层属于阴极镀层。当镀铜层有缺陷或受到破损，或有空隙时，在腐蚀介质的作用下，基体金属作为阳极会加快腐蚀，比未镀铜时腐蚀得更快。所以，单镀铜很少用于防护装饰性镀层，而是常作为其他镀层的中间镀层，以提高表面镀层金属和基体的结合力。采用厚镀铜（底层）加薄镀镍的镀层，可以减少镀层孔隙并减少镍的消耗。渗碳或渗氮时镀铜层还可以保护局部不需要渗碳和渗氮的部位，因为碳和氮在铜中的扩散和渗透很困难。钢丝上镀厚铜来代替铜导线，可以减少铜的消耗量。

镀铜液的种类很多，有氰化物镀铜液、硫酸盐镀铜液、焦磷酸盐镀铜液、柠檬酸盐镀铜液、氨三乙酸镀铜液及氟硼酸盐镀铜液等。图 5-10 所示为电镀铜、银和金后的钢珠。

(3) 镀铬 铬是一种微带天蓝色的银白色金属。铬在大气中具有强烈的钝化能力，会生成一层很薄的致密氧化膜，表现出很好的化学稳定性。铬在碱液、硝酸、硫酸、硫化物及许多有机酸中都很稳定；但铬能溶于氢卤酸和热的浓硫酸。镀铬具有良好的耐蚀性，浸润性很差，表现出憎水、憎油的性质。

铬还有较高的硬度，良好的耐磨性，较好的耐热性，铬在空气中加热到 500°C 时，其外观和硬度无明显变化，大于 500°C 时开始氧化，大于 700°C 时开始

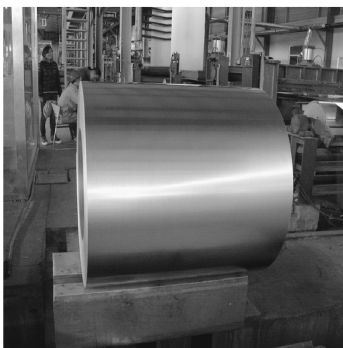


图 5-9 镀锌后的卷材

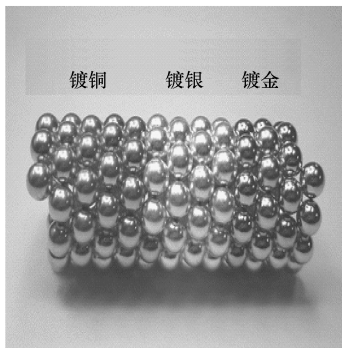


图 5-10 电镀铜、银和金后的钢珠

变软。铬的反光能力也很强，仅次于银。

按用途的不同，铬镀层可以分为防护装饰性镀铬和功能性镀铬两类。防护装饰性镀铬层较薄，可以防止基体金属生锈并美化外观。功能性镀铬一般是为了提高机械零件的硬度、耐磨性、耐蚀性和耐高温性，镀层一般较厚。功能性镀铬按应用范围的不同又分为硬铬、乳白铬和松孔铬镀层。

镀铬液的组成比较简单，主盐不是镀层金属铬的盐类，而是铬酐，还有少量起催化作用的硫酸、氟化物、氟硅酸等。电镀铬时一般以铅合金为阳极，电镀过程中要不断补充铬酐，但是六价铬的毒性较大，现在多以三价铬代替六价铬。图 5-11 所示为镀硬铬后的零部件。



图 5-11 镀硬铬后的零部件

(4) 镀镍 镍具有银白色微黄的金属光泽，是铁磁性物质。镍的钝化能力很强，在空气中能形成一层极薄的钝化膜，化学稳定性很高，表面可以长久保持不变的光泽。常温下，镍对大气、水、碱、盐和有机酸都表现出较好

的耐蚀性。镍易溶于稀酸，在稀盐酸和稀硫酸中溶解得都比较慢，但是在稀硝酸中溶解得比较快。镍遇到发烟硝酸则呈钝态，镍与强碱不发生作用。

镍的电极电位比铁的电极电位正，所以对于铁来说，镍是阴极镀层，只有镀层完整无缺时，才能对铁基体起到良好的保护作用。但是，镍镀层一般孔隙率比较高，所以镍镀层常与其他金属镀层构成多层体系，以提高耐蚀性，镍作为底层或中间层来降低孔隙率，如 Ni/Cu/Ni/Cr、Cu/Ni/Cr 等组合镀层。有时也用镍镀层作为碱性介质的保护层。

镍镀层的性能与镀镍工艺密切相关，工艺不同，镀镍层的性能就不同。即使使用同一镀液，如果操作条件和参数不同，所获得的镀层性质也不同。

镀镍层根据应用可分为防护装饰性镀层和功能性镀层两大类。防护装饰性镀镍层主要用于低碳钢、锌铸件及某些铝合金和铜合金的基体防腐，并通过抛光暗镍或直接镀光亮镍获得光亮镀镍层，达到装饰的效果。但是，镍在大气中容易变暗，所以光亮镀镍层上往往需要再镀一薄层铬，使其耐蚀性更好，外观更美丽。如果在光亮镍镀层上镀一层金或一层仿金镀层，并覆着有机物，就会获得金色镀层。自行车、家用电器仪表、缝纫机、汽车、照相机等上的零件都使用镀镍层作为防护装饰性镀层；功能性电镀镍层主要用于修复被磨损、腐蚀或加工过量的零件，这种镀层要比实际需要的厚一些，再经过机械加工使其达到规定的尺寸。电镀镍使用的主盐类主要是硫酸镍和氯化镍。图 5-12 所示为化学镀镍后的一元硬币。



图 5-12 化学镀镍后的一元硬币

2. 合金电镀

通过合金电镀的方法来改善镀层的性能，可以获得数百种性能各异的镀层，这对于解决装饰性、耐蚀性、耐磨性、磁性、钎焊性、导电性等方面的问题有很大的作用。因此，合金电镀是获得各种性能镀层的有效方法，它为电镀工业的发展开辟了广阔的前景。

用电镀的方法获得的合金，还具有许多与热熔方法不同的特点：

- 1) 可获得由高熔点与低熔点金属组成的合金。
- 2) 可获得热熔相图没有的合金。
- 3) 可获得非常致密、性能优异的非晶质合金。
- 4) 可获得水溶液中难以单独沉积金属的合金。
- 5) 控制一定的条件还可使电位较负的金属优先析出。

合金电镀通常按合金含量最高的元素来分类，因此，可以将合金分为铜（基）合金、银（基）合金、锌（基）合金、镍（基）合金等。

铜锡合金具有孔隙率低、耐蚀性好、容易抛光和直接镀铬等优点，是目前应用最广的合金镀层之一。

氰化电镀铜锡合金采用氰化物镀液，其主要原因是镀层的成分和色泽容易控制，镀液的分散能力好，通过改变镀液的组成和条件，可以获得低锡、中锡和高锡等一系列色泽不同的铜锡合金镀层。其缺点是镀液含有大量有毒的氰化物，而且操作温度较高，故对生产车间的安全要求严格。低锡青铜镀液的组成和工艺条件见表 5-1。

表 5-1 低锡青铜镀液的组成和工艺条件

溶液成分及工作条件	低氰	低氰光亮	中氰	中氰光亮
氰化亚铜 (CuCN)/(g/L)	20~25	20~30	35~42	29~36
锡酸钠 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)/(g/L)	30~40	10~15	30~40	25~35
游离氰化钠 (NaCN)/(g/L)	4~6	5~10	20~25	25~30
氢氧化钠 (NaOH)/(g/L)	20~25	8~10	7~10	6.5~8.5
三乙醇胺 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$)/(g/L)	15~20			
酒石酸钾钠 ($\text{KNa} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)/(g/L)	30~40			
醋酸铅 [$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]/(g/L)		0.01~0.03		
焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)/(g/L)				30~40
碱式硫酸铋 [$(\text{BiO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$]/(g/L)				0.01~0.03
明胶/(g/L)				0.1~0.5
OP 乳化剂/(g/L)				0.05~2.0
温度/ $^{\circ}\text{C}$	55~60	55~65	55~60	64~68
阴极电流密度/(A/dm^2)	1.5~2.0	2~3	1~1.5	1~1.5

5.1.4 电镀的发展趋势

目前,电镀在电子电器行业应用较多。电路板、电路连接器和其他类似金属部件都需要进行电镀。电信行业的强势发展和电子设备需求的不断增加,极大地推动了电镀的应用。电镀在新兴电子行业,如微光电子行业发展中也不可或缺,绝大多数现代传感器都采用了电镀技术。计算机设备需求的增加、全球汽车行业的生产增加也给电镀行业提供了良好的发展前景。特别是人类对车内安全及娱乐系统需求的日益增加,都有望给电镀电子器件生产带来新的增长点。

未来欧洲仍是全球最大的电镀市场。中国是电镀大国,各种先进电镀技术在中国都有体现。但是我国电镀行业的发展很不平衡,东南沿海一带经济发达省份的电镀发展较快,其技术水平、经济效益都较好,而其他地区相当一部分电镀企业处于半停产状态,企业长期存在生产资源结构不合理,普通级电镀生产能力过剩的状况。还有就是生产能力利用率不足,目前国内电镀行业平均生产能力利用率不足 70%,低于国内外一般划定的 75% 的临界线。很多企业只能在生存中求发展。2014 年电镀行业总体从业人员达到近百万人,年均增长率在 10% 左右。但是电镀方面的专业技术人员不到职工总数的 10‰,平均每个企业不足两名,这也是目前电镀行业技术水平发展受到制约的因素之一。

2014 年中国电镀行业市场规模达到 289 亿元,比 2013 年增长 9.57%,自 2012 年市场发展减缓以来,行业发展较为平稳,市场规模基本是稳步上升中。电镀工业仍然有着广阔的应用前景,只是热点的领域有所变化,向着绿色环保方向发展。企业数可能会大幅下降,但产值、利润不一定会下降,先进制造业必然会推动先进的电镀业。随着全球制造业的进步和贸易的复苏,汽车、飞行器及电子行业的强劲发展将推动全球电镀行业的增长,预计到 2020 年全球电镀行业市

场规模将达到 1000 亿元。

5.2 电刷镀技术

1. 电刷镀的原理和特点

(1) 电刷镀的基本原理 电刷镀是在槽镀的基础上发展起来的。电刷镀不需要镀槽，只需要在不断供应电解液的情况下，把与电源正极连接的镀笔在与电源负极相连的镀件表面擦拭，通过电化学反应快速沉积金属的工艺。图 5-13 所示为电刷镀的工作原理。

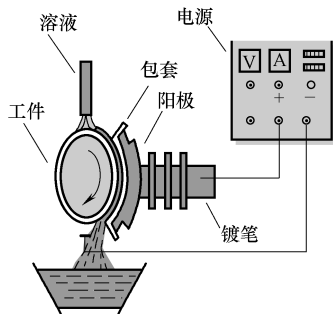


图 5-13 电刷镀的工作原理

镀笔是电刷镀的重要工具，与电源正极相连接，作为刷镀的阳极，图 5-14 所示为不同形状的电刷镀阳极。预镀工件与电源负极相连接，作为电刷镀的阴极。

镀笔上装有形状和尺寸能与待镀金属面良好接触的石墨或金属材料，同时外面包裹一层浸满镀液的棉套或涤纶套。图 5-15 所示为镀笔的结构。刷镀时，镀笔以一定的相对运动速度在工件表面移动，并施加适当的压力，在镀笔和镀件的间隙中有镀液流过，镀液中的金属离子在电场力的作用下扩散到镀件表面，在镀件表面获得电子后被还原为金属原子，这些金属原子沉积、结晶，形成了金属镀层。电刷镀时间越长，所得的镀层越厚。

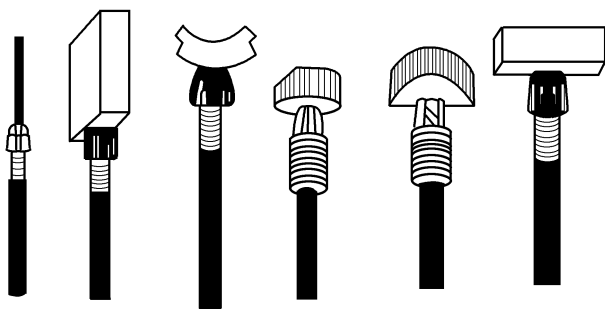


图 5-14 不同形状的电刷镀阳极

(2) 电刷镀的特点 电刷镀虽然也是金属的一种电沉积过程，其基本原理与普通电镀相同，但是电刷镀和普通的槽镀相比又有自身的特点，具体如下：

1) 设备简单、体积小、便于移动。可在现场流动作业，特别适用于大重型

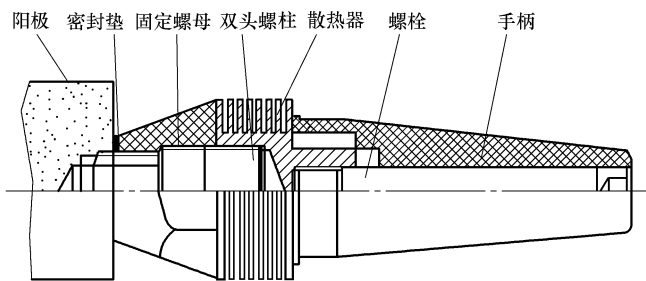


图 5-15 镀笔的结构

零件的现场原地修复或野外抢修。

2) 工艺简单，操作灵活方便。可以全部表面处理，也可以局部表面处理。在镀笔接触到的地方，都可以形成金属或合金镀层，尤其适用于形状复杂表面。

3) 生产效率高，刷镀的速度是一般槽镀的 10~15 倍；辅助时间少；可节约能源，是槽镀耗电量的几十分之一；镀液中金属离子含量高，所以沉积速度快（比槽镀快 5~50 倍）。

4) 操作安全，对环境污染小。刷镀的溶液不含氰化物和剧毒药品，可循环使用，耗量小，不会因大量废液排放而造成污染。镀液性能稳定，对环境污染小，便于储存和运输。

5) 劳动强度大，镀液溅洒较多，镀液消耗大。阳极包裹材料消耗大，不适用于大批量生产。

2. 电刷镀溶液

电刷镀溶液是电刷镀技术的关键，按其作用可分为预处理液、刷镀液、钝化液和退镀液。

(1) 预处理液 预处理液主要包括用于电解脱脂的电净液和电解浸蚀的活化液。

(2) 刷镀液 刷镀液使用的金属镀液多达上百种。根据镀层的化学组成可分为单金属镀液、合金镀液和复合金属镀液三类。与普通电镀溶液比较，电刷镀溶液的金属离子浓度高，导电性更好；镀液覆盖能力高，分散能力好；施镀过程中溶液 pH 值较稳定，镀液成分也稳定，无需调整；同时刷镀液的毒性、腐蚀性小，不燃，不爆，可长期保存。常见电刷镀镍所用镀液及工艺条件见表 5-2。

表 5-2 常见电刷镀镍所用镀液及工艺条件

溶液组成及工艺条件	特殊镍	快速镍	低应力镍	半光亮镍
硫酸镍/(g/L)	395~397	250~255	360	300
氯化镍/(g/L)	15			
盐酸/(g/L)	21			

(续)

溶液组成及工艺条件	特殊镍	快速镍	低应力镍	半光亮镍
乙酸铵/(g/L)		23		
柠檬酸铵/(g/L)		56		
氨水/(mL/L)		105		
乙酸/(mL/L)	68~70		30	48
乙酸钠/(g/L)			20	
硫酸钠/(g/L)				20
氯化钠/(g/L)				20
草酸铵/(g/L)		0.1		
对氨基苯磺酸/(g/L)			0.1	
十二烷基硫酸钠/(g/L)			0.01	0.1
pH 值	0.3	7.5	3~4	2~4
温度/℃	15~50	15~50	15~50	15~50
工作电压/V	10~18	8~14	10~16	4~10
银/阳极相对运动速度	5~10	6~12	6~10	10~14

(3) 钝化液 常用的钝化液有硫酸盐、铬酸盐、磷酸盐等溶液，能够在锌、铝、镉等金属表面形成提高耐蚀性的钝化态氧化膜。

(4) 退镀液 退镀液通常是反接电流后，采用电化学的方法，使用退镀液来除去零件表面不合格或多余的镀层。注意退镀时防止镀液对金属基体的过腐蚀。根据需去除的镀层种类不同，退镀液的组成也不同，其成分比较复杂，种类也很繁多，一般都是由不同的酸类、碱类、盐类、金属缓蚀剂、缓冲剂和氧化剂等组成的。

3. 电刷镀的工艺

(1) 电刷镀的工艺步骤 电刷镀的工艺流程一般是：镀前预处理→零件刷镀→镀后处理。具体的实施工艺路线为：表面修整→表面清理→电净处理→水洗→活化处理→镀过渡层→镀工作层→镀后处理。

1) 镀前预处理后表面修整后的表面粗糙度 Ra 值要在 $5\mu\text{m}$ 以下。再用机械及化学方法除去表面油污及锈迹，清洗后再用电解脱脂和活化处理。

2) 镀过渡层是为了保证镀层与基体结合良好，选用特殊镍、铁、铜等作为底层或过渡层，厚度一般为 $2\sim 5\mu\text{m}$ ，然后按要求再镀需要的金属镀层，即工作镀层。

3) 工作表面最后刷镀的镀层的作用是满足表面的力学性能、物理性能、化学性能和装饰性能等特殊要求，该镀层能直接起耐磨、减摩及防腐的作用。电刷镀的工作镀层较厚，一般为 $0.3\sim 0.5\text{mm}$ 。镀层厚度过大，则镀层与基体结合不良，镀层内应力加大，容易引起裂纹并使结合强度下降，甚至使镀层脱落。如果用于补偿零件磨损而进行电刷镀时，镀层厚度要增加。

4) 镀后处理是刷镀完毕要立即进行镀后处理，如烘干、打磨、抛光、涂油

等。用来彻底清除镀件表面的水迹和残留镀液等残积物，以保证刷镀零件完好如初。

(2) 电刷镀的工艺参数 电刷镀的工艺参数主要有电源极性、镀笔与工件的相对运动速度、刷镀工作电压。图 5-16 所示为电刷镀的工作现场。

1) 电刷镀时，镀笔接直流电源的正极，工件接直流电源的负极，称为正接。

2) 电刷镀时，镀笔与工件的相对运动速度的最佳值是 $10 \sim 20\text{m/min}$ 。如果相对运动速度太大，则镀液容易飞溅散失，电流效率降低，使沉积速度减慢，甚至镀不上；如果相对运动速度太小，会导致镀层结晶粗糙，甚至烧伤。

3) 电刷镀一般通过电压来控制电流参数。电压大小和被镀面积、施镀温度、镀笔与工件相对运动速度有关。一般施镀面积小、施镀温度低、镀笔与工件相对速度小，则电压就越低。



图 5-16 电刷镀的工作现场

4. 电刷镀的应用

电刷镀不仅可以用于机械零部件的维修，还可以改善零部件表面的力学、物理及化学性能。电刷镀广泛应用于机械、冶金、煤炭、水电、石油、化工、交通等行业。例如，滚动轴承、机床导轨、磨具、轴颈等机械零件通过电刷镀可以提高其硬度、耐磨性或对其受损部位进行修补。

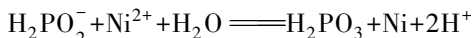
5.3 化学镀技术

硬盘、CPU 和内存被称为计算机的“三大件”。随着计算机技术的发展，计算机硬盘逐步向小型、薄型、大容量和高速度方向发展。在计算机硬盘中用于存储数据的是盘片，它由铝镁合金制成，然后在表面进行化学镀 Ni-P 或 Ni-P-Cu，作为后续真空溅射磁记录薄膜的底层。该镀层要求非磁性、低应力、表面光洁和

均匀。图 5-17 所示为计算机硬盘及化学镀镍后的 CPU。

1. 化学镀的原理和特点

(1) 化学镀的原理 化学镀也称为无电解镀或自催化镀，在表面处理中占有重要的地位。化学镀是指在没有外加电流通过的情况下，利用镀液中还原剂提供的电子，使溶液中的金属离子还原为金属并沉积在工件表面，形成镀层的表面处理技术。酸性化学镀镍溶液中，还原沉积时的反应式为



式中， H_2PO_2^- 是还原剂。

化学镀镍溶液的组成及其相应的工作条件必须使反应只在具有催化作用的工件表面上进行，镀液本身不发生氧化还原反应，以免溶液自然分解、失效。如果被镀金属本身是催化剂，则化学镀的过程就具有催化作用。镍、铜、钴、铈、钯等金属都具有催化作用。

(2) 化学镀的特点 化学镀与电镀相比，具有如下特点：

1) 镀层厚度非常均匀，化学镀液的分散能力非常好，无明显的边缘效应，几乎是工件形状的复制。所以化学镀特别适用于形状复杂的工件，尤其是有深孔、不通孔、腔体等的工件的电镀。化学镀层非常光洁平整，镀后基本不需要镀后加工。

2) 可以在金属、非金属、半导体等各种不同基材上镀覆。化学镀可以作为非导体电镀前的导电底层镀层。

3) 镀层致密，孔隙低，基体与镀层结合良好。

4) 工艺设备简单，不需要外加电源。

5) 化学镀也有其局限性，例如镀层金属种类没有电镀多，镀层厚度一般没有电镀高，化学镀的镀液成本一般比电镀液成本高。

2. 化学镀镍

化学镀镍是化学镀中应用最为广泛的一种方法。化学镀镍多采用次磷酸盐、硼氢化物、氨基硼烷、胍及其衍生物等作为还原剂，其中次磷酸盐由于价格便宜，被广泛应用。

(1) 化学镀镍的工艺及参数 化学镀镍的技术核心是镀液的组成及性能。以次磷酸钠为还原剂的化学镀 Ni-P 镀层是国内外应用最为广泛的化学镀镍技术。按 pH 值的不同，化学镀镍溶液可分为酸性镀液和碱性镀液两大类。碱性镀液的 pH 值范围较宽，镀液较稳定，但沉积速率较慢，镀层的磷含量较低，空隙较大，耐蚀性较差。酸性镀液的沉积速率较快，镀层中磷的含量高，耐蚀性能较好，但



图 5-17 计算机硬盘及化学镀镍后的 CPU

是也存在施镀温度高, 能耗大的缺点。常见化学镀镍所用镀液及工艺条件见表 5-3。

表 5-3 常见化学镀镍所用镀液及工艺条件

镀液组成及工艺条件	酸性镀液 1	酸性镀液 2	碱性镀液
硫酸镍/(g/L)	20~25	25~30	
氯化镍/(g/L)			20~30
次亚磷酸钠/(g/L)	25~30	20~30	18~25
柠檬酸/(g/L)	15~20		
柠檬酸铵/(g/L)			30~40
乙酸钠/(g/L)	30~35		
苹果酸/(g/L)		18~35	
丁二酸/(g/L)		16~20	
乳酸/(g/L)			
硼酸/(g/L)			35~45
pH 值	5~6.5	4.5~6	8~9
温度/℃	85~90	85~95	85~90

(2) 化学镀镍的工艺流程 钢材表面化学镀镍的工艺流程为: 表面整平→清洗→脱脂→水洗→酸浸蚀→水洗→化学镀→水洗→镀后处理。

镀后处理主要是为了消除氢脆, 提高镀层与基体的结合强度和镀层硬度。化学镀镍后在 350~400℃ 加热、保温 1h 热处理, 可以提高镀层的硬度。如果温度高于 400℃, 硬度会下降。图 5-18 所示为某生产企业化学镀镍现场。



图 5-18 某生产企业化学镀镍现场

(3) 化学镀镍层的性能 化学镀镍层的密度低于电镀镍层, P、B 含量越高的镀层密度越小。化学镀镍层的硬度不低于 400~500HV, 经过热处理后其硬度可以超过 1000HV, 且耐磨性比电镀镍层的要高。化学镀镍层的耐蚀性也高于电镀镍的耐蚀性, 尤其是 Ni-P 镀层的耐蚀性更好。

(4) 化学镀镍的应用 化学镀镍有以下几个方面的应用:

1) 在磨具表面强化方面。采用化学镀镍的方法强化磨具表面, 既能提高工

件表面的硬度、耐磨性、抗擦伤性、抗咬合性，又能够起到固体润滑的效果。同时化学镀镍层和基体结合良好，又具有良好的耐蚀性。

2) 在石油和化学工业中的应用方面。化学镀镍兼具优良的耐蚀性和耐磨性两大特点，膜层厚度均匀，不受零件形状、尺寸的限制，即使在形状复杂的零件表面也能获得均匀、致密的膜层。化学镀镍层对含有硫化氢的石油和天然气环境及酸、碱、盐等化学腐蚀介质有着优良的耐蚀性。在普通钢或低合金钢上镀一层 50~70 μm 的 Ni-P 合金，其寿命可提高 3~6 倍。

3) 在汽车工业中的应用方面。化学镀镍主要利用其耐蚀性和耐磨性，可应用于发动机主轴、差动小齿轮、发电机散热器和制动器接头等。如汽车驱动机械的主要部件小齿轮轴，零件加工后在基体表面获得 13~18 μm 的化学镀 Ni-P 层，并且镀后进行适当的热处理，可使工件表面硬度提高至 60HRC 以上，耐磨性大大提高，膜层均匀，不需要加工就可以保证公差和轴的对称性。使用时发现噪声降低，因为膜层使其磨合性和耐磨性得到改善，发动机可以平滑转动。

4) 在航空航天工业方面。国外已经将化学镀镍列入飞机发动机维修指南，采用化学镀镍技术维修飞机发动机的零部件，不仅大大节约了成本，飞机辅助的发电机经过化学镀镍后其使用寿命还会提高 3~4 倍。

5) 在计算机及电子工业方面。计算机硬盘表面化学镀镍可以保护基体不变形，不被磨损和腐蚀。电子元器件表面化学镀镍合金镀层可以降低电阻温度系数或提高钎焊性。

3. 化学镀铜

化学镀铜主要用于非导体材料的金属化处理、塑料制品、电子工业的印制电路板。化学镀铜层的物理、化学性质与电镀法所获得的镀层基本相似。化学镀铜的原理是利用甲醛、次磷酸钠、硼氢化钠和胍等为还原剂， Cu^{2+} 得到电子，在催化表面还原成铜。

(1) 化学镀铜工艺 化学镀铜所用主盐是硫酸铜。化学镀铜液按络合剂可分为酒石酸盐型、EDTA 二钠盐型和混合络合剂型。化学镀铜配方和工艺规范见表 5-4。

表 5-4 化学镀铜配方和工艺规范

镀液组成及工艺条件	酒石酸盐型	EDTA	酒石酸钾钠+EDTA	柠檬酸钠
硫酸铜/(g/L)	5	10	14	6
甲醛/(g/L)	10	5		
乙二胺四乙酸/(g/L)		20	20	
次磷酸钠/(g/L)				28
酒石酸钾钠/(g/L)	25		16	
柠檬酸钠/(g/L)				15
氢氧化钠/(g/L)		14	12	

(续)

镀液组成及工艺条件	酒石酸盐型	EDTA	酒石酸钾钠+EDTA	柠檬酸钠
硼酸/(g/L)				30
硫酸镍/(g/L)				0.5
碳酸钠/(g/L)			45	
硫脲/(g/L)				适量
pH 值	12.8		12.5	9.2
温度/℃	15~25	40~60	15~50	65

甲醛作还原剂时, pH 值在 11 以上, pH 值越高, 铜的还原能力越强, 沉积速度越快。但是过高的 pH 值会造成镀液自发分解, 镀液稳定性降低。所以用甲醛作为催化剂的镀铜液 pH 值宜控制在 12。化学镀铜时温度过低, 易析出硫酸钠; 温度过高, 镀液稳定性下降, 并且施镀过程中需不断地搅拌。

(2) 化学镀铜层的特点和应用 与电镀铜相比, 化学镀铜层含杂质较多, 内应力较大, 硬度、抗拉强度较高, 而延展性较低。化学镀铜主要用于印制电路板及塑料装饰行业。同时, 化学镀铜层可以增强电子元器件的抗电磁干扰能力。大规模集成电路可以用化学镀铜代替铝, 提高了导电性。

4. 化学镀其他金属

(1) 化学镀钴 钴的化学还原能力低于镍, 在以次磷酸盐为还原剂的酸性化学镀钴液中, 钴的沉积速度非常缓慢, 甚至有时得不到钴的化学镀层。只有在碱性镀液中, 钴的沉积速率才较高, 才能获得钴的镀层。

目前, 化学镀钴层主要应用于电子、信息、计算机、通信等行业中作为记忆储存元件、非晶态薄膜等。化学镀钴层有优良的磁性能, 在飞速发展的信息产业中磁记录、磁光记录应用越来越多。

(2) 化学镀铁 与镍、钴、铜相比, 铁的催化能力很低, 沉积作用很弱, 很难直接获得化学镀铁层。只有在金属偶电接触引发的条件下, 才能获得铁的镀覆层。

化学镀铁层具有优良的力学性能、较高的磁导率和饱和磁化强度。在航空、航天、电子、医疗等行业得到了广泛的应用。

5.4 电镀与化学镀的环境保护及职业安全与卫生

1. 安全用电措施

无论电镀还是化学镀, 都要涉及用电。所以, 操作者在操作之前一定要熟悉安全用电措施, 保障用电安全。为了避免触电和危险发生, 必须做好以下措施:

1) 开关刀必须垂直安装, 开关刀断开时应垂直向下, 断开后刀片应不带电。

- 2) 导线必须具有足够的绝缘强度和机械强度。
- 3) 高压设备应加防护栏杆, 并且要有警告标志。
- 4) 如果电源发生故障或其他原因导致停电, 应立即切断所有设备的电源, 防止突然来电造成人身事故或设备被烧坏。
- 5) 接触电气设备时, 手和脚要保持干燥, 操作者要绝对独立, 不要与人、物接触, 不要同时接触两相。电气设备要保持干燥, 杜绝接近潮湿物品。
- 6) 发现设备、电源有任何问题(包括可疑问题)应立即切断电源, 防止设备进一步被损坏。电源损坏要专门的电工维修和排查, 严禁自行修理。
- 7) 若有人触电, 须用绝缘手柄切断电源, 若是高压电源, 救护人员必须要戴绝缘手套、穿绝缘橡胶鞋、穿安全工作服。触电者脱离电源后, 如果处于昏迷状态, 必须将其衣领解开, 仰卧于空气流通的地方, 使其头部低下, 用适当的氨水刺激, 并立即找医生治疗。

2. 环境保护

电镀和化学镀就是用电化学和化学的方法在金属表面形成各种膜层。这些过程中都使用了多种化学药品, 生产中会产生一些有害的气体和液体, 对环境产生不利的影响。所以, 电镀和化学镀的过程中要考虑到环境保护措施, 主要涉及废水、废气和粉尘的处理。

生产中的废水处理原则是尽量少排放或者不排放, 提高溶液循环利用率, 尽量回收和重复利用, 力求经济合理。铬离子和镍离子是电镀和化学镀液中常见的金属离子。其中六价铬的毒性是三价铬的 100 倍。铬中毒会引起皮肤和呼吸系统溃疡, 引起脑膜炎和肺癌, 铬的化合物对水生物有致死作用, 并抑制水体的自净作用。六价铬的浓度达到 0.01mg/L 就能使水生物死亡。镍中毒会引起皮炎、头痛、呕吐、肺出血、虚脱。镍化合物的浓度达到 $0.07\sim 0.1\text{mg/L}$ 会对水生物有毒害作用, 镍浓度达到 0.8mg/L 会对某些鱼类有致死作用。图 5-19 所示为电镀液排放及受污染渔场。



图 5-19 电镀液排放及受污染渔场

对于含铬废水的治理主要是向含有六价铬的水中投入还原剂,使六价铬还原为三价铬,再生成沉淀除去。根据使用的还原剂不同,可分为硫酸亚铁法、亚硫酸氢钠法、铁粉或铁屑法、二氧化硫法。还可以利用离子交换法回收铬酐。含镍离子的镀液可以通过离子交换法回收硫酸镍。

对于生产中的废气,需要有专门的设备及药品进行净化、中和及回收。对于粉尘要用专门的防尘和除尘设备。

3. 配制及使用酸碱溶液和有机溶剂的安全操作规程

(1) 酸溶液的安全操作规程在电镀和化学镀的生产过程中,经常使用多种酸溶液,常用的有硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸、铬酐以及它们的混合溶液等。这些酸不仅有很强的腐蚀性,而且还会挥发出严重的刺激性气体,对环境污染严重,对人体危害也比较大,所以,在配制和使用时,应注意以下安全事项:

- 1) 应配备抽风装置,操作人员要穿戴好防护用品。
- 2) 配制单酸溶液时,应先加水后加酸,禁止将水加入酸中,尤其禁止将水加入浓硫酸中,也不能将酸加入热水中。操作人员要了解酸的特性,不明成分的不同液体不能混合。
- 3) 配制混合酸溶液时,应先向水中加密度小的酸,再加密度大的酸。
- 4) 使用浓硫酸、浓硝酸时,必须在室温条件下操作。
- 5) 若用浓硝酸腐蚀细小通孔管状零件时,应将管状零件同时浸入,不得将一端插入酸中,以防止酸液从另一端喷出。
- 6) 搬运液体酸时,需用专用工具,同时用绳索将其固定在车上,要特别小心,防止容器破损。
- 7) 要用虹吸法把酸从瓶中加入到槽中,严禁简单倾倒,酸容器未使用时应加盖盖好。
- 8) 酸、碱废液应中和处理,达到排放标准后才能排放。
- 9) 酸溶液溅到皮肤上时,应立即用冷水冲洗干净,用质量分数为2%的硫代硫酸钠或质量分数为2%的碳酸钠溶液进行洗涤,然后用水洗净,再涂上甘油。若操作者不小心吸入了酸溶液蒸气,可饮用大量的牛奶和温水,严重的要立即送医院治疗。

(2) 碱溶液的安全操作规程 碱溶液的安全操作规程如下:

- 1) 配制碱溶液和生产操作时,必须穿戴好所需的防护用品,女工一定要戴工作帽。
- 2) 碱液的使用温度不要超过80℃,以防碱溶液蒸气雾粒外逸。
- 3) 零件出槽时,操作应缓慢进行,以免碱液溅到身上。
- 4) 钢铁化学氧化溶液加热时,应先用铁棍将溶液表面硬壳击碎,防止因内压作用溅出的溶液伤人。

5) 碱溶液粘在皮肤上时, 应先用温水洗, 然后用质量分数为 10% 的醋酸溶液洗, 再用冷水洗, 最后涂上甘油或医用凡士林保护皮肤, 严重时应送医院治疗。

6) 生产时打开抽风机。

(3) 有机溶液的安全操作规程 使用有机溶液时, 必须密封蒸气发生源或安装局部排风装置, 使有机溶剂蒸气不致污染工作场所的空气。有机溶剂的槽子, 如果与其他操作场所隔离, 并安装了换气设备, 可以不安装密封设备, 一般应有排气装置。使用有机溶剂的注意事项如下:

1) 盛放有机溶剂的容器应加盖。

2) 很多有机溶剂易着火, 工作场地严禁吸烟。

3) 尽可能在上风向操作, 以免吸入有机溶剂蒸气。

4) 发生中毒时, 立即把中毒者移至通风处, 将头放低, 横卧或仰卧保持体位; 中毒者失去知觉时, 要取出口中异物, 停止呼吸时, 应迅速进行人工呼吸。

(4) 氰化物的安全操作规程 氰化物是剧毒物品, 操作不当将危及人的生命安全, 因此必须严格遵守毒品安全操作制度。

1) 操作时必须打开抽风机, 穿戴好防护用品。

2) 操作者先要熟悉氰化物的特性和危险。

3) 氰化物不能摆放在酸性物质附近, 氰化物溶液与酸性溶液不能共用一个抽风系统。

4) 经过酸溶液腐蚀的工件, 在进入氰化物溶液之前, 必须经过质量分数为 4%~6% 的碳酸钠溶液进行中和处理。

5) 盛放过氰化物的容器和工具必须用硫酸亚铁溶液进行消毒处理, 再用水冲洗干净。

6) 配制和添加氰化物时, 要避免溶液外溅, 氰化物的使用温度不允许超过 60℃。

7) 皮肤有破伤者, 禁止直接操作氰化物。

8) 氰化物中的阳极板需要清理时, 必须在润湿状态下先中和, 清洗干净, 戴好橡胶手套进行清理。

9) 氰化物的废水, 应进行严格的处理, 达到国家排放标准后才可以排放。

10) 氰化物操作工人下班后, 应更换工作服。工作服不能穿回家, 应放在专用更衣柜内, 工作服要定期清洗。严禁在工作场地吸烟、吃食物。下班后须用 10% 的硫酸亚铁溶液洗手。

11) 严格遵守氰化物的领用保管制度。

12) 若氰化物中毒, 可内服质量分数为 1% 的硫代硫酸钠溶液, 并立即送医院抢救。



13) 氰化物应分类严密保管, 应有严格的领用制度。

(5) 电镀、化学镀的其他安全制度 电镀、化学镀的其他安全制度如下:

- 1) 施镀场所必须备有灭火器及沙土。
- 2) 一切电热设备要有专人管理。
- 3) 易燃药品不可靠近火源。
- 4) 离开施镀场所时要仔细检查抽风装置、水、电源是否关好。
- 5) 易分解具有爆炸性的药品, 要注意防潮和防止阳光直射, 注意通风良好。
- 6) 盛放易挥发物品的容器要加盖子。
- 7) 有机涂料烘干时, 必须打开烘箱的排气孔, 烘箱应有防爆措施。

第 6 章

金属表面转化膜技术



【学习目标】

- 理解金属表面转化膜技术的概念、分类及用途。
- 熟悉金属表面转化膜的设备装置、工艺条件及应用范围。
- 掌握金属表面转化膜的结构、工艺流程及性能特点等基本操作技能。



【导入案例】

春秋时期，越王勾践“卧薪尝胆”，一举击败了吴王夫差，演出了历史上春秋争霸的最后一幕。1965 年冬天，在湖北省荆州市附近的望山楚墓群中，出土了越王勾践所用的锋利无比的青铜宝剑。此宝剑虽然在地下沉睡 2000 多年，但仍然锋芒毕露，寒气逼人。据在场文物工作者回忆，一名开采队员一不留神就将手指划破，血流不止。有人再试其锋芒，稍一用力，便将 16 层白纸划破。专家通过对剑身八个鸟篆铭文的解读，证明此剑就是传说中的越王勾践剑，素有“天下第一剑”“青铜剑之王”美誉。随后科研人员经过测试后发现，剑身表面有一层铬盐化合物，这说明春秋时期中国人就开始应用铬酸盐氧化处理技术了。后来在秦始皇兵马俑二号坑出土的 19 把青铜剑，剑体表面也采用了相同的铬酸盐氧化处理，氧化膜厚度有 $10\mu\text{m}$ 左右。记者从河南省文物考古研究院了解到，在河南省信阳城阳城遗址第 18 号楚墓发掘中，木棺里出土的 2300 多年前的宝剑，还带着剑鞘，出鞘瞬间寒光毕现。图 6-1 所示为在地下沉睡 2000 多年的越王勾践剑。

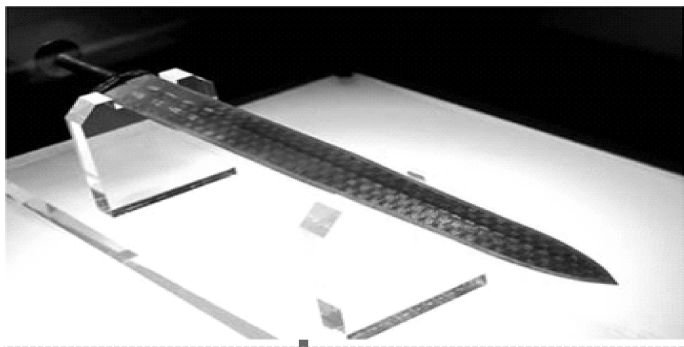
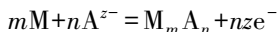


图 6-1 越王勾践剑

6.1 概述

1. 金属表面转化膜的概念

金属表面转化膜是指通过化学或电化学方法，使金属与特定的腐蚀液相接触，在金属表面形成一种稳定、致密、附着力良好的化合物膜层。图 6-2 所示为各种化学转化膜零部件。转化膜的形成方法是：将金属工件浸渍于化学处理液中，使金属表面的原子层与某些介质的阴离子发生化学或电化学反应，形成一层难溶解的化合物膜层。几乎所有的金属都可在选定的介质中通过转化处理得到不同应用目的的化学转化膜。目前应用较多的是钢铁、铝、锌、铜、镁及其合金。转化物膜层的形成可用下式表示：



式中， M 为表层的金属原子； A^{z-} 为介质中价态为 z 的阴离子； e^- 为电子。



图 6-2 各种化学转化膜零部件

由氧化膜的形成过程反应方程式可知，氧化膜的生成必须有基体金属的直接参与，与介质中的阴离子反应生成自身转化的 $M_m A_n$ 产物。氧化膜的优点主要表

现在氧化膜与基体金属的结合强度较高，金属基体直接参与成膜，因而膜与基体的结合力比电镀层和化学镀层这些外加膜层大得多，但转化膜较薄，其防腐能力远不如其他镀层，通常还要有另外补充的防护措施。

2. 金属表面转化膜的分类

表面转化膜几乎在所有的金属表面都能生成。各种金属的表面转化膜及其分类如下：

(1) 按转化过程中是否存在外加电流来分类 按转化过程中是否存在外加电流可分为化学转化膜和电化学转化膜两类。化学转化膜不需要外加电源，而电化学氧化需要外加电源。

(2) 按转化膜的主要组成物的类型来分类 按转化膜的主要组成物的类型可分为氧化物膜、磷酸盐膜、铬酸盐膜和草酸盐膜。氧化物膜是金属在含有氧化剂的溶液中形成的膜层，其成膜过程称为氧化；磷酸盐膜是金属在磷酸盐溶液中形成的膜，其成膜过程称为磷化；铬酸盐膜是金属在含有铬酸或铬酸盐的溶液中形成的膜层，其成膜过程通常称为钝化。金属表面转化膜的分类见表 6-1。

表 6-1 金属表面转化膜的分类

分类	处理方法	转化膜类型	受转化金属
电化学法	阳极氧化法	氧化物膜	钢、铝及铝合金、镁合金、钛合金、铜及铜合金、钴、钽、锆
化学法 (浸液法、 喷液法)	化学氧化法	氧化物膜	钢、铝及铝合金、铜及铜合金
	草酸盐处理	草酸盐膜	钢
	磷酸盐处理	磷酸盐膜	钢、铝及铝合金、镁合金、铜及铜合金、锌及锌合金、
	铬酸盐处理	铬酸盐膜	钢、铝及铝合金、镁合金、钛合金、铜及铜合金、锌及锌合金、镉、铬、锡、银

3. 金属表面转化膜的主要用途

金属表面形成转化膜后，不仅使金属表面的耐蚀性、耐磨性以及外观得到了极大的改善，同时还能提高有机涂层的附着性和抗老化性，用于涂装底层。此外，有些表面转化膜还可提高金属表面的绝缘性和防爆性。表面转化膜技术广泛应用于机械、电子、仪器仪表、汽车、船舶、飞机制造及日常用品等领域中。其基本用途如下：

(1) 防腐 对有一般要求的防锈零部件，如涂防锈油等，利用很薄的金属转化膜作为底层使用；对有特殊要求的防锈零部件，工件在外力作用下又不受弯曲、冲击等，金属转化膜层需均匀致密，且膜层较厚为佳。

(2) 耐磨减摩 金属与金属面相互接触摩擦的部位需要用耐磨化学转化膜。例如：经磷酸盐处理得到的磷酸盐膜层具有很小的摩擦因数和良好的吸油作用，会在金属接触面间产生一缓冲层，保护基体减小磨损。

(3) 涂装底层 在某些情况下,化学转化膜也可作为某些金属镀层的底层。例如:作为涂装底层的化学转化膜要求膜层致密、质地均匀、薄厚适宜、晶粒细小等。

(4) 用于装饰 金属转化膜依靠自身的装饰外观或者多孔性质能够吸附各种美观的色料,常用于日常用品等的装饰上。

(5) 提高涂膜与基体的结合力 金属转化膜的主要作用就是提高涂膜与基体的结合力。

(6) 适用于冷成形加工 在金属表面形成磷酸盐膜后再进行塑性加工,例如进行钢管、钢丝等材料的冷拉伸,是磷酸盐膜层最新的应用领域之一。在金属表面形成转化膜后对其进行拉拔时可以减小拉伸力,从而延长模具使用寿命,减少拉拔次数,提高生产效率。

(7) 电绝缘等功能性膜 在金属表面形成的磷酸盐膜层是电的不良导体,且耐热性好,在冲裁加工时可减少工具的磨损等。

6.2 金属表面化学氧化技术

在我国战争时期发挥过重大作用的“毛瑟 M1932”手枪,俗称“盒子炮”或“二十响”,枪支上大部分机件表面都呈蓝黑色,这就是通过发蓝处理而生成的 Fe_3O_4 薄膜。这层薄膜耐蚀性、耐磨性、耐热性好,而且不反光,能够满足枪支的使用要求,而用油漆涂装无法满足要求。图 6-3 所示为经过化学转化处理的毛瑟手枪。



图 6-3 经过化学转化处理的毛瑟手枪

6.2.1 钢铁的化学氧化

1. 钢铁发蓝的实质和应用

钢铁发蓝的实质是钢铁的化学氧化过程,也称发黑。它是指将钢铁浸在含有氧化剂的溶液中,经过一定时间后,在其表面生成一层均匀的、以 Fe_3O_4 为主要成分的氧化膜的过程。发蓝后的钢铁表面氧化膜的色泽取决于工件表面的状态、材料成分以及发蓝处理时的操作条件,一般为蓝黑到黑色。碳质量分数较高的钢铁氧化膜呈灰褐色或黑褐色。发蓝处理后膜层厚度可达到 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$,氧化膜层对零件的尺寸和精度无显著影响。

钢铁发蓝处理广泛用于机械零件、精密仪表、气缸、弹簧、武器和日用品的一般防护和装饰,该工艺具有成本低廉、效率较高、不影响工件尺寸和精度、无

氢脆等特点，但在使用中应定期擦油。图 6-4 所示黑色部位是经过发蓝处理的数控机床刀柄。

2. 钢铁的发蓝工艺

钢铁的发蓝工艺和温度有关，根据处理温度的高低，钢铁的发蓝法可分为高温化学氧化法和常温化学氧化法。这两种方法所选用的处理液成分不同，形成膜的成分不同，成膜机理也不同。



图 6-4 经过发蓝处理的数控机床刀柄

(1) 钢铁高温化学氧化处理

1) 高温化学氧化处理的原理。高温化学氧化又称碱性化学氧化，是传统的发蓝方法。

一般配方为在强碱氢氧化钠溶液里添加硝酸钠和亚硝酸钠氧化剂，在 135~145℃ 的温度下处理 60~90min，生成以 Fe_3O_4 为主要成分的氧化膜。膜厚一般在 $2\mu\text{m}$ 左右，氧化膜经肥皂液洗、水洗、干燥、浸油后其耐蚀性较基体有较大幅度提高，同时也美化了外观。

2) 高温化学氧化处理生产工艺。钢铁高温化学氧化的生产工艺流程如下：

有机溶剂脱脂→化学脱脂→热水洗→流动水洗→酸洗（盐酸）→流动冷水洗→化学氧化→回收槽浸洗→流动冷水洗→后处理→干燥→检验→浸油。钢铁高温氧化工艺见表 6-2。

表 6-2 钢铁高温氧化工艺

溶液组成 和工艺 条件	单槽法		双槽法			
	配方一	配方二	配方三		配方四	
			第一槽	第二槽	第一槽	第二槽
氢氧化钠/(g/L)	550~650	600~700	500~600	700~800	550~650	700~800
亚硝酸钠/(g/L)	150~250	200~250	100~150	150~200		
重铬酸钾/(g/L)		25~32				
硝酸钠/(g/L)					100~150	150~200
温度/℃	135~145	130~135	135~140	145~152	130~135	140~150
时间/min	15~60	15	10~20	45~60	15~20	30~60
特点	通用氧化液	氧化速度快,膜致密,但光亮性差	可获得蓝黑色光亮氧化膜		可获得较厚的黑色氧化膜	

钢铁高温氧化时，由于工艺温度高，使用的强酸、强碱挥发导致生产现场条件较差，对环境污染很大。

(2) 钢铁常温发蓝处理 钢铁常温化学氧化又称酸性化学氧化，也称常温发蓝处理，与高温发蓝处理工艺相比，这种新工艺具有节能环保、高效（氧化速度快，通常 2~4min）、低成本、操作简单等优点，同时所得的膜层耐蚀性能

和均匀性均良好。其缺点是槽液不稳定,寿命短等,故要随用随配,但氧化膜层附着力稍差些。

钢铁常温发蓝处理可得到黑色或蓝黑色氧化膜,其主要成分是硒化铜(CuSe),功能与 Fe_3O_4 相似,其工艺流程也与高温发蓝处理基本相同。目前,常温发蓝溶液主要成分是硫酸铜(CuSO_4)、二氧化硒,还含有各种催化剂、缓冲剂、络合剂和辅助材料。钢铁常温氧化工艺见表 6-3。

表 6-3 钢铁常温氧化工艺

溶液组成	配方 1	配方 2	配方 3
硫酸铜/(g/L)	1~3	1~3	2~4
亚硒酸/(g/L)	2~3	3~5	3~5
磷酸/(g/L)	2~4		3~5
有机酸/(g/L)	1~1.5		
硝酸		34~40mL/L	3~5g/L
磷酸二氢钾/(g/L)			5~10
对苯二酚/(g/L)	2~3	2~4	
添加剂/(g/L)	10~15	适量	2~4
pH 值	2~3	1~3	1.5~2.5

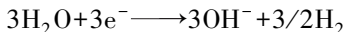
6.2.2 铝及铝合金的化学氧化

众所周知,铝的新鲜表面在大气中立即生成自然氧化膜,这层氧化膜虽然非常薄,仍然赋予铝一定的耐蚀性,因此铝比钢铁耐蚀性好。随着合金成分与暴露时间的不同,这层膜的厚度发生变化,一般膜厚为 $0.005 \sim 0.015\mu\text{m}$,然而这个厚度范围不足以保护铝免于腐蚀,也不足以作为有机涂层的可靠底层。通过适当的化学处理,氧化膜的厚度可以增加 $100 \sim 200$ 倍,从自然氧化膜成为化学氧化膜。

铝的化学转化处理就是在化学转化处理液中,金属铝表面与溶液中化学氧化剂反应,而不是通过外加电压生成化学转化膜的化学处理过程。化学转化膜又称为化学氧化膜、化学处理膜。铝及铝合金经过化学氧化可得到厚度为 $0.5 \sim 4\mu\text{m}$ 的氧化膜,膜层多孔,具有良好的吸附性,可作为有机涂层的底层,但其耐磨性和耐蚀性均不如阳极氧化膜好。化学氧化法的特点是设备简单、操作方便、生产率高、不消耗电能、成本低。该法适用于一些不适合阳极氧化的铝及铝合金制品的表面处理。铝在 pH 值为 $4.45 \sim 8.38$ 时,均能形成化学氧化膜,但机理尚不清楚,估计与铝在沸水介质中的成膜反应是一致的。铝在沸水中成膜属于电化学的性质,即在局部电池的阳极上发生如下的反应:



同时阴极上发生下列反应:



铝与溶液界面处的碱度升高，反应生成难溶的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 氧化膜：



6.3 普通阳极氧化技术

2008 年北京奥运会火炬以一朵朵流连婉转、旖旎飘逸的祥云将中国的传统文化元素与现代设计理念完美结合，并传递到世界各地。“祥云”火炬云纹外壳和把手采用纯度为 99.7% 的 1070 铝材，经过 73 道工序加工而成，其中需要经过两次阳极氧化处理。图 6-5 所示为 2008 年北京奥运会火炬。



图 6-5 2008 年北京奥运会火炬

6.3.1 铝及铝合金的阳极氧化

1. 铝及铝合金的阳极氧化机理

将铝及铝合金放入适当的电解液中，以铝工件为阳极，其他材料为阴极，在外加电流的作用下，使其表面生成氧化膜，这种方法称为阳极氧化。图 6-6 所示为铝阳极氧化原理图。

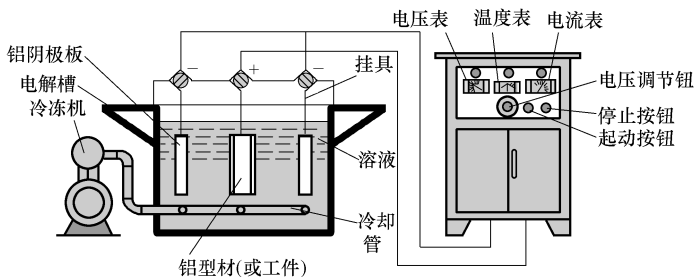


图 6-6 铝阳极氧化原理图

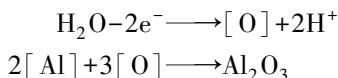
通过选用不同类型、不同浓度的电解液以及控制氧化时的工艺条件，可以获得具有不同性质、厚度为几十至几百微米的阳极氧化膜，其耐蚀性、耐磨性和装饰性等都较化学氧化膜有明显的改善和提高。图 6-7 所示为铝合金阳极氧化零部件。

铝及铝合金阳极氧化所用的电解液一般为中等溶解能力的酸性溶液，铝作为阴极，仅起导电作用。铝及铝合金进行阳极氧化的过程中，一方面是阳极（铝



图 6-7 铝合金阳极氧化零部件

工件)在水解出的氧原子作用下生成氧化膜 (Al_2O_3), 这是电化学作用, 反应如下:



另一方面, 电解液又在不断溶解刚刚生成的氧化膜 Al_2O_3 , 其反应为



氧化膜的生长过程就是氧化膜不断生成和不断溶解的过程, 当生成速度大于溶解速度时, 才能获得较厚的氧化膜。铝及铝合金的阳极氧化膜表面是多孔蜂窝状的, 具有两层结构, 靠近基体的是一层厚度为 $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ 、致密的纯 Al_2O_3 膜, 硬度高, 这一层为阻挡层; 外层为多孔氧化膜层, 由带结晶水的 Al_2O_3 组成, 硬度较低, 但有良好的吸附能力。

2. 阳极氧化膜的结构和性质

多孔型阳极氧化膜的微孔是有规律的垂直于金属表面的孔型结构。假定硫酸阳极氧化膜的厚度为 $10\mu\text{m}$, 由于微孔的直径一般小于 20nm , 所以微孔的长度大于直径的 500 倍, 因此, 这个“孔”实际上应该说是一根细长的直管。微孔的密度可以达到 760 亿个孔/ cm^2 , 形象地说一个大拇指盖上的微孔数是地球总人口的 10 倍。图 6-8 所示为阳极氧化膜的微观结构。

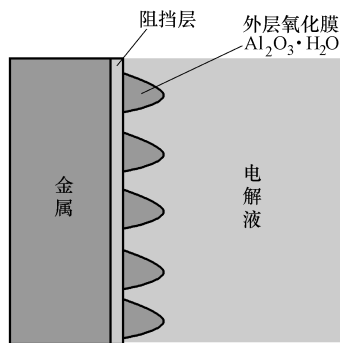


图 6-8 阳极氧化膜的微观结构

阳极氧化膜的孔型较多采用高分辨扫描电子显微镜 (SEM) 直接观测, 从各角度直接揭示阳极氧化膜的多孔型结构与形貌。图 6-9 所示为通过电子扫描显微镜观察到的阳极氧化膜多孔型结构图。

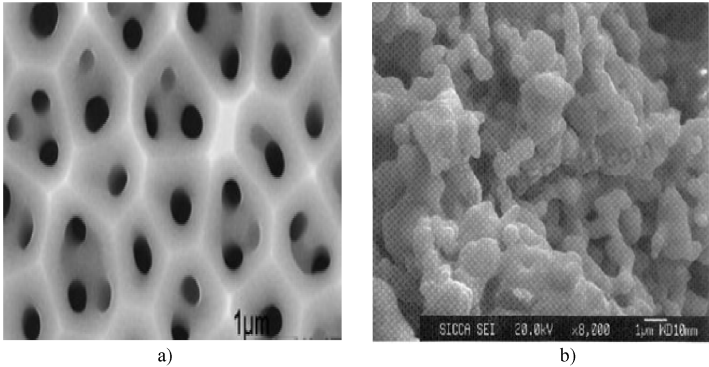


图 6-9 阳极氧化膜多孔型结构图及阳极氧化膜 SEM 照片
a) 阳极氧化膜多孔型结构 b) 阳极氧化膜 SEM 照片

3. 阳极氧化工艺

铝及铝合金阳极氧化的工艺流程为：

表面整平→上挂架→化学脱脂→清洗→中和→清洗→碱蚀→清洗→阳极氧化→清洗→染色或电解着色→清洗→封闭→机械光亮→检验。图 6-10 所示为铝合金阳极氧化工艺生产线。图 6-11 所示为铝合金阳极氧化后的产品零部件。



图 6-10 铝合金阳极氧化工艺生产线

以上是铝及铝合金阳极氧化的典型工艺流程，生产中可根据制品的具体要求和所采用的阳极氧化工艺方法进行取舍和调整。硫酸阳极氧化工序的主要参数见表 6-4。化学氧化后处理工艺规范见表 6-5。

表 6-4 硫酸阳极氧化工序的主要参数

顺序	工序	溶液成分(质量分数)	工艺参数		
			温度/℃	时间/min	其他
1	脱脂	2%Na ₃ PO ₄ , 1%Na ₂ CO ₃ , 0.5%NaOH	45~60	3~5	
2	热水洗	自来水	40~60	洗净为止	
3	碱蚀	40~50g/L NaOH	室温	1~5	
4	冷水洗	自来水	室温	洗净为止	
5	中和	10%~30% HNO ₃	室温	3~8	
6	阳极氧化	见表 6-5	见表 6-5		
7	封孔	纯水	90℃以上	>20	pH=4~6

表 6-5 化学氧化后处理工艺规范

工艺名称	溶液配方/(g/L)	工艺参数	备注
填充处理	重铬酸钾 30~50	90~95℃, 5~10min	用于酸性氧化法
钝化处理	铬酸钾 20	室温, 5~15s	用于碱性氧化法



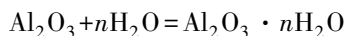
图 6-11 铝合金阳极氧化后的产品零部件

4. 阳极氧化膜的封闭处理

由于阳极氧化膜的多孔结构和强吸附性能, 表面易被污染, 特别是腐蚀介质进入孔内易引起腐蚀。因此阳极氧化膜形成后, 无论是否着色都需及时进行封闭处理, 封闭氧化膜的孔隙, 提高耐蚀性、绝缘性和耐磨性等性能, 减弱对杂质或油污的吸附。封闭的方法有热水封闭法、水蒸气封闭法、重铬酸盐封闭法、水解封闭法和填充封闭法等。

(1) 热水封闭法 热水封闭法是新鲜的阳极氧化膜在沸水或接近沸点的热水中处理一定的时间后, 失去活性, 不再吸附染料, 已染上的颜色不易褪去, 这一过程就是热水封闭, 也称封孔。

热水封闭法的原理是利用无定型的 Al_2O_3 的水化作用:



式中, n 为 1 或 3, 当 Al_2O_3 水化为一水合氧化铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 时, 其体积可增加约 33%; 生成三水合氧化铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 时, 其体积增大几乎 100%。由于氧化膜表面及孔壁的 Al_2O_3 水化的结果, 体积增大而使膜孔封闭。

热水封闭工艺为: 热水温度 90~110℃, pH 值为 6~7.5, 时间 15~30min。封闭用水必须是蒸馏水或去离子水, 而不能用自来水, 否则会降低氧化膜的透明度和色泽。

(2) 高温水蒸气封孔工艺 高温水蒸气封孔与沸水封孔的机理相同, 其原理都是属于水合-热封孔。由于水合反应氧化铝体积膨胀而使得多孔膜阻塞。高温水蒸气封孔具有以下优点:

- 1) 与沸水封孔相比，封孔速度快，效率高。
- 2) 封孔品质与水质的关系和封孔品质与 pH 值的依赖关系比沸水封孔小。
- 3) 封孔后较少出现沸水封孔常见的白灰。
- 4) 染色的阳极氧化膜封孔时，较少发生染料外溢和褪色的危险，比较适合染色的阳极氧化膜。

高温水蒸气封孔的技术关键是设备和密闭性，以保证需要的温度和湿度。高温水蒸气封孔的温度必须高于 100℃，工业生产一般考虑在 115~120℃，水蒸气压力控制在 0.7~1atm（1atm=10⁵Pa）为佳，严禁水蒸气在表面冷凝。从化学反应动力学可知，反应温度升高可以使化学反应速度明显加快，而温度升高 10℃ 时，扩散速度实际会提高 30%。不过在工业操作方面，高温水蒸气封孔设备的热量供应必须十分迅速，升温时间最好不超过 5min。升温快、保温好、不冷凝等所有这些要素，都与设备的设计和操作有密切的关系。但是，建设和使用高温水蒸气封孔装置的成本比较高，建造一个有效密闭的高温蒸汽箱比沸水封孔槽要贵得多。因此，高温水蒸气封孔没有得到广泛应用与设备的设计、制作和操作要求很高有关系。

(3) 重铬酸盐封闭法 重铬酸盐封闭法是在具有强氧化性的重铬酸钾溶液中，并在较高的温度下进行的。当经过阳极氧化的铝工件进入溶液时，氧化膜的孔壁的 Al₂O₃ 与水溶液中的重铬酸钾（K₂Cr₂O₇）发生下列化学反应：



生成的碱式铬酸铝及碱式重铬酸铝和热水分子与氧化铝生成的一水合氧化铝及三水合氧化铝，一起封闭了氧化膜的微孔。重铬酸盐封闭法及封闭液的配方和工艺条件见表 6-6。

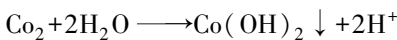
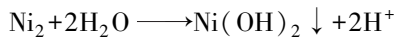
表 6-6 重铬酸盐封闭法及封闭液的配方和工艺条件

封闭液组成	重铬酸钾	50~70g/L
工艺规范	温度	90~95℃
	时间	15~25min
	pH 值	6~7

此法处理过的氧化膜呈黄色，耐蚀性较好，适用于以防护为目的的铝合金阳极氧化后的封闭，不适用于以装饰为目的的着色氧化膜的封闭。

(4) 水解封闭法 水解封闭法目前国内应用较为广泛，主要用在染色后氧化膜的封闭，此法克服了热水封闭法的许多缺点。

水解封闭法的原理是易水解的钴盐与镍盐被氧化膜吸附后，在阳极氧化膜微细孔内发生水解，生成氢氧化物沉淀将孔封闭。在封闭处理过程中，发生如下反应：



生成的氢氧化钴和氢氧化镍在氧化膜的微孔中，将孔封闭。由于少量的氢氧化镍和氢氧化钴几乎是无色透明的，因此它不会影响制品原有的色泽，故此法可用于着色氧化膜的封闭。

(5) 填充封闭法 除上述封闭法之外，阳极氧化膜还可以采用有机物质，如透明清漆、熔融石蜡、各种树脂和干性油进行封闭。如用硅油封闭硬质阳极氧化膜，可以提高阳极氧化膜的绝缘性；用硅脂封闭用于制造无尘表面；用脂肪酸和高温油脂封闭，用于制造红外线反射器，防止波长为 $4\sim 6\mu\text{m}$ 的红外线吸收损失。此外，还有许多有机封闭剂已被开发出来，在特定的条件下可以选用。

6.3.2 其他金属的阳极氧化

除了铝以外，许多有色金属也可以进行阳极氧化处理来获得氧化物膜层。镁合金阳极氧化处理获得的阳极氧化膜，其耐蚀性、耐磨性和硬度等一般比化学法要高；缺点是膜层脆性较大，对复杂制件难以获得均匀的膜层。镁合金阳极氧化可以在酸性和碱性介质中进行，氧化条件不同，氧化膜可以呈不同的结构和颜色。图 6-12 所示为镁合金阳极氧化产品。

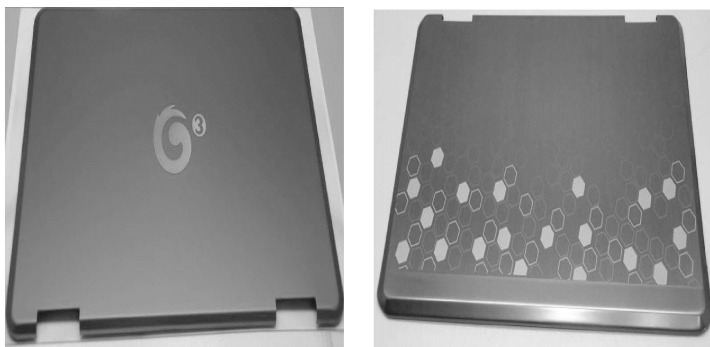


图 6-12 镁合金阳极氧化产品

铜及铜合金在氢氧化钠溶液中阳极氧化处理后可得到黑色氧化铜膜层，该膜薄而致密，与基体结合良好，且处理后几乎不影响精度，被广泛应用于精密仪器等零件的表面装饰上。阳极氧化也是提高钛合金耐磨性和耐蚀性的一种方法，在航空航天领域有较广泛的应用。此外，其他金属如 Si、Ge、Ta、Zn、Cd 及钢也可以进行阳极氧化处理。

6.4 硬质阳极氧化技术

铝的硬质阳极氧化技术是以阳极氧化膜的硬度与耐磨性作为首要特性的阳极

氧化技术，这种膜一般以通用工程应用或军事应用为目的，膜厚常大于 $25\mu\text{m}$ 。硬质阳极氧化工艺与普通阳极氧化没有严格的界限，硬质阳极氧化为了满足硬度和耐磨性，其槽液温度低，电流密度高，更多采用特殊电解溶液。硬质阳极氧化技术既适用于变形铝合金，也常用于制造零部件的压铸铝合金。作为工程应用的硬质氧化膜一般厚度为 $25\sim 150\mu\text{m}$ ，膜厚小于 $25\mu\text{m}$ 的氧化膜使用的场合比较少，有时在齿键和螺线上使用。在耐磨和绝缘的适用场合，例如活塞、气缸等动摩擦机械部件，最常用的厚度是 $50\sim 180\mu\text{m}$ 。

6.4.1 硬质阳极氧化材料的选择

硬质阳极氧化工艺与硬质阳极氧化膜的性能受铝合金种类和生产工艺的影响很大，除了与铝合金的型号有关外，铝合金的形态对硬质阳极氧化也有影响，变形铝合金的形态有薄板、板材、挤压材、锻压以及铸件等。铝合金除了加工状态以外，合金成分也很重要。以下针对不同铝合金系对于硬质阳极氧化的影响作简单介绍。

1000、1100 系铝合金的硬质阳极氧化膜主要用在电绝缘的场合，例如中心电导高并兼具中等强度时，则推荐选用特殊的电导铝合金。

2000 系铝合金的主要问题是富铜的金属间化合物相的优先溶解，从而在硬质阳极氧化膜中形成空洞。解决上述缺陷的诀窍是控制电流上升时间和降低电流密度，使得开始生成薄膜时尽量防止富铜相的局部溶解。

5000 系铝合金硬质阳极氧化并不困难，但是如果恒电流密度控制不好，就存在“烧损”或“膜厚过度”的危险。这种危险随着铝合金的镁含量的增加而变得严重。

6000 系铝合金中 6063 铝合金的硬质阳极氧化一般不存在问题，但是 6061 铝合金或 6082 铝合金可能出现冶金学有关的问题。例如麦道民航飞机用 6013 铝合金（Al-Mg-Si-Cu），其中含质量分数为 0.90% 的铜，硬质阳极氧化类似于 6061 铝合金那样，成膜效率低且 TABER 耐磨性较差。

7000 系铝合金虽有“针孔”或“孔洞”问题，但并不严重。7000 系铝合金的氧化膜硬度和耐磨性都比 6000 系铝合金低，给定电流密度下的电压比 2000 系铝合金和 5000 系铝合金也低些。

硬质阳极氧化的条件，即电解溶液的成分、温度、电流密度、电流类型和氧化时间都对合金的成膜过程，也就是膜厚有影响。

6.4.2 硫酸溶液的硬质阳极氧化

许多工业化硬质阳极氧化采用直流技术，最熟知的硫酸溶液直流阳极氧化工艺之一是 Glenn L. Martin 公司早期开发的 MHC 工艺，即在 15% 的硫酸溶液中，

温度为 0°C ，以电流密度为 $2\sim 2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 的直流阳极氧化。为了维持恒定的电流密度，从起始电压 $20\sim 25\text{V}$ 增加到 $40\sim 60\text{V}$ 。直流阳极氧化的局限性在于“烧损”倾向，除非电接触和搅拌特别有效，高铜铝合金的“烧损”倾向比较常见。工业上常用的硫酸硬质阳极氧化，有时候添加一些草酸和（或）其他有机酸，电解温度一般总是在 10°C 以下，电流密度一般为 $2\sim 5\text{A}/\text{dm}^2$ 。图 6-13 所示为铝合金硫酸硬质阳极氧化原理。

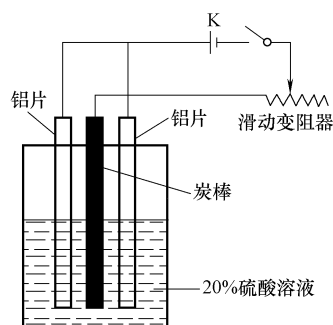


图 6-13 铝合金硫酸硬质阳极氧化原理

一般直流硫酸硬质阳极氧化的工艺条件见表 6-7。

表 6-7 一般直流硫酸硬质阳极氧化的工艺条件

工艺	槽液	电流密度/ (A/dm^2)	电压 (DC) /V	温度 / $^{\circ}\text{C}$	时间 /min	膜的颜色 (A1100)	膜厚 / μm
硫酸法	10%~20% H_2SO_4	2~4.5	23~120	0 ± 2	>60	灰色	15(30min) 34(60min) 50(90min) 150(120min)
硫酸系 Sanford	12% H_2SO_4 , 0.02~0.05mol/L 2-氨基基磺酸	4	—	2	60	灰褐色	约 60
硫酸-二羟酸	10%~15% H_2SO_4 , 二羟酸	4	—	<10	60	灰褐色	约 60
MHC 法	15% H_2SO_4	2.5	25~50	0	60	灰色	约 60
Alumilite	12% H_2SO_4	3.6	—	9~11	60	灰色	约 60

稀溶液硬质阳极氧化有一个缺点：操作温度较低时，稀硫酸溶液容易冻结，因此必须采取有效的溶液循环来阻止冻结发生。另外，稀溶液氧化膜的表面比浓溶液氧化膜的表面粗糙，只能通过机械精饰进行抛光或磨光。

6.4.3 非硫酸溶液的硬质阳极氧化

铝的硬质阳极氧化最常用的槽液是硫酸溶液，硫酸溶液虽然成本低，但对铝阳极氧化膜的腐蚀性较大，考虑到硬质阳极氧化膜特殊性能的要求和扩大铝合金硬质阳极氧化膜的品种，寻找腐蚀性较小的非硫酸电解溶液是当务之急。以下几种是非硫酸电解溶液：

(1) 有机酸和硫酸盐溶液 早期硬质阳极氧化膜的开发从草酸开始，但由于外加电压高，并未得到推广使用。后来开发出两种非硫酸溶液配方，分别是：(A) $80\text{g}/\text{L}$ 草酸与 $55\text{g}/\text{L}$ 甲酸，电流密度为 $6\text{A}/\text{dm}^2$ ，电压从 25V 升到 60V ，得

到灰色或黑色膜；（B）240g/L 硫酸氢钠与 100g/L 柠檬酸，电压升到 50V ~ 100V，得到褐色或黑色膜。上述两种溶液配方可制备出厚度达 200 μm 的硬质阳极氧化膜。

（2）磺酸溶液 早期在德国基于获得较致密的硬质阳极氧化膜的目标，用磺酸部分替代硫酸减轻硫酸对膜的腐蚀作用，已经在室温得到耐磨的硬质氧化膜。之后这类槽液用到阳极氧化膜的整体着色上，磺酸溶液在整体着色方面的应用远超过硬质阳极氧化膜，磺酸溶液可以得到比较致密的硬质阳极氧化膜。

（3）草酸和二羟基乙酸溶液 硬质阳极氧化也可以在下列二元酸的溶液中进行：（A）浓度为 1~100g/L 的草酸或二羟基乙酸；（B）浓度从 10g/L 至饱和的各种浓度的二元酸和多元酸溶液，这类酸的品种很多，如二羟基乙酸、丙二酸、酒石酸、柠檬酸、羟基丁二酸（苹果酸）和二羟基乙酸等。

（4）以酒石酸为基础的溶液 以 1mol/L 酒石酸、羟基丁二酸（苹果酸）或丙二酸为基础，加入 0.15~0.2 mol/L 草酸。这种槽液可在温度 40~50 $^{\circ}\text{C}$ 下反应，外加电压 40~60V，维持电流密度在 5A/dm² 不至于粉化，维氏显微硬度可达 300~470HV。由于冷却达到低温需要消耗大量电能，这个工艺可以在高于室温很多时实现，因此可以明显降低成本。

（5）雷诺电解液 雷诺多用途电解溶液已经在光亮阳极氧化和建筑阳极氧化方面采用，该溶液的第三个用途是硬质阳极氧化。该溶液成分是在 14%~24%（质量分数）硫酸中加入 2%~4%（体积分数）MAE（2 份甘油加 3 份 70% 羟基乙酸），硬质阳极氧化的温度是 15~21 $^{\circ}\text{C}$ ，电流密度为 2.4~6A/dm²，铝含量为 4~8g/L，膜厚可达到 100 μm 以上。

6.4.4 硬质阳极氧化的电源波形和脉冲阳极氧化

硬质阳极氧化由于电流密度高，基本问题在于有效散热，除了冷冻、搅拌等常规措施改进以强化散热外，近年来硬质阳极氧化的重要进展是引入复杂电源，如偏电压、脉冲电压、周期间断或周期换向电流等非常规直流电源。目前，常用的特殊电源波形主要有直流单向脉冲、交流叠加直流、间断电流等。其中在工业上使用最广泛、效果最佳的是直流单向脉冲技术。日本在硬质阳极氧化生产中率先采用了单向脉冲直流阳极氧化技术，为奠定脉冲阳极氧化的理论基础做出了贡献。

（1）常规直流电源 由于普通直流电源成本低而且比较简单，硬质阳极氧化生产中目前用得最多的还是直流电源。硅整流器（SCR）与固态控制器件的发展，使电源的可靠性达到了新的水平。但是在高电流密度时出现的问题较多，因此即使电源的电流密度能够达到 5A/dm²，许多工厂宁愿在不超过 2.5A/dm² 下操作，尤其对 2000 系铝合金阳极氧化的场合。

直流硬质阳极氧化操作的关键步骤是控制起始电流,如果电流上升速度太快,存在“烧损”的危险,即被氧化的部件可能局部损坏或全部溶解。为避免上述情况出现,一般有两种解决办法:第一种办法为控制电流上升速度,对比较难于阳极氧化的铝合金电流上升速度应慢一些;第二种办法是首先把电流密度控制在常规阳极氧化的 $1.0 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ 范围内,当氧化膜达到 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 之后,再将电流逐渐上升到需要的较高电流密度水平。这两种办法虽然有些效果,但是都会延长硬质阳极氧化的时间,不是工业化生产的优选方案,因此研究开发其他新型电源仍然是有现实意义的。

(2) 直流(DC)脉冲电源 目前,硬质阳极氧化最广泛使用的新型电源是直流单向脉冲技术,自 20 世纪 80 年代末以来,硬质阳极氧化生产使用脉冲整流电源。首先在日本兴起的脉冲阳极氧化电源,接着意大利和美国相继采用。其主要优点是可以在较高电流密度下操作,对许多合金,即使电流密度维持在 3 A/dm^2 都不至于发生烧损问题。这样使得硬质阳极氧化生产既保持高质量的氧化膜又实现高效率的稳定生产。

(3) 交直流叠加 20 世纪 50 年代交直流叠加技术已经运用于硬质阳极氧化,一般来说当时的交流电压总是小于基值直流电压。叠加交流电压的波形总是正向的,交流的峰值电压不应超过直流电压。在这样的情形下,阳极氧化的温度可以高于常规直流硬质阳极氧化,并已经在工业上得到应用。日本对于这种波形对阳极氧化膜性能的影响做了广泛的研究,除了交流直流叠加之外,还有间断电流、周期换向电流等,但是至今在工业上广泛应用的还只是脉冲直流电源。

6.4.5 硬质阳极氧化膜的性能

1. 一般硬质阳极氧化膜的性能

硬质阳极氧化膜应该具有高硬度和高耐磨性,由于相对密度较高、孔隙率低,膜的电绝缘性很高,耐蚀性也好。下面分别说明各项主要性能:

(1) 外观和均匀性 总体来说,外加电压高使得表面粗糙,阳极氧化膜均匀性变差。阳极氧化膜的颜色与合金和膜厚都有关,压铸铝合金中随 Si 含量的增加,颜色从灰色向深灰过渡。对于纯铝(99.99% Al)在膜厚为 $25 \mu\text{m}$ 时没有颜色,而膜厚为 $125 \mu\text{m}$ 时颜色变浅褐色。因此,硬质阳极氧化与普通阳极氧化相比,硬质阳极氧化膜的影像清晰度明显下降。此外硬质阳极氧化膜可能存在微裂纹。

(2) 硬度和耐磨性 硬质阳极氧化膜的硬度和耐磨性是基本的考虑因素。硬质阳极氧化膜的显微硬度除了是合金本身的特性之外,还与硬质阳极氧化工艺、硬度实验的加载大小和膜的横截面位置有关。6061-T6 合金的 Hardas 膜显微硬度约为 500HV,而 MHC 膜可达 530HV。硬质阳极氧化膜横截面的硬度从铝

基体到膜表面逐渐下降。

人们常有一种印象，认为硬度较高表示耐磨性较好，然而应该注意硬度与耐磨性尽管有联系，但并不是同一个物理量。例如：单纯从硬度比较，硬质阳极氧化膜（400~500HV）不如高速工具钢或硬铬（950~1100HV）。但是 MHC 硬质膜的耐磨性却与硬铬相仿，甚至比高速工具钢还好些。硬质阳极氧化膜的耐磨性显然比常规阳极氧化膜的耐磨性好得多，但是各国和各实验室的实验方法和仪器不同，即使同一实验方法，数据的分散性常常也很大，因此测量数据的直接比较还是相当困难的。

表 6-8 所列为不同铝合金的硬质阳极氧化膜（MHC 膜和 Alumilite226 膜）与普通阳极氧化膜（Alumilite204 膜）的耐磨性比较。为了便于对比换算成比耐磨性，即单位氧化膜厚度（ μm ）消耗磨料的质量（g），数据表示在括号之内，这样可以清楚地看出，通过硬质阳极氧化除了 2024 合金的耐磨性只增加 20% 外，其余铝合金都增加了 1~2 倍。

表 6-8 不同铝合金的硬质阳极氧化膜与普通阳极氧化膜的耐磨性比较

材料	膜的类型	氧化膜厚/ μm	磨料穿透膜的质量/g
1200	Alumilite204	11.9	35(2.9)
	Alumilite226	56.9	378(6.6)
	MHC	57.6	405(7.0)
3103-H18	Alumilite204	13.5	33(2.4)
	Alumilite226	59.2	368(6.2)
6061-T6	Alumilite204	11.7	41(3.6)
	Alumilite226	54.6	364(6.7)
	MHC	58.7	390(6.6)
7075-T6	Alumilite204	11.4	46(4.0)
	Alumilite226	54.1	357(6.6)
2024-T3	Alumilite204	10.4	22(2.1)
	Alumilite226	53.3	142(2.6)
	MHC	63.0	163(2.6)

值得注意的是，硬质阳极氧化后直接测定的耐磨性，与大气中放置若干时间之后的耐磨性有所不同，有些铝合金则比较明显。比如在大气中放置六个月，Al-Cu-Mg-Mn 合金的耐磨性下降较多，而 6061 合金却下降不多。耐磨性退化的原因可能与湿度的影响有关。

（3）耐蚀性 总的来说，硬质阳极氧化膜的耐蚀性优于常规阳极氧化膜，这可能与孔隙率低、膜比较厚有关系。硬质阳极氧化的部件已经通过了 5% 中性盐雾试验，在许多场合还可以与不锈钢媲美。但是也并不尽然，2024 合金的硬质阳极氧化膜相对普通阳极氧化膜，不仅耐磨性没有明显改善，耐蚀性也没有明

显提高。重铬酸钾封孔固然可以提高膜的耐蚀性，但是却会降低耐磨性，所以硬质阳极氧化膜一般不予封孔，有时候根据需要填充石蜡、矿物油或硅烷等。另外在厚膜的情形下，应该尽量防止硬质阳极氧化膜的微裂纹，因为微裂纹会降低膜的耐蚀性。填充聚四氟乙烯（PTFE）可以提高耐蚀性，又不会降低耐磨性。填充 PTFE 可以将硬质阳极氧化膜的摩擦因数降低到 0.05，这是十分有效的减摩手段，已经用在气缸的内表面。

（4）热学性能与耐热性 无水三氧化二铝的熔融温度为 2100℃，水合氧化铝在 500℃左右开始失去结晶水。阳极氧化膜的比热容是 0.837J/(g·℃)（20~100℃）和 0.976J/(g·℃)（100~500℃）。阳极氧化膜的线胀系数是铝的 1/5，而它的热导率只有铝的 1/13~1/10。铝的热发射性随阳极氧化膜的生长迅速提高，10μm 阳极氧化膜增加了 80%。因此硬质阳极氧化厚膜是热耗散的良好“黑体”，可以消除加热部件的热斑，利用这个特性可以加工诸如炊具之类的用具。

（5）电学性能与电绝缘性 阳极氧化膜是非导电性的，硬质阳极氧化膜的击穿电压甚至可以高达 2000V 以上。为了保持氧化膜电接触的需要，常采用掩蔽技术进行硬质阳极氧化。5054A 铝合金的 Hardas 膜的击穿电压在表 6-9 中列出，热水封孔和填充石蜡能够改善电绝缘性。如果击穿电压作为首要考虑因素，应该采用升高外加电压以增加阻挡层的厚度。击穿电压的精确数据难以确定，因为合金成分、膜的微裂纹、环境湿度等都有不确定的影响。

表 6-9 5054A 铝合金 Hardas 膜在不同条件下的击穿电压

膜的厚度/μm	未封孔电压/V	沸水封孔电压/V	沸水封孔并填充石蜡电压/V
25	250	250	550
50	950	1200	1500
75	1250	1850	200
100	1850	1400	2000

介电常数高并且热导率好使得硬质阳极氧化的铝优于其他电子部件的绝缘材料。Hardas 膜的使用温度为 480℃，介电强度为 26V/μm，热导率为 3.1W/(m·℃)。

（6）力学性能 硬质阳极氧化膜的对于铝基体的抗拉强度影响不大，但是延伸率和持久强度有明显下降。表 6-10 列出了不同厚度的 Hardas 硬质氧化膜的力学性能。表 6-11 列出了几种铝合金 MHC 硬质膜在 10⁶ 次循环下的持久强度。

表 6-10 不同厚度的 Hardas 硬质氧化膜的力学性能

基体金属	膜厚/μm	极限抗拉强度 (MN/m ²)	延伸率 (%)
6061-T6	—	329	12.0
	13	339	12.5
	25	336	11.5
	75	313	8.0
	125	311	5.5

(续)

基体金属	膜厚/ μm	极限抗拉强度(MN/m^2)	延伸率(%)
2024-T3	—	467	18.0
	13	459	17.5
	25	463	15.0
	75	432	11.0
	125	404	—
7075-T6	—	552	8.5
	13	556	7.5
	25	550	7.5
	75	538	7.0
	125	503	6.5

表 6-11 几种铝合金 MHC 硬质膜在 10^6 次循环下的持久强度

铝合金	无膜的强度/(MN/m)	有膜的强度/(MN/m^2)	下降百分数(%)
2024 有包层	75.8	51.7	32
2024	130.9	103.4	21
7075	151.6	62.0	59
7075 有包层	82.7	68.9	17
7178	179.1	62.0	65
6061	103.4	41.3	60

(7) 基体铝合金成分的影响 铝合金成分对于硬质阳极氧化膜的性能有明显的影响,尤其是对于硬度和耐磨性影响较大。由于硬质阳极氧化对于合金的影响比普通阳极氧化大得多,因此不同合金的部件在硬质阳极氧化时,应该尽可能避免批次混合。待处理的铝合金有烧损趋势时,硬质阳极氧化的电流和电压比普通阳极氧化的都高,由于氧化膜上的薄弱点通过的电流较大,从而更容易形成局部高温,使得膜的溶解速度比膜的生成速度快。比如含铜高的铝合金就是这种情形,此时要注意控制启动阶段的电流密度。高锌或高镁铝合金的阳极氧化膜本身的结合力不如纯铝的膜,因此不适合用于冲击负荷的场合。

2. 脉冲硬质阳极氧化膜的性能

脉冲硬质阳极氧化可以得到性能更好的阳极氧化膜,或者可以在难于阳极氧化的铝合金上得到满意的硬质阳极氧化膜。表 6-12 中比较了脉冲阳极氧化膜与普通阳极氧化膜的性能。表中所列的性能是日本的数据,电解溶液是含草酸的硫酸溶液,实验的铝合金是 1180、5052 和 6063。我国的实验数据表明,在低电流密度时脉冲电压没有显示优越性,但是在高电流密度(也就是硬质阳极氧化条件下)脉冲显示出非常明显的优势。

从国内外的实验数据看出,脉冲阳极氧化膜的密度、硬度和耐磨性都优于普通阳极氧化膜,但是只有在高电流密度时才能充分体现出来。日本的数据还表明除了上述性能外,在耐蚀性、柔韧性、击穿电压和膜厚均匀性等方面,脉冲阳极

氧化膜都比普通恒流（或恒压）阳极氧化膜性能好。表 6-13 列出了低电流密度下脉冲对阳极氧化膜性能的影响。表 6-14 列出了高电流密度下脉冲对阳极氧化膜性能的影响。

表 6-12 脉冲阳极氧化膜与普通阳极氧化膜的性能比较

项目	普通阳极氧化膜	脉冲硬质阳极氧化膜
显微硬度/HV	300(20℃)	650(20℃), 450(25℃)
CASS 实验达 9 级时间/h	8	48
落砂耐磨试验/s	250	1500
弯曲试验	好	好
击穿电压/V	300	1200
膜厚均匀性	25%(10 μm , 22℃)	4%(10 μm , 20~25℃)
电源成本比较	1	1.3
电能消耗比较	大	小
生产效率比较	1	3

表 6-13 低电流密度下脉冲对阳极氧化膜性能的影响

阳极氧化条件(相同电量)	厚度/ μm	密度/(g/cm^3)	硬度 HV	耐磨性/($\text{s}/\mu\text{m}$)
恒流($E=17\text{V}$)	12.4	2.198	256	7.86
脉冲 1($E_1 \sim E_2$ 18~16V, $t_1 \sim t_2$ 40~10s)	13.3	2.340	311	8.12
脉冲 3($E_1 \sim E_2$ 18~16V, $t_1 \sim t_2$ 40~10s)	11.6	2.245	276	7.89
脉冲 5($E_1 \sim E_2$ 18~16V, $t_1 \sim t_2$ 60~10s)	15.3	2.217	281	7.95

表 6-14 高电流密度下脉冲对阳极氧化膜性能的影响

阳极氧化条件(相同电量)	厚度/ μm	密度/(g/cm^3)	硬度 HV	耐磨性/($\text{s}/\mu\text{m}$)
恒流($E=20.5\text{V}$)	53	2.603	300	8.06
脉冲 2($E_1 \sim E_2$ 21~16V, $t_1 \sim t_2$ 60~10s)	43.1	2.752	460	9.67
脉冲 4($E_1 \sim E_2$ 21~16V, $t_1 \sim t_2$ 25~10s)	40.2	2.705	400	8.71
脉冲 6($E_1 \sim E_2$ 21~16V, $t_1 \sim t_2$ 90~10s)	55.1	2.670	436	9.21

6.5 微等离子体氧化技术

微弧氧化 (Micro-arc Oxidation, 简称 MAO) 又称等离子体电解氧化 (Plasma Electrolytic Oxidation, 简称 PEO) 是将 Al、Mg、Ti 等金属及其合金作为阳极浸渍于电解液中, 在较高电压及较大电流所形成的强电场中, 将工件由普通阳极氧化的法拉第区拉到了高压放电区, 使材料表面产生微弧放电, 在复杂的反应下, 在金属表面直接原位生长出陶瓷质氧化物陶瓷膜的一项新技术。该过程包含放电的火花、热和电化学、等离子体化学反应等。图 6-14 所示为微弧氧化前后的铝合金制品零部件。

6.5.1 微等离子体氧化原理

微等离子体氧化机理研究仍在不断探索之中, 至今没有一致的理论解释。苏

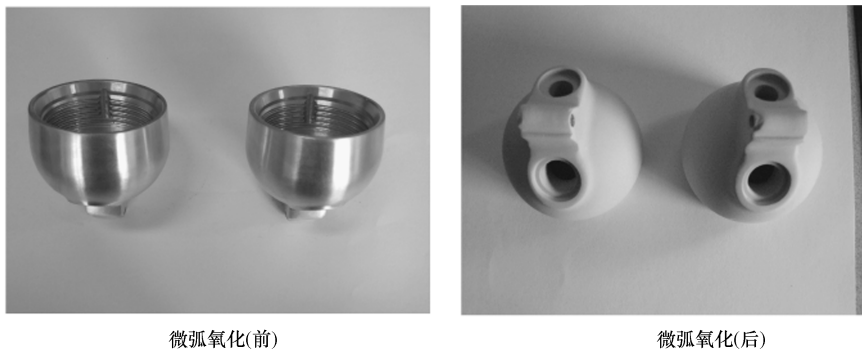


图 6-14 铝合金制品零部件

联专家在早些年就已经发现，继续升高电压可生成新的氧化膜。这层氧化膜与阳极氧化膜相比有良好的性能。但由于微等离子体氧化反应复杂，且瞬间完成，给原理解释和推理研究带来了极大困难。

俄罗斯专家 Yerokhin 等认为，在电解液中通过阴阳电极将伴随着大量的电解过程发生（图 6-15），在阳极表面会产生大量的氧气，该过程可以导致阳极表面的金属溶解或者在其表面形成金属氧化物。与此同时，在阴极表面将释放出大量 H_2 ，并伴随着阳离子的减少。

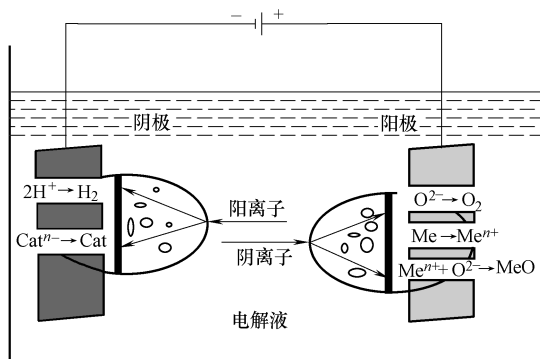


图 6-15 电解液中的电解过程

Wood 和 Pearson 提出了电子雪崩机理。他们认为电子浸入膜层以后立即被电场加速，并与其他原子发生碰撞，从而电离出电子，这些电子也会促使更多的电子产生，这一过程称为“电子雪崩”。同样溶液中的阴离子也有可能因为高电场的作用而被吸引进入膜层，也会引起“电子雪崩”。1970 年，火花放电由 Vijn 揭露出来。他认为，氧析出同时，火花放电也存在，而氧析出的完成是由“电子雪崩”来实现的，“雪崩”后会产生大量的电子，这些电子被加速到氧化膜与

电解液界面而造成膜层击穿，产生微弧放电。Tran Bao Van 等人紧接着又进一步研究了火花放电的全过程，对每次火花放电的持续时间及产生的能量进行了精确的测定，结果认为，放电现象总是出现在氧化膜最薄弱的部位，“电子雪崩”总是在膜薄弱处进行，放电时产生的热应力给“雪崩”提供了动力。“电子雪崩”模型如图 6-16 所示。

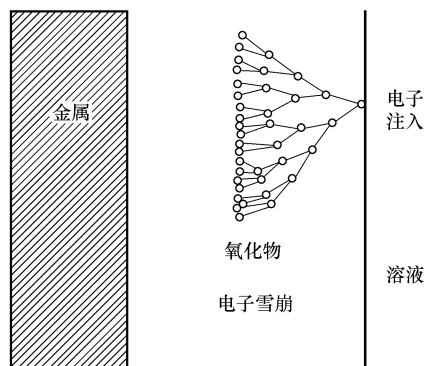


图 6-16 “电子雪崩”模型

1977 年，S. Ikonpisov 首次用定量理论模型揭示了微等离子体氧化机理，他引入了膜层击穿电压的概念，他认为膜层击穿电压主要取决于金属的性质、溶液组成及导电性，而电流密度、电极形

状及升压方式对膜层击穿电压影响不大。利用此模型可对许多微弧氧化实验现象进行准确的解释，因此，S. Ikonpisov 模型得到了认同，并且已经成为目前解释电击穿现象及微等离子体氧化机理的重要理论依据。

6.5.2 微等离子体氧化装置及工艺

1. 微等离子体氧化装置

微等离子体氧化装置如图 6-17 所示，主要包括微弧氧化电源，电源可调参数为电压、电流、频率、占空比、氧化时间。实验装置部分包括起搅拌电解液作用的磁力搅拌器、阴极不锈钢电解槽，电解槽内壁盘旋循环冷却水管起冷却电解液的作用，电解槽中间悬挂阳极试样，并且将试样完全浸渍于电解液中，与不锈

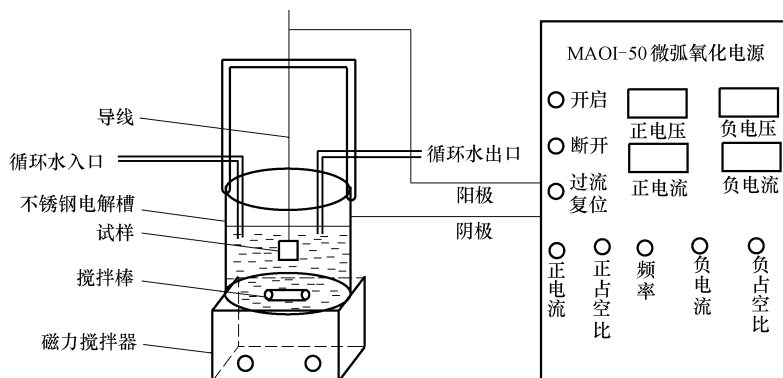


图 6-17 微等离子体氧化装置

钢阴极构成闭合回路，在通电的条件下实现微等离子体氧化反应。

2. 微等离子体氧化工艺

微等离子体氧化法制备陶瓷膜的工艺流程一般为：表面清洗→微弧氧化→自来水冲洗→自然烘干。

微弧氧化法多采用弱碱性电解液，常用的电解液有氢氧化钠、硅酸钠、铝酸钠、磷酸钠或偏磷酸钠等。上述电解液可以单独使用或混合使用，还可以加入少量添加剂以改善膜层性能。施加的电压可以是直流、交流、脉冲或直流叠加。其工作电压随电解液体系而异，一般不低于 300V，最高可达 1000V 以上。电流密度通常根据膜层厚度、耐磨、耐蚀、耐热等要求在 $2 \sim 40 \text{ A/dm}^2$ 范围内选定。微弧氧化法对电解液温度的要求很高，氧化过程中释放的热量很大，如果不能及时排除热量，微区周围的溶液温度急剧上升，这会促使膜层溶解，因此一般需对溶液进行冷却及强制循环。如图 6-17 所示，采用磁力搅拌器搅拌溶液，使溶液旋转，通过循环水冷却，把反应产生的热量随时带走。

6.5.3 微等离子体氧化膜的结构与性能

1. 微等离子体氧化陶瓷层的结构

微等离子体氧化膜分三层结构，如图 6-18 所示。表面层疏松、粗糙、多孔；工作层致密，为主要强化层，决定膜层的性能；基体与致密层之间的过渡层呈微区范围内犬牙交错的冶金结合，使铝合金基体与陶瓷工作层紧密结合，过渡层中含有基体金属及致密层中的物质。

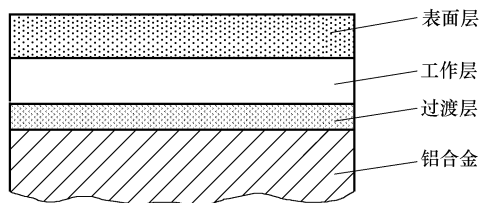


图 6-18 微等离子体氧化膜的结构

2. 微等离子体氧化陶瓷层的性能

- 1) 陶瓷膜层与基体呈锯齿状交错，结合牢固，不易起皮。
- 2) 膜层硬度高，耐磨性好。
- 3) 可将零部件处理成纯白色、咖啡色或黑色等多种颜色，遇到有机溶剂也不会掉色。
- 4) 陶瓷膜层的厚度易于控制，通过控制反应时间来得到不同厚度的陶瓷层。
- 5) 膜层硬度高，耐磨性好。
- 6) 膜层孔隙率小而均匀，膜层性能稳定。

6.5.4 微等离子体氧化的应用

微等离子体氧化技术自问世以来已应用于一些重要领域中。目前，微等离子

体氧化技术有望率先在军工领域有着重要应用的活塞、三通接头、导轨等铝合金部件上得到应用。表 6-15 列出了微等离子体氧化膜及其应用领域。

表 6-15 微等离子体氧化膜及其应用领域

微等离子体氧化膜层	适用范围
腐蚀防护膜层	化学化工设备、建筑材料、石油工业设备、机械设备
耐磨膜层	航空、航天、船舶、纺织等所用的传动部件
电绝缘膜层	电子、仪表、化工、能源等工业的电器元件
光学膜层	精密仪器
功能膜层	化工材料、医疗设备
装饰膜层	建筑材料、仪器仪表

6.6 钢铁的磷化处理

6.6.1 磷化与磷化膜

金属在含有锰、铁、锌的磷酸盐溶液中进行化学处理，使金属表面生成一层难溶于水的结晶型磷酸盐保护膜方法，称为磷酸盐处理，也称磷化处理。磷化膜主要成分是 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ，厚度一般为 $1\sim 50\mu\text{m}$ ，具有微孔结构，膜的颜色一般由浅灰到黑灰色，有时也可呈彩虹色。

磷化膜层与基体结合牢固，经钝化或封闭后具有良好的吸附性、润滑性、耐腐蚀性及较高的绝缘性等，广泛应用于汽车、船舶、航空航天、机械制造及家电等工业生产中，如用作涂料涂装的底层、金属冷加工时的润滑层、金属表面保护层以及硅钢片的绝缘处理、压铸模具的防粘处理等。图 6-19 所示为经过磷化处理的零部件。



图 6-19 经过磷化处理后的零部件

涂装底层是磷化的最大用途所在，占磷化总工业用途的 $60\%\sim 70\%$ ，如汽车行业的电泳涂装。磷化膜作为涂漆前的底层，能提高漆膜附着力和整个涂层体系

的耐蚀能力。磷化处理得当,可使漆膜附着力提高 2~3 倍,整体耐蚀性提高 1~2 倍。图 6-20 所示为涂装底层的汽车磷化处理。

6.6.2 钢铁的磷化工艺

目前用于生产的钢铁磷化工艺按磷化温度可分为高温磷化、中温磷化和常温磷化三种,膜厚度一般为 $5\sim 20\mu\text{m}$,且朝着中低温磷化方向发展。按磷化成膜体系主要分为:锌系、锌钙系、锌锰系、锰系、铁系、非晶相铁系六大类。

(1) 钢铁磷化种类 钢铁磷化分为高温磷化、中温磷化和常(低)温磷化。

1) 高温磷化的工作温度为 $90\sim 98^{\circ}\text{C}$,处理时间为 $10\sim 20\text{min}$ 。其优点是磷化速度快,膜层较厚;膜层的耐蚀性、结合力、硬度和耐热性都比较好;缺点是工作温度高,能耗大,溶液蒸发量大,成分变化快,常需调整;膜层容易夹杂沉淀物且结晶粗细不均匀。高温磷化主要用于要求防锈、耐磨和减摩的零件,如螺钉、螺母、活塞环、轴承座等。

2) 中温磷化的工作温度为 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$,处理时间为 $10\sim 15\text{min}$ 。其优点是磷化速度较快,膜层的耐蚀性接近高温磷化膜,溶液稳定,磷化速度快,生产效率高,目前应用较多;缺点是溶液成分较复杂,调整麻烦。中温磷化常用于要求防锈、减摩的零件;中温薄膜磷化常用于涂装底层。

3) 常(低)温磷化一般在 $15\sim 35^{\circ}\text{C}$ 进行,处理时间为 $20\sim 60\text{min}$ 。其优点是不需要加热,节约能源,成本低,溶液稳定;缺点是对槽液控制要求严格,膜层耐蚀性及耐热性差,结合力欠佳,处理时间较长,效率低等。

以上三种钢铁磷化处理的溶液组成和工艺条件见表 6-16。

表 6-16 三种钢铁磷化处理的溶液组成和工艺条件

溶液组成 及工艺条件	高温		中温		低温	
	配方 1	配方 2	配方 1	配方 2	配方 1	配方 2
磷酸二氢铁盐/(g/L)	30~40		40		40~60	
磷酸二氢锌/(g/L)		30~40		30~40		50~70
硝酸锌/(g/L)		55~65	120	80~100	50~100	80~100
硝酸锰/(g/L)	15~25		50			
亚硝酸钠/(g/L)						0.2~1
氧化锌/(g/L)					4~8	
氟化钠/(g/L)					3~4.5	
乙二胺四乙酸/(g/L)			1~2			
游离酸度/点 ^①	3.5~5	6~9	3~7	5~7.5	3~4	4~6



图 6-20 涂装底层的
汽车磷化处理

(续)

溶液组成 及工艺条件	高温		中温		低温	
	配方 1	配方 2	配方 1	配方 2	配方 1	配方 2
总酸度/点 ^①	36~50	40~58	90~120	60~80	50~90	75~95
温度/℃	94~98	88~95	55~65	60~70	20~30	15~35
时间/min	15~20	8~15	20	10~15	30~45	20~40

① 点数相当于滴点 10mL 磷化液，是指示剂 pH=3.8（对游离酸度）和 pH=8.2（对总酸度）变色时所消耗的 0.1mol/L 氢氧化钠溶液的毫升数。

(2) “四合一”磷化 钢铁零件“四合一”磷化就是指除油、除锈、磷化和钝化四个主要工序在一个槽中完成。这种综合工艺可以简化工序、缩短工时、减少设备、提高效率，也可以对大型机械和管道进行原地刷涂。

(3) 钢铁磷化工艺流程 钢铁磷化工艺一般流程为：预处理→磷化→后处理。具体为：

化学脱脂→热水洗→冷水洗→酸洗→冷水洗→磷化→冷水洗→磷化后处理→冷水洗→去离子水洗→干燥。

工件在磷化前若经喷砂处理，则磷化膜质量会更好。喷砂过的工件为防止重新锈蚀，应在 6h 内进行磷化处理。为使磷化膜结晶细化致密，在常温磷化处理前应增加表面调整工序，常用表面调整剂为胶体磷酸钛 $[\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_3]$ 溶液和草酸，其作用是增加表面结晶核心，加速磷化过程。

(4) 钢铁磷化方法 钢铁磷化方法有浸渍法和喷淋法两种。

1) 浸渍法。此法适用于高、中、低温磷化工艺，可处理任何形状的工件。特点是设备简单，仅需要磷化槽和相应的加热设备。最好用不锈钢或橡胶衬里的槽子，不锈钢加热管道应放在槽两侧。

2) 喷淋法。此法适用于中、低温磷化工艺，可处理大面积工件，如汽车、电冰箱、洗衣机壳体，用于涂漆涂装底层，也可进行冷变形加工。特点是处理时间短，成膜反应速度快，生产率高。

磷化处理所需设备简单、操作方便、成本低、生产效率高。磷化处理技术的发展方向是薄膜化、综合化、节省能源、降低污染，尤其是降低污染是今后研究的重点。

(5) 钢铁磷化后处理 钢铁磷化后处理是钢铁工件磷化后应根据工件用途进行后处理，以提高磷化膜的防护能力。一般情况下，磷化后应对磷化膜进行填充和封闭处理。钢铁工件磷化后填充处理工艺规范见表 6-17。

填充后，可以根据需要在锭子油、防锈油或润滑油中进行封闭。如需涂装，应在钝化处理干燥后进行，工序间隔不超过 24h。

6.6.3 钢铁磷化常见故障及排除方法

钢铁磷化常见故障及排除方法见表 6-18。

表 6-17 钢铁工件磷化后填充处理工艺规范

溶液组成与工艺条件	配方一	配方二	配方三	配方四
重铬酸钾/(g/L)	30~50	60~100		
碳酸钠/(g/L)	2~4			
铬酸酐/(g/L)				1~3
肥皂/(g/L)			30~50	
温度/℃	80~95	80~95	80~95	70~90
时间/min	5~15	3~10	3~5	3~5

表 6-18 钢铁磷化常见故障及排除方法

故障	产生原因	排除方法
磷化膜出现白色沉淀物	1) 磷化处理时温度升高到了沸点 2) 沉渣太多 3) 溶液中有悬浮杂质 4) 清洗水中有固体悬浮物	1) 避免溶液过热 2) 调整酸度比或更换溶液 3) 改变加热方法和工件的浸入方法 4) 换水或重新清洗
磷化膜耐蚀性差	1) 溶液中主要成分浓度低 2) 酸度比不正确 3) 溶液温度不适宜 4) 磷化时间太短 5) 溶液中有氯化物 6) 溶液中 Fe^{2+} 含量高	1) 补加溶液成分 2) 分析调整 3) 控制温度 4) 延长磷化时间 5) 更换溶液 6) 更换或加入氧化剂
磷化膜出现污斑	1) 前处理不当 2) 工件在磷化液中分布不合理	1) 加强前处理 2) 改变磷化槽结构和工件分布

6.7 铬酸盐钝化处理

6.7.1 铬酸盐钝化与铬酸盐膜

1. 铬酸盐钝化

把金属或金属镀层放入含有某些添加剂的铬酸或铬酸盐溶液中，通过化学或电化学的方法使金属表面生成由三价铬和六价铬组成的铬酸盐膜的方法，称为金属的铬酸盐钝化处理。这种方法产生的废液不易处理，污染环境。

铬酸盐钝化处理多在室温下进行，具有工艺简单、处理时间较短和适应性强等优点。铬酸盐钝化处理主要用于电镀锌、电镀铬钢材的后处理工序，也可作为 Al、Mg、Cu 等金属及合金的表面防护层。铬酸盐膜耐蚀性高，镀锌层经过钝化处理，耐蚀性可提高 6~8 倍。

2. 铬酸盐膜的形成机理

铬酸盐处理是在金属/溶液界面上进行的多相反应，过程十分复杂，其中最关键的是金属与 Cr^{6+} 之间的还原反应。一般认为铬酸盐膜形成过程大致有以下三

个步骤:

- 1) 表面金属被氧化并以离子的形式转入溶液, 同时有氢气在表面析出。
- 2) 所析出的氢促使一定数量的 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} , 并由于金属/溶液界面处的 pH 值升高, 使 Cr^{3+} 以氢氧化铬胶体形式沉淀。
- 3) 氢氧化铬胶体自溶液中吸附和结合一定数量的六价铬, 在金属界面构成具有某种组成的铬酸盐膜。

下面以锌的铬酸盐处理为例, 说明其反应过程:

锌浸入铬酸盐溶液后被溶解: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$

析氢引起锌表面的重铬酸离子的还原: $2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4$

由于上述溶解反应和还原反应, 锌/溶液界面处的 pH 值升高, 从而生成以氢氧化铬为主体的胶体状的柔软不溶性复合铬酸盐膜。



铬酸盐钝化膜很薄, 厚度一般不超过 $1\mu\text{m}$, 但膜层与基体结合力强, 化学稳定性好, 大大提高了金属的耐蚀性。

3. 铬酸盐膜的特性

铬酸盐膜为无定形膜, 主要由三价铬和六价铬的化合物组成。三价铬化合物为膜的不溶部分, 具有足够的强度和稳定性, 成为膜的骨架; 六价铬化合物为膜的可溶部分, 分散在骨架的内部起填充作用。当钝化膜受到轻度损伤时, 可溶性六价铬化合物能使该处再钝化, 使膜自动修复。这就是铬酸盐钝化膜耐蚀性特别好的根本原因。

各种金属上的铬酸盐膜大都具有某种色泽, 其深浅与基体金属的材质、成膜工艺条件和后处理的方法有关。一般来说, 色泽最浅 (无色的或透明的) 和最深 (黑色) 的膜, 是在特殊的处理条件下得到的; 在通常条件下获得的膜则多半介于两种极端情形之间。各种金属上铬酸盐膜的颜色见表 6-19。

表 6-19 各种金属上的铬酸盐膜的颜色

基体金属	色泽	基体金属	色泽
Zn 和 Cd	白、微带彩色、彩黄、金黄、黄褐、黄绿、灰绿、棕色、黑色	Mg 及其合金	白、彩色、金黄、棕、黑色
Al 及其合金	透明、彩黄、棕色	Sn	透明、黄灰色
Cu 及其合金	白、黄色	Ag	透明、浅黄

6.7.2 铬酸盐钝化工艺

1. 预处理

采用常规的预处理工艺去除工件表面的油脂、污物及氧化皮。对于电镀层,

只需把刚电镀完的零件清洗干净即可进行钝化。

2. 钝化处理

铬酸盐钝化液主要由六价铬化合物和活化剂组成。常用的六价铬化合物有铬酐、重铬酸钠或重铬酸钾。活化剂的作用是促进金属的溶解，缩短成膜时间，改进膜的性质和颜色。常用的活化剂有硫酸、硝酸、卤化物、硝酸盐、醋酸盐或甲酸盐等。

成膜一般在室温（15~30℃）下进行，低于15℃时成膜速率很慢，升温虽可得到更硬的膜，但结合力差且成本高，一般不宜采用。浸渍时间一般为5~60s，Al和Mg为1~10min。溶液的pH值对钝化有一定的影响，一般pH值为1~1.8。各种金属及合金的铬酸盐处理工艺条件见表6-20。

表 6-20 各种金属及合金的铬酸盐处理工艺条件

材料	溶液	溶液的质量浓度	温度/℃	处理时间/s	材料	溶液	溶液的质量浓度	温度/℃	处理时间/s
Zn	铬酐	5g/L	室温	3~7	Sn	氢氧化钠	$10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	90~95	3~5
	硫酸	0.3mL/L				润湿剂	$2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
Cd	硝酸	3mL/L	10~50	15~120	Al 及其铝合金	重铬酸钠	3.4~4	30	180
	冰醋酸	5mL/L				氟化钠	3.0~3.5		
	铬酐	50g/L			Cu 及其铜合金	重铬酸钠	180	18~25	300~900
	硫酸	5mL/L				氟化钠	10		
	磷酸	10mL/L				硫酸钠	50		
	盐酸	5mL/L				硫酸	6mL/L		
Sn	铬酸钠	3g/L	90~95	3~5	Mg 及其镁合金	重铬酸钠	150	80~100	600~1200
	重铬酸钠	2.8g/L				硫酸镁	60		
						硫酸锰	60		

3. 老化处理

钝化膜形成后的烘干称为老化处理。新生成的钝化膜较柔软，容易磨掉，加热可使钝化膜变硬，成为憎水性的耐腐蚀膜。但老化温度不应超过75℃，否则钝化膜失水，产生网状龟裂，同时可溶性的六价铬转变为不溶性的，使膜失去自修复能力。若老化温度低于50℃，成膜速度太慢，所以一般采用60~70℃。

6.8 金属表面着色技术

一般情况下，金属基体本身颜色单一，不能满足零部件不同部位不同颜色的

需要。大多情况下，同一零部件的不同部位颜色要求也不一致。例如同种材质的金属管和手机外壳要求具有不同的色彩，如何实现这一目的，这一切都来源于金属表面着色技术。图 6-21 所示为着色后的金属管（图 6-21a）和手机外壳（图 6-21b）。本节主要介绍各种金属的着色技术。

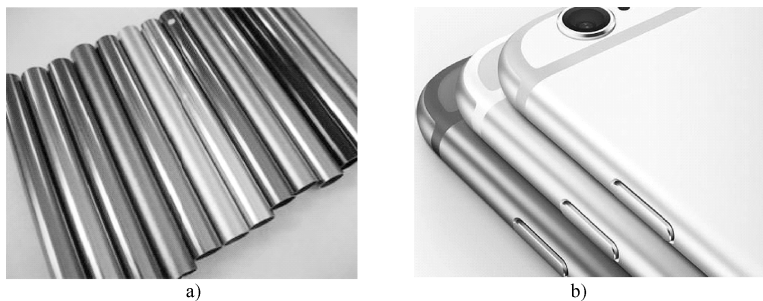


图 6-21 着色后的金属管和手机外壳

6.8.1 概述

金属表面着色是金属通过化学浸渍、电化学方法和热处理方法等在金属表面形成一层带有某种颜色，并且具有一定耐蚀能力的化合物膜层。这种膜层中生成的化合物通常是具有较高化学稳定性的氧化物、硫化物、氢氧化物和金属盐类。钢铁及有色金属表面都可以实施着色技术。图 6-22 所示为着色后的各种零部件。

金属表面着色技术常用的方法有化学着色技术和电解着色技术两大类。

化学着色技术有两种着色原理：一是依靠膜层的吸附作用，膜层中存在空隙，可以吸附颜料或有色粒子；二是依靠金属表面与溶液的化学反应，生成有色产物沉积在金属表面，使金属表面具有预定色彩。其优点是不需耗电，对设备要求不高，操作简单，成本低，可获得多种鲜艳颜色，装饰性强。但是其缺点是获得的表面颜色稳定性差，存在一定色差，且在使用中易掉色和褪色，一般用于室内装潢和外观要求不高的设备仪器。



图 6-22 着色后的各种零部件

电解着色技术是将被着色金属置于电解液中，通过电解的方式将溶液中的金属离子还原成的单质或其化合物后再吸附于被着色金属表面的氧化层底部。被吸附的物质对光线的干涉作用，产生显色效果，因此电解着色技术所着颜色不是被吸附物质的颜色。电解着色技术颜色可控性好，得到的颜色鲜艳，装饰性极强，使用时不易掉色，应用十分广泛。

6.8.2 铝及铝合金的着色处理

铝具有银白色的金属光泽，密度为 2.7g/cm^3 ，拥有很多优良的性能而被广泛应用于建筑、交通运输业、工程、机械制造、电气工程、国防等领域。铝及铝合金在自然条件下生成的氧化膜很薄，不能有效耐大气腐蚀，更不能耐稀酸、稀碱的腐蚀，也不能直接着色。

为了提高铝及铝合金表面的耐蚀性和耐磨性以及表面着色能力，要先通过化学和电化学氧化方法在铝合金表面生成一层较厚且质量良好的氧化膜，这种氧化膜有大量的微孔，吸附能力强，表面装饰作用良好。其中电化学氧化又称阳极氧化，其氧化膜是多孔蜂窝状的，耐磨性、耐蚀性和装饰性更好，应用最多。铝及铝合金表面着色工艺流程如下：

1. 铝的预处理

着色前一定要进行预处理。预处理是为了去除铝合金表面的污垢和缺陷，如金属氧化物、残留油、油脂、金属毛刺、轻微划伤、灰尘等。铝合金预处理方法主要有机械法和化学法。机械法主要用机械抛光、喷砂、磨光、滚光等方法使表面平滑。化学法主要是表面脱脂、去油、去氧化皮等，同时在每道化学预处理后都要进行水洗。预处理的具体工艺流程视具体工艺要求和金属表面质量而定。主要有以下几种：

- 1) 脱脂→水洗。
- 2) 脱脂→水洗→碱洗→水洗→中和（稀酸洗）→水洗。
- 3) 机械抛光→脱脂→水洗。
- 4) 机械抛光→脱脂→水洗→碱洗→水洗→中和（稀酸洗）→水洗。
- 5) 机械抛光→脱脂→水洗→中和（稀酸洗）→水洗。

2. 铝的着色处理

生产中，铝合金在着色前多数进行阳极氧化处理。铝合金的阳极氧化膜具有更强的吸附能力和化学活性，经过着色处理之后具有很好的装饰性能、耐蚀性能及耐磨性能。

根据着色物质和色素在氧化膜中的不同位置，铝合金的氧化膜着色方法大体分为三种：自然着色法、吸附着色法和电解着色法，如图 6-23 所示。

(1) 自然着色法 自然着色又称为整体着色，也叫作电解发色，其原理是膜层选择性吸收特定波长的光线，剩余光线被反射并发生干涉作用而显色。这种着色的特点是成膜带色。含有硅、铬、锰、镁等成分的铝合金在进行阳极氧化时直接生成有一定颜色的氧化膜的方法称为合金发色法；在以磺基水杨酸、氨基磺酸、草酸等为主体的电解液中进行阳极氧化处理而得到有色氧化膜的方法称为电解液发色法。

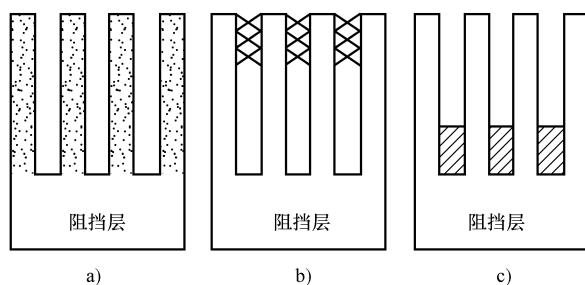


图 6-23 铝合金氧化膜着色方法

a) 自然着色 b) 吸附着色 c) 电解着色

自然着色法是合金发色法和电解发色法的综合。先选择合适的铝合金，再在相应的有机酸电解液中进行电解发色，见表 6-21。这种方法膜层颜色范围较宽，但色调因合金主加元素不同、组织状态不同及成分和组织均匀性不同，都会使膜层色调不均匀；电解液着色法的显色原理目前没有明确，不同的电解质溶液和电解条件（表 6-22）等都会引起颜色的改变。

表 6-21 常用铝合金在自然着色时的色调

合金系	典型合金	阳极氧化方法	
		硫酸法	草酸法
纯铝系	1050	银白色	金色、黄褐色
	1100		
Al-Si 系	4043	灰色、黑色	灰黄色或灰黄黑色
Al-Cu 系	2017	灰白色	灰红色、浅褐色
	2014		
Al-Mn 系	3303	银白色、浅黄色	黄褐色
	3304		
Al-Mn 系	7072	银白色	
Al-Mg 系	5005	银白色、浅黄色	金黄色
	5052		
	5083		
Al-Mg-Si 系	6061	银白色、浅黄色	金黄色
	6083		

自然着色的膜层耐蚀性和耐磨性都很好，对环境污染小，获得产品的耐光性、耐候性好，硬度高。可作为铝制品的表面精饰，广泛用于户外建筑、工艺美术和医疗器械等。但这种方法能源消耗较高，着色工艺需要 35~80V 的电压，溶液稳定性不好，易失效，成本昂贵，而且这种着色工艺具有局限性，仅局限于特定的铝合金和特定的电解液。自然着色工艺逐步让位于硫酸阳极氧化加电解着色。

(2) 吸附着色法 吸附着色法也称为染色法，又称为化学着色法、化学染

色法或化学浸渍着色法。将具有氧化膜的铝及铝合金工件浸入含无机盐或有机染料的溶液中，溶液中的无机盐或有机染料被微孔结构的氧化膜吸附至表面，再向内部扩散、渗透，最后堆积在微孔中，使膜层染色。

表 6-22 自然着色的典型电解液参数及色调

方法	电解液		电解条件			氧化膜颜色
	组成	含量/ (g/L)	温度 /℃	电流密度 /(A/cm ²)	电压 /V	
卡尔考拉法	磺基水杨酸 硫酸	70~150 3~40	15~25	2~3	45~80	琥珀色至青铜 色至黑色
杜拉诺蒂克 300 电解发色法	4(5)-磺基二甲酸 硫酸	70~130 3~10	16~32	1.3~3.9	30~70	茶色至青铜色
埃曼塔尔法	草酸钛-钾 柠檬酸 草酸 硼酸	40 1 1.2 8	50~70	1.5~3.0	120	乳白色

使用吸附着色法时，铝合金的阳极氧化最好在硫酸溶液中进行，因为这种氧化膜透明且微孔多，便于染出鲜艳的颜色。草酸阳极氧化膜呈淡黄，只有深色或暗色时才用。吸附着色法按照染料种类的不同，可以分为无机染料着色法和有机染料着色法。

1) 无机染料着色法。无机染料着色法主要依靠物理吸附作用，即染色液中生成的无机化合物沉积在氧化膜空隙中而使工件染色。所以无机染料染色法又叫做反应染色，常用无机染料着色的工艺规范见表 6-23。

表 6-23 常用无机染料着色的工艺规范

颜色	浸入顺序	染料组成	质量浓度 /(g/L)	温度/℃	时间/min	生成的 发色盐
红棕色	1	CuSO ₄ · 5H ₂ O	10~100	80~90	10~20	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]
	2	K ₄ [Fe(CN) ₆]	10~50	80~90	10~20	
褐色	1	AgNO ₃	50~100	75	5	Ag ₂ Cr ₂ O ₇
	2	K ₂ Cr ₂ O ₇	5~10	75	10	
深褐色	1	Pb(CHCOO) ₂ · 3H ₂ O	100~200	90	5	PbS
	2	(NH ₄) ₂ SO ₄	50~100	75	10	
黄色	1	CdSO ₄	50~100	75	5	CdS
	2	(NH ₄) ₂ S	50~100	75	10	
白色	1	Ba(NO ₃) ₂	10~50	60	15	BaSO ₄
	2	Na ₂ SO ₄	10~50	60	30	
黑色	1	Co(CHCOO) ₂	50~100	90~100	10~15	CoO
	2	KMnO ₄	15~25	90~100	20~30	
蓝色	1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	10~100	90~100	10~20	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ (普鲁士蓝)
	2	K ₄ [Fe(CN) ₆]	10~50	90~100	5~10	

2) 有机染料着色法。有机染料着色法一般使用可溶于水的水溶性染料，机

理复杂,既有物理吸附也有化学反应。常用有机染料着色的工艺规范见表 6-24。

(3) 电解着色法 电解着色法又称为二次电解。铝及铝合金经过阳极氧化后,浸入含有金属盐的电解液中进行电解,在电场作用下,电解液中金属阳离子

表 6-24 常用有机染料着色的工艺规范

颜色	染料名称	质量浓度/(g/L)	pH 值	温度/℃	时间/min
黑色	苯胺黑	5~10	5~5.5	60~70	15~30
	酸性黑	10	4.5~5.5	室温	2~10
	酸性蓝黑	10	4.5~5.5	室温	2~10
红色	活性艳红	2~5	4.5~5.5	70~80	2~15
	酸性大红	5	4.5~5.5	室温	2~10
	铝红 GLW	3~5	5~6	室温	5~10
枣红色	铝枣红 RL	3~5	5~6	室温	5~10
红棕色	铝红棕 RW	3~5	5~6	室温	5~10
蓝色	直接耐晒蓝	3~5	5~6	15~25	15~20
	活性艳蓝	5	4.5~5.5	室温	1~5
	酸性蓝	2~5	5~5.5	70~80	2~15
绿色	酸性绿	5	5~5.5	70~80	15~20
	直接耐晒翠绿	3~5	4.5~5	15~25	15~20
	酸性墨绿	2~5	4.5~5	70~80	5~15
金黄色	茜素红 茜素黄	0.5 0.3	4.5~5.5	45~75	1~3
	活性艳橙	0.5	4.5~5.5	70~80	5~15
	铝黄 GLW	2.5	5~5.5	室温	2~5
金色	坚劳金 RL	3~5	4.5~5.5	室温	5

渗入氧化膜的微孔中,并在孔的底部还原沉积,沉积的金属粒子对入射光发生散射作用,从而使氧化膜着色的方法。不同的盐类获得的颜色也不同,见表 6-25。电解着色技术所获得的膜层耐候性、耐光性、耐热性、耐磨性都很好,使用寿命长。但是能耗与着色成本远低于自然着色,电解着色技术工艺越来越熟,槽液稳定,成本更不断降低,因此成为目前应用最广泛的着色方法。

表 6-25 电解着色常用盐及工艺和色调

盐类	组成	质量浓度/(g/L)	电流/(A/dm ²)	电压/V	温度/℃	时间/min	电极材料	pH 值	色调
镍盐	NiSO ₄ ·6H ₂ O	25	0.1~0.8	7~15	15~25	2~15	镍	4.4	由浅到深的青铜色
	(NH ₄) ₂ SO ₄	15							
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	20							
	H ₃ BO ₃	25							
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	50	0.5	12	20	1~10	石墨		浅青铜色→黑色
	SuSO ₄	5							
	H ₂ SO ₄	10							
	甘氨酸	5							

(续)

盐类	组成	质量浓度 (g/L)	电流/ (A/dm ²)	电压/V	温度/℃	时间/min	电极材料	pH 值	色调
锡盐	SnSO ₄	20	0.2~0.8	5~15	室温	5~15	锡、不锈钢、石墨		青铜色系
	H ₂ SO ₄ (98%)	10mL/L							
	苯酚磺酸	10mL/L							
	SnSO ₄	20	0.2~0.8	5~15	室温	5~15	锡、不锈钢、石墨		青铜色系
	H ₂ SO ₄ (98%)	10mL/L							
	H ₃ BO ₃	10							
	磺酞酸	4~5	0.4~0.8	低于20	20	3~10	锡、不锈钢、石墨	1.2~1.3	青铜色系
	SnSO ₄	4~7							
	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	10~12							
	(NH ₄) ₂ SO ₄	6~10							
	N ₂ H ₅ HSO ₄	4							
	氨基磺酸	13~17							
钴盐	CoSO ₄	25	0.2~0.8	17	20	13	铝	4~4.5	黑色
	(NH ₄) ₂ SO ₄	15							
	H ₃ BO ₃	25							
铜盐	CuSO ₄ ·5H ₂ O	35	0.2~0.8	10	20	5~20	石墨	1~1.3	赤紫色
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	20							
	H ₂ SO ₄	5							
银盐	AgNO ₃	0.5	0.5~0.8	10	20	3	石墨	1	金绿色
	H ₂ SO ₄	5							
锰盐	KMnO ₄	20	0.5~0.8	15	20	5	石墨	1.6	芥末色
	H ₂ SO ₄	20							
锡铜盐	SnSO ₄	15	0.1~1.5	6~14	20	1~8	石墨	1.3	红褐→黑色
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	7.5							
	H ₂ SO ₄	10							
	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	16							
镍钴盐	NiSO ₄ ·6H ₂ O	50	0.5~1.0	8~15	20	1~15	石墨	4.2	青铜色→黑色
	CoSO ₄	50							
	H ₃ BO ₃	40							
	磺基水杨酸	10							

6.8.3 镁合金的着色处理

1. 镁合金的阳极氧化

在外加电源作用下，在一定温度的电解液中，镁合金试样为阳极，不锈钢、石墨或金属电解槽器壁为阴极，镁合金试样和电解液发生电化学反应，在金属表面生成保护性膜层。阳极氧化主要是为了在镁合金的表面形成具有防护性能的转化膜，提高镁合金的耐蚀性。

化学氧化也可以在镁合金的表面获得氧化膜，但这种氧化膜很薄（0.5~3μm），且质脆而多孔，一般只作为装饰和中间防护工学，不单独使用。而阳极

氧化膜厚度可达 $10\sim 40\mu\text{m}$ ，且强度、硬度、耐磨性和耐蚀性都高于化学氧化膜。同时，阳极氧化膜具有多孔结构，有较好的吸附能力，着色时对染料的吸附能力强。

根据阳极氧化液的酸碱性，可将镁合金的阳极氧化分为碱性溶液氧化和酸性溶液氧化。其中 HAE 方法是典型的碱性溶液氧化法，DOW17 法是典型的酸性溶液氧化法，见表 6-26。目前，镁合金的阳极氧化就在这二者的基础上进行改良，多数是 DOW17 法的衍生方法，但是由于六价铬的污染问题，今后无铬化应是镁合金阳极氧化的重大研究方向。镁合金在阳极氧化时需要较高的电压，会击穿合金原有膜层，因此会出现火花放电现象，如何降低阳极氧化电压也是优化镁合金阳极氧化的一个重要方向。

表 6-26 镁合金阳极氧化典型工艺规范

工艺名称	组成	质量浓度/(g/L)	电流密度/(A/dm ²)	电压/V	温度/℃	时间/min
HAE 法	KOH	160	1.6	30	240~290	60
	KF	34				
	Al(OH) ₃	30				
	Na ₃ PO ₄	34				
	K ₂ MnO ₄	19				
DOW17 法	NH ₄ ·HF ₂	240	0.5~5	30~100	70~80	1~5
	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	100				
	H ₃ PO ₄ (85%)	86				

2. 镁合金的着色技术

目前，对镁合金着色技术的研究不多，国内外相关的报道也少。由于镁合金阳极氧化膜和铝合金阳极氧化膜结构相似，可以借鉴铝合金阳极氧化膜的着色技术。

6.8.4 钢铁的着色处理

钢铁着色时最常用的是着黑色，传统的发蓝（或发黑）都属于着黑色工艺，还有着褐色和着蓝色。

1. 钢铁着黑色

(1) 钢铁的发蓝 钢铁在大气中放置一段时间后，表层会生成一层疏松的氧化膜，我们称为铁锈。但是如果用一定的方法在钢铁表面生成一层致密、连续、均匀的氧化膜，就可以保护钢铁不生锈。这种膜层的主要组成物是 Fe_3O_4 ，颜色是蓝黑色或黑色，所以这种成膜工艺叫作发蓝或发黑。

传统钢铁的发蓝法称为高温化学氧化，也称为碱性化学氧化。这种工艺一般是在氢氧化钠溶液里添加氧化剂，在 140°C 左右处理 $15\sim 90\text{min}$ ，生成以 Fe_3O_4 为主要组成物的氧化膜。钢铁高温发蓝的溶液组成及工艺参数见表 6-27。



表 6-27 钢铁高温发蓝的溶液组成及工艺参数

溶液组成和工艺条件	单槽法			双槽法	
	配方 1	配方 2	配方 3	第一槽	第二槽
氢氧化钠/(g/L)	600~700	600~700	550~650	550~650	750~850
亚硝酸钠/(g/L)	200~250	55~65	150~200	150~200	150~200
磷酸三钠/(g/L)		20~30			
重铬酸钾/(g/L)	25~35				
温度/℃	130~137	130~137	135~145	130~135	140~150
时间/min	15	60~90	60~90	10~20	40~50
备注	氧化速度快,膜致密,但光亮性差	铁含量较高,有利于提高氧化膜性能	通用氧化液,膜层美观光亮	从第一槽取出后可直接放入第二槽,不用清洗。若处理合金钢,温度可适当提高 10℃ 左右	

高温发蓝工艺温度高,强酸、强碱挥发性大,对环境污染大,而且膜层质量不好控制,着色膜要经过填充处理才有较好的耐蚀性。20 世纪 80 年代中期,钢的发蓝又发展出酸性氧化法,也称为常温化学氧化。这种着色工艺得到的膜层主要组成物是硒化铜,功能和 Fe_3O_4 相似。这种工艺节能、高效、成本低、操作简单、环境污染小,膜层耐蚀性好,但槽液寿命短,不稳定,膜层附着力差。钢铁常温发蓝溶液组成和工艺参数见表 6-28。

表 6-28 钢铁常温发蓝溶液组成和工艺参数

溶液组成和工艺条件	配方 1	配方 2	配方 3
硫酸铜/(g/L)	1~3	1~3	2~4
亚硒酸/(g/L)	2~3	3~5	3~5
磷酸/(g/L)	2~4		3~5
有机酸/(g/L)	1~2		
硝酸		30~40mL/L	3~5g/L
磷酸二氢钾/(g/L)			5~10
对苯二酚/(g/L)	2~3	2~4	
添加剂/(g/L)	10~12	适量	2~4
pH 值	2~3	1~3	1.5~2.5
时间/min	4~6		3~5

(2) 碳素钢着黑色

1) 常用着色配方。碳素钢着色常用配方见表 6-29。夏天采用表中配方 1~3,冬天采用表中配方 4~6。操作时,先在表面涂覆一层薄薄的着色液,温度在 20~26℃,自然干燥 15~22h,表面就会生成氧化铁,用刷子刷平后涂第二层,再经 5~8h 的自然放置,褐色更深,再将工件在着色液中煮沸 30~60min,取出,再用刷子刷平,即得到耐蚀、耐磨的膜层。这种方法的优点是易于区别着色与非着色区,缺点在于处理时间长,操作麻烦,不利于生产。

表 6-29 碳素钢着色常用配方

(单位: g)

成分	标准含量	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6
三氯化铁	525	438	477	583	656	750	875
硫酸铜	150	125	134	150	150	150	150
硝酸	220	182	200	244	220	220	367
硝基乙烷	100	83	90	111	100	100	167
乙醇	375	319	341	417	375	375	625
水	17900	17900	17900	17900	17900	17900	17900

2) 其他配方。配方 1: 三氯化铁 5g, 硝酸 2.5g, 盐酸 3g, 铈 2g, 水 170g。

配制方法: 先在铈中注入盐酸, 放置 4h 后加入硝酸, 60min 后加水, 最后加三氯化铁。在碳素钢表面涂覆后, 在 20℃ 左右放置 3~6h, 得到黑色的四氧化三铁膜。

此外, 把碳素钢在 60℃ 的处理液中浸渍 15min, 再洗涮干净, 得到的着色膜与前法防锈能力相当, 最后都要涂油。

配方 2: 氯酸钾 50g, 硫酸铵 10g, 水 500mL。

配方 3: 过硫酸铵 10g, 稀盐酸 25g, 水 500mL; 温度 90℃, 时间 4~6h。

把铁槽中的处理液加热到 90℃ 左右, 再把工件浸入 20~30min, 然后擦去工件表面红褐色氧化铁。再在质量分数为 1% 的氯化钠中煮沸 20~30min, 残留的氧化铁就完全除去, 取出水洗, 用刷子刷净。

此溶液的温度不同, 着色结果不同。如温度高于 90℃, 则膜层表面粗糙, 得到带红褐色的膜, 要得到耐蚀、耐热性好的膜, 处理时间要短。

配方 4: 氯化钠 100 g/L, 硫酸钠 50g/L, 硫酸亚铁 80g/L, 三氯化铁 50g/L, 硝酸钾 20g/L, 温度 90℃。

先将此溶液涂覆在工件表面, 等全部干燥后, 再将工件在溶液中煮沸 5~10min, 水洗, 重复多次, 最后用钢丝刷刷平即可。本法适合部分氧化膜的修补。

配方 5: 硫代硫酸钠 200g/L, 三氯化铁 170g/L, 氯化钠 220g/L, 温度 80~90℃。

工件要预热, 用刷子涂覆, 干燥。重复多次, 最后生成氧化铁的红锈, 经过抛光即可, 色泽较前几种方法稍差。

配方 6: 氯化钠 100g/L, 硫酸钠 40g/L, 亚硫酸铁 70g/L, 温度 90℃。

碳钢表面涂覆后, 干燥。在溶液中煮沸, 开始生成的是红色铁锈, 不牢固, 需要除去。再生成的膜红锈越来越少, 再除去, 直至获得牢固的着色膜。这样反复几次, 即可完成。

配方 7: 氢氧化钠 9 质量份, 磷酸氢二钠 10 质量份, 亚硝酸钠 1 质量份, 氰化钠 0.1 质量份, 温度 160℃, 时间 30~40min。

此溶液可着色成有光泽的黑色。若要获得无光泽黑色时, 需要添加氯化钾。

2. 钢铁着褐色

采用下列工艺方法可获得结实的褐色膜层：首先净化工件表面，再把工件浸入硫酸铜（20g/L）、氯化汞（5g/L）、三氯化铁（30g/L）、硝酸（150g/L）和工业乙醇（700mL/L）组成的溶液中；工件取出后，在 80℃ 放置 30min，再移至潮湿处，在 60℃ 生成红锈，干燥后用钢丝刷刷平；以上操作重复三次，最后浸油或浸蜡即可。

3. 钢铁着蓝色

配方 1：三氯化铁 57g，硝酸汞 57g，盐酸 57g，乙醇 230g，水 230g，温度为室温，时间 20min。浸渍后放置 12h，反复 5 次。

配方 2：硫代硫酸钠 60g/L，醋酸铅 15g/L，温度为沸腾。

配方 3：无水亚砷酸 450g，盐酸 3.8L，水 2L，温度为室温。

配方 4：氯化汞 4 质量份，氯酸钾 3 质量份，乙醇 8 质量份，水 85 质量份，温度为室温。

配方 5：氢氧化钠 37.5g/L，无水亚砷酸 37.5g/L，氰化钠 7.5g/L，电流密度为 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ ，时间 2~4min。

第7章

涂装技术



【学习目标】

- 了解涂装技术的概念、喷涂和粉末涂装技术。
- 理解电泳、喷涂、粉末涂装技术，涂料的基本组成，涂料的成膜机理及涂料的成膜过程，涂装工艺及电泳涂装技术。
- 掌握涂装工艺和涂装方法的基本技能。



【导入案例】

2013年3月开始，315剧组就针对汽车投诉展开了相关的调查，江苏的王先生发现，刚买了一年多的某款牌号的轿车，车身上竟莫名其妙地出现了很多鼓包，就像牛皮癣一样，这边冒一点，那边冒一点。挑开发动机舱盖上的小鼓包，王先生吃惊地发现，鼓包下面的钢板竟然已经生锈了。杭州的潘先生发现，刚买了一年多的某款牌号的轿车，也起了很多鼓包。杭州的曹女士也发现，刚买了两年多的某款牌号的轿车，车身的下围竟然锈出了一个大洞。与此同时，不少某款牌号的车主也都陆续发现类似的问题。刚刚行驶了一年多的汽车，为什么出现生锈甚至锈穿钢板的现象呢？在车身刚出现鼓包的时候，4S店并不承认鼓包是由于生锈造成的。直到有些车辆出现了“锈穿”现象之后，车主们才恍然大悟。原来车身漆面之所以出现鼓包，竟然是由于钢板生锈造成的，而且由于钢板是从内向外锈蚀，等到车主发现时，往往钢板锈蚀已经很严重了。看着车身上锈出的一个个窟窿，车主们实在不敢想象，如果车辆就这样一直生锈下去，后果会怎么样，车主们在互联网上成立了某款牌号的轿车维权群，很快就有来自全国各地的四百多名车主，通过网络讲述着自己的遭遇，一些车主开始跟厂家联系，希望厂家能给个明确的答复。一些资料显示如果生锈1%的话，汽车整体的安全性能会

下降 5%~10%。那现在都快锈穿了，那安全性下降了多少呢？图 7-1 所示为某款牌号轿车车身鼓包央视 315 相关报道。

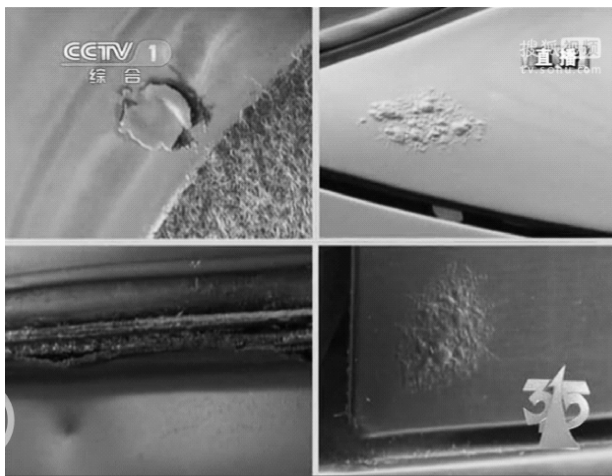


图 7-1 某款牌号轿车车身鼓包央视 315 相关报道

7.1 概述

涂装是将有机涂料通过一定的方法涂覆于材料或零件表面并干燥成膜，形成具有特殊功能涂膜的工艺过程。涂装具有施工方便、成本低廉、性能优异、质量稳定等特点，是表面防护、装饰等最常用、最基本、最重要的技术之一，在世界范围内广泛地应用于机械、交通、电子、航运、军事、航空航天等领域，几乎每个领域都离不开涂装技术。

7.2 涂料材料

涂料的应用已有两千多年，但现代涂料工业的形成实际上只有一百多年的历史。在 20 世纪，由于石油化学工业的迅速发展，为涂料生产提供了多种品种、性能全面卓越的合成树脂，使涂料新品种层出不穷，如 20 世纪 20~30 年代出现的酚醛树脂漆、硝基漆和醇酸树脂漆，到 20 世纪 60 年代以后，工业用高档涂料几乎全部被氨基、丙烯酸、聚氨酯、环氧等合成树脂漆所替代。在这期间，主要是汽车工业的规模化生产导致涂料的大量需求，推动了涂料工业的不断变革，并在 20 世纪中期得到广泛应用。

随着科技的进步和环保意识的增强，人们力求减少涂料的污染和毒性，以有

机合成树脂为主要原料,开发出了粉末涂料、水性涂料和高固体涂料以及无毒的防锈涂料。现代涂料生产由于技术难度大,涉及知识面广,特别是纳米技术的兴起,为新型功能性涂料的开发带来希望,但是需要多学科知识交叉,新品种的垄断性强,更新周期短,所以属于高技术密集产业。因此,涂料新产品的研究和开发充满着勃勃生机。

7.2.1 涂料的基本组成

涂料是一种有机混合物,一般由成膜物质、颜料、溶剂和助剂四部分组成,各组分的主要作用见表7-1。

表 7-1 涂料的基本组成及主要作用

基本组成	主要作用	典型品种
成膜物质	成膜物质是组成涂料的基础,粘接涂料中其他组分,牢固附着于被涂件表面,形成连续固体涂膜,决定着涂料及涂膜的基本特征	天然油脂、天然树脂和合成树脂
颜料	具有着色、遮盖、装饰作用,并改善涂膜的防锈、抗渗、耐热、导电、耐磨、耐候等性能,增强膜层强度,降低成本	钛白粉、滑石粉、铁红、铅黄、铝粉、云母等
溶剂	指挥发性的有机溶剂或水等分散剂,用来分散或溶解成膜物质,调节涂料的流动性、干燥性和施工性,本身不能成膜,在成膜过程中挥发掉	松节油、汽油、二甲苯、乙酸乙酯、丙酮等
助剂	助剂是涂料的辅助组分,加入量不超过5%,本身不能单独成膜,但能明显地改善涂料的储存性、施工性及涂膜的物理性质	催干剂、固化剂、增塑剂、润湿剂、防老化剂

成膜物质是组成涂料的基础组分,是决定涂料性能的主要因素。涂料一般有天然油脂、天然树脂和合成树脂,目前广泛使用合成树脂。现代涂料很少使用单一品种作为成膜物质,而经常采用几个树脂品种相互补充或相互改性,以适应多方面性能要求。涂料的种类与主要成膜物质见表7-2。

表 7-2 涂料的种类与主要成膜物质

序号	代号	成膜物质类别	主要成膜物质
1	Y	油脂	天然动植物油、清油、合成油等
2	T	天然树脂	松香及其衍生物、虫胶、乳酪素、动物胶、大漆及其衍生物
3	F	酚醛树脂	酚醛树脂、改性酚醛树脂、二甲苯树脂
4	L	沥青	天然沥青、煤焦沥青、石油沥青、硬脂酸沥青
5	C	醇酸树脂	甘油醇酸树脂、改性醇酸树脂、季戊四醇及其他醇类的醇酸树脂
6	A	氨基树脂	脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂
7	Q	硝基纤维素	硝基纤维素、改性硝基纤维素
8	M	纤维脂、纤维醚	乙基纤维、苄基纤维、羟甲基纤维、醋酸纤维、醋酸丁酸纤维等
9	G	过氯乙烯树脂	过氯乙烯树脂、改性过氯乙烯树脂
10	X	锡类树脂	聚乙烯共聚树脂、聚酯酸乙烯及其共聚物、聚乙烯醇缩醛树脂、聚苯乙烯树脂、氯化聚苯乙烯树脂、含氟树脂、石油树脂

(续)

序号	代号	成膜物质类别	主要成膜物质
11	B	丙烯酸树脂	丙烯酸树脂、丙烯酸共聚树脂及其改性树脂
12	Z	聚酯树脂	饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂
13	H	环氧树脂	环氧树脂、改性环氧树脂
14	S	聚氨基甲酸酯	聚氨基甲酸酯、改性聚氨基甲酸酯
15	W	元素有机聚合物	有机硅、有机钛、有机铝等有机聚合物
16	J	橡胶	天然橡胶及其衍生物、合成橡胶及其衍生物
17	E	其他	除上述 16 类以外的成膜物质,如无机高分子、聚酰亚胺树脂等

汽车涂装一般指轿车、客车、载货汽车等各种类型汽车车身以及零部件的涂装。由于汽车工业是世界上最大的产业,汽车涂料的需求量大、品质高、附加值高、利润高、投资回报高,使现代涂料工业一直处在快速发展的过程中,当然竞争也极为激烈。在国外发达国家,汽车涂料一般占该国家涂料的总产量的 15%~20%。汽车涂料是涂料行业中质量要求最高的品种,汽车涂料的生产反映了一个国家涂料的最高水平。图 7-2 所示为汽车座椅喷漆、涂装生产线。



图 7-2 汽车座椅喷漆、涂装生产线

汽车用涂料主要是指涂装和修补轿车、载重汽车、客车和其他改装汽车等所用的涂料及辅助材料。汽车用涂料用量大,品种多,且具备独特的施工性能和漆膜性能,目前已经成为一种专用涂料。汽车用涂料一般可按汽车上的使用部位及涂层所起的作用来分类。

1. 表面处理用材料

表面处理用材料主要包括清洗剂和磷化处理剂等。

2. 汽车用底漆

底漆是直接涂饰在经过表面处理的工件表面上的第一道漆,它是整个涂层的基础。汽车用底漆主要分溶剂型底漆和电泳底漆(水性底漆)。客车用底漆主要是溶剂型底漆,以环氧酯、环氧聚酰胺、环氧聚氨酯涂料为主,要求耐盐雾性能 500h 以上。水性底漆以阴极电泳涂料为主,主要用于轿车、微型车车身的涂装。

3. 汽车用中涂

汽车用中间涂层主要指腻子和中涂。腻子是一种专供填平表面用的含颜料、填料较多的涂料,刮涂在底漆涂层上。刮腻子仅能提高工件表面的平整度,起填充作用;但腻子涂层易老化、开裂、脱落,成膜后内部孔径较多,易造成中涂和

面漆下渗,影响外观,再加上手工涂刮和打磨,劳动强度大。只有通过提高加工技术和管理水平来提高表面的平整度,提高汽车最终的涂装效果。目前,一般采用不饱和聚酯腻子(俗称原子灰)。中涂是涂面漆前的最后一道中间涂层,它的漆基含量介于底漆和面漆之间,涂膜呈光亮和半光亮。中涂漆一般采用丙烯酸、聚酯树脂体系,为了提高中涂漆的耐石击性,欧美国家先后开发了聚酰胺封闭异氰酸酯、聚羟基化合物和乙酰乙酯混合物封闭异氰酸酯等耐石击涂料。

4. 汽车用面漆

汽车用面漆是汽车多层涂层中使用的最后一层涂料。它直接影响汽车的装饰性、耐候性、保光保色性、耐化学品性、抗沾污性及外观,因而对汽车用面漆的质量要求非常高。根据汽车的使用条件、产品品种和设计要求,在选择汽车用面漆或制订面漆技术条件时,应从以下几个方面来考虑:

(1) 外观 符合生产条件的漆膜厚度和硬度、光泽、流平性、丰满度、清晰度、色彩鲜明度,以保证汽车车身具有高质量的协调的外形。

(2) 硬度和抗崩裂性 面漆漆膜应坚硬,具有足够的硬度,以防止涂层在汽车行驶中由于路面砂石的冲击和摩擦产生划痕。一般烤漆 $130\sim 140^{\circ}\text{C}/30\text{min}$,双组分自干或低温 $70\sim 80^{\circ}\text{C}/30\sim 60\text{min}$ 。

(3) 耐候性 汽车用面漆涂膜在热带地区长期暴晒(≥ 12 月),只允许轻微的失光和变色,不得有起泡、开裂和锈点。人工老化 1000h ,面漆失光率 $\leq 15\%$,变色或粉化 ≤ 1 级。

(4) 耐潮湿性和耐蚀性 面漆与底漆、中涂配套后,浸泡在水中或暴露在相对湿度高的空气中,面漆层不起泡、不变色、不失光。双组分丙烯酸聚氨酯涂料中涂与面漆配套后, $40^{\circ}\text{C}/10\text{d}$,面漆漆膜基本无变化。

(5) 耐化学品性 主要是面漆与底漆、中涂配套后,具有一定的耐酸、碱、机油、汽油、制动液、冷冻液、肥皂液和各种洗涤剂的能力。

(6) 施工性能 要求汽车面漆具有良好的施工性能,在装饰性要求高的场合,面漆干透后应具有优良的抛光性能;面漆液应具有较好的重涂性和修补性。

(7) 耐高温性、抗寒性 汽车面漆应能适应高寒高热地区的气候条件要求。丙烯酸聚氨酯汽车面漆一般均能通过 $-40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 的温变试验,满足用户的要求。

7.2.2 涂料的分类和命名

1. 涂料的分类

涂料的品种超过数千种,用途各异,其分类方法很多,国际上尚未统一。以下介绍几种常用的分类方法。

(1) 按主要成膜物质分类 目前我国是以涂料中的主要成膜物质为基础来分类的。若主要成膜物质由两种以上的树脂混合而成,则按在成膜物质中起决定作用的一种树脂作为分类的依据。

(2) 按涂料形态分类 粉末涂料、溶剂型涂料、无溶剂型涂料和水溶性涂料等。

(3) 按干燥方法分类 烘烤涂料、自干涂料、强制干燥涂料、潮气固化涂料、催化干燥涂料、紫外线固化涂料、电子束固化涂料等。

(4) 按施工工序分类 底漆、腻子、二道漆(中间漆)、面漆、罩光漆等。

(5) 按涂装方法分类 刷漆、浸漆、流漆、喷漆、烘漆、电泳漆、静电漆等。

(6) 按涂料用途分类 汽车漆、飞机蒙皮漆、木器漆、桥梁漆、玻璃漆、皮革漆、纸张漆等。

(7) 按使用目的分类 防锈漆、耐酸漆、耐火漆、耐油漆、绝缘漆等。

2. 涂料产品的命名

GB/T 2705—2003《涂料产品分类和命名》中规定,涂料产品的全名=颜料或颜色名称+成膜物质名称+基本名称。

涂料的颜色或颜料名称位于涂料名称的最前面,例如红醇酸磁漆、锌黄酚醛防锈漆。涂料名称中的成膜物质名称可适当简化,例如聚氨基甲酸酯可简化成聚氨酯。若涂料中含多种物质,则往往起主要作用的一种成膜物质命名,但必要时也可选取两种或三种成膜物质命名,主要成膜物质在前,次要成膜物质在后,例如环氧基硝基磁漆。基本名称仍采用我国已有习惯名称。

7.2.3 涂料的成膜机理及成膜过程

涂装就是涂料在物体表面涂覆并成膜的过程。涂料的成膜物质不同,其成膜机理也不同:由非转化型成膜物质组成的涂料以物理方式成膜;由转化型成膜物质组成的涂料以化学方式成膜。

1. 以物理方式成膜

依靠涂料内的溶剂直接挥发或聚合物粒子凝聚获得涂膜的过程,称为物理成膜方式。包括溶剂挥发成膜和聚合物凝聚成膜两种方式。溶剂挥发使涂料干燥成膜的过程,是液态涂料在成膜过程中必须经过的一种形式。聚合物凝聚成膜指涂料中的高聚物粒子在一定条件下相互凝聚成为连续的固态涂膜的过程,这是分散型涂料的主要成膜方式。

2. 以化学方式成膜

化学成膜过程是通过化学反应而交联固化成膜。这类涂料的成膜物质一般是相对分子质量较低的线型聚合物,可溶解于特定的溶剂中。这种交联反应大致可

分为涂料与空气中的成分发生交联固化反应和涂料中组分之间的交联固化反应两种。涂料与空气中的成分发生交联固化反应指涂料与空气中的氧或水蒸气发生化学反应而交联固化成膜,如油脂漆、酚醛树脂漆、环氧树脂漆等。涂料中组分之间交联固化反应即通常所说的单组分涂料、双组分或多组分涂料。

7.2.4 涂料涂层的作用和特点

1. 涂料涂层的作用

涂料可以是液态或粉末状态。简单施工方法主要指刷涂、淋涂、浸涂、喷涂等,形成的薄膜又称涂层。该涂层将对物体起保护作用、装饰作用、标志作用和其他各方面的特殊作用。

(1) 保护作用 金属材料,尤其是钢铁,容易受到环境中腐蚀性介质、水分和空气中氧的侵蚀和腐蚀,尤其在恶劣的海洋环境中,金属的腐蚀极为严重,每年因腐蚀造成的损失占国民生产总值相当可观的比例,一般都采用涂层防护。例如,在海洋环境中的设施,如果不加以保护,寿命只有几年,采用重防腐蚀涂层并定期加以维护,海洋设施的使用寿命可提高到30~50年,甚至100年。事实上,在各类防腐蚀措施的开支费用中,采用涂装保护的花费占60%以上,因此用涂层来进行保护,应用最为广泛,是金属防腐蚀的重要手段,它的消耗量要占到钢铁产量的2%。图7-3所示为海洋中航行的巨轮腐蚀形貌。



图7-3 海洋中航行的巨轮腐蚀形貌

(2) 装饰作用 为了人类情感上的需求,我们总是用各种颜色来美化物品、美化生活和工作环境。由于涂料很容易配出成百上千种颜色,色彩丰富,加上涂层既可以做到平滑光亮,也可以做出各种立体质感的效果,如锤纹、橘纹、裂纹、晶纹、闪光、珠光、多彩和绒面等,既有丰富效果,又有便利的施工方法,因此人们最喜欢用涂料来美化装饰各种用具、物品和生活环境。图7-4所示为巨轮壳体涂装后的外表形貌。

(3) 标志作用 标志作用是利用了色彩的明度与反差强烈的特性。通常是用红、橙、黄、绿、蓝、白和黑等明度与反差强烈的几种色彩,用在交通管理、化工管路和容器、大型或特种机械设备上进行标识,指示道路交通,引起人们警觉,避免危险事故发生,保障人们的安全。有些公用设施,如医院、消防车、救护车、邮局等,也常用它来标识,方便人们辨识。另外它还有广告标识作用,以

引起人们注意。图 7-5 所示为停车场提示标志牌。



图 7-4 巨轮壳体涂装后的外表形貌



图 7-5 停车场提示标志牌

(4) 特殊作用 涂层除了赋予上述几种常见功能外, 还有其他特殊功能。

1) 力学功能, 如耐磨涂料、润滑涂料、阻尼涂料等。

2) 热功能, 如示温涂料、耐高温涂料、防火阻燃涂料等。

3) 电磁学功能, 如导电涂料、防静电涂料、电磁波吸收涂料等。

4) 光学功能, 如发光涂料、荧光涂料、反光涂料等。

5) 生物功能, 如防污涂料、防霉涂料等。

6) 化学功能, 如耐酸、耐碱等耐化学介质涂料。

图 7-6 所示为化工耐酸储藏罐。



图 7-6 化工耐酸储藏罐

2. 涂料涂层的特点

汽车涂装的目的使汽车具有优良的外观和装饰性、保光保色性、耐蚀性, 以延长其使用年限, 因而汽车涂料涂层具有以下鲜明的特点:

(1) 保护性 汽车涂装属于高级保护性涂装, 所得涂层必须具有极优良的耐蚀性、耐候性、耐酸耐碱性, 以及耐杂物等的侵蚀作用, 有广泛的适应性。涂膜可以保护爱车不受腐蚀, 如高耐划伤性能、弹性、耐污染性等。

(2) 美观性 汽车涂装 (主要是汽车车身的涂装) 也属于高级装饰性涂装, 必须进行精心的涂装设计和具备良好的涂装环境及条件, 才能使涂层具有良好的装饰性。汽车的装饰性主要靠涂装, 取决于涂装质量, 并直接影响汽车的商品价值。

(3) 价值性 汽车诞生方便了人类的日常生活,但人类对汽车颜色的要求不断攀升,价值观念也在不断增强,众多油漆品牌的出现促进了涂装工艺的大改进。同样的车型油漆品种不一样,价位也有所变动,一般金属漆、珍珠漆比素色漆要高 1000~3000 元不等,除此以外还要看汽车品牌价值。汽车涂装是最为典型的工业涂装,必须选用合理和高效的前处理方法、干燥方法及工艺准备。

(4) 识别性 汽车车身的颜色、品种体现了不同的用途,国际上选用色彩来区别事物。例如部队用的军车、工程车、消防车等。

7.2.5 涂料涂层的应用

1. 蒙皮涂层

能防护铝合金不受高速飞行时风沙和雨水冲蚀,不受海水和航空燃料的腐蚀并能改善空气动力学性能。涂层应经得住 200℃ 左右瞬间温度变化和强烈的日光辐照。飞机体积很大,烘烤条件受到限制,必须选用自干固化涂料,如丙烯酸或聚氨酯涂料。图 7-7 所示为飞机机翼蒙皮板涂层。

2. 发动机涂层

整台发动机,从风扇到尾喷管的主要部件都使用涂层。发动机涂层按用途分为抗氧化耐腐蚀涂层、隔热涂层、耐磨涂层和封严涂层。图 7-8 所示为航空发动机高温叶片涂层。



图 7-7 飞机机翼蒙皮板涂层

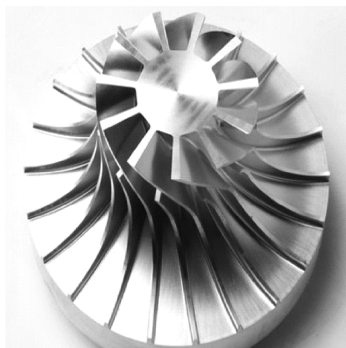


图 7-8 航空发动机高温叶片涂层

3. 控温涂层

航天器在太空的热环境十分恶劣,背阳面温度可达 -100℃,向阳面可达 120℃ 左右。为保证航天员的生命安全和仪器设备的正常运转,在航天器表面涂覆温控涂层可以平衡与空间的热交换,维持舱内的正常温度。已经获得应用的温控涂层有有机硅氧化锌、硅酸钾氧化锆和氧化铝涂层。图 7-9 所示为航天器表面涂覆温控涂层。

4. 伪装涂层

用以隐蔽军事目标。现代侦察仪器探测能力已大大提高，伪装涂料不仅要求颜色和外形与背景协调，而且要有与背景接近的光谱反射性能。伪装涂层按适用的波段分为：反紫外、反可见光、反近红外、反中红外、反无线电波以及发展中的反多光谱照相伪装涂料。飞行器可用单色保护迷彩伪装，为使轮廓在复杂背景地区更难辨别，常采用变形迷彩。图 7-10 所示为战场伪装坦克涂层。



图 7-9 航天器表面涂覆温控涂层



图 7-10 战场伪装坦克涂层

5. 组织涂层

组织涂层是一种均匀涂布于织物表面的高分子类化合物。它通过粘合作用在织物表面形成一层或多层薄膜，不仅能改善织物的外观和风格，而且能增加织物的功能，使织物具有防水、耐水压、通气透湿、阻燃防污以及遮光反射等特殊功能。图 7-11 所示为透明超疏水材料耐油耐脏纳米织物涂层。



图 7-11 透明超疏水材料耐油耐脏纳米织物涂层

6. 硬质合金涂层

硬质合金刀具性能的两个关键指标是硬度和强度，两者之间总存在着矛盾，硬度高的材料强度低，而提高强度往往是以硬度的降低为代价。为了解决硬质合金材料中存在的这种矛盾，更好地提高刀具的切削性能，比较有效的一种方法是采用各种涂层技术在硬质合金基体上涂覆一层或多层具有高硬度、高耐磨性的材料。硬质合金刀具表面上的涂层作为一个化学屏障和热屏障，减少了硬质合金刀具的磨损，可以显著地提高加工效率和加工精度，延长刀具使用寿命，降低加工成本。图 7-12 所示为硬质合金刀具涂层。

7. 刀具涂层

刀具涂层技术通常可分为化学气相沉积（CVD）技术和物理气相沉积

(PVD) 技术两大类。随着高速切削加工时代的到来, 高速工具钢刀具应用比例逐渐下降, 硬质合金刀具和陶瓷刀具应用比例上升已成必然趋势, 因此, 工业发达国家自 20 世纪 90 年代初就开始致力于硬质合金刀具 PVD 涂层技术的研究, 至 90 年代中期取得了突破性进展。PVD 涂层技术已普遍应用于硬质合金立铣刀、钻头、阶梯钻、油孔钻、铰刀、丝锥、可转位铣刀片、异形刀具、焊接刀具等的涂层处理。图 7-13 所示为 PVD 涂层刀具。



图 7-12 硬质合金刀具涂层



图 7-13 PVD 涂层刀具

7.3 涂装工艺

1. 涂装工艺简介

涂装要根据工件的材质、形状、使用要求、涂料的性能、涂装用工具、涂装时的环境、生产成本、施工要求、固化条件等加以合理选用。涂装工艺的一般工序是: 涂前表面预处理→涂料涂覆→涂膜干燥固化三部分。

(1) 涂前表面预处理 凡是进行涂装的材料, 无论是金属或非金属都要进行表面预处理, 目的是清除被涂工件表面的油脂、腐蚀产物、残留杂质等, 并赋予表面一定的化学、物理特性, 以增强涂漆层的附着力、保护性和装饰性。涂装前表面预处理的一般步骤为: 表面整平→脱脂→除锈→化学处理。

(2) 涂料涂覆 涂料涂覆时, 要根据被涂件对涂层的质量要求来选择涂层组合和涂漆方式。一般来说, 普通装饰性涂装一般仅涂双层面漆; 普通防护、装饰性涂装应选择底漆加双层面漆; 中级涂装应选择底漆、中涂及双层面漆或高质量的底漆加双层面漆; 高级涂装则选择底漆、中涂双层面漆及罩光。

(3) 涂膜干燥固化 涂膜干燥固化的方法主要有自然干燥和人工干燥两种。自然干燥节约能源, 但干燥时间长, 质量不稳定, 应用受到一定限制, 因此有时采用人工干燥。人工干燥分为加热干燥和照射固化两种。工业中应用的涂料多采

用加热干燥。

2. 涂装方法

(1) 一般涂装方法 一般涂装方法有刷涂法、浸涂法、淋涂法、空气喷涂法、高压无气喷涂。

1) 刷涂法是一种古老的手工涂覆方法，至今仍在广泛使用，具有操作简单、灵活性大等特点，但劳动强度大、生产效率低，而且不宜采用挥发性涂料。此外，涂层的均匀性较差，易出现刷痕等缺陷。

2) 浸涂法是将被涂物件全部浸入涂料槽中，经一定时间后取出，干燥后在物体表面上布满一层均匀涂膜的方法。浸涂法生产效率高，材料消耗少，多用于小型零件的大批量生产。但涂膜质量不高，容易形成流挂，溶剂的挥发量大，工作场所必须有严格的防火和通风措施。

3) 淋涂法就是工件在运输带上移动，送入涂料的喷淋区。涂料经过喷头喷淋到工件上，然后送入烘干设备中进行烘干。喷淋法要求涂料在较长时间内与空气接触而不易氧化结皮干燥，要求加入一定量的润湿剂、抗氧化剂和消泡剂等。淋涂法能获得均匀的涂层，并且节约涂料。

4) 空气喷涂法是利用压缩空气喷出的气流，造成储漆罐内外的压力差，将涂料从罐内压出来后，被喷枪喷出的气流雾化，并均匀地喷涂到被涂部件的表面。空气喷涂使用的工具是喷枪。空气喷涂的特点是操作方法简单，形成的涂层均匀性好，适合于不同材质、不同形状产品的涂装，是车身维修涂装中常用的一种涂装方法。但空气喷涂的缺点是一次成膜太薄，需多次喷涂才能达到预定的涂膜厚度；涂料的利用率低，仅为 30%~40%；涂料微粒及溶剂飞散严重，污染环境，损害操作者的健康。

5) 高压无气喷涂分为两种，即高压无空气喷涂法或厚浆涂料喷涂法。此法多用于喷涂高黏度的涂料，一次成膜厚度大，涂装效率高，最适于大面积涂装，如船舶、飞机、大型钢桥梁、机车车厢、化工设备和建筑物等。但是，此法对技术要求较高，清洗较麻烦。

(2) 静电喷涂 静电喷涂是以接地工件作为阳极，以涂料雾化器作为阴极接负高压（60~100kV），此时在两极间形成高压静电场，在阴极上产生电晕放电。当涂料以一定的方式雾化喷出后，立即进入强电场中使涂料粒子带负电，带负电的涂料粒子迅速“奔向”被涂物体并吸附在物体表面，干燥后便形成一层牢固的涂膜。静电喷涂法的涂料利用率高，一般可达 80%~90%，并且容易实现自动化。

(3) 粉末涂装 粉末涂装是把粉末涂料涂布在工件表面形成均匀涂膜的一种涂装方法。粉末涂料属于完全不挥发的无溶剂涂料，品种有聚乙烯、聚氯乙烯、尼龙、氟树脂、氯化聚醚、环氧、聚酯、丙烯酸酯等。粉末涂装时，必须靠

一定的温度使固体粉末涂料熔融成液态流平后固化成膜。粉末涂装一次形成的厚度一般达 $60 \sim 100 \mu\text{m}$ ，涂膜均匀且附着力强，涂料可回收，利用率可达 95%，多用于一次成膜较厚的金属类零件。粉末涂装的方法很多，目前最普遍使用的是静电粉末喷涂法，其次是流化床浸涂法，还有空位喷涂法、真空吸引法、火焰喷涂法等。

7.4 电泳涂装技术

电泳涂装是将浸没于水溶性涂料中的待涂覆工件作为一个电极（阴极或阳极），另设一个相对应的电极，两级间通以直流电，在电场力的作用下，涂料带电粒子定向迁移到工件表面，放电沉积形成涂膜的一种涂装工艺方法。现在全世界汽车车身的涂装中已有 90% 以上采用阴极电泳涂装。

通常根据涂料的特性和被涂覆工件的极性对电泳涂装的方法进行分类，以工件为阳极，使用阴离子型涂料的电泳涂装称为阳极电泳涂装；而以工件为阴极，使用阳离子型涂料的涂装称为阴极电泳涂装。阳极电泳涂料价格较低，但其耐蚀性能不及阴极电泳涂料。目前，各厂家基本上都采用阴极电泳涂装。电泳涂膜表面均匀，附着力好，适合形状复杂工件的涂装，内腔表面也可以沉积膜层；但设备复杂、投资大，涂料品种受限，目前仅限于水溶性涂料和水乳化漆。

7.4.1 电泳涂装的原理与过程

电泳涂装是一种非常复杂的电化学反应，无论是阴极电泳或是阳极电泳涂装，都包括电泳、电沉积、电渗和电解四个同时进行的典型过程。溶解并分散于水中的涂料离子化树脂离解成带电胶体粒子，在直流电场中通过电泳、电沉积、电渗和电解，迁移到工件表面放电形成绝缘性涂膜。

1. 电泳

在电场力的作用下，带电胶粒朝着极性相反的电极移动的过程就是电泳。电泳时，不带电的颜料和体质颜料粒子也可能吸附在带电胶粒上随之一起移动。一般，涂料溶液的固体分和黏度越低，电泳的阻力越小。

2. 电沉积

带电胶粒到达极性相反的电极（工件），放电形成不溶性、绝缘涂膜的过程被称为电沉积。与电镀不同，电泳中的电沉积涂膜的导电性发生了变化，变成了绝缘性。电沉积首先发生在工件表面电力线集中的部位，随着绝缘涂膜厚度和面积的增加，电阻也明显升高。

3. 电渗

分散介质（如水）朝着与带电粒子运动方向相反的方向移动的过程，是电

泳的逆过程。刚形成的涂膜是含水量较高的半渗透膜，在电场力和内渗力的作用下，涂膜中的水合离子会向电荷相反的电极移动，进入溶液。通常，电渗的脱水作用可使涂膜的水分减少 5%~15%。

4. 电解

在直流电场中的水会发生电解反应，在阴极和阳极分别放出氢气和氧气，从而导致阴极 pH 值上升，阳极 pH 值下降。溶液的导电性越高，电解反应越剧烈；电极上 pH 值变化越大，气泡越多，涂膜针孔越多，涂膜越粗糙。

因此，电沉积是电泳的主要反应过程，电解是影响涂膜质量的重要因素。

虽然阳极电泳的设备投资和涂料价格低于阴极电泳，但其树脂稳定性和工作电压也较低。与阳极电泳涂膜相比，阴极电泳涂膜的防护能力提高了 3~4 倍，库仑效应提高 1 倍，泳透力提高 1.2~1.4 倍，故阴极电泳得到了较广泛的应用，阳极电泳则多用于要求不高的涂装场合。图 7-14 所示为电泳涂装原理。

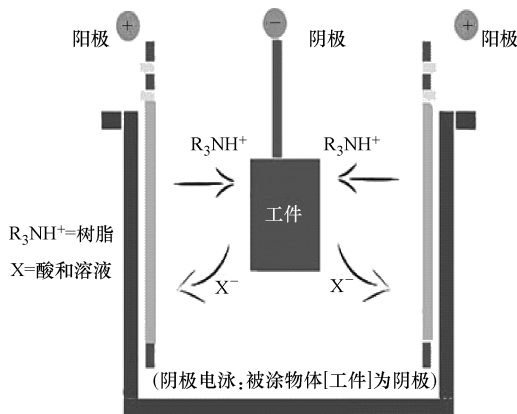


图 7-14 电泳涂装原理

7.4.2 电泳涂装的特点

(1) 易实现自动化、机械化 电泳涂装自动化程度高，涂装速度快，生产效率高，如汽车底漆电泳涂装的工效可比浸漆工艺提高 450%。

(2) 涂膜厚度均匀性高 即使在边角、槽孔、焊缝凸起等不规则形状部位，都可以通过调整电压、控制电沉积过程得到厚度均匀的涂膜。

(3) 涂膜质量高 涂膜平整、光滑、无流挂，烘干时平展性好，外观质量高，节约了打磨工时，降低了生产成本。涂膜还具有良好的耐水性和附着力。

(4) 涂料利用率高 涂料的浓度低，黏度小，工件带出少，涂料的利用率可达 95% 以上。

(5) 环境和工作条件好 涂料中助溶剂少，挥发产生的漆雾少，对环境的

污染小；消除了中毒、火灾等隐患，操作人员的劳动条件得到了明显的改善。

(6) 不足之处

1) 投入大。设备投资较大，操作管理要求严格。

2) 工艺限制多。受电泳工艺特征的制约，电泳涂膜颜色单一；多种金属工件不能同时涂装；塑料、木材等非导体不能进行电泳；底漆表面不能电泳面漆，且底漆的耐候性较差。

3) 清理工作量大。为了保证与工件接触时的导电性，挂具必须经常认真地清理，工作量及劳动强度较大。

7.4.3 电泳涂装的设备

电泳涂装的设备由电泳槽、备用槽、循环过滤系统、超滤系统、电极装置、漆液温度调节装置、漆液补加装置、通风装置、直流电源、控制柜、电泳后水洗装置、储漆装置等组成。

1. 电泳槽

电泳槽是电泳涂装的核心设备，是完成电泳过程的容器，其尺寸根据待涂工件最大的外形尺寸而定，包括电泳槽、备用槽和溢流槽等。电泳涂装一般可分为连续通过式和间歇步进式两类，前者适于大批量生产，电泳槽为船形；后者适于中等批量的涂装生产，多采用矩形电泳槽。溢流槽通常安装在电泳槽的一侧或两侧，其作用是控制电泳槽漆液高度及排除液面泡沫。



图 7-15 船形电泳槽

备用槽的作用是在电泳槽清理、维修时，临时存放漆液。图 7-15 所示为船形电泳槽。

2. 循环过滤系统

循环过滤系统包括循环泵、管路、喷管等，通常采取过滤循环、过滤热交换循环和超滤循环组合的形式，作用是确保漆液的组成、浓度稳定且具有良好的分散性，颜料不发生沉淀。为了避免漆液的沉降，应保持一定的漆液流速和循环次数。

3. 电极装置

电极装置由极板、隔膜罩、辅助电极和去离子水装置等组成。阳极电泳可用钢板和不锈钢板制作阴极，阴极板与工件面积比一般为 1:1。阴极电泳需用不锈钢、石墨和钛合金板制作阳极，阳极板与工件面积比一般为 1:4。隔膜罩通常是用半透膜制作的袋状物，里面注满去离子水，将极板装入其中，作用是阻止电解时产生的酸、碱电解质向漆液中扩散，稳定、控制漆液的 pH 值。辅助电极

的作用与电镀时相同，是为了使形状复杂的内壁、空穴等也能形成均匀的漆膜。

4. 漆液补加装置

漆液补加一般是在混合罐中进行，用工作漆液稀释原漆液，搅拌、混合均匀后再加入电泳槽；或直接将混合器设在循环管路中，采取连续补加的形式补充漆液。

5. 电泳后水洗装置

工件经电泳成膜后，需立即利用循环超滤液、新鲜超滤液和去离子水反复冲洗，去除漆膜表面黏附的漆液，避免漆膜溶解减薄。

7.4.4 电泳涂装工艺及影响因素

电泳涂装工艺流程为：脱脂→冷水洗→热水洗→表面调整→磷化→冷水洗→钝化→去离子水洗→干燥→电泳涂装→超滤液清洗→去离子水洗→烘烤成膜→冷却。电泳涂装前对工件进行磷化处理是为了提高电泳涂膜的防护性能。

1. 漆液的固体分

漆液的固体分是影响漆液稳定性、泳透力、涂膜厚度和外观的重要因素。漆液固体分过低时，颜料沉淀严重，漆液的稳定性和泳透力降低，所得的漆膜薄且粗糙，膜面针孔多，防护性能很差。漆液固体分过高时，漆膜增厚，电渗过程难以进行，漆膜粗糙呈橘皮状；同时，固体分过高也会加大过滤、冲洗的负荷。通常将阳极电泳的固体分控制在 10%~15% 之内，而阴极电泳固体分以 20%±0.5% 为宜。

2. 温度

升高漆液的温度有利于电沉积过程、增加漆膜厚度。但漆液温度过高，助溶剂挥发加快、漆液稳定性下降，漆膜粗糙，出现流挂。温度过低则会导致漆液水溶性下降，电沉积阻力大，涂膜较薄，凹槽处甚至形不成漆膜；同时，过低的漆膜温度会导致漆液黏度增加，阻碍气泡逸出，膜层表面粗糙、失光。因此，阳极和阴极电泳漆液的温度应分别控制在 20~25℃ 和 28~30℃ 之间。

3. pH 值

溶液的 pH 值直接影响了漆液的稳定性和电导率，需严格控制使其波动不超过 ±0.1。一般，阳极和阴极电泳漆液的 pH 值应分别为 7.5~8.5 和 5.8~6.7。

阳极电泳漆液 pH 值偏高，会引起树脂分解，进而导致漆液的稳定性下降。阴极电泳漆液 pH 值偏低，会导致库仑力和泳透率降低，加重管路的腐蚀；pH 值偏高，则会降低漆液的稳定性。

4. 电导率

电导率随漆液中杂质含量的增加而增大，增大的电导率不仅加剧了电解作

用,使漆膜粗糙多孔,也降低了漆液电压、泳透率和稳定性。一般,阴极电泳漆的电导率为 $1000 \sim 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$, 阳极电泳漆的电导率则相对较高。

5. 电极距离

电极与工件之间的距离越大,漆液的电阻越大。电极距离过小时,工件凸凹处会出现厚度不同的漆膜;距离过大时,沉积效率差,漆膜很薄甚至形不成漆膜。因此,电泳涂装的电极距离通常为 $150 \sim 800\text{mm}$ 。

7.5 喷涂技术

由于工程机械范围广、规格多、整机重、零部件大,一般采用喷涂方式进行涂装。喷涂工具有空气喷枪、高压无气喷枪、空气辅助式喷枪及手提式静电喷枪。空气喷枪喷涂效率低(30%左右),高压无气喷枪浪费涂料,两者共同的特点是环境污染较严重,所以部分已被空气辅助式喷枪和手提式静电喷枪所取代。工程机械用涂装设备一般采用较为先进的水旋喷漆室。中小零部件也可采用水帘喷漆室或无泵喷漆室,前者具有先进的性能,后者经济实惠,方便实用。

7.5.1 空气喷涂

1. 喷涂原理

利用高速压缩空气,在喷枪的喷嘴附近产生负压。当涂料进入该处空间时,被高速气流冲击、混合,从而充分被雾化并被喷射到零件表面沉积成为涂膜的方法就是空气喷涂。图 7-16 所示为空气喷涂法原理图。

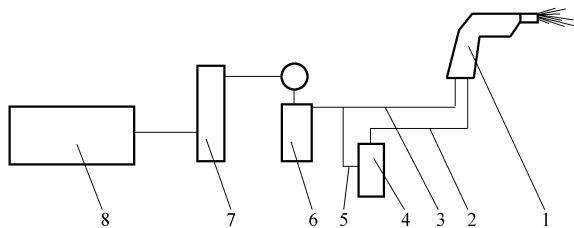


图 7-16 空气喷涂法原理图

1—喷枪 2—涂料输送管 3—压缩空气输送管 4—涂料储存罐 5—压缩空气输送管 6—压力表及压力控制器 7—油水分离器 8—空压机

2. 空气喷涂的特点

1) 生产效率高。喷涂量大,涂装效率为刷涂的 $8 \sim 10$ 倍,可达到 $150 \sim 200\text{m}^2/\text{h}$ 。

2) 涂膜质量好。涂膜光滑平整、厚度均匀、美观精致。

3) 适应性强。可在各种不同材质、形状的基础上,使用各种涂料形成涂膜,尤其适于快干性涂料的喷涂,是广泛应用的工艺方法之一。

4) 涂料利用率低。喷涂时喷雾分散多,涂料的损耗可达 50%~60%,小件甚至高达 70%~85%。

5) 压缩空气要求高。为了保证涂膜的质量,喷涂所用的压缩空气需要经过净化处理,除去水分、油污、尘埃等。另外,喷涂时压缩空气的消耗量也较大,导致生产成本上升。

6) 操作环境较差。飞散的喷雾、稀释剂的挥发等对环境造成了较大的污染,操作人员的工作条件较差。

3. 空气喷涂装置

空气喷涂装置主要由喷枪、压缩空气及净化系统、输漆罐、空气胶管等组成。压缩空气及净化系统由空气压缩机、储气罐、油水分离器、输气管等组成,喷涂压力一般为 0.35~0.6MPa。

密封的输漆罐包括增压泵、搅拌器、热交换器、压缩空气入口即泄压装置、涂料过滤及出口等,通过管道将涂料送达喷枪。输漆罐的容量一般为 20~120L,施加于涂料的压力为 0.15~0.3MPa。热交换器的主要作用是使涂料温度保持恒定,确保涂料的黏度不发生变化。喷枪的作用是雾化、喷射涂料,是空气喷涂装置中最重要、最关键的零部件,直接影响了涂膜的形成与质量等。按照压缩空气和涂料的混合方式,可将喷枪分为内部混合与外部混合两种。按照涂料的供给方式,可将喷枪分为吸上式、重力式和压送式三种。

4. 影响空气喷涂的因素

(1) 涂料的雾化效果 被雾化涂料的颗粒越细,雾化效果、涂膜的外观及质量越好。

(2) 涂料的喷出量 与喷枪的类型有关。使用较大口径的喷枪有利于提高喷出量,但若口径过大,会造成涂料雾化效果变差。

(3) 喷涂幅度 随着空气压力的降低,喷涂图案的幅度减小、图案中心厚度增加。

(4) 涂膜质量 涂料的黏度越大,雾化颗粒越粗,涂膜薄且粗糙无光;射程太近,涂膜不仅厚而流挂,在反冲气流的作用下还会产生橘皮现象。

7.5.2 高压无气喷涂

1. 喷涂原理

高压无气喷涂指的是,利用高压泵将涂料的压力增至 10~25MPa,然后以 100m/s 的高速从喷枪的狭窄小孔中喷射出,与空气发生剧烈的冲击,压力急剧下降,涂料被分散雾化并高速喷向零件表面形成涂膜。由于雾化时无需压缩空

气,故又称为无气喷涂。

高压无气喷涂尤其适宜喷涂防腐蚀涂料和高黏度涂料,可提高工作效率,如用于汽车底盘喷涂和车身密封时,涂膜厚 $1\sim 2\text{mm}$ 且不发生流挂,喷涂一辆车只需 5min 左右。

2. 高压无气喷涂的特点

1) 涂装效率高。由于高压喷涂的涂料喷出量大,喷射速度快,其涂装效率是一般喷涂的几倍到几十倍。

2) 涂膜质量好。雾化的涂料中没有压缩空气带来的水分、油类等,涂膜质量好,附着力高。

3) 涂料适应性好。可在多种基体材料上喷涂高黏度或低黏度的涂料,为了减少喷涂次数,一次成形厚膜,可选择高黏度的涂料。

4) 涂料损耗和环境污染小。喷雾分散少、稀释剂用量小,涂料的利用率高,对环境的污染减小,操作人员的劳动条件得到了改善。

5) 可连续操作。采用不带涂料罐的喷枪,直接与大的涂料容器相连接,喷枪质量减小,操作便捷,可连续施工。

6) 幅度和喷出量调节困难。除了更换喷嘴,在喷涂时一般不能调节喷涂幅度和涂料喷出量。喷射速度较快,厚度不易控制,不适宜小件的涂装。

7) 涂膜外观不理想。外观不如空气喷涂,尤其不适宜装饰性薄层的涂装。

3. 高压无气喷涂装置

高压无气喷涂装置由动力源、高压泵、蓄压器、过滤器、输漆管、涂料容器和喷枪等组成。按照动力源类型分,高压泵有气动、电动、液压和汽油机驱动等形式。高压泵又称柱塞泵,有单动型和复动型两种,前者以电动为主,后者有气压和液压驱动两种形式。蓄压器的主要作用是稳定压力,过滤器的作用是提高涂膜质量和过滤涂料,避免因堵塞而影响喷涂。图7-17所示为高压无气喷涂设备结构示意图。

高压喷枪有普通式、长柄式和自动高压式等,由枪体、针阀、喷嘴、扳机等组成。喷嘴的口径和形状决定了雾化状态、喷涂幅度、涂料喷出量等,通常可根据涂装对象、工艺要求、涂料的种类及黏度等选择喷枪。

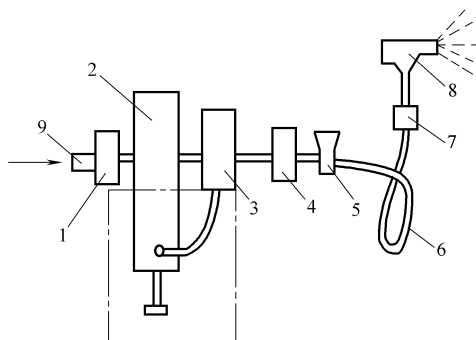


图 7-17 高压无气喷涂设备结构示意图

- 1—调压阀 2—高压泵 3—蓄压器
4—过滤器 5—截止阀门 6—高压软管
7—旋转接头 8—喷枪 9—压缩空气入口

4. 涂料喷出量与喷嘴、喷涂压力的关系

一般，涂料喷出量随喷涂压力的增加、喷枪口径的增大而提高。但过高的喷涂压力会导致设备发生严重的磨损，从而降低其使用寿命。因此，一般是通过更换口径较大的喷枪来增加涂料喷出量。与空气喷涂相比，为了改善涂装及涂膜的性能，也有多种改进型的高压喷涂，如空气辅助高压喷涂和加热高压喷涂等。

7.5.3 静电喷涂

1. 喷涂原理

静电喷涂是使喷枪带负的高压电，待喷涂工件带正电接地，二者之间形成一个高压静电场。升高电场强度，喷枪前端针状电极上的电子获得巨大的动能，冲击并使空气发生电离形成电子和离子。在电场的作用下，离子化气体向工件（正极）运动，产生电晕放电。从喷枪喷出的涂料液滴从电晕中获得 140kV 、 $0\sim 200\mu\text{A}$ 的负电，液滴之间强烈的斥力使得雾化充分进行，带电液滴沿着电力线的方向飞向工件，在表面形成了涂膜。图 7-18 所示为静电喷涂原理图。

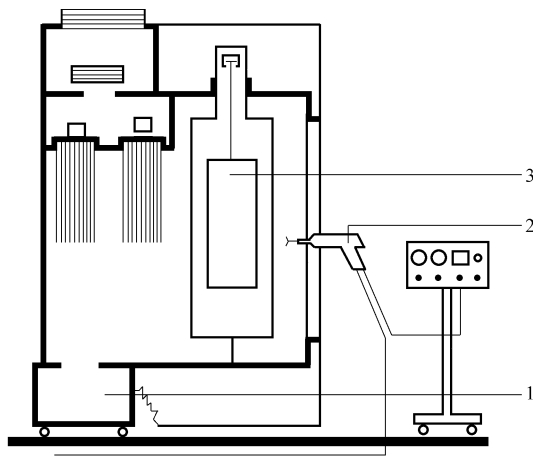


图 7-18 静电喷涂原理图

1—蓄粉罐 2—喷枪 3—工件

2. 静电喷涂的特点

- 1) 涂料利用率高。带电涂料液滴在电场力的环抱作用、静电作用下，绝大部分被吸附到工件表面，涂料的利用率高达 $70\%\sim 80\%$ 。
- 2) 生产率高。可实现自动化、流水线、大批量生产。
- 3) 涂膜质量好。雾化充分，涂膜细致，外观良好，同时，在尖角、凸起、棱边等处也能形成较厚的涂膜。

4) 污染小。喷雾飞散小,改善了劳动条件,减小了对环境的污染。

5) 屏蔽影响明显。由于尖端放电和静电屏蔽的影响,对凹槽、深孔等处的喷涂有特殊的要求。对木材和塑料等非导体,喷涂前需要经过一定的处理。

6) 成本及安全性要求高。生产成本较高,操作人员需采取安全保护措施,设备需有可靠接地措施,以防发生火灾、触电事故等。

3. 静电喷涂装置

静电喷涂装置的关键设备是高压静电发生器和喷枪。高压静电发生器与喷枪可以是分离的或一体的,前者通过高压电缆实现连接;后者是将高压发生器直接装在喷枪上,或利用装在喷枪上的涡轮发电机使电极带上负高压电。静电喷枪的作用是使涂料雾化成液滴,使液滴携带负电荷。根据雾化方式不同,静电喷枪可分为离心力静电喷枪、空气静电喷枪和液压静电喷枪等。

1) 离心力静电喷枪有盘式和旋杯式两种基本形式,利用高速旋转的旋盘或旋杯产生的离心力使涂料雾化,以尖锐的边作为放电极,产生电晕使液滴带电并进一步雾化,多用于自动静电喷涂。

2) 空气静电喷枪通过压缩空气进行涂料的雾化,利用喷枪前端的高压电极进行电晕放电,使雾化液滴带电荷,飞向工件表面形成涂膜,一般用于手工涂装。

3) 液压静电喷枪将高压喷涂与静电喷涂相结合进行喷涂。在 10MPa 的高压下,喷枪喷射出的涂料高速飞向工件,涂料喷出量较大,涂装效率较高,所得的涂膜较厚。

4. 影响静电喷涂的因素

(1) 电压 在 100kV 以下,涂料液滴的荷电率和涂料附着率随电压的升高而明显增加。

(2) 喷枪的距离和位置 喷枪与工件距离过近时,易引起火花放电;距离过远,又会降低涂料的附着率。故静电喷涂时,喷枪与工件之间的距离以 250~350mm 为宜,小件取下限值,大件取上限值。

(3) 涂料的黏度和喷出量 为了提高雾化效果和喷雾沿电力线的环抱效应,静电喷涂使用的涂料黏度应低于空气喷涂;或采取加热的方式,提高涂料的允许使用黏度。涂料喷出量越大,涂装效率越高。

(4) 空气压力与输漆压力 为了改善液滴荷电和雾化效果,静电喷涂所需的压力和漆压通常低于普通空气喷涂。

(5) 旋杯尺寸 旋杯式静电喷枪的口径越大,喷雾越细,喷涂幅宽越大,图形的环边越薄。

(6) 涂料的阻抗 阻抗大的涂料荷电率很低,雾化喷涂效果差;阻抗小的涂料易发生漏电,电荷消失很快,不仅静电压达不到要求,而且会造成很大的安

全隐患。

7.6 粉末涂装技术

与其他涂装方法使用的溶剂型和水性涂料不同，粉末涂装使用的是粉末状无溶剂型涂料。粉末涂装是使用特定的工艺方法，使粉末涂料黏附到工件表面，经加热、烘烤后固化成膜。粉末涂料本身不能流动，只有在固化过程中才发生熔融流动。

1. 粉末涂装的特点

1) 涂料利用率高。由于粉末涂料是 100% 的固体，因此其利用率可大于 90%。

2) 安全无害。粉末涂装无挥发，无溶剂毒雾产生，无“三废”排放污染环境的问题。而且粉末不易燃，储存、运输和使用时都有较大的安全性。

3) 能耗低、效率高。与油漆喷涂相比，粉末涂装工序简单，能耗低；适于自动化生产；可一次性形成所需的涂膜，生产率高。

4) 可获得厚膜。一次涂装的涂膜厚度可达 100~300 μm 。

5) 涂膜性能好。涂装时无流挂现象，涂膜有良好的化学、绝缘和耐蚀性。

6) 操作方便，投资小。对喷枪、涂装室的清理工作比油漆容易，设备投资较小。

7) 设备专用性强。涂装设备是专用的，换色困难。

8) 涂膜易变色。由于烘烤温度较高，一般超过了 200 $^{\circ}\text{C}$ ，故涂膜易变色。

9) 附着力外观不理想。涂膜的附着力较差，流平性及光泽不如溶剂型漆膜。

2. 粉末涂料的种类、组成及制备

(1) 粉末涂料的种类 粉末涂料一般分为热固性粉末涂料和热塑性粉末涂料两大类，按照主要成膜物质又可将它们分为若干类。与热塑性粉末涂料相比，热固性粉末涂料的熔融温度及熔体黏度较低，涂膜的附着力和平整度较好。

(2) 粉末涂料的组成 粉末涂料的组成与溶剂型和水性涂料大致相同，一般也是由树脂、颜料、填料和助剂组成。对热固性粉末涂料而言，还需要加入固化剂与树脂反应才能成膜，所以固化剂是热固性粉末涂料中必不可少的组分。

(3) 粉末涂料的制备 粉末涂料的制备方法有多种，大致可分为干法和湿法两大类。目前，常用的粉末涂料制造方法是熔融挤出混合法，其步骤为：原料预混合→熔融挤出混合→冷却和造粒→破碎→细粉碎→分级过筛→包装入库。

3. 粉末静电涂装

粉末静电涂装是利用静电感应使工件和粉末分别带相反电荷,将粉末涂料吸附到工件表面,经过熔融流平、烘烤固化形成涂膜的工艺方法。

(1) 粉末静电涂装的原理 根据粉末静电涂装原理分为高压静电粉末涂装法和摩擦静电粉末涂装法。

1) 高压静电粉末涂装法是将喷枪与高压静电发生器相连,喷枪电极与工件(正极)之间产生了高压静电场,在喷枪口形成电晕放电。当粉末从喷枪喷进电晕区时,就捕获负电荷成为带电微粒,在静电作用下飞向工件并吸附,经过熔融流平、固化后形成了平滑、均匀的涂膜。但由于法拉第效应,粉末涂料不能在工件凹槽内表面处附着形成涂膜。

2) 摩擦静电粉末涂装法是在压缩空气作用下,粉末涂料与摩擦喷枪内壁产生强烈的摩擦而携带正电荷,喷出枪口的荷电粉末在空气流和静电的作用下飞向带负电的工件并附着在表面,经固化后成膜。由于摩擦静电喷涂无需外电场,不存在法拉第屏蔽效应,故可以在形状、结构复杂的工件表面形成涂膜。

(2) 粉末静电涂装的特点

1) 粉末品种全,几乎所有种类的粉末涂料都能使用。

2) 膜厚可调,涂膜厚度可以在几十至几百微米调整,可以进行薄膜及厚膜的涂装。当涂膜厚度大于 $150\mu\text{m}$ 后,需要将工件加热到涂料的熔融温度以上。

3) 工件无需预热,只要预处理后即可涂装,多种材质、多种形状的工件都能形成涂膜。

4) 涂料利用率高,粉末涂料可回收使用,利用率超过 98%。

5) 设备投资大,需专用的涂装和回收装置,投资较大。

6) 膜均匀性差,加热涂装时难以控制膜厚的均匀性,且厚膜易流挂。

(3) 粉末静电涂装设备 粉末静电涂装的设备主要由供粉装置、高压静电发生器、静电粉末喷枪、喷粉室、压缩空气系统、粉末回收装置和烘烤炉等组成。

1) 高压静电发生器由高频变压器和升压电路组成,功能是形成高压静电场,而且不发生火花放电现象。

2) 静电粉末喷枪的作用是既要使粉末涂料带电,又要能够将荷电粉末涂料送到工件表面。

3) 供粉装置是通过粉桶、粉泵和送粉管等将粉末涂料供给喷枪,供粉量的控制精度直接影响了涂膜的外观和使用性能。

4) 喷粉室是工件进行粉末涂装的工作间,主要作用是阻止粉末污染环境、起火或爆炸,保证涂膜质量及回收粉末等。

(4) 粉末静电涂装工艺及影响因素 粉末静电涂装的工艺流程为:预处

理——粉末静电涂装——熔融流平和交联固化——冷却——检验，涂装时必须严格控制工艺参数，以获得良好的工艺性能和理想的涂膜。

1) 静电电压和电流。电压与电流过低时，粉末带电量小、涂覆效率低；电压过高会导致粉末反弹及涂层边缘出现麻点，电压和电流过高时都容易导致放电击穿涂层。

2) 流速和雾化压力。涂层的厚度随流速压力加大而增加，厚度均匀性则随雾化压力的加大而提高，但两个压力值过大时都会加大喷枪的磨损量。过高的流速压力还会增加粉末用量，过低的雾化压力会堵塞送粉部件。

3) 喷枪与工件的距离。距离过大，不仅会增加粉末用量，还降低了喷涂效率及减小了涂层厚度；距离过小，易放电击穿膜层。

4) 输送链速率。速率过低，生产效率低；速率过高，粉末涂层厚度均匀性差。

5) 粉末粒度。一般，涂层厚度的上限值、粉末荷电数、受重力场和电场的影响程度都随粉末粒度的加大而增加。

6) 粉末电阻率。粉末电阻率较低时，有利于荷电，但吸附到工件表面时容易失去电荷导致粉末散落。粉末电阻率较高时，虽然粉末荷电困难，上粉率低，但在工件表面却不易失去电荷，对后面的荷电粉末有明显的静电排斥作用，涂层不会太厚。

7) 喷粉量。喷涂开始时，涂层厚度随喷粉量的加大而增加；到喷涂后期，喷粉量对厚度的影响明显减小，大的喷粉量还会降低上粉率。

8) 烘干装置。应根据生产及工艺的需求选择合适的固化设备，以维持成膜所需的温度和时间。一般，采取的加热方式有热风对流式和远红外辐射式等。固化设备通常有烘道通过式和烘箱式等，以适应连续或间歇式生产。

第 8 章

热喷涂技术



【学习目标】

- 掌握热喷涂技术的一般原理、特点和分类，热喷涂材料的种类和特点。
- 掌握常用热喷涂工艺的原理和设备装置。
- 了解热喷涂技术的具体用途、发展前景以及热喷涂层的选择和涂层系统的设计。



【导入案例】

上海东方明珠广播电视塔（见图 8-1）高 468m，塔身在 350m 以下部分为预应力钢筋混凝土结构，341.7m 以上为钢结构桅杆天线。其中 341.7~410m 用于安装天线的钢结构桅杆采用热喷涂 AC 铝合金作为防护底层，厚度为 $120\mu\text{m}$ ，喷涂后用 842 环氧底漆封闭，然后以环氧聚酰胺铝粉为面漆，最后以丙烯酸清漆为罩光漆，总漆膜厚度为 $260\mu\text{m}$ 。上述处理后可满足 30 年的防腐要求。



图 8-1 上海东方明珠广播电视塔

8.1 热喷涂的原理和特点

20 世纪 70 年代，我国科技人员开始研究用等离子喷涂技术修复坦克上的薄壁零件，经过一系列科研攻关和试验取得了成功。使用等离子喷涂技术修复的坦克零件，耐磨性比原来提高了 1.4~8.3 倍，寿命延长了 3 倍以上，而修

复成本却只有新零件的 1/8。图 8-2 所示为我国 99 式主战坦克的早期型号车体结构。

热喷涂技术起始于 20 世纪初期。起初，只是将熔化的金属利用压缩空气使其形成液流，喷到被涂覆的基体表面上，形成一层膜状组织。其喷涂温度、熔滴对基体表面的冲击速度及形成涂层的材料的性能，构成了喷涂技术的核心。热喷涂技术的整个发展，基本上是沿着这三支主导线向前推进的。温度和速度取决于不同的热源和设备结构。从某种意义上说，温度越高，速度越快，越有利于形成优异的涂层，这就导致了温度和速度两种要素在整个技术发展过程中的竞争与协调的局面；繁多的喷涂材料是热喷涂技术的另一个优势，它可以使不同设备的工作面被“点铁成金、戴辉盔甲”。正是这三种要素，使热喷涂成为真正具有叠加效果的独特技术，它可以设计出所需的各种各样性能的表面，获得从一般机械维修，直到航天和生物工程等高新技术领域广泛的应用。图 8-3 所示为某企业石油管道用阀体零部件热喷涂生产现场。



图 8-2 我国 99 式主战坦克的早期型号车体结构



图 8-3 某企业石油管道用阀体零部件热喷涂生产现场

1. 热喷涂的原理

热喷涂是利用热源，将粉末状或丝状的金属或非金属涂层材料加热到熔融或半熔融状态，然后借助焰流本身的动力或外加的高速气流，使其雾化并以一定的速度喷射到经过预处理的基体材料表面，与基体材料结合形成具有各种性能的表面覆盖涂层的一种技术。其工艺过程包括喷涂材料加热熔化、熔滴的雾化阶段、粒子的飞行阶段、粒子喷涂阶段、涂层形成过程等，如图 8-4 所示。

热喷涂技术也包含喷焊工艺。喷焊是指用热源将喷涂层加热到熔化，使喷涂层的熔融合金与基材金属互溶、扩散，形成类似钎焊的冶金结合，这样所得到的涂层称为喷焊层。

热喷涂的目的是提高工件的耐蚀性、耐磨性、耐高温性等，修复因磨损或加

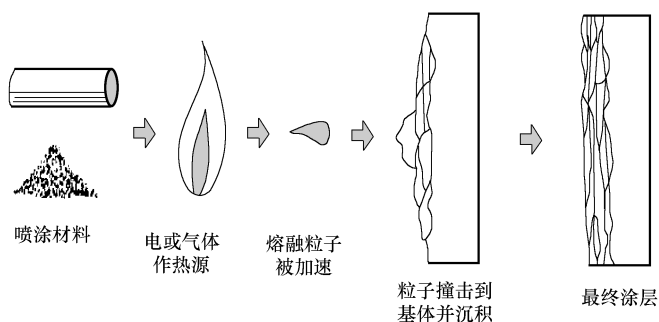


图 8-4 热喷涂原理示意图

工失误造成的尺寸超差的零部件，如图 8-5 所示。热喷涂应用广泛，材料涵盖金属材料，以及陶瓷、塑料等非金属材料。

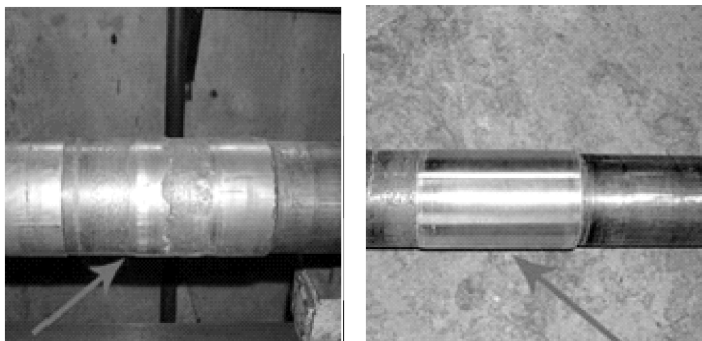


图 8-5 零件的热喷涂修复

(1) 热喷涂层的形成过程 从喷涂材料进入热源到形成涂层，喷涂过程一般经历：喷涂材料被加热达到熔化或半熔化状态；喷涂材料熔滴雾化阶段；雾化的喷涂材料被气流或热源射流推动向前喷射的飞行阶段过程。

喷涂材料以一定的动能冲击基体表面，产生强烈碰撞展开成扁平状涂层并瞬间凝固。涂层中颗粒与基体表面之间的结合以及颗粒之间的结合机理目前尚无定论，通常认为有机械结合、冶金-化学结合和物理结合三种。图 8-6 所示为铆接-机械结合零部件和铝合金微弧氧化膜层与基体之间的冶金结合。

(2) 热喷涂层的结构特点 喷涂层的形成过程决定了涂层的结构。热喷涂层是由无数变形粒子互相交错呈波浪式堆叠在一起的层状组织结构，图 8-7 给出了典型的热喷涂层的金相组织照片。

涂层中颗粒与颗粒之间不可避免地存在部分孔隙或空洞，其孔隙率一般为 0.025%~20%。涂层中还伴有氧化物夹杂和未熔融粒子，如图 8-8 所示。

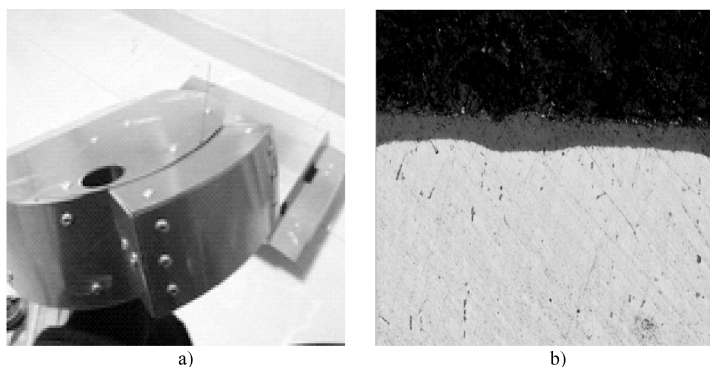


图 8-6 钎接-机械结合和铝合金微弧氧化膜层与基体之间的冶金结合
a) 钎接-机械结合 b) 铝合金微弧氧化膜层与基体之间的冶金结合

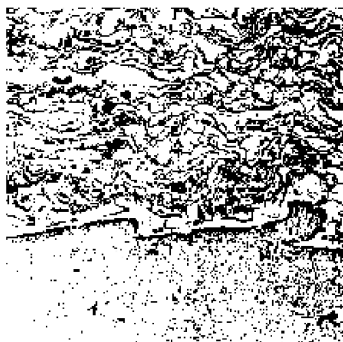


图 8-7 Ni-Cr-B-Si 火焰喷
涂金相组织照片

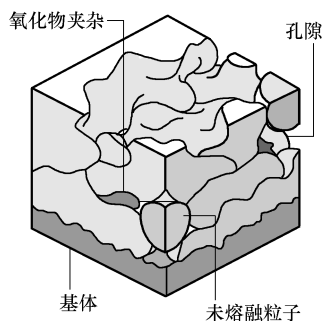


图 8-8 热喷涂层结构示意图

由于涂层是层状结构，是一层一层堆积而成的，因此涂层的性能具有方向性，垂直和平行涂层方向上的性能是不一致的。涂层经适当处理后，结构会发生变化。如涂层经重熔处理，可消除涂层中的氧化物夹杂和孔隙，层状结构变成均质结构，与基体表面的结合状态也发生变化。

(3) 热喷涂层中的残余应力 热喷涂层中的残余应力有以下特点：

1) 残余应力是由于撞击基体表面的熔融态变形颗粒在冷凝收缩时产生的微观应力的累积造成的，涂层的外层受拉应力，而基体或涂层的内侧受压应力。

2) 应力大小与涂层的厚度成正比，当达到一定厚度后，涂层拉应力大于涂层与基体的结合强度，涂层会发生破坏。

3) 由于残余应力的存在，限制了涂层的厚度，热喷涂层的最佳厚度一般不超过 0.5mm。图 8-9 所示为热喷涂层中的残余应力。

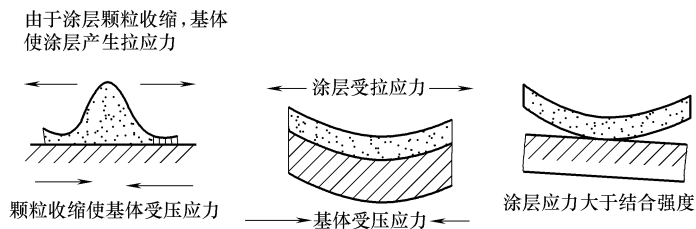


图 8-9 热喷涂层中的残余应力

2. 热喷涂的分类和特点

(1) 热喷涂的分类 按照热源的不同, 热喷涂技术的分类见表 8-1。

表 8-1 热喷涂的分类

热源	喷涂方法
火焰	线材火焰喷涂
	粉末火焰喷涂
	高速火焰喷涂
	爆炸喷涂
自由电弧	电弧喷涂
等离子弧	大气等离子弧喷涂 (APS)
	低压等离子弧喷涂 (LPPS)
	水稳等离子弧喷涂

(2) 热喷涂技术的特点 热喷涂技术具有以下特点:

1) 可喷涂材料广泛, 几乎所有的金属、合金、陶瓷都可以作为喷涂材料, 塑料、尼龙等有机高分子材料也可以作为喷涂材料。

2) 基体不受限制, 在金属、陶瓷器具、玻璃、石膏, 甚至布、纸等固体上都可以进行喷涂。

3) 工艺灵活, 既可对大型设备进行大面积喷涂, 也可对工件的局部进行喷涂; 既可喷涂零件, 又可对制成后的结构物进行喷涂。室内或露天均可进行喷涂, 工序少, 功效高, 大多数工艺的生产率可达到每小时喷涂数千克喷涂材料, 如对于同样厚度的膜层, 热喷涂所用时间比电镀用的时间少得多。

4) 工件受热温度可控, 在喷涂过程中可使基体保持较低的温度, 基材变形小, 一般温度可控制在 $30\sim 200^{\circ}\text{C}$, 从而保证基体不变形、不弱化。

5) 涂层厚度容易控制。涂层厚度由几十微米到几毫米, 涂层表面光滑, 加工余量少。

6) 成本低, 经济效益显著。

8.2 热喷涂材料

8.2.1 热喷涂材料的特点

热喷涂技术的发展除了设备和工艺外，就是热喷涂材料的开发。热喷涂材料必须满足下列要求，才有实用价值：

- 1) 稳定性好，应具有高温稳定性和热稳定性。
- 2) 使用性能好。
- 3) 润湿性好。
- 4) 固体的流动性好。
- 5) 热胀系数合适。

8.2.2 热喷涂材料的分类

随着热喷涂技术的快速发展，热喷涂材料也得到了快速发展，应用十分广泛，几乎涉及所有的固态工程材料领域。热喷涂材料可以从材料形状、成分和性质等不同角度进行分类。

1) 根据热喷涂材料的形状，可以分为丝材、棒材、软线和粉末四类，其中丝材和粉末材料使用较多。

2) 根据热喷涂材料的成分，可以分为金属、合金、陶瓷和塑料喷涂材料四大类。

3) 按涂层结构，可以分为纳米涂层材料、合金涂层材料、非晶态涂层材料，以及由这些材料复合构成的复合涂层材料。

1. 热喷涂用金属及合金线材

热喷涂用金属及合金线材包括非复合喷涂线材和复合喷涂线材。

(1) 非复合喷涂线材 非复合喷涂线材是指只用一种金属或合金的材料制成的线材，这些线材是用普通的拉拔方法制造的，应用普遍的有以下几种：

1) 碳钢及低合金钢丝。常用的是 85 优质碳素结构钢丝和 T10A 碳素工具钢丝。一般采用电弧喷涂，用于喷涂曲轴、柱塞、机床导轨等在常温下工作的机械零件滑动表面的耐磨涂层及修复磨损部位。

2) 不锈钢丝。12Cr13、20Cr13、30Cr13 等马氏体不锈钢丝主要用于强度和硬度较高、耐蚀性要求不太高的场合，其涂层不易开裂。10Cr17 在氧化性酸类、多数有机酸、有机酸盐水溶液中有良好的耐蚀性。06Cr18Ni11Ti 等奥氏体不锈钢丝有良好的工艺性能，在多数氧化性介质和某些还原性介质中都有较好的耐蚀性，用于喷涂水泵轴等。由于不锈钢涂层收缩率大，易开裂，适于喷涂薄层。

3) 铝及铝合金喷涂丝。铝和氧有很强的亲和力,在室温下铝在大气中就能形成致密而坚固的 Al_2O_3 氧化膜,能防止铝进一步氧化。纯铝涂层除大量用于钢铁件保护涂层外,还可作为抗高温氧化涂层、导电涂层和改善电接触的涂层。一般铝丝纯度(质量分数)应大于 99.7%。铝丝直径为 2~3mm,喷涂时,表面不得有油污和氧化膜。

4) 锌及锌合金喷涂丝。在钢铁件上,只要喷涂 0.2mm 的锌层,就可在大气、淡水、海水中保持几年至几十年不锈蚀。锌的纯度要求(质量分数)在 99.85% 以上。在锌中加铝可提高涂层的耐蚀性,铝的质量分数为 30% 时其耐蚀性最佳。锌喷涂广泛用于大型桥梁、铁路配件、钢窗、电视台天线、水闸门和容器等。

5) 钼喷涂丝。钼与氢不发生反应,可用于氢气保护或真空条件下的高温涂层。钼是一种自黏结材料,可与碳钢、不锈钢、铸铁、蒙乃尔合金、镍及镍合金、镁及镁合金、铝及铝合金等形成牢固的结合。钼可在光滑的工件表面上形成 $1\mu\text{m}$ 的冶金结合层,常用作打底层材料。

6) 锡及锡合金。锡涂层具有很高的耐蚀性,常用作食品器具的保护涂层,但锡中砷的质量分数不得大于 0.015%。含锑和钼的锡合金丝具有摩擦因数低、韧性好、耐蚀性和导热性良好等特性。在机械工业中,广泛应用于轴承、轴瓦和其他滑动摩擦部件的耐磨涂层。此外,锡可在熟石膏等材料上喷涂制成低熔点模具。

7) 铅及铝合金喷涂丝。铅具有很好的防 X 射线辐射的性能,在原子能工业中广泛用于防辐射涂层。含锑和铜的铅合金丝材料的涂层具有耐磨和耐蚀等特性,用于轴承、轴瓦和其他滑动摩擦部件的耐磨涂层。但涂层较疏松,用于耐腐蚀时需经封闭处理。由于铅蒸气对人体危害较大,喷涂时应加强防护措施。

8) 铜及铜合金喷涂丝。铜主要用于电器开关的导电涂层、塑料和水泥等建筑表面的装饰涂层;黄铜涂层则用于修复磨损及超差的工件,如修补有铸造砂眼、气孔的黄铜铸件,也可作为装饰涂层。黄铜中加入质量分数为 1% 左右的锡,可改善耐海水腐蚀的性能。铝青铜的强度比一般黄铜高,耐海水、硫酸和盐酸的腐蚀,有良好的耐磨性和耐腐蚀疲劳性能,采用电弧喷涂时与基体结合强度高,可作为打底层,常用于水泵叶片、气闸活门、活塞及轴瓦等的喷涂。磷青铜涂层比其他青铜涂层更为致密,有良好的耐磨性,可用来修复轴类和轴承等的磨损部位,也可用于美术工艺品的装饰涂层。

9) 镍及镍合金喷涂丝。蒙乃尔合金对氨水、海水、照相用药剂、酚醛、甲酚、汽油、矿物油、酒精、碳酸盐水溶液及熔盐、脂肪酸以及其他有机酸的耐蚀性优良,对硫酸、醋酸、磷酸和干燥氯气等介质的耐蚀性较好;但不耐盐酸、硝酸、铬酸等介质的腐蚀。常用于水泵轴、活塞轴、耐蚀容器的喷涂。

(2) 复合喷涂线材 复合喷涂线材就是把两种或更多种材料复合而成的喷涂线材。复合喷涂线材中大部分是增效复合喷涂线材,即在喷涂过程中不同组元相互

发生热反应生成化合物，反应热与火焰热相叠加，提高了熔滴温度，到达基体后会使其基体局部熔化产生短时高温扩散，形成显微冶金结合，从而提高结合强度。

制造复合喷涂线材常用的复合方法有以下几种：

- 1) 丝-丝复合法。将各种不同组分的丝绞、轧成一股。
- 2) 丝-管复合法。将一种或多种金属丝穿入某种金属管中压轧而成。
- 3) 粉-管复合法。将一种或多种粉末装入金属管中加工成丝。
- 4) 粉-皮压结复合法。将粉末包在金属壳内加工成丝。
- 5) 粉-黏结剂复合法。把多种粉末用黏结剂混合挤压成丝。

不锈钢、镍、铝等组成的复合喷涂丝，利用镍、铝的放热反应使涂层与多种基体（母材）金属结合牢固，而且因复合了多种强化元素，改善了涂层的综合性能，涂层致密，喷涂参数易于控制，便于火焰喷涂。因此，它是目前正在扩大使用的喷涂材料，主要用于液压泵转子、轴承、气缸衬里和机械导轨表面的喷涂，也可用于碳钢和耐蚀钢磨损件的修补。

2. 热喷涂用粉末

热喷涂材料应用最早的是一些线材，但是只有塑性好的材料才能做成线材，而粉末喷涂材料却可不受线材成形工艺的限制，成本低，来源广，组元间可按任意比例调配，组成各种组合粉、复合粉，以获得某些特殊性能。热喷涂用的粉末种类很多，可分为非复合喷涂粉末和复合喷涂粉末。

(1) 非复合喷涂粉末

1) 金属及合金粉末。喷涂合金粉末又称冷喷合金粉末，这种粉末不需或不能进行重熔处理。按其用途分为打底层粉末和工作层粉末。打底层粉末用来增加涂层与基体的结合强度；工作层粉末保证涂层具有所要求的使用性能。放热型自黏结复合粉末是最常用的打底层粉末。工作层粉末熔点要低，具有较高的伸长率，以避免涂层开裂。氧乙炔焰喷涂工作层粉末最常用的是镍包铝复合粉末与自熔性合金的混合粉末。喷熔合金粉末又称自熔性合金粉末。因合金中加入了强烈的脱氧元素，如 Si、B 等，在重熔过程中它们优先与合金粉末中的氧和工件表面的氧化物作用，生成低熔点的硼硅酸盐覆盖在表面，防止液态金属氧化，改善对基体的润湿能力，起到良好的自熔剂作用，所以称为自熔性合金粉末。喷熔用的自熔性合金粉末有镍基、钴基、铁基及碳化钨四种系列。

2) 陶瓷材料粉末。陶瓷属于高温无机材料，是金属氧化物、碳化物、硼化物、硅化物等的总称，其硬度高、熔点高，但脆性大。常用的陶瓷粉末有：金属氧化物（如 Al_2O_3 、 TiO_2 等）、碳化物（如 WC、SiC 等）、硼化物（如 ZrB_2 、 CrB_2 等）、硅化物（如 MoSi_2 等）和氮化物（如 VN、TiN 等）。采用等离子弧喷涂可解决陶瓷材料熔点高的问题，几乎可以喷涂所有的陶瓷材料。用火焰喷涂也可获得某些陶瓷涂层。

(2) 复合喷涂粉末 复合材料粉末由两种或更多种金属和非金属（陶瓷、塑料、非金属矿物）固体粉末混合而成，如图 8-10 所示。按照复合粉末的结构，一般分为包覆型、非包覆型和烧结型。包覆型复合粉末的芯核被包覆材料完整地包覆着。非包覆型粉末的芯核被包覆材料包覆程度是不均匀和不完整的。

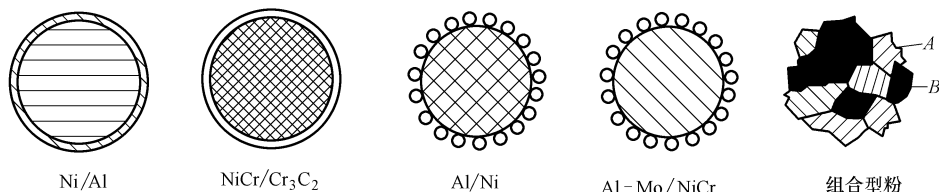


图 8-10 复合型粉末结构示意图 (Ni/Al 为 Ni 包 Al, 余同)

常用热喷涂材料的种类见表 8-2。

表 8-2 常用热喷涂材料的种类

种类		热喷涂材料
丝材	纯金属丝材	Zn、Al、Cu、Ni、Mo 等
	合金丝材	Zn-Al-Pb-Sn、Cu 合金、巴氏合金、Ni 合金、碳钢、合金钢、不锈钢、耐热钢
	复合丝材	金属包金属(铝包镍、镍包合金)、金属包陶瓷(金属包碳化物、氧化物等)、塑料包覆(塑料包金属、陶瓷等)
	粉芯丝材	68Cr13、低碳马氏体等
棒材	陶瓷棒材	Al_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 -MgO、 Al_2O_3 - SiO_2
粉末	纯金属粉	Sn、Pb、Zn、Ni、W、Mo、Ti
	合金粉	低碳钢、高碳钢、镍基合金、钴基合金、不锈钢、钛合金、铜基合金、铝合金、巴氏合金
	自熔性合金粉	镍基(NiCrBSi)、钴基(CoCrWB、CoCrWBNi)、铁基(FeNiCrBSi)、铜基
	陶瓷、金属陶瓷粉	金属氧化物(Al 系、Cr 系和 Ti 系)、金属碳化物及硼氮、硅化物等
	包覆粉	镍包铝、铝包镍、金属及合金、陶瓷、有机材料等
	复合粉	金属+合金、金属+自熔性合金、WC 或 WC-Co+金属及合金、WC-Co+自熔性合金+包覆粉、氧化物+金属及合金、氧化物+包覆粉、氧化物+氧化物、碳化物+自熔性合金、WC+Co 等
	塑料粉	热塑料粉末(聚乙烯、聚四氟乙烯、尼龙、聚苯硫醚)、热固性粉末(酚醛、环氧树脂)、树脂改性塑料(塑料粉中混入填料,如 MoS_2 、 WS_2 、Al 粉、Cu 粉、石墨粉、石英粉、云母粉、石棉粉、氟塑料等)

8.3 热喷涂工艺

1. 工件表面预处理

热喷涂的表面预处理一般分成表面预加工、表面净化和喷砂粗化(或活化)

处理三个步骤来进行。

(1) 表面预加工 表面预加工的目的：一是使工件表面适合于涂层沉积，增加结合面积；二是有利于克服涂层的收缩应力。对工件的某些部位做相应预加工以分散涂层的局部应力，增加涂层的抗剪能力。常用的方法是切圆角和预制涂层槽。工件表面粗车螺纹也是常用的方法之一，尤其在喷涂大型工件时常用车削螺纹来增加结合面积。车削螺纹应注意两个问题：首先是螺纹截面要适于喷涂，矩形截面或半圆形截面不利于涂层的结合；此外，螺纹不宜过深，否则将喷涂过厚，使成本增加。也可对涂覆表面进行滚花或将车削螺纹和滚花结合起来。

(2) 表面净化 表面净化常采用溶剂清洗、碱液清洗和加热脱脂等方法，以除去表面的油污，保持清洁度。常用的清洗溶剂有：汽油、丙酮、四氯化碳和三氯乙烯。对大型修复工件常采用碱液清洗。碱液一般用氢氧化钠或碳酸钠等配制。

(3) 喷砂粗化处理 喷砂可使清洁的表面形成均匀而凹凸不平的粗糙面，以利于涂层的机械结合。用干净的压缩空气驱动清洁的砂粒对工件表面喷射，可使基材表面产生压应力，去除表面氧化膜，使部分表面金属产生晶格畸变，有利于涂层产生物理结合。基材金属在喷砂后可获得干净、粗糙和高活性的表面。这是重要的预处理方法。

2. 工件表面热喷涂

(1) 预热 工件喷涂前要进行预热。预热的作用有三个：一是提高工件表面与熔粒的接触温度，有利于熔粒的变形和相互咬合以及提高沉积率；二是使基体产生适当的热膨胀，在喷涂后随涂层一起冷却，减少两者收缩量的差别，降低涂层的内应力；三是去除工件表面的水分。

(2) 喷涂 工件表面处理好之后要在尽可能短的时间内进行喷涂。为增加涂层与基体的结合强度，一般在喷涂工件之前，先喷涂一层厚度为 0.10 ~ 0.15mm 的放热型镍包铝或铝包镍粉末作为打底层，打底层不宜过厚，如超过 0.2mm 不但不经济，而且会使结合强度下降。喷涂铝镍复合粉末时，应使用中性价或轻微碳化焰，另外选用的粉末粒度号在 180 ~ 250 为宜，以避免产生大量烟雾导致结合强度下降。

3. 工件表面后处理

火焰喷涂层是有孔结构，这种结构对于耐磨性一般影响不大，但会对在腐蚀条件下工作的涂层性能产生不利影响，需要将孔隙密封，以防止腐蚀性介质渗入涂层，从而对基体造成腐蚀。常用的封孔剂有石蜡、酚醛树脂和环氧树脂等。密封石蜡应使用有明显熔点的微结晶石蜡，而不是没有明显熔点的普通石蜡。酚醛树脂封孔剂适用于密封金属及陶瓷涂层的孔隙，这种封孔剂具有良好的耐热性，在 200℃ 以下可连续工作，而且除强碱外，能耐大多数有机化学试剂的腐蚀。

8.4 火焰喷涂技术

火焰喷涂包括线材火焰喷涂和粉末火焰喷涂，是目前国内常用的喷涂方法。在火焰喷涂中通常使用乙炔和氧组合燃烧而提供热量，也可以用甲基乙炔、丙二烯（MPS）、丙烷或天然气等。火焰喷涂典型特征参数见表 8-3。

表 8-3 火焰喷涂典型特征参数

喷涂方法	温度 /℃	粒子速度 /(m/s)	结合强度 /MPa	气孔率 (%)	喷涂效率 /(kg/h)	相对成本
火焰喷涂	3000	40	8~20	10~15	2~6	1

火焰喷涂可喷涂金属、陶瓷、塑料等材料，应用非常灵活，喷涂设备轻便简单，可移动，价格低于其他喷涂设备，经济性好，是目前喷涂技术中使用较广泛的一种方法。火焰喷涂也存在明显的不足，如喷出的颗粒速度较小，火焰温度较低，涂层的黏结强度及涂层本身的综合强度都比较低，且比其他方法得到的气孔率都高。此外，火焰中心为氧化气氛，所以对高熔点材料和易氧化材料，使用时应注意。图 8-11 所示为实际生产中的火焰喷涂。



图 8-11 实际生产中的火焰喷涂

为了改善火焰喷涂的不足，提高结合强度及涂层密度，可采用压缩空气或气流加速装置来提高颗粒速度；也可以采用将压缩气流由空气改为惰性气体的办法来降低氧化程度，但这同时也增加了成本。

8.4.1 线材火焰喷涂法

线材火焰喷涂法是最早发明的热喷涂法。把金属线材以一定的速度送进喷枪里，使端部在高温火焰中熔化，随即用压缩空气把其雾化并吹走，沉积在经预处理过的工件表面上。

图 8-12 所示为线材火焰喷涂的基本原理。喷枪通过气阀引入燃气、氧气和雾化气（压缩空气），燃气和氧气混合后在喷嘴出口处产生燃烧火焰。金属丝穿过喷

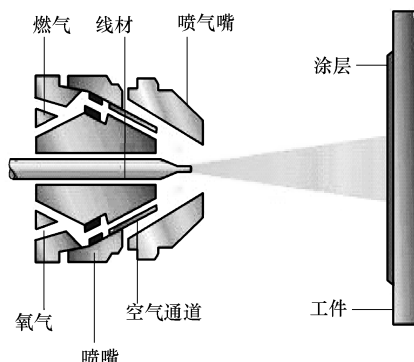


图 8-12 线材火焰喷涂的基本原理

嘴中心，通过围绕喷嘴和气罩形成的环形火焰，金属丝的尖端连续地被加热到熔点。压缩空气通过气罩将熔化的金属丝雾化成喷射粒子，依靠空气流加速喷射到基体上，粒子与基体撞击时变平黏结到基体表面上，随后而来的与基体撞击的粒子也变平并黏结到前期已黏结到基体的粒子上，从而堆积成涂层。图 8-13 所示为线材火焰喷涂的典型装置示意图。

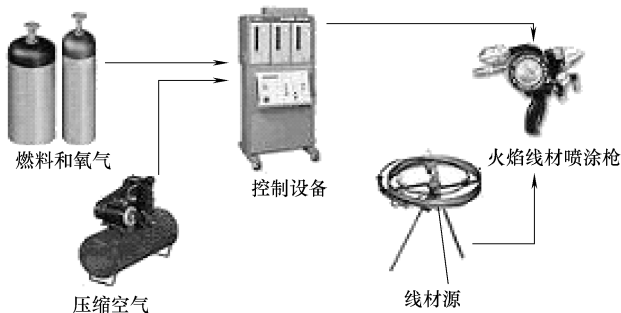


图 8-13 线材火焰喷涂的典型装置示意图

8.4.2 粉末火焰喷涂法

粉末火焰喷涂的基本原理如图 8-14 所示。喷枪通过气阀引入氧气和燃料气，氧气和燃料气混合后在环形或梅花形喷嘴出口处产生燃烧火焰。喷枪上设有粉斗和进粉管，利用送粉气流产生的负压抽吸粉末，粉末随气流进入火焰中，粉末被加热，粉末由表面向心部逐渐熔化，熔融的表面层在表面张力的作用下形成球状，喷涂在基体表面。

粉末火焰喷涂一般采用氧乙炔火焰，这种方法具有设备简单、便宜、工艺操作简便、应用广泛灵活、适应性强、噪声小等特点，因而是目前热喷涂技术中应用最广泛的一种。图 8-15 所示为粉末火焰喷涂的典型装置。

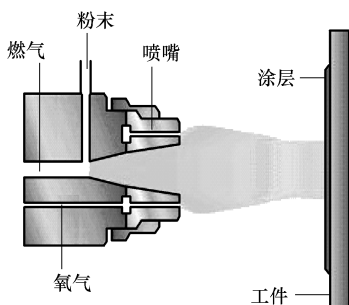


图 8-14 粉末火焰喷涂的基本原理

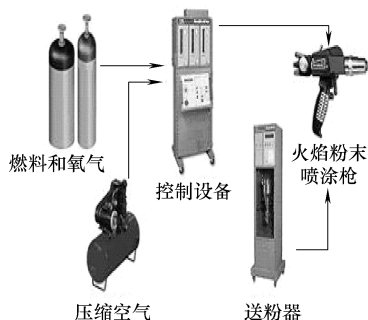


图 8-15 粉末火焰喷涂的典型装置

8.4.3 火焰喷涂工艺

火焰喷涂工艺流程为：工件表面预处理→预热→喷涂打底层→喷涂工作层→喷涂后处理。

(1) 表面预处理 为使喷涂粒子很好地浸润工件表面并与微观的表面紧紧咬合最终获得高结合强度的涂层，要求工件表面必须洁净、粗糙、新鲜。因此，表面预处理是一个十分重要的基础工序，具体包括表面清理及表面粗糙化两个工序。

1) 表面清理方法是指脱脂、去污、除锈等，使得工件表面呈现金属光泽。一般采用酸洗或喷砂除锈、去氧化皮。采用有机溶剂或碱水脱脂、加温除去毛细孔内的油脂（修复旧件时常用）。

2) 表面粗糙化的目的是增加涂层与基体的接触面，保证表面质量、提高结合强度和预留涂层厚度。

(2) 预热 预热的作用有三个：一是提高工件表面与熔粒的接触温度，有利于熔粒的变形和相互咬合以及提高沉积率；二是基体产生热膨胀，减少涂层与基体收缩量的差别；三是去除工件的水分。预热温度不宜过高，对于普通钢材一般控制在 100~150℃ 为宜。最好将预热安排在表面预处理之前，以防止预热不当表面产生氧化膜导致涂层结合强度降低。

(3) 喷涂 工件表面处理好之后要在尽可能短的时间内进行喷涂。为增加涂层与基体的结合强度，一般在喷涂工作之前，先喷涂一层厚度为 0.10~0.15 mm 的放热型的镍包铝或铝包镍粉末作为打底层，打底层不宜过厚，以免结合强度下降。喷涂镍铝复合粉末时应使用中性焰或轻微碳化焰。

(4) 喷涂后处理 对于在腐蚀条件下工作的涂层和防腐涂层，需要进行喷涂后处理，一般方法为封孔处理。常用封孔剂有石蜡、酚醛树脂、环氧树脂等。

8.4.4 水闸门火焰喷涂工艺实例

水闸门是水电站、水库、水闸、船闸等水利工程控制水位的主要钢铁构件，它有一部分长期浸在水中。在开闭和涨潮或退潮时，水闸门表面经受干湿交替，特别在水线部分，受到水、气体、日光和微生物的侵蚀较严重，很容易锈蚀，严重威胁水利工程的安全，如图 8-16 所示。

水闸门喷涂锌的工艺如下：

(1) 表面预处理 采用粒径为 0.5~2mm 的硅砂对水闸门的喷涂表面进行喷砂处理、去污、防锈，并且粗化水闸门表面。

(2) 火焰喷涂 喷涂时使用 SQP-1 型火焰喷枪，用锌丝喷涂材料。为保证涂层质量及其与结构的结合强度，喷涂过程中，应严格控制氧和乙炔的比例和压

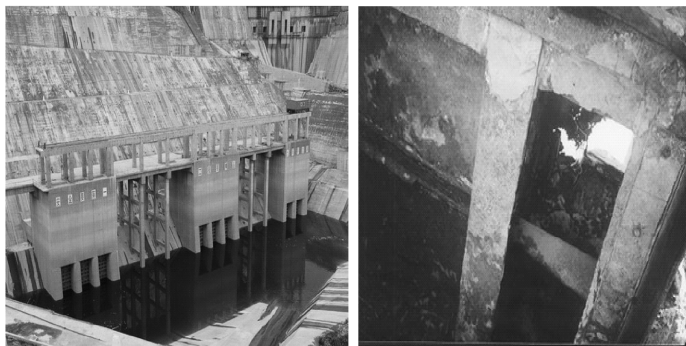


图 8-16 水闸门及锈蚀

力，使火焰为中性焰或稍偏碳化焰。

水闸门喷涂锌采用的工艺参数见表 8-4。喷涂时应采取多次喷涂法，使涂层累计总厚度达到 0.3mm，以防止涂层在喷涂过程中翘起脱落。

表 8-4 水闸门喷涂锌采用的工艺参数

喷涂材料	氧气压力/MPa	压缩空气压力/MPa	乙炔压力/MPa	喷涂距离/mm	喷涂角度/℃
锌	0.392~0.49	0.392~0.49	0.49~0.637	150~200	25~30

(3) 喷涂后处理 喷涂层质量经检验合格后，需进行后处理。如果涂层中有气孔，一般选用沥青漆进行涂漆装孔处理。

8.5 电弧喷涂技术

8.5.1 电弧喷涂的原理与特点

1. 电弧喷涂的原理

电弧喷涂是将两根金属丝不断地送入喷枪，经接触产生电弧将金属丝熔化并借助压缩空气把熔融的金属雾化成细小的微粒，以高速喷射到工件表面形成涂层，如图 8-17 所示。

电弧喷涂一般采用 18~40V 的直流电源，直流喷涂操作稳定，涂层组织致密，效率高。只要两根喷涂线材末端保持合适的距离，并使送丝速度保持恒定，即可得到稳定的电弧区，温度可达 4200℃。

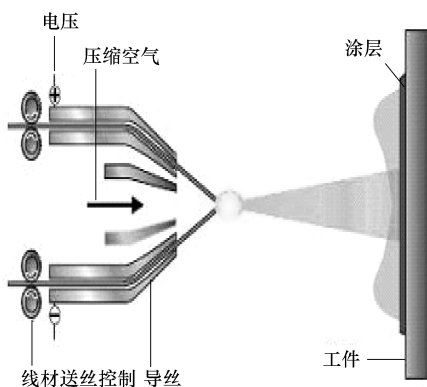


图 8-17 电弧喷涂原理图

2. 电弧喷涂的特点

电弧喷涂与线材火焰喷涂相比，具有以下特点：

1) 热效率高。火焰喷涂时，燃烧火焰产生的热量大部分散失到空气中和冷却系统中，热能利用率只有 5%~15%。而电弧喷涂是将电能直接转化为热能来熔化金属，热能利用率高达 60%~70%。

2) 涂层结合强度高。一般来说，电弧喷涂比火焰喷涂粉末粒子放热量更大一些，粒子飞行速度也较快。因此，熔融粒子打到基体上时，形成局部微冶金结合的可能性要大得多。涂层与基体结合强度比火焰喷涂高 1.5~2.0 倍。

3) 可方便地制造合金涂层或“伪合金”涂层。通过使用两根不同成分的丝材和使用不同的进给速度，即可得到不同的合金成分。如铜-钢的合金具有较好的耐磨性和导热性，是制造制动盘的理想材料。

4) 喷涂效率高，成本低。电弧喷涂与火焰喷涂设备相似，同样具有成本低、一次性投资少、使用方便等优点，电弧喷涂成本比火焰喷涂可降低 30% 以上。由于是双根同时送丝，所以喷涂效率也较高，电弧喷涂的高效率使得它在喷涂 Al、Zn 及不锈钢等大面积防腐应用方面成为首选工艺。

但是，电弧喷涂有明显的不足，喷涂材料必须是导电的焊丝，因此只能使用金属，而不能使用陶瓷，限制了电弧喷涂的应用。电弧喷涂可喷涂铝丝、锌丝、铜丝、不锈钢丝、粉芯不锈钢丝、蒙乃尔合金等金属丝材，其直径和成分应均匀。

近年来，为了进一步提高电弧喷涂涂层的性能，国外对设备和工艺进行了较大的改进。例如，将甲烷等加入到压缩空气中作为雾化气体，以降低涂层的含氧量。日本还将传统的圆形丝材改成方形，以改善喷涂速率，提高涂层的结合强度。

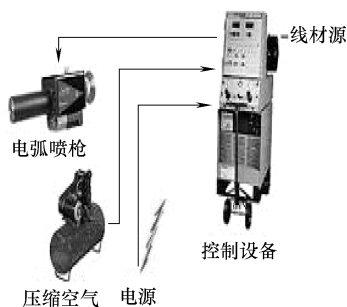


图 8-18 电弧喷涂设备系统简图

8.5.2 电弧喷涂设备与工艺

电弧喷涂设备系统由电弧喷枪、控制设备、电源、送丝装置和压缩空气系统组成，如图 8-18 所示。

电弧喷涂的工艺参数包括线材直径、电弧电压、电弧电流、送丝速度、压缩空气压力及喷涂距离等，见表 8-5。

表 8-5 电弧喷涂的工艺参数

喷涂材料	线材直径/mm	电弧电压/V	电弧电流/A	送丝速度/(kg/h)
钢	1.6	35	185	8.5
锌	2.0	35	85	13

电弧喷涂所用丝材的直径一般为 0.8~3.0mm，电弧电压一般不低于 15~30V。电弧电压太低时，丝端部不能出现闪光；电压较高时，才可产生电弧，但过高会断弧。电弧电流一般为 100~400A。为使电弧维持一定长度，电流调节一定要准确，以保证线材熔化速度及输送速度平衡。

压缩空气压力为 0.4~0.7MPa，喷涂距离为 100~250mm。为防止工件变形，工件温度一般应控制在 150℃ 以下。涂层厚度通常为 0.5~1.0mm。

8.5.3 发动机曲轴电弧喷涂工艺实例

曲轴是发动机的重要零件，发动机发出的功率通过曲轴传递到工作部件，它的转速很高并承担繁重的交变载荷。在使用中经常产生的缺陷是轴颈产生疲劳裂纹和轴颈表面磨损等，这些缺陷对发动机的工作和寿命有很大的影响。图 8-19 所示为热喷涂后的曲轴。

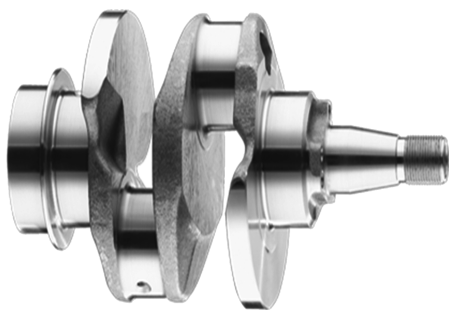


图 8-19 热喷涂后的曲轴

(1) 焊前检查 曲轴在修复前应当检查轴颈和圆角的裂纹、轴颈的磨损等。喷涂修复曲轴只能恢复尺寸，不能恢复强度。有裂纹的曲轴只能用焊接的方法消除裂纹后，再用喷涂法修复。因此，曲轴在喷涂修复前必须采用探伤法仔细检查是否有裂纹。圆角处有裂纹的曲轴不能修复；轴颈上长度不大于 30mm 且未延伸到圆角处的裂纹用手砂轮将裂纹磨掉，再用焊条堆焊将坡口堆满，车削后再进行喷涂。

(2) 表面预处理 表面预处理包括表面除油与表面粗化。

- 1) 将喷涂部位及周围表面的油渍彻底清洗干净。
- 2) 用特制的加长刀杆车刀，车去轴径表面疲劳层 0.25mm。
- 3) 用 60° 螺纹刀在轴颈表面车出螺纹。

(3) 电弧喷涂 电弧喷涂是先用镍-铝复合丝喷涂打底层，再用 30Cr13 喷涂尺寸层及工作层，丝材直径为 3mm。发动机曲轴电弧喷涂工艺参数见表 8-6。为获得致密的涂层，在喷涂时要连续喷涂，中间不应有较长时间的停顿，否则会影响结合强度。喷涂厚度一般以留出 0.8~1mm 的加工余量为宜。

表 8-6 发动机曲轴电弧喷涂工艺参数

喷涂材料	喷涂电压/V	喷涂电流/A	空气压力/MPa	喷涂距离/mm
镍-铝复合丝(底层)	40	120	0.7	200~250
30Cr13(工作层)	40	400	0.7	200~250

(4) 喷涂层检验及机械加工 喷涂层检验及机械加工是喷涂后要检查喷涂层与轴颈基体是否结合紧密,如不够紧密,则除掉重喷;如检查合格,可对曲轴进行磨削加工。磨削进给量以 $0.05 \sim 0.10\text{mm}$ 为宜。磨削后,用砂条对油道孔研磨,经清洗后将其浸入 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 的润滑油中煮 $8 \sim 10\text{h}$,待润滑油充分渗入涂层后,即可装车使用。图 8-20 所示为曲轴(轴颈部位)修复前后的对比照片。

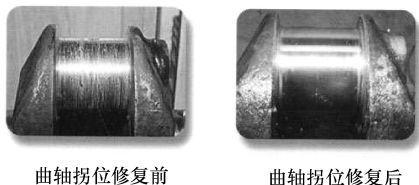


图 8-20 曲轴(轴颈部位)
修复前后的对比照片

8.6 等离子喷涂技术

等离子体被称为除气、液、固态外的第四态,即在高温下电离了的“气体”,在这种“气体”中正离子和电子的密度大致相等,故称为等离子体。

在自然界里,等离子体现象普遍存在。炽热的火焰、光辉夺目的闪电以及绚烂壮丽的极光等都是等离子体作用的结果。等离子体可分为高温等离子体和低温等离子体两种。等离子电视应用的是低温等离子体,焊接中应用的是高温等离子体。

不锈钢人工骨骼虽然有一定的强度,但生物相溶性差,与肌肉组织结合在一起常有不适感。陶瓷材料虽与肌肉组织相溶性好,但强度不高,特别是脆性大,此外,采用烧结陶瓷工艺又难以制成大型异型人造骨。为了综合以上两种材料的优点,克服它们各自的缺点,可采用不锈钢人工骨骼表面等离子喷涂一层氧化物陶瓷涂层。这种人工骨骼已在临床上得到广泛应用,效果令人满意。图 8-21 所示为在表面等离子喷涂一层氧化物陶瓷涂层的不锈钢人工骨骼。

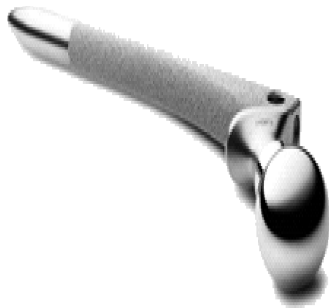


图 8-21 不锈钢人工骨骼

8.6.1 等离子喷涂的原理与特点

1. 等离子喷涂的原理

等离子喷涂是利用等离子弧作为热源,将金属或非金属粉末送入等离子焰中加热到熔化或熔融状态,并随同等离子弧焰流高速喷射、沉积在经过预处理的工件表面上,从而形成具有特殊性能的涂层。图 8-22 所示为等离子喷涂技术的原理。

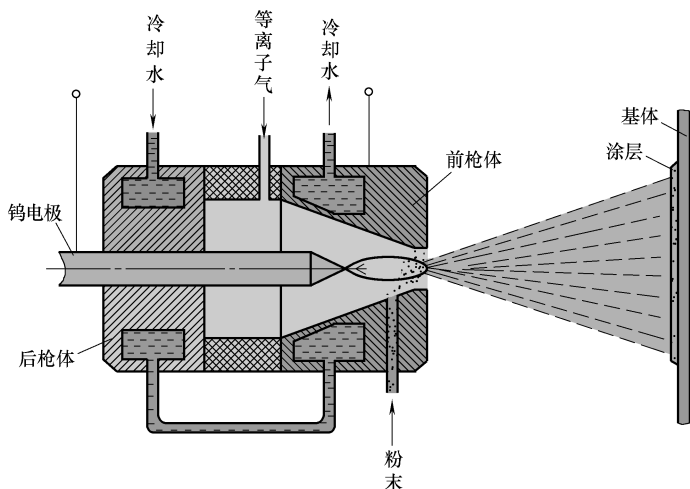


图 8-22 等离子喷涂技术的原理

2. 等离子喷涂的特点

等离子喷涂可分为大气等离子喷涂、低压等离子喷涂、液稳等离子喷涂和超声速等离子喷涂等。等离子喷涂有以下特点：

1) 温度高。等离子弧的最高温度可达 30000K，距喷嘴 2mm 处温度也可达 17000~18000K。因此，等离子喷涂可喷涂材料范围广，几乎所有固态工程材料都可以喷涂，尤其是便于进行高熔点材料的喷涂，是制备陶瓷涂层的最佳工艺。

2) 涂层质量好。由于等离子焰流速大，熔融粒子速度可达 300~400m/s，同时温度很高，所以所得涂层表面平整致密，与基体结合强度高，一般为 40~70MPa。另外，等离子弧喷涂涂层可精确控制在几微米到 1mm 之间。

3) 基体损伤小，无变形。由于使用惰性气体作为工作气体，所以喷涂材料不易氧化。同时工件在喷涂时受热少，表面温度不超过 250℃，母材组织无变化，甚至可以用纸作为喷涂的基体。因此，对于一些高强度钢材以及薄壁零件、细长零件均可实施喷涂。

8.6.2 等离子喷涂设备与工艺

1. 等离子喷涂设备

等离子喷涂设备。主要包括等离子喷枪、电源、粉末加料器、热交换器、供气系统、控制设备等，如图 8-23 所示。

(1) 等离子喷枪 等离子喷枪是等离子弧喷涂设备中的核心装置，根据用途不同，可分为外圆喷枪和内圆喷枪两大类。等离子喷枪实际上是一个非转移弧



图 8-23 等离子喷涂设备

等离子发生器，其上集中了整个系统的电、气、粉、水等，最关键的部件是喷嘴和阴极，其中喷嘴由高导热性的纯铜制造，阴极多采用铈钨极（氧化铈的质量分数为 2%~3%）。

(2) 电源 电源可以为喷枪供给直流电，通常为全波硅整流装置，其额定功率有 40kW、50kW 和 80kW 三种规格。

(3) 粉末加料器 粉末加料器是用来储存喷涂粉末并按工艺要求向喷枪输送粉末的装置，对送粉系统的主要技术要求是送粉量准确度高，送粉调节方便，以及对粉末粒度的适应范围广。

(4) 热交换器 热交换器主要用于使喷枪获得有效的冷却，达到延长喷嘴使用寿命的目的，通常采用水冷系统。

(5) 供气系统 供气系统包括工作气和送粉气的供给系统。

(6) 控制设备 控制设备用于对水、电、气、粉的调节和控制，它可对喷涂过程的动作程序和工艺参数进行调节和控制。

2. 等离子弧喷涂工艺

等离子弧喷涂工艺参数主要有：热源、工作气体种类及流量、送粉气种及流量、送粉量、喷涂距离和喷枪移动速度等。常用粉末包括：纯金属粉、合金粉末、自熔性合金粉末、陶瓷粉末、复合粉末和塑料粉末。热源参数包括：电弧电压、工作电流、电弧功率等（功率一定，尽量采用高电压低电流）。常用气体包括：氮气、氩气，气体纯度要求不低于 99.9%。常用的等离子喷涂工艺参数见表 8-7。

表 8-7 常用的等离子喷涂工艺参数

气体流量/(m ³ /h)		常用功率/kW	工作电压/V	喷嘴距基体表面距离/mm	喷涂角度	喷枪移动速度/(m/min)
等离子气	送粉气	20~35	N ₂ +H ₂ , 80~120	自熔性粉末 100~160, 陶瓷粉末 50~100	等离子焰流与工件夹角为 40°~50°	5~15
1.8~3.0	0.36~0.84		Ar, 50~90			

8.7 特种喷涂技术

1. 超音速喷涂

超音速喷涂是 20 世纪 60 年代由美国 Browning Engineering 公司研究并于 1983 年获得美国专利的一种新型热喷涂方法,目前较成熟,应用较广的有超音速粉末火焰喷涂和超音速等离子喷涂。

(1) 超音速粉末火焰喷涂 喷涂时将燃料气体和助燃剂以一定的比例输入燃烧室,燃气和氧气在燃烧室爆炸或燃烧,产生高速热气流;同时由载气沿喷管中心套管将喷涂粉末送入高温射流,粉末加热熔化并加速。整个喷枪由循环水冷却,射流通过喷管时受到水冷壁的压缩,离开喷嘴后燃烧气体迅速膨胀,产生达两倍以上音速的超音速火焰,并将熔融微粒喷射到基体表面,形成涂层。

超音速粉末火焰喷涂在获得高质量的金属和碳化物涂层上显示出突出的优越性,但难以喷涂高熔点的陶瓷材料,因此其应用受到一定的限制。

(2) 超音速等离子喷涂 高电压低电流方式会产生超音速等离子射流。大量的等离子气体从负极周围输入,在连接正负极的长筒形喷嘴管道内产生旋流,在喷嘴和电极间很高的空载电压下,通过高频引弧装置引燃电弧。电弧在强烈的旋流作用下向中心压缩,被引出喷嘴,电弧的阴极区落在喷嘴的出口上。由于这样的作用,弧柱被拉长到 100mm 以上电弧电压高达 400V,在电弧电压为 500A 情况下,电弧功率达 200kW。这样长的电弧使等离子气体充分加热,当高温等离子气体离开喷嘴后,产生超音速等离子射流。

超音速等离子喷涂的主要特点是:涂层致密,孔隙率很小,结合强度高,涂层表面光滑,焰流温度高、速度大,可喷涂高熔点材料,熔粒与周围大气接触时间短,喷涂材料不受损害,涂层硬度高。

2. 激光喷涂

近年来,为了获得高功能性涂层,开发了以激光为热源的涂层技术。激光喷涂是采用激光为热源进行喷涂的方法。激光喷涂时,从激光发生器射出的激光束,经透镜聚焦,焦点落在喷枪出口的喷嘴旁,要喷涂的粉末或线材向焦点位置输送,被激光束熔融。压缩气体从环状喷嘴喷出,将熔融的材料雾化,喷射到基体上形成涂层。喷枪中的透镜通过保护气体保护。

3. 气体燃爆式喷涂

喷涂时先将一定比例的氧气和乙炔气送入喷枪内,然后再由另一个介入口用氮气与喷涂粉末混合输入。将喷枪内充入一定量的混合气体和粉末后,用电火花塞点火,使氧乙炔混合气体发生爆炸,产生热量和压力波。喷涂粉末在获得加速的同时被加热,由枪口喷出,撞击在工件表面,形成致密的涂层,然后通入氮气

清洗枪管，以此反复连续进行。

燃爆式喷涂时，由于喷涂粒子的飞行速度高，因此涂层质量高于同条件下的等离子喷涂。当喷头角度在 $60^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 的范围内变化时，燃爆式喷涂层的质量几乎不受影响。

4. 特种等离子弧喷涂

等离子弧喷涂一般都是在大气中进行的，喷涂时等离子焰流要从周围环境中吸收大量空气，喷涂距离越大，吸入的空气量越多，焰流中吸收的空气使喷涂颗粒发生氧化并降低射流的能量，使喷涂颗粒的速度降低、加热不足。低压等离子弧喷涂和 underwater 等离子弧喷涂可以克服这些缺陷。

(1) 低压等离子弧喷涂 低压等离子弧喷涂是在一个密封的气室内，用惰性气体排除室内的空气，然后抽真空至 0.005MPa ，在保护气氛下的低真空环境里进行的等离子喷涂。

(2) 水下等离子弧喷涂 近年来，以海底石油开采为中心的海洋技术迅速发展，同时为利用海洋能源、开发海洋牧场，建造海上机场等海洋结构的研究蓬勃发展，对海洋建筑物，如石油挖掘台、防护堤、栈桥等提出长寿命的要求。因此，大型海洋建筑物表面喷涂技术随之得到了发展。

水下等离子喷涂产生于 1980 年，水下等离子喷涂与水下焊接相同，有湿式和干式两种。局部干式法是将喷涂部位与水隔离。

8.8 冷喷涂技术

8.8.1 冷喷涂的定义、原理及特点

1. 冷喷涂的定义

冷喷涂是一种金属、陶瓷喷涂工艺。但是它不同于传统热喷涂（超音速火焰喷涂、等离子喷涂、爆炸喷涂等），它不需要将喷涂的金属粒子熔化，喷涂基体表面产生的温度不会超过 150°C 。同时，陶瓷烧结温度在 1500°C 以上。因此，冷喷涂可以将陶瓷涂层（如氧化铝）喷涂在几乎所有基体上。

2. 冷喷涂的原理

冷喷涂的理论基础是：压缩空气使金属粒子加速到临界速度（超音速），金属粒子直击到基体表面后发生物理形变，金属粒子在基体表面撞扁并牢固附着。整个过程金属粒子没有被熔化，但如果金属粒子没有达到超音速则无法附着。金属粒子沉积过程如图 8-24 所示。

3. 冷喷涂的特点

冷喷涂具有以下特点：

1) 冷喷涂材料的可选择范围广。凡具有塑性的金属、塑料以及含塑性变形成分的材料混合物,都可用于冷喷涂。

2) 涂层致密和氧化物含量低。冷喷涂与电弧喷涂、等离子喷涂、超音速火焰喷涂相比,最明显的特点是涂层中的氧化物极少,甚至几乎没有,因而可以避免易氧化物涂层材料在喷涂过程中性能发生变化,也有利于制备高电导率、高热导率涂层。

3) 沉积效率高。可高速喂入粉末,以高的沉积速度和沉积效率形成涂层,生产率高。喷涂生产率可达 3kg/h ,沉积效率为 70% 。

4) 对基材热影响小。粉末加热温度低,喷涂过程对基体的热影响小,可保留最初粉末和基材的性能,可喷涂热敏感材料。

5) 操作条件宽、喷涂质量好。喷涂距离极短,微束宽度可调,涂层外形与基材紧密保持一致,可达到较低的表面粗糙度。

6) 涂料粉末喷涂损失少。操作过程中基本不需要遮蔽,而且粉末可以收集和重复使用,粉末利用率高,节约资源。

7) 可喷涂纳米涂层。喷涂过程中,晶粒生长速度极慢,故可用于喷涂纳米涂层。

8) 操作条件好。冷喷涂在吸风除尘净化装置的隔音室中工作,其噪声远低于超音速火焰喷涂;无高温气体喷射,也无辐射或爆炸气体,安全性高。

冷喷涂的主要缺点是适用于喷涂的粒子直径范围比较小,而且不宜使用非塑性喷涂材料。

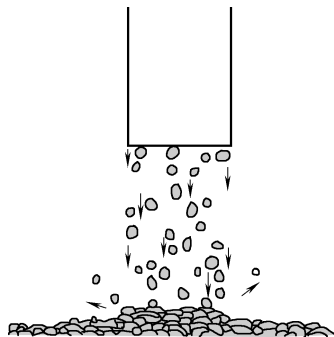


图 8-24 金属粒子沉积过程

8.8.2 冷喷涂设备系统和工艺参数

1. 冷喷涂设备系统

冷喷涂设备系统一般由喷枪、加热器、送粉气器、控制装置、喷涂机械手和其他辅助装置组成。

2. 冷喷涂的工艺参数

在冷气动力喷涂中,除临界速度外,影响喷涂工艺的主要因素有气体的性质和压力、气体温度、粉末材料粒度和喷涂距离。一般来说,气体的压力和预热温度越高,得到的粒子速度越高;不同的粉末材料和粒度,在不同的喷涂距离上,粉末粒子的飞行速度不同,因此应根据粉末情况确定喷涂距离。

在冷喷涂过程中,主要工艺参数一般控制如下:

1) 冷喷涂中一般采用氮、氦、氩、空气和混合气,其稳态喷射压力通常为1.5~3.5MPa。

2) 气体温度为373~873K(100~6000℃)。

3) 喷嘴马赫数为2~4。

4) 喷嘴气流速度为300~1200m/s。

5) 粉末粒度为10~50 μm (一般在40 μm 以下)。

6) 喷嘴距离为10~50mm(一般约25mm)。

7) 粉末喂入速度为5115kg/h。

8) 功率为5~25kW。

8.8.3 冷喷涂技术的应用

冷喷涂技术作为一种新的工艺受到广泛关注。冷喷涂技术制备的涂层具有氧化物含量低、涂层热应力小、硬度高、结合强度好,可将喷涂材料的组织结构在不发生变化的条件下转移到基体表面等优点。

冷喷涂技术为制备纳米结构金属涂层及块体材料提供了有效方法,也为制备耐磨的金属陶瓷复合涂层,以及陶瓷功能涂层提供了工艺保证。鉴于目前对冷喷涂技术的研究,冷喷涂技术可以制备导电、导热、防腐、耐磨等涂层及功能涂层,且有望用于生产和修复许多工业零部件,如涡轮盘、气缸、阀门、密封件、套管等。冷喷涂技术的设计与研究正向工业化应用的方向转化,并涉及军事应用,同时也将在航空航天、石油化工、汽车、国防军工及其他工业领域等得到广泛的应用。

8.9 热喷涂层的设计、选择及功能和应用

8.9.1 热喷涂层的性能与设计

1. 热喷涂层的性能

(1) 化学成分 涂层材料在熔化和喷射过程中,在高温下会与周围介质发生反应生成氧化物、氮化物,以及高温下会发生分解,因而涂层的成分与涂层材料的成分是有一定的差异的,并在一定程度上影响涂层的性能。如 MCoCrAlY ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Y} = \text{稀土元素}$)氧化后会影响其耐蚀性,而 WC-Co 经氧化和高温分解后其耐磨性会降低。

通过喷涂方法的选择可以避免和减轻这一现象的发生。如采用低压等离子喷涂可大大减少涂层材料的氧化,而高速火焰喷涂则可以防止碳化物的高温分解。

(2) 孔隙度 热喷涂层中不可避免地存在着孔隙,孔隙度的大小与颗粒的

温度、速度以及喷涂距离和喷涂角度等喷涂参数有关。温度及速度都低的火焰喷涂和电弧喷涂涂层的孔隙度都比较高,一般达到百分之几,甚至可达百分之十几。而高温等离子喷涂涂层及高速火焰喷涂涂层孔隙度较低,最低可达 0.5% 以下。

(3) 硬度 热喷涂层在形成时受激冷和高速撞击,涂层晶粒细化,晶格产生畸变,使涂层得到强化,因而热喷涂层的硬度比一般材料的硬度要高一些,其大小也会因喷涂方法的不同而有所差异。

(4) 结合强度 热喷涂层与基体的结合主要依靠与基体粗糙表面的机械咬合(抛锚效应)。基体表面的清洁程度、涂层材料的颗粒温度、颗粒撞击基体的速度以及涂层中残余应力的影响大小均会影响涂层与基体的结合强度,因而涂层的结合强度也与所采用的喷涂方法有关。

(5) 热疲劳性能 对于一些在冷热循环状态下使用的工件,其涂层的热疲劳(或称热振)性能至关重要,如该涂层的热疲劳性能不好,则工件在使用过程中便会很快开裂甚至剥落。涂层热疲劳性能的好坏主要取决于涂层材料与基体材料的热胀系数差异的大小和涂层与基体材料结合的强弱。

2. 热喷涂层的设计

实际生产中,由于工件的形状、大小、材质、施工条件、使用环境及服役条件千差万别,因而对涂层性能的要求也不一样,所以在设计产品和修复零件时,就涉及如何正确选用热喷涂层、采用哪种工艺来实现等,这将关系到涂层的质量和使用寿命。合理进行热喷涂层的设计,要做到以下几点:

- 1) 明确工件材质和服役条件。
- 2) 准确判定工件的失效原因。
- 3) 了解工件表面性能要求。
- 4) 掌握热喷涂层的性能。
- 5) 进行涂层的选择和系统的设计。

8.9.2 热喷涂材料与工艺的选择

1. 热喷涂材料的选择

热喷涂时,被喷涂材料的表面使用要求不同,采用的喷涂工艺不同,选择的热喷涂材料类型也不一样。

(1) 热喷涂材料的选择原则

1) 根据被喷涂工件的工作环境、使用要求和各种喷涂材料的已知性能,选择最适合功能要求的材料。

2) 尽量使喷涂材料与工件材料的热胀系数相接近,以获得结合强度较高的优质喷涂层。

3) 选用的热喷涂材料应与喷涂工艺方法及设备相适应。

4) 喷涂材料应成本低, 来源广。

(2) 根据热喷涂工艺方法选用 热喷涂时, 应根据不同的喷涂工艺及方法, 针对不同喷涂材料的特性进行选择。各种热喷涂技术的典型特征参数见表 8-8。

表 8-8 各种热喷涂技术的典型特征参数

喷涂方法	温度 /℃	粒子速度 /(m/s)	结合强度 /MPa	气孔率 (%)	喷涂效率 /(kg/h)	相对成本
火焰喷涂	3000	40	8~20	10~15	2~6	1
高速火焰喷涂	3000	800~1700	70~110	<0.5	1~5	2~3
爆炸喷涂	4000	800	>70	1~2	1	4
电弧喷涂	5000	100	12~25	10	10~25	2
等离子弧喷涂	>10000	200~400	60~80	<0.5	2~10	4

(3) 根据被喷涂工件的使用要求选用 被喷涂工件表面要求耐磨的场合下, 常用的喷涂材料有自熔性合金材料(镍基、钴基和铁基合金)和陶瓷材料, 或者是二者的混合物。碳化物与镍基自熔性合金的混合物等喷涂材料适合于不要求耐高温而只要求耐磨的场合。通常碳化物喷涂层的工作温度应在 480℃ 以下, 超过此温度时, 最好选用碳化钛、碳化铬或陶瓷材料。高碳钢、马氏体不锈钢、钼、镍铬合金等喷涂材料形成的喷涂层特别适合于滑动磨损的工况。

被喷涂工件要求耐大气腐蚀时, 常选用锌、铝、奥氏体不锈钢、铝青铜、钴基和镍基合金等材料, 其中使用最广泛的则是锌和铝。耐腐蚀喷涂材料本身具有良好的耐蚀性, 但是如果喷涂层存在孔隙, 腐蚀介质就会渗透。因此, 在喷涂时要保证致密度和一定的厚度, 并要对喷涂层进行封孔处理。

喷涂时, 为使喷涂工件和喷涂层之间形成良好的结合, 有时可以黏结底层喷涂材料使其在工件和喷涂层之间产生过渡作用。可作为这种黏结底层的喷涂材料有钼、镍铬复合材料和镍铝复合材料等, 但是在选择底层喷涂材料时, 主要应该考虑使用环境的腐蚀性和温度。

2. 热喷涂工艺的选择

涂层的设计和喷涂材料的选择主要依据工件的服役条件, 但同时要考虑工艺性、经济性和实用性。如钴基合金性能优异, 但国内资源较匮乏, 因而应尽量少用; 我国镍资源尽管较为丰富, 但镍基合金价格较高, 所以在满足性能要求的前提下也应尽量采用铁基合金。对于某些特殊工件的喷涂应以获得最优的涂层性能为准则, 而对于大多数工件的喷涂则以获得最大经济效益为准则。

(1) 以涂层性能为出发点的选择原则

1) 对于承载低的耐磨涂层和提高工件耐蚀性的耐蚀涂层, 涂层结合力要求不是很高。当喷涂材料的熔点不超过 2500℃ 时, 可采用设备简单、成本低的火

焰喷涂,如一般工件尺寸修复和常规表面防护等。

2) 对于涂层性能要求较高或较为贵重的工件,特别是喷涂高熔点陶瓷材料时,宜采用等离子弧喷涂。相对于氧乙炔火焰喷涂来说,等离子弧喷涂的焰流温度高,具有非氧化性,涂层结合强度高,孔隙率低。

3) 涂层要求具有高结合强度、极低空隙率时,对金属或金属陶瓷涂层,可选用高速火焰喷涂工艺;对氧化陶瓷涂层,可选用高速等离子弧喷涂工艺。如果喷涂易氧化的金属或金属陶瓷,则必须选用可控气氛或低压等离子弧喷涂工艺,如 Ti、B₄C 等涂层爆炸喷涂所得涂层结合强度最高,可达 170MPa,孔隙率更低,可用于某些重要部件的强化。

(2) 以喷涂材料类型为出发点的选择原则

1) 喷涂金属或合金材料,可优先选择电弧喷涂工艺。

2) 喷涂陶瓷材料,特别是氧化物陶瓷材料或熔点超过 3000℃ 的碳化物、氮氧化物陶瓷材料时,应选择等离子弧喷涂工艺。

3) 喷涂氧化物涂层,特别是 WC-Co、Cr₃C₂-NiCr 类氮化物涂层,可选用高速火焰喷涂工艺,涂层可获得良好的综合性能。

4) 喷涂生物涂层时,宜选用可控气氛或低压等离子弧喷涂工艺。

(3) 以经济性为出发点的选择原则 在喷涂原料成本差别不大的条件下,在所有热喷涂工艺中,电弧喷涂的相对工艺成本最低,且该工艺具有喷涂效率高、涂层与基体结合强度较高、适合现场施工等优点,应尽可能选用电弧喷涂工艺。

对于批量大的工件,宜采用自动喷涂,自动喷涂机可以成套购买,也可以自行设计。

(4) 以现场施工为出发点的选择原则 应首选电弧喷涂,其次是火焰喷涂,便捷式超音速火焰及小功率等离子弧喷涂设备也可以在现场进行喷涂施工。

目前还可将等离子弧喷涂设备安装在可移动的机动车上,形成可移动的喷涂车间,从而完成远距离现场喷涂作业。

8.9.3 热喷涂层的功能和应用

随着涂层新材料和新工艺的不断涌现,热喷涂层已在国民经济各个工业部门获得广泛的应用,目前应用面最广的仍是机械工业,包括石油化工、轻纺、能源、冶金、航空、汽车等。热喷涂技术能赋予各类机械产品,特别是关键零部件许多特种功能涂层,形成复合材料结构具有的综合作用,是材料科学表面技术发展的一个方向。

(1) 钢铁长效防腐涂层 高压线输变电线是用钢铁材料做成牢固可靠的电线杆架起的,长期暴露于室外,受到大气污染的侵蚀,对表面有着严峻的考验,

为保护其免受侵蚀，国外在钢铁构件上喷涂长效耐蚀涂层。图 8-25 所示为热喷涂后的输变电铁塔大型钢铁构件。

(2) 汽车与造船工业中的应用 热喷涂技术在汽车、造船工业有了较大的发展。图 8-26 所示为采用了热喷涂技术在海洋中航行的巨轮。



图 8-25 热喷涂后的输变电
铁塔大型钢铁构件



图 8-26 采用了热喷涂技术
在海洋中航行的巨轮

(3) 航空、航天工业中的应用 热喷涂技术在航空、航天工业中应用历史久，范围广，涂层品种多，而且技术含量高。尽管航空、航天中飞机发动机、宇宙火箭等工作条件十分恶劣，对涂层可靠性要求非常苛刻，但当代航空发动机中一半以上的零件都有涂层，主要作用是耐磨、耐腐蚀、抗氧化、密封。图 8-27 所示为采用热喷涂技术处理的航空航天排气口风扇零部件。

(4) 钢铁工业中的应用 热喷涂技术在钢铁工业的应用已有相当长的历史。从西方发达国家钢铁工业中热喷涂技术应用的对象来看，各式各样的辊子占全部热喷涂部件的 85% 以上，取得了显著的技术经济效益。图 8-28 所示为采用热喷涂技术获得的耐磨涂层的轴。



图 8-27 采用热喷涂技术处理的航空
航天排气口风扇零部件

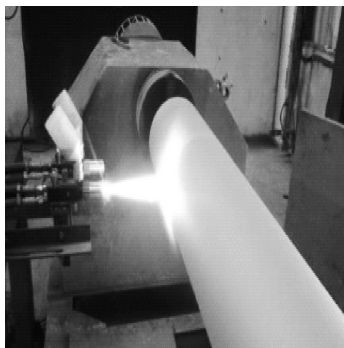


图 8-28 采用热喷涂技术获得
耐磨涂层的轴

(5) 印刷、造纸工业中的应用 随着科技的发展,对纸张的印刷技术要求越来越高,苛刻特殊的性能要求恰好是热喷涂层发挥其作用的领域。图 8-29 所示为喷涂并抛光为镜面的 316L 钢(相当于 022Cr17Ni12Mo₂ 钢)印刷机辊。

(6) 能源工业中的应用 能源工业主要包括热能、水力、核能及太阳能等。热喷涂层在火力发电锅炉、水轮机、核反应堆、太阳能吸收和转换上均能发挥了特殊作用。图 8-30 所示为火箭发动机喷管热障涂层。



图 8-29 喷涂并抛光为镜面的 316L 钢印刷机辊

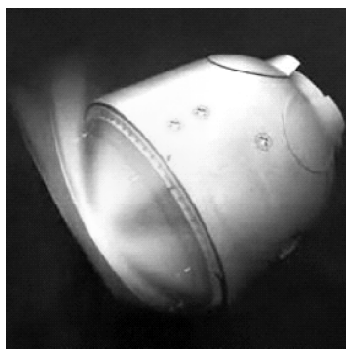


图 8-30 火箭发动机喷管热障涂层

(7) 纺织、化纤工业中的应用 现代纺织机械特别是化纤机械,正向着高速、轻质、节能方向发展。许多耗能的高速运动零部件一般尽可能采用轻质合金基体(如铝)+表面强化及功能涂层复合制造。图 8-31 所示为热喷涂后的纺织机械配件。

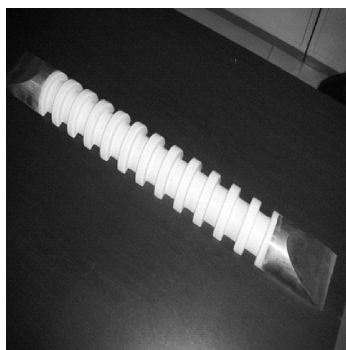


图 8-31 热喷涂后的纺织机械配件

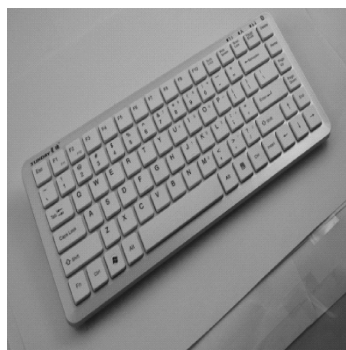


图 8-32 热喷涂计算机键盘

(8) 电子工业的应用 金属-陶瓷复合材料是微电子工业基板的一种理想材料。在金属板(如可伐合金、铜、铝、钢)上热喷涂高介电常数的陶瓷涂层,具有高热导率的金属能将强电流所产生的热散发开,而陶瓷涂层则提供很好的介电绝缘性能。图 8-32 所示为热喷涂计算机键盘。

(9) 化学工业中的应用 化学工业中最大的问题是腐蚀, 各种材料在不同腐蚀介质、腐蚀环境、腐蚀温度中形成的腐蚀机理也是千差万别的。热喷涂层耐腐蚀的作用是: 将耐蚀性优异的合金、陶瓷、塑料等材料在需保护的基体上形成一定厚度的涂层或多重涂层, 再对涂层的微孔采用合适的封孔剂(环氧树脂、硅树脂、聚氨酯等)进行封闭, 用隔离形式保护基体免受腐蚀。图 8-33 所示为石油化工管道阀体部件。



图 8-33 石油化工管道阀体部件

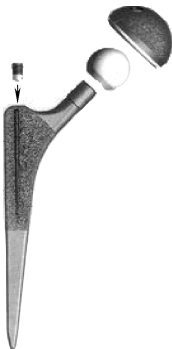


图 8-34 热喷涂后的人工骨骼

(11) 机械工业与其他方面的应用 热喷涂陶瓷和金属陶瓷涂层, 不仅具有高的硬度、优异的耐磨性, 而且摩擦因数低、能耗小, 对密封填料的磨损小, 涂层硬度和耐磨性不会因局部过热而降低。因此, 在耐腐蚀磨损领域, 热喷涂层正成为电镀硬铬技术强有力的竞争者和取代者。

蒸汽电熨斗是居民家庭常用的生活电器, 可以根据不同衣物调节其工作温度, 最高可达 200°C 。为提高电熨斗的耐磨性、耐热性以及防粘连性, 一般需在电熨斗底板热喷涂陶瓷或聚四氟乙烯涂层。在这种涂层中, 陶瓷涂层的耐磨性和耐热性明显高于聚四氟乙烯涂层, 使用寿命也高于后者, 成为蒸汽电熨斗底板首选涂层。图 8-35 所示为热喷涂后的电熨斗。

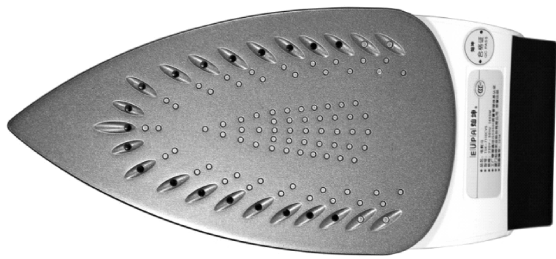


图 8-35 热喷涂后的电熨斗

第9章

堆焊技术



【学习目标】

- 了解堆焊技术的特点、分类和应用。
- 熟悉堆焊合金及材料的类型、特点和选用原则。
- 掌握常用堆焊方法的原理、工艺、装置、特点和应用。
- 能够根据工件的材质、服役条件和性能要求选择合适的堆焊工艺，并编制出工艺流程。



【导入案例】

轧辊作为轧钢机的关键备件，在轧钢过程中消耗量大，我国年产钢材已超过6亿t，所消耗轧辊的价值在170亿元以上。因此，采用堆焊方法修补旧轧辊，延长轧辊的使用寿命已成为我国轧钢企业降低生产成本、提高经济效益的重要举措，当原轧辊使用到报废期限时，可以进行堆焊修复。经过堆焊修复的轧辊，具有成本低、寿命长、使用效果好等特点，受到轧钢企业普遍的欢迎，也符合我国节能降耗、清洁生产、循环经济的基本国策。图9-1所示为采用堆焊方法修补后的旧轧辊。



图9-1 采用堆焊方法
修补后的旧轧辊

9.1 概述

随着科学技术的日益进步,各种产品机械装备逐步向大型化、高效率、高参数方向发展,对产品的可靠性和使用性能要求越来越高。材料表面堆焊作为焊接技术的分支,是提高产品和设备性能、延长使用寿命的有效手段。除了金属和合金外,陶瓷、塑料、无机非金属及复合材料等可以作为堆焊合金材料。因此,通过堆焊技术可以使零件表面获得耐磨、耐热、耐蚀、耐高温、润滑、绝缘等各种特殊性能。目前,堆焊技术大量应用于机械制造、冶金、电力、矿山、建筑、石油化工等产业部门。

9.1.1 堆焊的特点与分类

1. 堆焊的特点

堆焊是采用焊接方法将具有一定性能的材料熔敷在工件表面的一种工艺过程。堆焊的目的与一般焊接方法不同,不是为了连接工件,而是对工件表面进行改性,以获得具有耐磨性、耐热性、耐蚀性等特殊性能的熔敷层,或恢复工件因磨损或加工失误造成的尺寸不足。这两方面的应用在表面工程学中称为修复与强化。图9-2所示为堆焊后的零部件表面。

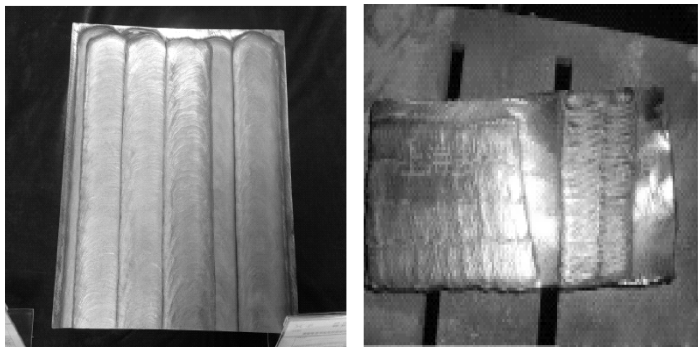


图9-2 堆焊后的零部件表面

堆焊方法较其他表面处理方法具有的优点是:

- 1) 堆焊层与基体金属的结合是冶金结合,结合强度高,抗冲击性能好。
- 2) 堆焊层金属的成分和性能调整方便,一般常用的焊条电弧焊堆焊焊条或药芯焊条调节配方很方便,可以设计出各种合金体系,以适应不同的工况要求。
- 3) 堆焊层厚度大,一般堆焊层厚度可在2~30mm内调节,更适合于严重磨损的工况。

4) 节省成本, 经济性好。当工件的基体采用普通材料制造, 表面用高合金堆焊时, 不仅降低了制造成本, 而且节约了大量贵重金属。在工件维修过程中, 合理选用堆焊合金, 对受损工件的表面加以堆焊修补, 可以大大延长工件使用寿命, 延长维修周期, 降低生产成本。

5) 由于堆焊技术就是通过焊接的方法增加或恢复零部件尺寸, 或使零部件表面获得具有特殊性能的合金层, 所以对于能够熟练掌握焊接技术的人员而言, 其难度不大, 可操作性强。

2. 堆焊的分类

堆焊技术是熔焊技术的一种, 凡属于熔焊的方法都可用于堆焊。常用堆焊方法的分类见表 9-1。目前应用最为广泛的是焊条电弧堆焊和氧乙炔火焰堆焊。

表 9-1 常用堆焊方法的分类

堆焊方法		稀释率(%)	熔敷速度/(kg/h)	最小堆焊厚度/mm	熔敷效率(%)
氧乙炔火焰 堆焊	焊条送丝	1~10	0.5~1.8	0.8	100
	自动送丝	1~10	0.5~6.8	0.8	100
	粉末堆焊	1~10	0.5~1.8	0.2	85~95
焊条电弧堆焊		10~20	0.5~5.4	3.2	65
钨极氩弧堆焊		10~20	0.5~4.5	2.4	98~100
熔化极气体保护电弧堆焊		10~40	0.9~5.4	3.2	90~95
其中:自保护电弧堆焊		15~40	2.3~11.3	3.2	80~85
埋弧堆焊	单丝	30~60	4.5~11.3	3.2	95
	多丝	15~25	11.3~27.2	4.8	95
	串联电弧	10~25	11.3~15.9	4.8	95
	单带极	10~20	12~36	3.0	95
	多带极	8~15	22~68	4.0	95
等离子弧堆焊	自动送粉	5~15	0.5~6.8	0.25	85~95
	焊条送粉	5~15	1.5~3.6	2.4	98~100
	自动送丝	5~15	0.5~3.6	2.4	98~100
	双热丝	5~15	13~27	2.4	98~100
电渣堆焊		10~14	15~75	15	95~100

9.1.2 堆焊的用途

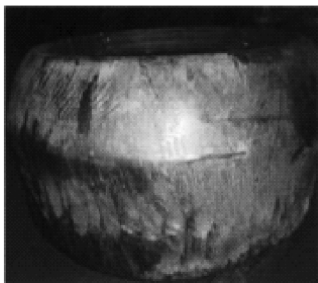
作为焊接领域中的一个分支, 堆焊技术的应用范围非常广泛, 堆焊技术的应用几乎遍及所有的制造业, 如矿山机械、输送机械、冶金机械、动力机械、农业机械、汽车、石油设备、化工设备、建筑以及工具模具及金属结构件的制造与维修中。通过堆焊可以修复外形不合格的金属零部件及产品, 或制造双金属零部件。采用堆焊可以延长零部件的使用寿命, 降低成本, 改进产品设计, 尤其对合理使用材料(特别是贵重金属)具有重要意义。

按用途和工件的工况条件，堆焊技术的应用主要表现在以下几个方面：

(1) 恢复工件尺寸堆焊 由于磨损或加工失误造成工件尺寸不足，是厂矿企业经常遇到的问题。用堆焊方法修复上述工件是一种常用的工艺方法，修复后的工件不仅能正常使用，很多情况下还能超过原工件的使用寿命，因为将新工艺、新材料用于堆焊修复，可以大幅度提高原有零部件的性能。如冷轧辊、热轧辊及异型轧辊的表面堆焊修复，农用机械（拖拉机、农用车、插秧机、收割机等）磨损件的堆焊修复等。据统计，用于修复旧工件的堆焊合金量占堆焊合金总量的 72.2%。图 9-3 所示为利用堆焊技术修复的冷轧辊，图 9-4 所示为利用堆焊技术修复的辊胎和辊皮。



图 9-3 利用堆焊技术修复的冷轧辊



ZGM113 辊胎修复前



ZGM113 辊胎修复后



Atox50 辊皮修复前



Atox50 辊皮修复后

图 9-4 利用堆焊技术修复的辊胎和辊皮

(2) 耐磨损、耐腐蚀堆焊 磨损和腐蚀是造成金属材料失效的主要因素，为了提高金属工件表面的耐磨性和耐蚀性，以满足工作条件的要求，延长工件使用寿命，可以在工件表面堆焊一层或几层耐磨或耐蚀层。工件的基体与表面堆焊层选用具有不同性能的材料，能制造出双金属工件。由于只是工件表面层具有合乎要求的耐磨、耐蚀等方面的特殊性能，所以充分发挥了材料的作用与工作潜

力，而且节约了大量的贵重金属。图 9-5 所示为在工件表面堆焊耐磨或耐蚀层。



图 9-5 工件表面堆焊耐磨或耐蚀层（一）

（3）制造新零件 通过在金属基体上堆焊一种合金可以制成具有综合性能的双金属机器零件。这种零件的基体和堆焊合金层具有不同的性能，能够满足两者不同的性能要求。这样能充分发挥材质的工作潜力。例如，水轮机的叶片，基体材料为碳素钢，在可能发生气蚀部分（多在叶片背面下半段）堆焊一层不锈钢，使之成为耐气蚀的双金属叶片；在金属磨具的制造中，基体要求强韧，选用价格相对便宜的碳钢、低合金钢制造，而刃模要求硬度高、耐磨，采用耐磨合金堆焊在模具刃模部位，可以节约大量贵重金属合金的消耗，大幅度延长模具的使用寿命。图 9-6 所示为工件表面堆焊耐磨或耐蚀层。



图 9-6 工件表面堆焊耐磨或耐蚀层（二）

9.1.3 堆焊层的形成和控制

堆焊层是采用堆焊的工艺方法在材料层表面对磨损和崩裂的部位进行修复的堆敷层。为了有效地发挥堆焊层的作用，希望采用的堆焊方法有较小的母材稀释率、较高的熔敷速度和优良的堆焊层性能，即优质、高效、低稀释率的堆焊技术。

堆焊层的影响因素较多，控制好各影响因素才能得到优质的堆焊层性能。

（1）稀释率 在焊接热源的作用下，不仅堆焊金属会发生熔化，基材表面也会发生不同程度的熔化，将堆焊金属被基材稀释的程度称为稀释率，用基材的熔化面积占整个熔池面积的百分比来表示。

稀释率强烈影响堆焊层的成分和性能，高的稀释率会降低堆焊层的性能，增

加堆焊材料的消耗。为选择合适的填充材料和焊接方法,必须考虑各种焊接方法所获得的稀释率的大小。在堆焊方法和设备已选定的情况下,应从堆焊材料成分上补偿稀释率的影响,并从工艺参数上严格控制稀释率。一般选择堆焊工艺时,稀释率应低于20%。

(2) 相容性 在堆焊过程中,堆焊层材料和基体材料的相容性非常重要,由于堆焊层材料与基体材料成分不同,在堆焊时必然会产生一层组织和性能与基体和堆焊层都不相同的过渡层,该过渡层如果是脆性的,将恶化堆焊层的性能。

堆焊层材料和基体材料在冶金学上是否相容取决于它们液态和固态时的互溶性,以及在堆焊过程中是否产生金属间化合物。堆焊层材料和基体材料的物理相容性也很重要,即两者之间的熔化温度、热胀系数、热导率等物理性能差异应尽可能小,因为这些差异将影响堆焊的热循环过程和结晶条件,增加焊接应力,降低结合质量。

(3) 热循环的影响 堆焊层经受的热循环比一般焊缝复杂得多,这使堆焊层的化学成分和金相组织很不均匀。在堆焊生产过程中,为了防止堆焊层开裂和剥离,主要采用预热、层间保温和焊后缓冷等措施。有些焊件在焊后需进行去应力退火。

(4) 内应力 堆焊应用得成功与否有时取决于内应力的大小。由于堆焊操作而产生的残余应力会与使用过程中产生的应力叠加或抵消,因而会加大或减少堆焊层开裂的倾向。

为减小残余应力,除了采取必要的预热、缓冷等工艺措施,还可通过减少堆焊金属与基材的热胀系数差、增设过渡层、改进堆焊金属的塑性来控制。

9.1.4 堆焊的应用现状及前景

(1) 模具制造方面 用于塑料模表面的打毛,会增加美感和使用寿命;头盔塑料模具分型面堆焊修复;铝合金压铸模具分流锥表面强化;模具腔超差、磨损、划伤等修复与强化。

(2) 塑料橡胶方面 用于机械零部件修复,橡胶、塑料件用的模具超差、磨损与修补。

(3) 航空航天方面 用于飞机发动机零部件、涡轮、涡轮轴修复或修补,火箭喷嘴表面强化修理,飞机外板部件修复,人造卫星外壳强化或修复,钛合金件的局部渗碳强化,铁基高温合金件的局部渗碳强化,镁合金的表面渗铝等防腐蚀涂层,镁合金件局部缺陷堆焊修补,镍基/钴基高温合金叶片工件局部堆焊修复。

(4) 制造维修方面 汽车制造和维修工业中,用于凸轮、曲轴、活塞、气

缸、制动盘、叶轮、轮毂、离合器、摩擦片、排气阀等的补差和修复，汽车体的表面焊道缺陷补平修正。

(5) 船舶电力方面 曲轴、轴套、轴瓦、电气元件、电阻器等修复，电气铁路机车轮与底线轨道连接片的焊接，电镀厂导电辊、金属氧化处理铜铝电极的制作焊接。

(6) 机械工业方面 修正超差工件和修复机床导轨、各种轴、凸轮、水压机、油压机柱塞、气缸壁、轴颈、轧辊、齿轮、带轮、弹簧成形用的心轴、塞规、环规、各类辊、杆、柱、锁、轴承等。

(7) 铸造工业方面 铁、铜、铝铸件砂眼气孔等缺陷的修补，铝模型磨损修复。

零件的表面堆焊除了可修旧复新外，还可延长部分零件的使用寿命，通常寿命可延长 30%~300%，成本降低 25%~75%。但是，要充分发挥堆焊技术的优势必须解决好两方面的问题：一是必须正确选用堆焊合金，其中包括堆焊合金的成分和堆焊材料的形状，而堆焊合金的成分又取决于对堆焊合金使用性能的要求；二是选定合适的堆焊方法，制订相应的堆焊工艺。

9.2 堆焊材料的类型和选择

9.2.1 堆焊材料的种类

在实施堆焊前，有两个问题需要解决：一是堆焊材料的选择；二是堆焊工艺的制订。堆焊材料是堆焊时形成或参与形成堆焊合金层的材料，例如所用的焊条、焊丝、焊剂和气体等。

每一种材料只有在特定的工作环境下，针对特定的焊接工艺才表现出较高的使用性能，了解和正确选用堆焊材料对于能否达到堆焊的预期效果有着极其重要的意义。

(1) 根据堆焊合金层的使用目的分类 根据堆焊合金层的使用目的可分为耐蚀堆焊、耐磨堆焊和隔离层堆焊。

1) 耐蚀堆焊。耐蚀堆焊又称包层堆焊，是为了防止工件在运行过程中发生腐蚀而在其表面上熔覆一层具有一定厚度和耐蚀性的合金层的堆焊方法。

2) 耐磨堆焊。耐磨堆焊是指为了防止工件在运行过程中表面产生磨损，使工件表面获得具有特殊性能的合金层，延长工件使用寿命的堆焊。

3) 隔离层堆焊。焊接异种材料时，为了防止母材成分对焊缝金属化学成分生产不利的影响，以保证接头性能和质量，而预先在母材表面（或接头的坡口表面）熔敷一层含有一定成分的金属层（称隔离层）。熔敷隔离层的工艺过程，

称为隔离层堆焊。

(2) 根据堆焊合金的形状分类 堆焊合金按其形状分为丝状、带状、铸条状、粉粒状和块状等。

1) 丝状和带状堆焊合金。此合金由可轧制和拉拔的堆焊材料制成,可做成实心药芯堆焊材料,有利于实现堆焊的机械化和自动化。丝状堆焊合金可用于气焊、埋弧堆焊、气体保护堆焊和电渣堆焊等;带状堆焊合金尺寸较大,主要用于埋弧堆焊等,熔敷效率高。

2) 铸条状堆焊合金。当材料的轧制和拉拔加工性较差时,如钴基、镍基和合金铸铁等,一般做成铸条状,可直接供气焊、气体保护堆焊和等离子弧堆焊时用作熔敷金属材料。铸条、光焊丝和药芯焊丝等外涂药皮可制成堆焊焊条,供焊条电弧堆焊使用。这种堆焊焊条适应性强、灵活方便,可以全位置施焊,应用较为广泛。

3) 粉粒状堆焊合金。将堆焊材料中所需的各种合金制成粉末,按一定配比混合成合金粉末,供等离子弧或氧乙炔火焰堆焊和喷熔使用。其最大的优点是方便地对堆焊层成分进行调整,拓宽了堆焊材料的使用范围。

4) 块状堆焊合金。一般由粉料加黏结剂压制而成,可用于碳弧或其他热源进行熔化堆焊,堆焊层成分调整也比较方便。

(3) 根据堆焊合金的主要成分分类 根据堆焊合金的主要成分可分为铁基堆焊合金、碳化钨堆焊合金、铜基堆焊合金、镍基堆焊合金和钴基堆焊合金。

1) 铁基堆焊合金。铁基堆焊合金的性能变化范围广,韧性和耐磨性配合好,并且成本低,品种也多,所以使用十分广泛。铁基堆焊由于碳、合金元素的含量和冷却速度不同,堆焊层的金相组织可以是珠光体、奥氏体、马氏体和合金铸铁组织等几种基本类型。每一种材料对具体的磨损因素可能表现出不同的耐磨性或经济性,也可能具有同时抗两种以上磨损的性能。

碳是铁基堆焊合金中最重要的合金元素。Cr、Mo、W、Mn、V、Ni、Ti、B等作为合金化元素,不但影响堆焊层中硬质相的形成,对基体组织的性能也有影响。合金元素 Cr、Mo、W、V 可以使堆焊层有较好的高温强度,在 480~650℃ 时发生二次硬化。Cr 还使堆焊层具有较好的抗氧化性,在 1090℃ w_{Cr} 在 25% 时能提供很好的保护作用。

2) 碳化钨堆焊合金。碳化钨堆焊层由胎体材料和嵌在其中的碳化钨颗粒组成。胎体材料可由铁基、镍基、钴基和铜基合金构成。堆焊金属平均成分是 w_W 在 45% 以上, w_C 为 1.5%~2%。碳化钨由 WC 和 W_2C 组成(一般 w_C 为 3.5%~4.0%。 w_W 为 95%~96%)。有很高的硬度和熔点。 w_C 为 3.8% 的碳化钨硬度达 2500HV,熔点接近 2600℃。

堆焊用的碳化钨有铸造碳化钨和以 Co 为黏结金属的粉末烧结成的烧结碳化

钨两类，见表 9-2。碳化钨堆焊合金具有非常好的耐磨料磨损性、良好的耐热性、耐蚀性和抗低温冲击性。为了发挥碳化钨的耐磨性，应保持碳化钨颗粒的形状，避免其熔化。高频加热和火焰加热不易使碳化钨熔化，堆焊层耐磨性较好，但在电弧堆焊时，会使原始碳化钨颗粒大部分熔化，熔敷金属中重新析出硬度仅在 1200HV 左右的含钨复合碳化钨，导致耐磨性下降。这类合金脆性大，易产生裂纹，对结构复杂的零件应进行预热。

表 9-2 碳化钨堆焊合金

碳化钨种类	组织和性能	制造方法
铸造 碳化钨	WC+W ₂ C 共晶，呈不规则粒状和球状。硬度高、耐磨性好，但脆性大，抗高温氧化性差	熔炼→浇注后破碎（呈不规则粒状） 或熔炼→离心法分离（呈球状）
烧结 碳化钨	呈不规则粒状和球状。硬度高、耐磨性好，脆性大小视黏结剂钴的多少；高钴型韧性好，低钴型脆性大，但抗高温氧化性好	混合→压块→烧结→破碎（呈不规则粒状）或混合→制球→烧结（呈球状）

3) 铜基堆焊合金。堆焊用的铜基合金主要有青铜、纯铜、黄铜、白铜四大类。其中应用得比较多的是铝青铜和锡青铜。铝青铜强度高、耐腐蚀、耐金属间磨损，常用于堆焊轴承、齿轮、蜗轮及耐海水腐蚀工件，如水泵、阀门、船舶螺旋桨等。锡青铜有一定的强度，塑性好，能承受较大的冲击载荷，减摩性优良，常用于堆焊轴承、轴瓦、蜗轮、低压阀门及船舶螺旋桨等。

4) 镍基堆焊合金。镍基堆焊合金分为含硼化物合金、含碳化物合金和含金属间化合物合金三大类。这类堆焊合金的耐金属间摩擦磨损性能最好，并具有很高的抗氧化性、耐蚀性和耐热性。此外，由于镍基合金易于熔化，有较好的工艺性能，所以尽管价格比较高，但应用仍广泛，常用于高温高压蒸汽阀门、化工阀门、泵柱塞的堆焊。

5) 钴基堆焊合金。钴基堆焊合金又称司太立（Stellite）合金，以 Co 为主要成分，加入 Cr、W、C 等元素，堆焊层的金相组织是奥氏体+共晶组织。碳质量分数低时，堆焊层由呈树枝状晶的 Co-Cr-W 固溶体（奥氏体）和共晶体组成，随着碳质量分数的增加，奥氏体数量减少，共晶体增多，因此，改变碳和钨的含量可改变堆焊合金的硬度和韧性。

C、W 质量分数较低的钴基合金，主要用于受冲击、高温腐蚀和磨料磨损的零件堆焊，如高温高压阀门、热锻模等。C、W 质量分数较高的钴基合金，硬度高、耐磨性好，但抗冲击性能低，且不易加工，主要用于受冲击较小、承受强烈的磨料磨损、高温及腐蚀介质下工作的零部件。

钴基堆焊合金具有良好的耐各类磨损的性能。在各类堆焊合金中，钴基合金的综合性能最好，有很高的热硬性，抗磨料磨损、耐腐蚀、抗冲击、抗热疲劳、

抗氧化和抗金属间磨损性能都很好。这类合金易形成冷裂纹或结晶裂纹。在电弧焊和气焊时应预热至 200~500℃，对含碳较多的合金选择较高的预热温度。等离子弧堆焊钴基合金时，一般不预热，尽管钴基堆焊合金价格很贵，但仍得到了广泛的应用。

常用的钴基堆焊合金见表 9-3。

表 9-3 常用的钴基堆焊合金

堆焊合金种类	碳含量	组 织
钴基 1 号	较低	由树枝状结晶的 Co-Cr-W 合金固溶体(奥氏体)初晶+该固溶体与 Cr-W 复合碳化物的共晶体组成
钴基 2 号		
钴基 4 号		
钴基 3 号	较高	过共晶组织,即由粗大的一次 Cr-W 复合碳化物+该碳化物与固溶体的共晶体组成

9.2.2 堆焊材料的选择

正确地选择堆焊合金是一项很复杂的工作。首先，要满足工件的工作条件和要求；其次，还要考虑经济性、母材的成分、工件的批量以及拟采用的堆焊方法。但在满足工作要求与堆焊合金性能之间并不存在简单的关系，如堆焊合金的硬度并不能直接反映堆焊金属的耐磨性，所以堆焊合金的选择在很大程度上要靠经验和试验来决定。对一般金属间磨损件表面强化与修复，可遵循等硬度原则来选择堆焊合金；对承受冲击负荷的磨损表面，应综合分析确定堆焊合金；对腐蚀磨损、高温磨损件表面强化或修复，应根据其工作条件与失效特点确定合适的堆焊合金，见表 9-4。

表 9-4 堆焊合金选择的一般原则

工作条件	堆焊合金
高应力金属间磨损	钴基合金
低应力金属间磨损	低合金钢
金属间磨损+腐蚀或氧化	钴基、镍基合金
低应力磨料磨损、冲击浸蚀、磨料浸蚀	高合金铸铁
低应力严重磨料磨损,切割刃	碳化物
严重冲击	高合金锰钢
严重冲击+腐蚀+氧化	钴基合金
高温下金属间磨损	钴基合金
热稳定性,高温蠕变强度(540℃)	钴基、镍基合金

9.2.3 常用的堆焊材料

1. 堆焊焊条

(1) 堆焊焊条分类和牌号的表示方法。堆焊焊条大部分采用 H08A 冷拔焊

芯，药皮加合金的形式，也有采用管状芯、铸芯或合金冷拔焊芯的。我国堆焊焊条的牌号由字母 D+三位数字组成，其中“D”为“堆”字汉语拼音第一个字母，表示堆焊焊条；牌号中的第一位数字，表示该焊条的用途、组织或熔敷金属主要成分；牌号中的第二个数字，表示同一用途、组织或熔敷金属主要成分中的不同编号，按 0、1、2、3、4、……、9 的顺序编号；牌号中的第三位数字，表示药皮类型和焊接电流的种类，例如 2 为钛钙型，6 为低氢型，7 为低氢型、直流反接，8 为石墨型。如 D256 表示：



根据用途和成分，我国堆焊焊条共分为 9 种，见表 9-5。

表 9-5 我国堆焊焊条的牌号

序号	用途	牌号
1	不规定用途的堆焊焊条	D00×~D09×
2	不同硬度常温堆焊焊条	D10×~D24×
3	常温高锰钢堆焊焊条	D25×~D29×
4	刀具、工具堆焊焊条	D30×~D49×
5	阀门堆焊焊条	D50×~D59×
6	合金铸铁堆焊焊条	D60×~D69×
7	碳化钨堆焊焊条	D70×~D79×
8	钴基合金堆焊焊条	D80×~D89×
9	尚待发展的堆焊焊条	D90×~D99×

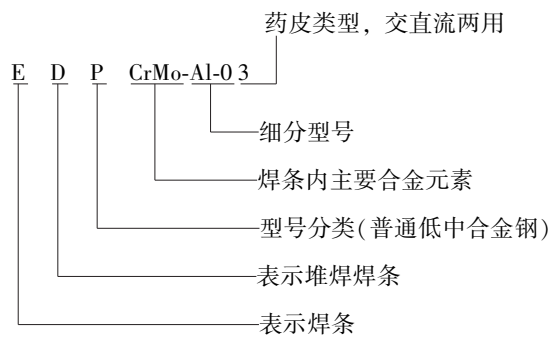
(2) 堆焊焊条型号的编制方法。根据 GB/T 984—2001《堆焊焊条》标准规定，堆焊焊条型号按熔敷金属化学成分及药皮类型划分。其编制方法如下：

- 1) 型号最前列为英文字母“E”，表示焊条。
- 2) 型号第二个字母“D”表示用于堆焊焊条。
- 3) 字母“D”后面用一个或两个字母、元素符号表示焊条熔敷金属化学成分分类代号，还

可附加一些主要成分的元素符号；在基本型号内可用数字、字母进行细分类，细分类代号也可用短划“-”与前面分开。

- 4) 型号中最后两位数字表示药皮类型和焊接电流种类，用短划“-”与前面分开。

堆焊焊条型号举例：EDPCrMo-Al-03



2. 堆焊焊丝

根据焊丝的结构形状，堆焊焊丝可分为实心焊丝和药芯焊丝，药芯焊丝又可分为有缝焊丝和无缝焊丝两种。图 9-7 所示为堆焊焊丝。

根据堆焊工艺方法分为气体保护焊焊丝、埋弧焊焊丝、火焰堆焊焊丝、等离子弧堆焊焊丝。

根据化学成分分为铁基堆焊用焊丝（马氏体堆焊焊丝、奥氏体堆焊焊丝、高铬合金铸铁堆焊焊丝、碳化钨类堆焊焊丝）和非铁基堆焊焊丝（钴基合金堆焊焊丝、镍基合金堆焊焊丝）。

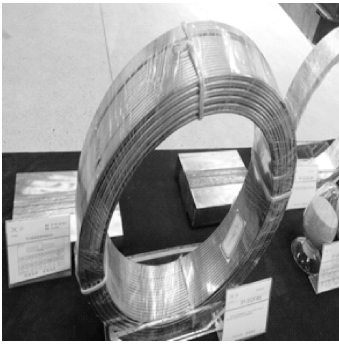


图 9-7 堆焊焊丝

碳素钢、低合金钢、不锈钢实心焊丝牌号与一般焊接用焊丝基本相同。如 H08Mn2SiA，非铁金属及铸铁焊丝牌号由“HS+三位数字”组成，如 HS221。

药芯焊丝牌号由“Y+字母+数字”表示，字母“Y”表示药芯焊丝。第二个字母及其后面的第一、第二、第三位数字与焊条编制方法相同，牌号中“-”后面的数字表示焊接时的保护方法。药芯焊丝有特殊性能和用途时，在牌号后面加注其主要作用的元素或主要用途的字母（一般不超过两个）。例如：



3. 焊剂

焊剂在堆焊过程中起到隔离空气、保护堆焊层合金不受空气侵害和参与堆焊

层合金冶金反应的作用。按制造方法可以分为熔炼焊剂和烧结焊剂两大类。

(1) 熔炼焊剂 熔炼焊剂多用于埋弧堆焊低碳钢和低合金钢，对熔化金属只起到保护作用，不能进行合金过渡。牌号前“HJ”表示埋弧焊及电渣焊用熔炼焊剂。牌号第一位数字表示焊剂中氧化锰的含量，牌号第二位数字表示焊剂中二氧化硅、氟化钙的含量，牌号第三位数字表示同一类型焊剂的不同牌号，按0、1、2、…、9顺序排列。对同一牌号生产两种颗粒度时，在细颗粒焊剂牌号后面加“X”字。

(2) 烧结焊剂 把各种粉料按配方混合后加入黏结剂，制成一定尺寸的小颗粒，经烘焙或烧结后得到的焊剂，称为烧结焊剂。图9-8所增为烧结焊剂。制造烧结焊剂所采用的原材料与制造焊条所采用的原材料基本相同，对成分和颗粒大小有严格要求。按照给定配比配料，混合均匀后加入黏结剂（水玻璃）进行湿混合，然后送入造粒机造粒。造粒之后将颗粒状的焊剂送入干燥炉内固化、烘干、去除水分，加热温度一般为150~200℃，最后送入烧结炉内烧结。根据烘焙温度不同，烧结焊剂可分为黏结焊剂和烧结焊剂。



图9-8 烧结焊剂

1) 黏结焊剂又称陶质焊剂或低温烧结焊剂，通常以水玻璃作为黏结剂，经400~500℃低温烘焙或烧结得到。

2) 烧结焊剂要在较高的温度（600~1000℃）烧结。经高温烧结后，焊剂的颗粒强度明显提高，吸潮性大大降低。

烧结焊剂的碱度可以在较大范围内调节而仍能保持良好的工艺性能，可以根据需要过渡合金元素；而且，烧结焊剂适应性强，制造简便，故近年来发展很快。

牌号前“SJ”表示埋弧焊用烧结焊剂。牌号第一位数字表示焊剂熔渣的渣系，牌号第二位、第三位数字表示同一渣系类型焊剂中的不同牌号的焊剂。

9.3 堆焊方法

9.3.1 焊条电弧堆焊

焊条电弧堆焊是目前应用最广泛的堆焊方法，它使用的设备简单，成本低，对形状不规则的工件表面及狭窄部位进行堆焊的适应性好，方便灵活。

焊条电弧堆焊在我国有一定的应用基础,我国生产的堆焊焊条有完整的产品系列,仅标准定型产品就有近百个品种,还有很多专用及非标准的堆焊焊条产品。

焊条电弧堆焊在冶金机械、矿山机械、石油化工、交通运输、模具及金属构件的制造和维修中得到了广泛的应用。

1. 焊条电弧堆焊的原理

焊条电弧堆焊是将焊条和工件分别接在电源的两极,通过电弧使焊条和工件表面熔化形成熔池,冷却后形成堆焊层的一种堆焊方法,如图9-9所示。

2. 焊条电弧堆焊的特点

焊条电弧堆焊与一般焊条电弧焊的特点基本相同,设备简单、实用可靠、操作方便灵活、成本低,适于现场堆焊,可以在任何位置焊接,特别是能通过堆焊焊条获得满意的堆焊合金。因此,焊条电弧堆焊是目前主要采用的堆焊方法之一。

焊条电弧堆焊的缺点是生产效率低、劳动条件差、稀释率高。当工艺参数不稳定时,易造成堆焊层合金的化学成分和性能发生波动,同时不易获得薄而均匀的堆焊层。焊条电弧堆焊主要用于堆焊形状不规则或机械化堆焊可达性差的工件。

由于焊条电弧堆焊成本低、灵活性强,就其堆焊基体的材料种类而言,焊条电弧堆焊既可以在碳素钢工件上进行,又可以在低合金钢、不锈钢、铸铁、镍及镍合金、铜及铜合金等工件上进行。

3. 焊条电弧堆焊的设备

焊条电弧堆焊的设备和工具有:弧焊电源、焊钳、面罩、焊条保温筒,此外还有敲渣锤、钢丝刷等焊条及焊缝检验尺等辅助器具。弧焊电源即通常所说的电焊机是最重要的设备。

(1) 对弧焊电源的要求 在其他参数不变的情况下,弧焊电源输出电压与电流之间的关系,称为弧焊电源的外特性。弧焊电源的外特性可用曲线来表示,称为弧焊电源的外特性曲线,如图9-10所示。弧焊电源的外特性基本上有下降外特性、平外特和上升外特性三种类型。

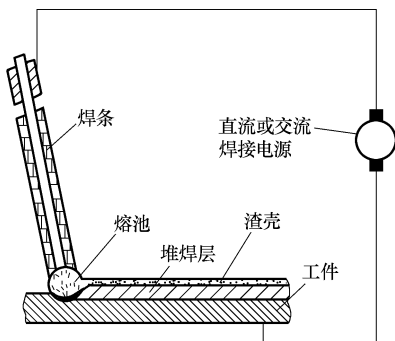


图 9-9 焊条电弧堆焊示意图

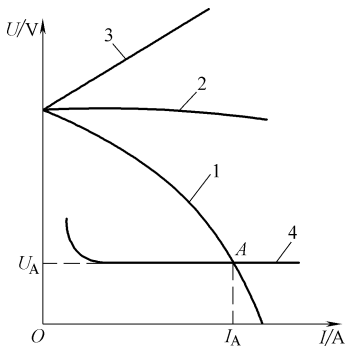


图 9-10 弧焊电源的外特性曲线

1—下降外特性 2—平外特性
3—上升外特性 4—电弧静特性

由于焊条电弧焊电弧静特性曲线的工作段在平特性区,所以只有下降外特性曲线才与其有交点,如图 9-10 中的 A 点。因此,下降外特性曲线电源能满足焊条电弧焊的要求。

(2) 对弧焊电源空载电压的要求 弧焊电源接通电网而焊接回路为开路时,弧焊电源输出端电压称为空载电压。为便于引弧,需要较高的空载电压,但空载电压过高,对焊工人身安全不利,制造成本也较高。一般交流弧焊电源空载电压为 55~70V,直流弧焊电源空载电压为 45~85V。

(3) 对弧焊电源稳态短路电流的要求 弧焊电源稳态短路电流是弧焊电源所能稳定提供的最大电流,即输出端短路时的电流。稳态短路电流太大,焊条过热,易引起药皮脱落,并增加熔滴过渡时的飞溅;稳态短路电流太小,则会使引弧和焊条熔滴过渡困难。因此,对于下降外特性的弧焊电源,一般要求稳态短路电流为焊接电流的 1.25~2.0 倍。

(4) 对弧焊电源调节特性的要求 在焊接中,根据焊接材料的性质、厚度、焊接接头的形式、位置及焊条直径等不同,需要选择不同的焊接电流,这就要求弧焊电源能在一定范围内,对焊接电流作均匀、灵活的调节,以便于保证焊接接头的质量。焊条电弧焊焊接电流的调节,实质上是调节电源外特性。

(5) 对弧焊电源动特性的要求 弧焊电源的动特性是指弧焊电源对焊接电弧的动态负载所输出的电流、电压对时间的关系,它表示弧焊电源对动态负载瞬间变化的反应能力。动特性合适时,引弧容易、电弧稳定、飞溅小、焊缝成形良好。弧焊电源动特性是衡量弧焊电源质量的一个重要指标。

4. 焊条电弧堆焊工艺

焊条电弧堆焊的堆焊规范对堆焊质量和生产率有重要影响,其中包括堆焊前工件表面是否需要清理及清理程度;焊条的选择及烘干;堆焊工艺参数的选择及必要的预热保温和层间温度的控制等。

(1) 焊前准备 堆焊前工件表面进行粗车加工,并留出加工余量,以保证堆焊层加工后有 3mm 以上的高度。工件上待修复部位表面上的铁锈、水分、油污、氧化皮等,堆焊修复时容易引起气孔、夹杂等缺陷,所以在焊接前必须清理干净。堆焊工件表面不得有气孔、夹渣、包砂、裂纹等缺陷,如有上述缺陷须经补焊清除,再粗车后方可堆焊。多层焊接修复时,必须使用钢丝刷等工具把每一层修复熔敷金属的焊渣清理干净。如果待修复部位表面有油和水分,可用气焊焊炬进行烘烤,并用钢丝刷清除。

(2) 焊条选择及烘干 根据对工件的技术要求,如工作温度、压力等级、工件介质以及对堆焊层的使用要求,选择合适的焊条。有些焊条虽不属于堆焊焊条,但有时也可用作堆焊焊条,如碳钢焊条、低合金焊条、不锈钢焊条和铜合金焊条等。

为确保焊条电弧堆焊的质量,所用焊条在堆焊前应进行烘干,去除焊条药皮吸附的水分。焊条烘干一般不能超过 3 次,以免药皮变质或开裂影响堆焊质量。

(3) 焊条直径和焊接电流 为提高生产率,希望采用较大直径的焊条和焊接电流。但是由于堆焊层厚度和堆焊质量的限制,必须把焊条直径和焊接电流控制在一定范围内。

堆焊焊条的直径主要取决于工件的尺寸和堆焊层的厚度。增大焊接电流可提高生产率,但电流过大,稀释率增大,易造成堆焊合金成分偏析和堆焊过程中液态金属流失等缺陷。而焊接电流过小,容易产生未焊透、夹渣等缺陷,且电弧的稳定性差、生产率低。一般来说,在保证堆焊合金成分合格的条件下,尽量选用大的焊接电流,但不应在焊接过程中由于电流过大而使焊条发红、药皮开裂、脱落。

(4) 堆焊层数 堆焊层数是以保证堆焊层厚度、满足设计要求为前提。对于较大构件需要堆焊多层。堆焊第一层时,为减小熔深,一般采用小电流;或者堆焊电流不变,提高堆焊速度,同样可以达到减少熔深的目的。

焊条直径、堆焊电流、堆焊层数与堆焊层厚度的关系见表 9-6。

表 9-6 焊条直径、堆焊电流、堆焊层数与堆焊层厚度的关系

堆焊层厚度/mm	<1.5	<5	≥5
焊条直径/mm	3.2	4~5	5~6
堆焊层数	1	1~2	>2
堆焊电流/A	80~100	140~200	180~240

(5) 堆焊预热和缓冷 堆焊中最常碰到的问题是开裂,为了防止堆焊层和热影响区产生裂纹,减少零件变形,通常要对堆焊区域进行预热和焊后缓冷。

预热是焊接修复开始前对被堆焊部位局部进行适当加热的工艺措施,一般只对刚性大或焊接性差、容易开裂的结构件采用。预热可以减小修复后的冷却速度,避免产生淬硬组织,减小焊接应力及变形,防止产生裂纹。工件堆焊前的预热温度可视工件材料的碳当量而定,见表 9-7。当某些大型工件不便在设备中预热时,可用氧乙炔火焰在修复部位预热;高锰钢及奥氏体不锈钢,可不预热;高合金钢预热温度大于 400℃。

表 9-7 不同碳当量时钢材堆焊的最低预热温度

碳当量 C_{ep} (%)	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
最低预热温度/℃	100	150	200	250	300

堆焊后的缓冷一般可在石棉灰坑中进行,也可适当补充加热,使其缓慢。

5. 焊条电弧堆焊应用实例

阀门经常处于高温高压条件下工作,基体一般为 ZG1230-450、ZG270-

500、20CrMo 和 15CrMoV 材料。密封面是阀门的关键部位,工作条件差,极易损坏。

阀门密封面焊条电弧堆焊主要采用的焊条有马氏体高铬钢堆焊焊条(如 D502、D507、D512、D517)、高铬镍钢堆焊焊条(如 D547Mo)和钴基合金堆焊焊条(如 D802、D812)等。常温低压阀门密封面也可堆焊铜基合金,中温低压阀门密封面可堆焊高铬不锈钢。

(1) 焊前准备

1) 焊前工件表面进行粗车或喷砂清除氧化皮,工件表面不允许有任何缺陷(裂纹、气孔、砂眼、疏松)及油污、铁锈等。

2) 焊条使用前必须烘干。D502、D512 等钛钙型药皮焊条,需经 150~200℃ 预热,保温 1h 烘焙;D507、D517 等低氢型药皮焊条,需经 300~350℃ 预热,保温 1h 烘焙。

3) D502、D507 等 12Cr13 型焊条,焊前一般不需预热工件。采用 D512、D517 等 20Cr13 型焊条时,堆焊前工件一般要预热到 300℃ 左右。

4) 采用 D507、D517 焊条时,需要采用直流弧焊机或硅整流弧焊机,并采用反接法;使用 D502、D512 焊条时,可采用交流或直流弧焊机。

(2) 操作要点

1) 堆焊应尽量采用小电流、短弧焊,以减少熔深和合金元素的烧损。堆焊工件应保持在水平位置,尽量做到堆焊过程不中断,连续堆焊 3~5 层。

2) 根据工件的材质、大小和不同的要求尽可采用油冷、空冷或缓冷来获得不同的硬度。

(3) 焊后处理

1) 焊后一般都需要进行 680~750℃ 高温回火或 750~800℃ 退火处理,以使淬火组织得到改善,降低热影响区的硬度。

2) 工件堆焊后如发现焊层有气孔、裂纹等缺陷或堆焊层高度不够,而此时工件已冷却到室温,在这种情况下不能进行局部补焊。因为马氏体高铬钢淬透性较高,局部补焊后会发生堆焊层硬度不均匀的现象,不能满足技术条件要求,而应采用重新堆焊的方法进行返修。

9.3.2 氧乙炔火焰堆焊

氧乙炔火焰堆焊是用氧气和乙炔混合燃烧产生的火焰作热源的堆焊方法。

1. 氧乙炔火焰堆焊的特点

1) 氧乙炔火焰是一种多用途的堆焊热源,火焰温度较低(3050~3100℃),而且可调整火焰能率,能获得非常小的稀释率(1%~10%)。

2) 堆焊时熔深浅、母材熔化量少。

3) 获得的堆焊层薄, 表面平滑美观、质量良好。

4) 氧乙炔火焰堆焊所用的设备简单, 可随时移动, 操作工艺简便、灵活、成本低, 所以得到较为广泛的应用, 尤其是堆焊需要较少热容量的中、小零件时, 具有明显的优越性。

2. 氧乙炔火焰堆焊的设备和材料

氧乙炔火焰堆焊所用的装置主要有焊炬、氧气瓶、乙炔气瓶或乙炔发生器、减压器、回火防止器、胶管等, 与普通氧乙炔火焰焊接基本相同, 如图 9-11 所示。

氧乙炔火焰堆焊一般采用实心焊丝, 几乎所有的堆焊材料都可使用, 如硬质合金焊丝、铜及铜合金焊丝及合金粉末 (也称氧乙炔火焰粉末喷焊)。

堆焊焊剂是氧乙炔火焰堆焊时的助熔剂, 目的在于去除堆焊中的氧化物, 改善润湿性能, 促使工件表面获得致密的堆焊组织。

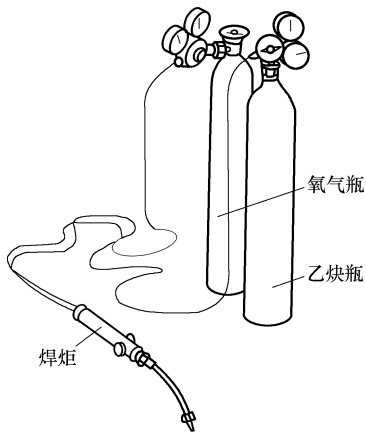


图 9-11 氧乙炔火焰堆焊的装置

3. 氧乙炔火焰堆焊工艺

(1) 焊前准备 为保证堆焊层质量, 堆焊前应将焊丝及工件表面的氧化物、铁锈、油污等脏物清除干净, 以免堆焊层产生夹杂渣、气孔等缺陷。

为防止堆焊合金或基体金属产生裂纹和减小变形, 工件焊前还需要预热, 具体的预热温度根据被焊基体材料和工件大小而定。

(2) 氧乙炔火焰堆焊焊接参数 合理选择氧乙炔堆焊焊接参数是保证堆焊质量的重要条件。氧乙炔火焰堆焊焊接参数主要包括: 火焰的性质、焊丝直径、火焰能率、焊接速度、焊嘴与工件间的倾斜角度。

1) 火焰的性质。根据氧和乙炔混合比例的不同, 氧乙炔火焰可分为中性焰、碳化焰和氧化焰三种。各种火焰的性能和用途见表 9-8。

表 9-8 各种火焰的性能和用途

火焰性能	氧乙炔比例	最高温度/℃	性能	用途
碳化焰	<1.1	2700~3000	乙炔过剩, 火焰中有游离碳和过多的氢, 增加焊缝中的含氢量, 焊接低碳钢有渗碳现象	适用于堆焊高碳钢、铸铁、高速工具钢、硬质合金、蒙乃尔合金、碳化钨和铝青铜
中性焰	1~1.1	3050~3150	氧-乙炔被完全燃烧, 无过剩的游离碳或氧, 具有还原性, 能改善焊缝的力学性能	适用于堆焊低碳钢、低合金钢和非铁金属材料

(续)

火焰性能	氧乙炔比例	最高温度/℃	性能	用途
氧化焰	>1.1	3100~3300	具有氧化性,若用来焊接钢,焊缝将会产生大量氧化物和气孔,并且使焊缝变脆	只适合于堆焊黄铜、锰黄铜、镀锌铁皮等

2) 焊丝直径。焊丝直径主要依据焊件的厚度以及堆焊面积选择,过细过粗都不好。焊丝过细时,熔化较快,熔滴滴到焊缝上容易造成熔合不良和表面焊层高低不平,降低焊缝质量。焊丝过粗时,加热时间长,增加受热面积,容易造成过热组织,且会出现未焊透现象。

3) 火焰能率。火焰能率是以每小时混合气体的消耗量来表示的,单位为L/h,与工件厚度、熔点有关。火焰能率由焊嘴来决定,焊嘴的孔径越大,火焰能率越大;焊嘴的孔径越小,火焰能率越小。

4) 堆焊速度。堆焊速度太快,容易产生未熔合等缺陷;速度过慢,则容易过烧穿。

5) 焊嘴的倾斜角度。焊嘴的倾斜角度根据焊件的厚度、焊嘴大小和金属材料的熔点或导热性、空间位置等因素来决定,如图 9-12 所示。堆焊厚度较大、熔点较高、导热性较好的焊件时,倾斜角度应大一些。在堆焊时,喷嘴的倾斜角并非是不变的,而是应根据情况随时调整。

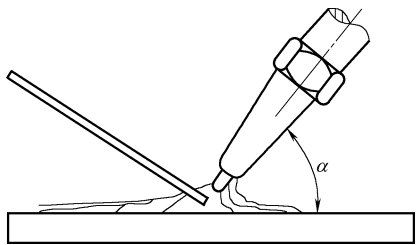


图 9-12 焊嘴的倾斜角度

4. 氧乙炔火焰堆焊应用实例

图 9-13 所示为氧乙炔火焰堆焊滑动轴承合金。



图 9-13 氧乙炔火焰堆焊滑动轴承合金

(1) 焊前准备

1) 清理工件,用汽油及丙酮洗去轴瓦表面的油污,并用砂布轻擦表面,使之露出金属光泽。

2) 制作焊丝, 将合金锭熔铸成三角形金属细条, 厚度以 5mm 为宜。

3) 采用三号焊炬和焊嘴, 氧气压力为 0.05~0.15MPa, 乙炔压力为 0.03~0.05MPa。由于轴承合金大多是锡基和铅基的低熔点合金, 所以必须严格控制火焰能率的强弱。外焰不可过大, 不可使用过剩的碳化焰, 以免大面积地增加砂眼。

(2) 堆焊工艺

1) 水平位置堆焊, 才能获得外观整齐的焊波和质量良好的堆焊层。

2) 为避免原合金层过热与轴瓦体脱离, 宜将轴瓦背放在水中, 露出合金层进行堆焊。

3) 焊炬焰心以距底层合金面 5~6mm 为宜, 焊炬角度与水平面为 30°, 焊丝与水平面角度在 45°左右; 采用左焊法为好, 堆焊速度应稍快。

4) 从焊件始端向里 3mm 处开始施焊, 合金表面若发现起皱、发亮即可熔化焊丝。堆焊过程中, 如发现熔池表面产生气泡, 必须立即处理。

5) 焊至终端时要调转焊炬方向往回施焊, 以防金属溢流, 若能采用金属靠模更好。要不断翻转轴瓦, 使每道焊波都压住前一道焊波的 1/2, 以求整个焊波平整一致。

9.3.3 埋弧堆焊

1. 埋弧堆焊的原理

用埋弧焊的方法在零件表面堆敷一层具有特殊性能的金属材料的工艺过程称为埋弧堆焊, 如图 9-14 所示。

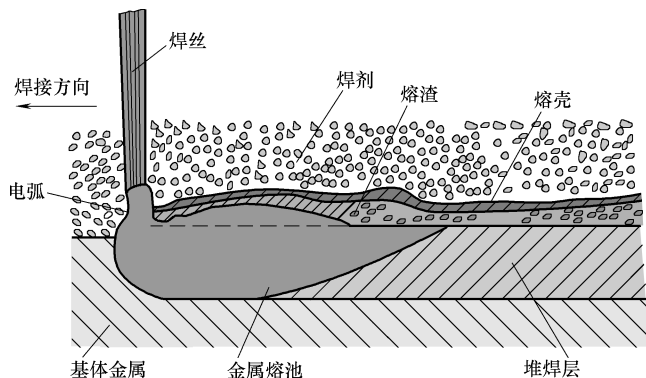


图 9-14 埋弧堆焊过程示意图

2. 埋弧堆焊的特点

1) 由于熔渣层对电弧空间的保护, 减少了堆焊层的氮、氢、氧含量; 同时由于熔渣层的保温作用, 熔化金属与熔渣、气体的冶金反应比较充分, 使堆焊层

的化学成分和性能比较均匀，堆焊层表面光洁平整。由于焊剂中的合金元素对堆焊金属的过渡作用，则能够根据工件的工作条件的需要，选用相应的焊丝和焊剂，获得满意的堆焊层。

2) 埋弧堆焊在熔渣层下面进行，减少了金属飞溅，消除了弧光对工人的伤害，产生的有害气体少，从而改善了劳动条件。

3) 埋弧堆焊层存在残余压应力，有利于提高修复零件的疲劳强度。

4) 埋弧堆焊都是机械化、自动化生产，可采用比焊条电弧堆焊高得多的电流，因而生产率高，比焊条电弧焊或氧乙炔火焰堆焊的效率高 3~6 倍，特别是针对较大尺寸的工件，埋弧堆焊的优越性更加明显

3. 埋弧堆焊的分类

为了降低稀释率，提高熔敷速度，埋弧堆焊有多种形式，具体有单丝埋弧堆焊、多丝埋弧堆焊、带极埋弧堆焊、串联电弧埋弧堆焊和粉末埋弧堆焊等，如图 9-15 所示。

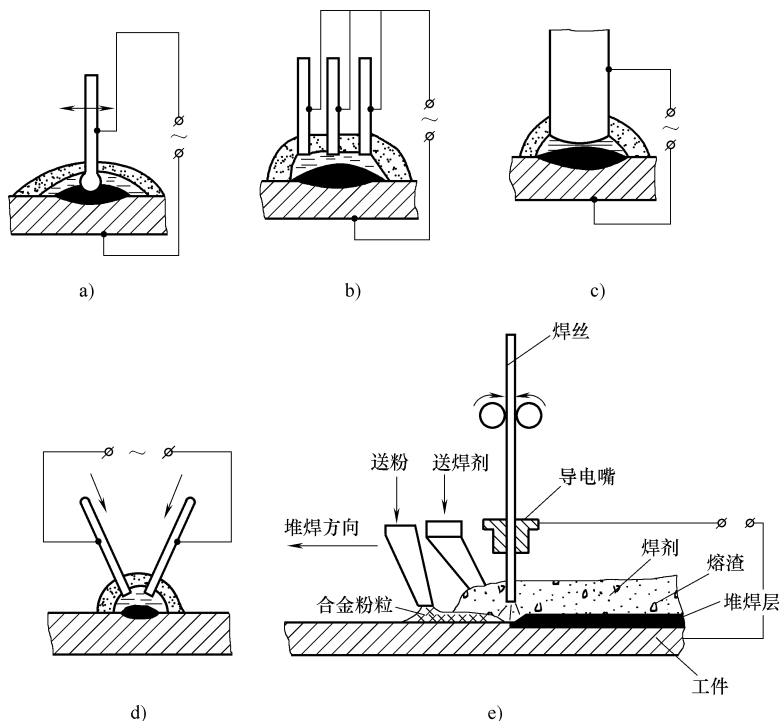


图 9-15 各种埋弧堆焊工艺示意图

a) 单丝埋弧堆焊 b) 多丝埋弧堆焊 c) 带极埋弧堆焊 d) 串联电弧埋弧堆焊 e) 粉末埋弧堆焊

(1) 单丝埋弧堆焊 该方法适用于堆焊面积小或者需要对工件限制热输入的场所。减小焊缝稀释率的措施有：采用下坡焊、增大焊丝伸出长度、增大焊丝

直径、焊丝前倾、减小焊道间距以及摆动焊丝等。

(2) 多丝埋弧堆焊 该方法一般采用横列双丝并联埋弧焊和横列双丝串联埋弧焊工艺。该方法能够获得比较低的稀释率和浅的熔深。

(3) 带极埋弧堆焊 该方法采用厚 0.4~0.8mm、宽 25~80mm 的钢带作电极进行堆焊，其工作情况如图 9-15e 所示。带极埋弧堆焊具有熔敷率高、熔敷面积大、稀释率低、焊道平整、成形美观以及焊剂消耗少等优点，因此是当前大面积堆焊中应用最广的堆焊方法。

4. 埋弧堆焊的焊接参数

埋弧堆焊最主要的焊接参数是电源性质和极性、焊接电流、电弧电压、堆焊速度和焊丝直径，其次是焊丝伸出长度、焊剂粒度和焊剂层厚度等。图 9-16 所示为堆焊小车。

(1) 电源性质和极性 埋弧堆焊时可用直流电源，也可采用交流电源。采用直流正接时，形成熔深大、熔宽较小的焊缝；直流反接时，形成扁平的焊缝，而且熔深小。从堆焊过程的稳定性和提高生产率考虑，多采用“直流反接”。

(2) 焊丝直径和焊接电流 焊丝直径主要影响熔深，直径较细，焊丝的电流密度较大，电弧的吹力大，熔深大，易于引弧。焊丝越粗，允许采用的焊接电流就越大，生产率也越高。焊丝直径的选择应取决于焊件厚度和焊接电流值。

对于同一直径的焊丝来说，熔深与工作电流成正比，工作电流对熔池宽度的影响较小。若电流过大，容易产生咬边和成形不良，使热影响区增大，甚至造成烧穿；若电流过小，使熔深减小，容易产生未焊透，而且电弧的稳定性也差。

埋弧堆焊的工作电流与焊丝直径的关系如下：

$$I=(85\sim 110)d$$

式中， I 为工作电流 (A)； d 为焊丝直径 (mm)。

(3) 电弧电压 工作电压过低，引弧困难，堆焊中易熄弧，堆焊层结合强度不高；工作电压过高，引弧容易，但易出现堆焊层高低不平，脱渣困难，影响堆焊层质量。随着焊接电流的增加，电弧电压也要适当增加，二者之间存在一定的配合关系，以得到比较满意的堆焊焊缝形状。

(4) 焊剂粒度和堆高 堆高就是焊剂的堆积高度。堆高要合适，堆高过大，电弧受到焊剂层压迫，透气性变差，使焊缝表面变得粗糙，成形不良。一般工件厚度较薄、焊接电流较小时，可采用颗粒度较小的焊剂。

(5) 堆焊速度 堆焊速度一般为 0.4~0.6m/min。堆焊轴类零件时，工件转速与工件直径之间的关系可按下式计算：



图 9-16 堆焊小车

$$n = (400 \sim 600) / \pi D$$

式中, n 为工件转速 (r/min); D 为工件直径 (mm)。

(6) 送丝速度 埋弧堆焊的工作电流是由送丝速度来控制的, 所以工作电流确定后, 送丝速度就确定了。通常, 送丝速度以调节到使堆焊时的工作电流达到预定值为宜。当焊丝直径为 1.6~2.2mm 时, 送丝速度为 1~3m/min。

(7) 焊丝伸出长度 焊丝伸出焊嘴的长度称为焊丝伸出长度, 影响熔深和成形。焊丝伸出过长, 其电阻热增大, 熔化速度快, 使熔深减小。焊丝伸出长度大, 焊丝易发生抖动, 堆焊成形差。若焊丝伸出太短, 焊嘴离工件太近, 会干扰焊剂的埋弧, 且易烧坏焊嘴。根据经验, 焊丝伸出长度约为焊丝直径的 8 倍, 一般为 10~18mm。

(8) 预热温度 预热的主要目的是降低堆焊过程中堆焊金属及热影响区的冷却速度, 降低淬硬倾向并减少焊接应力, 防止母材和堆焊金属在堆焊过程中发生相变导致裂纹产生。预热温度的确定需依据母材以及堆焊材料的碳质量分数和合金含量而定, 碳和合金元素的质量分数越高, 预热温度应越高。图 9-17 给出了预热温度与材料中碳质量分数的关系。

5. 埋弧堆焊实例

埋弧堆焊主要应用于中大型零件表面的强化和修复, 如轧辊、车轮轮缘、曲轴、化工容器和核反应堆压力容器衬里等。其中, 应用最多的是轧辊表面堆焊, 如图 9-18 所示。

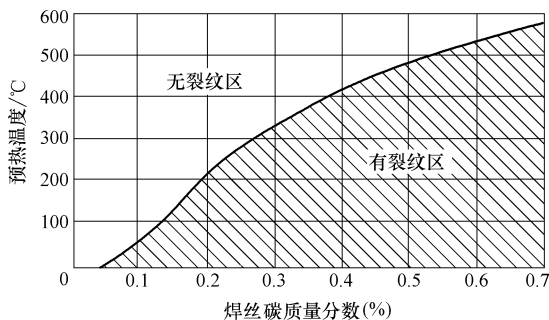


图 9-17 预热温度与材料中碳质量分数的关系

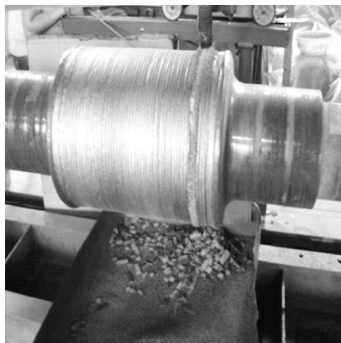


图 9-18 轧辊的埋弧堆焊

轧辊是轧钢厂消耗量很大的关键备件, 轧辊的质量和使用寿命不仅影响到钢坯(材)的产量和质量, 还会影响到钢材的生产成本。目前, 已从修复轧辊的磨损表面发展到堆焊各种耐磨合金, 以提高使用寿命; 也有用堆焊技术制造复合轧辊的, 大大延长了使用寿命。图 9-19 所示为埋弧堆焊在轧辊修复上的应用。

钢轧辊的埋弧堆焊工艺过程如下:

1) 钢轧辊堆焊前必须进行表面清理。

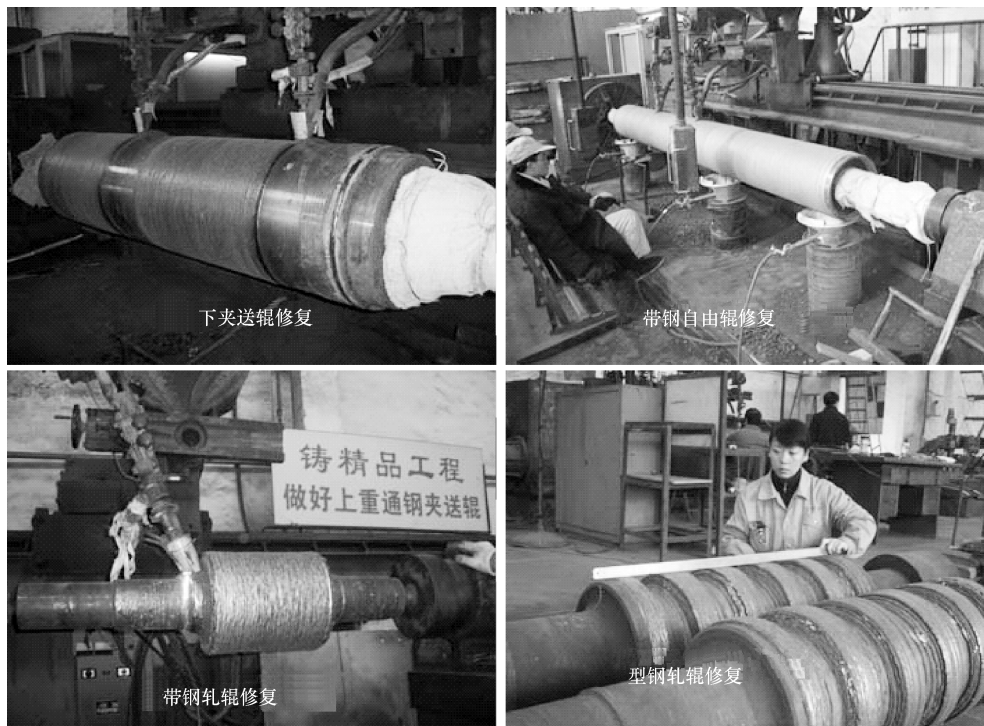


图 9-19 埋弧堆焊在轧辊修复上的应用

- 2) 经过表面清理的轧辊放入轧辊预热炉中经过一定时间的预热。
- 3) 在轧辊达到一定的温度后进行钢轧辊的自动埋弧堆焊。
- 4) 对轧辊进行缓冷。
- 5) 对堆焊完成的轧辊进行堆焊层的外观质量检验。
- 6) 轧辊在使用前进行车削加工。

轧辊表面的强化和修复一般都是采用单丝、多丝埋弧堆焊，针对大型轧辊的不同材质（50CrMo、70Cr3Mo、75CrMo）以及轧制的特性要求，可选用马氏体不锈钢或耐磨性、强韧性和热稳定性好的 Cr-Mo-V（或 Cr-Mo-W-V-Nb）合金工具钢成分的埋弧堆焊药芯焊丝材料进行堆焊修复，如 H30Cr13、H3Cr2W8VA、H30CrMnSiA 等。所应用的焊剂有熔炼型焊剂，如 HJ431、HJ150、HJ260 等；也可应用烧结焊剂，如 SJ304、SJ102。

在堆焊过程中，当堆焊合金与轧辊基体金属相变温度差别较大时，会产生较大的应力，堆焊层容易产生裂纹。所以轧辊堆焊前应预热，堆焊后应缓冷。

合理确定轧辊堆焊参数的基本要求是电弧燃烧稳定、堆焊焊缝成形良好、电能消耗最少、生产效率较高，总的原则是“小电流、低电压、薄层多次”。钢轧

辊埋弧堆焊的焊接参数见表 9-9。

表 9-9 钢轧辊埋弧堆焊的焊接参数

焊丝 (直径 3mm)	焊剂	预热温度 /℃	堆焊电流 /A	电弧电压 /V	送丝速度 / (m/min)	堆焊速度 / (mm/min)	单层堆焊厚度 /mm
30CrMnSiA	HJ430	250~300	300~350	32~35	1.4~1.6	500~550	4~6
20Cr13、30Cr13	HJ150	250~300	280~300	28~30	1.5~1.8	600~650	4~6
3Cr2W8V	HJ260	300~350	280~320	30~32	1.5~1.8	600~650	4~6

大型水轮发电机主部件转轮室常年处于水下，叶轮在转轮室中高速运转，使得转轮室的内球面必须具有较强的耐磨性和耐蚀性。

在以往的生产中，转轮室的内球面大多使用镶焊不锈钢板来完成，尽管能够保证质量，但是加工周期较长，使得生产任务较忙时生产计划的安排和实施有一定的难度，而使用埋弧堆焊不锈钢层，在保证产品质量的同时又大大提高了生产效率。图 9-20 所示为埋弧堆焊在大型水轮发电机主部件转轮室上的应用。



图 9-20 埋弧堆焊在大型水轮发电机主部件转轮室上的应用

9.3.4 CO₂ 气体保护堆焊

1. CO₂ 气体保护堆焊的原理

CO₂ 气体保护堆焊是以 CO₂ 气体作为保护气体，依靠焊丝与焊件之间产生的电弧熔化金属形成堆焊层，图 9-21 所示 CO₂ 气体保护堆焊原理图。

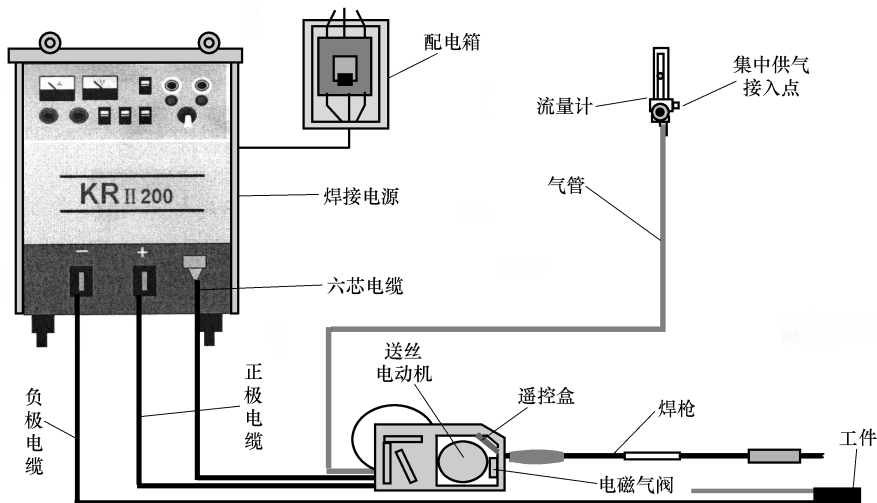


图 9-21 CO₂ 气体保护堆焊原理图

在堆焊过程中 CO_2 气体从喷嘴中吹向电弧区,把电弧、熔池与空气隔开形成一个气体保护层,防止空气对熔化金属的有害作用,从而获得高质量的堆焊层。

2. CO_2 气体保护堆焊的特点

CO_2 气体保护堆焊的优点是堆焊层质量好、耐腐蚀、抗裂性能强、堆焊层变形小、堆焊层硬度均匀、生产效率高、成本低;其缺点是不便于调整堆焊层成分、稀释率高、飞溅大。

3. CO_2 气体保护堆焊的焊接参数

CO_2 气体保护堆焊的焊接参数有电源极性、焊丝及焊丝直径、焊接电流、电弧电压、堆焊螺距、电感、 CO_2 气体流量以及焊丝伸出长度等。

(1) 电源极性 CO_2 气体保护堆焊一般采用直流反接,电弧稳定,飞溅小,熔深大。堆焊比较特殊,可采用直流正接,电弧热量比较高,焊丝熔化速度快,生产效率高,熔深浅,焊道高度大。

(2) 焊丝与电流 CO_2 气体保护堆焊常用焊丝有 H10MnSi、H08Mn2Si、H04MnSiA 等。目前堆焊使用的焊丝直径有 $\phi 1.6\text{mm}$ 、 $\phi 1.2\text{mm}$ 、 $\phi 2.0\text{mm}$ 等。生产实践表明,使用 $\phi 1.6\text{mm}$ 焊丝时,堆焊电流为 $140\sim 180\text{A}$,适宜的电压为 20V ;使用 $\phi 2.0\text{mm}$ 焊丝时,堆焊电流为 $190\sim 210\text{A}$,适宜的电压为 21V 。

(3) 堆焊速度 堆焊速度影响焊道宽度及堆焊层的形成,对焊道高度影响不大。速度越快焊道越窄,相邻焊道之间的实际厚度越小。因此,选择堆焊速度时,要消除焊道间的明显沟纹。

(4) 堆焊螺距 堆焊螺距增大,相邻焊道间距离增加,相互搭接部分尺寸减小,焊道间沟纹明显,焊后机械加工量大。堆焊螺距太小,会使母材熔深变小,焊层与母材结合不牢,甚至出现虚焊现象。

(5) 电感 电感影响堆焊过程的稳定性和飞溅。电感过大,短路电流增长速度慢,短路次数少,出现大颗粒的飞溅和熄弧,并使引弧困难,易产生焊丝成段炸断。反之,电感太小,短路电流增长速度太快,会造成很细的颗粒飞溅,焊缝边缘不齐,成形不良。

4. CO_2 气体保护堆焊实例——C50 型铁路货车下心盘 CO_2 气体保护堆焊

铁道车辆的上、下心盘是台车和车架的配合部位,整个车辆载荷就是通过上、下心盘传递给台车的。由于上、下心盘间存在很大的压力并在行车过程中不断相互摩擦,因而其接触部分很容易被磨损。图 9-22 所示为 C50 型铁路货车下心盘,其材质为 ZG230-450,当其直径磨损过限时,必须进行堆焊修复。

(1) 堆焊技术要求 采用 CO_2 气体保护堆焊修复下心盘的技术要求是:恢复原形尺寸并留出 2mm 加工余量,堆焊层不允许有裂纹、气孔及其他缺陷,焊后不致产生过大的翘曲变形,以免增加矫正工时;堆焊层应具有一定的耐磨性能,但其硬度不影响焊后切削加工,堆焊层厚度应尽可能均匀一致,以减少焊后

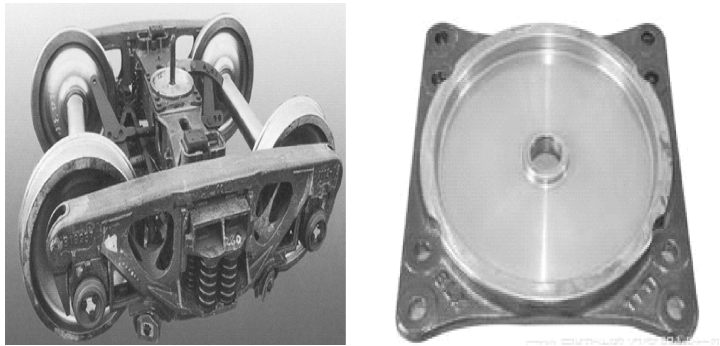


图 9-22 C50 型铁路货车下心盘

的切削加工量。

(2) 堆焊材料 焊丝采用直径 1.6~2.5mm 的 H08Mn2Si，保护气体采用纯度不低于 99.5% 的 CO₂，使用前进经放水处理。

(3) 堆焊参数 选择堆焊参数时，除应考虑采用直流反接、电压和电流合理匹配、输出电抗和气体流量以及焊丝伸出长度大小适当外，还应根据零件的修复尺寸，即所需堆焊层厚度决定堆焊层数，再根据每一层的堆高确定合适的堆焊速度。此外，堆焊螺距也是一个十分重要的规范参数，一般取焊道熔宽的一半。下心盘的堆焊参数见表 9-10。

表 9-10 C50 型铁路货车下心盘 CO₂ 气体保护堆焊参数

焊丝直径 /mm	焊接电流 /A	电弧电压 /V	堆焊速度 /(m/h)	气体流量 /(L/min)	焊丝伸出长度 /mm	堆焊螺距 /mm
1.6	180	23	19	15	24	4
2.0	210	24	20	18	25	4

(4) 操作技术 堆焊顺序在工艺上虽无严格要求，但通常都是先焊圆平面，再焊外缘内侧面，最后焊中心销孔外圆面。一般由工件内向工件外堆焊。

在堆焊过程中，若焊枪至工件的距离发生变化，导致气体保护不良、堆焊过程不稳定、金属飞溅加剧，应及时通过焊枪位手柄对焊枪位置进行微调。

CO₂ 气体保护堆焊的生产率比焊条电弧堆焊高 3.1 倍，焊后翘曲变形小，只有 2~3mm。H08Mn2Si 焊丝的焊层耐磨性比较好，因此提高了下心盘的使用寿命。

甘蔗压榨机的榨辊轴的轴颈部位承受负荷大、工作环境恶劣，跟随蔗汁一起溅入轴瓦和轴颈之间的泥沙等杂物，大大加剧了轴颈的磨损，使轴颈直径受损变小，并出现深浅不一的环形伤痕，造成整个榨辊轴不能使用，只能更换新辊。图 9-23 所示为甘蔗压榨机 CO₂ 气体保护堆焊。

许多旧辊除轴颈严重磨损外，整体质量尚好，具备修复价值。榨辊轴的材质多为 40Cr 钢，通过对其焊接性进行分析，采用 CO_2 气体保护自动堆焊进行修复，焊丝选用 H08Mn2SiA，直径 0.8mm，焊接电流 100A，共堆焊两层，焊后保温 2h 空冷。修复后榨辊轴运行正常，满足压榨工艺要求，节约了大量资金。图 9-24 所示为 CO_2 气体保护自动堆焊进行修复的榨辊轴。

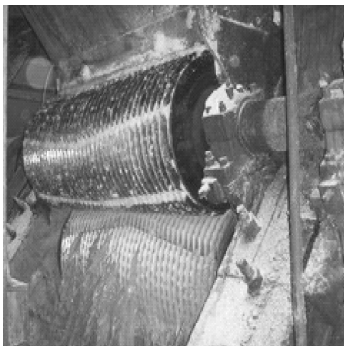


图 9-23 甘蔗压榨机 CO_2 气体保护堆焊



图 9-24 CO_2 气体保护自动堆焊进行修复的榨辊轴

9.3.5 电渣堆焊

1. 电渣堆焊的原理

电渣堆焊是利用电流通过液态熔渣产生的电阻热作为热源，将电极和焊件表面熔化，冷却后形成堆焊层的工艺方法。

2. 电渣堆焊的特点

电渣堆焊的特点是熔敷率很高，稀释率低，质量好；堆焊层和热影响区过热，堆焊后需要进行正火处理。电渣堆焊主要用于需要堆焊较厚堆焊层、堆焊表面形状简单的焊件。

3. 电渣堆焊的参数

(1) 焊接电压 精确控制焊接电压对带极电渣堆焊具有重要意义，电压太低时，有带极粘连母材的倾向；电压太高时，电弧现象明显增加，熔池不稳定，飞溅也增大，推荐的焊接电压可在 20~30V 之间优选。

(2) 焊接电流 焊接电流对带极电渣堆焊质量影响也较大。焊接电流增加，焊道的熔深、熔宽、堆高均随之增加，而稀释率略有下降，但电流过大，飞溅会增加。不同宽度的带极应选择不同的焊接电流，如对 $\phi 75\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ 的带极，电流可在 1000~1300A 之间优选。

(3) 焊接速度 随着焊接速度的增加，焊道的熔宽和堆高减小，熔深和稀释率增加，焊速过高，会使电弧发生率增加，为控制一定的稀释率，保证堆焊层性能，焊接速度一般控制在 15~425mm/min。

9.3.6 等离子弧堆焊

1. 等离子弧堆焊的原理

等离子弧堆焊是利用联合型或转移型等离子弧为热源，将焊丝或合金粉末送入等离子弧区进行堆焊的工艺方法。图 9-25 所示为等离子弧堆焊示意图。

2. 等离子弧堆焊的特点

与其他堆焊热源相比，等离子弧温度高，能量集中，燃烧稳定，能迅速而顺利地堆焊难熔材料，生产效率高；熔深可以自由调节，稀释率很低，堆焊层的强度和质​​量高；是一种低稀释率和高熔敷率的堆焊方法。等离子弧堆焊的主要缺点是：设备复杂、堆焊成本高，堆焊时有噪声、辐射和臭氧污染等。

3. 等离子弧堆焊的工艺

等离子弧堆焊按堆焊材料的形状，可分为填丝等离子弧堆焊和粉末等离子弧堆焊两种。

(1) 填丝等离子弧堆焊 填丝等离子弧堆焊又分为冷丝、热丝、单丝、双丝等离子弧堆焊。

1) 冷丝等离子弧堆焊。以等离子弧作为热源，填充丝直接被送入焊接区进行堆焊。拔制的焊丝借机械送入，铸造的填充棒用手送入。这种方法比较简单，堆焊层质量也较稳定，但效率较低，目前已很少使用。

2) 热丝等离子弧堆焊。采用单独预热电源，利用电流通过焊丝产生的电阻热预热焊时，再将其送入等离子弧区进行堆焊。焊丝利用机械送入，既可以是单热丝，也可以是双热丝，如图 9-26 所示。

由于填充丝预热，使熔敷率大大提高，而稀释率则降低很多，且可除去填充丝中的氢，大大减少了堆焊层中的气孔。

(2) 粉末等离子弧堆焊 粉末等离子弧堆焊是将合金粉末自动送入等离子弧区实现堆焊

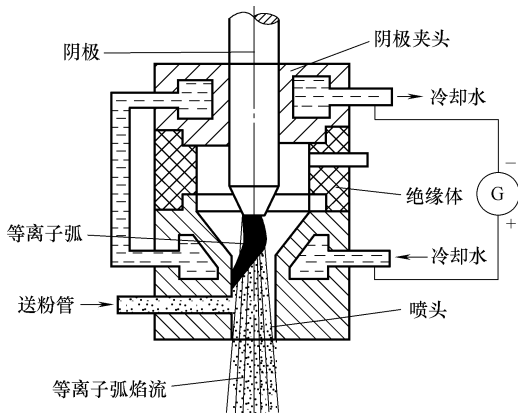


图 9-25 等离子弧堆焊示意图

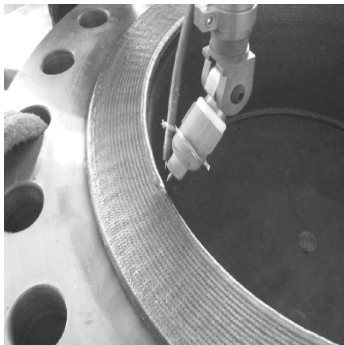


图 9-26 填丝等离子弧对焊

的方法,也称为喷焊。粉末等离子弧堆焊采用 Ar 气作为电离气体,通过调节各种焊接参数,控制过渡到工件的热量,可获得熔深浅、稀释率低、成形平整光滑的优质涂层。

等离子弧堆焊一般采用两台具有陡降外特性的直流弧焊机作为电源,将两台焊机的负极并联在一起接至高频振荡器,再由电缆接至喷枪的钨钨极,其中一台焊机的正极接喷枪的喷嘴,用于产生非转移弧,另一台焊机的正极接工件,用于产生转移弧,Ar 作离子气,通过电磁阀和转子流量计进入喷焊枪。接通电源后,借助高频火花引燃非转移弧,进而利用非转移弧射流在电极与工件间造成的导电通道,引燃转移弧。在建立转移弧的同时或之前,由送粉器向喷枪供粉,吹入电弧中,并喷射到工件上。转移弧一旦建立,就在工件上形成合金熔池,使合金粉末在工件上“熔融”,随着喷枪或工件的移动,液态合金逐渐凝固,最终形成合金堆焊层,如图 9-27 所示。

等离子弧粉末堆焊的特点是稀释率低,一般控制在 5%~15%,有利于充分保证合金材料的性能,如焊条电弧堆焊需要堆焊 5mm,而等离子弧堆焊则只需堆焊 2mm。等离子弧温度高,且能量集中,工艺稳定性好,指向性强,外界因素的干扰小,合金粉末熔化充分,飞溅少,熔池中熔渣和气体易于排除,从而使获得的熔敷层质量优异,熔敷层平整光滑,尺寸范围宽,且可精确控制,一次堆焊层宽度可控制在 1~150mm,厚度为 0.25~8mm,这是其他堆焊方法难以达到的。此外,等离子弧粉末堆焊生产率高,易于实现机械化和自动化操作,能减轻劳动强度。

等离子弧粉末堆焊主要用于阀门密封面、模具刃口、轴承、涡轮叶片等耐磨零部件的表面堆焊,以提高这些零件或工件的表面强度和耐磨性,是目前广泛应用的一种等离子弧堆焊方法。

我国是煤炭大国,采煤机截齿是落煤及碎煤的主要工具,也是采煤及巷道掘进机械中的易损件之一。为了解决截齿在采煤过程中的快速磨损失效问题,采用等离子弧自动堆焊方式在 20CrMnTi 或 20CrMnMo 钢截齿锥顶(硬质合金刀头)以下齿体部位沿圆周方向堆焊一个宽度 20~30mm、厚 2~3mm 的环形 Cr-Mo-V-Ti 耐磨堆焊层。图 9-28 所示为等离子弧自动堆焊方式形成的耐磨堆焊层。

采用等离子弧自动堆焊后进行刀头钎焊工艺,利用钎焊热循环对等离子堆焊层进行二次硬化处理,彻底解决钎焊过程对齿头造成的退火软化难题,延长硬质

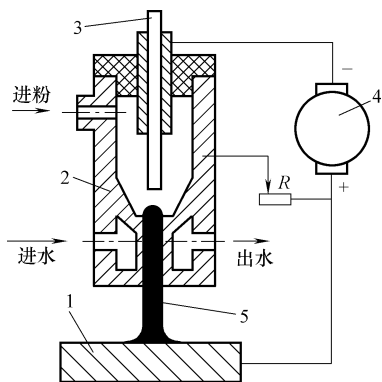


图 9-27 粉末等离子弧堆焊示意图

1—工件 2—喷嘴 3—钨棒
4—电源 5—通道

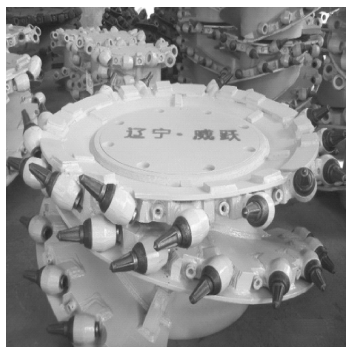


图 9-28 等离子弧自动堆焊方式形成的耐磨堆焊层

合金刀头的服役期。图 9-29 所示为等离子弧自动堆焊和钎焊的硬质合金刀头。

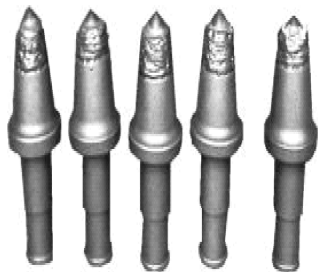


图 9-29 等离子弧自动堆焊和钎焊的硬质合金刀头

9.3.7 振动电弧堆焊

1. 振动电弧堆焊的原理

振动电弧堆焊的工作原理是焊丝在送进的同时按一定频率振动，造成焊丝与工件周期性的短路、放电，使焊丝在 12~22V 较低电压下熔化，并稳定地堆焊到工件表面。

2. 振动电弧堆焊的特点

振动电弧堆焊的优点是熔池浅、热影响区小、堆焊层薄而均匀、工件变形较小、生产率较高、劳动条件较好。其缺点是振动电弧堆焊时焊剂的保护作用差，氢、氧、氮易浸入电弧区和熔池，在堆焊层与基体的结合处易产生针眼状气孔；堆焊层氢含量高，易产生裂纹；堆焊层受热和冷却不均匀，易造成组织和硬度不均匀。为了防止焊丝和焊嘴熔化粘连或在焊嘴上结渣，需向焊嘴供给少量冷却液。



3. 振动电弧堆焊的设备

振动电弧堆焊的设备主要有以下几部分组成：

- 1) 堆焊机床。
- 2) 堆焊机头。堆焊机头用以使焊丝按一定频率和振幅振动，并以一定速度送入堆焊处。按产生振动的方式不同可分为电磁式和机械式。
- 3) 电源。一般采用直流电源。
- 4) 电气控制柜和冷却液供给装置。

第 10 章

表面微细加工技术



【学习目标】

- 熟悉表面微细加工技术。
- 掌握微细电火花加工、超声波微细加工。
- 了解高能束微细加工、电解微细加工以及纳米电子技术。



【导入案例】

微型飞行器实际上是一套复杂的，可在空中飞行的高水平多功能微型机电系统。它可在山区、城市或室内等复杂环境下进行侦察、作战、跟踪尾随，还可在化学或辐射等有害环境下执行特殊任务。由于它具有价格低廉、便于携带、操作简单、隐蔽性强等特点，备受使用者青睐，有希望成为一种多用途军民两用装备。图 10-1 所示为爱普生公司采用表面微细加工技术开发出的一种微型飞行器，这种飞行器高 7cm，螺旋桨直径约 13cm，质量为 8.9g，由螺旋桨双翼反向旋转升空，可自行控制飞行姿势，前后左右移动自如，是集多个“世界之最”于一身的高精产品。

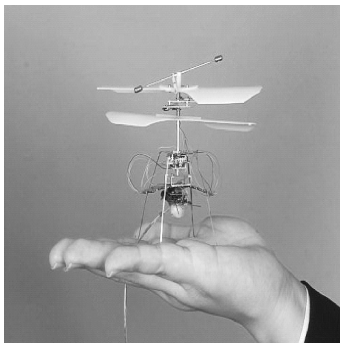


图 10-1 爱普生公司推出的微型飞行器

10.1 概述

所谓表面微细加工技术是一种加工尺寸从微米到纳米量级的制造微小尺寸元器件或薄膜图形的先进制造技术。从广义的角度来讲，微细加工包括各种传统精

密加工方法和与传统精密加工方法完全不同的方法,如切削、磨料加工、电火花加工、电解加工、化学加工、超声波加工、微波加工、等离子体加工、外延生产、激光加工、电子束加工、粒子束加工、光刻加工、电铸加工等。从狭义的角度来讲,微细加工主要是指半导体集成电路制造技术,因为微细加工和超微细加工是在半导体集成电路制造技术的基础上发展的,特别是大规模集成电路和计算机技术的技术基础,是信息时代、微电子时代、光电子时代的关键技术之一。

表面微细加工技术是表面工程技术的一个重要组成部分。随着高新技术的不断涌现,大量先进产品对微细加工技术的要求越来越高,在精细化上已从微米级、亚微米级发展到纳米级。表面微细加工技术根据其加工机理不同,可以分为以下三类:

(1) 分离加工 分离加工是将材料的某一部分分离出去的加工方式,如切削、分解、刻蚀、蒸发、溅射、破碎等。它包括光刻、化学刻蚀、电子束加工、激光加工等方法。

(2) 结合加工 结合加工是指同种或不同种材料的附加或相互结合的加工方式,如蒸镀、沉积、渗入、生长、粘接等。

(3) 变形加工 变形加工是使材料形状发生变化的加工方式,如塑性变形加工、流体变形加工等。它包括热流表面加工、液流抛光、电磁成形等方法。

微小尺寸和一般尺寸加工不同,主要表现在以下几个方面:

1) 精度的表示方法。在微小尺寸加工时,由于加工尺寸很小,精度就必须用尺寸的绝对值来表示,即用取出的一块材料的大小来表示,从而引入加工单位尺寸的概念。

2) 微观机理。以切削加工为例,从工件的角度来讲,一般加工和微细加工的最大区别是切屑的大小。一般的金属材料由微细的晶粒组成,晶粒直径为数微米到数百微米。一般加工时,吃刀量较大,可以忽略晶粒的大小,而作为一个连续体来看待,因此可见,一般加工和微细加工的机理是不同的。

3) 加工特征。微细加工和超微细加工以分离或结合原子、分子为加工对象,以电子束、激光束、粒子束为加工基础,采用沉积、刻蚀、溅射、蒸镀等手段进行各种处理。

10.2 微细加工方法

10.2.1 微细超声波加工

超声波加工是近几十年发展起来的一种加工方法,它弥补了电火花加工和电化学加工的不足。电火花加工和电化学加工一般只能加工导电材料,不能加工不

导电的非金属材料。而超声波加工不仅能加工硬脆金属材料，而且更适合于加工不导电的硬脆非金属材料，如玻璃、陶瓷、半导体等。同时超声波还可以用于清洗、焊接、探伤等。

1. 超声波的特性

超声波是声波的一部分，它可以在气体、液体和固体介质中传播，但由于超声波频率高、波长短、能量大，所以传播时方向性强，反射、折射、共振及损耗等现象更显著。超声波具有传递很强的能量、空化作用、反射、透射和折射现象、在一定条件下会产生波的干涉和共振现象等性质。

2. 超声波加工的基本原理

超声波加工是利用工具端面作超声频振动，通过磨料悬浮液加工脆硬材料的一种成形方法。超声波加工原理如图 10-2 所示。加工时，由超声波发生器产生的 16000Hz 以上的高频电流作用在超声波换能器振动系统上产生机械振动，经变幅杆放大后可在工具端面产生纵向振幅达 0.01~0.1mm 的超声波振动。工具的形状和尺寸取决于被加工面的形状和尺寸，常由韧性材料制成，如未淬火的碳素钢。工具与工件之间充满工作液，工作液通常是在水或煤油中混有碳化硼、氧化铝等磨料的悬浮液。加工时，由超声波换能器引起的工具端部的振动传送给工作液，使磨料获得巨大的加速度，猛烈撞击工件表面，再加上超声波工作液中的空化作用，来实现磨料对工件的冲击破碎，完成切削功能。通过选择不同工具的端部形状和不同的运动方法，可进行不同的微细加工。图 10-3 所示为超声波发生器。

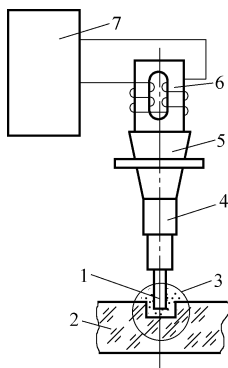


图 10-2 超声波加工原理

1—工具 2—工件 3—磨料悬浮液 4、5—变幅杆
6—超声换能器 7—超声波发生器

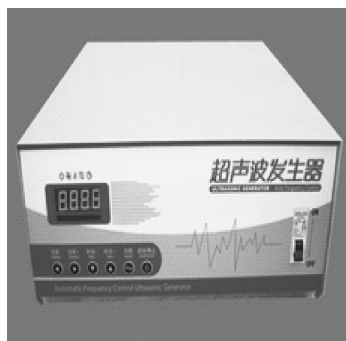


图 10-3 超声波发生器

由此可见，超声波加工是磨粒在超声波振动作用下的机械撞击和抛磨作用以及超声波空化作用的综合结果，其中磨粒的撞击作用是主要的。既然超声加工是

基于局部撞击作用,因此就不难理解,越是脆硬的材料,受撞击作用遭受的破坏越大,越易超声加工。相反,脆性和硬度不大的韧性材料,由于它的缓冲作用而难以加工。根据这个道理,人们可以合理选择工具材料,使之既能撞击磨粒,又不致使自身受到破坏,例如用 45 钢作工具即可满足上述要求。

3. 超声波加工的特点

1) 适合于加工各种硬脆材料,特别是不导电的非金属材料。例如,玻璃、陶瓷(氧化铝、氮化硅等)、石英、锗、硅、石墨、玛瑙、宝石、金刚石等。对于导电的硬质金属材料如淬火钢、硬质合金、不锈钢、钛合金等,也能进行加工,但加工生产率较低。

2) 由于工具可用较软的材料做成较复杂的形状,故不需要使工具和工件做比较复杂的相对运动,因此超声波加工机床的结构比较简单,只需一个方向轻压进给,操作、维修方便。但若需要加工尺寸较大、形状复杂而精密的三维结构的零件,仍需设计和制造三坐标数控超声波加工机床。

3) 去除加工材料是靠极小磨料瞬时局部的撞击作用,故工件表面的宏观切削力很小,切削应力、切削热很小,不会引起变形及烧伤,表面粗糙度 Ra 值可达 $0.63 \sim 0.08 \mu\text{m}$ 尺寸精度可达 $0.01 \sim 0.02 \text{mm}$,也适于加工薄壁、窄缝、低刚度零件。

4) 超声波加工设备的几何尺寸较小,设备成本低。

5) 超声波加工的面积不够大,而且工具头磨损较大,故生产率较低。

6) 圆柱形孔深度以工具直径的 5 倍为限。

7) 工具的磨损使钻孔的圆角增加,尖角变成了圆角,这意味着为了钻出精确的不通孔,更换工具是很重要的。

8) 由于进入工具中心处的有效磨粒较少,因悬浮液的分布不适当,使型腔的底部往往不能加工得很平。有时由于工具横截面的形状,使重心不在中心线上而产生强烈的横向振动,故加工表面的精度有所降低。在这种情况下,唯一的解决办法是重新设计工具。

4. 超声波加工的应用

超声波加工的生产率较虽然低,但其加工精度、表面粗糙度都比较好,而且能加工半导体、非导体的脆硬材料,如玻璃、石英、宝石、玉石、钨及合金、玛瑙、金刚石等,除此之外,也可以加工宝石轴承、拉丝模、喷丝头,还可以用于超声抛光、光整加工、复合加工,也可用于清洗、焊接、医疗、电镀、冶金等许多方面,随着科技的发展,超声波加工应用前景越来越广泛。

(1) 型腔、型孔加工 超声波加工目前在各工业部门中主要用于对脆硬材料加工圆孔、型孔、型腔、套料、微细孔等。

(2) 切割加工 用普通机械加工切割脆硬的半导体材料是很困难的,采用

超声波切割则较为简单。图 10-4 所示为用超声波加工法切割单晶硅片。

(3) 复合加工 在超声波加工硬质合金、耐热合金等硬质金属材料时，加工速度较低，工具损耗较大。为了提高加工速度及降低工具损耗，可以把超声波加工和其他加工方法相结合进行复合加工。例如采用超声波与电化学或电火花加工相结合的方法来加工喷油嘴、喷丝板上的小孔或窄缝，可以大大提高加工速度和质量。

(4) 超声波清洗 超声波清洗的原理主要是基于超声频振动在液体中产生的交变冲击波和空化作用。超声波在清洗液（汽油、酒精、丙酮等）中传播时，液体分子往复高频振动产生正负交变的冲击波。当声强达到一定值时，液体中急剧生长微小空化气泡并瞬时强烈闭合，产生的微冲击波使被清洗物表面的污物遭到破坏，并从被清洗表面上脱落下来。即使是被清洗物上的窄缝、细小深孔、弯孔中的污物，也很易被清洗干净。虽然每个微气泡的作用并不大，但每秒钟有上亿个空化气泡在作用，就具有很好的清洗效果。图 10-5 所示为超声波清洗机。

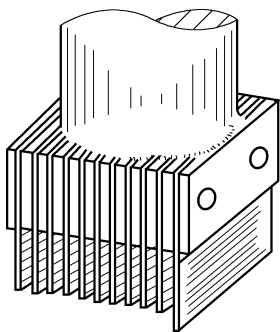


图 10-4 用超声波切割单晶硅片



图 10-5 超声波清洗机

(5) 超声波焊接 超声波焊接的原理是利用超声频振动作用，去除工件表面的氧化膜，显露出新的本体表面，在两个被焊工件表面分子的高速振动撞击下，摩擦发热并亲和粘接在一起。它不仅可以焊接尼龙、塑料以及表面易生成氧化膜的铝制品等，还可以在陶瓷等非金属表面挂锡、挂银、涂覆熔化的金属薄层等。

10.2.2 微细磨料加工

所谓精密和超精密磨料加工就是利用细粒度的磨粒和微粉对黑色金属、硬脆材料等进行加工，以得到高加工精度和低表面粗糙度。精密和超精密磨料加工可分为固结磨料和游离磨料两大类。固结磨料加工是将磨料或微粉与黏结剂粘合在一起，形成一定的形状并具有一定强度，再采用烧结、粘接、涂覆等方法形成砂轮、砂条、磨石、砂带等磨具；游离磨料加工中磨料或微粉不是固结在一起，而

是呈游离状态。

1. 固结磨具精密磨削机理

精密磨削是指加工精度为 $1\sim 0.1\mu\text{m}$ 、表面粗糙度 Ra 值达到 $0.2\sim 0.01\mu\text{m}$ 的磨削方法。表面粗糙度 Ra 值达到 $0.01\mu\text{m}$ 以下, 表面光泽如镜的磨削方法, 称为镜面磨削。

(1) 微刃的微切削作用 在精密磨削中, 通过较小的修整导程和修整深度来精细地修整砂轮, 使磨粒具有较好的微刃性。这种砂轮磨削时, 同时参加切削的刃口增多, 深度减小, 由于微刃的微切削作用形成了表面粗糙度值较小的表面。

(2) 微刃的等高切削作用 微刃是由砂轮的精细修整形成的, 分布在砂轮表层的同一深度上的微刃数量多、等高性好 (即细而多的切削刃具有平坦的表面), 使得加工表面的残留高度极小, 因而形成了小的表面粗糙度值。

(3) 微刃的滑挤、摩擦、抛光作用 砂轮修整后出现的微刃切削开始比较锐利, 切削作用强, 随着磨削时间的增加, 微刃逐渐钝化, 同时等高性得到改善。这时切削作用减弱, 滑擦、挤压、抛光作用增强。磨削区的高温使金属软化, 钝化微刃的滑擦和挤压将工件表面凸峰碾平, 降低了表面粗糙度值。

2. 游离磨料加工技术

将游离状态下的细磨料或磨料微粉放在工件和工具之间进行研磨和抛光称为精密和超精密游离磨料加工。游离磨料加工技术是不切除或切除极薄的材料层, 用以降低工件表面粗糙度值或强化加工表面的加工方法, 多用于最终工序加工。近年来出现了许多新的游离磨料加工方法, 如磁力研磨、弹性发射加工、磁流体抛光、磨料流加工、化学机械抛光等。

10.2.3 微细光刻加工

微细光刻加工是集成电路制作工艺中的关键技术, 它是图像复印与化学腐蚀相结合的表面微细加工技术。光刻加工用照相感光来确定工件表面要蚀除的图形、线条, 因此可以加工出非常精细的文字图案, 目前已在工艺美术、机械工业和电子工业中获得了应用。

1. 光刻加工的原理

光刻加工原理是利用光致抗蚀剂 (或称光刻胶) 感光后因光化学反应, 将掩模板上的图形刻制到被加工表面上。光刻胶也称为光致抗蚀剂, 它是由感光树脂、增感剂和溶剂三部分组成的对光敏感的混合液体。光刻胶主要用来将光刻掩模板上的图形转移到元件上。根据光刻胶的化学反应机理和显影原理, 可将其分为正性胶和负性胶。

正性光刻胶感光机理是受光照后, 光刻胶发生光分解反应, 退化为可溶性的

物质，因原来光刻胶不能被溶解，显影后感光部分能被适当的溶剂溶除，未感光部分留下，所得的图形与掩膜图形相同。

负性光刻胶感光机理是受光照后，光刻胶发生光聚合反应，硬化成不可溶的物质，因原来的光刻胶能被溶解，显影后未感光部分被适当的溶剂溶除，而感光部分留下，所得的图形与掩膜图形相反。负性光刻胶在光刻工艺上应用最早，成本低，产量高，但由于它吸收显影液后会膨胀，导致其分辨率不如正性光刻胶，因此对于亚微米小尺寸加工技术，主要使用正性光刻胶作为光刻胶。

2. 光刻加工工艺

光刻加工工艺流程如图 10-6 所示，其步骤如下：

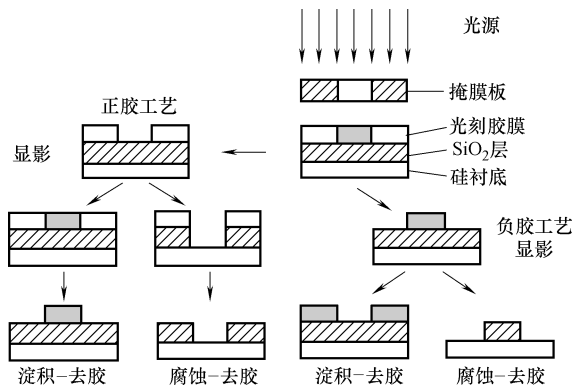


图 10-6 光刻加工工艺流程

(1) 底膜处理 底膜处理是光刻工艺的第一步，其主要目的是对底膜表面进行处理，以增强其与光刻胶之间的粘附性。

(2) 涂胶 底膜处理后，便可进行涂胶，即在底膜上涂一层黏附良好、厚度适当、均匀的光刻胶。一般采用旋转法进行涂胶，其原理是利用底膜转动时产生的离心力，将滴于膜上的胶液甩开。在光刻胶表面张力和旋转离心力的共同作用下，最终形成光刻胶膜。

(3) 前烘 前烘又称软烘，就是在一定的温度下，使光刻胶膜里面的溶剂缓慢、充分地逸出来，使光刻胶膜干燥。

(4) 曝光 曝光就是对涂有光刻胶的基片进行选择性的光化学反应，使接受到光照的光刻胶的光学特性发生改变。光刻对准曝光系统（光刻机）的发展经历了三个阶段，早期使用的是接触式曝光，后来发展为接近式曝光，目前的主流是投射式曝光。

(5) 显影与坚膜 显影就是用显影液溶解掉不必要的光刻胶，将光刻掩膜板上的图形转移到光刻胶上。显影液的选择原则是：对需要去除的那部分光刻胶膜溶解得快，溶解度大；对需要保留的那部分光刻胶膜溶解度极小。

(6) 坚膜 坚膜也是一个热处理步骤。坚膜的目的就是使残留的光刻胶溶剂全部挥发, 提高光刻胶与衬底之间的黏附性以及光刻胶的耐蚀能力。

(7) 刻蚀 刻蚀就是将涂胶前所沉积的薄膜中没有被光刻胶覆盖和保护的那部分去除掉, 达到将光刻胶上的图形转移到其下层材料上的目的。

(8) 去胶 当刻蚀完成后, 光刻胶膜已经不再有用, 需要将其彻底去除, 完成这一过程的工序就是去胶。此外刻蚀过程中残留的各种试剂也要清除掉。去胶结束, 整个光刻流程也就结束了。主要去胶方法有: 溶剂去胶、氧化去胶和等离子去胶。

3. 先进的光刻技术

由于光刻技术已经发展到极限, 用于替代光学光刻的下一代光刻技术 (NGL) 也处在大量的研发阶段, 有的已经取得了重大突破。下一代光刻技术主要有紫外线光刻 (EUVL)、X 射线光刻 (XRL)、电子束光刻 (EBL)、离子束光刻 (IBL) 等。纳米压印技术是加工聚合物结构最常用的方法, 它采用高分辨率电子束等方法将结构复杂的纳米结构图案制在印章上, 然后用预先图案化的印章使聚合物材料变形而在聚合物上形成结构团。纳米科技现在已成为备受人们关注, 最为活跃的前沿学科领域, 其发展将带来一场工业革命。纳米光刻技术可用于纳米材料制作, 纳米器件加工, 纳米长度测量, 纳米物质的物理特性研究等方面, 适于复杂器件的制造。

10.2.4 微细电解加工

微细电解加工是指在电解液中, 利用阳极金属的电化学溶解原理来去除材料的制造技术。例如, 图 10-7 中的 NaCl 溶液即为离子导体, 溶液中含有正离子 Na^+ 和负离子 Cl^- , 还有少量的 H^+ 和 OH^- 。当两类导体构成通路时, 在金属片 (电极) 和溶液的界面上, 必定有交换电子的反应, 即电化学反应。这种以电化学反应为基础对金属进行加工的方法称为电解微细加工。

电解液通常为 NaCl、 NaNO_3 、NaF、NaOH 等溶液, 需根据加工的材料来选择。电解微细加工时, 阳极金属材料是以离子状态被溶解掉, 通过控制电流的大小和电流通过的时间, 来控制工件的去除速度和去除量, 从而得到高精度、尺寸微小的零件。

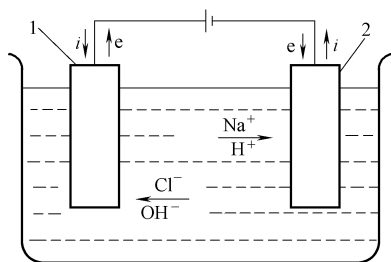


图 10-7 电化学反应原理图

1—阳极 2—阴极

10.2.5 微细电火花加工

作为微细加工技术的一个重要分支, 微细电火花加工技术具有设备简单、可

控性好、无切削力、适用性强等一系列优点，因此在微小尺寸零件的加工中获得了大量应用。

1. 微细电火花加工的原理

电火花加工 (Electrical Discharge Machining) 是指在绝缘介质中，通过工具电极和工件之间脉冲性火花放电时的电蚀现象对工件材料进行蚀出，以达到一定的形状尺寸和表面粗糙度要求的一种加工方法。微细电火花加工的原理与普通电火花加工并无本质区别。电火花加工中电极材料的蚀除过程是火花放电时的电场力、磁力、热力、流体动力、电化学及胶体化学等综合作用的过程。图 10-8 所示为线电极电火花磨削示意图。

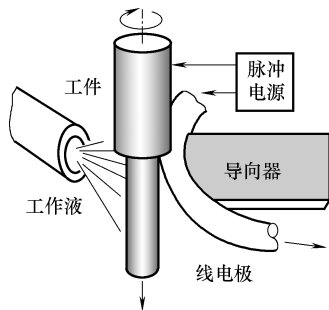


图 10-8 线电极电火花磨削示意图

2. 微细电火花加工的优点

从原理上讲，微细电火花加工具有非接触、可操控性强、加工性能与材料硬度和强度无关、无切削力等优点。对几何形体加工适用性而言，微细电火花加工不仅可以加工出平面和回转体，还可以加工出三维复杂自由曲面。微细电火花加工方法具有设备简单、可实施性强、具有三维加工能力等优点。同时，这种方法所处理的材料非常广泛，不仅可以加工各种性能优良的金属、合金，还可加工陶瓷以及硅等半导体材料。微细电火花加工技术具有强大的微尺度制造潜能，在微小尺度零件的加工中有着不可替代的优越性。

3. 微细电火花加工的关键技术

微细电火花加工一般是指用棒状电极电火花加工或用线电极电火花磨削加工微孔、微槽、窄缝、各种复杂形状及微细轴类零件的技术。由于微细电火花加工与常规电火花成形加工的基本原理并无本质区别，但因涉及微细加工尺寸范围的差异，使其又具有自身独特的技术特点。微细电火花加工的关键技术归纳如下：

(1) 高精度的微进给伺服系统 提高脉冲利用率是提高细微电火花加工效率的有效途径，要求有相应的微细电火花加工伺服系统和执行机构要有很高的响应速度和控制灵敏度。

(2) 高精度的加工系统 加工系统的精度包括定位精度和运动精度。微米级的电火花加工要保证工具电极与工件之间的精确定位，加工系统还要具备相当高的运动精度。

(3) 放电状态的实时检测 微细电火花加工过程的准确控制是通过对放电状态的检测、跟踪、反馈和调整来实现的，是实现加工过程稳定控制的重要前提条件。

(4) 放电状态的在线预测 在微细电火花的实际加工过程中，放电状态序列往往呈现出非平稳性、非线性，此时依靠放电状态检测来对加工过程进行实

时、准确控制已表现出明显的滞后性和不稳定性，因此必须对放电状态序列进行有效的预测，才能真正实现控制的实时性和精准性。

(5) 脉冲电源 在微细及小孔电火花加工中，为了克服放电面积很小（面积效应）的影响，同时也是微细及小孔零件结构要素、尺寸和精度的要求，必须使每一个单脉冲的放电痕迹能够控制在很小的尺寸范围内。为此须研制微小能量的脉冲电源，并要求波形符合要求。

(6) 电极制备 微细电火花加工属于成形复制加工，电极的制造关系到加工能否实现。微细及小孔电火花加工的尺寸决定了工具电极本身尺寸的微小化，并且电极截面直径的大小至少要比所加工的尺寸缩小两个放电间隙的距离。

(7) 工作液及其循环系统 在微细及小孔电火花加工时，由于工具电极与工件之间的间隙很小，有可能影响工作液的正常循环流动；并且微小的扰动都会影响电极加工精度，因此一般慎用强制冲液的方法进行冷却排屑，而常选用低黏度工作液，并采取电极旋转等措施帮助工作液流动，有利于排屑。

10.2.6 电子束加工

1. 电子束加工的原理

电子束加工是在真空条件下，利用聚焦后能量密度极高（ $10^6 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ ）的电子束，以极高的速度冲击到工件表面被加工部位，在极短的时间（分之一微妙）内，其能量的大部分转变为热能，使被冲击部分的工件材料达到几千摄氏度以上的高温，从而引起材料的局部熔化，被真空系统抽走。

电子束加工的基本原理是：在真空中从灼热的灯丝阴极发射出的电子，在高电压（ $30 \sim 200 \text{ kV}$ ）作用下被加速到很高的速度，通过电磁透镜会聚成一束高功率密度（ $10^5 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ ）的电子束。当冲击到工件时，电子束的动能立即转变成为热能，产生出极高的温度，足以使任何材料瞬时熔化、汽化，从而可进行焊接、穿孔、刻槽和切割等加工。由于电子束和气体分子碰撞时会产生能量损失和散射，因此，加工一般在真空中进行。图 10-9 所示为电子束加工的原理。

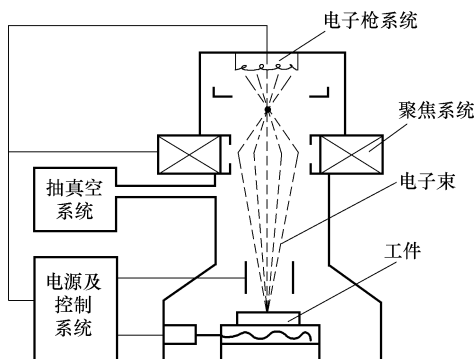


图 10-9 电子束加工的原理

2. 电子束加工的优点和缺点

(1) 电子束加工的主要优点

1) 电子束能聚焦成很小的斑点（直径一般为 $0.01 \sim 0.05 \text{ mm}$ ），且可控，可

以用于精密加工，适合于加工微小的圆孔、异形孔或槽。

2) 功率密度高，能加工高熔点和难加工材料，如钨、钼、不锈钢、金刚石、蓝宝石、水晶、玻璃、陶瓷和半导体材料等。

3) 无机械接触作用，无工具损耗问题。

4) 加工速度快，如在 0.1mm 厚的不锈钢板上穿微小孔每秒可达 3000 个，切割 1mm 厚的钢板速度可达 240mm/min。

5) 设备的使用具有高度灵活性，并可使用同一台设备进行电子束焊接、表面改善处理和其他电子束加工。

6) 电子束加工是在真空状态下进行的，对环境几乎没有污染。

7) 对于各种不同的被处理材料，其效率可高达 75%~98%，而所需的功率则较低。

8) 能量的发生和供应源可精确地灵活移动，并具有高的加工生产率。

9) 可方便地控制能量束，实现加工自动化。

(2) 电子束加工的主要缺点

1) 由于使用高电压，会产生较强的 X 射线，必须采取相应的安全措施。

2) 需要在真空装置中进行加工。

3) 设备造价高。电子束加工对设备和系统的真空度要求较高，使得电子束加工价格昂贵，一定程度上限制了其在生产中的应用。

图 10-10 所示为采用三束电子束同时焊接齿轮的实例，结果表明与单束电子束焊接相比，此种方式可以明显减小齿轮焊接变形，而且大大提高了加工效率。

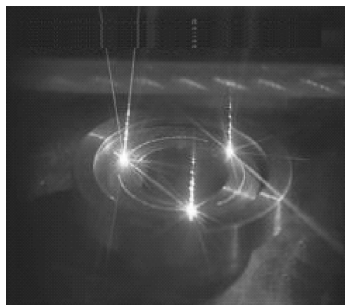


图 10-10 三束电子束同时焊接齿轮

10.2.7 微细激光加工

激光加工是指利用激光束投射到材料表面产生的热效应来完成加工的过程，包括激光焊接、激光切割、表面改性、激光打标、激光钻孔和微加工等。用激光束对材料进行各种加工，如打孔、切割、划片、焊接、热处理等。激光能适应任何材料的加工制造，尤其在一些有特殊精度要求、特别的场合和特种材料的加工制造方面起着无可替代的作用。

1. 激光加工的原理

激光加工是将激光束照射到工件的表面，以激光的高能量来切除、熔化材料以及改变物体表面性能。由于激光加工是无接触式加工，工具不会与工件的表面直接摩擦产生阻力，所以激光加工的速度极快、加工对象受热影响的范围较小而且不会产生噪声。由于激光束的能量和光束的移动速度均可调节，因此激光加工

可应用到不同层面和范围上。

2. 激光加工的特点

激光具有的宝贵特性决定了激光在加工领域有独特的优势:

- 1) 由于它是无接触加工, 并且高能量激光束的能量及其移动速度均可调, 因此可以实现多种加工目的。
- 2) 它可以加工多种金属和非金属, 特别能加工具有高硬度、高脆性及高熔点的材料。
- 3) 激光加工过程中无“刀具”磨损, 无“切削力”作用于工件。
- 4) 激光加工过程中, 激光束能量密度高, 加工速度快, 并且是局部加工, 对非激光照射部位没有影响或影响极小。因此, 其热影响区小, 工件热变形小, 后续加工量小。
- 5) 它可以通过透明介质对密闭容器内的工件进行各种加工。
- 6) 由于激光束易于导向、聚集, 实现作各方向变换, 极易与数控系统配合, 对复杂工件进行加工, 因此是一种极为灵活的加工方法。
- 7) 使用激光加工, 生产效率高, 质量可靠, 经济效益好。

3. 激光打孔

采用脉冲激光器可进行打孔, 脉冲宽度为 $0.1 \sim 1\text{ms}$, 特别适于打微孔和异形孔, 孔径为 $0.005 \sim 1\text{mm}$ 。激光打孔已广泛用于钟表和仪表的宝石轴承、金刚石拉丝模、化纤喷头头等工件的加工。

4. 激光切割、划片与刻字

在造船、汽车制造等工业中, 常使用百瓦至千瓦级的连续 CO_2 激光器对大工件进行切割, 既能保证精确的空间曲线形状, 又有较高的加工效率。对小工件的切割, 常用中、小功率固体激光器或 CO_2 激光器。在微电子学中, 常用激光切割硅片或切窄缝, 速度快、热影响区小。用激光可对流水线上的工件刻字或打标记, 并不影响流水线的速度, 刻划出的字符可永久保持。图 10-11 所示为激光加工图。

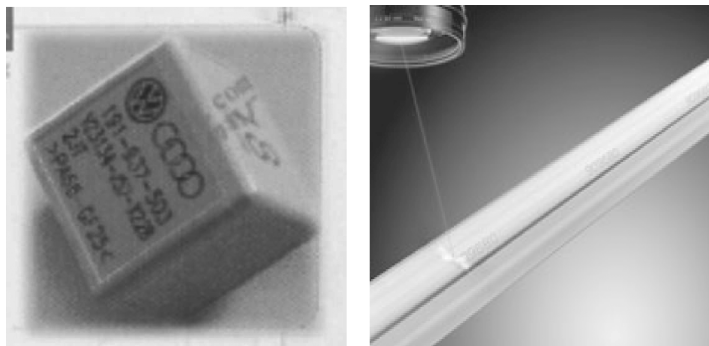


图 10-11 激光加工图

5. 激光微调

采用中、小功率激光器除去电子元器件上的部分材料，以达到改变电参数（如电阻值、电容量和谐振频率等）的目的。激光微调精度高、速度快，适于大规模生产。利用类似原理可以修复有缺陷的集成电路的掩膜，修补集成电路存储器以提高成品率，还可以对陀螺进行精确的动平衡调节。

6. 激光焊接

激光焊接强度高、热变形小、密封性好，可以焊接尺寸和性质悬殊，以及熔点很高（如陶瓷）和易氧化的材料。激光焊接的心脏起搏器，其密封性好、寿命长，而且体积小。激光热处理是用激光照射材料，选择适当的波长和控制照射时间、功率密度，可使材料表面熔化和再结晶，达到淬火或退火的目的。激光热处理的优点是可以控制热处理的深度，可以选择和控制热处理部位，工件变形小，可处理形状复杂的零件和部件，可对不通孔和深孔的内壁进行处理。例如，气缸活塞经激光热处理后可延长寿命；用激光热处理可恢复离子轰击所引起损伤的硅材料。

7. 强化处理

激光表面强化技术基于激光束的高能量密度加热和工件快速自冷却两个过程，在金属材料激光表面强化中，当激光束能量密度处于低端时可用于金属材料的表面相变强化，当激光束能量密度处于高端时，工件表面光斑处相当于一个移动的坩埚，可完成一系列的冶金过程，包括表面重熔、表层增碳、表层合金化和表层熔覆。这些功能在实际应用中引发的材料替代技术，将给制造业带来巨大的经济效益。图10-12所示为激光强化处理图。

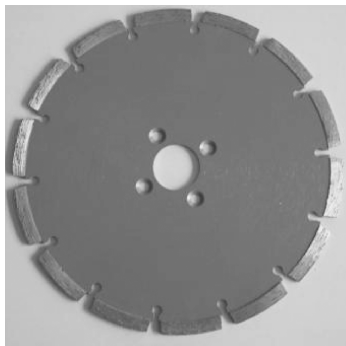


图 10-12 激光强化处理图

10.2.8 微细等离子体加工

1. 微细等离子体加工的基本原理

微细等离子体加工又称为微细等离子弧加工，是利用电弧放电使气体电离成过热的等离子气体流束，靠局部熔化及气体去除材料。等离子体被称为物质的第四种状态。等离子体是高温电离的气体，它由气体原子或分子在高温下获得能量电离之后，离解成带正电荷的离子和带负电荷的自由电子，整体的正负离子数目和正负电荷仍相等，因此称为等离子体，具有极高的能量密度。

采用这种方法可以进行大面积平面抛光、局部抛光、非球面的成形和抛光等。采用此方法进行光学零件的加工，可以避免亚表面损伤层的出现，提高光学

零件表面加工等级,实现高精密加工,该项技术包括真空等离子抛光和常压(大气压)下等离子抛光。等离子体加工涉及光学加工、自动控制、等离子体物理、化学气相反应以及流体动力学等学科的相关内容,日本、美国已经开始了对该项技术的应用基础研究,并取得了初步的研究成果。

2. 微细等离子体加工的主要特点

由于等离子体电弧对材料直接加热,因而比用等离子体射流对材料的加热效果好得多。因此,等离子体射流主要用于各种材料的喷镀及热处理等方面;等离子体电弧则用于金属材料的加工、切割以及焊接等。等离子弧不但具有温度高、能量密度大的优点,而且焰流可以控制。适当地调节功率大小、气体类型、气体流量、进给速度、火焰角度以及喷射距离,可以利用一个电极加工不同厚度和多种材料。

10.3 纳米电子技术

纳米电子技术是 20 世纪 80 年代初迅速发展起来的新的前沿科研领域。纳米技术的兴起将人们的眼光延伸到纳米尺度的微观世界,不仅使得人们能看到分子、原子,而且能够能动地操纵分子原子对其进行剪裁加工,在纳米尺度上进行信息写入、读出,功能可达到惊人的程度,一个具体的例子是利用纳米技术,可在针尖大小的面积上刻写《红楼梦》全书的内容。

1. 纳米加工

纳米(nm)是一个长度单位, $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。纳米级精度的加工和纳米级表层的加工,即原子和分子的去除、搬迁和重组,是纳米技术主要内容之一。纳米加工的实质就是要切断原子间的结合,实现原子或分子的去除,切断原子间结合所需要的能量,必然要求超过该物质的原子间结合能。

2. 纳米加工技术的分类

按加工方式,纳米级加工可分为切削加工、磨料加工(分为固结磨料和游离磨料)、特种加工和复合加工四类。纳米级加工还可分为传统加工、非传统加工和复合加工。传统加工是指刀具切削加工、固有磨料和游离磨料加工;非传统加工是指利用各种能量对材料进行加工和处理;复合加工是采用多种加工方法的复合作用。纳米级加工技术也可以分为机械加工、化学腐蚀、能量束加工、复合加工、隧道扫描显微技术加工等多种方法。机械加工方法有单晶金刚石刀具的超精密切削,金刚石砂轮和 CBN 砂轮的超精密磨削和镜面磨削,砂带抛光等固定磨料工具的加工,研磨、抛光等自由磨料的加工等,能束加工可以对被加工对象进行去除,添加和表面改性等工艺,例如,用激光进行切割、钻孔和表面硬化改性处理。用电子束进行光刻、焊接、微米级和纳米级钻孔、切削加工,离子和等

离子体刻蚀等。属于能量束的加工方法还包括电火花加工、电化学加工、电解射流加工、分子束外延等。

3. 纳米加工对机床的要求

纳米加工要求机床具有高精度、高刚度和高稳定性。

(1) 高精度 要求机床有高精度进给系统，实现无爬行的纳米级进给；有回转运动时，需要保证有纳米级回转精度。

(2) 高刚度 要求机床有足够高的刚度，保证工件和工具之间相对位置不受外力作用而改变。

(3) 高稳定性 要求设备在使用过程中应能长时间保持高精度，抗干扰、抗振动、高耐磨性。

4. 原子操纵加工技术

原子操纵加工技术或分子操纵技术，是一种纳米级微细加工技术，是一种从物质的微观入手并以此为基础构造微结构、制作微机械的方法。

扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 最初是用来检测试样表面的纳米级形貌，在实际应用中发现，这些扫描探针显微镜不仅可以观察物质表面的原子结构，甚至可以操纵单个原子和分子。

目前，利用 STM 已经实现了操纵试样表面的单个原子和分子、移动搬迁原子 (分子)、从试样表面提取去除原子 (分子)、将原子 (分子) 添加放置到试样表面。图 10-13 所示为 STM 搬移原子所形成的图形。

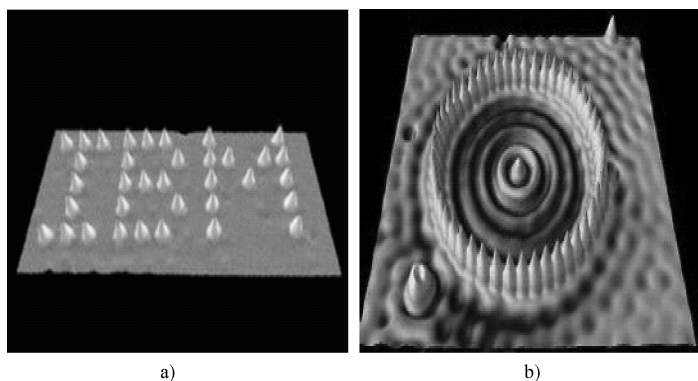


图 10-13 STM 搬移原子所形成的图形

a) 搬迁 Xe 原子写成 IBM 字 b) 搬迁吸附在 Cu 表面的 Fe 原子形成量子围栏

总之，STM 的出现为人类认识和改造微观世界提供了一个极其重要的新型工具。随着理论和实验技术的日益完善，它必将在单原子操纵和纳米技术等诸多研究领域中得到越来越广泛的应用。

第 11 章

金属表面再制造技术



【学习目标】

- 了解再制造工程的概念、研究对象及关键技术。
- 掌握装备再制造技术、微纳米表面工程技术、材料制备与成形一体化技术、再制造快速成形技术、修复热处理技术、自修复技术等。
- 理解装备再制造工程的应用、装甲装备再制造及旧机床再制造等。



【导入案例】

轴类零部件在使用过程中表面经常会遭受磨损破坏，如轴与带轮或联轴节配合不当，长期超负荷运行，滑动轴承的轴颈润滑不良、润滑油里带铁屑或沙粒等杂质；或因轴制造质量不高，热处理达不到要求；或因轴受外力撞击等造成轴颈磨损，严重时甚至造成轴颈折断等现象。轴颈磨损容易造成设备带伤运行，导致生产效率低、加速设备老化、影响产品质量等一系列危害，严重时会造成设备被迫停机或者整条生产线停机，造成生产时间的损耗，延误交货日期，甚至造成严重的安全生产事故，个别行业的设备因轴头磨损，被迫停机检修，甚至出现过整条生产线全部报废的事故，企业一夜之间破产。轴颈磨损解决的方法是：一般轴类磨损在免拆卸的前提下根据实际生产需要实现现场再制造修复。图 11-1 所示为采用电刷镀



图 11-1 采用电刷镀技术修复机械磨损的 JK100 轴类产品

技术修复机械磨损的 JK100 轴类产品。

11.1 概述

1. 再制造工程的概念

再制造产业在国际上已有 50 多年的历史，我国历来也十分重视修旧利废。在进入 21 世纪后，人口、资源、环境协调发展的任务更加突出，为建设节约型社会、环境友好型社会和发展循环经济，对再制造的需求更加迫切。随着科学技术的迅速发展，人们对再制造工程的认识进一步深化，再制造工程的内涵也进一步拓展。

再制造工程是以机电产品全寿命周期设计和管理为指导，以废旧机电产品实现性能跨越式提升为目标，以优质、高效、节能、节材、环保为准则，以先进技术和产业化为手段，对废旧机电产品进行修复和改造的一系列技术措施或工程活动的总称。简而言之，再制造就是废旧机电产品高技术维修的产业化。再制造的显著特征是再制造产品的质量和性能要达到或超过新品，成本却仅是新品的 50% 左右，节能 60%，对保护环境贡献显著。再制造工程在国家可持续发展战略和科学发展观指导下，已经成为发展循环经济、构建节约型社会的重要组成部分。图 11-2 所示为废旧的轴类产品。

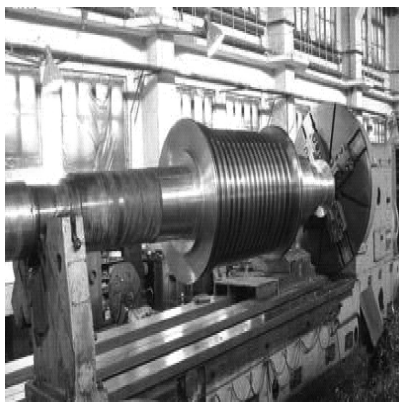


图 11-2 废旧的轴类产品

2. 再制造工程的研究对象

再制造工程的研究对象是广义的，它既可以是设备、系统、设施，也可以是其零部件；既包括硬件，也包括软件。再制造工程包括再制造加工和过时产品性能升级两个主要部分。

再制造工程根据旧机用途可分为民用产品和武器装备两类。民用产品更新换代快、报废数量大，因此民用产品再制造的主要对象是报废的机电产品，其效果是具有与原产品的新品一样的质量和保质期。而武器装备更新换代相对较慢，但是作战需求变化快，因此武器装备再制造的对象是现役装备，包括有故障的、不适应作战需求的、战伤损坏的，以及达到使用寿命的现役装备，武器装备再制造的效果是使装备性能恢复并通过技能改造使装备的功能提升。

再制造工程的研究对象是性能降低、功能不适应作战要求的服役装备。装备再制造是针对有各种缺陷的装备，通过先进技术手段进行系统加工的过程。再制

造过程不但能提高产品的使用寿命,而且可以影响、反馈到产品的设计环节,最终达到多寿命周期费用最小,保证产生最高的效益。图 11-3 所示为废旧的民用机电类产品和废旧的武器装备枪支。

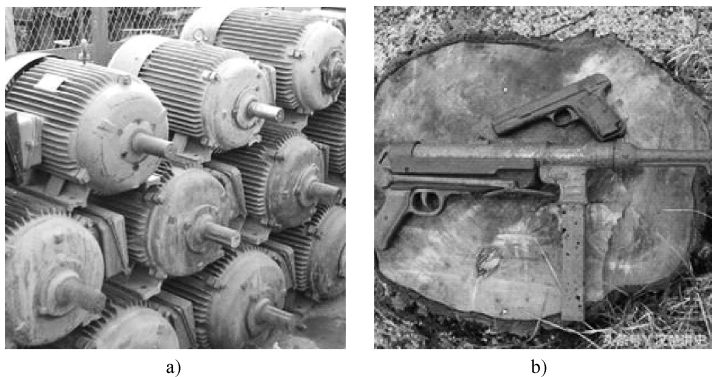


图 11-3 废旧的民用机电类产品和废旧的武器装备枪支

再制造与制造的重要区别在于毛坯不同。再制造的毛坯是已经加工成形并经过服役的零部件,针对这种毛坯恢复甚至提高其使用性能,有很大的难度和特殊的约束条件。在这种情况下,只有依靠科技进步才能克服再制造加工中的困难。再制造是一个对旧机型升级改造的过程。以旧机型为基础,不断吸纳先进技术、先进部件,可以使旧产品的某些重要性能大幅度提升,具有投入少、见效快的特点。图 11-4 所示为轴类再制造的毛坯和轴类制造的毛坯。



图 11-4 轴类再制造的毛坯和轴类制造的毛坯

3. 再制造工程的关键技术

装备再制造工程是通过各种高新技术来实现的。在这些再制造技术中,有很多是与最新科学技术成果相接轨的,如先进表面技术和复合表面技术,主要用来修复和强化废旧零件的失效表面。由于废旧零部件的磨损和腐蚀等失效主要发生在表

面,因而各种各样的表面涂覆技术应用最多。微纳米涂层及微纳米减摩自修复技术是以微纳米材料为基础,通过特定涂覆工艺对表面进行高性能强化和改性,或应用摩擦化学等理论在摩擦损伤表面原位形成自修复膜层,使性能大幅度提高。装备性能升级技术不仅包括通过再制造使产品强化、延寿的各种方法,而且包括装备的改装设计,特别是引进高新技术或嵌入先进的部件使装备性能获得升级的各种方法。除上述特色技术外,通用的机械加工和特种加工技术也经常使用。

11.2 装备再制造技术

在装备再制造诸多技术中,每种技术各有专长,也各有应用的局限性,有些技术应用面很广,而且技术已经很成熟,如堆焊技术、普通镀液电刷镀技术、普通丝材高速电弧喷涂技术、修复热处理技术、自修复技术等;有些技术是近期发展的高新技术,如微纳米表面工程技术、材料制备与成形一体化技术、再制造快速成形技术等。

11.2.1 微纳米表面工程技术

微纳米表面工程技术是在材料或零部件表面获得微纳米结构或微纳米复合结构膜层的各种表面技术的统称。与传统表面工程技术相比,纳米工程技术具有以下几方面显著的优越性:

1) 赋予表面新的服役性能。纳米材料的奇异特性保证了纳米表面工程涂覆层的优异性能。包括:①涂覆层本身性能的提升,如涂覆层的硬度、强度、耐磨性和抗接触疲劳性能等大幅度提高;②涂覆层的功能提升,如高性能的声、光、电、磁等纳米结构功能膜及超硬膜的制备。

2) 使零件设计时的选材发生重要变化。纳米表面工程中,在许多情况下,传统意义上的基体材料只起载体作用,而纳米表面涂覆层成为实现其功能或性能的主体,如高速工具钢刀具可以改用强度、韧性高的传统材质,而通过在切削刃表面沉积纳米超硬膜来提高其切削性能,耐蚀材料和抗高温材料也可以选用普通材质,通过把与介质接触的表面进行纳米化处理而提高材料的耐蚀、抗高温性能。

3) 为表面技术的复合提供新途径。纳米表面工程为表面工程技术的复合提供了一条全新的途径,具有广阔的应用前景。例如,表面纳米化技术与离子渗氮技术相结合,使渗氮工艺由原来的 500℃ 条件下处理 24h 转变为 300℃ 条件下处理 9h。

1. 微纳米表面工程技术的分类

微纳米表面工程技术可以在材料表面制备出纳米结构或纳米/微米复合结构的表层,根据获得表面微纳米膜层的途径不同,有微纳米表面工程纳米化和表面复合纳米化,当前已经开发出了多种实用的纳米表面工程技术。

(1) 纳米颗粒复合电刷镀技术 电刷镀技术是表面工程的重要组成部分,已被广泛应用于机械零件表面修复与强化。近年来,纳米颗粒材料在电刷镀技术中的应用,产生了纳米颗粒复合电刷镀技术,促进了复合电刷镀技术在高温耐磨及抗接触疲劳载荷等更广阔领域中的应用。在电刷镀镀液中添加纳米颗粒所制备的复合镀层使摩擦学性能有较大改善。在快速镍镀层中分别添加 Al_2O_3 、 SiC 、金刚石纳米颗粒,并对纳米颗粒表面进行改性处理,有效地提高了纳米颗粒在镍基复合镀层中的共沉积量和均匀分布程度。

(2) 纳米热喷涂技术 热喷涂技术是表面工程领域中应用十分广泛的技术,在各种新型热喷涂技术不断涌现的同时,纳米热喷涂技术已成为热喷涂技术新的发展方向。热喷涂纳米涂层组成可分为三类:单一纳米材料涂层体系;两种(或多种)纳米材料构成的复合涂层体系;添加纳米颗粒材料的复合体系,特别是陶瓷或金属陶瓷颗粒复合体系具有重要作用。例如,美国纳米材料公司通过特殊黏结处理制成专用热喷涂纳米颗粒,用等离子喷涂方法获得了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米结构的涂层,该涂层致密度达 95%~98%,结合强度比传统喷涂粉末涂层提高 2~3 倍,耐磨性提高 3 倍。

(3) 纳米涂装技术 纳米复合材料是指将纳米颗粒用于传统涂料中,得到具有抗辐射、耐老化与剥离强度高的新型材料。例如,50~120nm 球状 TiO_2 对衰减 300~400nm 的紫外线有明显效果,衰减长波、短波紫外线时,分别起散射和吸收作用;纳米 SiO_2 具有极强的紫外反射能力,对波长在 400nm 以内的紫外光反射率达 70% 以上,是一种极好的抗老化添加剂;60nm 的 ZnO 吸收 300~400nm 紫外线能力强。

(4) 纳米减摩自修复添加剂技术 机械零部件的磨损主要发生在边界润滑和混合润滑状态下。而润滑油添加剂,特别是摩擦改进剂是降低其摩擦磨损最有效的途径之一,也是表面工程的重要发展方向之一。在润滑油中加入特定的纳米颗粒后,在一定温度、压力、摩擦力作用下,摩擦副表面产生剧烈摩擦和塑性变形,纳米颗粒在膜层表面沉积,并与摩擦表面作用,填补表面微观沟谷,从而形成一层具有耐磨、减摩作用的自修复膜。通过发动机台架试验,可使整车的动力性、经济性以及尾气排放都得到改善,燃油消耗率可以降低 5%~10%。

(5) 纳米固体润滑干膜技术 固体润滑技术是将固态物质涂于摩擦界面,以降低摩擦、减少磨损的技术。与常用的液体润滑相比,固体润滑技术不需要相应的润滑设备和装置,不存在泄露问题。固体润滑技术不仅扩充了润滑油、润滑脂的应用范围,而且弥补了润滑油、润滑脂的缺陷。例如,加入纳米 Al_2O_3 颗粒,使固体润滑干膜的膜层系数增大,耐磨性提高。某重载车辆平面弹子滚道部位,采用纳米固体润滑干膜对其进行处理后,涂层能有效地隔绝腐蚀介质,同时涂层起到较好的减摩润滑作用。该技术可用于特殊情况下贵重零部件的减摩、耐磨。

(6) 纳米粘涂技术 表面粘涂与胶粘技术是指以高分子聚合物与一些特殊功能填料（如石墨、二硫化钼、金属粉末、陶瓷粉末和纤维）组成的复合材料涂覆于零件表面实现特定用途（如耐磨、耐蚀、绝缘、导电、保温、防辐射等）的一种表面工程技术。例如，含金刚石的纳米胶粘剂具有优异的耐磨性和很高的胶接强度。实验表明，随着纳米级金刚石粉在胶粘剂中加入量的增加，涂层的耐磨性能提高，当加入量为 8% 时，耐磨性是未添加的 2.2 倍，拉伸强度可达 50MPa，比未添加的提高了 27.5%。

(7) 纳米薄膜制备技术 薄膜技术是通过某些特定工艺过程（常用溅射法），在物体表面沉积、附着一层或者多层与基体材料材质不同的薄膜，使物体表面具有与基体材料不同性能的技术。按薄膜的用途，可以将其分为功能性薄膜和保护性薄膜两大类。两大类中又有纳米多层膜和纳米复合膜之分。纳米多层膜一般是由两种厚度在纳米尺度上的不同材料层交替排列而成的涂层体系。由于膜层在纳米量级上排列的周期性，即两种材料具有一个基本固定的超点阵周期，双层厚度为 5~10nm。纳米复合膜是由两相或两相以上的固态物质组成的薄膜材料，其中至少有一相是纳米晶，其他相可以是纳米晶，也可以是非晶态。

(8) 金属表面纳米化 金属表面纳米化是指采用某种能量手段作用于金属表面，使得表层晶粒细化至纳米尺度，从而获得纳米晶粒构成的表面层。金属表面纳米晶化可以通过不同方法实现。例如，应用超声冲击工艺，可在 Fe 或不锈钢表面获得晶粒平均尺寸为 10~20nm 的表面层。该技术的优点之一是在复杂零部件表面获得纳米晶表面层。该技术将为整体材料的纳米晶化处理提供一个基本途径，此项工作具有重大创新意义。

2. 纳米复合电刷镀技术

纳米复合电刷镀技术利用电刷镀技术在装备维修中的技术优势，把具有特定性能的纳米颗粒加入电刷镀液中，获得纳米颗粒弥散分布的复合电刷镀涂层，提高装备零件的表面性能。纳米复合电刷镀技术的根本原理与普通电刷镀技术相似，该技术采用专用的直流电源设备，电源的正极接镀笔，作为刷镀时的阳极，电弧的负极接工件，作为刷镀时的阴极。镀笔通常采用高纯细石墨块作阳极材料，石墨块外面包裹上棉花和耐磨的涤棉套，刷镀时使浸满复合镀液的镀笔以一定的相对运动速度在工件表面上移动，并保持适当的压力。

(1) 复合电刷镀技术的特点 纳米复合电刷镀技术具有普通电刷镀技术的一般特点，同时又具有不同于普通电刷镀技术的独特特点。这主要表现在电刷镀液、镀层组织和性能方面。纳米复合电刷镀溶液是以普通常用电刷镀溶液为基液，与不溶性固体纳米颗粒、表面活性剂、分散剂等添加材料复配而成。

(2) 纳米复合电刷镀工艺 纳米颗粒复合电刷镀技术的工艺过程与普通电刷镀基本相同，见表 11-1。在实际刷镀时，根据工件的材料、尺寸、表面热处理

状态、技术要求、镀层厚度及工件条件等因素,正确选择纳米复合镀液体系及镀件极性、电压(电流)大小、相对运动速度等工艺参数,合理安排工序。

表 11-1 纳米复合电刷镀技术的工艺过程

工序	工序名称	工序内容和目的	备注
1	表面准备	去除工件表面油污、修磨表面、保护非镀表面	机械或化学方法
2	电净	电化学除油	镀笔接正极
3	强活化	电解蚀刻表面,除锈、除疲劳层	镀笔接负极
4	弱活化	电解蚀刻表面,去除碳钢表面炭黑	镀笔接负极
5	镀底层	提高界面结合强度	镀笔接正极
6	镀尺寸厚	快速恢复尺寸	镀笔接正极,使用纳米镀液
7	镀工作层	满足尺寸精度和表面性能	镀笔接正极,使用纳米镀液
8	后处理	吹干、烘干、涂油、去应力、打磨、抛光等	依据应用要求选定

电刷镀过程中,根据实际工件材料、形状、损伤程度、热处理状况等情况,可在一般工艺过程的基础上,增加或减少相应的工序。大量实践证明,采用 35~100A 的刷镀电源在小型钢铁零件表面制备镍基纳米复合电刷镀层时,常用的工艺参数见表 11-2。

表 11-2 制备纳米复合电刷镀层常用的工艺参数

电源极性	工作电压/V	镀笔与工件的相对运动速度/(m/min)	复合刷镀液温度/℃
正接	10~14	6~10	15~20

(3) 纳米复合电刷镀技术的应用 纳米复合电刷镀技术是表面处理新技术,也是一项先进的零件再制造技术。由于纳米复合电刷镀层具有较高的硬度、优良的耐磨性能、优异的抗接触疲劳性能及抗高温性能,因此可以大大提高传统电刷镀技术维修或再制造零部件的性能,或者修复原来传统电刷镀技术无法修复的服役性能要求较高的装备零部件。该技术拓宽了传统电刷镀技术的应用范围,主要表现在以下几个方面:①提高零件表面的耐磨性;②降低零件表面摩擦因数;③提高零件表面的高温耐磨性;④提高零件表面的抗疲劳性能;⑤改善有色金属表面的使用性能;⑥实现零件的再制造并提升性能。

纳米复合电刷镀技术应用实例:纳米复合颗粒电刷镀技术已经在 59 式坦克磨损失效部分零件再制造中得到了应用。某坦克修理大队采用纳米复合颗粒电刷镀技术对 59 式坦克的一些重要的零件进行了修复,包括:大制动鼓密封盖 $\phi 230\text{mm}$ 密封环配合表面、带衬套主动轴密封盖 $\phi 74\text{mm}$ 滚柱配合表面、侧减速从动轴 $\phi 160\text{mm}$ 外圆自压油档配合表面、内垂直轴 $\phi 24\text{mm}$ 衬套配合表面等,最快仅用 1h 的时间便完成了单件修复。图 11-5 所示为中国 59 式主战坦克。



图 11-5 中国 59 式主战坦克

11.2.2 材料制备与成形一体化技术

材料制备与成形一体化技术是针对装备零部件再制造，实现零件修复部位成形和修复材料制备两个过程同时完成的各种再制造工程的先进技术。应用于装备再制造的材料制备与成形一体化技术主要包含热喷涂技术、高能束快速成形技术、堆焊技术和电化学沉积技术等多种具体的再制造技术。本节重点介绍高速电弧喷涂和激光再制造技术等。

1. 高速电弧喷涂技术

(1) 喷涂原理 电弧喷涂是以电弧为热源，将熔化的金属丝用高速气流雾化，并以高速喷射到工件表面形成涂层的一种工艺。喷涂时，两根丝状喷涂材料经送丝机构均匀、连续地送进喷枪的两个导电嘴内，导电嘴分别接喷涂电源的正、负极，并保证两根丝材端部接触前的绝缘性。当两根丝材端部接触时，由于短路产生电弧。高压空气将电弧熔化的金属雾化成微熔滴，并将微熔滴加速喷射到工件表面，经冷却、沉积过程形成涂层。图 11-6 所示为电弧喷涂原理。

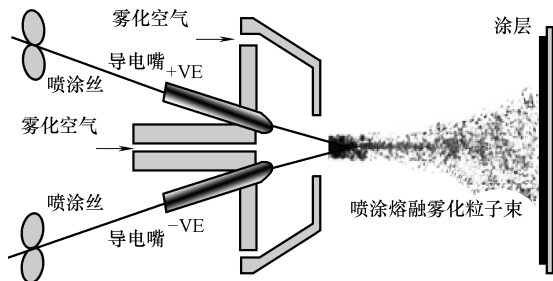


图 11-6 电弧喷涂原理

(2) 电弧喷涂的技术特点 新型高速电弧喷涂与普通电弧喷涂相比，具有以下显著的优点：

1) 熔滴速度显著提高，雾化效果明显改善。在距喷涂枪喷嘴轴向 80mm 范围内的气流速度达 600m/s，而普通电弧喷涂枪仅为 200~375m/s；最高熔滴速度达到 350m/s；最高熔滴速度达到 350m/s，且熔滴平均直径为普通喷枪雾化粒子的 1/8~1/3。

2) 涂层的结合强度显著提高。高速电弧喷涂防腐用 Al 涂层和耐磨用 30Cr13 涂层的结合强度分别达到 35MPa 和 43MPa，是普通电弧喷涂层的 2.2 倍和 1.5 倍。

3) 涂层的孔隙率低。高速电弧喷涂 30Cr13 涂层孔隙率小于 2%，而相应的普通电弧喷涂层孔隙率大于 5%。

(3) 高速电弧喷涂工艺 高速电弧喷涂工艺包括工件表面的预处理、喷涂、喷后处理等几个步骤。工件表面预处理包括以下内容：

1) 表面清洗。表面预处理的第一道工序是待喷涂表面及相邻近的区域进

行除油、去污、除锈等清洗工作。可以采用丙酮、酒精等清洗油污，对轴类零件等要进行火焰烘烤除油，以免材料内部的残油渗出，影响涂层与基体的结合。

2) 表面预加工。对工件进行表面清理，除去待修工件表面的各种损伤（如疲劳层和腐蚀层等），原喷涂层、淬火层、渗碳层、渗氮层等，以及修正不均匀的磨损表面，使喷涂层的厚度均匀。同时，对工件表面进行粗糙化处理，以提高喷涂层与工件的结合强度。对结合强度要求高的轴类零件等需要车出螺纹，以增加接触面积，提高涂层结合强度。

3) 表面粗糙化。表面粗糙化最常用的方法是进行喷砂处理。喷砂处理能除去工件表面的氧化膜，显露出“新鲜”金属，并使表面粗糙化，即“净化、活化和粗化”作用，同时还能使表面产生一定的残余压应力，对提高喷涂后的疲劳强度有利。

图 11-7 所示为预处理后的工件进行高速电弧喷涂。

高速电弧喷涂工艺实践表明，喷涂电流一般不超过 200A。喷涂电流一定时，电弧电压越高，输入的电功率增加，金属丝材熔化加快，熔融粒子温度升高，粒子氧化严重，继续增加电压，由于送丝速度不变，容易造成电弧熄灭，不能进行正常喷涂，所以喷涂电压一般不高于 36V。常用材料的高速电弧喷涂工艺规范及主要用途见表 11-3。



图 11-7 高速电弧喷涂

表 11-3 常用材料的高速电弧喷涂工艺规范及主要用途

喷涂材料	喷涂电压/V	喷涂电流/A	主要用途
Al、AlRe AlMgRe AlSiRe	30~32	160~180	钢铁构件长效防腐；船舰防腐； 化工容器防腐
Zn	30~32	160~170	钢铁构件长效防腐；船舰防腐； 化工容器防腐
Cu	30~34	170~185	电器触点；表面装饰
铝青铜、黄铜、巴氏合金	32~34	170~185	轴承衬套和轴瓦的修复、造纸烘 缸的强化
12Cr13、20Cr13、30Cr13	34~36	180~200	轴类零件和柱塞的修复
68Cr13	32~34	180~190	磨损件的修复
低碳马氏体	32~34	180~200	黏结底层、耐磨涂层
Zn-Al 伪合金	30~32	160~180	防腐
SL30	30~36	180~200	锅炉管道水冷壁耐热腐蚀防护
FeCrAl	30~36	180~200	锅炉管道水冷壁耐热腐蚀防护； 抗高温氧化涂层

2. 激光熔覆再制造技术

激光熔覆，又称为激光涂覆，是指在被涂覆基体表面上，以不同的添料方式放置选择的涂层材料，经激光辐照使之和基体表面薄层同时熔化，快速凝固后形成稀释度极低、与基体金属呈冶金结合的涂层，从而显著改善基体材料表面的耐磨、耐蚀、耐热、抗氧化等性能的工艺方法。它是一种经济效益较高的表面改性技术和废旧零部件维修与再制造技术，可以在低性能廉价钢材上制备出高性能的合金表面，以降低材料成本，节约贵重稀有金属材料。

(1) 激光熔覆技术工艺及特点 按照激光束工作方式不同，激光熔覆技术可以分为脉冲激光熔覆和连续激光熔覆。脉冲激光熔覆一般采用 YAG 脉冲激光器，连续激光熔覆多采用 CO₂ 激光器。表 11-4 列出了两种激光熔覆技术的特点。

表 11-4 脉冲激光熔覆和连续激光熔覆的特点

工艺种类	控制的主要技术工艺参数	技术特点
脉冲激光熔覆	激光束的能量、脉冲宽度、脉冲频率、光斑几何形状及工件移动速度(或激光束扫描速度)	1) 加热速度和冷却速度急快, 温度梯度大 2) 可以在相当大的范围内调节合金元素在基体中的饱和程度 3) 生产效率低, 表面易出现鳞片状宏观组织
连续激光熔覆	光束形状、扫描速度、功率密度、保护气种类及其流向和流量、熔覆材料成分及其供给量和供给方式、熔敷层稀释度	1) 生产效率高 2) 容易处理任何形状的表面 3) 层深均匀一致

针对工业中广泛应用的 CO₂ 激光器熔覆处理工艺，需要优化和控制的激光熔覆工艺参数主要包括激光输出功率、光斑尺寸及扫描速度等。

熔覆材料供给方式主要分为预置法和同步法等。表 11-5 列出了激光熔覆常用的几种供给材料方式，并比较了其特点。

表 11-5 激光熔覆材料供给方式及其特点比较

方 法		特 点
预置法	涂覆法	先用手工涂覆、热喷涂、电镀、蒸镀等方法将熔覆材料预置在工件表面, 然后进行激光扫描熔覆处理。手工涂覆方法简单、便宜, 但生产率低, 厚度及均匀性难以控制
	预置片法	将熔覆材料粉末与少量黏结剂压制成预置片, 放置在工件表面待熔覆部位, 然后进行激光扫描熔覆处理。该方法粉末利用率高、熔覆层质量稳定, 适宜深孔或小孔径工件
同步法	同步送粉法	在激光扫描处理过程中, 将熔覆粉末材料同步送入熔池。此方法中, 激光吸收率大, 热效率高, 可以获得厚度较大的熔覆层, 易于实现自动化, 实际生产中采用较多
	同步送丝法	把熔覆材料预先加工成丝材, 在激光扫描过程中同步送到激光束斑下。此方法可以保证熔覆层成分均匀。但是, 激光利用率低, 丝材制造复杂、成本高, 较难推广

(2) 激光熔覆材料 熔覆材料主要指形成熔覆层所用的原材料。熔覆材料的形态一般有粉末状、丝状、片状及膏状等。其中,粉末状材料应用最为广泛。目前,激光熔覆粉末材料一般是借用热喷涂用粉末材料和自行设计开发粉末材料,主要包括自熔合金粉末、金属与陶瓷复合粉末及各应用单位自行设计开发的合金粉末等。所用的合金粉末主要包括镍基、钴基、铁基及铜基等。表 11-6 列出了激光熔覆常用的部分基体与熔覆材料。

表 11-6 激光熔覆常用的部分基体与熔覆材料

基体材料	熔覆材料	应用范围
碳钢、铸铁、不锈钢、合金钢、铝合金、铜合金、镍基合金、钛基合金等	纯金属及其合金,如 Cr、Ni 及 Co、Ni、Fe 基合金等	提高工件表面的耐热、耐磨、耐蚀等性能
	氧化物陶瓷,如 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 等	提高工件表面绝热、耐高温、抗氧化及耐磨等性能
	金属、类金属与 C、N、B、Si 等元素组成的化合物,如 TiC、WC、SiC、 B_4C 、TiN 等并以 Ni 或 Co 基材料为黏结金属	提高硬度、耐磨性、耐蚀性等

11.2.3 再制造快速成形技术

1. 金属直接快速成形技术及其在制造业中的应用

直接制造致密的金属功能零件一直是快速成形技术的研究方向之一,较典型的直接成形工艺主要有:以激光为热源的选择性激光烧结工艺和激光净成形工艺;以电子束为热源的熔融成形工艺;喷射成形的三维打印工艺;分层实体制造工艺等。

(1) 选择性激光烧结 (SLS) 工艺 选择性激光烧结工艺的成形原理如图 11-8 所示。加工时,首先将粉末预热到稍低于其熔点的温度,然后在刮平滚轮的作用下将粉末铺平; CO_2 激光束在计算机控制下根据分层截面信息进行有选择的烧结,一层完成后再进行下一层烧结,全部烧结完后去掉多余的粉末,则可以得到烧结好的零件。

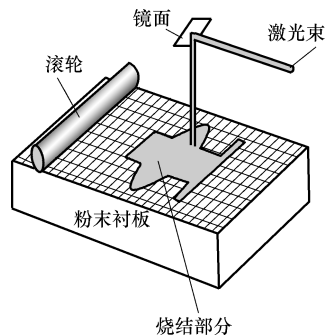


图 11-8 选择性激光烧结工艺的成形原理

(2) 激光净成形 (LENS) 工艺 激光净成形工艺也称激光生成工艺。该工艺使用聚焦的 Nd:YAG 激光在金属基体上熔化一个局部区域,同时喷嘴将金属粉末喷射到熔池中,基体置于工作台上,工作台由固定的喷嘴下的 X/Y 轴控制,在移动工作台时,系统能够挤出一层新金属,一层沉积后,系统抬升喷嘴一个分层厚度,新金属就可沉积,如此层层叠加制作金属原型零件。金属粉末是从一个固定于机械顶部的料仓内送到喷嘴的,成形仓内充满了氩气以阻止

熔融金属氧化。基于这种技术已经制作出不锈钢、工具钢、钛合金等零件。通过混合粉末供应系统中的各种不同金属粉末可制作出镍基超合金零件、不锈钢零件等。该工艺制作密度及机械性能较选择性激光烧结工艺有很大提高,但仍有约5%的孔隙率。

(3) 电子束熔融成形工艺 该工艺首先将厚度为0.1mm的金属粉末平铺在基体上,利用功率为4kW的电子束在低电流及高扫描速度条件下先将其预热,然后再增加电流或减小扫描速度将粉末熔化成形,并逐层累积。预热的目的在于将粉末稍微烧结并预固定在基体上,同时可减小基体与成形件的温度梯度。该成形方法熔化金属的速度较低,只能达到0.2~0.3m/s,同时必须在高真空条件下进行,虽然这有利于避免成形材料的污染和雾化,但真空环境不利于散热并降低了其可操作性,连续的热输入会导致熔融金属的过热流淌以及成形后零件的整体收缩变形,其成形件的精度较低。目前,可用于此工艺的金属材料有:钛及钛合金、钨、铌、钽、钼、锆、铪、镍及镍合金。

(4) 分层实体制造(LOM)工艺 该工艺采用激光切割箔材,箔材之间靠热熔胶在热压辊的压力和传热作用下熔化并粘接,一层层叠加制造原型。分层实体制造工艺成形的金属零件的优点是无需制作支撑,激光只作轮廓扫描,无需填充扫描,成形效率高,运行成本低,在成形过程中无相变,残余应力小,适合加工尺寸较大的零件。缺点是材料利用率低,表面光洁度不是很好,层间连接工艺比较复杂,并容易产生变形、翘曲等问题。

2. 微束等离子快速成形

(1) 微束等离子快速成形的概念及特点 微束等离子快速成形技术借鉴了快速成形技术中“离散、堆积”的思想,与激光快速成形技术的基本原理相似。首先在计算机中生成待成形工件的三维CAD模型,然后将模型按一定的厚度切片分层,即将零件的三维信息转换成一系列二维轮廓信息,随后在计算机的控制下,用微束等离子分层堆焊的方法将粉末材料或焊丝按照二维轮廓信息逐层堆积,最终形成三维实体零件。

对于受损零部件,采用微束等离子快速成形技术修复具有以下显著特点:

1) 热输入量小,工件的变形小、热影响组织变化小,最大限度地保证受损工件的力学性能指标。

2) 微束等离子堆焊成形时,堆焊稀释率低,极大地提高了堆焊质量和堆焊合金成分的稳定。

3) 工件的成形精度高,后加工余量小。

4) 修复后的零件力学性能接近原产品。由于微束等离子快速成形为100%的冶金结合,修复区与基体结合强度高,不会出现修复层脱落、剥离等现象。

5) 设备简单可靠,成形效率高。不需要复杂的控制设备和庞大的冷却设

备，容易实现低成本、高效化的生产方式。

(2) 微束等离子快速成形系统的构成 微束等离子快速成形系统包括变位机、三维焊枪运动机构、微束等离子电源、送丝系统、离子气与保护气体供气系统、控制计算机等，如图 11-9 所示。控制计算机将需要成形的 CAD 图形按照一定的厚度切片，将其转化为一系列二维的平面图形。在计算机的控制下，微束等离子弧沿切片的二维图形轮廓进行扫描堆焊，形成该切片的二维图形平面，逐次堆积所成形二维平面，最终得到工件的实体。焊枪运动与夹持机构和变位机互相配合，在计算机的控制下完成快速成形所需的堆焊路径，最终生成所形成的工件。

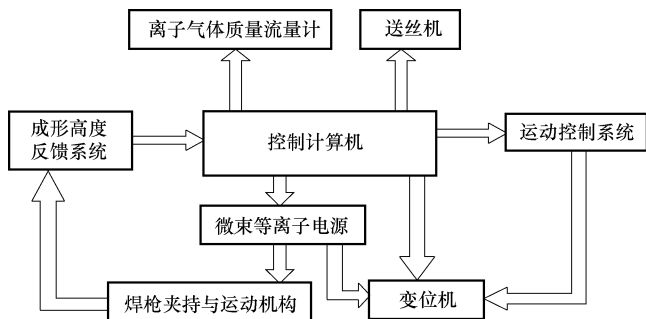


图 11-9 微束等离子快速成形系统

11.2.4 修复热处理技术

1. 修复热处理技术概述

长期运转的成套发电设备（包括锅炉、汽轮机、电动机、水轮机等）、大型运载设备（机车、舰船、重载车辆、坦克、飞机）或工作机械（机床、吊车、矿山机械）等，在整个使用过程中常需进行相当次数的大修，更换较易失效的零件，以便恢复这些机械设备原有的性能。这些较易失效的零件，例如，汽轮机叶片、锅炉过热管、各种转子等，大都是极为昂贵的。除了使用高级优质合金钢为原材料以外，它们的制造过程（包括铸造或锻造成形、预备及最终热处理、机械加工、必要的表面处理等）也需要大量工时与加工设备，因而也是耗资巨大的。更换下来的数以吨计的这些较易失效的零件，往往由于形状尺寸的特殊性而很难改作他用，不得不返回冶金部门作为炼钢废料。修复热处理是实现这些贵重机械零部件再制造的有效途径之一。

修复热处理再制造技术的主要研究内容可分为以下三个方面：

1) 重要零件（锅炉过热管、汽轮叶片、高温螺栓）在高温下长期使用过程中显微组织结构及力学性能变化规律的实验研究，包括硬度、冲击、高温强度、

蠕变抗力等的测试, 以及碳化物成分结构分析、晶界杂质偏聚的俄歇分析、TEM 组织分析、SEM 端口分析等。

2) 修复热处理工艺的研究与制订, 包括重新奥氏体化 (温度、时间) 及随后的冷却制度 (炉、空、油、水) 以及必要的回火工艺。

3) 按最佳修复热处理工艺处理一批拆换下来的零件, 辅以必要的表面修复及机械加工, 使内部组织及外观形状尺寸完全达到零件的原始要求。有计划地安装使用这些零件, 并在使用后跟踪这些零件组织性能变化的规律。

以成套发电设备典型零件的修复热处理再制造为例, 每 1t 零件估计可节约原材料及加工费用至少 5000 元。更换可修复热处理零件 1000t, 便可获 500 万元的经济效益。在发电设备行业普遍推广应用修复热处理再制造技术, 其经济效益将是十分可观的。如能将修复热处理再制造技术推广到其他行业, 经济效益更不可估量。

2. 修复热处理的原理

对金属的任何加工 (热加工、变形等) 都会引起损伤的发展, 即形成微孔和微裂纹。无论在工艺准备阶段, 还是在使用阶段都会出现微孔和微裂纹。此外, 在使用过程中, 金属内一定深处会发生组织转变和应力-变形状态的变化, 这将改变形成显微不连续的动力学。应当着重指出, 形成的缺陷就是金属材料破坏的直接原因。

目前以各种处理方法, 尤其是热处理, 能够部分或全部地消除显微缺陷。在使用阶段或使用后进行热处理, 恢复零件的使用性能和延长寿命, 被称为修复热处理。

在修复热处理时, 金属材料发生三种类型的变化: 修复损伤、恢复组织和改变应力-变形状态。由于损伤的发展速度决定着金属零部件的寿命, 所示修复损伤 (显微缺陷) 是主要的研究热点。显微缺陷聚集的数量、尺寸以及金属内发生的组织变化程度 (如必须转移到固溶体中去的第二相类型), 决定了修复热处理的规范。

3. 蠕变损伤材料的修复热处理

蠕变损伤的材料经修复热处理可使性能恢复。例如, 火力发电厂主蒸汽管的失效按微孔特征判断, 当微孔直径达 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 且体积率达 0.2% 时, 主蒸汽管就应更换; 但热强度显著下降的主蒸汽管经修复热处理后可以得到修理。下面介绍蠕变损伤的 12Cr1MoV 钢的修复热处理研究。

(1) 修复热处理工艺 试样取自使用 $13.7 \times 10^4 \text{h}$ 发生严重蠕变损伤的火力发电厂主蒸汽管弯管。选 12Cr1MoV 材料, 修复热处理前后检查试样的损伤率。修复热处理按以下三种规范进行。

1) 1000°C 正火 + 730°C 回火 3h (简称工艺 1)。

2) 1050℃正火+730℃回火 3h (简称工艺 2)。

3) 循环修复热处理, 试样封入石英管 (压力为 0.013Pa), 按 1050℃ $\rightleftharpoons$ 室温反复进行 (简称工艺 3)。

此外, 还分别在 980℃、1000℃、1050℃保温后炉冷, 研究修复热处理加热时微孔熔结的效果。

(2) 修复热处理对钢的组织 and 性能的影响 钢的金相组织及碳化物成分经修复热处理后可以完全恢复, 与损伤率无关, 只取决于修复热处理的工艺参数。升高正火温度、延长保温时间, 合金元素重新充分固溶可发挥固溶强化作用; 高温回火时碳化物弥散析出得到弥散强化。采用工艺 1 和工艺 2 两种规范的修复热处理, 12Cr1MoV 钢的组织为铁素体+贝氏体+珠光体。贝氏体使钢的热强度和组织稳定性增加。使用后钢中碳化物发生聚集并可产生 M_6C 碳化物, 正火温度采用 1050℃ (可再增加保温时间) 效果较好。

原始管经“装罐退火”持久塑性 δ 较高, 但使用后最低持久塑性降到 10.3%。工艺 1 处理的最低 δ 值只有 7.9%, 工艺 2 为 16.4%。修复热处理后的持久塑性均可满足大于 3%~5%的要求。沿晶空洞的消除或减少对 δ 值影响是次要的, 主要是析出相与碳化物重熔的作用。12Cr1MoV 钢修复热处理的正火温度超过标准规定的上限 (1020℃), 由于晶内进一步强化及晶界附近无沉淀带变窄使 δ 值下降。只要控制正火冷却速度使贝氏体含量不超过 20%就可保证有高的持久塑性。

(3) 修复热处理时机的确定 主蒸汽管发生超温引起材料严重老化可经修复热处理延长寿命, 但没有明显超温时, 材料老化失效是很缓慢的, 主蒸汽管失效主要是蠕变断裂失效。这样, 修复热处理的时机就应由蠕变断裂损伤确定。选择修复热处理时机要使微孔完全消除是无意义的。等效恢复系数足够高就可以充分发挥修复热处理后钢的热强度。主蒸汽管及其弯管在损伤率达 0.1%之前做修复热处理, 这时有很高的等效恢复系数。

4. 疲劳损伤材料的修复热处理

用热处理方法恢复金属材料疲劳损伤是一个引人注目的问题。许多科技工作者在金属材料疲劳损伤恢复方面做了大量的工作, 但长期以来有三个方面的问题一直没有得到很好的解决: 一是缺乏对金属材料疲劳损伤过程物理本质的认识; 二是采用热处理恢复金属零件疲劳损伤引起的变形问题; 三是缺乏行之有效的热处理技术规范。

下面通过对 45 钢材料疲劳损伤发展过程的物理本质、热处理恢复金属零件疲劳损伤引起变形等问题的实验研究, 探讨适合工程实际应用的热处理恢复金属材料疲劳损伤的技术规范。

实验用 45 钢经 830℃水淬+600℃回火处理。试样采用漏斗形光滑标准原试

样,在旋弯疲劳试验机上做旋转弯曲疲劳试验,转数为5000r/min。实验在室温、空气介质条件下进行。取45钢常幅应力 $\sigma_a = 388\text{MPa}$,疲劳失效寿命 $N_f = 236700$;取常幅应力 $\sigma_a = 489\text{MPa}$,疲劳失效寿命 $N_f = 64400$ 。当旋转弯曲疲劳实验分别循环至其疲劳寿命的10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、09%、95%时中止实验,在扫描电镜下观察其微观组织结构变化。

采用低温修复热处理(低于 A_1 温度)对45钢试样疲劳损伤进行恢复。在疲劳循环至 $0.5N_f$ 时,分别选取400℃、500℃、600℃、700℃对试样进行中途回火,回火时间为60min,观察中途回火温度对积累疲劳失效寿命的影响。并分别采取空气介质炉和盐浴介质炉对试样进行中途回火,比较不同热处理技术规范对疲劳损伤恢复的影响。对45钢试样疲劳断口分析发现,约有90%的试样疲劳源在表面形成,10%的试样疲劳源在亚表面形成。

5. 工具钢的修复热处理

修复热处理能够提高使用中的工具钢的工作能力和寿命。采用低温修复热处理方法,在现实生产条件下对冲压用凸模和各种规格尺寸铣刀的不同使用阶段,来恢复W18Cr4V高钨工具钢和8Cr4W2Si2MoVNbAlTi低钨工具钢的使用性能。

低温修复热处理不能显著影响金属材料的密度变化,但能改变组成合金的相成分和其形态。除此之外,借助低温修复热处理,对使用时产生的一系列结构变化的金属是有效的。换言之,可将使用过程纳入工具钢的强化工艺循环,从而提高其疲劳强度。

为进行低温修复热处理,必须确定低温修复热处理的最佳规范和必须进行此处理的最佳使用阶段。低温修复热处理是在工作时间循环(以振幅 $\sigma_u = -2300 \sim 300\text{MPa}$ 的不对称力作用循环)300次后,在200℃、400℃和500℃保温1h时进行的。

为了确定按已选取温度进行低温修复热处理的最佳时刻,热处理是在工作时间循环150、300、500和1000次后进行的。低温修复热处理的最适合时刻是在生产中重磨刀具时。一般,在刀具破坏前时间(或循环次数)的2%~30%时进行(对凸模为2%~5%,对铣刀、铰刀为5%~30%)。为实现这最简化的低温修复热处理工艺工序,无需附加的产生冲压循环或铣削循环的装备,也无需附加的热处理设备。它可在生产工段实现,即在工具重新使用开始前进行热处理。

6. 金属材料内部裂纹高温愈合

对于钢的内部损伤愈合的研究发现,金属在热加工条件下,损伤的发展会受到某种机制的抑制,其结果是在微裂纹扩展的同时,可能存在一个可逆的愈合过程。俄罗斯学者通过分析金属材料损伤的发展,明确指出在金属材料使用阶段或使用后,采用修复热处理方法消除金属材料内部损伤,从而达到恢复使用性能和延长寿命的目的;并根据处理条件的不同,对修复热处理方法做了较为系统的分

类,认为必须使用高温修复热处理才可能明显降低金属的损伤程度,减少缺陷并最终完成恢复组织。

通过高温处理及在高静水压力、大塑性变形和有动态再结晶条件下的实验研究证实 20MnMo 钢在一定条件(可无塑性变形)下,内部裂纹的萌生与扩展是一个可逆过程,认为内部裂纹愈合过程主要受控于基体金属内的原子扩散,并将愈合过程分为空洞填充与晶粒长大两个阶段。在初步总结 20MnMo 钢内部裂纹愈合规律的基础上,对实际生产中经超声波探伤检验证实已报废的大型锻件进行了较为成功的愈合实验,取得了显著的社会效益和经济效益。对 20MnMo 钢进行了内部裂纹的高温修复实验研究,认为当裂纹宽度小于 $1.3\mu\text{m}$ 时,可以仅通过高温处理将其修复,而对超过此尺寸的裂纹,则必须佐以加压条件才能修复。

11.3 自修复技术

现代装备日趋大型化、高速化、自动化和智能化。现代装备一旦发生故障可能导致重大事故,故障停机检修也会造成巨大的经济损失。装备的磨损、腐蚀、疲劳、老化等失效是制约装备效能和战斗力发挥的基础性因素。机械装备的智能仿生自修复性能将是装备技术保障工程的重要内容。对现役装备或废旧装备及其重要部件综合运用信息技术、微纳米技术和生物技术再制造,赋予其智能自修复性能是提升传统制造业和促进装备跨越式发展的必然手段和趋势,是提高装备性能、可靠性和寿命的有效途径。该技术将对未来装备的性能提高起到巨大的推动作用,同时对提高装备的技术保障水平具有重要的意义。

根据目前国内外自修复技术的研究状况,具体介绍我国在自修复领域开展的以下三方面研究:埋伏型自修复技术、微纳米摩擦损伤自修复技术和矿物微粉摩擦磨损自修复技术。

1. 埋伏型自修复技术

(1) 微胶囊自修复技术 微胶囊自修复技术是一种采用成膜材料将固体、液体或者气体包覆形成微小粒子的技术,所形成的胶囊直径为 $1\sim 5000\mu\text{m}$ 。该技术日趋成熟,已经广泛应用于无碳复写纸、医药、农药、化妆品、食品等领域。

制备微胶囊的过程称为材料的微囊化。目前,微囊化制备方法主要有相分离法、物理机械法和聚合反应法三大类,其中聚合反应法包括界面聚合法、原位聚合法和悬浮交联法。制备密封性好的微胶囊一般选用原位聚合法,采用脲醛树脂作为囊壁材料。

胶囊是采用原位聚合法在水包油的体系中制备的。室温下,将去离子水 200mL 和 2.5%的(乙烯/马来酸酐)共聚物水溶液 50mL 倒入 1000mL 烧瓶中,烧瓶用水浴加热。往烧瓶中加入脲 5.00g、氯化铵 0.50g、间苯二酚 0.50g,搅拌

直至溶解。用氢氧化钠和盐酸溶液调整 pH 值至 2.60~3.50。慢慢加入芯材环戊二烯二聚苯，乳化 10min。体系稳定后，加 37% 的甲醛水溶液 12.67g，甲醛和脲的物质的量比达到 1.9 : 1，体系加热速度为 1℃/min，至 55℃ 为止。反应 2h 后过滤、真空干燥，即得产品。

(2) 空心纤维自修复技术 最早的埋伏型自修复技术是对动物血管网络的简单模拟。例如：1994 年美国伊利诺伊大学的 Carolyn Dry 将空心玻璃纤维埋入混凝土中，纤维内注入缩醛高分子溶液作为黏结。在外力作用下基体开裂，黏结剂流出并进入裂纹面，固化后把裂纹面黏结在一起，阻止裂纹进一步扩展。

自 20 世纪 90 年代中期，国内外先后开展了功能型和智能型水泥基材料的研究，并取得了一些有价值的成果。如相继出现的损伤自诊断水泥基复合材料，自动调节环境温度、湿度的水泥基复合材料等。但是如何实时快速地愈合混凝土材料内部的损伤，以及对自愈合混凝土的机理研究，目前只有美国、日本等少数国家处于实验室探索阶段，尚未取得实质性的进展。在日本，以东北大学三桥博三教授为首的日本学者将内含黏结剂的玻璃纤维掺入混凝土材料中，一旦混凝土在外力作用下发生开裂，空心纤维破裂，黏结液流出渗入裂缝，黏结液可使混凝土裂缝重新愈合。

(3) 可利用的智能填充材料——形状记忆合金 在复合材料结构中，仅靠胶液自然流出至损伤处对损伤进行修补难以得到良好的修复效果。在研究中，采用形状记忆合金 (SMA) 丝作为复合材料构件的增强材料及驱动器，SMA 是一种具有独特形状记忆效应的工程合金，它通过内部组织结构的变化将热能转化为机械能。如将在高温下定形的 SMA 在常温下拉伸至一定的塑性变形，当将它重新加热到一定温度时，它将恢复变形前的状态。把这样的 SMA 经表面处理后埋入复合材料结构，当对它激励时，它将在结构内部产生较大的回复应力。对含有一定体积比的 SMA 丝试件在加一定载荷的情况下进行了实验，结果表明当 SMA 被激励时将在一定范围内在结构中产生压应变。这样，当结构内发生开裂、分层、脱胶等损伤时，适当布置的 SMA 将使结构恢复原有形状。这将有利于提高对结构的修复质量。其次，SMA 在激励时将一方面产生压应力，另一方面产生热量，这些都会使胶液轻易流出。最后，当微胶囊内所含环氧树脂和固化剂流到损伤处后，SMA 激励时所产生的热量，将大大提高固化的质量，使自修复工程完成得更好。

2. 微纳米摩擦损伤自修复技术

磨损是机械零件失效的三大原因（磨损、腐蚀、断裂）之一。机械零件的磨损一般起始于早期的轻度磨损，摩擦磨损的自适应、自修复是材料学和摩擦学设计的最终目标，这既是提高性能的要求，又是仿生化和环境友好化的要求。为减少或消除磨损，除进行合理的摩擦学设计外，可通过三条途径来实现：

1) 减少或控制造成磨损的条件, 如腐蚀、疲劳、浸蚀、黏着转移、磨粒磨损等, 如利用各种功能的润滑添加剂。

2) 提高摩擦副的耐磨性能, 如表面合金化、渗硫、渗硼等。

3) 通过自修复润滑油品设计和有效利用摩擦产生的物理化学作用形成新的补偿修复层来弥补磨损。

目前进行的工作大多数集中在前两条途径上, 使摩擦表面达到少磨损、零磨损的目的, 而第三条途径能够实现摩擦磨损表面的自修复, 通过自修复补偿摩擦表面的磨损或其他损伤。

微纳米摩擦损伤自修复技术是指在不停机、不解体的情况下, 将纳米颗粒添加剂添加到润滑油中, 纳米颗粒随润滑油分散于各个摩擦副接触面, 在一定温度、压力、摩擦力的作用下, 摩擦副表面产生剧烈摩擦和塑性变形, 发生摩擦化学作用, 添加剂中的纳米颗粒会在摩擦表面沉积, 并与表面作用, 填补表面微观沟谷, 从而形成一层具有耐磨、减摩作用的固态自修复膜, 利用添加剂中微纳米颗粒的独特作用, 通过摩擦化学的方法在磨损表面原位生成一层具有超强润滑作用的固体 (或液体) 自修复膜, 以补偿所产生的磨损, 从而达到磨损和修复的动态平衡, 具备损伤表面自修复效应的一种新技术。此种技术不仅可以减少装备摩擦副表面的摩擦磨损, 提高机械效率, 而且可以实现零部件磨损表面的自修复, 从而达到延长装备的使用寿命、减少维修次数、降低运行和维修费用的目的。在战时或紧急情况下, 通过使用纳米减摩自修复添加剂可以实现车辆的短时无油行驶, 对主战装备的战场应急抢修具有重要的意义。用于润滑油的纳米颗粒添加剂种类见表 11-7。

表 11-7 用于润滑油的纳米颗粒添加剂种类

分 类	种 类
层状无机纳米材料	石墨、 MoS_2 、 WS_2 、PTFE 等
无机纳米硼酸盐材料	硼酸铜、钛、镍、镁、锌、铝、亚铁盐等
软金属纳米材料	铜、锡、镍、锌、铅、铋、铝、银等
纳米金属氧化物、氢氧化物	氧化铝、氧化锡、氧化钛、氧化硅、氧化锌、氧化锆、氢氧化钴、氢氧化锰等
含活性元素的纳米化合物	硫化铜、硫化铅、硫化锌、硫化锰等
纳米稀土化合物	稀土氧化物、稀土氢氧化物、稀土硼酸盐、稀土氟化物等
纳米陶瓷材料	碳化硅、硅酸盐等
其他无机纳米化合物材料	碳酸钙、 C_{60} 、 C_{70} 、金刚石
高分子纳米材料/复合材料	PS 纳米聚合物、PS/PMMA、 Al_2O_3 /PTFE、Cu/POM、 ZrO_2 /PEEK 等

3. 矿物微粉摩擦损伤自修复技术

矿物微粉摩擦损伤自修复技术是指在摩擦过程中, 一定条件下摩擦副之间产生的摩擦机械作用、摩擦化学作用、摩擦电化学作用等发生交互作用, 摩擦副材料与润滑油、矿物微粉添加剂之间产生复杂的物质交换和能量交换, 从而在摩擦表面上动态地形成一定厚度的、成分和结构呈梯度变化的强化自修复耐磨保护层

(简称“ART层”),“自动”补偿摩擦表面因磨损与腐蚀造成的损耗,形成具有硬化特性的金属陶瓷修复层。

20世纪90年代后期,俄罗斯在一深井钻探中意外发现在某一深度,钻头的磨损程度非常小,研究发现这一深度层的矿石含有摩擦磨损修复功能的矿物质,经过多年研究发现,形成了矿物微粉摩擦磨损修复技术。据文献报道,俄罗斯和乌克兰研发出的硅酸盐矿物微粉添加剂具有较强的自修复功能,可恢复内燃机的气缸压力、提高空气压缩机的压力、降低摩擦因数和延长机器使用寿命。该材料主要成分由蛇纹石 $[\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8]$ 、软石 $[\text{Ca}(\text{MgFe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})_2]$ 、次石墨和少量其他添加剂组成,其常用的组分为粒度为 $0.1 \sim 20\mu\text{m}$ 的白色粉体,白色粉体对生态无污染,对人体和环境无害,常温下化学性质十分稳定。

4. 自修复技术的应用实例

原位动态纳米减摩自修复添加剂,具有优异的耐磨、减摩性能和较好的自修复功能。国内某铁路局将金属磨损自修复材料在内燃机车上进行实验,使机车内燃机的中修期由原来的30万km延长至60万km,免除辅修和小修。另外,该自修复材料在公交车上应用效果显著。试验的17辆公交车运行了4个月后,试验车辆的气缸压力平均上升了20%,基本恢复了标准值,尾气平均值下降50%,节油率为7%左右。

未来自修复技术主要集中在以下几个方面:

- 1) 具有自适应、自补偿、自愈合性能的先进自修复材料制备技术。
- 2) 智能自修复机械系统的结构设计和控制技术。
- 3) 微纳米动态减摩自修复添加剂技术。

11.4 装备再制造的工程应用

11.4.1 装备车辆发动机再制造

1. 发动机再制造的意义

发动机再制造是将旧发动机按照再制造标准,经严格的再制造工艺,恢复成各项性能指标达到或超过新机标准的再加工过程。新发动机制造是从新的原材料开始,而发动机再制造则以旧发动机为“毛坯”,以可修复件为加工对象,充分挖掘了旧机的潜在价值;而发动机大修大多是以单机为作业对象,采用手工作业方式,修理周期过长,生产效率及修复质量受到了很大局限。再制造汽车发动机则采用了专业化、大批量的流水作业线生产,保证了产品质量和性能。

我国军队的装备车辆主要包括各类军用汽车、装甲车辆及特殊装备运输车辆等,这些装备在保障军队的机动性、促进部队建设及形成装备战斗力方面发挥着

至关重要的作用。所有车辆的动力核心是发动机，车辆的类型不同，所拥有的发动机功率不同，大小也不同，而且价值从数百元到几十万元。同时，因车辆工作环境的不同又对发动机的使用提出了不同的要求。针对我国军队装备车辆发动机的现状，为了提高发动机性能，保证装备在战场上的可靠性，已经开展了部分装备车辆发动机的再制造试验及应用。再制造发动机在保持不低于新品质量的情况下，不但可以使原机 85% 的价值得到循环应用，节约有限的资源和能源，而且价格仅为新品的 $1/3 \sim 1/2$ ，可以节约大量保障费用，减少装备保障时间。图 11-10 所示为俄废旧装甲车发动机。

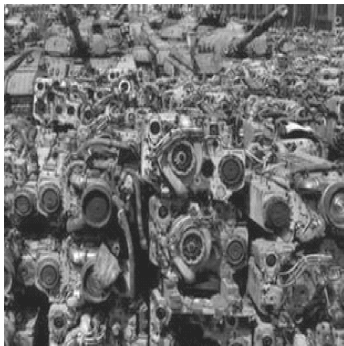


图 11-10 俄废旧装甲车发动机

2. 发动机再制造的工艺流程

发动机再制造工艺流程为对旧发动机要进行全面拆解，拆解过程中直接淘汰发动机中的活塞总成、主轴瓦、油封、橡胶管、气缸垫等易损零件。一般易损零件因磨损、老化等原因不可再制造或者没有再制造价值，装配时直接用新品替换；清洗拆解后保留的零件，根据零件的用途、材料选择不同的清洗方法：高温分解、化学清洗、超声波清洗、振动研磨、液体喷砂、干式喷砂等；对清洗后的零件进行严格的检测鉴定，并对检测后的零件进行分类；对失效零件的再制造加工可以采用多种方法和技术，如利用先进表面技术进行表面尺寸恢复，使表面性能优于原来的零件；将全部检验合格的零部件与加入的新零件，严格按照新发动机技术标准装配成再制造发动机；对再制造发动机按照新机的标准进行整机性能指标测试。

装备车辆发动机再制造的主要工序是拆卸、分类清洗、再制造加工和组装，如图 11-11 所示。

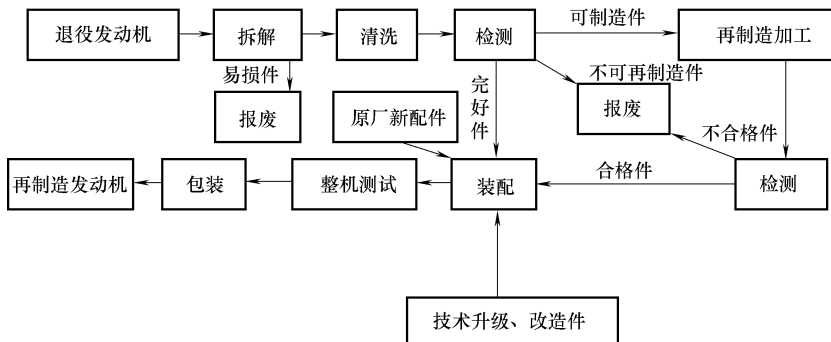


图 11-11 发动机再制造的工艺流程图

3. 表面工程技术在发动机再制造中的应用

发动机在再制造过程中如何将因磨损、腐蚀、划伤而失效的零件“重新制造”成具有新品性能的零件，是提高旧件利用率、降低生产成本的关键。再制造技术得到实际应用，大大提高了发动机旧件的利用率，降低生产成本，取得了客观的经济效益；同时，也在节能、降耗、减少环境污染方面取得了良好的社会效益。下面介绍几个典型的应用实例。

(1) 采用高速电弧喷涂技术修复缸体主轴承孔 发动机缸体是发动机最重要的部件，价值较高。缸体损坏的主要形式是气缸孔磨损、水套腐蚀、主轴承孔变形或划伤。其中缸体主轴承孔在工作状态下承受交变应力及瞬间冲击，容易导致主轴承孔变形。对主轴承孔已发生变形或划伤的缸体，以前一般就直接报废，给用户造成很大的损失。高速电弧喷涂技术以其致密的涂层组织、较高的结合强度、方便快捷的操作和高的性价比，应用于缸体主轴承孔修复具有明显的优势，采用后取得显著的效果。涂层硬度为 280~308HV，喷涂层与基体的结合强度值为 27.6~28.1MPa，实际生产中压力为 0.6~0.65MPa。

(2) 采用电刷镀技术修复凸轮轴轴颈 发动机凸轮轴轴颈的主要失效方式是磨损或划伤，过去凸轮轴轴颈出现磨损或划伤一般就报废，或者采用加厚轴瓦的办法磨削轴颈后使用，给用户的维修带来很大的麻烦。电刷镀技术具有设备简单、操作方便、安全可靠、镀积速度快的特点，用于修复凸轮轴轴颈获得晶粒细密、表面光亮的镀层。

11.4.2 装甲装备再制造

1. 装甲车辆再制造工艺过程

随着装甲装备的类别、型号、再制造方式（恢复性再制造、升级性再制造等）、生产条件和组织等不同，其再制造的工艺过程有着较大的差别。下面主要以中型主战坦克为代表，介绍其恢复性再制造的一般工艺过程。图 11-12 所示为以车体加工为流水线的坦克恢复性再制造的一般工艺过程。

对废旧坦克先进行外部清洗，然后拆解成总成、部件及零件，零件经清洗、检测、鉴定后分为可用的、需修复强化的及报废的三种类型。可用零件按规定工艺保养后，入库待用或直接参加装配；需修复强化零件送入指定车间进行加工，按不低于新品零件标准检验合格后，待用或参与装配；报废零件经过配套后装配成总成，而后送到车体上进行总装。图 11-13 所示为废旧的装甲车。

2. 坦克零件的再制造

零件的再制造即对失效零件的修复与强化，以及必要时对结构、材料、性能等改进。坦克再制造一般工艺过程中显示，零件修复强化在坦克再制造过程中占有极其重要的地位。装甲装备零件再制造具有很高的资源、环境、军事与经济效益。

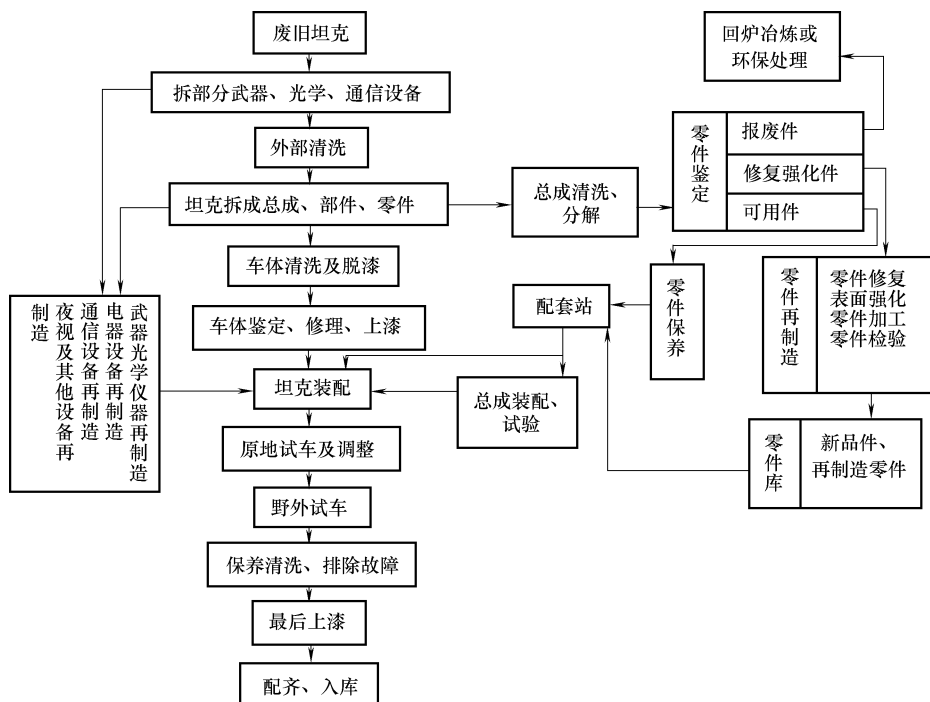


图 11-12 坦克再制造一般工艺过程

益。如用等离子喷涂法修复强化坦克转向机行星框架，其成本仅为新品的 10%，材料消耗（热喷涂粉末）不到毛坯用钢的 1%，而使用寿命却提高了 1 倍以上。图 11-14 所示为废旧的坦克零部件。

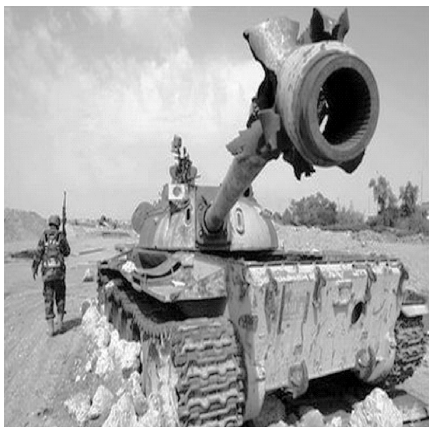


图 11-13 废旧的装甲车



图 11-14 废旧的坦克零部件

3. 坦克装甲车辆零件修复强化方法的选择

在坦克装甲车辆零件修复强化中，使用较多的是堆焊、热喷涂、槽镀、电刷

镀等技术。表 11-8 列出了针对不同零件失效表面类型采用的修复强化方法。

表 11-8 针对不同零件失效表面类型采用的修复强化方法

零件失效表面类型	特点及举例	常用的修复强化方法
密封环配合面	中型坦克的传动部分零件带有这类表面的就有 10 项 14 件,全为内圆柱面。材料是中碳钢或中碳合金钢,硬度为 229~285HBW 和 255~302HBW。该类表面常因磨出沟槽造成甩油,严重时甚至烧坏零件。密封环配合面的壁体一般较薄,应注意防止变形	《零件表面强化(工艺规程)》中,明确选用热喷涂(氧乙炔焰喷涂、等离子喷涂)法;磨损量较小时可用电刷镀法;以前曾用尺寸修理法
自压油挡配合面和油封毡配合面	坦克行动部分的这类表面大多数用于润滑脂的密封,防止泥沙的进入。属于易损表面,多为低应力磨粒磨损,如曲臂 $\phi 160\text{mm}$ 自压油挡配合面只能使用一个中修期	对于不怕变形的零件,如平衡肘、曲臂、侧减速器从动轴等可选用堆焊、喷熔、热喷涂及槽镀等方法;对于防变形要求较高的宜用槽镀、电刷镀、喷涂、粘涂等方法
轴承内外圈配合面	这类表面较多,表面损伤主要是拆装时的划伤及使用中的磨损,磨损量不大。与轴承外圈相配合的孔壁一般较薄,应防止变形	可选用槽镀、电刷镀、热喷涂、粘涂等方法
衬套或器体滑动配合面	中型坦克的传动、行动部分的这类表面与配副间的相对运动速度不高,且多在一定转角范围内做往复摆动,经常发生偏磨。如平衡轴上与铜套相配的 $\phi 105\text{mm}$ 、 $\phi 90\text{mm}$ 表面运行中一个中修期偏磨量可达 3mm。操纵装置中与衬套相配合的零件一般细而长,应防止变形	对于磨损量不大的(如减振器体、减振器叶片)或防变形要求较高的(如操纵部分的细长轴)可用等离子喷涂、电刷镀、槽镀、粘涂等方法;对于磨损量较大且对变形要求不高的可用焊条电弧堆焊、等离子堆焊、喷熔等方法;变速箱滑块一类的小零件可用低真空熔结或氧乙炔喷熔法
环槽面	中型坦克零件的环槽面多与密封环侧面接触,其磨损后槽宽加大,修理较困难	与滑块相配的拨叉环内侧面可用热喷涂法;07、09 组的活动盘可用镶套法(套与体之间用过盈配合,端面点焊或黏结);也可用尺寸修理法
箱体上的配合面	中型坦克的箱体类零件多用铝合金铸造,损坏部位有与轴承座配合的内孔,上、下箱体结合面等	变速箱等铝箱体主轴孔等可用电刷镀法(以前无法修复);中型坦克车体后桥孔用电刷镀法效果良好
弹子轨道面	这类表面包括与弹子、滚柱、滚针接触的轨道面及弹子定位槽面,其中有些是渗碳表面	变速箱滚针衬套等渗碳表面,可用尺寸修理法;扭力轴头或扭力轴支座 $\phi 90\text{mm}$ 内孔可用电弧堆焊法(选自强化合金焊条等)
键齿表面	中型坦克上的渗碳齿轮都是优质合金制造,损坏后因无法修复而报废;曲轴、变速箱主轴等传动轴上的花键磨损后也会造成整个零件报废。动力传动装置的键齿表面属修复难点	对磨损量不大的变速箱主轴花键等曾试验用电刷镀法;侧减速器主动轴齿轮曾试验用自强化合金堆焊修复,效果良好;无相对运动的连接齿套、连接齿轮齿面可用堆焊法

4. 装甲装备的升级性再制造

装甲装备的升级性再制造是武器装备再制造的一个极为重要的方面。武器装备的升级性再制造是对过时现役或退役装备通过再制造进行改进、升级,使其性能、质量超过原始装备。装备的改进包括为提高装备的功能、可靠性、维修性、安全性、经济性等指标而改变设计、制造工艺、材料、技术要求等方面。武器装备的改进升级由一定时期的发展战略、规划、计划所决定。主要依据于一定时期的安全环境、军事威胁、作战任务、科技发展和有关方针政策,此外还有其他多种诱因,包括设计定型及批量生产中遗留的问题、作战训练暴露的问题等。总的说来,在“需求牵引与技术推动”下,武器装备的改进升级是不断地以不同方式进行着,已经取得了一定的成绩。

11.4.3 旧机床再制造

1. 旧机床再制造的背景

我国军队装备修理分队配备有大量的加工设备,几十年来,这些设备为装备的维修保障做出了突出的贡献。然而,由于这些加工设备中的大多数机床是 20 世纪 60~80 年代生产的,经过几年的长期服役已经严重老化,机械系统因磨损、划伤,精度显著下降。另外,现有机床的电气系统和控制系统落后、自动化程度低、元器件老化而故障率高。使用这些机床对操作人员要求高,新战士难以掌握,加工零件的废品率高。这种状况使得维修部队承担装备维修加工和制配的能力下降,加工制配能力低直接影响装备的修理周期,在战场抢修时可能成为制约维修保障的瓶颈问题。新装备与现有旧装备相比,技术含量高、形状复杂、尺寸精度和表面粗糙度要求高的零件大量增加,对部队加工制配能力提出了新的要求。全部或部分购置新的数控机床需要巨额资金,成本太高,并将使原有机床进一步闲置而造成极大的浪费。因此,有必要探寻一条既经济又能有效提升维修部队加工制配能力的路线。图 11-15 所示为废旧的机床。

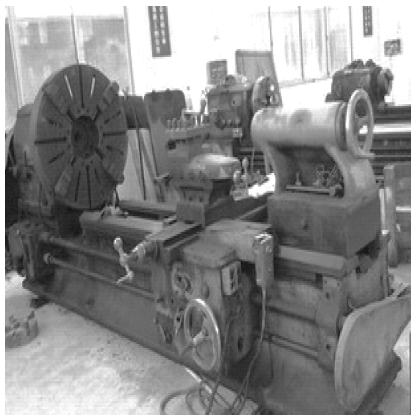


图 11-15 废旧的机床

2. 旧机床再制造工艺

(1) 旧机床再制造总的原则 在保证再制造机床工作精度及性能提升的同时,兼顾一定的经济性。具体来讲,就是从技术角度对老旧机床进行分析,考察其能否进行再制造,其次要看这些老旧机床是否值得再制造,再制造的成本有多高,如果再制造成本太高,就不宜进行。如果机床床身已经发生严重破坏,出现裂纹甚

至发生断裂,这样的机床就不具备再制造的价值,必须回炉冶炼。机床主轴如果发生严重变形,主轴箱也已无法继续使用,则也不具备再制造的价值,虽然这类机床可通过现有的技术手段将其恢复,但再制造的成本较高,一般企业不会采用。

(2) 旧机床再制造工艺流程

1) 再制造可行性评估。再制造可行性评估是从技术的角度对需要再制造的设备进行分析,分析设备失效的原因和关键零部件失效的原因。从零部件的材料、性能、受力情况等方面进行分析,提出关键零部件再制造可行性报告及整机再制造可行性报告。

2) 再制造经济性分析。再制造经济性分析是在可行性分析的基础上,主要从经济角度进行分析,根据企业需要来确定再制造的目标。

3) 再制造技术设计。根据再制造的目标,确定具体采用的技术手段,包括采用何种技术手段恢复机床工作精度,采用什么技术提高机床传动精度以及选用哪一类型的数控技术等,确定具体的技术指标,使得再制造产品在有限的经费内,比原设备在技术性能上有所提升。

4) 再制造工艺设计。制订再制造工艺,包括对原有设备拆解、零件清洗、技术测量、鉴定、分类;对待修零件再制造,对由于技术提升不适用的零部件进行更换;设计、加工新零件对应的连接件等。

5) 再制造质量控制与检验。采用先进的技术手段对再制造零部件进行再制造,严格遵守相应的技术操作规范,然后再进行组装,对整机进行检验,检验时按国家标准执行,与新出厂的产品要求一样,最后还要进行实际加工检验。

6) 技术培训、配套服务。用户希望得到除了再制造机床之外,还包括人员培训、机床质量保证、备件供应以及长期技术支持等在内的各种配套服务。

(3) 旧机床再制造的内容 机床数控化再制造是一条符合国家产业政策且又可行的途径,近年来,我国已开始对机床数控化改造的研究,并且已取得了十分显著的经济效益。

机床数控化再制造的实现,主要表现在以下三个方面:

1) 机床机械精度的恢复与提升。随着机床服役时间的增加,机床主要零部件,包括导轨、小拖板、轴承座等部位都出现不同程度的磨损。为确保零件加工精度要求,需要对机床进行翻修来恢复机床的机械精度。

2) 机床运动精度的恢复与提升。机床数控化对机床运动精度的要求与普通机床的大修是有区别的,整个机床运动精度的恢复与机械传动部分的改进,需要能够满足数控机床的结构特点和数控加工的要求。

3) 机床控制精度的提升。目前,我国自行研制的经济型数控系统,大多采用步进电动机作伺服系统,其步进脉冲当量多为 0.01mm ,实际加工出的零件综合误差可以做到 $\leq 0.05\text{mm}$,其控制精度比手工操作高得多,选择合适性价比的数控系统以及相应的伺服系统尤为重要。

第 12 章

先进特种表面处理技术



【学习目标】

- 熟悉物理气相沉积的概念、过程及特点；了解真空蒸发镀膜、磁控溅射和离子镀膜的原理及应用。
- 熟悉化学气相沉积的概念、原理、反应过程及应用。
- 掌握物理气相沉积和化学气相沉积方法的比较。
- 了解高能束表面改性技术和离子注入，掌握激光表面合金化的原理及特点、激光熔覆修复技术。



【导入案例】

随着学业压力的增大，戴眼镜的学生越来越多。在选眼镜的时候，导购员往往会推荐加膜镜片。一般来说加膜镜片有三种类型：一是耐磨损膜（硬膜），防止与灰尘或沙砾的摩擦；二是抗反射膜，减少光线的反射；三是抗污膜（顶膜），具有抗油污和抗水性能。而眼镜片上的这三种膜就是通过气相沉积技术镀上的。图 12-1 所示为配眼镜的学生和带有涂层的眼镜镜片。

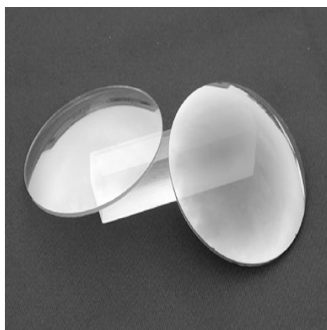


图 12-1 配眼镜的学生和带有涂层的眼镜镜片

12.1 物理、化学气相沉积技术

12.1.1 物理气相沉积的过程及特点

气相沉积技术是指将含有沉积元素的气相物质，通过物理或化学的方法沉积在材料表面形成薄膜的一种新型镀膜技术。它不仅可以沉积金属膜、合金膜，还可以沉积各种化合物、非金属、半导体、陶瓷、塑料膜等。根据使用要求，几乎可在任何基体上沉积任何物质的薄膜。它们与包括光刻腐蚀、离子刻蚀、离子注入和离子束混合改性等在内的微细加工技术一起，成为微电子及信息产业的基础工艺，在促进电子电路小型化、功能高度集成化方面发挥着关键的作用。

根据成膜过程的原理不同，气相沉积技术可分为物理气相沉积和化学气相沉积两种。

物理气相沉积（Physical Vapor Deposition, PVD）是指在真空条件下，利用各种物理方法，将镀料汽化成原子、分子或使其电离成离子，直接沉积到基片（工件）表面形成固态薄膜的方法。物理气相沉积主要包括蒸发镀膜、溅射镀膜和离子镀膜技术。

1. 物理气相沉积的过程

物理气相沉积包括气相物质的产生、气相物质的输送和气相物质的沉积三个基本过程。

（1）气相物质的产生 产生气相物质的方法之一是使镀料加热蒸发，沉积到基片上，称为蒸发镀膜。另一种方法是用具有一定能量的离子轰击靶材（镀料），从靶材上击出的镀料原子沉积到基片上，称为溅射镀膜。

（2）气相物质的输送 气相物质的输送要求在真空中进行，这主要是为了避免与气体碰撞妨碍气相镀料到达基片。在高真空度的情况下（真空度为 10^{-2} Pa），镀料原子很少与残余气体分子碰撞，基本上是从镀料源直线前进到达基片；在低真空度时（如真空度为 10Pa），镀料原子会与残余气体分子发生碰撞而绕射，但只要不至于降低镀膜速率，还是允许的；若真空度过低，镀料原子频繁碰撞会相互凝聚为微粒，则镀膜过程无法进行。

（3）气相物质的沉积 气相物质在基片上的沉积是一个凝聚过程。根据凝聚条件的不同，可以形成非晶态膜、多晶膜或单晶膜。镀料原子在沉积时，还可能与其他活性气体分子发生化学反应而形成化合物膜，称为反应膜。在镀料原子凝聚成膜的过程中，也可以同时用具有一定能量的离子轰击膜层，目的是改变膜层的结构和性能，这种镀膜技术称为离子镀。蒸发镀膜和溅射镀膜是物理气相沉积的两类基本镀膜技术。

2. 物理气相沉积的特点

1) 镀膜材料来源广泛。镀膜材料可以是金属、合金、化合物等, 无论导电或不导电, 低熔点或高熔点, 液相或固相, 块状或粉末, 都可以使用。

2) 沉积温度低。工件一般无受热变形或材料变质的问题, 如用离子镀制备 TiN 等硬质膜层, 其工件温度可保持在 550℃ 以下, 这比化学气相沉积法制备同样膜层所需的 1000℃ 要低得多。

3) 膜层附着力强。膜层厚度均匀而致密, 膜层纯度高。

4) 工艺过程易于控制。主要通过电参数控制。

5) 真空条件下沉积。无有害气体排出, 对环境无污染。

物理气相沉积技术的不足之处是设备较复杂, 一次性投资大。但由于具备诸多优点, 物理气相沉积法已成为制备集成电路、光学器件、太阳能利用、磁光存储元件、敏感元件等高科技产品的最佳技术手段。

12.1.2 真空蒸发镀膜

真空蒸镀是在真空环境中把材料加热熔化后蒸发 (或升华), 使其大量原子、分子、原子团离开熔体表面, 凝结在衬底 (被镀件) 表面上形成镀膜。蒸发材料可以用金属、合金或化合物。真空蒸发制成的镀膜具有纯度高、多样、质量高等特点, 在光学元件、微电子元件、防腐等方面得到广泛应用。其设备简单, 沉积速度快, 价格便宜, 工艺容易掌握, 可进行大规模生产。

1. 基本原理

图 12-2 所示为真空蒸镀设备示意图, 真空蒸镀的基本过程为: 用真空抽气系统对密闭的钟罩进行抽气, 当真空罩的气体压强足够低也就是真空度足够高时, 通过蒸发源对膜料加热到一定温度, 使膜料汽化后沉积于基体表面, 形成薄膜。为了提高蒸发原子与基体的附着力, 应对基体适当加热, 为了使蒸发顺利进行应具备一定的真空条件和膜材蒸发条件。

(1) 真空条件 真空蒸发镀膜常用的真空度为 $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。若真空度达不到要求, 镀膜材料将受到残余气体的污染, 蒸发原子、分子在向基体沉积过程中, 会与参与气体分子频繁碰撞冷却, 在空间凝聚成小的团粒落到基体及真空室壁, 使镀膜组织松散, 表面粗糙。

在真空环境中, 气体分子的平均自由程 L (cm) 与气体压力 p (Pa) 成反比, 如近似为下式:

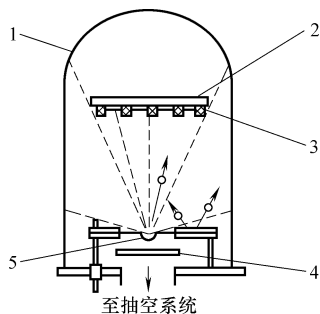


图 12-2 真空蒸镀设备示意图

1—真空罩 2—基片架和加热器
3—基片 4—挡板 5—蒸发源

$$L = \frac{0.65}{p}$$

例如，在 1Pa 的气压下，气体分子平均自由程 $L=0.65\text{cm}$ ；在 10^{-3}Pa 时， L 为 650cm 。为了使蒸发的膜料原子在运动到基体的途中与残余气体分子的碰撞率小于 10%，通常需要 L 大于蒸发源到基体距离的 10 倍。对于一般的真空蒸镀设备，蒸发源到基体的距离通常小于 65cm ，因而蒸镀真空罩的气压大致在 $10^{-2} \sim 10^{-5}\text{Pa}$ 。蒸镀时高真空度是必要的，但并非真空度越高越好，因为真空度越高，设备投资和镀膜时间会相应增加。另外，当真空度超过 10^{-6}Pa 时往往要对真空系统进行烘烤去气才能达到，可能会造成基体污染。

(2) 膜材的蒸发条件。在真空条件下材料的蒸发比在常压下容易得多，蒸发所需的温度大幅度下降。例如，铝在一个大气压下必须加热到 2400°C 才能蒸发，而在 10^{-3}Pa 的真空下只要加热到 847°C 就能大量蒸发。大多数金属是先达到熔点后从液相中蒸发，某些材料可以从固态升华到气态，如铁、镉、锌、钼、钛等金属。

膜材在汽化过程中所需要的热随温度的升高而逐渐减少。汽化热除了用于克服膜材原子间的吸引力外，一部分转化为了逸出分子的动能（平均每个原子的动能为 $3/2KT$ ）。

在蒸气压为 p (Pa) 时，单位时间在单位面积上，膜材的蒸发质量 G_m 可用下式表示：

$$G_m = 4.37 \times 10^{-3} (M/T) (1/2)p$$

式中， M 为膜材的相对分子质量； T 为热力学温度 (K)； p 为气体压强； G_m 为位面积上膜材蒸发质量 $[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ 。

蒸发合金时会出现分馏（成分的部分分离），易蒸发的组分先蒸发，使薄膜成分取决于合金中不同组分蒸气压的比值。蒸发合金时可采用单一成分的多元蒸发和细小合金颗粒的瞬时蒸发等方法加以控制。部分金属的蒸发特性见表 12-1，部分化合物的蒸发特性，见表 12-2。

表 12-1 部分金属的蒸发特性（饱和蒸气压为 1.33Pa ）

元素	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	蒸发温度/ $^{\circ}\text{C}$	蒸发源材料	
			丝、片	坩埚
Ag	961	1030	Ta、Mo、W	Mo、C
Al	659	1220	W	Mo、C
Au	1063	1400	W、Mo	Mo、C
Cr	~ 1900	1400	W	C
Cu	1084	1260	Mo、Ta、Nb、W	Mo、C、 Al_2O_3
Fe	1536	1480	W	BeO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2
Mg	650	440	W、Ta、Mo、Ni、Fe	Fe、C、 Al_2O_3
Ni	1450	1530	W	Al_2O_3 、 BeO

(续)

元素	熔点/℃	蒸发温度/℃	蒸发源材料	
			丝、片	坩埚
Ti	1700	1750	W、Ta	C、ThO ₂
Pd	1550	1460	W(镀 Al ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃
Zn	420	345	W	Al ₂ O ₃ 、Fe、C、Mo
Pt	1770	2100	W	ThO ₂ 、ZrO ₂
Te	450	375	W、Ta、Mo	Mo、Ta、C、Al ₂ O ₃
Rh	1966	2040	W	ThO ₂ 、ZrO ₂
Y	1477	1649	W	ThO ₂ 、ZrO ₂
Sb	630	530	镍铬合金、Ta、Ni	Al ₂ O ₃ 、BN、金属
Zr	1850	2400	W	
Se	217	240	Mo、Fe、铬镍合金	金属、Al ₂ O ₃
Si	1410	1350		Be、ZrO ₂ 、ThO ₂ 、C
Sn	232	1250	铬镍合金、Mo、Ta	Al ₂ O ₃ 、C

表 12-2 部分化合物的蒸发特性 (饱和蒸气压为 1.33Pa)

化合物	熔点/℃	蒸发温度/℃	蒸发源材料	观察到的蒸发种
Al ₂ O ₃	2030	1800	W、Mo	Al、O、AlO、O ₂ 、(AlO) ₂
Bi ₂ O ₃	817	1840	Pt	
CeO	1950		W	CeO、CeO ₂
MoO ₃	795	610	Mo、Pt	(MoO ₃) ₃
NiO	2090	1586	Al ₂ O ₃	Ni、O ₂ 、NiO、O
SiO		1025	Ta、Mo	SiO
SiO ₂	1730	1250	Al ₂ O ₃ 、Ta、Mo	SiO、O ₂
TiO ₂	1840			TiO、Ti、TiO ₂ 、O ₂
WO ₂	1473	1140	Pt、W	(WO ₃) ₃ 、WO ₃
ZnS	1830	1000	Mo、Ta	
MgF ₂	1263	1130	Pt、Mo	MgF ₂ 、(MgF ₂) ₂ 、(MgF ₂) ₃
AgCl	455	690	Mo	AgCl、(AgCl) ₃

(3) 膜层的沉积及生长 真空蒸镀时, 镀材粒子从蒸发源逸出后到达基体的能量小于 1eV。当沉积粒子间的凝聚力大于沉积原子和基体原子间的结合力时形成岛状晶核。单个沉积原子在机体表面滞留时间里做无规则运动, 和其他原子相碰撞形成原子团。原子团的原子数超过某一临界值时, 就形成了稳定的晶核, 称为“均匀形核”。一般基体表面都不是绝对平滑的, 含有许多缺陷和位错台阶, 这造成机体的不同位置对入射原子吸附能力的差异。通常缺陷的吸附能大于正常表面, 称为活性中心, 有利于优先形核。当沉积原子与机体间的结合力大于沉积原子间的凝聚力或结合力与凝聚力程度相当时, 形成层状结构。当核心形成后继续捕获入射原子而长大, 逐渐形成遍布于基体表面的半球形岛状膜。各岛状原子集团一边长大, 一边互相结合, 成为更大的半球。当沉积原子在表面扩散充分时, 沉积原子沉积速率小, 且沉积来的原子团颗粒细小时, 形成表面平滑的连

续膜。而如果在表面扩散弱，沉积来的原子团颗粒大时，则表面半球形岛状晶核的形态继续存在。岛状的顶部对凹下部分产生强烈的遮蔽作用，即产生“阴影效应”。凸出于表面的部分更有利于捕捉沉积原子而优先生长，使表面凹凸程度越发增强，形成粗大的锥状晶或柱状晶。锥状晶间形成穿透性空隙，且表面粗糙。

2. 蒸发源

真空蒸发所采用的设备根据蒸发材料不同差别很大，在真空条件下，大多数金属材料都要求在 1000~2000℃ 的温度下进行蒸发。目前低熔点膜材多采用电阻加热蒸发，高熔点镀材则需选用电子束、激光束、高频感应和电弧加热等能量密度高的蒸发源。

(1) 电阻加热蒸发源 它是用丝状或片状的高熔点导电材料做成适当形状的蒸发源，将膜料放在其中，接通电源，电阻加热磨料使其蒸发。这种技术的特点是装置简单、成本低、功率密度小，主要用于蒸镀熔点较低的材料，如铝、银、氟化镁等。

蒸发源应具有的特点是：高熔点、低蒸发压，在蒸发温度下不会与磨料发生化学反应或互溶，具有一定的机械强度。另外，电阻加热方式还要求蒸发源材料与磨料易润湿，以保证蒸发状态的稳定。常用的蒸发源材料有钨、钼、氮化硼等。而蒸发源材料应选择不会与镀膜材料形成合金的材料。常用金属蒸发特性及应用特点见表 12-3。电阻蒸发源的形状是根据蒸发要求和特性来确定的，一般加工成丝状或舟状，图 12-3 所示为蒸发源的几种典型形状。

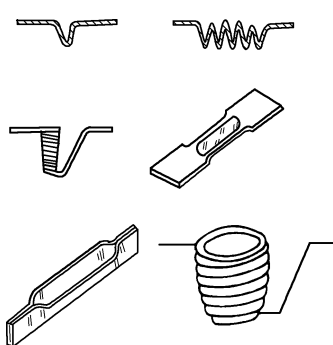


图 12-3 蒸发源的几种典型形状

表 12-3 常用金属蒸发特性及应用特点

元素名称	熔点/℃	在蒸气压为 1. 33Pa 时 相应的温度/℃	蒸发源选择	备 注
Al	660	1217	1) W、Ta 线电阻加热比 用电子束加热 W 丝要粗 一些 2) 氧化钽、氧化锆坩埚	1) 导电膜、电容器、电极、反 射器 2) Al 镀于玻璃陶瓷,其附着 性一般小于 Ti、Cr,但老化后 附着性增加
Cr	1890	1397	1) W 丝或用电阻加热器 2) 把 Cr 先电镀在 W 丝上	1) Cr-Ni 电阻器 2) Cr 与玻璃、陶瓷之间附着 性好,与 Ti 的附着性相近 3) 可作为附着性较差的金 属的“附着剂”

(2) 电子束蒸发源 电子束加热即用电子束直接照射蒸镀材料, 电子的动能转换成热能, 使其蒸发。用这种方法可得到纯度高的镀层, 常用于电子元件和半导体用的 Al 和 Al 合金。电子束加热法对于像 W、Mo、Ta 等高熔点金属的蒸发也是有效的方法。电子束蒸发源有直射式和环形, 但以电子轨迹磁偏转 270° 而形成的 e 型枪应用最广。图 12-4 所示为 e 型枪工作原理, 其热能是由钨灯丝加热到 2800℃, 并受到几千伏正极化电极加速所产生的电子轰击而获得的。为了防止产生电弧, 灯丝要置于蒸发流之外。电子束加热和激光束加热可以使部分蒸发物质发生电离, 也可当作一种激发蒸镀法。

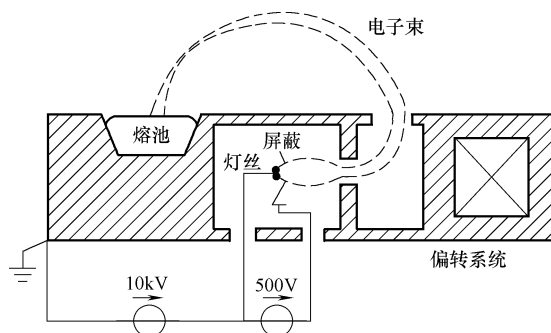


图 12-4 e 型枪工作原理

电子束蒸发技术的主要特点是功率密度大, 可达 $(10^4 \sim 10^9) \text{ W/cm}^2$, 使膜料加热到 3000~6000℃, 为蒸发难熔金属和非金属材料如钨、钼、锆等提供了较好的热源, 并且热效率高, 热传导和热辐射耗损少。另一个重要特点是, 膜料放在水冷铜坩埚内, 避免了容器材料的蒸发以及膜料与容器材料之间的反应, 这对于半导体元件等镀膜来说是重要的。

(3) 高频感应加热蒸发源 在高频感应线圈中放入氧化铝及石墨坩埚进行高频感应加热, 使坩埚中蒸发材料蒸发, 此法主要用于 Al 的大量蒸发。坩埚与高频感应线圈不接触, 在线圈中通过高频电路可使蒸发材料中产生电流。如果蒸发料块小, 感应线圈和蒸发料之间有效耦合所需的频率要高一些。如果蒸发料一块就有几克重, 可用 10~500kHz 的频率; 蒸发料一块只有几毫克重时, 必须用几兆赫的频率。感应线圈通常用铜管制作, 线圈进行水冷。图 12-5 所示为高频感应加热蒸发源原理。其优点是蒸发速率大, 在铝膜厚度为 40mm 时, 卷绕速度可达 270m/min (高频加热卷绕式高真空镀膜机) 比电阻加热蒸发法大 10 倍左右; 蒸发源温度均匀稳定, 不易产生铝滴飞溅现象, 成品率提高; 可一次装磨料, 无需送丝机构, 温控容易, 操作简单; 对磨料纯度要求较低, 生产成本降低。

(4) 激光加热蒸发源 它是用激光照射在膜料表面, 使其加热蒸发, 由于不同材料吸收激光的波段范围不同, 因而需要选用相应的激光器。例如, SiO、

ZnS、MgF₂、TiO₂ 等膜料，宜采用二氧化碳连续激光；Cr、W、Ti 等膜料宜选用玻璃脉冲激光；Ge、GaAs 等膜料宜采用红宝石脉冲激光。这种方式聚焦后，功率密度可达 $10^6 \text{W}/\text{cm}^2$ ，可蒸发任何能吸收激光光能的高熔点材料，蒸发速率极高，制得的膜成分几乎和料成分一致。如图 12-6 所示，采用 CO₂ 激光器加热陶瓷材料使其蒸发，可在基材上蒸镀得陶瓷层。

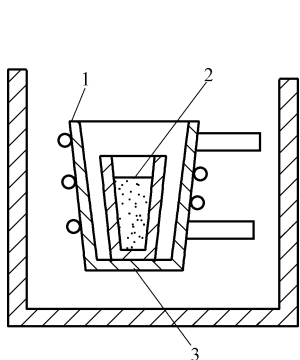


图 12-5 高频感应加热蒸发源原理

1—水冷感应线圈 2—蒸发料 3—双层坩埚

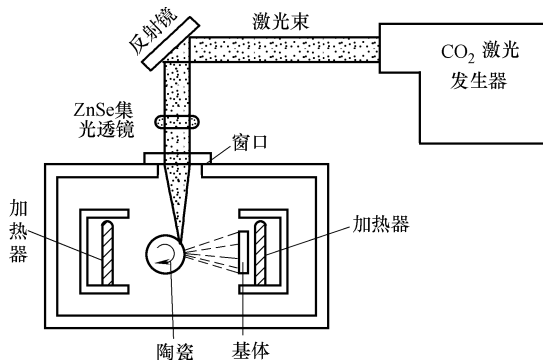


图 12-6 激光陶瓷蒸发示意图

(5) 电弧加热蒸发技术 它是将膜料制成电极，在真空室中通电后依靠调节电极间距的方法来点燃电弧，瞬间的高温电弧使电弧端部产生蒸发，从而实现镀膜。控制电弧的点燃次数或时间就可沉积出一定厚度的薄膜。此技术的优点是加热温度高，适用于熔点高和具有导电性的难熔金属和石墨等的蒸发并且装置较为简单和廉价；同时可以避免电阻加热材料或坩埚材料的污染。但是在电弧放电过程中易产生微米量级大小的电极颗粒，影响膜层质量。

(6) 蒸发镀膜装置 蒸发镀膜装置根据工作特点可以分为间歇式、半连续式、连续式等。图 12-7 所示为一种直射式电子枪蒸发的半连续卷筒式镀膜装置。

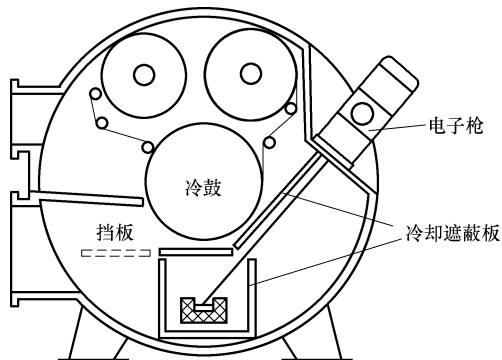


图 12-7 直射式电子枪蒸发的半连续卷筒式蒸发镀膜装置

该装置用于蒸镀铝等，其卷带宽 1m，蒸发器功率为 65kW，蒸发速率为 8kg/h，卷绕速率为 10m/s，膜厚 50mm。

3. 不同材料的蒸发镀膜

(1) 一般元素 蒸发源材料的熔点要高于镀膜材料的蒸发温度（即材料平衡蒸气压达到 1.3Pa 时的温度），最好选择那些当镀膜材料达到蒸发温度时，蒸气压低于 10^{-6} Pa 的材料作为蒸发源。蒸发源的材料不应在高温时与镀膜材料发生化学反应或扩散，以防影响蒸发速率，形成合金，使蒸发源熔点降低而熔化破坏。

(2) 合金的蒸发 蒸发合金时会出现成分的分离即分流现象，为制作预定的合金，常常需要采用瞬间蒸发法（闪蒸蒸镀法）、双蒸发源蒸镀等方法。

瞬间蒸发法就是把合金做成粉末或者细的颗粒，放入高温蒸发源（如加热器、坩埚）中，使颗粒在一瞬间完全蒸发。图 12-8 所示为瞬间蒸镀的实际装置。装有镀膜材料的加料机和滑槽进行机械振动，粉末状的镀膜材料持续从加料机的孔中呈颗粒状地滑落到蒸发源上。

蒸发源蒸镀就是在制作由两种元素组成的合金镀膜时，将两种元素分别装入各自的蒸发源中，然后独立控制各蒸发源的蒸发，控制它们的蒸发速率，即可得到所需成分的合金。图 12-9 所示为双蒸发源蒸镀的具体装置，在此装置中，蒸发源相互独立工作，并能独立地控制蒸发速度，并且要设置好隔板，避免两种元素混淆。

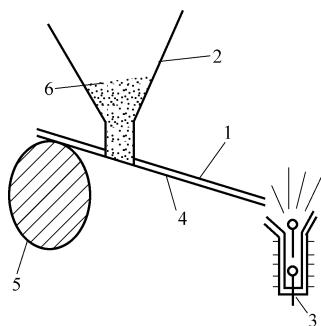


图 12-8 瞬间蒸镀的实际装置

1—基片 2—加料斗 3—蒸发源
4—滑槽 5—振动轮 6—薄膜材料

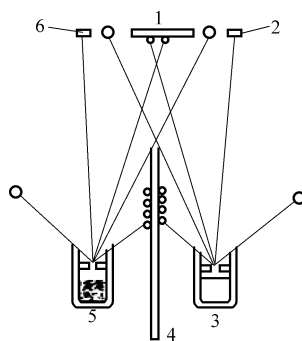


图 12-9 双蒸发源蒸镀的具体装置

1—基片 2、6—石英膜厚计
3、5—蒸发源 4—隔板

(3) 化合物的蒸镀 大多数化合物蒸发时会发生分解或与加热器材料发生化学反应，因此蒸发时应采取适当的措施。化合物的蒸镀主要采取直接蒸镀法、反应蒸镀法、多蒸发源蒸镀法。直接蒸镀法主要适于蒸发时组成不发生变化的化合物，如 SiO 等；反应蒸镀法是在充满活性气体的条件下蒸发固体材料，使之在

基片上进行反应获得化合物薄膜的方法，通常用于镀制高熔点的化合物薄膜，如 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZrN 等；多蒸发源蒸镀法（三温度法）主要用于制作单晶半导体化合物薄膜。

4. 真空蒸镀的应用

真空蒸镀膜广泛应用于镀制各种金属、合金及化合物薄膜，广泛应用于轻工、电子、光学、装饰、太阳能利用等领域。例如利用电阻加热蒸镀铝代替传统化学方法镀银镜可以节省大量白银；在聚酯材料或聚丙烯材料上蒸镀铝膜，可用于装饰膜、压光膜、电容器膜、包装膜等；利用电子束蒸镀的 ZrO_2 热障涂层和 MCrAlY 耐腐蚀和高温氧化涂层已用于改善航空发动机叶片的性能。

12.1.3 溅射镀膜

1. 溅射镀膜的原理

当高能粒子（通常由电场加速的正离子）冲击固体表面时，高能粒子的动能转换成固体表面的原子、分子的动能，从而由固体表面飞溅出来，这种现象称为溅射。飞溅出的原子及其他粒子在随后的过程中沉积凝聚在衬底表面形成薄膜，称为溅射镀膜。

溅射镀膜因具有很多优点，如可实现大面积沉积；几乎所有金属、化合物、介质均可做成靶，在不同材料衬底上得到相应的材料薄膜；可以大规模连续生产。因此，溅射镀膜技术在电子学、机械、仪表等行业得到了广泛的应用。

被高能粒子轰击的材料称为靶。高能粒子的产生有两种方式：一是阴极辉光放电产生等离子体，称为内置式离子源，由于粒子易在电磁中加速或偏转，所以高能粒子一般为离子，这种溅射称为离子溅射；二是高能离子束从独立的离子源引出，轰击置于高真空中的靶，产生溅射和薄膜沉积，这种溅射称为离子束溅射。

入射一个离子所溅射出的原子个数称为溅射产额，单位为原子个数/离子。影响溅射率的因素很多，有以下三个方面：

1) 与入射离子有关。包括入射离子的能量、入射角、靶原子质量与入射离子质量之比、入射离子的种类等。入射离子的能量降低时，溅射率就会迅速下降；当低于某个值时，溅射率为零。此时的能量值称为溅射的阈值能量。对于大多数金属，溅射阈值在 20~40eV。当入射离子数量增至 150eV，溅射率与其平方成正比；增至 150~400eV，溅射率与其成正比；增至 400~5000eV，溅射率与其平方根成正比，以后达到饱和；增至数万电子伏，溅射率开始降低，离子注入数量增多。

2) 与靶有关。包括靶原子的原子序数（即相对原子质量以及在元素周期表中所处的位置）、靶表面原子的结合状态、结晶取向以及靶材所用材料。溅射率随靶材原子序数的变化表现出某种周期性，随靶材原子 d 壳层电子填满程度的增加，溅射率变大，即 Cu、Ag、Au 等最高，而 Ti、Zr、W 等最低。

目前，溅射机理仍不完善。对于 $1\sim 100\text{keV}$ 能量重离子垂直入射轰击非晶靶材料，由 Sigmund 提出的线性级联溅射机理应用较为广泛。图 12-10 所示为磁控溅射镀膜的原理。



溅射现象可用溅射产额 Y 来定量描述。溅射产额可定义为每个入射溅射出的平均原子数。Sigmund 基于上述原子碰撞动力学原理, 作一定简化假设后, 通过解线性波尔兹曼方程, 得到离子垂直入射轰击多晶靶材料产额表达式:

$$Y=0.042 \frac{\alpha}{U_0} S_n(E)$$

材料溅射产额与入射离子能量的关系如图 12-11 所示。图中, 溅射产额为零时对应的能量为材料溅射阈。不同材料的溅射阈值在 $10 \sim 30\text{eV}$, 大约是其升华能的 4 倍。

2. 溅射方法

溅射技术的成膜方法最具代表性的有直流（二极、三极或四极）溅射、磁控溅射、射频溅射等。最常用的是磁控溅射。

(1) 三极溅射 在二极离子镀的基础上增加热阴极，发射热电子。热阴极接负偏压，热电子在电场的吸引下穿过靶与基板间的等离子体区，增加了电子的碰撞概率，提高了电流密度，放电气压可降至 $10 \sim 10^{-1} \text{Pa}$ ，从而提高了溅射速率，改善了膜层质量。

(2) 射频溅射 其装置与二极溅射相似，在两极间施加频率为 13.56MHz （射频）的电压。在电压的正半周，等离子体中电子中和靶材周围的正电荷；在负半周，靶材受到离子的加速轰击，溅射出来的原子或分子在工件上沉积成膜。射频溅射可沉积导体、半导体和绝缘膜，沉积速率快、膜层致密、孔隙少、纯度高、膜的附着力好。

(3) 磁控溅射 在与靶表面平行的方向施加磁场，磁场与电场正交，磁场方向与阴极表面平行。电子受正交电磁场洛伦兹力的作用，在靶面上做旋转运动，增加碰撞电离概率，使气体的离子化率和靶得到的离子流密度大幅度提高，从而获得高的溅射速率和沉积速率。

(4) 离子束溅射 这是从独立离子源中引出高能离子束轰击靶面形成溅射的镀膜工艺。由于离子源与沉积室隔开，故可以独立控制各溅射参数，膜层结构和性能也可调节和控制。沉积室真空度可达 $10^{-4} \sim 10^{-8} \text{Pa}$ ，残余气体少，可得纯度高、结合力大的膜层，但等离子束密度小，成膜速率低，沉积大面积薄膜有困难。

3. 溅射镀膜的应用

(1) 用于薄膜磁头耐磨损膜 图 12-12 所示为薄膜磁头结构示意图。磁头起落时要与硬盘表面产生滑动摩擦。这样的磁头现正向薄膜化方向发展。薄膜磁头的由耐磨损膜、磁芯、线圈等构成。对耐磨损膜的要求有：耐冲击性能好；耐磨性优良；适当的可加工性；变形小。

磁头上的耐磨损膜可防止由于磁头起、停止时的冲击而引起的磨损量增加；此外，在同一块衬底上做成的数十个元件，经分割后，在每一个元件侧面镀上 Al_2O_3 膜，可防止由于加工缝隙时引起的端部变形；同时膜层具有保护元件的作用。通常 Al_2O_3 涂覆的厚度为 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ ，可以由烧结的 Al_2O_3 靶直接进行溅

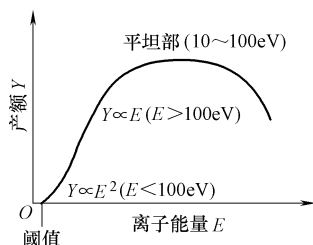


图 12-11 材料溅射产额与入射离子能量的关系

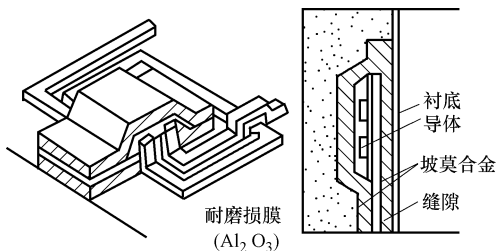


图 12-12 薄膜磁头结构示意图

射,但为了避免在线圈部位或台阶部位 Al_2O_3 异常生长,以获得均一的膜层,通常要采用反应溅射镀膜。

(2) 用于硬质膜 广泛使用的硬化膜是水溶液电镀铬。电镀会使钢发生氢脆,电镀速度慢,而且会产生环境污染等问题。采用 Cr、Cr-CrN 等合金靶或镶嵌靶,在 N_2 、 CH_4 等气氛中进行反应溅射镀膜,可以在各种工件上涂覆 Cr、CrC、CrN 等镀层。纯 Cr 的显微硬度为 425~840HV, CrN 的显微硬度为 1000~3500HV,不仅硬度高而且摩擦因数小,因此可代替水溶液电镀,用于旋转轴和其他运动部件。

(3) 用于切削刀具和模具的超硬膜 用 TiN、TiC 等超硬度层涂覆的刀具、模具等表面摩擦因数小,化学性能稳定,具有优良的耐热、耐磨、抗氧化、耐冲击等功能,即可以提高刀具、模具等的工作特性,又可以延长使用寿命。采用普通的化学气相沉积(CVD)技术,温度要在 1000℃左右,这已超过高速工具钢的回火温度(约为 550℃),因此对于高速工具钢要进行镀后热处理,既不方便,又会增加费用,且对硬质合金来说,既可能在镀层(如 TiC 镀层)和基体之间形成脆相,也可能使镀层(如 TiN 镀层)晶粒长大。

(4) 用于耐蚀膜 TiN、TiC、 Al_2O_3 等膜层化学性能稳定,在许多介质中具有良好的耐蚀性,可以作为基体材料的保护膜。含有铬的非晶态合金,由于铬离子在钝化膜中浓缩,显示出极好的耐蚀性。当铬和钼同时存在时,效果更为显著。非晶态合金的制取方法有液态激冷法、溅射镀膜法等,以 Fe、Ni、Cr、P、B 等非晶态合金制取为例,液态激冷法和溅射镀膜法对比,所得镀层的成分几乎相同,腐蚀特性和电化学特性也没有什么差别,只是溅射法得到的非晶态膜阳极电流和氧化速率略大。

(5) 用于固体润滑膜 在高温、低温、超高真空、射线辐照等特殊条件下工作的机械部件不能用润滑油,只能用软金属或层状物质等固体润滑剂。常用的固体润滑剂有以下四类:

- 1) 软质金属,如 Au、Ag、Pb、Sn 等。
- 2) 层状物质,如 MoS_2 、 WS_2 、石墨、BN、 CaF_2 、云母等。
- 3) 高分子材料,如尼龙、聚四氟乙烯、聚酰胺、聚乙烯。
- 4) 其他润滑剂,如 PbO、PbS 等。

其中,溅射法制取 MoS_2 膜及聚四氟乙烯膜十分有效。虽然 MoS_2 可用化学反应镀膜法制取,但是溅射镀膜法得到的 MoS_2 膜致密性好,附着性优良。添加 Au(质量分数 5%)的 MoS_2 膜层,其致密性、附着性更好,摩擦因数小,而且运行中性能稳定。轴承采用 MoS_2 溅射膜,保持架中加入 MoS_2 ,轴承的寿命可延长到 5800h。固体润滑膜可以用于宇航设备、真空工业设备、原子能工业等特殊环境的设备中,对于工作在高温、超低温等的机械设备也是必不可少的。金、 MoS_2 、

聚四氟乙烯等溅射膜，在长时间放置后性能变化不大。

12.1.4 离子镀膜

1. 离子镀的概念和特点

(1) 离子镀的概念 离子镀是在真空条件下，利用气体放电使气体或被蒸发物质部分离化，在气体离子或被蒸发物质离子轰击作用的同时把蒸发物质或其反应物质沉积在基底上。它兼具蒸发镀的沉积速度快和溅射镀的离子轰击清洁表面的特点，特别具有膜层附着力强、绕射性好、可镀材料广泛等优点，因此这一技术获得了迅速的发展。

实现离子镀，有两个必要的条件：造成一个气体放电的空间；将镀料原子（金属原子或非金属原子）引进放电空间，使其部分离化。

目前离子镀的种类多种多样。镀料的汽化方式以及汽化分子或原子的离化和激发方式也有许多类型；不同的蒸发源与不同的离化、激发方式又可以有许多种组合。实际上许多溅射镀从原理上看，可归为离子镀，又称溅射离子镀，而一般的离子镀常指采用蒸发源的离子镀。两者镀层质量相当，但溅射离子镀的基底温度要显著低于采用蒸发源的离子镀。

一般采用蒸发源的离子镀，其沉积原理如图 12-13 所示，可以简单描述如下：先将真空室抽到 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$ ，然后充入一定气体，使真空度达到 $1 \sim 10^{-1} \text{ Pa}$ ，当基片（工件）相对蒸发源加上负高压后，基片与蒸发源之间形成一个等离子区；处于负高压的基片被等离子所包围，不断地受到等离子体的离子轰击，有效地清除基片表面所吸附的气体 and 油污，使成膜过程中的膜层始终保持清洁状态，同时膜料蒸气离子因受到等离子体中正离子和电子的碰撞而部分被电离成离子，这些正离子在负高压电场作用下，被吸引到基片上成膜。

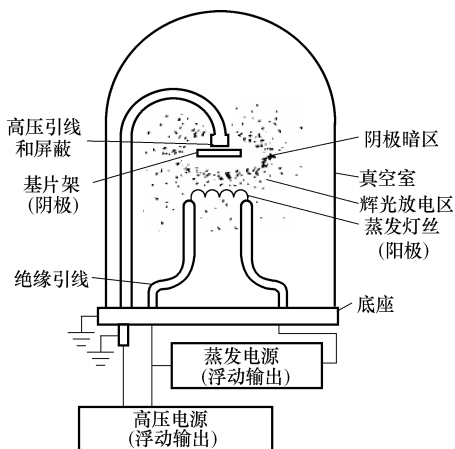


图 12-13 离子镀的沉积原理

(2) 离子镀的特点 离子镀一个很重要的特征就是在基片上施加负高压，即负偏压，用来加速离子，增加沉积能量。而离子镀与真空蒸镀、溅射镀膜的本质区别在于前者施加负偏压，而后两者未施加。因此，前述的各种真空蒸镀和溅射镀膜中，若能在基片上施加一定的负偏压，就可成为蒸发离子镀和溅射离子镀，归为离子镀的范畴。离子镀在工业和膜层的性质上具有以下特点：

1) 膜层附着力好。这是因为在离子镀过程中存在着离子轰击，使基片受到

清洗、增加表面粗糙度和加热效应。

2) 膜层组织致密。这也与离子轰击有关。

3) 绕射性能优良。其原因有两个：一是膜料蒸气粒子在等离子区内被部分离化为正离子，随电力线的方向而终止在基片的各部位；二是膜料粒子在真空度为 $1 \sim 10^{-1}$ Pa 的情况下经与气体分子多次碰撞后才能到达基片，沉积在基片表面各处。

4) 沉积速率快。其通常高于其他镀膜方法。

5) 可镀基材广泛。它可在金属、塑料、陶瓷、橡胶等各种材料上镀膜。

物理气相沉积的三种方法比较见表 12-4。

表 12-4 物理气相沉积的三种方法比较

特点 比较项目		真空蒸镀	溅射镀膜	离子镀
沉积粒子 能量	中性原子	0.1 ~ 1eV	1 ~ 10eV	1 ~ 10eV (此外还有高能中性原子)
	入射离子			数百至数千伏
沉积速率/ $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$		0.1 ~ 70	0.01 ~ 0.5 (磁控溅射可接近真空蒸镀)	0.1 ~ 50
膜层特点	密度	低温时密度较小, 但表面平滑	密度大	密度大
	气孔	低温时多	气孔少, 但混入溅射气体较多	无气孔, 但膜层缺陷较多
	附着力	不太好	较好	很好
	内应力	拉应力	压应力	依工艺条件而定
	绕射性	差	较好	好
被沉积物质的汽化方式		电阻加热、电子束加热、感应加热、激光加热等	镀料原子不是靠加热方式蒸发, 而是依靠阴极溅射由靶材获得沉积原子	辉光放电型离子镀有蒸发式、溅射式和化学式, 即进入辉光放电空间的原子分别由各种加热蒸发、阴极溅射和化学气体提供。另一类是弧光放电型离子镀, 其中空心热阴极放电离子镀时利用空心阴极放电产生等离子电子束, 产生热电子电弧; 多弧离子镀则为非热电子电弧, 冷阴极是蒸发、离化源
镀膜的原理及特点		工件不带电; 在真空条件下金属加热蒸发沉积到工件表面, 沉积粒子的能量和蒸发时的温度相对应	工件为阳极, 靶为阴极, 利用氩离子的溅射作用把靶材原子击出而沉积在工件表面上。沉积原子的能量由被溅射原子的能量分布决定	沉积过程是在低压气体放电等离子体中进行的, 工件表面在受到离子轰击的同时, 因有沉积蒸发物或其反应物而形成镀层

2. 常用的离子镀技术

离子镀膜的基本过程包括镀料蒸发、离化、离子加速、离子轰击工件表面、离子或原子之间的反应、离子的中和、成膜等过程，而且这些过程是在真空、气体放电的条件下完成的。不同类型的离子镀方法采用不同的真空度；镀料汽化采用不同的加热蒸发方式；蒸发粒子及反应气体采用不同的电离及激发方式等。有的在蒸发源与工件之间安装一个活化电极，增加粒子碰撞概率，称为活性反应离子镀。这里简略介绍几种常用的离子镀。

(1) 气体放电等离子体离子镀 其设备与真空蒸镀设备基本相似，蒸发源与基材的距离为 20~40cm。工件架对地是绝缘的，可对工件架施加负偏压。向真空室充以氩气，当气压达到一定值，电压梯度适当时，在蒸发源与基材之间就会产生辉光放电，蒸发便在气体放电中进行，氩气离子和镀料离子加速飞向基材，即在离子轰击的同时凝结形成质量较高的膜。如果在充氩气时再充适量的 O_2 、 N_2 等气体，即通过反应离子镀形成各种化合物薄膜。在基材与蒸发源之间加一个加正电压的电极，即通过偏置反应激活离子镀沉积化合物膜。

(2) 射频放电离子镀 图 12-14 所示为射频放电离子镀原理图。射频线圈为 7 圈，高为 7cm，用直径为 $\phi 3\text{mm}$ 的铜丝绕制，安装在蒸发源和工件之间，工件和蒸发源的距离为 20cm，射频频率为 13.56MHz，功率多为 1~2kW，直流偏压多为 0~1500V。这种装置的内部主要分为以蒸发源为中心的蒸发区及以线圈为中心的离化区和以基材为中心的离子加速区。通过分别调节蒸发源功率、线圈的激励功率、基材偏压等，可以对上述三个区进行独立控制。

射频放电离子镀的放电状态稳定，在 $10^{-1} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ 的较高真空度下也能稳定放电，而且离子化率较高（可达 10%），镀层质量好，基材温升高而且较易控制，还容易进行反应离子镀。缺点是真空度较高，绕射性较差，在射频电源与射频电极之间需接上匹配箱，并要根据镀膜参数变化随时调节，如果使用电子束蒸发源，还会与射频激励电流之间互相干扰。因此，要根据膜层的具体要求来确定最佳工艺参数。射频对人体有害，要设法屏蔽和防护。

(3) 空心阴极放电离子镀 空心阴极放电离子（Hollow Cathode Discharge, HCD）是利用空心热阴极产生等离子束，采用空心钨管作阴极，辅助阳极距阴极较近，两者为引燃弧光放电的两极。图 12-15 所示为空心阴极放电离子镀装置。

空心阴极放电枪的引燃方式有以下两种，并由此产生等离子电子束：

1) 在钨管处造成高频电场，引起由钨管通入的氩气电离，离子轰击处于负电位的钨管，使钨管受热，升温至热电子发射温度，从而产生等离子电子束。

2) 在钨管阴极和辅助阳极之间用整流电流施加 300V 左右的直流电压，并同时由钨管向真空室内通入氩气，在氩气气氛下，阴极钨和辅助阳极之间发生反常辉光放电，中性低压氩气钨管内外不断地电离，氩离子又不断地轰击钨管表

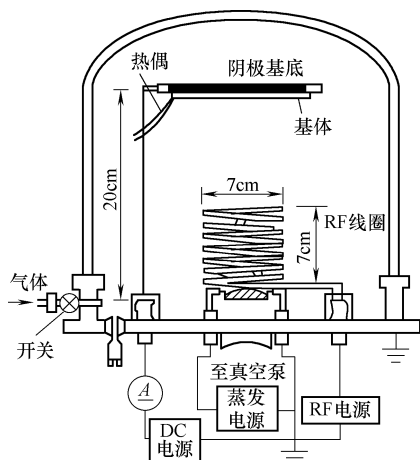


图 12-14 射频放电离子镀原理图

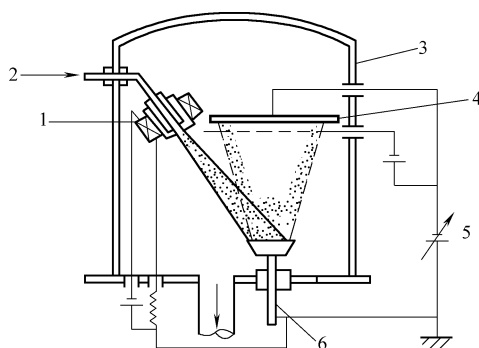


图 12-15 空心阴极放电离子镀装置

1—HCD 枪 2—Ar 气 3—钟罩

4—工件 5—高压电源 6—水冷铜坩埚

面，使钨管前端温度逐步上升，达 2300~2400K 时，就从钨管表面发射出大量的热电子，辉光放电转变为弧光放电，电压降至 30~60V，电流上升至数百安培，此时，在阴阳极之间接通主电源就能引出高密度的等离子电子束。等离子电子束经偏转聚焦到达水冷坩埚后，将膜料迅速蒸发，这些蒸发物质又在等离子体中被大量离化，在负偏压的作用下以较大的能量沉积在工件表面而形成牢固的膜层。

(4) 阴极电弧离子镀 把真空弧光放电用于蒸发源的镀技术，也称真空弧光蒸镀法。由于蒸镀时阴极表面出现许多非常小的弧光辉点，又称为多弧离子镀。

多弧离子镀与空心阴极放电的热电子电弧不同，它是一种非热电子电弧，它的电弧形式是在冷阴极表面上形成阴极电弧斑点。图 12-16 所示为阴极电弧离子镀原理图。真空室中有一个或多个作为蒸发离化源的阴极以及放置工件的阳极。蒸发离化源可以设计成由圆板状阴极、圆锥状阳极、引弧电极、电源引线极、固定阴极的座架、绝缘体等组成。阴极有自然冷却和强制冷却两种。

多弧离子镀的特点：

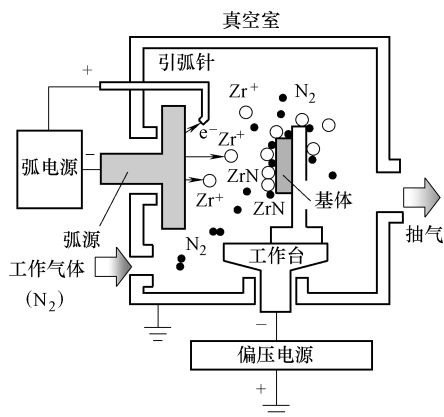


图 12-16 阴极电弧离子镀原理图

- 1) 从阴极直接产生等离子体, 不用熔池, 弧源可设在任意方位和多源布置。
- 2) 设备结构较简单, 可以拼装, 适于镀各种形状的工件, 弧源既是阴极材料的蒸发源, 又是离子源、加热源和预轰击净化源。
- 3) 离子化率高, 一般可达 60%~80%, 沉积速率高。
- 4) 入射离子能量高, 沉积膜的质量和附着性能好。
- 5) 采用低电压电源工作, 较为安全。

多弧离子镀虽然有许多优点, 但也存在一些突出的问题, 其中最主要的是“大颗粒”的污染: 阴极弧源在发射大量电子及金属蒸气的同时, 由于局部区域的过热而伴随着一些直径约为 $10\mu\text{m}$ 的金属液滴的喷射, 以及中性粒子团簇伴随着等离子体喷发出来, 它们飞落到正在沉积生长的薄膜表面。这样的大颗粒会使镀层表面粗糙度增加, 镀层附着力降低, 并出现剥落现象和镀层严重不均匀等现象。这一缺点也使它不能用来制作高质量, 尤其是纳米尺度的功能薄膜, 严重限制了多弧离子镀技术的应用。因此, 要尽可能消除这种大颗粒的污染。解决方法有两种: ①抑制大颗粒的发射, 消除污染源; ②采用大颗粒过滤器, 使大颗粒不混入镀层之中。减少或消除大颗粒发射, 可采取多种措施, 如降低弧电源、加强阴极冷却、增大反应气体分压、加快阴极弧斑运动速度和脉冲弧放电等。但是, 这些措施要顾及正常工艺的实施, 避免顾此失彼。

从阴极等离子流束中把颗粒分离出来的主要解决方法有: ①高速旋转阴极靶体; ②遮挡屏蔽, 即在阴极弧源与基片中间安置挡板, 使大颗粒不能到达基片, 而大部分离子流束通过偏压的作用绕射到基片上; ③磁过滤, 采用弯曲型磁过滤方法是一种较为彻底的消除大颗粒污染的方法。

3. 离子镀的应用

(1) 离子镀的应用概况 离子镀已经开发出电子束离子镀、活性反应离子镀、空心阴极离子镀、射频放电离子镀以及阴极电弧离子镀。其中, 阴极电弧离子镀技术实用性强、应用范围广, 尤其是作为硬质镀层在许多工模具上获得了重要应用。离子镀的部分应用情况见表 12-5。

表 12-5 离子镀的部分应用情况

镀层材料	基体材料	功能	应用
Al、Zn、Cd	高强度、低碳钢螺栓	耐蚀	飞机、船舶、一般结构用件
Al、W、Ti、TiC	一般钢、特殊钢、不锈钢	耐热	排气管、枪炮、耐热金属材料
Au、Ag、TiN、TiC Al Cr、Cr-N、Cr-C	不锈钢、黄铜 塑料 型钢、低碳钢	装饰	手表、装饰物(着色) 模具、机器零件
TiN、TiC、TiCN、TiAlN、ZrN、 Al ₂ O ₃ 、Si ₃ N ₄ 、BN、DLC	高速工具钢、硬质合金	耐磨	刀具、模具
Ni、Cu、Cr	ABS 树脂	装饰	汽车、电工、塑料、零件

(续)

镀层材料	基体材料	功能	应用
Au、Ag、Cu、Ni W、Pt Cu Ni-Cr SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ Be、Al、Ti、TiB ₂ DLC Pt Au、Ag NbO、Ag In ₂ O ₃ -SnO ₂ Al、In(Ca)	硅 铜合金 陶瓷、树脂 耐火陶瓷绕线管 金属 金属、塑料、树脂 固化丝绸、纸 硅 铁镍合金 石英 玻璃 Al/CaAs、Tn(Ca)/CdS	电极、导电模 触点材料 印制电路板 电阻 电容、二极管 扬声器振动膜 集成电路 导线架 陶瓷-金属焊接 液晶显示 半导体材料电接触	电子工业
SiO ₂ 、TiO ₂ 玻璃 DLC	玻璃 塑料 硅、镍、玻璃	光学	镜片(耐磨保护层) 眼镜片 红外光学窗口(保护膜)
Al Mo、Nb Au	铀 ZrAl 合金 铜壳体	核防护	核反应堆 核聚变实验装置 加速器
MCrAlY	Ni/Co 基高温合金	抗氧化	航空航天高温部件
Pb、Au、Mg、MoS ₂ Al、MoS ₂ 、PbSn、石墨	金属 塑料	润滑	机械零部件

(2) 应用实例

1) 阴极电弧离子氮化钛 (TiN) 硬质膜。TiN 属于间隙化合物，具有美丽的金黄色光泽，化学稳定性好，熔点高达 3000℃，维氏显微硬度为 20GPa 左右，内部结构通常为面心立方 δ-TiN 和体心立方 ε-Ti₂N 两相共存。这两种相的颜色和硬度都相近，并且组成比可通过工艺调节。

2) 离子镀各种硬质化合物膜层。离子镀特别适用于沉积质薄膜，除了 TiN 系之外，还有其他硬质化合物膜层。离子镀的主要硬质化合物膜层及其特性见表 12-6。基材包括高合金钢、高速工具钢、硬质合金等。镀层厚度一般为 2~5μm，镀膜产品包括各种工具、模具以及其他的耐磨件。

表 12-6 离子镀的主要硬质化合物膜层及其特性

膜层材料	膜层颜色	硬度 HV	耐温/℃	电阻率/ μΩ·cm	传热系数/ [W/(cm ² · K)]	摩擦因数 μ _k	层厚/ μm
TiN	金黄	2400±400	550±50	60±20	8000±1000	0.65~0.70	2~4
TiCN	红棕/灰	2800±400	450±50		8100±1400	0.40~0.50	2~4
CrN	银灰	2400±300	650±50	640	8100±2000	0.50~0.60	3~8
Cr ₂ N	深灰	3200±300	650±50	30±10			2~6



(续)

膜层材料	膜层颜色	硬度 HV	耐温/℃	电阻率/ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	传热系数/ $[\text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})]$	摩擦因数 μ_k	层厚/ μm
ZrN	亮金	2200±400	600±50	4000~7000		0.50~0.60	2~4
AlTiN	黑	2800±400	800±50		7000±400	0.55~0.65	2~4
AlN	蓝	1400±200	550±50				2~5
MnN	黑		650±50				2~4
WC	黑	2300±200	450±50				1~4
DLC		3000±4000				0.10~0.20	1~2
纳米多层 TiN/AlN		4000					

12.1.5 化学气相沉积

1. 化学气相沉积的原理

利用含有薄膜元素的一种或几种气相化合物、单质气体，在衬底表面上令其进行化学反应生成固体薄膜，称为化学气相沉积（CVD）薄膜。所采用的化学反应类型有：

- 1) 热分解。气相化合物与高温衬底表面接触时，化合物高温分解或热分解沉积而形成薄膜。
- 2) 还原。最常用的还原气体为氢气，如金属卤化物。这种反应是可逆的，温度、氢与反应气体的浓度比、压力等都是很重要的参数。
- 3) 氧化。含薄膜元素的化合物与氧气一同进入反应器，发生氧化反应在衬底上沉积薄膜，主要用于基材上制备氧化物薄膜。
- 4) 水解反应。
- 5) 生成氮化物反应。由氨分解、化合，可在衬底上生成氮化硅薄膜。
- 6) 形成碳化物、氮化物薄膜。

除上述主要反应形式外，还有合成反应、综合反应等，生成不同金属或半导体薄膜。

2. 化学气相沉积的反应过程

在反应器内进行的化学气相沉积过程，其化学反应是不均匀的，可在衬底表面或衬底表面以外的空间进行。衬底表面的大致过程如下：

- 1) 反应气体扩散到衬底表面。
- 2) 反应气体分子被表面吸附。
- 3) 在表面上进行化学反应、表面移动、成核及膜生长。
- 4) 生成物从表面解吸。
- 5) 生成物在表面扩散。

上述诸过程,进行速度最慢的一步限制了整体的反应速度。

化学气相沉积反应器内由于反应物、生成物浓度、分压、扩散、输运、温度等参数不同,可以产生多种化合物,其物理、化学过程较复杂,目前并不完全清楚。

3. 化学气相沉积的应用

化学气相沉积镀层可用于要求耐磨、抗氧化、耐腐蚀以及特定的电学、光学和摩擦学性能的应用中。可以通过控制工艺参数和装置来改变镀层的特性,以满足应用的要求。在某些应用中,镀层的纯度是关键因素,因为杂质会明显地影响某些性能,如电学性能和光学性能。在这种情况下,为了沉积有用的镀层,必须使用高纯度气体和高真空设备($10^{-3} \sim 10^{-6}$ Pa)。在切削应用中,镀层的重要性包括硬度、化学稳定性、耐磨性、低的摩擦因数、高的热导以及热稳定性。满足这些要求的镀层包括 TiC、TiN、 Al_2O_3 以及它们的组合。其他的镀层如 TaC 和 TiB_2 也得到了应用。

4. 物理气相沉积和化学气相沉积工艺方法比较

气相沉积技术的应用涉及多个领域,仅在改善机械零件的耐磨性耐蚀性方面,其用途就非常广泛。如用上述方法制备的 TiN、TiC 等薄膜具有很高的硬度和耐磨性,在高速工具钢刀具上镀厚度为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 的 TiN 膜就可使其使用寿命提高 3 倍以上。目前,在一些发达国家的不重磨刀具中有 30%~50% 加镀了耐磨层。其他金属氧化物、碳化物、氮化物、立方氮化硼、类金刚石等膜,以及各种复合膜也表现出优异的耐磨性。物理气相沉积和化学气相沉积法制备的 Ag、Cu、CuIn、AgPb 等软金属及合金膜,特别是用溅射等方法镀制的 MoS_2 、 WS_2 及聚四氟乙烯膜等,具有良好的润滑、减摩效果。气相沉积获得的 Al_2O_3 、TiN 等薄膜耐蚀性好,可作为一些基体材料的保护膜。含有铬的非晶态膜的耐蚀性则更高。目前,离子镀 Al、Cu、Ti 等薄膜已部分代替电镀制品用于航空工业零件上。用真空镀膜制备的耐热腐蚀合金镀层及进而发展的热障镀层已有多种系列用于生产中。几种气相沉积工艺的特性参数、薄膜特点及各自的应用对比见表 12-7。

表 12-7 几种气相沉积工艺的特性参数、薄膜特点及各自的应用对比

特点		蒸发镀膜	溅射镀膜	离子镀膜	化学气相沉积
沉积工艺特点	薄膜材料汽化方式	热蒸发	离子溅射	蒸发溅射并电离	液、气相化合物、蒸气反应气体
	粒子激活方式	加热	离子动量传递,加热	等离子体激发、加热	加热、化学自由能
	沉积粒子及能量/eV	原子或分子; 0.1 左右	主要为原子; 1~40	原子或大量离子;几至数百	原子;0.1 左右
	工作压力/Pa	2×10^{-2} 以下	3 以下	1 以下	常压或 10~数百
	基体温度/℃	零下至数百	零下至数百	零下至数百	150~2000
薄膜沉积率/ (0.1nm/s)		1000~750000	25~15000	100~250000	500~250000

(续)

特点		蒸发镀膜	溅射镀膜	离子镀膜	化学气相沉积
薄膜特点	表面粗糙度	好	好	好	好
	密度	一般	高	高	高
	膜-基体界面	突变界面	突变界面	准扩散界面	扩散界面
	附着情况	一般	良好	很好	很好
主要用途	电学	电阻、电容 连线	电阻、电容连 线、绝缘层、钝 化层、扩散源	连线、绝缘 层、电极、导 电膜	绝缘膜、钝化 膜、连线
	光学	透射膜、减反 射膜、滤光片、 掩膜、镀膜、集 成光学、电致发 光	透射膜、减反 射膜、滤光片、 镀膜、光盘、电 致发光、建筑玻 璃	透射膜、减反 射膜、镀膜、光 盘电致发光	

12.2 激光表面处理技术

1. 激光表面处理的基本原理

激光表面处理的基本原理是激光基于受激辐射光放大原理产生的相干辐射。激光作为一种光，除了具有光的特性，如反射性、折射性和吸收性等，还具有高度的方向性、单色性、高亮性和相干性。

激光表面处理技术是利用具有方向高度集中、能量高度集中的激光束作为热源，对材料进行表面改性或合金化的技术。

在材料表面施加能量密度极高的激光束，使之发生物理、化学变化，显著地提高材料的硬度、耐磨性、耐蚀性和高温性能等，从而大大提高产品的质量，成倍地延长产品的使用寿命，降低成本，提高经济效益。

激光表面处理技术的工艺大体上分为两类：一类是不改变基材表面成分的，包括激光相变硬化（激光淬火）、激光熔凝、激光冲击硬化等；另一类改变基材表面成分，包括激光熔覆、激光合金化及激光增强镀覆等，如图 12-17 所示。

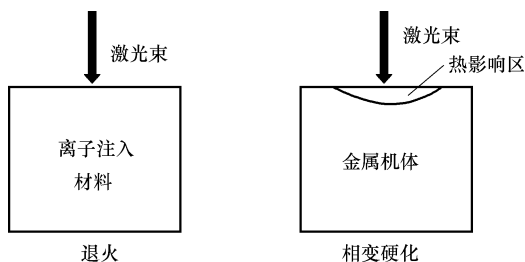


图 12-17 表面激光技术简图

2. 激光表面处理的特点

激光表面处理的突出特点是快速加热和随后的急速冷却，加热和冷却速度可达 $10^6 \sim 10^8 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ ，作用时间短，处理效率高。激光表面处理的深度取决于表面向

内部热扩散的距离,其值很小,一般为 $0.01 \sim 5\text{mm}$,且容易控制。激光光斑的功率密度大,可准确地引导至工件表面的不同部位,或在一定区域扫描。对工件表面作局部处理,功率密度可准确控制,输入工件的能量小,工件变形小,处理后表面可不再进行机械加工或只需少量机械加工。此外,激光没有化学污染,易于传播、切换和自动控制。因此,激光表面处理被认为是一种广阔应用的新技术。激光表面处理的缺点是反射率高、转换率低、设备昂贵和不能大面积处理。

3. 激光表面合金化

激光表面合金化是利用各种工艺方法先在工件表面上形成所要求的含有合金元素的镀层、涂层、沉积层或薄膜,然后再用激光、电子束、电弧或其他加热方法使其快速熔化,形成一个符合要求的、经过改性的新的表面层。

激光合金化的功率密度一般为 $10^4 \sim 10^6 \text{W/cm}^2$,采用近于聚焦的光束。基体材料为碳素钢、铸铁及铝合金、钛合金、镍基合金等。激光表面合金化与普通电弧表面硬化和等离子喷涂相比,激光表面合金化的主要优点是:能准确地控制功率密度和控制加热深度,从而减小变形;激光能使难以接近的部位和局部合金化;在快速处理中能有效地利用能量,利用激光的深聚焦,在不规则的零件上可得到均匀的合金化深度。因而,在许多应用场合,用激光表面合金化可以代替常规的热喷涂技术,获得表面性能优异的材料。

激光合金化的工艺有三种:预置法、硬质粒子喷涂法和气相合金化法,下面仅介绍预置法。

预置法是采用电镀、气相沉积、离子注入、刷涂、渗层重熔、火焰及等离子弧喷涂、黏结剂涂覆等方法将所要求的合金粉末事先涂覆在需要合金化的材料表面,然后激光加热熔化,在表面形成新的合金层。这种方法在一些铁基表面进行合金化时普遍采用。激光表面合金化时,材料表面吸收的功率密度为 10^5W/cm^2 ,达到沸点时间仅需几毫秒。当功率密度大于 10^6W/cm^2 时,基材会急剧蒸发。在激光合金化时,正是由于蒸发,蒸气压力和蒸气反作用力等能克服熔化金属表面张力以及液体金属静压力而形成“小孔”。形成的“小孔”类似于黑洞,有助于对光束能量的吸收。光束移动后,流动的熔融材料把孔填补。

激光合金化可有效地提高表面层的硬度和耐磨性,如对于钛合金,利用激光碳硼共渗和碳硅共渗的方法,实现了钛合金表面的硅合金化,硬度由 $299 \sim 376\text{HV}$ 提高到 $1430 \sim 2290\text{HV}$,与硬质合金圆盘对磨时,合金化后耐磨性可提高两个数量级。美国 AVCO 公司采用激光合金化工艺处理了汽车排气阀,使其耐磨性和抗冲击力得到提高。在 45 钢上进行的 $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C-Al}$ 复合激光合金化,其耐磨性与 CrWMn 钢相比,是后者的 10 倍,用此工艺处理的磨床拖板比原用的 CrWMn 钢制拖板寿命提高了 3~4 倍。

4. 激光熔覆

激光熔覆是利用激光加热基材表面以形成一个较浅的熔池，同时送入预定成分的合金粉末一起熔化后迅速凝固，或者将预先涂覆在基材表面的涂层与基材一起熔化后迅速凝固，得到一层新的熔覆层，此为激光熔覆。

激光熔覆的基体材料为碳素钢、铸铁、不锈钢和铝等，涂层材料是 Co 基合金、Ni 基合金、Fe 基合金、碳化物以及 Al_2O_3 、 ZrO_2 等陶瓷材料。激光熔覆与喷涂、堆焊过程类似，但是稀释度小、组织致密、涂层与基体结合良好、适合熔覆材料多、粒度及含量变化大等特点，如图 12-18 所示。

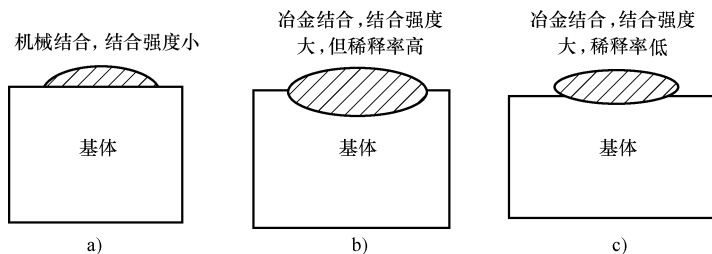


图 12-18 激光熔覆与喷涂、堆焊方法比较
a) 喷涂 b) 堆焊 c) 激光熔覆

激光熔覆工艺可分为两种：一种是预熔覆-激光熔覆法，该法与激光合金化的预置法类似，即先通过粘接、喷涂、电镀、预置丝材或板材等方法把熔覆合金预置在待熔覆材料表面上，而后用激光束将其熔覆；另一种是气相送粉法，即在激光束照射基材材料表面产生熔池的同时，用惰性气体将涂层粉末直接喷到激光熔池内实现熔覆。

激光熔覆自 20 世纪 80 年代以来得到了迅速发展，在现代工业中已显现出明显的经济效益，广泛应用于机械制造与维修、钢铁、汽车制造、纺织机械、航空航天等领域。激光熔覆主要应用于以下两个方面：

1) 表面改性。主要在燃气轮机叶片、轧辊、各种轴类、发电机转子、齿轮、模具等零件表面熔覆耐磨层或耐蚀层。对大型轧辊、发动机转子等关键部件表面通过激光熔覆超耐磨耐蚀合金，可以在零部件表面不变性的情况下大大提高零部件使用寿命。对模具表面进行激光熔覆处理，不仅提高了模具的硬度，还可以降低 $2/3$ 的制造成本，缩短 $4/5$ 的制造周期。如对 60 钢进行碳化钨粉激光熔覆后，硬度最高达 2200HV，耐磨性能为基体 60 钢的 20 倍左右。

2) 产品的表面修复。采用激光熔覆修复后的零件强度可达到原强度的 90% 以上，其修复费用不到重置价格的 $1/5$ ，更重要的是缩短了维修时间，解决了大型企业重大成套设备连续可靠运行所必须解决的快速抢修难题，如激光熔覆修复长度为 5000mm、直径为 $\phi 500$ mm 的大型不锈钢轧辊轴颈，修复后轧辊长轴直线

度公差只有 0.03mm，激光熔覆修复几乎不引起工件变形。图 12-19 所示为激光熔覆修复无缝钢管的穿孔顶头。

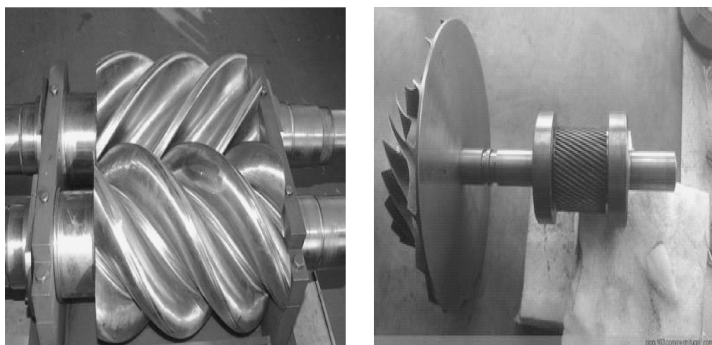


图 12-19 激光熔覆修复无缝钢管的穿孔顶头

12.3 离子注入

1. 离子注入的原理和特点

(1) 离子注入的基本原理 始于 20 世纪 60 年代的离子注入技术与电弧离子镀膜技术、离子束复合表面处理技术一起统称为离子束表面改性技术。它们的共同点是：从离子源中引出离子束，并在电场作用下得到加速，注入或涂覆到材料表面，以改变材料的表面特性。

在真空中将注入元素电离，利用电场加速作用使它们形成具有数万至数百万电子伏特的离子束流，并入射到工件基体材料中去，离子束与基体表面中的原子核或电子多次碰撞，能量逐渐被消耗，最后停留在材料中，并引起材料表面成分、结构和性能发生变化，这一过程称为离子注入。一般来说，离子能量越高，离子注入深度越深；离子越轻或基体原子越轻，则注入深度越大。

离子注入技术可以向金属表面注入各种离子，显著地提高其表面硬度、耐磨性、减摩性等，其基本改性机理有以下几种形式：损伤强化、注入掺杂强化、喷丸强化、表面压缩。

1) 损伤强化作用是具有高能量的离子注入金属表面后，将与基体金属原子发生碰撞，从而使晶格大量损伤。例如，如果碰撞传递给晶格原子的能量大于晶格原子的结合能，将使其发生位移，形成空位——间隙原子对。如果位移原子获得的能量足够大，它又可以撞击其他晶格原子，直到能量耗尽。

2) 注入掺杂强化是 N、B 等注入元素被注入金属后，会与金属形成 γ' -Fe₄N、 ϵ -Fe₃N、CrN、TiN 等氮化物和 Be₆B、Be₂B 等硼化物，呈点状嵌于基体材料中构成硬质合金弥散相使基体强化。

3) 喷丸强化是高速离子轰击基体表面, 也有类似于喷丸强化的冷加工硬化作用, 还可使表面不平度高度减小。

4) 表面压缩作用是离子注入处理能把 20%~50% 的材料加入表面, 使表面成为压缩状态。这种压缩应力能起到填实表面裂纹和降低微粒从表面上剥落的作用, 从而提高抗磨损能力。

(2) 离子注入的特点 离子注入技术是一种纯净的、无公害的表面处理技术。因此, 近年来离子注入技术得到了蓬勃发展和广泛应用。离子注入技术在材料表面改性中, 与气相沉积、等离子喷涂、电子束和激光束热处理等表面处理工艺相比, 有以下特点:

1) 离子注入是一个非热平衡过程, 注入离子的能量很高, 可以高出热平衡能量 2~3 个数量级。因此, 原则上讲, 元素周期表上的任何元素, 都可注入任何机体材料。

2) 注入元素的种类、能量、剂量均可选择, 用这种方法形成的表面合金, 不受扩散和溶解度的经典热力学参数的限制, 即可得到用其他方法得不到的新合金相。

3) 离子注入层相对于基体材料没有边缘清晰的界面, 因此表面不存在黏附破裂或剥落问题, 与基体结合牢固。

4) 离子注入控制电参量, 故易于精确控制注入离子的密度分布, 浓度分布可以通过改变注入能量加以控制。

5) 离子注入一般是在常温真空中进行, 加工后的工件表面无形变、无氧化、能保持原有尺寸精度和表面粗糙度, 特别适于高精密部件的最后工序。

6) 可有选择地改变基体材料的表面能量(润湿性), 并在表面内形成压应力。

离子注入技术的缺点是设备昂贵、成本高, 故目前主要用于重要的精密关键部件。另外, 离子注入层较薄, 如 100keV 的氮离子注入 GCr15 钢中的平均深度仅为 0.1 μm , 这就限制了它的应用范围。离子注入不能用来处理具有复杂凹腔表面的零件。并且, 离子注入零件要在真空室中处理, 受到真空室尺寸的限制。

2. 离子注入的应用

离子注入的应用主要集中在两个方面: 一是半导体的掺杂, 自 20 世纪 70 年代以来, 离子注入技术已成为半导体工业的支柱工艺, 是电子工业的重要制造技术; 二是金属材料的表面改性, 在经过热处理或表面镀膜工艺的金属材料表面, 注入一定剂量和能量的离子, 可改变材料表层的化学成分、物理结构, 从而改变材料的力学性能、化学性能和物理性能, 是提高材料表面摩擦性能、耐磨性、耐腐蚀性和抗氧化性能的一种新型技术手段。

(1) 离子注入在摩擦学方面的应用 离子注入在摩擦学方面的应用是将

N^+ 、 N_2^+ 、 C^+ 、 B^+ 、 Ar^+ 等非金属元素注入到铁、钢、有色金属及各种合金中,产生明显的硬化作用。向 GCr15 轴承钢表面注入 N^+ 和 Ti^+ , 显微硬度达到 1100HV, 耐磨性能提高 3~5 倍。注入 Ta^+ 的齿轮性能明显优于普通齿轮, 并在大多数情况下大大减少了咬合磨损。

(2) 离子注入在耐腐蚀方面的应用 为了提高金属表面耐大气腐蚀、高温氧化腐蚀和水溶液腐蚀的能力, 可注入比母材生成氧化物自由能高的元素, 在表面上形成致密的氧化膜。离子注入提高金属表面耐蚀能力见表 12-8。

表 12-8 离子注入提高金属表面耐蚀能力

试验内容 腐蚀类型	材料	注入离子	效果
大气腐蚀	不锈钢	Ce	抑制腐蚀
	Al	He	抑制腐蚀
	Cu	N、He、Ne、Ti、Cr、Al	抑制腐蚀
高温氧化腐蚀	Fe-Cr-Al 20Cr25Ni	Y、Ce 等稀土元素	提高耐氧化能力
	不锈钢	Zn、In、Ce、Al、Y、Ni、Bi	抑制氧化
	Ti	Ca、Eu、Ba	提高耐氧化能力
	Ti-6Al-4V	Ba	提高耐氧化能力 10 倍
	Cr	全部镧系元素	形成黏着力强的致密氧化膜
	Zr	Cu、Fe、Ni	抑制氧化
水溶液腐蚀	Fe	Cr	提高耐腐蚀能力
	Fe	Pb	减小腐蚀电流
	AlSi、M50 轴承合金	Cr、Ni	在有氮离子的环境中防止腐蚀
	不锈钢、铝	Mo	抑制点腐蚀
	Ti	Pd	
	Ti	Pt	在稀硫酸中腐蚀率减小到 1%
	Ti 及其合金	Al	减小与 Al 之间的电偶腐蚀

(3) 离子注入技术在抗疲劳方面的应用 疲劳性能是一种对表面状态敏感的性能。而离子注入具有改变金属表面性能的功能, 因此可以用离子注入来改变金属的抗疲劳性能。

(4) 离子注入技术在抗高温氧化方面的应用 金属氧化是金属表面的氧化膜形成、生长的过程。氧化膜的性质是决定金属氧化性能的重要因素。氧化膜的生长可以通过氧离子向外扩散或阴离子向内扩散而进行。从已知的金属氧化规律可知, TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 等氧化膜是通过阴离子向内扩散而生长的; Ni 、 Cu_2O 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 等氧化膜则是通过金属离子向外扩散而生长的。

离子注入的元素可以通过形成致密的氧化膜、堵塞短路扩散通道、改善氧化膜的塑性、改变氧化膜的导电性、催化效应等不同的机制或途径来减缓金属的氧化速度。

1) 形成致密的氧化膜。某些氧化物, 如 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 SiO_2 能形成致密的膜, 其他元素难以扩散通过, 从而起到减缓氧化的作用。例如, Fe-Cr-Al-Y 不锈钢可通过注入 Al, 使其抗高温氧化性能得到很大改善, 而又可避免过多的 Al 对钢的力学性能的不利影响。

2) 堵塞短路扩散通道。位错、晶粒边界等一些延伸性的结构缺陷, 给氧或金属离子的扩散提供了捷径。某些离子的注入可以形成一些稳定的化合物, 能够堵塞这些扩散通道, 从而有效地抑制了金属的氧化。例如 B^{2+} 、 Ca^+ 注入 Ti 或 Ti 合金后, 就通过形成钙钛结构化合物, 堵塞了短路扩散通道, 而起到减缓氧化作用。

3) 改善氧化膜的塑性。通常, 氧化物是脆性的, 当膜中应力增加时, 膜可能发生破裂, 或通过变形而释放应力。某些元素的注入能够通过促进膜中的位错攀移而改善氧化膜的塑性。例如, Zr 中注入 Fe、Cr、Nb 等离子就是通过改善氧化膜的塑性而使其抗氧化性得到改善的。

4) 改变氧化膜的导电性。氧化膜的生长总是伴随着离子和相应的电子或空穴的迁移而进行的。因而, 有时可以通过改变氧化膜的导电性来改变金属的氧化速度。例如, 某些离子的注入能使 Cu 的氧化膜中形成 p-n 结, 从而改变膜的导电性, 降低金属的氧化速度。

5) 催化效应。如 Pt 那样, 一些元素能对金属的腐蚀起催化作用。这种在阳极氧化中常有的效应, 在氧化过程中也能起到作用。因为氧化过程中, 常有少量水蒸气存在。例如, Pt^+ 、 Cr^+ 注入 Cu 中, 由于催化效应而使 Cu 的氧化速度减缓。

第 13 章

金属表面复合处理技术



【学习目标】

- 理解金属表面复合处理、表面热处理与表面化学热处理的复合、复合表面化学热处理等。
- 了解热喷涂与喷丸的复合；了解堆焊与激光表面处理的复合。
- 掌握热处理与表面形变强化的复合；掌握镀覆层与热处理的复合；掌握电镀（镀覆层）与化学热处理的复合。



【导入案例】

工业生产中应用的零部件或工具等，对表面要求非常高，采用单一的表面处理方法往往难以满足要求，一般都采用复合处理方式，如齿轮、弹簧、曲轴中应用到的热处理与表面形变强化的复合；铝、钢、铜等合金的镀覆层与热处理的复合；高速工具钢刀具中应用到的表面热处理与化学热处理的复合；锅炉高温受热管子中应用到的热喷涂与喷丸的复合；双金属新零件中应用到的堆焊与激光复合技术。图 13-1 所示为高速工具钢钻头采用复合处理技术，得到多层复合膜层。

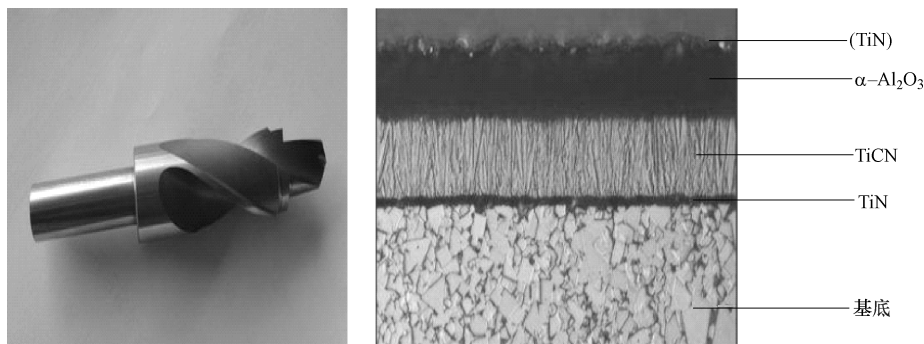


图 13-1 高速工具钢钻头及复合涂层截面形貌

13.1 概述

目前,随着材料使用要求的不断提高,单一的表面技术因为有一定的局限性而往往不能满足人们对材料越来越高的使用需求,因此综合运用两种或更多种表面技术的复合表面技术获得迅速发展。目前,已开发的一些复合表面处理,如热处理与表面形变强化的复合、镀覆层与热处理的复合、电镀(镀覆层)与表面化学热处理的复合、激光增强电镀和电沉积、表面热处理与表面化学热处理的复合、表面复合化学热处理、热喷涂与喷丸的复合、堆焊与激光表面处理的复合等,已经取得了良好的效果。本章通过对金属表面复合处理技术等知识的学习,让学生了解复合处理的基本特点、应用及工艺过程,理解复合处理技术及对表面质量的影响,了解常见复合处理技术。

将两种或两种以上的表面处理工艺方法用于同一工件的处理,不仅可以发挥各种表面处理技术的各自特点,而且更能显示组合使用的突出效果。这种组合起来的处理工艺称为复合表面处理技术。复合表面处理技术在德国、法国、美国、日本等国已获广泛应用,并取得了良好的效果。各国正在加大投资力度,研究发展新型特殊的复合表面处理技术。图 13-2 所示为经过激光熔覆冲击强化处理的发动机曲轴及曲轴周向激光冲击示意图。

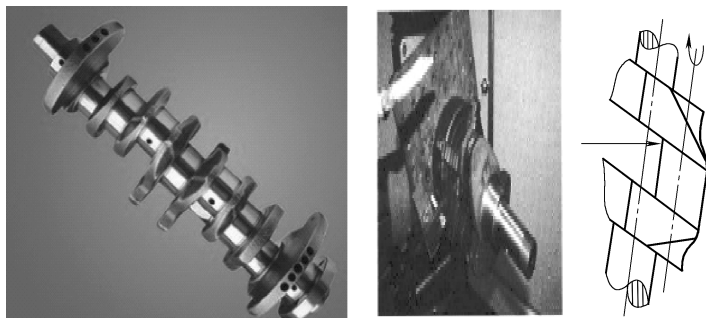


图 13-2 经过激光熔覆冲击强化处理的发动机曲轴及
曲轴周向激光冲击示意图

13.2 热处理与表面形变强化复合处理技术

1) 复合表面热处理与喷丸处理的复合工艺,例如离子渗氮后经过高频感应淬火后再进行喷丸处理,不仅使组织细致,还可以获得具有较高硬度和疲劳强度的表面。

2) 表面形变处理与热处理的复合强化工艺, 例如工件经喷丸处理后再经过离子渗氮, 虽然工件的表面硬度提高不明显, 但能明显增加渗层深度, 缩短化学热处理的处理时间, 具有较高的工程实际意义。

3) 普通淬火回火与喷丸处理的复合处理工艺在生产中应用广泛, 如齿轮、弹簧、曲轴等重要受力件经过淬火回火后再经喷丸表面形变处理, 其疲劳强度、耐磨性和使用寿命都有明显提高。图 13-3 所示为经过淬火回火后再经喷丸表面形变处理的齿轮。



图 13-3 经过淬火回火后再经喷丸表面形变处理的齿轮

13.3 镀覆层与热处理复合处理技术

镀覆后的工件再经过适当的热处理, 使镀覆层金属原子向基体扩散, 不仅增强了镀覆层与基体的结合强度, 同时也能改变表面镀层本身的成分, 防止镀覆层剥落并获得较高的强韧性, 可提高表面耐磨损和耐腐蚀能力。

1) 在钢铁工件表面电镀 $20\mu\text{m}$ 左右含铜 30% (质量分数) 的 Cu-Sn 合金, 然后在氨气保护下进行热扩散处理。升温到 200°C 左右, 保温 4h, 再加热到 $400\sim 600^\circ\text{C}$, 保温 4~6h, 处理后表层是厚度为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的锡基含铜固溶体, 硬度约为 170HV, 有减摩和抗咬合作用; 其下为厚度为 $15\sim 20\mu\text{m}$ 的金属间化合物 Cu_4Sn , 硬度约为 550HV。这样, 钢铁表面覆盖了一层具有高耐磨性和高抗咬合能力的青铜镀层。

2) 铜合金先镀一层 $7\sim 10\mu\text{m}$ 的锡合金, 然后加热到 400°C 左右 (铝青铜加热到 450°C 左右) 保温扩散, 表层是抗咬合性能良好的锡基固溶体, 其下是 Cu_3Sn 和 Cu_4Sn , 硬度在 450HV (锡青铜) 或 600HV (含铅黄铜) 左右, 提高了铜合金工件的抗咬合、抗擦伤、抗磨料磨损和黏着磨损性能, 并提高了表面接触疲劳强度和耐腐蚀能力。

3) 在钢铁表面上电镀一层锡铈镀层, 然后在 550°C 进行扩散处理, 可获得表面硬度为 600HV (表层碳的质量分数为 0.35%) 的耐磨耐蚀表层; 也可在钢表面上通过化学镀获得镍磷合金镀层, 再在 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 进行扩散处理, 提高了表面硬度, 并具有优良的耐磨性、密合性和耐蚀性。这种方法已用于制造玻璃制品的模具、活塞和轴类等零件。

4) 在铝合金表面同时镀厚度为 $20\sim 30\mu\text{m}$ 的钢和铜, 或先镀锌, 后镀铜和钢, 然后加热到 150°C 进行热扩散处理。处理后第一层为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 厚的含铜和锌

的钢基固溶体，第二层是钢和铜含量大致相等的金属间化合物（硬度为 400~450HV），靠近基体层为 3~7 μm 厚的含铜钢基固溶体。该表层具有良好的抗咬合性和耐磨性。

5) 锌浴淬火法是淬火与镀锌相结合的复合处理工艺。如碳的质量分数为 0.15%~0.23% 的硼钢在保护性气氛中加热到 900℃，然后淬入 450℃ 的含铝的锌浴中等温转变，同时镀锌。这种复合处理缩短了工时，降低了能耗，提高了工件的性能。

13.4 电镀（镀覆层）与化学热处理复合处理技术

镀渗复合技术是指在金属零件表面首先镀覆一层或多层金属材料，然后再进行扩散处理或化学热处理。必要时，零件在镀覆之前或镀渗之后再行淬火回火热处理。镀渗工艺是镀覆技术和热处理技术的一种复合强化技术。常见的镀覆技术有电镀、化学镀、液体镀、喷镀等。镀渗复合技术是在镀覆层与金属基体机械结合的基础上，通过热处理产生的原子扩散转变为冶金结合，保证了镀层和基体金属之间具有高的结合强度。此外，经过镀渗热处理技术还能改变镀层的化学、组织结构和力学性能。

镀渗复合技术与单一镀覆相比有以下优点：

1) 通过镀渗复合热处理，镀渗层和金属基体的结合为冶金结合，较单一镀层与金属基体的机械结合有更高的结合强度。

2) 镀渗复合处理后的镀渗层在性能上具有更广的多样性，而且优于单一的镀层或常规的化学热处理渗层。

3) 借助镀渗复合技术，可以在有色金属零件表面获得耐热合金和各种化学热处理的渗层，扩大化学热处理的应用范围。例如在铜或锡合金表面，先镀镍再镀铬并进行扩散处理，可获得牢固结合的镍铬合金的耐热层；又如在铝合金表面镀铁，可获得类似钢铁化学热处理的各种渗层。

目前，镀渗复合技术主要用于在钢铁零件表面获得高硬度、高耐磨性、高耐腐蚀性和抗高温氧化的镀渗层，研究也大多集中在镀铬层的化学热处理方面。镀铬层硬度高、用量大、涉及面广，先前的研究方法主要是对镀铬层进行液体渗氮处理，继而对镀层进行辉光离子渗氮处理，最后再进行离子碳氮共渗处理。用弥散镀铬方法制取含有活性碳的弥散镀铬层后，进行离子碳氮共渗复合处理，生成具有特殊界面及硬度高、耐磨性好的表面，也是一种有发展前景的新型表面强化技术。为了获得达到要求性能和厚度的镀渗层，必须根据零件或工模具的服役条件和要求，正确选择镀覆层的化学成分、工艺方法、制造零件或工模具的材料和热处理、镀覆层的厚度，采用多层镀覆时，还必须选择好过渡层的成分和厚度等。

电镀/化学热处理复合层的性能比较见表 13-1。可以看出,复合处理的表层硬度比镀铬、离子渗氮、离子碳氮共渗都高,弥散镀铬后离子碳氮共渗所生成的表层还具有较高的热硬性,400℃时高温显微硬度为 7000MPa,而普通硬铬层仅为 4000MPa;复合处理的表层耐磨性和边界润滑条件下的抗擦伤负荷也有明显的提高。

表 13-1 电镀/化学热处理复合层的性能比较

基体材料	复合处理工艺	性 能		
		硬度	$Ra/\mu\text{m}$	f
42CrMo4	电镀硬 Cr, 30 μm	1000HV	0.45	0.21
42CrMo4	电镀硬 Cr+560℃ 辉光离子渗氮	1200HV	0.52	0.58
42CrMo4	电镀硬 Cr+950℃ 离子碳氮共渗	2000HV	0.50	0.58
Cr12	电镀弥散铬	1000HV		
Cr12	电镀弥散铬+900℃ 离子碳氮共渗	16500HV		

13.5 复合镀

复合镀又称分散度,是利用电镀或化学镀的方法使金属和固体微粒共沉积获得复合材料的工艺过程。

1. 复合镀的种类及特点

复合镀分为复合电镀和化学复合镀。利用电化学方法使金属和不溶性固体微粒(非金属或其他金属颗粒)共沉积,获得复合材料镀层的工艺方法称为复合电镀。化学复合镀是在化学镀的镀液中加入不溶性的固体微粒,在一定条件下,实现微粒与基质金属的共沉积。二者都是在溶液中加入一种或几种不溶性固体颗粒,在金属离子沉积、还原形成镀层的同时,不溶性的固体微粒也均匀、弥散地分布于金属镀层中,形成复合镀层。所以复合镀层是一种金属基复合材料。

(1) 复合镀的分类 复合镀层兼有基质金属和分散微粒的优点,针对不同的性能要求,选择合适的基质金属和第二相微粒就会获得所需要性能的复合镀层。

1) 耐磨镀层,主要是镍基复合镀层,加入的微粒主要为了改善耐磨性,主要的微粒有氧化铝、氧化锆、氧化铬、碳化硅、氮化硼、碳化钨、碳化钛、氮化钛、碳化铬、氮化硅等。复合镀层的耐磨性依赖于微粒的形状、大小、含量和分布。

2) 自润滑镀层,镀层中的固体微粒具有自润滑的性能,如石墨、硫化钼、氟化石墨、氮化硼、氮化硅等。

3) 耐蚀镀层,镍-磷-碳化硼镀层比镍-磷镀层有更高的耐蚀性。

4) 热扩散合金镀层,基质金属与金属微粒共沉积,得到的含有金属微粒的

复合镀层, 再进行热处理, 使微粒扩散至金属晶格中, 形成新的合金镀层。

除此以外, 复合镀层也可以获得某种装饰性效果, 例如在镀镍液中加入某些微粒或荧光颜料微粒, 可以获得具有某种光泽的镀层。某些复合镀层还具有一些特殊功能, 如电沉积镍-氧化钛复合镀层具有光电转化功能。

(2) 复合镀的特点 复合镀工艺比较简单, 只是对单金属或合金镀工艺稍加调整, 加入不溶性固体颗粒, 不需另外购置设备; 镀层和基体结合强度高; 镀层种类多样化, 固相微粒多样化, 镀层性能多样化; 可以获得普通电镀和化学镀得不到的新型镀层; 可以节约贵金属, 提高经济效益。

2. 复合镀的原理

复合电镀时, 微粒要均匀地悬浮在镀液中, 并且能够不断地向阴极迁移, 在阴极表面形成物理吸附, 这可以依靠搅拌完成; 然后带电微粒受电场力的作用吸附在阴极表面, 由物理吸附改为化学吸附。发生了化学吸附的微粒在阴极上牢固地嵌入了连续沉积的金属基体中, 但是由于外界的冲击作用也可能使微粒脱落。只有微粒的 $2/3$ 嵌入了金属基质中, 才认为获得了金属与微粒共沉积的复合镀层。化学复合镀没有电场, 固体微粒吸附某些带电离子, 被零件表面物理吸附后, 零件表面存在的特殊的呈电负性的离子促使微粒被进一步吸附, 嵌入沉积成膜的基质金属中, 形成化学复合镀层。

3. 复合镀的应用

不同的基质金属与不同的微粒相结合, 可以用于不同的场合。复合电镀层在高温、高压、高速工作条件下具有自润滑耐磨性。例如, 镍-碳化硅-氟化石墨复合镀层应用于活塞和内燃机气缸上, 既可以自润滑, 又提高了耐磨性。以镍为基质的复合电镀层中, 加入氧化铝、氧化锆、碳化钛、人造金刚石等微粒, 可以使膜层具有高的硬度、高的耐磨性, 可以广泛应用于汽车、石油、化工、纺织等行业, 还可以用于模具、轴承、曲轴、活塞环、气缸套、轧辊等机械零件上。

13.6 表面热处理与表面化学热处理复合处理技术

表面热处理与表面化学热处理的复合强化处理在工业上的应用实例较多, 举例如下。

(1) 液体碳氮共渗与高频感应淬火的复合强化 液体碳氮共渗可提高工件的表面硬度、耐磨性和疲劳性能。但该项工艺有渗层浅、硬度不理想等缺点。若将液体碳氮共渗后的工件再进行高频感应淬火, 则表面硬度可达 $60 \sim 65\text{HRC}$, 硬化层深度达 $1.2 \sim 2.0\text{mm}$, 零件的疲劳强度也比单纯高频感应淬火的零件明显增加, 其弯曲疲劳强度提高了 $10\% \sim 15\%$, 接触疲劳强度提高了 $15\% \sim 20\%$ 。

(2) 渗碳与高频感应淬火的复合强化 一般渗碳后要经过整体淬火与回火,

虽然渗层深，其硬度也能满足要求，但仍有变形大、需要重复加热等缺点。使用该工艺的复合处理方法，不仅能使表面达到高硬度，而且可减少热处理变形。图 13-4 所示为渗碳炉和高温感应淬火装置。



图 13-4 渗碳炉和高温感应淬火装置

(3) 氧化处理与渗氮化学热处理的复合处理工艺 氧化处理与渗氮化学热处理的复合称为氧化氮化处理。就是在渗氮处理的氮气中加入体积分数为 5% ~ 25% 的水分，处理温度为 550℃，适合于高速工具钢刀具。高速工具钢刀具经过这种复合处理后，钢的表层被多孔性质的氧化膜 (Fe_3O_4) 覆盖，其内层形成由氮与氧富化的渗氮层，耐磨性、抗咬合性能均显著提高，改善了高速工具钢刀具的切削性能。

13.7 表面复合化学热处理

将两种热处理方法复合起来，比单一的热处理具有更多的优越性，因而发展了许多种热处理工艺。在生产实际中已获得广泛应用。

1) 渗钛与离子渗氮的复合处理强化方法是先将工件进行渗钛的化学热处理，然后再进行离子渗氮的化学热处理。经过这两种化学热处理复合处理后，在工件表面形成硬度极高、耐磨性很好且具有较好耐蚀性的金黄色 TiN 化合物层。它的性能明显高于单一渗钛和单一渗氮层的性能。

2) 渗碳、渗氮、碳氮共渗对提高零件表面的强度和硬度有十分显著的效果，但这些渗层表面抗黏着能力并不十分令人满意。在渗碳、渗氮、碳氮共渗层上再进行渗硫处理，可以降低摩擦因数，提高抗黏着磨损的能力，提高耐磨性。例如渗碳淬火与低温电解渗硫复合处理工艺是先将工件按技术条件要求进行渗碳淬火，在其表面获得高硬度、高耐磨性和较高的疲劳性能，然后再将工件置于盐浴中进行电解渗硫。盐浴成分（质量分数）为 75% KSCN + 25% NaSCN ，电流密

度为 $2.5 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ ，时间为 15min。渗硫后获得复合渗层。渗硫层是呈多孔鳞片状的硫化物，其中的间隙和孔洞能储存润滑油，因此具有很好的自润滑性能，有利于降低摩擦因数，改善润滑性能和抗咬合性能，减少磨损。

13.8 热喷涂与喷丸复合处理技术

热喷涂是一种迅速发展的表面强化新工艺、新技术。它采用专用设备，利用各种热源将金属或非金属材料加热到熔化或半熔化状态，用高速气流将其吹成微粒并喷射到机件表面，形成覆盖涂层，以提高机件耐磨、耐蚀、耐热等性能。热喷涂几乎可以将所有的金属或非金属喷涂于金属或非金属基体材料上。硬度可以根据需要通过选材及工艺处理达到。而作为表面强化中的一种重要技术，喷丸强化也可以有效地改善金属材料的疲劳性能，它是利用高速运动的弹丸流喷材料表面，并使其表层发生塑性变形的过程（此塑性变形层深度通常为 $0.1 \sim 0.8 \text{ mm}$ ）。合理地利用表面塑性变形层内的残余压应力场（应力强化）和变形的显微组织（组织强化），可以改善金属材料的疲劳断裂、应力腐蚀（氢脆）及断裂抗力。

将热喷涂和喷丸强化两种工艺复合，在实际应用中取得了一些良好的效果，正发挥着十分重要的作用。例如，针对锅炉高温受热面管子运行中产生的锈层引起管子超温过热的问题，采用外壁电弧和棒材火焰喷涂 NiCrAl 、 FeCrAl 等耐高温烟气腐蚀涂层，并与内壁喷丸的方法相结合，对 12Cr3MoVSiTb 材料的锅炉对流过热器管进行了复合处理，经实际运行 2000h 后割管取样，进行表层横截面扫描电镜分析，结果表明，外壁火焰棒材喷涂 NiCrAl （DCP）涂层并以 WT-600+ Al_2O_3 封闭涂层孔隙，可完全防止烟气对管壁的腐蚀损伤，并明显减轻管子表面的粘灰；在此基础上附以内壁气动喷丸处理，可有效减轻水蒸气对管子的高温氧化，内壁氧化膜厚度可减小至未处理管子的 $1/3$ 以下，提高内外壁耐高温腐蚀性总有效率达 4 倍以上。该复合处理法的综合成本仅为更换新管的 $1/4$ 。

13.9 堆焊与激光表面处理复合处理技术

以激光堆焊为代表的高能束堆焊技术是一种新的复合表面处理技术，其能源利用率可达 30% 以上，近十几年来得到了迅速发展，已成为国内外学者的研究热点。在激光堆焊处理过程中，基材的加热不受金属蒸气的影响，熔覆金属冷却速度快，熔覆层的耐磨性往往成十倍地提高。但激光设备一次性投资昂贵，运行费用高。因此，国内外对低成本、高效率的激光堆焊技术的研究开发十分重视。

激光堆焊材料的成分直接决定了堆焊层的使用性能，为了适应复杂的应用环境，人们研究出了多种成分、多种形态的堆焊材料。目前常用的堆焊材料为铁基

合金、钴基合金、镍基合金，它们共同的特点是具有较低的应力磨粒磨损能力、优良的耐磨蚀性、耐热性和抗高温氧化性能。其中铁基合金不仅价格低廉，而且通过调整成分、组织，可以在很大范围内改变堆焊层的强度、硬度、韧性、耐磨性、耐蚀性、耐热性和抗冲击性，是应用最为广泛的一种堆焊合金。

激光堆焊技术具有普通堆焊技术无法比拟的优点：

1) 可准确控制热输入量，激光扫描速度快，工件加热速度和冷却速度快，热畸变小，厚度、成分和稀释率的可控性好，可获得组织致密、性能优越的堆焊层的目的。

2) 节省贵重金属材料，可实现在普通材料上覆盖高性能（耐磨、耐高温、耐蚀等）的堆焊层的目的。

3) 激光加工为无接触加工，无加工惯性。

4) 堆焊参数一经确定，堆焊质量易于保证，堆焊可靠性高，故易实现自动化。

5) 在经济上和覆层质量上优于传统的堆焊和热喷涂工艺。

修复零件是目前我国激光堆焊技术的主要应用形式。在生产实践中，零件由于磨损而造成失效，例如轧辊、石油钻杆和钻头、采掘机的零件等，这些零件的修复多采用堆焊工艺。据相关介绍，堆焊金属总量的 70% 以上用于零件的修复工作。修复的费用比制造新产品低很多，且修复零件的使用寿命也比新产品长。例如，采用激光堆焊工艺修复轧辊的费用是制造新轧辊的 30%，对应轧制金属量提高了 3~5 倍。此外，采用激光堆焊工艺修复零件还具有节约金属、充分发挥堆焊层金属的性能、克服配件供应困难等许多优点。激光堆焊技术已成为再制造过程的关键技术，其经济效益和社会效益都十分显著。

另外，随着现代表面工程技术的发展，近年来国内外都非常重视改善零件表面性能以满足工作条件的特殊要求。例如，采用激光堆焊工艺制造双金属新零件，即对零件的基体与表面堆焊层选用具有不同性能的材料制造，以满足工作条件的技术要求，使工件表面层具有较高的耐磨、耐蚀等特殊性能，同时保持了基体的韧性，降低了生产成本。因此，利用激光堆焊技术直接制造复合金属零件能充分发挥特种材料的作用与潜力，不仅可节约大量的贵金属，而且可大幅度提高零件的使用寿命。

13.10 激光增强电镀与电沉积复合处理技术

在电解过程中，用激光束照射阴极，可极大地改善激光照射区的电沉积特性。激光增强电沉积，可迅速提高沉积速度而不发生遮蔽效应，能改善电镀层的显微结构，可望在选择性电镀、高速电镀和激光辅助刻蚀中获得应用。例如，在

选择性电镀中，一种被称为激光诱导化学沉积的方法尤其引人注目，即使不施加槽电压，对浸在电解液中的某些导体或有机物进行激光照射，也可选择性地沉积 Pt、Au 或 Pt-Ni 合金，具有无掩膜、高精度、高速率的特点，可用于微电子电路和金属电路的修复等高新技术领域。在高速电镀中，当激光照射到与之截面积相当的阴极面上，不仅其沉积速率可提高 $10^3 \sim 10^4$ 倍，而且沉积层结晶细致，表面平整。

成都表面装饰应用研究所采用图 13-5 所示的一种激光电镀实验装置，研究了在高强度 CO_2 激光束照射下（图中为背向照射阴极，也可以正向照射阴极），瓦特镍 Ni/Ni^+ 电极体系电沉积镍层的性质及其变化规律。研究表明，激光照射能提高阴极极化效果。虽然激光电沉积镍层为微裂纹结构，但与基体结合力高，在一定的光照时间内，可获得结晶细致、表面平整的镀镍层。这类装置也可用来电镀 Cu、Au 等金属，并取得了良好的效果。

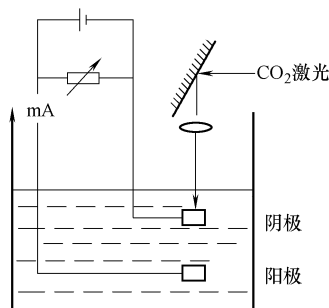


图 13-5 激光电镀实验装置

13.11 化学热处理与气相沉积复合处理技术

气相沉积生成的硬质膜 TiN、TiC 类金刚石（DLC）本身具有很高的硬度和化学稳定性，但当它们沉积在工模具上时，其优良的耐磨、减摩、耐蚀等性能能否得到充分发挥，很大程度上取决于膜与基体的结合状况。因此，提高膜基结合性能一直是气相沉积硬质膜研究的重要内容。改善膜基结合，除优化膜的成分与结构外，更重要的是从膜和基体的整个体系来考虑选择基体材料的组织、结构和性能，使其适合不同膜的沉积。膜基间的物理、化学性能差异越大，其结合强度也越差。另外，膜的疲劳抗力及抵抗塑性变形的能力与基体的关系也十分密切，如基体的抗塑性变形能力差、接触疲劳抗力低，仅沉积几微米厚的硬质层，则难以有效地提高其耐磨性。钢铁渗氮后，在其表层形成氮化物层和扩散层，提高了零件的表层硬度。渗氮件较未渗氮件更适合作为硬质膜的基体。这是因为渗氮提高了基体的承载能力，不仅使膜的抵抗变形能力提高，同时由于膜层下形成了一个较平缓的硬度过渡区，当载荷作用时，从膜层到基体的应力分布连续性较好。未渗氮基体则因膜层与基体的力学性能相差较大，弹性模量的不同使应力呈非连续分布，在膜基界面处形成应力集中，若载荷超过基体屈服强度，使基体产生大量的塑性变形，为协调膜基应变一致，在界面处必然对膜层产生很大的约束力，当其超过膜基结合强度时，会导致界面开裂和膜剥落。另外，渗氮时形成的多种

氮化物、氮碳化物具有与一些膜相似的晶体结构与相近的晶格常数,这使得随后沉积的膜和基体间的结构匹配优于未渗氮的基体,沉积的膜甚至可在这些化合物上外延生长,从而减少膜基界面的应变能,提高膜基结合强度。

复合处理时需考虑工艺的适应性,特别是处理温度。如化学气相沉积的处理温度高 ($>800^{\circ}\text{C}$),经化学气相沉积处理后,钢铁零件需重新淬火。化学气相沉积和随后的淬火加热均使氮化物聚集长大或分解,氮化层硬度大大降低。因此,渗氮不适于化学气相沉积硬质膜复合。

复合处理不仅适用于高碳高合金钢刀具、模具的表面强化,而且由于渗氮提高了基体强度,也适用于提高中、低碳合金钢零件的耐磨、耐蚀等性能。该技术已开始由实验室研究进入工业应用。随着该研究的不断深入,基体、膜及其配合的不断优化、发展,复合处理将产生具有综合性能的处理层,其应用领域将会进一步扩大。

13.12 等离子喷涂与激光技术复合处理技术

在工程应用中,可利用等离子喷涂的方法,先在工件表面形成所需性能要求的含有的合金化元素的涂层,然后再用激光加热的方法,使它快速熔化或合金化,形成符合性能要求、经过改性的优质表面工作层。

1. 用等离子喷涂与激光技术复合提高钢材的性能

用等离子喷涂在钢材上涂覆一层优质的合金,然后再用 1.2kW 的 CO_2 激光器进行熔融和表面合金化,使钢材的表面获得优质性能的涂层。例如, Metco 公司首先用等离子喷涂法在 AISI6150 钢材表面形成 Ni-Cr 合金、WC 合金涂层,然后再用 1.2kW 的 CO_2 激光进行复合处理,大大提高了 AISI6150 钢材的表面硬度和耐磨性能,延长了工件的使用寿命。

2. 用等离子喷涂与激光技术复合提高精锻机芯棒的高温高速锻打的使用寿命

现今很多国家使用的大型精锻机大多从奥地利 GFM 公司进口,其芯棒表面采用爆炸喷涂工艺形成一层耐高温、耐冲击、耐磨蚀、抗热疲劳的薄涂层。这一先进的涂层技术,被美国联合碳化物公司垄断。奥地利 GFM 公司制造的精锻机,也是配以美国联合碳化物公司的涂层芯棒。针对爆炸喷涂的特点进行分析,也可用两种工艺技术来提高精锻机芯棒的使用寿命,一种是采用低压等离子喷涂代替爆炸喷涂,另一种技术就是用等离子喷涂加激光重熔的复合处理工艺。

用低压等离子喷涂可保证喷涂过程中 WC 涂层不失碳,涂层成分不变,粉末飞行速度快,涂层致密,与精锻机芯棒基材结合强度高,可减少涂层应力。经生产现场试验,精锻机涂层芯棒在高速、高温锻打石油钻铤达 89 根/支芯棒,达到美国联合碳化物公司涂层芯棒的国际先进水平。

另外也可用等离子喷涂加激光重熔的涂层复合技术，用超音速等离子体把能耐 850~900℃ 高温和抗冲击性良好的 WC-10Co-4Cr（平均粒度为 7.3μm）涂层粉末，先喷涂在精锻机芯棒表面上（其中加 Cr 的目的是提高涂层的高温性能）。喷涂后，辅以激光器对涂层进行重熔，使涂层进一步致密、相结构稳定，并使涂层中的组分对芯棒基材有一定的扩散作用，更进一步提高 WC-10Co-4Cr 涂层与芯棒基材的结合强度，延长精锻机芯棒在 850~900℃ 高温高速苛刻条件下锻打石油钻铤的使用寿命。这类涂层与复合涂层，也可用于各类模具的强化和修复。

第 14 章

金属表面处理技术禁忌



【学习目标】

- 了解电镀技术、热扩渗技术的禁忌。
- 掌握转化膜技术、涂装技术、热喷涂技术的禁忌。



【导入案例】

铬污染环境及对生产接触工人造成危害，主要是指六价铬。所有铬化物浓度过高时都有毒性，但其中以六价铬毒性最大，三价铬次之，二价铬毒性最小。六价铬化物具有强氧化作用，且水溶性强，对皮肤和黏膜有刺激腐蚀作用，同时又是一种常见的致敏物，为吞入性毒物，皮肤接触可能导致过敏，还可能造成遗传性基因缺陷，吸入可能致癌，对环境有持久危险性。据现场测定表明：在带有局部排气装置的镀铬车间，浓度通常在 $10 \sim 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。在没有排气装置的车间，浓度达到 $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。六价铬是很容易被人体吸收的，它可通过消化道、呼吸道、皮肤及黏膜侵入人体。六价铬化合物在体内具有致癌作用，还会引起诸多的其他健康问题，如吸入某些较高浓度的六价铬化合物会引起流鼻涕、打喷嚏、瘙痒、鼻出血、溃疡和鼻中隔穿孔。在国际上，六价铬被列为对人体危害最大的 8 种化学物质之一，是公认的致癌物质。图 14-1 所示为电镀企业把含有六价铬的电镀废水排放到周围沟池中，对环境造成了严重的污染。



图 14-1 电镀污水排放造成的环境污染

14.1 金属电镀技术禁忌

电镀就是通过化学置换反应或电化学反应在镀件表面沉积一层金属镀层，通过氧化反应也可在金属制品表面形成一层氧化膜，从而改变镀件或金属制品表面的性能状态，使其满足使用者对制品性能的要求。本章主要介绍电镀操作过程的有关禁忌事项。

14.1.1 电镀预处理禁忌

电镀前的基体表面的状态和清洁程度是保证镀层质量的前提。要获得光亮、平滑、结合力强和耐蚀性强的镀层，基体表面不能粗糙，有锈蚀或者油污的存在，镀前必须进行预处理。有时镀层出现鼓泡、脱落、花斑、裂纹等现象，经实践证明大多是由于镀件的预处理不当造成的。因此，要想得到高质量的镀层，必须要对镀件进行仔细的预处理。

1. 研磨的禁忌

研磨是用磨料或粘有磨料的磨光轮（或带），将被加工零件表面粗糙不平的地方削平，使其变成平坦的、光滑的过程。

1) 在磨料研磨操作时，忌选择研磨磨料粒度不相当，否则达不到工艺要求。

2) 禁用一种磨轮及速度对不同形状、切削量、硬度、表面粗糙度的部件进行处理。选择不同的磨轮既保证加工效率，也避免造成加工部件的几何形状变化。

3) 磨光带的使用禁忌是磨光带应保存在阴凉、干燥的环境中，忌靠近热源，以防止其变脆、受潮。

2. 抛光的禁忌

抛光的目的是在零件表面经过粗糙磨光后，进一步降低表面粗糙度，消除金属制件表面的细致不平，使表面出现镜面光泽。由于机械抛光主要还是靠人工完成，所以抛光技术目前还是影响抛光质量的主要原因。

(1) 机械抛光禁忌 抛光的机理是在抛光时，抛光轮高速旋转，金属部件与抛光轮摩擦产生高温，使部件塑性提高；在抛光作用下，金属表面产生塑性变形，使微凹处填平，使细微不平的表面进一步得到改善。机械抛光时，有以下操作禁忌：

1) 机械抛光时，不同的金属材料，忌使用不当的抛光轮转速。

2) 用砂纸抛光时，需要利用软的木棒或竹棒；当换用不同型号的砂纸时，抛光方向应变换 $45^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。

3) 当要转换更细一级的砂号时, 要注意该级砂号是否完全覆盖上一级 (较粗) 砂纹, 必须清洗双手和工件, 这样前一种型号砂纸抛光后留下的条纹阴影即可分辨出来。

4) 在抛光圆面或球面时, 使用软木棒可更好地配合圆面和球面的弧度。

5) 而较硬的木条像樱桃木, 则更适用于平整表面的抛光。

6) 为了避免擦伤和烧伤工件表面, 在用 1200 号和 1500 号砂纸进行抛光时必须特别小心。

(2) 电解抛光禁忌 电解抛光时, 有如下禁忌:

1) 采用抛光液电解抛光时, 初期会产生泡沫, 因此抛光液液面与抛光槽顶部之间的距离应 $\geq 15\text{cm}$ 。

2) 不锈钢工件在进入抛光槽之前应尽可能将残留在工件表面的水分除去, 因工件夹带过多水分有可能造成抛光面出现严重麻点, 局部浸蚀而导致工件报废。

3) 在电解抛光过程中, 作为阳极的不锈钢工件, 其所含的铁、铬元素不断转变为金属离子溶入抛光液内而不在阴极表面沉积。随着抛光过程的进行, 金属离子浓度不断增加, 当达到一定数值后, 这些金属离子以磷酸盐和硫酸盐形式不断从抛光液内沉淀析出, 沉降于抛光槽底部。为此, 抛光液必须定期过滤, 去除这些固体沉淀物。

4) 在抛光槽运行过程中, 除磷酸、硫酸不断消耗外, 水分也因蒸发和电解而损失。此外, 高黏度抛光液不断被工件夹带损失, 抛光液液面不断下降, 需经常往抛光槽补加新鲜抛光液和水。

5) 中和后污水排放要符合当今环保要求。

6) 本品有腐蚀性, 勿入眼、口, 勿触皮肤。如误触, 立即用清水冲洗, 严重者, 按强酸烧伤就医。

7) 在密封阴凉处保存, 长期有效。

(3) 化学抛光禁忌 化学抛光是金属制品表面在特定的条件下化学浸蚀的过程。金属表面上微观凸起处, 在特定溶液中的溶解速度比微观凹下处的快, 结果逐渐被整平而获得光滑、光亮的表面。

1) 化学抛光时, 抛光液的配制及适用范围忌不考虑金属材料。化学抛光是让材料在化学介质中表面微观凸起的部分较凹下的部分优先溶解, 从而得到平滑面。

2) 化学抛光时, 抛光液的温度忌过高。阳极表面的电解液易发生过热, 产生的气体和蒸汽可能将电解液从电极表面挤开, 从而降低抛光效果, 也很难用提高电流密度的方法达到抛光的目的。

3. 脱脂的禁忌

(1) 有机溶剂脱脂禁忌 有机溶剂脱脂是利用有机溶剂对油脂的物理溶解作用, 将制件表面的油污除去, 适用于可皂化和不可皂化的油脂。其注意事项如下:

1) 有机溶剂脱脂时忌无安全保护装置。有机溶剂都是易燃物质, 操作场所忌有明火, 并必须有灭火设备。大多数有机溶剂有毒, 忌在通风、防火、防爆等安全措施不好的条件下操作。

2) 有机溶剂中油污量忌超过 25%~30% (体积分数)。油污量过多, 脱脂能力会严重下降。

(2) 化学脱脂禁忌 利用热碱液对油脂的皂化和乳化作用, 除去皂化性油脂, 以及利用表面活性剂的乳化作用除去非皂化性油脂的作用过程称为化学脱脂。化学脱脂应用最广泛的是碱液脱脂、酸性脱脂和乳化脱脂等。化学脱脂质量的好坏主要取决于游离碱度、脱脂液的温度、处理时间、机械作用和脱脂液含油量等因素。

1) 碱性化学脱脂成本低, 不污染碱蚀液, 效果又好, 故应用广泛。其使用禁忌是: ①碱液中氢氧化钠含量忌过高, 对钢铁零件脱脂时, 碱液中氢氧化钠含量应小于 100g/L; ②对于铜及其合金件, 碱液中氢氧化钠含量应小于 20g/L, 而铝则不用浓碱脱脂, 最好用碱性盐, 如碳酸钠、磷酸钠等; ③清洗时忌直接用冷水洗涤, 否则会使皂化产物粘在零件表面, 不易完全除去; ④碱性化学脱脂忌温度太低, 否则脱脂效率很低。无论哪一种, 如在 20℃ 以下使用, 脱脂时间必须大于 10min。碱性化学脱脂在 35~45℃ 下使用效果最好。

2) 酸性脱脂忌水洗不净就放入碱蚀槽中。酸性脱脂只适合于 LD31 铝合金。酸性脱脂可充分利用铝氧化废酸和除污出光废酸, 做到了物尽其用, 降低了成本。浸渍时间太短, 水洗不净就放到碱蚀槽中会带来一系列后患: 脱脂不净, 则碱蚀不均匀, 表面会出现不同色泽, 其后氧化着色也不均匀; 将硫酸等强酸带入碱蚀槽, 中和了烧碱, 同时硫酸根与碱槽中的铝离子、钠离子反应生成铝明矾, 在碱蚀槽中形成颗粒沉淀, 还会粘接在零部件上造成后续工艺槽的交叉污染。

(3) 电化学脱脂禁忌 电化学脱脂要求电流密度不能过高, 电流密度范围为 5~10A/dm²。如果电流密度过高, 则会造成槽电压过高, 电能消耗大, 形成大量碱雾污染空气, 而且腐蚀零件。

忌使用高温表面活性剂, 否则电解时两极分别析出氢气和氧气, 会产生泡沫覆盖在液面上, 或溢出槽外, 当电极接触不良时可能引起爆炸。

4. 酸洗禁忌

将金属部件浸入到酸、酸性盐和缓蚀剂等溶液中, 以去除金属表面的氧化膜、氧化皮和锈蚀产物的过程, 称为酸蚀或酸洗, 可分为化学酸洗和电化学酸

洗。酸洗是除去金属表面氧化膜的主要化学方法，一般使用盐酸或硫酸，而锈钢则使用硝酸及氢氟酸等混合酸。

(1) 化学酸洗禁忌 化学酸洗时常采用的浸蚀液浓度忌超标，否则会造成被浸蚀材料腐蚀。通常条件下盐酸一般不超过 360g/L，在加热的条件下使用盐酸浓度更低。硫酸最好控制在 100~250g/L 范围，温度控制在 50~60℃ 为宜，并且加入适量的缓蚀剂。

用硝酸酸洗时，忌通风差和高温操作。因为用硝酸酸洗时，硝酸反应会放出大量的有毒气体（氮氧化物）和热量。

(2) 电化学酸洗禁忌 阳极浸蚀有可能发生基体材料的过浸蚀现象，因此形状复杂或尺寸要求高的零件忌采用阳极浸蚀；浸蚀过程中由于阴极上有氢气析出，可能会发生渗氢现象，使基体金属出现氢脆，因此，高强度钢及对氢脆敏感的合金钢忌采用阴极浸蚀；阳极电流密度为 5~10A/dm²，过高易引起金属钝化，电能消耗大，阴极电流密度为 7~10A/dm²，操作温度为 60~70℃。因此，阳极和阴极酸洗时的电流密度忌超标。

14.1.2 电镀单质金属禁忌

1. 电镀铜禁忌

电镀铜用于铸膜、镀膜、镀铬、镀银、镀金的打底，修复磨损部分，防止局部渗碳和提高导电性。电镀铜溶液的种类很多，但目前国内生产上主要应用的有氰化物镀铜。电镀铜禁忌事项如下：

- 1) 对光亮度有要求的工件，镀液中忌无光亮剂。
- 2) 氰化物镀铜溶液的游离 NaCN 与 Cu 的比值忌过高或过低，否则有可能使溶液产生镀层粗糙、色泽暗红的故障。
- 3) 溶液中锌的含量忌超过 0.1g/L，否则会使镀层色泽暗淡，有时还会产生条纹，甚至使镀层略带黄铜色。
- 4) 镀液中忌含六价铬离子，否则少量的六价铬使镀层色泽暗淡，稍多时会产生不均匀的条纹，使镀层结合不牢，产生气泡、脱皮等现象；严重时引起镀层脆性，阴极电流效率明显降低，甚至镀不上铜层。
- 5) 碳酸盐的含量忌超标，否则会使溶液电阻增大，阴极电流效率降低，工作电流密度范围缩小，阳极钝化，镀层的孔隙率增加，甚至产生疏松的镀层。
- 6) 镀液中铅的含量忌超过 0.08g/L，否则会使镀层粗糙，产生脆性。
- 7) 油和有机物等杂质忌带入镀液中，否则会使镀层产生针孔，严重时还会影响镀层的结合力，使镀层出现起泡、脱皮的现象。

2. 电镀铬禁忌

铬是一种微带蓝色的银白色金属，电极电位虽然很负，但它有很强的钝化性

能，在大气中很快钝化，显示出贵金属的性质，所以钢铁零件镀铬层是阴极镀铬层。镀层在大气中很稳定，能长期保持其光泽，在碱、硝酸、硫化物、碳酸盐以及有机酸等腐蚀介质中非常稳定，镀层耐磨性好，反光能力强，有较好的耐热性，广泛用作防护-装饰性镀层体系的外表层和机能镀层。电镀铬禁忌事项如下：

1) 禁忌镀铬溶液的成分失调。铬酸浓度过低，镀层的光亮度和深镀能力差，铬酸浓度过高，会使镀层硬度低。

2) 镀铬溶液中三价铁离子含量忌超标。当三价铁离子的含量超过 5g/L 时，会使镀层色泽暗淡，缩小光亮镀铬的范围，溶液电阻增大，工作电流不稳定；当三价铁离子的含量超过 10g/L 时，镀液颜色变深，镀层上出现黄色的斑点。

3) 镀液中忌含有氯离子。氯离子的存在，会使深度能力下降，镀层裂纹增多，光亮度下降，出现云雾状的花斑。

4) 镀液中忌含有硝酸根离子。硝酸根的存在会使镀层灰暗，失去光泽；镀液的深镀能力和阴极电流效率降低。硝酸根离子含量过高，只能得到黑色的镀层甚至根本无法得到镀层。

14.1.3 特种电镀禁忌

1. 电刷镀禁忌

(1) 电刷镀设备禁忌 为了保证设备正常运转，电源结构忌无正负极性转换装置，忌无安培计，忌无过载保护电路；忌用可溶性材料制作作为阳极的镀笔，阳极忌无包裹，镀笔忌无散热片，刷镀忌无供液、集液装置。

(2) 刷镀使用禁忌 阳极应该保持清洁，镀笔上的散热片忌接触镀件，受镀表面必须始终保持湿润状态，否则镀层表面产生干斑，冬季施工镀件应先预热，忌镀件和镀液温差过大；刷镀时阴阳极相对运动速度忌超过 $6\sim 30\text{m/min}$ ，相对运动能去除零件表面产生的气泡，减少氢气的渗入，同时细化晶粒，获得优质的镀层，相对速度过慢，镀层粗糙、孔隙率增加，严重时镀层变脆，相对速度过快，沉积速度降低，阳极包套磨损加快；忌用错活化液。

2. 化学镀禁忌

(1) 化学镀镍禁忌 忌镍盐含量过高，否则会使沉积速度下降；忌还原剂含量过高，否则镀液的稳定性变差；镀液中忌无稳定剂，稳定剂的加入能有效地控制镍离子的还原和还原反应只在镀层表面进行；酸性镀液的 pH 值忌低于 3，此时化学速度很低，实际上已经不能进行化学镀；pH 值忌大于 6，pH 值高，化学镀速度快，但大于 6 时，易产生亚磷酸镍沉淀，而引起镀液自发分解；镀液中忌无缓冲剂；用次磷酸盐作还原剂时，操作温度忌超过 $90\sim 95^\circ\text{C}$ ，温度过高镀液易分解，且镀后忌无热处理，通过热处理，驱除了镀层及金属中的氢，同时使镀层结构发生转变，大幅度提高镍磷镀层的硬度和耐蚀性。

(2) 化学镀铜禁忌 忌溶液中含有铜颗粒及其他杂质；工作中忌带入敏化液、活化液；溶液不用时，用稀硫酸将溶液 pH 值调至 9~10；忌将化学试剂直接加入，应在搅拌下加入；溶液温度忌太高，过高的温度会使镀液发生分解；忌无搅拌，搅拌可防止局部温度过高，可采用压缩空气搅拌，反应过程中的氢也随搅拌逸出，否则会引起镀层发脆，表面形成麻点和空隙；镀液的装载量忌过大，装载量过低，效率低，过高易引起溶液分解。

3. 复合镀禁忌

复合镀溶液中忌加入疏水的且表面带负电荷的固体颗粒，容易造成微粒在复合镀层中的含量减少，甚至不肯共沉积；忌不根据镀层的性能和种类选择微粒尺寸，微粒太大或呈球形时都难以共沉积，不易包覆在镀层中，形成镀层粗糙，微粒太细又容易凝聚结块；复合镀的电流密度忌过大，过大共沉积量反而下降；复合镀溶液的 pH 值忌不根据不同的体系而定；搅拌强度忌太大，过大则溶液流动速度加快，使吸附在电极表面的微粒被冲刷下来的概率也增大，使得微粒的共沉积量降低；镀液的温度忌过高。

14.2 金属转化膜禁忌

14.2.1 预处理禁忌

对于任何表面处理工艺来说，要获得可靠的质量，洁净的表面是首要的条件。工件经过各种机械加工后，其表面通常会存在磨痕、凹坑、毛刺、划伤等缺陷。转化处理前必须去掉表面的缺陷，否则会在转化膜处理后暴露出来。同时，机械加工后的工件表面，常带有润滑油迹或不同程度地覆盖着磨料以及灰尘、汗渍等脏物，如不清洗掉，将影响膜的性能。

1. 机械预处理禁忌

机械预处理的目的是降低基体表面粗糙度，获得平整、光滑的表面，去除表面毛刺、划伤等缺陷。对于工件的防腐、装饰等转化膜处理时，预处理的质量直接影响着商品的价值。以铝合金机械预处理禁忌为例：

1) 从粗磨到高光泽度精磨，抛光轮质地应越来越软，磨料粒度与硬度应当越来越细，操作压力应越来越低。

2) 铝及铝合金砂轮研磨时转速忌太高，否则容易改变工件的外观尺寸。

3) 铝及铝合金的机械抛光忌选用硬度过高的磨料。

2. 脱脂禁忌

(1) 有机溶剂脱脂禁忌 有机溶剂脱脂应尽量选择具有以下特点的溶剂：不燃烧，比热容与潜热小，油脂溶解能力大，无毒，对金属不发生反应，不产生

腐蚀，沸点低，稳定，蒸气密度比空气大，表面张力小，容易分离溶解的油脂，价格便宜。有机溶剂脱脂禁忌如下：

1) 在无安全保障设备和措施的情况下进行脱脂时，应注意加强通风、防火、防爆。

2) 作为金属表面唯一的脱脂工序，应和其他脱脂方式配合使用。

3) 甲醇和乙醇忌作为镁合金的脱脂剂，甲醇和乙醇都会与镁合金发生反应，产生氢气，导致燃烧甚至爆炸。

(2) 化学脱脂禁忌 化学脱脂禁忌如下：

1) 工件含油率高时，忌用碱性脱脂剂，否则会加速碱性脱脂剂的老化失效。

2) 矿物油脂忌单纯用强碱液脱脂。

3) 用于喷淋清洗的碱液脱脂剂，忌不谨慎地加入表面活性剂。

4) 铝合金碱性脱脂忌使用高浓度强碱或处理温度过高、时间过长，否则合金会在脱脂过程中被过度腐蚀。

5) 工件经碱液脱脂后水洗非常关键，忌漂洗不彻底。

6) 碱性脱脂槽忌长期不维护管理。

7) 铝合金的酸性溶液脱脂忌用盐酸，盐酸对铝合金腐蚀速度太快，会造成工件表面缺失和表面粗糙度增大。

8) 硫酸溶液的使用温度忌过高，否则会产生酸雾，同时工件表面的亮度也会降低。

9) 有机酸溶液忌用于低成本、大批量工件。

10) 铬酸溶液的废液忌直接排放。

11) 忌用于不同工件的硝酸溶液浓度不变。

3. 抛光禁忌

(1) 化学抛光禁忌 化学抛光不需要通电，也不需要专用的夹具，操作简单，但化学抛光忌在无良好的加热和通风设备下进行。具体禁忌如下：

1) 化学抛光溶液中忌加入无氧酸，无氧酸容易在金属表面产生不均匀腐蚀。

2) 化学抛光溶液中酸的浓度必须严格控制，忌过高或过低。酸浓度过低，反应慢，抛光后工件表面光泽较差；酸浓度过高，工件表面容易出现点状腐蚀。

3) 化学抛光溶液中硫酸的含量忌过高。

4) 化学抛光后的工件要尽快地转入下一个工序处理，忌长时间停留，否则会降低亮度，甚至会产生点腐蚀。

5) 铝及铝合金的化学抛光忌在常温下进行，低于 80℃ 难以获得光亮的金属表面。

6) 合金元素含量较高的铝合金很难用化学抛光获得镜面光亮。

7) 化学抛光溶液忌积累过多的杂质离子。

8) 化学抛光忌在通风不良的条件下进行。

9) 在生产上要尽量选用无黄烟化学抛光工艺。

(2) 电解抛光禁忌 电解抛光禁忌如下:

1) 浓磷酸型铝合金电解抛光电解液, 使用时必须及时过滤底部形成的 AlPO_4 结晶, 否则会影响抛光的正常工作。

2) 用布利特方法进行电解抛光时忌无抽风装置。

3) 铝及其合金的电解抛光液不一定是酸性的。

4) 生产上尽量避免采用有铬的电解抛光工艺, 以减少环境污染。

5) 电解抛光处理时忌无搅拌和降温措施。

14.2.2 化学氧化禁忌

1. 铝的铬酸盐转化膜禁忌

1) 铝的磷酸-铬酸转化膜处理温度忌低于 20°C 或高于 40°C 。温度低于 20°C 时, 溶液反应缓慢, 生成的氧化膜较薄, 防护能力差; 高于 40°C 时, 溶液反应太快, 产生的氧化膜疏松, 结合力不好, 容易起粉。

2) 铝的碱性铬酸盐膜处理温度忌低于 80°C , 否则膜层将不均匀; 而温度太低, 则会引起表面粗化、疏松和附着力下降, 且有绿色膜层出现。

3) 铝的碱性铬酸盐膜处理后烘干温度忌太高, 否则会降低氧化膜的耐腐蚀性。

2. 钢铁的氧化工艺禁忌

1) 带有较多油脂的钢铁件忌直接氧化处理, 否则会造成氧化液碱性下降, 过早失效。

2) 不同钢号忌采用相同的氧化工艺。

3) 氧化槽液忌在 100°C 以上补充水分, 以防止碱液飞溅。

4) 氧化槽液再次使用时忌不捣碎表面硬皮就开始加热, 以免溶液在加热时爆炸、飞溅。

5) 钢铁氧化处理后忌未经后处理就直接使用。

6) 钢铁的氧化一定要控制好影响氧化膜的各种因素。

7) 钢铁的氧化处理忌不经检验就投入使用。

14.2.3 磷化处理禁忌

磷化是大幅度提高金属表面涂层耐蚀性的一个简单可靠、费用低廉、操作方便的工艺方法。按磷化液的组成分类, 主要有锌系、铁系和锰系三大类。磷酸锌

系磷化处理禁忌如下:

- 1) 磷化液中忌无氧化剂和催化剂, 否则不能保证生产能优质高效地进行。
- 2) 磷化液中氧化剂的用量必须准确, 忌随意加入, 氧化剂不足, 会使成膜速度慢、结晶粗, 严重时甚至造成磷化膜不完整; 氧化剂用量过多, 则会产生大量沉渣, 并导致金属表面钝化。
- 3) 磷化液的 ZnO 浓度忌超范围使用, 浓度过低, 则磷化成膜困难; 浓度过高时, 磷化膜结晶较粗, 沉渣较多。忌游离酸度超范围使用, 游离酸度过高, 磷酸盐水解成膜困难, 磷化膜粗糙多孔, 溶液沉渣多, 附着力差, 工件表面发黄; 游离酸度过低, 则槽液易浑浊, 磷化膜太薄, 甚至没有磷化膜的产生。忌总酸度超范围使用, 总酸度过高, 磷化膜过薄, 甚至磷化不上; 总酸度过低, 磷化速度缓慢, 磷化膜粗糙。
- 4) 磷化时间必须按工艺进行, 忌过长或过短, 时间过短, 磷化膜性能不稳定, 时间太短, 则不能成膜或膜太薄, 试片会出现泛黄、露底; 时间过长, 则膜层粗糙较厚, 磷化膜附着力差, 获得的磷化膜质量下降。
- 5) 磷化温度忌过高, 温度过高, 则反应速度变快, 膜层结晶粗大, 空隙较大, 形成含渣磷化膜, 耐蚀性降低。
- 6) 磷化膜自然干燥时间忌过长, 否则由于大气的腐蚀作用, 会使磷化膜晶粒变粗、结构疏松、耐蚀性下降。
- 7) 用自来水配制磷化液, 硬度忌超过 0.015%。
- 8) 稳定剂和表面活性剂忌超出一定的范围, 否则会引起表面钝化, 加剧零件的腐蚀等后果。

14.2.4 钝化禁忌

铬酸盐转化是指在以铬酸、铬酸盐和重铬酸盐作主要成分的溶液中处理金属或金属镀层的化学或电化学工艺。处理结果是在金属表面上形成由三价铬和六价铬化合物组成的防护性转化膜。钢铁的钝化可以采用化学方法和电化学方法。钢铁钝化禁忌以下:

- 1) 用铬酸盐钝化的钢铁工件忌单独用于防护性能要求高的场所。因为钢铁的铬酸盐钝化膜较薄, 防护性能比钢铁的磷化膜、氧化膜都差, 所以很少单独使用。
- 2) 钢铁的草酸盐钝化膜忌作为防护涂层。
- 3) 钢铁草酸盐钝化前忌不采用特殊的表面清理工艺。

14.2.5 阳极氧化禁忌

将铝及其合金置于适当的电解液中作为阳极进行通电处理的过程称为阳极氧

化。以下为铝及铝合金硫酸阳极氧化禁忌：

- 1) 完整的硫酸阳极氧化包含十几个工艺流程，忌随意简化。
- 2) 配制硫酸阳极氧化电解液时，严禁将水加入浓硫酸中，否则容易导致飞溅，甚至爆炸。
- 3) 硫酸阳极氧化处理时溶液温度忌超过 26℃。温度低于 13℃ 时，氧化膜发脆，容易产生裂纹；温度超过 26℃ 时，氧化膜容易疏松，掉粉末。
- 4) 硫酸阳极氧化处理时忌无溶液搅拌设置。否则局部温度升高，氧化膜孔隙率增加，膜层质量下降，特别是电流容易集中的凸出部位易产生烧蚀。
- 5) 硫酸阳极氧化电解液铝离子含量忌超过 25g/L。否则会造成氧化膜性能下降严重，表面粗糙度增加，氧化电压上升，局部表面发热严重，容易产生粉霜和局部电击穿。
- 6) 硫酸阳极氧化电流密度忌过高或过低。电流密度过高，会导致氧化铝的溶解速度大大增加，氧化膜变得疏松，孔隙率上升，甚至粉化、局部烧蚀；电流密度过低，则成膜速度下降，氧化膜的耐蚀性和耐磨性下降。
- 7) 硫酸阳极氧化的膜厚并不能随电解时间的延长而无限增加。
- 8) 铝合金的成分不同，氧化膜的耐蚀性和厚度也不同，忌用相同的工艺。
- 9) 硫酸阳极氧化电解液忌含太多杂质。
- 10) 电解电源的波形对氧化膜性能的影响不能忽视。使用直流电时，阳极氧化，所得氧化膜致密、孔隙率低，氧化膜具有更高的硬度、耐磨性和耐蚀性，但氧化膜透明度稍低；使用交流电时，氧化膜具有高孔隙率、高透明度、吸附性能好，但膜的硬度、耐磨性和耐蚀性也较低。

14.2.6 着色禁忌

铝及铝合金极易生成阳极氧化膜，阳极氧化膜层是最理想的着色载体，所以铝材是最容易着色的金属，其主要的着色方法包括自然着色法、吸附着色法和电解着色法三类。以下为铝的自然着色法禁忌：

- 1) 铝合金的自然显色法处理成本昂贵，不宜用于普通商品。
- 2) Al-Si 系合金用自然显色法获得颜色，忌无时效处理。因为合金显色不仅与合金元素有关，而且受热处理状态的影响。
- 3) 要获得无色氧化膜，铝合金中忌含有 Mn、Cr、Ag、Ge、Au 等元素，因为当铝合金中含有定量的上述元素时，其氧化膜是有色的。
- 4) Al-Mn 系合金要获得特定的颜色时，忌用不同成分的合金或不同的处理状态化。因为 Al-Mn 系合金的合金含量、热处理状态都对自然着色法的颜色有影响。
- 5) Al-Cr 系合金要获得特定的颜色时，忌用不同成分的合金。因为 Al-Cr 系

合金的合金含量不同，颜色也不同，要获得特定的颜色，必须用相同成分和热处理状态的合金进行着色，否则会出现色差。

6) 铝合金的自然显色法与电解液关系很大，要获得预期的颜色必须选择适当的电解液。

7) 忌表面预处理质量不高，碱腐蚀不彻底，表面凹凸不平，光泽不均匀；碱腐蚀过度，光泽度下降，出光不彻底或水洗不净液会影响氧化膜的光泽度和均匀性。磺基水杨酸浓度忌偏低，浓度偏低会使氧化时电压上升速度加快，氧化膜颜色变深。硫酸浓度忌偏低，浓度偏低会使氧化时电压上升速度加快，氧化膜颜色变深，膜厚降低。铝离子的浓度忌偏高，浓度偏高时对着色溶液的影响同硫酸浓度偏低一样。溶液中忌无铝离子。电流密度忌分布不均匀，电流密度过高，颜色深；电流密度过低，颜色浅。电压忌超过最大允许值，电压过高，会产生火花放电，导致氧化膜局部电击穿、烧毁。溶液的温度必须保持一致，忌波动，否则工件的颜色、氧化膜硬度将不均匀。

8) 自然显色法工艺操作禁忌是：通电开始时，电流忌上升太快，否则会造成氧化膜不均匀或工件粗糙。极板间距要恰当、均匀，否则颜色将不均匀。导电梁、导电杆、夹具忌接触不良，否则会发生局部过热。忌电接触面积不够大，否则通过大的电解电流时会产生大的电压降。忌使用脱膜处理的导电杆、夹具，否则会造成接触电阻增大，出现局部过热。

14.3 金属涂装禁忌

涂装是指将涂料涂覆于物面上，经干燥成膜的工艺。涂装主要有保护作用、装饰作用及特种功能三个方面的功能。涂装与整个国民经济以及人们的生活是密切相关的，从建筑物、大油轮乃至到细小的工艺制品，几乎都要用涂料来保护和装饰，以提高制品的性能，延长其使用寿命。尤其是涂膜的光泽和色彩能丰富人们的生活，给人们创造五光十色、绚丽多彩的美好环境。

14.3.1 涂装预处理禁忌

1. 黑色金属涂装预处理禁忌

钢铁件由于加工和储运等过程而使表面存在铁锈、焊渣、油污、机械污物以及旧漆膜等，为了提高涂层的防锈和耐腐蚀能力，表面处理非常重要。

(1) 脱脂禁忌

1) 有机溶剂清洗脱脂禁忌是溶剂蒸气脱脂时忌蒸气泄露；忌溶剂清洗的温度过高；忌溶剂中油污含量过高；在后续工序中没有除锈处理工艺时，忌采用溶剂清洗脱脂。

2) 碱液清洗脱脂禁忌是忌被清洗物停留在清洗槽中时间过长, 因为时间过长会影响磷化膜的完整性和均匀性; 忌直接用冷水洗涤, 否则不仅影响磷化膜质量, 而且影响涂层的附着力及耐蚀性; 忌采用高泡表面活性剂, 忌采用高温强碱脱脂液, 高温强碱脱脂不利于磷化膜的生成; 忌采用高温、高浓度的脱脂液进行脱脂, 浓度过高会引起表面活性剂的盐析作用, 失去脱脂能力, 温度过高则会加速表面活性剂的水解速度, 脱脂效果下降, 还会引起工件表面泛黄。

(2) 除锈禁忌

1) 化学法除锈禁忌是忌直接采用未加助剂(缓蚀剂、润湿剂等)的酸进行除锈, 否则容易造成大量的氢析出, 金属的韧性、延展性和塑性降低, 脆性和硬度提高; 酸洗时, 忌通风差和高温操作; 忌碱液或其他污物带入酸洗槽; 忌酸洗后水洗不彻底。

2) 机械除锈禁忌是忌选择除锈的磨料和压力不当; 忌磨粒投射的角度低于 30° , 否则达不到理想的除锈效果; 磨粒投射速度忌低于 50m/s ; 喷砂除锈时, 忌机油和水进入喷砂机的喷嘴中。

(3) 清除旧漆膜禁忌 施工时忌有明火, 以保障施工安全; 忌在通风不良的地方施工, 忌清除旧漆膜后, 不处理基材表面附着的石蜡。

2. 铝合金涂装预处理禁忌

1) 铝及其合金的表面处理清洗禁忌是忌采用含有氢氧化钠或者其他强碱性物质的脱脂液, 否则会加速铝的腐蚀, 同时铝还会失色或失光; 忌采用氯仿系列溶剂对铝及其合金进行擦洗脱脂, 否则容易产生应力腐蚀裂纹。

2) 铝合金涂装前忌不清理掉铝表面的阳极化膜, 否则涂料附着不牢。

3) 铝合金涂装之前忌无转化膜, 否则漆膜结合力较低, 腐蚀性能也较低。

14.3.2 电泳涂装工艺禁忌

电泳涂装是一种特殊的涂膜形成方法。仅适用于电泳涂装专用的水性涂料(简称电泳涂料), 现已广泛应用于交通车辆、飞机、电动机以及其他机械等场合。

1. 电泳涂装预处理禁忌

忌油污不洗净带入电泳槽内, 油污容易污染槽液, 会影响漆膜质量, 产生针孔、缩孔等缺陷; 忌除锈不干净, 否则磷化不上, 还易产生电泳涂膜的异常附着, 且在漆膜下继续扩蚀, 甚至导致不导电, 漆膜泳涂不上等后果; 忌磷化膜的 P 比低于 85% , 否则容易造成漆膜附着力、耐蚀性无法达标; 磷化膜的厚度忌超出 $2\sim 3\text{g/m}^2$ 范围, 膜越厚则柔韧性和延展性越差, 容易引起涂膜开裂; 忌磷化后水洗不彻底, 忌磷化膜被污染。

2. 电泳涂装的工艺过程禁忌

(1) 电泳槽液固体分禁忌 阳极电泳涂装的工作漆液的固体分忌超出 $10\%\sim$

15%，阴极电泳涂装的工作漆液的固体分忌超出 18%~21%。若固体分过高，可能会导致漆膜过厚现象；若固体分过低，可能导致漆膜太薄，有时还会出现漆面不均匀、粗糙现象。

(2) 电泳槽液颜基比禁忌 阴极电泳涂装颜基比忌超出 0.25~0.35，如果颜基比过低，漆膜容易缩孔，而过高则漆膜粗糙。

(3) 电泳槽液温度禁忌 阴极电泳漆液温度一般控制在 27~29℃。如果漆液温度过高，漆液不稳定，漆膜会较厚、表面粗糙，有流挂、堆积现象；如果漆液温度过低，会导致电泳漆膜较薄，深凹表面可能泳不上漆，还可能产生漆膜粗糙、无光等缺陷；电泳槽液温度变化忌超出 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，否则会引起电泳质量不稳；阴极电泳槽液温度忌低于 15℃，当低于 15℃时，湿漆膜的黏度大，被涂物面的起泡很难排出。

(4) 电泳时间禁忌 电泳时间忌超出 2~4min。电泳时间过短，漆膜很薄，涂层与基体的附着力很弱，涂层烘干后会出现针孔等缺陷；电泳时间过长，漆膜很厚，表面容易出现橘皮，漆膜与电泳漆的质量下降，产生气体使涂层疏松，影响涂层耐蚀效果。

(5) 电泳槽液 pH 值禁忌 阴极电泳漆液 pH 值忌超出 5.9~6.5 的范围。pH 值太低，则湿漆膜容易再溶解，产生使漆膜变薄、失光、针孔、露底等现象；pH 值过高，漆膜容易过厚，且槽液不稳定。阳极电泳漆液 pH 值忌超出 7.5~8.5 的范围，否则容易引起漆液电沉积特性和漆膜性能改变；电泳槽液 pH 值忌超出阴极电泳漆液 0.05~0.1 倍 pH 值的范围，以保证漆液的稳定和涂装质量的稳定。

(6) 电泳槽液电导禁忌 阴极电泳涂料电导率忌超出 600~1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。电导率偏低，则电泳沉积速度慢；偏高，则容易导致漆液变质、沉积电压下降，使漆膜表面粗糙。电泳槽电导率变化忌超出 $\pm 300\mu\text{S}/\text{cm}$ 范围，以保证槽液稳定和涂装质量。

(7) 电泳烘干工艺禁忌 忌烘干炉和循环热风不干净，否则容易使漆膜产生颗粒缺陷，甚至导致漆膜缩孔；忌第一升温区升温过急，否则容易产生凹凸不平的漆面，甚至容易导致针孔等缺陷；电泳烘干时间忌超时，时间过长，漆膜会产生过烘干，影响附着力，严重时涂膜变脆，甚至脱落。

14.3.3 电泳涂装设备禁忌

1) 忌涂装设备含有机硅化合物材料，有机硅化合物熔点很低，可呈雾状，污染被涂物及设备。

2) 忌运输链、挂具不清洁。如果有油、灰，容易影响涂装质量。

3) 忌烘干前从挂具上滴落水滴。水滴容易使干漆膜产生缺陷。

4) 忌运输链速度太慢或有脉动。速度太慢容易使被涂物带电进入电泳槽，

涂面上容易产生多孔质的阶梯条纹状的漆膜弊病。

5) 忌工件掉入电泳槽内。

6) 忌超负载电泳。当负载电流突然变大时, 导致工件出现“白板”现象。

14.3.4 涂装安全和环保的禁忌

1. 涂装作业的防毒安全禁忌

1) 限制涂料中有害物质的使用。忌使用含有苯的涂料和稀释剂、溶剂; 忌使用含铅白的涂料; 忌使用含红丹的涂料。

2) 限制采用严重危害涂装作业人员安全健康的涂装工艺: 忌用火焰法除旧漆膜; 忌大面积使用汽油脱脂; 忌敞开式干喷除锈; 忌操作人员进入密闭空间进行干喷砂除锈; 忌喷涂红丹防锈漆; 忌在无有效通风作业场所施涂含苯涂料或使用含苯有机溶剂。

3) 忌未成年人和怀孕期、哺乳期妇女从事密闭空间作业和含有机溶剂、含铅等成分涂料的喷涂作业。

4) 涂装人员忌用含苯有机溶剂洗手。

2. 涂装作业的防火防爆安全禁忌

1) 忌涂装作业人员没有经过防火防爆安全知识的教育训练; 忌涂装车间、工段、班组不严格按照安全操作规程操作。

2) 涂装作业过程中忌所处场所的溶剂蒸气浓度超过规定范围; 忌在生产和施工现场吸烟; 忌在涂装过程中有机溶剂靠近火炉、暖气片、烘房等。

3) 忌各种电气设备; 忌有产生火花的敲打、冲击等动作; 忌静电放电引起的火花; 发生火灾忌用水灭火, 应用石棉毡、黄沙、干粉灭火器灭火。

3. 涂装作业的环境禁忌

1) 忌超标排放“三废”污染物。

2) 忌对“三废”实行单一的控制, “三废”治理要同时投入。

3) 对废渣处理时, 忌产生二次污染。

4) 忌粉尘超标排放到空气中。

5) 溶剂蒸气浓度忌超过劳动环境最大许可浓度的 1/10。

14.4 金属热喷涂禁忌

14.4.1 火焰喷涂及重熔禁忌

1. 线材火焰喷涂禁忌

(1) 线材火焰喷涂设备选用禁忌

1) 喷涂线材的火焰喷枪有多种分类, 各种喷枪的特点不一样, 忌随意使用: 喷涂材料熔点低于 750°C 时, 忌选用中速喷枪, 否则会因为材料过熔影响喷涂层成分; 喷涂材料熔点高于 750°C 时, 忌选用高速喷枪, 否则会出现材料熔化不好, 喷涂层质量不高的情况。

2) 不同的燃气喷枪必须用相对应的燃气, 忌混用。

(2) 线材火焰喷涂工艺选用禁忌

1) 国产喷枪的燃气压力忌大于 0.15MPa 。当乙炔压力达到 0.15MPa , 温度达到 $580\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时, 遇火就会发生爆炸。

2) 燃气流量需根据喷涂的材料来决定, 忌任何材料都用相同的流量。喷涂低熔点材料时, 忌用大燃气流量或长火焰, 否则会造成材料的烧损、蒸发及涂层中氧化物的含量增多, 从而影响涂层质量; 喷涂高熔点材料时, 忌用小燃气流量, 否则会造成喷涂效率低, 雾化颗粒的温度和速度低, 造成涂层的结合强度低, 孔隙率高。

3) 喷枪火焰形态忌不随喷涂材料的特性、涂层工作环境而变化。合金钢、不锈钢、铝等材料火焰喷涂时忌用氧化焰, 否则涂层中的氧化物含量增加, 耐蚀性下降; 喷涂陶瓷棒、氧化铝等材料时忌用碳化焰, 否则火焰的温度、稳定性和刚度下降, 燃烧不完全, 燃烧残余物增加, 影响喷涂效率, 污染涂层。

4) 忌用含油水的压缩空气进行火焰喷涂, 否则会使火焰燃烧不稳定, 喷涂过程中粒子也可能被污染, 涂层质量会下降。

5) 忌用压力小于 0.4MPa 的压缩气体进行喷涂, 否则涂层的结合强度降低。

6) 喷涂距离忌太大或太小, 必须在一定范围内。线材火焰喷涂距离忌小于 100mm , 喷涂距离过小, 基体表面的热量增加, 造成工件温度的迅速上升, 容易引起基体的热变形, 严重时导致涂层的开裂和剥落; 线材火焰喷涂距离忌大于 180mm , 否则会降低涂层与基体的结合强度和涂层的致密度。

7) 喷涂角度忌小于 45° , 否则会造成涂层间的粒子结合性降低, 涂层组织疏松, 空隙增多, 涂层质量下降。

8) 送丝速度必须保证喷涂材料的雾化效果, 忌过快或过慢。线材火焰喷涂时, 送丝速度过快, 雾化的粒子比较粗大, 得到的涂层表面粗糙, 甚至发生整段的线材被喷涂到工件表面上的现象, 此状态下的喷涂层孔隙率很高; 送丝速度过低时, 涂层表面比较光滑, 缺点是喷涂效率非常低, 而且涂层的粒子氧化现象比较严重。喷涂高熔点材料时, 忌用高送丝速度, 否则会造成雾化颗粒的温度和速度低, 使涂层的结合强度低, 孔隙率高。喷涂低熔点材料时, 忌用低送丝速度, 否则会造成材料的烧损、蒸发及涂层中氧化物的含量增多。

9) 线材规格选用禁忌: 喷涂高熔点材料, 线材直径忌太大, 有利于提高涂层质量和加快喷涂效率; 喷涂低熔点材料时, 线材直径忌太小, 否则影响喷涂效

率,同时使熔滴过熔氧化,影响涂层质量。

(3) 线材火焰喷涂应用禁忌

1) 修复、强化机械零件时,忌不分析就采用线材火焰喷涂。喷涂修复轴类零件时,轴表面下切忌过大,否则轴强度及承载能力下降过大,会影响零件正常使用。

2) 曲轴修复的禁忌:忌不下切磨圆,否则难以得到均匀的喷涂层;忌需喷涂处不进行喷砂或电火花表面粗化处理,否则将出现早期损坏。

3) 忌未预热就进行喷涂处理,否则容易出现气孔等缺陷;忌不喷涂结合底层,否则难以形成过渡应力,不利于结合强度的提高;忌喷涂后不做清理处理。

4) 钢结构腐蚀防护禁忌:线材火焰喷涂涂层用作结构腐蚀防护时,忌不封闭,否则腐蚀介质可以通过通孔与基体表面作用,腐蚀基体并使涂层鼓包、起皮,最终失效;忌乱选封闭,封闭涂层选择不当,会因为耐热性、耐蚀性不佳,很快失效。

2. 粉末火焰喷涂禁忌

(1) 普通粉末火焰喷涂禁忌

1) 黏结底层材料喷涂时,忌黏结底层材料与基体材料不相容,否则会影响喷涂效果。

2) 必须注意喷涂黏结底层材料的工件的适用温度范围,否则材料会因为氧化而失效。

3) 忌用普通粉末火焰喷枪喷涂锡基合金粉末,否则粉末极易过熔、氧化,难以得到满足使用要求的涂层,喷涂产生的烟雾也对操作者不利。

4) 忌用同一种喷嘴喷涂不同材质的粉末。

5) 忌用普通金属喷嘴喷涂陶瓷粉末,否则得到的涂层疏松、与基体附着不良,不能使用。

6) 喷涂陶瓷时忌喷涂距离不当。距离过短,粉末粒子加热加速不够;距离过长,喷涂粒子温度、速度下降过多。

7) 喷涂陶瓷时忌喷涂粉末发散,否则很难得到致密的涂层。

8) 喷涂粉末时忌送粉量过大或过小。送粉量过小,喷涂效率太低,基体易过热;送粉量过大,粉末熔化不充分,涂层孔隙率大、不致密,每一道厚度过大还容易造成涂层开裂、剥落。

9) 火焰涂层常用粉末粒度范围为 140~320 目,忌过粗或过细。粉末太粗,得到的涂层表面粗糙,孔隙率高,沉积效率低;粉末太细,粉末易氧化,喷涂烟雾大,涂层质量同样难于保证。

10) 粉末火焰喷涂距离忌小于 100mm,否则容易造成基体的热变形,同时

会引起涂层中产生新的应力，严重时导致涂层的开裂和剥落。

11) 粉末火焰喷涂距离忌大于 250mm，否则粉末的温度和速度下降，会降低涂层与基体的结合强度和涂层的致密度。

(2) 塑料粉末火焰喷涂的禁忌

1) 忌用普通粉末火焰喷涂枪喷涂塑料粉末，否则塑料粉末在火焰中燃烧分解，不能形成涂层。

2) 忌工件不预热就进行塑料粉末火焰喷涂，否则熔融的塑料粉末会在表面微观轮廓的峰尖上凝固，导致随后黏结失效。

3) 火焰预热时，忌用液化气火焰，应选择氧乙炔火焰，否则燃烧产生的蒸汽遇冷基体表面凝结成水，使喷砂火花的表面迅速生锈。

4) 预热时喷枪移动速度忌太快，否则经喷砂工件表面也会在潮气作用下生锈，影响涂层结合及涂层使用。

5) 火焰喷塑时，忌喷几道粉后再塑化，否则容易形成海绵状涂层；多次塑化则形成夹心涂层，甚至导致涂层失效。

6) 工件表面忌不光滑，否则容易造成局部过热露底或涂层偏薄。

7) 忌用氧化焰喷塑，否则容易造成塑料粉末燃烧分解，多余的氧与涂层作用也会降低涂层的使用性能。

8) 塑料粉末火焰喷涂距离忌小于 150mm。喷涂距离过小，会造成涂层过温燃烧、流淌；还会由于粉末未散开造成涂层太厚使涂层开裂或厚薄不均。

9) 塑料粉末火焰喷涂距离忌大于 300mm。距离过大，粉末颗粒温度下降，沉积效率低，涂层塑化，流平不佳。

10) 火焰喷塑时忌不用冷却加速器，否则塑料粉末会在火焰中燃烧分解。

11) 火焰喷塑施工时，忌以焊缝、阴角划块，否则会使该处塑料涂层产生缺陷的机会成倍增加。

12) 火焰喷塑施工时，忌忽视安全。

13) 忌单独用聚乙烯层，因为聚乙烯为非极性聚合物，其与极性金属表面附着力差。

14) 固热性粉末喷涂的禁忌：粉末忌太粗，粉末太粗，涂层材料加热塑化不够，形成假固化涂层，假固化涂层在使用时易开裂、甚至成片脱落；粉末忌太细，否则流动性不好，容易遇火燃烧分解，不能形成涂层；忌一道喷涂完成，应分多道喷涂，使涂层固化充分；忌不预热直接喷涂。

15) 尼龙粉末喷涂禁忌：忌直接用纯尼龙树脂粉末喷涂，否则粉末与基体结合性能差，涂层易开裂。基体预热温度忌超出 140~230℃。温度太低，涂层塑化流平不好；温度太高，尼龙过热老化，分子链断裂，涂层变脆、开裂。

16) 特种工程塑料粉末喷涂的禁忌：忌用火焰喷涂聚四氟乙烯及其他氟塑

料粉末, 因为氟塑料在高温下分解会产生剧毒产物; 基体预热温度忌太低, 否则钢基体与塑料之间热胀系数的巨大差异将导致结合失效。

3. 火焰喷熔及重熔禁忌

(1) 火焰熔喷及重熔预处理的禁忌

1) 火焰熔喷前, 工件表面忌无预处理。

2) 非金属材料(如陶瓷、塑料等)忌进行火焰熔喷处理。

3) 基体材料中, 钨和钼的质量分数忌高于 3%, 铝、镁、钛、锆等总质量分数忌大于 0.5%。否则会影响熔融合金对基材表面的润湿, 会降低结合强度及其他性能, 甚至在涂层中产生空隙, 并可能使基体材料产生应力开裂倾向。

4) 工件预热的禁忌: 预热温度忌过高或过低, 一般为 250~300℃, 温度过高将导致基材表面急剧氧化; 忌用氧化焰预热, 否则会增加预热过程中工件表面的氧化。

5) 火焰熔喷涂层厚度不要超过 2mm, 厚度越大则残余应力也越大。

(2) 火焰熔喷及重熔工艺的禁忌

1) 火焰熔喷材料选择的禁忌: 熔点忌过高, 自熔合金粉末熔点必须低于基体金属。自熔性忌太差, 否则涂层中的氧及工件表面的氧化物难以形成硼硅酸盐玻璃渣, 同时也会使熔喷层进一步氧化, 致使熔喷及重熔时产生气孔或夹渣, 从而影响熔喷层质量及使用性能。含氧量不要太高, 忌有渣, 含氧量及渣含量提高, 粉末自熔性下降, 从而影响熔喷层质量。液固相线温度忌太窄, 一般 50~150℃较为合适。润湿性忌太差, 否则将影响形成合金与基体溶解和扩散的条件。粉末粒度忌太粗或太细, 粉末太粗, 加热不足; 粉末太细, 易出现过烧、氧化严重等现象。

2) 一步法熔喷忌选择粗粒度粉末, 否则粉末难以充分熔化, 影响喷涂效率。

3) 二步法熔喷忌选择细粒度粉末, 否则细粉末易在喷涂火焰中氧化, 造成自熔性能下降, 致使重熔时产生气孔或夹渣, 影响熔喷层的质量及使用性能。

4) 重熔功率忌不足, 否则将导致涂层因重熔时间太长而产生氧化, 甚至重熔失败。

5) 二步法熔喷时忌选择氧化焰, 以防止喷涂材料氧化。

6) 二步法熔喷时忌选择硬火焰, 否则高速火焰使熔化表面吹皱, 甚至把熔融合金吹散, 造成露底。

7) 二步法熔喷时忌预热不充分、不均匀, 否则就会出现重熔时粉末涂层局部熔化不完全或冷却时涂层出现裂纹。

8) 重熔枪移动速度忌过快及过慢, 否则造成重熔温度不足或过熔, 影响重熔涂层的质量。

9) 火焰重熔时忌从端部开始, 以避免接头处收缩和疏松。

10) 不喷时, 预热温度忌低于 $670\sim 700^{\circ}\text{C}$, 否则粉末中的硼、硅无法使重熔层表面的氧化镍还原。

11) 火焰重熔开始时忌重熔枪口与工件距离太近, 否则涂层温度剧增, 膨胀比基体大得多, 易使涂层与基体表面分离。

12) 当喷熔层很厚时, 忌一次完成喷涂重熔, 因为一层重熔厚涂层会出现涂层淌流等问题。

13) 几种零件火焰喷熔的禁忌: 在较大的零件上进行局部火焰喷熔时, 忌小面积急剧加热, 否则会造成涂层不润湿, 涂层与基体剥落、开裂等现象; 爪类带尖的零件火焰喷熔, 忌从底部开始重熔, 应从尖部开始; 壁厚有变化的零件火焰喷熔时, 忌从厚壁向薄壁方向进行; 火焰喷熔时, 忌忽视变形的影响。

14) 铸铁零件火焰喷熔的禁忌: 忌采用硬度高、塑性差的自熔合金粉末; 加热温度忌超过铸铁熔点, 否则将会使基体局部熔化, 易产生裂纹和形成白口, 致使喷熔失败。

15) 重熔方法选择禁忌: 不允许氧化的零件忌用火焰重熔或普通炉内重熔; 形状复杂的修复类零件忌用火焰重熔; 不允许变形的零件忌使用喷熔强化。

(3) 火焰熔喷及重熔后处理的禁忌

1) 火焰熔喷后工件忌在空气中自然冷却, 否则易使工件和喷焊层产生应力、变形, 甚至裂纹等缺陷。

2) 奥氏体不锈钢零件忌长时间保持在 $430\sim 840^{\circ}\text{C}$ 的温度下或在这个范围内逐渐冷却, 否则会使得工件的耐蚀性和耐热性下降。

3) 工具钢、马氏体不锈钢零件, 喷熔后忌放在温度低于 500°C 的炉内缓冷, 否则喷熔层极易产生裂纹。

4) 长度大的轴类零件喷熔后忌立即停止工件转动, 否则工件冷却时极易变形。

14.4.2 电弧喷涂禁忌

1. 表面预处理禁忌

1) 非喷涂面在预处理时忌无遮蔽处理, 否则电弧喷涂粒子也会沉积并形成低质量涂层, 飞溅的沙粒会造成相邻的非喷涂区损伤。

2) 用于喷砂的压缩空气忌含油和水, 因为任何微量水分都可能使预处理的工件生锈, 微量的油在电弧喷涂时是不可能完全烧掉的, 压缩空气中含有水和油必将造成喷涂层质量下降, 结合强度变差。

3) 喷砂的磨料必须定期更换, 忌无限期使用, 否则可能污染被处理工件或被处理工件不能获得理想的预处理效果。

2. 电弧喷涂工艺禁忌

(1) 热源参数选择禁忌

1) 电弧喷涂的电弧电压忌太高, 否则会使喷涂粒子粗大, 雾化效果变差, 不但形成低密度且粗糙的涂层, 而且线材中的合金元素烧损加剧, 涂层的厚度均匀性也变差。

2) 喷涂打底涂层的自黏结材料时, 喷涂电压忌太低, 否则不利于粒子的氧化反应, 涂层与基体之间的结合强度也会降低, 达不到喷涂自黏结材料的目的。

3) 喷涂小而薄的工件时工作电流忌过大, 因为工作电流的提高往往又受到电弧喷涂设备的容量限制, 可能造成喷枪头部发热情况比较严重。

(2) 喷涂线材及输送参数选择禁忌

1) 喷涂线材直径忌过粗。线材直径越大, 喷涂过程中两根线材的对中性越不容易控制, 形成稳定致密的喷涂层的难度越大。

2) 线材输送速度忌不均衡。线材输送速度决定了电弧喷涂的喷涂速度, 线材输送速度的均匀性和同步性对稳定电弧喷涂的涂层质量十分重要。

(3) 雾化气体选择和参数选择禁忌

1) 喷涂合金材料忌用空气作为雾化气体, 否则在空气的包围下, 大量的合金元素被氧化, 涂层力学性能降低, 涂层中夹杂物增多。

2) 雾化气体压力忌低于 0.5MPa, 否则雾化气体流速不足, 喷涂粒子获得的动能小, 导致喷涂粒子粗大, 涂层与基体结合强度低。

3) 雾化压缩空气忌含水分、油和杂质, 否则会造成喷涂层孔隙率增加, 涂层结合强度降低, 影响喷涂层质量。

4) 雾化气体流量忌过小, 否则雾化不充分, 雾化粒子颗粒变大, 涂层孔隙率变高, 涂层与基体的结合强度降低。

(4) 喷涂操作禁忌

1) 喷涂距离忌不合理。喷涂距离过大, 雾化粒子的速度和温度降低, 造成变形不足, 会使得涂层的结合强度降低, 粒子氧化严重, 沉积率降低; 喷涂距离过小, 也会形成比较差的、不连续的涂层。

2) 喷涂角度忌小于 45° , 否则会使涂层结构发生急剧变化, 形成有许多不规则空穴的多孔涂层, 涂层结合强度差, 沉积率也低。

3. 电弧喷涂后处理禁忌

(1) 封闭剂选择禁忌

1) 封闭剂的黏度忌过高, 否则不能保证涂层空隙完全被填充。

2) 封闭剂忌与基体金属、金属喷涂层、中间漆发生化学反应, 否则会降低金属涂层的性能, 破坏自身的化学稳定性, 降低耐蚀性。

3) 封闭剂必须有良好的化学稳定性和物理、力学性能。

(2) 封闭处理禁忌

1) 通过机械方法对金属涂层进行封闭处理时, 忌施加压力过大, 否则可能引起涂层从基体上脱落。

2) 喷涂金属的氧化物在工作环境下会溶解或发生化学反应的, 忌用自然封闭。

14.4.3 粉末等离子弧喷焊禁忌

1. 粉末等离子弧喷焊设备的选用禁忌

1) 忌不根据工件的形状尺寸、生产批量、技术要求选择通用型设备或专业型设备。

2) 忌不根据喷焊电流大小来选择合适的电流容量。如果电弧切断时的电流过大, 收弧处将产生明显凹陷的收弧弧坑, 影响焊道尺寸及焊层内部质量。

2. 等离子弧喷焊枪的选用禁忌

1) 大功率喷焊枪忌在小电流情况下使用, 否则电弧不够稳定, 弧柱刚性不强, 容易漂移。

2) 小功率喷焊枪忌在大电流情况下使用, 否则弧柱刚性过强, 焊枪容易过热, 喷嘴、钨极、密封圈等易损件容易过早损坏。

3) 内送粉焊枪大电流使用时忌用 180 目以下的细粉, 否则细粉容易在粉孔出口处过早熔化, 造成堵枪。

4) 外送粉焊枪忌用于不清洁的工作表面喷焊, 否则焊枪很容易因焊粉飞溅、反射粘在喷嘴出粉孔部而造成堵枪。

5) 非自熔性合金粉末忌用没有保护气结构的焊枪喷焊, 否则容易因粉末脱氧、造渣能力较弱, 使熔池表面容易氧化, 出现喷焊层凹凸不平, 熔渣颜色发黑的现象。

3. 喷焊粉末材料的选用禁忌

1) 常温耐磨损、耐冲蚀场合不宜用钴基合金。因为钴基合金常温硬度低、价格高, 不适宜常温耐磨损、耐冲蚀场合。

2) 要求 600℃ 以上工况时, 耐高温、耐磨损的工件忌用镍基合金。因为在 600℃ 以上工况时镍基合金的耐高温、耐磨损的能力明显低于钴基合金, 另外镍基合金的成本较高, 不适合普通工件。

3) 忌在 500℃ 以上要求高温、高硬度场合下使用铁基合金。因为在 500℃ 以上时, 铁基合金的抗高温氧化性和高温耐磨性急剧下降。

4) 大面积喷焊时, 表面不允许有裂纹的工件忌用高铬铸铁型铁基合金粉末。因为这类合金的开裂倾向大, 在大面积喷焊时表面易出现裂纹。

5) 面积较大, 表面不允许有裂纹和气孔、夹渣的工件忌用等离子弧熔焊金

属-陶瓷复合材料, 否则不可避免地会出现裂纹、气孔、夹渣的缺陷。

6) 铜基合金粉末忌用于要求耐磨粒磨损的工件, 因为铜基合金硬度不高, 而耐磨粒磨损的工件需要表面有较高的硬度。

7) 用高熔点合金粉末进行等离子弧熔焊时, 忌粉末粒度太粗。高熔点合金粉末, 如果粒度太粗, 等离子弧熔焊时会出现粉末熔化不充分, 飞溅大。而低熔点合金粉末进行等离子弧熔焊时, 忌粉末粒度太细, 以免堵枪。

一般情况下, 内送粉焊枪使用稍粗粉末, 以免堵枪; 外送粉焊枪使用稍细粉末, 以免粉末熔化不充分, 飞溅大。大电流下使用稍粗粉末, 以免粉末过热, 烧损严重, 以及堵枪; 小电流下, 使用稍细粉末, 以免粉末熔化不充分, 飞溅大。

4. 喷焊前的禁忌

(1) 表面预处理禁忌

1) 工件喷焊表面忌有大面积的铁锈、轧制氧化皮、泥土、铸造缺陷、夹渣等, 否则会严重阻碍熔池在工件表面的浸润、流动, 形成缩孔、裂纹、虚焊, 高熔点的非金属夹杂物不能在熔池中熔化, 易形成夹渣, 铸造缺陷及夹渣易造成局部应力集中。

2) 工件表面忌有残留的镀层、硬化层、油漆、大面积油污等。表面的残留镀层熔入熔池后会影晌焊层的化学成分, 硬化层容易造成开裂, 油漆和油污会影响熔池的浸润及流动, 同时产生气孔。

(2) 预热禁忌

1) 大尺寸工件忌焊前不预热, 否则由于基体热容量大, 焊层与基体之间的温度梯度大, 应力过大极易产生裂纹。

2) 预热温度忌过高, 否则工件表面氧化严重, 会生成较厚的氧化皮, 焊接时会影晌熔池的浸润性, 导致熔池不能顺利流动, 与基体熔合不良, 给焊层化学成分和使用性能带来不利影晌。

3) 预热时间忌过长, 否则工件表面氧化层会增厚, 同样影晌熔池浸润性, 造渣过程中过多消耗焊层中硼、硅等脱氧元素, 影晌焊层成形, 降低焊层硬度。

(3) 焊层形状设计禁忌

1) 大型工件表面忌不预先加工出凹台, 否则不利于精确确定焊层位置, 缓和焊接应力, 减少开裂倾向, 尤其是在焊层尺寸较大, 硬度较高时。

2) 开凹槽的工件, 忌凹槽夹角、深度过大, 凹槽夹角过大 (大于 60°)、凹槽深度较深 (大于 3mm) 时, 底部尖角处排渣困难, 不易焊透, 容易产生气孔、夹渣等缺陷, 由于尖角处的应力集中, 也容易产生裂纹。

3) 焊层厚度忌超过 8mm , 否则会导致喷焊工艺性能恶化, 开裂倾向大, 同时也增大了喷焊材料的消耗。

5. 喷焊工艺禁忌

(1) 工作气体流量选择禁忌

1) 大功率焊枪的离子气流量忌过大, 否则电弧刚性过强, 熔深大, 稀释率增加, 焊层合金元素烧损变大, 不利于保证焊层所需的化学成分。

2) 小功率焊枪的离子气流量忌过小, 否则在小电流情况下弧柱容易漂移, 弧柱漂移处电弧对熔池的加热不足, 焊道成形不规则, 内部容易产生缺陷。

3) 内送粉焊枪的送粉气流量忌过大, 否则会削弱非转移弧焰流强度及导电能力, 不利于引燃弧转移。

4) 外送粉焊枪的送粉气流量忌过小, 否则气流难以将焊粉顺利地 from 喷嘴送粉孔道中吹出, 容易造成堵枪。当然送粉气流量也不能太大, 否则在等离子弧柱及熔池中停留时间缩短, 不利于粉末充分受热熔化, 飞散和反弹增大, 降低粉末的沉积率。

5) 保护气的气流量忌太低, 否则熔池保护效果不明显, 凝固后的焊道凹凸不平, 内部容易产生气孔, 表面熔渣颜色发黑。一般在气流量 $0.8 \sim 1.2 \text{ m}^3/\text{h}$ 时才会有明显的保护效果。

(2) 电参数选择禁忌

1) 非转移弧电流忌太小, 否则弧焰较弱, 不容易顺利推出喷焊, 不利于顺利引燃转移弧。

2) 钻杆喷焊时, 转移弧电流忌偏小, 否则熔池存在时间缩短, 温度降低, 凝固加快, 熔深变浅, 稀释率降低, 焊层硬度上升, 焊道表面浮渣颜色变浅, 由于表面张力的作用焊道截面呈圆弧形。电流过小时, 熔池将不能随转移弧柱同步移动, 熔池移动有停顿感, 焊道断面面积不规则, 时大时小, 与基体不能完全浸润, 呈颗粒状粘在基体表面, 结合不牢固, 锤击时容易与基体脱离, 同时内部容易形成气孔、夹渣等缺陷。

3) 气门喷焊时, 转移弧电流忌过大, 否则熔池存在时间延长, 温度升高, 熔深变大, 基体明显熔化, 形成凹陷, 表面有沸腾、翻泡感, 凝固后的焊道表面平坦, 浮渣颜色变深, 稀释率增加, 硬度降低。

(3) 喷距和摆动频率选择禁忌

1) 喷距忌过小, 否则粉末在弧柱中预热时间过短, 熔化不充分, 飞溅大, 沉积率低, 焊枪太低也不容易观察熔池。

2) 喷距忌过大, 否则熔池表面保护效果下降, 喷焊过程中熔池表面有“沸腾”感, 表面翻泡, 凝固后焊道表面浮渣较厚, 颜色发黑, 不平整, 内部容易产生气孔。

3) 需后续机加工的工件, 忌摆动频率太低, 否则焊道上摆动波纹的间距增大, 不但焊道之间部位加热不足, 容易产生疏松缺陷, 而且焊道厚度不均, 不利

于后续机械加工。

4) 表面质量要求较高的工件, 忌摆动频率太高, 否则熔池停留时间短, 容易造成焊接缺陷, 甚至表面质量下降。

(4) 送粉量选择禁忌

1) 焊接小型工件时, 忌送粉量过大, 否则会造成粉末飞溅增大, 沉积率降低, 同时焊层中容易产生气孔、夹渣、疏松等缺陷, 影响焊层质量。

2) 需要后续机加工的工件, 忌送粉量过大, 否则焊道的平整性下降。

(5) 工件转动 (或焊枪移动速度) 选择禁忌

1) 喷焊小工件忌工件转动 (或焊枪移动) 速度太慢, 否则由于工件热容量小、速度太慢, 则前后温差较大, 熔池状态将一样, 焊道的状态和质量将不一样。

2) 大工件的转动 (或焊枪移动) 速度忌太快, 这样可以提高粉末沉积率, 降低电流有助于减小熔深及稀释率, 提高焊层质量。

3) 喷焊高熔点焊粉, 工件转动 (或焊枪移动) 速度忌过快, 否则粉末预热时间及熔池停留时间太短, 粉末不能充分熔化, 飞溅大, 沉积率低。

4) 喷焊的焊层忌太厚。焊层太厚时, 熔合面受焊层的阻挡受热不充分, 容易出现虚焊, 熔池内的气体和杂质不容易排出, 容易出现气孔、夹渣等缺陷, 过厚的一次焊层也增大了焊层的开裂倾向。

(6) 焊后热处理禁忌 焊后热处理温度一般高于基体的再结晶温度, 一般为 300~600℃, 时间和预热时间相同。过低的回火温度难以充分消除焊接内应力, 过高的回火温度又会使焊层硬度急剧下降。

6. 喷焊后质量检测禁忌

1) 焊层未完全冷却, 忌进行几何尺寸测量。热状态时由于体积膨胀, 会导致测量尺寸不准确。

2) 手持式硬度测试设备偏差较大, 一般不推荐作为焊层硬度的精确测量手段。

3) 高温工件和对表面以下缺陷有要求的工件, 忌用渗透检测。因为高温会使渗透剂汽化, 无法渗入缺陷, 渗透剂也无法渗入工件表面以下。

4) 要精确确定表面缺陷位置、形状、数量的工件, 忌用涡流检测。因为涡流检测会随检测深度增加而精度降低, 且定位精度低, 不直观。

14.5 金属热扩渗禁忌

将工件放在特殊介质中加热, 使介质中的一种或几种元素渗入工件表面, 形成合金层 (或掺杂层) 的工艺, 称为热扩渗技术。

热扩渗能否进行,即形成渗层最基本的禁忌有三条:选择的渗入元素和基体金属忌无固溶体或金属间化合物的形成;欲渗元素与基材之间忌无直接接触;被渗元素在基体金属中的渗入速度太慢,否则在生产上就没有实用价值。

影响热扩渗进行的主要因素有:渗剂的成分和配制、热扩渗的温度和时间、基体金属的化学成分和表面物理状态。

14.5.1 固体热扩渗禁忌

固体热扩渗方法主要有粉末法和膏剂法两种。固体热扩渗的禁忌主要包括渗剂配制、处理工艺、适用范围禁忌。

1. 渗剂配制的禁忌

1) 供渗剂含量忌过低,否则将不能提供足够多的活性原子,渗剂的渗入能力差。

2) 还原剂忌加入量过多,否则会造成共渗或渗剂结板。

3) 催渗剂忌加入量过多,否则会使工件表面过活化,出现腐蚀坑,并造成渗剂结板,工件取出困难。

4) 填充剂在高温下忌与渗剂中的其他成分发生作用。填充剂在高温下必须有良好的化学稳定性和物理稳定性,忌与其他成分发生化学反应,忌在高温下熔融。

5) 膏剂渗剂中填充剂的配比忌过高。

6) 渗剂原料的粒度忌过大或过小,以及粉末粒度忌相差太大。粉末粒度太粗(小于60目),表面积小,不但反应产生的活性原子数量小,与工件表面的接触面积也变小,渗剂的渗入能力差;粉末粒度太细(大于200目),流动性差,不容易混合均匀,会造成工件渗层不均匀,影响使用效果。粉末粒度相差太大,则不容易混合均匀。

2. 处理工艺的禁忌

1) 粉末法热扩渗忌在无“密封”环境下进行,否则空气中的氧原子就会与渗透剂、工件表面反应,使渗剂释放不出或者释放很少量的活性原子,使工件表面始终有氧化膜,活性原子不能与工件表面接触,从而使固体热扩渗无法进行。

2) 固体热扩渗忌将工件随意堆放在加热箱中,必须与渗剂层层间隔码放,否则会因为渗剂量少造成渗层厚度不够。

3. 固体热扩渗的温度和时间禁忌

1) 渗低熔点金属,如渗锌、渗铝和会形成低熔点共晶的渗硼时,忌温度过高,以免造成工件表面熔蚀。

2) 渗铬、渗钒等高熔点金属的热扩渗,忌温度低、时间短,以免渗层太薄。

3) 热扩渗箱的尺寸越大和装箱工件越多, 保温时间越长, 忌直接将试验数据用于生产。

4. 装箱热扩渗, 忌升温速度过快

升温速度过快, 会造成活性原子的损失, 情况严重的会影响热扩渗效果, 造成渗层厚度不足, 还会造成渗层厚度不均匀; 用水玻璃和耐火泥的密封由于升温过快而开裂, 会造成渗剂、工件氧化, 渗层厚度不够, 情况严重时甚至出现无渗层的情况。

14.5.2 液体热扩渗禁忌

1. 盐浴法热扩渗禁忌

1) 忌用于对尺寸精度要求高的工件。因为在高温下工件的强度都很低, 长时处理后, 在重力作用下工件极易变形。

2) 配制硼砂熔盐忌将原料一次投入坩埚中进行熔化。由于硼砂脱水过程中自身会急剧膨胀, 容易发生爆炸的危险。

3) 忌将长杆件放在中性盐和渗剂组成的盐浴中进行热扩渗。因为大多数渗剂的密度或黏度都比中性盐浴的大, 极易造成渗剂上下分布不均匀, 盐浴深度大时很难保证上下渗层厚度一致。

4) 坩埚盐浴炉要定期检查, 忌使用温度过高, 以保证坩埚盐浴炉的使用寿命。坩埚盐浴炉忌无保护盖, 否则不但热损失大, 而且会出现渗硼、渗金属盐内部熔化, 表面结硬壳的现象。

5) 在硼砂盐中进行热扩渗, 工件放入后熔盐液面忌高于加热电阻丝, 否则会因为硼砂熔盐的导热性差, 在熔盐表面形成硬壳。

2. 热浸法热扩渗禁忌

1) 热浸法忌表面有油污和铁锈, 否则会造成工件表面漏渗, 不能获得高质量的热浸渗。

2) 浸渍法化学脱脂忌用于大批量、连续生产, 忌用于油污较厚的工件。浸渍法操作简单, 但清洗时间比较长, 只适合小批量生产。

3) 喷淋法化学脱脂循环系统中, 忌无过滤器和自动恒温加热器。如果无过滤器, 铁粉末等固体物质将随着清洗剂流向喷嘴, 容易造成喷嘴堵塞。无恒温加热器, 则影响溶液的温度。温度过高, 表面活性剂的活性有可能下降还可能产生大量的泡沫, 使脱脂溶液体积“膨胀”, 引起碱液溢流等问题; 温度过低, 则脱脂速度越慢。

4) 产生泡沫过多的化学清洗剂, 忌用于喷淋法化学脱脂和电化学清洗。泡沫过多会给喷淋法脱脂带来困难, 即产生大量的泡沫堵塞溶液的回流通道, 导致

脱脂溶液从工作槽溢出。电化学清洗时泡沫过多，溶液电阻急剧增加，电流效率急剧下降，清洗效果变差；另外，电解时析出的氢气会聚集在泡沫里，当达到一定浓度时，喷到火花上会发生爆炸。

5) 刷洗法化学脱脂时，刷洗速度忌太慢，否则会造成清洗不干净。

6) 喷淋管的喷嘴与带钢的角度忌太小，否则会对油污的冲刷力小，清洁效果差。

7) 对力学性能要求高的产品忌用阴极法脱脂。否则钢材容易渗氢，使力学性能下降。

8) 薄带钢忌用阳极法脱脂，否则带钢在脱脂过程中会进一步减薄，强度会降低，容易造成断带。另外，阳极法脱脂效率低。

9) 配制化学清洗剂的禁忌：①化学清洗剂中氢氧化钠含量忌过高（忌超过100g/L），否则脱脂时生成的脂肪酸钠的溶解度将下降，使得工件难以清洗；②含表面活性剂的清洗剂忌清洗不干净，否则会降低以后热浸渗层与钢板的结合力；③配制含三乙醇胺油酸皂的清洗剂忌用硬水，否则钙、镁离子会发生反应，产生沉淀而失去效果；④忌酸洗时间不足，否则会造成钢材表面有残留铁锈，在热浸渗时会造成漏渗；⑤硫酸处理的工件忌表面残留硫酸盐，否则热浸渗时硫酸盐分解，铁被氧化，造成工件与金属溶液接触不好，热浸渗出来后的工件表面会出现黑斑。

10) 脱脂、酸洗后，忌水洗不彻底，否则容易造成酸液的过早失效。

11) 在氢还原法热浸渗中，氧化炉的氧化气氛或温度忌过高，否则会造成工件或钢板表面的氧化皮过厚，使后续的还原困难。

12) 在氢还原法热浸渗中，忌薄钢带过氧化，否则会使还原后的钢板厚度减薄，还将延长钢带在还原炉内的时间。

13) 在氢还原法热浸渗中，工件或钢板从还原炉出来的温度忌过高。温度过高，将使金属溶液的温度提高，造成坩埚的熔蚀加快，进入金属溶液中的铁增加，缩短坩埚的使用寿命和金属溶液的使用周期。

14) 热浸渗溶液中忌铁原子含量过高，否则会造成产品表面质量下降；合金加入量忌过多，以免产生较大的副作用。

15) 工件从溶液中抽出的速度忌过快或过慢。抽出速度过快，不但渗层厚度增加过多，浸渗的金属消耗过多，还会造成工件或钢板附着过量的溶液而使表面凹凸不平；抽出速度过慢，则纯金属层太薄，渗层几乎全由合金层组成，渗层塑性低。

16) 热浸渗工件抽出角度忌太小。出锅角度不宜小于45°，否则会造成工件上、下面渗层厚度相差太大。

14.5.3 气体热扩渗禁忌

气体热扩渗是把工件置于含有渗剂元素的气体介质中,加热到渗剂原子能在基体中产生显著扩散的温度,使工件表面获得该渗剂元素的工艺过程。气体热扩渗具体分为常规气体法、低压气体法和离子扩渗法。

气体热扩渗工艺特点如下:

1) 产生活性原子气体的渗剂可以是气体、液体、固体,但在扩渗炉内都成为气体。

2) 在气体热扩渗过程中,渗剂可以不断地补充更新,使活性原子的供给、吸收和向内部扩散的过程持续维持。

3) 可以随时调整炉内气氛,实现可控热扩渗。

气体热扩渗主要用于渗碳、渗氮,气体渗硼、渗金属的工业应用较少。其原因主要是原料气体来源少、价格高,原料气体或反应气体有剧毒等。其禁忌主要在气氛均匀性、环境保护等方面。

14.5.4 热扩渗膜层试样制备禁忌

1. 取样禁忌

1) 试样忌太大。

2) 截取的试样温度忌过高。

3) 截取的试样磨光平面忌与表面不垂直,否则渗层厚度测量就有误差。

2. 制备禁忌

1) 忌不用夹持方法制备渗硼、渗金属试样。

2) 夹持的试样每道工序完成后忌不清洗进入下一道工序。试样磨光后忌不清洗,否则容易造成抛光的试样表面出现粗划痕;抛光后忌不清洗,否则影响磨面边缘的浸蚀效果;忌热浸蚀后不清洗干净,否则会在磨面边缘处形成污渍,影响观察结果。

3) 热镶嵌忌压力不够或保温时间不足。压力不够,试样疏松,与试样结合力不够牢固,在磨光过程中会破碎;保温时间不足,粉末镶料熔合不良,在磨光过程中会破碎。

4) 热镶嵌忌未卸压取试样,否则可能会造成取样人受伤。

5) 冷镶嵌禁忌:忌烘箱固化温度太高,否则会造成固化后的镶料开裂;忌树脂与固化剂比例不当,固化剂过多,会造成固化后的镶料开裂,固化剂过少,会造成试样整体硬度不够,甚至不固化;混合树脂及固化剂忌搅拌过快,否则有空气进入,使试样难以制备好。

14.5.5 典型工件渗硼禁忌

- 1) 钢件渗硼时螺纹部位忌无防护处理。
- 2) 冲模忌用单一渗硼方法。
- 3) 钢铁件渗硼温度忌过高, 高速工具钢忌渗硼后淬火。
- 4) 渗硼工件忌淬火。
- 5) 需渗硼处理的工件忌用硅含量高的钢材制造。
- 6) 奥氏体不锈钢渗硼忌 FeB 相的比例过大。

14.5.6 热扩渗膜层检测禁忌

1. 渗层厚度和显微组织检测禁忌

1) 忌用宏观观测法检验渗硼层、渗金属层的厚度, 因为渗硼层、渗金属层都很薄。

2) 观察钢铁件的渗硼金相组织试样忌用硝酸乙醇溶液腐蚀, 因为 FeB 和 Fe₂B 都耐硝酸乙醇溶液腐蚀, 在显微镜下无法分辨, 仅能分辨表面的白亮层渗层组织和基体组织。

2. 表面硬度检测禁忌

- 1) 忌用洛氏硬度检测渗硼层、渗金属层的表面硬度。
- 2) 忌表面未磨光就进行显微硬度检测。

3. 耐磨性和耐蚀性检测禁忌

1) 快速磨损试样表面忌与轴不平行, 否则试样表面的压力就不均匀, 磨痕两头宽窄不一样, 其磨损量将不准确。

2) 忌断面未封闭就进行腐蚀性能检测。由于基体和渗层的耐蚀性差别很大, 必须将基体进行封闭处理后再进行腐蚀试验。

第 15 章

表面分析与覆盖层性能检测技术



【学习目标】

- 理解表面分析技术的概念、类别、特点和功能。
- 熟悉常用表面覆盖层分析检测仪器，包括：扫描电子显微镜（SEM）、X射线能谱仪（XRD）、电化学工作站等仪器。
- 掌握常用表面覆盖层分析检测仪器的操作规程及各种检测数据结果分析。



【导入案例】

随着制造业的快速发展，对各种制品零部件的表面要求越来越高，同时对表面外观和各项性能检测越来越严，需要高端检测设备才能完成此项任务，这势必促进了表面检测技术向着更高更快的方向发展。表面处理技术以其高度的实用性和优质、高效、低耗的特点在制造业、维修业中占领了日益增长的市场，在航空航天、电子、汽车、能源、石油化工、矿山等工业部门得到了越来越广泛的应用。世界上许多国家，特别是发达国家，十分重视表面技术的研究和发展，因此，表面检测技术的应用就日显突出。

表面分析经过多年的发展，在分析的层次与精度上有了显著的提高，功能上也有了较大的扩展。有些精密的分析仪器，能同步完成材料表面的微观结构表征与原位性能测试。例如：用透射电子显微镜（TEM）在研究微观结构的同时，对纳米管、纳米带、纳米线的力学性能，碳纳米管的电学性能、磁纳米管针尖的功函数等进行原位测量。又如：用特殊设计的样品杆原位研究在温度、应力、电场、磁场等外场作用下的微观结构演变。图 15-1 所示为用透射电子显微镜（TEM）观察纳米管微观结构。

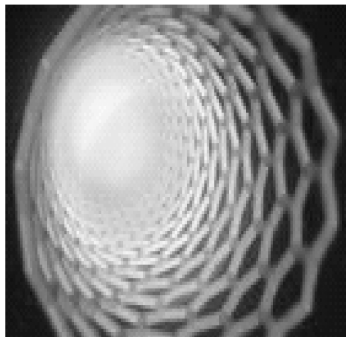


图 15-1 用透射电子显微镜（TEM）观察纳米管微观结构

15.1 表面分析技术

表面测试分析在表面技术中起着十分重要的作用。对材料表面性能的各种测试和对表面结构从宏观到微观的不同层次的表征是表面技术的重要组成部分。通过表面测试，正确客观地评价各个表面技术实施后以及实施过程中的表层或表面质量，不仅可以用于技术的改进、复合和创新，以获得优质或具有新性质的表面层，还可以对所得的材料和零部件的使用性能做出预测，对服役中的材料和零件失效原因进行科学的分析。因此，掌握各种表面分析方法和测试技术并结合各种表面的特点，对其正确应用非常重要。

表面工程技术通过在材料表面制备覆盖层（包括涂层、镀层、薄膜等）来装饰或强化表面。各种表面分析仪器和检测技术的不断发展，不仅为揭示材料本性和发展新的表面工程技术提供了坚实的基础，而且为生产上分析和防止表面失效，合理地选择表面工程技术，改进工艺和设备提供了有力的手段。

1. 表面分析技术概述

（1）表面分析技术的内容 通常所说的表面分析属于表面物理和表面化学的范畴，是指对材料表面进行原子数量级的信息探测的一种实验技术。无论是哪种表面分析技术，其基本原理都是利用电子束、离子束、光子束或中性离子束作为激发源作用于被分析试样，再以被分析试样所反射、散射或辐射释放出来的电子、离子、光子作为信号源，然后用各种检测仪器（探头）并配合一系列精密的电子仪器来收集、处理和分析这些信号源，就可以获得有关试样表面特性的信息。

（2）表面分析技术的应用 根据表面性能的特征和所要获取的表面信息的类别，表面分析可以分为表面形貌分析、表面成分分析、表面结构分析、表面电子态分析和表面原子态分析等几方面，在工程上应用最多的是前三种分析。由于

同一分析目的可能采用几种方法,而各种分析方法又具有自己的特点,所以必须根据被测样品的要求来正确地选择分析方法。

1) 表面形貌分析。材料、构件、零部件和元器件在经历各种加工处理后或在外界条件下使用一段时间之后,其表面或表层的几何轮廓及显微组织上会有一些的变化,可以用肉眼、放大镜和显微镜来观察分析加工处理的质量以及失效的原因。

表面形貌分析包括表面宏观形貌和显微组织形貌分析,主要由各种能将微细物相放大成像的显微镜来完成。各类显微镜具有不同的分辨率,以适应各种不同的使用要求。随着显微技术的发展,目前有些显微镜可以达到原子分辨能力,可以直接在显微镜下观察到表面原子的排列。这样不但能获得表面形貌的信息,而且可进行真实晶格的分析。图 15-2 所示为钛合金高精密零件抛光表面,通过扫描电子显微镜就可以观察到零部件表面纹理状况,对分析表面粗糙度值的大小极为有利。

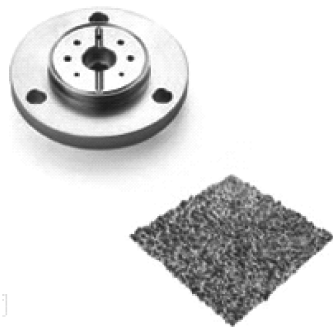


图 15-2 用扫描电子显微镜对钛合金高精密零件抛光表面进行纹理分析

实际上,显微镜不只能显微放大。许多现代显微镜中还附加了一些其他信号的探测和分析装置,这使得显微镜不但能进行高分辨率的形貌观察,还可用作微区成分分析和结构分析。这样,就可以在一次试验中同时获得同一区域的高分辨率形貌像、化学分析和晶体学参数等数据。各种显微镜的特点及应用见表 15-1。

表 15-1 各种显微镜的特点及应用

名称	检测信号	分辨率/nm	样品	基本应用
扫描电子显微镜(SEM)	二次电子、背散射电子、吸收电子	6~10	固体	形貌分析(显微组织、断口形貌),结构分析,成分分析,断裂过程动态研究
透射电子显微镜(TEM)	透射电子和衍射电子	0.2~0.3	薄膜和复型膜	形貌分析(显微组织、晶体缺陷),晶体结构分析,成分分析
扫描隧道显微镜(STM)	隧道电流	原子级垂直 0.01, 横向 0.1	固体(具有一定的导电性)	表面形貌与结构分析(表面原子三维轮廓),表面力学行为、表面物理与化学研究
原子力显微镜(AFM)	隧道电流	原子级	固体(导体、半导体、绝缘体)	表面形貌与结构分析,表面原子间力与表面力学性质测定
场发射显微镜(FEM)	场发射电子	2	针尖状电极	晶面结构分析,晶面吸附、脱附和扩散等分析
场离子显微镜(FIM)	正离子	0.3	针尖状电极	形貌分析(直接观察原子组态),表面重构、扩散等分析

2) 表面成分分析。目前已有许多物理、化学和物理化学分析方法可以测定材料的成分。例如：利用各种物质特征吸收光谱分析，以及利用各种物质特征发射光谱的发射光谱分析，都能正确、快速地分析材料的成分，尤其是微量元素。又如：X 射线荧光分析是利用 X 射线的能量轰击样品，产生波长大于入射线波长的特征 X 射线，再经分光作为定量或定性分析的依据。这种方法速度快、准确，对样品没有破坏，适宜于分析含量较高的元素。但是，这些方法一般不能用来分析材料量少、尺寸小而不宜做破坏性分析的样品，因此通常也难于做表面成分分析。

表面成分分析内容包括测定表面的元素组成、表面元素的化学态及元素沿表面横向分布和纵向深度分布等。

选择表面成分分析方法时，应考虑该方法能否测定元素的范围，能否判断元素的化学态，能否进行横向分布与深度剖析，以及检测的灵敏度、谱峰分辨率和对表面有无破坏性等问题。用于表面成分分析的方法主要有：电子探针 X 射线显微分析、俄歇电子能谱、X 射线光电子谱、二次离子质谱等。常用的表面成分分析方法见表 15-2。

表 15-2 常用的表面成分分析方法

名称	激发源	信号源	基本应用
电子探针显微分析 (EPMA)	电子	光子	用 X 射线信息分析约 $1\mu\text{m}$ 深的元素
X 射线波谱分析 (WDX)	电子	光子	用 X 射线波长确定约 $1\mu\text{m}$ 深的元素
X 射线能谱分析 (EDX)	电子	光子	用 X 射线光量子的能量分析约 $1\mu\text{m}$ 深的元素
俄歇电子能谱分析 (AES)	电子	电子	用特征俄歇电子能量分析 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 深的元素
二次离子质谱分析 (SIMS)	离子	离子	用二次离子质谱分析 1mm 深的元素
离子散射离子谱分析 (ISS)	离子	离子	用散射离子谱分析表层元素
卢瑟福背散射能谱分析 (RBS)	离子	离子	用背散射的能谱分析轻质中重元素
质子激发 X 射线荧光分析 (PIXE)	离子	光子	用特征 X 射线能谱分析表层密度

3) 表面结构分析。固体表面结构分析主要用来探知表面晶体的诸如原子排列、晶胞大小、晶体取向、结晶对称性以及原子在晶胞中的位置等晶体结构信息。此外，外来原子在表面的吸附、表面化学反应、偏析和扩散等也会引起表面结构的变化，诸如吸附原子的位置、吸附模式等也是表面结构分析的内容。

表面结构分析目前仍以衍射方法为主，主要有 X 射线衍射、电子衍射、中子衍射、穆斯堡尔谱、 γ 射线衍射等。其中的电子衍射特别是低能电子衍射 (LEED) 和反射式高能电子衍射 (RHEED)，可用来探测单晶表面的二维排列规律。

4) 表面原子动态分析。这方面主要包括表面原子在吸附（或脱附）、振动、扩散等过程中能量或势态的测量，由此可获得许多重要的信息。

例如，用热脱附谱 (TDS) 通过对吸附的表面加热，加速已吸附的分子脱

附, 然后测量脱附率在升温过程中的变化, 由此可获得有关吸附状态、吸附热、脱附动力学等信息。其他分析谱仪如电子诱导脱附谱 (ESD)、光子诱导脱附谱 (PSD) 等也可用来研究表面原子吸附态。TDS 是目前研究脱附动力学, 测定吸附热、表面反应阶数、吸附态数和表面吸附分子浓度时使用的最为广泛的方法。

5) 表面的电子结构分析。表面电子所处的势场与体内不同, 因而表面电子能级分布和空间分布与体内有区别。特别是表面几个原子层内存在一些局域的电子附加能态, 称为表面态, 对材料的电学、磁学、光学等性能以及催化和化学反应都起着重要的作用。表面态有两种: 一种是本征表面态; 另一种是外来表面态。研究表面电子结构的分析谱仪主要有 X 射线光电子能谱 (XPS)、角分解光电子谱 (ARPES)、场电子发射能量分布 (FEED)、离子中和谱 (INS) 等。

2. 常用表面分析仪器简介

表面分析仪器可分为三类: 通过放大成像以观察表面形貌为主要用途的仪器, 统称为显微镜; 通过表面不同的发射谱以分析表面成分、结构为主要用途的仪器, 统称为分析谱仪; 显微镜与分析谱仪的组合仪器, 这类仪器主要是将分析谱仪作为显微镜的一个组成部分, 它们在获得高分辨图像的同时还可获得材料表面结构和成分的信息。在这些仪器中, 显微镜是一种多功能的仪器, 它可以配备适当的谱仪, 从而能同时进行形貌分析、成分分析和结晶学分析。

(1) 电子显微镜 肉眼和放大镜的辨别能力很低, 而用显微镜可以将微细部分放大成像便于人们用肉眼观察, 已成为常用的分析工具。然而, 由于受到可见光波长的限制, 其分辨最大为 200nm, 远远不能满足表面分析的要求。为此, 相继出现了一系列高分辨率的显微分析仪器: 以电子束特性为技术基础的电子显微镜, 如透射电子显微镜、扫描电子显微镜等; 以电子隧道效应为技术基础的扫描隧道显微镜、原子力显微镜等; 以场离子发射为技术基础的场离子显微镜; 以场电子发射为技术基础的场发射显微镜等; 以声学为技术基础的声学显微镜等。其中有的显微镜分辨率可以达到约 0.1nm 原子尺度水平。

电子显微镜的成像原理与光学显微镜类似, 其主要差别是电子显微镜不是用可见光而是用电子束作为照明光源。图 15-3 所示为透射电子显微镜及原理图。

人们把能分辨开来的面上的两点间的最小距离称为显微镜的分辨本领 (d), 它由下式表示:

$$d = 0.61\lambda / (n \sin \alpha)$$

式中, λ 为光波长; n 为透镜与周围介质间的折射率; $n \sin \alpha$ 为数值孔径。

由上式可知, 显微镜可分辨的距离与光波波长成正比, 光波波长越短, 可分辨的距离越小。

1) 透射电子显微镜 (TEM) 简称透射电镜, 它是以较短波长的电子束作为照明源, 用电磁透镜聚焦成像的一种电子光学仪器。由电子枪发出的电子在阳极

加速电压的加速下，经聚光镜（2~3 个磁透镜）后平行射到试样上。穿过试样而被散射的电子束，经物镜、中间镜和投影镜三级放大，最终投影在荧光屏上形成图像。目前，一般透射电子显微镜的分辨率为 0.2~0.3nm。而加速电压达 1000kV 的高压电子显微镜的分辨率可达到 0.1nm，比光学显微镜提高了近 2000 倍。

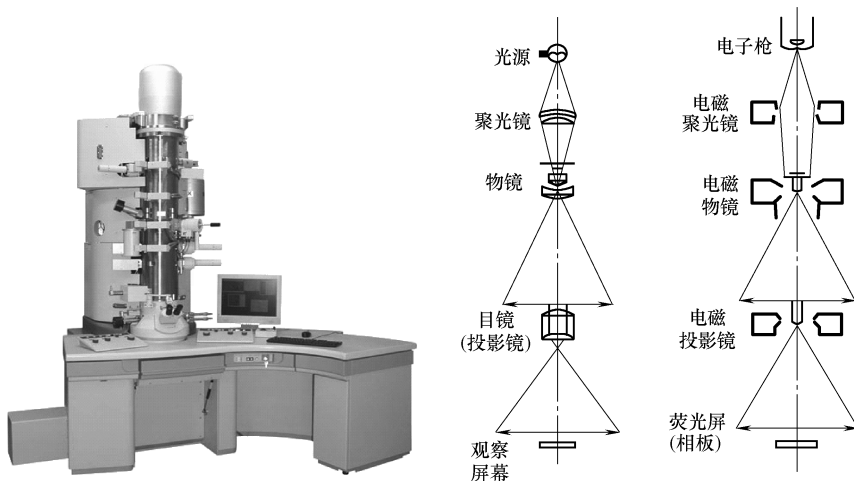


图 15-3 透射电子显微镜及原理图

但是，由于透射电镜是利用穿透试样的电子束成像，这就要求试样对入射电子束是“透明”的，所以试样必须很薄，因此制备透射电镜的试样十分困难，尤其对于薄膜类型的表面层试样。对于加速电压为 50~100kV 的电子束，样品厚度控制在 100~200nm 为宜；当加速电压提高到 500~3000kV 时，可观察样品的厚度能提高到微米级。

2) 扫描电子显微镜 (SEM) 简称扫描电镜，是利用聚焦非常细的电子束（直径为 7~10nm）在试样表面扫描时激发的某些物理信号，来调制同步扫描的显像管中相应位置的亮度而成像的一种显微镜。由热阴极电子枪发射出来的电子，在电场作用下加速并经 2~3 个电磁透镜聚焦成极细的电子束。置于末级透镜上方的扫描线圈控制电子束在试样表面做光栅状扫描。在电子束的轰击下，试样表面被激发而产生各种信号：反射电子、二次电子、阴极发光电子、电导试样电流、吸收试样电流、X 射线光子、俄歇电子、透射电子。这些信号是分析研究试样表面状态及其性能的重要依据。利用适当的探测器收集信号，并经放大处理后调制同步扫描的阴极射线管的光束亮度，于是在阴极射线管的荧光屏上获得一幅经放大的试样表面特征图像，以此来研究试样的形貌、成分及其他电子效应。图 15-4 所示为扫描电子显微镜 (SEM) 及原理图。

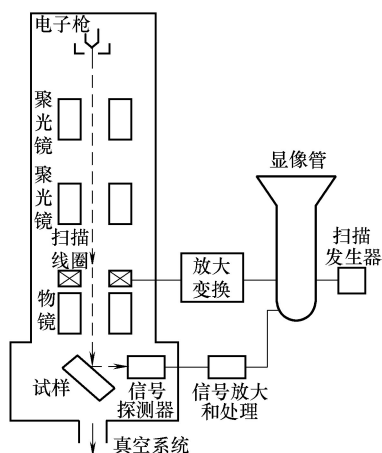
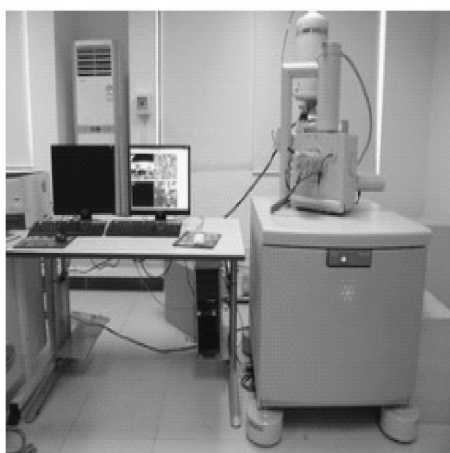


图 15-4 扫描电子显微镜 (SEM) 及原理图

目前,大多数扫描电镜的放大倍数可以从 20 倍到 20 万倍连续可调,分辨本领可达 $6\sim 10\text{nm}$, 具有很大的景深,成像富有立体感。扫描电镜对各种信息检测的适应性强,是一种很实用的分析工具。图 15-5 所示为通过扫描电镜观察到的微弧氧化膜层微观形貌。

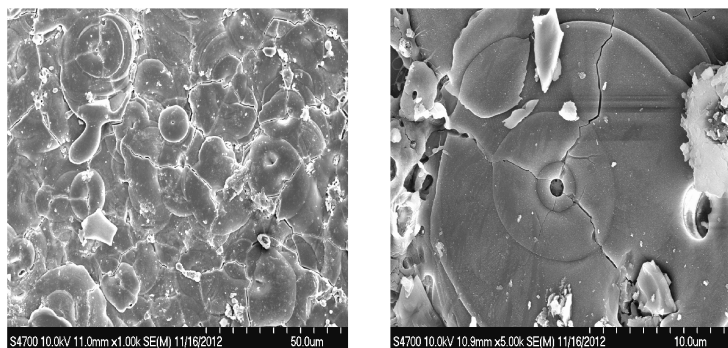


图 15-5 扫描电镜观察到的微弧氧化膜层微观形貌

扫描电镜的样品制备非常简便。对于导体材料,除要求尺寸不得超过仪器的规定范围外,只要用导电胶把它粘贴在铜或铝制的样品座上,放入样品室即可进行分析。对于导电性差或绝缘的样品,则需喷镀导电层。

(2) 扫描隧道显微镜 (STM) 扫描隧道显微镜测量的是穿越样品表面与显微探针之间的隧道电流的大小。原子线度的极细探针固定在压电陶瓷制成的微驱动器上,利用隧道电流作为反馈信号,就可以获得样品表面形貌特征的信息。

STM 技术的分辨本领极高,高度及水平方向上的分辨率可分别达到 0.01nm

和 0.1nm。此外,样品在真空、大气、低温及液体覆盖下均可进行分析,因此,STM 得到了广泛的应用。但由于 STM 在操作中需要施加偏电压,故只能用于导体和半导体。

(3) 原子力显微镜 (AFM) 原子力显微镜测量的是物质原子间的作用力。当原子间的距离减小到一定程度后,原子间的作用力将迅速上升。因此,根据显微探针受力的大小就可以直接换算出样品表面的高度,从而获得样品表面形貌的信息。

AFM 的核心部件仍然是直径只有 10nm 左右的显微探针及压电驱动装置。AFM 分为接触模式、非接触模式和点击模式三种工作模式。在接触模式下,显微探针与样品表面相接触,探针直接感受到表面原子与探针间的排斥力。由于此时探针与样品的表面极为接近,探针感受到的斥力较强 ($10^{-7} \sim 10^{-6} \text{N}$),因此这时仪器的分辨能力较高。

在非接触模式下,原子力显微镜的探针以一定的频率在距表面 5~10nm 的距离上振动。这时,它感受到的力是表面与探针间的引力,其大小只有 10^{-12}N 左右。因而与接触模式时相比,其分辨能力较弱。非接触模式的优点在于探针不直接接触样品,对硬度较低的样品表面不会造成损坏,且不会引起样品表面的污染。

将上述两种模式相结合,就构成了 AFM 的第三种工作模式,即点击模式。此时,探针也处于振动状态,振幅约 100nm。由于 AFM 不需要偏压,故适用于所有材料。同时,AFM 具有原子级的高分辨本领,可实时得到三维立体图像,还能够探测任何类型的力,目前已派生出各种扫描力显微镜,如磁力显微镜 (MFM)、电力显微镜 (EFM) 和摩擦力显微镜 (FFM) 等。

(4) X 射线衍射 (XRD) X 射线衍射分析是研究材料晶体结构的基本手段,常用于材料的物相分析、晶体生长结构分析和应力测定等。XRD 分析的设备和技术成熟,试样准备简单,对试样不损伤,分析结果可靠,是最常用的和最方便的材料微结构分析方法之一。

(5) 电子探针 X 射线显微分析 (EPMA) 电子探针 X 射线显微分析仪简称电子探针仪,它是利用细聚焦的高能电子束轰击待分析试样,通过试样小区域内所激发的特征 X 射线谱进行微区化学成分分析的方法。若试样中含有多种元素,将会激发出含有不同波长的特征 X 射线。

电子探针仪的构造与扫描电子显微镜大体相似,只是增加了接收记录 X 射线的谱仪。目前电子探针分析包括波谱分析和能谱分析两种方法。

(6) 电子能谱分析法 对表面成分的分析,最有效的方法之一是 20 世纪 70 年代以来发展起来的电子能谱分析。电子能谱分析法是采用电子束或单色光源 (如 X 射线、紫外光) 去照射样品,对产生的电子能谱进行分析的方法。其中以

俄歇电子能谱法 (AES)、X 射线光电子能谱法 (XPS) 及紫外光电子能谱 (UPS) 法应用最广泛。它们对样品表面浅层元素的组成一般能给出精确的分析。同时它们还能在动态条件下测量, 如对薄膜形成过程中成分的分布和变化给出较好的探测。

1) 俄歇电子能谱法 (AES)。此法是以法国科学家俄歇 (Auger) 发现的俄歇效应为基础而得名。1925 年, 俄歇在研究 X 射线电离稀有气体时, 发现除光电子轨迹外, 还有 1~3 条轨迹, 根据轨迹的性质, 断定它们是由原子内部发射的电子造成的, 以后将这种电子发射现象称为俄歇效应。俄歇电子能谱仪是以电子束激发样品中元素的内层电子, 使得该元素发射出俄歇电子, 通过接收、分析这些电子的能量分布, 对微小区域做成分分析的仪器。AES 的主要优点是: 在靠近表面 0.5~2nm 范围内的化学分析灵敏度高, 数据收集速度快, 能探测周期表上氦 (He) 以后的所有元素, 尤其对轻元素更为有效。

2) X 射线光电子能谱法 (XPS)。不仅电子可以用来激发原子的内层电子, 能量足够高的光子也可以作为激发源, 通过光电效应产生出具有一定能量的光电子。X 射线光电子能谱仪就是利用能量较低的 X 射线作为激发源, 通过分析样品发射出来的具有特征能量的电子, 实现对样品化学成分分析的仪器。XPS 是一种超微量分析 (样品量少) 和痕量分析 (绝对灵敏度高) 的方法, 但其分析相对灵敏度不高。

15.2 覆盖层常规性能检测

1. 覆盖层外观质量检测

外观检查是最基本的检查项目, 如果外观检查不合格, 其他项目检验就无须进行了。镀层应表面平滑, 结晶均匀细致, 色泽正常。如对于一般的工件, 在涂覆后首先要用天然散射光或在日光灯下进行目测检验, 镀层无针孔、麻点、起瘤、起皮、起泡、色泽不均、斑点、烧焦、暗影、树枝状和海绵状沉积层等缺陷。次要部位上的轻微挂具接触点痕迹可以不作为缺陷。局部有缺陷的产品可以进行返修, 如退除不合格镀层重新电镀, 或进行补充加工。如果工件腐蚀, 造成机械损伤, 镀层有严重缺陷又不允许返修, 就只能做报废处理。

检测的主要表面缺陷有: 针孔、脱皮、麻点、鼓泡、疏松、斑点、毛刺、雾状、阴阳面。

1) 针孔指涂层表面上的一类像针尖凿过的细孔, 其疏密分布不尽相同, 但在放大镜下观察, 则大小、形状类似。如热喷涂层的针孔是大量雾化粒子堆集时产生的, 而电镀层的针孔是由电镀过程中氢气泡吸附而产生的。

2) 脱皮指涂层与基体 (或底涂层) 剥落的开裂状或非开裂状缺陷。脱皮通

常是由于预处理不彻底造成的。如在进行金属热喷涂时,若预处理喷砂后的表面粗糙度值不够高,则喷涂所得的金属涂层极易脱皮。

3) 麻点指涂层表面分布的不规则的凹坑,其特征是形状、大小、深浅不一。电镀涂层麻点一般是由于电镀过程中异物黏附造成的。其他涂层麻点大多是由基体本身缺陷造成的。

4) 鼓泡指涂层表面隆起的小泡。其特征是大小、疏密不一,且与基体分离。鼓泡一般常出现在锌合金、铝合金的涂层上。

5) 疏松指涂层表面局部呈豆腐渣状的结构。在金属热喷涂过程中,由于遮蔽效应,往往产生疏松。

6) 斑点指涂层表面的一类色斑、暗斑等缺陷。在电镀过程中,若沉积不良,异物黏附或钝化液清洗不彻底,易产生斑点。

7) 毛刺指涂层表面一类凸起的且有刺手感觉的尖锐物。其特点是电镀向上面或高电流密度区较为明显。

8) 雾状指涂层表面存在程度不一的雾状覆盖物,多数产生于光亮涂层表面。

9) 阴阳面指涂层表面局部亮度不一或色泽不一的缺陷,多数情况下在同类产品中表现出一定的规律性。

除上述表面缺陷之外,涂层表面有时还有一些其他缺陷,如擦伤、水迹、丝流、树枝状等。进行涂层外观检测时,首先,要先将涂层用清洁软布或棉纱揩去表面污物,或用压缩空气吹干净;其次,检测要全面、细微;再次,检测依据是有关标准或技术要求。

2. 涂层表面粗糙度的检测

涂层表面粗糙度是指涂层表面具有较小间距和微观峰谷不平度的微观几何特性。涂层表面几何形状误差的特征是凹凸不平。凸起称为波峰,凹处称为波谷。两相邻波峰或波谷的间距称为波距(L)。相邻波峰与波谷的一半差称为波幅(H)。表面几何形状误差根据涂层波幅及波距的比值大小可分为形状误差、波纹度和表面粗糙度三类。

一般说来,涂层表面粗糙度值越低,光亮度越高,涂层外观质量也就越好。但是表面粗糙度和光亮度是两个本质不同的概念,不能混为一谈,而且两者不总是一致的。有些涂层可能光亮度很好,但表面粗糙度值可能并不低;有些涂层的光亮度差,但其表面粗糙度值却很低。不仅对于装饰涂层,对耐磨涂层或减摩涂层来说,表面粗糙度也是很重要的性能指标。

目前常采用的表面粗糙度测量法有样板对照法、接触量法等几种。样板对照法是表面粗糙度的一种定性测量方法,即将待测涂层表面与标准样板进行比较。若受检涂层与某样板一致,即可认为此样板的表面粗糙度是此涂层的表面粗糙

度；接触量法是一种表面粗糙度的定量测试方法，也称为轮廓仪测量法，其类型有机械式、光电式及电动式等几种。常用电动式轮廓仪的工作原理是：传动器使测量传感器的金刚石针尖在被测涂层表面平稳移动一段距离时，金刚石针尖顺着被测涂层表面在波峰与波谷间产生位移并产生一定振动力。其振动力大小通过压电晶体转化为微弱电能，然后经晶体管放大器放大并整流后，在仪表上直接读出被测涂层表面粗糙度相应的表征参数 Ra 值。此值即是该被测涂层的表面粗糙度值。图 15-6 所示为 TR200 型表面粗糙度仪。

3. 覆盖层厚度的测定

覆盖层厚度的检测是很有必要的，因为这影响到产品的性能、可靠性和使用寿命。检测方法分为无损检测及破坏性检测，具体方法很多，下面仅对磁性法、涡流法、金相显微镜法做简单介绍。

(1) 磁性法 磁性测厚仪适于测量磁性基体上（如钢铁）的非磁性镀层（如锌）。测量原理是：当磁性基体上的非磁性镀层厚度变化时，磁引力或磁感应也变化。因此，磁体脱离被检工件表面的断开力，或者通过镀层与磁体的磁路磁阻值，与镀层厚度有一定的函数关系。用仪器测量这个断开力或磁阻值，就可得出镀层厚度。

(2) 涡流法 涡流法适用于非磁性金属基体上非导电涂层的厚度测量，也适用于磁性基体上的各种非磁性镀层或化学保护层，也可用来测量阳极氧化膜层的厚度。

将内置有高频电流线圈的探头置于涂层上，在被测涂层内产生高频磁场，由此引起金属内部涡流，此涡流产生的磁场又反作用于探头内线圈，令其阻抗变化。随基体表面涂层厚度的变化，探头与基体金属表面的间距改变，反作用于探头线圈的阻抗也发生相应改变。由此，测出探头线圈的阻抗值就可间接反映出涂层的厚度。图 15-7 所示为膜层测厚仪。

(3) 金相显微镜法 金相显微镜法是将待测涂层试样制成涂层断面试样，然后用带有测微目镜的金相显微镜观察涂层横断面的放大图像，可直接测量涂层局部厚度的平均厚度。所制备的试样应进行切割、边缘保护、镶嵌（与一般金相制样镶嵌相同）、研磨、抛光、浸渍（目的是使试样断面的涂层和基体金属的



图 15-6 TR200 型表面粗糙度仪



图 15-7 膜层测厚仪

剖面清晰地裸露出各自的色泽和表面特征，便于测量)，然后水洗吹干即可测量。对化学保护层经抛磨后不必进行浸蚀。这种方法适用于一般涂层的测厚，其特点是准确度高，判别直观。图 15-8 所示为金相显微镜观察的膜层截面形貌。

4. 覆盖层硬度的测定

硬度是用一个较硬的物体向另一个材料压入而该材料所能抵抗压入的能力。实际上，硬度体现了被测材料在压力作用下的强度、塑性、韧性等综合性能。涂层的硬度有宏观硬度与显微硬度。

宏观硬度一般用布氏或洛氏硬度计，以涂层宏观压痕为测定对象测得硬度值。涂层中可能存在气孔、氧化物等缺陷，对所测得的宏观硬度值有一定的影响。

涂层的显微硬度指用显微硬度计，以涂层中微粒为测定对象所测得的硬度值。

涂层的宏观硬度与显微硬度在本质上是不同的，涂层的宏观硬度反映的是涂层的平均硬度，而涂层的显微硬度反映的是涂层中颗粒的硬度，两者的数值和意义是不同的。一般来讲，对于厚度小于几十微米的涂层，为消除基体材料对涂层硬度的影响和涂层厚度压痕尺寸的限制（若涂层太薄，则易将基体的硬度反映到测定结果中来），可用显微硬度。反之，若涂层较厚（厚度大于几十微米），则可用宏观硬度。图 15-9 所示为维氏硬度测试原理。

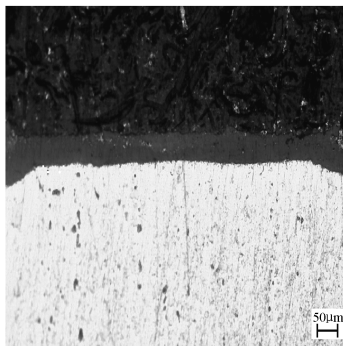


图 15-8 金相显微镜观察的膜层截面形貌

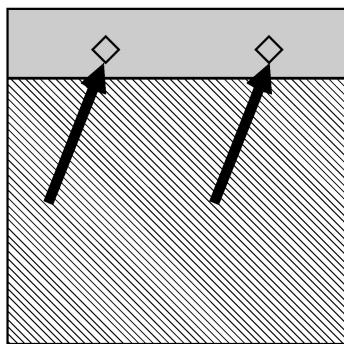
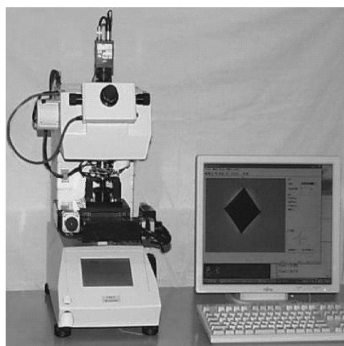


图 15-9 维氏硬度测试原理

5. 覆盖层孔隙率的检测

孔隙是指贯通镀层的孔道。单位面积上的孔隙数称为孔隙率。涂层的孔隙率

是涂层材料制备前后的体积相对变化比率，或涂层材料在制备前后的密度相对变化率。孔隙率是表征涂层密实程度的度量。

常用的测量方法有贴滤纸法和浇浸法，它们的原理是相同的，即使检测试剂穿过孔隙和基体金属或下层镀层金属反应，生成有颜色的化合物，从而可以被发现。

(1) 贴滤纸法 贴滤纸法是将检测试剂浸在滤纸上，将滤纸紧贴在被检镀层表面。有色反应产物渗到滤纸上形成有色斑点。

例如：钢铁上的 Cr、Ni-Cr、Cu-Ni-Cr 镀层。试验溶液为：10g/L 铁氰化钾，30g/L 氯化铵，60g/L 氯化钠。贴滤纸时间为 10min。蓝点表示孔隙达到钢基体，红褐色点表示孔隙达到铜基体或铜镀层，黄色点表示孔隙达到镀镍层。

(2) 浇浸法 浇浸法是将试剂浇在镀层受检表面，或将工件浸入试剂中，取出干燥后镀层表面形成白色涂膜。有色反应产物在涂膜上形成有色斑点。斑点特征和判断与贴滤纸法相同。对于钢铁件上的铜镀层、镍镀层，以及 Cu-Ni、Ni-Cr、Cu-Ni-Cr、Ni-Cu-Ni-Cr 等合金镀层，都可以使用 10g/L 铁氰化钾、15g/L 氯化钠和 20g/L 白明胶配制成的试剂。

15.3 覆盖层功能性能检测

15.3.1 覆盖层耐蚀性能检测

涂层耐蚀性检验的目的是检查涂层耐环境腐蚀的能力，考察其防护基体的寿命。涂层耐蚀性检验包括下述内容：

大气暴露试验，即将待测涂层试样放在大气环境（介质）中进行各种大气环境下的腐蚀试验，定期观察腐蚀过程的特征，测定腐蚀速度，以便评定涂层在大气环境下的耐蚀性；使用环境试验，即将待测涂层试样放在实际使用环境（介质）中，观察其腐蚀过程的特征，其目的是评定涂层在使用环境中的耐蚀性；人工模拟和加速腐蚀试验，即将待测涂层试样放入特定人工模拟介质中，观察腐蚀过程的特征，其目的是评定涂层的耐蚀性。

1. 盐雾腐蚀试验

盐雾试验用来确定金属或涂层的耐蚀性，并努力研究这些试验与实际使用性能的相关性及这些试验的重现性。盐雾试验包括：中性盐雾试验、乙酸盐雾试验和铜盐加速乙酸盐雾试验。各种盐雾试验可用于评价涂层厚度的均匀性和孔隙率。盐雾试验的溶液和试验条件见表 15-3。

将电镀或涂料涂覆的试样安放在盐雾试验箱中，在规定的压力下，使规定浓度的氯化钠溶液（盐水）从喷嘴连续喷出呈雾状，均匀地降落在试样表面上，并维持盐水膜的经常更新作用，因而造成镀（涂）层的加速腐蚀。

表 15-3 盐雾试验的溶液和试验条件

项目	中性盐雾试验	乙酸盐雾试验	铜盐加速乙酸盐雾试验
NaCl 的质量浓度/(g/L)	50±5(初配) 50±10(收集液)	50±5(初配) 50±10(收集液)	50±5(初配) 50±10(收集液)
pH 值		3.0~3.1(用醋酸调节)	
箱内温度/℃	35±2	35±2	
箱内湿度(%)	>95	>95	>95
喷嘴压强/kPa	70~170	70~170	70~170
盐雾沉降量/[mL/(h·cm ²)]	1~2	1~2	1~2
收集液 pH 值	6.5~7.2	3.1~3.3	3.1~3.3
喷雾方式	连续	连续	连续
喷雾周期/h	2,6,16,24,48,96,240, 480,720	4,8,24,48,96,144,240, 360,720	2,4,8,16,24,48,72,96, 144,240,480,720

注：铜盐加速乙酸盐雾试验 NaCl 溶液加入 0.26±0.02g/L 的 CuCl₂·2H₂O。

中性盐雾试验适用于测定阳极性镀层的耐蚀性，如锌、镉镀层，也可以用于阴极性装饰镀层。乙酸盐雾试验和铜盐加速乙酸盐雾试验适用于钢铁和锌基合金上的 Cu-Ni、Cu-Ni-Cr、Ni-Cr 装饰性镀层，也适用于铝及铝合金的阳极氧化膜。图 15-10 所示为盐雾试验箱，图 15-11 所示为电化学工作站。

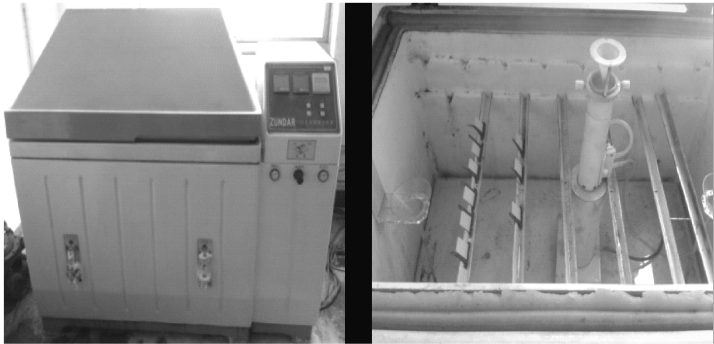


图 15-10 盐雾试验箱

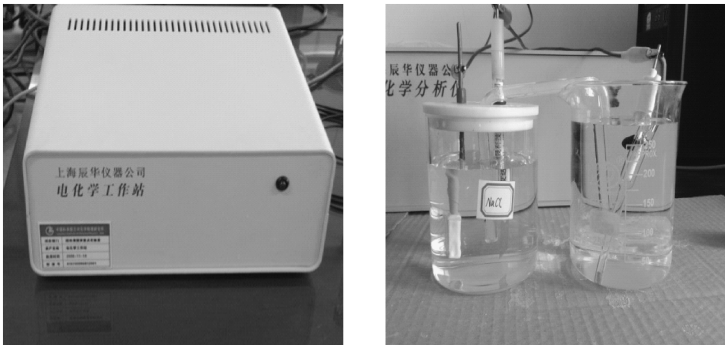


图 15-11 电化学工作站

2. 腐蚀膏腐蚀试验

腐蚀膏腐蚀试验 (CORR 试验) 是模拟工业城市的污染和雨水的腐蚀条件, 对涂层进行快速腐蚀试验, 是另一种人工加速腐蚀试验。腐蚀试验方法是在高岭土中加入铜、铁等腐蚀盐类配制成腐蚀膏, 把这种膏涂覆在待测试样涂层表面, 经自然干燥后放入相对湿度较高的潮湿箱中进行试验, 达到规定时间后取出试样, 并适当清洗干燥后即可检查评定。经研究, 腐蚀膏腐蚀试验与工业大气符合率为 93%, 与海洋大气符合率为 83%, 与乡村大气符合率为 70%。除特殊情况外, 规定腐蚀周期为 24h 的腐蚀效果相当于城市大气一年的腐蚀, 相当于海洋大气 8~10 个月的腐蚀。腐蚀膏中主要腐蚀盐类的作用如下: 三价铁盐引起涂层应力腐蚀 (SCC); 铜盐能使涂层产生点蚀、裂纹和剥落、碎裂等; 氯化物的存在加速涂层腐蚀。

腐蚀膏腐蚀试验测试简便, 试验周期短, 重现性好。CORR 试验适用于在钢铁、锌合金、铝合金基体上的装饰性阴极涂层, 如 Cr、Ni-Cr、Cu-Ni-Cr 等腐蚀性能的测定。

3. 二氧化硫工业气体腐蚀试验

在一定温度和一定相对湿度下对涂层做腐蚀试验, 经一定时间后检查并评定涂层腐蚀程度的方法称为二氧化硫工业气体腐蚀试验。常用来模拟城市工业大气中的腐蚀。其结果与涂层在工业性大气环境中的实际腐蚀极其接近, 同时也与盐雾腐蚀试验和腐蚀膏腐蚀试验结果大致相同。这种试验方法的适用范围是: 钢铁基体上的 Cu-Ni-Cr 涂层或 Cu-Sn 合金上 Cr 涂层的耐蚀性试验。此试验也可以用来测定 Cu-Sn 合金上 Cr 涂层的裂纹, Zn-Cu 合金涂层的污点, 以及铜或黄铜机体上铬涂层的鼓泡、起壳等缺陷。

4. 点滴腐蚀试验

重铬酸钾点滴试验是通过在试样表面点滴重铬酸钾溶液, 通过一定时间后, 观察试样表面颜色变化。如在铝合金表面形成的膜层, 点滴重铬酸钾溶液后, 隔一段时间观察发现, 试样表面变绿色, 说明基体已被腐蚀。图 15-12 所示为重铬

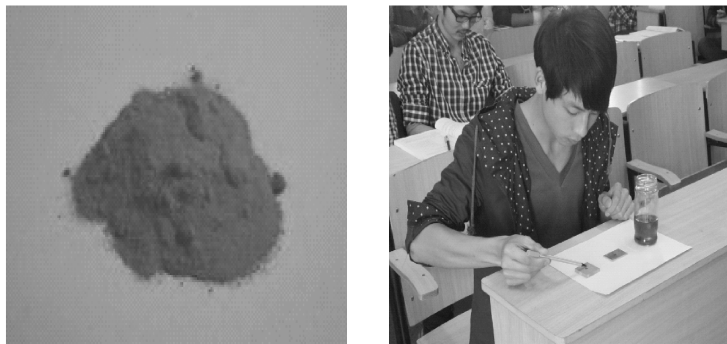


图 15-12 重铬酸钾点滴试验

酸钾点滴试验。

15.3.2 覆盖层耐磨性能检测

摩擦是自然界普遍存在的一种现象。摩擦是相互接触的物体在外力作用下发生相对运动或具有相对运动的趋势时，接触面之间就会产生切向的运动阻力——摩擦力，该现象称为摩擦。摩擦一般会伴随磨损的发生。磨损是材料不断损失或破坏的现象。材料的损失包括直接耗失材料以及材料从一个表面转移到另一个表面上；材料的破坏包括产生残余变形、失去表面精度和光泽等。磨损与腐蚀、断裂一起，是结构材料失效的主要形式。

1. 磨料磨损试验

磨料磨损试验一般有两种：一种是橡胶轮磨料磨损试验；另一种是销盘式磨料磨损试验。橡胶轮磨料磨损试验原理如图 15-13 所示。磨料通过下料管以固定的速度落到旋转着的磨轮与方块形试样之间，磨轮的轮缘为规定硬度的橡胶。试样借助杠杆系统，以一定的压力压在转动的磨轮上。试样的涂层表面与橡胶轮面接触。橡胶轮的转动方向应使接触面的运动方向与磨料流动方向一致。在磨料旋转过程中，磨料对试样产生低应力磨料磨损。经一定摩擦行程后，测定试样磨失质量，即涂层的减少量，并以此评定涂层的耐磨性。典型试样尺寸为 50mm×75mm，厚度为 10mm，在其平面上制备涂层，并用平面磨床将涂层磨平，磨削方向应平行于试样长度方向。涂层表面应无任何附着物或缺陷。

图 15-14 所示为销盘式磨料磨损试验示意图。将砂纸或砂布装在圆盘上，作为试验机的磨料。试样做成销钉式，在一定载荷压力下压在圆盘砂纸上。试样的涂层表面与圆盘砂纸相接触。圆盘转动，试样沿圆盘的径向做直线运动。经一定摩擦行程后测定试样的失重，即涂层的磨损量，并以此来评价涂层的耐磨性。

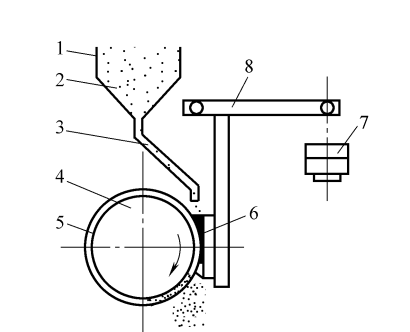


图 15-13 橡胶轮磨料磨损试验原理

1—漏斗 2—磨料 3—下料管 4—磨轮
5—橡胶轮缘 6—试样 7—砝码 8—杠杆

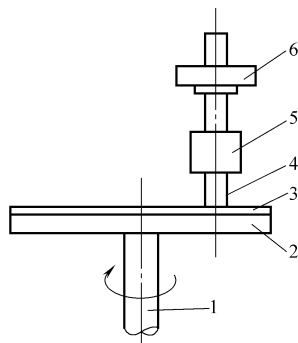


图 15-14 销盘式磨料磨损试验示意图

1—垂直轴 2—金属圆盘 3—砂布（纸）
4—试样 5—夹具 6—加载砝码

2. 摩擦磨损试验

环形试样（在其外环面的环槽上制备涂层）与配副件（材料一般为 GCr15 钢或铸铁，或者与实际工况材料一致的材料）形成摩擦副。形成摩擦副的配副件如图 15-15 所示，共有四种。试验过程中，可采用干摩擦，也可采用润滑摩擦。摩擦速度也可自由选取。试验后测定涂层的减少量。根据各组摩擦副及条件的试验结果，评价涂层的耐磨性。图 15-16 所示为耐磨试验机。

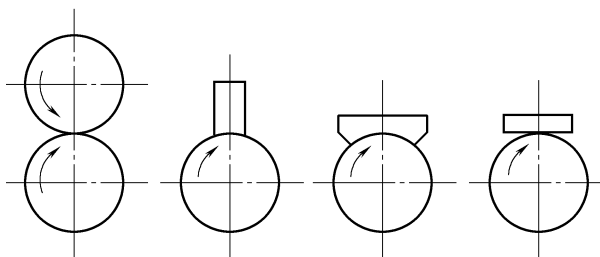


图 15-15 形成摩擦副的配副件

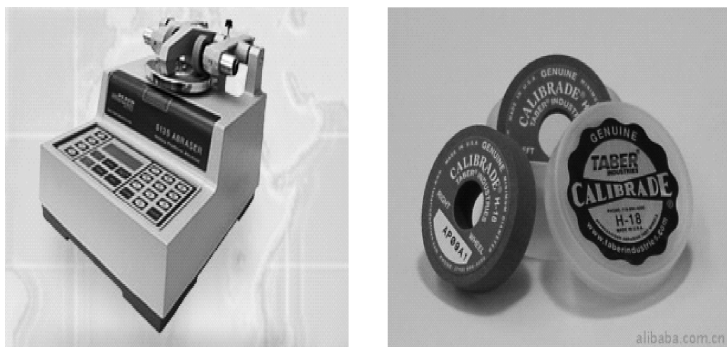


图 15-16 耐磨试验机

耐磨性评价标准： $\Delta m = (m_1 - m_2)$

式中， m_1 为磨损前的质量； m_2 为磨后的质量。

图 15-17 所示为 7075 铝合金微弧氧化膜层磨损前后表面形貌变化。从图 15-17 中可以看出，磨损前的试样表面呈火山喷射口凸起的状，磨损后的试样表面凸起形貌已经被磨掉，且在磨损过程中产生许多钩痕。

3. 喷砂试验

如图 15-18 所示，试样放入橡胶保护板上并固定在点磁盘上，在喷砂室内，用射吸式喷砂枪喷砂。砂料一般选用刚玉砂。在喷砂过程中，磨料对涂层产生冲蚀磨损，喷砂时间一般选为 1min。试验后测定涂层质量减少量。这种磨损试验特别适用于经受由气体或液体携带一定尖锐度的硬质颗粒冲刷造成的冲蚀磨损。

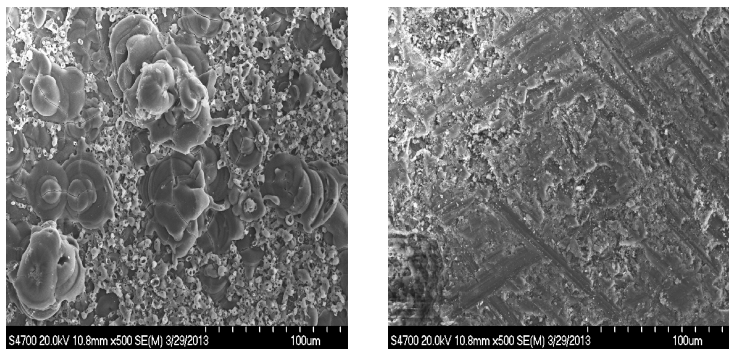


图 15-17 7075 铝合金微弧氧化膜层磨损前后表面形貌变化

15.3.3 覆盖层热性能检测

覆盖层的热性能包括耐热性、绝热性、热寿命以及抗热振等性能。最主要的是耐热性与绝热性，这是两种不同的性能，其机理和检验方法既有联系又不相同。

1. 覆盖层耐热性的检验

覆盖层的耐热性主要取决于覆盖层材料的熔点和覆盖层的孔隙率。耐热覆盖层材料包括金属、合金及陶瓷等，通常以各种耐热合金为主，其次如钨、钼等高熔点的金属，以及镍基或钴基的超合金，各种搪瓷、氧化铝、氧化锆等。此外，许多高熔点金属的碳化物、硼化物及金属陶瓷等也可作为耐热材料。覆盖层耐热性的检测方法有以下两种：

1) 在厚度为 1mm 的钢板上制备所需要的检验覆盖层，覆盖层厚度为 0.2~0.4mm，然后用氧乙炔焰对带有覆盖层的铜板加热，测定烧穿覆盖层和钢板所需的时间，并以此来评定和比较覆盖层的耐热性。这种试验实际上是以覆盖层材料的熔点及热寿命来衡量覆盖层的耐热性。

2) 通过覆盖层的抗高温空气氧化试验来评定其耐热性。首先可测定覆盖层本身的抗氧化性能。将从基体材料上剥离下来的覆盖层作为试样，清理干净并称重后，放入加热炉内保温 1~2h，将试样从炉内取出，在室温下冷却并称重。重复试验得出试样质量随试验时间的变化曲线，并目视检查覆盖层的氧化情况。其次可测定覆盖层对基体高温氧化的保护性能。将带有一定厚度覆盖层的基体作为试样，称重后放入 1000~1300℃ 的空气炉内，定期观察炉内试样的状态，如果覆盖层损坏，记录时间并结束试验；如果在 24h 后覆盖层未损坏，将试样从炉内取出，在室温下自然冷却；若冷却后覆盖层仍完好，将试样称重后，再放入炉内并

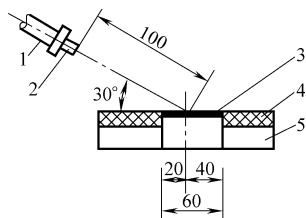


图 15-18 喷砂试验原理示意图

1—喷砂枪 2—喷嘴 3—试样
4—橡胶保护板 5—电磁盘

重复上述试验，直至覆盖层破坏。试验后将试样切开，检查基体材料的氧化情况，并根据时间和试样失重量等来比较、评定覆盖层对基体高温氧化的保护性能。

2. 覆盖层绝热性的检验

决定覆盖层绝热性能的主要因素是覆盖层材料本身的导热性，热导率越低，则绝热性能越好。作为绝热材料，最有效的是陶瓷和金属陶瓷。通过测定覆盖层及覆盖层与基体边界的热导率，可以评定和检验覆盖层的绝热性。测定覆盖层的热导率需要一套专门的试验装置，包括以下部分：对试样加热的热源装置、对加热试样的热流量进行测定的装置、试样的移动机构，以及试样的温度测定和自动记录装置。

15.3.4 覆盖层结合强度的检测

涂层的结合强度（附着力）是指涂层与基体结合力的大小，即单位面积的涂层从基体（或中间涂层）上剥落下来所需的力。涂层与基体的结合强度是涂层性能的一个重要指标。若结合强度小，轻则会引起涂层寿命降低，过早失效，重则易造成涂层局部起鼓包，或涂层脱落（脱皮）无法使用。

检测覆盖层结合强度的具体方法很多，选择检测方法时应根据镀层的特性、基体材质、镀层厚度等因素考虑。常用的测试方法有：弯曲法、划痕法、锉刀法、摩擦法、加热法等。

（1）弯曲法 将试样弯曲，由于镀层和基体金属伸长程度不同，镀层受到从基体剥离的力。当这个力大于镀层与基体的结合力时，镀层将发生起皮、剥离。此方法适用于有各种镀层的薄型工件、线材、弹簧等电镀零件，如图 15-19 所示。

1) 将试样沿一个直径等于试样厚度的轴，弯曲 180° ，然后把弯曲部分放大四倍观察。镀层不允许起皮、脱落。

2) 将试样夹在台虎钳中，反复弯曲试样，直至基体断裂。镀层不应起皮、脱落；或在放大四倍后检查，镀层与基体之间不允许分离。

3) 直径 $\leq 1\text{mm}$ 的线材，应绕在直径为 1mm 的金属线材的轴上；直径 $> 1\text{mm}$ 的线材，绕在直径与线材相同的金属轴上。绕成 $10 \sim 15$ 个紧密靠近的线圈，镀层不应有起皮或脱落现象。

（2）划痕法 采用已磨到 30° 角的硬质钢刀，在零件表面上相距约 2mm 划两条平行线。划线时，应当以足够的压力使单行程通过金属镀层，切割到基体金

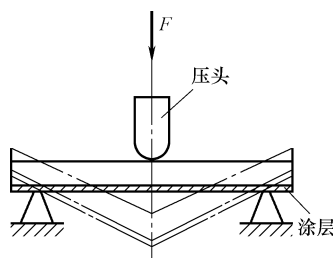


图 15-19 弯曲法测定结合力

属。用肉眼或 4~5 倍放大镜观察镀层，不应起皮、脱落。

(3) 栅格试验 用硬质钢针或刀片在试样表面交错地将涂层划成一定间距的平行线或方格。由于划痕时使涂层在受力情况下与基体产生作用力，若作用力大于涂层与基体的结合力，涂层将从基体上剥落。以划格后涂层是否起皮或剥落来判断涂层与基体结合力的大小，适用硬度中等、厚度较薄的涂层（如热喷涂锌或铝涂层、涂料涂层等）和塑料涂层等。

(4) 冲击试验 用锤击或落球对试样表面的涂层反复冲击，涂层在冲击力作用下局部变形、发热、振动、疲劳最终导致涂层剥落。以锤击（或落球）次数评价与基体结合强度。

1) 锤击试验。将试样装在专用振动器中，使振动器上的扁平冲击锤以每分钟 500~1000 次的频率对试样表面涂层进行连续锤击。经一定时间后，若试样涂层锤击部位涂层不分层或不剥落，认为其结合力合格。

2) 落球试验。将试样放在专门的冲击试验机上，用一个直径为 5~50mm 的钢球，从一定高度及一定的倾斜角向试样表面冲击。反复冲击一定次数后，以试样被冲击部位的涂层不分层或不剥落为合格。

(5) 压痕法 压痕法是生产实践中用得较为广泛的一种方法，它采用非应力参量来估算膜层与基体间的界面结合强度。压痕法试验原理如图 15-20 所示，与压痕法硬度测试试验相类似，即对试样在不同载荷作用下对膜面进行压痕试验。当在载荷足够大时，膜层与基体的界面上产生横向裂纹，裂纹扩展到一定阶段就会使膜层脱落。能够观察到膜层破坏的最小载荷称为临界载荷。

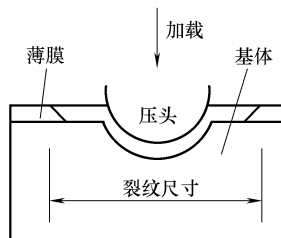


图 15-20 压痕法试验原理

参 考 文 献

- [1] 陆群. 表面处理技术教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [2] 李慕勤, 李俊刚, 吕迎, 等. 材料表面工程技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [3] 王兆华, 张鹏, 林修洲, 等. 材料表面工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [4] 酆振声, 杨明安. 现代表面工程技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- [5] 杜安, 李士杰, 何生龙, 等. 金属表面着色技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [6] 曹晓明, 温鸣, 杜安, 等. 现代金属表面合金化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] 陶锡麟. 表面处理技术禁忌[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [8] 宣天鹏. 表面工程技术的设计与选择[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [9] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [10] 李东光. 金属表面处理剂配方与制备 200 例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [11] 王学武. 金属表面处理技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2014.
- [12] 徐滨士, 朱绍华, 刘世参. 材料表面工程技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2014.
- [13] 钱苗根. 现代表面技术[M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2016.
- [14] 徐滨士, 刘世参, 朱绍华, 等. 装备再制造工程的理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [15] 李金桂, 周师岳, 胡业锋. 现代表面工程技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [16] 曹立礼. 材料表面科学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.
- [17] 张玉军. 物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [18] 李松林. 材料化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [19] 许并社. 材料界面的物理与化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [20] 陈范才, 肖鑫, 周琦, 等. 现代电镀技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009.
- [21] 曾荣昌, 韩恩厚. 材料的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [22] 薛文彬, 邓志威, 来永春, 等. 有色金属表面微弧氧化技术评述[J]. 金属热处理, 2000 (1): 1-3.
- [23] 刘秀生, 肖鑫. 涂装技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- [24] 张学敏, 郑化, 魏铭. 涂料与涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [25] 陈作璋, 童忠良. 涂料最新生产技术与配方[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [26] 王海军. 热喷涂材料及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [27] 张以忱. 真空镀膜技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [28] 王福贞, 马文存. 气相沉积应用技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- [29] 张通和, 吴瑜光. 离子束表面工程技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [30] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [31] 鲁云, 朱世杰, 马鸣图, 等. 先进复合材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.

- [32] 杨慧芬, 陈淑祥. 环境工程材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [33] 宣天鹏. 材料表面功能镀覆层及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- [34] 姚建华. 激光表面改性技术及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [35] 张培磊, 闫华, 徐培全, 等. 激光熔覆和重熔制备 Fe-NiB-Si-Nb 系非晶纳米晶复合涂层[J]. 中国有色金属学报, 20011 (11): 2846-2851.
- [36] 唐天同, 王北宏. 微纳米加工科学原理[M]. 北京: 电子工业出版社, 2010.
- [37] 曹凤国. 特种加工手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
- [38] 黎兵. 现代材料分析技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [39] 张辽远. 现代加工技术[M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- [40] 贾贤. 材料表面现代分析方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [41] 张圣麟. 铝合金表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [42] 刘兆晶, 左洪波, 来术军, 等. 铝合金表面陶瓷膜层形成机理[J]. 内蒙古工业大学学报, 2000, 10 (6): 859-863.
- [43] 王兆华, 张鹏, 林修洲, 等. 材料表面工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [44] 吴汉华. 铝、钛合金微弧氧化陶瓷膜的制备表征及其特性研究[D]. 吉林大学, 2004.
- [45] 张黔. 表面强化技术基础[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1996.
- [46] 庞留洋. 铝合金微弧氧化技术在军品零部件上的应用[J]. 新技术新工艺, 2009 (2): 29-31.
- [47] 王虹斌. 微弧氧化技术及其在海洋环境中的应用[M]. 北京: 国防工业出版社 2010.

本书主要内容:

- ▶ 绪论
- ▶ 金属表面工程技术基础理论
- ▶ 金属表面预处理工艺
- ▶ 金属表面改性技术
- ▶ 金属表面镀层技术
- ▶ 金属表面转化膜技术
- ▶ 涂装技术
- ▶ 热喷涂技术
- ▶ 堆焊技术
- ▶ 表面微细加工技术
- ▶ 金属表面再制造技术
- ▶ 先进特种表面处理技术
- ▶ 金属表面复合处理技术
- ▶ 金属表面处理技术禁忌
- ▶ 表面分析与覆盖层性能检测技术

地址: 北京市百万庄大街22号

邮政编码: 100037

电话服务

服务咨询热线: 010-88361066

读者购书热线: 010-68326294

010-88379203

网络服务

机工官网: www.cmpbook.com

机工官博: weibo.com/cmp1952

金书网: www.golden-book.com

教育服务网: www.cmpedu.com

封面无防伪标均为盗版



机械工业出版社微信公众号



机械工业出版社科普平台
科技有聊



机械工业出版社制造业资讯
制造业那些事儿

上架指导 工业技术/机械工程/表面技术

ISBN 978-7-111-58993-8

策划编辑◎陈保华 / 封面设计◎马精明

ISBN 978-7-111-58993-8



9 787111 589938 >

定价: 49.00元